



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

INFORME FINAL DE AÑO SABÁTICO

ELECTROSÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES MULTIFUNCIONALES

Que presenta

Dr. Ulises Páramo García

Realizado en

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Ciudad Madero, Tamaulipas

Durante el periodo

02/SEP/2024 al 01/SEP/2025

Dictamen No. AS-2-068/2024

Ciudad Madero, Tamaulipas

Octubre 2025

Ciudad de México, 22 de agosto de 2024

AUTORIZACIÓN No AS-2-068/2024

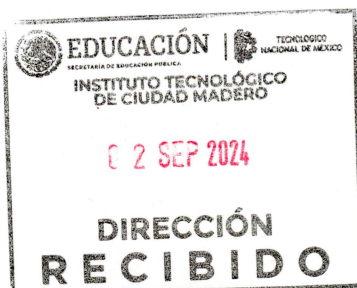
JUAN DIONISIO CRUZ GUERRERO
DIRECTOR DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
CIUDAD MADERO
PRESENTE

Con fundamento en el Reglamento Interior de Trabajo del Personal Docente de los Institutos Tecnológicos, en las Políticas Académicas Generales del Periodo Sabático y las bases de la Convocatoria correspondiente, el Tecnológico Nacional de México a través de la Comisión Central, ha revisado la solicitud del **Año Sabático** del **C. ULISES PÁRAMO GARCÍA** en el Programa de Investigación Científica, Tecnológica o Educativa, bajo la modalidad: **A.1. Proyecto de Investigación Científica: Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales**, teniendo a bien emitir el siguiente dictamen de:

AUTORIZACIÓN

Del programa presentado, a partir del **02 de septiembre de 2024** hasta el **01 de septiembre de 2025**, quedando su seguimiento bajo la responsabilidad de la Dirección a su cargo, debiendo recibir: reporte intermedio y final (evaluaciones por parte de la Academia correspondiente y de la Comisión Dictaminadora de las actividades establecidas en la calendarización que se encuentra en el expediente de la solicitud del docente), ejemplar en físico y en electrónico (en formato PDF) del producto final comprometido.

Así mismo, se deberá remitir a la Dirección de Docencia e Innovación Educativa del Tecnológico Nacional de México las evaluaciones antes mencionadas.



M00-PR-04-R08


RAMÓN JIMÉNEZ LÓPEZ
DIRECTOR GENERAL
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
DIRECCIÓN GENERAL



Versión 4



Av. Universidad 1200, Col. Xoco, A. Ricardo Benito Juárez, C. P. 06330, Ciudad de México.
Tel. (55) 3601-7500, Ext. 65050, e-mail: direccion@techn.mx techn.mx



ÍNDICE

No. de página

I.	Identificación del proyecto	1
II.	Resultados	1
1.	Resumen del proyecto	1
a)	Introducción	1
b)	Objetivos	3
c)	Metas	3
d)	Desarrollo y resultados del proyecto	5
	Introducción	5
	Materiales y métodos	8
	Resultados	8
e)	Conclusiones/Observaciones	20
2.	Objetivo del proyecto	23
3.	Cumplimiento de metas	23
4.	Metodología	25
5.	Difusión	27
6.	Beneficios y problemas	27
7.	Información adicional	28
	Anexos	29
	Bibliografía	171

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

I. IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO

NOMBRE DE LA INSTITUCIÓN: INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO	
Responsable del Proyecto: Ulises Páramo García Correo electrónico: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx	Título del Proyecto: Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
Tipo de investigación: Básica (X) Aplicada () Desarrollo Tecnológico () Educativa ()	
Fecha de inicio del proyecto: 02/09/2024	Fecha de término del proyecto: 01/09/2025

II. RESULTADOS

1. Resumen del proyecto.

a) Introducción.

Este estudio se orientó en las líneas individuales de generación y aplicación de conocimiento que se desarrollan por un servidor, las cuales consisten en el desarrollo y uso de polímeros conductores sintetizados por métodos electroquímicos en donde los agentes oxidantes o reductores son los electrones, lo cual entra de lo considerado como química verde.

El enfoque en este tipo de polímeros conocidos como conductores continua creciendo en años recientes gracias a sus diversas utilidades. Estos materiales pueden presentar diversas propiedades conductoras, iónicas y/o electrónicas, y dichas propiedades dependen directamente del método de síntesis utilizado durante su procesamiento. En donde diversas variables como el pH, el electrolito utilizado, el potencial de inversión, entre otros; juegan un papel fundamental. Entre los polímeros más utilizados en el grupo de trabajo se encuentran principalmente el polipirrol (PPy), el politiofeno (PTh) y la Polianilina (PANi).

En este año sabático, los esfuerzo se centraron en las siguientes actividades: 1) actualización constante de la literatura en el tema de interés, 2) adquisición de materiales y reactivos, 3) electrosíntesis de polímeros conductores en electrodos de carbón vítreo (CV), en acero inoxidable 304 (AI-304), en óxido de estaño dopado con flúor (FTO), Diamante Dopado con Boro (BDD) y óxido de indio y estaño (ITO) 4) caracterización morfológica de PPy en electrodos de carbón vítreo, PaNi en sustratos de BDD y PANi como modificador de membranas; 5) participación en un evento académico (memoria en extenso) y 6) Redacción/envió de artículos a revistas arbitradas e indexadas.

En este estudio, entre otras cosas; se encontró, que las condiciones de electrosíntesis de los polímeros conductores en los diferentes sustratos son clave para controlar las diversas propiedades fisicoquímicas del material, tal como: el espesor, la conductividad, la morfología, la estabilidad, entre otras. Lo cuales son parámetros de interés y están ligados fuertemente con la aplicación de interés.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Se lograron encontrar hallazgos relacionados con la electropolimerización de películas delgadas de polipirrol (PPy), esto modificando o variando el tipo de aniones dopantes, donde el tipo de sustrato tiene un papel relevante, dado que este se relaciona con la disposición y organización estructural de las cadenas poliméricas sintetizadas. Para esta parte, se trabajó con un electrodo de carbón vítreo, modificando los dopantes utilizados durante el proceso de electropolimerización, para lo cual se utilizaron como anión dopante: I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} y F^- . Entre los hallazgos más significativos se nota que el grosor de las capas crece según el tamaño del anión utilizado para la dopación; además, las propiedades morfológicas de las capas electrodepositadas cambian de acuerdo al anión empleado. Los aniones de mayor tamaño suelen ofrecer estructuras más homogéneas y con mejor conductividad. En contraste, los aniones más diminutos tienden a resultar en capas delgadas, con menor conductividad y mayor estabilidad.

Se complemento el estudio derivado de una tesis de nivel maestría que se tenía en proceso en donde se sintetizaron películas delgadas de especies monoméricas de politiofeno (PTh), poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y su combinación (PTh/PEDOT) mediante electropolimerización; y se depositaron sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Los grupos funcionales de las especies monoméricas (PTh, PEDOT) y poliméricas (PTh/PEDOT) se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que las propiedades morfológicas se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (MO) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis mostró que las películas de monómeros exhibieron menos deposición de material, lado contrario, los copolímeros PTh/PEDOT mostraron una mejor deposición sobre el sustrato. Además, la caracterización electroquímica mostró que los materiales resultantes de la copolimerización presentan una mejora de las propiedades electroquímicas relacionadas con las propiedades de los monómeros. Derivado de este estudio complementario se logró la publicación de un artículo en revista indexada tipo JCR.

Se trabajo en el proyecto referente al proceso de copolimerización electroquímica utilizando monómeros del pirrol (Py) y bitiofeno (BTPH), en donde se incorporó un compuesto quiral conocido como 1,3,4,6-tetra-Oacetil-2-amino-2-desoxi-2-(pirro-1-il)-(-D-glucopiranos) (Py-GSATA). Para este estudio se aplicó la inversión de potencial anódico a diferentes potenciales, monitoreando el grado de sobreoxidación del material sintetizado. En donde los resultados obtenidos indicaron un cambio en las propiedades de los materiales formados, indicando que el Py-GSATA se incorpora dentro de la matriz polimérica en su estado neutro. Estos materiales formados por técnicas electroquímicas se caracterizaron mediante espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis) y AFM. Derivado de este estudio se logró el envío de un artículo en una revista indexada.

Otro estudio se relacionó con el uso de membranas reductoras basadas en polipirrol y su aplicación en la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente (Cr^{6+} a Cr^{3+}). En esta investigación, se llevó a cabo la alteración electroquímica de los sustratos de aluminio (Al), esto mediante la síntesis electroquímica utilizando PPy. Se determinó que el principal problema a solucionar parece estar asociado a la capa de óxido generada en la superficie del Al, la cual influye en el proceso de electrodeposición del PPy, ya que ocurre una competencia entre dicho proceso de oxidación y la oxidación del monómero de pirrol para formar el polímero respectivo. Afectando como consecuencia en el proceso de reducción del Cr^{6+} . Para esta etapa del estudio se logró el envío de un artículo a revista arbitrada.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Por otro lado, se trabajó en proyectos asociados a los estudiantes de nivel posgrado involucrados en el proyecto. Para lo cual se logró la vinculación con el Departamento de Minas de la Universidad de Guanajuato para apoyo en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido de sustratos de FTO y BDD modificados por polianilina (asociado al proyecto de estudiante de nivel doctorado), para lo cual se logró el envío de un artículo a revista indexada tipo JCR. Y con el Instituto Mexicano del Petróleo para estudios de SEM-EDX de membranas modificadas con polianilina (lo cual permitió concluir con el trabajo experimental del alumno de nivel maestría). Con lo cual, se logró el cumplimiento de las diferentes metas, objetivos y entregables planteados en este proyecto sabático de investigación.

b) **Objetivos.**

Objetivo general propuesto.

Estudiar la morfología de películas de polímero conductor electrosintetizadas en sustratos diversos y su aplicación en procesos ambientales y modificación de membranas para la recuperación de litio.

Objetivos específicos

- Proponer nuevas condiciones de electrosíntesis de películas de polipirrol en sustratos de carbón vítreo (100%).
- Determinar el efecto del electrolito soporte utilizado en las cualidades morfológicas y de estabilidad de las membranas de polímero conductor a sintetizar (100%).
- Estudiar el seguimiento del proceso de reducción de cromatos al aplicar de forma consecutiva una membrana reductora (100%).
- Caracterizar la morfología de la película después de ser aplicada en ciclos consecutivos en la reducción de cromatos (100%).
- Estudiar el fenómeno de nucleación de películas de polianilina en sustratos de diamante dopado con boro (BDD)(100%).
- Caracterizar membranas modificadas con polianilina y su aplicación en la separación de litio, utilizando AFM y SEM (100%).

c) **Metas.**

1. Contribuir a la generación de conocimiento básico respecto a la degradación de materiales poliméricos electrogenerados al ser aplicadas a un proceso de reducción de cromo hexavalente. Con las bases de este estudio se participó en el congreso Academia Journals Hidalgo 2024, con el tema titulado: *"Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores"*, de lo cual se generó una memoria en extenso, que corresponde a un entregable comprometido en el proyecto. Se está trabajando (ya se tienen los diferentes resultados), para generar un artículo que se pretende enviar a una revista de alto impacto (JCR). <https://academiajournals.dropmark.com/1732361/35432485>
2. Envío de un artículo a revista arbitrada con título: "Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} " enviado a la revista

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Moroccan Journal of Chemistry, cumpliendo con entregables comprometidos en el proyecto. <https://revues.imist.ma/index.php/morjchem/index>

3. Contribuir en la generación de conocimiento básico en los procesos que involucren fenómenos de difusión y electromigración; a través de medios porosos, en caso particular una membrana modificada con polianilina. Proyecto que desarrolló un estudiante de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería del ITCM (Genaro Emmanuel Camacho Castillo, No. control: G16070525). Dicho trabajo involucró estudios aplicados a la recuperación selectiva de sales de litio a partir de baterías de desecho y cuya tesis tiene por título: "*Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas*". Estudiante titulado el día 23 de mayo de 2025, cumpliendo con entregable comprometido en el proyecto (<https://rinacional.tecnm.mx/handle/TecNM/10297>).
4. Contribuir al entendimiento de los fenómenos de nucleación de películas de polímero conductor compuesta sobre sustratos de BDD. Lo que impactará en incrementar la calidad del estudio que está desarrollando un estudiante de nivel doctorado. Tesis titulada: "Modificación de sustratos de BDD con TiO_2/PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso", el proyecto está siendo desarrollado por un estudiante que actualmente está cursando su octavo semestre en el programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería (Robert Josep Villanueva Silva, No. control: D12071657). Para este trabajo se cuenta con evidencia de envío de un artículo a revista tipo JCR, con título: "*Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO_2/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces*" enviado a la revista Surfaces and Interfaces de Elsevier (<https://www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces>).
5. Difusión y divulgación de resultados en el tema de interés. Para lo cual se logró concluir con un artículo pendiente, aceptado y publicado en la revista *Condensed Matter* de MDPI, indexado en JCR. Con título del artículo: "Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems". Publicado en línea el 27 de abril de 2025. <https://www.mdpi.com/2410-3896/10/2/26>
6. Reforzar las líneas de Investigación del cuerpo académico (Nuevos materiales). Y en caso particular en una de las líneas de investigación del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería (Ingeniería y Procesamiento de Tecnologías Multifuncionales), aportando al programa perteneciente al SNP, que tiene la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. En este sentido se envió un artículo a revista indexada de alto impacto, con título: "*Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH*", enviado a la revista International Journal of Electrochemical Science de Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-electrochemical-science>
7. Impactar directamente en los indicadores de permanencia en el SNII, atribuido a los diferentes entregables comprometidos.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

En todos los casos se anexan los comprobantes de las metas cumplidas (ver la sección de documentos anexos).

d) Desarrollo y resultados del proyecto.

INTRODUCCIÓN.

El interés por los polímeros conductores continúa en aumento, esto se debe a sus múltiples aplicaciones. Donde estas se derivan de las propiedades electroquímicas que presentan dichos materiales como son: su capacidad de almacenamiento de carga, electrocromismo, permeabilidad, transporte de iones y moléculas. Así como, la capacidad de ceder electrones (membrana reductora). Estas características se enfocan en la habilidad redox del polímero, donde se producen transformaciones reversibles entre una condición no conductora (polímero en su estado neutro, PPy⁰) y una condición metálica (polímero en su forma oxidada, PPy⁺).

Las propiedades de estos polímeros que conducen electricidad son principalmente atribuibles a su composición molecular. Tienen una serie de enlaces dobles dentro de la estructura del monómero, lo que significa que se conectan mediante el sistema π , que implica una estructura electrónica deslocalizada, dándoles así altos niveles de conductividad. Otra característica de estos materiales, es su facilidad para la transferencia de carga; además, presentan la ventaja de ser compuestos maleables y de bajo peso. También presentan una propiedad redox para ciclar entre un estado conductor y un estado aislante de acuerdo con el potencial aplicado. Estos materiales poliméricos se crean a partir de monómeros apropiados y se pueden generar mediante la síntesis química o mediante la síntesis electroquímica. En este sentido y para este estudio, se optó por los enfoques electroquímicos, ya que proporciona ciertas ventajas, y dependiendo del procedimiento electroquímico utilizado es posible producir un resultado más puro, ya que es factible tener un mejor control sobre las variables que influyen en la polimerización (pH, tipo de anión dopante, potencial aplicado, técnica electroquímica a utilizar, tiempo, entre otros). Además, su síntesis es bastante sencilla, es reproducible, y permite la obtención de películas poliméricas uniformes y con un grosor específico. Las características mostradas por este tipo de polímeros que conducen la electricidad se enfocan en su potencial redox, con transformaciones reversibles de un estado aislante (polímero neutro, PPy⁰) a un estado metálico (polímero oxidado, PPy⁺) (Otero y colaboradores, 1999).

Los polímeros naturales disponibles poseen una gran relevancia comercial; sin embargo, la mayoría de los polímeros utilizados son sintéticos. Dentro de esta categoría se encuentran los denominados polímeros que conducen electricidad. La atención hacia estos materiales ha crecido notablemente en años recientes, gracias a sus diversas aplicaciones, como en dispositivos microelectrónicos similares a diodos y transistores (Sadashivuni y col., 2020; Wu y col., 2022), aparatos electrocrómicos (Nguyen y col., 2023; Brooke y col., 2022) y usos biomédicos (Mariano y col., 2021), baterías recargables (Jia y col., 2023; Reddy y col., 2023), recubrimientos para la prevención de corrosión (Lei y col., 2023), sensores tanto químicos como bioquímicos (Verma y col., 2023; Terán-Alcocer y col., 2021), pilas no recargables (Sumdami y col., 2022), electrodos modificados (Tajik y col., 2020; Radzuan y col., 2017), equipos para proteger contra variaciones y radiaciones electromagnéticas (Lan y col., 2021; Håkansson y col., 2007; Yan y col., 2021), empaques con propiedades antiestáticas (Pradhan y col., 2022; Yudaev y col., 2022), entre otros usos

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

(Yan y col., 2024; Remya y col., 2023). Algunas de estas aplicaciones ya están siendo comercializadas (Thejas y col., 2023; Jing y col., 2023; Chang y col., 2023).

El PPy es uno de los polímeros conductores más estudiados; este interés se debe a la estabilidad en sus propiedades conductoras, comparado con otros materiales similares (ej. poliacetileno). El potencial de impacto tecnológico para materiales poliméricos con propiedades conductoras iónicas o electrónicas, está ligado directamente a la síntesis y caracterización de estos nuevos materiales. La conductividad eléctrica de la película de PPy es sensible al contra-ión utilizado en su síntesis (Torres y col., 2023; Haque, 2022).

Cuando el polímero se adhiere a la superficie de un electrodo, este puede servir como capa permeable, la cual deja pasar ciertos iones y moléculas, dependiendo del grado de entrecruzamiento de las películas. Esta selectividad es una de las características más importantes de los polímeros conductores. Debido a esta característica, la morfología del polímero es sumamente importante ya que determina el transporte de iones y moléculas a través de éste, estableciendo un control tanto de tamaño como de forma, cuya principal aplicación se encuentra en las membranas de intercambio iónico y en la preparación de sensores químicos. La propiedad del transporte iónico tiene aplicación en la construcción de músculos artificiales, en microrrobótica, en la construcción de nervios artificiales.

Los métodos de electropolimerización utilizados en este estudio son:

1) *Galvanostáticos o Potenciostáticos.*

Para estas técnicas electroquímicas, el enfoque principal está asociado a como ocurre el proceso de oxidación del monómero y la migración del ion que equilibra la carga ocurren de manera simultánea (en este caso el anión dopante utilizado como electrolito soporte). Las respuestas se registran en forma de gráficos de corriente o voltaje en función del tiempo, que es obtenido en el Potenciostato/Galvanostato utilizado para la experimentación y que contiene un software de adquisición de datos especializado. El aparato básico para medir la relación entre el potencial y la corriente en un sistema de electrodos es simple, se compone principalmente de una fuente de alimentación ajustable que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable que se controla (ya sea corriente o potencial), y un dispositivo de medición para captar el valor de la otra variable eléctrica. Estos aparatos son conocidos como potenciostatos y están formados por un circuito electrónico con un amplificador operacional. A menudo se requiere aplicar al sistema analizado una corriente de cierta intensidad, es decir, operar en condiciones galvanostáticas. En tales situaciones, el potenciostato puede funcionar como un galvanostato mediante una simple alteración del circuito. Al establecer un potencial o corriente constante en el electrodo, se observa, en consecuencia, cómo varía a lo largo del tiempo la corriente o el potencial resultante (Costa, 1980). En este sentido la forma de imponer dicho potencial esta asociado a la oxidación del monómero a utilizar en el experimento.

2) *Técnica de voltamperometría cíclica.*

Se basa en la aplicación de un potencial que oscila de manera que finalmente regresa a su nivel inicial, en donde se puede seleccionar dicho intervalo de potencial que se requiera para el sistema en estudio. Para este estudio, es de relevancia seleccionar o delimitar los potenciales de inversión anódico y catódico, ya que por ejemplo la sobreoxidación del monómero orientará a sintetizar un material polimérico con deficiencias estructurales, que estarán asociadas con su

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

posible aplicación de interés. Este procedimiento es de gran relevancia debido a sus múltiples aplicaciones y su capacidad para examinar productos intermedios generados durante las reacciones o procesos redox que ocurren en el sistema en estudio. Con este método es factible la activación simultánea de moléculas a través de la transferencia de electrones y la evaluación de reacciones químicas posteriores. Las gráficas resultantes (denominadas voltamogramas o voltamperogramas) proporcionan datos sobre la cinética y la transferencia de electrones, que ocurren principalmente en la doble capa electroquímica o capa de Stern. Esta técnica no solo facilita la creación del polímero en este estudio, sino que también puede promover una reorganización de las cadenas poliméricas, lo que a su vez puede favorecer el movimiento de iones dentro de la película (especies dopantes presentes en el sistema); y en determinado caso pueden por ejemplo mejorar la adherencia y estabilidad del material polimérico en el electrodo (Singh y col., 2024). La voltamperometría incluye un conjunto de enfoques electroanalíticos donde se extrae información del analito, analizando las gráficas de corriente en relación con el voltaje, es decir, las curvas de corriente frente al potencial aplicado. En el ciclo directo, la forma oxidada se reduce, mientras que, en el ciclo inverso, la forma reducida cerca del electrodo (interfase electrodo/electrolito) se vuelve a oxidar. Las reacciones químicas que se encuentran acopladas pueden influir considerablemente en la forma del voltamperograma y como consecuencia en las propiedades fisicoquímicas del material polimérico formado (Gosser, 1993).

En este proyecto se definieron condiciones particulares de electrosíntesis de películas de polipirrol en sustratos conductores de carbón vítreo, considerando principalmente la técnica de electropolimerización, el anión dopante, el tiempo y el potencial de inversión en la región de oxidación. Encontrando diversas aplicaciones, lo cual derivó en la difusión y divulgación de resultados.

La electrosíntesis de polímeros conductores es un proceso que se puede regular fácilmente, ya que la cantidad de polímero que se deposita está directamente relacionada con la cantidad de corriente eléctrica aplicada, asociada a la carga utilizada durante el proceso de electropolimerización, esto de acuerdo con la Ley de Faraday. (Haque, 2022) El monómero que se utiliza puede ser un compuesto aromático heterocíclico (como el tiofeno, bitiofeno o pirrol), o un compuesto aromático con un átomo polarizable (como la anilina) o grupos orgánicos donde la cadena principal tenga enlaces π conjugados (como el acetileno). Para mejorar las características eléctricas de algunos polímeros, a veces se incorpora un heteroátomo o una sal metálica, lo que resulta en una estructura que incluye un elemento iónico, en este caso relacionado con el electrolito soporte utilizado durante la electropolimerización (anión dopante). Estos materiales se conocen como polímeros electrolíticos o iónicos. La elección del potencial y del método de electropolimerización es crucial, ya que, por ejemplo, el potencial anódico tiene que ser lo suficientemente alto como para oxidar el monómero (para iniciar el proceso de polimerización) sin dañar la película creada (sobreoxidación) y no debe ser demasiado bajo, ya que esto impediría la formación de un polímero que cumpla con las condiciones requeridas para su posible aplicación (Kaneko y col., 2005; Pal y col., 2020).

De forma paralela se apoyó el estudio que consiste en el desarrollo de nuevos materiales (electrodos) utilizando BDD modificados con polianilina, dicho estudio es desarrollado por un estudiante de nivel doctorado y cuyo título de proyecto es: "Modificación de sustratos de BDD con TiO_2/PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso", dicho estudiante actualmente está cursando su séptimo semestre en el programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Así como, apoyo en el estudio desarrollado por un estudiante de nivel maestría, el cual se tituló y desarrollo el proyecto titulado: "Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas".

Como parte de las actividades marcadas en la propuesta de sabático, se elaboró un análisis bibliográfico sobre la temática de estudio, que diera las herramientas para comparar los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio obtenido de los materiales electropolimerizados, principalmente de polipirrol y polianilina. Se presenta a continuación en análisis de diversas referencias consultadas y los resultados más relevantes asociados a nuestra investigación:

O. Vázquez-Noriega y col. 2015; encontraron que los factores importantes para la estabilidad de una película de polímero conductor formada sobre acero, depende de la técnica de electrosíntesis. Por lo cual, dependiendo las condiciones de electrosíntesis, están serán capaz de dar una mayor estabilidad y anclaje a la película.

L. Maldonado-Larios y col. 2020; aplicaron la electroquímica como una tecnología "limpia" para la síntesis en un solo paso de películas nanocompuestas de dióxido de titanio/polianilina (TiO_2/PANI). Dicha electropolimerización de polianilina la realizaron en electrodos de óxido de estaño dopados con flúor (FTO), utilizando la técnica de voltamperometría cíclica o cronoamperometría dentro de una suspensión de TiO_2 . Los nanocompuestos fabricados se aplicaron en la descomposición electrocatalítica del grupo cromóforo rojo congo en medio acuoso. Identificaron el principal beneficio de integrar TiO_2 (en bajas cantidades) a la película PANI lo que se tradujo en un aumento en el área de la superficie catalítica. Lo cual se traduce para el estudio de BDD modificado con PANI, el uso de TiO_2 podría proporcionar un efecto sinérgico.

S. Sahu y col. 2023; estudiaron la eliminación de Cr(VI) utilizando un material nanocompuesto ($\text{CePO}_4\text{-PANI}$). La síntesis la realizaron por métodos químicos, encontrando que el nanocompuesto obtenido que su morfología única similar a la de una flor, junto con su alta capacidad de adsorción, tolerancia al coanión y regeneración eficiente, lo convierten en una alternativa prometedora a las tecnologías existentes para el tratamiento del agua. Sin embargo, no se discute con respecto a otros métodos aplicados al respecto.

K. Setshedi y col. 2024; estudiaron la fabricación de compuestos de polipirrol (PPy) y carbón activado granular (GAC) (PPy-GAC) para la eliminación efectiva del cromo hexavalente tóxico (Cr(VI)) de soluciones acuosas. Emplearon dos métodos de síntesis: (1) deposición electrostática de PPy en papel GAC precargado y (2) polimerización química in situ de monómero de pirrol con partículas GAC. Encontraron que el compuesto PPy-GAC eliminó con éxito Cr(VI) de una muestra real de aguas residuales.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Materiales

1) Síntesis de polipirrol en sustratos de carbón vítreo.

Las condiciones para la electrosíntesis de polímeros que conducen electricidad sobre diferentes bases son esenciales para modificar varias características como el grosor, la capacidad de conducción, la forma, y la estabilidad, entre otras. Se busca gestionar

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

ciertos parámetros de manera específica para su aplicación adecuada. En esta sección de la investigación, se exponen los hallazgos sobre la electropolimerización de capas de polipirrol, donde diversos aniones dopantes y el tipo de sustrato resultan ser fundamentales. Durante esta fase, se emplearon electrodos de carbón vítreo y se utilizaron aniones como el: yoduro (I^-), nitrato (NO_3^-), bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), perclorato (ClO_4^-), SO_4^{2-} y el fluoruro (F^-). Así mismo, se puede modificar el catión utilizado tal como el uso de potasio (K^+) o hidrógeno (H^+), modificando el pH del sistema. Entre los hallazgos más significativos, se evidencia que el grosor de las capas se incrementa proporcionalmente con el tamaño del anión; además, se observan variaciones en las características morfológicas de las capas de material polimérico depositadas. Los aniones de mayor tamaño tienden a generar estructuras más uniformes y con mejor conductividad. Por otro lado, los aniones más pequeños suelen dar como resultado capas más delgadas que son menos conductoras pero más estables (tal es el caso de los materiales electrosintetizadas en solución de fluoruros, en donde parece formarse una capa pasiva. El estudio de las diversas variables a sido fuertemente investigado en el grupo de trabajo. (Páramo y Col., 2012, Vázquez y col. 2015).

En la Figura 1, se presentan los voltamperogramas cíclicos que fueron generados durante el proceso de electropolimerización de películas de PPy, en donde se varió el electrolito soporte utilizado (anión dopante). Para realizar esta electrosíntesis, se aplicaron condiciones de velocidad de escaneo de potencial de 100 mV/s (variable definida en estudios previos realizados por el grupo de trabajo). Así mismo, se aplicaron 40 ciclos de polimerización y se estableció después de un estudio sistemático aplicar un intervalo de potencial de 0.3 a 0.9 V en relación al electrodo de referencia de Ag/AgCl. En este caso específico, se muestra los ciclos de electropolimerización relativos a los halógenos empleados. La figura 1a, muestra la electrosíntesis en solución de fluoruros (KF), indica que la inclusión del anión en la estructura de PPy es prácticamente inexistente, generando una capa pasiva lo cual se observa con el decaimiento del área bajo la curva con el incremento en el número de ciclo aplicado, para este estudio el pico de corriente alcanzado se encuentra por debajo de 0.02 mA/cm². Adicionalmente, las corrientes anódicas disminuyen al aumentar la cantidad de ciclos, lo que puede ser explicado por una pasivación del sustrato, como se menciona previamente.

Las ilustraciones 1b y 1c presentan los ciclos de polimerización en disoluciones de cloruros (KCl) y bromuros (KBr) respectivamente. El desarrollo de la película de PPy exhibe señales distintivas asociadas a las regiones de carga y descarga del material, dentro de un intervalo de potencial entre +0.15 a +0.45 V en relación con la referencia de Ag/AgCl utilizada. Se destaca un incremento continuo en la señal anódica a medida que aumenta la cantidad de ciclos en ambos sistemas, lo que podría relacionarse con un crecimiento controlado que no muestra alteraciones significativas en la morfología superficial en cada ciclo de formación del polímero (monocapas creadas).

La Figura 1-d, revela que la polimerización en disolución de yoduro (KI) genera picos tanto catódicos como anódicos en el rango de -0.10 V a +0.25 V, que se relacionan con la carga y descarga de la película de PPy, además del fenómeno asociado al par redox $I_2/2I^-$, que ocurre en dicho intervalo de potencial aplicado. La respuesta catódica sugiere que una considerable cantidad de especies de yodo está retenida en la matriz del polímero, y parece que la reacción de polimerización electroquímica en una solución de KI fue favorecida por el par $I_2/2I^-$. En este sentido y por la gran área bajo la curva obtenida, se podría sugerir un proceso de oxidación químico (por la presencia del yoduro) y otro proceso con aportación de electrones (método electroquímico).

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Cuando el potencial llega a los 0.6 V vs. Ag/AgCl, comienza la oxidación electroquímica del Py, resultando en corrientes significativas (alrededor de 50 mA/cm²) generadas por este sistema en comparación con otros dopantes empleados. Igualmente, se nota que, en la mayoría de los sistemas, las corrientes permanecen constantes a partir del ciclo 30 (Páramo y Col., 2012).

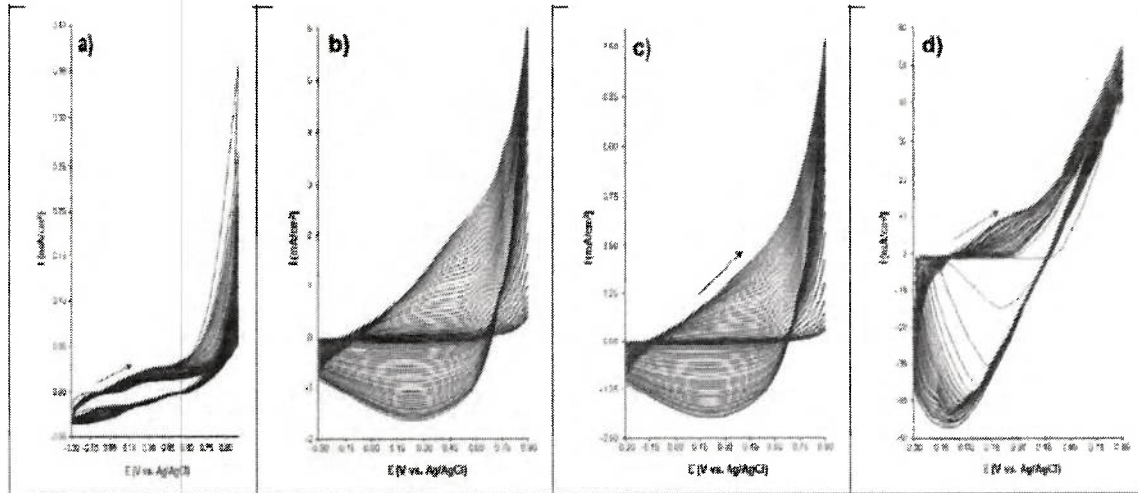


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la electropolimerización de PPy al utilizar diferentes aniones dopantes: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

En la figura 2, se presenta la gráfica de corriente frente al tiempo (aplicando un potencial constante por un tiempo determinado) obtenida para varios halógenos utilizados (distintos aniones dopantes). En esta ocasión, se incluye un análisis de cómo varía el potencial aplicado durante un periodo de 300 segundos (para otros estudios se aplicó un tiempo de 5 y 20 s, sobre todo para los materiales a caracterizar mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica, en donde un material de gran tamaño no podría ser caracterizado). Para evidenciar lo que ocurre con las capas luego de alcanzar el grosor máximo al continuar el ciclo, se emplea el método potenciostático en la electrosíntesis de películas de PPy, utilizando un rango de potencial de +0.55 a +0.95 V vs. Ag/AgCl. Estos gráficos son representativos de los procesos de formación de fases en las superficies de los electrodos. Si el crecimiento de la capa estuviera determinado por la difusión de pirrol a través del electrolito, se anticiparía que a los altos sobrepotenciales requeridos para observar el crecimiento de PPy en los electrodos, las corrientes se unirían en una línea común tras tiempos suficientemente largos (Li y col., 1997).

En dichos resultados, se observa un segmento ascendente vinculado a los métodos de nucleación que se asocian con la creación inicial de los núcleos del polímero (Scharifker y col., 1991; Wang y col., 1997), evidenciado sobretodo en las respuestas presentadas en la Figura 2c. Luego, la corriente disminuye nuevamente, lo cual sugiere un mecanismo que restringe la velocidad de crecimiento de PPy (Figura 2a). Este tipo de comportamiento implica la creación de cationes radicales mediante un proceso de oxidación y su interacción con el monómero Py, seguido por una oxidación rápida y la eliminación de dos protones que permiten la continuación del crecimiento de la cadena de polímero. La mayor parte de la producción del material polimérico ocurre entre potenciales de 0,75 y

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

0,95 V con respecto al electrodo de referencia utilizado de Ag/AgCl (salvo en el caso de KI, que se llevó a cabo a 0.55 a 0.95 V), donde no se aprecia una disminución de la corriente a lo largo del tiempo, posiblemente atribuida al anión dopante presente y a la participación del par redox $I_2/2I^-$, tal como ocurrió en la electrosíntesis del material en dicho medio mediante la técnica de voltamperometría cíclica (Figura 1d).

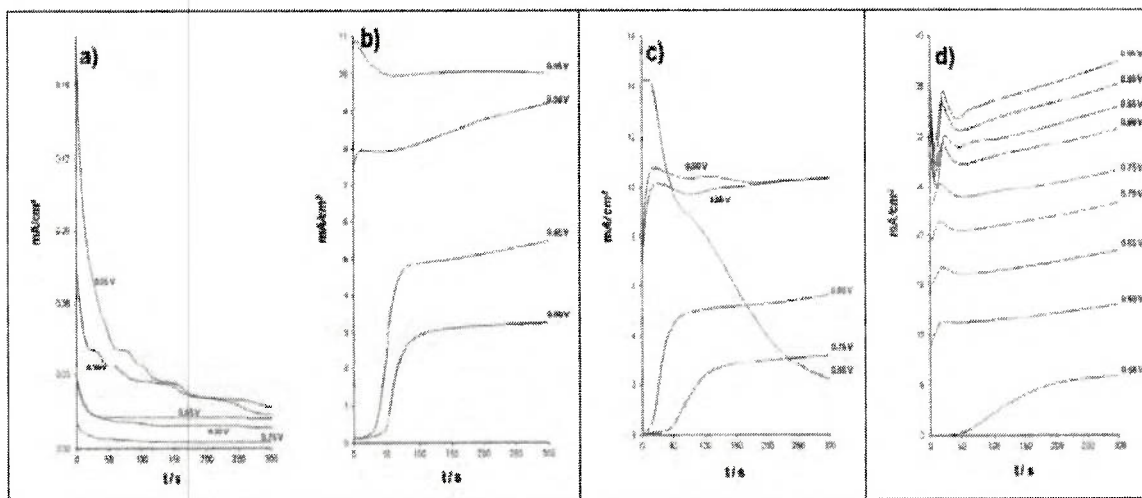


Figura 2. Electrosíntesis de películas de PPy por la técnica de Potencial Constante, utilizando diferentes aniones dopantes: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

Por lo cual, se puede concluir que tanto las condiciones de síntesis, así como la técnica utilizada afectan de manera significativa las características de la película de PPy. Uno de los factores que afecta de manera importante es el tipo de electrolito utilizado y en caso específico el anión dopante utilizado, ya que como se evidencio en algunos casos, favorece que la reacción de polimerización ocurra más rápido y en otros casos, se dificulta la polimerización. Por otro lado, algunos aniones facilitan la sobreoxidación del polímero. Dichas diferencias van ligadas a los diferentes tipos de conductividad de los electrolitos, el tamaño del ion, electronegatividad, entre otros factores. Las diferentes respuestas se pueden deber a que, al polimerizarse en diferentes electrolitos, el intercambio de iones a través de la interfase película-solución nos da cambios de conductividad eléctrica cambiando varios órdenes de magnitud con lo que el estado de oxidación del polipirrol se modifica con los consecuentes cambios conformacionales en las cadenas poliméricas y diversas propiedades físicas.

En la figura 3, se muestra la carga requerida por cada película sintetizada tanto en diferentes electrolitos como potencial durante los primeros 20 segundos de polimerización, se disminuye el tiempo de electrosíntesis con la finalidad de poder realizar el estudio mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM), ya que materiales con mayor espesor no podrían analizarse con este equipo. Al igual que lo observado anteriormente a potenciales bajos para todas las películas se observa un depósito más pequeño y conforme se incrementa el potencial el tamaño del depósito es mayor, tomando que 0.4mC/cm^2 forman $1\text{ }\mu\text{m}$ de espesor podemos apreciar que la película sintetizada en KF es muy delgada comparada con todas las demás. La película sintetizada en electrolito de KI muestra un requerimiento de carga muy grande comparado con todas las demás películas, lo cual da una película de tamaño apreciable (esto se corroborará en el estudio realizado mediante AFM, Figura 4).

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

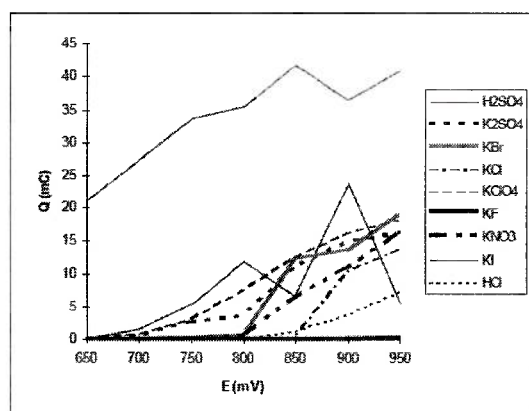


Figura 3. Carga vs. potencial para los diferentes electrolitos soportes utilizados.

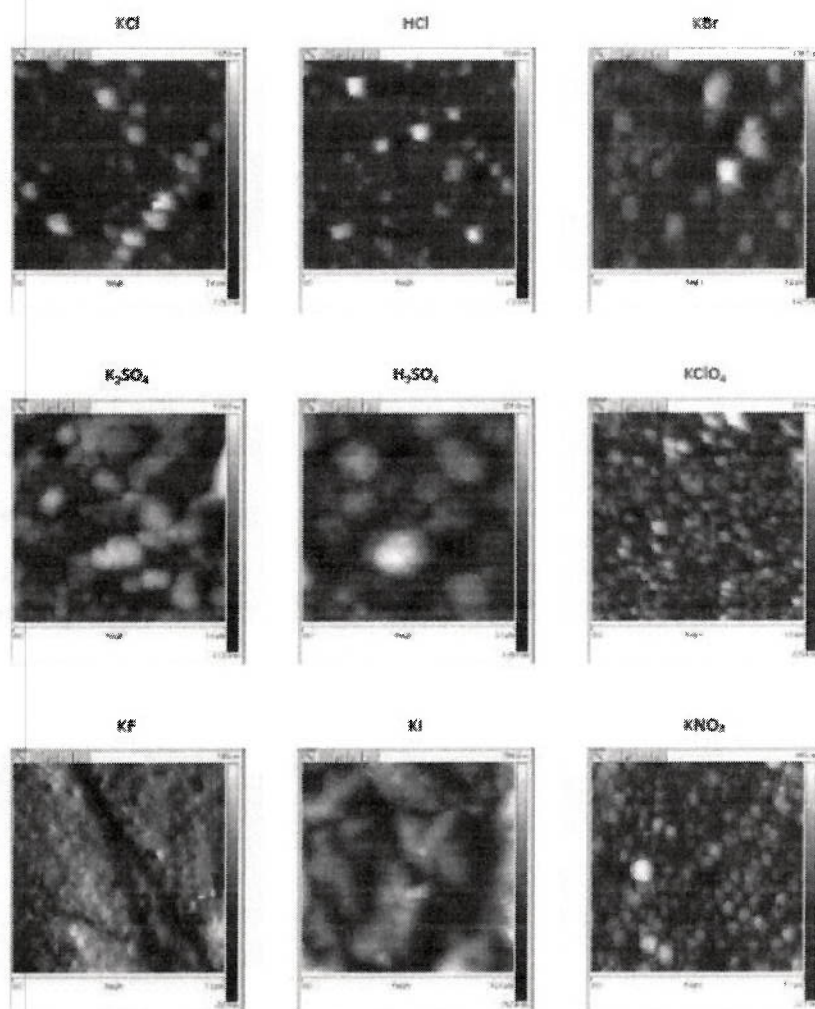


Figura 4. AFM de películas de PPy después de la electrosíntesis.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

En la figura 4, se muestran las microscopias obtenidas de los diferentes materiales electrode depositados sobre un electrodo de carbón vítreo. En donde, se evidencian los cambios en la morfología de la película cuando se utilizan diferentes dopantes, el tamaño del anión dopante causa un efecto importante en las escalas micrométricas durante el crecimiento de la película y los cambios de estado electrónicos. El tamaño del anión dopante proporciona una estructura más uniforme. Esto se evidencia en el caso de la película sintetizada en medio de percloratos y nitratos, en las cuales los tamaños de los asociados nodulares presentan una estructura homogéneos.

2) *Modificación electroquímica de Al con PPy y su aplicación en la reducción de Cr_6^{+} a Cr_3^{+} .*

Para la electrogeneración del material polimérico de Polipirrol (PPy), se emplearon reactivos de calidad analítica. Se usó pirrol como monómero (marca Sigma-Aldrich, con un grado de pureza del 98%). Se aplicaron diversas clases de ácidos de manera individual como electrolitos de apoyo, incluyendo: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , así como también una sal en este caso: Na_2SO_4 y agua desionizada y desmineralizada. La síntesis se llevó a cabo en un sistema electroquímico simple, una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato / galvanostato modelo 302N de Autolab.

Se utilizaron diferentes tipos de aluminio como electrodos de trabajo, entre ellos: aluminio proveniente de latas de refresco (recicladas), barras de aluminio (aleación 6061 de 1/2 pulgada) y láminas de aluminio (aleación 1100-H14, de 2 mm de espesor); se utilizó $Ag/AgCl$ como electrodo de referencia (3 mol/L KCl , MF-2052, BASi), y acero inoxidable perforado cortado en forma envolvente con un diámetro de 21 cm^2 como contraelectrodo o electrodo auxiliar. La selección del intervalo de potencial aplicado durante el proceso de electropolimerización es una variable muy relevante, ya que es necesario identificar un valor de potencial donde la corrosión del sustrato no sea tan rápida e inhiba el proceso de electrodeposición; y por otro lado, se debe tener cuidado con la sobreoxidación del PPy, ya que una sobreoxidación de dicho polímero impacta en sus propiedades fisicoquímicas, tales como la capacidad de carga/descarga en donde el anión dopante utilizado juega un papel muy importante, afectando la conductividad, la adherencia al electrodo, la organización estructural y su estabilidad principalmente, las cuales son de interés para la aplicación como una membrana reductora de especies cromato. (Marulanda y col., 2006; Machado y col., 2017)

En la Figura 5, se observan los voltamogramas cíclicos con la solución de pirrol para formar PPy. Las electrodeposiciones se realizaron aplicando diferentes velocidades de barrido de potencial (0.02, 0.05 y 0.1 V/s vs. $Ag/AgCl$). Los resultados muestran diversas señales tanto en la región anódica como en la catódica, que aparecen en diferentes valores potenciales. Se observa que, al aumentar la velocidad de barrido potencial, se produce un cambio a valores más positivos de este proceso de oxidación de monómeros.

En la Figura 6, se muestran los espectros obtenidos por técnica es espectroscopia UV-Vis correspondientes a diferentes niveles de cromo hexavalente utilizado (ppm). Se puede notar que hay ruido en las señales captadas en los valores más altos de concentración (absorbancia), el cual se reduce conforme se presenta una disminución en la cantidad de Cr_6^{+} utilizado.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

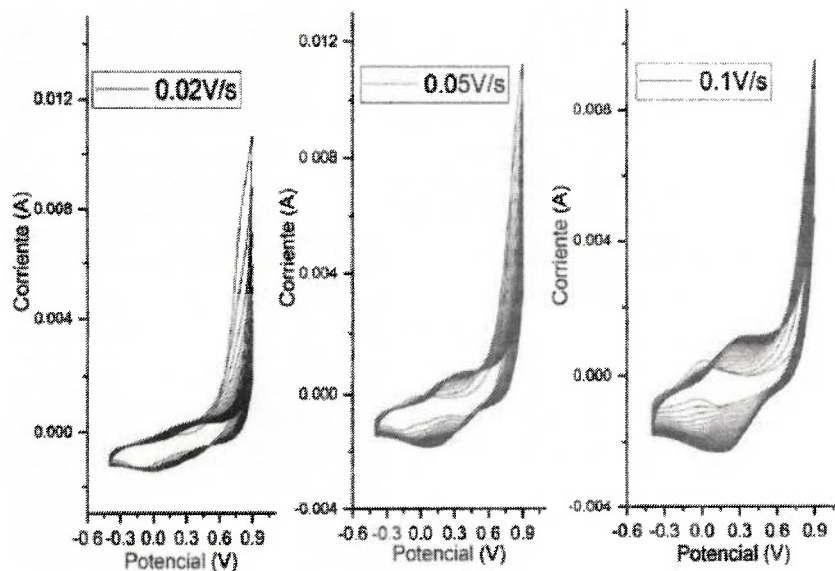


Figure 5. Voltamogramas cíclicos obtenidos durante la electrosíntesis de películas de PPy aplicando varias velocidades de barrido de potencial: 0.02, 0.05 y 0.10 V/s vs. Ag/AgCl (aplicando 30 ciclos de electropolimerización).

El ion dicromato tiene dos picos característicos observables a 256 y 350 nm (Figura 6), estas señales aparecen por las condiciones ácidas utilizadas son atribuidas a las transiciones de transferencia de carga entre el oxígeno y el cromo. Estos picos sufren una reducción en absorbancia y experimentan un cambio en la longitud de onda después de interactuar con las películas de PPy, lo que sugiere una disminución en la concentración y posiblemente una transformación de las especies de Cr^{6+} (de ion dicromato a ion cromato), el cambio en la concentración se verifica a partir de los datos obtenidos en la espectrofotometría. (García, 2014)

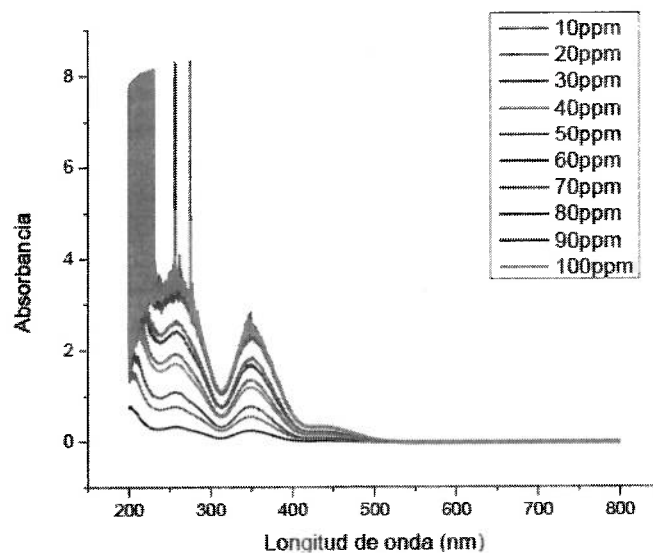


Figura 6. Espectros UV-Vis de Cr^{6+} obtenidos en medio ácido a diferentes concentraciones.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

3) Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas.

Para este estudio se orienta al trabajo de investigación de estudiante de nivel maestría en donde se utilizaron cuatro materiales: 1) Papel filtro (celulosa), 2) membranas de tetrafluoretileno (TFE), 3) papel filtro de borosilicato y 4) membrana de intercambio catiónico Nafion (como blanco). Dichas membranas se sometieron a la modificación utilizando polianilina. El objetivo de estas pruebas fue encontrar condiciones de modificación, encontrar un material de mayor disponibilidad para modificar con PANi y litio en forma de perclorato de litio. Así como evaluar el impacto de la modificación en membranas no especializadas a diferencia de la membrana de intercambio catiónico Nafion.

Existe una relación entre el tiempo, el potencial y las propiedades de la polianilina (PANi) obtenida, así como, en este caso, el grosor de capa obtenida de material. Parte de estas relaciones, fueron observadas en trabajos anteriores [80], en este trabajo se reforzaron algunos de los comportamientos vistos descritos a continuación:

La electrosíntesis a potenciales altos (1500mV) y largo tiempo (15 minutos o más), genera capas de polímero sobre-oxidado que parecen más robustas, con aglomeraciones puntuales, sin embargo, estas capas suelen caerse con facilidad y romperse con la manipulación del material modificado, también se observa desprendimientos de este al sumergirse nuevamente, por ejemplo, para su caracterización; lo que resulta poco práctico para la aplicación en membranas. Por otro lado, tiempos demasiado cortos no permiten una deposición adecuada, ya que a potenciales muy altos no es uniforme por lo que se pudieron descartar estas variaciones.

A potenciales muy bajos (600mV) la polimerización se da de manera más lenta y en menor cantidad. Lo que resulta útil para controlar la cantidad de polímero, sin embargo, por cuestiones de practicidad, no resulta óptimo por el tiempo requerido para modificar con una capa significativa de polímero, con relación a la disponibilidad del equipo y que una síntesis errónea sería mucho más costosa hablando del tiempo necesario para realizarse.

Para este estudio se utilizaron diversas técnicas de caracterización fisicoquímica, tal como la microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 7, se muestran las micrografías obtenidas a materiales de borosilicato modificadas con polianilina (Pani), antes y después del proceso de electrodiálisis para la recuperación de litio.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

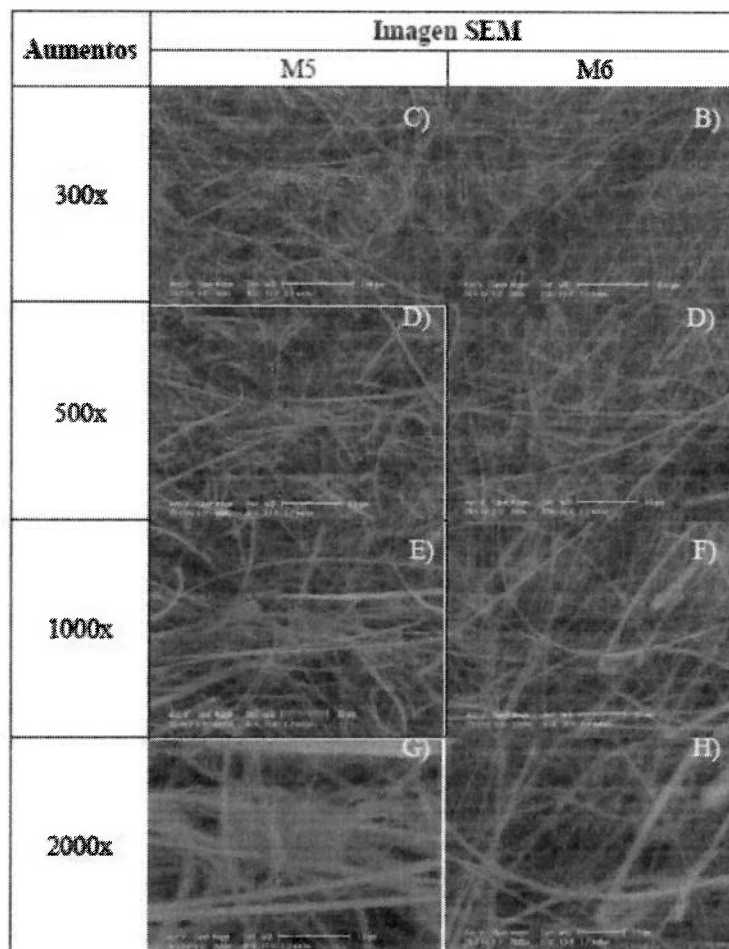


Figure 7. SEM de membrana de borosilicato-PANI sin utilizar y después del proceso de electrodiálisis.

4) *Modificación de sustratos de BDD con TiO₂/PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso.*

Para este estudio se orienta al trabajo de investigación de estudiante de nivel doctorado en donde parte de los resultados permitieron el envío de un artículo a revista de alto impacto. En donde el estudio presenta la electrodeposición de compuestos de PANI/TiO₂ sobre sustratos de diamante dopado con boro (BDD) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) mediante voltamperometría cíclica. Usando 20 ciclos de escaneo en solución de H₂SO₄ 0.5M. La formación de PANI se confirmó mediante picos redox característicos en los voltamogramas obtenidos (Figura 8), mientras que la espectroscopia FTIR identificó grupos funcionales clave e interacciones de enlace entre TiO₂ y PANI (Figura 9). El análisis morfológico mediante microscopía óptica y electrónica de barrido reveló superficies uniformes pero agrietadas influenciadas por la carga de TiO₂. Se compararon electrodos compuestos con relaciones molares de 2:1, 4:1 y 6:1 (TiO₂:PANI), mostrando mayor contenido de titanio con proporciones más altas, como lo confirma el estudio EDS. El efecto sinérgico entre TiO₂ y PANI sobre sustratos conductores sugiere un

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

potencial prometedor para aplicaciones electrocatalíticas. Este trabajo ofrece una ruta reproducible para diseñar electrodos modificados con propiedades interfaciales mejoradas y conforme parte del estudio en proceso por parte de estudiante de nivel doctorado.

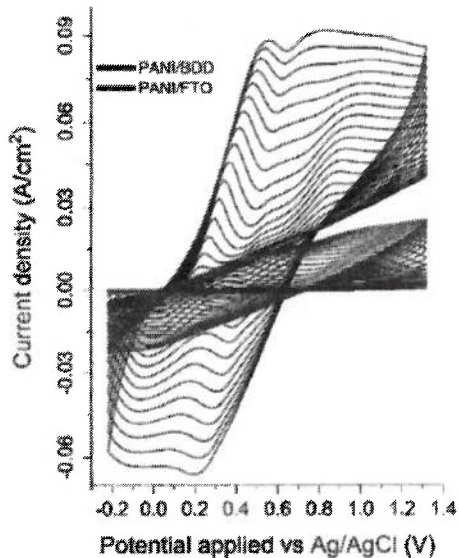


Figure 8. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la electropolimerización progresiva de la anilina durante 20 ciclos en sustratos de: (a) BDD y (b) FTO.

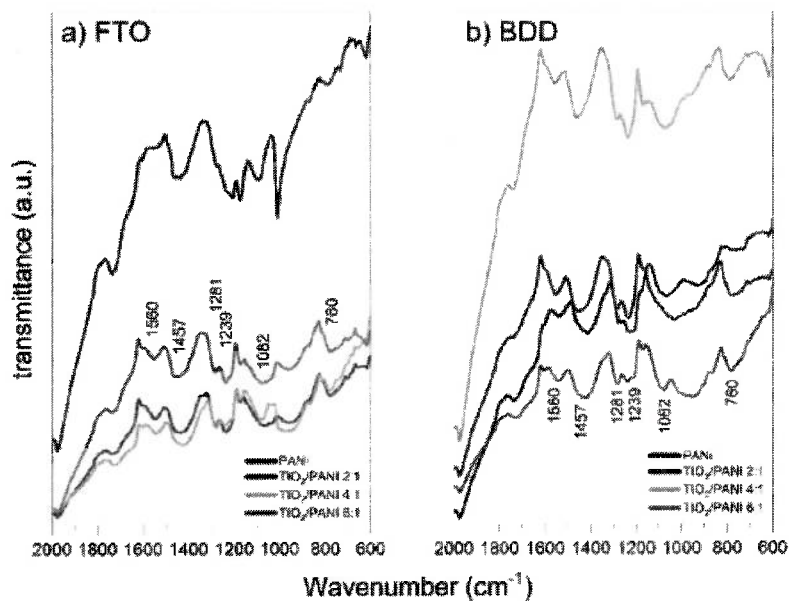


Figure 9. Espectros FTIR de materiales compuestos de: (a) PANI/FTO y TiO_2 /PANI/FTO, y (b) PANI/BDD y TiO_2 /PANI/BDD en diferentes relaciones molares.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

5) *Modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy.*

Este estudio corresponde a un trabajo obtenido parcialmente por un estudiante de nivel maestría, se procedió a realizar estudios complementarios. Lo que permitió el envío de un artículo y su aceptación en una revista tipo JCR. Para este estudio se prepararon películas delgadas de especies monoméricas de politiofeno (PTh), poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y la mezcla de ellos PTh/PEDOT utilizando métodos electroquímicos. Lo cual permitió la modificación de sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Los grupos funcionales de las especies monoméricas (PTh, PEDOT) y poliméricas (PTh/PEDOT) se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que las propiedades morfológicas se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (MO) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis mostró que las películas de monómeros exhibieron menos deposición de material; el copolímero o material compuesto de PTh/PEDOT mostró una mejor deposición sobre el sustrato. Por otro lado, la caracterización electroquímica mostró que los materiales resultantes de la copolimerización presentaron una mejora en las propiedades electroquímicas relacionadas con las propiedades de los monómeros. También se estudió el efecto de la sobreoxidación de los monómeros aplicados durante el proceso de electropolimerización.

Como parte de los resultados obtenidos en este estudio, en la Figura 10 se muestran las micrografías SEM de los diversos materiales obtenidos. En la Figura 10(A), se observa la electrodeposición de PTh, mostrando una capa delgada y uniforme que se extiende a lo largo del sustrato, resultado de una deposición controlada. En la Figura 10(B), se observa que el PEDOT sintetizado en la ventana de potencial de 0,2 V a 1,2 V frente a Ag / AgCl Ag / AgCl (LiClO₄/ACN) contiene aglomerados muy grandes en forma de varillas muy largas con partículas en forma de coliflor. La superficie parece irregular y completamente amorfa. Esta ventana potencial es donde se depositó polipirrol en cantidades más pequeñas; sin embargo, hay un cambio y aumento evidente en la cantidad de material depositado en comparación con su contraparte, tanto de PTh como de PEDOT. El material resultante es muy compacto, con tamaños de partícula que no superan los dos micrómetros. Esta es una indicación positiva con respecto al objetivo de este estudio, que tenía como objetivo encontrar un efecto sinérgico mediante la combinación de dos monómeros con propiedades particulares.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

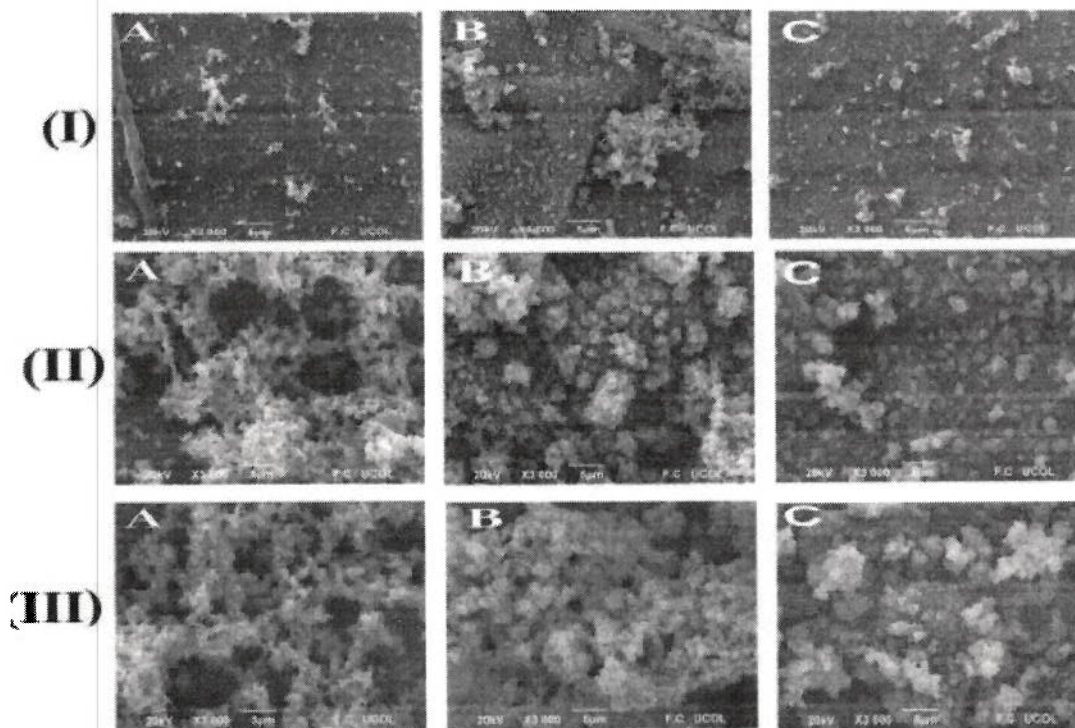


Figure 10. Micrografías SEM de materiales sintetizados, (A) PTh, (B) PEDOT y (C) PTh/PEDOT, en ventanas de potencial de (I) $-0,2\text{ V}$ a $1,2\text{ V}$, (II) $-0,2\text{ V}$ a $1,4\text{ V}$ y (III) $-0,2\text{ V}$ a $1,6\text{ V}$ frente a Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$).

6) Efecto de la incorporación del derivado de Py-GSATA en la matriz polimérica de PPy y PBTPH.

Como parte de estudios complementarios en la línea de investigación de este proyecto, se trabajó con la copolimerización electroquímica utilizando monómeros del pirrol (Py) y bitiofeno (BTPH), incorporando el 1,3,4,6-tetra-Oacetil-2-amino-2-desoxi-2-(pirro-1-il)- β -D-glucopiranososa (Py-GSATA), con la finalidad de ofrecer quiralidad al material sintetizado. El Py-GSATA se analizó en acetonitrilo que contenía perclorato de tetrabutylamonio 0.1 M , el cual mostró dos señales de oxidación irreversibles. En esta etapa del estudio se aplicó la inversión de potencial anódico a 0.85 y $1.05\text{ vs. Fc}^+/\text{Fc}$, con los materiales compuestos con monómero y dímero de Py y BTPH respectivamente. Los resultados obtenidos indicaron un cambio en las propiedades de los materiales formados, indicando que el Py-GSATA se incorpora dentro de la matriz polimérica en su estado neutro. Estos materiales formados por técnicas electroquímicas se caracterizaron mediante espectrofotometría UV-Vis y microscopía de fuerza atómica (AFM). Y se logró el envío de un artículo a una revista indexada en el JCR

Entre los diversos resultados obtenidos en la figura 11 se muestra el estudio del nivel de dopado. En esta figura se observa que a medida que aumenta el potencial de inversión, el nivel de dopaje disminuye, esto se debe a la sobreoxidación del polímero conductor, que pierde el control sobre el crecimiento de la película conductora. Este comportamiento se observa en sistemas con y sin Py-GSATA. Los valores del nivel de dopaje se mantienen en ambas condiciones, lo que indica que

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

hay un efecto deficiente del monómero Py-GSATA en las propiedades de carga / descarga de la película. Esto podría significar que el monómero permanece en un estado neutro y, a altos potenciales, se forma el radical catiónico.

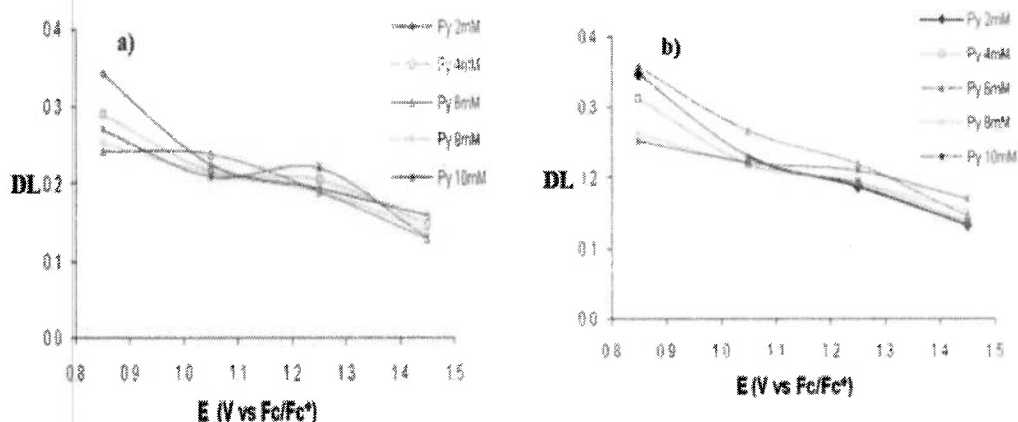


Figure 11. Nivel de dopaje (DL) vs. potencial de oxidación por inversión durante la electropolimerización: a) en ausencia y b) en presencia de Py-GSATA 10 mM.

e) Conclusiones/Observaciones

- Para la electrosíntesis de polipirrol sobre los diferentes sustratos utilizados, se concluye que las condiciones de síntesis, así como la técnica utilizada afectan de manera significativa las características de la película de PPy. Así mismo, el anión dopante utilizado causa un efecto importante en las características morfológicas y estructurales durante el crecimiento de la película y esto afecta las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Ofreciendo una adherencia, porosidad, tamaño, forma de agregación diferente según las condiciones de síntesis.
- Para la aplicación de películas de PPy sobre sustrato de aluminio y su aplicación en la reducción de cromatos se concluye que los depósitos a las diferentes velocidades de barrido muestran que la forma del material está determinada por la duración del proceso de síntesis. Se encontró que cuanto mayor era el tiempo de síntesis, mayor era el depósito de material. Al extenderse la duración de la polimerización, se reduce la cantidad de poros en el depósito, porque los espacios intersticiales se saturan con polímero, lo que provoca la aparición de depósitos esféricos. Esto se confirma en las microscopías realizadas a los diferentes materiales formados. Los espectros FTIR facilitaron la identificación de que los depósitos formados en las láminas de aluminio y acero inoxidable corresponden a PPy. Los datos obtenidos mediante el estudio espectrofotométrico revelan que, entre los diferentes sustratos, el aluminio de latas presenta una mayor eficacia en la reducción de Cr^{6+} , alcanzando un porcentaje de reducción del 10.2% tras 120 minutos. Por otro lado, el Al 1100-H14 muestra un menor porcentaje de reducción en comparación con el aluminio de las latas de refresco. Además, se observa que es fundamental ampliar las investigaciones para entender cómo el PPy protege al Al 1100-H14 de la corrosión y su impacto en la disminución de la eficacia en la reducción de cromatos.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

- Para el estudio de la recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas, se concluyó lo siguiente: En todas las pruebas de electrodiálisis (ED01-ED06), la concentración final de litio en la celda receptora resultó mayor que la concentración inicial (≈ 0.296 M) de la celda donadora. Esto confirma que, en términos generales, el proceso de electrodiálisis sí logró movilizar y concentrar el litio en la celda receptora. Los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la ecuación de Cottrell (DCottrell) muestran valores muy dispares y en algunos casos irreales o con signo negativo en la estimación de flujo. Esto indica que el supuesto de un régimen difusivo puro (característico de la ecuación de Cottrell) no describe adecuadamente la situación de electrodiálisis. Por el contrario, los parámetros obtenidos mediante la ecuación de Nernst-Einstein (y la consecuente aplicación en Nernst-Planck) mostraron valores más coherentes y un orden de magnitud razonable para un transporte controlado principalmente por la fuerza eléctrica aplicada. Las membranas Nafion —diseñadas para aplicaciones electroquímicas— exhiben mayor selectividad (número de transporte t^+ más alto) y, en consecuencia, una mayor tasa de transferencia iónica (J_i) de litio, en comparación con las de borosilicato. En el caso del borosilicato, si bien se observó un incremento de la concentración de litio, la selectividad y el número de transporte resultaron menores, lo que sugiere un paso más libre de otras especies catiónicas y, por tanto, menos “discriminación” a favor del litio. Se esperaba que la incorporación de polianilina (PANI) y/o el dopaje con litio (PANI-Li) en la membrana pudiera favorecer de manera selectiva el paso de litio. Sin embargo, los datos de t^+ y los picos adicionales observados en la VBL indicaron un efecto contraproducente en términos de selectividad. En Nafion, la modificación redujo el número de transporte de litio (t^+), evidenciando la posible permeación de otras especies. Esto coincide con la aparición de picos extra en las voltametrías, lo que sugiere transporte de iones no deseados. De modo similar, el borosilicato tampoco mostró una mejora en su selectividad tras modificarse con PANI o PANI-Li; antes bien, la caída en el número de transporte y el hallazgo de especies adicionales implican que la modificación dificulta la separación “preferencial” de litio.

Para la modificación de sustratos de FTO y BDD con mezcla PANI/TiO₂ se cuenta con una serie de conclusiones preliminares, las cuales se enumeran a continuación: Este estudio demuestra con éxito una ruta de electropolimerización sencilla, efectiva y reproducible para la electrosíntesis de películas compuestas de PANI y TiO₂ en electrodos de diamante dopado con boro (BDD) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La formación electroquímica de polianilina fue confirmada por los picos redox característicos en los voltamogramas cíclicos, que corresponden a las transiciones entre sus estados de oxidación característicos. La incorporación exitosa de TiO₂ en la matriz PANI se evidenció por cambios consistentes en los potenciales redox en todas las proporciones molares estudiadas (2:1, 4:1, 6:1). La espectroscopia FTIR proporcionó evidencia química definitiva de la formación del compuesto, revelando las firmas características de ambos materiales: el modo de estiramiento Ti-O-Ti de TiO₂ (~ 789 cm⁻¹) y los grupos funcionales de PANI, incluidos los estiramientos C-N, las curvas C-H y las vibraciones distintivas N-B-N y N = Q = N. El análisis morfológico reveló que el sustrato subyacente dicta el patrón de crecimiento inicial del PANI, que en una superficie porosa de BDD conduce a aglomerados irregulares y en una superficie de FTO que es más lisa, promueve una película más uniforme. Sin embargo, se observó un fenómeno común independientemente del sustrato: el aumento del contenido de TiO₂ condujo a la formación de una capa granular, un aumento del espesor de la película y, en última instancia, al agrietamiento de la superficie debido al estrés mecánico. Para este estudio se está en proceso aplicar las películas en procesos de

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

oxidación avanzado. Y se continúa trabajando con los fenómenos de nucleación y crecimiento.

- Para el estudio de la modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy, se concluye que la aplicación de diferentes ventanas de potencial para la polimerización de polímeros conductores sobre un sustrato da como resultado la obtención de materiales con características únicas que se modifican cambiando las condiciones de síntesis.

La verificación adecuada de los parámetros de síntesis al aplicar ventanas de potencial permite controlar la deposición de material que se podría utilizar en este caso, como un ánodo en baterías de iones de litio. Un cambio en la ventana de potencial fue capaz de alterar tanto la cantidad de material depositado como la morfología del material final. Las ventanas de potencial más pequeñas dieron como resultado una menor deposición de material, y esta deposición aumentó a medida que se expandió la ventana de potencial. Los materiales iniciales exhibieron una deposición mínima de material en comparación con los materiales intermedios y finales. Para compensar esto, se realizó con éxito la copolimerización de los materiales PTh y PEDOT, lo que resultó en un material que mejoró las deficiencias de los polímeros individuales.

El copolímero o material compuesto, mejoró en términos de la cantidad de material depositado en el sustrato. PTh abordó la inestabilidad que presenta PEDOT, mejorando la capacidad de almacenamiento de carga de los dos materiales juntos y su efecto capacitivo. La presencia de ambos materiales en la copolimerización permitió una mejora significativa de estos materiales, superando no solo la suma de sus capacidades individuales, sino también preparando el escenario para el verdadero efecto sinérgico de la copolimerización.

En cuanto al mejor material resultante para ser considerado como ánodo en una batería de iones de litio, el copolímero sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V frente a Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) exhibió las mejores propiedades de almacenamiento de carga. Demostró características únicas, incluida una cantidad sustancial de material depositado, que cubre toda el área de sustrato utilizada. Además, mostró una estabilidad robusta durante quinientos ciclos de carga y descarga, con una conductividad eléctrica constante. Coincidió con la conductividad exhibida por los materiales PEDOT sintetizados en este trabajo, lo cual es de gran importancia, ya que PEDOT se considera uno de los mejores materiales conductores en el campo de los polímeros conductores. La copolimerización mejoró con éxito los dos polímeros empleados en este estudio, PTh y PEDOT. Por lo tanto, el copolímero puede considerarse para su uso como material de ánodo en una batería de iones de litio.

- Para el estudio de la modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy se obtuvieron las siguientes conclusiones principales hasta ahora: La aplicación de diferentes ventanas de potencial para la polimerización de polímeros conductores sobre un sustrato dio como resultado la obtención de materiales con características únicas que se modifican cambiando las condiciones de síntesis.

Los materiales iniciales exhibieron una deposición mínima de material en comparación con los materiales intermedios y finales. Para compensar esto, se realizó con éxito la copolimerización de los materiales PTh y PEDOT, lo que resultó en un material que mejoró las deficiencias de los polímeros individuales. El copolímero mejoró en términos de la cantidad de material depositado en el sustrato. PTh abordó la inestabilidad que presenta PEDOT, mejorando la capacidad de almacenamiento de carga de los dos materiales juntos y su efecto capacitivo.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

La presencia de ambos materiales en la copolimerización permitió una mejora significativa de estos materiales, superando no solo la suma de sus capacidades individuales, sino también preparando el escenario para el verdadero efecto sinérgico de la copolimerización. La copolimerización mejoró con éxito los dos polímeros empleados en este estudio, PTH y PEDOT. Por lo tanto, el copolímero puede considerarse para su uso como material de ánodo en una batería de iones de litio.

- Para la parte del estudio asociado a conocer el Efecto de la incorporación del derivado de Py-GSATA en la matriz polimérica de PPy y PBTPH, se presentan una serie de conclusiones, siendo la mas relevante la asociada al mecanismo de incorporación de Py-GSATA en el material electrosintetizado. En este sentido la aplicación de potenciales de inversión durante la copolimerización no alcanza el potencial de oxidación de Py-GSATA, lo que indica que este monómero se incorpora a la matriz polimérica en su estado neutro. Con los resultados obtenidos, se propone un mecanismo para la formación de copolímeros a partir de especies de oligómeros oxidados con monómeros neutros de Py-GSATA.

2. Objetivo del Proyecto.

- Estudiar la morfología de películas de polímero conductor electrosintetizadas en sustratos diversos y su aplicación en procesos ambientales y modificación de membranas para la recuperación de litio.

3. Cumplimiento de Metas

Metas cuantificables	Cantidad programada	Cantidad lograda	Observaciones
Tesis concluida de Maestría	1	1	Estudiante titulado en mayo de 2025
Tesis en desarrollo de Doctorado	1	1	Estudiante cursando el 8vo. semestre del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
Artículos científicos en revistas arbitradas enviados	1	1	En proceso de revisión
Artículos científicos en revistas indizadas enviados	1	2	En proceso de revisión
Artículos científicos en revistas indizadas publicados	0	1	Artículo publicado en abril de 2025
Memorias en extenso en congresos	1	1	Diciembre de 2024

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Tesis concluida de Maestría	1
Fecha	Nombre de la Tesis
23/05/2025	Genaro Emmanuel Camacho Castillo Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas.

Tesis en desarrollo de Doctorado	1
Fecha	Nombre de la Tesis
31/01/2022-	Robert Josep Villanueva Silva Modificación de sustratos de BDD con TiO_2/PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso

Artículos científicos publicados o enviados en revistas indizadas	3
Fecha	Nombre del artículo y acuse de envío
27/04/2025	Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems, Condens. Matter 2025, 10, 26. MDPI. Se anexa evidencia de artículo publicado
01/09/2025	Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO_2/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces, Surfaces and Interfaces, Elsevier. Se anexa evidencia de artículo enviado.
08/09/2025	Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH. International Journal of Electrochemical Science, Elsevier. Se anexa evidencia de artículo enviado.

Artículos científicos publicados o enviados en revistas arbitradas	1
Fecha	Nombre del artículo y acuse de envío
19/08/2025	Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} . Moroccan Journal of Chemistry. Se anexa copia del artículo y acuse respectivo del envío.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Memorias en extenso en congresos	1
Fecha	Nombre y memoria del Congreso
04-06 de diciembre de 2024	Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores. Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2024. Se anexa evidencia de memoria publicada en libro de artículos en extenso.

4. Metodología.

1) *Electrosíntesis y caracterización de material PPy.*

La síntesis de PPy se realizó en una celda convencional de tres electrodos, utilizando Aluminio (Al) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, y alambre de platino o una placa perforada de acero inoxidable 304 como electrodo auxiliar o contraelectrodo utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Se aplicaron tres velocidades de barrido de potencial diferentes de 0,02, 0,05 y 0,1 V/s, aplicando 1, 4, 8, 10 y 30 ciclos de polimerización, en una ventana de potencial definida, utilizando 0,1 M H₂SO₄ (Aldrich) como electrolito de soporte. El monómero utilizado fue pirrol (Py) a una concentración de 0,1 M (Aldrich). Previo a la electrodeposición, se realizó un pulido mecánico utilizando lijas finas de diferentes tamaños de grano (200, 600, 1200, 1500) hasta conseguir un acabado liso y homogéneo. Después de esto, el electrodo se desengrasaba y se decapaba. La electrodeposición en el sustrato de aluminio (Al) se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab 302n, controlado por el software Nova 2.0. (Shayeh, 2015; Wang, 2021; Pringle, 2004; Akundy, 2001; Kim, 2006)

Para identificar las condiciones más adecuadas para la electrodeposición sin que el sustrato sufra daños considerables por corrosión, se llevaron a cabo pruebas iniciales de impedancia, polarización lineal y voltamperometría cíclica, en el sustrato; empleando diversos electrolitos que actúan como aniones dopantes, tales como el ácido sulfúrico (H₂SO₄), el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO₃) y utilizando un medio neutro de sulfato de sodio (Na₂SO₄). En estos casos, la concentración utilizada fue de 0.1 M, incluyendo y excluyendo el monómero pirrol (Py), ajustando las variables de operación como el pH, el potencial, la velocidad de escaneo y el potencial de circuito abierto (OCP) en cada uno de los ensayos.

Las imágenes de microscopía óptica se realizaron utilizando un microscopio óptico Maxlapter (Shenzhen, China) para proporcionar imágenes detalladas de las muestras. Los grupos funcionales del material se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con fijación de reflectancia total atenuada (ATR), utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en el rango 500-4000 cm⁻¹. La espectroscopia UV-Vis se realizó utilizando un espectrómetro Cintra 303 de GBC Scientific Equipment.

2) *Electrosíntesis y caracterización de material PANI/TiO₂.*

La polimerización de la anilina se llevó a cabo en dos celdas electroquímicas constituidas por un arreglo convencional de tres electrodos, en cada celda se agregó anilina (0.1 M) en 20 ml de H₂SO₄ (0.5 M) en una celda electroquímica con un arreglo convencional de 3 electrodos agitando brevemente e iniciando la electrodeposición en dos sustratos. Empleándose una placa de dióxido de estaño dopado con flúor (FTO) [Aldrich, 1 x 1 cm de

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

área geométrica] y diamante dopado con boro (BDD) como electrodos de trabajo (WE), un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl 3 M KCl) [BASi Part no. MF-2056 Lot: 003052211] como electrodo de referencia (RE) y acero al carbón como contraelectrodo (CE). Los experimentos se llevaron a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ y 1014 mbar sin agitación. La polimerización de la anilina se llevó a cabo a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ y 1014 mbar empleando un potenciostato/galvanostato marca METROHOM modelo Autolab 302 N controlado por el software Nova 2.0 y potencial de trabajo de -0.2 V a 1.3 V con velocidad de barrido de 50 mV/s. Finalmente los materiales obtenidos se enjuagaron con agua desionizada [Quimicrón] y se secaron a 60°C en una estufa eléctrica convencional durante 24 h.

Para la incorporación de TiO_2 al sistema, se realizó añadiendo anilina en proporción de 0.1 M en un volumen de 20 ml más la cantidad apropiada de TiO_2 para una proporción de 2:1, 4:1 y 6:1 M respecto a la anilina, Después de añadir los reactivos se mezclan por medio de ultrasonido durante 30 min y se proceden a colocar en una celda electroquímica con un arreglo convencional de 3 electrodos.

Para la caracterización de estos materiales se utilizaron para analizar las reacciones electroquímicas un potenciostato/galvanostato Autolab 302 N controlado por el software Nova 2.0 y un utilizo una ventana de potencial de -0.2 V a 1.3 V vs. Ag/AgCl, aplicando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Los grupos funcionales del material se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con fijación de reflectancia total atenuada (ATR), utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en el rango 450-4000 cm^{-1} . Las imágenes de microscopia óptica fueron capturadas en un microscopio óptico marca MAXLAPTER modelo WR851 con un zoom de 4x. Para el estudio de la estructura morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a 20 keV con un equipo JEOL JSM6010PLUS/LA con filamento de tungsteno y un detector EDS OXFORD X-MAX.

3) Modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy.

La síntesis se realizó en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos y una celda electroquímica utilizando un Autolab modelo 302N Potentiostato/Galvanostato. Se utilizó un sustrato recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Aldrich, pureza 99,99%) con un área de 1.35 cm^2 como electrodo de trabajo. También se empleó un electrodo de referencia Ag/AgCl (BASi, modelo RE-5B Vleugelboot, Países Bajos), que se incorporó a un compartimento que contenía $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, y acero inoxidable perforado (AI-304) como contraelectrodo (6 cm^2).

La electropolimerización se llevó a cabo mediante voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 30 ciclos, aplicando un potencial catódico de -0,2 V vs. Ag/AgCl y variando el potencial de conmutación anódico en el rango de 1.0 a 1.9 V vs. Ag/AgCl. En la celda electroquímica, se agregaron 10 ml de la solución de monómero / electrolito. En cuanto a la electropolimerización de los dos monómeros, se utilizó una relación de volumen de 1:1 en la célula (5 mL de bitiofeno y 5 mL de 3,4-etilendioxitiofeno).

Los monómeros se prepararon como soluciones en matraces de 100 mL a una concentración de 0,04 M. Para la síntesis de PTh, se pesaron 0.665 g de bitiofeno (Bth) y se diluyeron con una solución de LiClO_4 0,1 M en acetonitrilo. Para la síntesis de PEDOT, se midieron 0.4272 mL de 3,4-etilendioxitiofeno y se diluyeron con una solución de LiClO_4 0,1 M en acetonitrilo. La electropolimerización se produjo en una atmósfera de nitrógeno.

Para determinar el rango óptimo de potencial de oxidación de los monómeros y el copolímero, se realizaron pruebas preliminares en las mismas condiciones de funcionamiento: concentración, temperatura, velocidad de escaneo y número de ciclos. El potencial de reducción se estableció en -0,2 V frente a Ag / AgCl para todos los

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

experimentos. Los potenciales de oxidación para los monómeros PTh y PEDOT fueron 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 y 1.9 V frente a Ag/AgCl, y para el copolímero PTh/PEDOT, fueron 1.2, 1.4 y 1.6 V frente a Ag/AgCl.

Una vez sintetizados todos los materiales, solo se caracterizaron aquellos materiales que se electrodepositaron dentro de las mismas ventanas potenciales utilizadas para la copolimerización. Se generaron dos lotes diferentes de materiales para evaluar la estabilidad del material polimérico: el lote 1, donde los materiales no se sometieron a ninguna prueba inmediatamente después de la electrodeposición, y el lote 2, donde los materiales se sometieron a pruebas electroquímicas de carga / descarga.

Se realizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en los materiales PTh, PEDOT y PTh/PEDOT para observar la presencia de sus grupos funcionales. Los análisis se realizaron utilizando equipos modelo Perkin Elmer Spectrum 100.

Se utilizó la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica para estudiar las características morfológicas de las muestras. Se utilizó microscopía óptica (MO) para examinar en detalle el material electrodepositado en el sustrato de FTO, utilizando un microscopio óptico digital 1000X como primer análisis morfológico. Para un mejor estudio de la superficie de las muestras, se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con un instrumento Jeol modelo JSM-6390LV (Japón) en muestras modificadas por deposición de una monocapa de oro utilizando un evaporador Denton Vacuum DESK IV, mientras que la microscopía de fuerza atómica se realizó con un microscopio de sonda de barrido Veeco by Bruker Innova.

Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Para las pruebas de estabilidad, se aplicaron 500 ciclos en el mismo rango de potencial a una velocidad de escaneo de 1000 mV / s. La caracterización de la capacidad de carga utilizó un procedimiento de cronoamperometría en el módulo de carga/descarga, imponiendo una corriente constante durante un tiempo específico, simulando la carga del material con iones de litio, seguida de una inversión de polaridad para simular la descarga.

5. Difusión.

Los resultados obtenidos se enviaron para su publicación en una revista arbitrada, de igual modo se aceptó y está publicado un artículo en revista indexada tipo JCR. Se enviaron dos artículos a revista indexada, uno de estos artículos ligado al proyecto de alumno incorporado al proyecto de nivel doctorado. Así mismo, se participó en un evento académico (congreso), lo que derivó en la generación de una Memoria en extenso.

6. Beneficios y Problemas

Se desarrolló el proyecto en colaboración con otras instituciones académicas del país, tal como la Universidad de Guanajuato y el Instituto Mexicano del Petróleo, lo cual permitió estrechar la vinculación con investigadores de dichas instituciones. En este sentido un investigador del IMP participó como codirector de la tesis de maestría incorporada al proyecto y un investigador que apoyó con algunas técnicas de caracterización ligadas al artículo enviado a revista indexada y de la cual forma parte el estudiante de nivel doctorado; ahora estará apoyando en la codirección de un estudiante de nuevo ingreso al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Con lo cual se genera un beneficio extra para la generación de nuevas propuestas de colaboración y proyectos a futuro, en este sentido se participó en la convocatoria de proyectos de Ciencia Básica y

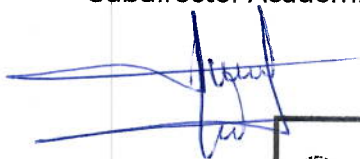
INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

de Frontera 2025 del SECIHTI. Respecto a las problemáticas presentadas, estas se asocian con la falla en uno de las computadoras que controla uno de los equipos utilizados, se arreglo el desperfecto, pero se tardo en su reparación, lo que atraso algunos resultados experimentales. Por otro lado, a la fecha esta en proceso de renovación el servicio de análisis de similitud Turnitin, por lo cual para realizar dicho análisis se utilizo otro tipo de software especializado de acceso libre y con sus respectivas atenuantes al ser libre.

7. Información adicional

Se anexan las evidencias de los diferentes entregables considerados en este proyecto, por lo que se adjunta la siguiente documentación:

1. Reporte de análisis de similitud.
2. Extenso del trabajo presentado en el "Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2024", del 4-6 de diciembre de 2024.
3. Evidencia de artículo enviado a la revista arbitrada Moroccan Journal of Chemistry de la Moroccan Center of Development and Science.
4. Copia del libro del acta de examen de grado de estudiante de maestría titulado.
5. Asignación como director de estudiante de nivel doctorado en proceso.
6. Evidencia de artículo enviado a la revista indexada Surfaces and Interfaces de Elsevier.
7. Evidencia de artículo publicado en la revista indexada Condensed Matter de MDPI.
8. Evidencia de artículo enviado a la revista indexada International Journal of Electrochemical Science de Elsevier.

Subdirector Académico	Docente
	
Dr. José Aarón Meléndez Banda	Dr. Ulises Páramo García



EDUCACIÓN | TECNOLOGÍA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA | INSTITUTO TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO

SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

INFORME_FINAL_SABATICO-UPG.pdf



Instituto Politécnico Nacional

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::14652:495301727

Fecha de entrega

9 sep 2025, 3:56 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

9 sep 2025, 3:58 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

INFORME_FINAL_SABATICO-UPG.pdf

Tamaño del archivo

833.7 KB

28 páginas

11.342 palabras

65.029 caracteres

4% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)



Fuentes principales

- 3%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 2%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

- 3% Fuentes de Internet
- 2% Publicaciones
- 2% Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	repositorio.tecnm.mx:8080	<1%
2	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
3	Publicación	Daniel Alejandro Vázquez-Loredo, Ulises Páramo-García, Luis Alejandro Macclesh ...	<1%
4	Internet	hdl.handle.net	<1%
5	Internet	www.mdpi.com	<1%
6	Publicación	Jorge Mauricio Fuentes Fuentes. "Estudio y diseño de materiales de impresión 3d ...	<1%
7	Internet	www.gfmer.ch	<1%
8	Publicación	Nelly Maria Rosas Laverde. "Diseño sostenible de materiales cerámicos multifunc...	<1%
9	Internet	www.ittuxtlagutierrez.edu.mx	<1%
10	Trabajos entregados	Instituto Politécnico Nacional on 2020-05-11	<1%
11	Internet	mafiadoc.com	<1%

12	Internet	repositorio.upsc.edu.pe	<1%
13	Trabajos entregados	Corporacion Mexicana de Investigacion en Matriales S.A. de C.V. (COMMIMSA) on ...	<1%
14	Trabajos entregados	Pontificia Universidad Catolica del Peru on 2019-08-13	<1%
15	Internet	tenders.globaldatabase.com	<1%
16	Trabajos entregados	Corporación Universitaria Iberoamericana on 2024-04-19	<1%
17	Trabajos entregados	Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales (FLACSO) - Sede Ecuador on 2018-0...	<1%
18	Trabajos entregados	Universidad Nacional de Colombia on 2017-03-06	<1%
19	Internet	issuu.com	<1%
20	Publicación	Grandez Arias, Fernando. "Modificacion de electrodos de fieltro de grafito con na...	<1%
21	Internet	Javier Molina Puerto. "Desarrollo y caracterización de electrodos catalíticos basad...	<1%
22	Publicación	Patricia Batista Grau. "Desarrollo de nanoestructuras de ZnO mediante anodizad...	<1%
23	Trabajos entregados	Universidad Nacional de Colombia on 2017-03-06	<1%
24	Internet	e-archivo.uc3m.es	<1%
25	Internet	latamt.ieeer9.org	<1%



26

Internet

www.1strediskozalesak.cz

<1%

27

Internet

www.slideshare.net

<1%



INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

I. IDENTIFICACIÓN DEL PROYECTO

NOMBRE DE LA INSTITUCIÓN: INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO	
Responsable del Proyecto: Ulises Páramo García Correo electrónico: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx	Título del Proyecto: Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
Tipo de investigación: Básica (X) Aplicada () Desarrollo Tecnológico () Educativa ()	
Fecha de inicio del proyecto: 02/09/2024	Fecha de término del proyecto: 01/09/2025

II. RESULTADOS

1. Resumen del proyecto.

a) Introducción.

Este estudio se orientó en las líneas individuales de generación y aplicación de conocimiento que se desarrollan por un servidor, las cuales consisten en el desarrollo y uso de polímeros conductores sintetizados por métodos electroquímicos en donde los agentes oxidantes o reductores son los electrones, lo cual entra de lo considerado como química verde.

El enfoque en este tipo de polímeros conocidos como conductores continua creciendo en años recientes gracias a sus diversas utilidades. Estos materiales pueden presentar diversas propiedades conductoras, iónicas y/o electrónicas, y dichas propiedades dependen directamente del método de síntesis utilizado durante su procesamiento. En donde diversas variables como el pH, el electrolito utilizado, el potencial de inversión, entre otros; juegan un papel fundamental. Entre los polímeros más utilizados en el grupo de trabajo se encuentran principalmente el polipirrol (PPy), el politiofeno (PTH) y la Polianilina (PANi).

En este año sabático, los esfuerzo se centraron en las siguientes actividades: 1) actualización constante de la literatura en el tema de interés, 2) adquisición de materiales y reactivos, 3) electrosíntesis de polímeros conductores en electrodos de carbón vítreo (CV), en acero inoxidable 304 (AI-304), en óxido de estaño dopado con flúor (FTO), Diamante Dopado con Boro (BDD) y óxido de indio y estaño (ITO) 4) caracterización morfológica de PPy en electrodos de carbón vítreo, PaNi en sustratos de BDD y PANi como modificador de membranas; 5) participación en un evento académico (memoria en extenso) y 6) Redacción/envió de artículos a revistas arbitradas e indexadas.

En este estudio, entre otras cosas; se encontró, que las condiciones de electrosíntesis de los polímeros conductores en los diferentes sustratos son clave para controlar las diversas propiedades fisicoquímicas del material, tal como: el espesor, la conductividad, la morfología, la estabilidad, entre otras. Lo cuales son parámetros de interés y están ligados fuertemente con la aplicación de interés.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Se lograron encontrar hallazgos relacionados con la electropolimerización de películas delgadas de polipirrol (PPy), esto modificando o variando el tipo de aniones dopantes, donde el tipo de sustrato tiene un papel relevante, dado que este se relaciona con la disposición y organización estructural de las cadenas poliméricas sintetizadas. Para esta parte, se trabajó con un electrodo de carbón vítreo, modificando los dopantes utilizados durante el proceso de electropolimerización, para lo cual se utilizaron como anión dopante: I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} y F^- . Entre los hallazgos más significativos se nota que el grosor de las capas crece según el tamaño del anión utilizado para la dopación; además, las propiedades morfológicas de las capas electrodepositadas cambian de acuerdo al anión empleado. Los aniones de mayor tamaño suelen ofrecer estructuras más homogéneas y con mejor conductividad. En contraste, los aniones más diminutos tienden a resultar en capas delgadas, con menor conductividad y mayor estabilidad.

Se complemento el estudio derivado de una tesis de nivel maestría que se tenía en proceso en donde se sintetizaron películas delgadas de especies monoméricas de politiofeno (PTh), poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y su combinación (PTh/PEDOT) mediante electropolimerización; y se depositaron sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Los grupos funcionales de las especies monoméricas (PTh, PEDOT) y poliméricas (PTh/PEDOT) se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que las propiedades morfológicas se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (MO) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis mostró que las películas de monómeros exhibieron menos deposición de material, lado contrario, los copolímeros PTh/PEDOT mostraron una mejor deposición sobre el sustrato. Además, la caracterización electroquímica mostró que los materiales resultantes de la copolimerización presentan una mejora de las propiedades electroquímicas relacionadas con las propiedades de los monómeros. Derivado de este estudio complementario se logró la publicación de un artículo en revista indexada tipo JCR.

Se trabajo en el proyecto referente al proceso de copolimerización electroquímica utilizando monómeros del pirrol (Py) y bitiofeno (BTPH), en donde se incorporó un compuesto quiral conocido como 1,3,4,6-tetra-Oacetil-2-amino-2-desoxi-2-(pirro-1-il)-(-D-glucopiranos) (Py-GSATA). Para este estudio se aplicó la inversión de potencial anódico a diferentes potenciales, monitoreando el grado de sobreoxidación del material sintetizado. En donde los resultados obtenidos indicaron un cambio en las propiedades de los materiales formados, indicando que el Py-GSATA se incorpora dentro de la matriz polimérica en su estado neutro. Estos materiales formados por técnicas electroquímicas se caracterizaron mediante espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis) y AFM. Derivado de este estudio se logró el envío de un artículo en una revista indexada.

Otro estudio se relacionó con el uso de membranas reductoras basadas en polipirrol y su aplicación en la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente (Cr^{6+} a Cr^{3+}). En esta investigación, se llevó a cabo la alteración electroquímica de los sustratos de aluminio (Al), esto mediante la síntesis electroquímica utilizando PPy. Se determinó que el principal problema a solucionar parece estar asociado a la capa de óxido generada en la superficie del Al, la cual influye en el proceso de electrodeposición del PPy, ya que ocurre una competencia entre dicho proceso de oxidación y la oxidación del monómero de pirrol para formar el polímero respectivo. Afectando como consecuencia en el proceso de reducción del Cr^{6+} . Para esta etapa del estudio se logró el envío de un artículo a revista arbitrada.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Por otro lado, se trabajó en proyectos asociados a los estudiantes de nivel posgrado involucrados en el proyecto. Para lo cual se logró la vinculación con el Departamento de Minas de la Universidad de Guanajuato para apoyo en la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido de sustratos de FTO y BDD modificados por polianilina (asociado al proyecto de estudiante de nivel doctorado), para lo cual se logró el envío de un artículo a revista indexada tipo JCR. Y con el Instituto Mexicano del Petróleo para estudios de SEM-EDX de membranas modificadas con polianilina (lo cual permitió concluir con el trabajo experimental del alumno de nivel maestría). Con lo cual, se logró el cumplimiento de las diferentes metas, objetivos y entregables planteados en este proyecto sabático de investigación.

b) Objetivos.

Objetivo general propuesto.

Estudiar la morfología de películas de polímero conductor electrosintetizadas en sustratos diversos y su aplicación en procesos ambientales y modificación de membranas para la recuperación de litio.

Objetivos específicos

- Proponer nuevas condiciones de electrosíntesis de películas de polipirrol en sustratos de carbón vítreo (100%).
- Determinar el efecto del electrolito soporte utilizado en las cualidades morfológicas y de estabilidad de las membranas de polímero conductor a sintetizar (100%).
- Estudiar el seguimiento del proceso de reducción de cromatos al aplicar de forma consecutiva una membrana reductora (100%).
- Caracterizar la morfología de la película después de ser aplicada en ciclos consecutivos en la reducción de cromatos (100%).
- Estudiar el fenómeno de nucleación de películas de polianilina en sustratos de diamante dopado con boro (BDD)(100%).
- Caracterizar membranas modificadas con polianilina y su aplicación en la separación de litio, utilizando AFM y SEM (100%).

c) Metas.

1. Contribuir a la generación de conocimiento básico respecto a la degradación de materiales poliméricos electrogenerados al ser aplicadas a un proceso de reducción de cromo hexavalente. Con las bases de este estudio se participó en el congreso Academia Journals Hidalgo 2024, con el tema titulado: "*Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores*", de lo cual se generó una memoria en extenso, que corresponde a un entregable comprometido en el proyecto. Se está trabajando (ya se tienen los diferentes resultados), para generar un artículo que se pretende enviar a una revista de alto impacto (JCR). <https://academiajournals.dropmark.com/1732361/35432485>
2. Envió de un artículo a revista arbitrada con título: "Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} " enviado a la revista

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Moroccan Journal of Chemistry, cumpliendo con entregables comprometidos en el proyecto. <https://revues.imist.ma/index.php/morjchem/index>

3. Contribuir en la generación de conocimiento básico en los procesos que involucren fenómenos de difusión y electromigración; a través de medios porosos, en caso particular una membrana modificada con polianilina. Proyecto que desarrollo un estudiante de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería del ITCM (Genaro Emmanuel Camacho Castillo, No. control: G16070525). Dicho trabajo involucro estudios aplicados a la recuperación selectiva de sales de litio a partir de baterías de desecho y cuya tesis tiene por título: "Recuperación de sales de litio por electrodialisis utilizando membranas modificadas". Estudiante titulado el día 23 de mayo de 2025, cumpliendo con entregable comprometido en el proyecto (<https://rinacional.tecnm.mx/handle/TecNM/10297>).
4. Contribuir al entendimiento de los fenómenos de nucleación de películas de polímero conductor compuesta sobre sustratos de BDD. Lo que impactará en incrementar la calidad del estudio que está desarrollando un estudiante de nivel doctorado. Tesis titulada: "Modificación de sustratos de BDD con TiO_2 /PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso", el proyecto está siendo desarrollado por un estudiante que actualmente está cursando su octavo semestre en el programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería (Robert Josep Villanueva Silva, No. control: D12071657). Para este trabajo se cuenta con evidencia de envío de un artículo a revista tipo JCR, con título: "Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO_2 /PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces" enviado a la revista Surfaces and Interfaces de Elsevier (<https://www.sciencedirect.com/journal/surfaces-and-interfaces>).
5. Difusión y divulgación de resultados en el tema de interés. Para lo cual se logro concluir con un artículo pendiente, aceptado y publicado en la revista Condensed Matter de MDPI, indexado en JCR. Con titulo del artículo: "Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems". Publicado en línea el 27 de abril de 2025. <https://www.mdpi.com/2410-3896/10/2/26>
6. Reforzar las líneas de Investigación del cuerpo académico (Nuevos materiales). Y en caso particular en una de las líneas de investigación del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería (Ingeniería y Procesamiento de Tecnologías Multifuncionales), aportando al programa perteneciente al SNP, que tiene la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. En este sentido se envió un artículo a revista indexada de alto impacto, con titulo: "Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH", enviado a la revista International Journal of Electrochemical Science de Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-electrochemical-science>
7. Impactar directamente en los indicadores de permanencia en el SNII, atribuido a los diferentes entregables comprometidos.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

En todos los casos se anexan los comprobantes de las metas cumplidas (ver la sección de documentos anexos).

d) Desarrollo y resultados del proyecto.

INTRODUCCIÓN.

El interés por los polímeros conductores continúa en aumento, esto se debe a sus múltiples aplicaciones. Donde estas se derivan de las propiedades electroquímicas que presentan dichos materiales como son: su capacidad de almacenamiento de carga, electrocromismo, permeabilidad, transporte de iones y moléculas. Así como, la capacidad de ceder electrones (membrana reductora). Estas características se enfocan en la habilidad redox del polímero, donde se producen transformaciones reversibles entre una condición no conductora (polímero en su estado neutro, PPy⁰) y una condición metálica (polímero en su forma oxidada, PPy⁺).

Las propiedades de estos polímeros que conducen electricidad son principalmente atribuibles a su composición molecular. Tienen una serie de enlaces dobles dentro de la estructura del monómero, lo que significa que se conectan mediante el sistema pi, que implica una estructura electrónica deslocalizada, dándoles así altos niveles de conductividad. Otra característica de estos materiales, es su facilidad para la transferencia de carga; además, presentan la ventaja de ser compuestos maleables y de bajo peso. También presentan una propiedad redox para ciclar entre un estado conductor y un estado aislante de acuerdo con el potencial aplicado. Estos materiales poliméricos se crean a partir de monómeros apropiados y se pueden generar mediante la síntesis química o mediante la síntesis electroquímica. En este sentido y para este estudio, se optó por los enfoques electroquímicos, ya que proporciona ciertas ventajas, y dependiendo del procedimiento electroquímico utilizado es posible producir un resultado más puro, ya que es factible tener un mejor control sobre las variables que influyen en la polimerización (pH, tipo de anión dopante, potencial aplicado, técnica electroquímica a utilizar, tiempo, entre otros). Además, su síntesis es bastante sencilla, es reproducible, y permite la obtención de películas poliméricas uniformes y con un grosor específico. Las características mostradas por este tipo de polímeros que conducen la electricidad se enfocan en su potencial redox, con transformaciones reversibles de un estado aislante (polímero neutro, PPy⁰) a un estado metálico (polímero oxidado, PPy⁺) (Otero y colaboradores, 1999).

Los polímeros naturales disponibles poseen una gran relevancia comercial; sin embargo, la mayoría de los polímeros utilizados son sintéticos. Dentro de esta categoría se encuentran los denominados polímeros que conducen electricidad. La atención hacia estos materiales ha crecido notablemente en años recientes, gracias a sus diversas aplicaciones, como en dispositivos microelectrónicos similares a diodos y transistores (Sadasiyuni y col., 2020; Wu y col., 2022), aparatos electrocromáticos (Nguyen y col., 2023; Brooke y col., 2022) y usos biomédicos (Mariano y col., 2021), baterías recargables (Jia y col., 2023; Reddy y col., 2023), recubrimientos para la prevención de corrosión (Lei y col., 2023), sensores tanto químicos como bioquímicos (Verma y col., 2023; Terán-Alcocer y col., 2021), pilas no recargables (Sumdami y col., 2022), electrodos modificados (Tajik y col., 2020; Radzuan y col., 2017), equipos para proteger contra variaciones y radiaciones electromagnéticas (Lan y col., 2021; Håkansson y col., 2007; Yan y col., 2021), empaques con propiedades antiestáticas (Pradhan y col., 2022; Yudaev y col., 2022), entre otros usos

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

(Yan y col., 2024; Remya y col., 2023). Algunas de estas aplicaciones ya están siendo comercializadas (Thejas y col., 2023; Jing y col., 2023; Chang y col., 2023).

El PPy es uno de los polímeros conductores más estudiados; este interés se debe a la estabilidad en sus propiedades conductoras, comparado con otros materiales similares (ej. poliacetileno). El potencial de impacto tecnológico para materiales poliméricos con propiedades conductoras iónicas o electrónicas, está ligado directamente a la síntesis y caracterización de estos nuevos materiales. La conductividad eléctrica de la película de PPy es sensible al contra-ión utilizado en su síntesis (Torres y col., 2023; Haque, 2022).

1 Cuando el polímero se adhiere a la superficie de un electrodo, este puede servir como capa permeable, la cual deja pasar ciertos iones y moléculas, dependiendo del grado de entrecruzamiento de las películas. Esta selectividad es una de las características más importantes de los polímeros conductores. Debido a esta característica, la morfología del polímero es sumamente importante ya que determina el transporte de iones y moléculas a través de éste, estableciendo un control tanto de tamaño como de forma, cuya principal aplicación se encuentra en las membranas de intercambio iónico y en la preparación de sensores químicos. La propiedad del transporte iónico tiene aplicación en la construcción de músculos artificiales, en microrrobótica, en la construcción de nervios artificiales.

Los métodos de electropolimerización utilizados en este estudio son:

1) *Galvanostáticos o Potenciostáticos.*

1 Para estas técnicas electroquímicas, el enfoque principal está asociado a como ocurre el proceso de oxidación del monómero y la migración del ion que equilibra la carga ocurren de manera simultánea (en este caso el anión dopante utilizado como electrolito soporte). Las respuestas se registran en forma de gráficos de corriente o voltaje en función del tiempo, que es obtenido en el Potenciostato/Galvanostato utilizado para la experimentación y que contiene un software de adquisición de datos especializado. El aparato básico para medir la relación entre el potencial y la corriente en un sistema de electrodos es simple, se compone principalmente de una fuente de alimentación ajustable que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable que se controla (ya sea corriente o potencial), y un dispositivo de medición para captar el valor de la otra variable eléctrica. Estos aparatos son conocidos como potenciostatos y están formados por un circuito electrónico con un amplificador operacional. A menudo se requiere aplicar al sistema analizado una corriente de cierta intensidad, es decir, operar en condiciones galvanostáticas. En tales situaciones, el potenciostato puede funcionar como un galvanostato mediante una simple alteración del circuito. Al establecer un potencial o corriente constante en el electrodo, se observa, en consecuencia, cómo varía a lo largo del tiempo la corriente o el potencial resultante (Costa, 1980). En este sentido la forma de imponer dicho potencial esta asociado a la oxidación del monómero a utilizar en el experimento.

2) *Técnica de voltamperometría cíclica.*

Se basa en la aplicación de un potencial que oscila de manera que finalmente regresa a su nivel inicial, en donde se puede seleccionar dicho intervalo de potencial que se requiera para el sistema en estudio. Para este estudio, es de relevancia seleccionar o delimitar los potenciales de inversión anódico y catódico, ya que por ejemplo la sobreoxidación del monómero orientará a sintetizar un material polimérico con deficiencias estructurales, que estarán asociadas con su

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

posible aplicación de interés. Este procedimiento es de gran relevancia debido a sus múltiples aplicaciones y su capacidad para examinar productos intermedios generados durante las reacciones o procesos redox que ocurren en el sistema en estudio. Con este método es factible la activación simultánea de moléculas a través de la transferencia de electrones y la evaluación de reacciones químicas posteriores. Las gráficas resultantes (denominadas voltamogramas o voltamperogramas) proporcionan datos sobre la cinética y la transferencia de electrones, que ocurren principalmente en la doble capa electroquímica o capa de Stern. Esta técnica no solo facilita la creación del polímero en este estudio, sino que también puede promover una reorganización de las cadenas poliméricas, lo que a su vez puede favorecer el movimiento de iones dentro de la película (especies dopantes presentes en el sistema); y en determinado caso pueden por ejemplo mejorar la adherencia y estabilidad del material polimérico en el electrodo (Singh y col., 2024). La voltamperometría incluye un conjunto de enfoques electroanalíticos donde se extrae información del analito, analizando las gráficas de corriente en relación con el voltaje, es decir, las curvas de corriente frente al potencial aplicado. En el ciclo directo, la forma oxidada se reduce, mientras que, en el ciclo inverso, la forma reducida cerca del electrodo (interfase electrodo/electrolito) se vuelve a oxidar. Las reacciones químicas que se encuentran acopladas pueden influir considerablemente en la forma del voltamperograma y como consecuencia en las propiedades fisicoquímicas del material polimérico formado (Gosser, 1993).

En este proyecto se definieron condiciones particulares de electrosíntesis de películas de polipirrol en sustratos conductores de carbón vítreo, considerando principalmente la técnica de electropolimerización, el anión dopante, el tiempo y el potencial de inversión en la región de oxidación. Encontrando diversas aplicaciones, lo cual derivó en la difusión y divulgación de resultados.

La electrosíntesis de polímeros conductores es un proceso que se puede regular fácilmente, ya que la cantidad de polímero que se deposita está directamente relacionada con la cantidad de corriente eléctrica aplicada, asociada a la carga utilizada durante el proceso de electropolimerización, esto de acuerdo con la Ley de Faraday. (Haque, 2022) El monómero que se utiliza puede ser un compuesto aromático heterocíclico (como el tiofeno, bitiofeno o pirrol), o un compuesto aromático con un átomo polarizable (como la anilina) o grupos orgánicos donde la cadena principal tenga enlaces π conjugados (como el acetileno). Para mejorar las características eléctricas de algunos polímeros, a veces se incorpora un heteroátomo o una sal metálica, lo que resulta en una estructura que incluye un elemento iónico, en este caso relacionado con el electrolito soporte utilizado durante la electropolimerización (anión dopante). Estos materiales se conocen como polímeros electrolíticos o iónicos. La elección del potencial y del método de electropolimerización es crucial, ya que, por ejemplo, el potencial anódico tiene que ser lo suficientemente alto como para oxidar el monómero (para iniciar el proceso de polimerización) sin dañar la película creada (sobreoxidación) y no debe ser demasiado bajo, ya que esto impediría la formación de un polímero que cumpla con las condiciones requeridas para su posible aplicación (Kaneko y col., 2005; Pal y col., 2020).

De forma paralela se apoyó el estudio que consiste en el desarrollo de nuevos materiales (electrodos) utilizando BDD modificados con polianilina, dicho estudio es desarrollado por un estudiante de nivel doctorado y cuyo título de proyecto es: "Modificación de sustratos de BDD con TiO_2 /PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso", dicho estudiante actualmente está cursando su séptimo semestre en el programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Así como, apoyo en el estudio desarrollado por un estudiante de nivel maestría, el cual se tituló y desarrollo el proyecto titulado: "Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas".

Como parte de las actividades marcadas en la propuesta de sabático, se elaboró un análisis bibliográfico sobre la temática de estudio, que diera las herramientas para comparar los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio obtenido de los materiales electropolimerizados, principalmente de polipirrol y polianilina. Se presenta a continuación en análisis de diversas referencias consultadas y los resultados más relevantes asociados a nuestra investigación:

O. Vázquez-Noriega y col. 2015; encontraron que los factores importantes para la estabilidad de una película de polímero conductor formada sobre acero, depende de la técnica de electrosíntesis. Por lo cual, dependiendo las condiciones de electrosíntesis, están serán capaz de dar una mayor estabilidad y anclaje a la película.

L. Maldonado-Larios y col. 2020; aplicaron la electroquímica como una tecnología "limpia" para la síntesis en un solo paso de películas nanocompuestas de dióxido de titanio/polianilina (TiO_2/PANI). Dicha electropolimerización de polianilina la realizaron en electrodos de óxido de estaño dopados con flúor (FTO), utilizando la técnica de voltamperometría cíclica o cronoamperometría dentro de una suspensión de TiO_2 . Los nanocompuestos fabricados se aplicaron en la descomposición electrocatalítica del grupo cromóforo rojo congo en medio acuoso. Identificaron el principal beneficio de integrar TiO_2 (en bajas cantidades) a la película PANI lo que se tradujo en un aumento en el área de la superficie catalítica. Lo cual se traduce para el estudio de BDD modificado con PANI, el uso de TiO_2 podría proporcionar un efecto sinérgico.

S. Sahu y col. 2023; estudiaron la eliminación de Cr(VI) utilizando un material nanocompuesto ($\text{CePO}_4\text{-PANI}$). La síntesis la realizaron por métodos químicos, encontrando que el nanocompuesto obtenido que su morfología única similar a la de una flor, junto con su alta capacidad de adsorción, tolerancia al coanión y regeneración eficiente, lo convierten en una alternativa prometedora a las tecnologías existentes para el tratamiento del agua. Sin embargo, no se discute con respecto a otros métodos aplicados al respecto.

K. Setshedi y col. 2024; estudiaron la fabricación de compuestos de polipirrol (PPy) y carbón activado granular (GAC) (PPy-GAC) para la eliminación efectiva del cromo hexavalente tóxico (Cr(VI)) de soluciones acuosas. Emplearon dos métodos de síntesis: (1) deposición electrostática de PPy en papel GAC precargado y (2) polimerización química in situ de monómero de pirrol con partículas GAC. Encontraron que el compuesto PPy-GAC eliminó con éxito Cr(VI) de una muestra real de aguas residuales.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Materiales

1) Síntesis de polipirrol en sustratos de carbón vítreo.

Las condiciones para la electrosíntesis de polímeros que conducen electricidad sobre diferentes bases son esenciales para modificar varias características como el grosor, la capacidad de conducción, la forma, y la estabilidad, entre otras. Se busca gestionar

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

ciertos parámetros de manera específica para su aplicación adecuada. En esta sección de la investigación, se exponen los hallazgos sobre la electropolimerización de capas de polipirrol, donde diversos aniones dopantes y el tipo de sustrato resultan ser fundamentales. Durante esta fase, se emplearon electrodos de carbón vítreo y se utilizaron aniones como el: yoduro (I^-), nitrato (NO_3^-), bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), perclorato (ClO_4^-), SO_4^{2-} y el fluoruro (F^-). Así mismo, se puede modificar el catión utilizado tal como el uso de potasio (K^+) o hidrógeno (H^+), modificando el pH del sistema. Entre los hallazgos más significativos, se evidencia que el grosor de las capas se incrementa proporcionalmente con el tamaño del anión; además, se observan variaciones en las características morfológicas de las capas de material polimérico depositadas. Los aniones de mayor tamaño tienden a generar estructuras más uniformes y con mejor conductividad. Por otro lado, los aniones más pequeños suelen dar como resultado capas más delgadas que son menos conductoras pero más estables (tal es el caso de los materiales electrosintetizadas en solución de fluoruros, en donde parece formarse una capa pasiva. El estudio de las diversas variables a sido fuertemente investigado en el grupo de trabajo. (Páramo y Col., 2012, Vázquez y col. 2015).

En la Figura 1, se presentan los voltamperogramas cíclicos que fueron generados durante el proceso de electropolimerización de películas de PPy, en donde se varió el electrolito soporte utilizado (anión dopante). Para realizar esta electrosíntesis, se aplicaron condiciones de velocidad de escaneo de potencial de 100 mV/s (variable definida en estudios previos realizados por el grupo de trabajo). Así mismo, se aplicaron 40 ciclos de polimerización y se estableció después de un estudio sistemático aplicar un intervalo de potencial de 0.3 a 0.9 V en relación al **electrodo de referencia de Ag/AgCl**. En este caso específico, se muestra los ciclos de electropolimerización relativos a los halógenos empleados. La figura 1a, muestra la electrosíntesis en solución de fluoruros (KF), indica que la inclusión del anión en la estructura de PPy es prácticamente inexistente, generando una capa pasiva lo cual se observa con el decaimiento del área bajo la curva con el incremento en el número de ciclo aplicado, para este estudio el pico de corriente alcanzado se encuentra por debajo de 0.02 mA/cm². Adicionalmente, las corrientes anódicas disminuyen al aumentar la cantidad de ciclos, lo que puede ser explicado por una pasivación del sustrato, como se menciona previamente.

Las ilustraciones 1b y 1c presentan los ciclos de polimerización en disoluciones de cloruros (KCl) y bromuros (KBr) respectivamente. El desarrollo de la película de PPy exhibe señales distintivas asociadas a las regiones de carga y descarga del material, dentro de un intervalo de potencial entre +0.15 a +0.45 V en relación con la referencia de Ag/AgCl utilizada. Se destaca un incremento continuo en la señal anódica a medida que aumenta la cantidad de ciclos en ambos sistemas, lo que podría relacionarse con un crecimiento controlado que no muestra alteraciones significativas en la morfología superficial en cada ciclo de formación del polímero (monocapas creadas).

La Figura 1-d, revela que la polimerización en disolución de yoduro (KI) genera picos tanto catódicos como anódicos en el rango de -0.10 V a +0.25 V, que se relacionan con la carga y descarga de la película de PPy, además del fenómeno asociado al par redox $I_2/2I^-$, que ocurre en dicho intervalo de potencial aplicado. La respuesta catódica sugiere que una considerable cantidad de especies de yodo está retenida en la matriz del polímero, y parece que la reacción de polimerización electroquímica en una solución de KI fue favorecida por el par $I_2/2I^-$. En este sentido y por la gran área bajo la curva obtenida, se podría sugerir un proceso de oxidación químico (por la presencia del yoduro) y otro proceso con aportación de electrones (método electroquímico).

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Cuando el potencial llega a los 0.6 V vs. Ag/AgCl, comienza la oxidación electroquímica del Py, resultando en corrientes significativas (alrededor de 50 mA/cm²) generadas por este sistema en comparación con otros dopantes empleados. Igualmente, se nota que, en la mayoría de los sistemas, las corrientes permanecen constantes a partir del ciclo 30 (Páramo y Col., 2012).

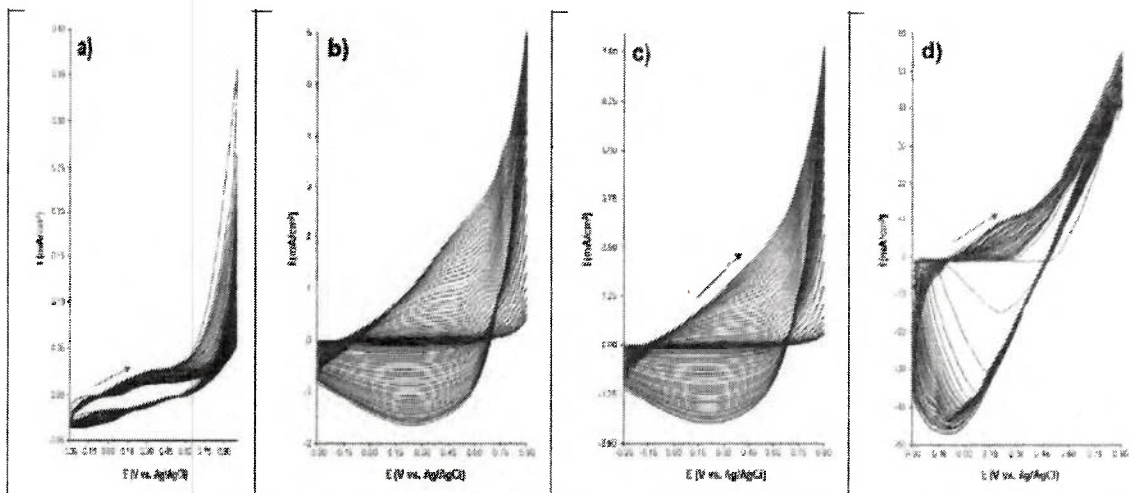


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la electropolimerización de PPy al utilizar diferentes aniones dopantes: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

En la figura 2, se presenta la gráfica de corriente frente al tiempo (aplicando un potencial constante por un tiempo determinado) obtenida para varios halógenos utilizados (distintos aniones dopantes). En esta ocasión, se incluye un análisis de cómo varía el potencial aplicado durante un periodo de 300 segundos (para otros estudios se aplicó un tiempo de 5 y 20 s, sobre todo para los materiales a caracterizar mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica, en donde un material de gran tamaño no podría ser caracterizado). Para evidenciar lo que ocurre con las capas luego de alcanzar el grosor máximo al continuar el ciclo, se emplea el método potenciostático en la electrosíntesis de películas de PPy, utilizando un rango de potencial de +0.55 a +0.95 V vs. Ag/AgCl. Estos gráficos son representativos de los procesos de formación de fases en las superficies de los electrodos. Si el crecimiento de la capa estuviera determinado por la difusión de pirrol a través del electrolito, se anticiparía que a los altos sobrepotenciales requeridos para observar el crecimiento de PPy en los electrodos, las corrientes se unirían en una línea común tras tiempos suficientemente largos (Li y col., 1997).

En dichos resultados, se observa un segmento ascendente vinculado a los métodos de nucleación que se asocian con la creación inicial de los núcleos del polímero (Scharifker y col., 1991; Wang y col., 1997), evidenciado sobretudo en las respuestas presentadas en la Figura 2c. Luego, la corriente disminuye nuevamente, lo cual sugiere un mecanismo que restringe la velocidad de crecimiento de PPy (Figura 2a). Este tipo de comportamiento implica la creación de cationes radicales mediante un proceso de oxidación y su interacción con el monómero Py, seguido por una oxidación rápida y la eliminación de dos protones que permiten la continuación del crecimiento de la cadena de polímero. La mayor parte de la producción del material polimérico ocurre entre potenciales de 0,75 y

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

0,95 V con respecto al electrodo de referencia utilizado de Ag/AgCl (salvo en el caso de KI, que se llevó a cabo a 0.55 a 0.95 V), donde no se aprecia una disminución de la corriente a lo largo del tiempo, posiblemente atribuida al anión dopante presente y a la participación del par redox $I_2/2I^-$, tal como ocurrió en la electrosíntesis del material en dicho medio mediante la técnica de voltamperometría cíclica (Figura 1d).

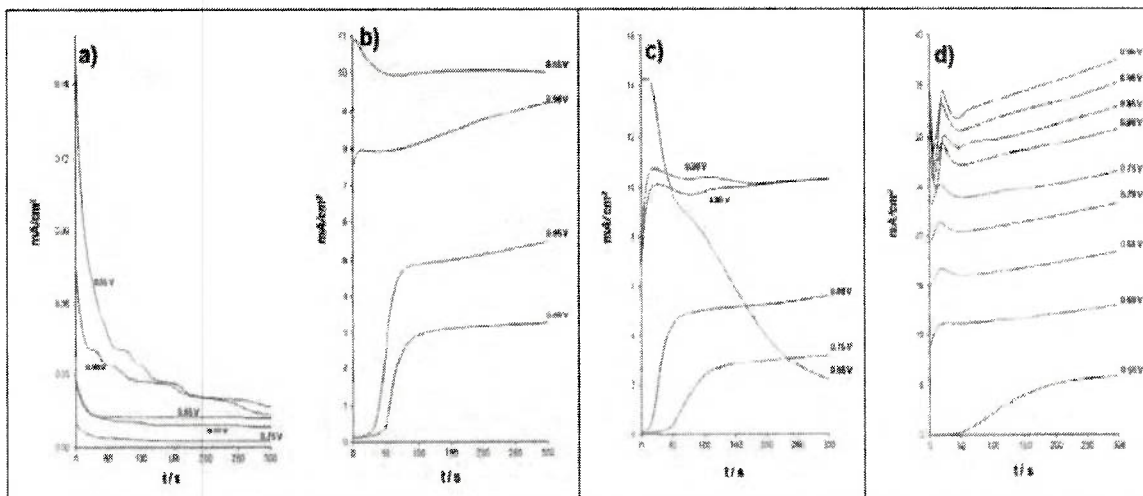


Figura 2. Electrosíntesis de películas de PPy por la técnica de Potencial Constante, utilizando diferentes aniones dopantes: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

Por lo cual, se puede concluir que tanto las condiciones de síntesis, así como la técnica utilizada afectan de manera significativa las características de la película de PPy. Uno de los factores que afecta de manera importante es el tipo de electrolito utilizado y en caso específico el anión dopante utilizado, ya que como se evidencio en algunos casos, favorece que la reacción de polimerización ocurra más rápido y en otros casos, se dificulta la polimerización. Por otro lado, algunos aniones facilitan la sobreoxidación del polímero. Dichas diferencias van ligadas a los diferentes tipos de conductividad de los electrolitos, el tamaño del ion, electronegatividad, entre otros factores. Las diferentes respuestas se pueden deber a que, al polimerizarse en diferentes electrolitos, el intercambio de iones a través de la interfase película-solución nos da cambios de conductividad eléctrica cambiando varios órdenes de magnitud con lo que el estado de oxidación del polipirrol se modifica con los consecuentes cambios conformacionales en las cadenas poliméricas y diversas propiedades físicas.

En la figura 3, se muestra la carga requerida por cada película sintetizada tanto en diferentes electrolitos como potencial durante los primeros 20 segundos de polimerización, se disminuye el tiempo de electrosíntesis con la finalidad de poder realizar el estudio mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM), ya que materiales con mayor espesor no podrían analizarse con este equipo. Al igual que lo observado anteriormente a potenciales bajos para todas las películas se observa un depósito más pequeño y conforme se incrementa el potencial el tamaño del depósito es mayor, tomando que 0.4 mC/cm^2 forman $1 \mu\text{m}$ de espesor podemos apreciar que la película sintetizada en KF es muy delgada comparada con todas las demás. La película sintetizada en electrolito de KI muestra un requerimiento de carga muy grande comparado con todas las demás películas, lo cual da una película de tamaño apreciable (esto se corroborará en el estudio realizado mediante AFM, Figura 4).

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

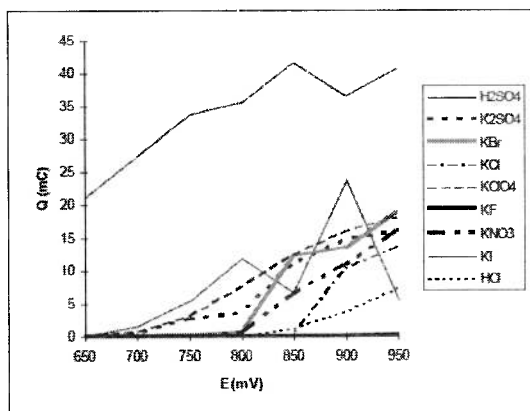


Figura 3. Carga vs. potencial para los diferentes electrolitos soportes utilizados.

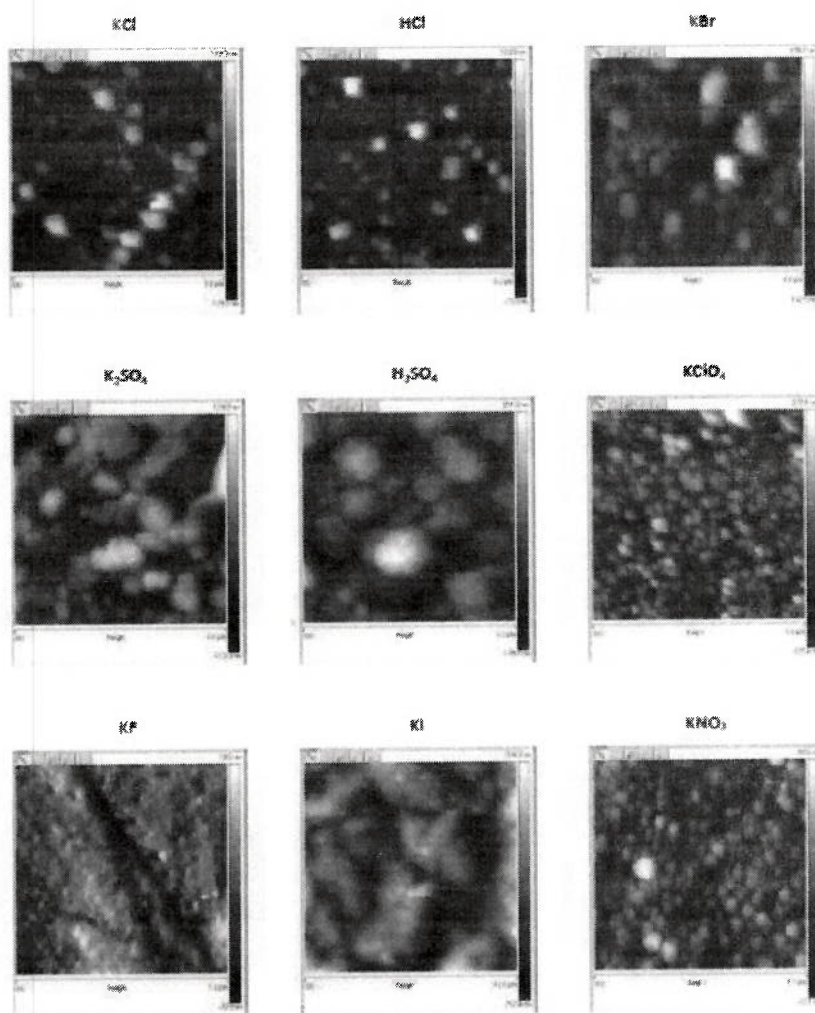


Figura 4. AFM de películas de PPy después de la electrosíntesis.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

En la figura 4, se muestran las microscopías obtenidas de los diferentes materiales electrodepositados sobre un electrodo de carbón vítreo. En donde, se evidencian los cambios en la morfología de la película cuando se utilizan diferentes dopantes, el tamaño del anión dopante causa un efecto importante en las escalas micrométricas durante el crecimiento de la película y los cambios de estado electrónicos. El tamaño del anión dopante proporciona una estructura más uniforme. Esto se evidencia en el caso de la película sintetizada en medio de percloratos y nitratos, en las cuales los tamaños de los asociados nodulares presentan una estructura homogéneos.

2) *Modificación electroquímica de Al con PPy y su aplicación en la reducción de Cr_6^{+} a Cr_3^{+} .*

Para la electrogeneración del material polimérico de Polipirrol (PPy), se emplearon reactivos de calidad analítica. Se usó pirrol como monómero (marca Sigma-Aldrich, con un grado de pureza del 98%). Se aplicaron diversas clases de ácidos de manera individual como electrolitos de apoyo, incluyendo: H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , así como también una sal en este caso: Na_2SO_4 y agua desionizada y desmineralizada. La síntesis se llevó a cabo en un sistema electroquímico simple, una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato / galvanostato modelo 302N de Autolab.

Se utilizaron diferentes tipos de aluminio como electrodos de trabajo, entre ellos: aluminio proveniente de latas de refresco (recicladas), barras de aluminio (aleación 6061 de 1/2 pulgada) y láminas de aluminio (aleación 1100-H14, de 2 mm de espesor); se utilizó Ag/AgCl como electrodo de referencia (3 mol/L KCl, MF-2052, BASi), y acero inoxidable perforado cortado en forma envolvente con un diámetro de 21 cm² como contraelectrodo o electrodo auxiliar. La selección del intervalo de potencial aplicado durante el proceso de electropolimerización es una variable muy relevante, ya que es necesario identificar un valor de potencial donde la corrosión del sustrato no sea tan rápida e inhiba el proceso de electrodeposición; y por otro lado, se debe tener cuidado con la sobreoxidación del PPy, ya que una sobreoxidación de dicho polímero impacta en sus propiedades fisicoquímicas, tales como la capacidad de carga/descarga en donde el anión dopante utilizado juega un papel muy importante, afectando la conductividad, la adherencia al electrodo, la organización estructural y su estabilidad principalmente, las cuales son de interés para la aplicación como una membrana reductora de especies cromato. (Marulanda y col., 2006; Machado y col., 2017)

En la Figura 5, se observan los voltamogramas cíclicos con la solución de pirrol para formar PPy. Las electrodeposiciones se realizaron aplicando diferentes velocidades de barrido de potencial (0.02, 0.05 y 0.1 V/s vs. Ag/AgCl). Los resultados muestran diversas señales tanto en la región anódica como en la catódica, que aparecen en diferentes valores potenciales. Se observa que, al aumentar la velocidad de barrido potencial, se produce un cambio a valores más positivos de este proceso de oxidación de monómeros.

En la Figura 6, se muestran los espectros obtenidos por técnica es espectroscopia UV-Vis correspondientes a diferentes niveles de cromo hexavalente utilizado (ppm). Se puede notar que hay ruido en las señales captadas en los valores más altos de concentración (absorbancia), el cual se reduce conforme se presenta una disminución en la cantidad de Cr^{6+} utilizado.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

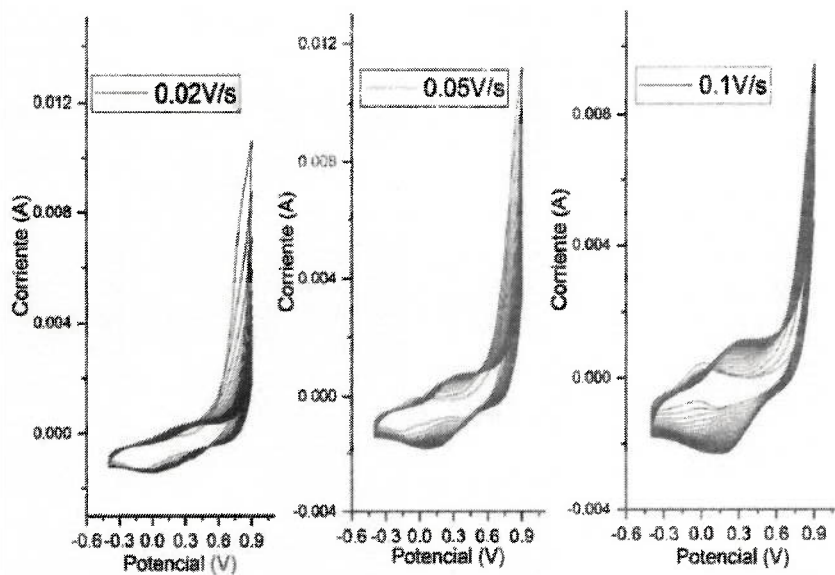


Figure 5. Voltamogramas cíclicos obtenidos durante la electrosíntesis de películas de PPy aplicando varias velocidades de barrido de potencial: 0.02, 0.05 y 0.10 V/s vs. Ag/AgCl (aplicando 30 ciclos de electropolimerización).

El ion dicromato tiene dos picos característicos observables a 256 y 350 nm (Figura 6), estas señales aparecen por las condiciones ácidas utilizadas son atribuidas a las transiciones de transferencia de carga entre el oxígeno y el cromo. Estos picos sufren una reducción en absorbancia y experimentan un cambio en la longitud de onda después de interactuar con las películas de PPy, lo que sugiere una disminución en la concentración y posiblemente una transformación de las especies de Cr^{6+} (de ion dicromato a ion cromato), el cambio en la concentración se verifica a partir de los datos obtenidos en la espectrofotometría. (García, 2014)

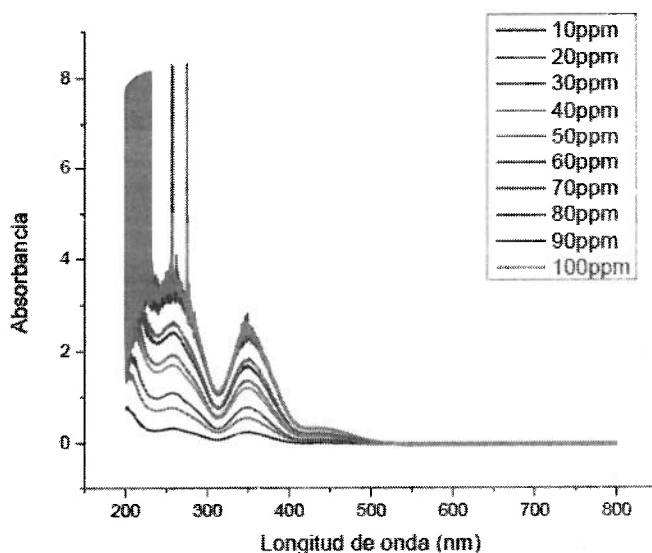


Figura 6. Espectros UV-Vis de Cr^{6+} obtenidos en medio ácido a diferentes concentraciones.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

3) *Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas.*

Para este estudio se orienta al trabajo de investigación de estudiante de nivel maestría en donde se utilizaron cuatro materiales: 1) Papel filtro (celulosa), 2) membranas de tetrafluoretileno (TFE), 3) papel filtro de borosilicato y 4) membrana de intercambio catiónico Nafion (como blanco). Dichas membranas se sometieron a la modificación utilizando polianilina. El objetivo de estas pruebas fue encontrar condiciones de modificación, encontrar un material de mayor disponibilidad para modificar con PANi y litio en forma de perclorato de litio. Así como evaluar el impacto de la modificación en membranas no especializadas a diferencia de la membrana de intercambio catiónico Nafion.

Existe una relación entre el tiempo, el potencial y las propiedades de la polianilina (PANi) obtenida, así como, en este caso, el grosor de capa obtenida de material. Parte de estas relaciones, fueron observadas en trabajos anteriores [80], en este trabajo se reforzaron algunos de los comportamientos vistos descritos a continuación:

La electrosíntesis a potenciales altos (1500mV) y largo tiempo (15 minutos o más), genera capas de polímero sobre-oxidado que parecen más robustas, con aglomeraciones puntuales, sin embargo, estas capas suelen caerse con facilidad y romperse con la manipulación del material modificado, también se observa desprendimientos de este al sumergirse nuevamente, por ejemplo, para su caracterización; lo que resulta poco práctico para la aplicación en membranas. Por otro lado, tiempos demasiado cortos no permiten una deposición adecuada, ya que a potenciales muy altos no es uniforme por lo que se pudieron descartar estas variaciones.

A potenciales muy bajos (600mV) la polimerización se da de manera más lenta y en menor cantidad. Lo que resulta útil para controlar la cantidad de polímero, sin embargo, por cuestiones de practicidad, no resulta óptimo por el tiempo requerido para modificar con una capa significativa de polímero, con relación a la disponibilidad del equipo y que una síntesis errónea sería mucho más costosa hablando del tiempo necesario para realizarse.

Para este estudio se utilizaron diversas técnicas de caracterización fisicoquímica, tal como la microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 7, se muestran las micrografías obtenidas a materiales de borosilicato modificadas con polianilina (Pani), antes y después del proceso de electrodiálisis para la recuperación de litio.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

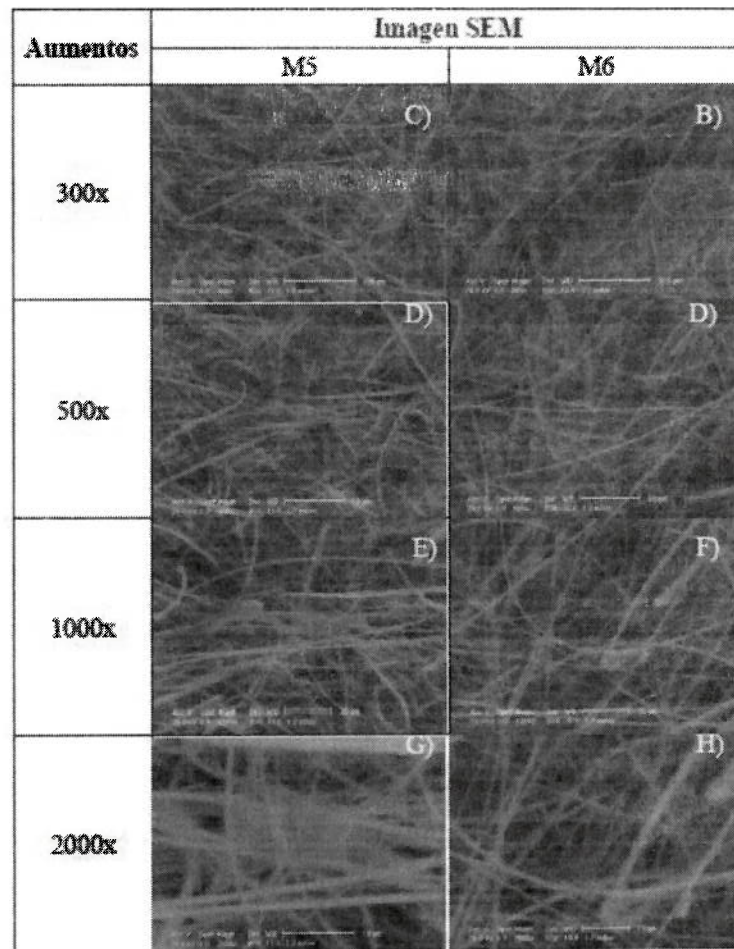


Figure 7. SEM de membrana de borosilicato-PAni sin utilizar y después del proceso de electrodiálisis.

4) **Modificación de sustratos de BDD con TiO_2/PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso.**

Para este estudio se orienta al trabajo de investigación de estudiante de nivel doctorado en donde parte de los resultados permitieron el envío de un artículo a revista de alto impacto. En donde el estudio presenta la electrodeposición de compuestos de PANI/TiO_2 sobre sustratos de diamante dopado con boro (BDD) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) mediante voltamperometría cíclica. Usando 20 ciclos de escaneo en solución de H_2SO_4 0.5M. La formación de PANI se confirmó mediante picos redox característicos en los voltamogramas obtenidos (Figura 8), mientras que la espectroscopia FTIR identificó grupos funcionales clave e interacciones de enlace entre TiO_2 y PANI (Figura 9). El análisis morfológico mediante microscopía óptica y electrónica de barrido reveló superficies uniformes pero agrietadas influenciadas por la carga de TiO_2 . Se compararon electrodos compuestos con relaciones molares de 2:1, 4:1 y 6:1 (TiO_2/PANI), mostrando mayor contenido de titanio con proporciones más altas, como lo confirma el estudio EDS. El efecto sinérgico entre TiO_2 y PANI sobre sustratos conductores sugiere un

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

potencial prometedor para aplicaciones electrocatalíticas. Este trabajo ofrece una ruta reproducible para diseñar electrodos modificados con propiedades interfaciales mejoradas y conforme parte del estudio en proceso por parte de estudiante de nivel doctorado.

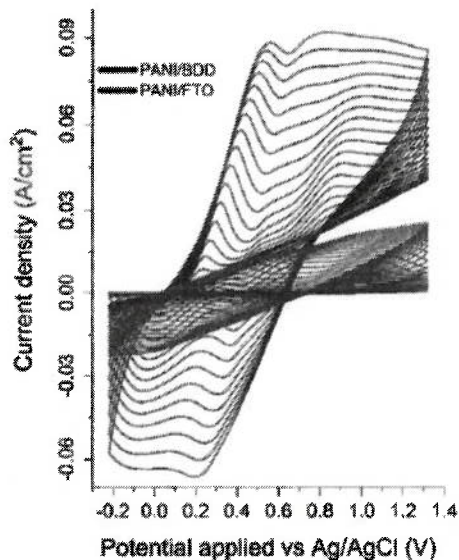


Figure 8. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la electropolimerización progresiva de la anilina durante 20 ciclos en sustratos de: (a) BDD y (b) FTO.

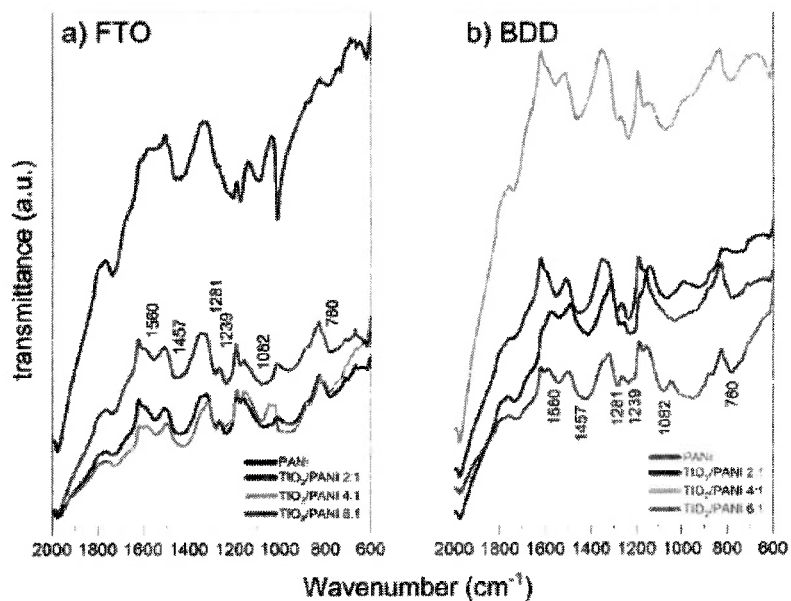


Figure 9. Espectros FTIR de materiales compuestos de: (a) PANI/FTO y TiO_2 /PANI/FTO, y (b) PANI/BDD y TiO_2 /PANI/BDD en diferentes relaciones molares.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

5) Modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy.

Este estudio corresponde a un trabajo obtenido parcialmente por un estudiante de nivel maestría, se procedió a realizar estudios complementarios. Lo que permitió el envío de un artículo y su aceptación en una revista tipo JCR. Para este estudio se prepararon películas delgadas de especies monoméricas de politiofeno (PTh), poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y la mezcla de ellos PTh/PEDOT utilizando métodos electroquímicos. Lo cual permitió la modificación de sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Los grupos funcionales de las especies monoméricas (PTh, PEDOT) y poliméricas (PTh/PEDOT) se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que las propiedades morfológicas se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (MO) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis mostró que las películas de monómeros exhibieron menos deposición de material; el copolímero o material compuesto de PTh/PEDOT mostró una mejor deposición sobre el sustrato. Por otro lado, la caracterización electroquímica mostró que los materiales resultantes de la copolimerización presentaron una mejora en las propiedades electroquímicas relacionadas con las propiedades de los monómeros. También se estudió el efecto de la sobreoxidación de los monómeros aplicados durante el proceso de electropolimerización.

Como parte de los resultados obtenidos en este estudio, en la Figura 10 se muestran las micrografías SEM de los diversos materiales obtenidos. En la Figura 10(A), se observa la electrodeposición de PTh, mostrando una capa delgada y uniforme que se extiende a lo largo del sustrato, resultado de una deposición controlada. En la Figura 10(B), se observa que el PEDOT sintetizado en la ventana de potencial de 0,2 V a 1,2 V frente a Ag / AgCl Ag / AgCl (LiClO₄/ACN) contiene aglomerados muy grandes en forma de varillas muy largas con partículas en forma de coliflor. La superficie parece irregular y completamente amorfa. Esta ventana potencial es donde se depositó polipirrol en cantidades más pequeñas; sin embargo, hay un cambio y aumento evidente en la cantidad de material depositado en comparación con su contraparte, tanto de PTh como de PEDOT. El material resultante es muy compacto, con tamaños de partícula que no superan los dos micrómetros. Esta es una indicación positiva con respecto al objetivo de este estudio, que tenía como objetivo encontrar un efecto sinérgico mediante la combinación de dos monómeros con propiedades particulares.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

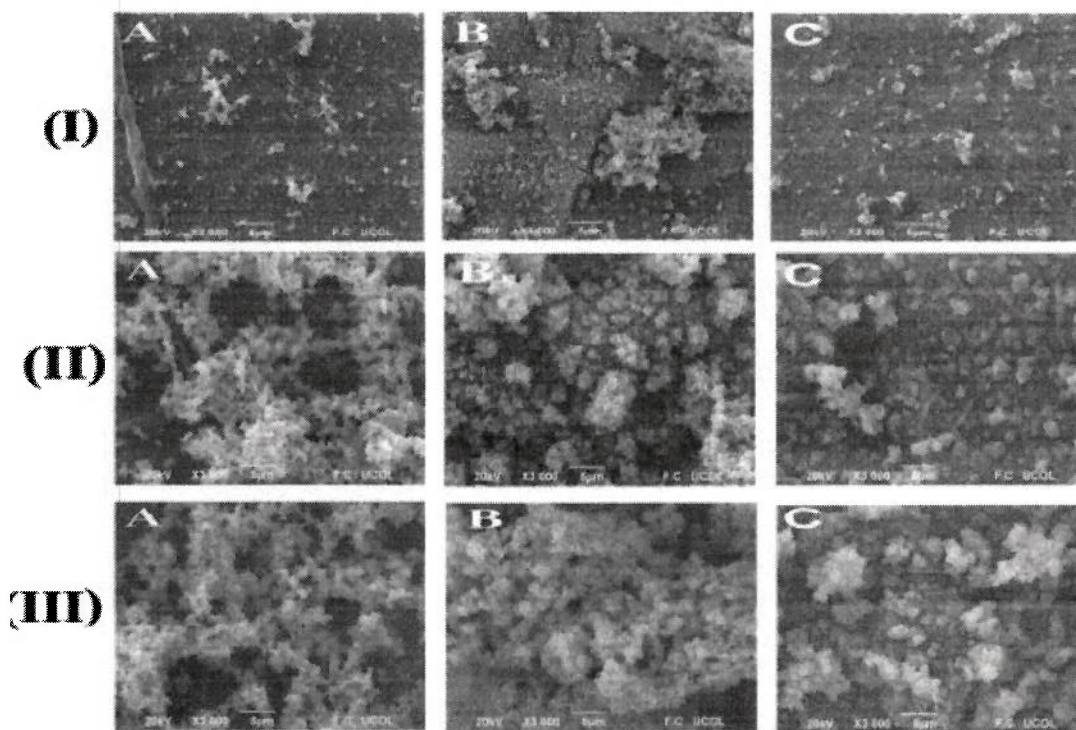


Figure 10. Micrografías SEM de materiales sintetizados, (A) PTh, (B) PEDOT y (C) PTh/PEDOT, en ventanas de potencial de (I) $-0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$, (II) $-0,2 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$ y (III) $-0,2 \text{ V}$ a $1,6 \text{ V}$ frente a Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$).

6) Efecto de la incorporación del derivado de Py-GSATA en la matriz polimérica de PPy y PBTPH.

Como parte de estudios complementarios en la línea de investigación de este proyecto, se trabajó con la copolimerización electroquímica utilizando monómeros del pirrol (Py) y bitiofeno (BTPH), incorporando el 1,3,4,6-tetra-Oacetil-2-amino-2-desoxi-2-(pirro-1-il)- β -D-glucopiranososa (Py-GSATA), con la finalidad de ofrecer quiralidad al material sintetizado. El Py-GSATA se analizó en acetonitrilo que contenía perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M , el cual mostró dos señales de oxidación irreversibles. En esta etapa del estudio se aplicó la inversión de potencial anódico a 0.85 y $1.05 \text{ vs. Fc}^+/\text{Fc}$, con los materiales compuestos con monómero y dímero de Py y BTPH respectivamente. Los resultados obtenidos indicaron un cambio en las propiedades de los materiales formados, indicando que el Py-GSATA se incorpora dentro de la matriz polimérica en su estado neutro. Estos materiales formados por técnicas electroquímicas se caracterizaron mediante espectrofotometría UV-Vis y microscopía de fuerza atómica (AFM). Y se logró el envío de un artículo a una revista indexada en el JCR

Entre los diversos resultados obtenidos en la figura 11 se muestra el estudio del nivel de dopado. En esta figura se observa que a medida que aumenta el potencial de inversión, el nivel de dopaje disminuye, esto se debe a la sobreoxidación del polímero conductor, que pierde el control sobre el crecimiento de la película conductora. Este comportamiento se observa en sistemas con y sin Py-GSATA. Los valores del nivel de dopaje se mantienen en ambas condiciones, lo que indica que

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

hay un efecto deficiente del monómero Py-GSATA en las propiedades de carga / descarga de la película. Esto podría significar que el monómero permanece en un estado neutro y, a altos potenciales, se forma el radical catiónico.

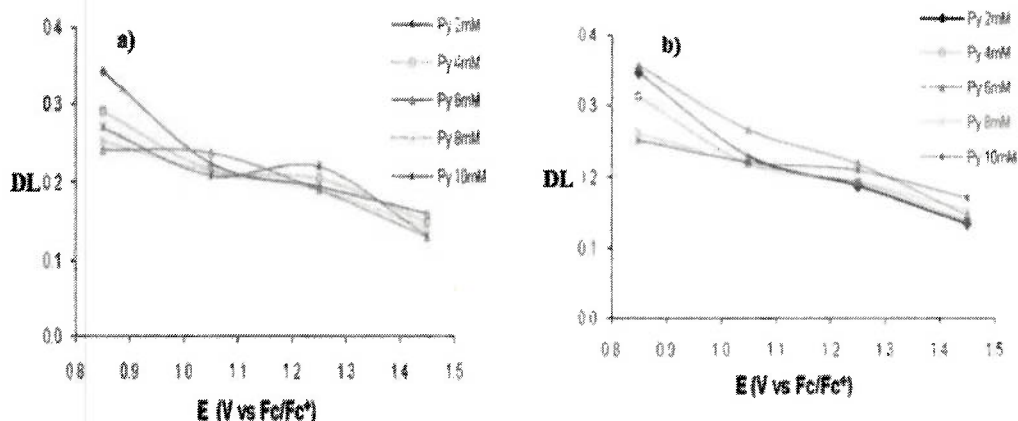


Figure 11. Nivel de dopaje (DL) vs. potencial de oxidación por inversión durante la electropolimerización: a) en ausencia y b) en presencia de Py-GSATA 10 mM.

e) Conclusiones/Observaciones

- Para la electrosíntesis de polipirrol cobre los diferentes sustratos utilizados, se concluye que las condiciones de síntesis, así como la técnica utilizada afectan de manera significativa las características de la película de PPy. Así mismo, el anión dopante utilizado causa un efecto importante en las características morfológicas y estructurales durante el crecimiento de la película y esto afecta las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Ofreciendo una adherencia, porosidad, tamaño, forma de agregación diferente según las condiciones de síntesis.
- Para la aplicación de películas de PPy sobre sustrato de aluminio y su aplicación en la reducción de cromatos se concluye que los depósitos a las diferentes velocidades de barrido muestran que la forma del material está determinada por la duración del proceso de síntesis. Se encontró que cuanto mayor era el tiempo de síntesis, mayor era el depósito de material. Al extenderse la duración de la polimerización, se reduce la cantidad de poros en el depósito, porque los espacios intersticiales se saturan con polímero, lo que provoca la aparición de depósitos esféricos. Esto se confirma en las microscopías realizadas a los diferentes materiales formados. Los espectros FTIR facilitaron la identificación de que los depósitos formados en las láminas de aluminio y acero inoxidable corresponden a PPy. Los datos obtenidos mediante el estudio espectrofotométrico revelan que, entre los diferentes sustratos, el aluminio de latas presenta una mayor eficacia en la reducción de Cr^{6+} , alcanzando un porcentaje de reducción del 10.2% tras 120 minutos. Por otro lado, el Al 1100-H14 muestra un menor porcentaje de reducción en comparación con el aluminio de las latas de refresco. Además, se observa que es fundamental ampliar las investigaciones para entender cómo el PPy protege al Al 1100-H14 de la corrosión y su impacto en la disminución de la eficacia en la reducción de cromatos.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

- Para el estudio de la recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas, se concluyó lo siguiente: En todas las pruebas de electrodiálisis (ED01-ED06), la concentración final de litio en la celda receptora resultó mayor que la concentración inicial (≈ 0.296 M) de la celda donadora. Esto confirma que, en términos generales, el proceso de electrodiálisis sí logró movilizar y concentrar el litio en la celda receptora. Los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la ecuación de Cottrell (DCottrell) muestran valores muy dispares y en algunos casos irreales o con signo negativo en la estimación de flujo. Esto indica que el supuesto de un régimen difusivo puro (característico de la ecuación de Cottrell) no describe adecuadamente la situación de electrodiálisis. Por el contrario, los parámetros obtenidos mediante la ecuación de Nernst-Einstein (y la consecuente aplicación en Nernst-Planck) mostraron valores más coherentes y un orden de magnitud razonable para un transporte controlado principalmente por la fuerza eléctrica aplicada. Las membranas Nafion —diseñadas para aplicaciones electroquímicas— exhiben mayor selectividad (número de transporte t_+ más alto) y, en consecuencia, una mayor tasa de transferencia iónica (J_i) de litio, en comparación con las de borosilicato. En el caso del borosilicato, si bien se observó un incremento de la concentración de litio, la selectividad y el número de transporte resultaron menores, lo que sugiere un paso más libre de otras especies catiónicas y, por tanto, menos “discriminación” a favor del litio. Se esperaba que la incorporación de polianilina (PANI) y/o el dopaje con litio (PANI-Li) en la membrana pudiera favorecer de manera selectiva el paso de litio. Sin embargo, los datos de t_+ y los picos adicionales observados en la VBL indicaron un efecto contraproducente en términos de selectividad. En Nafion, la modificación redujo el número de transporte de litio (t_+), evidenciando la posible permeación de otras especies. Esto coincide con la aparición de picos extra en las voltametrías, lo que sugiere transporte de iones no deseados. De modo similar, el borosilicato tampoco mostró una mejora en su selectividad tras modificarse con PANI o PANI-Li; antes bien, la caída en el número de transporte y el hallazgo de especies adicionales implican que la modificación dificulta la separación “preferencial” de litio.

Para la modificación de sustratos de FTO y BDD con mezcla PANI/TiO₂ se cuenta con una serie de conclusiones preliminares, las cuales se enumeran a continuación: Este estudio demuestra con éxito una ruta de electropolimerización sencilla, efectiva y reproducible para la electrosíntesis de películas compuestas de PANI y TiO₂ en electrodos de diamante dopado con boro (BDD) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La formación electroquímica de polianilina fue confirmada por los picos redox característicos en los voltamogramas cíclicos, que corresponden a las transiciones entre sus estados de oxidación característicos. La incorporación exitosa de TiO₂ en la matriz PANI se evidenció por cambios consistentes en los potenciales redox en todas las proporciones molares estudiadas (2:1, 4:1, 6:1). La espectroscopia FTIR proporcionó evidencia química definitiva de la formación del compuesto, revelando las firmas características de ambos materiales: el modo de estiramiento Ti-O-Ti de TiO₂ (~ 789 cm⁻¹) y los grupos funcionales de PANI, incluidos los estiramientos C-N, las curvas C-H y las vibraciones distintivas N-B-N y N = Q = N. El análisis morfológico reveló que el sustrato subyacente dicta el patrón de crecimiento inicial del PANI, que en una superficie porosa de BDD conduce a aglomerados irregulares y en una superficie de FTO que es más lisa, promueve una película más uniforme. Sin embargo, se observó un fenómeno común independientemente del sustrato: el aumento del contenido de TiO₂ condujo a la formación de una capa granular, un aumento del espesor de la película y, en última instancia, al agrietamiento de la superficie debido al estrés mecánico. Para este estudio se está en proceso aplicar las películas en procesos de

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

oxidación avanzado. Y se continúa trabajando con los fenómenos de nucleación y crecimiento.

- Para el estudio de la modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy, se concluye que la aplicación de diferentes ventanas de potencial para la polimerización de polímeros conductores sobre un sustrato da como resultado la obtención de materiales con características únicas que se modifican cambiando las condiciones de síntesis.

La verificación adecuada de los parámetros de síntesis al aplicar ventanas de potencial permite controlar la deposición de material que se podría utilizar en este caso, como un ánodo en baterías de iones de litio. Un cambio en la ventana de potencial fue capaz de alterar tanto la cantidad de material depositado como la morfología del material final. Las ventanas de potencial más pequeñas dieron como resultado una menor deposición de material, y esta deposición aumentó a medida que se expandió la ventana de potencial. Los materiales iniciales exhibieron una deposición mínima de material en comparación con los materiales intermedios y finales. Para compensar esto, se realizó con éxito la copolimerización de los materiales PTh y PEDOT, lo que resultó en un material que mejoró las deficiencias de los polímeros individuales.

El copolímero o material compuesto, mejoró en términos de la cantidad de material depositado en el sustrato. PTh abordó la inestabilidad que presenta PEDOT, mejorando la capacidad de almacenamiento de carga de los dos materiales juntos y su efecto capacitivo. La presencia de ambos materiales en la copolimerización permitió una mejora significativa de estos materiales, superando no solo la suma de sus capacidades individuales, sino también preparando el escenario para el verdadero efecto sinérgico de la copolimerización.

En cuanto al mejor material resultante para ser considerado como ánodo en una batería de iones de litio, el copolímero sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V frente a Ag/AgCl (LiClO₄/ACN) exhibió las mejores propiedades de almacenamiento de carga. Demostró características únicas, incluida una cantidad sustancial de material depositado, que cubre toda el área de sustrato utilizada. Además, mostró una estabilidad robusta durante quinientos ciclos de carga y descarga, con una conductividad eléctrica constante. Coincidió con la conductividad exhibida por los materiales PEDOT sintetizados en este trabajo, lo cual es de gran importancia, ya que PEDOT se considera uno de los mejores materiales conductores en el campo de los polímeros conductores. La copolimerización mejoró con éxito los dos polímeros empleados en este estudio, PTh y PEDOT. Por lo tanto, el copolímero puede considerarse para su uso como material de ánodo en una batería de iones de litio.

- Para el estudio de la modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy se obtuvieron las siguientes conclusiones principales hasta ahora: La aplicación de diferentes ventanas de potencial para la polimerización de polímeros conductores sobre un sustrato dio como resultado la obtención de materiales con características únicas que se modifican cambiando las condiciones de síntesis.

Los materiales iniciales exhibieron una deposición mínima de material en comparación con los materiales intermedios y finales. Para compensar esto, se realizó con éxito la copolimerización de los materiales PTh y PEDOT, lo que resultó en un material que mejoró las deficiencias de los polímeros individuales. El copolímero mejoró en términos de la cantidad de material depositado en el sustrato. PTh abordó la inestabilidad que presenta PEDOT, mejorando la capacidad de almacenamiento de carga de los dos materiales juntos y su efecto capacitivo.

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

La presencia de ambos materiales en la copolimerización permitió una mejora significativa de estos materiales, superando no solo la suma de sus capacidades individuales, sino también preparando el escenario para el verdadero efecto sinérgico de la copolimerización. La copolimerización mejoró con éxito los dos polímeros empleados en este estudio, PTh y PEDOT. Por lo tanto, el copolímero puede considerarse para su uso como material de ánodo en una batería de iones de litio.

- Para la parte del estudio asociado a conocer el Efecto de la incorporación del derivado de Py-GSATA en la matriz polimérica de PPy y PBTPH, se presentan una serie de conclusiones, siendo la mas relevante la asociada al mecanismo de incorporación de Py-GSATA en el material electrosintetizado. En este sentido la aplicación de potenciales de inversión durante la copolimerización no alcanza el potencial de oxidación de Py-GSATA, lo que indica que este monómero se incorpora a la matriz polimérica en su estado neutro. Con los resultados obtenidos, se propone un mecanismo para la formación de copolímeros a partir de especies de oligómeros oxidados con monómeros neutros de Py-GSATA.

2. Objetivo del Proyecto.

- Estudiar la morfología de películas de polímero conductor electrosintetizadas en sustratos diversos y su aplicación en procesos ambientales y modificación de membranas para la recuperación de litio.

3. Cumplimiento de Metas

Metas cuantificables	Cantidad programada	Cantidad lograda	Observaciones
Tesis concluida de Maestría	1	1	Estudiante titulado en mayo de 2025
Tesis en desarrollo de Doctorado	1	1	Estudiante cursando el 8vo. semestre del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería
Artículos científicos en revistas arbitradas enviados	1	1	En proceso de revisión
Artículos científicos en revistas indizadas enviados	1	2	En proceso de revisión
Artículos científicos en revistas indizadas publicados	0	1	Artículo publicado en abril de 2025
Memorias en extenso en congresos	1	1	Diciembre de 2024

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

Tesis concluida de Maestría	1
Fecha	Nombre de la Tesis
23/05/2025	Genaro Emmanuel Camacho Castillo Recuperación de sales de litio por electrodiálisis utilizando membranas modificadas.

Tesis en desarrollo de Doctorado	1
Fecha	Nombre de la Tesis
31/01/2022-	Robert Josep Villanueva Silva Modificación de sustratos de BDD con TiO ₂ /PANI y su aplicación como ánodo en la degradación de moléculas orgánicas persistentes en medio acuoso

Artículos científicos publicados o enviados en revistas indizadas	3
Fecha	Nombre del artículo y acuse de envío
27/04/2025	Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems, Condens. Matter 2025, 10, 26. MDPI. Se anexa evidencia de artículo publicado
01/09/2025	Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO ₂ /PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces, Surfaces and Interfaces, Elsevier. Se anexa evidencia de artículo enviado.
08/09/2025	Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH. International Journal of Electrochemical Science, Elsevier. Se anexa evidencia de artículo enviado.

Artículos científicos publicados o enviados en revistas arbitradas	1
Fecha	Nombre del artículo y acuse de envío
19/08/2025	Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr ⁶⁺ to Cr ³⁺ . Moroccan Journal of Chemistry. Se anexa copia del artículo y acuse respectivo del envío.

INFORME FINAL DE PERÍODO SABÁTICO

Memorias en extenso en congresos	1
Fecha	Nombre y memoria del Congreso
04-06 de diciembre de 2024	Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores. Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo 2024. Se anexa evidencia de memoria publicada en libro de artículos en extenso.

4. Metodología.

1) Electrosíntesis y caracterización de material PPy.

La síntesis de PPy se realizó en una celda convencional de tres electrodos, utilizando Aluminio (Al) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, y alambre de platino o una placa perforada de acero inoxidable 304 como electrodo auxiliar o contraelectrodo utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Se aplicaron tres velocidades de barrido de potencial diferentes de 0,02, 0,05 y 0,1 V/s, aplicando 1, 4, 8, 10 y 30 ciclos de polimerización, en una ventana de potencial definida, utilizando 0,1 M H₂SO₄ (Aldrich) como electrolito de soporte. El monómero utilizado fue pirrol (Py) a una concentración de 0,1 M (Aldrich). Previo a la electrodeposición, se realizó un pulido mecánico utilizando lijas finas de diferentes tamaños de grano (200, 600, 1200, 1500) hasta conseguir un acabado liso y homogéneo. Después de esto, el electrodo se desengrasaba y se decapaba. La electrodeposición en el sustrato de aluminio (Al) se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab 302n, controlado por el software Nova 2.0. (Shayeh, 2015; Wang, 2021; Pringle, 2004; Akundy, 2001; Kim, 2006)

Para identificar las condiciones más adecuadas para la electrodeposición sin que el sustrato sufra daños considerables por corrosión, se llevaron a cabo pruebas iniciales de impedancia, polarización lineal y voltamperometría cíclica, en el sustrato; empleando diversos electrolitos que actúan como aniones dopantes, tales como el ácido sulfúrico (H₂SO₄), el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO₃) y utilizando un medio neutro de sulfato de sodio (Na₂SO₄). En estos casos, la concentración utilizada fue de 0.1 M, incluyendo y excluyendo el monómero pirrol (Py), ajustando las variables de operación como el pH, el potencial, la velocidad de escaneo y el potencial de circuito abierto (OCP) en cada uno de los ensayos.

Las imágenes de microscopía óptica se realizaron utilizando un microscopio óptico Maxlapter (Shenzhen, China) para proporcionar imágenes detalladas de las muestras. Los grupos funcionales del material se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con fijación de reflectancia total atenuada (ATR), utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en el rango 500-4000 cm⁻¹. La espectroscopia UV-Vis se realizó utilizando un espectrómetro Cintra 303 de GBC Scientific Equipment.

2) Electrosíntesis y caracterización de material PANI/TiO₂.

La polimerización de la anilina se llevó a cabo en dos celdas electroquímicas constituidas por un arreglo convencional de tres electrodos, en cada celda se agregó anilina (0.1 M) en 20 ml de H₂SO₄ (0.5 M) en una celda electroquímica con un arreglo convencional de 3 electrodos agitando brevemente e iniciando la electrodeposición en dos sustratos. Empleándose una placa de dióxido de estaño dopado con flúor (FTO) [Aldrich, 1 x 1 cm de

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

18
8
área geométrica] y diamante dopado con boro (BDD) como electrodos de trabajo (WE), un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl 3 M KCl) [BASi Part no. MF-2056 Lot: 003052211] como electrodo de referencia (RE) y acero al carbón como contraelectrodo (CE). Los experimentos se llevaron a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ y 1014 mbar sin agitación. La polimerización de la anilina se llevó a cabo a $27 \pm 3^\circ\text{C}$ y 1014 mbar empleando un potenciostato/galvanostato marca METROHOM modelo Autolab 302 N controlado por el software Nova 2.0 y potencial de trabajo de -0.2 V a 1.3 V con velocidad de barrido de 50 mV/s. Finalmente los materiales obtenidos se enjuagaron con agua desionizada [Quimicrón] y se secaron a 60°C en una estufa eléctrica convencional durante 24 h.

Para la incorporación de TiO_2 al sistema, se realizó añadiendo anilina en proporción de 0.1 M en un volumen de 20 ml más la cantidad apropiada de TiO_2 para una proporción de 2:1, 4:1 y 6:1 M respecto a la anilina, Después de añadir los reactivos se mezclan por medio de ultrasonido durante 30 min y se proceden a colocar en una celda electroquímica con un arreglo convencional de 3 electrodos.

4
6
Para la caracterización de estos materiales se utilizaron para analizar las reacciones electroquímicas un potenciostato/galvanostato Autolab 302 N controlado por el software Nova 2.0 y un utilizo una ventana de potencial de -0.2 V a 1.3 V vs. Ag/AgCl, aplicando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Los grupos funcionales del material se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con fijación de reflectancia total atenuada (ATR), utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en el rango 450-4000 cm^{-1} . Las imágenes de microscopia óptica fueron capturadas en un microscopio óptico marca MAXLAPTER modelo WR851 con un zoom de 4x. Para el estudio de la estructura morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a 20 keV con un equipo JEOL JSM6010PLUS/LA con filamento de tungsteno y un detector EDS OXFORD X-MAX.

3) Modificación electroquímica de FTO con películas delgadas de PPy.

10
21
La síntesis se realizó en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos y una celda electroquímica utilizando un Autolab modelo 302N Potentiostato/Galvanostato. Se utilizó un sustrato recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Aldrich, pureza 99,99%) con un área de 1.35 cm^2 como electrodo de trabajo. También se empleó un electrodo de referencia Ag/AgCl (BASi, modelo RE-5B Vleugelboot, Países Bajos), que se incorporó a un compartimento que contenía $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, y acero inoxidable perforado (AI-304) como contraelectrodo (6 cm^2).

8
1
La electropolimerización se llevó a cabo mediante voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 30 ciclos, aplicando un potencial catódico de -0,2 V vs. Ag/AgCl y variando el potencial de conmutación anódico en el rango de 1.0 a 1.9 V vs. Ag/AgCl. En la celda electroquímica, se agregaron 10 ml de la solución de monómero / electrolito. En cuanto a la electropolimerización de los dos monómeros, se utilizó una relación de volumen de 1:1 en la célula (5 mL de bitiofeno y 5 mL de 3,4-etilendioxitiofeno).

Los monómeros se prepararon como soluciones en matraces de 100 mL a una concentración de 0,04 M. Para la síntesis de PTh, se pesaron 0.665 g de bitiofeno (Bth) y se diluyeron con una solución de LiClO_4 0,1 M en acetonitrilo. Para la síntesis de PEDOT, se midieron 0.4272 mL de 3,4-etilendioxitiofeno y se diluyeron con una solución de LiClO_4 0,1 M en acetonitrilo. La electropolimerización se produjo en una atmósfera de nitrógeno.

Para determinar el rango óptimo de potencial de oxidación de los monómeros y el copolímero, se realizaron pruebas preliminares en las mismas condiciones de funcionamiento: concentración, temperatura, velocidad de escaneo y número de ciclos. El potencial de reducción se estableció en -0,2 V frente a Ag / AgCl para todos los

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

experimentos. Los potenciales de oxidación para los monómeros PTh y PEDOT fueron 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 y 1.9 V frente a Ag/AgCl, y para el copolímero PTh/PEDOT, fueron 1.2, 1.4 y 1.6 V frente a Ag/AgCl.

Una vez sintetizados todos los materiales, solo se caracterizaron aquellos materiales que se electrodepositaron dentro de las mismas ventanas potenciales utilizadas para la copolimerización. Se generaron dos lotes diferentes de materiales para evaluar la estabilidad del material polimérico: el lote 1, donde los materiales no se sometieron a ninguna prueba inmediatamente después de la electrodeposición, y el lote 2, donde los materiales se sometieron a pruebas electroquímicas de carga / descarga.

Se realizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en los materiales PTh, PEDOT y PTh/PEDOT para observar la presencia de sus grupos funcionales. Los análisis se realizaron utilizando equipos modelo Perkin Elmer Spectrum 100.

Se utilizó la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica para estudiar las características morfológicas de las muestras. Se utilizó microscopía óptica (MO) para examinar en detalle el material electrodepositado en el sustrato de FTO, utilizando un microscopio óptico digital 1000X como primer análisis morfológico. Para un mejor estudio de la superficie de las muestras, se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con un instrumento Jeol modelo JSM-6390LV (Japón) en muestras modificadas por deposición de una monocapa de oro utilizando un evaporador Denton Vacuum DESK IV, mientras que la microscopía de fuerza atómica se realizó con un microscopio de sonda de barrido Veeco by Bruker Innova.

Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Para las pruebas de estabilidad, se aplicaron 500 ciclos en el mismo rango de potencial a una velocidad de escaneo de 1000 mV / s. La caracterización de la capacidad de carga utilizó un procedimiento de cronoamperometría en el módulo de carga/descarga, imponiendo una corriente constante durante un tiempo específico, simulando la carga del material con iones de litio, seguida de una inversión de polaridad para simular la descarga.

5. Difusión.

Los resultados obtenidos se enviaron para su publicación en una revista arbitrada, de igual modo se aceptó y está publicado un artículo en revista indexada tipo JCR. Se enviaron dos artículos a revista indexada, uno de estos artículos ligado al proyecto de alumno incorporado al proyecto de nivel doctorado. Así mismo, se participó en un evento académico (congreso), lo que derivó en la generación de una Memoria en extenso.

6. Beneficios y Problemas

Se desarrolló el proyecto en colaboración con otras instituciones académicas del país, tal como la Universidad de Guanajuato y el Instituto Mexicano del Petróleo, lo cual permitió, estrechar la vinculación con investigadores de dichas instituciones. En este sentido un investigador del IMP participó como codirector de la tesis de maestría incorporada al proyecto y un investigador que apoyó con algunas técnicas de caracterización ligadas al artículo enviado a revista indexada y de la cual forma parte el estudiante de nuevo ingreso al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Con lo cual se genera un beneficio extra para la generación de nuevas propuestas de colaboración y proyectos a futuro, en este sentido se participó en la convocatoria de proyectos de Ciencia Básica y

INFORME FINAL DE PERIODO SABÁTICO

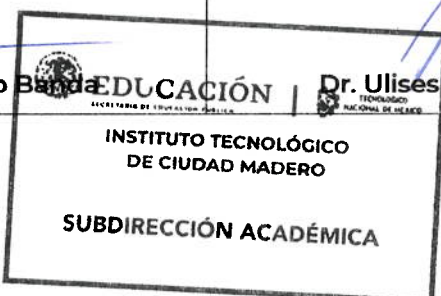
de Frontera 2025 del SECIHTI. Respecto a las problemáticas presentadas, estas se asocian con la falla en uno de las computadoras que controla uno de los equipos utilizados, se arreglo el desperfecto, pero se tardo en su reparación, lo que atraso algunos resultados experimentales. Por otro lado, a la fecha esta en proceso de renovación el servicio de análisis de similitud Turnitin, por lo cual para realizar dicho análisis se utilizo otro tipo de software especializado de acceso libre y con sus respectivas atenuantes al ser libre.

7. Información adicional

Se anexan las evidencias de los diferentes entregables considerados en este proyecto, por lo que se adjunta la siguiente documentación:

1. Reporte de análisis de similitud.
2. Extenso del trabajo presentado en el "Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgos 2024", del 4-6 de diciembre de 2024.
3. Evidencia de artículo enviado a la revista arbitrada Moroccan Journal of Chemistry de la Moroccan Center of Development and Science.
4. Copia del libro del acta de examen de grado de estudiante de maestría titulado.
5. Asignación como director de estudiante de nivel doctorado en proceso.
6. Evidencia de artículo enviado a la revista indexada Surfaces and Interfaces de Elsevier.
7. Evidencia de artículo publicado en la revista indexada Condensed Matter de MDPI.
8. Evidencia de artículo enviado a la revista indexada International Journal of Electrochemical Science de Elsevier.

Subdirector Académico	Docente
 Dr. José Aaron Melo Banda	 Dr. Ulises Páramo García



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA

CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN DE ACADEMIA JOURNALS HIDALGO 2024

Inteligencia Artificial y Aspectos Sociales **CERTIFICADO**

otorgado a

Dr. Ulises Páramo García

por su artículo titulado

Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores

(Artículo No. HDG275)

La ponencia correspondiente fue presentada en el **Congreso Internacional de Investigación Academia Journals Hidalgo** desarrollado los días 4, 5, y 6 de diciembre de 2024, co-organizado por la Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo y el Centro de Investigación Productos y Servicios Estratégicos para Investigación y Posgrado PYSEIP. El artículo está incluido en las siguientes publicaciones: (1) en el portal de **Internet AcademiaJournals.com**, con ISSN 1946-5351 online, Vol. 16, No. 10, 2024 e indexación en la base de datos *Fuente Académica Plus de EBSCOHOST*, Massachusetts, Estados Unidos y (2) en libros ebook digitales compilados por área temática, con números ISBN online*. Se tiene acceso libre a todas las publicaciones del congreso en el portal de internet de Academia Journals.

Los organizadores del congreso reconocen la participación de los autores en el congreso, agradeciendo sus contribuciones.



DR. RAFAEL MORAS, P.E.

Director General
Academia Journals





ARTÍCULOS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN ACADEMIA JOURNALS HIDALGO 2024

Inteligencia Artificial y Aspectos Sociales



ELIBRO ONLINE CON ISSN 1946-5351 | VOL. 16, NO. 10, 2024



Congreso Internacional de Investigación Academia Journals

ISSN

ISSN 1946-5351 online

No. 15, 2024*

*El número 1 fue utilizado en 2009. Cada año siguiente ha recibido el número secuencial.

ISSN asignado a Academia Journals por el U.S. ISSN Center, una rama de la Biblioteca del Congreso de Estados Unidos. Varios portales independientes proporcionan servicios de verificación de la asignación de un ISSN a una publicación periódica. Entre los más utilizados se encuentran los siguientes: WORLDCAT:
<https://www.worldcat.org/account/?page=searchItems>

Consejo académico

Dr. Rafael Moras (San Antonio, EEUU)
MA Ani Alegre (Austin, EEUU)
Dr. Ángel Esparza (Houston, EEUU)
Lic. David Moras (San Antonio)
MC Constantino Moras Sánchez (Orizaba, México)
Dr. Eloy Mendoza Machain (Morelia, México)
Dr. Pedro López Eiroá (CDMX, México)
Dr. Victor Mendoza (Puebla, México)
Dr. Albino Rodríguez Díaz (Tepic, México)
Vicerrector Dante Agatón (Morelia, México)

Diseño y publicidad

contacto@academiajournals.com

Comentarios y sugerencias

contacto@academiajournals.com
+1 (210) 415-3353
3760 E. Evans
San Antonio TX 78259 USA
www.academiajournals.com

Política de copyright

Con el fin de maximizar el valor para los autores de sus publicaciones en AJ, se observan las políticas de copyright aquí descritas. Academia Journals protegerá los intereses de los autores y de las instituciones donde ellos laboran. Como requisito para publicar en AJ, todos los autores y la institución donde ellos laboran transfieren a AJ cualquier derecho de copyright que tengan en su artículo. El copyright se transmite cuando el artículo es aceptado para su publicación. La asignación de copyright es nula y terminada en caso de que el artículo no sea aceptado para publicación.

Para corresponder a la transferencia de los derechos de autor, AJ cede a los autores y a las instituciones donde ellos laboran el permiso y derecho de hacer copias del artículo publicado y utilizarlo para fines académicos. El autor retiene siempre los derechos de patentes descritas en el artículo.

Después de que el artículo haya sido aceptado para su publicación en AJ, y dado que el copyright ha sido ya transferido, cualquier cambio o revisión al material debe hacerse solamente con la autorización de AJ.

Indexación

Desde 2015, los trabajos presentados en el congreso cuentan con indexación por la compañía EBSCO (EBSCOHOST) de Ipswich, Massachusetts, Estados Unidos. Para la verificación de los títulos indexados por este importante servicio de databases, consultar los enlaces

<https://www.ebscohost.com/academic/fuente-academica-plus>,
<https://www.ebscohost.com/titleLists/fap-subject.htm> o
<https://www.ebscohost.com/titleLists/fap-subject.pdf>

Páginas Índice de Tomos

1.1 – 1.142	Tomo 01 – <i>Ciencias Administrativas</i>
2.1 – 2.171	Tomo 02 – <i>Ciencias de la Salud</i>
3.1 – 3.65	Tomo 03 – <i>Matemáticas y Ciencias Naturales</i>
4.1 – 4.432	Tomo 04 – <i>Ciencias de la Educación</i>
5.1 – 5.131	Tomo 05 – <i>Humanidades, Ciencias Sociales, y Bellas Artes</i>
6.1 – 6.622	Tomo 06 – <i>Ingenierías</i>

Electrosíntesis de Películas de Polipirrol (PPy) en Sustratos Conductores

Dr. Ulises Páramo García¹

Resumen—Las condiciones de electrosíntesis de polímeros conductores en diferentes sustratos son clave para controlar diversas propiedades (espesor, conductividad, morfología, estabilidad, entre otros). Parámetros que son deseables controlar con la finalidad de ser aplicadas de forma selectiva. En esta parte del estudio, se presentan resultados de la electropolimerización de películas de polipirrol (PPy), en presencia de diversos aniones dopantes y el material del sustrato juegan un papel importante. Entre los electrodos utilizados se encuentra para esta etapa carbón vítreo y como dopantes utilizados se encuentra el I⁻, NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻ y F⁻. Entre los resultados más relevantes se observa que el espesor de las películas aumenta con el tamaño del anión; así como, las características morfológicas de las películas electrodepositadas. Los aniones más grandes tienden a proporcionar estructuras uniformes y más conductoras. Y aniones más pequeños tienden a proporcionar películas delgadas y menos conductoras y más estables.

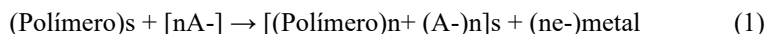
Palabras clave—Polímeros conductores, Polipirrol, Electropolimerización, Voltamperometría Cíclica, Potencial Constante.

Introducción

Los polímeros naturales que existen son utilizados en una gran cantidad de productos, pero no se tiene la suficiente abundancia para cumplir con las necesidades, por lo cual se tiene una gran cantidad de polímeros que son de origen sintético. Entre estos polímeros se encuentran los conocidos como polímeros conductores. El interés sobre los polímeros conductores, ha ido en aumento en los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones como son en: dispositivos microelectrónicos análogos a diodos y transistores (Sadasiyuni y col., 2020; Wu y col., 2022), dispositivos electrocromicos (Nguyen y col., 2023; Brooke y col., 2022) y biomédicos (Mariano y col., 2021), pilas recargables (Jia y col., 2023; Reddy y col., 2023), recubrimientos anticorrosivos (Lei y col., 2023) sensores químicos y bioquímicos (Verma y col., 2023; Terán-Alcocer y col., 2021), baterías primarias (Sumdami y col., 2022), electrodos modificados (Tajik y col., 2020; Radzuan y col., 2017), protectores contra fluctuaciones y contra radiaciones electromagnéticas (Lan y col., 2021; Håkansson y col., 2007; Yan y col., 2021), empaques antiestáticos (Pradhan y col., 2022; Yudaev y col., 2022), entre otras (Yan y col., 2024; Remya y col., 2023). Algunas de estas aplicaciones están actualmente en comercialización (Thejas y col., 2023; Jing y col., 2023; Chang y col., 2023).

Las características que presentan estos polímeros conductores se deben principalmente a su estructura molecular, ya que poseen una conjugación de dobles ligaduras en la estructura del monómero, es decir, interactúan a través del sistema pi (estructura electrónica deslocalizada), lo que les confiere altos valores de conductividad. Estos polímeros se forman a partir de monómeros adecuados, y se pueden obtener por síntesis química o por métodos electroquímicos. La ventaja de los métodos electroquímicos es que se obtiene un producto más puro y se pueden controlar mejor las variables que afectan el crecimiento. Aunado a que es relativamente fácil de sintetizar, se pueden obtener películas homogéneas, reproducibles y con un espesor determinado.

El porqué de las aplicaciones de estos polímeros conductores, en un gran porcentaje se debe a las propiedades electroquímicas presentadas por estos materiales, entre las que podemos mencionar: capacidad de almacenamiento de carga, electrocromismo, permeabilidad y transporte de iones y moléculas; así como, su capacidad para llevar a cabo reacciones de oxidación o de reducción (Otero y col., 1999). Las propiedades presentadas por este tipo de polímeros conductores están centradas en su capacidad redox (ver reacción 1), con cambios reversibles entre un estado no conductor (polímero neutro, PPy⁰) y un estado metálico (polímero oxidado, PPy⁺).



Los métodos de electropolimerización consisten en polimerizar partiendo de un monómero adecuado,

¹ El Dr. Ulises Páramo-García es Profesora Investigador del Tecnológico Nacional de México Campus Cd. Madero, Tamps.
ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx

aplicando corriente o potencial lo que provoca el depósito del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo. La electropolimerización puede ser fácilmente controlada ya que la cantidad de polímero depositado es directamente proporcional a la cantidad de electricidad aplicada (Haque, 2022). La unidad monomérica utilizada puede ser un grupo aromático heterocíclico (tiofeno o pirrol), un grupo aromático enlazado a un átomo polarizable (anilina) o simplemente grupos orgánicos en donde la cadena principal contenga enlaces π conjugados (acetileno). Para mejorar las propiedades eléctricas de ciertos polímeros algunas veces se introduce algún heteroátomo o sal metálica, quedando su estructura intercalada con un elemento iónico. A estos compuestos se les denomina polímeros electrolitos o polímeros iónicos. La selección del potencial y de la técnica de electropolimerización son muy importantes ya que, por ejemplo, el potencial anódico debe ser suficientemente elevado para oxidar el polímero sin que destruya la película formada (sobreoxidación) y no debe ser muy bajo ya que no formaría un polímero de condiciones deseadas o aceptables para su aplicación (Kaneke y col., 2005; Pal y col., 2020). Entre los métodos se presentan los conocidos como:

a) Método de corriente o potencial constante. En el método de corriente o potencial constante, la oxidación del monómero y la migración del ion compensador de la carga son realizadas simultáneamente. Las respuestas son registradas como curvas de corriente o voltaje contra tiempo. El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electródico es sencillo. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada (corriente o potencial), y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica. Estos dispositivos se denominan potenciostatos y consisten en un circuito electrónico con un amplificador operacional. A veces interesa imponer al sistema en estudio una corriente de intensidad determinada, es decir, trabajar en condiciones galvanostáticas. En estos casos, el potenciostato puede actuar como galvanostato, mediante la sencilla modificación del circuito. Cuando se impone al electrodo un potencial o una corriente constante se observa, respectivamente, una variación con el tiempo de la corriente o del potencial resultante (Costa, 1980).

b) Método de voltamperometría cíclica. La técnica de voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de un potencial en forma cíclica de modo que el potencial vuelve a su valor de inicio. Este método tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y por su utilidad para estudiar los productos de una reacción; es posible hacer simultáneamente la activación de moléculas mediante la transferencia de electrones y probar subsecuentes reacciones químicas. Las curvas de respuesta (llamados voltamogramas o voltamperogramas) arrojan información acerca de la cinética y la transferencia electrónica. Esta técnica permite, además de la síntesis del polímero, un arreglo de las cadenas poliméricas que facilitan el movimiento de iones en el interior de la película y mejoran su adherencia al electrodo (Singh y col., 2024). La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los cuales la información sobre el analito se obtiene a partir de curvas de corriente en función del voltaje, es decir, de gráficas de corriente en función del potencial aplicado. Durante el ciclo directo la forma oxidada es reducida, mientras que en el inverso la forma reducida cercana al electrodo es reoxidada. Las reacciones químicas acopladas pueden afectar grandemente la forma del voltamperograma (Gosser, 1993).

Para esta etapa del estudio se utilizaron algunas variables de interés a controlar y utilizando sustratos conductores de carbón vítreo, para lo cual se consideraron los métodos electroquímicos previamente descritos y variando principalmente el anión dopante, el tiempo y el potencial de oxidación aplicado.

Metodología

Las películas de polipirrol se formaron utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y la técnica de a potencial constante; usando una celda convencional con tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl (Bioanalytical System, modelo MF-2056); como electrodo auxiliar alambre de platino (0.75 mm, 99.99%, Aldrich) y como electrodo de trabajo sustratos de carbón vítreo con un área geométrica de 0.07 cm² (Bioanalytical System, modelo MF-2052). Se utilizaron varios electrolitos a concentración 0.1 M y una concentración de monómero de pirrol de 0.1 M (Py, Aldrich, 98%).

Se utilizó un potenciostato modelo BAS Epsilon (Bioanalytical System) conectado a una interfase para monitorear las respuestas asociadas al proceso de electrosíntesis de las diversas películas de polipirrol (PPy). Los reactivos utilizados fueron: Pirrol (Aldrich), agua desmineralizada, KF, KCl, KBr, KI, H₂SO₄, HCl, K₂SO₄, KClO₄, KNO₃ (todos los reactivos grados analíticos).

Resultados

Debido a las diversas variables que pueden estar involucradas en la electropolimerización, se tiene un proceso complejo; por lo cual, lo que queda por hacer es comprender de forma sistematizada y lo mejor posible cómo afectan dichas variables en las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. En esta etapa del estudio se analiza el efecto de la técnica de electropolimerización y el tipo de anión dopante utilizado en el proceso de formación del polipirrol (PPy)

En la Figura 1, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos durante el proceso de electropolimerización de películas de polipirrol utilizando diferentes aniones dopantes. Para dicha síntesis se utilizaron condiciones de velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, 40 ciclos de polimerización y una ventana de potencial de 0.3 a 0.9 V vs. Ag/AgCl. En caso particular se muestra los ciclos de electropolimerización para los halógenos utilizados. La figura 1a, en solución de KF, revelan que la incorporación del anión en la matriz PPy es prácticamente nula, ya que el valor de corriente de pico obtenido está por debajo de 0.02 mA/cm². Además las corrientes anódicas disminuyen al incrementar el número de ciclos, lo que se atribuye a una pasivación del sustrato.

Las figuras 1b y 1c, muestran los ciclos de polimerización en KCl y KBr respectivamente, el crecimiento del PPy implica señales características de carga/descarga entre +0.15 y +0.45 V y se observa un aumento constante de la señal anódica conforme se incrementa el número de ciclo para cada sistema. La Figura 1-d muestra que la polimerización en KI da picos catódicos y anódicos entre -0.10 V y +0.25 V correspondientes a la carga y descarga de la película PPy, junto con el proceso del par redox I₂/2I⁻. La respuesta catódica indica que una gran cantidad de especies de yodo están atrapadas dentro de la matriz polimérica, pareciendo además que la reacción de polimerización electroquímica en solución de KI fue catalizada por el par I₂/2I⁻ [32], una vez que el potencial alcanza los 0.6 V, comienza la oxidación electroquímica del Py y por ende se obtienen grandes corrientes (aprox. 50 mA/cm²) obtenidas con este sistema en comparación con los otros dopantes utilizados. Así mismo se observa para la mayoría de los sistemas que las corrientes no cambian a partir del ciclo 30 (Páramo y Col., 2012).

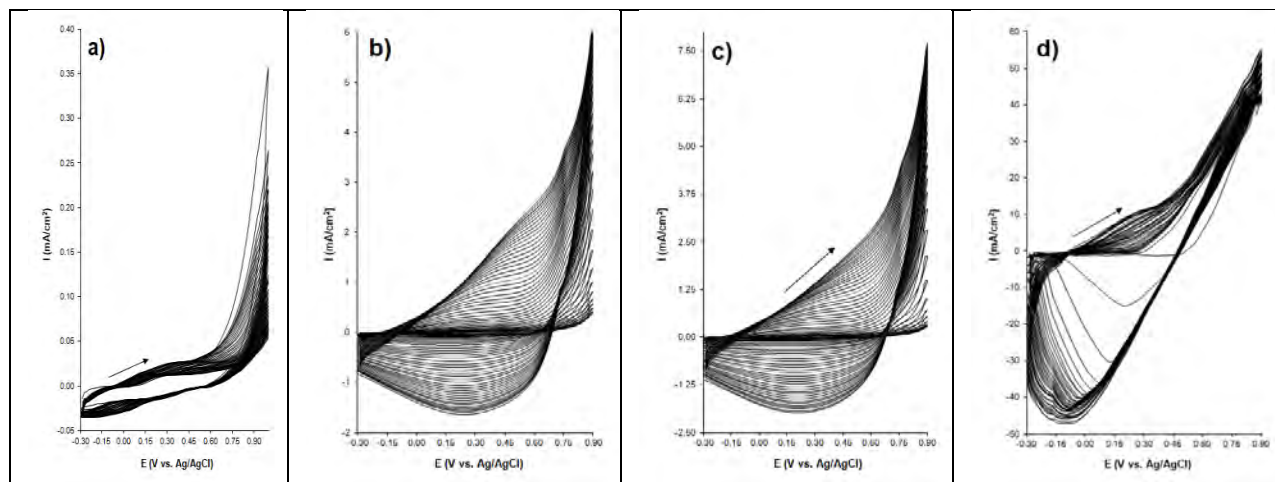


Figura 1. Electropolimerización de PPy por el método de Voltamperometría Cíclica, utilizando diferentes aniones dopantes a pH neutro: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

En la figura 2, se muestra la curva de corriente contra tiempo (potencial constante) obtenidos para los diferentes halógenos estudiados (diferentes aniones dopantes). Para este caso se incluye un estudio de la variación del potencial aplicado durante un tiempo de 300 s. Con el fin de evidenciar lo que sucede con las películas después de que se alcanza el espesor máximo cuando se continúa el ciclo, se utiliza el régimen potencioestático para la síntesis del PPy, utilizando un rango de potencial de +0.55 a +0.95 V. Estas curvas son características de los procesos de formación de fases en las superficies de los electrodos. Si el crecimiento de la película estuviera

controlado por la difusión de pirrol a través del electrolito, entonces se esperaría que a los grandes sobrepotenciales necesarios para observar el crecimiento de PPy en los electrodos, las corrientes se fusionaran en una línea común en tiempos suficientemente largos (Li y col., 1997). Posteriormente hay una porción ascendente relacionada con los procesos de nucleación asociados con la formación incipiente de los núcleos del polímero (Scharifker y col., 1991; Wang y col., 1997). La corriente vuelve a decaer, lo que indica un proceso que limita la tasa de crecimiento de PPy. Este crecimiento implica la formación de cationes radicales a través de la oxidación y la reacción con el monómero Py, seguida de una oxidación rápida y la pérdida de dos protones para continuar con el proceso de crecimiento de la cadena polimérica. La mayor parte de la síntesis se realizó entre 0,75 y 0,95 V vs. Ag/AgCl (excepto la de KI, realizada a 0.55 a 0.95 V), en donde no se observa un decaimiento de corriente en función del tiempo atribuido posiblemente al anión dopante involucrado y al estar involucrado el par redox $I_2/2I^-$.

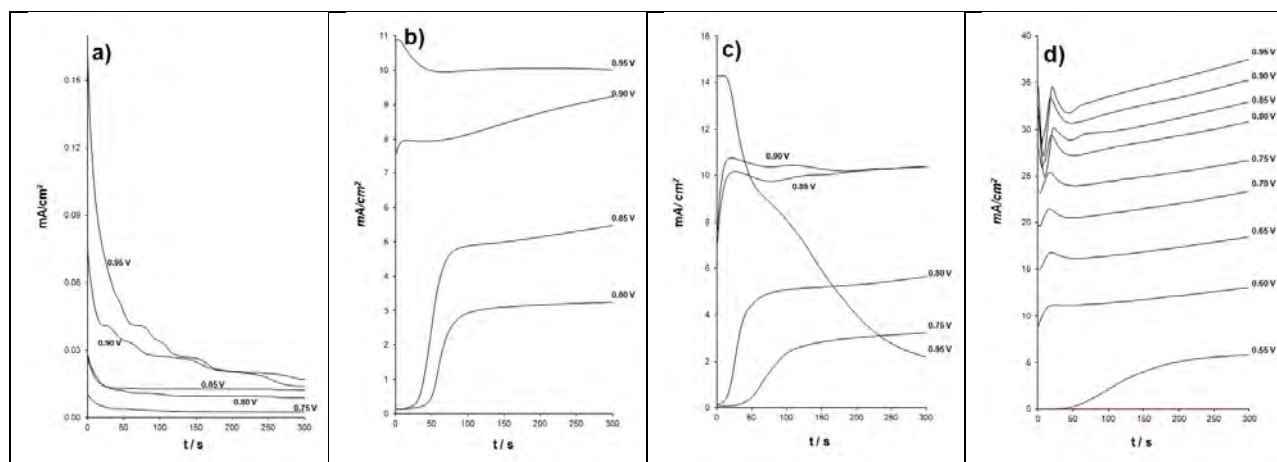


Figura 2. Electropolimerización de PPy por el método de Potencial Constante, utilizando diferentes aniones dopantes a pH neutro: a) KF, b) KCl, c) KBr y d) KI.

Aunque se han indicado algunos factores que afectan la característica final de la película de polipirrol, las diversas respuestas obtenidas durante las diversas síntesis de películas en electrodos de carbón vítreo, muestran que el potencial estándar del anión involucrado participa de forma importante. Para las diversas curvas obtenidas durante la preparación del polipirrol, el área bajo la curva representa la carga requerida por cada película sintetizada; estimaciones previas han mostrado que una carga de 410.0 mC/cm² equivalen a 1.0 μ m de espesor de película de PPy (Bull y col., 1982), lo cual puede dar una idea del espesor de las diferentes películas formadas.

En la tabla 1 se muestran la carga y el espesor de películas de polipirrol sintetizadas mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (40 ciclos, 100 mV/s, intervalo de potencial de - 0.30 V a +0.90 V vs. Ag/AgCl) y potencial constante (0.90 V vs. Ag/AgCl, 300 s), sobre un electrodo de carbón vítreo.

Tabla 1. Espesores de películas de PPy sintetizadas en diferentes electrolitos mediante las técnicas de: voltamperometría cíclica (40 ciclos, 100 mV/s, -0.30 V a +0.90 V vs. Ag/AgCl), y potencial constante (0.90 V vs. Ag/AgCl, 300 s).

ELECTROLITO	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA		POTENCIAL CONSTANTE	
	Carga (mC/cm ²)	Espesor (μ m)	Carga (mC/cm ²)	Espesor (μ m)
KI	236.57	0.591	10142.86	25.357
KNO ₃	16.68	0.041	2228.57	5.571
K ₂ SO ₄	3.77	0.009	2171.43	5.428
KClO ₄	9.54	0.024	3278.57	8.196
KBr	14.51	0.036	3171.43	7.928
KCl	11.20	0.028	2557.14	6.392
KF	0.03	0.00007	8.35	0.020

Como podemos observar (hasta ahora), el espesor de película y seguramente diversas propiedades fisicoquímicas dependerán y podrán ser controladas por el anión dopante utilizado en la electropolimerización. Lo que finalmente permitirá identificar posibles aplicaciones con base a las características presentadas por cada material electrosintetizado.

Conclusiones

En este estudio bastante simple pero muy sistemático demostramos cómo se podrían lograr películas de PPy con propiedades controlables y deseadas cambiando algunos de los parámetros durante la electrosíntesis del polímero. Nuestros resultados muestran claramente que la mayoría de las propiedades están relacionadas con la naturaleza del anión (dopante) utilizado en la preparación de la película polimérica. En todos los casos, el espesor de la película PPy depende del anión utilizado y disminuye en el siguiente orden ($I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$). Se produjeron películas más gruesas cuando la electrosíntesis se realizó en condiciones de potencial constante. A potenciales más altos, la película polimérica tendía a sobreoxidarse y perder conductividad. El rango de potencial de sobreoxidación, así como el tiempo en que comienza la sobreoxidación, también está estrictamente relacionado con el anión utilizado. Teniendo en cuenta nuestros hallazgos, se podría preparar fácilmente una película PPy de las propiedades deseadas para diferentes propósitos.

Limitaciones

El número de variables involucradas ofertaran un cambio en las características del material a utilizar. Así mismo es necesario realizar otro tipo de caracterizaciones morfológicas, mediciones eléctricas, entre otros. Con la finalidad de obtener una conclusión más robusto y confiable.

Recomendaciones

Estudiar otras variables interesantes tal como el efecto del pH, el potencial de inversión, temperatura, entre otros factores que puedan enriquecer el estudio. Y definir aplicaciones de interés.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Tecnológico Nacional de México, proyecto con autorización No. AS-2-068/2024.

Referencias

- Brooke, R., Petsagkourakis, I., Wijeratne, K., & Andersson Ersman, P. (2022). Electrochromic displays manufactured by a combination of vapor phase polymerization and screen printing. *Advanced Materials Technologies*, 7(9), 2200054.
- Bull, R. A., Fan, F. R. F., & Bard, A. J. (1982). Polymer Films on Electrodes: VII. Electrochemical Behavior at Polypyrrole-Coated Platinum and Tantalum Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(5), 1009.
- Chang, T., Akin, S., Cho, S., Lee, J., Lee, S. A., Park, T., ... & Lee, C. H. (2023). In Situ Spray Polymerization of Conductive Polymers for Personalized E-textiles. *ACS nano*, 17(22), 22733-22743.
- Costa, J. M. (1980). Fundamentos de electrodica: cinética electroquímica y sus aplicaciones.
- Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.
- Håkansson, E., Amiet, A., Nahavandi, S., & Kaynak, A. (2007). Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films. *European polymer journal*, 43(1), 205-213.
- Haque, M. M. (2022). *Development and characterisation of electropolymerised polypyrrole and polypyrrole-reduced graphene oxide composite films as a potential treatment method for azo dyes* (Doctoral dissertation, Macquarie University).
- Jia, X., Ma, X., Zhao, L., Xin, M., Hao, Y., Sun, P., ... & Wallace, G. (2023). A biocompatible and fully erodible conducting polymer enables implanted rechargeable Zn batteries. *Chemical Science*, 14(8), 2123-2130.
- Jing, Y., Su, F., Yu, X., Fang, H., & Wan, Y. (2023). Advances in artificial muscles: A brief literature and patent review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11, 1083857.
- Kaneko, M., & Wöhrle, D. (2005). Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry. *Electronic Applications*, 141-228.
- Lan, D., Gao, Z., Zhao, Z., Kou, K., & Wu, H. (2021). Application progress of conductive conjugated polymers in electromagnetic wave absorbing composites. *Composites Communications*, 26, 100767.
- Lei, Y., & Xu, J. (2023). A General Introduction of Conducting Polymers in Corrosion Protection. In *Corrosion and Protection of Marine Engineering Materials* (pp. 1-27). CRC Press.
- Li, Y. (1997). Effect of anion concentration on the kinetics of electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 433(1-2), 181-186.



Outlook

[morjchem] Submission Acknowledgement

Desde revues@conf.cnrst.ma <revues@conf.cnrst.ma>**Fecha** Mar 2025-08-19 2:41 PM**Para** Ulises Paramo Garcia <ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx>**Dr. Ulises Paramo-Garcia:**

Thank you for submitting the manuscript, "Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr⁶⁺ to Cr³⁺" to Moroccan Journal of Chemistry. With the online journal management system that we are using, you will be able to track its progress through the editorial process by logging in to the journal web site:

Submission URL: <https://revues.imist.ma/index.php/morjchem/authorDashboard/submission/59379>
Username: uparamo

If you have any questions, please contact me. Thank you for considering this journal as a venue for your work.

Ahmed CHETOUANI

_____ morjchem <http://revues.imist.ma/?journal=morjchem>


[HOME](#) / [About the Journal](#)

About the Journal



Scopus[®]



[Moroccan Journal of Chemistry](#) (*Mor. J. Chem.*) is an open-access journal that publishes original research articles and review articles in all areas of chemistry. It provides a platform for rapidly publishing quality research papers, reviews, and chemistry literature. Moroccan Journal of Chemistry was founded in 2013 by Professor [B. Hamu](#) at the Mohammed VI University of Fes, UEMF, Morocco. Moroccan Journal of Chemistry is published by the Association CEMADES : Centre Marocain du développement des Sciences (Moroccan Center of Development and Science).

Moroccan Journal of Chemistry is abstracted and indexed by SCOPUS, Emerald Sources Citation Index (ISI), Chemical Abstracts Service (CAS), Scholar Google, Space, DRJI, OAJI, SJIFactor, ISRAJIF, JIfactor, iSEEK, AcademicKeys, Impact Factor service, Scientific Indexing Services (SIS), Roddy Macleod's Blog,....and other processes.

Please use this [word template](#) and follow all instructions.

MAKE A SUBMISSION

CURRENT ISSUE

ATOM 1.0

RSS 2.0

RSS 1.0

TEMPLATE

Electrochemical modification of Al with PPy and its application in the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+}

Jennifer Aylin Reyes-Delgado ¹ and Ulises Páramo-García ^{1*}

¹ Tecnológico Nacional de México, I.T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldahir y Av. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira C.P. 89600, Tamaulipas, Mexico.

*For Corresponding author: Email address: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx

Abstract :

Currently, even with the efforts made over the years, there is a serious pollution problem. Hexavalent chromium (Cr^{6+}) is a toxic agent to the environment, although there are various ways for its treatment such as adsorption, electrochemical treatments, physical-chemical processes, biological elimination (phytoremediation), membrane filtration and chelation. Some of these processes can produce, to a greater or lesser extent, undesirable secondary reactions or sludge that is even more difficult to eliminate; therefore, it is necessary to continue the search for alternatives to minimize this effect. In this sense, the use of reducing membranes based on conductive polymers, especially polypyrrole (PPy), can be an alternative. On the other hand, aluminum (Al) has also been used for the reduction of Cr^{6+} . Therefore, this study aims to investigate the qualities of these materials used and study the synergy in the process of reducing Cr^{6+} to Cr^{3+} . For this study, the electrochemical modification of the Al substrates was carried out through the electrochemical formation of PPy, where it was identified that the greatest challenge to be solved is related to the oxide layer that forms on the surface of the Al, which affects the electrodeposition process of the PPy and in turn impacts the reduction efficiency of Cr^{6+} .

Keywords: chromium; electrodeposition; polypyrrole ; reduction, corrosion

1. Introduction

The industrialization of the country is of great importance for economic development, but this results in an increase in the production of waste that, when not treated properly and thrown into effluents and/or stored unsafely, results in many of these effluents containing various contaminating species, among which are organic and inorganic compounds, where in the latter, heavy metals can cause serious damage to the environment and health. Water pollution is a problem for which efficient techniques are still being sought that are capable of reducing or completely reversing it because the demand for this vital liquid is increasing, this attributed to population growth and the constant search to satisfy their needs. The availability of water not only depends on the quantity, but also on the quality. Therefore, if the water is contaminated, its use is limited. (Jiménez, 2001)

Cr^{6+} is among the species that cause the most serious problems, which is produced by many sources, such as: the chrome plating industry, mining, tanneries, among others. Because chromium in its trivalent form (Cr^{3+}) is less toxic and easier to remove than its hexavalent form, the search for more

effective alternatives to allow this reduction is ongoing. Although there are various forms of treatment, (Islam, 2023) these processes can produce undesirable secondary reactions or sludge that is even more difficult to remove. One alternative that has proven to be competent for treatment is the use of reducing membranes based on conductive polymers, especially PPy. Polypyrrole (PPy) is an attractive material due to its high conductivity, its environmental stability, its wide range of applications (such as membranes, batteries, anti-corrosion films, etc.) and its easy preparation from aqueous or organic media by chemical and electrochemical methods. Electrochemical polymerization of pyrrole is an advantageous process for the formation of PPy films. The polymer is formed and deposited on the electrode surface in a single process, and the chemical and physical properties of the film can be controlled by adjusting synthesis parameters such as current density, monomer concentration, electrolyte type, electrolyte concentration, and pH. (Liu, 2009; Nambiar, 2011; Liu, 2007)

It is important to find the right conditions to achieve efficient electrodeposition of PPy on Al so that they can work together for the desired application and at the same time the deposited layer is resistant enough to carry out the process with minimal effects on the substrate. It is important to study the effect that the initial condition of the substrate has when performing the electrodeposition, since it is considered that this directly affects the formation of the PPy layer. The above is applied to find more efficient ways for the reduction and/or removal of Cr^{6+} . The working electrode plays an important role in the electropolymerization of pyrrole. Since an oxidative process produces PPy films, it is important that the metallic substrate does not oxidize at the same time as the monomer, therefore, the electropolymerization of pyrrole is generally carried out on noble metals such as platinum and gold, however, electropolymerization on oxidizable metals such as iron, zinc and copper has been reported. (Nambiar, 2011; Xiao, 2007; Pringle, 2004)

Several authors have studied the electrodeposition of PPy on Al electrodes using different electrolytes (oxalic acid, sulfonates, nitric acid, among others). They have shown that the type of pretreatment (polishing or galvanostatic activation), the type of electrolyte, and the solvent (aqueous or organic) affect the electropolymerization process on Al substrates. When PPy is electrodeposited on Al surfaces from aqueous solutions containing acids with a low acid dissociation constant (pKa), the anion of the acid used is incorporated into the PPy polymer chains as a dopant to compensate for the charge when PPy is in its oxidized state (PPy^+). (Xiao, 2007, Pringle, 2004; Shayeh, 2015; Wang, 2021) This study describes the synthesis of PPy films on Al substrates (PPy/Al) in an acidic medium, using the cyclic voltammetry technique varying the scan rate, and its chemical and morphological characterization, in addition to the analysis of corrosion resistance by linear polarization (PL). As well as its evaluation in the reduction process of Cr^{6+} to Cr^{3+} .

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

For the synthesis of the material: Polypyrrole (PPy), analytical grade reagents were used. Pyrrole (Aldrich, purity 98%) was used as the monomer. Different types of acids were used separately as supporting electrolytes, such as: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , also by means of a salt in this case: Na_2SO_4 and deionized water. The synthesis was carried out in a simple electrochemical system, a three-electrode

electrochemical cell connected to an Autolab model 302N potentiostat/galvanostat. Different types of aluminum were used as working electrodes, including: Al from recycled soda cans, Al bars (6061 alloy, 1/2 inch), and Al sheets (1100-H14 alloy, 2 mm thick); Ag/AgCl as the reference electrode (3 mol/L KCl, MF-2052, BASi), and perforated stainless steel cut in a wraparound shape with a diameter of 3 cm and a height of 7 cm as the counter electrode. ([Inzelt, 2008](#); [Díaz, 1998](#))

2.2 Electrosynthesis and characterization of PPy material.

The synthesis of PPy was carried out in a conventional three-electrode cell, using Aluminum (Al) as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode, and platinum wire or a 304 stainless steel perforated plate as the auxiliary or counter electrode using the cyclic voltammetry technique. Three different potential sweep rates of 0.02, 0.05, and 0.1 V/s were applied, applying 1, 4, 8, 10, and 30 polymerization cycles, in a defined potential window, using 0.1 M H₂SO₄ (Aldrich) as the supporting electrolyte. The monomer used was pyrrole (Py) at a concentration of 0.1 M (Aldrich). Prior to electrodeposition, mechanical polishing was performed using fine sandpaper of different grain sizes (200, 600, 1200, 1500) until a smooth and homogeneous finish was achieved. After this, the electrode was degreased and pickled. The electrodeposition on the Al was carried out using an Autolab 302n potentiostat/galvanostat, controlled by the Nova 2.0 software. ([Shayeh, 2015](#); [Wang, 2021](#); [Pringle, 2004](#); [Akundy, 2001](#); [Kim, 2006](#))

In order to determine the optimal conditions under which electrodeposition is carried out without the substrate suffering significant damage caused by corrosion, preliminary impedance, linear polarization and cyclic voltammetry tests were performed on the substrate in different support electrolytes, in sulfuric acid (H₂SO₄), hydrochloric acid (HCl), nitric acid (HNO₃) and in neutral medium, sodium sulfate (Na₂SO₄), in both cases the concentration is 0.1 M, with and without added Py monomer, varying the operating conditions (pH, potential, scan rate, open circuit potential (OCP) between each experiment.

Optical microscopy images were conducted utilizing a Maxlapter optical microscope (Shenzhen, China) to provide detailed imaging of the samples. The functional groups of the material were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with attenuated total reflectance (ATR) attachment, using a Perkin Elmer spectrophotometer model Spectrum 100, in the range 500–4000 cm⁻¹. UV-Vis spectroscopy was performed using a Cintra 303 spectrometer from GBC Scientific Equipment.

3. Results and discussion

3.1 Electrochemical study of the Aluminum (Al) substrate

The selection of the applied potential range during the electropolymerization process is a very relevant variable, since it is necessary to identify a potential value where the substrate corrosion is not so rapid and inhibits the electrodeposition process; and on the other hand, care must be taken with the overoxidation of PPy, since an overoxidation of said polymer impacts its physicochemical

properties, such as the charge/discharge capacity, conductivity, adhesion, among others, which are of interest for the application as a Cr^{6+} reducing membrane. (Marulanda, 2006; Machado, 2017)

The corrosion tests performed on the substrate were carried out using linear polarization and electrochemical impedance, a technique that allows the evaluation of the corrosion rate and some phenomena involved in the metal surface. (Krische, 1989; Sayah, 2018; Marulanda, 2006; Stern, 1957)

In Table 1, the OCP value obtained by the linear polarization study of Al in different media is shown. This study was carried out to find the most suitable support electrolyte that causes less corrosion damage to the substrate of interest. Where the corrosion rate can be determined by means of the Tafel extrapolation using the free corrosion potential. (Krische, 1989) A second polarization study was carried out on Al 6061, this time using a Na_2SO_4 solution, discarding HNO_3 , this because it is inclined to use H_2SO_4 in the electrodeposition process since according to the bibliography it is the most used medium for the synthesis of PPY, and its salt (Na_2SO_4) is also used to study the effects of pH and find out if it is possible to carry out an electrodeposition with this medium. (Aperador, 2012)

Table 1. OCP (Open Current Potential) / V vs. Ag/AgCl

Medium (0.1 M)	Al cans	Al-6061 bar	Al-1100-H14 sheets
Na_2SO_4	-0.392	-0.572	-----
H_2SO_4	-0.520	-0.462	-0.169
HNO_3	-0.412	-----	-----

For Al-1100-H14, a shift in the corrosion potential toward anodic potentials is observed. An electrochemical impedance study was performed for this electrode material, yielding the results presented in Figures 1 and 2.

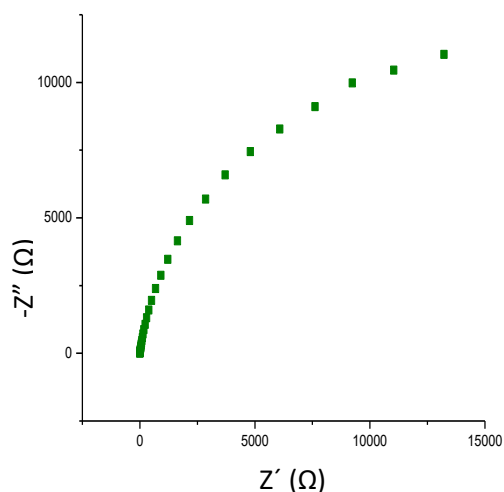


Figure 1. Impedance result applied to the Al 1100-H14 substrate in 0.1 M H_2SO_4 solution.

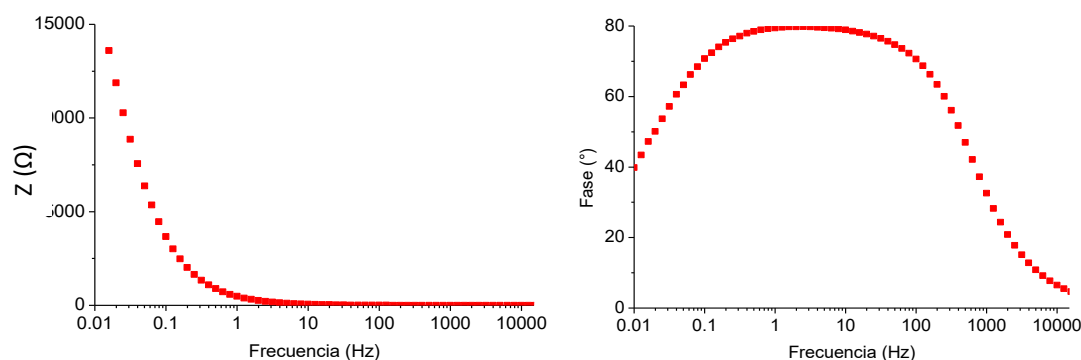


Figure 2. Bode diagram for the Al 1100-H14 substrate in 0.1 M H₂SO₄ solution.

3.2 Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy)

3.2.1 Al substrate from cans

PPy materials electrodeposited on the substrate by cyclic voltammetry exhibit distinct characteristics when varying the potential window and sweep rate used for synthesis. The number of cycles in the cyclic voltammetry study alternated, with a maximum of 30 cycles. The selection of the cycles to be used and the sweep rate go hand in hand with the subsequent use of the electrodeposition. The goal is to find the best conditions for both the polymer and the substrate to work together in the reduction of Cr⁶⁺ or, on the other hand, for the polymer to work alone. To select the limiting number of cycles, the area under the curve must be taken into account, since the increase in this in a voltammogram is related to the electrodeposition on the working electrode. Thus, the area under the curve is related to the amount of material deposited on the substrate, according to Faraday's law. ([Barreras, 2004](#); [Ramarathinam, 2024](#))

With the Al substrate from cans, an attempt was made to perform electrodeposition in different potential windows that are realized this against Ag/AgCl. The result show of cyclic voltammetry of Al immersed in H₂SO₄ plus pyrrole, with a potential window of -0.7 to 1.8 V with a sweep rate of 0.02 V/s, 20 cycles were programmed, but only 8 were carried out, since the working electrode was consumed due to corrosion and abundant presence of bubbles was observed. This oxidation process of the can inhibits the growth of a polymer film.

3.2.2 Aluminum 6061 (Rod)

By changing the substrate, the aim was to reproduce as many of the experiments performed with the first substrate as possible, as it was concluded that the substrate used was preventing polymerization. This was possibly due to the alloy or the amount of impurities present in the can material, or due to the low thickness, which results in rapid material degradation due to the applied overpotential. Corrosion and voltammetry characterization tests were performed to determine the appropriate conditions for achieving the desired electrodeposition. Table 6 shows the parameters used in the experiments for the synthesis of polypyrrole; electrodeposition was not achieved in any case.

3.2.3. To 1100-H14

In [Figure 3](#), the cyclic voltammograms with the pyrrole solution to form PPy are observed. The electrodepositions were made applying different potential sweep rates (0.02, 0.05 and 0.1 V/s vs. Ag/AgCl). The results show diverse signals in both the anodic and cathodic regions, which appear at different potential values. At oxidation potentials higher than 0.6 V for the different syntheses, the irreversible oxidation of the pyrrole monomer is observed (Py loses an electron and Py^+ is formed), which corresponds, according to the proposed polymerization mechanisms, to the initiation step of the polymerization process. It is observed that, when increasing the potential sweep rate, a shift to more positive values of this monomer oxidation process occurs. This can be associated with an increase in the distance of the electrochemical double layer and to diffusion phenomena of the Py monomer from the core of the solution to the electrode/electrolyte interface. A quasi-reversible process is presented between values of -0.2 and 0.4 V (with a slight displacement depending on the applied scan speed) that corresponds to a region of charge and discharge of counterions. Where the dopant anion is incorporated into the polymer matrix to compensate the charge when the PPy film changes its oxidation state ($\text{PPy}^0/\text{PPy}^+$). ([Urte, 2021](#); [Zhang, 2010](#); [Li, 2005](#); [Arrieta, 2009](#); [Pruneanu, 1999](#)) It is important to avoid overoxidation of the polymer, since overpotentials can cause degradation or detachment (loss) of the polymer matrix.

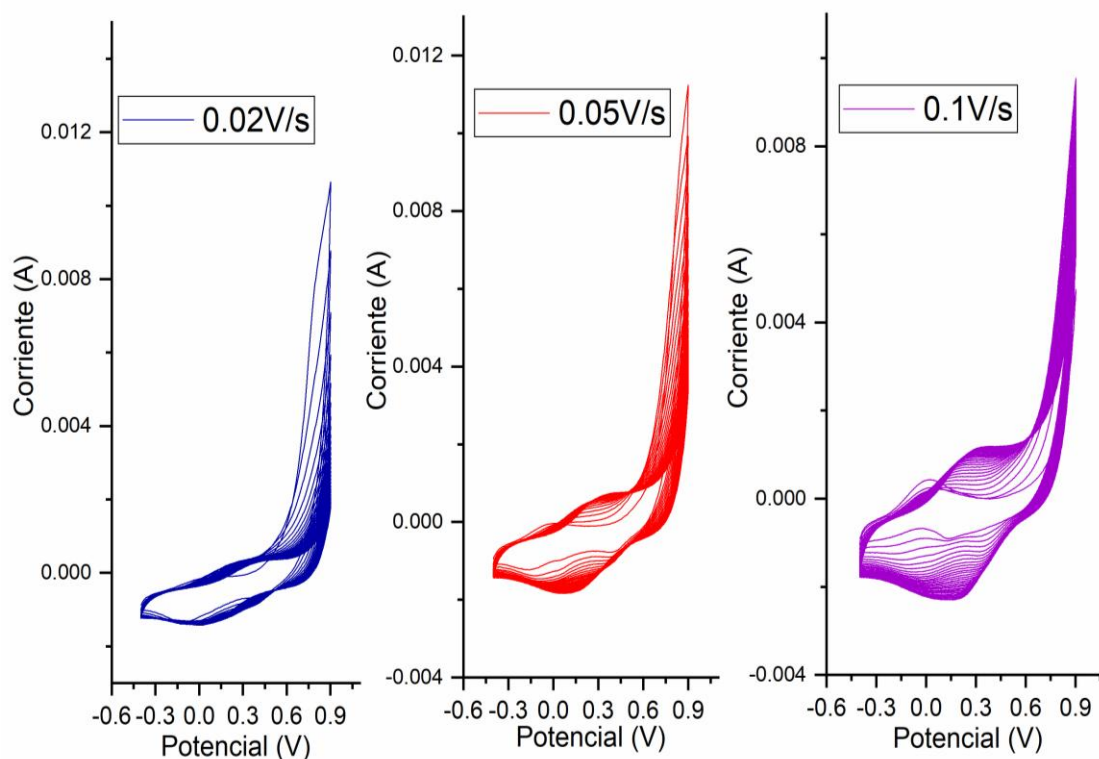


Figure 3. Cyclic voltammograms of the electrosynthesis of PPy films applying various potential sweep rates: 0.02, 0.05 and 0.10 v/s vs. Ag/AgCl (30 polymerization cycles)

3.3 Characterization of PPy electrodeposited on Al substrates (Optical microscopy)

As can be seen, it is possible to obtain PPy films with controllable properties by modulating various parameters applied during electrosynthesis, as indicated in the literature. (Kissinger, 1983) The results of the optical microscopy characterization are shown below, including the potential windows at which the deposits were obtained. The micrographs were taken using a 1000x USB digital microscope.

Figure 4 shows the uncoated aluminum substrate, where mechanical polishing marks and the color of the substrate can be observed. While in Figures 4b, 4c and 4d, the PPy films deposited on Al 1100 H-14 are observed. In Figure 4b, the PPy film deposited at a scanning rate of 0.1 V/s with a potential window of -0.4 to 0.9 V/s is observed, a grayish layer can be distinguished where the mechanical polishing marks are still observed. In Figure 4c, the film deposited at a rate of 0.02 V/s with a potential window of -0.4 to 0.9 V/s is observed, here we can observe the coating film with the presence of small globular deposits compared to the coatings (Figures 4b and 4d). The presence or absence of such deposits that form agglomerations indicates that the films obtained can be homogeneous or porous, this also depending on the synthesis conditions and can be used to develop sensors or trap particles in their pores. (Compton, 1988; Páramo, 2012)

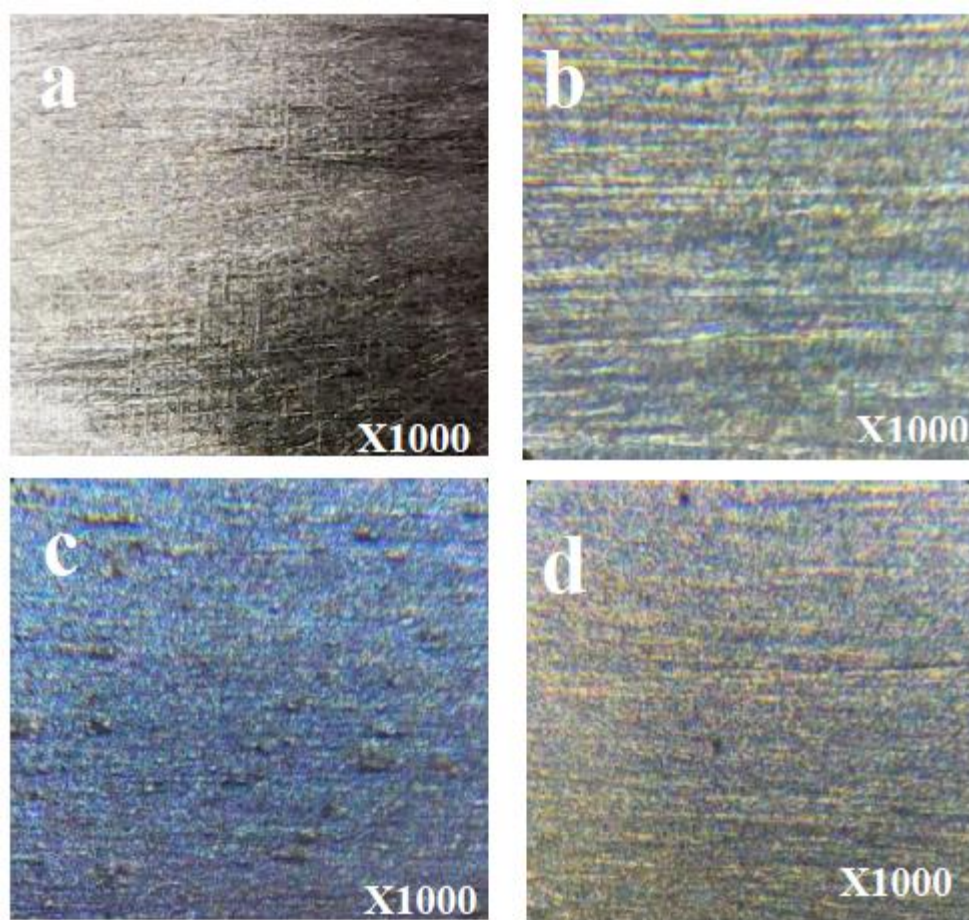


Figure 4. Optical microscopy at 1000x of the substrate: a) clean Al, b) Al/PPy 0.1 V/s, c) Al/PPy 0.02 V/s and d) Al/PPy 0.05 V/s (after applying 30 polymerization cycles).

3.5 FTIR Characterization

In Figures 5a, 5b and 5c, the FTIR spectra of PPy/Al are shown; a similarity is observed between the spectra for each of the scanning speeds, where the characteristic bands of PPy appear between 1560 and 1590 cm^{-1} of the C = C stretching associated with the aromatic structure, confirmed by the band between 1100 and 1200 cm^{-1} belonging to the C = N bond characteristic of PPy. In turn, the vibrations associated with the NH bond are observed between 1000 and 1100 cm^{-1} and are confirmed between 900 and 950 cm^{-1} , at values close to 3000 cm^{-1} the stretching associated with the NH bond are observed. With this, it is verified that the deposit formed on the plate is PPy and it presents a certain degree of oxidation of the associated functional groups. (Chougule, 2011; Patois, 2011; Samukaite, 2021)

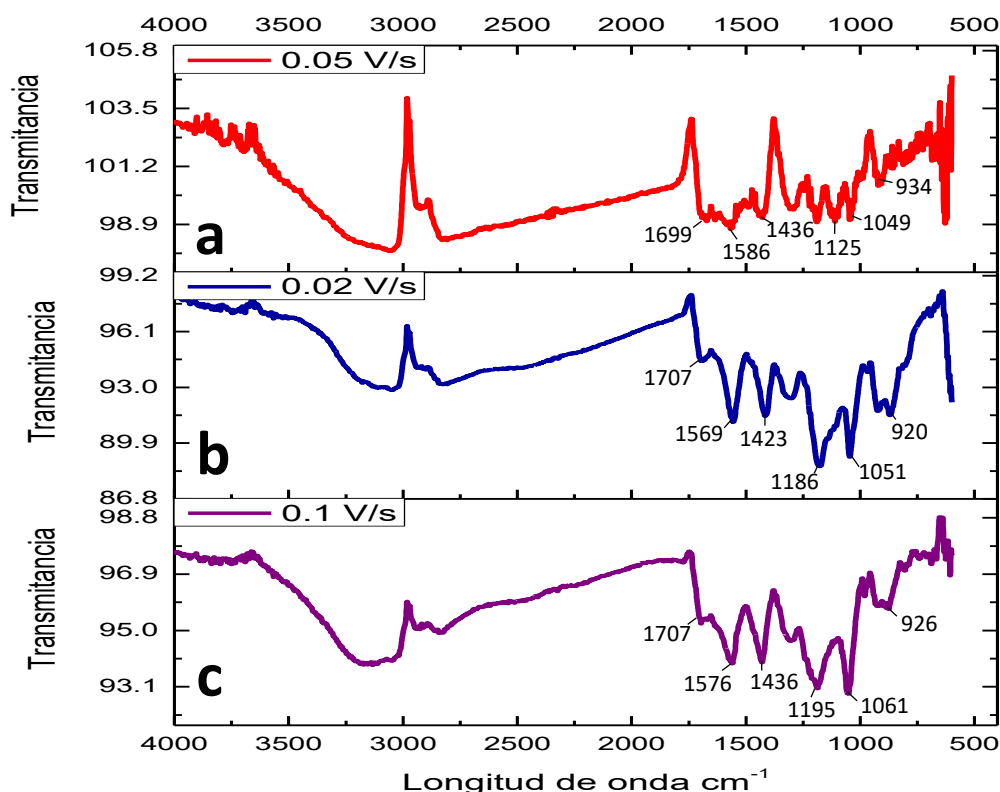


Figure 5. FTIR spectra for deposition performed at a scan rate of: a) 0.05 V/s, b) 0.02 V/s and c) 0.1 V/s Vs. Ag/AgCl.

Once the characterization of the PPy films deposited on the substrate has been carried out, said films are used in the application of interest, which in this study corresponds to the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} .

3.6 Calibration Curve for $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

In Figure 6 the UV-Vis spectra for the various concentrations of Cr^{6+} are presented, the presence of noise in the signal obtained in the highest concentration peaks is observed, which decreases as the

concentration of Cr^{6+} decreases. The dichromate ion has two distinctive peaks that it exhibits at 256 and 350 nm. These peaks decrease in absorbance and change in wavelength after being in contact with the PPy films, this is an indication of the decrease in concentration and probably a change in the Cr^{6+} species (dichromate ion to chromate ion), the change in concentration is confirmed in the results obtained in the spectrophotometry. (García, 2014)

The equation obtained from the calibration curve allows for monitoring the concentration during the chromium reduction process. For this technique, the 1,5-diphenylcarbazide method and another method without the reagent were used. The linear regression coefficient results obtained for each method gave R^2 values of 0.9977 and 0.9822, respectively. (Baskaran, 2024; Dawra, 2024; Schneider, 2025)

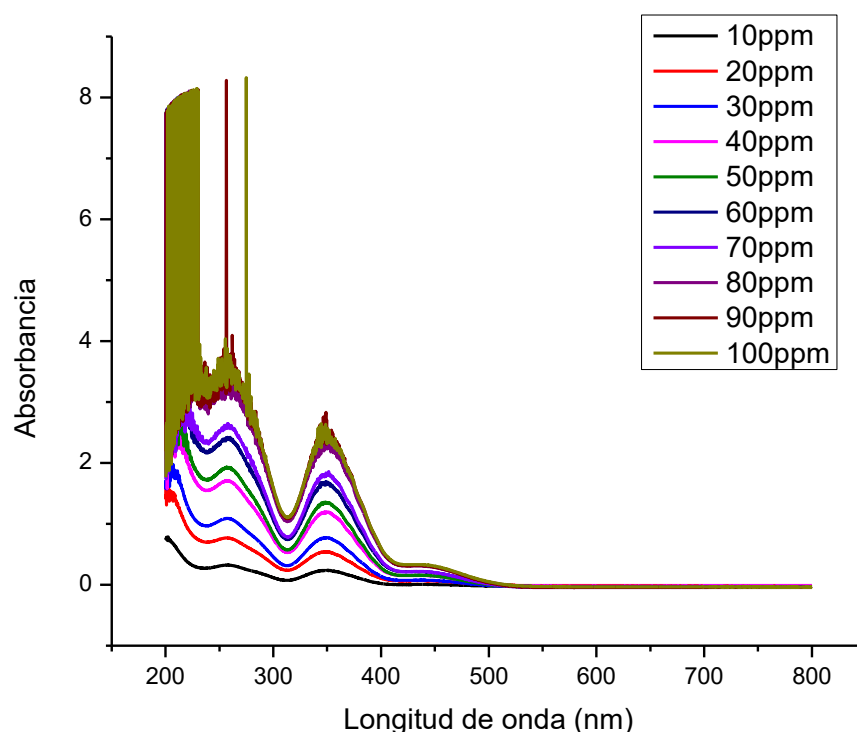


Figure 6. UV-Vis spectra of Cr^{6+} in acidic medium at different concentrations.

Taking into account the preconditions of the experimental design for the different films using an initial Cr^{6+} concentration of 10 ppm, an electrode area of 1 cm^2 with a variation of ± 0.3 , a pH of 1, a temperature of $25 \pm 3^\circ \text{C}$ and a reduction time of 2 h. Each experiment is repeated in triplicate and according to the absorbance data obtained from the UV visible readings in this case at the wavelength 350 nm, the concentration of Cr^{6+} is obtained at the passage of contact time. (García, 2014)

The initial concentration of Cr^{6+} can vary between 10 ± 1 ppm, due to variations in the preparation of the solution. Despite the above, in all cases we can observe the process of disappearance of Cr^{6+} , which is determined spectrophotometrically. The concentration and % reduction results are shown

in Table 2. Between reduction repetitions, characterization and activation potential were performed on the PPy films. (Glorias, 2014; Liao, 2024; Wang, 2025; Liang, 2024; Xiong, 2024)

Table 2. Reduction of Cr^{6+} obtained by applying electrodeposited PPy films on Al, at different potential scanning speeds.

	0.1 V/s		0.02 V/s		0.05 V/s	
Time (min)	[ppm]	% Grid	[ppm]	% Grid	[ppm]	% Grid
0	10.994	0	11.024	0	11.011	0
15	9.399	1,595	10.658	0.366	10.248	0.763
30	8.976	2.018	10.140	0.884	9.882	1.129
45	8.558	2.436	10.127	0.897	9.822	1.189
60	8.279	2.715	9.935	1.089	9.802	1.209
75	8.184	2.810	9.868	1.156	9.606	1.405
90	7.958	3.036	-----	-----	9.686	1.325
105	7.845	3.149	9.741	1.283	9.381	1,630
120	7,650	3.344	9.526	1.498	9.415	1,596

4. Conclusions

According to the tests carried out with different variations of aluminum (Al from soda cans, Al 6061 and Al 1100-H14), for the realization of the PPy electrodeposition, testing with different variables, the substrate on which said electrodeposition was achieved is with the Al 1100-H14 alloy. This is because the other substrates did not resist the corrosion process. The study of the deposits at the different scanning speeds shows that the morphology of the material depends on the synthesis time; it was found that the longer the synthesis time, the greater the deposit of material. When the polymerization time is prolonged, the porosity of the deposit decreases, since the intersectional spaces are filled with polymer, giving rise to the formation of globular deposits. This is confirmed in the microscopies performed on the different materials formed. The FTIR spectra allow us to identify that the deposits made on both the aluminum and stainless steel plates correspond to PPy.

The information obtained from the spectrophotometric study indicates that, among the substrates, Al from cans has a greater efficiency in the reduction of Cr^{6+} , its reduction percentage at the end of 120 min was 10.2%. Meanwhile, Al 1100-H14 presents a lower percentage of reduction compared to Al from soda cans. However, the electrodeposition process is not adequate for cans and the reduction of Cr^{6+} occurs by reduction of aluminum oxide. The electrochemical membrane method is not available. Therefore, it is necessary to expand the studies to see how PPy protects Al 1100-H14 from corrosion and its relationship with the decrease in Cr^{6+} reduction efficiency.

Author Contributions: J.A.R.-D. Methodology, data curation, investigation, and writing; U.P.-G., conceptualization, investigation, formal analysis, funding acquisition, writing—review and editing, data curation, validation.

Funding: This research was funded by the National Institute of Technology of Mexico.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding author.

Acknowledgements. J. A. Reyes-Delgado thanks SECIHTI for bestowed scholarship. U. Páramo-García thanks the National Technological Institute of Mexico for the sabbatical stay (No. AS-2-068/2024).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Akundy, G. S. & Iroh, J. O. (2001). Polypyrrole coatings on aluminum—synthesis and characterization. *Polymer*, 42(24), 9665-9669. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00529-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00529-8)
- Aperador Chaparro, W., Zamora, G., Franco, F. (2012). Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 20(1), 119-125. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052012000100012>
- Arrieta Almario, A. A. & Tarazona Caceres, R. L. (2009). Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(1), 14-19. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072009000100004>
- Barreras Carballo, J. (2004). Resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio A361 recubierta por sol-gel. Tesis de Licenciatura. Universidad Rey Juan Carlos.
- Baskaran, K. V., & Desai, C. (2024). One-time standard colour references analysis of hexavalent chromium by 1, 5-diphenylcarbazine in environmental water matrices using camera-based approach. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(4), 961-977. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2034799>
- Chougule, M. A., Pawar, S. G., Godse, P. R., Mulik, R. N., Sen, S. and Patil, V. B. (2011). Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films, *Soft Nanosci. Lett.*, 01(1), 6–10. [DOI:10.4236/snsl.2011.11002](https://doi.org/10.4236/snsl.2011.11002)
- 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. <https://doi.org/10.1007/BF01093759>

Dawra, N., & Dabas, N. (2024). Advances in spectrophotometric determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in water: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(13), 2994-3015. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2076224>

Díaz, F. R., Sánchez, C. O., Valle, M. A. (1998). Synthesis, characterization and electrical properties of dihalogenated polyanilines. *Journal of Synthetic Metals*, 92(2), 99-106. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)80098-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)80098-2)

García Hernández, M.A. (2014). Remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas por biomasa de *Spirulina* Máxima en un proceso en lote, Universidad Autónoma de Nuevo León México, 1-15. <http://eprints.uanl.mx/4311/1/1080253751.pdf>

Glorias, F., Arriaga, J., Roa, G., Varela, V., Barrera, C., Bilyeu, B. (2014). Fast reduction of Cr (VI) from aqueous solutions using alumina. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2477-2483. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.029>

Inzelt, G. (2008). *Conducting Polymers a New Era in Electrochemistry*, vol. 1, 1a. ed., Budapest: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-75930-0_2

Islam, M. M., Mohana, A. A., Rahman, M. A., Rahman, M., Naidu, R., & Rahman, M. M. (2023). A comprehensive review of the current progress of chromium removal methods from aqueous solution. *Toxics*, 11(3), 252. <https://doi.org/10.3390/toxics11030252>

Jiménez, B. E. (2001). *La Contaminación en México: causas efectos y tecnología apropiada*, vol.1, 1a. Ed. Ilustrada-reimpresa, México: Limusa. 2(1), 33-35.

Kim, J. H., Sharma, A. K. & Lee, Y. S. (2006). Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 60(13-14), 1697-1701. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.002>

Kissinger, P. T., Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>

Krische, B., Zagorska, M. (1989). Overoxidation in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 257-262. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90530-4](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90530-4)

Li, C. M., Sun, C. Q., Chen, W. & Pan, L. (2005). Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 198(1-3), 474-477. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.065>

Liang, P., Liu, S., Li, M., Xiong, W., Yao, X., Xing, T., & Tian, K. (2024). Effective adsorption and removal of Cr (VI) from wastewater using magnetic composites prepared by synergistic effect of polypyrrole and covalent organic frameworks. *Separation and Purification Technology*, 336, 126222. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126222>

Liao, P., Zhong, D., Xu, Y., Jiang, R., Zhang, J., & He, Y. (2024). Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by lanthanum crosslinked chitosan/polypyrrole composite. *Journal of Molecular Structure*, 1315, 138888. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138888>

- Liu, A. S. & Oliveira, M. A. (2007). Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(1), 143-152. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000100016>
- Liu, A. S., Bezerra, M. C., & Cho, L. Y. (2009). Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surfaces from a p-toluene sulfonic acid medium. *Materials Research*, 12(4), 503-507. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400021>
- Marulanda, J. (2006). Construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas. In: *Scientia et Technica*, 2nd ed. Colombia: Ciencias básicas, 227-232. <https://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/6433>
- Machado Duque, J. (2017). Evaluación de la corrosión de aluminio comercial, mediante resistencia a la polarización lineal y curvas tafel, en contacto con una mezcla etanol-gasolina al 20%. Licenciatura. Universidad tecnológica de pereira facultad de ingeniería mecánica Pereira. <https://hdl.handle.net/11059/8363>
- Nambiar, S., & Yeow, J. T. (2011). Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1825-1832. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.09.046>
- 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.*, vol. 6, pp. 5172 – 5188. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18397-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18397-0)
- Patois, T., Lakard, B., Monney, S., Roizard, X. and Fievet, P. (2011). Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters. *Synth. Met.*, 161(21-22), 2498-2505. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.10.003>
- Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlitt, P. C., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., Chaplin & Forsyth, M. (2004). Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer*, 45(5), 1447-1453. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.006>
- Pruneanu, S., Veress, E., Marian, I., & Oniciu, L. (1999). Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 34(11), 2733-2739. <https://doi.org/10.1023/A:1004641908718>
- Ramarathinam, R. P., Ramdas, P. V., Palanivel, A., Rajendran, V., Selvam, L., Ganapathy, V., & Arumugam, P. (2024, November). Synthesis, characterization and corrosion resistance of sol-gel treated aluminium alloy. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 3192, No. 1, p. 020068). AIP Publishing LLC. <https://doi.org/10.1063/5.0241767>
- Samukaite-Bubnienė, U., Valiūnienė, A., Bucinskas, V., Genys, P., Ratautaite, V., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. (2021). Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610, 125750. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125750>
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.016>

Schneider, W., Brock, T. H., Hebisch, R., Hartwig, A., & MAK Commission. (2025). Method for the determination of hexavalent chromium in workplace air using photometry. The MAK Collection for Occupational Health and Safety, 4(1), 272-284. [10.34865/am1854029stae2019_w](https://doi.org/10.34865/am1854029stae2019_w)

Shayeh, J. S., Ehsani, A., Ganjali, M. R., Norouzi, P. & Jaleh, B. (2015). Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors. Applied Surface Science, 353, 594-599.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.066>

Stern, M., Geary, L. (1957). Electrochemical Polarization. J. Electrochem. Soc.; 104:559.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2428496/pdf>

Urte S. B, Ausra V, Vytautas B., Povilas G., Vilma R., Almira R., Elif A., Alla T., Bulent Z. & Arunas R. (2021). Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 610, 125750.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125750>

Wang, R., Wang, L., Yan, J., Luan, D., Wu, J. & Bian, X. (2021). Rapid, sensitive and label-free detection of pathogenic bacteria using a bacteria-imprinted conducting polymer film-based electrochemical sensor. Talanta, 226, 122135. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122135>

Wang, Z., Zhang, A., Zhu, M., Lin, C., Guo, Z., Song, Y., ... & Yan, W. (2025). Efficient removal of Cr (VI) through adsorption with reduced Cr (III) sequestration by highly hydrophilic poly (pyrrole methane). Separation and Purification Technology, 354, 129122.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129122>

Zhang, J., Kong, L. B., Li, H., Luo, Y. C. & Kang, L. (2010). Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials. Journal of Materials Science, 45(7), 1947-1954. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4186-0>

Xiao, R., Cho, S. I., Liu, R. & Lee, S. B. (2007). Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotube structures. Journal of the American Chemical Society, 129(14), 4483-4489.
<https://doi.org/10.1021/ja068924v>

Xiong, L., Zhang, F., Yang, Y., Ding, Y., & Chen, S. (2024). Preparation of a novel polypyrrole/dolomite composite adsorbent for efficient removal of Cr (VI) from aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research, 31(14), 21279-21290. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32526-4>



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

080

ACTA DE EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA

En Ciudad Madero, Tamaulipas a los 23 días del mes de Mayo de 2025, siendo las 10:00 horas., se reunieron en del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, clave 28DIT0007A, el jurado integrado por:

Presidente(a): ULISES PÁRAMO GARCÍA
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Secretario(a): JAVIER GUZMÁN PANTOJA
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Vocal: JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN

Y de acuerdo con las disposiciones reglamentarias en vigor, se procedió a efectuar el examen de Grado de Maestría a el (la) C. GENARO EMMANUEL CAMACHO CASTILLO
número de control 516076525 aspirante al Grado de Maestro en CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Tomando en cuenta el contenido de la tesis cuyo título es: RECUPERACIÓN DE SALES DE LITIO POR ELECTRODIALISIS UTILIZANDO MEMBRANAS MODIFICADAS

que fue dirigida por ULISES PÁRAMO GARCÍA Y JAVIER GUZMÁN PANTOJA
una vez concluido el examen oral, dictaminó que fuera APROBADO

El (la) Presidente(a) del jurado le hizo saber a él (la) sustentante el resultado obtenido, el Código de Ética Profesional y le tomó la Protesta de Ley. Dándose por terminado el Acto a las 12:00 horas, y una vez escrita, leída y aprobada, fue firmada para constancia por las personas que en el acto intervinieron, para los efectos legales a que haya lugar se asienta la presente.

PRESIDENTE (A)

DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
Cédula de Grado: 16822495



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
DIRECCIÓN DE ASUNTOS ESCOLARES
Y APOYO A ESTUDIANTES

SECRETARIO (A)

DR. JAVIER GUZMÁN PANTOJA
Cédula de Grado: 7875941

VOGAL

DR. JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
Cédula de Grado: 4939240

Ciudad Madero, Tamaulipas, 19/septiembre/2022

OFICIO No.: U10.152/22
ASUNTO: DESIGNACIÓN DE
DIRECTOR DE TESIS

C. ULISES PÁRAMO GARCÍA
P R E S E N T E

Tengo a bien informarle que ha sido designado **DIRECTOR DE TESIS** del C. ROBERT JOSEP VILLANUEVA SILVA, alumno del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, quien desarrollara el proyecto de investigación:

“MODIFICACIÓN DE SUSTRATOS DE BDD CON TiO_2 /PANI Y SU APLICACIÓN COMO ÁNODO EN LA DEGRADACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS PERSISTENTES EN MEDIO ACUOSO”

Como se indica en el punto 2.10 de los lineamientos para la operación de los Estudios de Posgrado en el SNIT, las responsabilidades del Director de tesis se inician con su designación y se dan por terminadas con la obtención de grado por parte del estudiante.

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Por mi patria y por mi bien"®



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo

MACG/LFCS



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd.
Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx





Outlook

SURFIN-D-25-07056 - Confirming your submission to Surfaces and Interfaces

Desde em.surfin.0.95d24d.eb9bde44@editorialmanager.com
<em.surfin.0.95d24d.eb9bde44@editorialmanager.com>
en nombre de
Surfaces and Interfaces <em@editorialmanager.com>

Fecha Lun 2025-09-01 8:31 PM

Para Ulises Paramo Garcia <ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx>

This is an automated message.

Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO₂/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces

Dear Dr. Paramo-Garcia,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Surfaces and Interfaces. It has been assigned the following manuscript number: **SURFIN-D-25-07056**.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/surfin/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,
Surfaces and Interfaces

FAQ: How can I reset a forgotten password?

https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

At Elsevier, we want to help all our authors to stay safe when publishing. Please be aware of fraudulent messages requesting money in return for the publication of your paper. If you are

publishing open access with Elsevier, bear in mind that we will never request payment before the paper has been accepted. We have prepared some guidelines (<https://www.elsevier.com/connect/authors-update/seven-top-tips-on-stopping-apc-scams>) that you may find helpful, including a short video on Identifying fake acceptance letters (<https://www.youtube.com/watch?v=o5l8thD9XtE>). Please remember that you can contact Elsevier's Researcher Support team (<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>) at any time if you have questions about your manuscript, and you can log into Editorial Manager to check the status of your manuscript (https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/).

#AU_SURFIN#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. ([Remove my information/details](#)). Please contact the publication office if you have any questions.

← Submissions Being Processed for Author ⓘ

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Results per page

Action +		Manuscript Number ▲	Title ▲	Initial Date Submitted ▼	Status Date ▲	Current Status ▲
Action Links		SURFIN-D-25-07056	Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO2/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces	Sep 01, 2025	Sep 01, 2025	Submitted to Journal

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Results per page





ScienceDirect®

Surfaces and Interfaces

8.5

CiteScore

6.3

Impact Factor

[Submit your article](#)
[Guide for authors](#)

Menu

Search in this journal

Journal Insights

Aims & scope

The journal *Surfaces and Interfaces* publishes new, original, up to date, and scientifically interesting topics in all research areas on surfaces and interfaces.

The journal aims at being a fast and efficient platform for disseminating scientific results in this wide area of research. Fundamental, ...

[View full aims & scope](#)

ISSN

Online ISSN: 2468-0230

Subject areas

Surfaces and Interfaces, Colloid and Surface Chemistry, Surfaces, Coatings and Films

Impact

8.5

CiteScore



6.3

Impact Factor



Publishing timeline

5 days

Time to first decision 

68 days

Review time 

84 days

Submission to acceptance 

7 days

Acceptance to publication 

Acceptance rate

22%

Acceptance Rate 

Abstracting and indexing

- Scopus
- Science Citation Index Expanded (SCIE)
- SCImago Journal Rank (SJR)
- SNIP



All content on this site: Copyright © 2025 Elsevier B.V., its licensors, and contributors. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies. For all open access content, the relevant licensing terms apply.



Surfaces and Interfaces

Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO₂/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Keywords:	Composites, polyaniline, boron-doped diamond, titanium dioxide
Corresponding Author:	Ulises Paramo-Garcia, Ph.D. Tecnologico Nacional de Mexico MEXICO
First Author:	Robert J. Villanueva-Silva, M.C.
Order of Authors:	Robert J. Villanueva-Silva, M.C. Ulises Paramo-Garcia, Ph.D. Ricardo García-Alamilla, Ph.D. Luis Alejandro Macclesh Del Pino-Perez, Ph.D. Joel Moreno-Palmerin, Ph.D.
Abstract:	This study presents the successful electrodeposition of polyaniline (PANI) and TiO₂/PANI composites on boron-doped diamond (BDD) and fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates via cyclic voltammetry. Using 20 scan cycles in 0.5 M H₂SO₄, we synthesized thin films with tailored electrochemical properties. The formation of PANI was confirmed by characteristic redox peaks in the voltammograms, while FTIR spectroscopy identified key functional groups and bonding interactions between TiO₂ and PANI. Morphological analysis via optical and scanning electron microscopy revealed uniform but cracked surfaces influenced by TiO₂ loading. Composite electrodes with molar ratios of 2:1, 4:1, and 6:1 (TiO₂:PANI) were compared, showing increased titanium content with higher ratios, as confirmed by EDS. The synergistic effect between TiO₂ and PANI on conductive substrates suggests promising potential for electrocatalytic applications. This work offers a reproducible route for designing modified electrodes with enhanced interfacial properties.

Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition of TiO₂/PANI composites on BDD and FTO substrates: towards enhanced electrocatalytic interfaces

Robert J. Villanueva-Silva¹, Ulises Páramo-García^{1*}, Ricardo García-Alamilla¹, Luis Alejandro Macclesh Del Pino-Perez¹ and Joel Moreno-Palmerin²

¹Tecnológico Nacional de México / I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la pequeña y mediana industria, 89600, Altamira, Tamaulipas, MÉXICO.

²Universidad de Guanajuato, Departamento de Minas, Metalurgia y Geología, Ex Hacienda de San Matías S/N, 36020, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO

*Correspondence: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx

Abstract

This study presents the successful electrodeposition of polyaniline (PANI) and TiO₂/PANI composites on boron-doped diamond (BDD) and fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates via cyclic voltammetry. Using 20 scan cycles in 0.5 M H₂SO₄, we synthesized thin films with tailored electrochemical properties. The formation of PANI was confirmed by characteristic redox peaks in the voltammograms, while FTIR spectroscopy identified key functional groups and bonding interactions between TiO₂ and PANI. Morphological analysis via optical and scanning electron microscopy revealed uniform but cracked surfaces influenced by TiO₂ loading. Composite electrodes with molar ratios of 2:1, 4:1, and 6:1 (TiO₂:PANI) were compared, showing increased titanium content with higher ratios, as confirmed by EDS. The synergistic effect between TiO₂ and PANI on conductive substrates suggests promising potential for electrocatalytic applications. This work offers a reproducible route for designing modified electrodes with enhanced interfacial properties.

1. Introduction

Conductive polymers have garnered significant attention in materials science due to their unique electronic properties and versatility in applications ranging from sensors to energy conversion devices [1]. Among them, polyaniline (PANI) stands out for its excellent environmental stability, straightforward synthesis, tunable conductivity, and cost-effectiveness [2]. PANI exists in three distinct oxidation states: leucoemeraldine (fully reduced), emeraldine (conducting), and pernigraniline (fully oxidized) [3]. Its conductivity can be further enhanced through doping with various organic and inorganic compounds [4,5].

Meanwhile, titanium dioxide (TiO_2) has been widely employed as a photocatalyst owing to its chemical stability, low toxicity, and favorable bandgap properties [6]. However, its wide bandgap (3.2 eV for anatase) limits its activation to ultraviolet light, hindering its efficiency under visible light [7]. To overcome this limitation, researchers have coupled TiO_2 with conductive polymers such as PANI, which exhibits π -conjugated electron systems that can sensitize TiO_2 and extend its photoresponse into the visible region [8,9]. This synergy enhances charge separation and improves photocatalytic performance [10].

Recent studies have explored PANI/ TiO_2 composites for advanced oxidation processes (AOPs), electrocatalysis, and electrochemical sensors [11,12]. The choice of substrate plays a critical role in the performance of these composite electrodes. Boron-doped diamond (BDD) electrodes offer exceptional chemical stability, a wide potential window, and low background noise, making them ideal for electrochemical applications under extreme conditions [13,14]. On the other hand, fluorine-doped tin oxide (FTO) glass provides high transparency, electrical conductivity, and a textured surface suitable for homogeneous film deposition [15,16].

While previous reports have individually addressed the electrodeposition of PANI or TiO_2 on various substrates, the direct electrochemical co-deposition of TiO_2 /PANI composites on BDD and FTO remains underexplored. Most studies focus on pre-synthesized nanoparticles or sequential deposition methods, which often lead to poor interfacial contact and limited control over morphology [17,18].

In this work, we report a one-step electrochemical synthesis of TiO_2 /PANI composites on both BDD and FTO substrates via cyclic voltammetry. We systematically investigated the effect of TiO_2 :PANI molar ratio (2:1, 4:1,

and 6:1) on the electrochemical, morphological, and structural properties of the films. The composites were characterized using cyclic voltammetry, FTIR spectroscopy, optical microscopy, and scanning electron microscopy with EDS analysis. This approach offers a scalable and efficient route for producing modified electrodes with enhanced electrocatalytic interfaces for potential applications in energy and environmental remediation.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

Aniline [A.C.S., Fermont], titanium dioxide (TiO_2) [Degussa, P-25], sulfuric acid (H_2SO_4) [Sigma Aldrich 99.9%], deionized water [Quimicrón], fluorine-doped tin oxide [FTO plate, Sigma-Aldrich], and boron-doped diamond (BDD) [SynLectro™, Sigma-Aldrich] were used for the preparation of PANI/BDD, PANI/FTO, TiO_2 /PANI/BDD, and TiO_2 /PANI/FTO electrodes.

2.2. Electrochemical Synthesis

2.2.1. PANI/FTO and PANI/BDD

This section describes the synthesis of the polyaniline (PANI) control electrodes, which were used as a baseline for comparison with the TiO_2 -containing composites. The polymerization of aniline was carried out in two electrochemical cells with a conventional three-electrode setup. Each cell contained aniline (0.1 M) in 20 mL of H_2SO_4 (0.5 M). A fluorine-doped tin oxide (FTO) plate [Aldrich, 1 x 1 cm geometric area] and a boron-doped diamond (BDD) electrode were used as the working electrodes (WE). A silver/silver chloride (Ag/AgCl , 3 M KCl) electrode [BASi Part no. MF-2056 Lot: 003052211] was used as the reference electrode (RE), and carbon steel served as the counter electrode (CE). The experiments were performed at $27 \pm 3^\circ\text{C}$ and 1014 mbar without stirring. The polymerization was conducted using a METROHM Autolab 302 N potentiostat/galvanostat controlled by Nova 2.0 software, with a working potential range from -0.2 V to 1.3 V and a scan rate of 50 mV/s. Finally, the obtained materials were rinsed with deionized water [Quimicrón] and dried at 60°C in a conventional electric oven for 24 h.

2.2.2. TiO₂/PANI/FTO and TiO₂/PANI/BDD

The composite electrodes were synthesized following a similar procedure to that used for the controls (Section 2.2.1), but with the key addition of TiO₂ nanoparticles to the polymerization solution. The composites were synthesized by adding aniline at a concentration of 0.1 M in a volume of 20 mL, along with the appropriate amount of TiO₂ to achieve molar ratios of 2:1, 4:1, and 6:1 relative to aniline. After adding the reagents, the mixture was sonicated for 30 min and then placed in an electrochemical cell with a conventional three-electrode setup. The same electrodes and equipment were used as described in section 2.2.1. The polymerization and electrodeposition were carried out under identical conditions ($27 \pm 3^\circ\text{C}$, 1014 mbar, potential range of -0.2 V to 1.3 V, scan rate of 50 mV/s). The resulting materials were rinsed with deionized water and dried at 60°C for 24 h.

2.3. Material Characterization

The electrochemical reactions in the solutions were analyzed using an Autolab 302 N potentiostat/galvanostat controlled by Nova 2.0 software, with a working potential from -0.2 V to 1.3 V and a scan rate of 50 mV/s. The functional groups of the materials were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with an attenuated total reflectance (ATR) attachment, using a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrophotometer in the range of 450-4000 cm⁻¹.

Optical microscopy images were captured using a MAXLAPTER WR851 optical microscope with a 4x zoom.

For the study of morphological structure, scanning electron microscopy (SEM) was performed at 20 keV using a JEOL JSM6010PLUS/LA instrument equipped with a tungsten filament and an OXFORD X-MAX EDS detector.

Results and discussion

Figure 1 shows the cyclic voltammograms recorded during the electropolymerization of aniline over 20 cycles on BDD and FTO substrates, within a potential window of -0.2 to 1.3 V. The well-defined redox pairs observed are unequivocally associated with the growth of the polyaniline (PANI) film on the electrode surface. For both PANI/BDD and PANI/FTO, the anodic scan revealed two characteristic oxidation peaks. The first anodic peak,

located at 0.24 V for BDD and 0.28 V for FTO, is attributed to the transition of leucoemeraldine (the fully reduced form of PANI) to emeraldine (the semi-oxidized, conducting state). The second anodic peak, at 0.88 V for BDD and 0.9 V for FTO, corresponds to the further oxidation of emeraldine to pernigraniline (the fully oxidized state). Conversely, the cathodic scan showed corresponding reduction peaks. The signals at 0.46 V (BDD) and 0.4 V (FTO) are assigned to the reduction of pernigraniline back to emeraldine. Subsequently, the peaks at 0.04 V (BDD) and 0.015 V (FTO) are consistent with the reduction of emeraldine to leucoemeraldine [19,20]. This sequence of redox events is a hallmark of PANI formation and growth on electrode surfaces in acidic media [21]. A key observation is the systematic increase in current intensity with successive cycles, indicating the progressive deposition of electroactive material and an increase in the thickness of the PANI layer. However, a gradual attenuation of the peak sharpness and intensity towards the final cycles suggests a decrease in the polymerization rate, likely due to the increased electrical resistance of the growing polymer film, signaling the approach of a deposition endpoint.

The successful incorporation of TiO_2 into the PANI matrix on both BDD and FTO substrates was further confirmed by the cyclic voltammetry profiles shown in Figures 2 and 3. The electrochemical behavior of the composite materials ($\text{TiO}_2/\text{PANI}/\text{BDD}$ and $\text{TiO}_2/\text{PANI}/\text{FTO}$) synthesized at different molar ratios (2:1, 4:1, and 6:1) displayed noticeable shifts in the characteristic redox potentials of pure PANI, indicating a significant interaction between the polymer and the semiconductor oxide.

For the composite with a 2:1 molar ratio, the anodic peaks were observed at +0.44 V and +0.98 V for FTO (Figure 3a) and at +0.3 V and +1.0 V for BDD (Figure 2a). The corresponding cathodic peaks were registered at +0.34 V and -0.02 V for FTO and +0.48 V and +0.06 V for BDD. When the TiO_2 content was increased to a 4:1 molar ratio, the anodic peaks shifted to +0.44 V and +0.98 V for FTO (Figure 3b) and +0.34 V and +0.98 V for BDD (Figure 2b). The cathodic peaks were located at +0.34 V and -0.12 V for FTO and +0.44 V and +0.04 V for BDD. Finally, for the 6:1 molar ratio, the anodic peaks were found at +0.44 V and +0.98 V for FTO (Figure 3c) and +0.32 V and +0.89 V for BDD (Figure 2c). The cathodic peaks appeared at +0.355 V and -0.014 V for FTO and +0.42 V and +0.04 V for BDD.

A summary of all anodic and cathodic peak potentials for the synthesized TiO₂/PANI composites is provided in [Table 1](#). The consistent shifts in peak potentials across all compositions, compared to the pure PANI voltammograms, confirm the effective formation of the TiO₂/PANI composite on both electrode substrates.

To further elucidate the electrochemical behavior and the effect of TiO₂ loading on the polymerization process, the 20th cycle of the voltammograms for all synthesized composites is compared in [Figures 4](#) (BDD) and [5](#) (FTO). A crucial observation is the notable decrease in the current density of the redox peaks as the TiO₂ content increases in the composite. The most intense signals, corresponding to the highest electrochemical activity, were consistently observed for the 2:1 molar ratio on both substrates. This was followed by the 4:1 and finally the 6:1 ratios, indicating a clear trend: 2:1 > 4:1 > 6:1.

This attenuation in current density suggests that while TiO₂ is successfully incorporated, its increasing proportion may partially hinder the electron transfer processes inherent to the PANI's redox chemistry. Furthermore, the significantly diminished intensity of the peaks by the 20th cycle, compared to the initial cycles, provides strong evidence of the polymerization reaction reaching its completion, as the deposited layer becomes less electroactive. The consistent behavior observed on both BDD and FTO substrates underscores the robustness of the electrosynthesis method and the fundamental interaction between PANI and TiO₂, which is influenced more by the composite's composition than by the underlying electrode material.

FTIR spectroscopy

The chemical structure and functional groups of the synthesized PANI and TiO₂/PANI composites were confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The spectra for the materials deposited on FTO and BDD substrates are shown in [Figure 6a](#) and [6b](#), respectively. A weak but broad signal observed at 776 or 789 cm⁻¹ is assigned to the antisymmetric Ti-O-Ti stretching mode of TiO₂, confirming the successful incorporation of titanium dioxide into the composite [\[22-26\]](#).

The characteristic bands of polyaniline are also clearly identified. The signal around 1082-1095 cm⁻¹ is attributed to in-plane bending vibrations of C-H bonds. The bands located at 1239 and 1281 cm⁻¹ correspond to stretching vibrations of C-N bonds in aromatic secondary amines, associated with benzenoid and quinoid ring structures,

respectively. Furthermore, the bands around 1457 and 1560 cm^{-1} are consistent with stretching vibrations of N-B-N (where B represents the benzenoid ring) and N=Q=N (where Q represents the quinoid ring) groups, respectively [22, 27-28]. The presence of all these signals in the composite spectra provides conclusive evidence for the coexistence of both polyaniline and titanium dioxide on the BDD and FTO electrodes, confirming the successful formation of the TiO_2/PANI composite.

Optic Microscopy

The surface morphology and deposition characteristics of the synthesized materials were initially examined using optical microscopy. Figure 7 shows the images for the BDD-based series, while Figure 8 corresponds to the FTO-based series. Figure 7a displays the clean BDD substrate prior to any deposition, revealing a uniformly porous and rough surface with a greyish appearance. The initial stages of PANI polymerization on BDD (Figure 7b) show isolated, semicircular polymer clusters growing on the surface. This island-like growth pattern suggests that the initial deposition preferentially occurs at the porous sites of the BDD surface, leading to an irregular film formation.

Figures 7c-e, correspond to the $\text{TiO}_2/\text{PANI}/\text{BDD}$ composites with molar ratios of 2:1, 4:1, and 6:1, respectively. A clear trend is observed: as the TiO_2 content increases, the film grows in a more disordered manner and develops significant surface cracking. This cracking is likely a result of the increased film thickness due to TiO_2 incorporation, which reduces the adhesive and cohesive forces within the composite layer, ultimately leading to mechanical stress and fracture—a common phenomenon in electrodeposited materials [30].

In contrast, the clean FTO substrate (Figure 8a) exhibits a slightly less rough, whitish appearance compared to BDD. The initial growth of PANI on FTO (Figure 8b) shows a more uniform and homogeneous film coverage without the isolated agglomerates seen on BDD. This difference is likely due to the absence of significant porosity on the FTO surface, allowing the polymer to grow evenly.

The $\text{TiO}_2/\text{PANI}/\text{FTO}$ composites (Figures 8c-e) exhibit the same trend observed on BDD. As the TiO_2 ratio increases (2:1, 4:1, 6:1), the surface uniformity decreases, and cracking becomes more pronounced. This further

supports the conclusion that the addition of TiO₂ particles increases the film thickness and introduces mechanical instability, leading to cracking, regardless of the substrate used [30].

Scanning electron microscopy

The surface morphology of the electrodes was further analyzed by scanning electron microscopy (SEM) at 3000x magnification, as shown in the panel of micrographs (Fig. 9). Figures 9a-b show the clean, unmodified surfaces of the FTO and BDD substrates, respectively. The electropolymerized PANI on FTO (Fig. 9c) exhibits a characteristic spongy, network-like structure, consistent with previous reports [25]. In contrast, the PANI deposited on BDD (Fig. 9d) forms small, randomly distributed agglomerates, confirming the non-uniform growth observed by optical microscopy (Fig. 7b).

The composite materials (Figures 9e-j) show a distinct morphological evolution. A whitish, granular layer is evident, which blends with and eventually covers the underlying PANI network. This layer increases in coverage with higher TiO₂ ratios in the composite. In some regions, this coating exhibits circular or micro-granulated structures, indicative of the random aggregation of TiO₂ particles, as reported in similar works [31-33]. The presence of surface cracks in some composites (Figures 9g, h) exposes the underlying substrate, which could potentially affect electrode performance by allowing direct contact with the contaminant solution [31].

The presence and increasing content of titanium in the composites were quantitatively confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The weight percentages of titanium are summarized in Table 2. For the FTO-based composites, the Ti content increased from 3.29% (2:1), to 15% (4:1), and finally to 30.98% (6:1). A similar trend was observed for the BDD-based composites, where the Ti weight percentage rose from 8.01% (2:1), to 13.82% (4:1), and to 33.23% (6:1). This progressive increase confirms the successful and controllable incorporation of TiO₂ into the PANI matrix during the electrosynthesis process.

Conclusions

This study successfully demonstrates a straightforward and effective cyclic voltammetry route for the electrosynthesis of both pristine PANI and TiO₂/PANI composite films on boron-doped diamond (BDD) and fluorine-doped tin oxide (FTO) electrodes. The electrochemical formation of polyaniline was unequivocally confirmed by the characteristic redox peaks in the cyclic voltammograms, which correspond to the transitions between its leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline states. The successful incorporation of TiO₂ into the PANI matrix was evidenced by consistent shifts in these redox potentials across all studied molar ratios (2:1, 4:1, 6:1). FTIR spectroscopy provided definitive chemical evidence of the composite's formation, revealing the characteristic signatures of both materials: the Ti-O-Ti stretching mode of TiO₂ ($\sim 789\text{ cm}^{-1}$) and the functional groups of PANI, including C-N stretches, C-H bends, and the distinctive N-B-N and N=Q=N vibrations.

Morphological analysis revealed that the underlying substrate dictates the initial growth pattern of PANI, with a porous BDD surface leading to irregular agglomerates and a smoother FTO surface promoting a more uniform film. However, a common phenomenon was observed regardless of the substrate: the increasing TiO₂ content led to the formation of a granular layer, increased film thickness, and ultimately, surface cracking due to mechanical stress. Finally, EDS analysis quantitatively corroborated the increasing weight percentage of titanium within the composites, confirming the tunability of the electrosynthesis process.

In summary, we have developed a reproducible method for fabricating TiO₂/PANI-modified electrodes with controllable composition. The demonstrated synergy between the conductive polymer and the semiconductor oxide, along with the detailed electrochemical and morphological characterization provided herein, establishes these composites as highly promising materials for advanced applications in electrocatalysis and environmental remediation.

Acknowledgments: R. J. Villanueva-Silva acknowledges the scholarship No. 812890 provided by SECIHTI-MEXICO; R. García-Alamilla thanks to TecNM project No. 8118.20-P and [U. Páramo-García thanks the TecNM for the sabbatical stay No. AS-2-068/2024.](#)

Author Contributions: R.J.V.-S., conceptualization, investigation, methodology, data curation, writing original draft and writing—review and editing; U.P.-G., conceptualization, formal analysis, funding acquisition, supervision, resources and writing—review and editing; R.G.-A, conceptualization, formal analysis, supervision, visualization and writing—review and editing; L.A.M.D.P.-P., data curation, and writing—review and editing; J.M.-P., visualization and writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Ah. A. Boeva, V. G. Sergeyv. [Polyaniline: Synthesis, properties, and application](#). Polymer Science - Series C 2014, 56, 144–153. DOI: 10.1134/S1811238214010032
- [2] K. Namsheer, C. S. Rout. [Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications](#). RSC Adv 2021, 11, 5659–5697. DOI: 10.1039/d0ra07800j
- [3] S. Bhandari. [Chapter 2- Polyaniline: Structure and Properties Relationship](#). Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites, Elsevier 2017, pp. 23–60. DOI: 10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3
- [4] L. Maldonado-Larios, R. Mayen-Mondragón, R. D. Martínez-Orozco, U. Páramos-García, N.V. Gallardo-Rivas, R. García-Alamilla. [Electrochemically-assisted fabrication of titanium-dioxide/polyaniline nanocomposite films for the electroremediation of congo red in aqueous effluents](#). Synthe. Met. 2020, 268. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116464
- [5] Y.J. Lee, H.S. Lee, C.G. Lee, S.J. Park, J. Lee, S. Jung, G.A. Shin. [Applications of PANI/TiO₂ Composite for Photocatalytic Degradation of Contaminants from Aqueous Solution](#). Applied Sciences 2020, 10(19), pp 6710. DOI: 10.3390/APP10196710

- [6] K. Nakata, A. Fujishima. [TiO₂ photocatalysis: Desing and applications](#). J. of Photochem. And Photobio. C. Photochem. Reviews 2012, 13(3), pp 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [7] H. S. Roy, Md. M. Islam, M. Y. A. Mollah, Md. A. B. H. Susan. [Polyaniline-NiO Nanocomposites as Tunable Conducting Materials](#). Materialstoday: Proceedingsc2019, 15(3), pp 380-387. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.097>
- [8] M. Waqas, L. Campbell, P. T. [Polyaniline-Coated Surface-Modified Ag/PANI Nanostructures for Antibacterial and Colorimetric Melamine Sensing in Milk Samples](#). ACS Omega 2023, 8(26), pp 24010-24015. DOI: 10.1021/acsomega.3c02627
- [9] X. Wang, S. Tang, C. Zhou, J. Liu, W. Feng. [Uniform TiO₂-PANI composite capsules and hollow spheres](#). Synthe. Metals 2009, 159(17-18), pp 1865-1869. DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.06.008
- [10] N. P. Putri, A. M. Riska, D. H. Kusumawati, E. Suaebah. [Enhanced Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Using Green-Synthesized TiO₂ and PANI/TiO₂ with Papaya Leaf as Bio-Reduction](#). Trends in Sci. 2024, 22(2), pp 9119. DOI: <https://doi.org/10.48048/tis.2025.9119>
- [11] F. Wang, S. X. Min. [TiO₂/Polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light](#). Chinese Chem. Lett. 2007, 18(19), pp 1273-1277. DOI: 10.1016/j.ccllet.2007.08.010
- [12] A. Basit, M. I. Syauqi, A. R. Sanjaya, I. Rahmawati, J. Gunlazuardi, T. A. Ivandini. [Electrochemiluminescence of titanium dioxide nanomaterials for sensing applications](#). Anal. Sci. 2025, <https://doi.org/10.1007/s44211-025-00808-7>
- [13] Irkham, A. Fiorani, G. Valenti, N. Kamoshida, F. Paolucci, Y. Einaga. [Electrogenerated Chemiluminescence by in Situ Production of Coreactant Hydrogen Peroxide in Carbonate Aqueous Solution at a Boron-Doped Diamond Electrode](#). J. of the Amer. Chem. Soc. 2020, 142(3), 1518-1525. DOI: 10.1021/jacs.9b11842
- [14] Y. Einaga. [Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes](#). Bullet. Of the Chem. Soc. Of Japan 2018, 91(12), 1752-1762. DOI: 10.1246/bcsj.20180268
- [15] S. S. Shah, Md. A. Aziz, A-R. Al-Beta, W. Mahfoz. [Electrodeposition of Polyaniline on high electroactive indium tin oxide nanoparticles-modified fluorine doped tin oxide electrode for fabrication of high-performance hybrid supercapacitor](#). Arab. J. of Chem. 2022, 15(9), 104058. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104058

- [16] Md. A. Aziz, M. Sohail, M. Oyama, W. Mahfoz. [Electrochemical investigation of metal oxide conducting electrodes for direct detection of sulfide](#). *Electroanal.* 2015, 27(5), 1268-1275. DOI: 10.1002/elan.201400539
- [17] M. Sobaszek, K. Siuzdak, M. Sawczak, J. Ryl, R. Bogdanowicz. [Fabrication and characterization of composite TiO₂ nanotubes/boron-doped diamond electrodes toward enhanced supercapacitors](#). *Thin Solid Films* 2016, 601, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.073>
- [18] L. A. Pereira, A. B. Couto, D. A. de L. Almeida, N. G. Ferreira. [The influence of TiO₂ amount on the photoactivity response for the novel TiO₂/BDD/Carbon fiber ternary composite](#). *Diam. and Rel. Mater.* 2017, 75, 18-24 <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.018>
- [19] F. Fitriyana, F. Kurniawan. [Polyaniline-Invertase-Gold Nanoparticles Modified Gold Electrode for Sucrose Detection](#). *Indo. J. of Chem.* 2015, 15(3), 226-236. <https://doi.org/10.22146/ijc.21189>
- [20] A. N. Andriianova, Y. N. Biglova, A. G. Mustafin. [Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines](#). *RSC Adv.* 2020, 10, 7468-7491. DOI: [10.1039/C9RA08644G](https://doi.org/10.1039/C9RA08644G)
- [21] S. Mahalakshmi, V. Sridevi. [In Situ Electrodeposited Gold Nanoparticles on Polyaniline-Modified Electrode Surface for the Detection of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid](#). *Electrocatalysis* 2021, 12, 415-435. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-021-00665-8>.
- [22] K.M. Molapo, P.M. Ndagili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha. [Electronics of Conjugated Polymers \(I\): Polyaniline](#). *Interna. J. of Electrochem. Scie.* 2012, 7(12), 11859-11875. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16509-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16509-6)
- [23] S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, A.T. Mane, D.M. Jundale, V.B. Patil. [Synthesis and Characterization of Polyaniline: TiO₂ Nanocomposites](#). *Interna. J. of Poly. Mater. And Polym. Biomater.* 2010, 59, 777-785. <https://doi.org/10.1080/00914037.2010.483217>
- [24] N.A. Jumat, P.S. Wai, J.J. Ching, W.J. Basirun. [Synthesis of Polyaniline-TiO₂ Nanocomposites and Their Application in Photocatalytic Degradation](#). *Polym. and Polymer Composites* 2017, 25(7), 507-514. <https://doi.org/10.1177/096739111702500701>
- [25] P. Rajakani, C. Vedhi. [Electrocatalytic properties of polyaniline-TiO₂ nanocomposites](#). *Inter. J. of Indus. Chem.* 2015, 6, 247-259. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0046-8>
- [26] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, A. Boudjadi. [The effect of electrodeposition applied potential on the electrochemical performance of polyaniline films](#). *J. of Mater. Scie.: Mater. In Electronic* 2021, 32, 10692-10701. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05725-9>

- [27] V. Sridevi, S. Malathi. [Synthesis and Characterization of Polyaniline/Gold Nanocomposites](#). Chem. Scie. J. 2011, CSJ-26. DOI: 10.4172/2150-3494.1000018
- [28] A. Katoch, M. Burkhart, T. Hwang, S.S. Kim. [Synthesis of polyaniline/TiO₂ hybrid nanoplates via a sol-gel chemical method](#). Chem. Engine. J. 2012, 192(1), 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.004>
- [29] Q. He, X. Chen, F. Jia, W. Ding, Y. Zhou, J. Wang, X. Song, J. Jiang, Q. Liao, J. Li, Z. Wei. [The Role of Polyaniline Molecular Structure in Producing High-Performance Fe-N-C Catalysts for Oxygen Reduction Reaction](#). Chemi. Select 2019, 4(27), 8135-8141. <https://doi.org/10.1002/slct.201901329>
- [30] J.L. Bott-Neto, T.S. Martins, O.N. Oliveira, F. Marken. [Controlled electrodeposition of brookite TiO₂ for photoelectroanalysis at printed carbon electrodes](#). App. Surf. Scie. 2023, 640, 158316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158316>
- [31] D. Rai, S. Sinha. [Characterization and electrochemical properties of TiO₂-rNTs/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes for the mineralization of persistent organic pollutants using anodic oxidation coupled Electro-Fenton treatment: Effect of precursor selection](#). Chemosphere 2024, 352, 141307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141307>
- [32] M. M Ali, Md. J. Haque, M. H. Kabir, M. A. Kaiyum, M.S. Rahman. [Nano synthesis of ZnO-TiO₂ composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities](#). Results in Material 2021, 11, 100199. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100199>
- [33] S. Wang, L. Bai, X. Ao. [Preparation and photocatalytic application of a S, Nd double doped nano-TiO₂ photocatalyst](#). RSC Adv. 2018, 8, 36745-36753. DOI: [10.1039/C8RA06778C](https://doi.org/10.1039/C8RA06778C)

Figures

Figure 1: R. J. Villanueva-Silva et al.

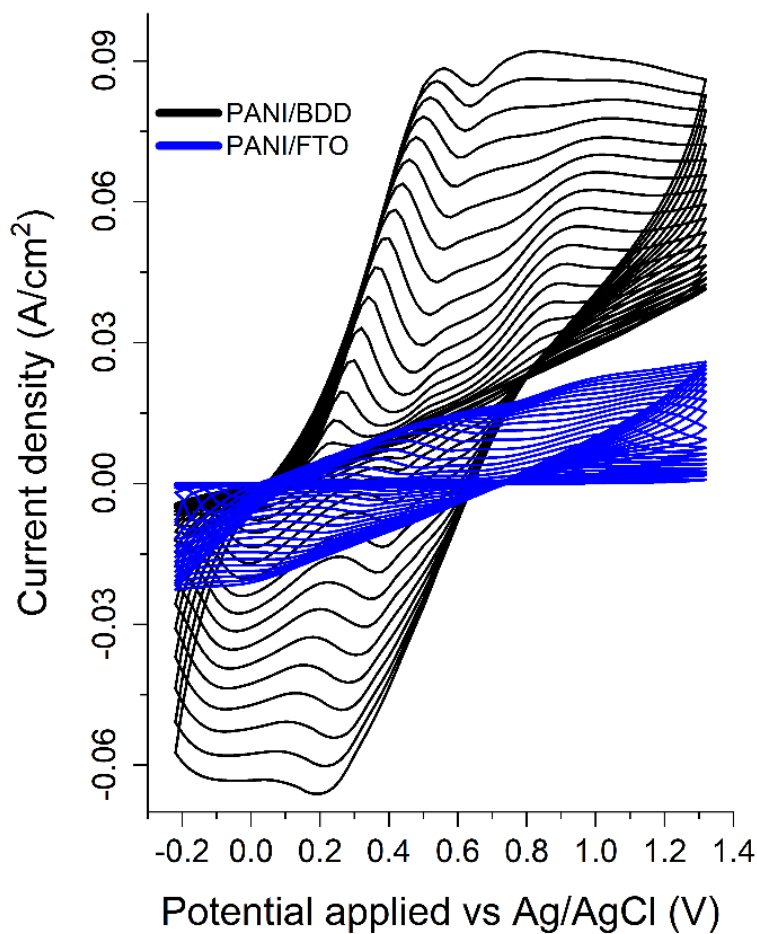


Figure 1. Cyclic voltammograms illustrating the progressive electropolymerization of aniline over 20 cycles on (a) BDD and (b) FTO substrates in 0.5 M H_2SO_4 . The characteristic redox peaks confirm the growth of polyaniline (PANI) and its transition between leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline states. The increasing current with cycles indicates successful film deposition, while peak broadening suggests increased resistance towards the end of the process

Figure 2: R. J. Villanueva-Silva et al.

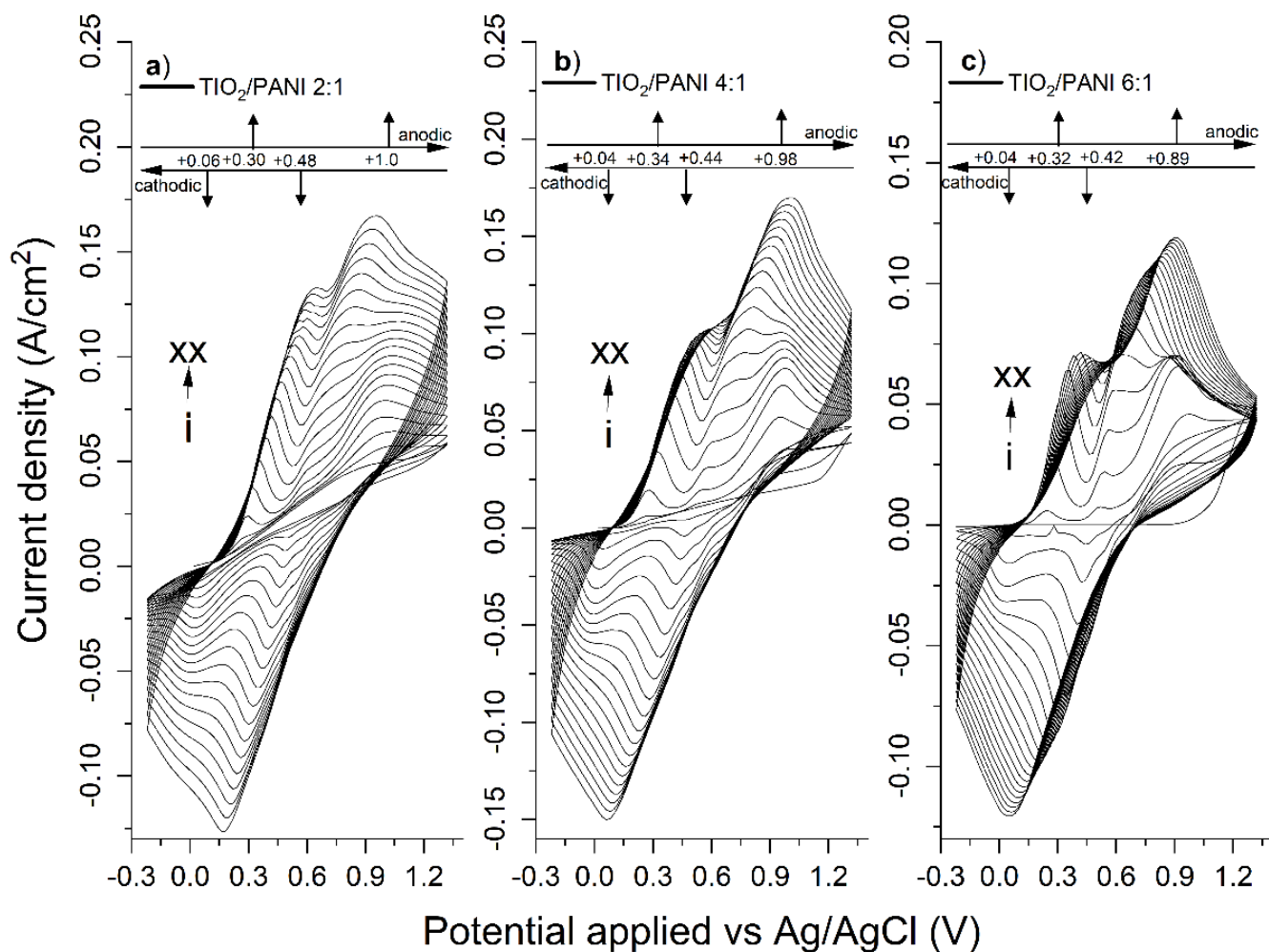


Figure 2. Cyclic voltammograms recorded during the synthesis of TiO_2/PANI composites on a BDD electrode at different molar ratios: (a) 2:1, (b) 4:1, and (c) 6:1. The noticeable shifts in the redox potentials, compared to pure PANI, provide electrochemical evidence of the effective interaction and incorporation of TiO_2 within the polymer matrix.

Figure 3: R. J. Villanueva-Silva et al.

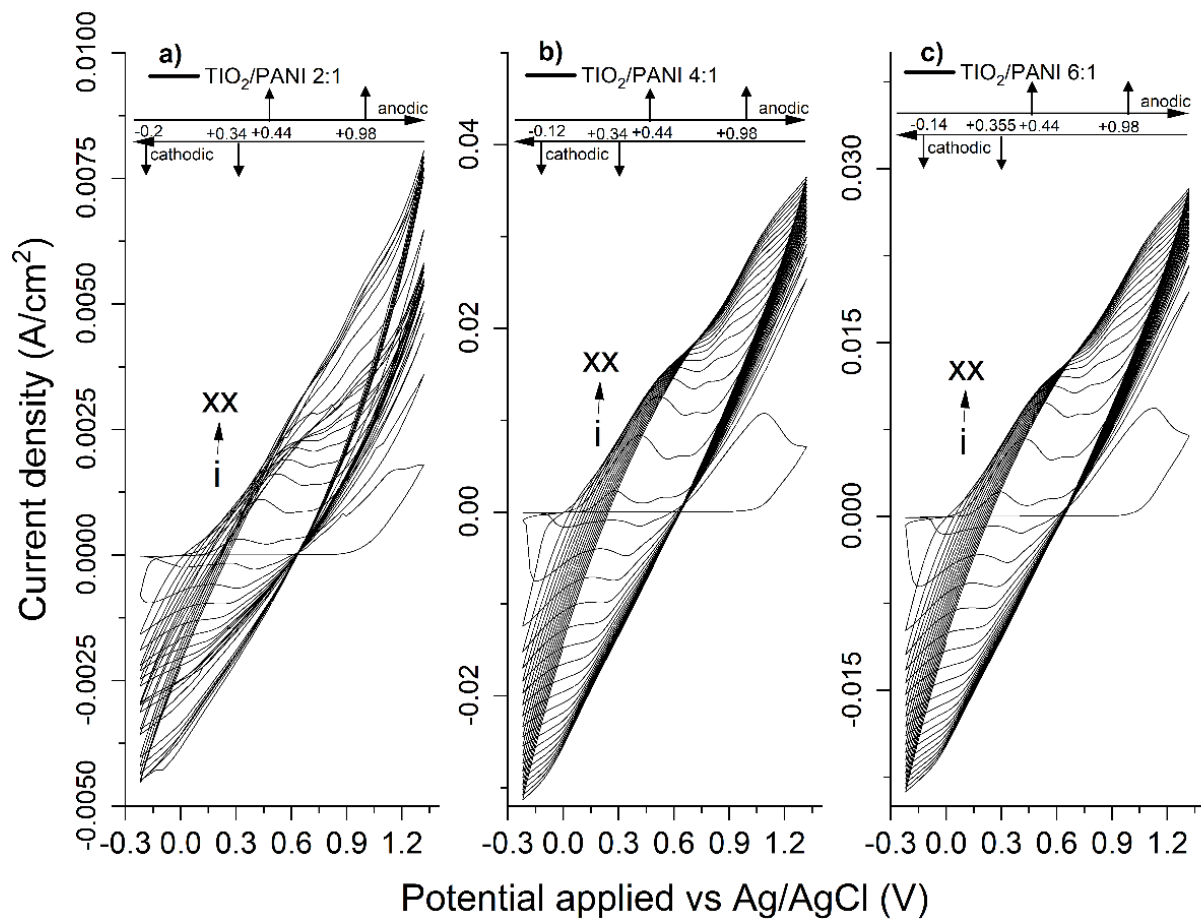


Figure 3. Cyclic voltammograms recorded during the synthesis of TiO_2/PANI composites on an FTO electrode at different molar ratios: (a) 2:1, (b) 4:1, and (c) 6:1. The systematic shift in peak potentials and the evolution of the voltammetric profile confirm the successful formation of the composite on the FTO substrate.

Figure 4: R. J. Villanueva-Silva et al.

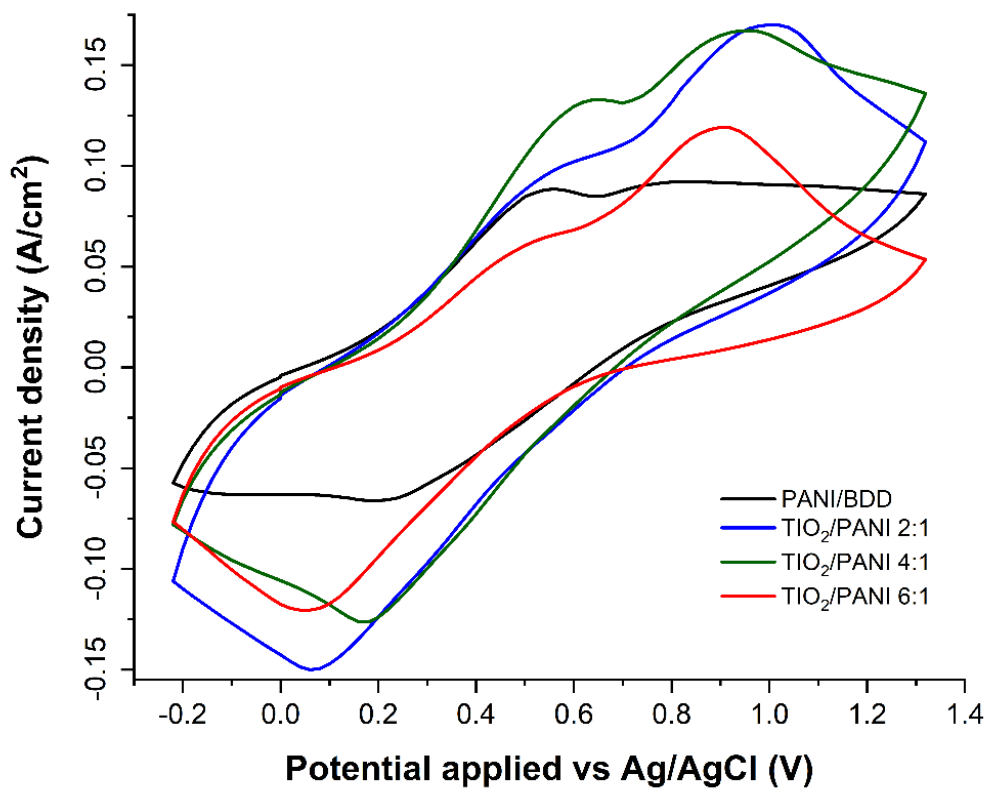


Figure 4. Overlay of the 20th cycle during the electrosynthesis of pristine PANI and TiO_2/PANI composites at different molar ratios (2:1, 4:1, 6:1) on a BDD electrode. The attenuation of current density with increasing TiO_2 content highlights its moderating effect on the electrochemical activity of the composite.

Figure 5: R. J. Villanueva-Silva et al.

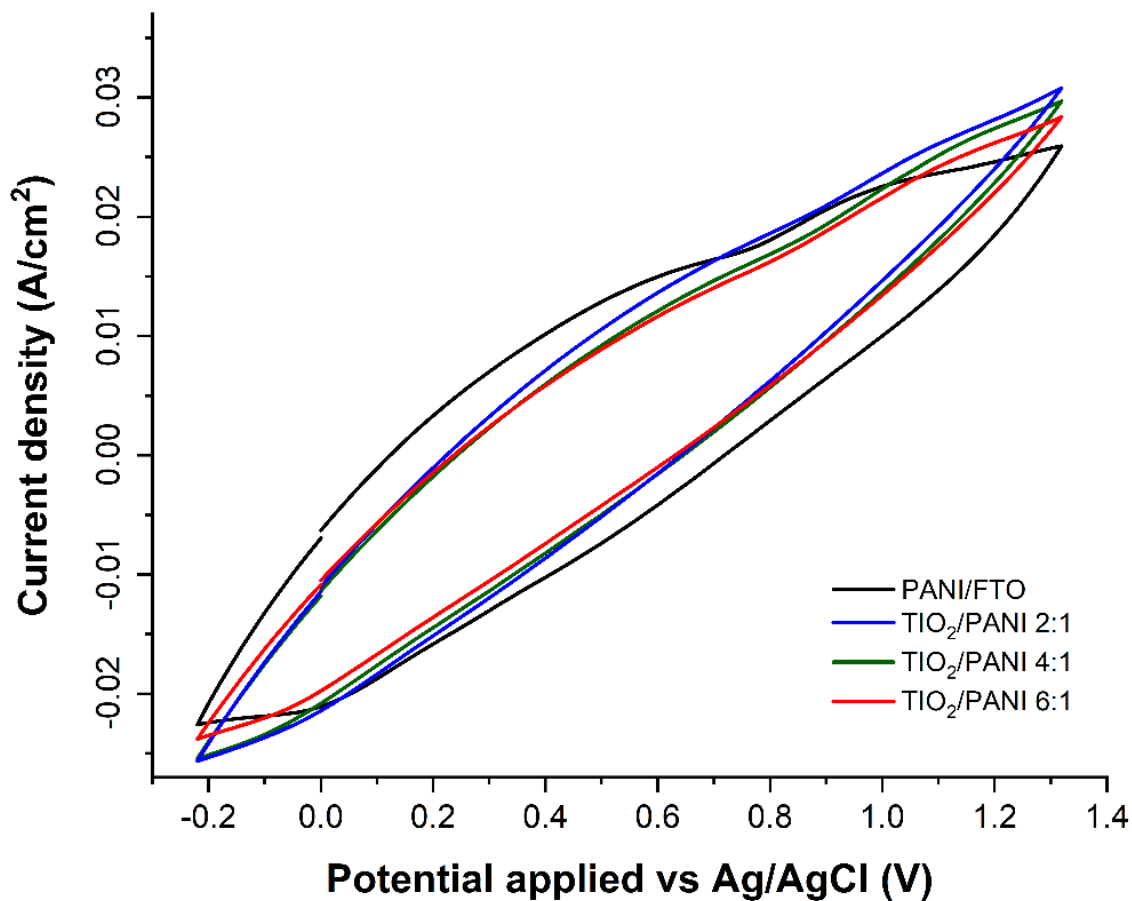


Figure 5. Overlay of the 20th cycle during the electrosynthesis of pristine PANI and TiO₂/PANI composites at different molar ratios (2:1, 4:1, 6:1) on an FTO electrode. The consistent decrease in peak intensity with higher TiO₂ loading aligns with the behavior observed on BDD, underscoring the compositional dependence of the electrochemical response.

Figure 6: R. J. Villanueva-Silva et al.

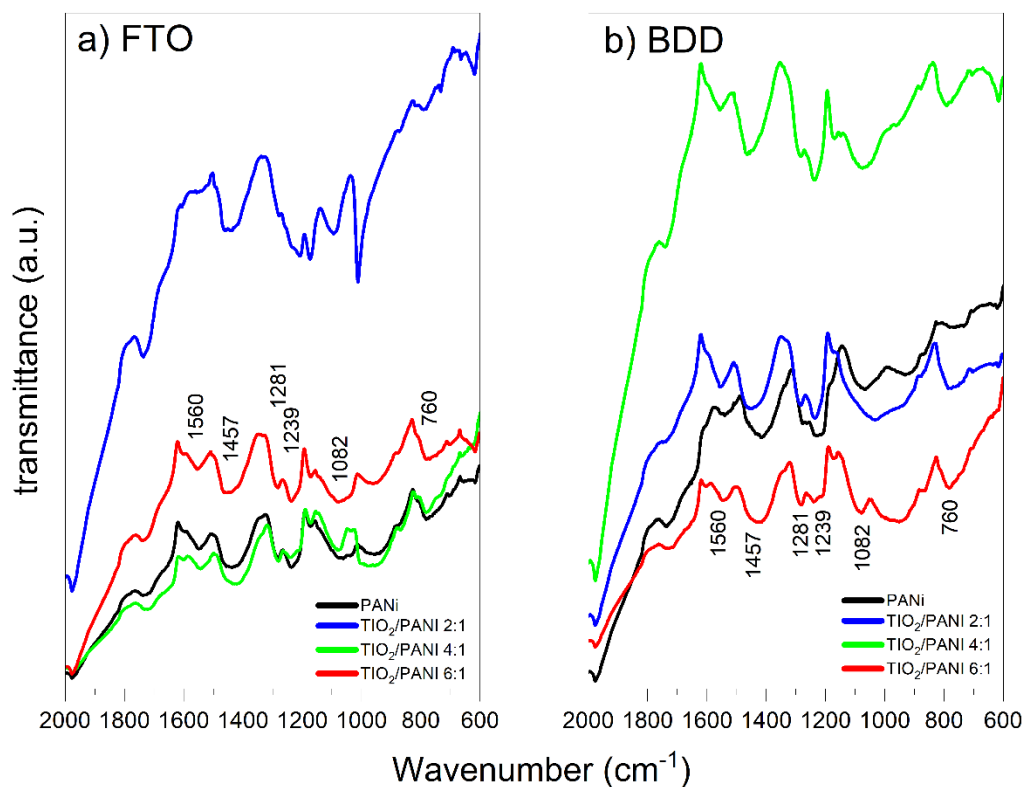


Figure 6. FTIR spectra of (a) PANI/FTO and TiO₂/PANI/FTO composites, and (b) PANI/BDD and TiO₂/PANI/BDD composites at different molar ratios. The spectra confirm the coexistence of both materials, showcasing the characteristic Ti-O-Ti stretching mode of TiO₂ (~789 cm⁻¹) and the signature functional groups of PANI (C-N, C-H, N-B-N, and N=Q=N).

Figure 7: R. J. Villanueva-Silva et al.

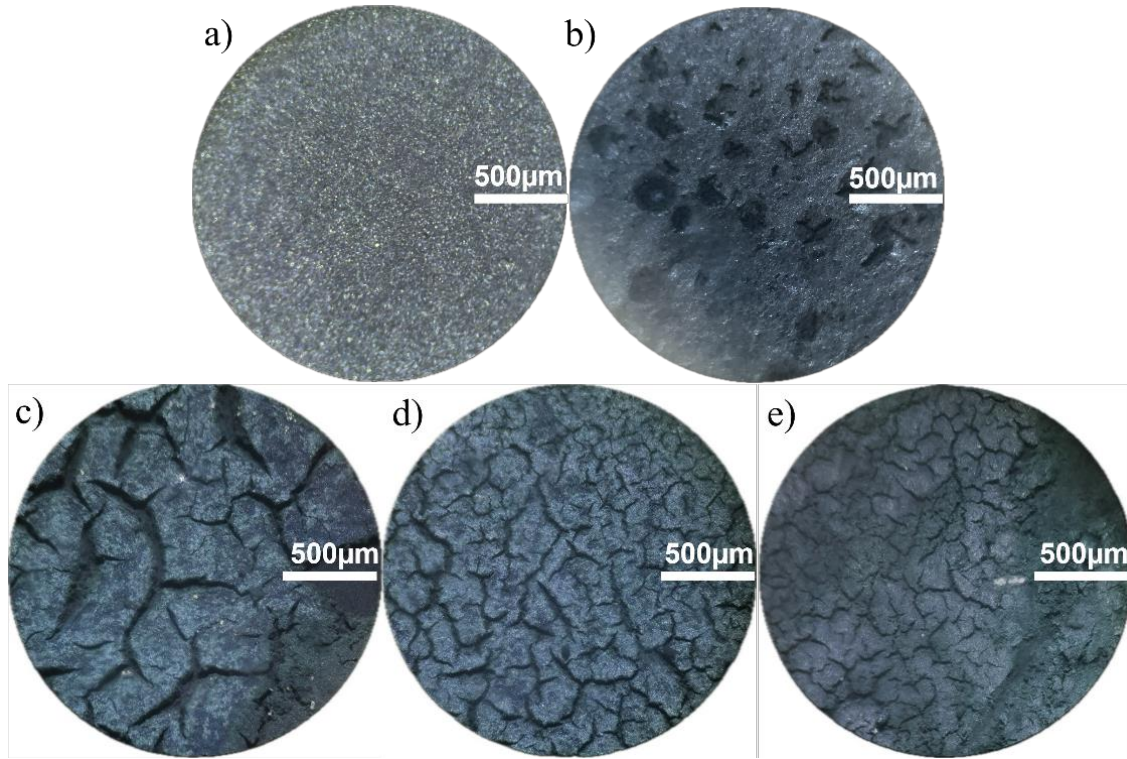


Figure 7. Optical micrographs (4x zoom) of the BDD series: (a) pristine BDD, (b) PANI/BDD, (c) TiO_2 /PANI/BDD (2:1), (d) TiO_2 /PANI/BDD (4:1), and (e) TiO_2 /PANI/BDD (6:1). The sequence reveals the transition from isolated polymer agglomerates to a cracked, composite morphology as the TiO_2 content increases, highlighting the role of mechanical stress induced by particle incorporation.

Figure 8: R. J. Villanueva-Silva et al.

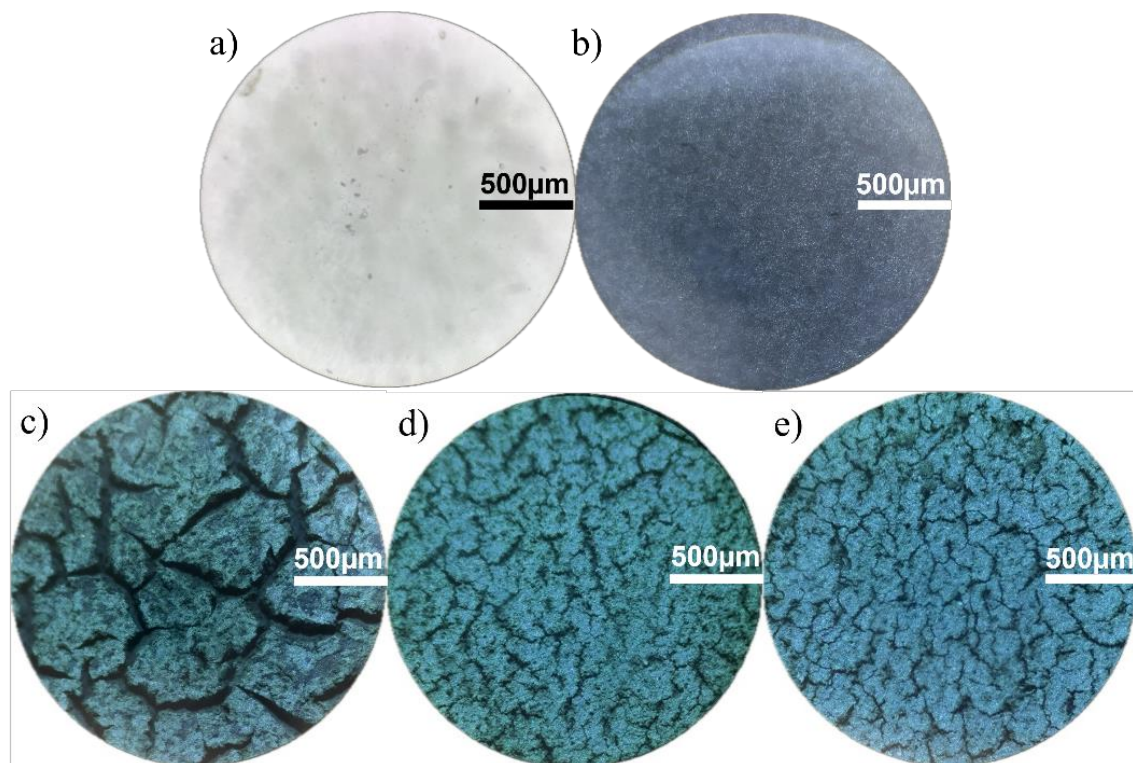


Figure 8. Optical micrographs (4x zoom) of the FTO series: (a) pristine FTO, (b) PANI/FTO, (c) TiO₂/PANI/FTO (2:1), (d) TiO₂/PANI/FTO (4:1), and (e) TiO₂/PANI/FTO (6:1). The images show a more uniform initial polymer growth compared to BDD, followed by the development of surface cracking at higher TiO₂ loadings, a phenomenon consistent across both substrates.

Figure 9: R. J. Villanueva-Silva et al.

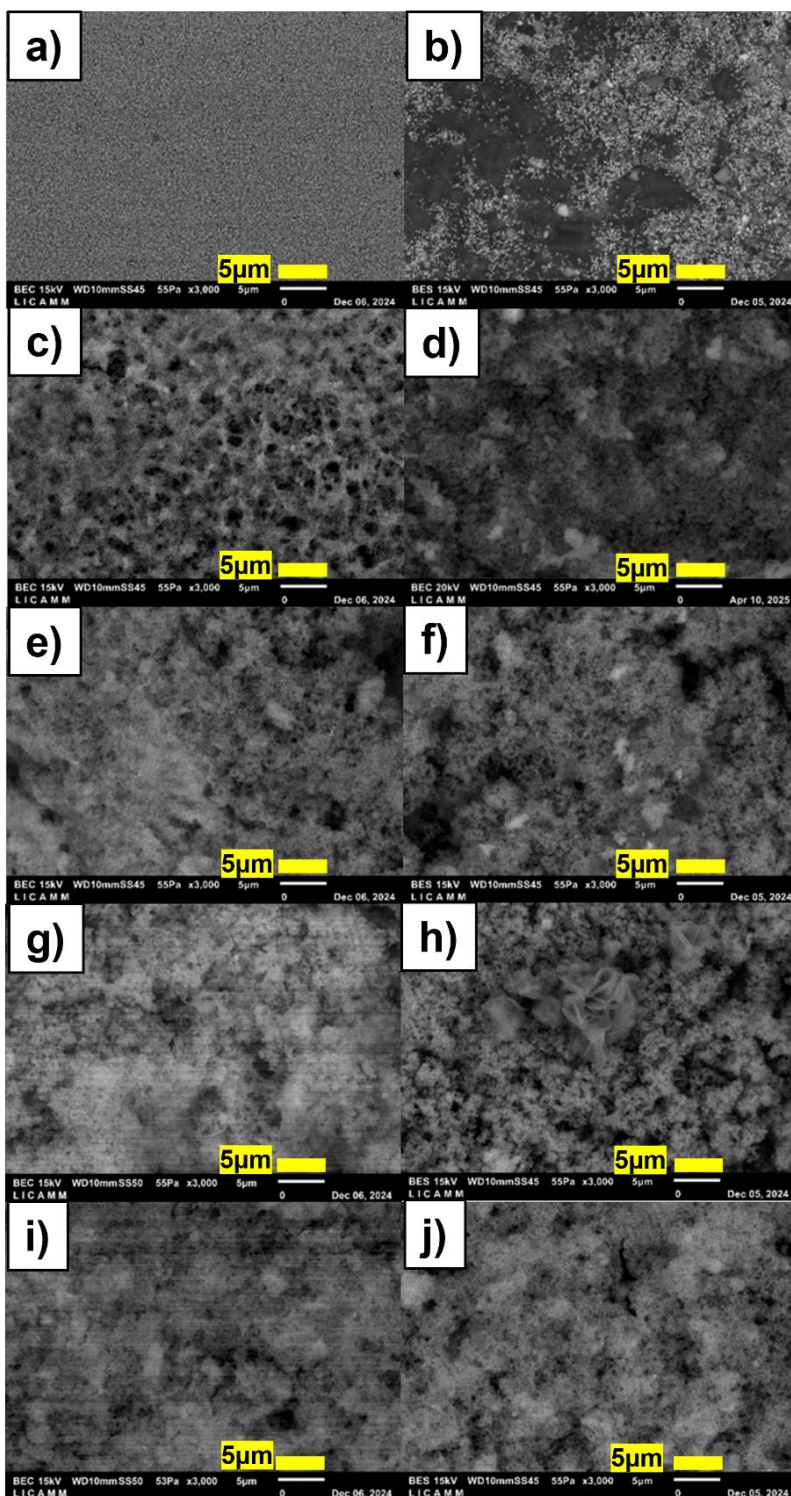


Figure 9. Scanning electron micrographs (3000x magnification) of: (a) FTO, (b) BDD, (c) PANI/FTO, (d) PANI/BDD, (e) TiO₂/PANI/FTO 2:1, (f) TiO₂/PANI/BDD 2:1, (g) TiO₂/PANI/FTO 4:1, (h) TiO₂/PANI/BDD 4:1, (i) TiO₂/PANI/FTO 6:1, and (j) TiO₂/PANI/BDD 6:1. The micrographs reveal the evolution from the spongy PANI network to a granular TiO₂-coated morphology, with cracking evident at higher ratios.

Table 1: R. J. Villanueva-Silva et al.

Table 1. Anodic and cathodic peak potentials (V vs. Ag/AgCl) for the synthesized TiO₂/PANI composites at different molar ratios on FTO and BDD substrates. The systematic shifts in potential, compared to the pure PANI voltammograms (Fig. 1), confirm the electrochemical interaction between the polymer and the semiconductor oxide.

Sample	FTO		BDD	
	Anodic	Cathodic	Anodic	Cathodic
2:1	+0.44 / +0.98	+0.34 / -0.2	+0.3 / +1.0	+0.46 / +0.06
4:1	+0.44 / +0.98	+0.34 / -0.12	+0.34 / +0.98	+0.44 / +0.04
6:1	+0.44 / +0.98	+0.355 / -0.14	+0.32 / +0.89	+0.42 / +0.04

Table 2: R. J. Villanueva-Silva et al.

Table 2. Weight percentage of Ti and O obtained by EDS analysis for the synthesized TiO₂/PANI composites on FTO and BDD substrates. The increasing Ti content with higher TiO₂:PANI ratios provides quantitative evidence of the successful and controllable incorporation of titanium dioxide into the composite films.

Sample	FTO		BDD	
	Ti	O	Ti	O
2:1	3.29	33.4	8.01	27.86
4:1	15	31.91	13.82	30.78
6:1	30.98	35.02	33.23	34.34

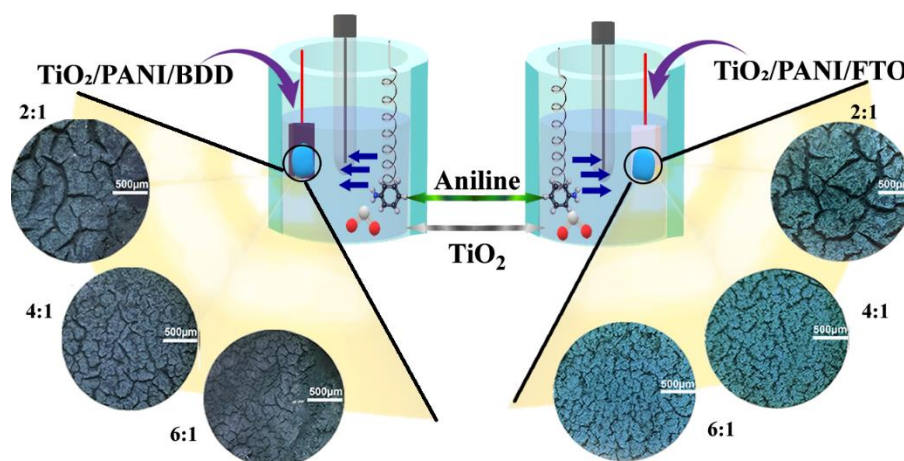
Declaration of interests

☒The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

☐The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Graphical Abstract: R. J. Villanueva-Silva et al.

**Cyclic voltammetry-assisted electrodeposition
of TiO_2 /PANI composites on BDD and FTO
substrates:
towards enhanced electrocatalytic interfaces**





Article

Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems

Daniel Alejandro Vázquez-Loredo, **Ulises Páramo-García** * , Luis Alejandro Macclesh Del Pino-Pérez, Nohra Violeta Gallardo-Rivas , Ricardo García-Alamilla and Diana Lucia Campa-Guevara

Tecnológico Nacional de México/I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldahir y Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira 89600, Tamaulipas, Mexico; dannyalezvazquez@gmail.com (D.A.V.-L.); luis.mp@cdmadero.tecnm.mx (L.A.M.D.P.-P.); nohra.gr@cdmadero.tecnm.mx (N.V.G.-R.); ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx (R.G.-A.); diana.cg@cdmadero.tecnm.mx (D.L.C.-G.)

* Correspondence: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx; Tel.: +52-833-357-4820

Abstract: Thin films of monomeric species polythiophene (PTh), poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and the copolymer PTh/PEDOT were prepared through electropolymerization and deposited above fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates. The functional groups of the monomeric species (PTh, PEDOT) and polymeric species (PTh/PEDOT) were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, while morphological properties were evaluated using scanning electron microscopy, optical microscopy, and atomic force microscopy. The analysis showed that monomers films exhibited less material deposition; otherwise, the copolymer PTh/PEDOT showed better deposition on substrate. In addition, the electrochemical characterization showed that the materials that resulted from copolymerization presented an improvement in electrochemical properties relating to monomer properties. The effect of overoxidation of the monomers applied during the electropolymerization process is also known.



Academic Editor: Xu Xiao

Received: 31 March 2025

Revised: 17 April 2025

Accepted: 25 April 2025

Published: 27 April 2025

Citation: Vázquez-Loredo, D.A.; Páramo-García, U.; Pino-Pérez, L.A.M.D.; Gallardo-Rivas, N.V.; García-Alamilla, R.; Campa-Guevara, D.L. Synthesis of PTh/PEDOT Films into FTO Substrate by Electrodeposition, for Energy Storage Systems. *Condens. Matter* **2025**, *10*, 26. <https://doi.org/10.3390/condmat10020026>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: conducting polymers; copolymer; PEDOT; PTh; electropolymerization

1. Introduction

New legislation concerning environmental issues aims to reduce the use of fossil fuels in the upcoming years [1,2]. In addition to the current electronic devices in consumption (cell phones, laptops, tablets, etc.), more efficient, lightweight, and secure energy storage systems are required. There is currently a race in the development of materials for energy storage, including conductive polymers (CPs). These CPs and their counterparts have been and continue to be extensively studied due to their properties that allow current conduction, as well as the inherent characteristics of a polymer (flexibility, low weight, corrosion resistance, etc.) [3,4]. Some of these conductive polymers possess functional groups, such as nitrogen, sulfur, and oxygen (N, S, and O), that can interact effectively with lithium polysulfide atoms, enabling their widespread use in the field of lithium–sulfur (Li-S) and lithium–selenium (Li-Se) batteries [5–7]. CPs are attractive for incorporation into high-performance energy storage system components (capacitors and rechargeable batteries). Currently, the most relevant conductive polymers for use in these system component due to their ease of synthesis and high electrical conductivity are PPy (polypyrrole), PTh, PEDOT, PProDOT (poly(3,4-propylenedioxythiophene)), PANI (polyaniline), and PEDOT:PSS (poly(styrene sulfonate) [8,9]. One of the most important functions of conductive polymers in Li-S/Se batteries is to act as sulfur carriers, redox mediators, coatings

(cathode or separator coatings), interlayers, and layers to improve cathode conductivity. They are also implemented to reduce volume expansion and inhibit the dissolution of lithium polysulfides [10–13].

Among CPs, materials such as polythiophene (PTh) possess unique qualities, such as high environmental resistance, good electrical conductivity, and other properties, making them suitable candidates for use as coatings [14]. Likewise, PANI and PPy have been studied for various practical applications, such as sensors [15], photocatalytic activity [16], etc. However, PTh has demonstrated more applications in the degradation of dyes and electrode coatings [17,18]. In particular, PTh has been employed in sensors and anti-static coatings due to its adjustable conductivity. This adjustability arises from the presence of an extended π -bonding system in its macrostructure, and the conductivity can be controlled through doping with “n-type” or “p-type” impurities [19,20]. The properties exhibited by PTh that make it suitable for lithium-ion batteries include high energy density, faster charge–discharge processes, and high energy storage capacity [21].

Different studies have demonstrated that the copolymerization of CPs (conductive polymers) can enhance their properties, whether by improving their conductivity, redox, or oxidative capacity. This is essential because PTh, as an anode material for lithium batteries, exhibits reversibility in its redox behavior. However, due to its low redox activity, its appropriate structural design can improve the transfer of lithium ions [22,23].

Ustamehmetoğlu et al. [24] carried out the copolymerization of benzothiophene and thiophene using a potentiodynamic method. They also polymerized individual monomers along with polypyrrole for comparison. Based on the results obtained from the synthesis of polymers and copolymers, they concluded that the parameters for copolymerization were similar to those for individual polymerization. However, each material obtained exhibited different physicochemical properties. One material with interesting properties for copolymer development is PEDOT. As a conductive polymer, it has attracted attention due to its great stability, low oxidation potential, and high stability in its oxidized form [25].

Seung Hwa Lee et al. [26] synthesized a copolymeric nanocomplex of PTh/PEDOT through a two-step polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in the presence of PTh. They demonstrated that this copolymer exhibited good conductivity in relation to the charge of PEDOT, reaching up to 475 S/cm. Furthermore, it showed an improvement in the Seebeck effect, a fundamental characteristic for thermoelectric systems.

In this work, synthesis was carried out through electropolymerization of EDOT via a propagation mechanism involving radical formation (irreversible monomer oxidation). This polymerization starts in solution and proceeds from the oxidation of a dissolved tetramer and so on until the deposition of long chains for the formation of the respective polymer [27–29]. The first potential window of -0.2 V to 1.2 V vs. Ag/AgCl was used to obtain the copolymer, generating conditions for homopolymers of PTh and PEDOT. When comparing the electrochemical response of the copolymer with the homopolymer, appreciable differences were observed in the area under the curve, which is related to the amount of material deposited onto the working substrate.

2. Results and Discussion

2.1. Electrosynthesis

The PTh/PEDOT synthesized within the potential window of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl exhibited a maximum generated current of 5.5 mA. Moreover, an increase in the capacitive effect and a larger material deposit were observed in line with the greater area under the curve (Figure 1). The polymerization voltammograms (Figure 1) reveal that the PTh/PEDOT system generates a maximum current of 6.1 mA when the potential window is extended to 1.6 V vs. Ag/AgCl, surpassing the individual homopolymers (PTh:

5.3 mA; PEDOT: 5.4 mA). This enhancement suggests a synergistic interaction between monomers during electropolymerization, as joint oxidation promotes the formation of hybrid chains [27]. Additionally, the current integral (area under the curve) is significantly larger for the copolymer, indicating greater material deposition attributable to the stability of intermediate radicals in the combined system [28,29].

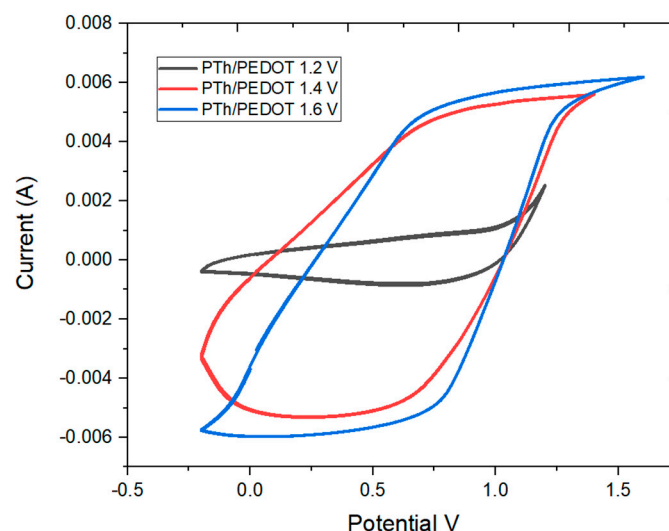


Figure 1. Polymerization voltamperograms of PTh/PEDOT copolymers in the potential windows of 1.2 V, 1.4 V, and 1.6 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN).

For the last electrosynthesis condition, applying a potential window of -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl, a more evident overoxidation effect was notable, a response associated with the behavior of PTh. Upon exceeding the potential of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl, it begins to overoxidize under the same conditions. Consequently, it can be concluded that this response is attributed to PTh, as it overoxidizes upon surpassing the potential where it begins to do so. As result, PTh interferes with the capacitive effect of the copolymer, as well as potentially affecting its structure, the amount of material deposited, stability, adhesion, and composition. The electrical current generated for this system (6.1 mA) is higher than that obtained under the same conditions for the PTh and PEDOT homopolymers (5.30 mA and 5.4 mA, respectively).

The area under the curve changes with respect to the preceding material, exerting little control over the material deposited on the substrate. Capacitive behavior related to the conductivity of the material and a reconfiguration in the polymer chains are observed, altering the alternation of double bonds that allow for the passage of electrons and are related to electrical conductivity.

The cyclic voltammogram of PTh/PEDOT corresponding to the material synthesis in the potential window of -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl reveals the capacitive effect and instability of the material occurring through the overoxidation of PTh within this potential range. However, this particular overoxidation effect depicted in this voltamperogram is unprecedented and has not been reported in the literature consulted so far in this study for the PTh-PEDOT system.

Considering that these are two distinct species, the existence of two different monomer species attributed to the various electrochemical responses obtained in the studies, both using homopolymers and for the copolymer, raises the challenge of identifying whether a composite material or a copolymer is being obtained. Although various authors suggest the presence of a copolymer for this type of system, they do not provide compelling scientific evidence [28–33].

2.2. FTIR Characterization

Figure 2a–c show the characteristic FTIR spectra of the different thin films synthesized on FTO substrates. The high-frequency bands are attributed to the stretching modes of the thiophene ring [34]. Within these signals, the bands at 1376 cm^{-1} are attributed to symmetric C-C stretching, at 1090 cm^{-1} to in-plane C-H bending, and at 785 cm^{-1} to out-of-plane C-H bending features of 2,5-disubstituted thiophene, while the bands at 839 and 693 cm^{-1} can be attributed to C-S and C-S-C stretching and bending vibrations (in-plane deformation) in PTh. The signals at 848 , 1130 , 1216 , and 1343 cm^{-1} are characteristic of substrates with a homogeneous PTh coating [35].

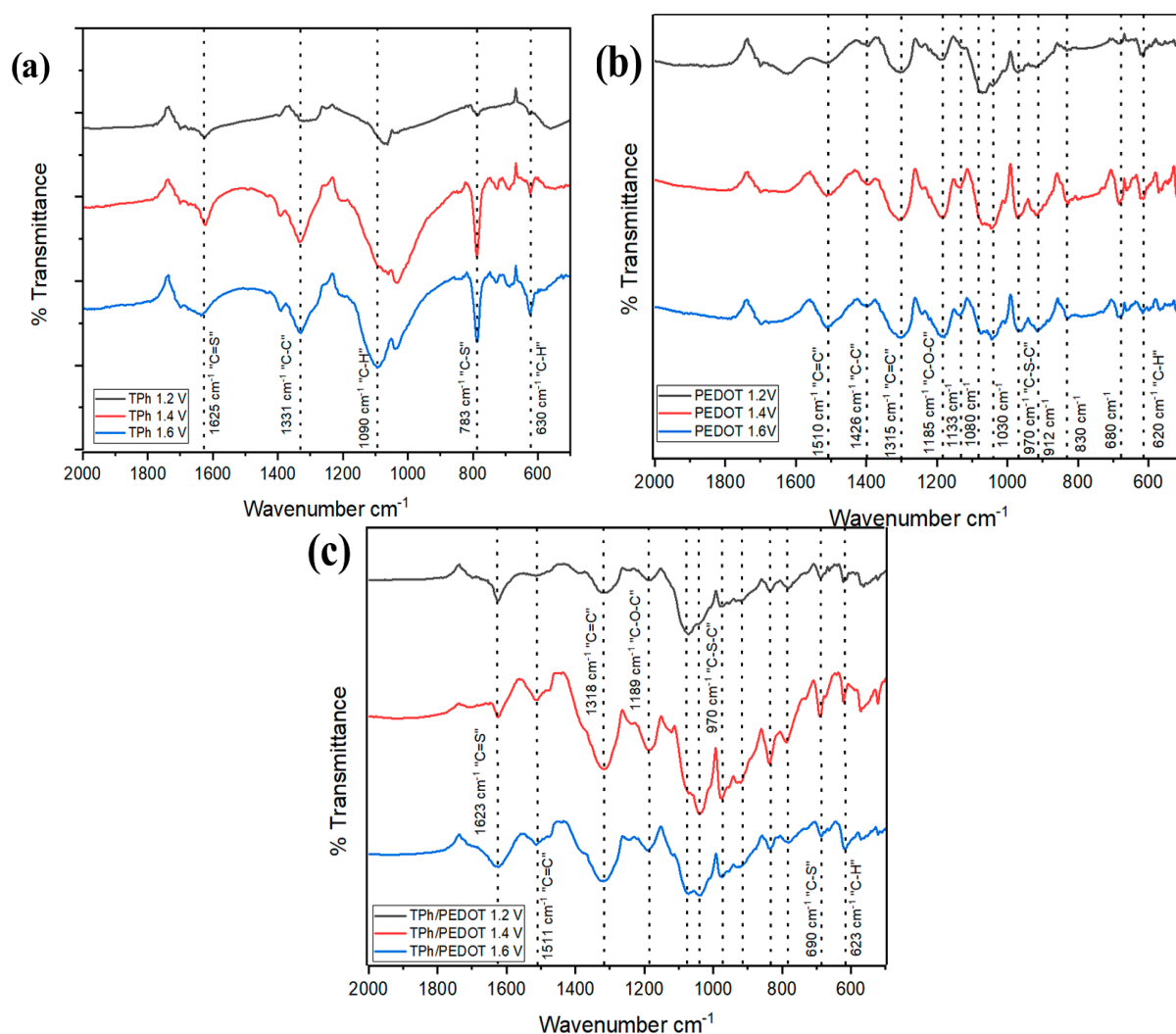


Figure 2. FTIR spectra of deposited films of (a) PTh, (b) PEDOT, and (c) PTh/PEDOT at different potential windows from -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) on FTO.

In the case of the PEDOT system film, the bands at 970 , 912 , 830 , and 680 cm^{-1} are characteristic of vibrational stretching of C-S-C bonds. The signals around 1185 , 1133 , 1080 , and 1030 cm^{-1} are attributed to vibrational bending of C-O-C bonds in the ethylenedioxy group, and around 1426 cm^{-1} is attributed to C=C stretching vibration [36–39]. Approximately 1511 and 1315 cm^{-1} are assigned to the asymmetric stretching modes of C=C bonds and the inter-ring stretching modes of C-C bonds, respectively [40].

Figure 2c shows the spectrum of the PTh/PEDOT material at different potential windows (1.2 to 1.6 V), observing that the signal located at 1331 cm^{-1} corresponding to PTh, which identifies the C-C bond of the ring cycle of the thiophene or bithiophene

molecule, is joined to the PEDOT signal centered at 1315 cm^{-1} , identified as the signal of the C=C double bond in the film composed of both polymeric species; these signals give rise to a broad and rounded signal located around $1318\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$, which increases its intensity when the potential window goes from 1.2 to 1.6 V. On the other hand, the signal of the polythiophene at 783 cm^{-1} (Figure 2a), whose intensity increases with increasing potential, is significantly reduced in the composite material and moves to 690 cm^{-1} , while the signal at 1623 cm^{-1} , corresponding to C=S, prevails in the composite material. The infrared spectra show that a composite film of PTh and PEDOT was formed, and although the interaction between the two polymeric species cannot be guaranteed, it is possible to observe the growth of both on the surface of the substrate.

In the copolymeric system, the characteristic bands of both species can be observed. It is evident that the optimal potential window for PTh, PEDOT, and PTh/PEDOT is 1.2 V, while at a potential window of 1.6 V, the definition of the peaks decreases along with their intensity. This is due to the fact that at higher potential, the monomers polymerize in the medium. Wolfgang Schuhmann et al. observed this behavior in electrochemical deposition of polymer films on electrodes surfaces [41].

2.3. Morphological Characterization

In Figure 3I, the optical micrographs of the first potential window, ranging from -0.2 V to 1.2 V vs. Ag/AgCl, of PTh and PEDOT show a random deposition that exposes areas on the substrate. This is related to the small area under the curve present in the voltammogram of their synthesis. Both materials exhibited parts of the substrate with slight transparency in areas where a significant amount of material was not deposited. This slight transparency is due to a very thin polymer layer, mainly composed of oligomers, which is a common process [42].

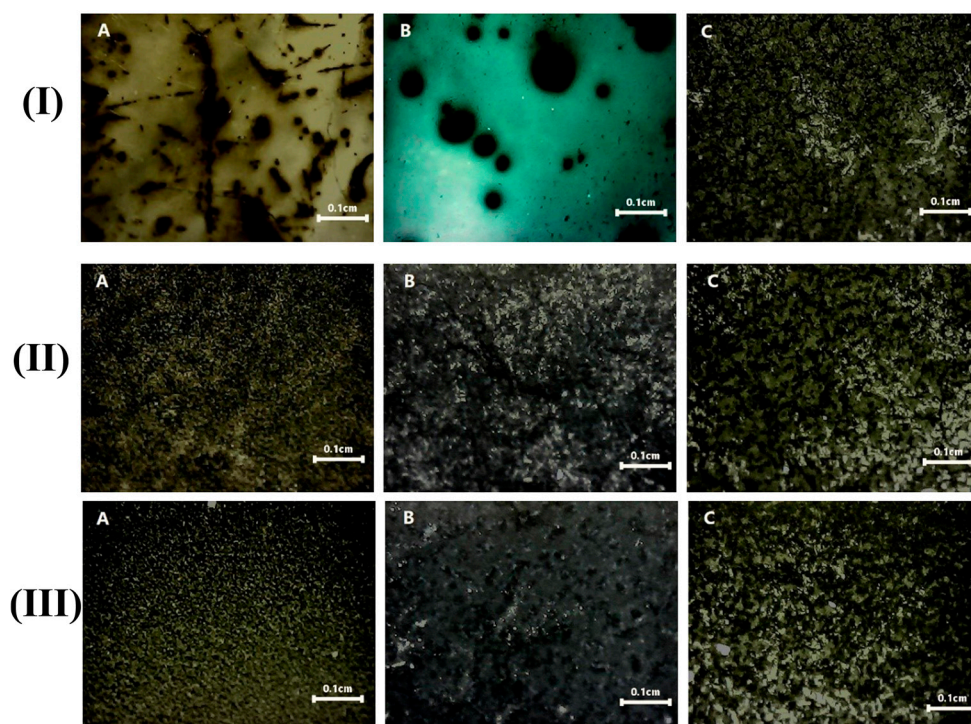


Figure 3. Optical micrographs of synthesized materials, (A) PTh, (B) PEDOT, and (C) PTh/PEDOT, at potential windows from (I) -0.2 V to 1.2 V , (II) -0.2 V to 1.4 V , and (III) -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$).

In Figure 3II(A), it is possible to observe the deposition of PTh over the entire surface of the working electrode, covering it entirely, unlike the material synthesized with an

oxidation potential in the anodic region of 1.2 V versus Ag/AgCl. In II(B), it is again possible to observe that the material completely covers the substrate surface; however, cracks can be appreciated. In II(C), the micrograph of the copolymer is shown, and like the previous micrographs synthesized in this potential range, it can be observed that it covers the entire substrate surface with a stable arrangement and minimal cracks, confirming the synergy between both copolymeric materials.

In Figure 3III(A), it can be observed that the polymer continues to maintain a uniform and constant electrodeposition without cracks. In III(B), it can be seen that the material was deposited in a very non-uniform manner, possibly due to overoxidation leading to polymerization in the medium and not on the substrate. This phenomenon was previously explained in the characterization by FTIR. In III(C), the uniform and complete electrodeposition along the entire substrate is appreciable.

In Figure 4I(A), the electrodeposition of PTh is observed, showing a thin and uniform layer extending along the substrate, the result of a controlled deposition. In Figure 4I(B), PEDOT synthesized in the potential window of 0.2 V to 1.2 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN) is observed to contain very large agglomerates in the form of very long rods with cauliflower-shaped particles. The surface appears irregular and completely amorphous. This potential window is where polypyrrole was deposited in smaller quantities; however, there is an evident change and increase in the amount of deposited material compared to its counterpart, both from PTh and PEDOT. The resulting material is very compact, with particle sizes not exceeding two micrometers. This is a positive indication regarding the objective of this study, which aimed to find a synergistic effect by combining two monomers with particular properties.

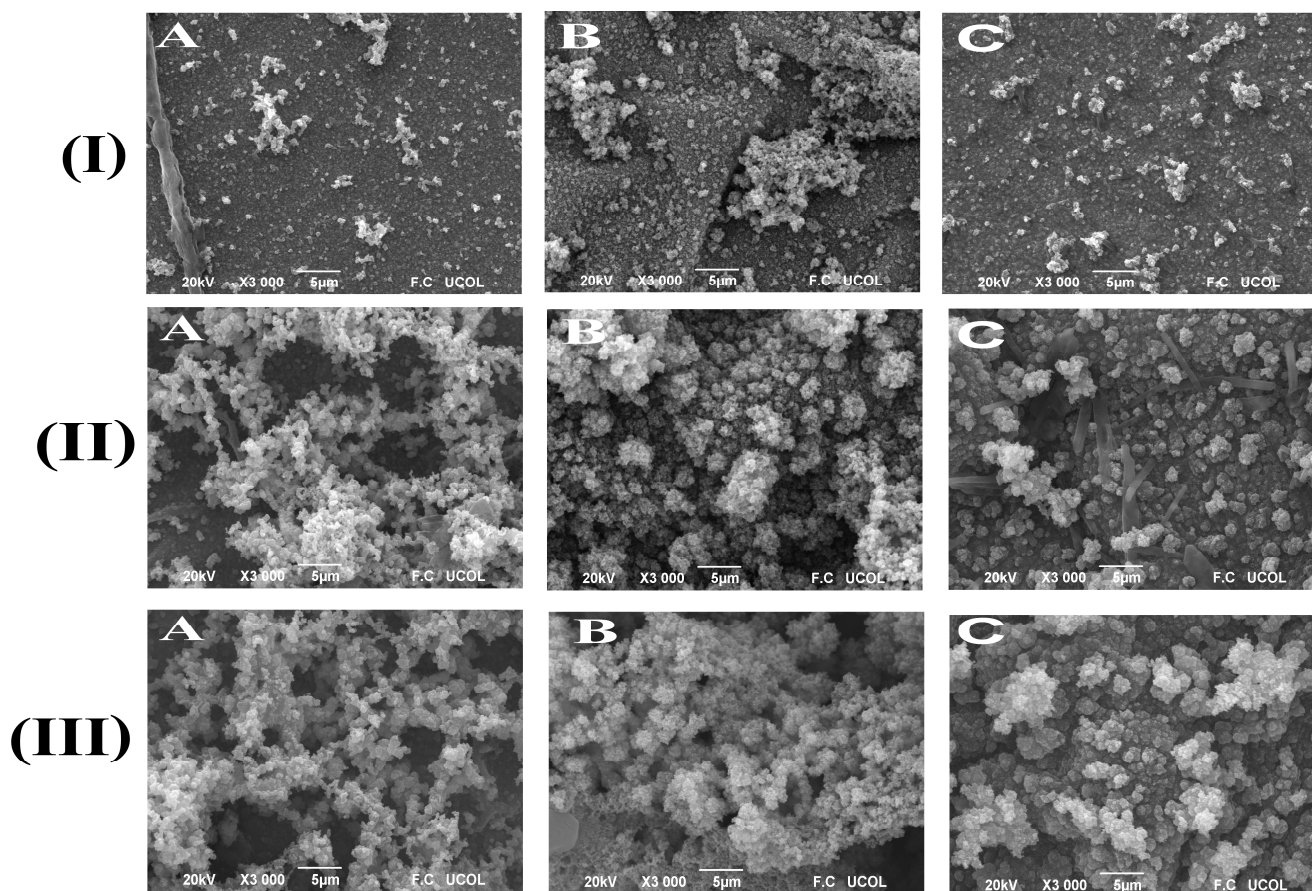


Figure 4. SEM Micrographs of synthesized materials, (A) PTh, (B) PEDOT, and (C) PTh/PEDOT, at potential windows from (I) -0.2 V to 1.2 V, (II) -0.2 V to 1.4 V, and (III) -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN).

The copolymer exhibits an optimal potential window (-0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl) where deposition is stable and homogeneous (Figure 3II(C)). At higher potentials (1.6 V), the overoxidation of PTh—observed as a current decay—alters the copolymer morphology (Figure 4III(C)), a phenomenon previously reported for thiophene-based systems [43]. However, this effect is less severe than in pure PTh, suggesting that PEDOT stabilizes the polymeric matrix [25].

In Figure 4II(A), the micrograph of PTh is presented, showing a surface with a porous appearance, where aggregates begin to cover the substrate surface with cauliflower-shaped particles that exceed the micrometer size in the agglomerate. In Figure 4II(B), a more compacted structure of PEDOT is observable, where particles take on a cauliflower-like form. In Figure 4II(C), the micrographs belong to the copolymer, and it is possible to observe a greater number of aggregates with sizes above fifty micrometers and in the form of cauliflower. In Figure 4III, the same behavior is observed for all materials, with an increase in cauliflower-shaped aggregates as previously observed.

AFM studies were conducted using a contact method on the PTh, PEDOT, and PTh/PEDOT polymers synthesized within the potential windows of -0.2 V at $[1.2, 1.4, \text{ and } 1.6]$ V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$), as described in the experimental section, to analyze the roughness of the systems. The analysis of roughness allows for the identification of parameters related to surface unevenness and evaluates variations in height, “z”.

The method for estimating roughness is based on the following premise: in a uniform terrain (low roughness), vectors perpendicular to the surface will be approximately parallel and, consequently, exhibit low dispersion (measuring variations in the z-dimension). Conversely, in rough terrain, changes in slope and orientation will cause these vectors to have greater dispersion [43]. The literature indicates that as the value of the anodic potential during synthesis increases, the roughness value also increases. This is coherent since, as the potential window is extended, the current requirements related to the size of the electrodeposited film also increase, as long as it does not reach an overoxidation potential, at which the film is destroyed and loses stability and adhesion to the substrate [44].

In addition to analyzing the top view of the AFM micrograph, the roughness values, R_q and R_a , which are used to measure this parameter, were evaluated [45–51] by averaging the roughness, R_q , over the potential window; the following picture was obtained (Figure 5), which illustrates the behavior of the species. PTh shows an almost-linear increase in R_q with respect to the extent of the potential window, indicating a structure that tends towards amorphism.

However, PEDOT experiences a decrease in roughness as the potential window increases. Valentina Castagnola et al. [52] explain that several factors contribute to the decrease in PEDOT roughness. They found that in a given region, as the electrode conductivity improves (or the potential increases), the PEDOT layers are deposited at a certain equilibrium, resulting in lower roughness.

In contrast, the copolymer exhibits unique roughness behavior. At 1.2 V, it shows greater roughness than PTh, following a pattern similar to PTh's roughness. At 1.4 V, the roughness linearly increases; however, when the potential window reaches 1.6 V, the roughness decreases, showing a clear tendency towards PEDOT deposition behavior. Given this behavior, it is evident that at lower potential windows, the copolymer exhibits roughness behavior similar to PTh, while at higher potentials, its behavior is more aligned with PEDOT. In the end, both at 1.4 V and 1.6 V, the copolymer has greater roughness than PTh and PEDOT. However, it is clear that at 1.4 V, the roughness is higher, which is essential for electrode development.

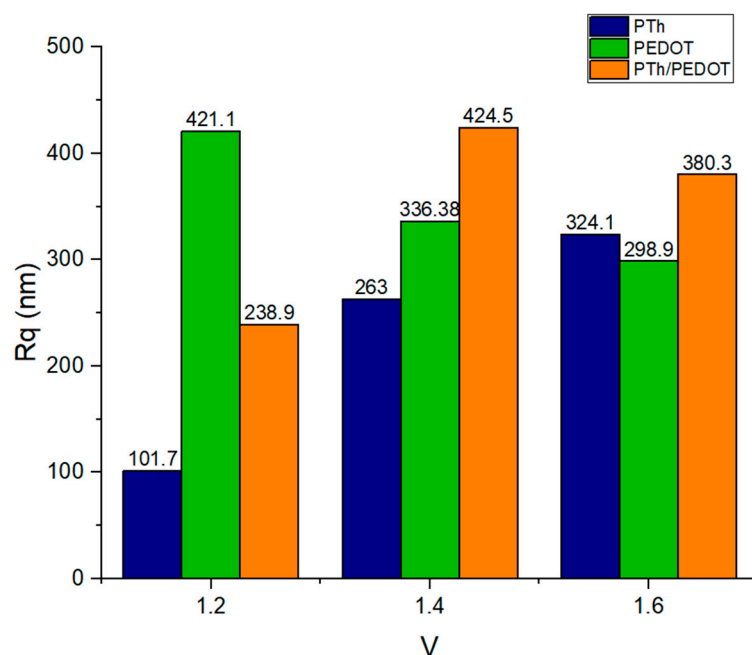


Figure 5. Rq vs. potential windows of polymers: PTh, PEDOT, and PTh/PEDOT.

In Figure 6, the top view of FTO substrate micrographs is shown as a reference point for identifying polymer films on the substrate surface and their particle size, revealing uniformity and roughness on the material surface.

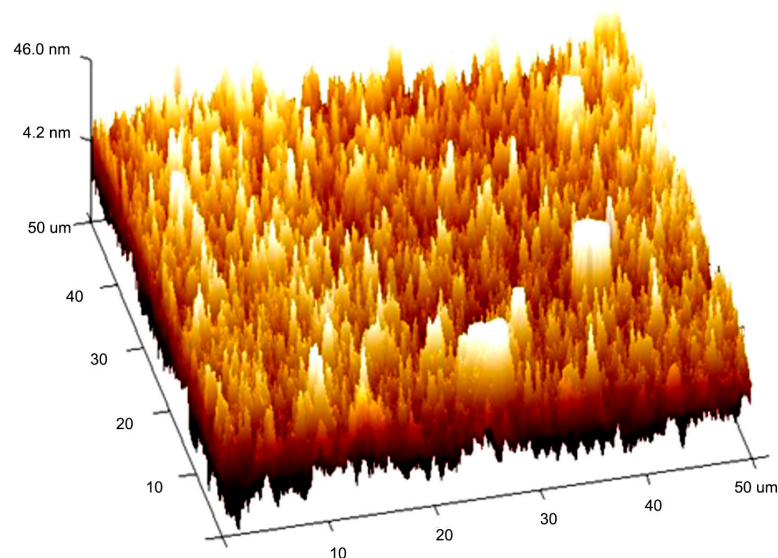


Figure 6. AFM micrography of FTO substrate $50 \times 50 \mu\text{m}$.

In Figure 7, the top view of AFM micrographs of PTh electrodeposited in potential windows of -0.2 V at [1.2, 1.4, and 1.6] V vs. Ag/AgCl is shown, before and after applying 500 charge/discharge cycles to analyze material stability. In the case of formation, a uniform deposition of the material on the substrate surface is observed, which, like the roughness values, Rq and Ra, increases with the expansion of the potential window, demonstrating that a higher potential window results in a greater amount of deposited material, in line with what is mentioned in the literature [53–55]. The micrographs align with the previously described roughness behavior, where the increase in roughness is proportional to the applied potential in the system.

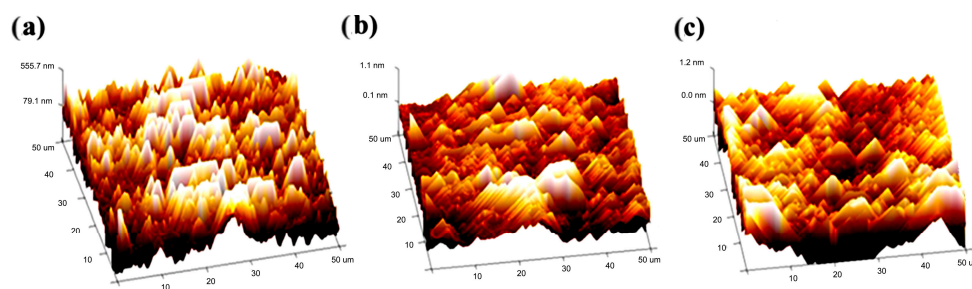


Figure 7. AFM micrographs of PTh at potential windows: (a) 1.2 V, (b) 1.4 V, and (c) 1.6 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN).

In Figure 8, the top view of AFM micrographs of the electrodeposited PEDOT is shown. The roughness values, which are related to the amount of material deposited on the substrate surface, continue to display a loss of material after charge/discharge cycles, attributed to the incorporation and release of anions that occur during the charge/discharge process, resulting in a change in the structure and morphology of the materials. The roughness values, Rq and Ra, decrease from batch to batch by approximately 50%, 80–90%, and 10% for potential windows of -0.2 V at [1.2, 1.4, and 1.6] V vs. Ag/AgCl, respectively, demonstrating the instability of the material in response to potential window variations. The high percentage of roughness loss in the potential window of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl indicates that the material does not have strong adherence to the substrate and exhibits low stability, which could be related to the overoxidation phenomenon of the EDOT monomer [56]. The low percentage of roughness loss in the potential window of -0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl is primarily attributed to the small amount of material deposited on the substrate.

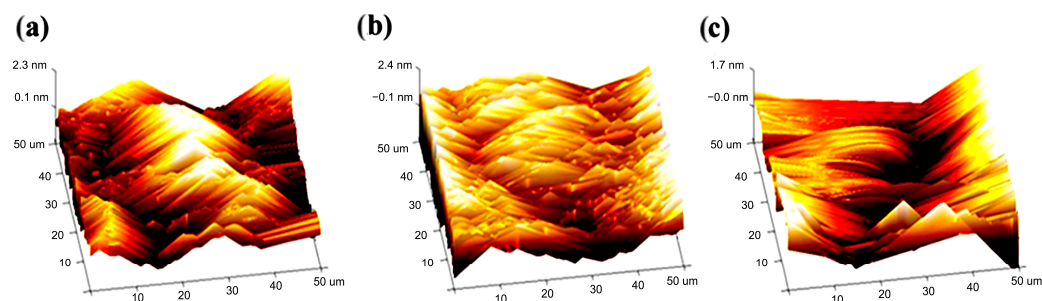


Figure 8. AFM micrographs of PEDOT at potential windows: (a) 1.2 V, (b) 1.4 V, and (c) 1.6 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN).

In Figure 9, AFM micrographs for the PTh/PEDOT copolymer are observed in potential windows of -0.2 V at [1.2, 1.4, and 1.6] V vs. Ag/AgCl, before and after applying 500 charge/discharge cycles to assess material stability. In the case of the formation, an amorphous deposition characteristic of this type of material is observed, with large and uniform aggregates. The roughness values, Rq and Ra, display patterns similar to the area under the curve of the voltamperograms obtained during the material synthesis. There is no significant variation in the roughness of the copolymers sintered in the potential window of -0.2 V at [1.2 and 1.4] V vs. Ag/AgCl after applying the charge/discharge cycles, indicating an increase and reorganization that suggest an improvement in their properties compared to the predecessor homopolymers. For the copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V at 1.6 V vs. Ag/AgCl, a decrease of 20 to 30% in roughness value is observed, indicating material instability, likely due to the applied oxidation potential that causes overoxidation in the material, particularly affecting the PTh monomer.

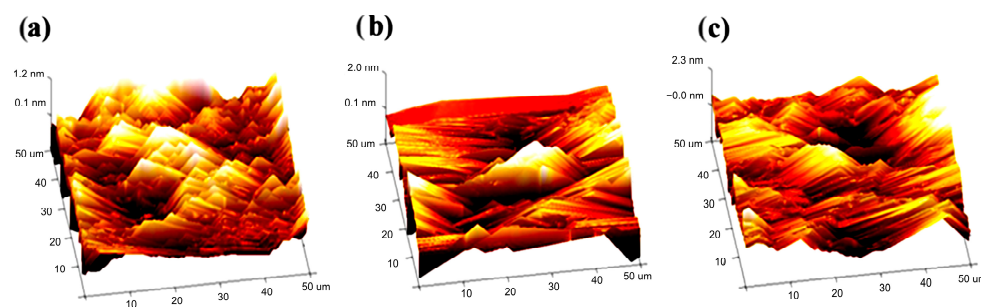


Figure 9. AFM micrographs of PTh/PEDOT at potential windows: (a) 1.2 V, (b) 1.4 V, and (c) 1.6 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN).

2.4. Electrochemical Characterization

In Figure 10a, stability tests of PTh are observed, indicating that materials synthesized in the potential window of -0.2 V at [1.4 and 1.6] V vs. Ag/AgCl show better stability in the tested potential range. However, the film formed at 1.2 V inversion potential exhibits higher conductivity (Figure 10b). The cyclic voltammetry curve shows a similar area under both the anodic and cathodic regions, suggesting a reversible process. As the number of cycles increases, this reversibility diminishes.

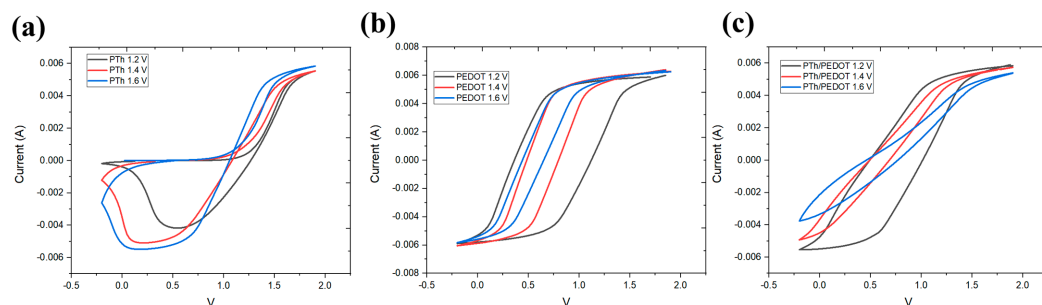


Figure 10. Stability-test voltamperograms of (a) PTh, (b) PEDOT, and (c) PTh/PEDOT.

The PTh/PEDOT copolymer demonstrates greater stability in the stability tests (Figure 10c) compared to its monomeric predecessors. In the cyclic voltammetry curve of the PTh/PEDOT copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V at 1.2 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN), material loss is observed when comparing cycle 1 and cycle 500 due to the decrease in the area under the curve. However, this decrease remains nearly constant compared to the behavior exhibited by PEDOT synthesized in the same potential window. Additionally, the maximum current levels remain constant, which is not the case with PTh synthesized in the same potential window.

In the stability-test results for the PTh/PEDOT copolymers synthesized in the potential windows of -0.2 V at [1.4 and 1.6] V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN), material stability is evident as the area under the curve remains constant during successive cycles. However, the overoxidation of PTh observed during the synthesis of this material seems to influence these results, as the area under the curve of the corresponding cyclic voltammetry is smaller than that of the copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V at 1.2 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN). Additionally, the obtained response exhibits resistive behavior to the incorporation of the doping anion, possibly resulting in the formation of a compact material. In both copolymers, the maximum current remains constant.

For those materials that withstand overoxidation after applying 500 charge/discharge cycles and maintain the area under the curve, they exhibit better stability for use as an anode in lithium-ion batteries. This test serves as an indicator of the material's lifespan. PEDOT is less stable after applying 500 charge/discharge cycles in a potential window of -0.2 to 1.9 V vs. Ag/AgCl (LiClO₄/ACN), and PTh exhibits greater stability, although the

amount of material obtained is lower than that of PEDOT. However, the copolymerization of these two materials showed better resistance in the same stability tests, indicating a synergistic effect between them. To better define this synergistic effect, the following study will focus on understanding the lithium-ion charging capacity of different materials.

2.4.1. Pulsed Chronoamperometry (Charge Capacity)

The charge capacity of the PTh/PEDOT copolymer (Figure 11), synthesized in the potential window of -0.2 V to 1.2 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$), had a maximum representative potential for the charge capacity characterization of 7.24 V, which decreases to 3.79 V starting from the fifth charge/discharge cycle. The PTh/PEDOT copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) exhibited a maximum representative potential for the charge capacity of 10.12 V, decreasing to 6.1 V from the fifth charge/discharge cycle. Finally, the PTh/PEDOT copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) had a maximum representative potential for the charge capacity of 10.07 V, decreasing to 5.9 V from the fifth charge/discharge cycle. Over several cycles, the potential value decreases until it reaches 10.07 V and remains constant.

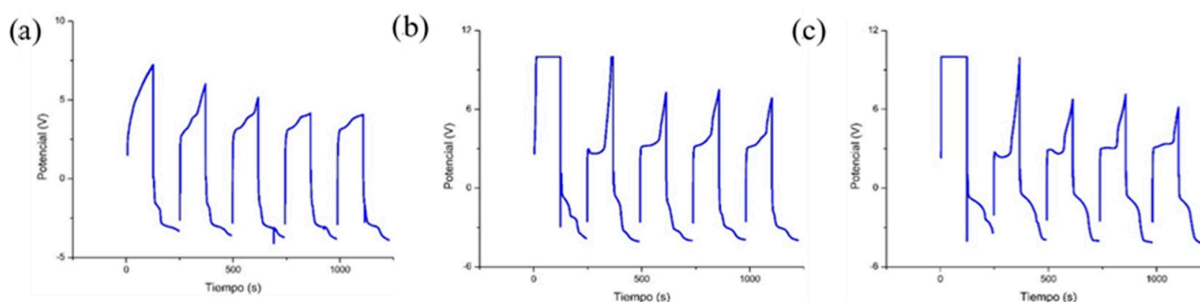


Figure 11. Chronoamperometry of the charge capacity test of PTh/PEDOT in the potential windows of (a) -0.2 to 1.2 V, (b) -0.2 to 1.4 V, and (c) -0.2 to 1.6 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$).

2.4.2. Scanning Electron Microscope (SEM) After Charge Capacity Test

When the incorporation and release of anions occur during the charging/discharging process, the structure and morphology of the materials change. Upon charging, there is an expansion effect on the polymer chains as anions are incorporated into the polymeric matrix, influencing the final morphology of the material. During discharging, the regular structure of the formed materials is altered, typically leading to material degradation attributed to the exit of anions from the matrix and a compaction of the structure [55].

In Figure 12a, SEM micrographs of the copolymer are shown; following the charging process, there is a slight structural change on the material surface, while still maintaining a significant number of structures.

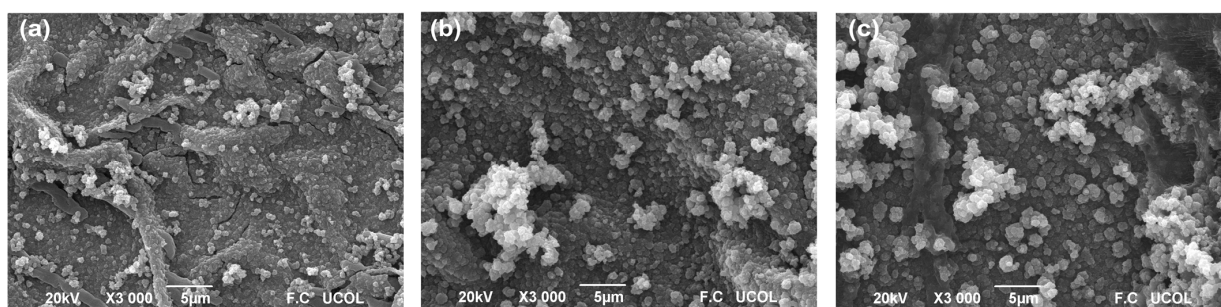


Figure 12. SEM micrograph of copolymer after charge test: (a) -0.2 V to 1.2 V, (b) -0.2 V to 1.4 V, and (c) 0.2 V to 1.6 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$).

The micrographs (Figure 12b) show a higher quantity of aggregates with sizes exceeding fifty micrometers and cauliflower-like shapes, as the structural change remains evident. However, the small fissures found in the potential window of 1.2 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) did not appear in this potential window of 1.4 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$). This indicates better stability for the copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V to 1.4 V. Structures that do not suffer such evident damage, fractures, and wear due to charge/discharge effects will be crucial in the intended application, where the transport of lithium species is of great relevance. The conduction of ions is a key aspect for the application of conductive polymers in lithium batteries, especially in high-speed applications.

As seen in Figure 12c, after the load capacity test, a significant portion of the material was lost, and the aggregates were fragmented without evidence of fissures or fractures in the polymeric structure. Despite being a less stable material, it possessed a greater amount of deposited material both before and after the load capacity tests.

3. Materials and Methods

3.1. Reagents

For the synthesis of the materials PTh and PEDOT, analytical-grade reagents were used. The monomers employed were bithiophene (Bth, Aldrich Steinheim, Germany, purity 97%) and 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT, Aldrich Milwaukee, WI US, purity 97%). A lithium perchlorate (0.1 M LiClO_4 , Aldrich Milwaukee, WI US, purity 95%) and anhydrous acetonitrile as an organic medium (ACN, Aldrich Hamburg, Germany, purity 99.8%) were used as the supporting electrolyte.

3.2. Electrochemical Synthesis of Conductive Polymers

The synthesis was performed in a conventional three-electrode electrochemical system and electrochemical cell using an Autolab model 302N Potentiostat/Galvanostat. A fluorine-doped tin oxide (FTO, Aldrich, purity 99.99%)-coated substrate with an area of 1.35 cm^2 was used as the working electrode. An Ag/AgCl reference electrode (BASi, model RE-5B Vleugelboot, Netherlands), which was incorporated into a compartment containing $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, and perforated stainless steel (AI-304) as a counterelectrode were also employed (6 cm^2) [57].

The electropolymerization was carried out by cyclic voltammetry at a scan rate of 100 mV/s for 30 cycles, applying a cathodic potential of -0.2 V vs. Ag/AgCl and varying the anodic switch potential in the range of 1.0 to 1.9 V vs. Ag/AgCl. In the electrochemical cell, 10 mL of the monomer/electrolyte solution was added. Regarding the electropolymerization of the two monomers, a 1:1 volume ratio was used in the cell (5 mL of bithiophene and 5 mL of 3,4-ethylenedioxythiophene) [58]. The monomers were prepared as solutions in 100 mL flasks at a concentration of 0.04 M. For the synthesis of PTh, 0.665 g of bithiophene (Bth) was weighed and diluted with a 0.1 M LiClO_4 solution in acetonitrile. For the synthesis of PEDOT, 0.4272 mL of 3,4-ethylenedioxythiophene was measured and diluted with a 0.1 M LiClO_4 solution in acetonitrile. Electropolymerization occurred in a nitrogen atmosphere.

To determine the optimal range of oxidation potential for the monomers and copolymer, preliminary tests were conducted under the same operating conditions: concentration, temperature, scan rate, and number of cycles. The reduction potential was set at -0.2 V vs. Ag/AgCl for all experiments. The oxidation potentials for the monomers PTh and PEDOT were 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, and 1.9 V vs. Ag/AgCl, and for the copolymer PTh/PEDOT, they were 1.2, 1.4, and 1.6 V vs. Ag/AgCl.

3.3. Materials Characterization

Once all the materials were synthesized, only those materials that were electrodeposited within the same potential windows used for copolymerization were characterized. Two different batches of materials were generated to assess the stability of the polymeric material: batch 1, where the materials were not subjected to any tests immediately after electrodeposition, and batch 2, where the materials underwent electrochemical charge/discharge tests.

3.4. Chemical Characterization

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed on the materials PTh, PEDOT, and PTh/PEDOT to observe the presence of their functional groups. The analyses were conducted using Perkin Elmer Spectrum 100 model equipment.

3.5. Morphological Characterization

Optical microscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy were used to study the morphological characteristics of the samples. Optical microscopy (OM) was used to examine the electrodeposited material on the FTO substrate in detail, using a 1000X digital optical microscope as a first morphological analysis. For a better surface study of the samples, scanning electron microscopy (SEM) was performed with a Jeol instrument model JSM-6390LV (Japan) on samples modified by deposition of a gold monolayer using a Denton Vacuum DESK IV evaporator, while atomic force microscopy was performed with a Veeco by Bruker Innova scanning probe microscope.

3.6. Electrochemical Analysis

Electrochemical characterizations were performed using an Autolab model 302N Potentiostat/Galvanostat (Wuhan city, China) with a three-electrode cell for cyclic voltammetry and a two-electrode cell for chronoamperometry. Cyclic voltammetry involved applying a cyclic voltammetry to the synthesized and electrodeposited materials on the FTO substrate within a potential window of -0.2 V to 1.9 V vs. Ag/AgCl. For stability tests, 500 cycles were applied in the same potential range at a scan rate of 1000 mV/s. Charge capacity characterization used a chronoamperometry procedure in the charge/discharge module, imposing a constant current for a specific time, simulating the charging of the material with lithium ions, followed by a reversal of polarity to simulate discharge.

4. Conclusions

Applying different potential windows for the polymerization of conductive polymers on a substrate resulted in obtaining materials with unique characteristics that are modified by changing the synthesis conditions.

Proper verification of synthesis parameters when applying potential windows allows for control over material deposition to be used as an anode in lithium-ion batteries. A change in the potential window was capable of altering both the amount of deposited material and the morphology of the final material. Smaller potential windows resulted in lesser material deposition, and this deposition increased as the potential window was expanded.

Potential windows of -0.2 V to 1.2 V, 1.4 V, and 1.6 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) were utilized as the initial, intermediate, and final potential windows for the materials that were synthesized. All measurements reference an Ag/AgCl reference electrode.

The initial materials exhibited minimal material deposition in comparison to the intermediate and final materials. To compensate for this, copolymerization of the materials PTh and PEDOT was successfully performed, resulting in a material that improved the shortcomings of the individual polymers.

The copolymer improved in terms of the amount of material deposited on the substrate. PTh addressed the instability presented by PEDOT, enhancing the charge storage capacity of the two materials together and their capacitive effect. The presence of both materials in copolymerization allowed for significant enhancement of these materials, surpassing not only the sum of their individual capacities but also setting the stage for the true synergistic effect of copolymerization.

As for the best resulting material to be considered as an anode in a lithium-ion battery, the copolymer synthesized in the potential window of -0.2 V to 1.4 V vs. Ag/AgCl ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) exhibited the best charge storage properties. It demonstrated unique characteristics, including a substantial amount of deposited material, covering the entire substrate area used. Furthermore, it displayed robust stability over five hundred charge and discharge cycles, with electrical conductivity remaining constant. It matched the conductivity exhibited by the PEDOT materials synthesized in this work, which is of great significance, as PEDOT is considered one of the finest conductive materials in the field of conductive polymers.

Copolymerization successfully improved the two polymers employed in this study, PTh and PEDOT. Therefore, the copolymer can be considered for use as an anode material in a lithium-ion battery.

Author Contributions: D.A.V.-L., conceptualization, investigation, methodology, and data curation; U.P.-G., conceptualization, investigation, funding acquisition, supervision, and writing—review and editing; L.A.M.D.P.-P., data curation, and writing—review and editing; N.V.G.-R., R.G.-A. and D.L.C.-G., supervision, validation, and writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Tecnológico Nacional de México under financial support No. 17991.23-P.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding author.

Acknowledgments: D.A.V.-L. and D.L.C.-G. acknowledgement the scholarship and postdoctoral stay by SECIHTI-Mexico. U.P.-G. thanks the Tecnológico Nacional de México for the sabbatical stay (No. AS-2-068/2024).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Cumurcu, A.; Duvigneau, J.; Lindsay, I.D.; Schön, P.M.; Vancso, G.J. Multimodal imaging of heterogeneous polymers at the nanoscale by AFM and scanning near-field ellipsometric microscopy. *Eur. Pol. J.* **2013**, *49*, 1935–1942.
2. Rotering, N.; Lic, M. Optimal Charge Control of Plug-In Hybrid Electric Vehicles in Deregulated Electricity Markets. *IEEE Trans. Power Syst.* **2011**, *26*, 1021–1029. [\[CrossRef\]](#)
3. Zhu, Z.; Liu, C.; Xu, J.; Jiang, Q.; Shi, H.; Liu, E. Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping. *Electron. Mater. Lett.* **2016**, *12*, 54–58. [\[CrossRef\]](#)
4. Alemu, D.; Wei, H.-Y.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9662–9671. [\[CrossRef\]](#)
5. Zeng, L.C.; Li, W.H.; Jiang, Y.; Yu, Y. Recent progress in Li-S and Li-Se batteries. *Rare Met.* **2017**, *36*, 339–364. [\[CrossRef\]](#)
6. He, G.; Ji, X.L.; Nazar, L. High “C” rate Li-S cathodes: Sulfur imbedded bimodal porous carbons. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2878–2883. [\[CrossRef\]](#)
7. Ji, L.; Rao, M.; Aloni, S.; Wang, L.; Cairns, E.J.; Zhang, Y. Porous carbon nanofibers-sulfur composites electrodes for lithium/sulfur cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5053–5059. [\[CrossRef\]](#)
8. Wang, L.; Liu, S.; Hu, J.; Zhang, X.; Li, X.; Zhang, G.; Li, Y.; Zheng, C.; Hong, X.; Duan, H. Tailoring polysulfide trapping and kinetics by engineering hollow carbon bubble nanoreactors for high-energy Li-S pouch cells. *Nano Res.* **2021**, *14*, 1355–1363. [\[CrossRef\]](#)

9. Wang, S.; Chen, H.; Liao, J.; Sun, Q.; Zhao, F.; Luo, J.; Lin, X.; Niu, X.; Wu, M.; Li, R. Efficient trapping and catalytic conversion of polysulfides by VS₄ nanosites for Li-S batteries. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 755–763. [[CrossRef](#)]
10. Islam, M.S.; Driscoll, D.J.; Fisher, C.A.J.; Slater, P.R. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olive-type battery material. *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 5085–5092. [[CrossRef](#)]
11. Pang, Q.; Liang, X.; Kwok, C.Y.; Nazar, L.F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16132. [[CrossRef](#)]
12. Wang, Q.; Yan, J.; Fan, Z. Carbon material for high volumetric performances supercapacitors: Design progress, challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 729–762. [[CrossRef](#)]
13. Jadhav, N.; Kasisomayajula, S.; Gelling, V. Polypyrrole/metal Oxides-Based Composites/Nanocomposites for Corrosion Protection. *Front. Mater.* **2020**, *7*, 1–7. [[CrossRef](#)]
14. Mohammad, M.; Farina, A. Polythiophene (PTh)-TiO₂-Reduced Graphene Oxide (rGO) Nanocomposites Coating: Synthesis, Characterization, and Corrosion Protection Performance on Low-Carbon Steel in 3.5 wt% NaCl. *ACS Omega* **2022**, *7*, 46717–46730. [[CrossRef](#)]
15. Ansari, M.O.; Mohammad, F. Thermal stability, electrical conductivity and ammonia sensing studies on *p*-toluenesulfonic acid doped polyaniline:titanium dioxide (pTSA/Pani:TiO₂) nanocomposites. *Sens. Act. B* **2011**, *157*, 122–129. [[CrossRef](#)]
16. Ansari, M.O.; Khan, M.M.; Ansari, S.A.; Raju, K.; Lee, J.; Cho, M.H. Enhanced thermal stability under DC electrical conductivity retention and visible light activity of Ag/TiO₂@Polyaniline nanocomposite film. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8124–8133. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Gonçalves, V.C.; Balogh, D.T. Optical chemical sensors using polythiophene derivatives as active layer for detection of volatile organic compounds. *Sens. Act. B* **2012**, *162*, 307–312. [[CrossRef](#)]
18. McCullough, R.D. The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93–116. [[CrossRef](#)]
19. Murugavel, S.; Malathi, M. Synthesis and characterization of polythiophene nanofibers. *Int. J. Chem. Sci.* **2016**, *14*, 363–371.
20. Yamamoto, T.; Maruyama, T.; Zhou, Z.-H.; Miyazaki, Y.; Kanbara, T.; Sanechika, K. New method using nickel (0) complex for preparation of poly(*p*-phenylene), poly(2,5-thienyl) and related π -conjugated polymers. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 345–348. [[CrossRef](#)]
21. Chandraprabha, G.; Sankarappa, T.; Lokhande, B.J.; Sujatha, T. Studies on conduction mechanism, magnetization and electrochemical properties of polythiophene-cobalt nanocomposites. *J. Nanosci. Technol.* **2018**, *4*, 304–307. [[CrossRef](#)]
22. Ko, H.C.; Kang, M.; Moon, B.; Lee, H. Enhancement of electrochromic contrast of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by incorporating a pendent viologen. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 1712–1716. [[CrossRef](#)]
23. Gadgil, B.; Damlin, P.; Aaritalo, T.; Kankare, J.; Kvarnstrom, C. Electrosynthesis and characterization of viologen cross linked thiophene copolymer. *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 378–385. [[CrossRef](#)]
24. Ustamehmetoglu, B.; Sezer, E.; Kizilcan, N.; Yazic, P.; Tayyar, S.; Saraç, A.A.S. Inhibition of pitting corrosion and photocorrosion by MEKFER modified carbazoles. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 533–540. [[CrossRef](#)]
25. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present and future. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481–494. [[CrossRef](#)]
26. Lee, S.H.; Kim, Y.S.; Kim, J.H. Synthesis of polythiophene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposites and their Application in thermoelectric devices. *J. Electr. Mat.* **2014**, *43*, 3276–3282. [[CrossRef](#)]
27. Heinze, J.; Frontana-Urbe, B.A.; Ludwigs, S. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724–4771. [[CrossRef](#)]
28. Funt, B.L.; Lowen, S.V. Mechanistic studies of the electropolymerization of 2,2'-bithiophene and pyrrole to form conducting polymers. *Synth. Met.* **1985**, *11*, 129–137. [[CrossRef](#)]
29. Shi, H.; Liu, C.; Xu, J.; Song, H.; Lu, B.; Jiang, F.; Jiang, Q. Facile fabrication of PEDOT: PSS/polythiophenes bilayered nanofilms on pure organic electrodes and their thermoelectric performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12811–12819. [[CrossRef](#)]
30. Yang, L.; Huang, X.; Gogoll, A.; Strömme, M.; Sjödin, M. Conducting redox polymer based anode materials for high power electrical energy storage. *Electrochim. Acta* **2016**, *204*, 270–275. [[CrossRef](#)]
31. Lacerda, G.R.B.S.; Calado, C.R.; Calado, H.D.R. Electrochromic and electrochemical properties of copolymer films based on EDOT and phenylthiophene derivatives. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 823–835. [[CrossRef](#)]
32. Liu, F.-H.; Bai, J.; Yu, G.; Ma, F.-H.; Hou, Y.-J.; Niu, H.-J. Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel DAD polyazomethines containing EDOT and thiophene units. *Org. Electron.* **2020**, *77*, 105538. [[CrossRef](#)]
33. Topal, S.; Topal, S.; Sezer, E.; Ustamehmetoglu, B.; Ozturk, T. Flexible energy storage device fabricated by electrochromic smart copolymer based on thienothiophene-triphenylamine and EDOT. *J. Energy Storage* **2024**, *99*, 113272. [[CrossRef](#)]
34. Yilmaz, K.; Karaman, M. Highly conductive and uniform PEDOT on poly(acrylic acid-vinylbenzyl chloride) functionalized surfaces. *Surf. Interfaces* **2024**, *55*, 105320. [[CrossRef](#)]
35. Gök, A.; Omastova, M.; Yavuz, A. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 23–29. [[CrossRef](#)]

36. Karim, M.R.; Lee, C.J.; Lee, M.S. Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5283–5290. [[CrossRef](#)]
37. Popov, A.; Brasiunas, B.; Mikoliunaite, L.; Bagdziunas, G.; Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A. Comparative study of polyaniline (PANI), poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PANI-PEDOT films electrochemically deposited on transparent indium thin oxide-based electrodes. *Polymer* **2019**, *172*, 133–141. [[CrossRef](#)]
38. Zhu, M.; Eyraud, M.; Judikael, L.-R.; Ahmed, N.A.; Boulc'h, F.; Alfonso, C.; Knauth, P.; Flory, F. Simple approach for the fabrication of PEDOT-coated Si nanowires. *Beilstein J. Nanotech.* **2015**, *6*, 640–650. [[CrossRef](#)]
39. Patil, B.H.; Jagadale, A.D.; Lokhande, C.D. Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1400–1405. [[CrossRef](#)]
40. Kumarraja, M.; Pitchumani, K. Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites. *Appl. Cat. A Gen.* **2004**, *265*, 135–139. [[CrossRef](#)]
41. Baderstsch, M.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectra Data*, 4th ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009.
42. Schuhmann, W.; Kranz, C.; Wohlschläger, H.; Strohmeier, J. Pulse technique for the electrochemical deposition of polymer films on electrodes surfaces. *Biosens. Bioelectron.* **1997**, *12*, 1157–1167. [[CrossRef](#)]
43. Kaynak, A. Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films. *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 271–285. [[CrossRef](#)]
44. Kiss, L.; Böszt, D.; Kovács, F.; Li, H.; Nagy, G.; Kunsagi-Máté, S. Investigation of pheno electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry. *Polym. Bull.* **2019**, *76*, 5849–5864. [[CrossRef](#)]
45. Band, L.E. Spatial aggregation of complex terrain. *Geograph. Anal.* **1989**, *21*, 279–293. [[CrossRef](#)]
46. Froeck, C.; Bartl, A.; Dunsch, L. STM-and AFM-investigations of one-and two-dimensional polypyrrole structures on electrodes. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1421–1425. [[CrossRef](#)]
47. Mardia, K.V. Statistics of Directional Data. *J. Royal Stat. Soc. Series B (Method)* **1975**, *37*, 349–371. [[CrossRef](#)]
48. Fingleton, B.; Upton, G.J. *Spatial Data Analysis by Example. In Vol. 1: Point Pattern and Quantitative Data*; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 1985.
49. Jonda, C.; Mayer, A.B.R.; Stolz, U.; Elschner, A.; Karbach, A. Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices. *J. Mat. Sci.* **2000**, *35*, 5645–5651. [[CrossRef](#)]
50. Carneiro, K.; Jesen, C.P.; Jørgensen, J.F.; Garnoes, J.; McKeown, P.A. Roughness parameters of surfaces by atomic force microscopy. *CIRP Ann.* **1995**, *44*, 517–522. [[CrossRef](#)]
51. Yu, J.; Namba, Y. Atomic Surface roughness. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3607–3609. [[CrossRef](#)]
52. Suárez, M.F.; Compton, R.G. In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *462*, 211–221. [[CrossRef](#)]
53. Yang, Y.; Mu, S.; Chen, H. Electrochemical synthesis of polypyrrole for the immobilization of galactose oxidase. *Synth. Met.* **1998**, *92*, 173–178. [[CrossRef](#)]
54. Castagnola, V.; Bayon, C.; Descamps, E.; Bergaud, C. Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. *Synth. Met.* **2014**, *189*, 7–16. [[CrossRef](#)]
55. Silk, T.; Hong, Q.; Tamm, J.; Compton, R.G. AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature. *Synth. Met.* **1998**, *93*, 59–64. [[CrossRef](#)]
56. Schönherr, H. Imaging Polymer Morphology using Atomic Force Microscopy. In *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*; Guo, Q., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2016; Chapter 6; pp. 100–117. [[CrossRef](#)]
57. Tüken, T.; Yazıcı, B.; Erbil, M. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *239*, 398–409. [[CrossRef](#)]
58. Li, X.; Lu, M.; Li, H. Electrochemical copolymerization of pyrrole and thiophene nanofibrils using template-synthesis method. *J. Appl. Pol. Sci.* **2002**, *86*, 2403–2407. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



IJOES-D-25-00424 - Confirming your submission to International Journal of Electrochemical Science

Desde em.ijoes.0.95f7b6.7059c0b6@editorialmanager.com <em.ijoes.0.95f7b6.7059c0b6@editorialmanager.com>
en nombre de
International Journal of Electrochemical Science <em@editorialmanager.com>

Fecha Lun 2025-09-08 12:08 PM

Para Ulises Paramo Garcia <ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx>

This is an automated message.

Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH

Dear Dr. Páramo-García,

We have received the above referenced manuscript you submitted to International Journal of Electrochemical Science.

It has been assigned the following manuscript number: IJOES-D-25-00424.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/ijoes/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

International Journal of Electrochemical Science

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?

https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

At Elsevier, we want to help all our authors to stay safe when publishing. Please be aware of fraudulent messages requesting money in return for the publication of your paper. If you are publishing open access with Elsevier, bear in mind that we will never request payment before the paper has been accepted. We have prepared some guidelines (<https://www.elsevier.com/connect/authors-update/seven-top-tips-on-stopping-apc-scams>) that you may find helpful, including a short video on Identifying fake acceptance letters (<https://www.youtube.com/watch?v=o5l8thD9XtE>). Please remember that you can contact Elsevier's Researcher Support team (<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>) at any time if you have questions about your manuscript, and you can log into Editorial Manager to check the status of your manuscript (https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/).

#AU_IJOES#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/ijoes/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.



Track your submission

This is a new submission-tracking service.

Thank you, could you [tell us more?](#)

Peer review status

Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH

- Reviews completed: 0
- Review invitations accepted: 2
- Review invitations sent: 2+

Under Review

Last review activity: 9th September 2025 ⓘ

[Watch to learn what we're doing behind the scenes ↗](#)

Journal:

International Journal of Electrochemical Science

Corresponding author:

Ulises Páramo-García

First author:

Ulises Páramo-García

Date of submission:

8th September 2025

Manuscript number:

IJOES-D-25-00424

Need more help?

Please visit our [Journal Article Publishing Support Center](#)



[Terms and conditions](#) [Privacy policy](#)

We use cookies to help provide and enhance our service and tailor content. By continuing you agree to the **use of cookies**.

All content on this site: Copyright © 2023 Elsevier B.V., its licensors, and contributors. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies. For all open access content, the Creative Commons licensing terms apply.





ScienceDirect®

International Journal of Electrochemical Science

Open access

3.6

CiteScore

2.4

Impact Factor

[Submit your article ↗](#)[Guide for authors](#)

Menu

[Search in this journal](#)

Journal Insights

Aims & scope

The *International Journal of Electrochemical Science* is a peer-reviewed, open access journal that publishes original research articles, short communications, and review articles in all areas of electrochemistry.

Scope:

- Theoretical and Computational Electrochemistry
- Processes on Electrodes
- Electroanalyt...

[View full aims & scope](#)

ISSN

Online ISSN: 1452-3981

Subject areas

Chemistry (General), Electrochemistry

Impact

3.6

CiteScore



2.4

Impact Factor



International Journal of Electrochemical Science

Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH
Article Type:	Full Length Article
Keywords:	pyrrole; glucosamine; conducting polymers; copolymerization
Corresponding Author:	Ulises Páramo-García, Ph. D. National Technology of Mexico MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	National Technology of Mexico
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Ulises Páramo-García, Ph. D.
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Ulises Páramo-García, Ph. D.
Order of Authors Secondary Information:	
Manuscript Region of Origin:	MEXICO
Abstract:	The results of the electrochemical copolymerization using monomers of the pyrrole (Py) and bithiophene (BTPH) applied cyclic voltammetry incorporating 1,3,4,6-tetra-Oacetyl-2-amino-2-deoxy-2-(pyrro-1-yl)- β -D-glucopyranose (Py-GSATA) are presented. The Py-GSATA was analyzed in acetonitrile containing tetrabutylammonium perchlorate 0.1 M. Py-GSATA showed two irreversible oxidation signals, the first at 1.24 and the second at 1.54 V vs. Fc+/Fc. After successive cyclic voltammetry under different experimental conditions, it was shown that it is not possible to electropolymerize this Py-derivative. In this study applied anodic potential inversion at 0.85 and 1.05 vs. Fc+/Fc, with the composite materials with monomer and dimer of Py and BTPH respectively. With this potential applied was not achieved by oxidation of the Py-GSATA, surprisingly the results obtained indicate a change in the properties of the materials formed, indicating that the Py-GSATA is incorporated within the polymer matrix in its neutral state. These materials formed by electrochemical techniques were characterized by UV-Vis spectrophotometry and atomic force microscopy (AFM).
Additional Information:	
Question	Response
To complete your submission you must select a statement which best reflects the availability of your research data/code. IMPORTANT: this statement will be published alongside your article. If you have selected "Other", the explanation text will be published verbatim in your article (online and in the PDF). (If you have not shared data/code and	No data was used for the research described in the article.

wish to do so, you can still return to Attach Files. Sharing or referencing research data and code helps other researchers to evaluate your findings, and increases trust in your article. Find a list of supported data repositories in [Author Resources](#), including the free-to-use multidisciplinary open Mendeley Data Repository.)



Cd. Madero, Tamp., México, september 08, 2025

Dear Editor,

We wish to submit an original research article entitled: *"Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPH"*, on behalf of all the authors for consideration by *International Journal of Electrochemical Science*. We confirm that this manuscript is original and has not been published elsewhere, nor is it currently under consideration for publication elsewhere. All the authors are aware of the submission and agree with its publication.

In this work show the results of the electrochemical copolymerization using monomers of the pyrrole (Py) and bithiophene (BTPH) applied cyclic voltammetry incorporating 1,3,4,6-tetra-Oacetyl-2-amino-2-deoxy-2-(pyrro-1-yl)- β -D-glucopyranose (Py-GSATA) are presented. The Py-GSATA was analyzed in acetonitrile containing tetrabutylammonium perchlorate 0.1 M. Py-GSATA showed two irreversible oxidation signals, the first at 1.24 and the second at 1.54 V vs. Fc^+/Fc . After successive cyclic voltammetry under different experimental conditions, it was shown that it is not possible to electropolymerize this Py-derivative. In this study applied anodic potential inversion at 0.85 and 1.05 vs. Fc^+/Fc , with the composite materials with monomer and dimer of Py and BTPH respectively. With this potential applied was not achieved by oxidation of the Py-GSATA, surprisingly the results obtained indicate a change in the properties of the materials formed, indicating that the Py-GSATA is incorporated within the polymer matrix in its neutral state. These materials formed by electrochemical techniques were characterized by UV-Vis spectrophotometry and atomic force microscopy (AFM).

Thank you for your consideration of this manuscript.

Sincerely,



Ulises Páramo García

ulises.pg@cmadero.tecnm.mx

Tecnológico Nacional de México

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Declaration of interests

☒The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

☐The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Effect of the incorporation of Py-GSATA derivative in the polymer matrix of PPy and PBTPPh

Ulises Páramo-García^{1*}

¹Tecnológico Nacional de México / I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la pequeña y mediana industria, 89600, Altamira, Tamaulipas, MÉXICO.

*Correspondence: ulises.pg@cdmadero.tecnm.mx

Abstract

The results of the electrochemical copolymerization using monomers of the pyrrole (Py) and bithiophene (BTPH) applied cyclic voltammetry incorporating 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-amino-2-deoxy-2-(pyrro-1-yl)- β -D-glucopyranose (Py-GSATA) are presented. The Py-GSATA was analyzed in acetonitrile containing tetrabutylammonium perchlorate 0.1 M. Py-GSATA showed two irreversible oxidation signals, the first at 1.24 and the second at 1.54 V vs. Fc^{+/0}/Fc. After successive cyclic voltammetry under different experimental conditions, it was shown that it is not possible to electropolymerize this Py-derivative. In this study applied anodic potential inversion at 0.85 and 1.05 vs. Fc^{+/0}/Fc, with the composite materials with monomer and dimer of Py and BTPH respectively. With this potential applied was not achieved by oxidation of the Py-GSATA, surprisingly the results obtained indicate a change in the properties of the materials formed, indicating that the Py-GSATA is incorporated within the polymer matrix in its neutral state. These materials formed by electrochemical techniques were characterized by UV-Vis spectrophotometry and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: pyrrole, glucosamine, conducting polymers, copolymerization.

1. Introduction

Supramolecular chirality has recently received increasing interest due to its potential applications in enantioselective sensors and chromatographic separation of enantiomers. The appearance of such chirality results from the helical organization of molecules manifested by the weak interactions of Van Der Waals forces and electrostatic forces. In recent years there has been a lot of interest in the synthesis of chiral conjugate polymers such as polyacetylene (PA), polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI) and poly(p-phenylene) vinylene (PPV) due to their possible applications in electroluminescence and polarized squeaky electrode for asymmetric synthesis. [1-3] Chiral conductive polymers are of great interest due to their potential use as modified electrodes for asymmetric redox synthesis. These polymers are formed from the oxidation of chiral monomer units, which can be aromatic heterocyclic such as aniline (ANi), pyrrole (Py) or thiophene (Th) conveniently substituted. [4-12]

Most studies of chiral conducting polymers to date, however, have concentrated on polypyrroles and polythiophens. The ease and high regioselectivity of the oxidative polymerization of the parent pyrrole and thiophen provide considerable synthetic scope for the introduction of chiral substituents into the resultant polymers. [13-19].

In this direction, several authors have studied the synthesis and characterization of chiral conductive polymers based on polypyrrole (PPy). For the formation of the polymer, they used electrochemical and chemical methods. They found that when artificial materials possess a chiral characteristic, chiral optical activities can become an additional functionality in the materials. [20-25] Other authors studied the optical activity of polypyrrole containing dopant chiral anions; the chiral anion was incorporated into the electrolyte during

electropolymerization. Once the modified electrode was obtained, it was characterized by cyclic voltammetry in order to observe the electroactivity of the film formed. [26]

Pleus et al. [27] studied the effect of the substituent in the chain on the polymer formed and observed the enantioselective properties in the doped and non-doped states, concluding that in the doped state it is possible to apply them in the electro-oxidation of alcohols. Likewise, these authors concluded that the enantioselectivity of the reaction depends on the substrate, the electrolyte, the polymerization technique used, among others. [28-32]

In this study, 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-deoxy-2-(1H-pyrrole-1-yl)- β -D-glucopyranose (pyrrole-glucosamine tetraacetate = Py-GSATA) (Figure 1), pyrrole derived from β -D-glucosamine is used as a unit that provides chirality [33].

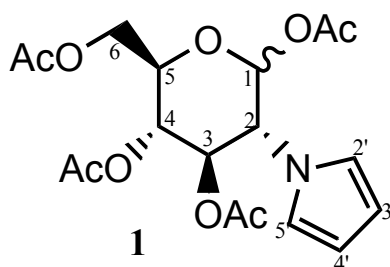


Figura 1. 1,3,4,6-tetra-O-acetil-2-deoxi-2-(1H-pirrol-1-yl)- β -D-glucopyranosa (pirrol-glucosamina tetraacetato = Py-GSATA).

Typical cyclic voltammogram of Py-GSATA show two irreversible oxidation signals, the first at 1.24 and the second at 1.54 V vs. Fc^+/Fc . The first signal was assigned to the irreversible oxidation of the pyrrole group. This oxidation is located in an unusual high anodic value, compared with pyrroles bearing at the N atom slightly steric hindered groups. This behavior was attributed to a large steric hindrance provoked by the glucosamine rest [34].

The literature indicates that when there is a system with monomers that are difficult to polymerize, the formation of the copolymer is carried out using an auxiliary monomer that polymerizes easily and incorporates the monomer into the material during the polymerization process [35-39].

In this work, the formation of materials that polymerize in the presence of Py-GSATA using pyrrole (Py) and bithiophene (BTh) as auxiliary monomers is studied. The electrogenerated films were characterized by electrochemical techniques, UV-Vis spectrophotometry, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), in order to define the effect of the chiral compound on the composite material.

2. Experimental.

2.1 Substances.

1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-deoxy-N-pyrrol- β -D-Glucosamine (Py-GSATA) (Figure 1), was prepared as described in the literature [33], Pyrrole (Sigma-Aldrich, 98%) was used after distillation under vacuum in nitrogen atmosphere and 2,2-bithiophene (Sigma-Aldrich, 97%) was used after to recrystallization in hexane for two times.

2.2 Solvent and Supporting Electrolyte.

Anhydrous acetonitrile (CH_3CN , ACN, Aldrich 98%) was used as received handling the sealed bottle under positive N_2 pressure. Tetrabutylammonium perchlorate (Bu_4NClO_4 , TBAP (Fluka Chemika, Electrochemical grade) was used as supporting electrolyte. The salt was dried the night before use at 90°C and 0.1 M solutions were prepared and used as the supporting electrolyte. Experiments were performed at room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

2.3 Electrodes, apparatus and instrumentation.

Cyclic voltammetry was performed with an AUTOLAB PGSTAT 30 potentiostat/galvanostat. A conventional three electrode cell was used to carry out these experiments, employing as working electrode a platinum microelectrode (BAS MF-2013, Surface: 0.02 cm²) and vitreous carbon microelectrode (BAS MF-2012, Surface: 0.07 cm²) both polished using 0.05 µm alumina (Bühler), sonicated (Aquazonic, 50HT, VWR Scientific Products) in distilled water and ethanol 50/50% vol. for 15 minutes and acetone rinsed prior to its use. Other working electrode was ITO coated glass electrode with a specific surface resistance of 10-20 Ωcm⁻² (SPI Supplies®). A platinum mesh was used as counterelectrode (Surface: 0.6 cm²). The potential values were obtained against the reference Ag/Ag⁺ electrode (BAS MF-2062 Ag/0.01 M AgNO₃ 0.1M TBAP in acetonitrile), separated from the medium by a Vycor® membrane. Solutions of Py-GSATA were prepared by dissolving this compound with 0.1 M TBAP in a concentration of 10 mM. The solution was deoxygenated for 10-15 min. and the cell was kept under a nitrogen atmosphere (grade 5, Praxair) throughout the experiment.

2.4 UV-Vis Spectroscopy Experiments, Atomic Force Microscopy (AFM) and Spectroscopy Electronic Microscopy (SEM).

A Cary 3E UV visible spectrophotometer (Varian) was used for the spectroscopy experiments. It was used a thin spectrometric cell (2 ml). The UV-Vis spectra were recorded each 5 cycles of electropolymerization. An atomic force microscopy (AFM), Nanoscope E, from Digital Instruments (DI, USA) and spectroscopy electronic microscopy (SEM, JEOL-

JSM-6390LV) with Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS, NCA x-stream Module, Oxford Inst.) was used to observe the surface characteristic of the copolymer's films.

3. Results and discussion.

3.1 Copolymerization of Py:Py-GSATA and BTh:Py-GSATA in 0.1 M TBAP-ACN.

It is known that the ratio of N-substituted pyrrole/Pyrrole in copolymers differs significantly from the ratio in solution and a higher proportion of more impeded pyrrole is required in solution. [40, 41] Monomer concentrations of 2, 4, 6, 8 and 10 mM and a Py-GSATA concentration of 10 mM were used in this study. When comparing the electrochemical response of the copolymer with the homopolymer, appreciable differences are observed in the area under the curve, which is related to the amount of material deposited on the working substrate.

This difference is attributed to the presence of Py-GSATA in the polymer matrix. Systems whose monomer concentration of 4 and 6 mM showed this effect in greater detail (Figure 2). Polymerization voltamograms reveal that the system containing Py-GSATA generates a lower current than the system corresponding to the individual homopolymers (PPy and BTh). This decrease in the area under the curve may suggest an interaction between the monomers present in the electropolymerization, promoting the formation of hybrid chains, where the Py-GSATA offers an intrinsic resistance to the material being formed. In addition, the smaller area under the curve when the copolymer is present, indicates a lower deposition of material attributable to the stability of the intermediate radicals in the combined system. [42]

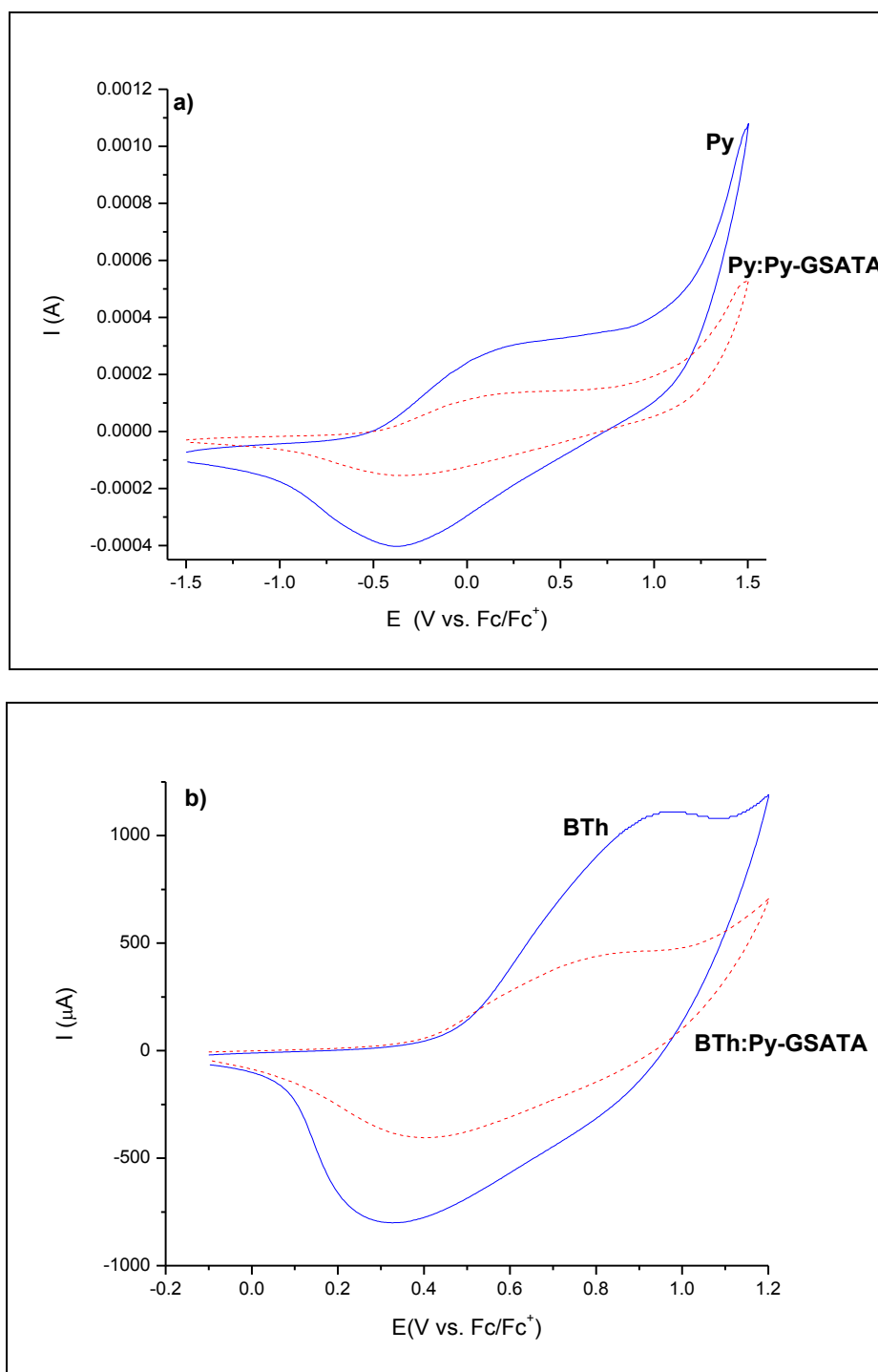
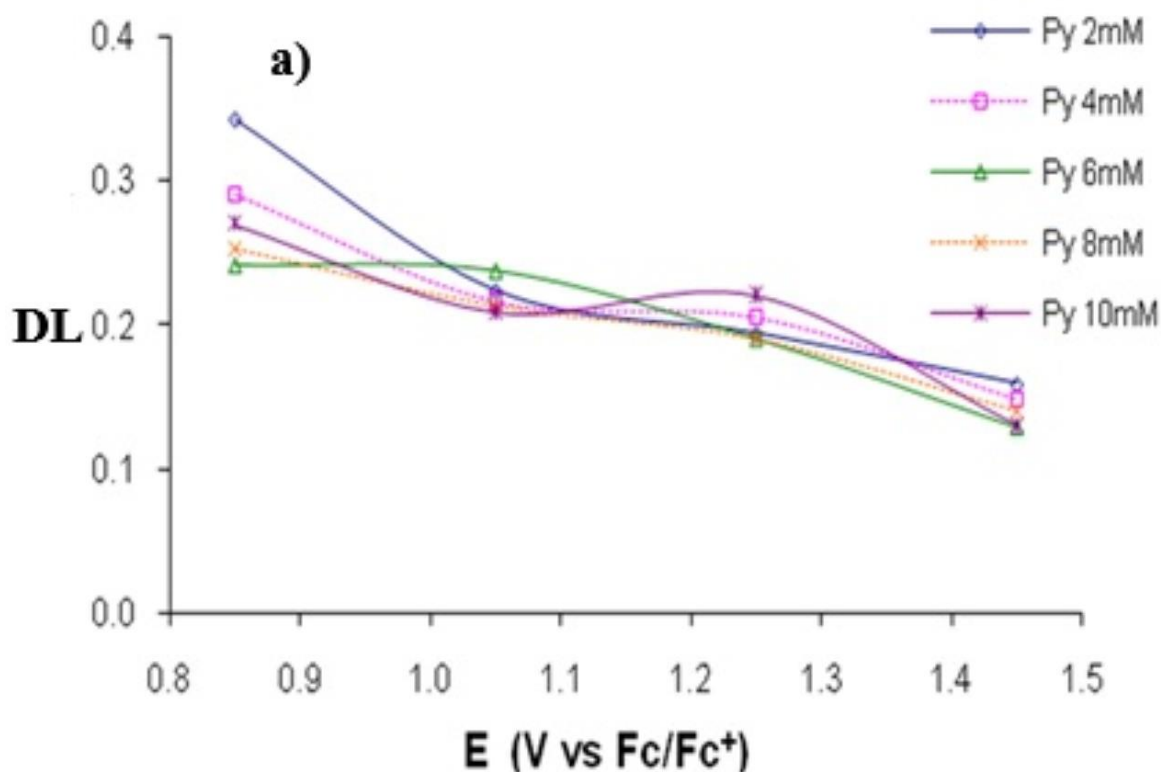


Figure 2. Cyclic voltamograms characterizing the deposit in platinum electrode, obtained after 30 polymerization cycles in TBAP 0.1 M – ACN at 100 mV/s: a) Py 4 mM and b) BTh 6 mM, with a concentration of Py-GSATA 10 mM.

3.2 Doping level (DL).

The study of the effect of the investment potential on electropolymerization was applied between 0.85 to 1.45 V vs Fc^+/Fc . This allowed us to observe the effect on the level of doping as a function of the polymerization potential. [43, 44] Figure 3 shows that as the investment potential increases, the level of doping decreases, this is due to the overoxidation of the conductive polymer, which loses control over the growth of the conductive film. [45] This behavior is observed in systems with and without Py-GSATA. The doping level values are maintained under both conditions, indicating that there is a poor effect of the Py-GSATA monomer on the charge/discharge properties of the film. This could mean that the monomer remains in a neutral state, and at high potentials the cation radical is formed [34].



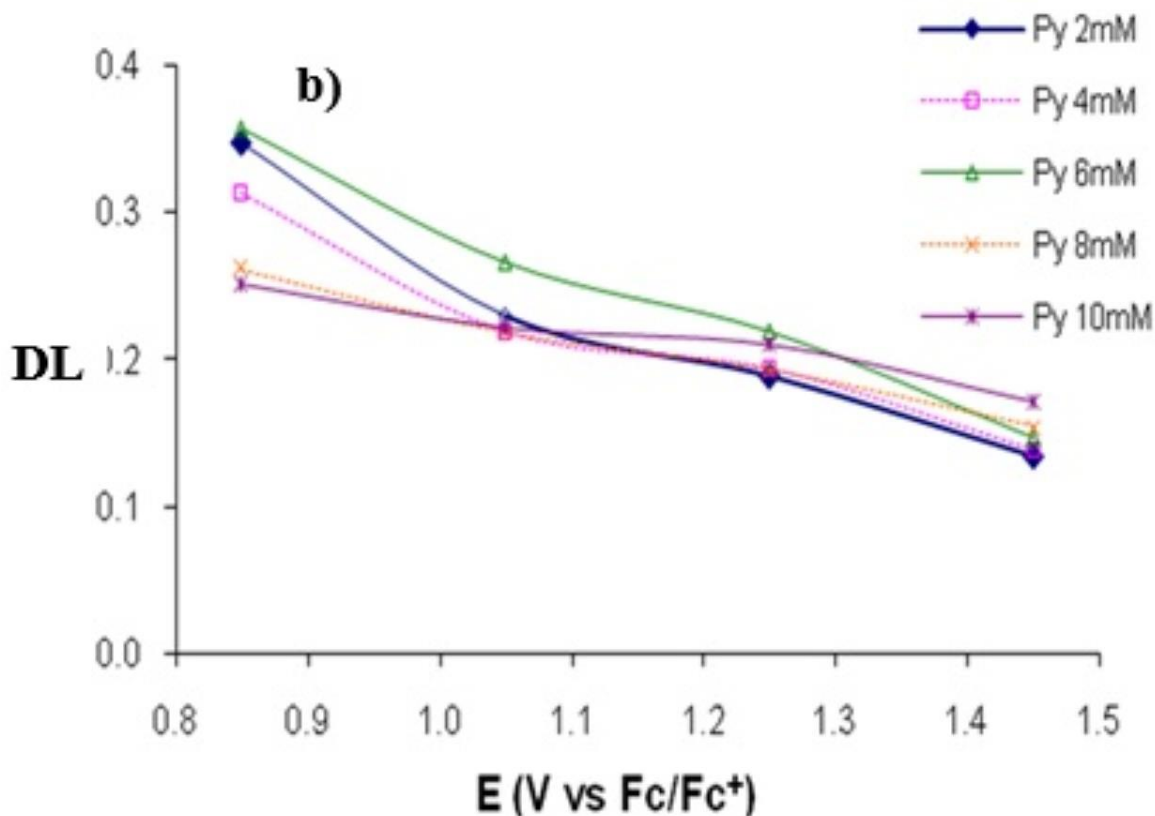


Figure 2. Doping level (DL) vs. inversion oxidation potential during electropolymerization: a) in the absence and b) in the presence of Py-GSATA 10 mM.

3.3 UV-Vis spectroscopic characterization of the electrogenerated copolymer in ITO electrode.

Based on previous studies, the conditions where a greater change in the responses related to the characteristics of the formed material is observed were selected. Figure 3 shows the spectra obtained during the copolymerization or interaction of Py:Py-GSATA and Bth:Py-GSATA in solution of TBAP 0.1 M in ACN medium on ITO electrodes.

The UV spectra of polypyrrole (PPy) show absorption peaks that indicate electronic transitions in the polymer's conjugate system (Figure 3a). Typically, an intense peak is observed in the near-UV region (approximately 420 nm) associated with the $\pi-\pi^*$ transition,

and wider absorption bands in the near-infrared (NIR >800 nm) region related to the presence of polarons and bipolarons. These spectra can be affected by the doping state, the structure of the polymer, and the presence of contaminants, thus varying the position and intensity of the peaks (Figure 3b). The UV spectra of polythiophene (PBTH) show characteristic absorption bands that originate from the electron transitions of its conjugate systems, with a maximum absorption in the range of 400-600 nm in its neutral form and at longer wavelengths in its doped form (Figure 3c), depending on factors such as the presence of substituents, solvent and doping conditions. UV-Vis spectroscopy is key to characterizing the polymer structure and understanding the changes in electronic and optical properties following conjugate chain modification or doping. A greater extension of the polymer conjugation shifts the absorption bands to longer wavelengths (Figure 3d). [46-48]

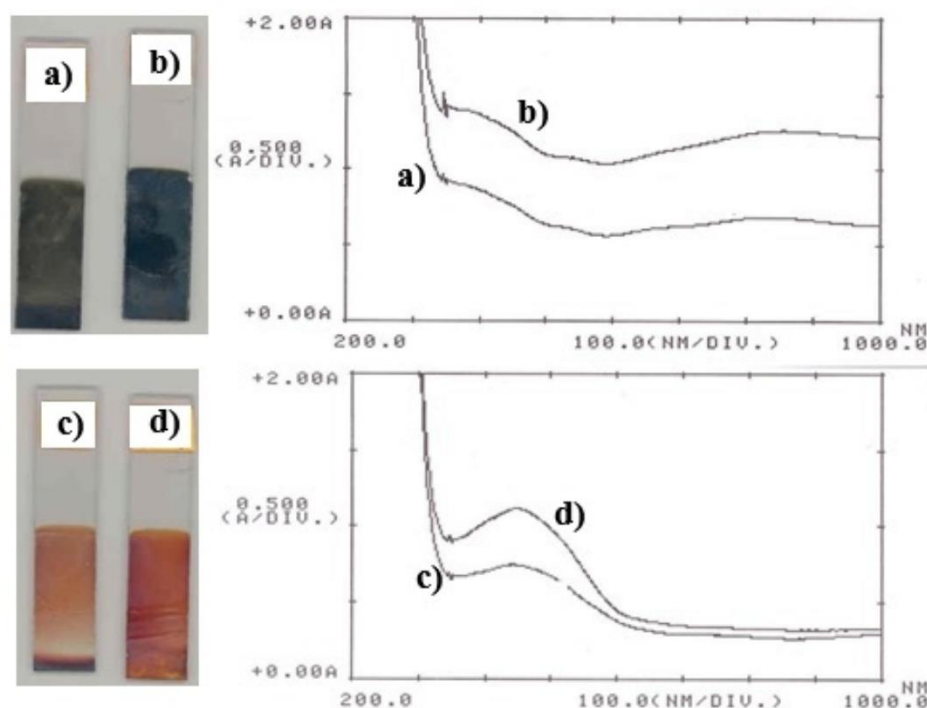


Figure 3. UV-vis spectra of ITO modified with: a) Py, b) Py:Py-GSATA, c) BTh and d) BTh:Py-GSATA, after 30 polymerization cycles in TBAP 0.1 M – ACN at 100 mV/s.

3.4 AFM and SEM surface characterization of the electrogenerated copolymer in substrates of ITO coated glass.

Some authors rely on different surface characterization techniques to know the topographies of different materials. For example, some authors obtained the image from PPy films and compared it with the copolymer formed, observing different packings in the morphologies [1, 49]. In this study we used AFM and SEM for the surface characterization of the formed films. The different structures formed with the copolymers of Py:PY-GSATA and BTh:Py-GSATA are compared. To observe and resolve the morphology of the different polymers formed, it is necessary to know the topography of the substrate (ITO). Figure 4-a shows the three-dimensional image of the substrate (3 μm x 3 μm). In an amorphous material, without a tendency to form agglomerates with a defined characteristic, a z-scale corresponds to 100 nm. This indicates that it does not have mountains of appreciable height. Valleys are observed (lower area, black color) which indicates that there is not a homogeneous deposit of ITO on the glass. Figure 4-b shows the image of the glass substrate obtained by SEM; the characteristic structure of ITO is observed. [50-53]

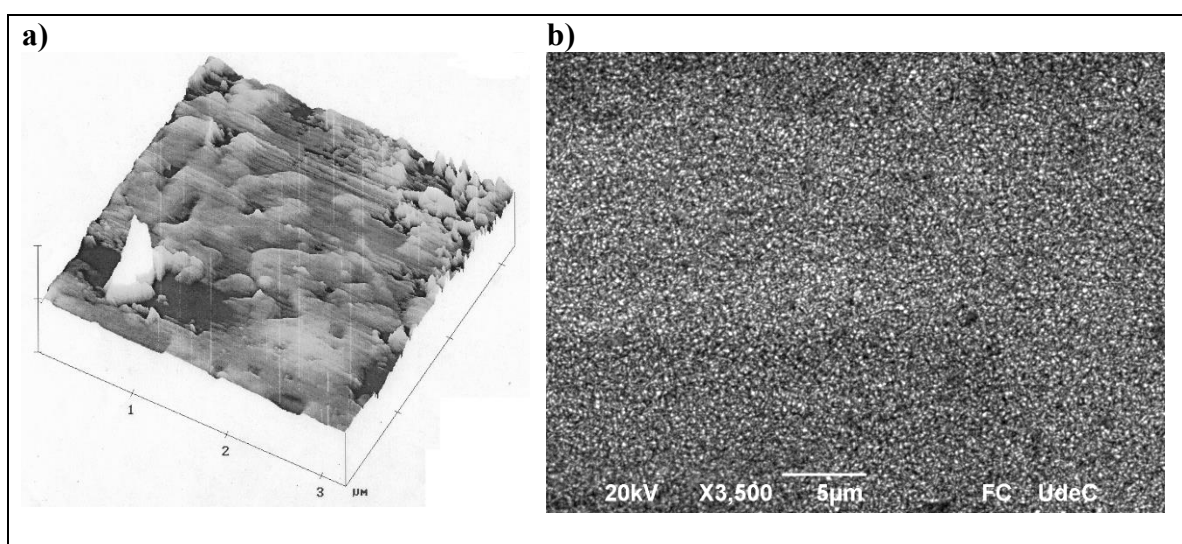


Figure 4. Image obtained from an ITO substrate: a) AFM-3D ($z = 100 \text{ nm}$) and b) SEM

Figure 5-a and 5-b show the AFM (3D) images. These images are obtained for the PPy homopolymer deposition (Figure 5-a) and the PPy:Py-GSATA copolymer (Figure 5-b) in a dimension of 5 μm x 5 μm . In the case of the homopolymer, a homogeneous deposit with semicircular structures is observed, the opposite occurs in the copolymer in which mountains of different sizes and shapes are seen, with cauliflower-shaped aggregates.

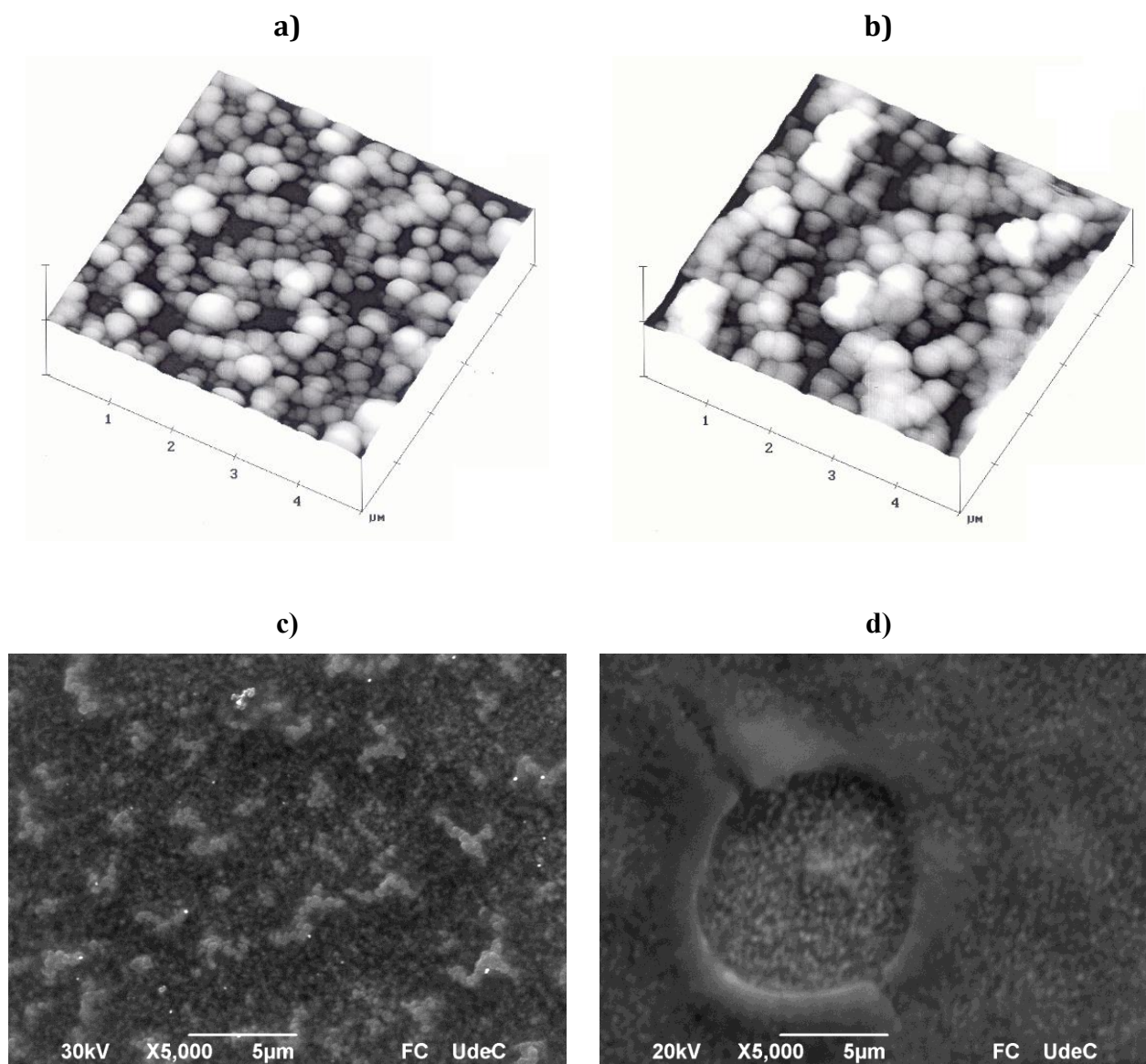


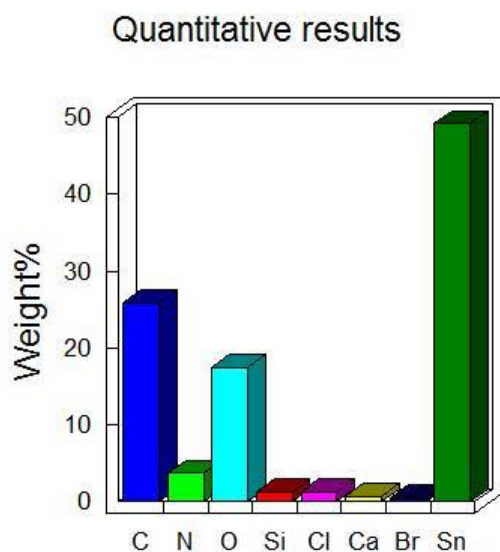
Figure 5. Image of AFM and SEM obtained for an ITO substrate modified with: a-c)

Py 6 mM and b-d) Py:Py-GSATA (6 mM:10 mM).

Figures 5-c and 5-d show the SEM images of the PPy and PPy:Py-GSATA modified substrate respectively. In these images, substantial differences in the shape of the deposit can be observed. In the case of the PPy deposit, a total coating of the ITO substrate is observed, large agglomerates in wavy and continuous shapes.

In the case of the copolymer (Figure 5-d) the formation of a bubble is observed which breaks with the passage of the tip of the AFM, the lines of this rupture can be seen. This bubble is due to the formation of Cl_2 at the interface as indicated in the literature [54, 55] and is validated with the Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS, Figure 6) study, in which the qualitative analysis of the surface shows the presence of Cl on the surface. The presence of other compounds is observed, mainly Sn present in the oxide, C, N and O present in the polymer formed, Si from glass and other impurities.

a)



b)

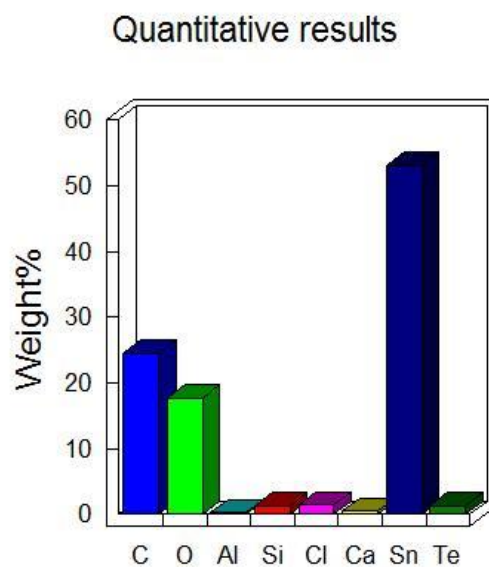
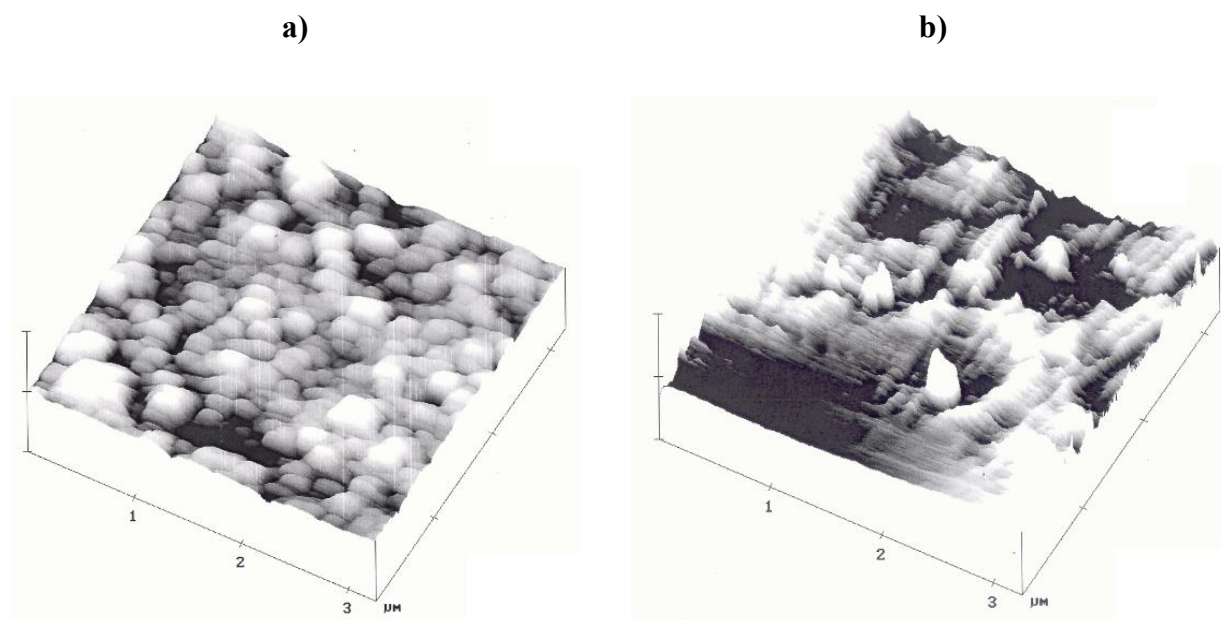


Figure 6. Qualitative analysis obtained by Energy-Dispersive Spectroscopy for an ITO substrate modified with: a) Py 6 mM and b) Py:Py-GSATA (6 mM:10 mM).

Figure 7 shows the AFM images with three-dimensional (3D) view and the SEM (2D) images. These images are obtained for the PBTh homopolymer deposition (Figure 7-a and 7-c) and the PBTh:Py-GSATA copolymer (Figure 7-b and 7-d) in a dimension of $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ for AFM images. In the case of the homopolymer, an amorphous deposit with different semicircular and rectangular structures is observed. The opposite occurs in the copolymer in which a deposit with small agglomerates is seen (observe scale in $z = 100\ \text{nm}$) and the deposit tends to form mountain lines. This result indicates that the formation of the copolymer with PBTh is slower than in the case of PPy.

Figures 7-c and 7-d show the SEM images of the PBTh and BTh:Py-GSATA modified substrate respectively. In these images, substantial differences in the shape of the deposit can be observed. In the case of the PBTh deposit, a total coating of the ITO substrate is observed, large agglomerates in wavy and continuous shapes, similar to the PPy system. In the Py-GSATA system, growth is low, compared to the PPy system.



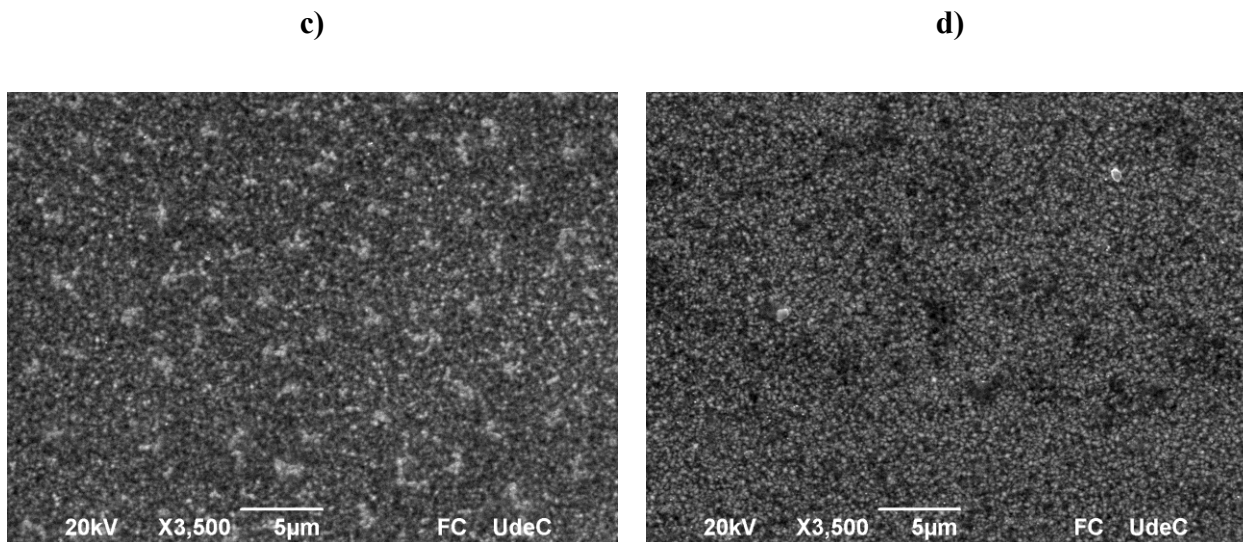
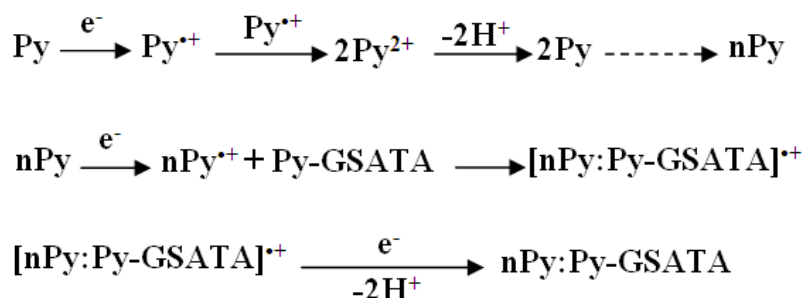


Figure 6. AFM and SEM image obtained for an ITO substrate modified with: a) and c) BTh (6 mM) and b) and d) BTh:Py-GSATA (6 mM:10 mM).

4. Conclusions.

Applying inversion potentials during copolymerization does not reach the oxidation potential of Py-GSATA, indicating that this monomer is incorporated into the polymer matrix in its neutral state. With the results obtained, a mechanism for the formation of copolymers from oxidized oligomer species ($n\text{Py}^{\bullet+}$ and $n\text{BTh}^{\bullet+}$) with neutral Py-GSATA monomers is proposed.



Author Contributions: U. P.-G., conceptualization, investigation, methodology, and data curation; funding acquisition, writing—review and editing; data curation, validation.

Funding: This research was funded by Tecnológico Nacional de México.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding author.

Acknowledgments. The authors kindly thank D. Pozas-Zepeda. (University of Colima) for their technical assistance in SEM analyst and B. Frontana-Urbe (IQ-UNAM) for support granted. U. Páramo-García thanks the Tecnológico Nacional de México for the sabbatical stay (No. AS-2-068/2024).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

5. References.

- [1]. Dubey, R., Dutta, D. & Chattopadhyay, P. (2024). Chiral polyanilines: synthesis, chirality influencing parameters and applications. Polym. Bull. 81, 8547–8571. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-05060-5>
- [2]. Yang, X., Fan, B., Wang, X. et al. (2022). HCl guided morphology and conductivity of chiral PPy nanostructures toward efficient electromagnetic wave absorption. Sci. China Technol. Sci. 65, 837–848. <https://doi.org/10.1007/s11431-021-1892-y>
- [3]. Beyrami, H., Golshan, M., Kucińska-Lipka, J., Saeb, M. R., & Salami-Kalajahi, M. (2024). Chiral-based optical and electrochemical biosensors: synthesis, classification, mechanisms, nanostructures, and applications. Chemical Engineering Journal, 497, 155562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155562>
- [4]. A.F. Diaz, J. Bargon, en T.A. Skotheim Ed. Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker Inc. New York, (1996).
- [5]. J. Heinze in A.J. Bard y M. Stratmann M. (Eds.) Encyclopedia of Electrochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 8-16, 607 (2004).
- [6]. Zhong, H., & Deng, J. (2022). Organic polymer-constructed chiral particles: preparation and chiral applications. Polymer Reviews, 62(4), 826-859. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2033764>

- [7]. Wang, K., & Xiao, Y. (2021). Chirality in polythiophenes: A review. *Chirality*, 33(8), 424-446. <https://doi.org/10.1002/chir.23333>
- [8]. Niu, X., Zhao, R., Yan, S., Pang, Z., Li, H., Yang, X., & Wang, K. (2023). Chiral materials: progress, applications, and prospects. *Small*, 19(38), 2303059. <https://doi.org/10.1002/smll.202303059>
- [9]. Dubey, R., Dutta, D., & Chattopadhyay, P. (2024). Chiral polyanilines: synthesis, chirality influencing parameters and applications. *Polymer Bulletin*, 81(10), 8547-8571. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-05060-5>
- [10]. Zhang, L., Xiao, J., Xu, X., Li, K., Li, D., & Li, J. (2024). Functionalized Chiral Materials for Use in Chiral Sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-20. <https://doi.org/10.1080/10408347.2024.2376233>
- [11]. Kotov, N. A., Crassous, J., Amabilino, D. B., & Duan, P. (2025). Chiral nanomaterials: theory, synthesis, applications and challenges. *Nanoscale*, 17(22), 13526-13530. <https://doi.org/10.1039/D5NR90092A>
- [12]. Geethalakshmi Sundararaman, Sakthivel Manokaran, Sekar Vijayakumar; Chapter 6 - Electrochemical synthesis of conducting polymers, *Electrochemistry of Organic and Organometallic Compounds Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science (GSPCEES) 2025*, pages 185-203. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-30124-7.00006-2>
- [13]. Ustamehmetoğlu, B., Sarac, S., Kızılcan, N. and Akar, A. (2004). Electroinduced oxidative copolymerisation of N-vinyl carbazole with methyl ethyl ketone formaldehyde resin. *Polym. Advan. Technol.* 15(1), 365-369. <https://doi.org/10.1002/pat.467>
- [14]. Cigánek, M., Vatteroni, C., Lauro, F. R., Zinna, F., Pescitelli, G., Krajčovič, J., & Albano, G. (2025). Chiral diketopyrrolo [3, 4-c] pyrrole dyes with different substitution symmetry: impact of adamantyl groups on the photo-physical properties in solution and thin films. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 23(28), 6718-6737. <https://doi.org/10.1039/D5OB00782H>
- [15]. Yatsu, A., Yonehara, T., & Goto, H. (2021). Preparation of poly (thiophene-alt-pyrrole) bearing chiral LC group. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 60(2), 226-232. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1793198>
- [16]. Majidi, M. R., & Sohrabi, H. (2022). Chiral Conductive Polymers. In *Conductive Polymers in Analytical Chemistry*. American Chemical Society. 287-213. <https://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/bk-2022-1405>

- [17]. Krasowska, D., Karpowicz, R., & Drabowicz, J. (2021). Chiral Polythiophenes: Part I: Syntheses of Monomeric Precursors. *Molecules*, 26(14), 4205. <https://doi.org/10.3390/molecules26144205>
- [18]. Dubey, R., Dutta, D., & Chattopadhyay, P. (2024). Chiral polyanilines: synthesis, chirality influencing parameters and applications. *Polymer Bulletin*, 81(10), 8547-8571. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-05060-5>
- [19]. Khaleque, M. A., Aly, M. A. S., & Khan, M. Z. H. (2025). Chemical and electrochemical synthesis of doped conducting polymers and their application in supercapacitors: An overview. *Chemical Engineering Journal*, 507, 160444. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160444>
- [20]. Chen, F., Akhtar, P., Kane-Maguire, L. A., & Wallace, G. G. (1997). Synthesis and characterization of chiral conducting polymers based on polypyrrole. *Australian journal of chemistry*, 50(9), 939-946. <https://doi.org/10.1071/C96189>
- [21]. Kane-Maguire, L. A., & Wallace, G. G. (2010). Chiral conducting polymers. *Chemical Society Reviews*, 39(7), 2545-2576. <https://doi.org/10.1039/B908001P>
- [22]. Zhou, C., Sun, X., & Han, J. (2020). Chiral conducting polymer nanomaterials: synthesis and applications in enantioselective recognition. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(9), 2499-2516. <https://doi.org/10.1039/D0QM00103A>
- [23]. Ren, H., Li, T., Wang, H., Guo, Z., Chen, T., & Meng, F. (2022). Two birds with one stone: Superhelical chiral polypyrrole towards high-performance electromagnetic wave absorption and corrosion protection. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131582>
- [24]. Afghahi, S. S., Valmoozi, A. E., & Heydari, F. (2025). Synthesis and investigation of the electric permittivity, magnetic permeability, and microwave absorption coefficients of CoFe₂O₄@MWCNTs@PANI@PPy nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 616, 172835. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2025.17283>
- [25]. Liu, Y., Yuan, X., Luo, S., Huang, L., Xin, Y., Chen, S., ... & Cao, Z. (2025). An arginine chiral sensor based on walnut-like molecularly imprinted polymers. *Analytical Methods*. <https://doi.org/10.1039/D5AY00605H>
- [26]. Aboutanos, V., Akhtar, P., Kane-Maguire, L. A., & Wallace, G. G. (2000). Optically active polypyrroles containing chiral dopant anions. *Australian Journal of Chemistry*, 53(2), 83-87. <https://doi.org/10.1071/CH99105>
- [27]. Pleus, S., & Schulte, B. (2001). Poly (pyrroles) containing chiral side chains: effect of substituents on the chiral recognition in the doped as well as in the undoped state of the polymer film. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5(7), 522-530. <https://doi.org/10.1007/s100080000181>

- [28]. Dong, L., Zhang, Y., Duan, X., Zhu, X., Sun, H., & Xu, J. (2017). Chiral PEDOT-based enantioselective electrode modification material for chiral electrochemical sensing: mechanism and model of chiral recognition. *Analytical Chemistry*, 89(18), 9695-9702. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01095>
- [29]. Bhadra, S., & Yamamoto, H. (2018). Substrate directed asymmetric reactions. *Chemical Reviews*, 118(7), 3391-3446. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00514>
- [30]. Shen, J., & Okamoto, Y. (2016). Efficient separation of enantiomers using stereoregular chiral polymers. *Chemical reviews*, 116(3), 1094-1138. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00317>
- [31]. Medici, F., Resta, S., Andolina, S., & Benaglia, M. (2023). Recent advances in enantioselective catalytic electrochemical organic transformations. *Catalysts*, 13(6), 944. <https://doi.org/10.3390/catal13060944>
- [32]. Jiang, X., Zou, C., Zhuang, W., Li, R., Yang, Y., Yang, C., ... & Hu, W. W. (2025). Asymmetric electrosynthesis: emerging catalytic strategies and mechanistic insights. *Green Chemistry*, 27(4), 915-945. <https://doi.org/10.1039/D4GC05316H>
- [33]. Frontana-Urbe, B. A., Escárcega-Bobadilla, M. V., Juárez-Lagunas, J., Toscano, R. A., de la Mora, G. A. G., & Salmón, M. (2009). Synthesis of New Optically Active d-Glucosamine-Pyrrole Derivatives. *Synthesis*, 6, 980-984. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1087968>
- [34]. Páramo-García, U., Frontana-Urbe, B. A., Guadarrama, P., & Ugalde-Saldívar, V. M. (2010). Experimental and theoretical evidence of a persistent radical-cation dimer generated during the electrooxidation of an N-glucosamine-pyrrole derivative. *The Journal of Organic Chemistry*, 75(21), 7265-7272. <https://doi.org/10.1021/jo101288j>
- [35]. Chen, J., Too, C. O., Wallace, G. G., & Swiegers, G. F. (2004). Redox-active conducting polymers incorporating ferrocenes: 2. Preparation and characterisation of polypyrroles containing propyl-and butyl-tethered [1.1] ferrocenophane. *Electrochimica acta*, 49(5), 691-702. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.031>
- [36]. Rzaev, Z. M. O. (2000). Complex-radical alternating copolymerization. *Progress in Polymer Science*, 25(2), 163-217. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00027-1)
- [37]. Hirao, A., Goseki, R., & Ishizone, T. (2014). Advances in living anionic polymerization: from functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures. *Macromolecules*, 47(6), 1883-1905. <https://doi.org/10.1021/ma401175m>
- [38]. Singh, N., & Riaz, U. (2022). Recent trends on synthetic approaches and application studies of conducting polymers and copolymers: a review. *Polymer Bulletin*, 79(12), 10377-10408. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03987-1>

- [39]. Zarean Mousaabadi, K., Ensafi, A. A., Fazel-Zarandi, R., & Vahabi, A. (2024). Conducting polymers, types, properties, and applications in electroluminescence, separation, and mass spectroscopy. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 21(7), 1769-1794. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03040-8>
- [40]. Chen-Yang, Y. W., Li, J. L., Wu, T. L., Wang, W. S., & Hon, T. F. (2004). Electropolymerization and electrochemical properties of (N-hydroxyalkyl) pyrrole/pyrrole copolymers. *Electrochimica acta*, 49(12), 2031-2040. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.033>
- [41]. Zhang, W., Plieth, W., & Koßmehl, G. (1997). Kinetic study of the bithienyl electropolymerization. *Electrochimica acta*, 42(11), 1653-1661. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00301-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00301-5)
- [42]. 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. <https://doi.org/10.1021/am404183v>
- [43]. Zhang, W., Plieth, W., & Koßmehl, G. (1997). Kinetic study of the bithienyl electropolymerization. *Electrochimica acta*, 42(11), 1653-1661. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00301-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00301-5)
- [44]. El Kassmi, A., Fache, F., & Lemaire, M. (1994). Poly (3-fluorothiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 373(1-2), 241-244. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03304-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03304-8)
- [45]. Arjomandi, J., & Holze, R. (2007). Spectroelectrochemistry of conducting polypyrrole and poly (pyrrole–cyclodextrin) prepared in aqueous and nonaqueous solvents. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(8), 1093-1100. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0243-7>
- [46]. Peters, E. M., & Van Dyke, J. D. (1992). Characterization of conducting copolymers of 2, 2'-bithiophene and pyrrole by cyclic voltammetry and UV/visible spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(9), 1891-1898. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080300911>
- [47]. Birnbaum, D., & Kohler, B. E. (1991). Electronic structure of thiophene and pyrrole dimers: 2, 2'-bithiophene, 2, 2'-thienylpyrrole, and 2, 2'-bipyrrole. *The Journal of chemical physics*, 95(7), 4783-4789. <https://doi.org/10.1063/1.461721>
- [48]. PC, H. R., Patil, S. S., & Chandrasekaran, S. (2024). Synthesis of novel conducting triblock copolymer poly (thiophene-co-pyrrole-co-aniline) by chemical oxidative polymerization method for gas sensor application. *Synthetic Metals*, 306, 117626. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117626>

- [49]. Büyükbayram, A. E., Kıralp, S., Toppare, L., & Yağcı, Y. (2006). Preparation of biosensors by immobilization of polyphenol oxidase in conducting copolymers and their use in determination of phenolic compounds in red wine. *Bioelectrochemistry*, 69(2), 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2006.01.006>
- [50]. Ahmed, M., Bakry, A., Shaaban, E. R., & Dalir, H. (2021). Structural, electrical, and optical properties of ITO thin films and their influence on performance of CdS/CdTe thin-film solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(8), 11107-11118. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110866>
- [51]. Wang, K., Jiao, P., Cheng, Y., Xu, H., Zhu, G., Zhao, Y., ... & Su, Y. (2022). ITO films with different preferred orientations prepared by DC magnetron sputtering. *Optical Materials*, 134, 113040. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113040>
- [52]. Sankar, S., Krishnaraj, T. P., Sunojkumar, P., & Ramesan, M. T. (2025). Chitosan-functionalized poly (thiophene-co-pyrrole) nanocomposites: promising materials for optoelectronics and antibacterial surfaces. *Journal of Molecular Liquids*, 128319. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128319>
- [53]. Zotti, G., Zecchin, S., Vercelli, B., Berlin, A., Grimoldi, S., Groenendaal, L., ... & Natali, M. (2005). Surface-initiated polymerization of thiophene and pyrrole monomers on poly (terthiophene) films and oligothiophene monolayers. *Chemistry of materials*, 17(14), 3681-3694. <https://doi.org/10.1021/cm050300l>
- [54]. Ibanez, J. G., Alatorre-Ordaz, A., Gutierrez-Granados, S., & Batina, N. (2008). Nanoscale degradation of polypyrrole films under oxidative stress: An atomic force microscopy study and review. *Polymer degradation and stability*, 93(4), 827-837. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.009>
- [55]. Páramo-García, U., Avalos-Pérez, A., Guzmán-Pantoja, J., Díaz-Zavala, N. P., Melo-Banda, J. A., Gallardo-Rivas, N. V., ... & Batina, N. (2014). Polypyrrole microcontainer structures and doughnuts designed by electrochemical oxidation: an electrochemical and scanning electron microscopy study. *e-Polymers*, 14(1), 75-84. <https://doi.org/10.1515/epoly-2013-0001>

ANÁLISIS TÉCNICO DE LA ACADEMIA

Fecha: 05 de septiembre de 2025

JUAN DIONISIO CRUZ GUERRERO
Director del Instituto Tecnológico
de Ciudad Madero
Presente

De acuerdo con la calendarización de la propuesta de trabajo, le comunico que se revisó y evaluó el reporte: **Intermedio 50%: ()** o **Final 100%: (X)**, de la persona cuyos datos se mencionan a continuación:

Docente: **Ulises Páramo García**

RFC: **PAGU721025449**

No. Autorización: **AS-2-068/2024**

Programa autorizado: **A. Programa de investigación: Científica, Tecnológica o Educativa. A.1. Proyecto de Investigación Científica: Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero**

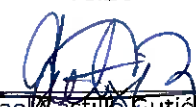
Periodo autorizado: **02-09-2024 al 01-09-2025.**

Esta Academia determina que **cumple técnica y académicamente** con lo establecido en las Políticas Académicas Generales de Periodo Sabático.

A t e n t a m e n t e



Ana Lidia Martínez Salazar
Presidente de la Academia del
Claustro del Posgrado en
Ciencias de la Ingeniería

Vo.Bo


Rafael Castillo Gutiérrez
Jefe del Departamento
Académico



Pedro Martín García Vite
Profesor revisor
Catedrático del Posgrado en
Ciencias de la
Ingeniería



Guadalupe Castilla
Valdez
Profesor revisor
Catedrático del
Posgrado en Ciencias
de la Ingeniería



Ana María Mendoza
Martínez
Profesor revisor
Catedrático del Posgrado
en Ciencias de la
Ingeniería



FORMATO CONCENTRADOR DE CÉDULAS DE EVALUACIÓN

DOCENTE:	Ulises Páramo García
MODALIDAD:	A. Programa de investigación: Científica, Tecnológica o Educativa (A.1. Proyecto de Investigación Científica).
TÍTULO DEL PROYECTO:	Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
ACADEMIA:	Claustro del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería

Criterios de Evaluación	Puntuación Máxima	Revisor 1	Revisor 2	Revisor 3	Observaciones	Calificación
I. Organización Temática	20	20	20	20	El reporte está correctamente organizado y bien estructurado	20
II. Desarrollo del tema	50	50	50	50	Los temas fueron desarrollados satisfactoriamente	50
III. Dominio del tema	30	30	30	30	Se muestra un dominio adecuado de los temas desarrollados	30
TOTAL	100%					PROMEDIO FINAL 100

REVISOR 1

Pedro Martín García Vite

NOMBRE Y FIRMA

REVISOR 2

Guadalupe Castilla Valdez

NOMBRE Y FIRMA

REVISOR 3

Ana María Mendoza Martínez

NOMBRE Y FIRMA

LUGAR Y FECHA: Ciudad Madero, Tamaulipas; 05 de septiembre de 2025

CÉDULA DE EVALUACIÓN

x	Ulises Páramo García
MODALIDAD:	A. Programa de investigación: Científica, Tecnológica o Educativa (A.1. Proyecto de Investigación Científica).
TÍTULO DEL PROYECTO	Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
ACADEMIA:	Claustro del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería

VALORACIÓN DE DESEMPEÑO			
Criterios de Evaluación	Puntuación Máxima	Observaciones	Puntuación TOTAL
I. Organización Temática	20	El profesor presentó <i>propuesta organizada correctamente, mostrando estructura en temas de polímeros conductores.</i>	20
II. Desarrollo del tema	50	<i>Se presentó desarrollo del tema de forma adecuada.</i>	50
III. Dominio del tema	30	<i>Se evidenció dominio total del tema.</i>	30
TOTAL	100	CALIFICACIÓN	100
Comentarios:			
DATOS DEL REVISOR			
NOMBRE:	Pedro Martín García Vite	FIRMA:	

LUGAR Y FECHA:	Ciudad Madero, Tamaulipas; 05 de septiembre de 2025
----------------	---

CÉDULA DE EVALUACIÓN

DOCENTE:	Ulises Páramo García
MODALIDAD:	A. Programa de investigación: Científica, Tecnológica o Educativa (A.1. Proyecto de Investigación Científica).
TÍTULO DEL PROYECTO	Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
ACADEMIA:	Claustro del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería

VALORACIÓN DE DESEMPEÑO			
Criterios de Evaluación	Puntuación Máxima	Observaciones	Puntuación TOTAL
I. Organización Temática	20	La propuesta esta correctamente organizada, incluyendo los temas asignados	20
II. Desarrollo del tema	50	El tema fue desarrollado de forma amplia y con la profundidad adecuada.	50
III. Dominio del tema	30	Se observa un dominio de los temas desarrollados.	30
TOTAL	100	CALIFICACIÓN	100
Comentarios:			
DATOS DEL REVISOR			
NOMBRE:	Guadalupe Castilla Valdez	FIRMA:	<i>Gp. Castilla V</i>
LUGAR Y FECHA:	Ciudad Madero, Tamaulipas; 05 de septiembre de 2025		

CÉDULA DE EVALUACIÓN

DOCENTE:	Ulises Páramo García
MODALIDAD:	A. Programa de investigación: Científica, Tecnológica o Educativa (A.1. Proyecto de Investigación Científica).
TÍTULO DEL PROYECTO	Electrosíntesis de polímeros conductores multifuncionales
ACADEMIA:	Claustro del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería

VALORACIÓN DE DESEMPEÑO			
Criterios de Evaluación	Puntuación Máxima	Observaciones	Puntuación TOTAL
I. Organización Temática	20	La propuesta está correctamente organizada, con buena estructura y de manera clara	20
II. Desarrollo del tema	50	El desarrollo del tema se realizó satisfactoriamente.	50
III. Dominio del tema	30	El profesor tiene dominio del tema y se evidencia en el documento presentado	30
TOTAL	100	CALIFICACIÓN	100
Comentarios:			
DATOS DEL REVISOR			
NOMBRE:	Ana María Mendoza Martínez	FIRMA:	
LUGAR Y FECHA:	Ciudad Madero, Tamaulipas; 05 de septiembre de 2025		

Bibliografía:

- Afghahi, S. S., Valmoozi, A. E., & Heydari, F. (2025). Synthesis and investigation of the electric permittivity, magnetic permeability, and microwave absorption coefficients of CoFe₂O₄@ MWCNTs@ PANI@ PPy nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 616, 172835.
- Akundy, G. S. & Iroh, J. O. (2001). Polypyrrole coatings on aluminum—synthesis and characterization. *Polymer*, 42(24), 9665-9669.
- Alatorre, M. A., Gutiérrez, S., Páramo, U., & Ibanez, J. G. (1998). Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposited on different carbon substrates. *Journal of applied electrochemistry*, 28, 551-557.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Basit, A., Syauqi, M. I., Sanjaya, A. R., Rahmawati, I., Gunlazuardi, J., & Ivandini, T. A. (2025). Electrochemiluminescence of titanium dioxide nanomaterials for sensing applications. *Analytical Sciences*, 1-23.
- Boeva, Z. A., & Sergeyev, V. G. (2014). Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, 56(1), 144-153.
- Bott-Neto, J. L., Martins, T. S., Oliveira Jr, O. N., & Marken, F. (2023). Controlled electrodeposition of brookite TiO₂ for photoelectroanalysis at printed carbon electrodes. *Applied Surface Science*, 640, 158316.
- Brooke, R., Petsagkourakis, I., Wijeratne, K., & Andersson Ersman, P. (2022). Electrochromic displays manufactured by a combination of vapor phase polymerization and screen printing. *Advanced Materials Technologies*, 7(9), 2200054.
- Bull, R. A., Fan, F. R. F., & Bard, A. J. (1982). Polymer Films on Electrodes: VII. Electrochemical Behavior at Polypyrrole-Coated Platinum and Tantalum Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(5), 1009.
- Chang, T., Akin, S., Cho, S., Lee, J., Lee, S. A., Park, T., ... & Lee, C. H. (2023). In Situ Spray Polymerization of Conductive Polymers for Personalized E-textiles. *ACS nano*, 17(22), 22733-22743.
- Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., ... & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17), 1098.
- Costa, J. M. (1980). Fundamentos de electródica: cinética electroquímica y sus aplicaciones.
- De León Almazán, C. M., Chávez-Cinco, M. Y., Páramo-García, U., Mendoza-Martínez, A. M., Estrada-Moreno, I. A., & Rivera-Armenta, J. L. (2016). PANI/SBR composites as anticorrosive coatings for carbon steel I. Chemical, morphological and superficial characterization. *Polymer Bulletin*, 73, 1595-1605.

- De León-Almazán, C. M., Onofre-Bustamante, E., Rivera-Armenta, J. L., Ángeles San Martín, M. E., Chávez-Cinco, M. Y., Gallardo-Rivas, N. V., & Páramo-García, U. (2017). PANi/SBR composite as anticorrosive coating for carbon steel, part II: electrochemical characterization. *Polymer Bulletin*, 74, 1145-1155.
- Dubey, R., Dutta, D., & Chattopadhyay, P. (2024). Chiral polyanilines: synthesis, chirality influencing parameters and applications. *Polymer Bulletin*, 81(10), 8547-8571.
- Einaga, Y. (2018). Development of electrochemical applications of boron-doped diamond electrodes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91(12), 1752-1762.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M., & Tsintavis, C. (1990). Polyaniline: A historical survey. *Synthetic metals*, 36(2), 139-182.
- Gohel, K. N. (2021). *Electrochemical Properties of Nanocomposite Polymer Blend Gel Electrolytes for Battery Applications* (Doctoral dissertation, Maharaja Sayajirao University of Baroda (India)).
- Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.
- Guo, X., Baumgarten, M., & Müllen, K. (2013). Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 38(12), 1832-1908.
- Håkansson, E., Amiet, A., Nahavandi, S., & Kaynak, A. (2007). Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films. *European polymer journal*, 43(1), 205-213.
- Haque, M. M. (2022). *Development and characterisation of electropolymerised polypyrrole and polypyrrole-reduced graphene oxide composite films as a potential treatment method for azo dyes* (Doctoral dissertation, Macquarie University).
- Hine, F. (2012). *Electrode processes and electrochemical engineering*. Springer Science & Business Media.
- Jia, X., Ma, X., Zhao, L., Xin, M., Hao, Y., Sun, P., ... & Wallace, G. (2023). A biocompatible and fully erodible conducting polymer enables implanted rechargeable Zn batteries. *Chemical Science*, 14(8), 2123-2130.
- Jing, Y., Su, F., Yu, X., Fang, H., & Wan, Y. (2023). Advances in artificial muscles: A brief literature and patent review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11, 1083857.
- Kaneko, M., & Wöhrle, D. (2005). Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry. *Electronic Applications*, 141-228.
- Khaleque, M. A., Aly, M. A. S., & Khan, M. Z. H. (2025). Chemical and electrochemical synthesis of doped conducting polymers and their application in supercapacitors: An overview. *Chemical Engineering Journal*, 507, 160444.

- Kotov, N. A., Crassous, J., Amabilino, D. B., & Duan, P. (2025). Chiral nanomaterials: theory, synthesis, applications and challenges. *Nanoscale*, 17(22), 13526-13530.
- Lan, D., Gao, Z., Zhao, Z., Kou, K., & Wu, H. (2021). Application progress of conductive conjugated polymers in electromagnetic wave absorbing composites. *Composites Communications*, 26, 100767.
- Lee, Y. J., Lee, H. S., Lee, C. G., Park, S. J., Lee, J., Jung, S., & Shin, G. A. (2020). Application of PANI/TiO₂ composite for photocatalytic degradation of contaminants from aqueous solution. *Applied Sciences*, 10(19), 6710.
- Lei, Y., & Xu, J. (2023). A General Introduction of Conducting Polymers in Corrosion Protection. In *Corrosion and Protection of Marine Engineering Materials* (pp. 1-27). CRC Press.
- Li, Y. (1997). Effect of anion concentration on the kinetics of electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 433(1-2), 181-186.
- Maldonado-Larios, L., Mayen-Mondragón, R., Martínez-Orozco, R. D., Páramo-García, U., Gallardo-Rivas, N. V., & García-Alamilla, R. (2020). Electrochemically-assisted fabrication of titanium-dioxide/polyaniline nanocomposite films for the electroremediation of congo red in aqueous effluents. *Synthetic Metals*, 268, 116464.
- Mariano, A., Lubrano, C., Bruno, U., Ausilio, C., Dinger, N. B., & Santoro, F. (2021). Advances in cell-conductive polymer biointerfaces and role of the plasma membrane. *Chemical reviews*, 122(4), 4552-4580.
- Márquez-Calles, O. J., Martínez-Orozco, R. D., Gallardo-Rivas, N. V., Mendoza-Martínez, A. M., Mayén-Mondragón, R., & Páramo-García, U. (2019). Fabrication and characterization of Polypyrrole/Reduced Graphene-Oxide films for electrochemical capacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(6), 5200-5210.
- Mobin, M., & Ansar, F. (2022). Polythiophene (PTh)-TiO₂-reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite coating: synthesis, characterization, and corrosion protection performance on low-carbon steel in 3.5 wt% NaCl solution. *ACS omega*, 7(50), 46717-46730.
- Namsheer, K., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC advances*, 11(10), 5659-5697.
- Nguyen, T. V., Le, Q. V., Peng, S., Dai, Z., Ahn, S. H., & Kim, S. Y. (2023). Exploring conducting polymers as a promising alternative for electrochromic devices. *Advanced Materials Technologies*, 8(18), 2300474.
- Otero, T. F., Cantero, I., & Grande, H. (1999). Solvent effects on the charge storage ability in polypyrrole. *Electrochimica acta*, 44(12), 2053-2059.

- Pal, T., Banerjee, S., Manna, P. K., & Kar, K. K. (2020). Characteristics of conducting polymers. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, 247-268.
- Páramo-García, U., Ibanez, J. G., & Batina, N. (2011). Electrochemical modulation of the thickness of polypyrrole films by using different anionic dopants. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(11), 5172-5188.
- Paramo-García, U., Batina, N., & Ibanez, J. G. (2012). The effect of pH on the morphology of electrochemically-grown polypyrrole films: An AFM study. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 12316-12325.
- Páramo-García, U., Frontana-Urbe, B. A., Guadarrama, P., & Ugalde-Saldivar, V. M. (2010). Experimental and theoretical evidence of a persistent radical-cation dimer generated during the electrooxidation of an N-glucosamine-pyrrole derivative. *The Journal of Organic Chemistry*, 75(21), 7265-7272.
- Paramo-García, U., Ibanez, J. G., & Batina, N. (2013). AFM analysis of polypyrrole films synthesized in the presence of selected doping agents. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(2), 2656-2669.
- Páramo-García, U., Avalos-Perez, A., Guzman-Pantoja, J., Díaz-Zavala, N. P., Melo-Banda, J. A., Gallardo-Rivas, N. V., ... & Batina, N. (2014). Polypyrrole microcontainer structures and doughnuts designed by electrochemical oxidation: an electrochemical and scanning electron microscopy study. *e-Polymers*, 14(1), 75-84.
- PC, H. R., Patil, S. S., & Chandrasekaran, S. (2024). Synthesis of novel conducting triblock copolymer poly (thiophene-co-pyrrole-co-aniline) by chemical oxidative polymerization method for gas sensor application. *Synthetic Metals*, 306, 117626.
- Pradhan, S. P., Shubhadarshinee, L., Mohapatra, P., Mohanty, P., Jali, B. R., Mohapatra, P., & Barick, A. K. (2022). Conducting polymer composites for antistatic application in aerospace. *Aerospace Polymeric Materials*, 155-187.
- Putri, N. P., Riska, A. M., Kusumawati, D. H., & Suaebah, E. (2025). Enhanced Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Using Green-Synthesized TiO₂ and PANI/TiO₂ with Papaya Leaf as Bio-Reduction. *Trends in Sciences*, 22(2), 9119-9119.
- Radzuan, N. A. M., Sulong, A. B., & Sahari, J. (2017). A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 9262-9273.
- Reddy, P. H., Amalraj, J., Ranganatha, S., Patil, S. S., & Chandrasekaran, S. (2023). A review on effect of conducting polymers on carbon-based electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals*, 298, 117447.
- Remya, V. R., Sari, P. S., & Reghunadhan, A. (2023). Polymer composites for energy storage: Commercialization, lifecycle assessment, and

- recycling. In *Polymer Blend Nanocomposites for Energy Storage Applications* (pp. 519-536).
- Sadasivuni, K. K., Hegazy, S. M., Aly, A. A. M. A., Waseem, S., & Karthik, K. (2020). Polymers in electronics. In *Polymer science and innovative applications* (pp. 365-392).
- Sahu, S., & Patel, R. K. (2023). Efficient hexavalent chromium removal through recyclable flower-like cerium phosphate polyaniline nanocomposite via adsorption-reduction pathway. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-10.
- Sankar, S., Krishnaraj, T. P., Sunojkumar, P., & Ramesan, M. T. (2025). Chitosan-functionalized poly (thiophene-co-pyrrole) nanocomposites: promising materials for optoelectronics and antibacterial surfaces. *Journal of Molecular Liquids*, 128319.
- Setshedi, K. Z., Kalombo, L., Nomadolo, N., Hlekelele, L., Ray, S. S., & Maity, A. (2024). Polypyrrole Modified Granular Activated Carbon Nanocomposite for Treatment of Wastewater Containing Highly Toxic Hexavalent Chromium. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2300392.
- Shah, S. S., Aziz, M. A., Al-Betar, A. R., & Mahfoz, W. (2022). Electrodeposition of polyaniline on high electroactive indium tin oxide nanoparticles-modified fluorine doped tin oxide electrode for fabrication of high-performance hybrid supercapacitor. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(9), 104058.
- Singh, M., Sharma, H. M., Kaur, J., Das, D. K., Ubaidullah, M., Gupta, R. K., & Kumar, A. (2024). Engineering of electrocatalysts for methanol oxidation reaction: Recent advances and future challenges. *Molecular Catalysis*, 557, 113982.
- Sumdani, M. G., Islam, M. R., Yahaya, A. N. A., & Safie, S. I. (2022). Recent advancements in synthesis, properties, and applications of conductive polymers for electrochemical energy storage devices: A review. *Polymer Engineering & Science*, 62(2), 269-303.
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Shoaie, I. S., Khalilzadeh, M. A., Asl, M. S., & Shokouhimehr, M. (2020). Recent developments in conducting polymers: Applications for electrochemistry. *RSC advances*, 10(62), 37834-37856.
- Terán-Alcocer, Á., Bravo-Plascencia, F., Cevallos-Morillo, C., & Palma-Cando, A. (2021). Electrochemical sensors based on conducting polymers for the aqueous detection of biologically relevant molecules. *Nanomaterials*, 11(1), 252.
- Thejas Prasannakumar, A., Mohan, R. R., V, M., & Varma, S. J. (2023). Progress in Conducting Polymer-Based Electrospun fibers for Supercapacitor Applications: A Review. *ChemistrySelect*, 8(17), e202203564.
- Topal, S., Topal, S., Sezer, E., Ustamehmetoglu, B., & Ozturk, T. (2024). Flexible energy storage device fabricated by electrochromic smart

- copolymer based on thienothiophene-triphenylamine and EDOT. *Journal of Energy Storage*, 99, 113272.
- Torres, D., Bailly, J., Bernal, M., Coelho, L. B., & Ustarroz, J. (2023). Electrochemical nucleation and the role of the surface state: unraveling activity distributions with a cross-system examination and a local electrochemistry approach. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1-16.
- Vázquez-Noriega, O. E., Guzmán, J., Gallardo-Rivas, N. V., Reyes-Gómez, J., Mendoza-Martínez, A. M., Rivera-Armenta, J. L., & Páramo-García, U. (2015). Polypyrrole films deposited on carbon-steel CS-1018 and its interaction with Mexican crude oil. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(8), 6378-6391.
- Verma, A., Gupta, R., Verma, A. S., & Kumar, T. (2023). A review of composite conducting polymer-based sensors for detection of industrial waste gases. *Sensors and Actuators Reports*, 5, 100143.
- Villalobos-Neri, E. E., Paramo-Garcia, U., Hernández-Escoto, H., Mayen-Mondragon, R., & Gallardo-Rivas, N. V. (2021). Hexavalent chromium reduction at the polypyrrole-coated 304-stainless-steel-electrode in a filter-press-type reactor. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(10), 21103.
- Waqas, M., Campbell, L., & T, P. (2023). Polyaniline-coated surface-modified Ag/PANI nanostructures for antibacterial and colorimetric melamine sensing in milk samples. *ACS omega*, 8(26), 24010-24015.
- Wu, X., Fu, W., & Chen, H. (2022). Conductive polymers for flexible and stretchable organic optoelectronic applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(7), 4609-4623.
- Wang, K., & Xiao, Y. (2021). Chirality in polythiophenes: A review. *Chirality*, 33(8), 424-446.
- Yan, J., Huang, Y., Liu, X., Zhao, X., Li, T., Zhao, Y., & Liu, P. (2021). Polypyrrole-based composite materials for electromagnetic wave absorption. *Polymer Reviews*, 61(3), 646-687.
- Yan, Y., Han, M., Jiang, Y., Ng, E. L. L., Zhang, Y., Owh, C., ... & Chan, S. Y. (2024). Electrically Conductive Polymers for Additive Manufacturing. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- Yilmaz, K., & Karaman, M. (2024). Highly conductive and uniform PEDOT on poly (acrylic acid-vinylbenzyl chloride) functionalized surfaces. *Surfaces and Interfaces*, 55, 105320.
- Yudaev, P. A., Tamboura, B., & Chistyakov, E. M. (2023). Antistatic polymer materials. *Nanotekhnologii v Stroitel'stve*, 15(2), 139-151.