



ABRIR CAPITULO IV

las películas de PFu/CIO₄ no es homogénea en todo el electrodo, presenta una cierta anisotropía.

La existencia de anisotropía también se ha observado en otros polímeros conductores como en el polipirrol dopado electroquímicamente con p-toluen-sulfonato^{190,191}. Se observan características de cono al usar la luz polarizada y distintas orientaciones observadas muestran el cambio cíclico en el contraste. Gandhi y col.¹⁹¹ atribuyen la existencia de estas formaciones con forma de cono en las secciones transversales a una nucleación heterogénea y a un crecimiento preferencial de los cristales en dirección al campo eléctrico, mecanismo similar al observado en la electrodeposición de metales¹⁹¹.

IV.3.3. Microscopía electrónica de barrido de las películas de PFu/CIO₄

En este apartado de la Memoria se aborda el estudio morfológico de las películas de PFu/CIO₄, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y se analiza la influencia de los siguientes factores: sobrepotencial de electropolimerización, concentración de monómero y concentración de electrólito, tiempo de electropolimerización y tratamientos térmicos. Se han estudiado ambas caras de las películas, es decir, las superficie de crecimiento y la cara posterior, es decir, cara en contacto con la disolución o con el electrodo de trabajo durante el crecimiento de la película, respectivamente, así como, fracturas transversales de las mismas para estudiar en todos los casos, su morfología interna.

Al intentar llevar a cabo el estudio por SEM de las películas A_{1,7}, A_{1,9}, B_{1,7} y B_{1,9} de PFu/CIO₄, es decir, las sintetizadas a los sobrepotenciales de electropolimerización más bajos y con [Fu] = [NaCIO₄] = 0,1 ó 0,2 M, la primera dificultad encontrada fue la imposibilidad de desprenderlas del electrodo. Por tanto, se intentaron observar directamente sobre él. Las micrografías obtenidas mostraban sólo las imperfecciones o características de la capa más externa del electrodo de platino, no apareciendo ningún tipo de crecimiento. Ya se ha comentado en los apartados II.3.1 y II.3.3, las características de dichas películas amarillas de PFu/CIO₄. Un aumento en el sobrepotencial de electropolimerización $\eta_p \geq 2,1$ V (ECS) favorece la formación de verdaderas películas de PFu/CIO₄, homogéneas, de color negro y bastante adherentes a la superficie del electrodo.

Las películas C_{1,9}, D_{1,7} y D_{1,9}, como se ha comentado en el apartado II.3.1 son de mejor calidad que las correspondientes A y B obtenidas a los mismos valores de η_p , son de color marrón, siendo su adherencia al electrodo de trabajo pequeña. Es necesario destacar que aún cuando el depósito electroquímico obtenido para ellas no es firme sobre el electrodo de platino, si se obtiene una cantidad suficiente para estudiar su morfología. En la Figura IV.10 se muestra a título de ejemplo las imágenes de la cara de crecimiento de las películas D_{1,7} y D_{1,9}. En ella se observan estructuras rugosas formadas por nódulos a medio formar, más desarrollados en las películas sintetizadas a mayor potencial. Los nódulos no están tan definidos como en las películas obtenidas a mayores sobrepotenciales, según se verá más adelante. Las formaciones más brillantes son restos de NaClO₄ que quedan adheridos. Sobre los nódulos también se observan formaciones más oscuras que corresponden a grietas provocadas por tensiones surgidas en las películas (ver Figura IV.10.a). La cara posterior de todas ellas es lisa (Figura IV. 11.a), aunque aparecen zonas con huecos en donde el crecimiento no ha tenido lugar. Al despegar la película, D_{1,9}, como es muy frágil, algunos trozos de la superficie en contacto con el electrodo se desprendieron permitiendo ver partes intermedias (Figura IV.11.b). Como se ha comentado en el apartado II.3.1. estas películas tienen un nivel de dopado pequeño, su conductividad es tan baja que el metalizado al que se las ha sometido, análogo al de las demás películas, ha sido insuficiente, como lo demuestran las zonas brillantes que aparecen en las imágenes.

La sección transversal presenta una estructura en láminas interconectadas con tamaño de los huecos muy distinto, según se observa en las Figuras IV.12 para la película D_{1,9} a distintos aumentos.

El estudio morfológico de las películas de PFu/CIO₄ lo hemos centrado en las películas de las series A, B, C y D sintetizadas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS), dada la deficiente calidad de las películas obtenidas a sobrepotenciales $1,7$ y $1,9$ V(ECS).

En las Figuras IV.13 a IV.18 se muestran las superficies de crecimiento de las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{2,1}, D_{2,1} y D_{2,3}, de PFu/CIO₄. Dicha superficie es mate y bastante regular en todos los casos, estando formada por nódulos interconectados, orientados 45° respecto al eje longitudinal de la superficie del electrodo que dan lugar a una morfología superficial ordenada en toda su extensión. Es necesario destacar que este nivel de orden no había sido observado anteriormente en otros polímeros conductores dopados con el mismo o diferente anión. La

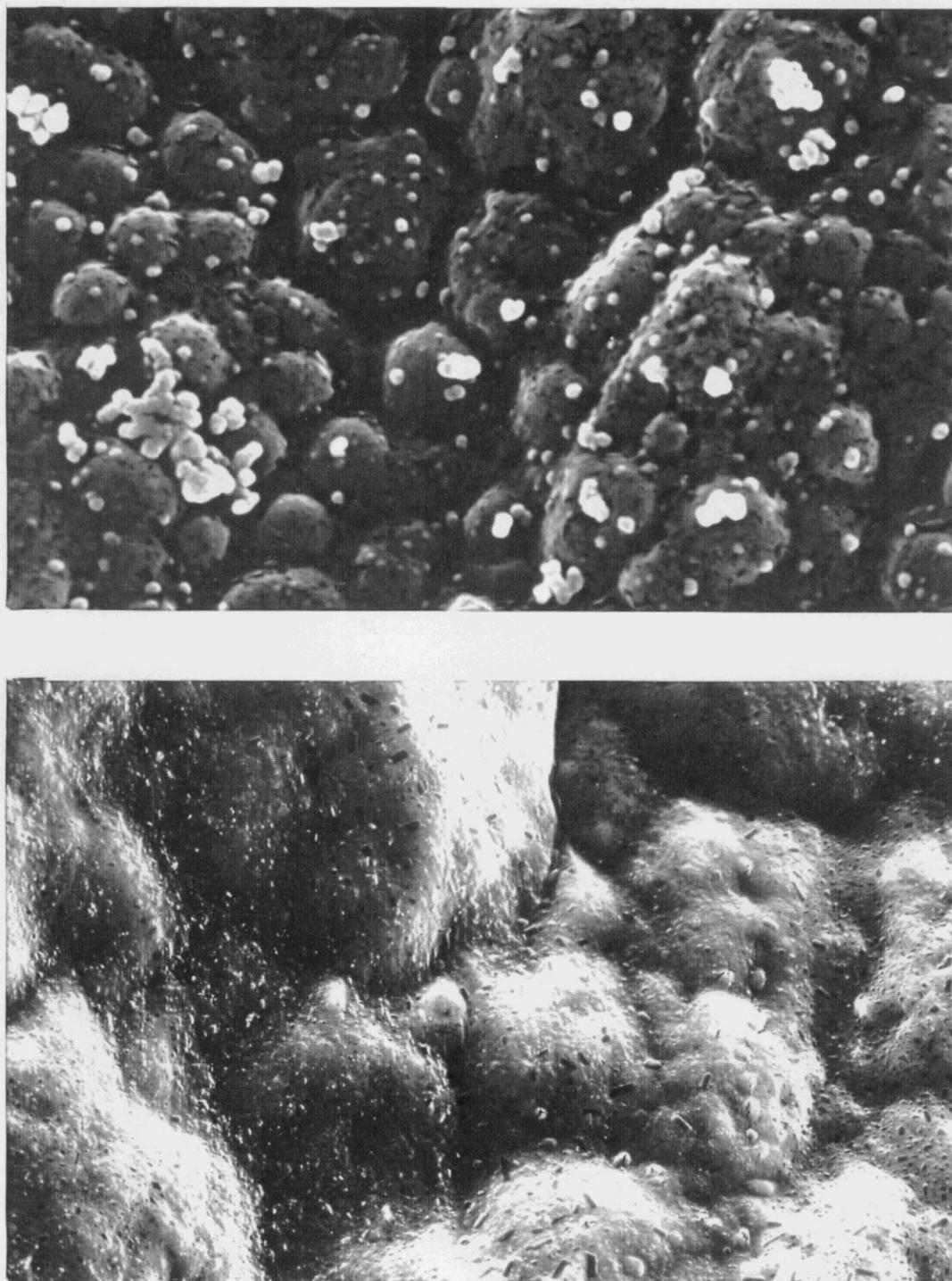


Figura IV.10. Micrografías electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄: (a) D_{1,7} ($\frac{1 \mu\text{m}}{\quad}$), (b) D_{1,9} ($\frac{10 \mu\text{m}}{\quad}$).

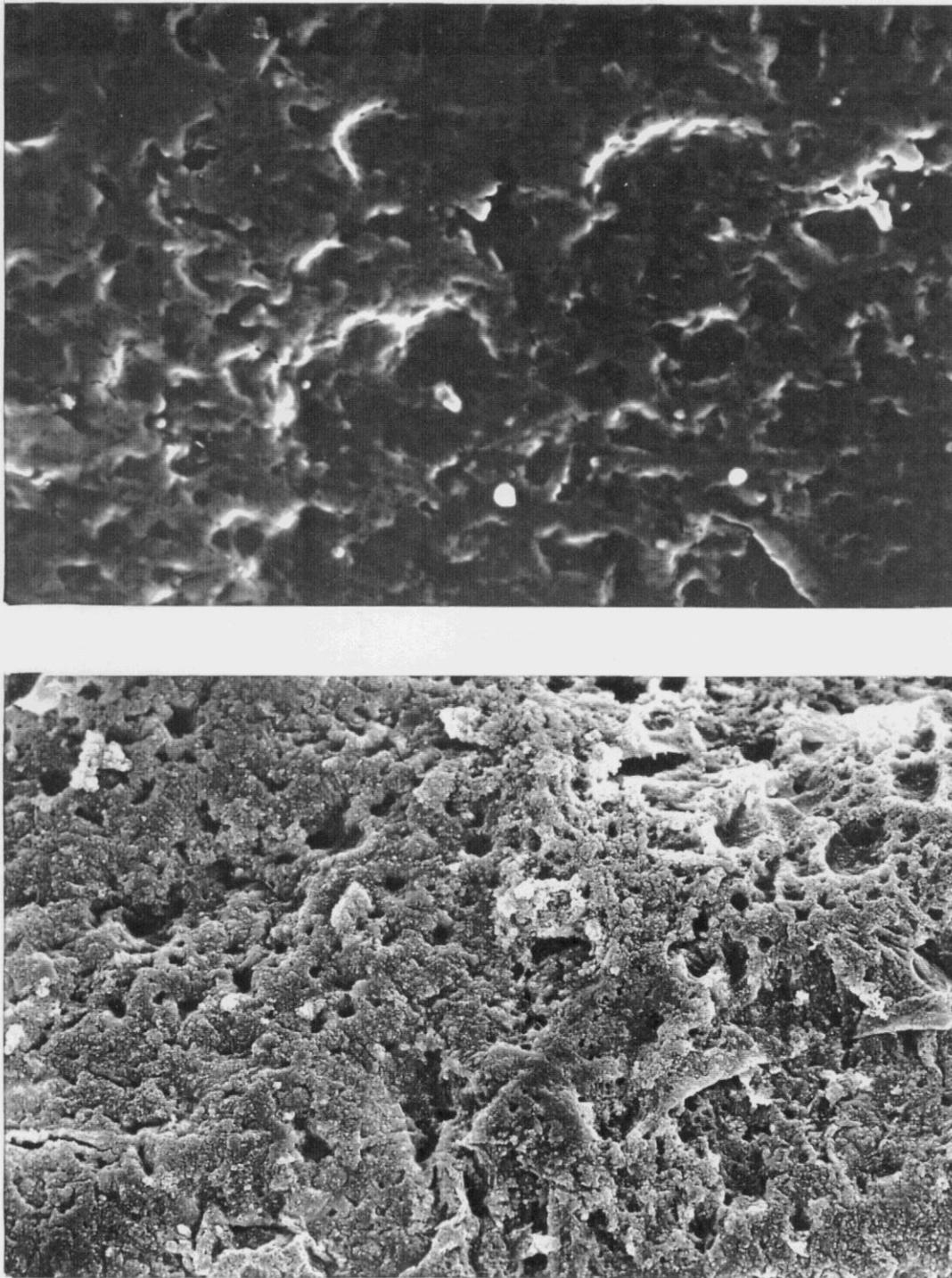


Figura IV.11. Micrografías electrónicas de barrido de distintas zonas de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{1,9} de PFu/CIO₄: (a) ($\overline{\hspace{1.5cm}} 5 \mu\text{m}$), (b) ($\overline{\hspace{1.5cm}} 10 \mu\text{m}$).

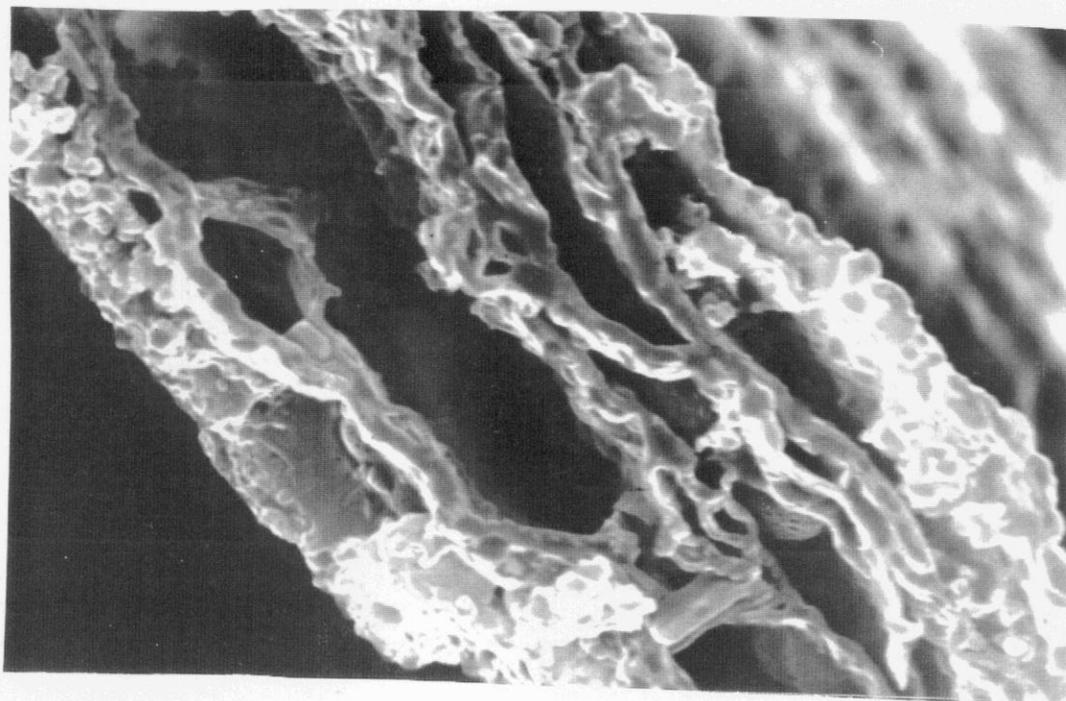


Figura IV.12. Micrografía electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas D_{1,9} de PFu/CIO₄. ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

morfología superficial de las películas de polipirrol dopadas con ClO₄⁻ se ha descrito como la típica en forma de coliflor^{127,188}, incluso se han desarrollado análisis fractales sobre las mismas^{193,194}. Con respecto a las películas de polímeros conductores derivadas del polifurano no se han encontrado en la bibliografía estudios relacionados con su morfología, tan sólo aparecen breves referencias a ella. Tourillon y Garnier¹⁵ extienden la morfología observada en el politiofeno a otras cadenas poliméricas heteroaromáticas dopadas y en un segundo trabajo, Glenis y col.³³ establecen que la morfología del PFu es similar a la de otros polímeros conductores según la naturaleza del agente dopante. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se incluyen micrografías del PFu.

En algunas de las imágenes presentadas anteriormente se observan puntos o formaciones más brillantes sobre la superficie de las películas debido a residuos de NaClO₄ que quedaron adheridos

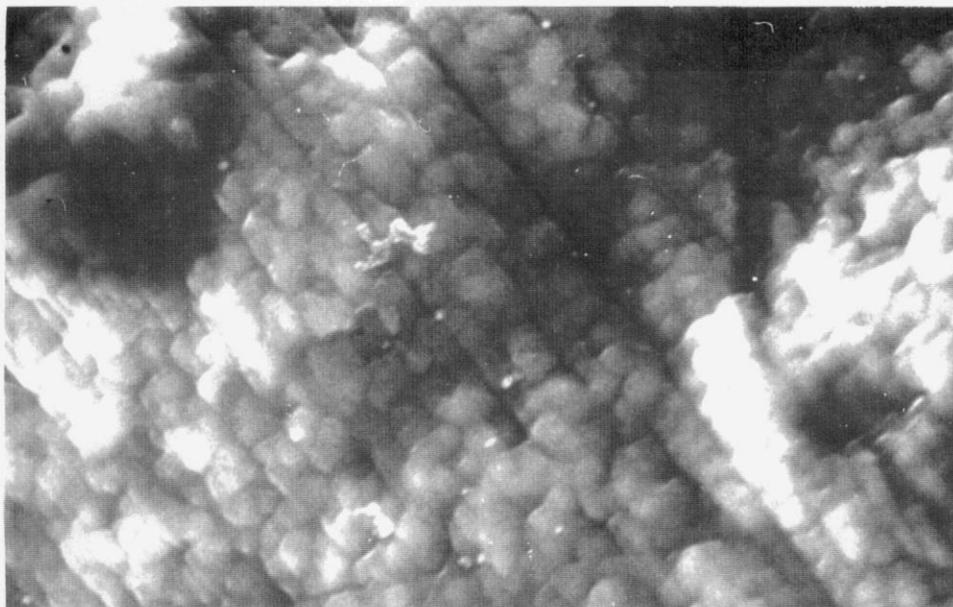


Figura IV.13. Micrografía electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas A_{2,1} de PFu/CIO₄. ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{5 \mu\text{m}}$).

a la misma. Con el fin de minimizar este efecto se sustituyó el lavado de las películas con la propia disolución de NaClO₄/MeCN utilizada en la síntesis para eliminar cualquier resto de furano, por el lavado con MeCN secado sobre tamices moleculares.

El aspecto de la superficie de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄ es bastante homogéneo y compacto, aunque existen distintos niveles de crecimiento, lo que le confiere un aspecto rugoso, que incluso puede observarse a simple vista en la mayoría de las películas. En las imágenes más ampliadas que se muestran a título de ejemplo en las Figuras IV.14 a IV.17 para las películas A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3} y C_{2,1}, respectivamente, se observa como los nódulos están conectados unos con otros, aunque existe también discontinuidades entre ellos, lo que provoca también rugosidad. En resumen, las películas de PFu/CIO₄ presentan una superficie de crecimiento rugosa con distintos niveles de crecimiento de mayor o menor irregularidad dependiendo de la película analizada. La electropolimerización de las mismas comienza en todos los casos por el borde del electrodo y se extiende hacia el centro. Al mismo tiempo que se produce la nucleación sobre

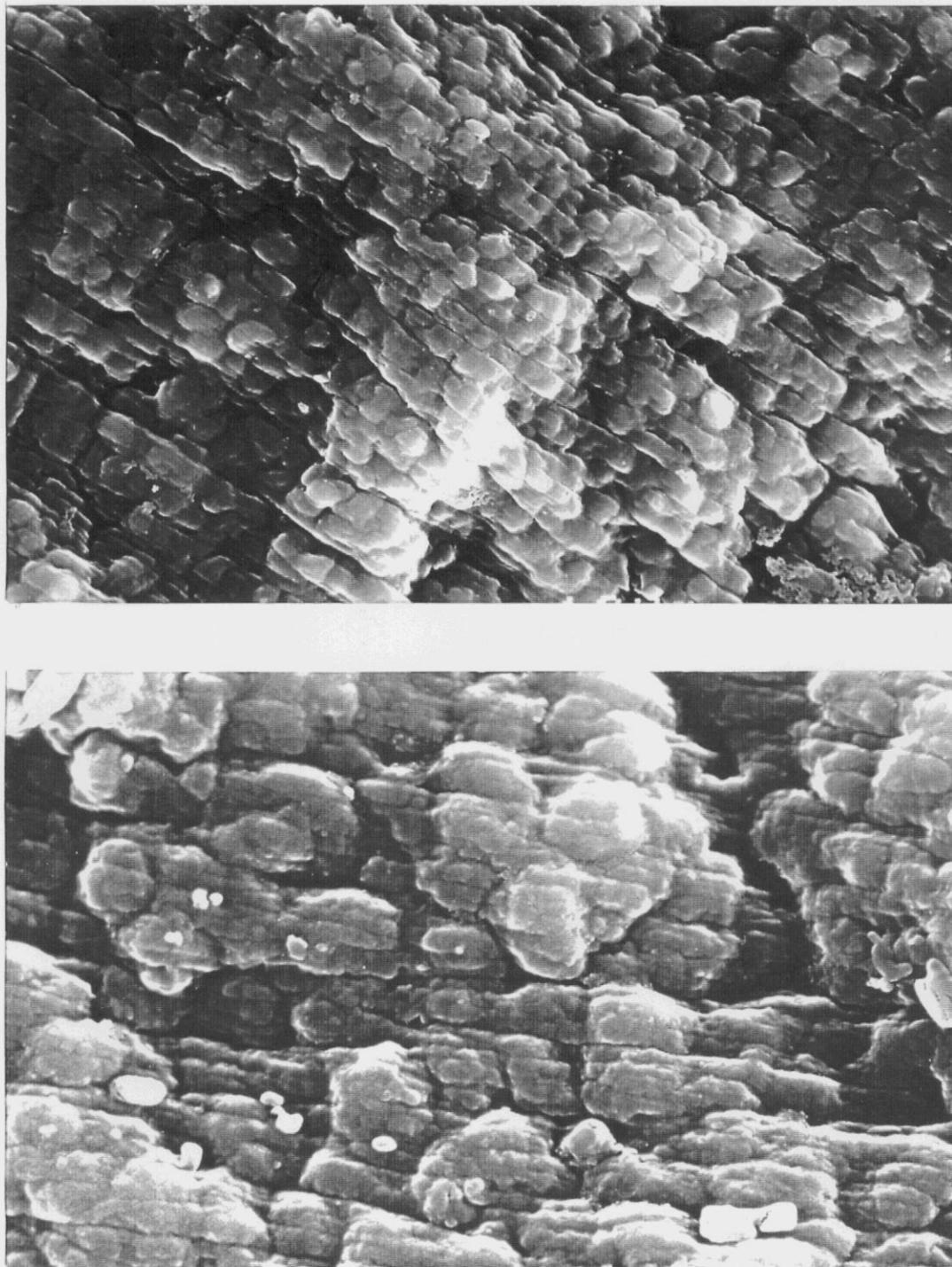


Figura IV.14. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas A_{2,3} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{5 \mu\text{m}}{1}$), (b) ($\frac{1 \mu\text{m}}{1}$).

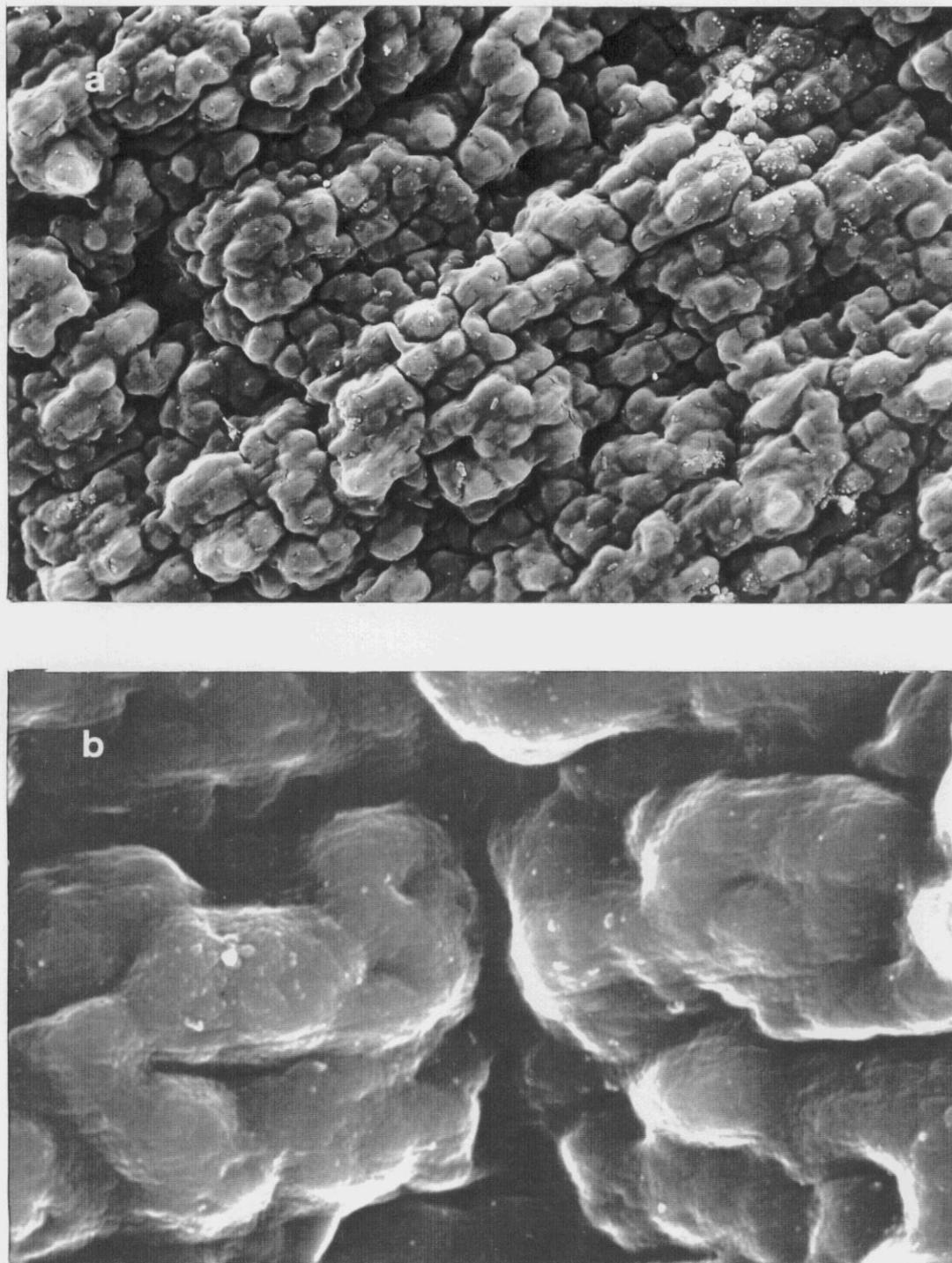


Figura IV.15. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas B_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{5\mu\text{m}}{1}$), (b) ($\frac{1\mu\text{m}}{1}$).

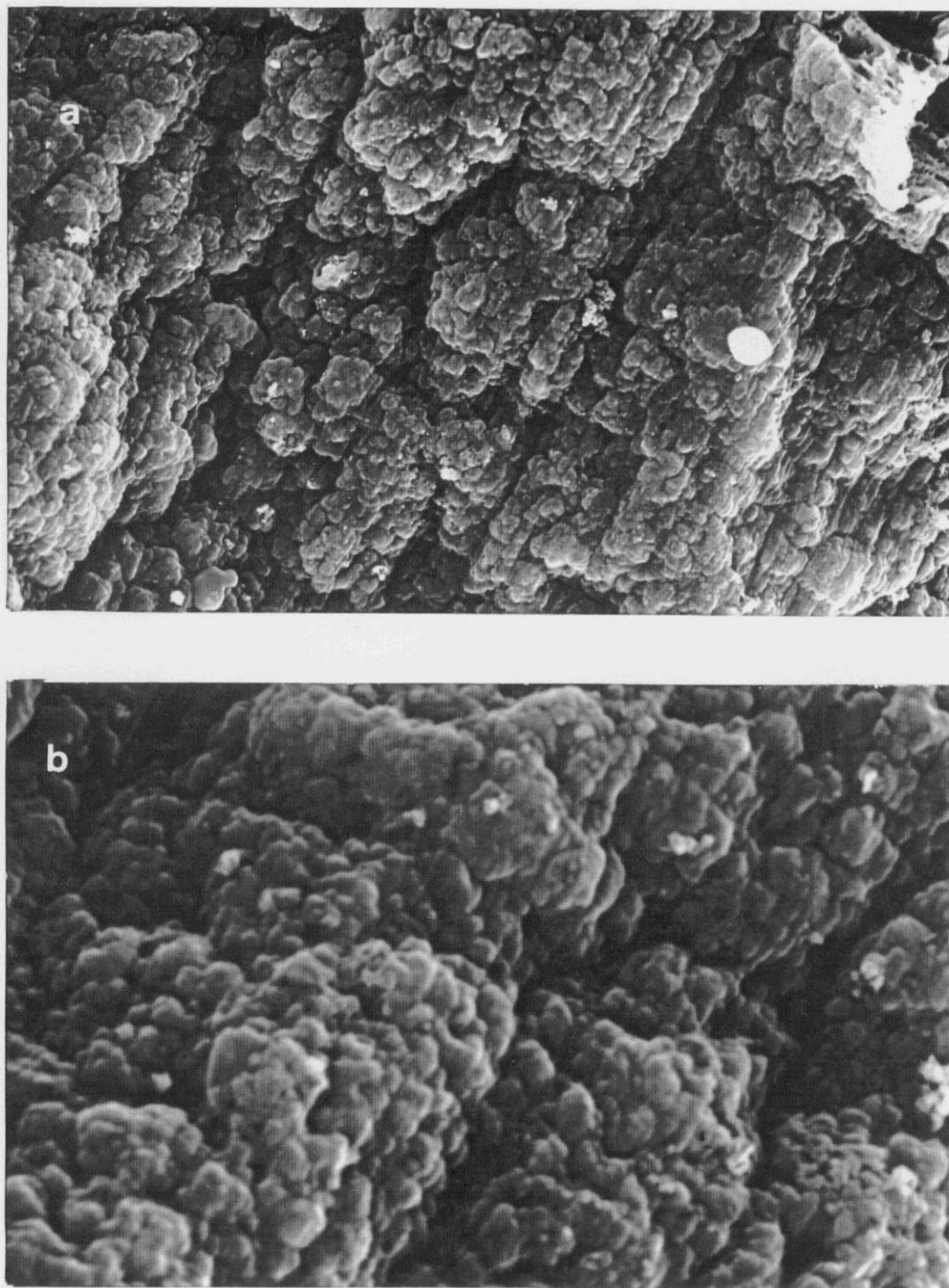


Figura IV.16. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas B_{2,3} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\underline{\hspace{1cm} 10 \mu\text{m} \hspace{1cm}}$), (b) ($\underline{\hspace{1cm} 1 \mu\text{m} \hspace{1cm}}$).

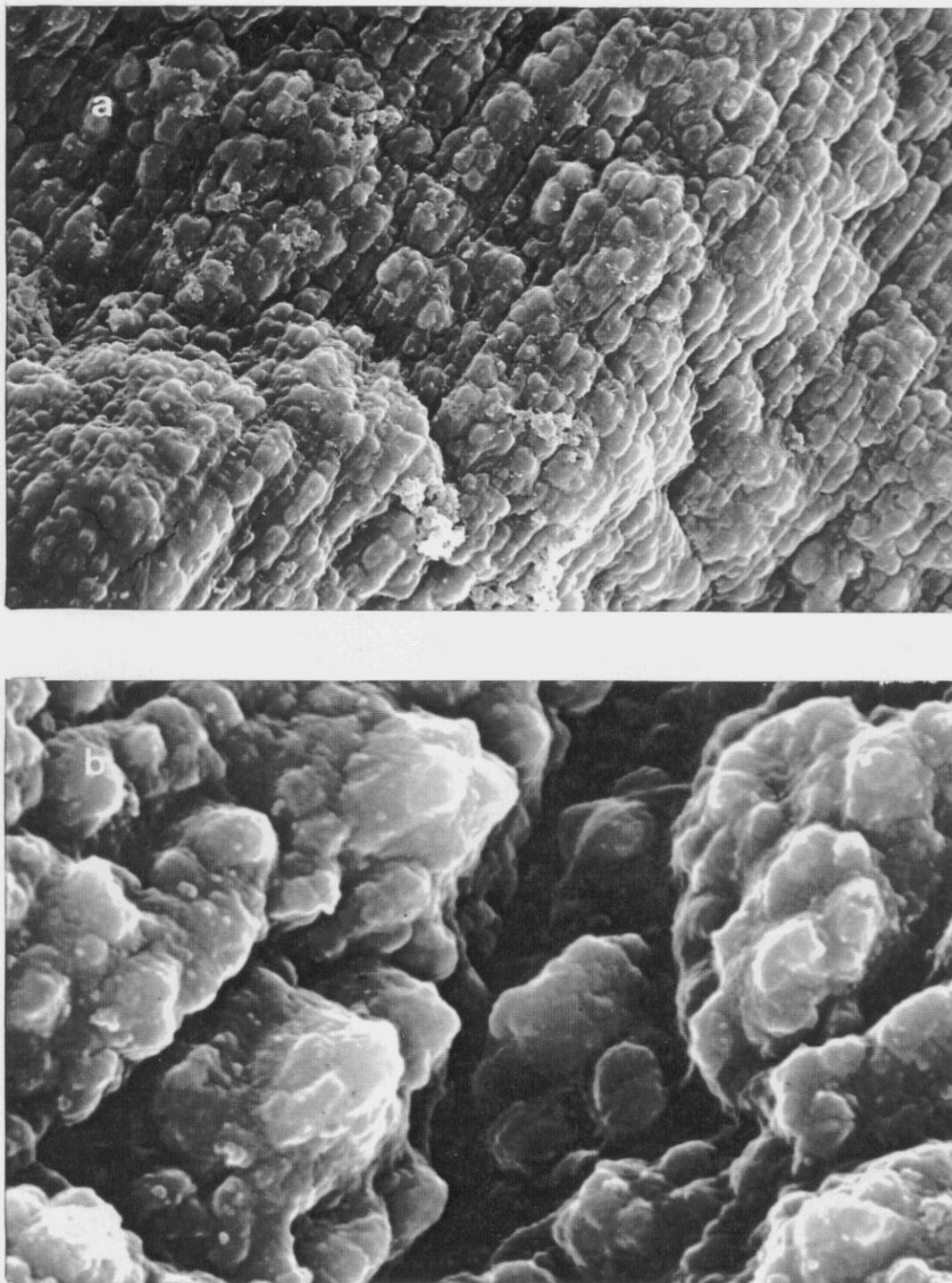


Figura IV.17. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas C_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\overline{10 \mu\text{m}}$), (b) ($\overline{1 \mu\text{m}}$).

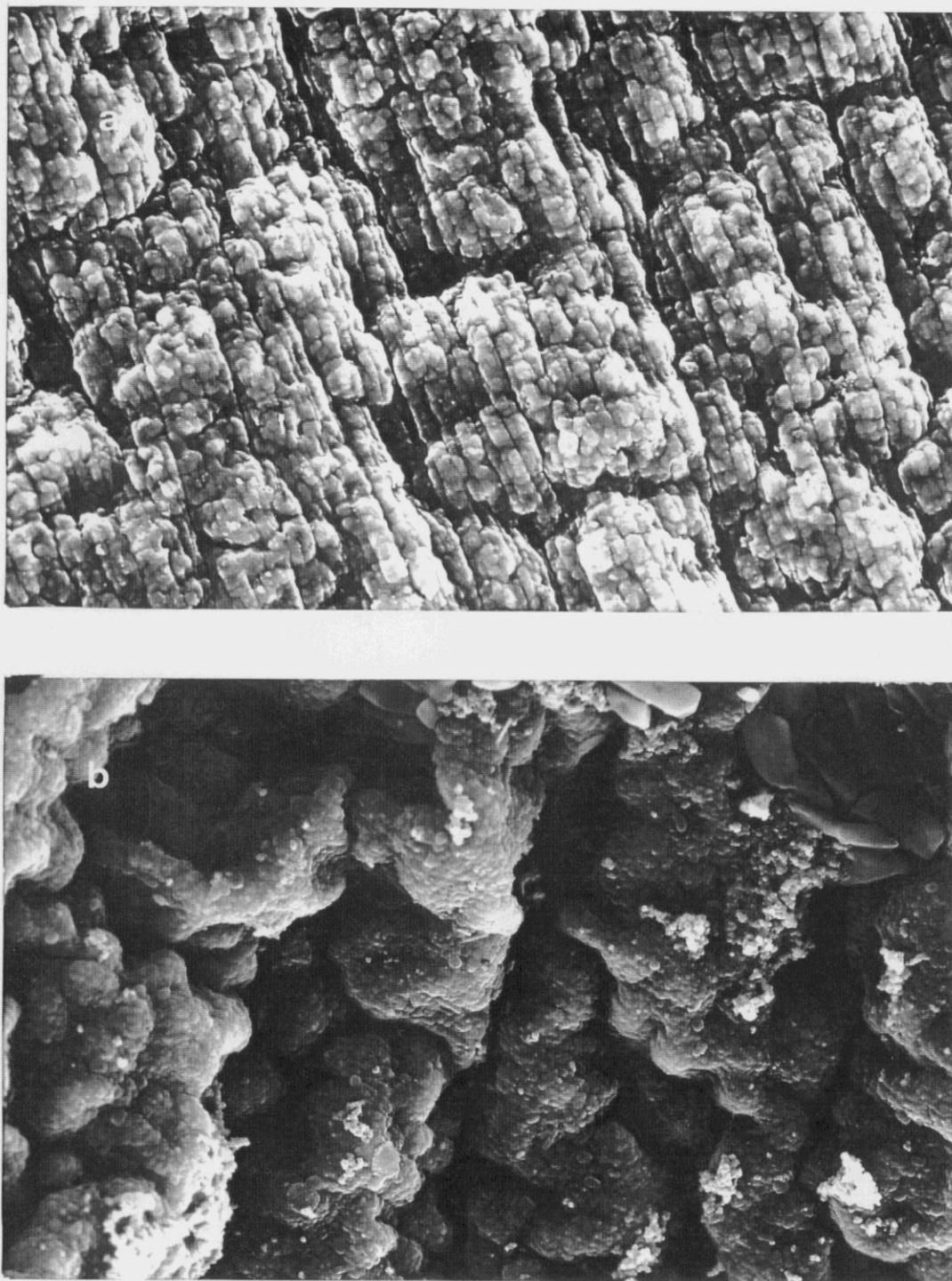


Figura IV.18. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) D_{2,1} ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) D_{2,3} ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

ciertas áreas del electrodo de platino tiene lugar en otras zonas el crecimiento de las películas sobre las capas de polímero previamente formadas. Por tanto, existen regiones en las que el crecimiento es más lento y otras en que está más favorecido, lo que genera diversos niveles e incluso zonas con huecos en las películas. A título de ejemplo, este efecto se muestra para la película C_{2,1} en la Figura IV.17.b. La rugosidad de esta película es notable y la imagen muestra la grieta o valle provocado al crecer los nódulos, que no es debida a imperfecciones o rayas en el electrodo de platino, sino al crecimiento más o menos rápido del polímero en las distintas zonas.

El tamaño de los nódulos se ha calculado midiendo su área, a , perímetro, p , diámetro máximo, $d_{\text{máx}}$, y mínimo, $d_{\text{mín}}$. Para ello, se han elegido, como se ha comentado en el apartado IV.2.3.2.2, 50 nódulos distribuidos al azar, no necesariamente en el mismo nivel de crecimiento, sólo se ha procurado que fueran independientes. En la Tabla IV.1 se recogen los valores medios de estos parámetros para las distintas películas de PFu/ClO₄. Según el test de Kolmogorov-Smirnov¹⁸⁹ obedecen a una distribución normal. El nivel de confianza utilizado, $(1-\alpha)$, es 0,95. Se ha observado en todas las películas que el tamaño de los nódulos en todas las películas es similar en todos los niveles de crecimiento, siendo las diferencias encontradas en el tamaño medio de los nódulos pequeñas.

En el caso de las películas B_{2,1} se ha observado en determinadas zonas la aparición de formaciones dendríticas sobre la estructura nodular ordenada (Figura IV.19). Estas estructuras consisten en un crecimiento circular perpendicular sobre la estructura nodular. Podría indicar que en un momento determinado el crecimiento del polímero cambia de dirección, haciéndolo perpendicularmente al electrodo. A partir de la imagen ampliada de estas formaciones la Figura IV.19.b se ha estimado que el área y perímetro de los anillos concéntricos están comprendidos en el intervalo desde 71,3 - 2451,3 μm^2 y 31,1 - 179,7 μm , respectivamente. Sobre estos anillos circulares en un plano superior aparecen dos nódulos de tamaño similar cuya área y perímetro son 55,5 μm^2 y 27,2 μm , respectivamente. Sobre estas estructuras se observan diferentes formaciones de NaClO₄ que han quedado adheridas a la película. Las dendritas fueron detectadas en distintas películas de PFu/ClO₄ sintetizadas en esas mismas condiciones que la B_{2,1}. La rugosidad de estas películas es más acusada (Figura IV.19.a).

La cara de todas las películas de PFu/ClO₄ en contacto con el electrodo de trabajo, cara

Tabla IV.1. Características relativas al tamaño de los nódulos de las distintas películas de PFu/CIO₄ área (a), perímetro (p), diámetro máximo ($d_{\text{máx}}$) y mínimo $d_{\text{mín}}$) y de la película D_{2,1r}.

Película	Area (μm^2)	Perímetro (μm)	D _{máx} (μm)	D _{mín} (μm)
A _{2,1}	1,371 ± 0,178	4,150 ± 0,338	1,652 ± 0,123	1,129 ± 0,086
A _{2,3}	1,245 ± 0,104	3,936 ± 0,183	1,524 ± 0,066	1,111 ± 0,061
B _{2,1}	1,950 ± 0,170	4,866 ± 0,245	1,891 ± 0,085	1,377 ± 0,074
B _{2,3}	0,039 ± 0,036	0,620 ± 0,041	0,278 ± 0,012	0,197 ± 0,011
C _{2,1}	0,971 ± 0,073	3,373 ± 0,143	1,396 ± 0,062	0,945 ± 0,042
D _{2,1}	0,673 ± 0,083	2,633 ± 0,202	1,545 ± 0,073	0,795 ± 0,083
D _{2,3}	0,063 ± 0,005	0,816 ± 0,044	0,335 ± 0,069	0,249 ± 0,012
D _{2,3}	0,397 ± 0,038	1,951 ± 0,149	0,862 ± 0,040	0,632 ± 0,033
D _{2,1r}	1,119 ± 0,091	3,541 ± 0,164	1,446 ± 0,066	1,034 ± 0,049

posterior, es completamente diferente a la anterior, presenta un aspecto brillante, liso y más homogéneo que la otra cara, según se observa a título de ejemplo en la Figura IV.20. En la micrografía correspondiente a la películas B_{2,1} (Figura IV.20.a) aparecen grietas en grupos de tres provocadas por el efecto del haz o por tensiones dentro de la película evaporarse moléculas de disolvente que todavía estuvieran ocluidas en ellas. A veces, al despegar la película del electrodo quedan algunos trozos de la misma adheridos a él dejando al descubierto zonas intermedias de crecimiento (Figuras IV.21 y IV.22). Estas capas son menos lisas que la posterior presentando no obstante una apariencia bastante uniforme. Estas capas intermedias están formada por un entramado poroso más o menos abierto con zonas más lisas en un nivel inferior; una imagen ampliada de estos entramados se muestra en la Figura IV.23. Se ha estimado el tamaño de estos poros, de manera análoga a como se hizo con el tamaño de los nódulos, resultando que es bastante irregular, en el caso de la Figura IV.21.a el área y perímetro medios son $35,02 \pm 6,88 \mu\text{m}^2$ y $20,82 \pm 2,34 \mu\text{m}$, aunque el tamaño máximo y mínimo de estas magnitudes son respectivamente, 94 y $5,41 \mu\text{m}^2$ para el área y $40,07$ y $7,22 \mu\text{m}$ para el perímetro. Cabe destacar

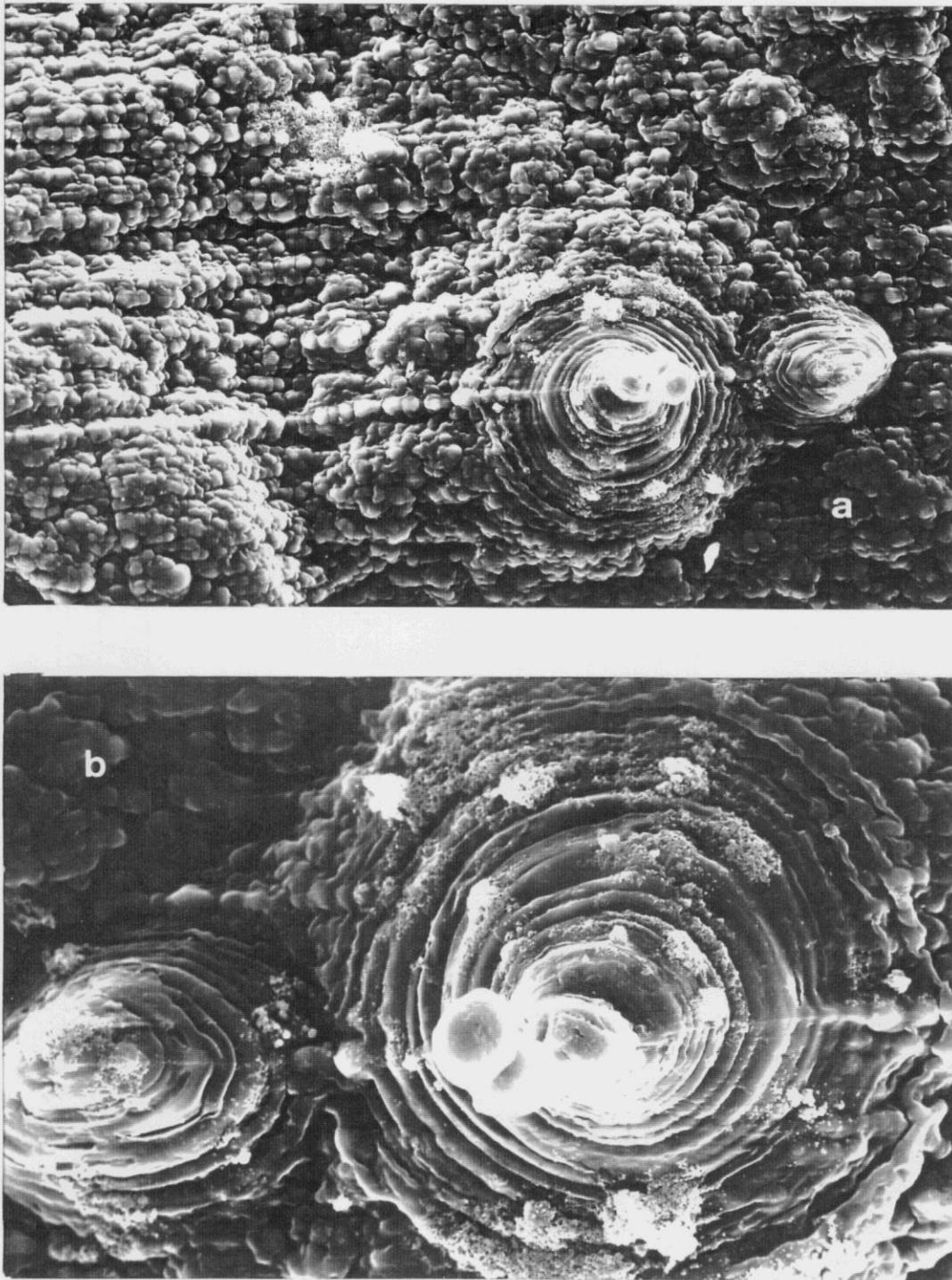


Figura IV.19. Micrografías electrónicas de barrido de formaciones dendríticas de la película B_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{10\ \mu\text{m}}{\text{---}}$), (b) ($\frac{10\ \mu\text{m}}{\text{---}}$).

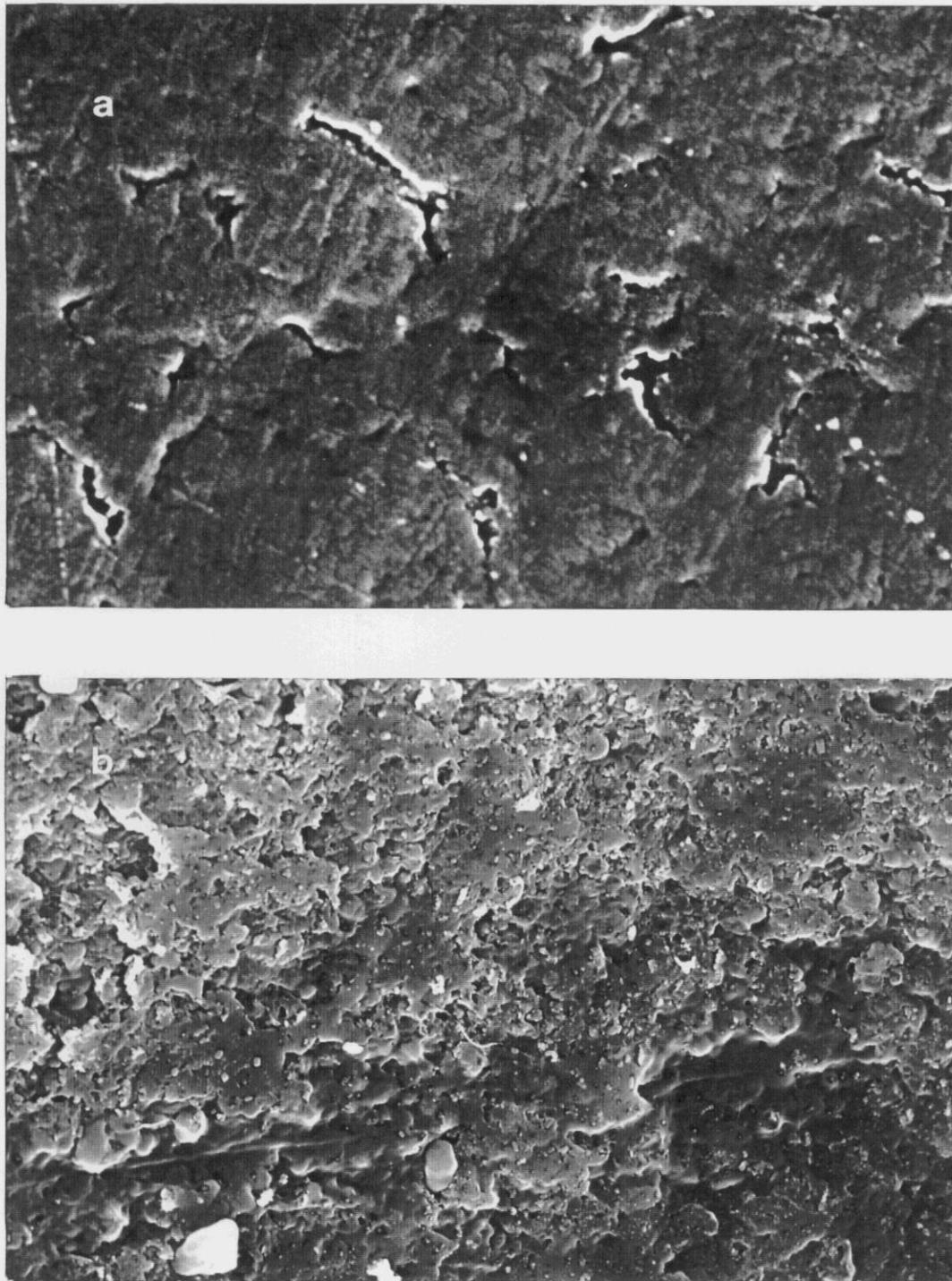


Figura IV.20. Micrografías electrónicas de barrido de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{2,3} de PFu/CIO₄: (a) B_{2,1} ($\overline{1 \mu\text{m}}$), (b) B_{2,3} ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

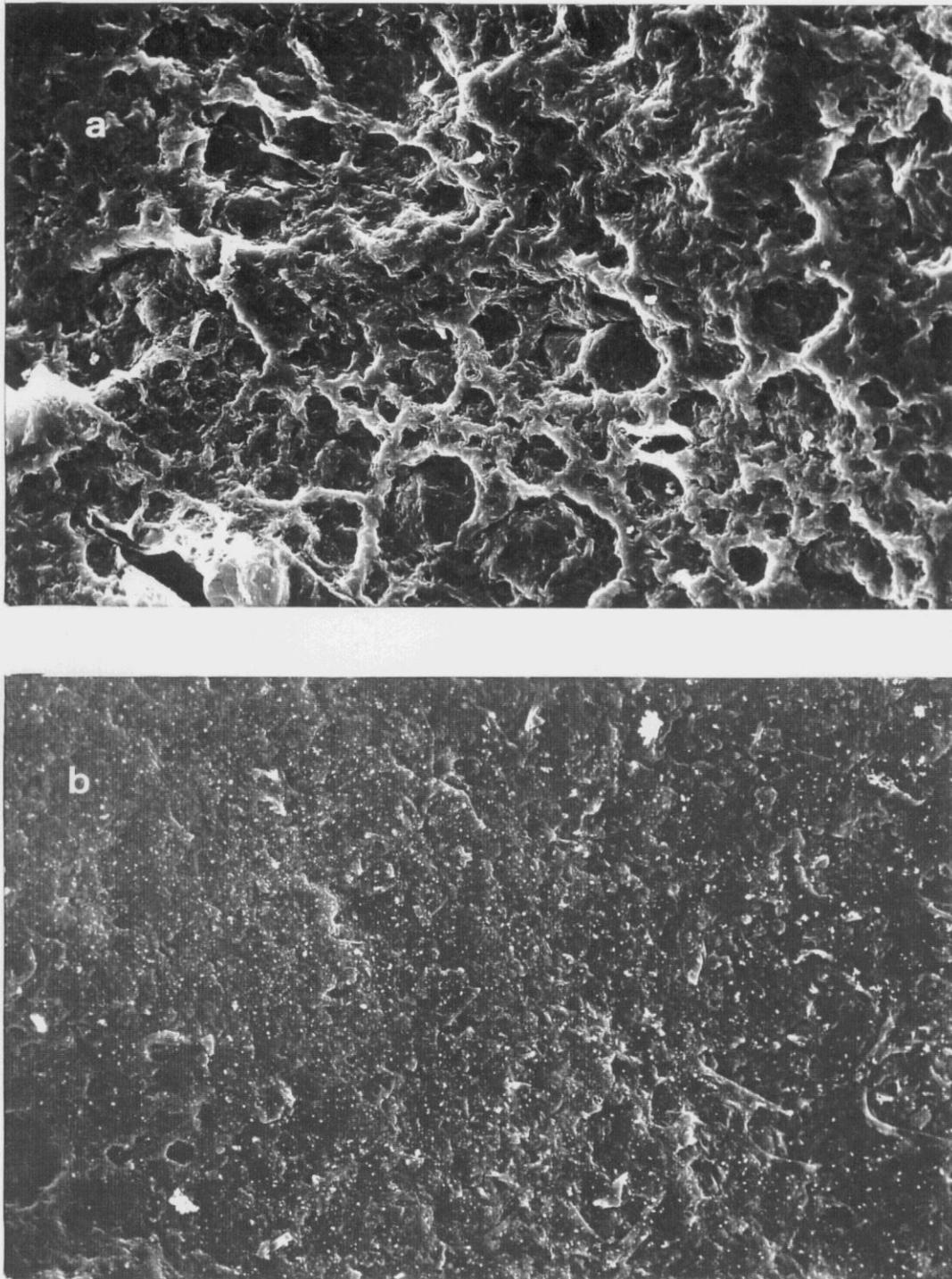


Figura IV.21. Micrografías electrónicas de barrido de una zona interna vista desde la cara posterior de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,1} y (b) A_{2,3} . ($\frac{10 \mu\text{m}}{\text{---}}$).

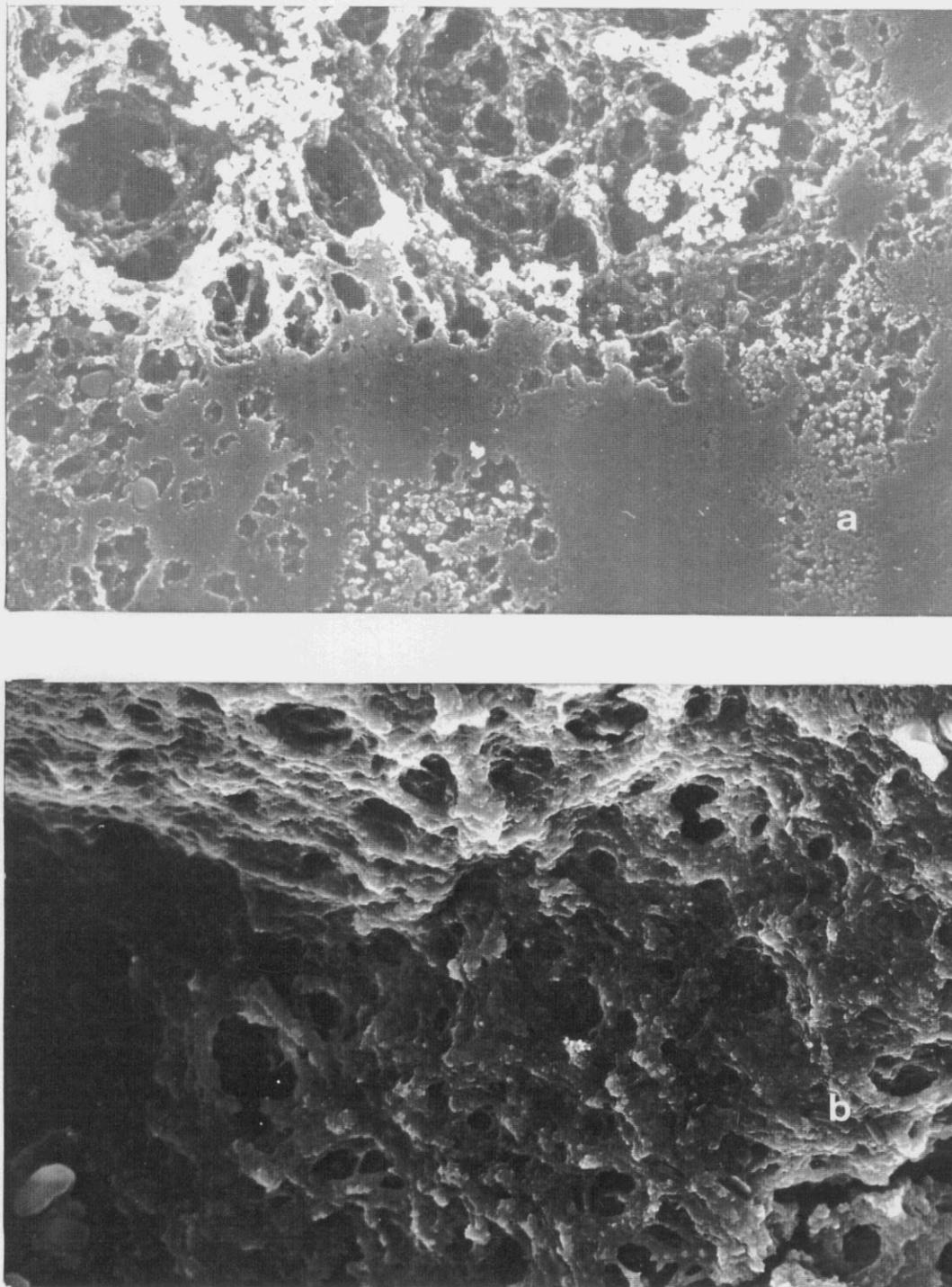


Figura IV.22. Micrografías electrónicas de barrido de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{2,3} de PFu/CIO₄ ($\overbrace{\hspace{1cm}}^{10 \mu\text{m}}$).

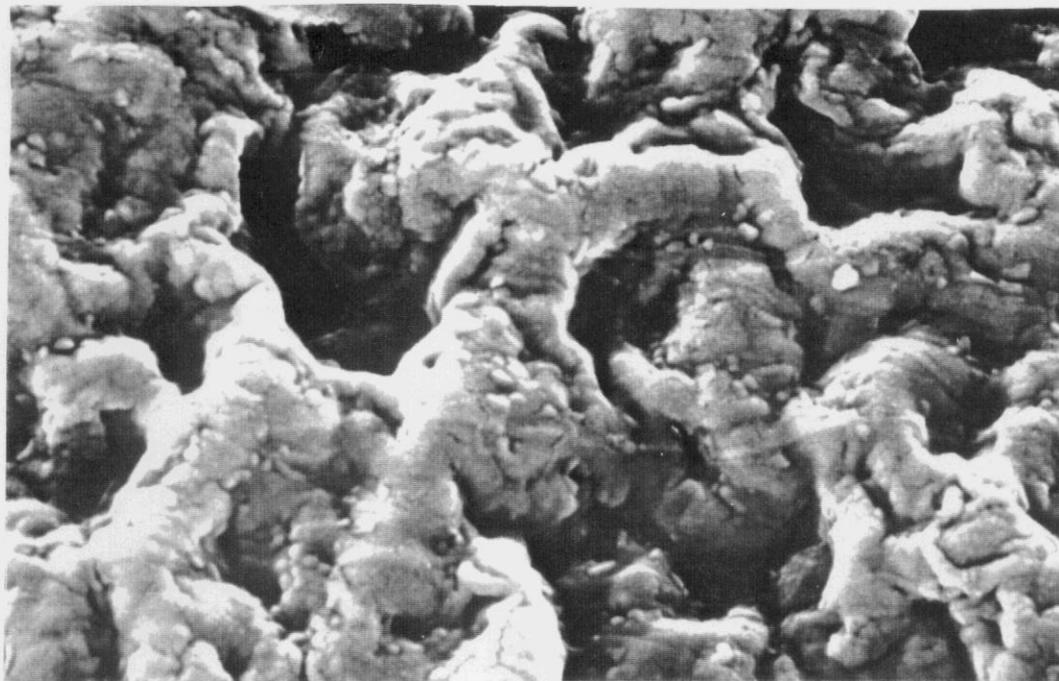


Figura IV.23. Detalle de los entramados de la película B_{2,1} de PFu/CIO₄ ($\overbrace{\hspace{1cm}}^{1 \mu\text{m}}$).

que el 80% de los poros tienen un área y perímetro comprendidos entre $5 \leq a \leq 56 \mu\text{m}^2$ y $12,5 \leq p \leq 29 \mu\text{m}$, respectivamente. No obstante existen dos poros de tamaño superior a los anteriores, cuya área y perímetro son: 284.17 y $133.39 \mu\text{m}^2$ ($n = 32$), y 65.28 y $43.56 \mu\text{m}$ ($n = 42$), respectivamente, que aparecen indicados con flechas numeradas en la Figura IV.21.a. Estos poros de mayor tamaño corresponden a uniones de otros de menor tamaño.

En la Figura IV.21.b correspondiente a una película A_{2,3} se aprecia en la parte de la izquierda la existencia de algunos poros sobre la estructura superficial. Su tamaño oscila entre $6,5$ y $79,2 \mu\text{m}^2$ para el área y $8,5$ y $37,3 \mu\text{m}$ para el perímetro, teniendo el 80 % de los poros un área $6,5 \leq a \leq 48 \mu\text{m}^2$ y $8,5 \leq p \leq 26,5 \mu\text{m}$, respectivamente.

Se ha calculado el también el tamaño de los poros existentes en la estructura de las películas D_{2,3} a partir de las imágenes de la Figuras IV.22. En la Figura IV.22.a el 80 % de los poros presenta una área y un perímetro comprendidos entre $0,65 < a < 21 \mu\text{m}^2$ y $3,0 < p < 11,6 \mu\text{m}$,

respectivamente. En la parte superior de la derecha existe un poro de mayor tamaño de área $40,6 \mu\text{m}^2$ y perímetro $28,7 \mu\text{m}$ que corresponde a la unión de otros de menor tamaño. En la Figura IV.22.b el tamaño de los poros es inferior, el 80% tiene un área y perímetro comprendido entre $0,6 < a < 11 \mu\text{m}^2$ y $2,5 < p < 7,5 \mu\text{m}$.

De todo lo anterior, se deduce que el tamaño de poro es variable dentro de un mismo nivel, pero en promedio parece mantenerse constante en toda la estructura de la película.

Con el fin de completar el estudio de la morfología interna de las películas de PFu/CIO₄ se han obtenido micrografías de fracturas transversales de las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{2,1}, C_{2,3}, D_{2,1} y D_{2,3} (Figuras IV.24 y IV.27). La estructura interna consiste en una estructura laminar formada por distintas capas nodulares de PFu/CIO₄ unidas unas con otras dejando huecos intermedios, que dan a estas películas una apariencia hojaldrada. La Figura IV.28 muestra un detalle más ampliado de estas capas para la película A_{2,1}, se aprecia uno de los poros siendo las capas intermedias indicadas con flechas uniformes y lisas. La existencia de esta estructura porosa puede ser debida a dos causas. Por un lado, el crecimiento irregular de las películas, comentado anteriormente, que comienza por los bordes y se extiende hacia el centro del electrodo produciendo a la vez el crecimiento del polímero y sobre capas de película ya formadas, con lo se generan huecos y discontinuidad en el material debido a que en zonas crecen más rápidamente que otras. Y por otro lado, la alternancia en la dirección de crecimiento de las películas que pasa del plano XY al XZ.

En el ángulo inferior izquierdo de la sección transversal de la película C_{2,1} (Figura IV.26.a) se observa una capa o lámina intermedia que conserva la estructura lobular ordenada, lo que indica que no sólo existe el orden en la superficie, sino que como comprobaremos más adelante al analizar la influencia del tiempo de depósito, éste surge desde los instantes iniciales y en todas las capas de la película que se van formando. Este mismo hecho se pone de manifiesto en la Figura IV.27.a.

La estructura laminar con poros de las películas de PFu/CIO₄ puede explicar la baja conductividad de las mismas, que aumenta con el grado de humedad según estableció Kaneto²⁵. Las moléculas de agua pueden quedar atrapadas en dicha estructura creando conexiones entre distintas capas y favoreciendo la conductividad iónica del material. Estas características potencian

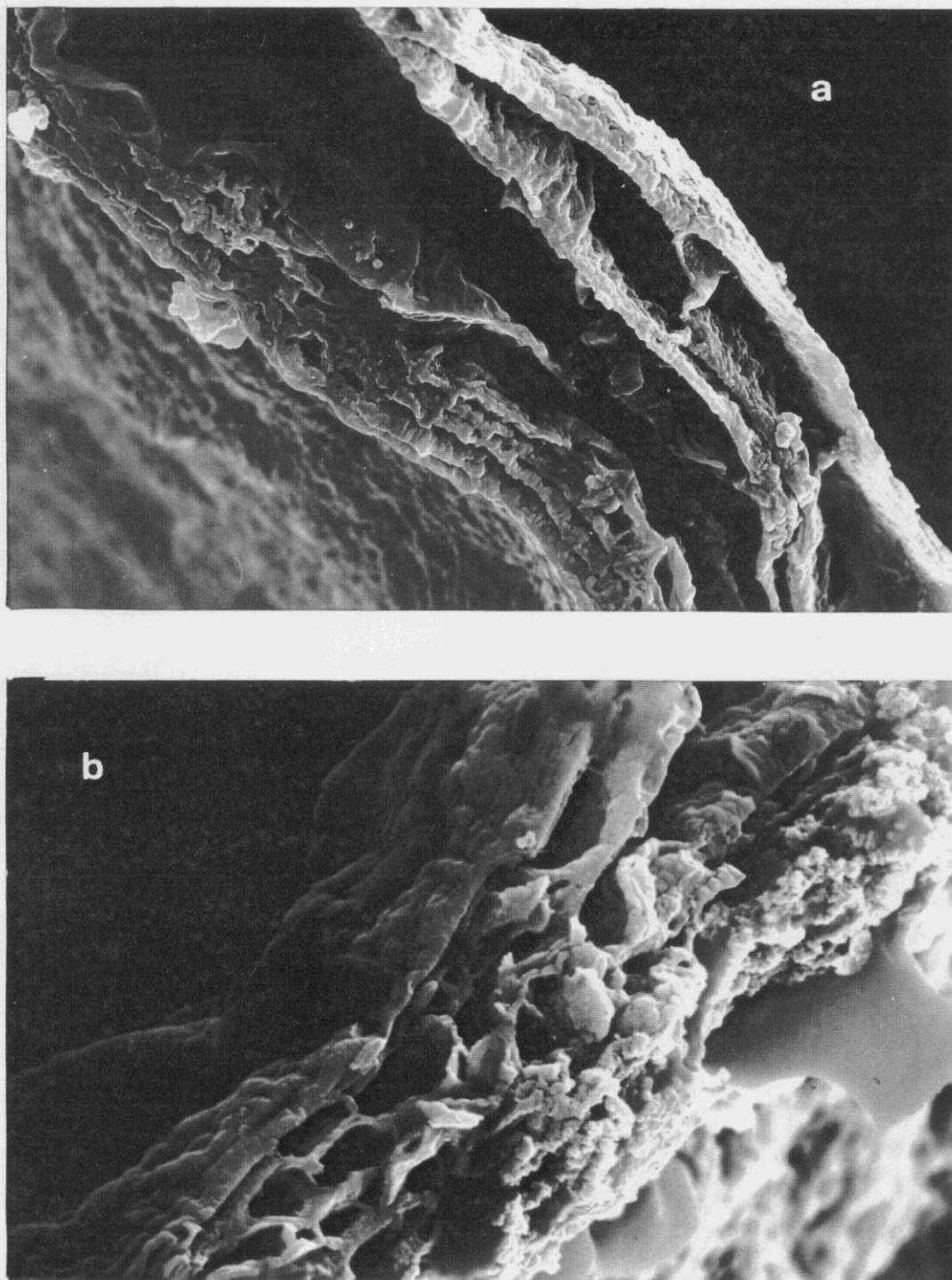


Figura IV.24. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) A_{2,1} ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,3} ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

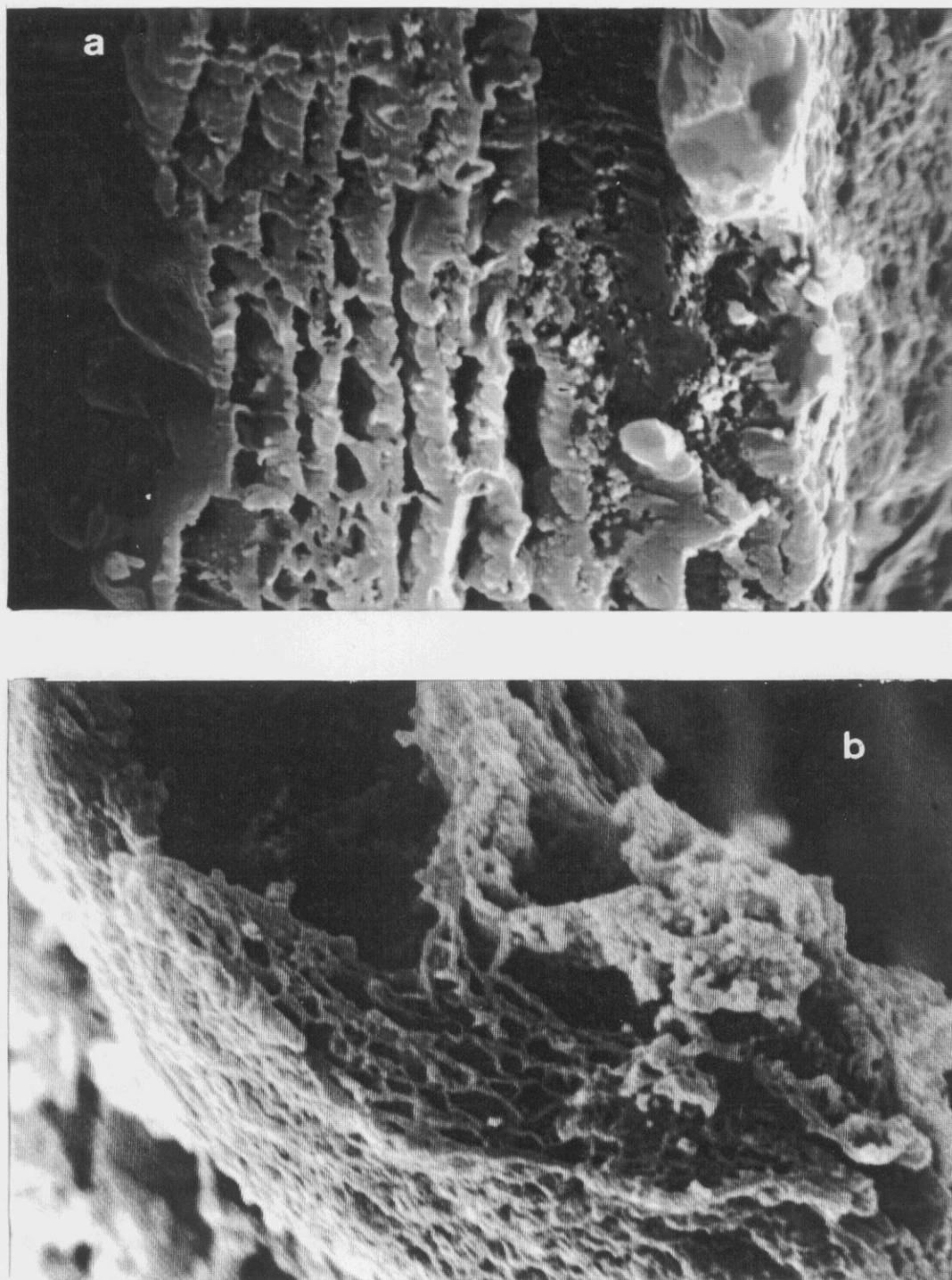


Figura IV.25. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) B_{2,1} ($\underline{1 \mu\text{m}}$), (b) B_{2,3} ($\underline{2 \mu\text{m}}$).

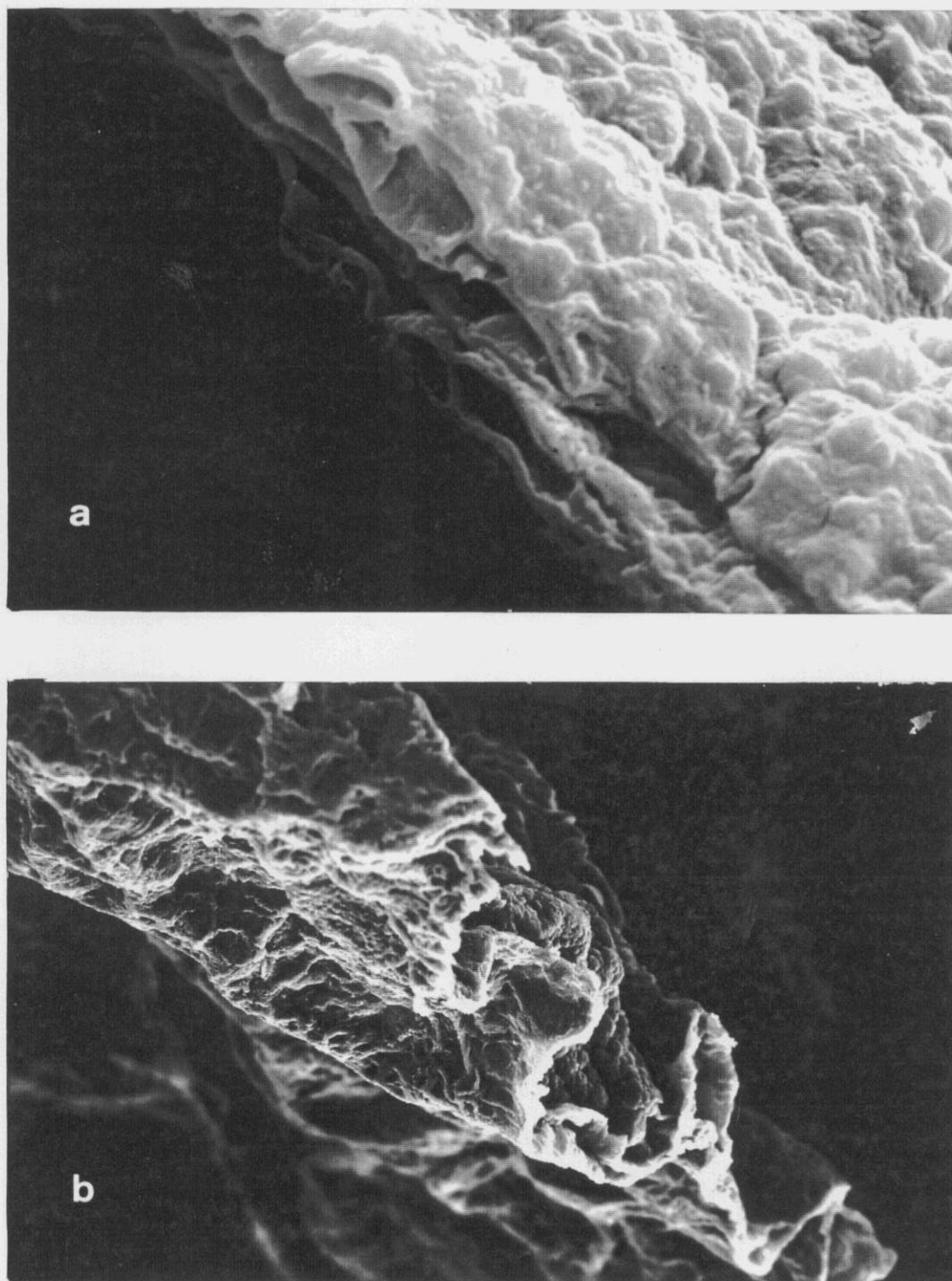


Figura IV.26. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) C_{2,1} ($\overbrace{\hspace{1cm}}^{1 \mu\text{m}}$), (b) C_{2,3} ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{50 \mu\text{m}}$).

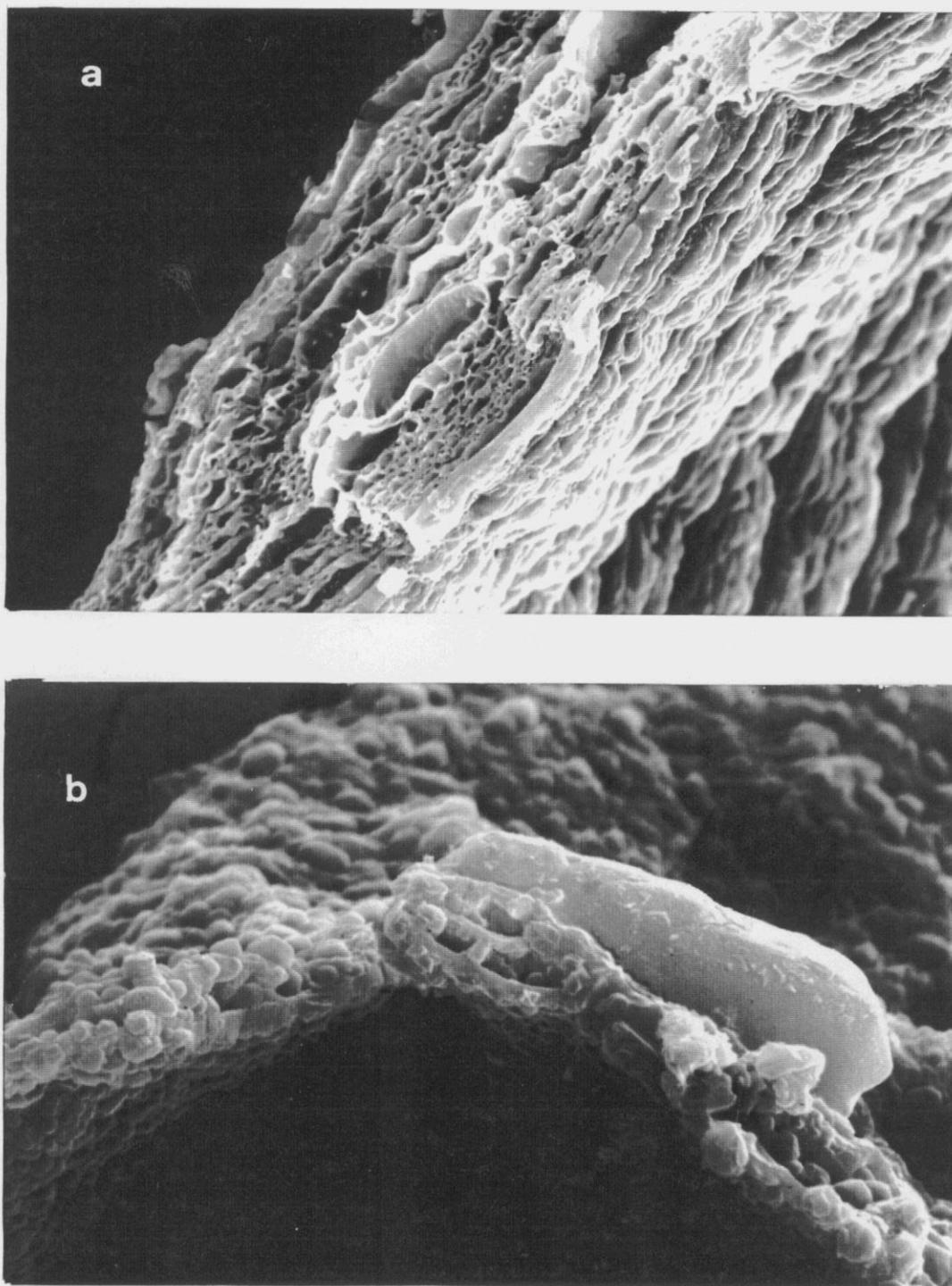


Figura IV.27. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) D_{2,1} ($\frac{5 \mu\text{m}}{\text{---}}$), (b) D_{2,3} ($\frac{2,5 \mu\text{m}}{\text{---}}$).

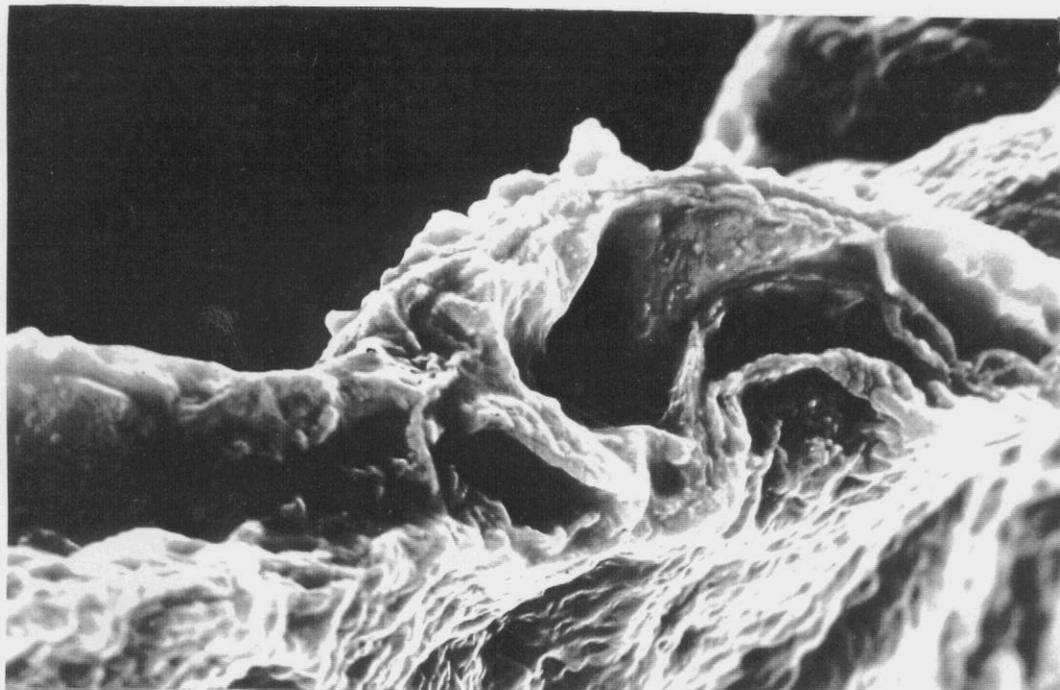


Figura IV.28. Detalle de la sección transversal de la película A_{2,1} de PFu/CIO₄. (— 5 μm —).

al polifurano como sensor de humedad, así como probablemente de diferentes tipos de gases²⁵. Este tipo de estructura porosa ha sido recientemente encontradas por Sutto y Vaughan^{190,195} también en películas de polipirrol crecidas en disolución en metanol y dopadas con ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, la porosidad de este material es mucho menor que la de nuestras películas de PFu. Así mismo, en polianilina^{196,197} se han hallado estructuras de mayor o menor porosidad dependiendo fuertemente de las condiciones de síntesis, aunque su morfología es diferente a la encontrada en las películas de PFu/CIO₄. No obstante, en general los polímeros conductores exhiben estructuras continuas en sus secciones transversales¹⁹⁸.

Se ha procedido a analizar el tamaño de los poros de las secciones transversales calculando su área y perímetro. En la Tabla IV.2 se muestran los valores límites de estas magnitudes para las distintas películas. El tamaño de los huecos es bastante irregular aunque dentro de los valores máximos y mínimos la mayoría de los poros se distribuyen de forma más homogénea (ver

Tabla IV.2. Area y perímetro de los poros de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄ de las Figuras IV.24 - IV.27.

Película	Area / (μm^2)				Perímetro / (μm)			
	Máximo	Mínimo	%	Intervalo	Máximo	Mínimo	%	Intervalo
A _{2,1}	110,5	2,8	60	2.8 - 15,0	86,6	7,3	60	7,3 - 20,0
A _{2,3}	100,0	0,18	82	0.18 - 2,5	21,2	1,5	82	1,5 - 6,5
B _{2,1}	50,3	5,5	82	5,5 - 35,0	38,7	8,1	82	8,1 - 27,5
B _{2,3}	10,4	0,02	83	0,02 - 1,0	22,4	0,09	83	0,02 - 4,75
C _{2,1}	1,8	0,1	83	0,1 - 0,8	7,3	1,4	83	1,4 - 3,7
D _{2,1}	22,2	0,1	84	0,1 - 4,0	22,1	0,4	84	0,04 - 10,3

Tabla IV.2). En general, el tamaño de estos poros es inferior a los encontrados en las secciones internas presentadas en las micrografías de Figuras IV.21 a IV.23. Dada la compacidad de la película D_{2,3} no ha sido posible encontrar en los cortes realizados la existencia de capas lo suficientemente separadas como para calcular tamaños de poro.

IV.3.3.1. Influencia del sobrepotencial de electropolimerización

No se han encontrado diferencias morfológicas importantes ni en la superficie de crecimiento ni en la cara de detrás de las películas de PFu/CIO₄ (Figuras IV.13 a IV.18). La superficie de crecimiento en todas las películas estudiadas independientemente del potencial y de la concentración analizada presenta una estructura nodular ordenada con una dirección preferente a 45° con respecto al eje longitudinal del electrodo de trabajo. Si bien, si existen diferencias en cuanto al tamaño de los nódulos, según se deduce de la Tabla IV.1. A medida que aumentamos el potencial de depósito, el tamaño de los mismos disminuye, siendo éstos más independientes. Así mismo, al aumentar η_p se comprueba que la estructura es mucho más compacta, acrecentándose la discontinuidad en el crecimiento, ya que la superficie inicial del polímero se recubre con sucesivas capas con mayor rapidez, aumentando el número de desniveles en la superficie. Es decir, al aumentar η_p aumenta la rugosidad del material (ver Figuras IV.15 y IV.16

para las películas B_{2,1} y B_{2,3}, respectivamente).

En el caso de las películas de la serie A, se ha podido determinar el tamaño de los poros de la estructura interna de las películas sintetizadas a los dos η_p analizados, encontrándose que su tamaño disminuye al aumentar el potencial si bien existe un número mayor de ellos (Figuras IV.21 y IV.22).

La sección transversal, independientemente de la película de PFu/ClO₄ estudiada, presenta, como se ha comentado anteriormente, una estructura en capas conectadas unas a otras. Sin embargo, se observa un comportamiento diferente su porosidad al aumentar el potencial de depósito según que la concentración de furano se igual (películas A y B) o el doble de la de perclorato sódico (películas C y D). Al aumentar el potencial de depósito en las películas A y B, resultan más esponjosas, exhiben un mayor número de poros, pero más pequeños (Figuras IV.24 y IV.25). Estas Figuras muestran nítidamente la estructura de la sección transversal de las películas de PFu/ClO₄ que recuerda a un panal de abejas u hojaldre. Por el contrario, en el caso de las películas C y D al aumentar el potencial de depósito los huecos encontrados son de mayor tamaño y menos numerosos (ver Figuras IV.26 y IV.27).

IV.3.3.2. *Influencia de las concentraciones de electrolito y monómero*

Se ha analizado la influencia de la concentración de electrolito y de monómero en la morfología de las películas de PFu/ClO₄ sintetizadas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V(ECS).

Aunque la morfología superficial de las películas de PFu/ClO₄ es constante independientemente de la película analizada se detectan ciertas diferencias dependiendo de si la concentración de furano es igual o doble de la de perclorato. En el primer caso, al aumentar la concentración de 0,1 M a 0,2 M (películas A y B, respectivamente), se aprecia un aumento del tamaño de los nódulos a 2,1 V (ECS) y una disminución de tamaño del poro a los dos η_p estudiados. Mientras que si $[Fu] = 2[NaClO_4]$ el tamaño de los nódulos, así como el de los poros es menor.

Si aumentamos la concentración de Fu al doble manteniendo la concentración de NaClO₄,

constante, es decir, al pasar de películas A a C y de películas B a D (según la concentración de furano se igual a 0,1 ó 0,2 M), se observa un comportamiento diferente en función del sobrepotencial de electropolimerización analizado, análogamente a lo que se detecta en el estudio de FTIR (ver apartado III.3.3). Al aumentar la concentración de furano, el tamaño de los nódulos observados en la superficie en crecimiento es menor cuando $\eta_p = 2,1$ V (ECS) y mayor a $\eta_p = 2,3$ V (ECS). Así mismo, la rugosidad o la existencia de desniveles en la cara en crecimiento es mucho mayor al aumentar la concentración de furano (Figura IV.13 y IV.17, y IV.15 y IV.16.a). Al aumentar la concentración de furano, según se comentó en el apartado II de esta Memoria, la formación de la película es mucho más rápida, el electrodo se recubre totalmente en un t_a inferior, lo que afecta al tamaño de los núcleos que crecen más deprisa, pero con un tamaño menor y aumentando la rugosidad. Así mismo, las capas formadas son más finas. En cuanto al tamaño de poro calculado de las secciones transversales (ver Tabla IV.2) se deduce que el aumento de la concentración de furano lleva consigo una disminución del tamaño de poro, y un aumento en su número a ambos sobrepotenciales. La mayor porosidad se ha encontrado en las películas D.

Cabe destacar que la película D_{2,1} es menos rugosa que las anteriores, es como si el crecimiento al ser más rápido y necesitar menos tiempo para un recubrimiento total del electrodo hubiera provocado una mayor homogeneidad. Los desniveles en capas sucesivas son más pequeños que a otras concentraciones estudiadas manteniendo el sobrepotencial constante (ver Figuras IV.13, IV.15, IV.17, IV.18.a). Así mismo se observa que los nódulos están más separados, son más independientes y de menor tamaño que cuando la concentración de furano y de perclorato sódico son iguales (Tabla IV.1).

Así mismo, al acomparar el aumento de la concentración de NaClO₄ manteniendo la concentración de Fu constante e igual a 0.2 M, es decir, películas C y B, no se observa una diferencia sustancial en la morfología (ver Figuras IV.15 a IV.17), si bien el tamaño de los nódulos y la porosidad del material es mayor en las películas B, siendo el espesor de sus distintas capas menor.

IV.3.3.3. *Influencia del tiempo de electropolimerización*

Se ha procedido al estudio de distintas películas A_{2,8} de PFu/CIO₄, sintetizadas a distintos tiempos de polimerización, con el fin de poder establecer la evolución de su morfología tanto durante los primeros instantes de nucleación, como la del t_d.

En la Figura IV.29.a se muestra el recubrimiento inicial del borde superior del electrodo de platino durante el primer segundo de polimerización, la diferente tonalidad de grises indica un crecimiento irregular existiendo unas zonas más gruesas que otras. El crecimiento del depósito, como ya se ha comentado comienza en los bordes del electrodo y se extiende hacia el centro. Las áreas más oscuras en el borde superior del electrodo corresponden a zonas cubiertas con las primeras formaciones de crecimiento y se observa que están formadas por nódulos ordenados en una dirección preferente 45° respecto al borde longitudinal del electrodo (Figura IV.29.b). Se ha calculado el tamaño de estos nódulos evitando el solapamiento de los mismos encontrando un área y perímetro pequeños, 0,65 nm² y 2,54 nm, respectivamente (ver Tabla IV.3). Ambos valores se han calculado suponiendo una distribución normal para el número de nódulos analizado, pues ambas magnitudes verifican el test de Kolmorov-Smirnov. Este tamaño de nódulos se ha encontrado en otras áreas del electrodo entre los crecimientos más gruesos. En la parte central de la Figura IV.30.a se detecta un hueco que permite ver distintas capas de crecimiento ordenadas con tamaño de nódulos más pequeño. Es interesante resaltar que en sólo un segundo de tiempo de electropolimerización se han formado distintos niveles de crecimiento.

La diferencia de niveles de crecimiento, y por tanto, espesores se detecta también en otras partes de la película A_{2,8}(1). En la Figura IV.30.b se observan dos capas perfectamente delimitadas; la parte inferior de la micrografía corresponde a un crecimiento más desarrollado que se extiende sobre la primera capa formada (parte superior de la imagen). El tamaño de los nódulos de la parte superior de la imagen es similar al de las Figuras IV.29.b, mientras que la zona inferior presenta nódulos mayores, existiendo incluso uniones entre ellos (Figura IV.31.a).

En la Figura IV.31.b se muestra la parte central del electrodo, es decir, el límite de crecimiento de la película sobre el electrodo de platino. La zona inferior derecha muestra una formación inicial de núcleos de crecimiento de tamaño muy pequeños orientados sobre el electrodo de platino. Sobre éstos nódulos se aprecian formaciones de mayor tamaño a medida que

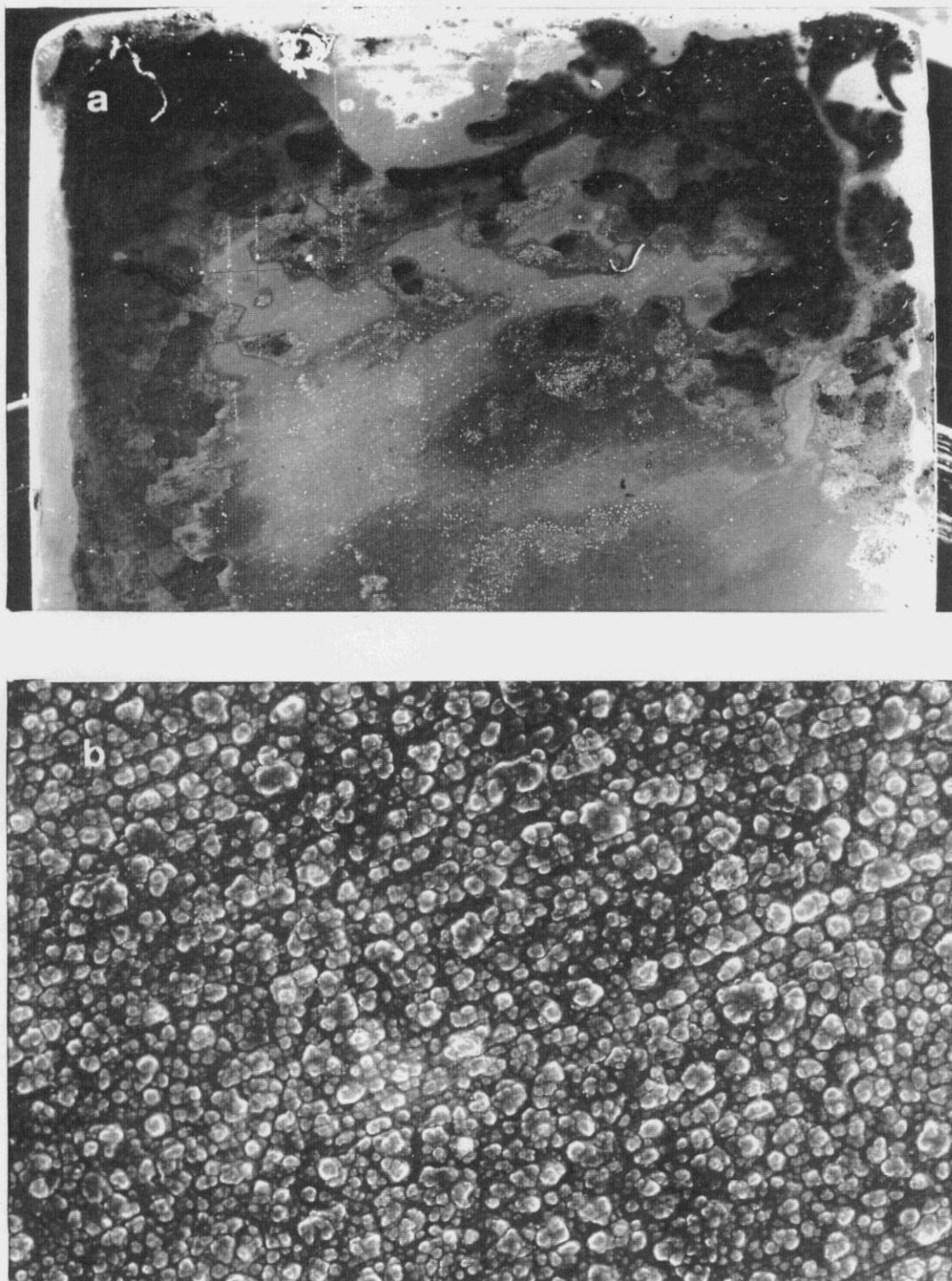


Figura IV.29. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1): (a) ($\underline{0,5 \mu\text{m}}$),
(b) ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

Tabla IV.3. Características relativas al tamaño de los nódulos de las películas A_{2,8} según el tiempo de depósito: área, perímetro, diámetro máximo y mínimo, respectivamente.

t _d	Area μm ²	Perímetro μm	D _{máximo} μm	D _{mínimo} μm	n° de nod/μm ²
1	0,660 ± 0,027	2,648 ± 0,224	1,145 ± 0,057	0,777 ± 0,051	1,51
4	1,293 ± 0,093	3,843 ± 0,171	1,487 ± 0,058	1,144 ± 0,050	0,77
10	1,043 ± 0,102	3,478 ± 0,197	1,400 ± 0,076	0,991 ± 0,053	0,96
300	1,062 ± 0,089	3,464 ± 0,166	1,424 ± 0,058	1,001 ± 0,048	0,94
600	1,193 ± 0,071	3,788 ± 0,131	1,537 ± 0,056	1,057 ± 0,041	0,84
1800	1,610 ± 0,120	4,359 ± 0,205	1,735 ± 0,082	1,248 ± 0,051	0,62
4400	1,451 ± 0,116	4,104 ± 0,195	1,655 ± 0,070	1,171 ± 0,063	0,69
6000	1,528 ± 0,127	4,198 ± 0,189	1,633 ± 0,066	1,225 ± 0,057	0,65
CE	0,308 ± 0,026	1,851 ± 0,091	0,722 ± 0,032	0,557 ± 0,026	3,25

nos alejamos del centro hacia el borde superior del electrodo o de la imagen, siendo más uniformes y de mayor tamaño. Incluso se detectan algunos conjuntos formados por varios núcleos de menor tamaño existiendo un solapamiento inicial de los mismos. La zona inferior del electrodo también aparece recubierta por película de PFu/CIO₄ con distintos niveles de crecimiento aunque el tamaño de los nódulos es menor, aproximadamente la mitad.

Es importante insistir en que la estructura ordenada observada en películas sintetizadas a mayor tiempo de depósito existe desde los instantes iniciales del crecimiento, destacando que no se ha sometido al electrodo de platino a ningún tratamiento previo para provocar en él una dirección preferente. Los núcleos crecen orientados y las cadenas de PFu/CIO₄ se alinean siguiendo una dirección paralela al sustrato desde los primeros instantes, análogamente a lo encontrado por otros autores para el Ppy¹⁹⁹.

Al aumentar el tiempo de electropolimerización a 4 segundos (películas A_{2,8}(4)), el crecimiento sobre el electrodo de platino evoluciona hacia la zona central del mismo, a la vez que aumenta el espesor de la película. En la Figura IV.32.a se observa el límite de crecimiento de la

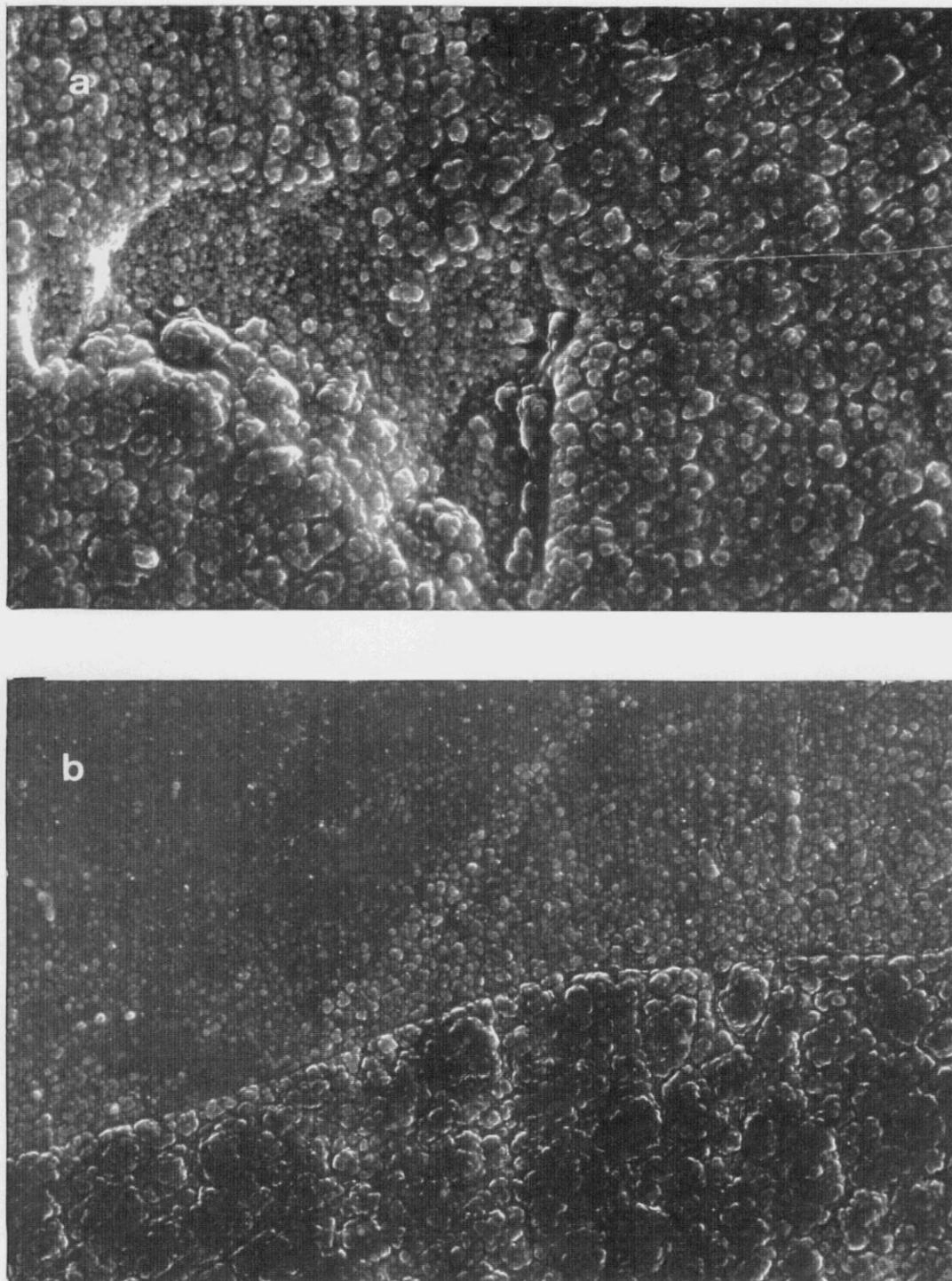


Figura IV.30. Capas de crecimiento correspondientes a distintas zonas de la película A_{2,8}(1): (a) ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{10 \mu\text{m}}$), (b) ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{10 \mu\text{m}}$).

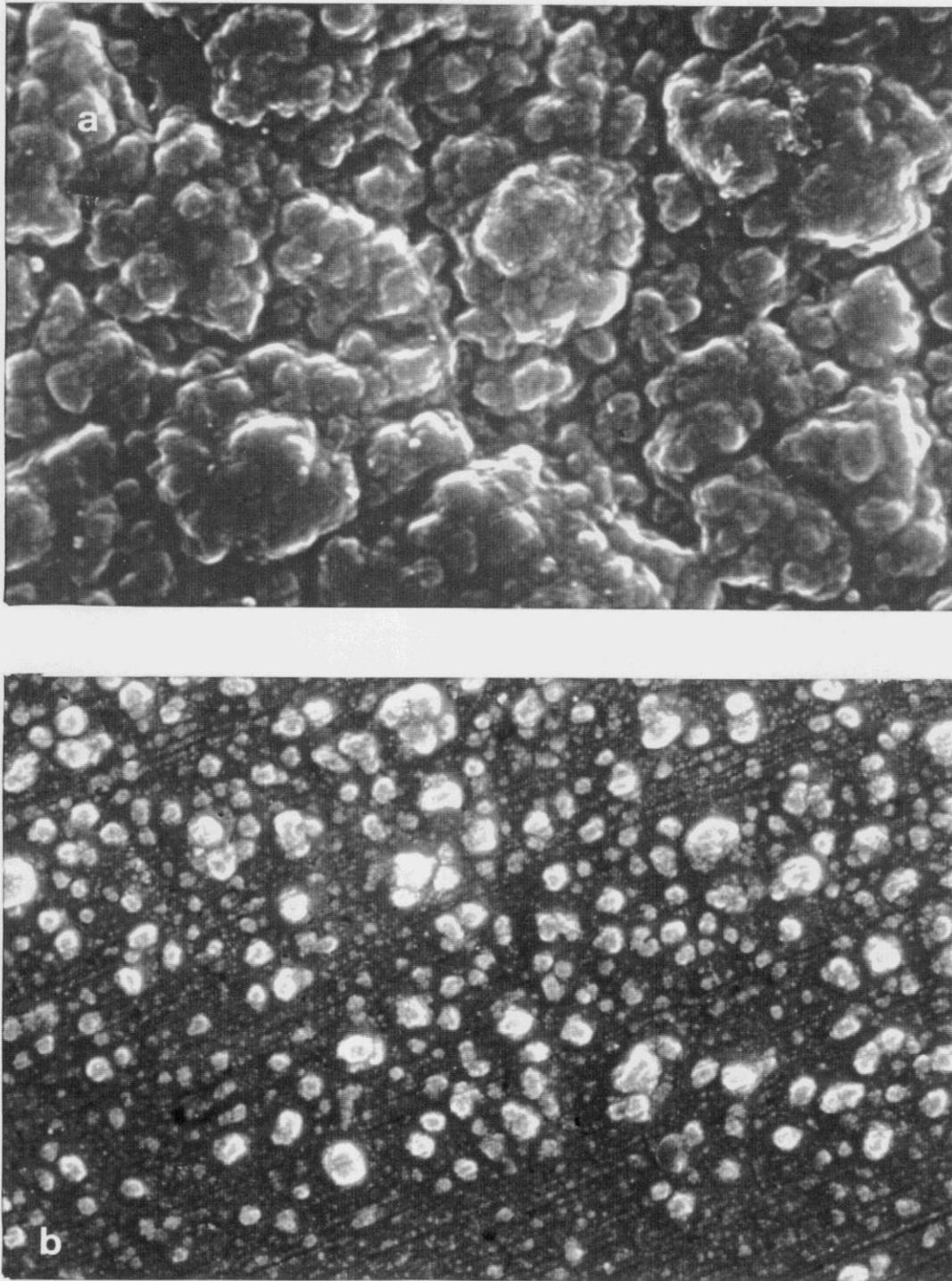


Figura IV.31. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1) en la que se muestran distintos tamaños de nódulos (a) ($1 \mu\text{m}$), (b) ($2,5 \mu\text{m}$).

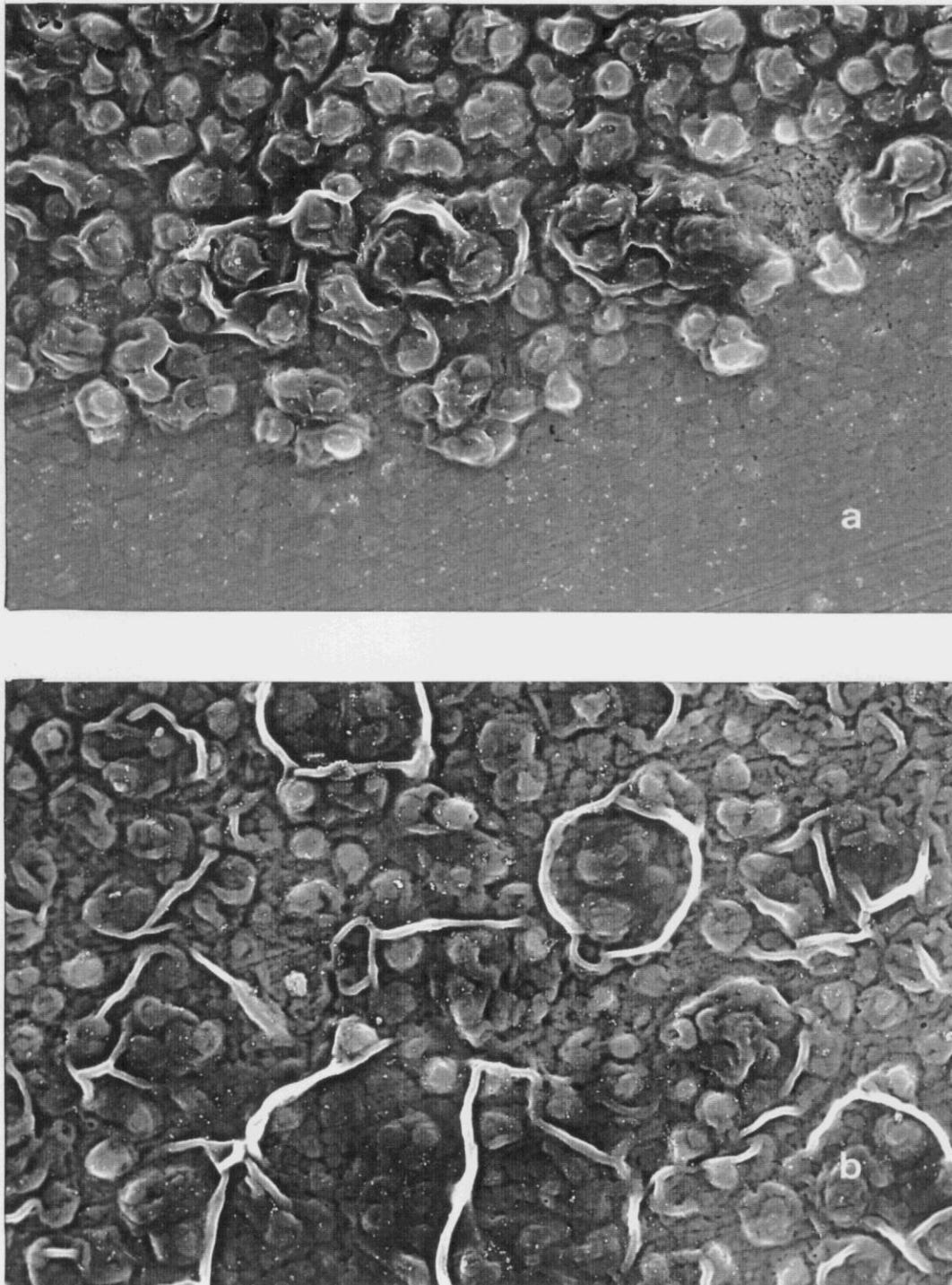


Figura IV.32. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(4): (a) Límite de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) Zona central ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

película permitiéndo ver el Pt y dos niveles de formación de nódulos. El tamaño de los nódulos de las dos zonas de crecimiento observadas son distintos. En la parte superior aparecen nódulos unidos, formádo conjuntos de mayor tamaño ($4,3 \pm 0,6 \mu\text{m}^2$ y $7,189 \pm 0,54 \mu\text{m}$). Sobre estas formaciones se aprecian unos hilos más brillantes, dichas formaciones no sólo aparecen en el límite del crecimiento, sino también en zonas más internas, algunas de ellas se hallan formando círculos perfectamente definidos (Figura IV.32.b). En algunos casos se desarrollan a partir de estas formaciones dendríticas que producen el crecimiento perpendicular. En la Figura IV.33.a se muestra un detalle de una estructura dendrítica, formada por círculos concéntricos de tamaño decreciente según se aleja de la superficie del electrodo (ver Tabla IV.4). Los círculos concéntricos se hallan formando a su vez por nódulos que están fuertemente unidos y que en algunos casos aparecen como un conjunto único. Las formaciones dendríticas no sólo se observan en los límites del crecimiento sobre el electrodo, sino que se hallan distribuidas por toda la película.

Tabla IV.4. Area y perímetro de la formación dendrítica observada en la Figura IV.33.a en función de su separación creciente al electrodo, s.

s	Area μm^2	Perímetro μm
1	0,18	1,64
2	3,42	6,82
3	5,55	8,59
4	11,73	12,64
5	26,54	18,68
6	35,72	21,95
7	58,60	27,43
8	77,17	31,63
9	121,07	39,88

Una imagen de la parte superior del electrodo con distintos niveles de crecimiento se muestra

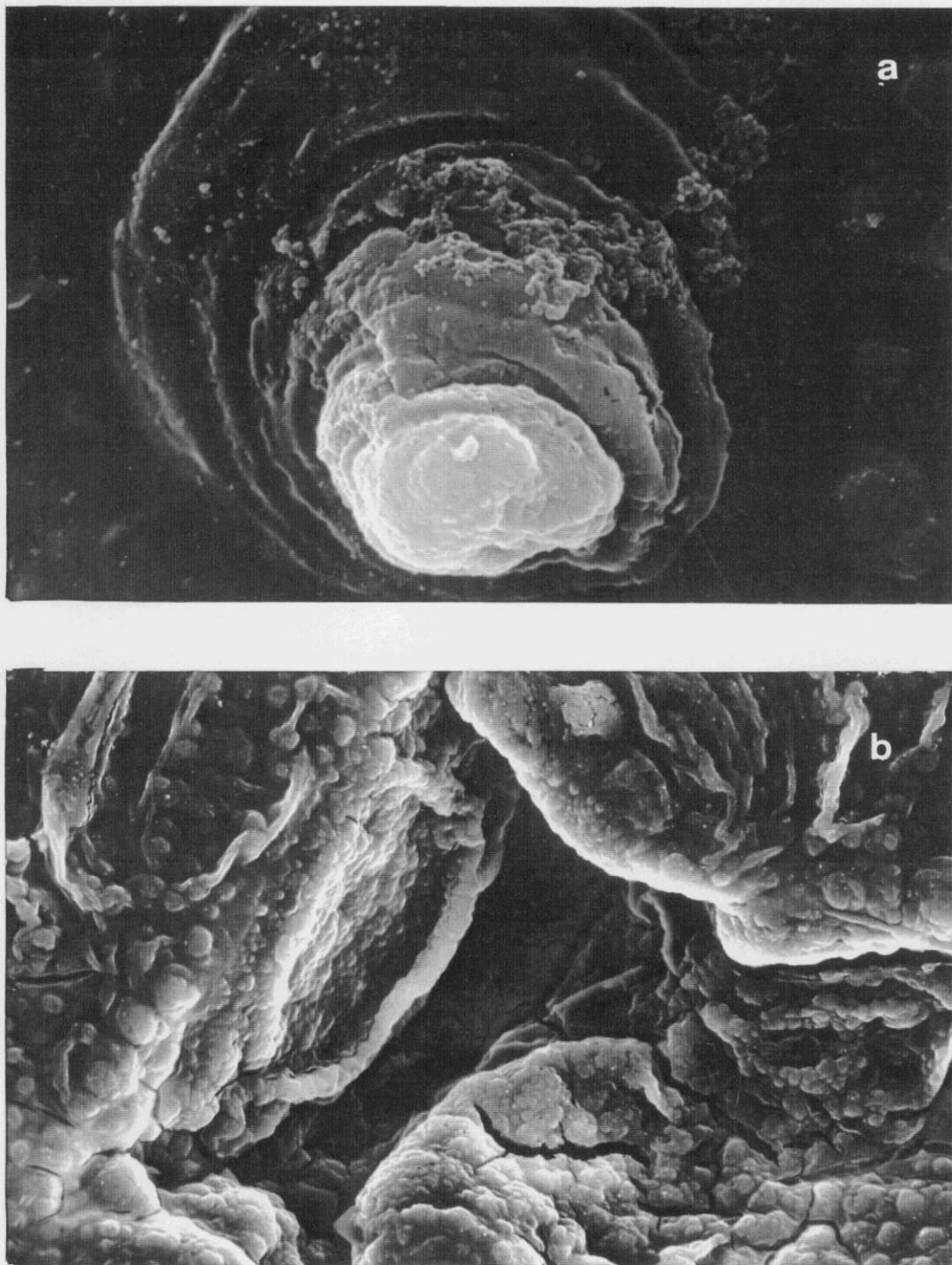


Figura IV.33. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(4): (a) Detalle de una formación dendrítica ($1\ \mu\text{m}$), (b) Distintos niveles de crecimiento ($10\ \mu\text{m}$).

en la Figura IV.33.b. En ella se pone de manifiesto la existencia de diversas capas todas ellas formadas por una estructura ordenada bastante regular con un hueco en el centro. En la zona de la izquierda se observa un borde. En él es como si los núcleos al formarse unos sobre otros cambiasen su orientación en un momento determinado para crecer en círculo (flecha). Así mismo, en la zona superior aparecen como hilos formados también por nódulos más fuertemente unidos, simulando un plano que se ha replegado en el crecimiento. Las grietas existentes pueden ser debidas a las tensiones provocadas por la evaporación de restos de disolvente, lo que permite en algunos casos ver zonas intermedias del material.

A continuación, pasaremos a analizar las películas sintetizadas a un tiempo de electropolimerización de 10 segundos, películas A_{2,8}(10). En este caso como en los anteriores no existe todavía un recubrimiento total del electrodo. En la Figura IV.34.a se muestra una imagen de la zona recubierta más próxima al borde superior del electrodo. Como puede observarse se sigue manteniendo la estructura nodular ordenada en una dirección preferente 45°, de tamaño nodular similar a las películas sintetizadas a 4 s existiendo diferentes niveles de crecimiento. Sobre la estructura nodular aparecen algunas formaciones denominadas anteriormente hilos, así como la existencia de grietas que permiten la existencia de diversas capas.

En una zona intermedia del electrodo se observan las formaciones dentríticas (Figura IV.34.b) sobre los nódulos ordenados en una dirección preferente. Las dentritas tienden a alinearse en una dirección. Así mismo, se siguen manteniendo distintos niveles de crecimiento. En la Tabla IV.5. se muestra el tamaño de las dentritas siendo este superior al obtenido en el caso de las películas A_{2,8}(4).

Una vez analizada, la morfología de las películas de PFu/ClO₄ del tipo A_{2,8} en los primeros instantes de nucleación, procederemos a estudiar la influencia del tiempo de electropolimerización en la morfología de las mismas cuando el electrodo está totalmente recubierto, ésto es, a partir de 300 s. En estas condiciones ya es posible estudiar ambas caras de la película, así como sus secciones transversales.

En la Figuras IV.35.a se muestra la cara de crecimiento de la película A_{2,8}(358) en la que se pueden identificar nódulos de un tamaño similar a los obtenidos en las películas A_{2,8}(10). En el crecimiento de éstas películas se observan líneas en donde este no ha tenido lugar creando

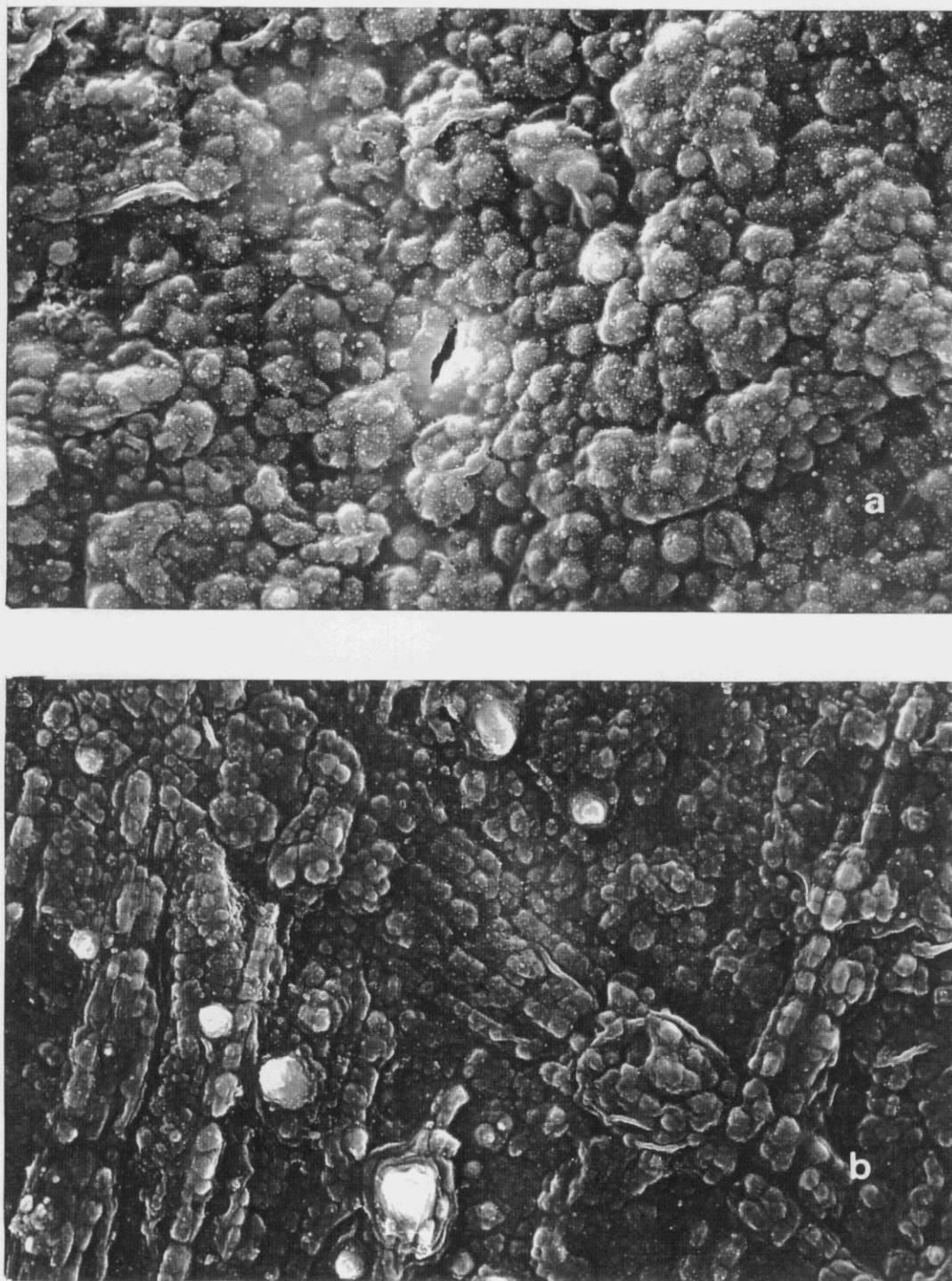


Figura IV.34. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(10): (a) Borde superior ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) Zona central ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

Tabla IV.5. Area y perímetro de dentritas en las películas A_{2,8}(10) de PFu/ClO₄ en función de su separación creciente al electrodo, s.

s	Area μm ²	Perímetro μm
1	1,69	4,01
2	29,45	18,67
3	61,12	28,00
4	113,58	37,57
5	200,36	49,99
6	411,03	72,72
7	744,11	99,14
8	1205,27	123,41
9	2010,06	160,78
10	2629,06	184,86
11	3855,82	226,79
12	4337,25	237,99
13	4997,40	254,51
14	5478,23	264,65
15	6366,29	286,74
16	7033,27	304,19
17	8649,92	338,20

discontinuidades en el material. La cara en contacto con el electrodo durante el crecimiento se muestra en la Figura IV.35.b, siendo más lisa aunque se distingue una especie de entramado que podría corresponder a las formaciones circulares denominadas antes hilos.

En la Figuras IV.36 se muestran dos imágenes con distintos aumentos de una sección transversal de las películas A_{2,8}(358). Aparece en ellas una estructura en capas en las que se detectan los nódulos y crecimientos perpendiculares que conectan unas a otras, formando la estructura hojaldrada, similar a la observada en películas de PFu/ClO₄ sintetizadas en otras

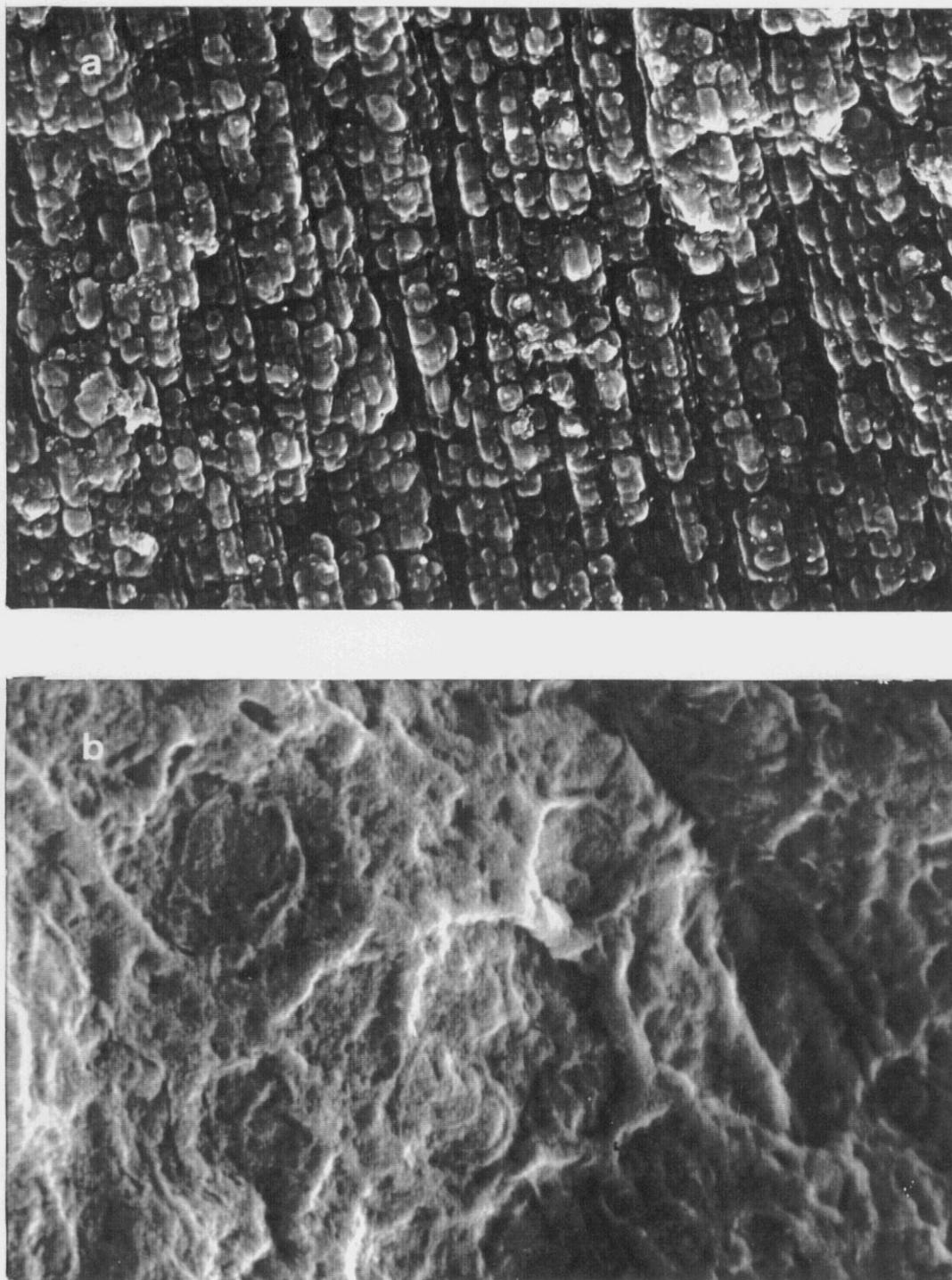


Figura IV.35. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(358) de PFu/CIO₄. (a) Cara de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) Cara en contacto con electrodo ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

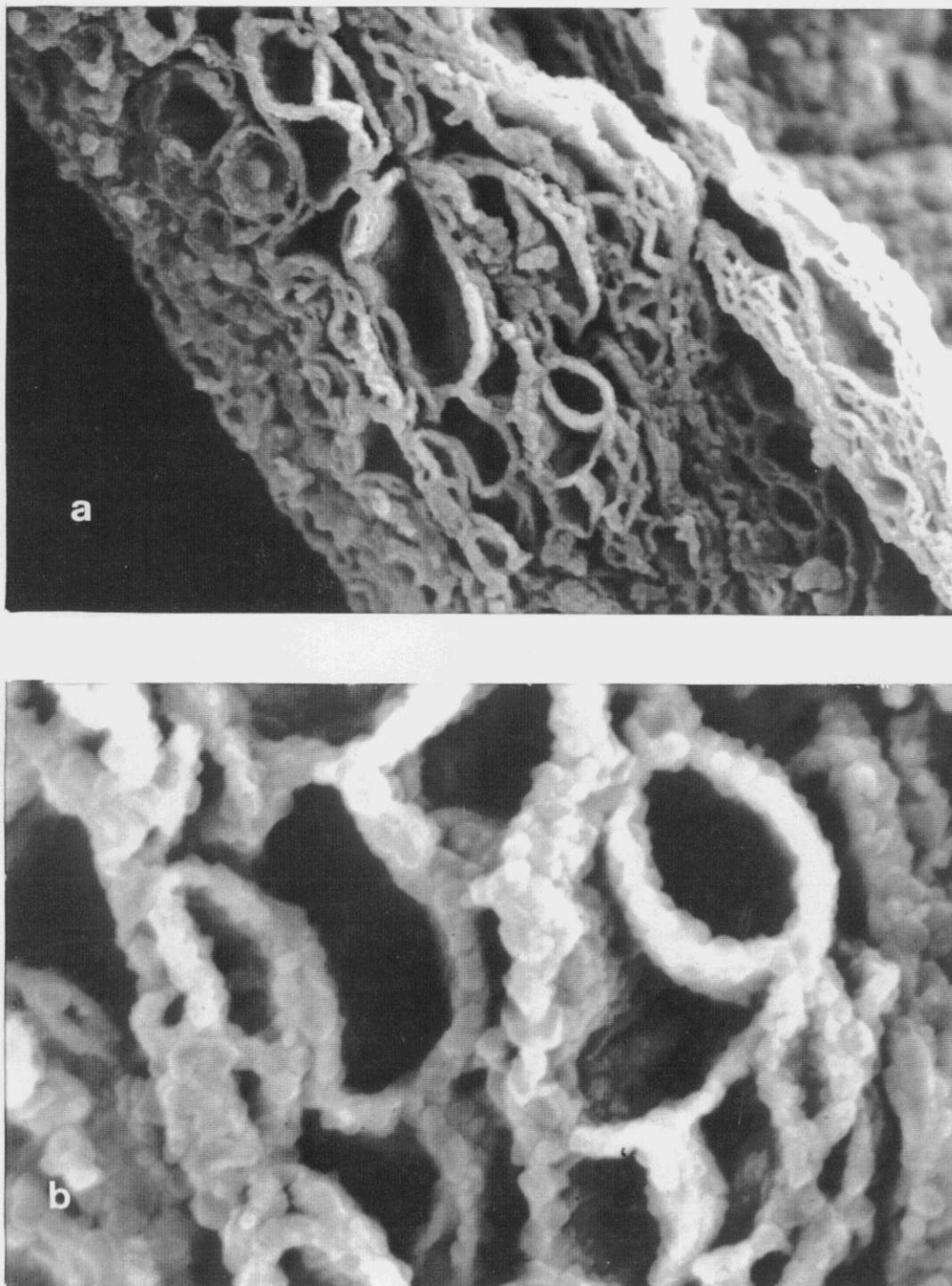


Figura IV.36. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de la película $A_{2,8}(358)$ de PFu/CIO₄ a distintos aumentos distintos: (a) ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) ($\overline{1 \mu\text{m}}$).

condiciones. Las cavidades o poros existentes son irregulares. Aproximadamente el 60 % de los poros se encuentra en el intervalo: $0,05 \leq a \leq 1 \mu\text{m}^2$ y $2,0 \leq p \leq 6,0 \mu\text{m}$, no superando en el área el valor $4 \mu\text{m}^2$ excepto para dos poros indicados con flechas en la Figura IV.36.a, en que alcanza los valores $12,51$ y $6,60 \mu\text{m}^2$.

En la Figura IV.37 se muestran dos perfiles de rugosidad de ambas caras de las películas A_{2,8}(358), siendo la longitud recorrida de dos centímetros. La cara en contacto con el electrodo durante la electrogeneración (Figura IV.37.b) es más lisa, el mayor salto existente corresponde a una pequeña grieta. Sin embargo, la cara de crecimiento presenta diferencias entre puntos consecutivos de crecimiento superiores incluso a $35 \mu\text{m}$ (ver Figura IV.37.a) debido a que determinadas zonas presentan un crecimiento más rápido. Por tanto, no se puede establecer un espesor homogéneo, sólo podemos hablar de espesores por cm² analizado, pues éste varía de una zona a otra e incluso entre puntos cercanos dentro de la misma zona existen diferencias de espesor importantes. En estas Figuras el valor medio de espesor en los 2 cm analizados es de $21 \mu\text{m}$. La diferencia de espesor, así como la rugosidad de estas películas es debida no solo al crecimiento más rápido en unas zonas que en otras, sino también a la estructura interna constituida por huecos entre diferentes capas, lo que dificulta la medida del espesor. La aguja del aparato de medida presiona la superficie de la película y su espesor.

El análisis de películas del tipo A_{2,8} sintetizadas a $t_p > 360$ s no revela diferencias importantes en la morfología de ambas caras y secciones transversales respecto a las obtenidas a t_p menores. Las micrografías correspondientes a las caras de crecimiento para las películas A_{2,8}(600), A_{2,8}(1800), A_{2,8}(4400) y A_{2,8}(6000) se muestran en las Figuras IV.38 y IV.39, respectivamente. El tamaño de los nódulos de estas películas es similar, las diferencias encontradas entran dentro del límite de error experimental y están mucho más definidos que a t_p menores aunque aparecen interpenetrados (Tabla IV.3). La rugosidad de las películas de polifurano aumenta con el tiempo de depósito según se desprende del análisis de las micrografías y de los perfiles de rugosidad. En algunas zonas se han encontrado diferencias de espesor superiores a $60 \mu\text{m}$ entre puntos sucesivos y en ciertos tramos la rugosidad es tan grande que se sale fuera del límite de detección del aparato. El perfil de rugosidad de la cara de crecimiento de las películas A_{2,8}(6000) en la dirección paralela al lado de menor longitud del electrodo es mayor que la dirección perpendicular.

La sección transversal de estas películas muestra como antes una estructura interna laminar

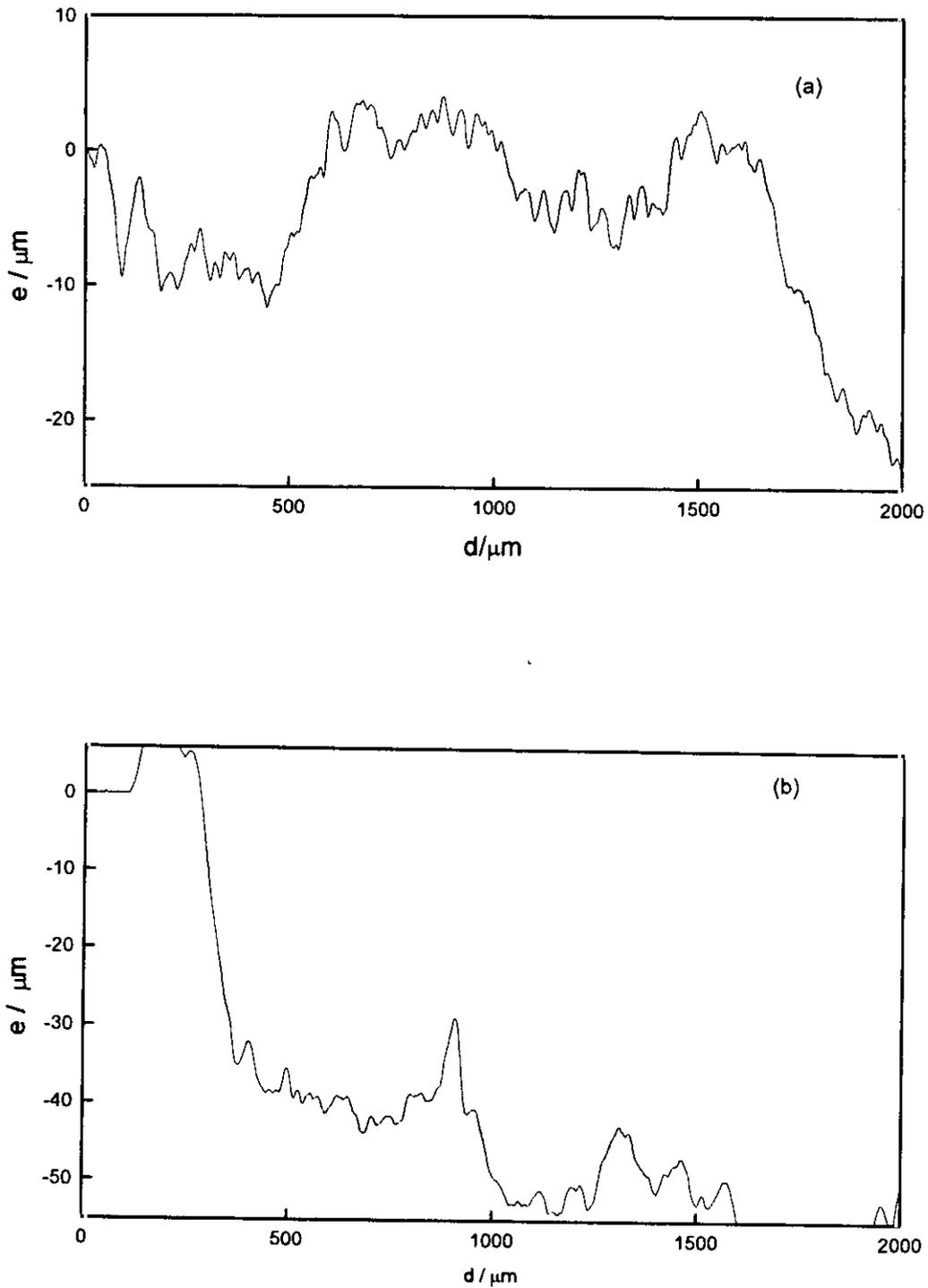


Figura IV.37. Perfiles de rugosidad de ambas caras de la película A_{2.8}(358) de PFu/CIO₄. (a) Cara de crecimiento, (b) Cara en contacto con electrodo.

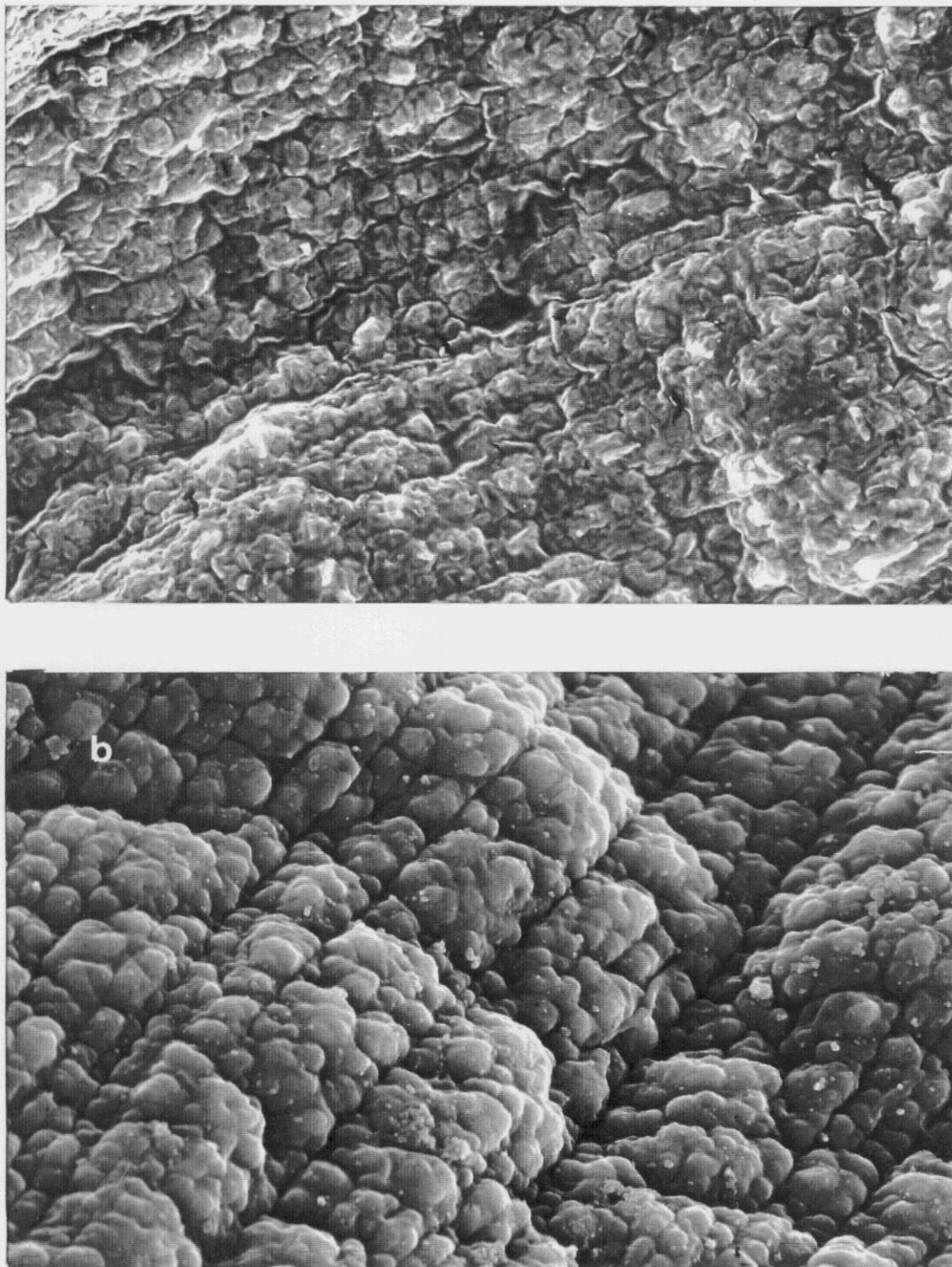


Figura IV.38. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) A_{2,8}(600) ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(1800) ($\overline{5 \mu\text{m}}$),

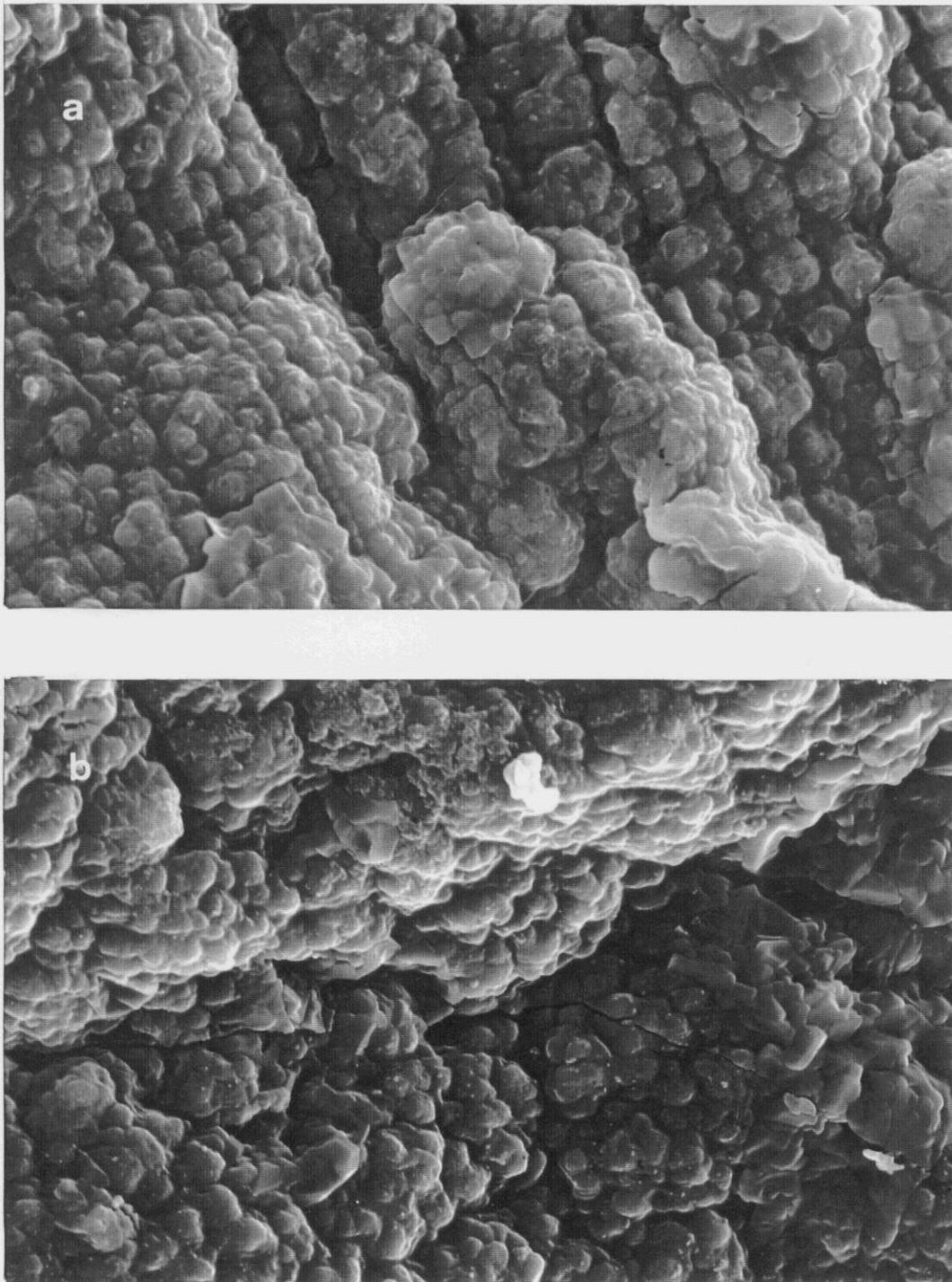


Figura IV.39. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) A_{2,8}(4400) ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(6000) ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

(en capas), pero mucho más compacta que en las sintetizadas a t_p menores (Figuras IV.40 y IV.41). Al existir un número de capas mayor según t_p aumenta, los huecos entre ellas disminuyen, sigue existiendo en cierto modo una estructura en forma de hojaldre pero con huecos menos definidos

IV.3.3.4. *Efecto de la aplicación de un sobrepotencial de reducción en la morfología de las películas*

La morfología de la película $D_{2,1r}$ ha sido analizada observándose que no presenta un cambio sustancial en la morfología de ambas caras cuando se compara con la película sin reducir (Figura IV.42). La cara de crecimiento sigue presentando una estructura nodular ordenada si bien se observa un mayor número de valles o huecos. La película es más rugosa y los nódulos tienen mayor tamaño que en su correspondiente sin reducir, $D_{2,1}$.

En la Figura IV.42.b se presenta una sección transversal que muestra el mayor grado de compactación alcanzado como consecuencia de la eliminación de aniones perclorato en el proceso de reducción.

IV.3.3.5. *Morfología del depósito producido sobre el contraelectrodo en la generación de las películas $A_{2,8}$ a t_p grandes*

Durante la formación de las películas del tipo $A_{2,8}$ a tiempos de electropolimerización elevados se ha observado que el contraelectrodo se recubría de una película muy fina de color amarillo-naranja-blanco, soluble en agua. Se ha examinado en el microscopio electrónico de barrido el contraelectrodo después de la generación de la película $A_{2,8}$ (6000) y de ser metalizado, por ser en este caso cuando el grosor del depósito sobre él era más elevado para su estudio.

La morfología superficial de la cara de la película sobre el contraelectrodo situada enfrente del electrodo de trabajo durante la electropolimerización es bastante irregular y varía según la zona en estudio. La zona correspondiente a la parte superior del contraelectrodo presenta una

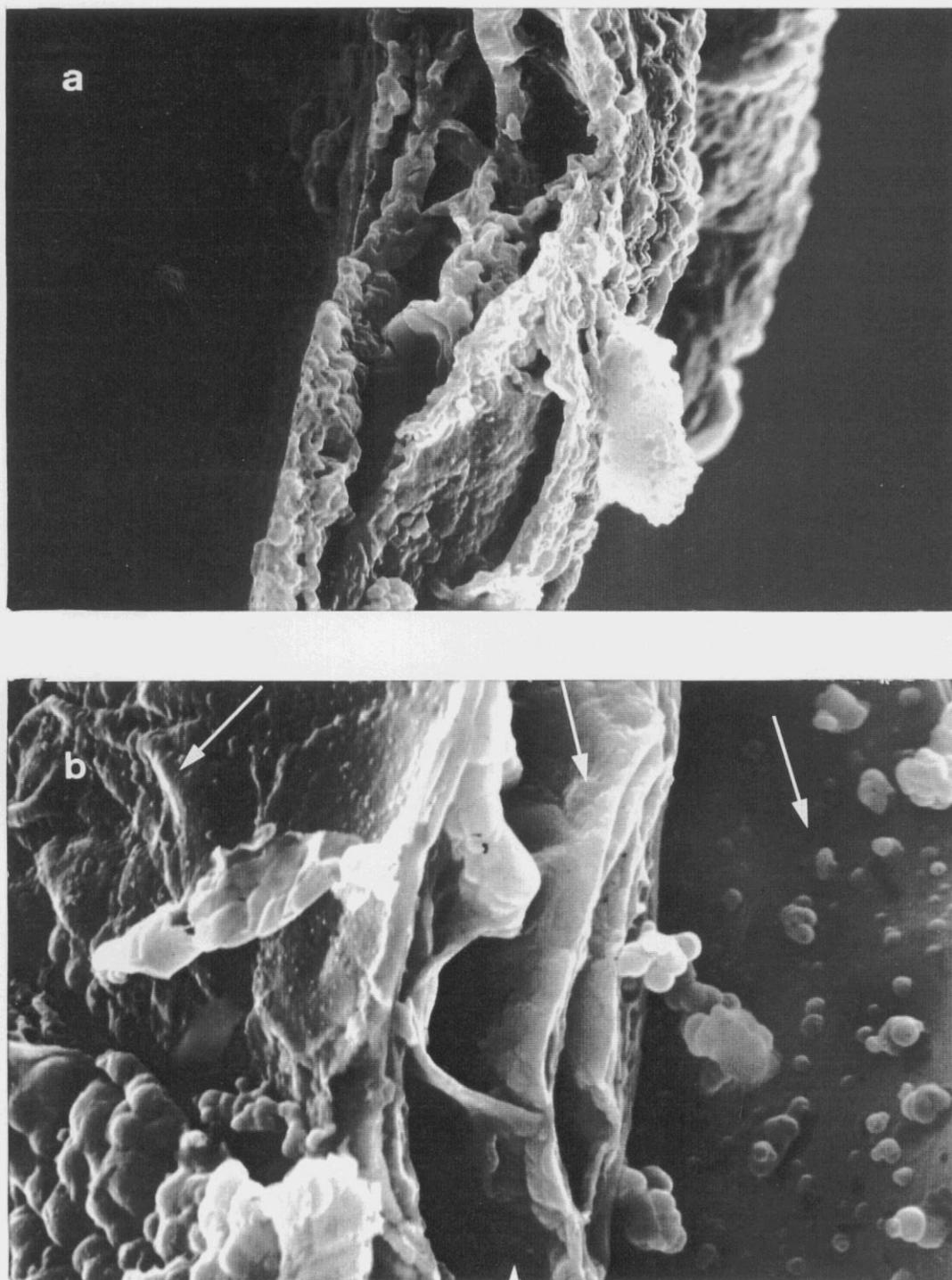


Figura IV.40. Micrografías electrónicas de barrido de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,8}(600) ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(1800) ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

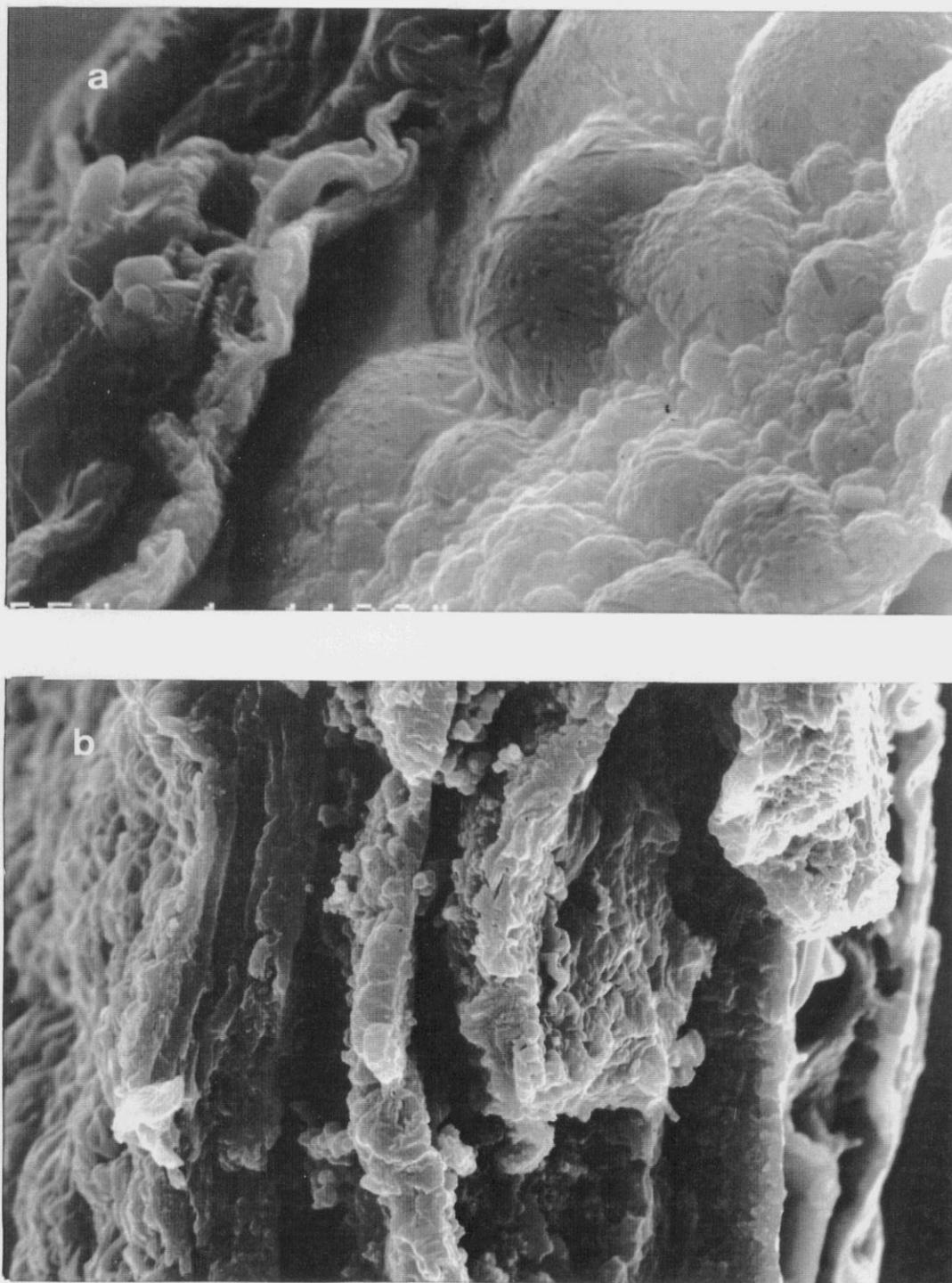


Figura IV.41. Micrografías electrónicas de barrido de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,8}(4400) ($\frac{2,5 \mu\text{m}}{\quad}$), (b) A_{2,8}(6000) ($\frac{5 \mu\text{m}}{\quad}$).

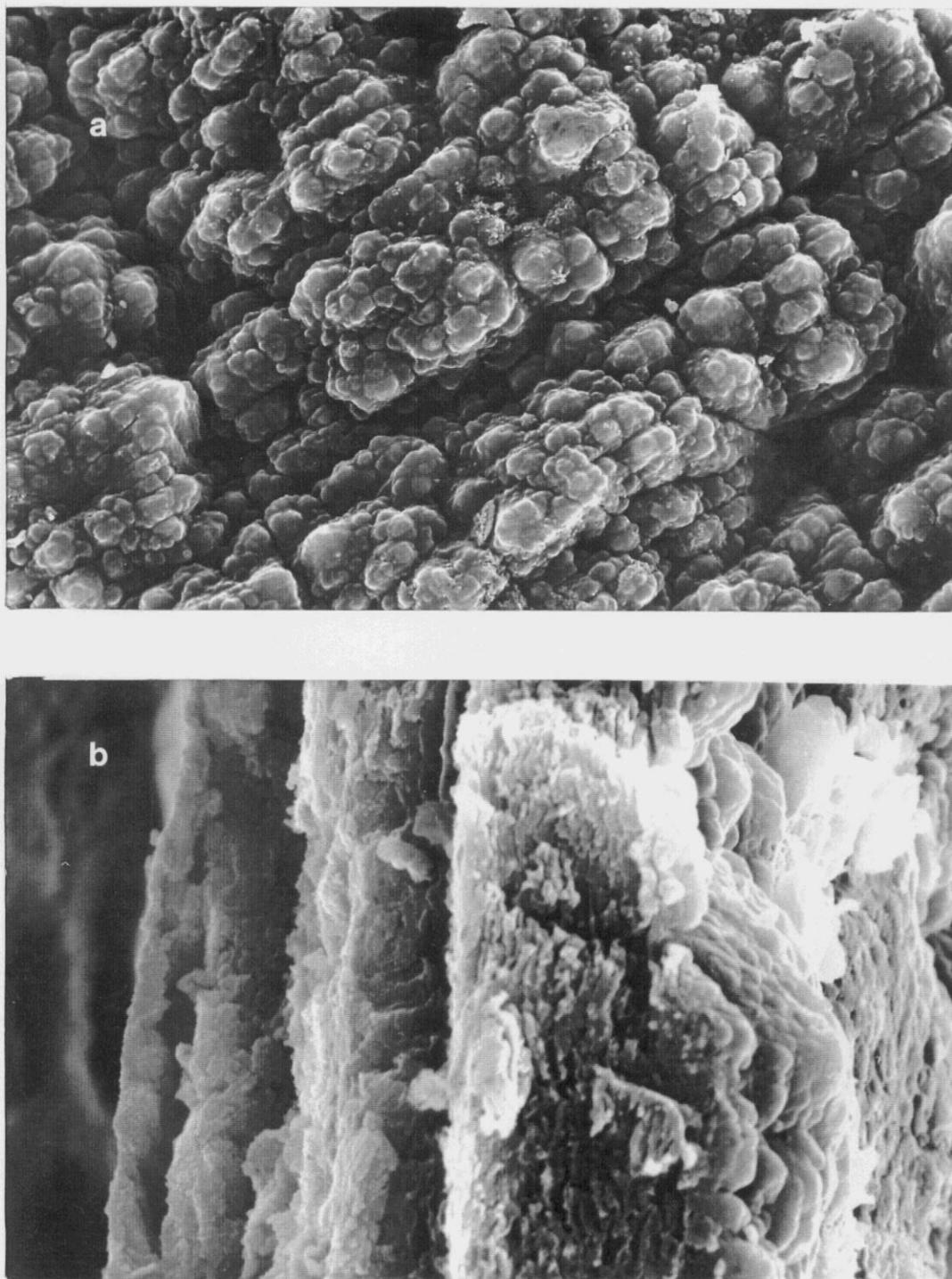


Figura IV.42. Micrografías electrónicas de barrido de la películas D_{2,1r} de PFu/CIO₄: (a) cara de crecimiento ($\frac{5 \mu m}{}$), (b) sección transversal ($\frac{2,5 \mu m}{}$).

estructura nodular similar a la observada en las películas de PFu/CIO₄, pero el tamaño de los nódulos es mucho menor a simple vista que el de los de la película A_{2,8}(6000). La película es menos uniforme, en algunas zonas está levantada, permitiendo ver dos láminas o capas diferentes. Presenta formaciones de NaClO₄, así como trozos de película adheridos. Un detalle ampliado de los nódulos observados en distintas zonas del contraelectrodo se muestra en la Figura IV.43. Los nódulos están orientados también en una dirección preferente, existiendo distintos niveles de crecimiento. Además, están interpenetrados unos con otros lo que dificulta su delimitación, apreciándose sobre ellos puntos más pequeños que parecen formar la estructura nodular. Esta estructura nodular a veces no es tan ordenada, zona central del contraelectrodo como en la Figuras IV.43.

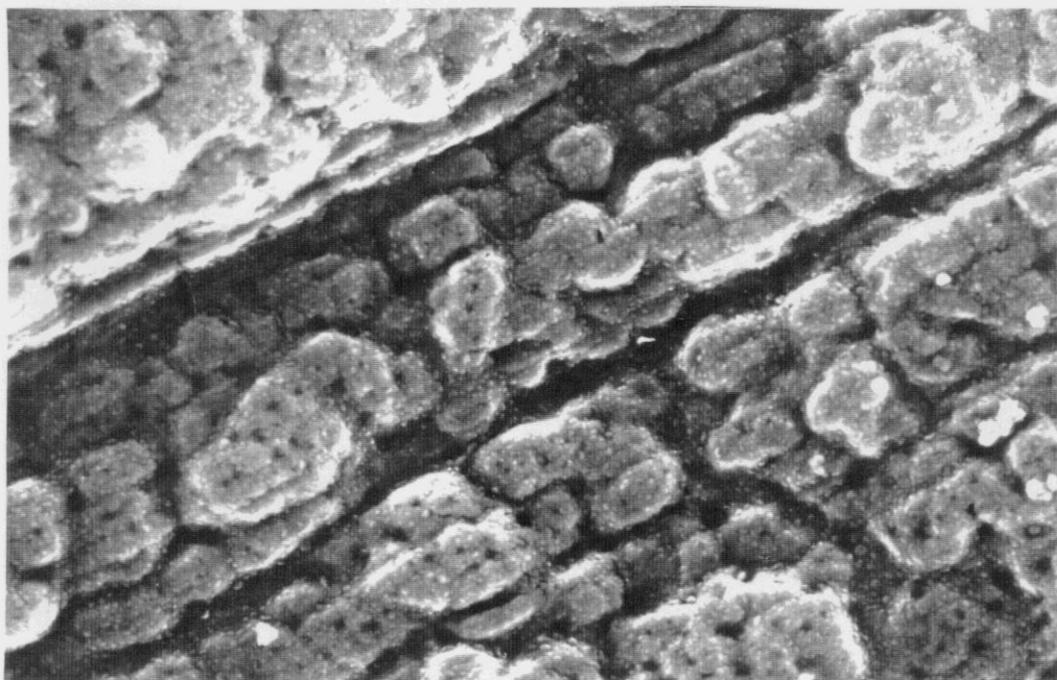


Figura IV.43. Micrografías electrónicas de barrido del depósito producido en la superficie del contraelectrodo durante la electrogeneración de la películas A_{2,8}(6000) de PFu/CIO₄. ($\underline{1\mu\text{m}}$).

La formación de estos depósitos sobre el contraelectrodo de estructura similar a la de las películas de PFu/CIO₄ nos lleva a pensar que pueden ser causados por una precipitación de las cadenas oligoméricas existentes en el medio, como se ha indicado en el Capítulo II de esta Memoria.

IV.3.3.6. Influencia de la temperatura en la morfología de las películas de PFu/CIO₄

Se ha analizado las modificaciones de la morfología de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla al estudio térmico a distintos tratamientos térmicos por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Se han obtenido micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) después del tratamiento térmico por TG hasta tres temperaturas finales distintas: 210, 300 y 500°C.

En la Figura IV.44 se muestra la micrografía correspondiente a la cara de crecimiento de la película después de someterla a un calentamiento hasta 210°C, también se pueden observar en ella una zona intermedia de la película (zona central de la micrografía). En la imagen se puede apreciar el efecto de la descomposición, si bien la estructura nodular ordenada se mantiene en distintas partes. Sobre la superficie se observan distintas estructuras cristalinas. La cara posterior de esta película (Figura IV.44.b) muestra también la existencia de cristales cúbicos que podrían ser asignados a formaciones de cloruro sódico derivados de la descomposición térmica del perclorato y de Na⁺ residual que permanecen en las películas después de su proceso de electrogeneración. Los microanálisis realizados a estas películas aún detectan alta proporción de cloro y también pequeñas cantidades de sodio hecho que corrobora la hipótesis. La degradación producida en la película no es muy grande, como se ha indicado ya en el estudio espectrocópico previamente presentado (apartado III.3.).

Sin embargo, cuando el intervalo de calentamiento se extiende hasta 500°C, la degradación es obviamente mayor. La cara de crecimiento (Figura IV.45.a) exhibe algunos agujeros, indicando pérdidas de material debidas a la destrucción de la matriz polimérica. Aún así, la morfología original se mantiene en zonas de la micrografía. La cara posterior (Figura IV.45.b) está agrietada,



Figura IV.44. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 210°C: (a) cara de crecimiento ($\underline{5 \mu m}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\underline{5 \mu m}$).

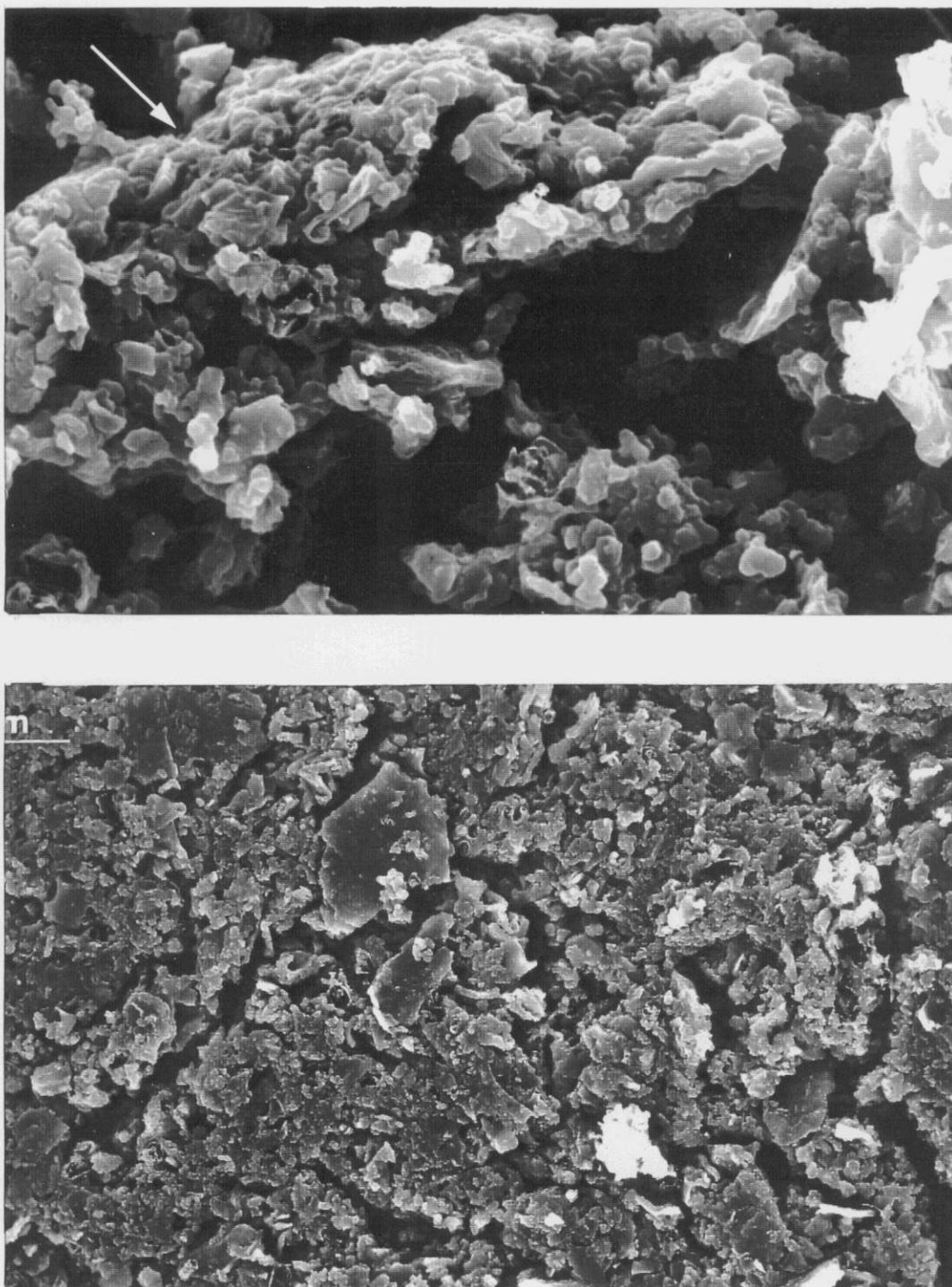


Figura IV.45. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 500°C: (a) cara de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

presentando una apariencia granular y no se observan cristales sobre ella. La pérdida de cloruro sódico es casi completa, como lo indica el estudio FTIR y el microanálisis. La Figura IV.46 muestra una sección transversal de esta película, la observación de la estructura en capas ya no es posible.

Cuando las películas se someten a un tratamiento térmico hasta 300 °C se obtiene una situación morfológica intermedia, pero más próxima a la obtenida cuando el tratamiento se extiende hasta 500 °C que cuando lo es sólo hasta 210 °C.

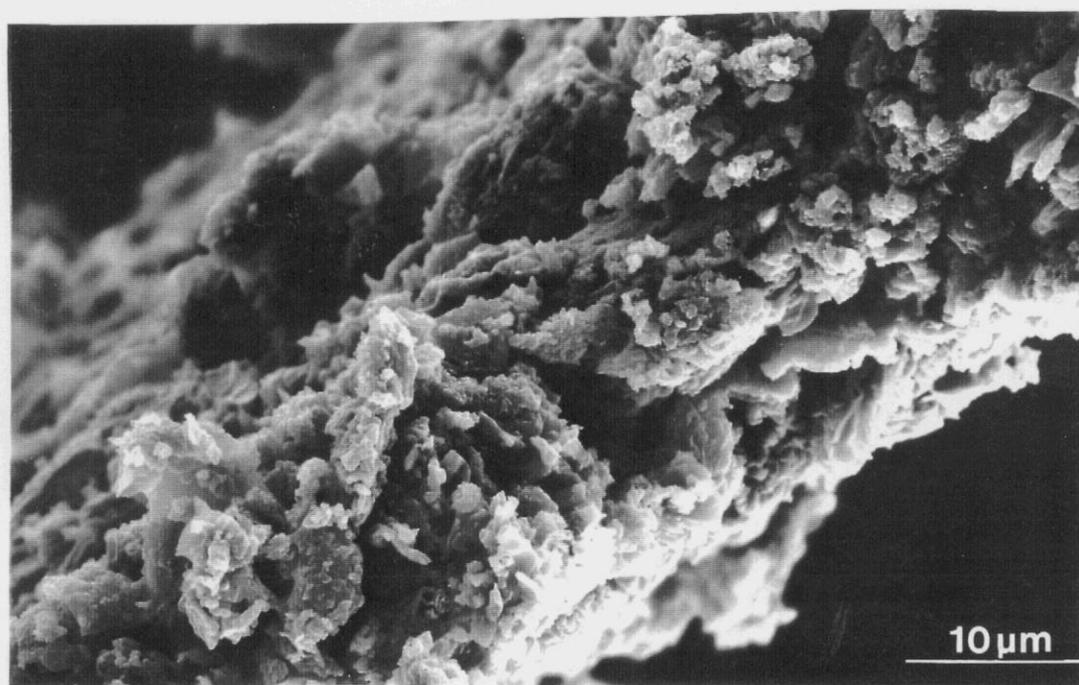


Figura IV.46. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 500°C. ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

El tratamiento térmico por calorimetría diferencial de barrido modifica en menor extensión la morfología de las películas puesto que promueve una menor degradación. En primer lugar, se sometió a la película A_{2,8}(1800) a varios ciclos de calentamiento sucesivos hasta 120°C, con el fin de conseguir que la reacción que se produce a partir de 86°C transcurriera completamente (ver apartado III.3.8.2). En la película tratada aunque se mantiene en cierta proporción la estructura nodular ordenada, incluso en las capas más internas, es posible observar que las cadenas de polímero comienzan a sublimarse, incluso algunas están separadas (ver Figuras IV.47.a). La imagen de la cara posterior (Figura IV.47.b) es similar a la obtenida para la película tratada por termogravimetría hasta 300 °C. La estructura está rota, detectándose algunos cristales cúbicos sobre la misma.

Otra muestra de la película A_{2,8}(1800) PFu/CIO₄ se sometió a un tratamiento por DSC hasta una temperatura final de 400°C. En la Figura IV.48.a se muestra una imagen de la cara de crecimiento de esta película, la estructura ordenada se mantiene en algunas zonas aunque está como difuminada, se va perdiendo (ver flechas). Las capas intermedias no presentan esta estructura ordenada que se ve en las superiores, incluso se aprecian zonas levantadas, está como fundida en algunas partes (ver Figura IV.48.b). La cara posterior (Figura IV.49.a) está menos deteriorada que la correspondiente de TG a 500 °C, presenta formaciones extrañas que indican la degradación que está sufriendo la muestra. Una imagen de la sección transversal se muestra en la Figura IV.49.b, apreciándose la estructura en capas similar a la correspondiente de TG a 500°C.

IV.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

IV.3.4.1. Microscopía electrónica de transmisión del perclorato de sodio

Antes de iniciar el estudio por microscopía electrónica de transmisión, TEM, de las películas de PFu/CIO₄, se ha realizado el estudio del perclorato de sodio para analizar sus posibles difracciones y establecer si se observan difracciones en las películas de PFu/CIO₄ si éstas corresponden a las películas o al perclorato sódico.

En la Figuras IV.50 se muestra la imagen de transmisión perclorato de sodio, preparado mediante una suspensión del mismo en n-hexano. Los cristales presentan una forma rectangular,

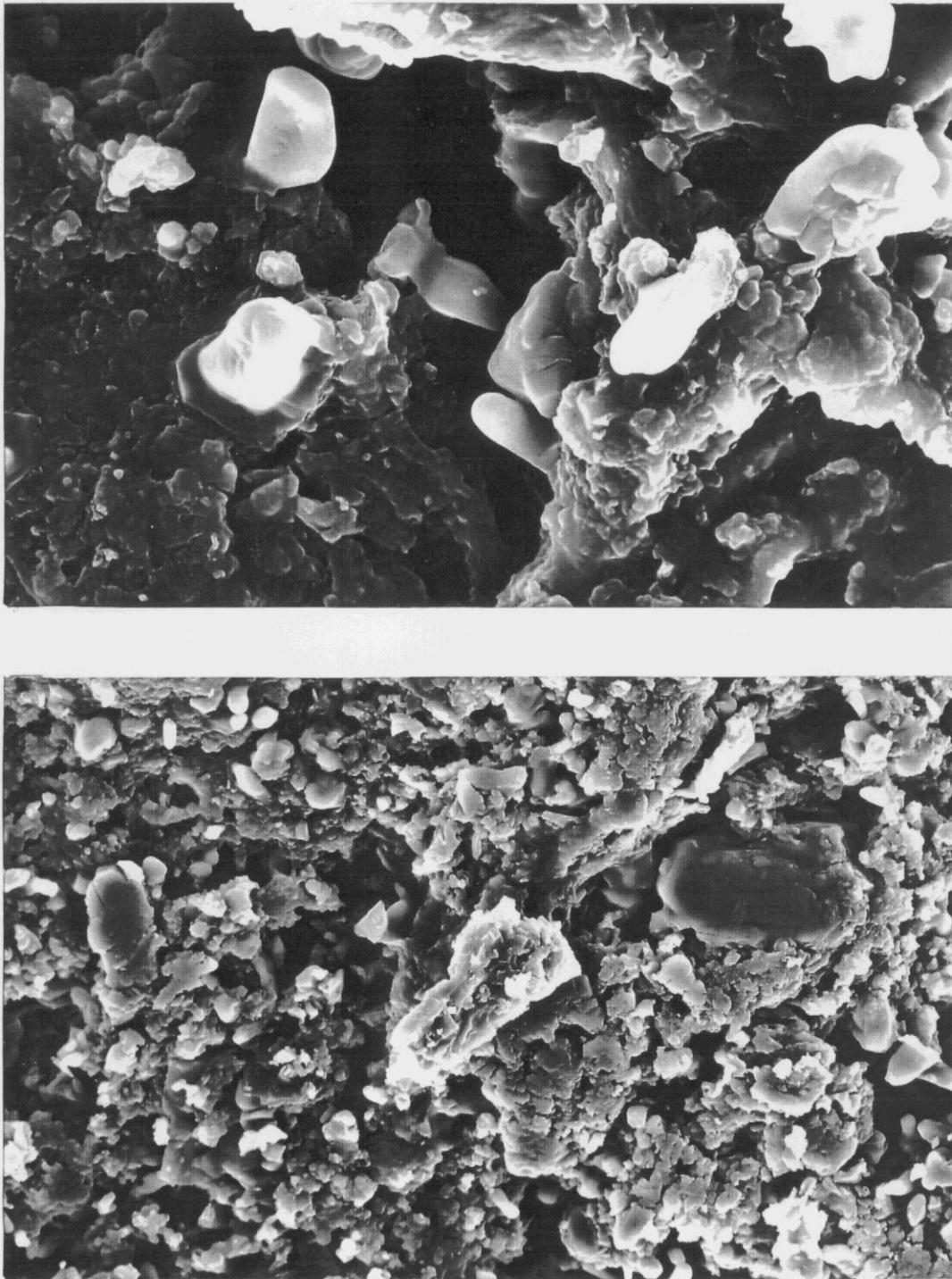


Figura IV.47. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/ClO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 120°C: (a) cara de crecimiento ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

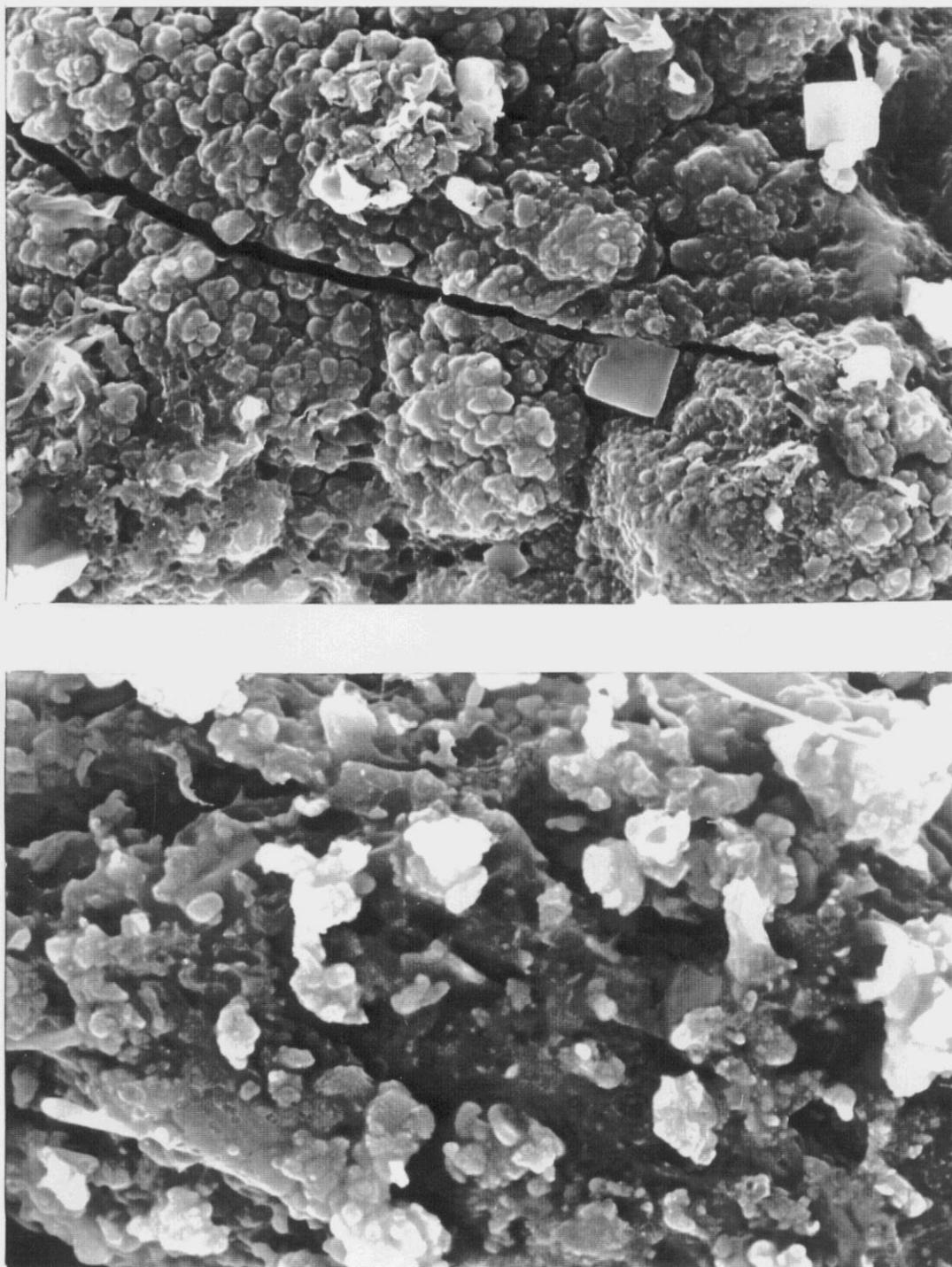


Figura IV.48. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 400°C: (a) cara de crecimiento ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) capas intermedias ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

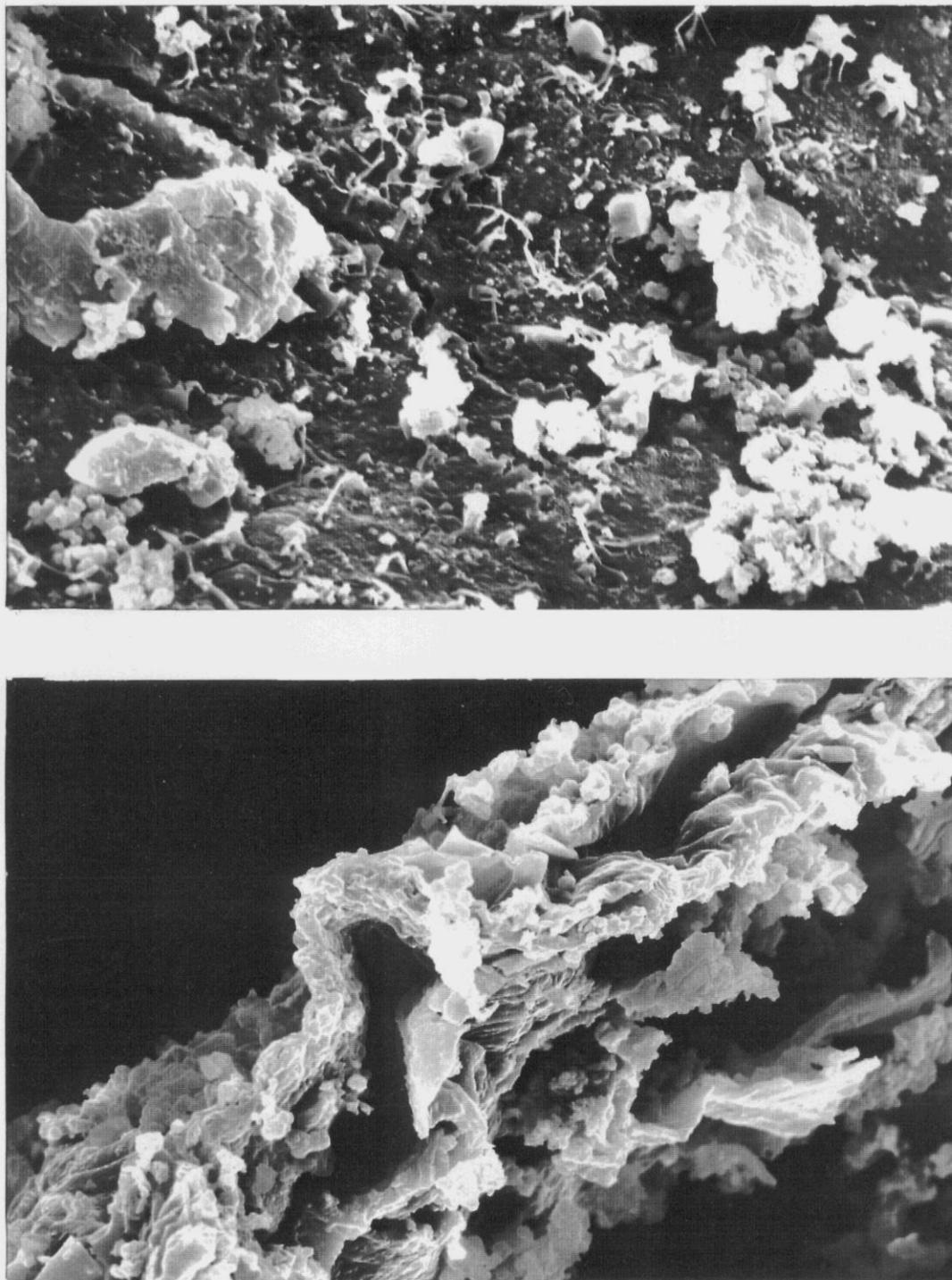


Figura IV.49. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 400°C: (a) cara en contacto con el electrodo ($10\ \mu\text{m}$), (b) sección transversal ($10\ \mu\text{m}$).

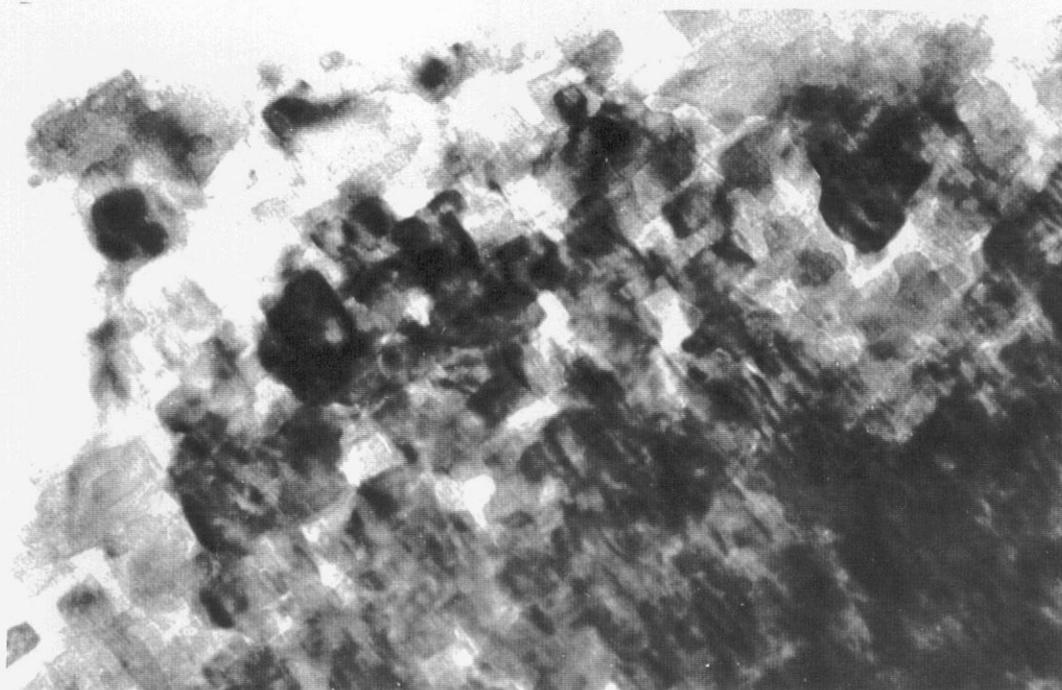


Figura IV.50. Micrografía electrónica de transmisión de los cristales de NaClO₄. ($\overline{25 \text{ nm}}$).

y están todos orientados en una dirección preferente, situándose unos encima de otros, el desplazamiento entre ellos es muy pequeño.

Es interesante resaltar que según se ha observado en su espectro infrarrojo, el perclorato tiene un cierto contenido en agua debido a su gran carácter higroscópico. El perclorato es una especie tetraédrica¹⁶⁵, sin embargo, cuando está hidratado cristaliza en el sistema monoclinico, siendo los parámetros de la celda unidad de la base de datos ASTM²⁰⁰, $a = 15,5422 \text{ nm}$, $b = 5,5399 \text{ nm}$, $c = 11,0455 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110,066^\circ$. Con estos parámetros se ha podido realizar la asignación de índices de los diagramas de difracción observados en la Figuras IV.51 (ver Tabla IV.6).

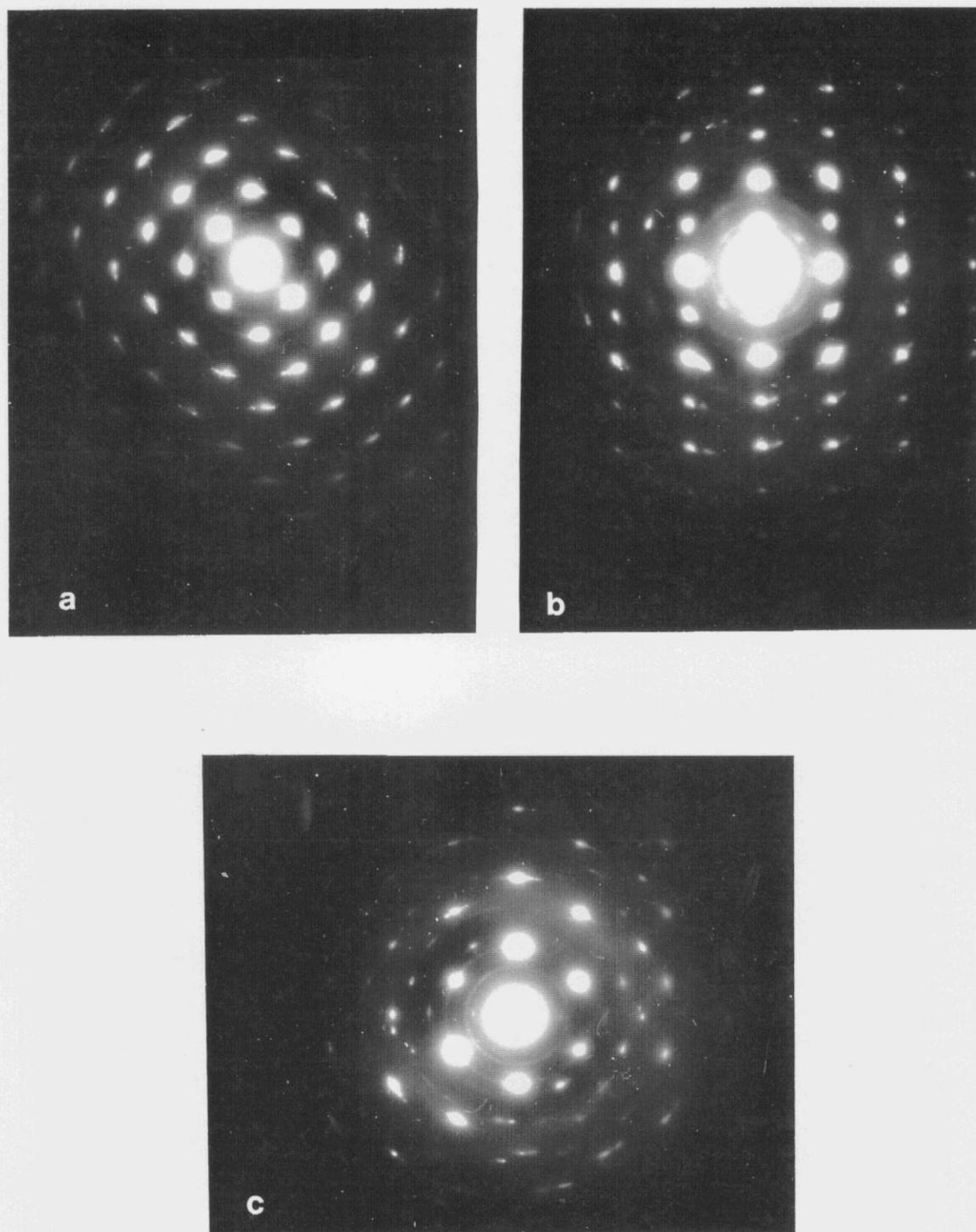


Figura IV.51. Diagramas de difracción del NaClO₄.

Tabla IV.6. Asignación de los índices, espaciado y ángulo, α , observados y calculados de las reflexiones de los diagramas de difracción de las Figura IV.51.

Figura	d_1^{obs} (nm)	d_2^{obs} (nm)	α^{obs}	$(h k l)_1$	$(h k l)_2$	d_1^{cal} (nm)	d_2^{cal} (nm)	α^{cal}	Eje de zona
IV.51.a	4,42	4,38	90	(2 0 2)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	4,50	4,18	89,8	[1 $\bar{3}$ 1]
				(2 0 2)	($\bar{2}$ $\bar{1}$ 1)	4,50	4,18	90,2	[1 $\bar{3}$ $\bar{1}$]
IV.51.b	3,78	4,97	90	(0 $\bar{1}$ $\bar{2}$)	(3 0 0)	3,91	5,18	90,0	[0 2 1]
				(4 0 0)	(0 1 1)	3,89	4,95	90,0	[0 $\bar{1}$ 1]
IV.51.c	3,20	3,15	60	($\bar{4}$ 0 2)	(0 $\bar{1}$ 3)	3,17	3,065	61,4	[1 6 2]
				($\bar{3}$ 0 3)	(2 0 3)	3,00	3,33	60,7	[0 $\bar{1}$ 0]
				(4 0 2)	(4 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	3,17	3,056	61,1	[1 6 $\bar{2}$]

En la Tabla IV.6. se muestran las posibles asignaciones de las reflexiones observadas en los diagramas de difracción. Con los parámetros de celda unidad del NaClO₄ sin agua tomados de las bibliografía²⁰⁰ no fue posible la asignación de las reflexiones de la Figura IV.51, lo que confirma otra vez la existencia de agua en el mismo.

IV.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de las películas de PFu/ClO₄

En este apartado de la Memoria se ha llevado a cabo el estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión de las películas de PFu/ClO₄. Con este fin, se han seleccionado las películas denominadas A_{2,8}(600), es decir, las electrogeneradas a [Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M, η_p = 2,8 V (ECS) y t_p = 600 s, se han estudiado distintas secciones longitudinales y transversales de diferente profundidad, de distintos trozos de varias películas, así como diversos cristales dentro de una misma sección.

Como se ha comentado anteriormente, la irradiación con el haz de electrones a muestras de polímeros da como resultado generalmente un transporte de masa combinado con una pérdida progresiva del orden molecular. De los efectos que la exposición de las películas de PFu/ClO₄ al

haz electrónico en TEM puede ocasionar, es necesario tener en cuenta que la irradiación puede provocar una pérdida de masa o un adelgazamiento de la muestra, pero no un cambio en la composición (todos los componentes que constituyen la muestra se afectan igualmente por el haz). Pero también el haz electrónico puede afectar una parte (de lo que es esencialmente un sistema bicomponente - contraión y molécula de polímero) de mayor extensión, tal que la irradiación de como resultado un cambio en la composición. Y además, el orden puede ser distorsionado. Considerando estos factores, para irradiar las películas se ha utilizado la técnica de microdifracción de un área determinada, realizando previamente un microanálisis de la zona en estudio para comprobar que no existieran impurezas, según se ha comentado en la parte experimental de este Capítulo. Se realizaron primero las difracciones y se giraron todas las muestras, con el fin de conseguir ejes de zona diferentes. Después, siempre que fue posible se obtuvo la imagen de transmisión, enfocando y corrigiendo el astigmatismo en otras partes de la muestra, con el fin de evitar que las películas se alteraran. No obstante, en algunos casos no fue posible captar la imagen, pues al cabo de un cierto tiempo de exposición algunos cristales perdieron el orden, volviéndose amorfos.

En la Figura IV.52 se muestra una sección longitudinal superficial (se entiende por sección longitudinal aquella sección que se ha cortado paralela a la superficie de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄), y su correspondiente diagrama de difracción electrónica. En la imagen IV.52.a se aprecia la existencia de distintas capas de cristales cerca del borde de la muestra, los cuales están indicados con flechas. Estos cristales se hallan distribuidos al azar generando un diagrama de difracción de anillos concéntricos (Figura IV.52.b). Sin embargo, en los anillos concéntricos pueden distinguirse distintos puntos de difracción en direcciones preferentes, lo que indica que existe una cierta orientación dentro de los cristales distribuidos al azar. En este diagrama de difracción se pueden observar trece señales en la red recíproca, que se indican en la Tabla IV.6; de estas señales de difracción existen tres más fuertes a 0,586, 0341 y 0,293 nm en el espacio real. En la Figura IV.52.c se han esquematizado las reflexiones más débiles que no son visibles en la micrografía. Las ocho señales cuyos índices de Miller son $hk0$ están más definidas en una dirección preferente, y corresponden a un sistema hexagonal^{183,201}, cuyo eje a es 0,68 nm. El resto de las señales indicadas en la Tabla IV.6 corresponden a distintos valores de l , la asignación de éstos índices de Miller se pudo establecer una vez que se obtuvo el eje c .

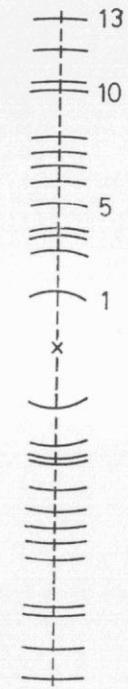
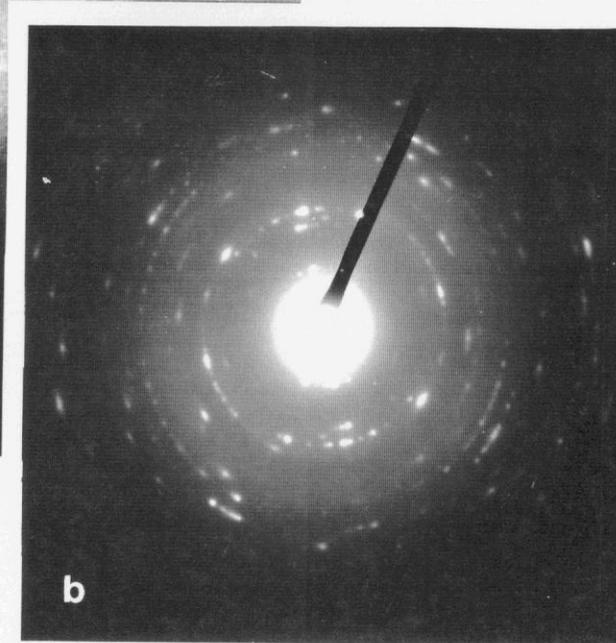
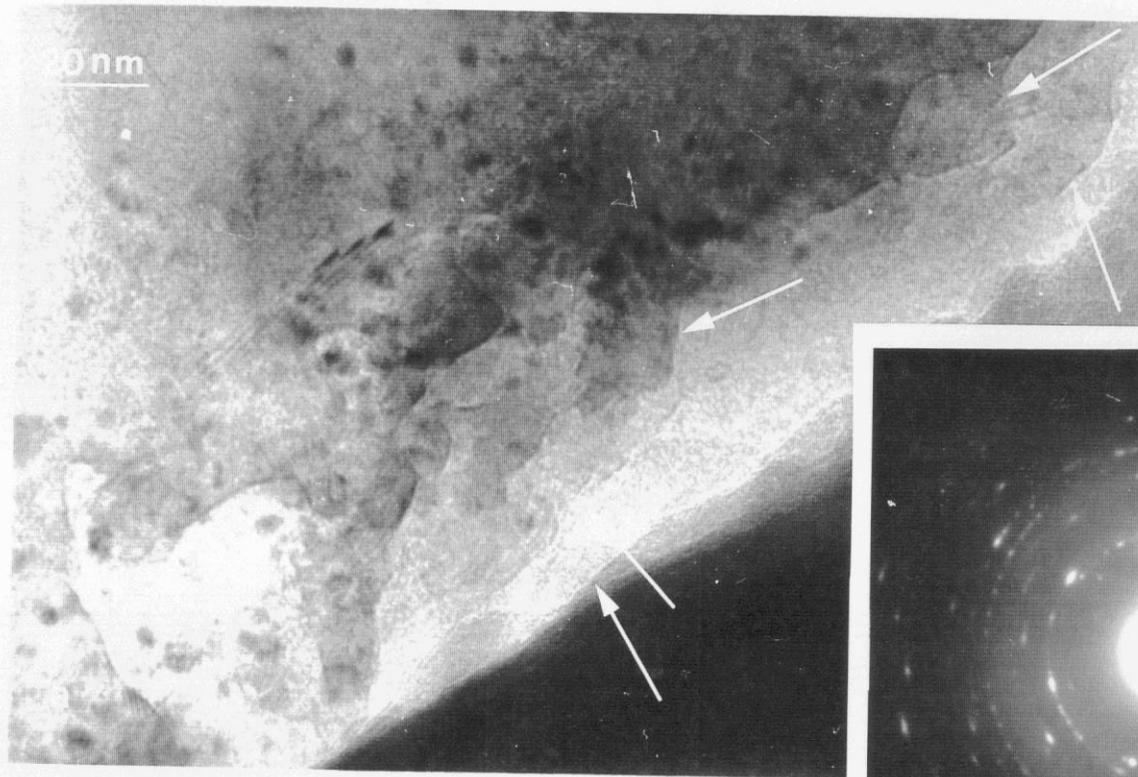


Figura IV.52. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección superficial de las películas de PFu/CIO₄. Se han indicado con flechas y asteriscos los cristales y las estructuras lamelares, respectivamente. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente. (c) Esquema del diagrama de difracción que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los números se refieren a la Tabla IV.2.

Tabla IV.6. Espaciados entre los planos, d , de las difracciones electrónicas observadas y calculados de los anillos concéntricos del diagrama de difracción electrónica de la Figura IV.52.b.

	Espaciado obs. / (nm)	Intensidad	Índice	Espaciado calc. / (nm)
1	0.586	f	(1 0 0)	0.588
2	0.341	f	(1 1 0)	0.340
3	0.315	m	(0 0 2)	0.310
4	0.293	f	(2 0 0)	0.294
5	0.278	m	(1 0 2)	0.275
6	0.229	m-f	(2 1 0)	0.226
7	0.197	m	(3 0 0)	0.196
8	0.182	m	(2 1 2)	0.181
9	0.170	m	(2 2 0)	0.170
10	0.158	d	(3 1 1)	0.158
11	0.129	d	(4 1 0)	0.128
12	0.111	d	(4 2 0)	0.111
13	0.101	md	(2 2 5)	0.100

f = fuerte, m = medio, d = débil, md = muy débil

Para la determinación del eje c de la celda unidad hexagonal se ha utilizado un diagrama de difracción de electrones correspondiente a una sección transversal. Este diagrama consistente en reflexiones $h0l$ con diferentes intensidades se muestra en la Figura IV.53, las flechas indican los

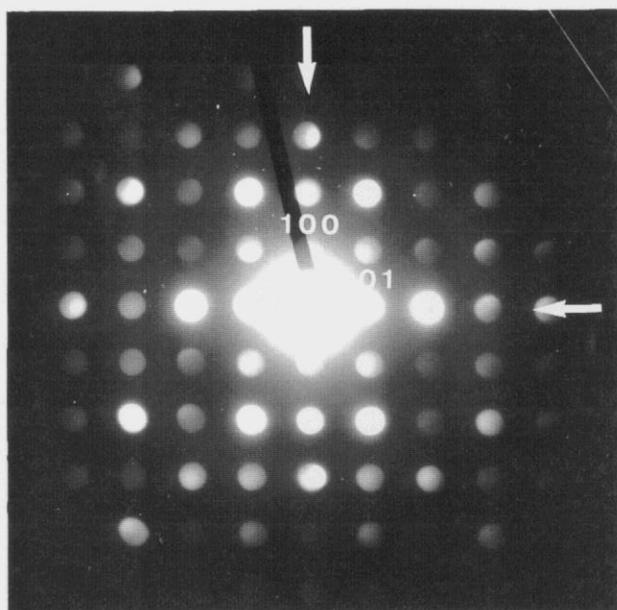


Figura IV.53. Diagrama de difracción electrónica de la sección transversal de la película $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄.

ejes a^* y c . Las reflexiones a lo largo de los ejes a^* y c a 0,59 y 0,62 nm corresponden a las reflexiones (1 0 0) y (0 0 1), respectivamente. Por lo tanto, las constantes de la celda unidad de las películas de PFu/CIO₄ en el espacio real son: $a = 0,86$ nm y $c = 0,62$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, y $\gamma = 120^\circ$. Estos parámetros nos han permitido asignar índices a todos los diagramas de difracción encontrados en diferentes fragmentos de distintas películas de PFu/CIO₄ sintetizadas en las mismas condiciones anteriormente descritas. Es interesante resaltar la cristalinidad encontrada en las películas de PFu/CIO₄ lo ha sido sin someterlas a ningún tratamiento previo para inducir su orientación.

Los parámetros de red obtenidos son similares a los encontrados para otros polímeros conjugados tales como poliparafenileno²⁰², poli(tiofeno-2,5 diyl)²⁰², o poli(2,2'-bipiridine-5,5'-diyl)²⁰³ evaporados a vacío sobre distintos sustratos y dispuestos perpendicularmente sobre el sustatro²⁰²⁻²⁰⁵. Sin embargo, en el poli(tiofeno-2,5 diyl)²⁰⁵ se observan cambios en el diagrama de difracción de rayos X dependiendo del agente dopante empleado. Así mismo, entre el

poliacetileno sin dopar y las regiones ordenadas del cis-poliacetileno dopado se observan notables diferencias en los diagramas de difracción²⁰⁶.

El contraste de las imágenes de transmisión es pequeño debido a que las películas de PFu/CIO₄ están formadas por elementos de bajo número atómico, por lo que la variación de la densidad electrónica es pequeña, y no se han utilizado métodos de teñido (staining) o eliminación de un elemento superficial (etching), etc. para resaltar el contraste.

Como se ha indicado anteriormente, a lo largo de las distintas secciones estudiadas (longitudinales y transversales) procedentes de diversos trozos de películas obtenidas en las mismas condiciones se han encontrado diversos diagramas de difracción de cristales aislados, éstos se muestran en las Figura IV.54 a IV.62. Es necesario destacar que en todos los diagramas de difracción obtenidos se han podido asignar índices con la célula unidad propuesta; su asignación, así como el espaciado y ángulo entre los planos se recoge en la Tabla IV.7.

En las secciones longitudinales más superficiales, es decir, en aquellas secciones próximas al límite de crecimiento, se ha detectado la presencia de muchos cristales con distintas orientaciones, mientras que en las secciones más profundas se aprecian únicamente cristales aislados con estructuras lamelares debido a un mejor desarrollo de la cristalinidad, y causados por el mecanismo de crecimiento alternativo, paralelo y perpendicular respecto del sustrato.

En la Figura IV.54 se muestra un diagrama de difracción constituido por seis reflexiones formando una especie de rectángulo encontrado en el mismo corte que la Figura IV.52. Las reflexiones están bien definidas, lo que indica que se trata de cristales aislados perfectos. Existen dos reflexiones más intensas correspondientes a los planos $(0\ 0\ 2)$ y $(0\ 0\ \bar{2})$. Las distancias y ángulos entre las reflexiones se indica en la Tabla IV.7.

En la Figura IV.55 se muestra la micrografía de transmisión y su correspondiente diagrama de difracción de una sección longitudinal más profunda que la anterior. En la Figura IV.55.a se aprecian distintos cristales unos encima de otros, que indican la existencia de una estructura laminar, pero con una cierta disposición ordenada. Es interesante resaltar la existencia de una secuencia de líneas alternantes, oscuras y claras, causadas por la estructura lamelar característica de los polímeros semicristalinos. Las líneas oscuras corresponden a las zonas cristalinas del polímero, mientras que la zonas intermedias (claras) corresponden a las superficies lamelares

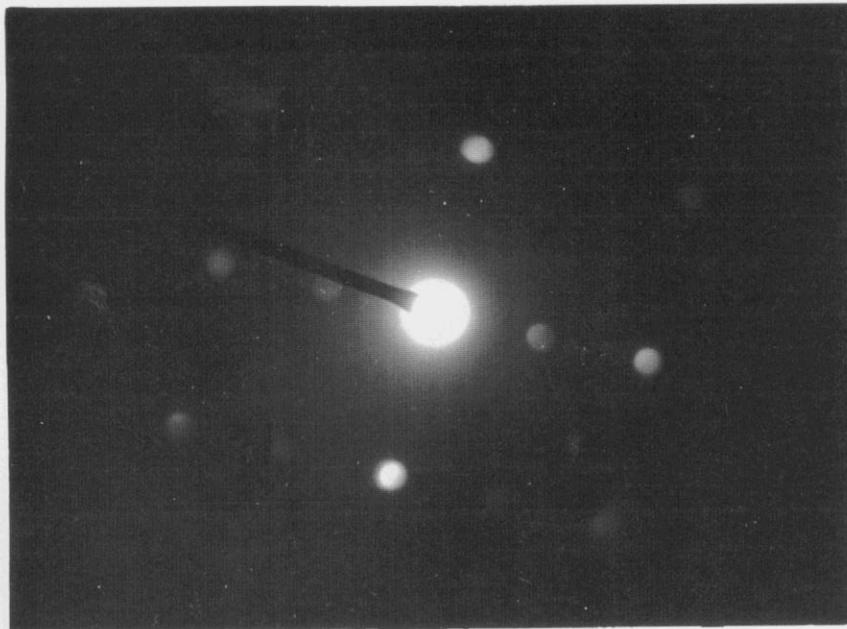


Figura IV.54. Diagrama de difracción electrónica de una sección longitudinal superficial de la película A_{2,8}(600) de PFu/CIO₄.

amorphas o desordenadas. Las estructuras lamelares no se hallan distribuidas uniformemente a lo largo de la imagen, están formadas por un número variable de unidades de lamelas, variando de cuatro a siete. Las lamelas individuales tienen un espesor que varía de 11 a 18 nm. Estas estructuras lamelares también se pueden observar en la Figura IV.52.a correspondiente a un corte longitudinal superficial (marcadas con asteriscos).

Los diagramas ED de cristales en secciones longitudinales más profundas son muy definidos, lo que indica que son cristales aislados. En el caso de la Figura IV.55.b. se observan seis reflexiones individuales dispuestas hexagonalmente. Las reflexiones son (3 0 0) y (0 3 0) cuyas distancias y ángulo de enlace son $d_{030} = d_{300} = 0,196$ nm y $\alpha = 60^\circ$.

Es interesante resaltar que en diversas secciones tanto longitudinales como transversales se han encontrado diagramas de difracción similares a los de la Figura IV.55.b, siendo la proporción de zonas cristalinas mayor en los cortes longitudinales que en los transversales. Por lo tanto, la

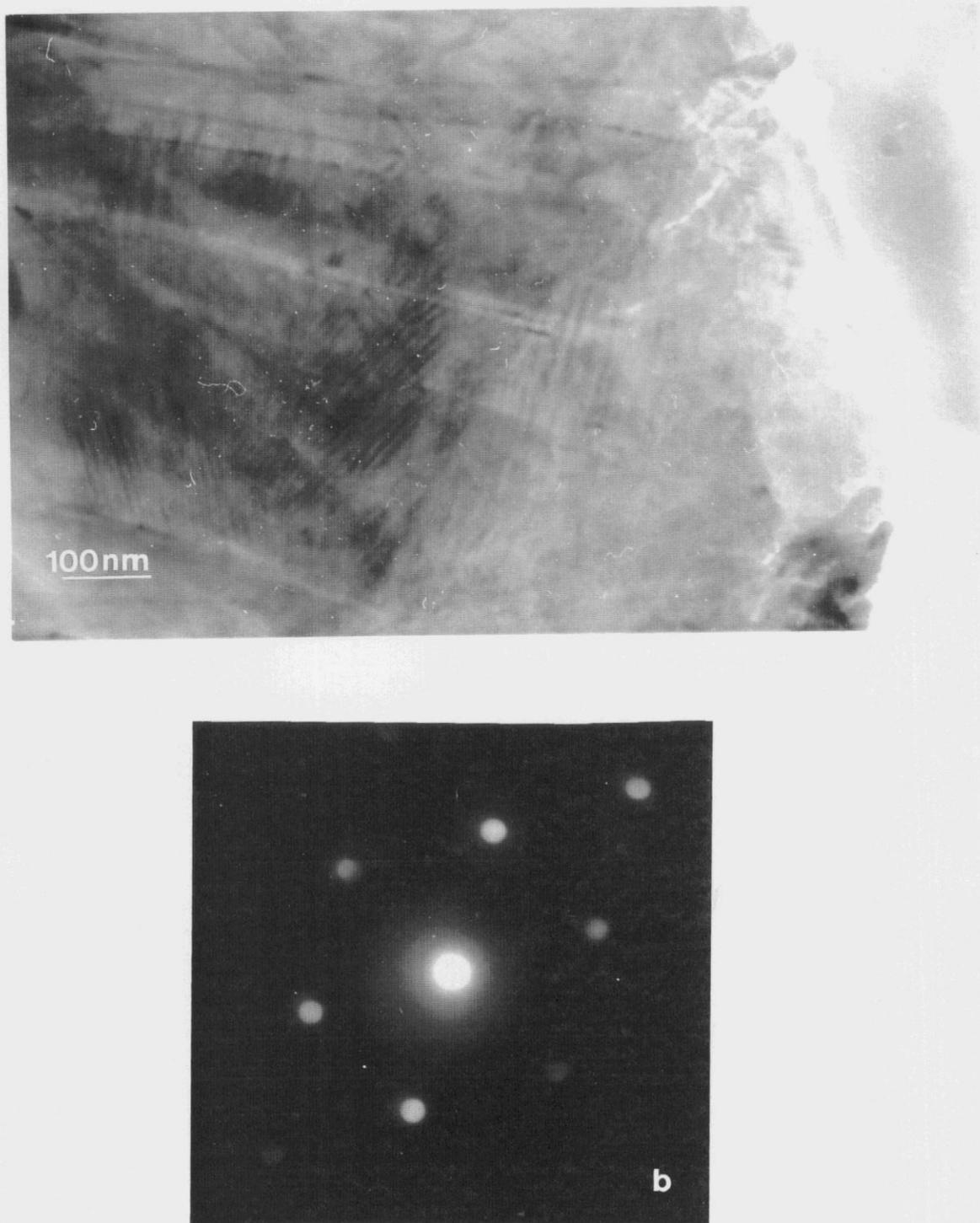


Figura IV.55. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. Las lamelas existentes se han indicado con flechas. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente.

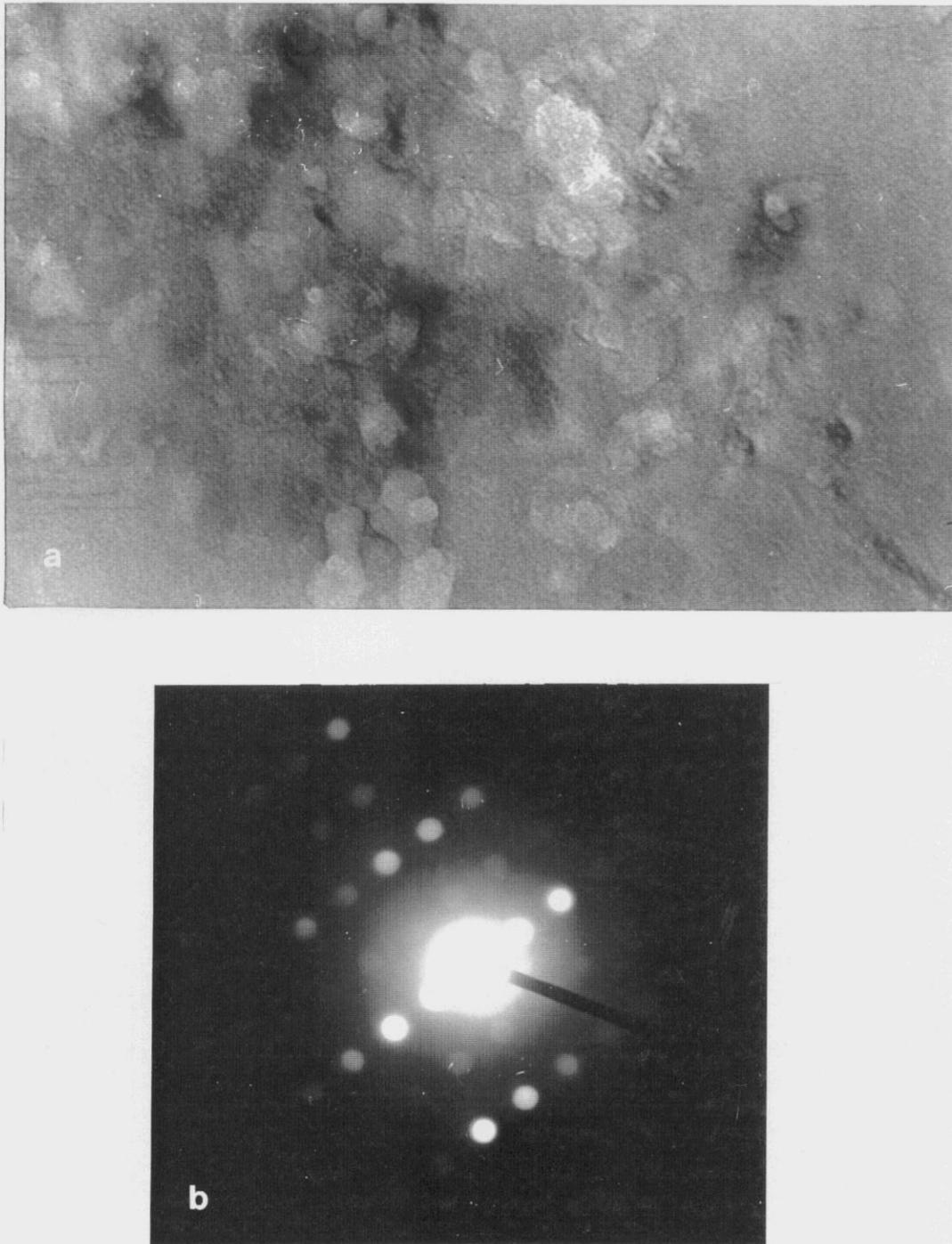


Figura IV.56. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Diagrama de difracción correspondiente.

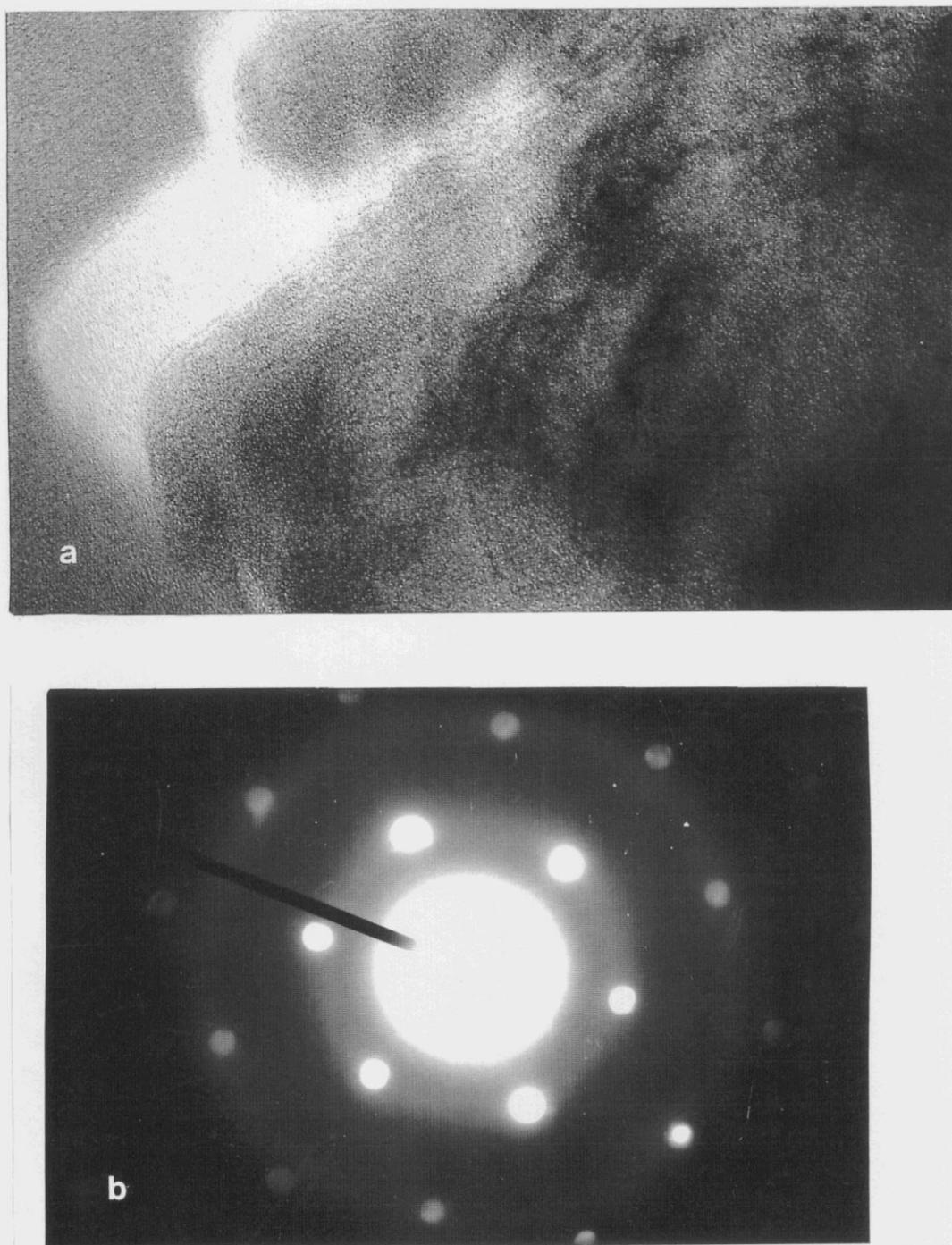


Figura 1V.57. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección longitudinal interna de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄. Las lamelas existentes se han indicado con flechas. (b) Diagramas de difracción electrónica desde el eje de zona $[3\ 0\ 0]$ y (c) Idem $[1\ \bar{1}\ 1]$

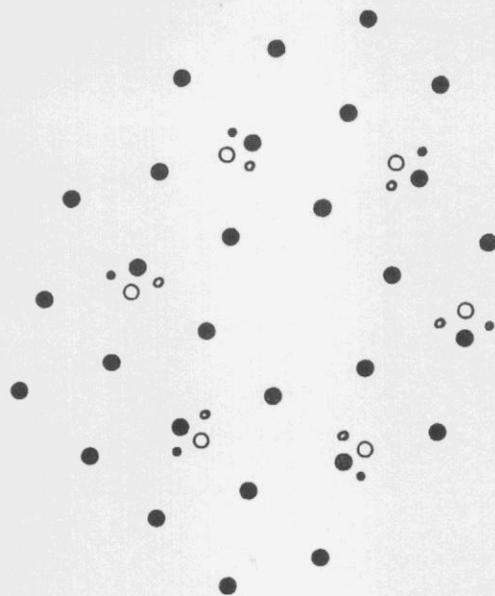
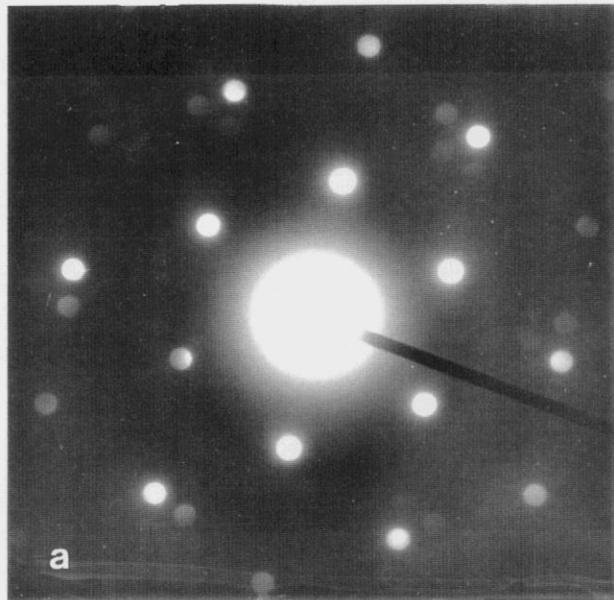


Figura IV.58. (a) Diagrama de difracción electrónica de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Esquema del diagrama del moiré de rotación que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los círculos grandes llenos y vacíos indican puntos de difracción principales. Los círculos pequeños representan puntos de difracción dobles.

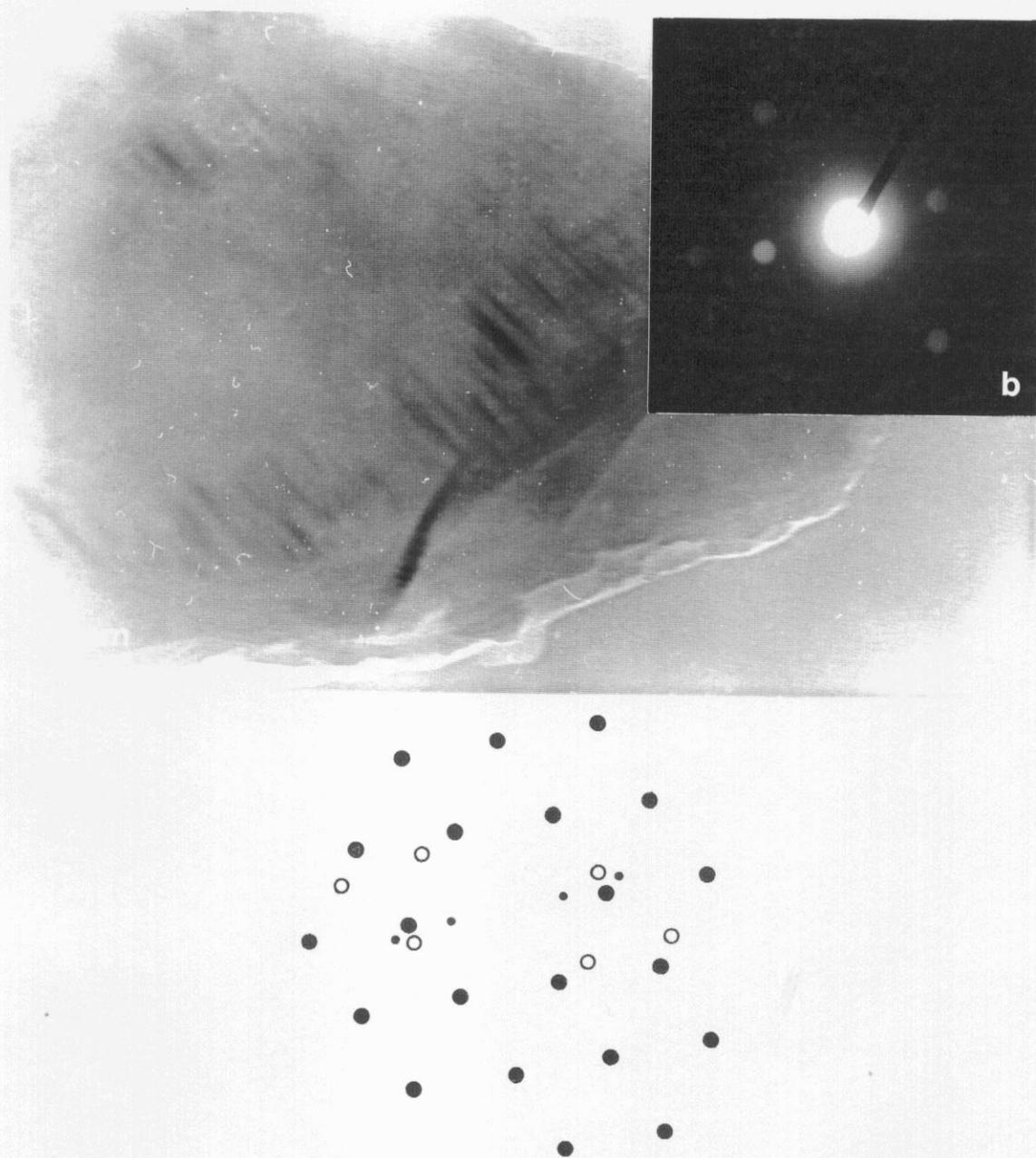


Figura IV.59. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente. (c) Esquema del diagrama del moiré de rotación que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los círculos grandes llenos y vacíos indican puntos de difracción principales. Los círculos pequeños representan puntos de difracción dobles.

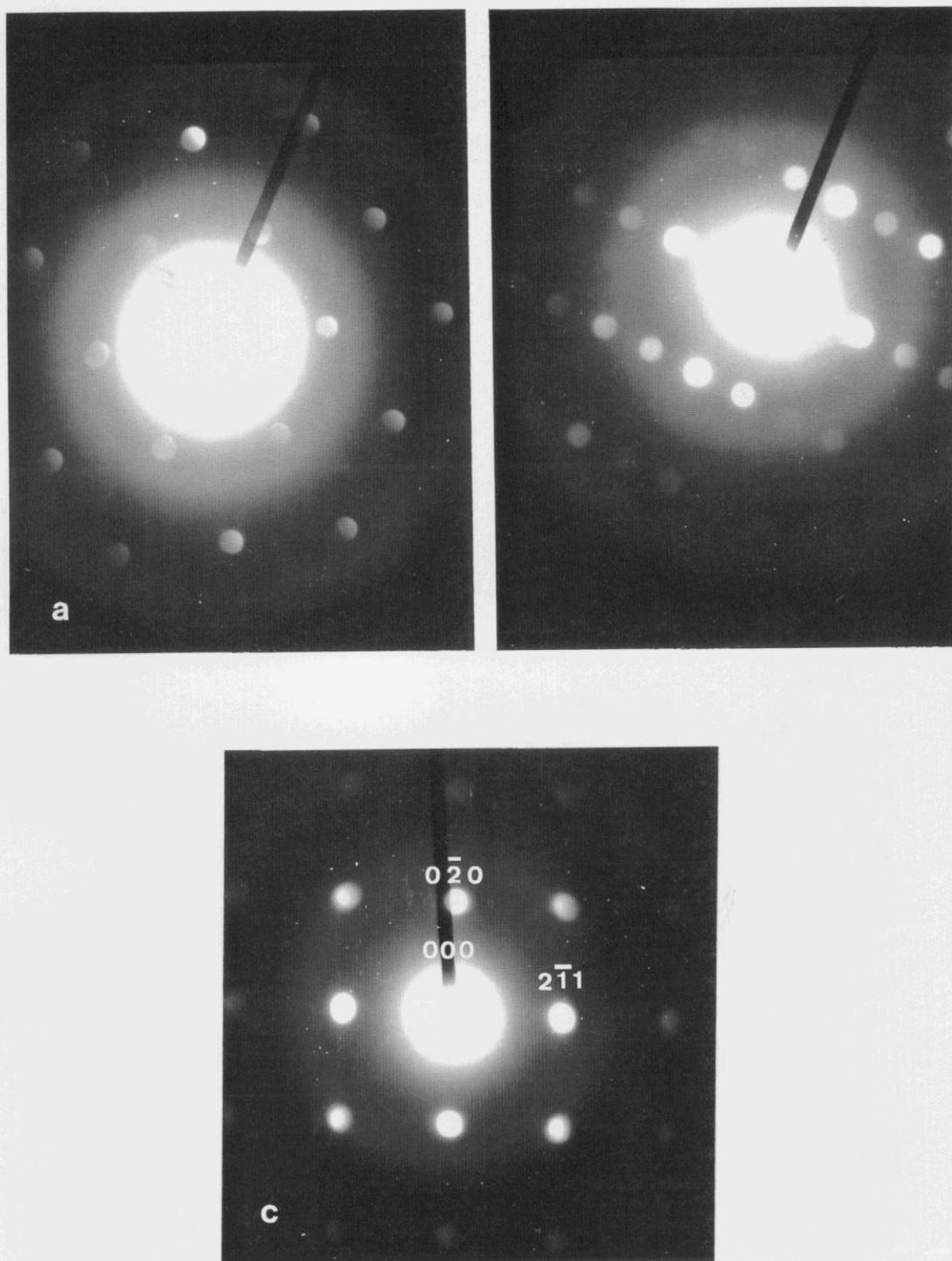


Figura IV.60. Diagramas de difracción electrónica de distintos cristales de secciones transversales de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄.

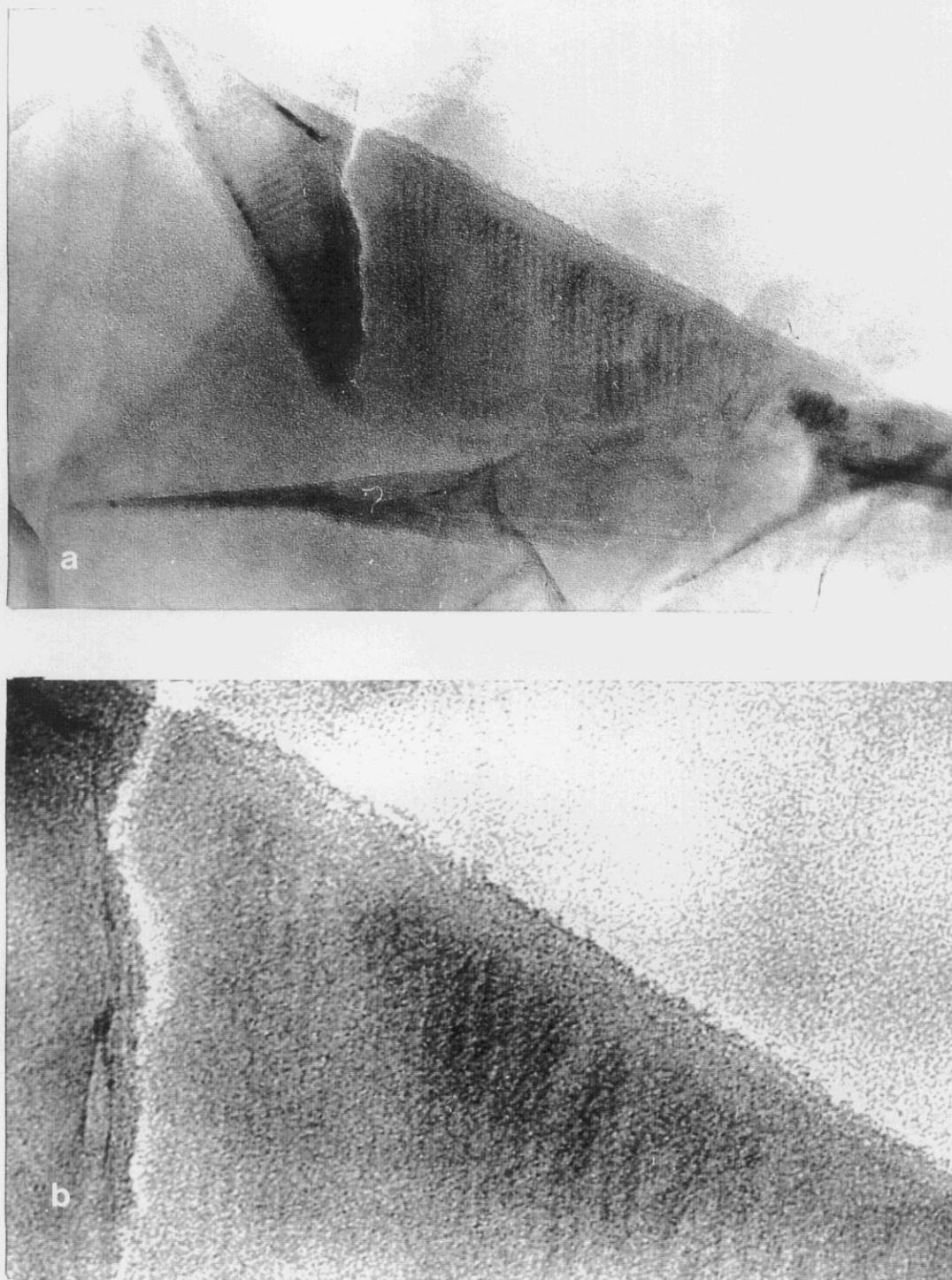


Figura IV.61. Micrografías electrónica de transmisión de una sección transversal de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\overline{50 \text{ nm}}$), (b) ($\overline{20 \text{ nm}}$).

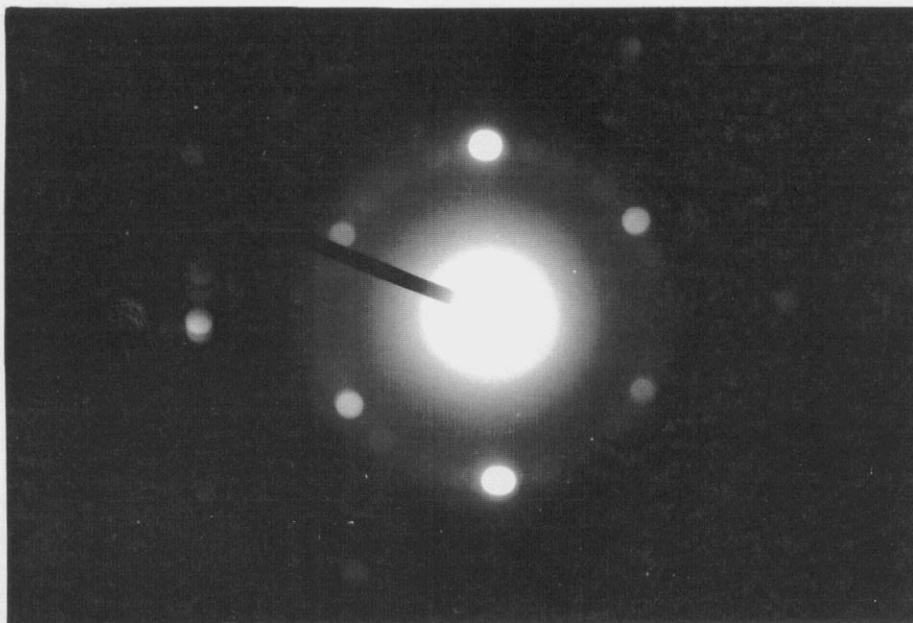


Figura IV.62. Diagrama de difracción electrónica correspondiente a las micrografías electrónicas de transmisión de la Figura IV.61.

cristalinidad de las secciones transversales es cualitativamente menor, confirmando lo observado en el estudio de microscopía óptica de luz polarizada.

Las Figura IV.56 muestra la micrografía de transmisión y su correspondiente diagrama de difracción. En la imagen de transmisión (Figura IV.56.a) se observan algunas distribuciones lamelares de tamaño variable formadas por dos y en algún caso por cuatro lamelas de tamaño inferior a las anteriores (3 nm). El diagrama de difracción correspondiente (Figura IV.56.b) presenta puntos con distintas intensidades, existiendo tres líneas de puntos paralelas separadas a la misma distancia con intensidad mayor, pero entre éstas existe otro plano de puntos de menor intensidad. La celda unidad está formada por 6 reflexiones, dos de mayor intensidad (plano $(\bar{1} 0 0)$). En la Figura IV.56.c se muestra un esquema de estas difracciones en donde las más débiles se han dibujado con un tamaño de punto más pequeño.

Las películas de PFu/CIO₄ preparadas según se ha descrito en la parte experimental de este

Tabla IV.7. Posible asignación de las reflexiones de los diagramas de difracción, espaciado y ángulo, α , entre los planos considerados.

Figura	d_1^{obs} (nm)	d_2^{obs} (nm)	α^{obs}	$(h\ k\ l)_1$	$(h\ k\ l)_2$	d_1^{calc} (nm)	d_2^{calc} (nm)	α^{calc}	Eje de zona
Sección horizontal									
IV.54.b	0,325	0,203	91	(0 0 2)	(0 $\bar{3}$ 0)	0,31	0,196	90	[3 0 0]
IV.55.b	0,201	0,197	60	(3 0 0)	(0 3 0)	0,196	0,196	60	[0 0 9]
IV.56.b	0,431	0,587	71	(0 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 0 0)	0,427	0,559	68,7	[0 $\bar{1}$ $\bar{1}$]
IV.57.b	0,157	0,192	52	(3 0 $\bar{3}$)	(2 2 0)	0,141	0,17	51,1	[1 $\bar{1}$ 1]
Sección transversal									
IV.60.a	0,278	0,587	102	(1 0 2)	(0 $\bar{1}$ 0)	0,275	0,589	103,5	[2 0 $\bar{1}$]
IV.60.b	0,297	0,302	60	(1 $\bar{2}$ 1)	(0 0 2)	0,298	0,31	61,3	[$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$]
IV.60.c	0,271	0,282	90	(2 0 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 0 $\bar{2}$)	0,267	0,275	92,4	[0 3 0]

trabajo son estables durante su observación en el microscopio si las condiciones de enfoque e irradiación de las mismas no son demasiado drásticas. Esto nos ha permitido poder girar la muestra con el fin de obtener una orientación diferente del cristal en estudio. Es necesario resaltar que el giro del cristal no siempre conduce a la observación de distintos ejes de zona. En las Figuras IV.57 se presentan los diagramas de difracción correspondientes al mismo cristal observado desde distinto eje de zona y su correspondiente micrografía de transmisión. Las reflexiones a la Figura IV.57.b son exactamente iguales a las de la Figura IV.54.b., sin embargo al girarlo se puede observar otro eje de zona que permite visualizar las reflexiones (3 0 $\bar{3}$) y (2 2 0) cuyas distancias y ángulos de enlace son $d_{(3\ 0\ \bar{3})} = 0,141\text{ nm}$, $d_{(2\ 2\ 0)} = 0,170\text{ nm}$ y $\alpha = 51,1^\circ$. La micrografía de transmisión (Figura IV.57.a) se ha realizado con la misma orientación que la Figura IV.57.b, y exhibe distintos cristales superpuestos unos sobre otros en los que se pueden apreciar planos cristalinos cerca del borde, así como unas partes más oscuras que son las responsables de la difracción.

La Figura IV.58.a muestra el diagrama de difracción de electrones de otra sección

longitudinal interna en la cual se pueden observar algunos puntos de difracción con diferente intensidad formado un diagrama hexagonal. Los puntos más intensos dan un diagrama de difracción hexagonal principal igual al observado en la Figura IV.55.b. Sin embargo, al lado de los puntos principales, aparecen otros tres más débiles, que han sido esquematizados en la Figura IV.58.b. Este diagrama de difracción nos indica la existencia de un moiré de rotación confirmando la presencia de una estructura laminar en las películas de PFu/ClO₄. Este fenómeno se ha observado en otras secciones o cortes realizados en distintos fragmentos (ver Figura IV.59). La Figura IV.59.b. presenta un diagrama de difracción igual al de la Figura IV.55.a sin embargo al girar el cristal los puntos se desdoblán apareciendo el "moiré", aunque en este caso no es posible observar todas las reflexiones secundarias quizás debido a la orientación. La micrografía de transmisión correspondiente se realizó con la misma orientación que el diagrama "moiré", en ella se aprecia la existencia de distintos cristales laminares unos encima de otros, así como unas líneas más oscuras, formaciones lamelares que aparecen desdobladas por el giro de unos cristales con respecto de otros. Los diagramas de "moiré" en microscopía electrónica ocurren cuando dos cristales que se solapan tienen constantes de red ligeramente diferentes y/o una pequeña desorientación entre ellos, siendo este último nuestro caso. La periodicidad ampliada que se observa es una versión de las periodicidades proyectadas de los cristales individuales. Así mismo, se observa que las franjas que componen el "moiré" son curvas, esto es debido a que los conjuntos de líneas que componen el "moiré" no son totalmente regulares, ya que si lo fueran se verían líneas rectas ^{178,202}.

Al estudiar las secciones transversales de las películas de PFu/ClO₄ aparecen no solo diagramas de difracción similares a los observados en la Figura IV.55.b, sino también se han encontrado otros, a los que fue posible asignar índices con los parámetros de la celda unidad expuesta anteriormente y que se muestran en la Figura IV.60.

Las formaciones lamelares que se observan en la Figura IV.55.a no sólo se dan en secciones longitudinales. En las imágenes correspondientes a la Figura IV.61, partes a y b se muestran las micrografías electrónicas de transmisión de una sección transversal a distintos aumentos en donde existen cristales colocados unos encima de otros. En ella se pueden observar distintas agrupaciones lamelares en una dirección preferente (horizontal) y otras, en la parte inferior de la micrografía, giradas un cierto ángulo sobre las anteriores cuyo tamaño es ligeramente superior

al de las observadas en la Figura IV.55.b. El correspondiente diagrama de difracción (Figura IV.62) muestra la existencia de un diagrama principal igual al de la Figura IV.55.b, pero al lado de él se observan otras reflexiones producidas por cristales similares, pero con distinta orientación, como se ha comentado al analizar la imagen de transmisión.

Es necesario destacar la diferencia que existe entre los diagramas de difracción observados en las películas de PFu/CIO₄ y los correspondientes al perclorato de sodio, así como las diferencias morfológicas que exhiben las imágenes de transmisión.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo expuesto en esta Memoria ha tenido como objetivo establecer las condiciones de síntesis más adecuadas para la obtención de películas de polifurano dopadas con perclorato sódico estables, electroactivas y con alto contenido aromático. Con este fin se ha seleccionado la vía electroquímica y más concretamente la electrogeneración potenciostática, analizando la influencia de los distintos parámetros químicos y electroquímicos sobre la generación y respuesta electroquímica del material, sobre su estructura y su morfología superficial e interna. Así mismo, se ha analizado su estabilidad térmica a través de la evolución no sólo de su estructura, sino además de su morfología. También se ha examinado el efecto que la temperatura y la humedad ejercen en la conductividad de estos materiales.

A continuación, se detallan las conclusiones más relevantes de este trabajo:

1. Se ha logrado la polimerización electroquímica de las películas PFu/ClO₄ a un sobrepotencial constante. El valor del sobrepotencial de electropolimerización aplicado es el factor más decisivo para la obtención de películas estables, electroactivas y negras, siendo necesario para ello valores de η_p mayores o iguales a 2,1 V (ECS). A menores potenciales, las películas de PFu/ClO₄ obtenidas son amarillas, aislantes o marrones y poco consistentes sin ninguna adherencia al electrodo. No obstante, es necesario para la electrogeneración de las mismas que la concentración de Fu sea mayor o igual que la del NaClO₄, ya que el aumento de la concentración de NaClO₄ provoca un efecto inhibitor. Los mejores resultados se han obtenido utilizando: [Fu] = 0,4 M y [NaClO₄] = 0,2 M.
2. Durante la generación de las películas de PFu/ClO₄ se ha observado la formación de oligómeros que resbalaban del electrodo de trabajo a la disolución electrolítica. Este efecto se incrementa al aumentar el tiempo de electropolimerización y a valores del mismo muy altos estos oligómeros se descargan sobre el cátodo cubriéndolo de una película fina.
3. El proceso de nucleación y crecimiento de las películas de PFu/ClO₄ muestra dos intervalos. A tiempos de electropolimerización menores que t_0 , la densidad de corriente de polimerización se ve afectada con las variaciones de concentración del monómero y el electrolito, pero más por las del primero, y se ha podido establecer que se debe a un proceso

de transferencia de carga en el electrodo. Así mismo, se ha podido estimar el valor del coeficiente de difusión del furano aplicando la ecuación de Cottrell, estando su valor afectado por la concentración del furano en la disolución, la formación de entidades oligoméricas y la posible formación de especies hidroxiladas.

5. A tiempos de electropolimerización mayores de t_0 , en la formación de las películas de polifurano dopadas con perclorato sódico existe un crecimiento tridimensional a través de dos tipos de mecanismos en la nucleación de las películas. En los primeros instantes la nucleación es progresiva y a medida que el tiempo transcurre cambia a instantánea.
6. Las películas de tipo A presentan una mayor electroactividad a $\eta_p = 2,1$ V. Las obtenidas a 2,3 V insertan menos contraiones, pero los ligan más fuertemente a su matriz, tanto a bajas como a altas velocidades de barrido de potenciales.
7. La mayor presencia de Fu utilizado en la síntesis da como resultado películas de PFu/ ClO_4 con una mayor reversibilidad en la permeabilidad de los aniones dopantes (perclorato); siempre que el η_p no provoque la pasivación del polímero.
8. En función del estudio del comportamiento del polímero con la velocidad de barrido de potenciales, el mecanismo de oxidación a bajos potenciales para las películas con relación [monómero]/[electrolito] = 1, es decir, a los que se presenta la onda a es debido a transferencia de carga. Sin embargo, en el proceso total de oxidación hay un control total por la difusión. La reducción (ondas a', b' y c') es debida a un mecanismo de difusión.
9. Las películas B se dopan abundantemente ($\eta_p = 2,1$ V), es necesario alcanzar potenciales muy negativos para obtenerlas en estado neutro. Sólo a $v = 80$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ la relación dopado/desdopado es semejante a la de las películas $A_{2,1}$. Es decir, hay un comportamiento semejante entre las películas A y B sólo a altas velocidades de barrido de potenciales. Con respecto a las películas con relación igual a 2, en la oxidación se llega a las mismas conclusiones que en las anteriores, si bien en la reducción se puede diferenciar una mezcla de mecanismos en función del valor de v .
10. Como efecto de las distintas concentraciones usadas en la síntesis con el aumento del valor de v , la película $A_{2,1}$ se hace más electroactiva, y la $D_{2,1}$ aumenta la permeabilidad y

reversibilidad de los procesos de dopado/desdopado de los contraiones perclorato en su estructura. Lo mismo se observa comparando las películas $A_{2,3}$ y $D_{2,3}$.

11. Para periodos de tiempo menores de cinco días, el material polimérico conductor constituido por PFu dopado con NaClO_4 es efectivo para procesos de carga y descarga. Mantiene su electroactividad e incluso la recupera de día en día.
Para períodos más largos de trabajo, la estructura del material sufre cambios y se desdopa.
12. El nivel de aromaticidad en las películas de PFu/ ClO_4 sintetizadas a $\eta_p \geq 2,1$ V, es mucho mayor que el obtenido por otros autores en películas de PFu, a pesar de la inevitable ruptura de anillos de Fu.
13. El valor del sobrepotencial de electropolimerización afecta de manera diferente a la aromaticidad de las películas según sea el valor de la relación de concentraciones de perclorato utilizada, incrementándose ésta al aumentar el valor de η_p en el caso de las películas de las series A y B. Tanto a $\eta_p = 2,1$ como a 2,3 V (ECS) se observa un aumento de la aromaticidad al disminuir la concentración de electrolito manteniendo la concentración de monómero constante como a la inversa.
14. La aromaticidad de las películas crece al crecer el tiempo de electropolimerización hasta alcanzar un tiempo límite a partir del cual decrece coincidiendo éste con el momento en el que se observa una adhesión menos intensa de la película al electrodo.
15. Con el transcurso del tiempo se detecta en los espectros FTIR de las películas gran pérdida de dopante y una mejor resolución en las bandas primitivas, observándose que la mayor disminución de aromaticidad y el máximo deterioro se produce en las películas A y B. Análogamente a lo que ocurre en las películas recién obtenidas la mayor aromaticidad y, por consiguiente, la menor ruptura de anillos la presenta la película $D_{2,1}$.
16. La morfología superficial de todas las películas de PFu/ ClO_4 es muy similar mostrando que la superficie de crecimiento de todas ellas es mate y bastante regular en todos los casos, estando formada por nódulos interconectados, orientados 45° respecto al eje longitudinal de la superficie del electrodo que dan lugar a una morfología superficial ordenada en toda su extensión. Es necesario destacar que este nivel de orden no había sido observado

anteriormente en otros polímeros conductores dopados con el mismo o diferente anión. La cara posterior presenta, sin embargo, un aspecto brillante, liso y más homogéneo. La sección transversal muestra una estructura laminar formada por distintas capas nodulares unidas unas a otras dejando huecos intermedios que la dan apariencia hojaldrada.

17. A medida que el valor de η_p aumenta el tamaño de los nódulos disminuye, estando mejor delimitados y aumentando la discontinuidad en el crecimiento de la superficie de la película y compactándose la estructura.
18. La existencia de la estructura porosa en las películas de PFu/ClO₄ es consecuencia de que durante la electrogeneración de la película la nucleación no ocurre simultáneamente sobre toda la superficie del electrodo (comienza en los bordes y se extiende hacia el centro) y, además, por el mecanismo alternativo de crecimiento de la película en dos direcciones (paralela y perpendicular a la superficie del electrodo). Esta estructura justifica la relación conductividad-humedad observada en las mismas.
19. La generación de los primeros núcleos de crecimiento es muy rápida resaltando que a $t_p = 1$ s existen ya diversas capas nodulares de crecimiento, así como núcleos solapados y a 4 s formaciones dendríticas e incluso poros y replegamientos. Los nódulos adquieren unas dimensiones constantes a partir de 4 s, si bien al aumentar t_p se definen más y aumenta la rugosidad y compactación de la película.
20. La desinserción del anión dopante en el proceso de reducción se ha confirmado en el espectro FTIR de la película D_{2,1r} que no experimenta un cambio notable de la morfología en relación a la de la película sin reducir, D_{2,1}.
21. Se ha comprobado por espectroscopía de admitancia compleja, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido en conjunción con espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido que las películas de PFu/ClO₄ son solamente estables hasta temperaturas aproximadas de 95°C, en contraste con lo comentado por otros autores. A partir de dicha temperatura empiezan a degradarse, manteniendo, no obstante, su estructura hasta unos 200 °C.

22. Las películas de PFu/CIO₄ son semicristalinas según se ha detectado por microscopía óptica de luz polarizada y microscopía electrónica de transmisión con menor de dominios cristalinos que amorfos. Las capas internas presentan estructuras lamelares formadas por cristales de mayor tamaño que en las capas más superficiales. Al crecer las películas se producen un mayor número de cristales orientados al azar. Todos ellos pueden ser indexados en el sistema hexagonal.

VI. BIBLIOGRAFIA

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **15** (1962) 161.
- 2.- J. Heinz "Electronically Conducting Polymer". *Topics in Current Chemistry*. Ed. Board. Berlin, 1990.
- 3.- J. Garland, *Trans. of Met. Soc. of AIME.*, **235** (1966) 642.
- 4.- W.A. Little, *Phys. Rev.*, **134** (1964) 1416.
- 5.- S. Kivelson, G. T. Zimanyi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1988) 160.
- 6.- L.N. Grigorov, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **37** (1990) 159.
- 7.- A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C. R. Acad. Sci. Paris Serie C.*, **267** (1968) 433.
- 8.- H. Lund, *Elektrodenreaktioner Organsk Polarografi og Voltammetri*. Aarhus Stiftsbogtrykkeric. Aarhus (1961).
- 9.- H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer J.*, **2** (1971) 231
- 10.- H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang y A. Heeger, *J. J. Chem., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- 11.- C.K. Chiang, Y.W. Ficher, A. J. Heeger, E.J. Lous y A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1098.
- 12.- C.K. Chiang, H.A. Drug, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid y H. Shirakawa, *J. Chem. Soc.*, (1978) 1013.
- 13.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Gant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.K. Kwak, *Synth. Met.*, **1** (1979/80) 329.
- 14.- A.F. Diaz, J. Kanaza, I. Castillo, J. A. Logan, "Conductive Polymers" (R. B. Seymor Ed.) Plenum Press. 1981, pág. 149.
- 15.- G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 173.
- 16.- K. Gilmore, A.J. Hodyson, B. Luan, C.J. Small, G.G. Wallace, *Polym. Gels Networks*, **2** (1994) 135.
- 17.- T. Schimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224** (1987) 123.
- 18.- M.A. de la Plaza, M.J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca, J.R. Jurado, I.

- Hernández-Fuentes, *Polym. Int.*, **38** (1995) 395.
- 19.- M.J. González-Tejera, M.A. de la Plaza, E. Sánchez de la Blanca, I. Hernández-Fuentes, *Polym. Int.*, **31** (1993) 45.
- 20.- K. Hyodo, M. Omae, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1245.
- 21.- T.F. Otero, V. Olazabal, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 213.
- 22.- K. Naoi, M. Lien, W.H. Synrl, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 440.
- 23.- T. Otero, M.J. González-Tejera, *J. Electroanal. Chem.*, (en prensa)
- 24.- A.K. Bakhshi, J. Ladik, M. Seel, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 704.
- 25.- T. Ohsawa, K. Kaneto, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L663.
- 26.- K. Yoshino, S. Hayashi and R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L889.
- 27.- M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, *J. Polym. Sci. A-1*, **5** (1967) 1527.
- 28.- S. Pons, A. Scott Hinman, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1251.
- 29.- G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, A. Berlin, G. Pagani, *Synth. Met.*, **36** (1990) 337.
- 30.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992) 419.
- 31.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 769.
- 32.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *Synth. Met.*, **57** (1993) 4467.
- 33.- S. Glenis, M. Benz, E. Le Goff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12519.
- 34.- V. Hernández, J.T. López Navarrete, G. Zotti, M. Veronelli, G. Zerbi, *Synth. Met.*, **69** (1995) 391.
- 35.- J.T. López Navarrete, V. Hernández, G. Zotti, M. Veronelli, G. Zerbi, *Acta Polym.*, **45** (1994) 124.
- 36.- V. Hernández, M. Veronelli, L. Favaretto, J.T. López Navarrete, D. Jones, G. Zerbi, *Acta Polym.*, (en prensa).
- 37.- G. Distefano, D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Madelli, G. Mengoli, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9746.

- 38.- V. Hernández, J.T. López Navarrete, J.I. Marcos, *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 789.
- 39.- Hugo, O. Villar, P. Otto, M. Dupuis, J.L. Ladick, *Synth. Met.*, **59** (1993) 97.
- 40.- J. W. Mintmire, C.T. White, M.L. Elert, *Synth. Met.*, **25** (1988) 109.
- 41.- A.K. Bakhshi, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 2339.
- 42.- T.S. Skotheim, (ed.) "*Handbook of Conducting Polymers*" Vols. I y II. Marcel Dekker Inc. New York, (1986).
- 43.- T.F. Otero, R. Tejada, S. Eola, *Polymer*, **28** (1987) 651.
- 44.- B.D. Malhorta, N. Kumar, S. Chandra, *Prog. Polym. Sci.* **12** (1986) 179.
- 45.- O. Hiroaki, F. Hitoski, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 39, 456* (86 39456).
- 46.- T. Ohsawa, T. Matsuda, K. Ujiie, H. Nishihara, *Ger. Offen. DE 3, 617, 777*.
- 47.- D.Jr. MacInnes, M.A. Druy, P.J.Nigrey, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 317.
- 48.- P.J. Negrey, D. MacInnes, P. Nairns, MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1651.
- 49.- F. Beniere, D.Boils, H. Canepa, J. Franco, A. Le Corre, JP. Louboutin, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2100.
- 50.- K. Kaneto, M. Maxfield, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.*, **78** (1982) 3417.
- 51.- K.M. Abraham, J.S. Foos, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2197.
- 52.- T.Takeshi, O. Shinkichi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 02,315* (86 02,315).
- 53.- S. Panero, P. Prospero, B. Klapse and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **31** (1986) 1597.
- 54.- H. Mao, P.G. Pickup, *J.Polym. Chem.*, **93** (1989) 6480.
- 55.- F. Palmiso, C. Malitesta, D. Centonze, P.G. Zambonin, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2207.
- 56.- T.E. Edmonds "*Chemical Sensors*" Ed. Blackie, New York (1990).
- 57.- O. Toshiyuki, Y. Katsumi, and K. Keiichi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 60, 201, 244*, (85, 201, 244)
- 58.- J.J. Miasik, A.Hooper, B.C. Tofiel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.*, **82** (1986) 1117.
- 59.- L.E.A. Berlious y col. *Brit. U. K. Pat. Appl. GB 2, 173, 906*.

- 60.- K. Yoshino, S. Hayashi, K. Kaneto, J. Okuba, *ap. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L198.
- 61.- K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L568.
- 62.- K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inushi, *Solid State Commun.*, **46** (1983) 389.
- 63.- K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L412.
- 64.- K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L157.
- 65.- R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2126.
- 66.- R.A. Bull, F.R. Full, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 687.
- 67.- T. Kohima y col. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 240, 625 (86,240,625).
- 68.- J.B. Torrance "*Low Dimensional Conductors and Superconductors*", Plenum Press NATO ASI, Series B, **155** (1987) 113.
- 69.- H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. "*Electronic Properties III, Basic Models and Applications*", Solid State Sciences, **91** (1989).
- 70.- D. Jerome, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41** (1980) 205.
- 71.- J.L. Bredas, en Ref. 31, 2, cap. 25.
- 72.- H. Naarmann, P. Stohriegel in "*Handbook of Polymer Synthesis*" Editado por H.R. Kricheldorf, Marcel Dekker, Inc., New York, (1992) pag. 1353.
- 73.- D.M. Burland, L.B. Schein, *Physics Today*, **5** (1986) 46.
- 74.- M. Lutz, *J. Imaging. Techn.*, **11** (1985) 254
- 75.- F. Beck, *Electrochem. Acta*, **3** (1988) 839.
- 76.- E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (1983) 101.
- 77.- H. Hund, M.M. Baizer "*Organic Electrochemistry*", Marcel Dekker, Inc, New York, 1991.
- 78.- T.F. Otero, J. Rodríguez, *Macromolecules*, (en prensa)
- 79.- A.J. Downward, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **206** (1986) 139.
- 80.- T.F. Otero, in "*New Organic Materials*". Ed. Universidad Complutense de Madrid,
- 81.- R.S. Berry, S.A. Rice and J. Ross "*Physical Chemistry*" Ed. John Wiley & Sons. New York (1980)
- 82.- J.C. Scott, J.L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger, y G.B. Street, *Synth. Met.*, **9** (1984) 165.

- 83.- S. Roth, M. Filzmasser, *Adv. Materials*, **2** (1990) 356.
- 84.- S. Roth, H. Bleier, *Adv. in Physics*, **36** (1987) 385.
- 85.- R.L. Greene y G.B. Sreet, *Science*, **226** (1984) 651.
- 86.- A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Reviewers of Modern Physics*, **60** (1988) 781.
- 87.- a) D. Bertho and C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **35** (1987) 626; b) D. Bertho, C. Jouanin, J.M. Lussert, *Phys. Rev.*, **37** (1988) 4039; c) D. Bertho, A. Laghdir, C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **35** (1987).
- 88.- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"* Ed. Wiley & Sons. New York, (1980).
- 89.- P. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson *"Instrumental Methods in Electrochemistry"* Ed. John Wiley and Sons. New York, (1985).
- 90.- C.H.A. Brett and A.M. Oliveira, *"Electrochemistry Principles, Methods and Applications"* Oxford University Press, Oxford, Gran Bretaña, (1993).
- 91.- J.O.M. Bokcris and A.K.N. Reddy, *" Electroquímica moderna"*. Vol. 2. Editorial Reverté, Barcelona, (1980)
- 92.- R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *"Instrumental Methods in Electrochemistry"* Southampton Electrochemistry Group. Ellis Horwood Limited, England (1990).
- 93.- P.A. Christensen and A. Hamnett *"Techniques and Mechanisms in Electrochemistry"*, Blackie Academic & Professional, London, (1994).
- 94.- P. Delahay *"New Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Interscience Publishers, Gran Bretaña, (1954)
- 95.- H.R. Thirsk and J. A. Harrison, *"A guide to the Study of Electrode Kinetics"*, Academic Press, Orlando, (1972) p. 115.
- 96.- S. Asavapiryanot, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 229.
- 97.- B.R. Scharifker, E. García-Pastoriza, W. Marino, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 85.
- 98.- K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2255.

- 99.- F. Chao, M. Costa, C. C. Tian, *Synth. Met.*, **53** (1993) 127.
- 100.- M. Fleischman, H.R. Thirsk, *Adv. Electrochem. Eng.* cap. 3., Ed. H. Gerisher and Ch. W. Tobias., (1963).
- 101.- M. Fleishman, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 71.
- 102.- G.J. Hills, D.J. Schiffrin, T. Thompson, *Electrochim*, **19** (1974) 657.
- 103.- G.Gunawadena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
- 104.- J. Ross MacDonal, *"Impedance Spectroscopy"* John Willey & Sons, New York, (1987).
- 105.- F. Barba, *"Introducción a la electroquímica Orgánica"*, Patronato "Angel García Rogel, Murcia, (1975).
- 106.- L.L. Miller, B. Zinger and Q.Z. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2267.
- 107.- R. John and G.G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.*, **306** (1991) 157.
- 108.- B. Zinger, *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 115.
- 109.- T. Otero, J. Rodriguez, *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 513.
- 110.- T.F. Otero, E. Angulo, *J. Apply. Electrochem.*, **22** (1992) 369.
- 111.- B. Zinger, *Synth. Met.*, **30** (1989) 209.
- 112.- K.J. Kim, H.S. Song, J.D.Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3266.
- 113.- M.Y. Abyanen, M- Fleishmann, *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187.
- 114.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, M.T. Krounbi, G.B. Street, *Synth. Met.*, **4** (1981) 119.
- 115.- T.F. Otero, J. Rodriguez, *Synth. Met.*, **55** (1993) 1418.
- 116.- M. Omastona, S. Kosina, M. Lazár, S. Balúch, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1319.
- 117.- B. Yan, J. Yang, Y. Li and R. Qian, *Synth. Met.*, **58** (1993) 17.
- 118.- Y. Li and R.Qian, *Synth. Met.*, **53** (1993) 149.
- 119.- T.F. Otero, C. Santamaría, *Synth. Met.*, **51** (1992) 313.
- 120.- D.J. Fermin, B.R. Scharifer, *J. Electroanal. Chem.*, **357** (1993) 273.
- 121.- F. Beck, M. Dahlhaus, *J. Electroanal. Chem.*, **357** (1993) 289.
- 122.- F. Beck, M. Obsert, R. Jansen, *Electrochim Acta*, **35** (1990) 1841.

- 123.- B.S. Lamb, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18** (1980) 2423.
- 124.- P. Soubiran, S. Aeiyaich, P. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **303** (1991) 125.
- 125.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.P. Kwak, *Synth. Met.*, (1980)
- 126.- D.E. Raymond, D.J. Harrison, *J. Electroanal.*, **361**(1993) 65.
- 127.- F.T.A. Vork, B.C.A.M. Schuermans, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta.* **35** (1990) 567.
- 128.- L.T. Cai, S.B. Yao, S.M. Zhou, *Acta Chimica Sinica*, **53** (1995) 1150.
- 129.- M.L. Marcos, I. Rodriguez, J. González-Velasco, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 14.
- 130.- A. Hamnett, A.R. Hillman, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2517.
- 131.- D. Schmeisser, H. Naarman, W. Göpel, *Synth. Met.*, **59** (1993) 211.
- 132.- J. Heinze, J. Montesén, K. Hinkelmann, *Synth. Met.*, **21** (1987) 209.
- 133.- J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan "*Principles of Electrochemistry*", John Wiley & Sons, New York, (1993).
- 134.- T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984) 419.
- 135.- A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129** (1981) 115.
- 136.- E.M. Genies, J.M. Perraut, *Synth. Met.*, **10** (1984-85) 117.
- 137.- E. Ortí, J. Sánchez-Marín, M. Merchán, F. Tomas, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 545.
- 138.- Alfredo Barba, "*Tesis de Licenciatura*" U. Complutense, Madrid (1996).
- 139.- K. Doblhofer, Ch. Zhong, *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 2865.
- 140.- E. Gileadi, E. Kirova-Eisner, J. Penciner, "*Interfacial Electrochemistry*", Addison Wesley (eds.) Pub. Co. Massachusetts (1975). Cap. 6.
- 141.- T. Shimizu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224** (1987) 123.
- 142.- S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochimica Acta.*, **11** (1966) 321.
- 143.- R.A. Osteryoung, G. Lauer, F.C. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 926.
- 144.- A.K. Jonscher, "*Universal Relaxation Law*", Chelsea Dielectrics Press Limited London, London, 1996.
- 145.- S. Roth, en "Hopping Transport in Solids", M.Pollack y B. Schklovski (eds.), Elsevier

- Science, Lausane, (1991) pag. 377.
- 146.- A. Lian, S. Besner, L. H. Do, *Synth. Met.*, **74** (1995) 21.
- 147.- L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen., O. Chauvet, L.Forro, *Phys. Rew.*, **50** (1994) 5196.
- 148.- J.M. Chalmers and N.J. Everall, en "*Polymer Characterization*"; B.J. Hunt and M.I. James, Ed. Blackie Academic & Professional, London (1993) pag. 69.
- 149.- R. Zbinden, "*Infrared Spectroscopy of High Polymers*" Academic Press Innc. London, 1964.
- 150.- D.I. Bower and W.F. Maddams, "*The Vibrational Spectroscopy of Polymers*" Cambridge University Press. Great Britain, (1989).
- 151.- E.G. Brame, Jr "*Applications of Polymer Spectroscopy*", Academic Press, New York, 1978.
- 152.- H. Ishida, "*Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*", Plenum Press. New York, (1987).
- 153.- J.L. Koenig, "*Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FTIR*" Springer-Verlag, Berlin (1984).
- 154.- G. Zerbi, C. Castiglioni and J.T. López Navarrete, B. Tian and M. Gussoni, *Synth, Met.*, **28** (1989) 625.
- 155.- M. Gussoni, C. Castiglioni and G. Zerbi, en "*Vibrational Spectra of Polyconjugational Materials*"; R.J. Clark and R.E. Hester. Wiley, New York, (1991).
- 156.- A. Horta, "*Macromoleculas*". Unidades diácticas de la U.N.E.D., Madrid (1982).
- 157.- F.A. Bovey, "*Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*" (eds.) F.A. Bovey and F.H. Wilslow, Academic Press, New York, (1979).
- 158.- J.M.G. Cowie, "*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*" Blackie Academic & Professional, London, (1982).
- 159.- G. Odian, "*Principles of Polymerization*", John Willey & Sons, Inc., New York, (1991).
- 160.- R.E. Wetton, en "*Polymer Characterization*"; B.J. Hunt and M.I. James, Ed. Blackie Academic & Professional, London, (1993) pag. 69.
- 161.- S.Z.D. Cheng, *J. Appl. Polym. Symp.*, **43** (1993) 315.
- 162.- M.E. Brown, "*Introduction to Thermal Analysis. Techiniques and Applications*", Chapman

- and Hall, London (1988).
- 163.- A.P. Gray, "*Analytical Calorimetry*", vol.1 , R.S. Porter y J.P. Johnson, Penum Press, New York (1968)
- 164.- M. Rico, M. Barrachina, J.M. Orza, *J. Molec. Spectr.*, **24** (1967) 133.
- 165.- K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*" John Wiley & Sons. New York, (1986).
- 166.- D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fatley, J.G. Graselli, "*The handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules*" Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovych Publishers, San Diego, (1991).
- 167.- Ph. Colombar, A. Gruger, A. Novak, A. Régis, *J. Mol. Struct.*, **317** (1994) 261.
- 168.- J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **16** (1960) 994.
- 169.- P.Beadle, S.P.Armes, S. Gottesfeld, C. Mombourquette, R. Houlton, W.D. Andrews and S.F. Agnew, *Macromolecules*, **25** (1992) 2526.
- 170.- A.J. Milton and A.P. Monkman, *Synth. Met.*, **55** (1993) 3571.
- 171.- H.S.O Chan, S.C. Ng. W.S. Sim, S.H. Seow, K.L. Tan, B.T.G. Tan, *Macromolecules*, **26** (1993) 144.
- 172.- D.C. Bassett "*Principle of Polymer Morphology*" Cambridge University Press, Cambridge (1981).
- 173.- Sir G. Allen, J.C. Bevington, "*Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*" Pergamon Press, Oxford (1989)
- 174.- A.S. Vaughan, "*Polymer Characterization*", B.J. Hunt and M.I. James (eds.), Blackie Academic & Professional, London (1993).
- 175.- L.C. Sawyer, "*Polymer Microscopy*" Ed. Chapman Hall (1987).
- 176.- N.H. Hartshorne and A. Stuart, "*Crystals and the Polarizing Microscope*" Ed. Arnold, London (1970).
- 177.- A.F.Hallimond "*The Polarizing Microscope*", Ed. Vickers, York (1970).
- 178.- R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "*Microscopía electrónica*". Ed. Eudema, S.A. Madrid (1991).

- 179.- J.I. Goldstein et al., "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*", Ed. Plenum Press, New York, (1981).
- 180.- M.J. Collie, "*Etching Compositions and Process*" Ed. Noyes (1982).
- 181.- C.E. Hall, "*Introduction to Electron Microscopy*" Ed. McGraw-Hill, New York, (1966).
- 182.- C. Hammond, "*Introduction to Crystallography*", Royal Microscopy Society, Oxford University Press, New York (1990).
- 183.- B.E.P. Beeston, R.W. Horne, R. Markham, "*Electron diffraction and Optical Diffraction Techniques*", North Holland Publishing Company, London, (1989) pag. 249.
- 184.- J. Pickworth Glusker and K.N. Trueblood, "*Crystal Structure Analysis*", Oxford University Press, New York, (1985)
- 185.- H.H. Kausch, "*Characterization of Polymers in the Solid State II*" Ed. Springer (1985).
- 186.- I. Carrillo, C. Barba, M.J. González-Tejera, J. Baldonado and I. Hernández-Fuentes. *Les Éditions de Physique*, **2B** (1994) 1213 .
- 187.- B. Selacek, "*Morphology of Polymers*", Gruyter, Berlín (1986).
- 188.- A. Kawaguchi, S. Isoda, T. Haneda, M. Ohara and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **60** (1982) 1.
- 189.- W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, "*Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*"; Cambridge University Press: USA, (1988).
- 190.- S.J. Sutton, A.S. Vaughan, *Polymer* **36** (1995)1849.
- 191.- M. Gandhi, G.M. Spinks, R.P. Burford and G.G. Wallace, *Polymer*, **36** (1995) 4761.
- 192.- T.F. Otero and E. Larreta, *Synth. Met.*, **26** (1988) 79
- 193.- S.N. Atchison, R.R. Burford, T.A. Darragh, *Polym. Int.* **26** (1991) 261.
- 194.- D.S. Maddison, *Synth. Met.*, **55-57** (1993) 3544.
- 195.- S.J. Sutton and A.S. Vaughan, *Synth. Met.*, **58** (1993) 391.
- 196.- S. Taguchi and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **20** (1987), 249.
- 197.- W.S. Huang, B.D. Humphrey and A.G. MacDiarmid, *J. Electroanal. Chem.*, **262** (1989) 289.
- 198.- J. Desilvestro and W. Scheifele, *J. Mater. Chem.*, **3** (1993) 263.

- 199.- M.C. Montemayor, L. Vázquez, E. Fatás, *J. Apply. Phys.*, **75**, (1994) 1849.
- 200.- Fichas ASTM.
- 201.- J.W. Edington, "*Electron Diffraction in the Electron Microscope*"; Philips: Eindhoven, (1975).
- 202.- a) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules*, **25** (1992) 1214; b) T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* (1992) 17.
- 203.- T. Yamamoto, C. Mori, H. Wakayama, Z. Zhou, T. Maruyama, R. Ohki, T. Kanbara, *Chem. Lett.* (1991) 1483.
- 204.- T. Kanbara, C. Mori, H. Wayama, T. Fukufda, Z.H. Zhou, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, *Solid State Commun.*, **83** (1992) 771.
- 205.- T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum. T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 4832; b) 1153.
- 206.- Chien, J.C.W.; Karasz, F.E.; Shimamura, H. *Macromolecules* **15** (1986) 1012.