

## POLIMEROS CONDUCTORES: SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTROQUIMICAS

**Toribio Fernández Otero**

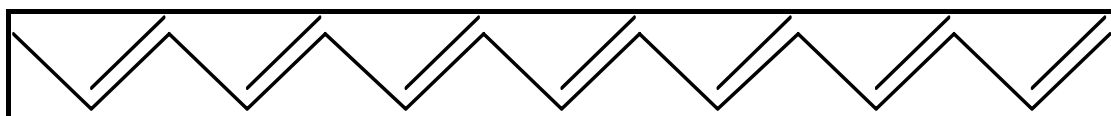
Cartagena. España

### INTRODUCCION

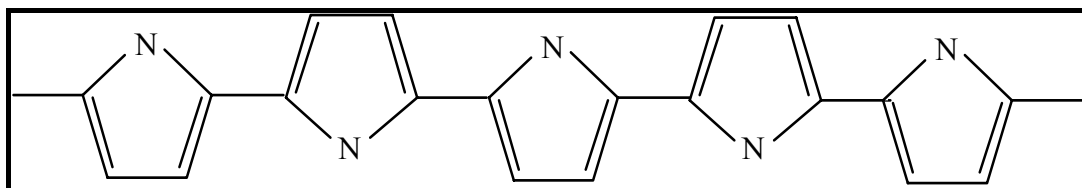
El desarrollo científico y tecnológico ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores **extrínsecos** y los **intrínsecos**. Los conductores extrínsecos con matriz polimérica con materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc. Por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica permite procesar al material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico.

Los conductores intrínsecos son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material, Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina,...

#### Poliacetileno



#### Polipirrol



**Métodos de síntesis.** Los métodos de síntesis más habituales de polímeros conductores son:

**1. Por síntesis directa** (el método fue desarrollado por Sirakawa en 1971). La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.

**2. Por oxidación química del monómero.** En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales de  $\text{Fe}^{3+}$  en disoluciones de pirrol. Se forma un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

**3. Por oxidación electroquímica:** Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero.

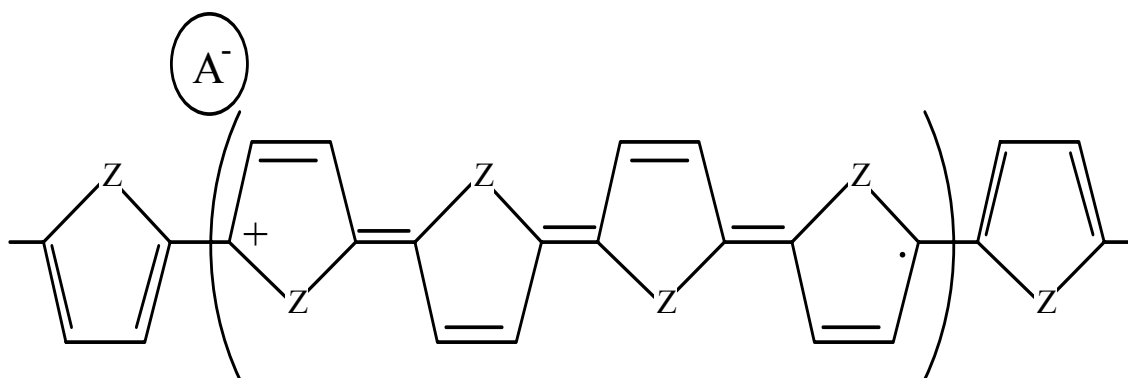
**4. Por oxidación en plasma:** La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

**5. A partir de precursores:** Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

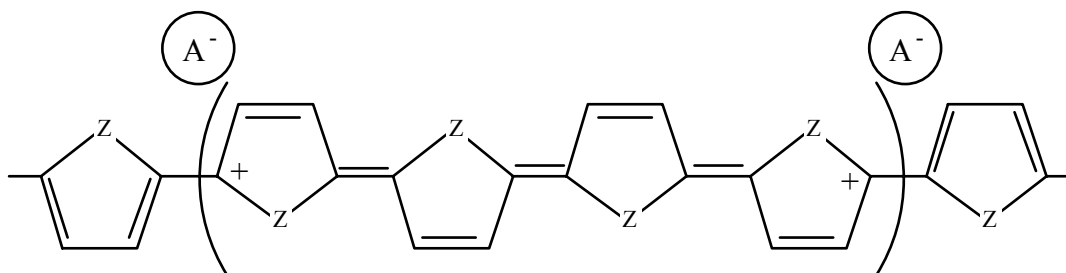
**6. Otros métodos:** Pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc.

**Conductividad.** La conductividad, determinada por el método de las cuatro puntas, de un polímero neutro es baja ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Al ser oxidado la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar  $10^{-10^4}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cuando en la literatura se habla de polímeros conductores, en realidad se trata de polímeros oxidados. La oxidación supone la generación de **radical-cationes** o **dicationes** a lo largo de la cadena polimérica (**polarones** ó **bipolarones** en la nomenclatura física).

### Polarón



### bipolarón



El principio de electroneutralidad de la materia se mantiene por incorporación de contraiones (aniones) ( $A^-$ ). La oxidación es un proceso progresivo (y reversible, como se verá en la parte electroquímica) que da lugar a la formación de un **compuesto polímero-contraión de estequiometría variable**. La conductividad varía progresivamente con el grado de oxidación. Un solo material cubre, de forma continua, un intervalo de conductividades de 6 a 10 ordenes de magnitud.

**Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas.** En este trabajo trataremos, de los múltiples aspectos de interés relacionados con los polímeros conductores, aquellos ligados a la electroquímica: la síntesis electroquímica, las propiedades relacionadas con la oxidación/reducción del polímero y los dispositivos y aplicaciones a las que están dando lugar dichas aplicaciones.

**Celda electroquímica.** La celda electroquímica la representamos esquemáticamente en la Figura 1a).

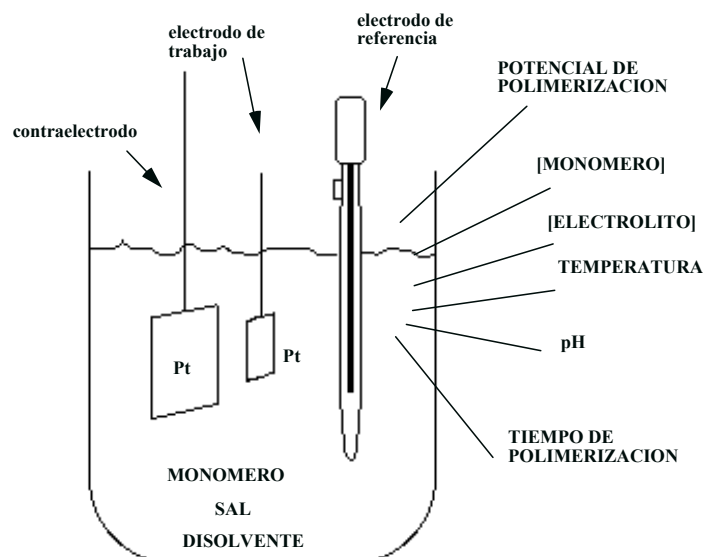


Figura 1. Representación esquemática de la celda electroquímica.

En las reacciones de polimerización electroiniciada la celda contiene un gran volumen de disolución formada por un **disolvente**, una **sal** soluble y un **monómero**. La celda contiene el **electrodo de trabajo**

(generalmente de menor tamaño) y un **contraelectrodo** (más grande). Al pasar una corriente constante haciendo de ánodo el electrodo de trabajo, éste se recubre de polímero. Para realizar polimerizaciones a potencial de trabajo constante necesitamos un **electrodo de referencia**. Este tercer electrodo sirve para fijar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia; la corriente sigue pasando entre el electrodo y el contraelectrodo.

Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga. La disolución sólo contiene un disolvente, que puede ser diferente del empleado en la síntesis y una sal, que también puede ser diferente.

En los dispositivos la celda tendrá una estructura diferente: los electrodos poliméricos pueden tener un área grande (en baterías o en ventanas electrocrómicas) y el electrolito será una película de unas pocas micras de espesor entre los electrodos.

**Electropolimerización.** El flujo de una corriente anódica a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero (pirrol, tiofeno, anilina, furano, etc.). Da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo (1, 2). Las películas poliméricas así electrogeneradas se caracterizan por las altas conductividades electrónicas (hasta  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Esta es una conductividad electrónica intrínseca a las cadenas poliméricas.

La electropolimerización (o polimerización electroquímica electroiniciada) es un proceso rápido: unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se recubre con una película negra. Los requerimientos tecnológicos no son restrictivos: con algunos monómeros es posible trabajar en soluciones acuosas con temperaturas y presiones ambientales. La condición más restrictiva es el requerimiento de una atmosfera inerte si se desea producir películas para algunas aplicaciones específicas.

El mecanismo de la polimerización parece complejo ya que cuando se estudia el comportamiento electroquímico del monómero en diferentes disolventes, o empleando distintos electrolitos en el mismo disolvente, se llega a distintos resultados: obtención de productos no poliméricos, obtención de polímeros en disolución, o generación de películas poliméricas con diferentes propiedades, por ejemplo, la conductividad (3-5). Similar disposición de resultados es obtenida cuando se utilizan como electrodo diferentes materiales.

Dos enfoques son posibles para estudiar los procesos de la electropolimerización: desde un punto de vista científico o tecnológico.

Desde un punto de vista científico el flujo de una corriente anódica a través de un sistema electroquímico formado por: un monómero, un disolvente y un electrolito puede iniciar las siguientes reacciones:

1. Formación de una capa de óxidos sobre el metal (a partir del agua empleada como disolvente, o del agua residual existente en el disolvente orgánico),

2. Oxidación del monómero sobre el metal, o el metal-capa de óxidos,
3. Oxidación del disolvente,
4. Oxidación del electrolito,

Si el proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización desde un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones (1) a (4) ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo. Aparece una nueva interfase metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución. Se producirán nuevas reacciones:

5. Oxidación del polímero, y
6. Degradación del polímero.

Junto con el proceso global de polimerización.

**Proceso de iniciación.** Para que se produzca una polimerización anódica iniciada electroquímicamente se tienen que generar sobre el electrodo radical-cationes por el flujo de la corriente (6). Cuando estos cationes son generados a partir del monómero tenemos una electropolimerización directa. Sobre el electrodo se produce la transferencia:



Si los radical-cationes iniciales son generados a partir de otras moléculas: disolvente o aniones, tiene lugar una electroiniciación indirecta (7).

**Diferenciación electroquímica entre las iniciaciones directa e indirecta.** Una de las técnicas más poderosas y rápidas para diferenciar entre ambas posibilidades es la voltamperometría cíclica. La metodología a seguir será:

a) Estudio del metal con el electrolito de fondo para obtener la ventana de potenciales de la disolución de fondo (disolvente + sal); y para observar la posible formación de óxidos (u otros complejos metálicos) películas o productos de corrosión (Figura 1, curva A), y

b) Estudio del metal con el electrolito de fondo más el monómero (Figura 1, curva B).

La comparación de ambos estudios nos informará si el potencial para la oxidación del monómero coexiste con la oxidación del electrolito de fondo o con la formación de óxidos o complejos metálicos.

Si la oxidación del monómero ocurre cuando cuando el metal está recubierto por una película de óxidos

metálicos, los voltamperogramas cíclicos realizados hasta diferentes límites anódicos nos darán información de un posible proceso de oxidación químico-catalizado (7).

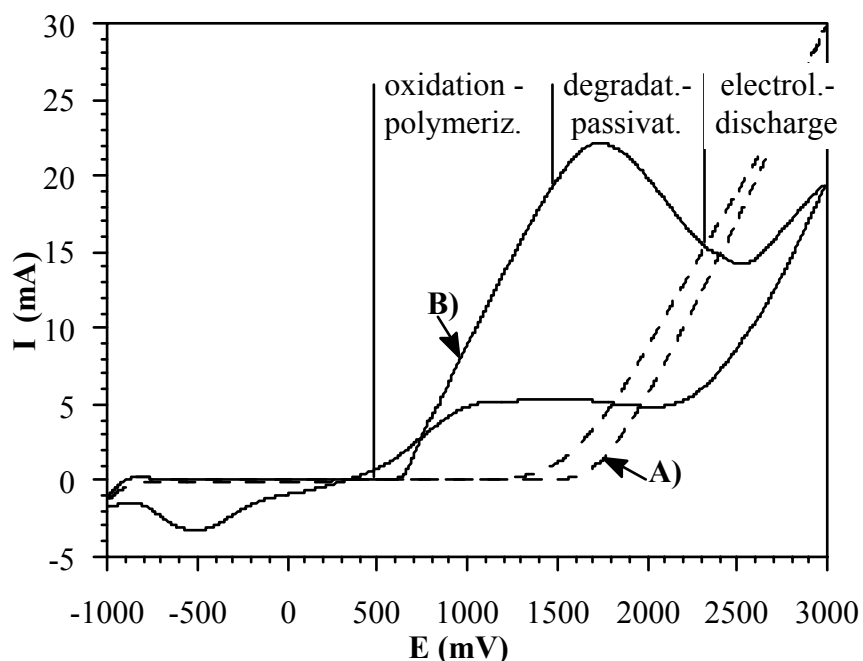


Figura 1. Voltamperogramas de un electrodo de platino limpio (área = 1 cm<sup>2</sup>): a) en una disolución acuosa 0,1 M NaPVS (polivinilsulfonato sódico) b) en una disolución acuosa 0,1 M pirrol y 0,1 M NaPVS. Velocidad de barrido 20 mV.s<sup>-1</sup>.

La diferenciación entre los procesos directo e indirecto es mucho más difícil cuando la polimerización tiene lugar a potenciales más anódicos, donde pueden coexistir sobre el metal la oxidación del monómero, la del disolvente y la de los aniones del electrolito (8).

**Cinéticas empíricas de iniciación.** Cualquiera que sea la etapa de iniciación su cinética puede ser estudiada, una vez más, por voltamperometría cíclica a bajas velocidades de barrido (1 mV.s<sup>-1</sup>). Se somete a un electrodo limpio, en una disolución monomérica, a un barrido de potencial. El barrido se inicia a un potencial donde no ocurren procesos faradaicos, por debajo del potencial de oxidación del monómero, y se continúa hasta un sobrepotencial de 200-250 mV. La representación de log *i* frente al sobrepotencial da una línea recta: la representación de Tafel [9,10] (Figura 2).

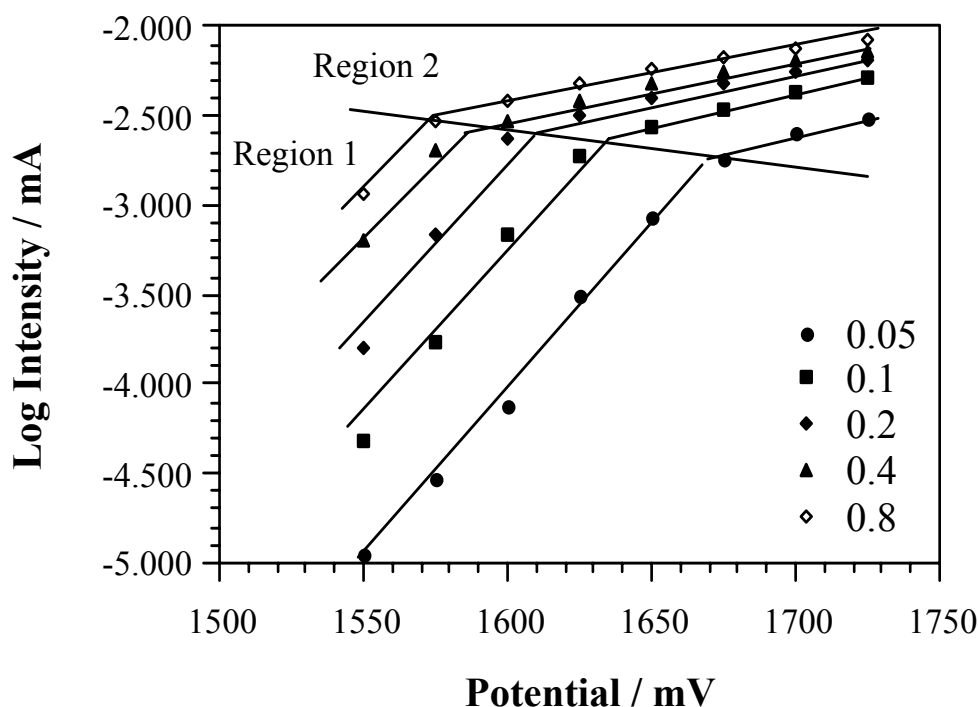


Figura 2. Representaciones de log intensidad en función del potencial (representaciones de Tafel) obtenidas a partir de voltamperogramas de electrodos de platino sometidos a barridos de potencial de  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  polarizados en disoluciones de acetonitrilo y  $\text{LiClO}_4$  0,1 M con diferentes concentraciones de tiofeno. Los ordenes de reacción relacionados con la región 1 y 2 pueden ser obtenidos a partir del log  $i$  en función del log  $[M]$  representado a  $E = \text{constante}$ .

A partir de las representaciones experimentales de Tafel obtenidas para distintas concentraciones del monómero o electrolito, o cambiando la temperatura del sistema, se pueden obtener los ordenes de reacción empíricos o las energías de activación. Estos ordenes de reacción indican si sólo el monómero, o ambos, monómero y electrolito toman parte en la iniciación de la polimerización (9).

**Nucleación de la fase polimérica.** Una vez generados los radical-cationes monoméricos tiene lugar un proceso de polimerización. Han sido propuestas dos vías:

a) a través de una policondensación de radical-cationes (11-13)



b) una reacción del radical-catión con el monómero (14-16)



Los procesos de polimerización tienen lugar a través de las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo aunque este punto no es aceptado por algunos investigadores que proponen la existencia de procesos químicos en la capa de reacción más próxima al electrodo (17,18).

Cualquiera que sea la vía de polimerización una nueva fase, el polímero, comienza a crecer sobre el electrodo. La superficie electródica crece debido al aumento de la rugosidad. La oxidación monomérica tiene lugar a sobrepotenciales más bajos sobre el polímero que sobre el metal. Como consecuencia de la nucleación de la nueva fase se produce un bucle de corriente en los voltamperogramas, un mínimo de corriente en los cronoamperogramas y un máximo de potencial en los cronopotenciogramas (19,20). A partir de estas respuestas puede ser cuantificada la influencia de los parámetros físicos y químicos en la cinética o en los procesos de nucleación (21).

**Cinéticas de polimerización.** Una vez que la superficie del electrodo queda cubierta la naturaleza química del electrodo ha cambiado de un metal a un polímero. Cuando se requiere la generación de una película polimérica la mayor parte de la carga eléctrica consumida fluye a través de la interfase polímero/electrolito. Esto significa que durante la mayor parte del tiempo de polimerización el proceso de polimerización ocurre sobre un electrodo polimérico.

Para seguir la cinética del polímero podemos elegir **una vía electroquímica**, las pendientes de Tafel, tal y como se mencionaba anteriormente cuando se estudiaba el proceso de iniciación sobre el metal. El procedimiento es el siguiente:

a) Una fina película polimérica es generada sobre el metal por una de las técnicas: polarización a potencial constante, barridos consecutivos de potencial, ondas cuadradas consecutivas de potencial, ondas trapezoidales de potencial, o procedimientos similares usando ondas de corriente.

b) El electrodo recubierto es aclarado y puesto en una nueva disolución con el electrolito de fondo donde es sometido a un voltamperograma de control a baja velocidad de barrido.

c) El electrodo recubierto es estudiado en la disolución de fondo con monómero para obtener la pendiente de Tafel.

A partir de las pendientes de Tafel obtenidas utilizando un nuevo electrodo recubierto para cada concentración de monómero y electrolito y cada temperatura se pueden conseguir los ordenes empíricos de reacción.



El método electroquímico proporciona resultados correctos si las reacciones paralelas no están presentes y cada unidad de densidad de corriente produce el mismo peso de polímero independientemente de las condiciones químicas o del grosor del polímero presente sobre el electrodo. Como es difícil tener una idea "a priori" de la presencia o no de estas reacciones paralelas en nuestro laboratorio ha sido desarrollado un método microgravimétrico "ex situ" paralelo (7, 22-24).

**Cinéticas seguidas por ultramicrogravimetría.** a) Bajo condiciones químicas constantes se genera una película polimérica por polarización a potencial anódico constante ( $E_{OX}$ ) durante un tiempo de polarización constante ( $t_{OX}$ ).

b) El electrodo recubierto se aclara con disolvente puro y se pone en la disolución de fondo donde los procesos reversibles de oxidación y reducción polimérica son controlados por voltamperometría cíclica y ondas cuadradas de potencial. La película es entonces oxidada o aclarada con metanol o acetona.

c) Una vez seco el electrodo recubierto es pesado. El peso de la película de polímero oxidado es obtenido por diferencia con el peso de electrodo sin recubrir.

d) después de la reducción en la disolución de fondo seguida del aclarado, secado y pesado, se obtiene el peso de la película de polímero reducido.

e) La película de polímero se destruye entonces quemándola en una llama reductora. El electrodo de platino frío se pesa entonces y se repite el procedimiento de obtención de una nueva película polimérica para un nuevo  $t_{OX}$ . Se repite todo el proceso para diferentes  $t_{OX}$  para obtener la cinética del crecimiento polimérico oxidado y reducido con el tiempo bajo condiciones químicas y físicas constantes.

f) Se pueden obtener las cinéticas para diferentes concentraciones de monómero, electrolito, temperatura, potenciales de polimerización, etc.

g) La pendiente de cada línea obtenida por la representación del peso en función de  $t_{OX}$  es una velocidad de polimerización: peso de polímero generado por unidad de tiempo de polimerización, bajo parámetros físicos y químicos constantes:

$$R_p = \frac{dW}{dt} \quad [4]$$

siendo  $R_p$  la velocidad de polimerización y  $W$  el peso de polímero.

h) A partir de estas velocidades de polimerización, se pueden obtener los ordenes de reacción y las energías de activación:

Orden de reacción del monómero: a partir de  $\log R_p$  en función del  $\log [M]$

Energía de activación:  $\log R_p$  en función de  $1/RT$

i) Las cinéticas empíricas pueden entonces ser obtenidas (Figura 3).

$$R_p = k [\text{Monómero}]^\alpha [\text{Electrolito}]^\beta \quad [5]$$

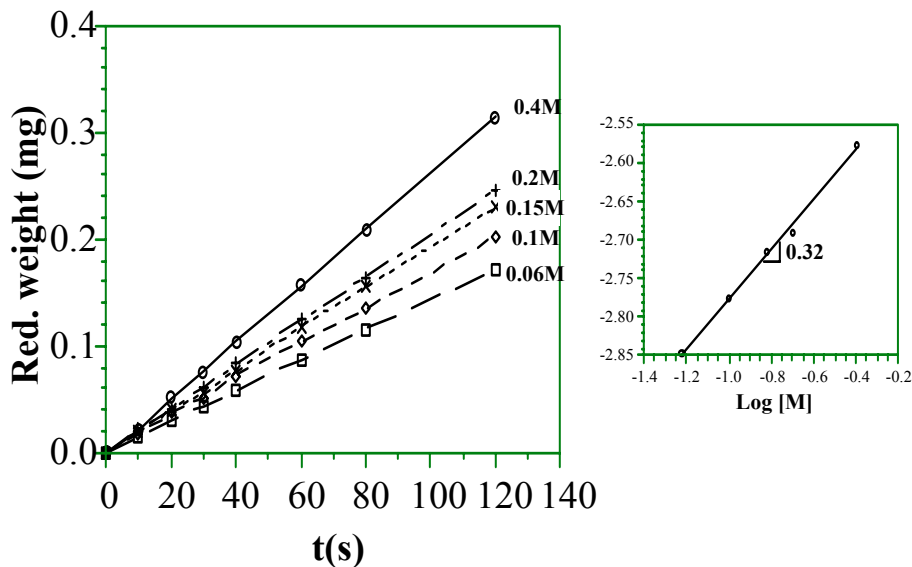


Figura 3. Evolución del peso de polipirrol reducido electrogenerado como función del tiempo de polimerización para diferentes concentraciones de monómero. Las películas fueron generadas a 800 mV, en una disolución acuosa de pirrol y NaPSS 0,1 M (Poliestirensulfonato sódico). Las pendientes representan una velocidad de polimerización: peso de polímero reducido generado por unidad de tiempo. A partir de la representación de  $\log R_p$  en función del  $\log [M]$ , se obtiene el orden de reacción del pirrol (0,32).

**Detección de reacciones paralelas.** Durante la generación de cualquier película el flujo de corriente a través del sistema a lo largo del tiempo de polimerización se registra como un cronoamperograma. A partir de la integración de cada cronoamperograma se obtiene la carga eléctrica consumida para generar cada película polimérica.

La relación entre el peso de polímero y la carga eléctrica consumida nos proporciona el peso de polímero generado por unidad de carga consumida: **la productividad en corriente.**

Si la productividad en corriente cambia uniformemente a lo largo del tiempo de polimerización, o a tiempo de polimerización constante, bajo diferentes condiciones químicas, se confirma la presencia de reacciones paralelas. La velocidad relativa de la polimerización y de las reacciones paralelas esta influenciada de diferente manera por las condiciones de síntesis químicas o físicas (Tabla 1).

Tabla 1. Productividad de la corriente eléctrica (mg de polímero producido por unidad de carga eléctrica consumida), correspondiente a la electrogeneración de politiofeno en disoluciones tiofeno/LiClO<sub>4</sub>/acetonitrilo, como función de distintas variables de síntesis.

Potencial de polimerización (mV vs. S.C.E.)	1700	2000	2500	3000	3500
Productividad en corriente (mg.mC <sup>-1</sup> )	4,0	3,6	2,9	1,0	0,7
concentración de tiofeno (mol.L <sup>-1</sup> )	0,05	0,10	0,20	0,25	0,35
Productividad en corriente (mg mC <sup>-1</sup> )	6,1	4,0	4,4	5,3	4,9
concentración de perclorato (mol.L <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,30	0,35	0,50
Productividad en corriente (mg.mC <sup>-1</sup> )	4,5	4,8	5,6	5,8	6,4

Cuando la productividad en corriente se mantiene constante no se puede sacar ninguna conclusión sobre la existencia o no de reacciones paralelas durante el flujo de corriente.

**Consideraciones teóricas de la productividad en corriente.** A partir de la productividad en corriente (mg de polímero/mC de carga consumida) se puede obtener el número de electrones consumidos para incorporar una nueva unidad monomérica al polímero.

$$\frac{1 \text{ mC}}{a \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ F}}{96.500 \text{ mC}} \times \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ e}^-}{1 \text{ F}} \times \frac{M \text{ mg}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ molec.}} = \frac{M}{a \times 96.500} \times \frac{\text{e}^-}{\text{molec.}} \quad [6]$$

Los resultados experimentales pueden ser comparados a los resultados teóricos. De acuerdo con los mecanismos de recombinación de radicales, se requieren dos electrones para incorporar una nueva unidad monomérica al polímero. Teniendo en cuenta la formación de una nube alrededor del electrodo, se propone una pérdida de polímero lo cual supondrá un gran número de electrones/unidad monomérica. Estos resultados solo pueden ser explicados a través de un proceso radicalario o un proceso paralelo de polimerización química capaz de producir polímero sin consumo eléctrico.

**Polimerización química paralela.** Cualquier electrón transferido al electrodo produce un radical catión en la interfase electrodo/electrolito. Si la transferencia electrónica ocurre desde el agua, el monómero o una molécula de un disolvente orgánico, tiene lugar la emisión de un protón por cada electrón transferido. La consecuencia es un incremento de la concentración de protones alrededor del electrodo con el consiguiente descenso del pH, y la difusión de los protones desde el electrodo (25).

El bajo pH provoca la protonación del monómero e induce la polimerización química que da lugar a polímero hidrogenado (no conductor). Numerosos estudios químicos prueban este proceso (26-29).

Este proceso de polimerización ocurre alrededor del electrodo en la capa de reacción. Cuando fluyen densidades de corriente bajas a través del sistema se forma una capa de reacción fina y la mayor parte del polímero generado químicamente es adsorbido sobre el electrodo. Este proceso de polimerización no consume electrones y contribuye al peso del polímero. El resultado final es un descenso del número de electrones consumidos para la incorporación "teórica" de una unidad monomérica al polímero.

A altas densidades de corriente la capa de reacción es mas gruesa y una fracción de polímero generado químicamente forma una nube alrededor del electrodo y se extiende en la disolución (30-31).

**Detección de las reacciones paralelas a través de la capacidad de almacenamiento de carga.** A partir de los controles electroquímicos de cada película en la disolución de fondo, tanto por voltamperometría cíclica, como por saltos de potencial, puede ser obtenida la carga eléctrica almacenada en las películas durante la oxidación y la carga eléctrica recuperada de la película por reducción (32,33).

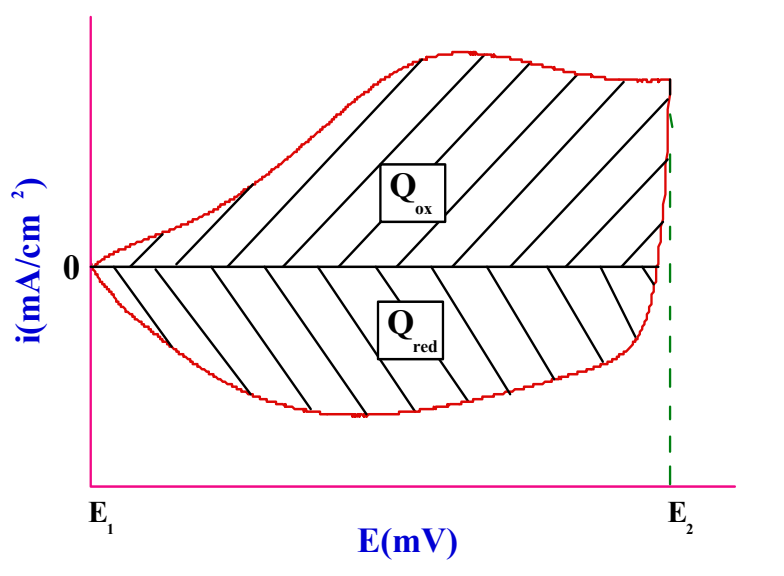


Figura 4. Voltamperograma cíclico donde se diferencian la carga de oxidación y la carga de reducción.

La obtención, tanto de la carga almacenada en cada película, como el peso de dichas películas, nos permite obtener la carga almacenada por unidad de peso de polímero: la capacidad de almacenamiento de carga ( $\text{mC}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

Tabla 2. Eficiencia de almacenamiento de carga  $\text{mC}\cdot\text{mg}^{-1}$  ( $\text{mC}$  de carga eléctrica almacenada por unidad de peso de polímero), asociada a películas de polipirrol electrogeneradas a  $800\text{mV}$  en disoluciones acuosas de pirrol/ $\text{LiClO}_4$ , como función de la concentración de pirrol durante la síntesis. Cada película fue sintetizada a diferentes tiempos de polarización. Los valores de almacenamiento de carga fueron obtenidos a

partir de voltamperogramas de control realizados en el electrolito de fondo entre -500 y 700 mV, a 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Tiempo polimerización s	[ PIR ROL ]			
	0,01	0,025	0,05	0,10
15	10,0	6,0	6,2	5,7
30	6,0	5,0	4,4	2,9
60	3,0	3,3	3,2	3,0
150	2,2	2,8	2,2	2,5
300	1,8	2,4	1,9	2,0

Cuando es observada una variación progresiva en la capacidad de almacenamiento de carga al aumentar el espesor, o, a espesor constante al aumentar la concentración de monómero, o de electrolito o aumentando la temperatura de polimerización, podemos concluir que durante las condiciones de polimerización está presente un proceso de degradación del polímero electroactivo. Debido a esta degradación una parte del polímero deja de oxidarse y reducirse originando una menor capacidad de almacenamiento de carga (32,34,35) (Tabla 2).

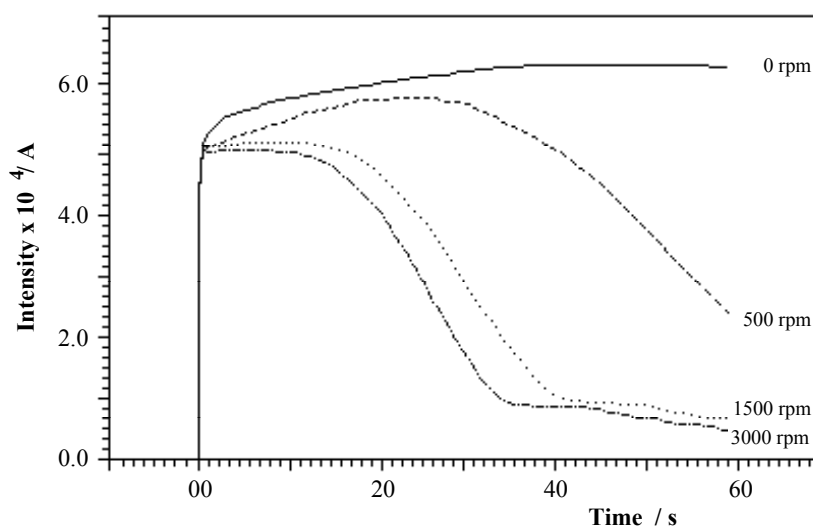


Figura 5. Cronoamperogramas obtenidos usando un electrodo de disco rotatorio de platino, en disoluciones de acrilonitrilo con tiofeno 0,1M y LiClO<sub>4</sub> 0,1M, a diferentes velocidades de rotación. Salto de potencial desde -500 mV (vs S.C.E.) hasta 1700 mV.

**Procesos de degradación seguidos con electrodos de disco rotatorio.** Cuando los procesos de degradación se deben a reacciones paralelas como la descarga de agua residual sobre politiofeno, el incremento de la velocidad de rotación de un electrodo de disco rotatorio provoca el incremento de la velocidad de difusión del agua al electrodo y una mayor velocidad de degradación con la consiguiente pasivación sobre los voltamperogramas a menores sobrepotenciales (36) (Figura 5).

**Procesos de degradación por sobreoxidación.** Cuando un electrodo recubierto fue estudiado en la disolución de fondo por voltamperometría cíclica fueron identificadas tres regiones diferentes de potencial: oxidación reversible, degradación y descarga de la disolución de fondo (Figura 6).

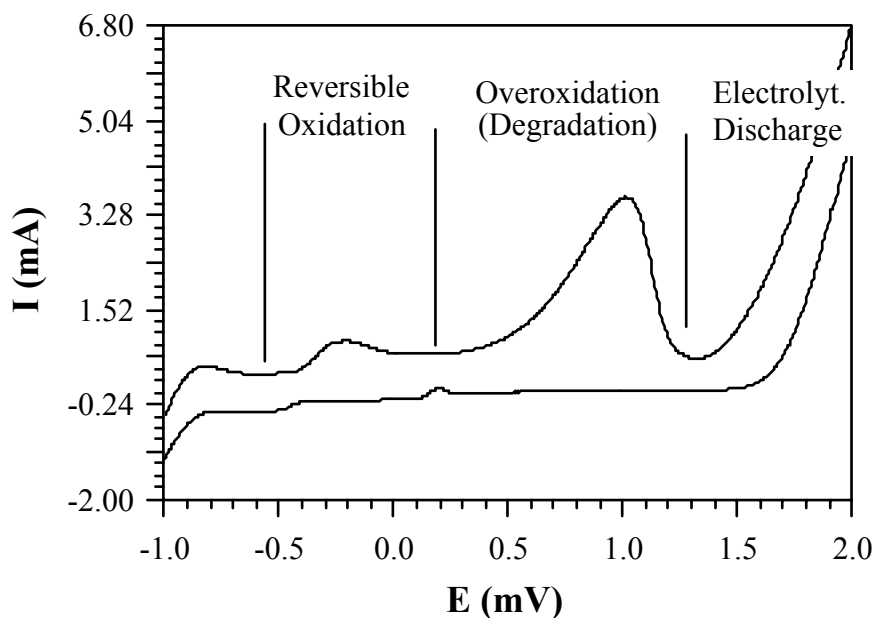


Figura 6. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Pt desnudo entre -1000 y 2000 mV, a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , en una disolución acuosa de pirrol 0,1M y PVSNa 0,1 M.

Voltamperogramas cíclicos consecutivos realizados en la región de oxidación reversible muestran un solapamiento de las regiones oxidación/reducción (Figura 4). Cuando el límite anódico para los barridos de potencial penetra en la región de degradación se observa una disminución progresiva de las densidades de corriente sobre los voltamperogramas consecutivos (Figura 7), así como un mayor sobrepotencial para el inicio de la oxidación: la electroactividad del proceso se pierde y a este hecho se le denomina degradación (13, 37-39). El proceso de degradación, seguido por la evolución del almacenamiento de carga obtenido por la integración de la parte reversible de los voltamperogramas consecutivos, es más rápido cuando el límite anódico del potencial es más anódico.

El polímero degradado muestra la suficiente conductividad para permitir la descarga del electrolito a altos sobrepotenciales (Figura 6).

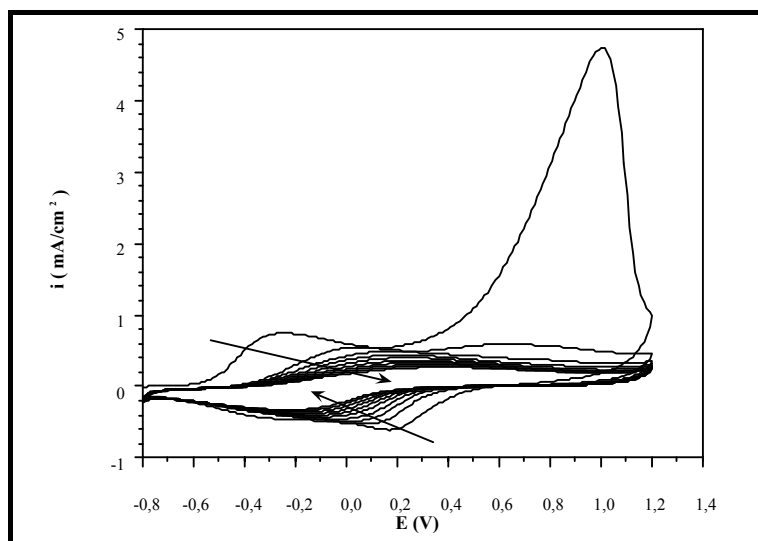


Figura 7. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de platino recubierto de una película de polipirrol-polivinil sulfonato al someterlo a barridos consecutivos de potencial entre -800 y 1200 mV, en una disolución acuosa de 0,1M LiClO<sub>4</sub>

**Influencia de la adsorción en el proceso de polimerización.** Para pasar de la iniciación al proceso de polimerización tendremos especies intermedias como oligómeros los cuales pueden ser formados a partir de radicales monoméricos adsorbidos (proceso heterogéneo) o de radicales monoméricos desorbidos (proceso homogéneo en la capa de reacción).

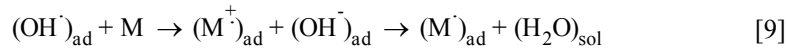
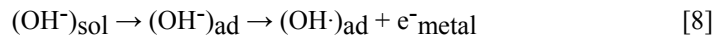
Los electrodos rotatorios de disco y los electrodos rotatorios de disco anillo pueden ser usados para estudiar ambas posibilidades.

**Reacciones producidas por el flujo de corriente.** Resumiendo las observaciones experimentales, la polarización de un electrodo de platino limpio en una disolución que contiene un disolvente, una sal y un monómero produce, al final, los siguientes procesos: iniciación (directa o indirecta), nucleación y polimerización, oxidación polimérica, degradación y polimerización química paralela (seguida de una adsorción o precipitación en el seno de la disolución).

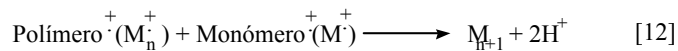
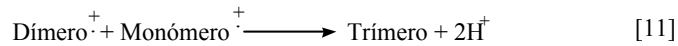
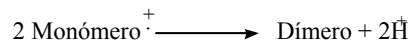
**Iniciación.** Cuando el proceso de polimerización tiene lugar a un potencial eléctrico dentro de la ventana de potenciales del electrolito ocurre un proceso de **iniciación directa** por la generación de radical-cationes por la oxidación del monómero



Si existe una alta concentración de OH<sup>-</sup> en la disolución de fondo, puede ocurrir una **iniciación indirecta** a través de los óxidos metálicos formados o a través del OH<sup>-</sup> adsorbido.

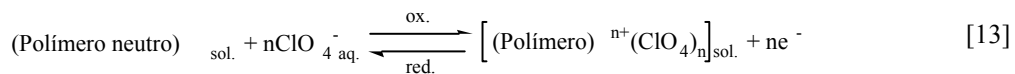


**Polimerización y nucleación.** Una policondensación de radicales puede ser aceptada para explicar el proceso de polimerización:



Todas las reacciones tienen lugar sobre especies adsorbidas tal y como fue probado usando un electrodo de disco rotatorio a altas velocidades de rotación. La oxidación del monómero ocurre en lugares activos de la superficie y una vez formado un pequeño núcleo de polímero la oxidación del monómero tiene lugar a menores sobrepotenciales sobre la molécula de polímero que sobre la superficie libre del metal. Una película de polímero se forma por crecimiento a partir de los núcleos iniciales. El proceso de nucleación se detecta tanto por voltamperometría cíclica como por cronoamperometría.

**Oxidación del polímero.** Durante la formación del polímero tiene lugar un simultáneo proceso de oxidación polimérica. El potencial de oxidación del polímero es menor que el potencial de polimerización. La oxidación del polímero puede describirse por una reacción en estado sólido con intercambio de iones desde la disolución y electrones desde el metal:



El proceso es reversible y durante el mismo pueden, así mismo, intercambiarse moléculas de disolvente. Un cambio de volumen reversible tiene lugar acompañado de cambios en el color de la película y su conductividad: El polímero reducido es un semiconductor mientras que el oxidado es un conductor (40-41).

**Polimerización química.** Bajo diferentes condiciones experimentales se forma una nube marrón alrededor del electrodo durante el paso de corriente (30,31). Un proceso similar puede producirse por la acidificación química de la disolución monomérica produciéndose un polvo polimérico negro de baja conductividad (26-29). La polimerización ácido-catalizada del pirrol fue seguida por espectroscopía UV-vis. La cinética empírica obtenida fue:

$$R_p = k [\text{Pirrol}] [\text{ClO}_4^-]^{0,6} [\text{H}^+]^{0,8} [\text{H}_2\text{O}]^{-1} [14]$$



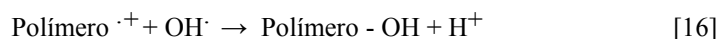
La emisión de protones alrededor del electrodo [1,2] (25) durante el flujo de corriente genera una capa de reacción donde tiene lugar la polimerización química. A bajas densidades de corriente la capa de reacción es muy fina y el polímero generado químicamente es adsorbido sobre la superficie. Cuando la capa de reacción es más espesa una fracción del polímero generado químicamente no interacciona con la superficie y precipita en la disolución por gravedad formando una nube alrededor y por debajo del electrodo. La cantidad de polímero generado químicamente adsorbido sobre la superficie cambiará las propiedades electroquímicas y físicas debido a la baja conductividad y a la no electroactividad de este polímero hidrogenado (42).

**Degradación.** A partir del estudio por voltamperometría cíclica del polímero en el electrolito de fondo (Figuras 5 y 7) se observó un proceso de degradación que comienza a sobrepotenciales más bajos que el menor potencial usado durante la electropolimerización. Estos procesos parecen estar relacionados con la etapa inicial de la descarga del disolvente o el electrolito en el polímero (36). La generación de radicales favorece el ataque nucleofílico a los radical-cationes (polarones) o dicationes (bipolarones) presentes en el polímero.

Si el disolvente es agua, o el agua residual:

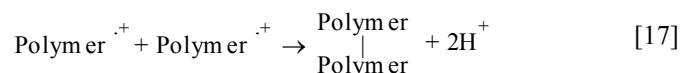


Las moléculas de agua están en los canales del polímero y los radicales OH y los protones se forman dentro del polímero oxidado:



un enlace OH en el medio de una fibra provoca una pérdida de conjugación y el consiguiente descenso de la electroactividad. Reacciones similares pueden tener lugar cuando se utilizan otros disolventes con los que se alcance el potencial de oxidación del disolvente o el electrolito (43-44). Durante el proceso de degradación tiene lugar un incremento del peso del polímero.

**Reacciones de reticulación.** Una alta concentración de radical-cationes poliméricos provoca reacciones de reticulación:



Este hecho ha sido probado cuando se sintetizó polímero soluble electroquímicamente (45-47). La solubilidad catódica del polímero persiste si el potencial no alcanza los valores de las reacciones de reticulación-degradación. Una vez superados estos valores el polímero es insoluble.

**Otras reacciones paralelas posibles.** La presencia de una transferencia entre una disolución monomérica y un electrodo genera radicales del monómero y del disolvente, protones y otras posibles especies

intermedias reactivas. La simultánea presencia de monómero, disolvente, electrolito y óxidos superficiales puede generar otros productos además del polímero y los oligómeros en disolución. Estas posibilidades no han recibido mucha atención en la literatura.

**Reacciones que tienen lugar a mas altos sobrepotenciales.** A partir de los estudios preliminares del electrodo en ausencia o en presencia del monómero, hemos intentado elegir un potencial donde la reacción inicial sea la oxidación monomérica directa o indirecta. Sin embargo, como consecuencia de la emisión de protones y la formación de polímero, aparecen polimerizaciones químicas paralelas y procesos de reticulación-degradación. Algunos de estos procesos son debidos al menor sobrepotencial para la oxidación del disolvente sobre el polímero que sobre el metal.

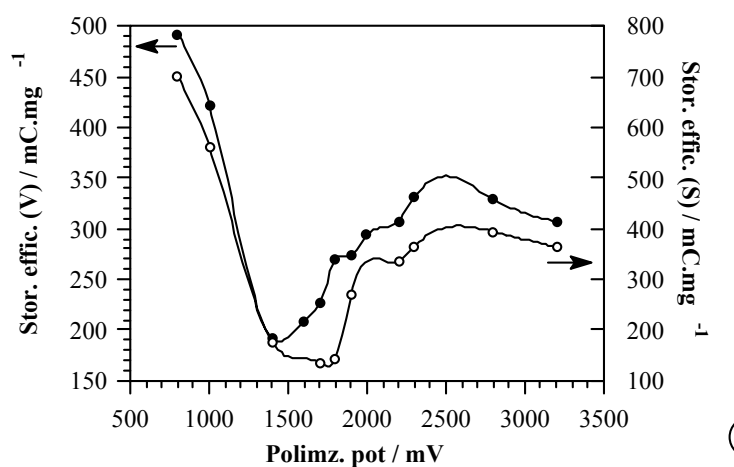


Figura 8. Representación de la eficiencia de almacenamiento-potencial de polimerización obtenidas con películas de polipirrol electrogeneradas a diferentes potenciales en disoluciones acuosas con LiClO<sub>4</sub> y chequeadas por voltamperometría cíclica (V) y saltos de potencial (S) en el electrolito de fondo (LiClO<sub>4</sub> 0,1 M y agua).

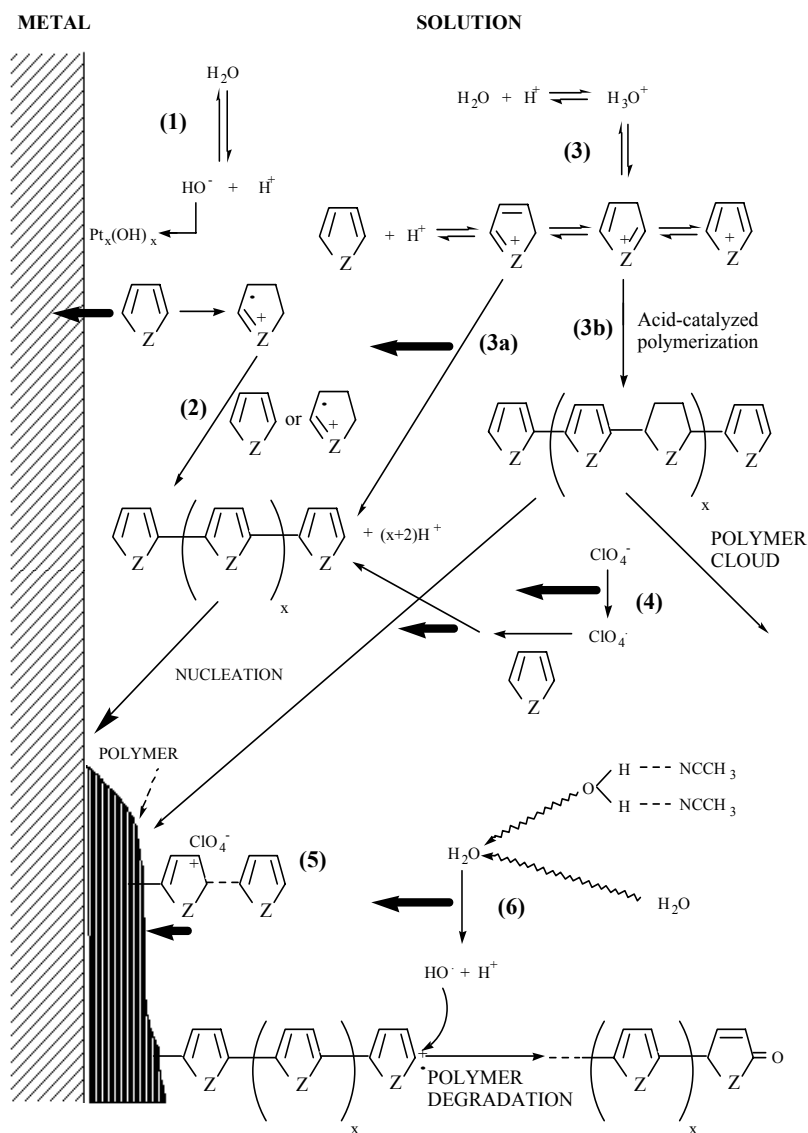
Esto significa una presencia de todas las reacciones posibles incluso a bajos sobrepotenciales. A mayores sobrepotenciales las velocidades relativas de las diferentes reacciones cambian, tal y como fue deducido a partir del potencial anódico de polarización en la producción y propiedades del polímero (Figura 8). El brusco descenso de la capacidad de almacenamiento de carga en películas generadas a potenciales crecientes desde 700 a 1500 mV prueba la presencia de una cinética de degradación de velocidad creciente

**Modelo de reacciones interfaciales.** Las diferentes reacciones que tienen lugar durante el paso de corriente fueron recogidas en un modelo parcial de reacciones interfaciales (49). La velocidad relativa de las diferentes reacciones depende de los parámetros de síntesis químicos y eléctricos. La composición final y las propiedades de la película electrogenerada dependen de la elección de los parámetros de síntesis tal y como fue seguido durante los estudios cinéticos. El razonamiento inverso siempre es cierto: si definimos una propiedad, se pueden seleccionar las condiciones de síntesis a partir del modelo de reacciones interfaciales para optimizar esta propiedad.

Consideraremos algunas propiedades electroquímicas y aplicaciones, que pueden ser optimizadas a

partir de diferentes polímeros, en las que nuestro laboratorio esta interesado.

**Propiedades electroquímicas (50-52).** Todas las propiedades electroquímicas se basan en la facilidad de los polímeros conductores para ser oxidados de forma progresiva, desde el estado neutro, en un medio electrolítico. La manera más sencilla de llevar a cabo el proceso es mediante un barrido de potencial. El estado oxidado es un compuesto no estequiométrico cuya composición en peso del contraión varía entre el cero y el 50%. El grado de oxidación alcanzado está relacionado con la carga consumida por lo que se puede conseguir cualquier grado intermedio sin más que detener el barrido de potencial al llegar a la carga correspondiente.

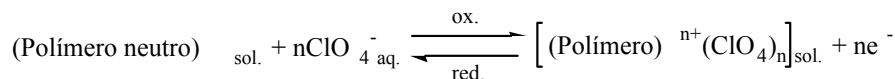


El proceso es reversible, por lo tanto se puede recuperar cualquier grado de oxidación menor, o el estado neutro por reducción mediante un barrido catódico.

Una vez comprendido el proceso electroquímico los diferentes estados de oxidación se pueden

conseguir enviando la correspondiente carga anódica o catódica empleando cualquier método electroquímico.

Al cambiar el estado de oxidación cambian las propiedades:



Reacción en estado sólido

DESCARGADO - <b>(almacenamiento de carga)</b>	-	CARGADO
COLOR (a)	- <b>Electrocromismo</b>	- COLOR (b)
VOLUMEN 1	- <b>Electroquimiomecánico</b>	- VOLUMEN 2
(SOLUBLE)	- <b>Electrodisolución</b>	- (INSOLUBLE)
COMPACTO	- <b>Electroporosidad</b>	- POROSO

Al ser propiedades ligadas al estado de oxidación y ser éste reversible, también lo serán las propiedades.

**Capacidad de almacenamiento de carga.** Se define como la carga almacenada por unidad de masa en un polímero oxidado. Conocida la masa de una película polimérica (polipirrol, politiofeno, etc.) se somete a un barrido de potencial en un medio electrolítico entre dos límites definidos. Por integración de la rama anódica se obtiene la carga almacenada en el polímero (figura 4). Por integración del área bajo la rama catódica se obtiene la carga recuperada. Si los límites fueron elegidos en el intervalo de comportamiento redox reversible, ambas cargas serán iguales. El cociente entre la carga y la masa de la película de polímero nos da la capacidad de almacenamiento ( $\text{mC} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

La carga/descarga pueden ser efectuadas, así mismo, mediante ondas cuadradas de potencial o de corriente. Los polímeros conductores presentan la particularidad, respecto a los electrodos sólidos de las baterías clásicas, de que toda la masa es electroactiva y participa en los procesos. La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis. En nuestro laboratorio se han conseguido películas capaces de almacenar hasta 500 Ah/kg. La capacidad teórica, suponiendo que se almacena una carga cada 4 unidades monoméricas es de 300 Ah/kg. Estos valores son bastante elevados comparados con los 30-40 Ah/kg de las baterías de Pb ácido.

Realizando ciclos continuos de carga/descarga se llegan a 10.000 ciclos con un descenso de un 20% en la capacidad de carga. Películas delgadas son electrocromáticas por lo que son autoindicadoras del estado de carga o descarga.

**Propiedades electrocromáticas (53-55).** Películas finas de polímero presentan diferentes colores en los estados oxidado y reducido debido a la formación y destrucción reversible de estados polarónicos y bipolarónicos. La combinación de una celda electroquímica y un espectrofotómetro UV-vis nos permite la

construcción de un **equipo de electrorreflectancia** (Figura 9). Los espectros de absorción/reflexión se pueden obtener a diferentes potenciales. Las velocidades de cambio de color se pueden obtener por saltos de potencial siguiendo el cambio de la absorción a  $\lambda$  constante.

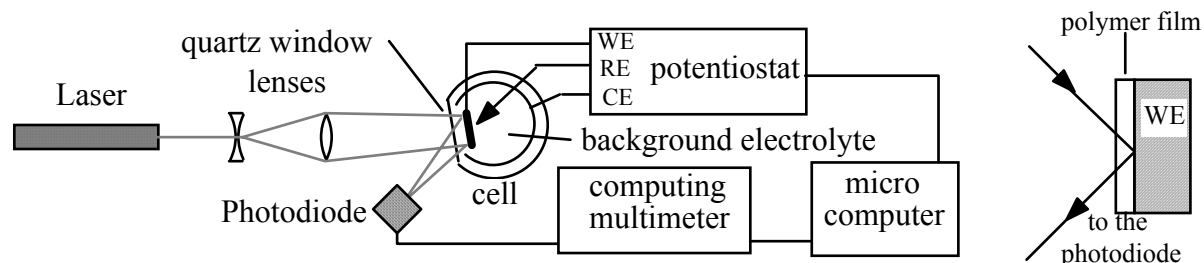


Figura 9. Esquema del equipo experimental usado para la reflectancia láser "in situ". A la derecha, el haz del láser es reflejado (principalmente) por el metal pasando dos veces a través del polímero.

Usando este equipo se puede seguir la influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades electrocrómicas. Procesos de ingeniería molecular nos permiten la construcción electroquímica de materiales compuestos polímero conductor-polielectrolito. Se aprovechan así algunas propiedades del polielectrolito (grado de rigidez) para controlar las velocidades de cambio. En nuestro laboratorio se han conseguido cambios en tiempo inferior a la décima de segundo. El hecho es significativo por cuanto estamos considerando una reacción en estado sólido. Los colores más habituales son los azules y negros de los distintos polímeros en estado de oxidación. El polipirrol en estado reducido presenta un color amarillo-pálido transparente. El poli(3-metil tiofeno) es rojo intenso en estado reducido. Las polianilinas presentan distintos tonos de color verde.

**Propiedades electroquimiomecánicas (56-60).** La oxidación/reducción de una película provoca un aumento/descenso, respectivamente, del volumen debido a la apertura de la red polimérica para dejar entrar a los contraiones solvatados, durante la oxidación; o su cierre, al ser expulsados, durante la reducción. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y el espesor. Como el proceso es reversible se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico de los procesos redox en el polímero. Esta es una propiedad electroquimiomecánica: una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico.

**Propiedades electrocatalíticas (61,62).** Las características de estos nuevos materiales conductores pueden ser usadas como electrodos para diferentes reacciones teniendo unas inusuales propiedades electrocatalíticas. Además, pueden ser inmovilizados en las películas electrocatalizadores específicos, enzimas, etc.

**Electrodisolución (45-47).** Si los polímeros conductores son considerados como metales orgánicos podemos esperar ser capaces de generarlos electroquímicamente y disolver las películas, igualmente, por métodos electroquímicos. Estas reacciones serán equivalentes a la electrodeposición catódica de metales y al proceso de electrodisolución anódico, implicados en numerosos procedimientos tecnológicos. La solubilidad de

un polímero conductor está íntimamente relacionada con las interacciones relativas polímero-polímero, polímero-contraión-polímero, y polímero-disolvente. La disolución de un polímero conductor solo ocurre si el polímero no está reticulado. Si podemos obtener un polímero soluble la electrodisolución puede ser conseguida cambiando el disolvente o el electrolito. la idea es conseguir una amplia diferencia entre la interacción electrolito-polímero reducido y la interacción electrolito-polímero oxidado. La electrogeneración de un polímero a partir de 2,5-di(-2-tienil)-pirrol produce una película polimérica. Este polímero es soluble en diferentes disolventes orgánicos, parcialmente soluble en acetonitrilo e insoluble en disoluciones de acetonitrilo-LiClO<sub>4</sub>. Cuando la película insoluble es reducida en disoluciones acetonitrilo-LiClO<sub>4</sub> tiene lugar una solubilización cuantitativa.

**Estudios electroquímicos de procesos de relajación (41, 63, 64).** La oxidación electroquímica de una película reducida tiene lugar a través de la generación de cargas positivas a lo largo de las fibras poliméricas en la interfase polímero/electrolito. La presencia de cargas positivas favorece los procesos de repulsión entre fibras y la apertura de canales con la consiguiente penetración de contraiones en el interior de la película. El proceso de oxidación progresa simultáneamente. El proceso global controla la apertura de poros de diámetro creciente y está controlado por procesos de relajación conformacional que dan lugar a movimientos poliméricos en estado sólido (figura 10). Los procesos de relajación estarán más dificultados, requerirán más energía, cuanto más compacto sea el polímero. El grado de compacidad se puede controlar por polarización a potenciales catódicos crecientes una vez reducido el polímero. Ello da lugar a sobrepotenciales anódicos mayores (mayor energía) para el inicio de la oxidación (apertura de poros) cuando el polímero fue polarizado previamente a potenciales catódicos crecientes (Figura 11).

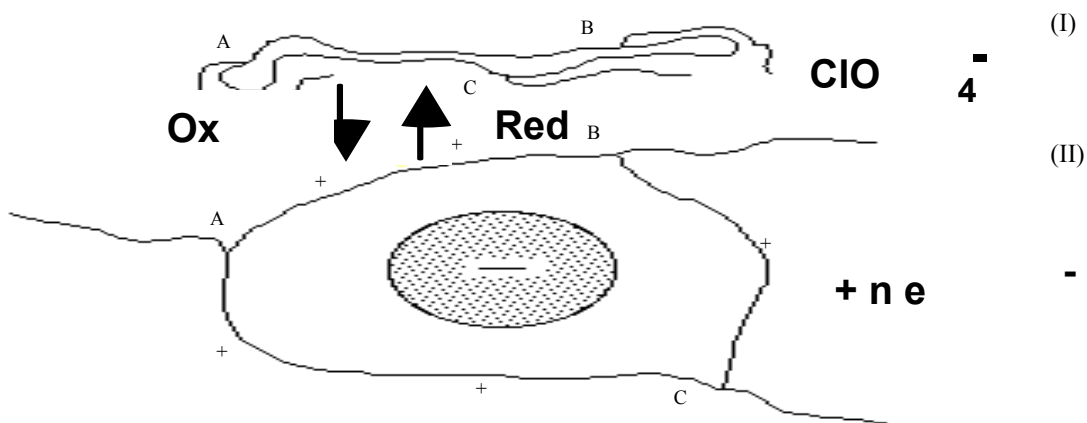


Figura 10. I) Estructura compacta tras la reducción a altos potenciales catódicos (dos dimensiones), II) Se necesitan altos potenciales anódicos para inducir cargas positivas, abrir la estructura y permitir la entrada de contraiones.

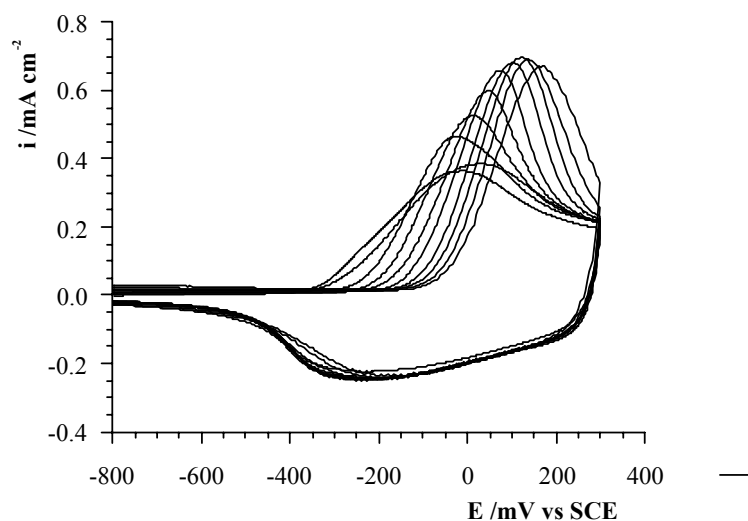
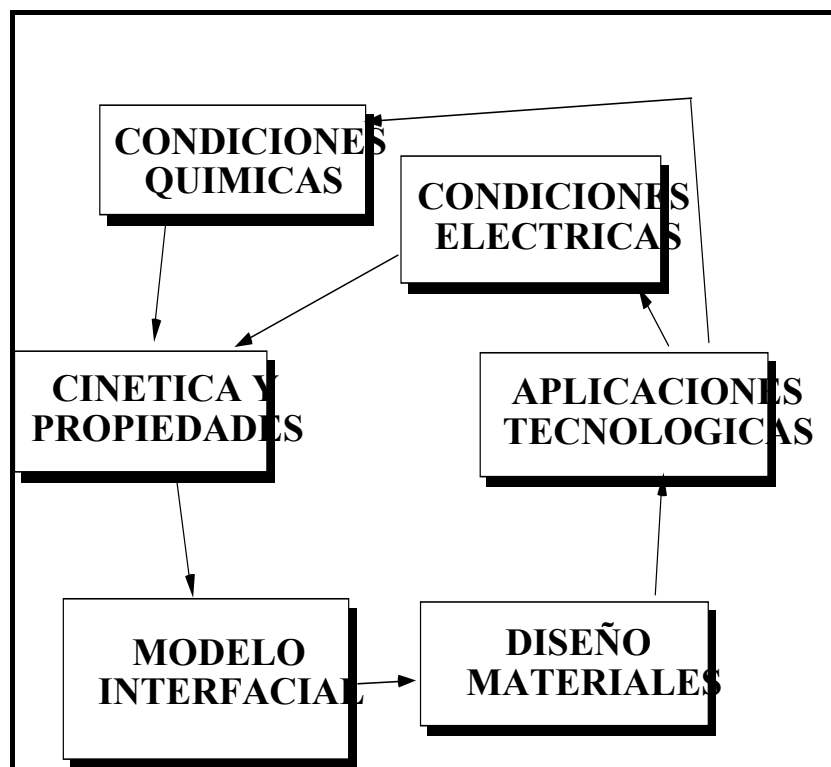


Figura 11. Comportamiento voltamperométrico de una disolución de propileno carbonato con  $\text{LiClO}_4$  0,1 M. Los barridos de potencial fueron llevados a cabo a  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre diferentes potenciales catódicos (-800, -1200, -1400, -1600, -1800, -2000, -2200, -2400, -2600 y -2800 mV) y 300 mV en función de S.C.E. La oxidación del polímero se desplaza anódicamente cuando el barrido fue iniciado más catódicamente.

A partir de la evolución de la carga consumida con el tiempo para diferentes parámetros químicos y físicos pueden obtenerse las cinéticas empíricas del proceso de oxidación en estado sólido. Los procesos inversos de expulsión de contraiones, eliminación de las cargas positivas a lo largo de las fibras, interacciones de van der Waals y cierre de la estructura polimérica ocurren durante la reducción. La apertura y cierre de canales a lo ancho de una película polimérica, relacionados con un potencial eléctrico, mimetiza procesos similares a través de membranas biológicas.

**Desde la ciencia a la tecnología.** A partir de los resultados previos podemos llegar a la conclusión de que la electrogeneración de polímeros conductores es una vía rápida, a través de un mecanismo complejo para obtener materiales con propiedades a medida. La producción de películas a diferentes tiempos de polarización, bajo diferentes parámetros químicos y físicos y el control de cada película electrogenerada permiten postular la existencia de polimerización electroquímica, polimerización química y procesos de degradación. El resultado final del paso de corriente es un material más o menos reticulado, con una mayor o menor electroactividad; un material mixto. Las propiedades de este material dependen de su composición.



El método propuesto para estudiar las cinéticas de un sistema nos permite conocer la influencia de los parámetros químicos y físicos en la velocidad de polimerización y en las propiedades del polímero. Como resultado se ha propuesto un modelo parcial de reacciones interfaciales. De manera inversa, si necesitamos un polímero con unas propiedades definidas para unas aplicaciones específicas, a partir del modelo de reacciones interfaciales y de un estudio cinético previo se pueden optimizar las condiciones de síntesis para alcanzar la propiedad esperada.

**Aplicaciones tecnológicas (65-68).** Los polímeros conductores generados mediante métodos electroquímicos pueden ser utilizados en aplicaciones tecnológicas: microelectrónica, óptica, blindajes electromagnéticos o iónicos, conductores electrónicos, películas calefactoras o telas calefactoras, diodos emisores de luz, etc. A continuación vamos a centrarnos en aplicaciones y dispositivos basados en propiedades electroquímicas.

**Baterías.** Los procesos de oxidación/reducción de un electrodo polimérico [13] pueden ser considerados como procesos de carga/descarga. El electrodo está cargado durante la oxidación y descargado durante la reducción. La densidad de energía almacenada viene dada por la capacidad de almacenamiento de carga. Esta propiedad, como fue mostrado anteriormente, cambia con las condiciones de síntesis. La potencia liberada depende de la cinética de reducción. Como ánodo de la batería se puede utilizar un electrodo de litio en un disolvente orgánico o un segundo polímero capaz de reducirse electroquímicamente. Se puede construir una batería todo sólido utilizando un electrolito en estado sólido con una conductividad lo suficientemente alta (Figura 12).



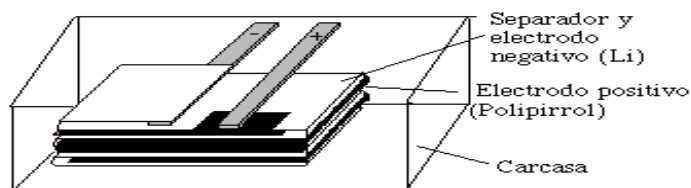
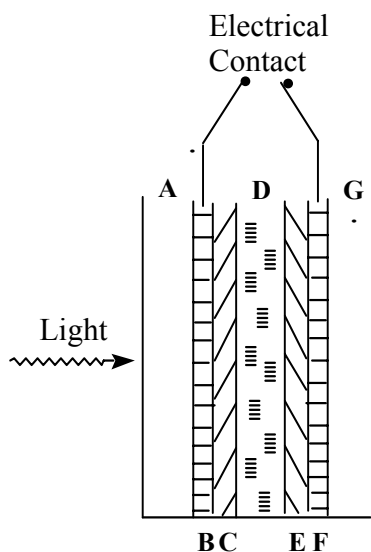


Figura 12. Esquema de una batería de polipirrol tipo sandwich.

**Dispositivos electrocromicos.** Durante la oxidación polimérica se forman nuevos niveles electrónicos vacíos en el polímero (polarónicos y bipolarónicos) entre la banda de valencia y la de conducción. Como la película reducida original era coloreada durante la oxidación aparecen nuevas absorbancias y el color cambia. El cambio de color entre un material semiconductor u otro conductor provoca, al mismo tiempo, un cambio en la reflectividad. Estos cambios de color y reflectividad son reversibles como la oxidación/reducción que los origina y están siendo utilizados para producir diferentes dispositivos: ventanas inteligentes, dispositivos de visualización, pantallas planas, etc. (Figura 13).



- D: Electrolito
- Ventana inteligente**
- F, B: conductor electrónico transparente
- C: Elec. de trabajo electrocromico (pol.)
- E: Contraelec. electrocromico (ox. metal)
- Espejo inteligente**
- a) C: Polímero de absorbancia variable
- b) F: metal reflector
- C: Polímero de absorbancia variable
- Filtro óptico**
- como una ventana inteligente C cambia de color cuando cambia el potencial

Figura13. Esquema de dispositivos electrocromicos basados en un cambio de color en el electrodo de trabajo electrocromico, un film polimérico.

**Ventanas inteligentes.** Permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. la mas utilizada es una estructura de tres capas C/D/E (Figura 13). La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul en polipirrol) e incrementa su reflectividad. La simultanea reducción del óxido (capa E) provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un

suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad.

Los parámetros técnicos más importantes son: el porcentaje de variación de la absorción entre los estados oxidado y reducido, y el tiempo de respuesta. El primer parámetro está relacionado con la capacidad de almacenamiento de carga en la película. El tiempo de transición está relacionado con las velocidades de oxidación/reducción, controladas por procesos de relajación.

**Pantallas planas y dispositivos de visualización.** Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0,1 s para pantallas planas.

**Espejos inteligentes.** Este dispositivo está basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

**Filtros ópticos.** Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc.) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

**Músculos artificiales.** Un músculo puede ser considerado como un dispositivo electroquímico-mecánico: un pulso eléctrico que llega desde el cerebro a través del sistema nervioso desencadena reacciones químicas y provoca un cambio en el volumen con el consiguiente movimiento macroscópico. Procesos similares son descritos con los polímeros conductores. En nuestro laboratorio fue desarrollado un sistema de dos capas (polímero conductor/polímero no conductor, adherente y flexible) para transformar los movimientos moleculares microscópicos en movimientos macroscópicos. Trabajando con un electrodo de 3 cm x 1 cm x 40 μm el extremo libre del electrodo describe un movimiento angular de 180° alrededor del extremo fijo en unos pocos segundos (Figura 14).

Nuestro músculo artificial tiene un comportamiento reversible porque está basado en procesos electroquímicos reversibles. Todos los parámetros que actúan sobre los procesos de oxidación/reducción influyen en la velocidad de movimiento. Han sido desarrolladas tres generaciones diferentes de músculos artificiales mediante la mejora de las condiciones de síntesis de las películas conductoras para mejorar su electroactividad. Han sido desarrollados músculos capaces de levantar 1000 veces su propio peso a través de 180°. Como en un músculo natural un pulso eléctrico desencadena reacciones químicas que originan un cambio de volumen y un trabajo mecánico. Ambos procesos ocurren en medio acuoso con flujos de iones a través de membranas.

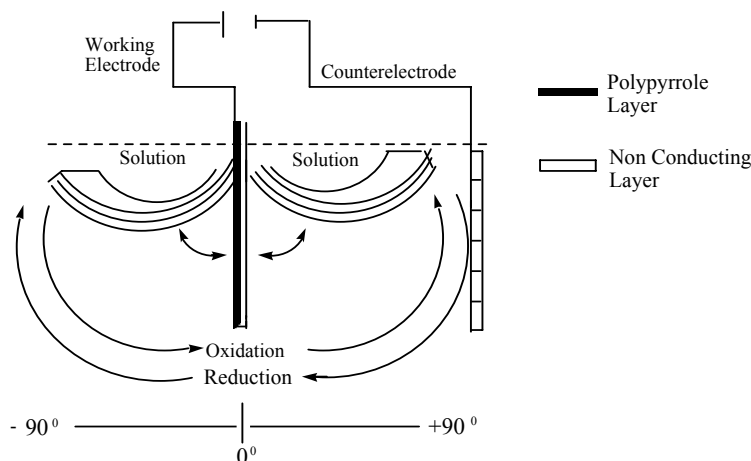


Figura 14. Esquema del movimiento macroscópico de una bicapa polipirrol/no conductor en una disolución electrolítica (LiClO<sub>4</sub> 0,1 M en agua).

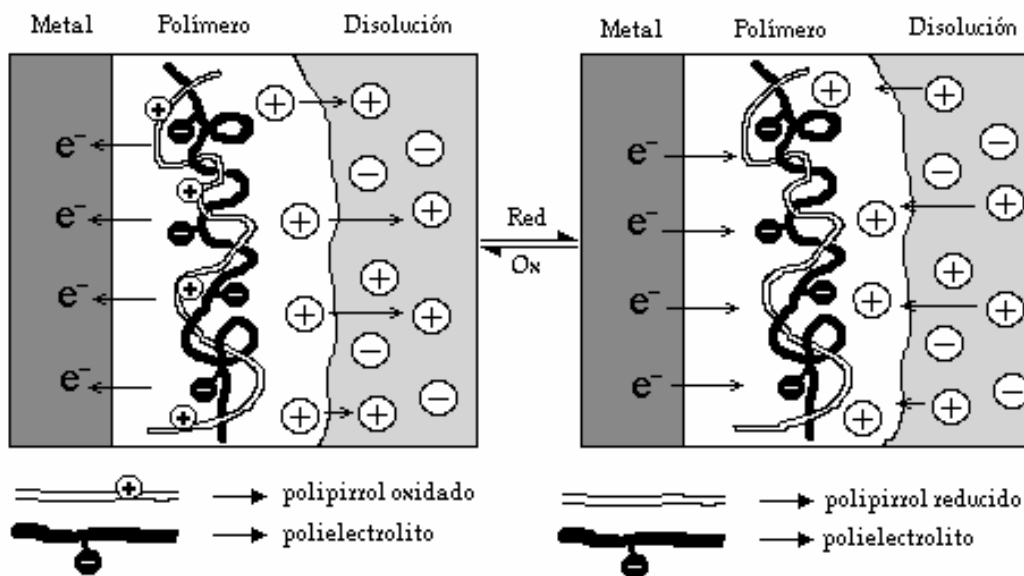
**Nervios artificiales.** Los polímeros conductores son conductores electrónicos y conductores iónicos y son capaces de emitir y absorber una sustancia como respuesta a un pulso eléctrico. Siguiendo esta vía, un conductor orgánico podría llegar hasta una dendrita de una célula nerviosa y transmitir un pulso iónico junto a la emisión de un neurotransmisor: la sinapsis.

Se ha visto ya como un electrodo polimérico puede intercambiar aniones con el exterior: una corriente anódica retira aniones del medio. Por otro lado una elevada concentración de aniones fuerza un proceso de oxidación y genera un pulso. Muchos neurotransmisores son aniónicos y podremos así detectarlos al final de un axon.

Gran parte del pulso nervioso está relacionado con pulsos de cationes K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> o Ca<sup>2+</sup> principalmente. Necesitamos un material capaz de intercambiar cationes. Se consigue con un compuesto polielectrolito-polímero conductor sintetizado electroquímicamente.

El entrecruzamiento entre el polímero conductor y el polielectrolito (PE) impide la expulsión del PE durante la reducción. El principio de electroneutralidad se mantiene por penetración de cationes. Durante la oxidación los cationes son expulsados. Tenemos así materiales orgánicos y biocompatibles capaces de intercambiar cationes con un medio o responder eléctricamente a cambio de concentración.

La combinación de ambos tipos de materiales; catiónicos y aniónicos, reversibles y biocompatibles nos permite trabajar en la construcción de interfases entre el sistema nervioso y equipos electrónicos. Disponemos de materiales capaces de transformar las señales eléctricas en señales iónicas y químicas comprensibles para las dendritas. Al mismo tiempo podemos transformar las señales iónico-químicas de los axones en señales eléctricas.



**Supercondensadores o condensadores redox.** La capacidad de almacenar carga en la superficie del material y en el interior del material proporciona una gran capacidad de almacenamiento de carga por unidad de superficie de dicho material. Cuando se emplean en la construcción de condensadores se obtienen altas capacidades.

**Membranas inteligentes.** Una película reducida es una estructura compacta de fibras neutras. La oxidación de la película provoca la apertura de canales con diámetros crecientes cuando aumenta el potencial anódico. Cuando un gradiente de potenciales se aplica a través de la película los iones fluyen por los canales. El diámetro de los iones que atraviesan la membrana depende del potencial aplicado a la membrana. (Fig. 9). Cuando la película está reducida los poros son pequeños: sólo algunos cationes pueden migrar en un campo eléctrico transversal: membrana catiónica. Al oxidar la película los cationes son repelidos por las cargas positivas: sólo los aniones pueden pasar: membrana aniónica. El tamaño de los iones migratorios se puede regular con el potencial.

**Electrodos.** Como los materiales conductores los polímeros conductores pueden ser utilizados como electrodos, como catalizadores de reacciones electroquímicas específicas, en pilas de combustible, como electrodos transparentes, como electrodos modificados para electroanálisis, o electrodos enzimáticos cuando un enzima es inmovilizada en electrodo, como electrodos modificados por inclusión de núcleos metálicos u otros catalizadores, como electrodos para controles electrocardiográficos, etc.

**Materiales inteligentes.** Las aplicaciones más importantes desde este punto de vista son los actuadores, sensores y transductores. Todos ellos están basados en las propiedades redox. Los actuadores más importantes se basan en aumentos/descensos de la longitud durante la oxidación/reducción capaces de abrir y cerrar un circuito eléctrico. Los sensores y transductores se basan en cambios de la conductividad, o del color, cuando cambia el estado de oxidación, en la transformación de una señal química en eléctrica por oxidación o reducción del material.

**Aplicaciones médicas.** Muchos de los sensores y electrodos enzimáticos tienen aplicaciones médicas. Sin embargo, la capacidad que tienen los polímeros conductores de ser oxidados en presencia de compuestos bioactivos iónicos permite la posibilidad de implantar materiales dopados y controlar la emisión del compuesto bioactivo directamente en el torrente sanguíneo.

**Modulador de pH.** Algunos polímeros conductores (toda la familia de las polianilinas) emiten y aceptan protones durante la oxidación/reducción. Este hecho puede ser aplicado para modular la concentración de protones alrededor del electrodo usando diferentes pulsos de potencial o corriente.

**Electrolitografía, electrofotografía y electroreprografía.** La obtención de polímeros conductores solubles y su insolubilidad cuando se someten a altos potenciales anódicos abren nuevas posibilidades en el campo de la electrolitografía, especialmente para aplicaciones microelectrónicas. Por otro lado, cualquier película electrocrómica puede ser usada en dispositivos multicapa fotoconductores semiconductores/películas electrocrómicas para sistemas electrofotográficos.

**Anotaciones finales.** Como resumen podemos terminar tratando de recoger un sentido general: la electrogeneración de polímeros conductores es una vía, poderosa y rápida, para obtener materiales mixtos a través de mecanismos complejos. Complejo significa la necesidad de realizar un gran esfuerzo para entender el mecanismo, o simplemente para desarrollar un modelo parcial de reacciones interfaciales. Una vez desarrollado, complejo significa flexible ya que nos proporciona la posibilidades producir materiales a medida para aplicaciones específicas.

Un material mixto significa que es el resultado de una polimerización electroquímica paralelamente a una polimerización química, degradación y procesos de reticulación. Las propiedades físicas y químicas del polímero generado dependen de la composición del material. La composición es función de las velocidades relativas de los procesos electroquímico, químico y de degradación.

El conocimiento cinético de la influencia de los parámetros de síntesis físicos y químicos sobre la cinética de cada proceso nos permite sintetizar el polímero con las propiedades específicas que nos interesen para una aplicación bien definida. Si tenemos varios parámetros de interés diferentes, una vez definidos, podemos optimizar las condiciones de síntesis para mejorar la propiedad de nuestro interés. Será adecuado un método por etapas para optimizar un parámetro en cada serie de experimentos, o el diseño estadístico de experimentos.

La obtención de materiales específicos requiere técnicas electroquímicas baratas. Las condiciones de trabajo tienen pocas restricciones. La obtención de materiales tiene un gran valor añadido. Son posibles aplicaciones en todos los campos tradicionales de la tecnología a un bajo costo. Están emergiendo nuevas aplicaciones específicas en campos relacionados con la electroquímica aplicada con bajos costes de inversión. Muchas de estas aplicaciones pueden suponer una nueva revolución tecnológica: una revolución tecnológica

emergente y accesible.

**Agradecimientos.** Nuestra investigación en polímeros conductores a sido subvencionada por: Diputación Foral de Guipúzcoa, The Commission of the European Communities, Universidad del País Vasco, Gobierno Vasco, Iberdrola. Queremos agradecer así mismo, las becas para estudiantes predoctorales recibidas del Ministerio de Educación y Ciencia.

## BIBLIOGRAFIA

1. A.F. Díaz, Chem. Scrip., **17**, 145 (1981).
2. T.F. Otero y E. de Larreta-Azelain, Polymer, **29**, 1522 (1988).
3. K.M. Cheung, D. Bloor y G.C. Stevens, Polymer, **29**, 1709 (1988).
4. T.F. Otero, J. Rodríguez, E. Angulo y C. Santamaría. Libro de Memorias del XX Aniversario de la Sociedad Venezolana de Electroquímica, Editorial de la Universidad de Los Andes (Venezuela), 223 (1992).
5. T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo y J. Rodríguez, Synth. Met., **55**, 1574 (1993).
6. E.M. Genies, G. Bidan y A.F. Díaz, J. Electroanal. Chem., **149**, 101 (1983).
7. T.F. Otero y C. Santamaría, Electrochim. Acta, **37**, 297 (1992).
8. T.F. Otero y J. Rodríguez, Synth. Met., **55**, 1418 (1993).
9. T.F. Otero y J. Rodríguez, Synth. Met., **55**, 1436 (1993).
10. M.L. Marcos, I. Rodríguez y J. González Velasco, Electrochim. Acta., **32**, 1453 (1987).
11. O. Hammerich y U.D. Parker, Adv. Phys. Org. Chem., **20**, 55 (1984).
12. A.F. Díaz, J.I. Castillo, J.A. Logan y W.Y. Lee, J. Electroanal. Chem., **129**, 115 (1982).
13. T.F. Otero, R. Tejada y A.S. Elola, Polymer, **28**, 651 (1987).
14. T. Inoue y T. Yamase, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 985 (1983).
15. G. Kossmehl y G. Chatzitheodorou, Makromol. Chem. Rapid. Commun., **2**, 551 (1982).
16. B. Sharifker, E. García-Pastoriza y W. Marino, J. Electroanal. Chem., **300**, 85 (1991).
17. M.L. Marcos, I. Rodríguez y J. González Velasco, Electrochim. Acta., **32**, 1453 (1987).
18. R. John y G.G. Wallace, J. Electroanal. Chem., **306**, 157 (1991).
19. S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena y D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., **177**, 229 (1984).
20. T.F. Otero y E. de Larreta-Azelain, Synth. Met., **26**, 79 (1988).
21. T.F. Otero y C. Santamaría, Solid State Ionics, **63**, 810 (1993).
22. T.F. Otero, J. Rodríguez, E. Angulo y C. Santamaría, Synth. Met., **43**, 2831 (1991).
23. T.F. Otero, C. Santamaría, J. Rodríguez y E. Angulo, Libro de Conferencias Plenarias del IV Congreso Iberoamericano de Electroquímica, Editorial Universidad de La Laguna, 527 (1991).
24. T.F. Otero y E. Angulo, J. Appl. Electrochem., **22**, 369 (1992).
25. F. Beck y M. Oberst, J. Electroanal. Chem., **285**, 77 (1990).
26. B. Lamb y P. Kovacic, J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., **18**, 1759 (1980).
27. H.A. Potts y G.F. Smith, J. chem. Soc., 4018 (1957).
28. P.H. Plesch (Editor) "The Chemistry of cationic polymerisation", Pergamon Press, Oxford, 13-14 (1963).
29. G.F. Smith, Adv. Heterocycl. Chem., **2**, 287 (1963).

30. T.F. Otero y J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.*, **279**, 513 (1994).
31. A.J. Downard y D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 139 (1986).
32. T.F. Otero y J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **51**, 307 (1992)
33. T.F. Otero, E. Angulo, C. Santamaría y J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **53**, 1397 (1992).
34. J. Rodriguez, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (1992).
35. C. Santamaría, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (1993).
36. T.F. Otero y J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 219 (1991).
37. F. Trinidad, J. Alonso-López y M. Nebot, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 215 (1987).
38. T.F. otero, J. Rodríguez, E. Angulo y C. Santamaría, Libro de memorias del XX Aniversario de la Sociedad Venezolana de Electroquímica, Ed. Univ. de Los Andes, Venezuela, 239 (1992).
39. T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo y J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **43**, 2847 (1991).
40. T.F. Otero y E. Angulo, *Synth. Met.*, **55**, 1420 (1993).
41. T.F. Otero y E. Angulo, *Solid State Ionics*, **63**, 803 (1993).
42. T.F. Otero y J. Rodríguez, *Synth. Met.*, **55**, 1418 (1993).
43. T.F. Otero y A.H. Arévalo, *Synth. Met.*, (in press)
44. T.F. Otero, J. Rodríguez y E. de Larreta-Azelain, *Polymer*, **31**, 220 (1990).
45. J. Carrasco, A. Figueras, T.F. Otero y E. Brillas, *Synth. Met.*, (in press).
46. T.F. Otero, J. Carrasco, A. Figueras y E. Brillas, *J. Electroanal. Chem.*, (in press).
47. T.F. Otero, E. Brillas y J. Carrasco, P-9301416 (Spain).
48. T.F. Otero y C. Santamaría, *J. Electroanal. Chem.*, **312**, 285 (1991).
49. T.F. Otero y J. Rodríguez, *Electrochim. Acta*, **39**, 245 (1994).
50. S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984).
51. E.M. Genies y J.M. Pernault, *Synth. Met.*, **10**, 117 (1984).
52. J. Heinze, M. Dietrich y J. Mortensen, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **8**, 73 (1987).
53. A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21**, 79 (1987).
54. M. Gazard "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim (Editor) M. Dekker, 673 (1986).
55. O. Ingnas y J. Lundstrom, *Synth. Met.*, **21**, 13 (1987).
56. T.F. Otero y J. Rodríguez "Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology", Kluwer Academic Pub., 179 (1993).
57. T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez y C. Santamaría, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 369 (1993).
58. T.F. Otero, J. Rodriguez, E. Angulo y C. Santamaría, *Synth. Met.*, **57**, 3713 (1993).
59. T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez y C. Santamaría, E.P.-9200095 (Spain)
60. T.F. Otero, J. Rodríguez y C. Santamaría, P-9202628 (España).
61. K. Soga y S. Ikeda "Handbook of Conducting Polymers", T.a. Skotheim, Ed. M. Dekker, 661 (1986).
62. A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 154 (1981).
63. T.F. Otero, H. Grande y J. Rodriguez, *J. Electroanal. Chem.*, (in press).
64. T.F. Otero, J. Rodríguez y H. Grande, *J. Braz. Chem. Soc.*, **5**, 179 (1994).
65. R.L. Das "Proceedings of the Second Annual Battery Conference on Applications y Advances", The Electrochem. Soc. Inc. (1987).
66. W.R. Salaneck "Science and Applications of Conducting Polymers", Adam Hilger Ed., Norway (1991).

67. M. Aldissi "Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology", Kluwer Acad. Publ., Boston (1993).
68. T.A. Skotheim "Electroresponsive molecular and polymeric systems", Marcel Dekker Inc., New York (1991).