UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA



DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE POLIPIRROL Y NANOTUBOS DE CARBONO CON POSIBLE APLICACIÓN EN PROCESOS DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

MARIANA TERESITA UGALDE ARZATE

MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Luis Francisco Farrera Gamboa
VOCAL:	Profesor: Martha Aguilar Martínez
SECRETARIO:	Profesor: Norma Angélica Macías Ruvalcaba
1er. SUPLENTE:	Profesor: Emilio Bucio Carrillo
2° SUPLENTE:	Profesor: Norma Castillo Rangel

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA MOLECULAR, 4-F ANEXO, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

SUSTENTANTE:

Mariana Teresita Ugalde Arzate

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a mi tutora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba por invitarme a trabajar en este proyecto, por sus consejos tanto en lo académico como en lo personal y por su afecto en todo este tiempo.

Agradezco el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a la DGAPA a través del proyecto IN-203208 y al CONACYT a través del proyecto 49796-Q a cargo de la Dra. Martha Aguilar Martínez.

Gracias a la Facultad de Química por su apoyo mediante el subprograma 127 "Formación Básica en Investigación" del Departamento de Superación Académica (DSA).

A la Dra. Martha Aguilar y al profesor Luis Francisco Farera, por su disposición al revisar este trabajo y por enriquecer el mismo con sus valiosas aportaciones.

Al Q. Iván Puente Lee por la caracterización de las películas por microscopia electrónica de barrido.

A mi querida Facultad de Química, a todos mis profesores, por transmitir generosamente sus conocimientos y al personal académico en general.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, por otorgarme una formación integral, como profesionista y como ser humano. Siempre estaré orgullosa de pertenecer a la UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme vivir esta etapa con prosperidad y salud.

A mi mamá, Teresa Arzate, por su cariño y apoyo. Por darme lo mejor de ti y enseñarme que siempre hay que seguir adelante, este momento es posible.

A mis padrinos, Marianne Erhardt y Willy Erhardt⁺, por su cariño, apoyo y sus enseñanzas.

A Juan Carlos, por compartir esta etapa de nuestras vidas, por su amor incondicional y su comprensión, por participarme de sus proyectos y sentir como propios los míos.

A Andrés Canales, por darme ánimos y seguir presente a pesar de la distancia, en pocas palabras, por ser un verdadero amigo.

Gracias a todos los chicos en el laboratorio 4F por su amistad, por sus consejos y tantos momentos gratos. A todos mis compañeros, porque aprendí mucho de ellos y me hicieron una mejor persona.

A todos mis amigos, por hacer felices tantas tardes de estudio y trabajo y hacer de ésta, una etapa inolvidable.

LISTA DE FIGURAS	A
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	F
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	4
II.1 DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN EL PLANETA	4
II.2 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN DEL AGUA DE MAR	6
II.2.1 Procesos térmicos:	6
II.2.2 Proceso de membrana:	7
Ósmosis Inversa	7
Electrodiálisis	8
II.3 PROCESO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	9
II.3.1 Funcionamiento de los procesos DIC	11
II.3.2 Eficiencia de los procesos DIC:	
II.3.3 Beneficios de los procesos DIC sobre otras tecnologías	
II.4 POLÍMEROS ORGÁNICOS	14
II.4.1 Clasificación de los polímeros conductores	15
Polímeros intrínsecamente conductores:	15
Polímeros extrínsecamente conductores:	15
II.4.2 Mecanismo de conductividad en los polímeros conductores	15
II.4.3 Tipos de dopantes en un polímero conductor	16
II.4.4 Polímeros orgánicos conductores como materiales para intercambi	o iónico
	18
II.5 POLIPIRROL	20
II.5.1 Síntesis de polipirrol	20
II.6 NANOTUBOS DE CARBONO	23
II.6.1 Características estructurales y propiedades físicas	23
Conductividad electrónica	25
II.6.2 Propiedades físicas y aplicaciones	26
II.7 COMPOSITOS DE NANOTUBOS DE CARBÓN Y POLIPIRROL COMO	
MATERIALES DE ELECTRODO EN SUPERCAPACITORES	27
II.7.1 Métodos de preparación	28
II.7.2 Aplicaciones de los compositos POC- NTC	29
III. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	
IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL	
IV.1. EQUIPOS Y MATERIALES	32

INDICE

IV.2 REACTIVOS
IV.3 METODOLOGÍA
IV.3.1 Funcionalización de nanotubos de carbono (NTC)
IV.3.2 Caracterización de la ventana electroquímica de los sistemas estudiados
IV.3.3 Síntesis electroquímica de las películas de polipirrol (PPy) y de los
compositos PPy-NTC36
IV.3.4 Caracterización de las películas de PPy y PPy-NTC
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
V.1 ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE PPY Y PPY-NTC
V.1.1 Comportamiento voltamperométrico de pirrol.
V.1.2 Comportamiento voltamperométrico de pirrol en presencia de NTC
V.1.3 Síntesis de los polímeros de PPy y PPy-NTC45
V.1.3.A Síntesis de PPy puro46
V.1.3.B Síntesis de compositos de PPy-NTC49
V.1.3.C Comparación de los voltamperogramas cíclicos de PPy y PPy-NTC
V.1.4 Caracterización voltamperométrica de las películas PPy y PPy-NTC53
V.1.4.A Películas de PPy y PPy-NTC sintetizadas en medio electrolítico de
НСІ 0,5 М
V.1.4.B Películas de PPy y PPy-NTC sintetizadas en medio electrolítico de
HClO4 0,1 M56
V.1.5 Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de carga-
descarga58
V.1.5.A Influencia del material del electrodo y del anión dopante63
V.1.6 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido64
V.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PPY-NTC67
V.2.1 Estudio del efecto de la disminución de la velocidad de barrido en la síntesis
del composito67
V.2.1.A Síntesis de los compositos PPy-NTC a 10 mV/s67
V.2.1.B Caracterización voltamperométrica de los compositos PPy-NTC
sintetizados a 10 mV/s70
V.2.1.C Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de carga-
descarga72
V.2.1.D Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido75

V.2.2 Estudio del efecto de la variación del número de ciclos de potencial
aplicados durante la síntesis de los compositos77
V.2.2.A Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de carga-
descarga
V.2.2.B Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido80
VI. CONCLUSIONES
VII. PERSPECTIVAS
VIII. REFERENCIAS
ANEXOSI
I. VOLTAMPEROMETRÍA CLICICAI
II. COMPOSITOS DE PPY-NTC OBTENIDOS POR 35 CICLOS A 10 MV/s
Síntesis voltamperométrica de los compositos PPy-NTCVII
Caracterización electroquímica de los compositosVIII
Estudio de la intensidad de corriente de pico en función de la velocidad de
barridoVIII
Estudio de estabilidad ante procesos de carga- descargaIX
III. IMÁGENES DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDOX
Pt-PPy(Cl ⁻) 25 ciclos de potencial a 25 mV/s X
Pt-PPy(ClO₄⁻) 25 ciclos de potencial a 25 mV/sXI
Pt-PPy(Cl ⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 25 mV/sXII
Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 25 mV/sXIII
Pt-PPy(Cl ⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 10 mV/sXIV
Pt-PPy(ClO ₄ ⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 10 mV/s XV
Pt-PPy(Cl ⁻)-NTC 35 ciclos de potencial a 10 mV/sXVI
Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC 35 ciclos de potencial a 10 mV/sXVII
IV. CONGRESOSXVIII

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de agua en el planeta4
Figura 2. Sistema más simple de desalación de agua de mar por evaporación [5]6
Figura 3. Esquema comparativo de los procesos de ósmosis y ósmosis inversa [7]8
Figura 4. Esquema de un capacitor de doble capa eléctrica (CDCE)10
Figura 5. Etapas de: A) desionización y B) regeneración de un proceso DIC11
Figura 6. Ejemplos de polímeros orgánicos conductores conjugados [13]
Figura 7. A) Estructura de un polímero orgánico conductor (PPy), de un polarón y bipolarón. B) Modelo de bandas de energía para la formación de polarón y bipolarón [12]
Figura 8. Conservación de la neutralidad de un polímero conductor a través de: A) la incorporación y expulsión de contraiones en la matriz polimérica y B) la incorporación de iones positivos del medio electrolítico [16]
Figura 9. Esquema del mecanismo de operación de un electrodo intercambiador de cationes diseñado con base en el polímero de pirrol [17]19
Figura 10. Sobreoxidación de polipirrol y pérdida de conductividad como consecuencia del desdopado permanente [20]20
Figura 11. Polimerización química de polipirrol [21]21
Figura 12. Mecanismo más aceptado para la polimerización de pirrol [29]22
Figura 13. Esquema de un nanotubo de carbono [30]23
Figura 14. Ilustración esquemática de las formas estructurales de los nanotubos de carbono: A) armchair, B) zigzag y C) intermedia o quiral [35]
Figura 15. Formación de hetero-uniones por defectos pentágono-hexagonales en los nanotubos [30]
Figura 16 . Modelo de celda electroquímica con arreglo de tres electrodos: A) Electrodo de referencia Ag/AgCl, B) Electrodos de trabajo C vítreo o Pt, C) Electrodo auxiliar de Platino, D) Entrada de Nitrógeno
Figura 17. Ventanas electroquímicas de los sistemas HCIO ₄ 0,1 M y HCI 0,5 M sobre electrodos de Pt y C vítreo35
Figura 18. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM en medio de HCI 0,5 M sobre A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris)40
Figura 19 Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para

Figura 19. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM en medio de $HCIO_4$ 0,1 M sobre A) electrodo de Pt y B) C

vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris)......41

Figura 20. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM y 0,3 % de NTC en medio de HCI 0,5 M sobre A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).

Figura 21. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM y 0,3 % de NTC en medio de HClO₄ 0,1 M sobre A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).

Figura 22. Voltamperogramas cíclicos representativos de la depositación electroquímica de Py 50 mM, en medios y electrodos de trabajo de: A) $HCIO_4 0,1 M$ (C vítreo) con $E_i = -0,7 \ y E_{\lambda} \ 0,84 \ V$; B) $HCIO_4 0,1 M$ (Pt) con $E_i = -0,25 \ y \ E_{\lambda} = 0,8 \ V$; C) $HCI \ 0,5 \ M$ (C vítreo) con $E_i = -0,6 \ V \ y \ E_{\lambda} = 0,93 \ y$ D) $HCI \ 0,5 \ M$ (Pt) con $E_i = -0,2 \ y \ E_{\lambda} = 0,8 \ V$; C) $HCI \ 0,5 \ M$ (C vítreo) con $E_i = -0,6 \ V \ y \ E_{\lambda} = 0,93 \ y$ D) $HCI \ 0,5 \ M$ (Pt) con $E_i = -0,2 \ y \ E_{\lambda} = 0,85$. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer barrido (curva gris más obscuro), último barrido (curva negra).

Figura 24. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co-depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC en $HCIO_4 0,1 M$. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo: A) C vítreo, con $E_i = -0,9 V$, $E_\lambda = 0,8 V y B$) Pt, con $E_i = -0.25 V y E_\lambda = 0,80 V$. Primer barrido (curva gris, línea gruesa) último barrido (curva negra).

Figura 25. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC en HCl 0,5 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo: A) C vítreo, con $E_i = -0,6$ V, $E_\lambda = 0,9$ V; B) Pt, con $E_i = -0,2$ V $E_\lambda = 0,75$ V. Primer barrido (curva gris, línea gruesa), último barrido (curva negra).

Figura 26. Voltamperogramas cíclicos representativos de las películas de PPy y PPy-NTC a 25 mV/s en medio de $HCIO_4 0,1$ M, con electrodos de trabajo: A) C vítreo y B) Pt y en medio de HCl 0,5 M, con electrodos de trabajo: C) C vítreo y D) Pt......52

Figura 30. Voltamperogramas cíclicos típicos de las películas de PPy(Cl⁻) y PPy(Cl⁻)-NTC depositadas sobre electrodos de: C vítreo (A y B) y Pt (C y D) en medio de HCl 0,1 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer barrido de potencial (línea azul) y último barrido (# 50) (línea roja).......60

Figura 31. Gráficas de %Q vs número de ciclo para las películas de PPy y PPy-NTC preparadas y caracterizadas en: A) HClO₄ 0,1 M y B) HCl 0,5 M.61

Figura 33. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC a 10 mV/s en medio A) HCl 0,5 M sobre Pt $E_i = -0,2 V$, $E_{\lambda} = 0,75 V$; B) HCl 0,5 M sobre C vítreo $E_i = -0,3 V$, $E_{\lambda} = 0,77 V$; C) HClO₄ 0,1M sobre Pt $E_i = -0,25 V$, $E_{\lambda} = 0,77 V$; D) HClO₄ 0,1M sobre C vítreo $E_i = -0,25 V$, $E_{\lambda} = 0,74 V$. Primer barrido (línea gruesa gris), último barrido (curva negra).69

Figura 34. Caracterización electroquímica de las películas: A) Pt-PPy(Cl⁻)-NTC, B) C-PPy(Cl⁻)-NTC, C) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC en medio libre del monómero HCl 0,5 M (A y B) y HClO₄ 0,1M (C y D). Inserto: Relación densidad de corriente vs velocidad de barrido. Las diferentes velocidades de exploración se muestran en la secuencia en la que se llevaron a cabo (i = ciclo inicial, f= ciclo final).

Figura A 1. Celda con arreglo de tres electrodos utilizada en experimentos de voltamperometría. El flujo de corriente es entre E-auxiliar y E-trabajo......II

Figura A 2. Forma de la onda triangular correspondiente al pulso aplicado durante un experimento de VC......III

Figura A 3. Voltamperograma cíclico de una disolución de $K_3Fe(CN)_6$ 6.0 mM en una solución KNO₃ 1 M.....IV

Figura A 4. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC mediante VC 35 barridos de potencial a 10 mV/s en: A) HCl 0,5 M sobre Pt con $E_i = -0,2 V y E_{\lambda} = 0,75 V$, B) HCl 0,5 M sobre C vítreo con $E_i = -0,98 V y E_{\lambda} = 0,71 V$, C) HClO₄ 0,1 M sobre Pt con $E_i = -0,25 V y E_{\lambda} = 0,7 V y D$) HClO₄ 0,1 M sobre C vítreo con $E_i = -0,95 V y E_{\lambda} = 0,7 V Primer barrido (curva gruesa, color gris), último barrido (curva negra)......VI$

Figura A 5. Caracterización electroquímica de las películas: A) Pt-PPy(Cl⁻)-NTC, B) C-PPy(Cl⁻)-NTC, C) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC en medios de HCl 0,5 M Y HClO₄ 0,1 M respectivamente. Inserto: Relación densidad de corriente vs velocidad de barrido. Las diferentes velocidades de exploración se muestran en la secuencia en la que se llevaron a cabo: (i = ciclo inicial, f= ciclo final)......VIII

Figura A 6. Voltamperogramas cíclicos típicos de las películas de A) Pt-PPy(Cl⁻)-NTC, B) C-PPy(Cl⁻)-NTC, C) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC en medio de HCl 0,5 M y HClO₄0,1 M respectivamente. Primer barrido de potencial (línea gris) y último barrido (# 50) (línea negra)......IX

Figura A 7. Micrografias de SEM para Pt-PPy(Cl⁻) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....X

Figura A 8. Micrografias de SEM para Pt-PPy(ClO₄⁻) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....XI

Figura A 9. Micrografias de SEM para Pt-PPy(Cl⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.XII

Figura A 10. Micrografias de SEM para Pt-PPy(ClO₄⁻) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.XIII

Figura A 11. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CI⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....XIV

Figura A 12. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....XV

Figura A 13. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CI⁻)-NTC obtenido mediante 35 ciclos a10 mV/s. Amplificaciones A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....XVI

Figura A 14. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC obtenido mediante 35 ciclos a10 mV/s. Amplificaciones A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.....XVII

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje de remoción salina por medio de procesos DIC [8]	13
Tabla 2. Máximo valor de dopado de los polímeros [12]	17
Tabla 3. Nomenclatura de las películas sintetizadas	45

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Ag/AgCl	Electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata
C vítreo	Carbón vítreo como electrodo de trabajo
CDCE	Capacitor de doble capa eléctrica
CI	Anión cloruro
CIO4	Anión perclorato
	Polipirrol dopado con aniones cloruro, depositado sobre
C-FFy(CI)	electrodo de carbón vítreo
	Composito de polipirrol con nanotubos de carbono,
C-PPy(CI ⁻)-NTC	dopado con aniones cloruro y depositado sobre electrodo
	de carbón vítreo
	Polipirrol dopado con aniones perclorato, depositado
$C-PPy(CIO_4)$	sobre electrodo de carbón vítreo
	Composito de polipirrol con nanotubos de carbono,
C-PPy(ClO₄¯)-NTC	dopado con aniones perclorato y depositado sobre
	electrodo de carbón vítreo
DIC	Desionización capacitiva
E	Potencial
E aux	Electrodo auxiliar
Ei	Potencial inicial
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
E _{ref}	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
Eλ	Potencial de inversión
HCI	Ácido clorhídrico
HCIO ₄	Ácido perclórico
Ia	Primera onda de oxidación del monómero
Ia´	Onda de oxidación de PPy
Ic	Primera onda de reducción del monómero
Ic´	Onda de reducción de PPy
IIa	Segunda onda de oxidación del monómero
NTC	Nanotubos de carbono
POC	Polímero orgánico conductor
PPy	Polipirrol
PPy-NTC	Composito formado por polipirrol y nanotubos de carbono
Pt	Platino como material de electrodo de trabajo
	Polipirrol dopado con aniones cloruro, depositado sobre
F t-F F y(Cl)	electrodo de platino
	Composito de polipirrol con nanotubos de carbono,
Pt-PPy(CI ⁻)-NTC	dopado con aniones cloruro y depositado sobre electrodo
	de platino
	Polipirrol dopado con aniones perclorato, depositado
	sobre electrodo de carbón platino
	Composito de polipirrol con nanotubos de carbono,
Pt-PPy(ClO ₄ ⁻)-NTC	dopado con aniones perclorato y depositado sobre
	electrodo de platino
Ру	Monómero de pirrol
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía electronica
	de barrido)
VC	Voltamperometría cíclica o voltamperograma cíclico

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe un grave problema en el mundo, la creciente demanda de agua potable. Pese a lo que podría pensarse, el agua aprovechable es un bien escaso, considerando que apenas el 0,01% de la que existe en el planeta es apto para consumo humano. Además, este pequeño porcentaje, se ve amenazado por la contaminación. Por esta razón, se han tomado acciones no sólo para optimizar el aprovechamiento del líquido, sino también para buscar otras fuentes que suministren el abastecimiento de agua. Una opción viable a este fin, es la desalinización de agua de mar, misma que puede conseguirse a través de una amplia gama de procesos; de entre los cuales destaca la *Desionización Capacitiva*, una de las tecnologías más novedosas y que representa ventajas interesantes que serán expuestas en el desarrollo del presente trabajo.

La Desionización Capacitiva (DIC) es un proceso en el cual los iones de un cuerpo de agua se adsorben sobre electrodos de gran superficie y estabilidad a los cuales se aplica una pequeña diferencia de potencial. Para liberar los iones que han quedado adsorbidos en la superficie por acción de fuerzas electrostáticas, se invierte el potencial aplicado, regenerando el sistema. Dado que los electrodos de procesos DIC requieren de un área superficial considerable y estabilidad tanto mecánica como ante procesos de carga/ descarga, consideramos que el desarrollo de nuevos materiales de electrodo que sean superiores en estas propiedades, contribuirá en el incremento de la eficiencia del proceso.

Por su conductividad, así como la posibilidad de controlar electroquímicamente el intercambio de numerosos iones, los polímeros orgánicos conductores (POC) tales como el polipirrol (PPy), podrían ser incorporados en la construcción de nuevos materiales de electrodo, para lo cual es vital incrementar su estabilidad mecánica y su baja resistencia ante procesos de carga y descarga. Con base en esto planteamos la hipótesis de que la combinación de POC con nanotubos de carbono (NTC), podría conducir a un efecto sinérgico favorable de las propiedades de ambos componentes, permitiendo obtener materiales que combinen las propiedades de intercambio iónico del POC, con la alta conductividad, resistencia mecánica y área activa de los NTC para su posible aplicación en procesos DIC.

En el presente trabajo, se realizó la preparación electroquímica de películas de polipirrol (PPy) y de PPy-NTC en dos diferentes medios electrolíticos (HCl y HClO₄). La preparación de los compositos PPy-NTC se realizó exitosamente por co-depositación electroquímica a partir de soluciones conteniendo Py y NTC suspendidos en el medio electrolítico. Los resultados se presentan de manera comparativa para las películas de PPy puro y PPy-NTC. Posteriormente, se analizó la influencia del anión dopante (Cl⁻ ó ClO₄⁻), el electrodo de trabajo (carbón vítreo o platino), la velocidad de polimerización (10 o 25 mV/ s) y el grosor de la película sobre la morfología y estabilidad electroquímica de las películas de PPy-NTC sintetizadas.

El análisis de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), permitió demostrar que la incorporación de NTC en la matriz polimérica del PPy confirió a las películas mayor grado de porosidad. Este mayor grado de porosidad facilita el intercambio iónico aumentando la capacidad de

2

almacenamiento de carga (capacitancia) y la estabilidad de las películas ante procesos de carga-descarga, debido a que al facilitarse la entrada y salida de los iones durante el proceso de dopado-desdopado se disminuye el grado de fractura de la película.

La velocidad de barrido aplicada para la síntesis del composito afecta de manera significativa la estabilidad de las películas, una disminución en la velocidad conduce a películas con mayor grado de porosidad. El número de ciclos aplicados durante la síntesis del polímero (25 o 35 ciclos) mostró un efecto menos significativo, observándose películas menos porosas para las películas obtenidas a partir de 35 ciclos. Otro factor importante en gobernar el grado de porosidad fue el tipo de anión dopante, encontrándose que para el PPy puro, las películas conteniendo Cl⁻ presentaron mayor porosidad que sus análogas con ClO₄⁻. En los compositos, los NTC confieren alto grado de porosidad a las películas, independientemente del anión dopante.

3

CAPÍTULOII

ANTECEDENTES

II.1 DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN EL PLANETA

El agua potable es un recurso precioso. La mayor parte de la superficie terrestre está cubierta por agua de mar. Aproximadamente sólo un 2,5 % es agua dulce; de la cual, el 68,7 % no es apta para consumo humano pues se encuentra congelada en capas de hielo y glaciares, principalmente en Groenlandia y en la Antártica; en abundancia le sigue el agua dulce subterránea con un 30,1 %. Los reservorios subterráneos son un recurso importante de suministro de agua para muchas personas, ya que la humanidad hace uso de pozos para explotar los acuíferos renovables y no renovables para saciar su sed y regar sus cultivos. No obstante, en numerosos casos, esto implica costos elevados para bombear el agua a la superficie, por lo cual no en todos los casos es posible trasladar el líquido a la superficie (Figura 1).

Las aguas superficiales, las cuales comprenden a los ríos y lagos, conforman solamente el pequeño porcentaje de 0,26% del total de agua dulce en la Tierra. Al igual que algunos acuíferos, éstos se reabastecen constantemente cuando

el agua se desplaza desde la atmósfera hasta la Tierra y de vuelta a la atmósfera mediante el ciclo del agua; es decir, están sujetos a los patrones variables de precipitación que los vuelve notoriamente poco fiables [1].

Actualmente, se gastan y utilizan de manera ineficiente grandes cantidades de agua y, a menudo, la demanda



Figura 1. Distribución de agua en el planeta.

está creciendo mucho más rápido de lo que la naturaleza nos puede abastecer.

En la actualidad, cerca del 40% de la población mundial vive en áreas con problemas hídricos de un nivel moderado-alto. Se estima que para el año 2025 aproximadamente dos tercios de la población mundial, es decir 5,5 mil millones de personas, vivirán en áreas que enfrenten problemas hídricos [2].

El agua es un factor estratégico para la generación de la riqueza necesaria para el desarrollo. El hecho de estar involucrada en todas las actividades productivas (agricultura, ganadería, investigación, industria, etc.) y su importancia para la vida la convierten en un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos.

La protección y administración de las fuentes de abastecimiento de agua dulce superficial y subterránea, es una tarea esencial, sin embargo, ante el crecimiento exponencial de la población, así como la insistente amenaza de contaminación, es necesario el desarrollo y optimización de tecnologías que permitan el abastecimiento de este líquido.

Una de estas tecnologías, es la desalinización del agua de mar; esta idea, no es nueva. En sus inicios, la actividad desaladora se localizaba en Europa y América del Norte. En los años ochenta, los países árabes y los japoneses dominaron el mercado, mientras que en la actualidad, Europa ha retomado su posición aunque sin llegar a la actividad de los Países Árabes tanto del Mediterráneo como del Oriente Medio.

Arabia Saudita ocupa el primer lugar con un 24,4% de la capacidad mundial instalada. España, ocupa el noveno lugar detrás de Países Árabes, Estados Unidos, Japón y la antigua Unión soviética con un 2,4% de la capacidad mundial [3].

II.2 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN DEL AGUA DE MAR

El agua de mar tiene un contenido en sales entre 30 000 y 50 000 partes por millón, es decir, entre 30 y 50 g de sales por litro, habitualmente entre 34 y 35 g/l, mientras que las aguas denominadas dulces tienen menos de 1 g/l, aunque para beber por cuestiones tanto de sabor como de salud, el contenido en sales debe ser aún menor [4].

La mayor parte de las sales presentes en el mar, se encuentran disociadas en los iones que las constituyen (ver Tabla 1, sección II.3.2), por lo que existen varios métodos para removerlos del agua y así volverla apta para consumo humano, éstos se dividen en tres categorías básicas: procesos térmicos (destilación), procesos de membrana y procesos químicos, siendo los procesos térmicos y de membrana los principales a nivel industrial.

II.2.1 Procesos térmicos:

Éstos consisten en que el agua de mar se evapora dejando un residuo salino, posteriormente, el vapor se condensa obteniendo agua dulce de alta calidad. Las opciones para el proceso de evaporación pueden ser variadas. La forma más simple es cubrir un contenedor de agua con un techo de plástico, la radiación solar, evapora el agua que forma gotas en la cubierta del contenedor, las cuales se recogen a través de canales (Figura 2). El problema de este proceso, es que no resuelve necesidades de alto consumo.



Figura 2. Sistema más simple de desalación de agua de mar por evaporación [5].

Por otro lado, es factible calentar agua salobre con flujos térmicos tales como los gases de escape de un motor de combustión y vapores provenientes de calderas. El agua sobrecalentada a más de 100 °C, se lleva a un tanque de baja presión, preferentemente conectado a un sistema de vacío, donde se evapora. El vapor se condensa obteniendo agua dulce de muy bajo contenido en sales. En ocasiones, las calderas o lo motores de combustión forman parte de sistemas generadores de electricidad dando origen a lo que se denomina centrales mixtas. Estas centrales, han sido durante décadas los sistemas más utilizados para la desalación de agua de mar, ya que permiten recuperar calores residuales de desalación, satisfaciendo al mismo tiempo la demanda eléctrica y de agua dulce [4].

Cabe mencionar que existen varios procesos basados en el mismo principio físico de separación de agua y sales mediante la evaporación. Pero la forma de recuperar el calor de condensación del vapor es lo que diferencia un sistema de otros dando origen principalmente a: MSF (evaporación multietapa), MED (evaporación multiefecto) y CV (compresión de vapor) [6].

II.2.2 Proceso de membrana:

Ósmosis Inversa

Este proceso venía aplicándose varios años antes de 1980, pero sólo en agua salobre con concentraciones de 6 - 7 gramos de sal por litro (7 000 ppm). La aplicación al agua de mar (35 000 ppm) presentaba dificultades que requerían inversiones importantes para desarrollar membranas que presentaran un rechazo de sales superior al 99%, con resistencia mecánica de hasta 70 Kg/cm², necesaria para vencer la presión osmótica con productividad adecuada [6].

En estos procesos, el agua de mar se hace pasar por un sistema filtrante de membranas sucesivas con poros microscópicos, de tal manera que la corriente de entrada se divide en dos: una parte con alta concentración de sales y otra más o menos desalada. El agua salada, se bombea a altas presiones (del orden de 70 bars) para hacerla pasar a través de la membrana en contra del

gradiente de concentración, es decir, de la solución más concentrada a la menos concentrada, por lo cual recibe el nombre de *ósmosis inversa*, pues en el fenómeno propio de ósmosis, el agua fluye a través de la membrana permeable desde la solución más diluida a la solución más concentrada para equilibrar la concentración de sales entre los dos sistemas conectados [4] (Figura 3).



El proceso de ósmosis inversa se puede aplicar para cualquier volumen de agua, esto es importante tanto para las pequeñas como para las grandes demandas de agua, así como para las demandas irregulares en el tiempo como es el caso de las poblaciones costeras que tienen necesidades variables de agua a través del año según sus actividades [4]. Las principales desventajas que presentan estos procedimientos son el alto consumo energético (debido a las altas presiones requeridas) y las incrustaciones de sales y depósitos de materia orgánica que dañan las membranas.

Electrodiálisis

También utiliza membranas semipermeables y selectivas al paso de los iones positivos o negativos. Las membranas de intercambio catiónico tienen carga negativa y son permeables a los iones positivos, mientras que las membranas

Antecedentes

de intercambio aniónico están cargadas positivamente y son permeables a los iones negativos. En la electrodiálisis, el agua salada se somete a un campo eléctrico que provoca que los cationes y los aniones emigren hacia sus respectivos electrodos, atravesando las membranas catiónica y aniónica, según corresponda, y pasan a formar parte de un electrolito más concentrado, obteniéndose como producto agua libre de minerales. La energía eléctrica suministra la fuerza motriz para la migración iónica a través de las membranas. La electrodiálisis, compite con la ósmosis inversa en la desalación de agua salobre, sobre todo si ésta tiene alto contenido en sílice que impide obtener rendimientos adecuados con la ósmosis. Sin embargo, la electrodiálisis hoy por hoy no se puede utilizar en agua de mar [6]. Al igual que la ósmosis inversa, el proceso de electrodiálisis a gran escala involucra altos costos energéticos y operacionales. Además, se generan gran cantidad de desechos secundarios durante el proceso de regeneración de membranas.

II.3 PROCESO DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA

En los últimos 30 años ha surgido una nueva tecnología de gran importancia conocida como desionización capacitiva (DIC), la cual fue desarrollada en el laboratorio "Lawrence Livermore National Laboratory" en Berkeley, California [8]. En 1997 el grupo industrial FarWest compró los derechos de explotación de esta tecnología, nombrándola como Capacitive Deionization Technology CDT en el año de 2001.

La desionización capacitiva (DIC), es un método controlado electroquímicamente, que se emplea para remover sales de soluciones acuosas aprovechando la adsorción de los iones en la zona de doble capa eléctrica de la interfase electrodo- solución, cuando el electrodo se encuentra cargado por una fuente externa de poder [9].

El principio básico de operación del proceso DIC es similar al de un capacitor de doble capa eléctrica (CDCE); ambos DIC y CDCE se basan en procesos de adsorción y desorción en la doble capa eléctrica (Figura 4). En CDCE, el fluido se mantiene estático, mientras que en la desalinización por DIC la solución fluye entre dos electrodos paralelos. Así, las celdas de desionización capacitiva actúan como un capacitor de flujo continuo [10]. Cabe mencionar que los capacitores reciben un nombre distinto según el material de construcción de sus electrodos, por ejemplo, si los electrodos se preparan a base de carbón, reciben el nombre de capacitores de doble capa eléctrica. El carbón puede manufacturarse de forma distinta, siendo el aerogel de carbón (conocido también como espuma de carbón), el material más popular para este fin, sin embargo, también existen electrodos de carbón poroso, el cual es uno de los materiales más atractivos debido a su gran área específica y buena conductividad eléctrica. Por otro lado, cuando los capacitores están hechos por óxidos metálicos, polímeros conductores o sus compositos, reciben el nombre de pseudo- capacitores y son menos comunes [11]. Los electrodos a base de carbón, debido a la gran variedad de formas y porosidades disponibles, han sido básicamente los materiales de elección para la tecnología DIC. Hasta donde se sabe, a la fecha no se han utilizado óxidos metálicos o polímeros conductores, ni sus compositos para esta aplicación.



II.3.1 Funcionamiento de los procesos DIC

En este proceso, la disolución salina se hace pasar entre dos electrodos paralelos de gran área superficial, entre los que existe una diferencia de potencial por lo general entre 1,2 – 1,5 Volts (corriente directa) [8,9]. La principal característica de estos electrodos es su alta relación superficie/ volumen, su elevada conductividad eléctrica y su alta permeabilidad iónica. En el electrodo negativo se atraen electrostáticamente los iones positivos como el calcio, magnesio y sodio, mientras que en la superficie del electrodo negativo, se retienen los cloruros, nitratos, silicatos, etc. [8]. A esta parte del proceso se le conoce como la etapa de desionización. Las especies cargadas permanecen en la doble capa eléctrica bajo la acción del campo eléctrico dando como resultado un efluente con una cantidad reducida de iones (Figura 5 A).

La etapa de regeneración consiste en una desorción inducida por una inversión de la polaridad de los electrodos, los cuales ahora rechazan los iones que habían quedado adsorbidos en su superficie. La totalidad de las sales adsorbidas, se reciben concentradas en un cuerpo de agua que puede ser empleado para otras aplicaciones. En esta etapa los electrodos quedan limpios para su reutilización (Figura 5 B).



Figura 5. Etapas de: A) desionización y B) regeneración de un proceso DIC.

Cuando el electrodo posee una alta área superficial específica, la cantidad de iones adsorbidos, es importante, en términos de gramos de sal adsorbida sobre unidad de peso de material del electrodo. Un electrodo deseable para procesos DIC debe tener las siguientes características [9]:

- Alta área superficial específica: es decir, alta área superficial por unidad de peso.
- b. Conductividad electrónica tan alta como sea posible
- c. Respuesta rápida de la superficie ante cambios de electroadsorsiónelectrodesorción
- d. Estabilidad tanto química como electroquímica en un intervalo amplio de pH, ante la presencia de oxidantes (tales como cloro disuelto) así como resistencia ante cambios frecuentes de voltaje.
- e. Facilidad de construcción en función de los requerimientos de diseño.
- f. Baja tendencia a expandirse, a la contaminación biológica y orgánica.

II.3.2 Eficiencia de los procesos DIC:

La siguiente tabla, muestra la eficiencia de la desionización capacitiva en la remoción de diversos componentes iónicos, tanto cationes, como aniones:

Tabla 1. Porcentaje de remoción salina por medio de procesos DIC [8]				
	lones	Anterior al proceso (mg/l)	Posterior al proceso (mg/l)	Remoción %
	Na ⁺	180	39	78.33
~	Mg ²⁺	20	3.9	80.50
Catiór	Ca ²⁺	4.7	1.1	76.60
	K^{+}	16	2.6	83.75
	Zn ⁺	0.17	0.14	17.65
	B⁺	0.09	0.06	33.33
Anión	CI	260	58	77.69
	SO4 ²⁻	40	9	77.50
	Br	0.36	0.05	86.11
	HCO ₃	120	72	40.00

II.3.3 Beneficios de los procesos DIC sobre otras tecnologías

La desionización capacitiva presenta múltiples ventajas respecto a los procesos térmicos, ya que para poder evaporar el agua de mar, en enormes cantidades como las que se requieren, es necesario aplicar una gran cantidad de energía, mientras que la desionización capacitiva demanda la aplicación de un potencial bajo, alrededor de 1,2 a 1,5 voltios.

La disolución salina puede ser alimentada al sistema por gravedad a diferencia de la ósmosis inversa que es otro de los métodos de separación de iones, ya que éste necesita de potentes bombas para hacer pasar la solución a través de costosas membranas que poseen una vida útil de aproximadamente 3 años dependiendo de la presión del trabajo y de sus transformaciones fisicoquímicas. El proceso DIC además, es ambientalmente amigable porque no requiere de adicionar químicos, como en los métodos de intercambio de iones, en donde para la regeneración del sistema de membranas es necesaria la adición de ácidos, bases o sales, lo cual implica una alta generación de contaminantes. En el proceso DIC la regeneración se lleva a cabo eléctricamente, por lo tanto, no se generan desechos secundarios, además de

que disminuyen significativamente los costos de mantenimiento asociados al proceso de regeneración de las membranas [6].

II.4 POLÍMEROS ORGÁNICOS

La palabra polímero proviene de la combinación de las palabras griegas "polus" (muchos) y "meros" (partes).

Un polímero es una molécula de gran peso molecular, que ya sea de origen natural o sintético, está formada por unidades de mucho menor tamaño llamadas monómeros (del griego mono, "uno"), las cuales se unen entre ellas [12].

Los polímeros son materiales en continuo desarrollo en el campo de la ciencia de materiales, descubriéndose cada día más aplicaciones.

Los polímeros orgánicos conductores (POC), son aquellos polímeros sintéticos que son capaces de conducir la corriente eléctrica. Algunos ejemplos de ellos, se muestran en la figura 6.



Figura 6. Ejemplos de polímeros orgánicos conductores conjugados [13].

II.4.1 Clasificación de los polímeros conductores

Los polímeros orgánicos, por su conductividad, se clasifican en dos grandes categorías: polímeros intrínsecamente conductores y extrínsecamente conductores.

Polímeros intrínsecamente conductores:

Reciben este nombre los polímeros orgánicos que tienen propiedades eléctricas y ópticas de un metal, mientras retienen sus propiedades mecánicas y su procesabilidad [14]. En este tipo de polímeros, la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Ejemplos muy populares de este tipo de polímeros son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina que poseen átomos de carbono en la cadena principal. La hibridación sp² deja un orbital p no enlazado (por lo general p_z); estos orbitales se traslapan y forman un enlace π , con una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos C-C a lo largo de la cadena. La conjugación extendida, no se produce exclusivamente en átomos de carbono, sino también en enlaces conteniendo heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre [12].

Polímeros extrínsecamente conductores:

Son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores, por ejemplo, metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica [12].

Este proceso también se aplica a los semiconductores, que pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas. Los polímeros que se han dopado de esta manera son las polianilinas, polipirroles y politiofenos, logrando un aumento considerable de su conductividad eléctrica.

II.4.2 Mecanismo de conductividad en los polímeros conductores

La conductividad en los polímeros conductores, aunque puede alcanzar valores cercanos a los de los conductores metálicos (σ > 10⁴ S/cm), es diferente de la conductividad metálica. En los polímeros conductores ésta sigue

un proceso complejo, que depende de la preparación y del dopado. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de los electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada una de estas bandas puede ser ocupada por una determinada cantidad de electrones, aunque también pueden estar vacías. Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electrones de la capa de valencia y la banda de conducción que corresponde a la primera capa vacía. En los metales, la banda de valencia está llena o parcialmente llena y la diferencia energética entre la banda de valencia y la de conducción es nula; es decir, hay un traslape de bandas. Por otra parte, en los polímeros conductores la banda de valencia también está llena, pero en contraste con los metales, hay una diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Dado que esta diferencia de energía no es tan grande, como en el caso de los aislantes, al aplicar una diferencia de potencial, algunos electrones pueden saltar a la banda de conducción, moviéndose a lo largo de los orbitales vacíos y así ser capaces de conducir la corriente eléctrica.

II.4.3 Tipos de dopantes en un polímero conductor

Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes pueden ser de tipo p o tipo n. Los conocidos como *tipo p* extraen electrones de la banda de valencia, dejando al polímero cargado positivamente. Los dopantes *tipo n* agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga del polímero resultará de signo negativo.

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los enlaces de los átomos. Dichos cambios dan como resultado la aparición de "islas" de carga que se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante y pueden clasificarse en solitones, polarones y bipolarones.

Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones apareado altamente móvil, originado (electrón no por procesos de isomerización) pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto) como puede verse en la Figura 7. La formación de estas "islas" de carga puede lograrse de varias formas, incluyendo la oxidación o reducción del polímero introduciendo iones negativos (dopado p), positivos (dopado n), o fotones. Estos métodos son llamados dopado electroquímico o En la tabla subsecuente, se muestran los fotodopado, respectivamente. valores de dopado máximo en los polímeros, así como el anión dopante con el cual se logra esta condición.

Tabla 2. Máximo valor de dopado de los polímeros [12]		
Polímero	Anión dopante y máximo % logrado de dopado	
Polipirrol	33% (CIO₄ [−])	
Politiofeno	30% (CIO₄¯); 6% (PF ₆ ¯)	
Polianilina	42% (CI ⁻)	
Poli(p-fenileno)	44% (Li ⁺)	



Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a traslapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente. El polímero se convierte así en conductor de electricidad.

La conductividad obtenida depende del tipo de dopante y grado de dopado, entre otras variables.

II.4.4 Polímeros orgánicos conductores como materiales para intercambio iónico

Los polímeros conductores son objeto de estudio para su aplicación a la ciencia de materiales. Por su gran estabilidad química y reversibilidad entre los estados oxidado y reducido, los POC son particularmente interesantes como materiales de intercambio de iones. El proceso de intercambio de iones controlado electroquímicamente se explica a través de procesos de oxidación- reducción, en los cuales se incorporan (dopado) y remueven iones (desdopado) [15]. Este movimiento de iones, tiene por objeto la conservación de la electroneutralidad, misma que se mantiene por tres procesos básicos: 1) El dopado, en el cual se incorporan aniones que compensan las cargas positivas generadas cuando el polímero se ha oxidado por la aplicación de un potencial adecuado. Por otra parte, cuando el polímero regresa a su estado neutro, puede tener lugar; 2) la expulsión de los aniones (desdopado) que compensaban las cargas positivas, o bien, 3) la incorporación de cationes provenientes del medio electrolítico, para compensar la carga del anión dopante (Figura 8). Este último proceso, es gracias al cual funcionan los electrodos que actúan como intercambiadores de cationes, los cuales, consisten de polímeros orgánicos en los que el anión dopante se encuentra inmovilizado dentro de la matriz polimérica [16].



Figura 8. Conservación de la neutralidad de un polímero conductor a través de: A) la incorporación y expulsión de contraiones en la matriz polimérica y B) la incorporación de iones positivos del medio electrolítico [16].

Existen diferentes alternativas para lograr la inmovilización del dopante aniónico: 1) utilizando moléculas aniónicas voluminosas como dopantes durante la electrosíntesis, 2) creando compositos con un polímero conductor y polímeros aniónicos que actúan como macro-dopantes y 3) uniendo covalentemente el anión dopante a la cadena del polímero, en este caso se dice que el polímero está auto-dopado. En este tipo de electrodos el dopante aniónico que está inmovilizado en la matriz polimérica compensa las cargas positivas cuando el polipirrol se encuentra en su estado oxidado. Al hacer un cambio de potencial y obtener el polipirrol en su estado neutro, las cargas de este polielectrolito atraen electrostáticamente cationes de la solución separándolos del medio [17] (Figura 9).



Figura 9. Esquema del mecanismo de operación de un electrodo intercambiador de cationes diseñado con base en el polímero de pirrol [17].

II.5 POLIPIRROL

De entre los polímeros conjugados que se han estudiado, el polipirrol (PPy) presenta numerosas características atractivas: alta conductividad eléctrica en su estado dopado (mayor a 500 S/cm, según las condiciones de síntesis) [18], alta capacitancia específica (100 Fg⁻¹ o superior), buena estabilidad química y térmica, amigable con el ambiente [19], puede emplearse en medios con pH neutro, sus películas son estables y compatibles con diversos sustratos [20], es fácilmente polimerizable dado que posee un potencial de oxidación menor que el de otros monómeros heterocíclicos (0,8 V) [21].

En las últimas décadas, los polímeros orgánicos conductores con buena conductividad eléctrica y una amplia pseudo- capcitancia, como el PPy, adquirieron gran interés como materiales de electrodo en supercapacitores, ya que proveen un alto poder. Sin embargo, son inestables mecánicamente y su comportamiento conductor se alterna con un estado aislante a través de los ciclos de carga- descarga [22], esto es debido a que a potenciales positivos, el polipirrol sufre sobreoxidación, lo que puede derivar en una pérdida irreversible de la conductividad y desdopado [20] (Figura 10).



Figura 10. Sobreoxidación de polipirrol y pérdida de conductividad como consecuencia del desdopado permanente [20].

II.5.1 Síntesis de polipirrol.

El polipirrol puede sintetizarse de forma tanto química como electroquímica. La síntesis química, es un proceso simple y rápido que no necesita de instrumentos especiales para generar grandes cantidades de PPy, por lo general, en forma de polvo fino, para lo cual se necesitan sustancias químicas que permitan la oxidación del monómero Py ya sea en medios acuosos u

orgánicos, o bien, mediante deposición química de vapor. El mejor oxidante químico que se ha encontrado para la síntesis de PPy es el cloruro férrico FeCl₃ que debe encontrarse en una proporción molar de 2,33 por cada mol de Py (Figura 11). El medio de síntesis, debe ser acuoso para obtener las mejores propiedades de conductividad del polímero. Durante la polimerización química, la electroneutralidad se conserva mediante la incorporación de contraiones provenientes del medio de reacción, que por lo general son los aniones del oxidante químico o productos reducidos de éste. El método químico de polimerización posee una limitante importante para producir polímeros conductores, pues sólo puede incorporar un número limitado de contraiones a la matriz polimérica [21].



Figura 11. Polimerización química de polipirrol [21].

La síntesis electroquímica es otra opción para la obtención de PPy, la cual, consiste en oxidar el heterociclo de Py, lo cual induce una cascada de reacciones químicas y electroquímicas que producen la película polimérica [23].

La polimerización electroquímica se está convirtiendo en el método preferido para preparar polímeros conductores de electricidad dada su reproducibilidad y versatilidad para estudiar las propiedades de sus películas mediante la variación controlada de factores tales como potencial de electrodo, densidad de corriente, disolvente y electrolito empleado [21]. A estos beneficios, se suma el de la posibilidad de obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado, además, al no necesitar iniciador o catalizador alguno, el material que se obtiene, no necesita pasar por procesos de purificación [24].

El mecanismo de polimerización de PPy aún no es conocido por completo, esto se debe principalmente a la rapidez con la que se lleva a cabo la polimerización. El mecanismo más aceptado de este proceso es el desarrollado por Díaz y colaboradores [25, 26], ya que fue confirmado teóricamente por otros científicos como Waltman y Bargon [27, 28].

Se comienza con una transferencia electrónica que propiamente se refiere a la oxidación del monómero en la superficie del electrodo y se forma un catión radical, mismo que se estabiliza por resonancia. El catión radical puede difundirse a la solución para formar productos solubles de bajo peso molecular o formar estos productos cerca del electrodo, pero también, puede reaccionar con otro catión radical y dimerizarse formando un enlace entre las posiciones a al átomo de nitrógeno, dando origen a un di-catión que posteriormente pierde dos protones restaurando la aromaticidad y ganando estabilidad. Nuevamente este dímero se oxida a otro catión radical con mayor facilidad que el monómero pues la carga positiva se deslocaliza en ambos anillos, por tanto, su potencial de oxidación es menor. Este dímero reacciona con otro catión radical monomérico formando un trímero que consigue neutralizarse desprotonándose. La oxidación de este trímero puede derivar en reacciones de acoplamiento en posiciones tanto α como β , predominando la primera de éstas. La propagación se lleva a cabo mediante la misma secuencia de pasos: oxidación, acoplamiento, desprotonación hasta obtener el producto final que se obtiene en su estado oxidado. Las películas obtenidas, se forman alrededor del 65% en peso de polímero y un 35% de anión [29] (Figura 12).


II.6 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (NTC), se descubrieron en 1991 por Sumio Lijima [30]. Son estructuras cilíndricas huecas, de 1-2 nanómetros de diámetro y algunos micrómetros de largo, que proceden de una lámina de grafeno enrollado sobre sí mismo [31] y contienen dos semicápsulas de fulereno en cada extremo (Figura 13). Puesto que hay infinidad de maneras para formar estos cilindros, existen también infinidad de nanotubos tanto con estructuras microscópicas así como diámetros diferentes.



Figura 13. Esquema de un nanotubo de carbono [30].

En general, los NTC existen en dos formas: los nanotubos de pared simple o capa única (SWNT, por sus siglas en ingles Single Walled Nano Tubes) y los nanotubos de pared múltiple (MWNT- Multi Walled Nano Tubes). Los SWNT se pueden describir como una capa bidimensional de grafeno enrollada formando un cilindro, mientras que los MWNTs consisten de varias capas de cilindros concéntricos unidos por fuerzas de van der Waals [31].

II.6.1 Características estructurales y propiedades físicas

El enlace en las hojas de grafeno es de hibridación sp². Si se toma una tira de grafeno y se forma con ella un cilindro, la distancia carbono-carbono disminuirá y también se verán afectados los ángulos de las estructuras hexagonales del grafeno. Además de este punto de vista meramente geométrico, existen argumentos de mecánica cuántica así como de simetría que explican que en el grafeno, los orbitales π , se encuentran estrictamente perpendiculares a la hoja, mientras que los enlaces σ se encuentran paralelos a ella y por tanto, no pueden interactuar entre ellos, sin embargo, en la pared curva del nanotubo,

los estados π y σ pueden mezclarse para formar híbridos que poseen carácter en parte sp² y parte sp³.

Las inusuales propiedades térmicas y mecánicas de los nanotubos se deben al carácter sp², que es más fuerte que el enlace sp³ presente en el diamante. En contraste con el grafeno planar, el cilíndrico provee de una estabilidad estructural a los nanotubos incluso bajo presión [32]. La resistencia a la tensión de los nanotubos de carbono es de aproximadamente 45 mil millones de pascal, esto es alrededor de 20 veces más resistentes que el acero [33].

La estabilidad térmica, también se debe a la dureza del enlace sp², los nanotubos son estables incluso a temperaturas cercanas al punto de fusión del grafito 4000K, pues de manera similar a otros polímeros, los nanotubos, maximizan su entropía configuracional y vibracional con un costo energético bajo.

Los nanotubos de carbono presentan la interesante propiedad de poder ser metálicos o semiconductores, según el diámetro y la quiralidad del tubo. La quiralidad hace referencia a la manera en la que se enrollan los tubos respecto a la dirección del eje transversal sobre el plano de grafeno. Bachilo y *col.* [34] clasifican los modos de torsión del grafeno como: "*armchair*", "*zigzag*" e "*intermedio*" (o quiral) (Figura 14). Los NTC con estructura "*armchair*" presentan propiedades metálicas y por lo tanto tienen conductividades y densidades de corriente extremadamente altas, mientras que los NTC con estructuras de "*zigzag*" e "*intermedia*" se comportan como semi-conductores [35].



Figura 14. Ilustración esquemática de las formas estructurales de los nanotubos de carbono: A) *armchair*, B) *zigzag* y C) *intermedia* o quiral [35].

Conductividad electrónica.

El camino de conducción dominante, se encuentra en el eje de los tubos y hace funcionar a los nanotubos de carbono como alambres cuánticos unidimensionales, donde los estados electrónicos de los tubos, no forman una sola banda electrónica de energía ancha, sino que éstas aparecen desdobladas en sub-bandas unidimensionales; esos estados se pueden moldear como un pozo de potencial con una profundidad igual a la longitud del nanotubo.

Los electrones en los nanotubos, pueden moverse libremente a lo largo de los anillos de carbono [30], esta movilidad, podría verse afectada por la presencia de defectos en la superficie, dado que éstos poseen un efecto dispersor de electrones. Sin embargo, una imperfección en la superficie del nanotubo, no implica una desventaja significativa, pues el efecto se promedia sobre toda la circunferencia del tubo, además, los nanotubos presentan muy pocas irregularidades en su estructura, por lo cual, tienen muy baja resistencia, además de que las altas corrientes no calientan a los tubos de la misma manera que calientan a los alambres de metal [33]. En los nanotubos, puede tener lugar la formación de hetero-uniones por la introducción de pares de defectos de tipo pentágono- hexágono, lo que altera su geometría tubular y su estructura electrónica [30] (Figura 15).



Figura 15. Formación de hetero-uniones por defectos pentágono-hexagonales en los nanotubos [30].

II.6.2 Propiedades físicas y aplicaciones:

Dadas sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, los nanotubos de carbono tanto de pared simple como múltiple, son objeto de estudio para diversas aplicaciones. Por ejemplo, son materiales prometedores para crear compositos conductores de elevada resistencia, dispositivos de almacenamiento de carga y conversión de energía, sensores, dispositivos de emisión de campo, fuentes de radiación; son también un medio de almacenamiento de hidrógeno y son útiles como dispositivos semiconductores de tamaño nanométrico [19].

Los nanotubos de carbono son materiales atractivos como electrodos en supercapacitores [32] también conocidos como capacitores de doble capa eléctrica, EDLCs por sus siglas en inglés (Electric Double- Layer Capacitors), debido a su porosidad, gracias a la cual, poseen gran área superficial accesible electroquímicamente, y también cuentan con alta conductividad electrónica y extraordinarias propiedades mecánicas [19].

II.7 COMPOSITOS DE NANOTUBOS DE CARBÓN Y POLIPIRROL COMO MATERIALES DE ELECTRODO EN SUPERCAPACITORES

El polipirrol, pese a sus excelentes propiedades conductoras y capacitoras antes descritas, presenta un problema sustancial, ya que debido a los cambios de volumen (hinchamiento/encogimiento) que tienen lugar durante el proceso de dopado/desdopado (la incorporación y liberación de contraiones), la película se agrieta o se rompe, ocasionando baja estabilidad durante el ciclado, lo que se observa por una disminución en sus propiedades conductoras. Por otra parte, en estado desdopado, el pirrol posee una conductancia muy baja, como todos los polímeros conductores, que puede ocasionar una alta polarización óhmica, así como también pérdida de la reversibilidad y estabilidad del supercapacitor [19].

Los nanotubos de carbono NTC, a pesar de encontrar aplicación como electrodos de supercapacitores, en su estado "crudo", es decir, cuando no se les ha dado ningún tratamiento, cuentan con una capacitancia específica baja, generalmente menor a 100 Fg⁻¹ [19].

Hasta ahora se han propuesto diferentes materiales que combinan polímeros orgánicos con otros materiales conductores; por ejemplo, se han preparado compositos de polímeros conductores con grafito con objeto de incrementar la carga, disminuir el peso del electrodo y facilitar el intercambio de aniones haciendo un material de mayor porosidad [36]. Este tipo de materiales, se ha estudiado como electrodos aplicables a procesos de desionización capacitiva DIC [11].

Otros estudios, comprenden compositos basados en polímeros orgánicos conductores POC y nanotubos de carbono NTC. Se ha observado que este tipo de materiales conservan las propiedades de los componentes individuales. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas complementarias, cuando se combinan POC con NTC se obtienen materiales que conjuntan el mecanismo rédox de almacenamiento de carga, propio de los polímeros conductores, con la nanoporosidad y alta resistencia mecánica de los nanotubos de carbono [37]. Esta interacción conduce a un favorable efecto sinérgico de las

propiedades de ambos componentes, permitiendo obtener materiales con características muy superiores para su aplicación en supercapacitores, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, etc.

La estructura porosa de los NTC, puede adaptarse al cambio de volumen del polímero, también la elevada conductancia de los nanotubos, compensa la baja conductancia del polímero en su estado desdopado [19]. Por otro lado, la capacitancia de los nanotubos no sólo se mantiene, sino que logra incrementarse y como consecuencia, también se acrecienta la posibilidad de aplicarlos como electrodos en supercapacitores [32]; así mismo, se incrementa la conductividad térmica y la estabilidad óptica de los materiales [38].

II.7.1 Métodos de preparación

Los compositos, se pueden sintetizar por polimerización, química o electroquímica del monómero de interés en presencia de NTC. El método químico, es un método simple, en el cual se utiliza un compuesto oxidante, preferentemente FeCl₃ [21, 32]. El composito se obtiene como un polvo que necesitaría de un aglutinante si se persigue construir un material lo suficientemente compacto para diseñar un electrodo. Debido a que generalmente los aglutinantes son aislantes e hidrofóbicos, se afectan las propiedades del composito.

En la polimerización electroquímica no se necesitan agentes químicos oxidantes, ni tampoco aglutinantes, ya que generalmente los compositos se codepositan sobre la superficie del electrodo, a partir de una suspensión del monómero y los NTC. De manera que ambos materiales se integran naturalmente como una película continua y uniforme sobre el electrodo. Otra variante consiste en la preparación previa de un sustrato (electrodo) con los NTC, sobre el cual se deposita la película del polímero conductor. En el primer caso, para facilitar la dispersión de los NTC en la solución, éstos se someten a tratamiento ácido (mezcla de HNO₃ y H_2SO_4) para incorporar grupos funcionales $-COO^-$ en su superficie [22]. La ultrasonicación de las suspensiones contribuye también a evitar la aglomeración de los NTC.

II.7.2 Aplicaciones de los compositos POC- NTC

Existen muchas aplicaciones posibles para los compositos de tipo POC-NTC; por ejemplo, pueden emplearse en artículos deportivos, diversos dispositivos para uso espacial como paneles estructurales aeroespaciales [39], biosensores, en electrocatálisis [22], como dispositivos electrónicos [38]. Otras aplicaciones incluyen protección de sensores ópticos, en dispositivos de tecnologías fotovoltaicas, celdas solares orgánicas, pantallas planas emisoras de electrones, diodos emisores de luz, transistores, interruptores ópticos, entre muchas otras que siguen encontrándose en campos insólitos, por ejemplo, una de las aplicaciones más recientes de estos materiales, es en las defensas de los automóviles [39].

CAPÍTULO III

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La desionización capacitiva (DIC) es una tecnología potencialmente prometedora para la desalinización de agua de mar a gran escala, por lo que se considera como una alternativa viable para solucionar el problema de escasez de agua potable a nivel mundial. Puesto que el proceso DIC se basa en el principio de electroadsorción, la adecuada elección del material de electrodo es el aspecto más crítico para el éxito en el proceso.

Los compositos de polímeros orgánicos conductores con nanotubos de carbono, son objeto de innumerables estudios dado que son materiales que presentan una sinergia de las propiedades que exhiben por separado tanto el polímero como los nanotubos. Es decir, en un mismo material, se puede no sólo conservar, sino maximizar la conductividad, la estabilidad tanto química como al medio ambiente, el almacenamiento de carga regulable de forma electroquímica, entre otras propiedades de un polímero orgánico. Por otra parte, se puede conferir al polímero estabilidad mecánica, conductividad electrónica, estabilidad térmica y extensa área superficial, propias de los nanotubos. Se hace, pues, evidente la posibilidad de aplicar los compositos como materiales de electrodo en procesos DIC con objeto de optimizar el proceso de desalación.

Por este motivo nos parece interesante incidir en el desarrollo de compositos de polímeros orgánicos con nanotubos de carbono. En esencia, el proyecto consta de tres etapas: 1) síntesis de nanocompositos de polipirrol con NTC multipared mediante co-depositación electroquímica, 2) estudio de las propiedades morfológicas y electroquímicas de los nuevos materiales creados y 3) búsqueda de las condiciones experimentales en las que las propiedades de POCs y NTC, tuvieran un efecto sinérgico más favorable. Aun cuando los compositos pueden prepararse a partir de una amplia gama de polímeros orgánicos conductores, en este trabajo, seleccionamos al polipirrol (PPy), el cual presenta ventajas como son: 1) un bajo potencial de oxidación, lo que se traduce en facilidad de polimerización electroquímica, 2) insolubilidad en medio acuoso y 3) estabilidad rédox y estabilidad química aceptables.

Así, el objetivo principal de este trabajo, es evaluar el efecto de diferentes factores experimentales en la síntesis de compositos de PPy-NTC, para establecer las condiciones experimentales que proporcionen el material de la mejor calidad y con las propiedades electroquímicas y morfológicas deseadas para su utilización como materiales de electrodo.

Para cumplir el objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- 1. Realizar la síntesis de películas de PPy y PPy-NTC variando los siguientes parámetros experimentales:
 - Electrolito soporte: HCI, HCIO₄
 - Material del electrodo de trabajo: Carbón vítreo, Platino
- Caracterizar electroquímicamente cada uno de los materiales obtenidos en un medio libre de monómero y evaluar su estabilidad ante cíclicos de carga/ descarga.
- Caracterizar las películas mediante microscopía electrónica de barrido para analizar su morfología, examinando la porosidad y uniformidad de las películas en función de los parámetros experimentales utilizados para su preparación.
- 4. Realizar un estudio comparativo de PPy-NTC con PPy para evaluar las mejoras en las propiedades del material.
- 5. Buscar la optimización de las propiedades electroquímicas de los compositos mediante la variación de los siguientes parámetros:
 - Velocidad de barrido: 10 mV/s, 25 mV/s.
 - Grosor de la película (barridos de potencial): 25 o 35 barridos de potencial.
- Comparar los resultados obtenidos para determinar las condiciones de síntesis en las cuales el composito presente propiedades sobresalientes.

CAPÍTULO IV

SECCIÓN EXPERIMENTAL

IV.1. EQUIPOS Y MATERIALES

La electrosíntesis del composito PPy-NTC y del polímero PPy puro así como su caracterización electroquímica se realizaron empleando un potenciostato Autolab PGSTAT 302 conectado a una computadora conteniendo el software GPES, que permitió el almacenamiento, visualización y análisis de datos Adicionalmente, para el análisis y presentación de los datos se utilizaron también OriginPro 8,0 y Microsoft Office Excel 2007.La celda electroquímica no dividida que se utilizó, constó de un arreglo de 3 electrodos: carbón vítreo (0,07 cm²) o platino (0,02 cm²) marca BAS como electrodos de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Los electrodos se montaron en una tapa de teflón ajustable a la celda siempre en el mismo orden (Figura 16).



Figura 16. Modelo de celda electroquímica con arreglo de tres electrodos: A) Electrodo de referencia Ag/AgCl, B) Electrodos de trabajo C vítreo o Pt, C) Electrodo auxiliar de Platino, D) Entrada de Nitrógeno. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizó en un microscopio JEOL 5900-LV. Las películas para este estudio se depositaron sobre mini electrodos de platino de área 0,02 cm².

Para la preparación de las suspensiones de nanotubos de carbono (NTC) se utilizó una balanza marca Scaltec © modelo SBC 21 que permite pesar con precisión hasta décimas de miligramo. El pirrol y los ácidos utilizados como electrolito soporte se midieron con la ayuda de micro-jeringas o pipetas Eppendorf. Se utilizó un baño de ultrasonido Cole Parmer 8891 para facilitar la dispersión de los NTC.

IV.2 REACTIVOS.

El monómero de pirrol se adquirió de marca Aldrich y se destiló previo a los experimentos. Para la preparación de los medios, se obtuvieron los ácidos perclórico y clorhídrico de Sigma-Aldrich de la mejor calidad disponible y se utilizaron sin posterior purificación. Los nanotubos de carbono (NTC) empleados fueron multipared de la marca Fluka y se funcionalizaron mediante tratamiento ácido previo a su uso. Para la preparación de los medios electrolíticos se utilizó agua destilada y las soluciones se burbujearon con nitrógeno de alta pureza (99,999%), marca Infra. Para el pulido de los electrodos se utilizó alúmina Buehler con diferentes tamaños de partícula (5.0, 1.0, 0.3 y 0.05 µm).

IV.3 METODOLOGÍA

El monómero de pirrol, se purificó por destilación a presión reducida y se conservó bajo atmósfera de nitrógeno y a una temperatura cercana a 0 °C.

Previo a cada experimento, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina (Buehler) de diferentes tamaños de partícula (5.0, 1.0, 0.3 y 0.05 µm).

En cada uno de los experimentos se midió una cantidad suficiente del monómero pirrol para obtener una concentración 50 mM en el medio. Esta medición fue realizada con una jeringa de 50 µL.

Los medios de síntesis se prepararon midiendo la cantidad necesaria de electrolito soporte con micro pipetas de Eppendorf de 100 y 1000 µL según la concentración de electrolito requerida.

Se emplearon nanotubos de carbono multipared de la marca Fluka, de los cuales para cada experimento se pesaron en una balanza Scaltec (±0,001g) para obtener la concentración de 0,3% NTC en el medio de síntesis.

IV.3.1 Funcionalización de nanotubos de carbono (NTC).

Se colocaron 5,0 g de nanotubos de carbono multipared en un matraz bola de 250 mL y se suspendieron en una mezcla de 120 mL de ácido sulfúrico (98%) y 40 mL de ácido nítrico (70%) con la ayuda de ultrasonicación durante 10 minutos. Posteriormente, la mezcla se calentó por 25 minutos a 134° C [22]. Los nanotubos ya funcionalizados, se filtraron utilizando un embudo de vidrio sinterizado grado 5, tamaño de poro de 4,5 a 5 micras y finalmente se lavaron con acetona y se dejaron secar al vacío.

IV.3.2 Caracterización de la ventana electroquímica de los sistemas estudiados.

Para cada experimento, se tomaron 3,0 mL de medio electrolítico 1) HCl 0,5 M ó 2) HClO₄ 0,1 M y se colocaron en una celda de vidrio, en la cual se introdujo un electrodo de trabajo (Pt o C vítreo), un alambre de platino que fungió como contra electrodo y un electrodo de referencia Ag/ AgCl. Estos electrodos se mantuvieron a la misma distancia en cada experimento con ayuda de una tapa especial de teflón en la cual se montaron los electrodos.

Luego de burbujear el medio con nitrógeno de alta pureza para desplazar el oxígeno disuelto, se determinó la ventana electroquímica o dominio de electroactividad, es decir, se exploraron los potenciales en los cuales era posible trabajar. El dominio de electroactividad se encuentra entre dos señales de valor ilimitado conocidas como barreras. Las barreras anódica y catódica para los medios ácidos en los que se llevaron a cabo los experimentos, corresponden a las señales de oxidación y reducción del agua:

$$2H_2O - 4e \leftrightarrow O_2(g) + 4H^+$$
 Barrera anódica
 $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2(g)$ Barrera catódica

Esta inspección se realizó aplicando un barrido de potencial a velocidad de 300 mV/s. Las ventanas electroquímicas encontradas para los sistemas estudiados, se muestran en la Figura 17.



Figura 17. Ventanas electroquímicas de los sistemas $HCIO_4$ 0,1 M y HCl 0,5 M sobre electrodos de Pt y C vítreo.

Como se puede apreciar de la Figura 17, con electrodo de Pt, se tiene una ventana electroquímica comprendida entre -0,1 y 1,1V al trabajar con HCl 0,5 M como electrolito soporte, mientras que al cambiar el electrolito a HClO₄ 0,1 M el dominio de electroactividad es 25 mV más amplio y va de -0,25 a 1,2 V. El electrodo de C vítreo ofrece un dominio de electroactividad más amplio que el electrodo de Pt, nuevamente, el HClO₄ brinda la posibilidad de trabajar en un intervalo de potenciales más extenso que va de -0,95 a 1,4 V superando 17 mV al rango de trabajo que se obtiene con HCl como electrolito soporte que abarca de -0,98 a 1,2 V.

En todos los casos, los voltamperogramas se trabajaron en sentido positivo (anódico) usando la convención de la IUPAC, en donde las corrientes anódicas se consideran positivas y las catódicas negativas. Con el propósito de poder comparar los VC obtenidos con diferentes electrodos de trabajo, la corriente se dividió entre el área nominal del electrodo de trabajo, por lo que los VC se reportan como gráficos de densidad de corriente (*J*) vs. Potencial.

IV.3.3 Síntesis electroquímica de las películas de polipirrol (PPy) y de los compositos PPy-NTC.

Una vez determinados los límites de la ventana electroquímica, se adicionó el monómero, pirrol (Py), en concentración 50 mM. Previo a la síntesis electroquímica de las películas se caracterizó el comportamiento voltamperométrico del monómero en cada uno de los sistemas de estudio, analizándolo tanto en presencia como en ausencia de NTC. La electrosíntesis de las películas de PPy y PPy-NTC se realizó mediante la aplicación de 25 o 35 barridos consecutivos de potencial a velocidades de 10 y 25 mV/s en el medio electrolítico (HCl 0,5 M o HClO₄ 0,1 M). Las películas se sintetizaron sobre dos tipos de sustrato: C vítreo o Pt. El intervalo de potenciales para la electrosíntesis, se estableció tomando el límite catódico de la ventana de electroactividad del medio, hasta el potencial ubicado en un 80% de la corriente del pico de oxidación de monómero.

Para la síntesis de las películas de PPy-NTC, a la solución del medio electrolítico se le adicionaron NTC multipared, previamente funcionalizados, en cantidad necesaria para obtener una suspensión conteniendo 0,3% de NTC.

Con el propósito de ayudar a la suspensión de los NTC, la solución anterior se sometió a ultrasonicación por espacio de 5 minutos [22]. Posteriormente a este proceso, se burbujeó la solución con nitrógeno durante 20 min, se agregó el pirrol y se procedió a la co-depositación electroquímica de la película del composito.

Una vez sintetizadas las películas de PPy y PPy-NTC, se lavaron con medio electrolítico libre de monómero y con agua destilada y se colocaron en la solución del electrolito para su caracterización electroquímica. Para el estudio de la morfología por microscopia electrónica de barrido, las películas, después de lavadas, se dejaron secar al ambiente.

IV.3.4 Caracterización de las películas de PPy y PPy-NTC.

Las películas sintetizadas se sometieron a dos tipos de caracterización. La primera de ellas, electroquímica, mediante ciclos de potencial y la segunda, morfológica, mediante Microscopía Electrónica de Barrido, o SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy).

La caracterización electroquímica, se llevó a cabo por voltamperometría cíclica en el medio electrolítico libre de monómero, realizando 50 ciclos continuos entre los mismos valores de potencial de polimerización a una velocidad de 25 mV/s. Para cada ciclo se determinó la carga total, la cual se graficó como porcentaje de carga (% Q) en función del número de ciclo, permitiendo así analizar de manera cuantitativa el comportamiento de las películas. Estos experimentos proveen información sobre la estabilidad del material ante los ciclos de carga/descarga;

La morfología de las películas se estudió mediante SEM, obteniendo las amplificaciones de 80x, 750x, 3000x y 10000x, posibilitando observar las diferencias estructurales entre los materiales y la morfología de las diferentes películas depositadas, examinando la porosidad y uniformidad en función de los parámetros experimentales utilizados para su fabricación y explicar parte de su comportamiento electroquímico.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo, se presentan en el siguiente orden. En el subcapítulo V.1, se exponen tanto la síntesis como el estudio comparativo de las propiedades electroquímicas y morfológicas de las películas del polímero puro (PPy) y del composito (PPy-NTC). El subcapítulo V.2, trata sobre la optimización de la estabilidad de los compositos a través de la variación de algunas de las condiciones experimentales a consideración: 1) velocidad de barrido y 2) grosor de película.

V.1 ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE PPY Y PPY-NTC.

V.1.1 Comportamiento voltamperométrico de pirrol.

Previo a la síntesis de las películas se examinó el comportamiento voltamperométrico del pirrol (Py) en los diferentes medios y electrodos de trabajo bajo estudio. En las Figuras 18 y 19 se presentan, respectivamente, los voltamperogramas cíclicos de Py en los medios de HCl 0,5 M y HClO₄ 0,1 M a una velocidad de barrido de 25 mV/s y sobre electrodos de trabajo de Pt y C vítreo. En todos los casos, el primer barrido de potencial en dirección positiva, revela la presencia de dos picos anódicos irreversibles (Ia y IIa). El pico Ia en aproximadamente 0.88 V vs Ag/AgCl, se ha atribuido a la formación del radical catión [29], mientras que el segundo pico IIa es ancho, y está ubicado 0,16 V más positivo que el pico Ia. Se cree que el segundo pico podría corresponder a la oxidación del radical catión, a la oxidación de productos provenientes de reacciones químicas del radical catión consigo mismo, o bien con otros componentes del medio. La elucidación completa de esta segunda onda de oxidación queda fuera de los objetivos de este trabajo.

Con el electrodo de C vítreo, el cual permite alcanzar una ventana catódica más amplia (-1,0 V) que con el electrodo de Pt (-0,25 V), fue posible percibir, tanto al invertir el potencial en la onda Ia como después de la onda IIa, la presencia de un proceso de reducción Ic acoplado a la onda de oxidación Ia.

Esta onda de reducción podría corresponder a la reducción de dímeros u oligomeros de pirrol.

Sobre el electrodo de Pt, no fue posible detectar la señal de reducción. En las Figuras 18 y 19 A, se puede notar que el pico de reducción Ic se encuentra a potenciales más negativos que el límite catódico del medio. Por otra parte, con electrodo de carbón vítreo (Figuras 18 y 19 B), el limite catódico del medio si permite alcanzar el potencial de la onda Ic.

En los voltamperogramas de las Figuras 18 y 19, en especial los correspondientes al medio de HCl, se puede apreciar la presencia de una corriente positiva que aparece como un cruce de líneas cercano al inicio del pico de oxidación; este comportamiento, es característico del fenómeno de nucleación que tiene lugar previo a la depositación de la película. En algunos trabajos se ha descrito que este efecto, se puede también atribuir a la formación homogénea de productos oligoméricos reoxidativos provenientes de las especies iniciales [40].



Figura 18. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM en medio de HCl 0,5 M sobre: A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).



Figura 19. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM en medio de HCIO₄ 0,1 M sobre: A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).

V.1.2 Comportamiento voltamperométrico de pirrol en presencia de NTC

Para propósitos de comparación, el comportamiento voltamperométrico del pirrol, se estudió en presencia de 0,3 % de NTC previamente funcionalizados por tratamiento ácido, los cuales forman una suspención en el medio electrolítico. Estas suspenciones conteniendo pirrol, NTC y los ácidos HCl y HClO₄ como electrolitos soporte, fueron los medios de partida para la obtención de los compositos PPy-NTC.

En las Figuras 20 y 21 se presenta el comportamiento voltamperométrico obtenido para dos ciclos consecutivos de potencial. De estas figuras se puede observar que la presencia de los NTC no afecta significativamente el comportamiento voltamperométrico del pirrol, va que al igual que en ausencia de NTC, en todos los sistemas estudiados, en el primer barrido en dirección positiva, se observan las ondas Ia y IIa debidas a la oxidación de pirrol (Insertos Figuras 20 y 21 A y B). Al invertir el sentido de potencial después de la onda IIa, se observa también un proceso catódico (onda Ic), el cual se atribuye a la reducción de especies formadas durante el primer barrido de potencial. Este proceso catódico es evidente solamente cuando se trabaja con el electrodo de C vítreo (Figuras 20 B y 21 B). Es importante notar que cuando el potencial se invierte después de la onda Ia, el proceso de reducción Ic continúa apareciendo, esto confirma que este pico corresponde efectivamente a productos provenientes de la reacción del radical catión del pirrol, posiblemente dímeros provenientes del acoplamiento de los radicales catión. Los voltamperogramas correspondientes al segundo ciclo (líneas grises), ponen en evidencia el inicio de la formación de una película conductora. La observación del proceso rédox indicado por los picos Ia'/Ic', sugiere que bajo estas condiciones experimentales, la formación del depósito conductor es un proceso factible. También la presencia del cruce de líneas que se observa cercana al inicio del pico de oxidación es indicativa de condiciones favorables para la electrodepositación de la película [22].



Figura 20. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM y 0,3 % de NTC en medio de HCl 0,5 M sobre: A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).



Figura 21. Voltamperogramas cíclicos correspondientes a dos ciclos de potencial para soluciones de pirrol 50 mM y 0,3 % de NTC en medio de $HCIO_4$ 0,1 M sobre: A) electrodo de Pt y B) C vítreo. Insertos: Invirtiendo el potencial después de la onda IIa. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer ciclo (línea negra), segundo ciclo (línea gris).

V.1.3 Síntesis de los polímeros de PPy y PPy-NTC.

Con objeto de facilitar la identificación de los materiales estudiados en esta tesis, se ha asignado una nomenclatura específica para referirnos a cada película, misma que se presenta en la Tabla 3; dicha nomenclatura aporta información importante como el anión dopante presente en la película y el material del electrodo de trabajo, así como si el polímero incorpora NTC en su estructura.

Tabla 3. Nomenclatura de las películas sintetizadas	
Nomenclatura	Descripción
C-PPy(Cl⁻)	Película de PPy depositada sobre electrodo de C vítreo, dopada con anión CI ⁻
Pt-PPy(Cl⁻)	Película de PPy depositada sobre electrodo de Pt, dopada con anión CI ⁻
C-PPy(ClO₄ [−])	Película de PPy depositada sobre electrodo de C vítreo, dopada con anión CIO4 ⁻
Pt-PPy(ClO₄ [−])	Película de PPy depositada sobre electrodo de Pt, dopada con anión CIO ₄ -
C-PPy(CI⁻)-NTC	Composito PPy-NTC depositado sobre electrodo de C vítreo, utilizando Cl ⁻ como anión dopante
Pt-PPy(Cl⁻)-NTC	Composito PPy-NTC depositado sobre electrodo de Pt, utilizando Cl ⁻ como anión dopante
C-PPy(ClO₄⁻)-NTC	Composito PPy-NTC depositado sobre electrodo de C vítreo, utilizando ClO4 ⁻ como anión dopante
Pt-PPy(ClO₄ [−])-NTC	Composito PPy-NTC depositado sobre electrodo de Pt, utilizando ClO₄ ⁻ como anión dopante

V.1.3.A Síntesis de PPy puro.

Una vez caracterizado el comportamiento voltamperométrico del monómero, se realizó la electropolimerización del pirrol. La síntesis se realizó a partir de soluciones de pirrol 50 mM en medios electrolíticos de HCl 0,5 M y HClO₄ 0,1 M. Las condiciones experimentales seleccionadas para la electrosíntesis de PPy son las siguientes: barridos de potencial como técnica de preparación, 25 ciclos consecutivos de potencial a una velocidad de barrido de 25 mV/s. El intervalo de potencial utilizado para la síntesis de las películas correspondió: por el lado catódico, al límite del medio electrolítico-electrodo de trabajo, mientras que por el lado anódico, al potencial en donde la corriente del pico de oxidación Ia, es aproximadamente el 80% de su valor máximo. Previo a la realización de los barridos consecutivos de potencial, se hizo un primer barrido completo abarcando ambos picos de oxidación (Ia y IIa), el cual tuvo como finalidad activar la superficie del electrodo para la polimerización.

En la Figura 22, se muestran los voltamperogramas cíclicos de las películas: A) C-PPy(ClO₄⁻), B) Pt-PPy(ClO₄⁻), C) C-PPy(Cl⁻), y D) Pt-PPy(Cl⁻). En esta figura es posible observar que sobre C vítreo, se aprecia muy bien la formación del sistema rédox que se hace más evidente con el paso de los ciclos. La presencia de este sistema rédox, localizado en $E_p(Ia') = 0,24 V y E_p(Ic') = 0,06 - 0,19 V$, es característico del proceso de dopado-desdopado de películas conductoras depositadas sobre la superficie de un electrodo. También se puede observar que el anión dopante muestra un efecto importante, ya que al emplear Cl⁻ el sistema rédox es más definido, particularmente el proceso de oxidación, que cuando se utiliza ClO₄⁻.

Es importante notar que cuando se trabaja sobre electrodos de Pt, no se observa el sistema rédox Ia'/Ic', sino una forma alargada casi rectangular, cuya corriente se va incrementando con el número de barridos. Este incremento en la corriente es característico de la formación de un depósito conductor, sin embargo, no se observa el sistema rédox correspondiente al proceso de dopado y desdopado, porque la ventana catódica del electrodo de Pt es muy

reducida (Figura 17). Observaciones más detalladas sobre el comportamiento electroquímico de las películas de PPy puro, se presentan junto con en el análisis de los compositos PPy-NTC en la siguiente sección. Resulta interesante observar la densidad de corriente (*J*) al término de la síntesis electroquímica, ya que es mayor para las películas depositadas sobre el electrodo de Pt que sobre C vítreo, sugiriendo que el electrodo de Pt cataliza la polimerización del pirrol.

Sin importar el material del electrodo de trabajo, se observa que el anión dopante Cl⁻ parece favorecer el crecimiento polimérico, toda vez que al término de 25 ciclos de potencial, las películas que se doparon con él presentan mucho mayor corriente que sus análogas dopadas con ClO₄⁻. Este comportamiento está relacionado con el hecho que los aniones Cl⁻ se adsorben específicamente sobre la superficie del electrodo, en tanto que los aniones ClO₄⁻ prácticamente no [41, 42, 43]. Se cree que cuando los aniones están disponibles (adsorbidos) sobre la superficie del electrodo, la polimerización se favorece debido a que éstos quedan instantáneamente incorporados en la matriz polimérica del depósito resultante, promoviendo así la reacción de polimerización y por tanto el crecimiento de la película [44].



Figura 22. Voltamperogramas cíclicos representativos de la depositación electroquímica de Py 50 mM, en medios y electrodos de trabajo de: A) $HCIO_4 0,1 M$ (C vítreo) con $E_i = -0,7 y E_\lambda = 0,84 V$; B) $HCIO_4 0,1 M$ (Pt) con $E_i = -0,25 y E_\lambda = 0,8 V$; C) HCI 0,5 M (C vítreo) con $E_i = -0,6 V y E_\lambda = 0,93 y$ D) HCI 0,5 M (Pt) con $E_i = -0,2 y E_\lambda = 0,85$. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer barrido (curva gris más obscuro), último barrido (curva negra).

V.1.3.B. Síntesis de compositos de PPy-NTC.

Los compositos de PPv-NTC se sintetizaron por co-depositación electroquímica a partir de soluciones de Py 50 mM en el medio electrolítico (HCl o HClO₄) conteniendo 0,3% de nanotubos de carbono (NTC) en Para lograr la suspensión, los NTC, se funcionalizaron por suspensión. tratamiento ácido, lo cual permite introducir en las paredes de los NTC grupos funcionales polares, tales como: hidroxilos y carboxilos que ayudan a su dispersión en el medio acuoso. Para evitar la aglomeración de los NTC, se recurrió al uso de ultrasonicación. La co-depositación se realizó bajo las mismas condiciones experimentales (intervalo de potencial, velocidad de barrido y número de barridos) que con el polímero puro; posteriormente estas condiciones se optimizaron para obtener películas con mejores propiedades electroquímicas y morfológicas (ver subcapítulo V.2)

Dado que para todos los casos que se estudiaron, el electrolito soporte fue un ácido, el agente dopante que compensó las cargas positivas generadas durante la oxidación del polímero fue el anión proveniente del electrolito soporte (Cl^{-} o ClO_4^{-} , según el caso) (Figura 23 A) y no los nanotubos de carbón (Figura 23 B), puesto que los grupos funcionales en su superficie se encontraban protonados.



Figura 23. Esquema del proceso de dopado de películas de polímeros de pirrol y NTC funcionalizados. A) Anión del electrolito soporte actuando como dopante y B) NTC actuando como dopante [22].

El comportamiento electroquímico obtenido durante la co-depositación del composito PPy-NTC en HClO₄ 0,1 M y sobre electrodos de C vítreo y Pt, se presenta en la Figura 24. Al igual que con el polímero puro, cuando la síntesis del composito PPy(ClO₄⁻)-NTC se realiza sobre un electrodo de C vítreo, se obtiene la formación y crecimiento de un sistema rédox bien definido, formado por un pico anódico relativamente fino E_p (Ia') = 0,31 V y un pico catódico ancho E_p (Ic') = - 0,03 V (Figura 24 A). La asimetría de los picos Ia' y Ic' es característica del proceso de dopado-desdopado de compositos de PPy-NTC [45]. Al final de los 25 barridos consecutivos de potencial, sobre el electrodo de C se formó un depósito de PPy(ClO₄⁻)-NTC de color verde muy obscuro en su estado oxidado que a simple vista presenta pequeñas protuberancias, en forma de pequeñas agujas, sobre su superficie.

Por otra parte, aun cuando sobre el electrodo de Pt, la ventana del medio sólo llega hasta potenciales catódicos de -0,25 V vs Ag/AgCl, al realizar barridos sucesivos en el intervalo de -0,25 V a 0,8 V vs Ag/AgCl, se logró también la codepositación de una película conductora de Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC, en cuyo estado oxidado, manifiesta color verde obscuro y crecimiento macroscópico en forma de cepillo. En la Figura 24 B se puede notar que aun cuando no se observa la formación de picos rédox asociados al proceso de dopadodesdopado de la película, hay un incremento en la corriente con el número de ciclos, indicando la formación de un depósito con propiedades conductoras.



Figura 24. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co-depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC en HClO₄ 0,1 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo: A) C vítreo, con $E_i = -0.9$ V, $E_{\lambda} = 0.8$ V y B) Pt, con $E_i = -0.25$ V y $E_{\lambda} = 0.80$ V. Primer barrido (curva gris, línea gruesa) último barrido (curva negra).

Cuando los compositos de PPy-NTC se sintetizaron en el medio de HCI 0,5 M (Figura 25), se obtuvo un comportamiento rédox muy similar al obtenido en el medio de HClO₄, con un incremento continuo en la corriente con el número de barridos, formando un sistema rédox bien definido sobre el electrodo de C vítreo, $E_p(Ia') = 0.43$ V y $E_p(Ic') = 0.11 - 0.16$ V, y un comportamiento rectangular sobre el electrodo de Pt. Sobre ambos electrodos, las películas de PPy(Cl⁻)-NTC fueron de un intenso color azul-verdoso en su estado oxidado y a diferencia de las películas obtenidas en HClO₄, en este caso su superficie parece uniforme a simple vista.



Figura 25. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC en HCl 0,5 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo: A) C vítreo, con $E_i = -0,6$ V, $E_{\lambda} = 0,9$ V; B) Pt, con $E_i = -0,2$ V $E_{\lambda} = 0,75$ V. Primer barrido (curva gris, línea gruesa), último barrido (curva negra).

V.1.3.C Comparación de los voltamperogramas cíclicos de PPy y PPy-NTC.

La Figura 26, expone comparativamente el último ciclo de la electropolimerización de las películas PPy puro y PPy-NTC en cada una de las condiciones estudiadas. Las películas de PPy(CIO_4^-)-NTC muestran mayor intensidad de corriente que las correspondientes películas de PPy(CIO_4^-) sin NTC, siendo este incremento más importante sobre el electrodo de C vítreo que sobre el de Pt (comparar VC de las Figuras 26 A y B).

Las películas de PPy(CI⁻)-NTC, depositadas sobre el electrodo de Pt muestran un comportamiento similar (Figura 26 C y D), con mayor intensidad de corriente en el composito que en el polímero de PPy(CI⁻) puro. En la Figura 26 C se observa que sobre el electrodo de C vítreo la diferencia de corriente entre PPy y PPy-NTC, es menos significativa que en otros casos. La mayor corriente observada en los compositos de PPy-NTC sugiere que éstos presentan mayor capacitancia que los polímeros puros, este incremento en la capacitancia del composito puede explicarse por la mayor porosidad que confieren los NTC a la estructura de la película (ver resultados del SEM en la sección V.1.4), dado que el transporte de iones dentro y fuera de la matriz polimérica es más fácil. Este tipo de comportamiento, en donde los NTC confieren al polímero mayor capacitancia ha sido previamente informado en la literatura para compositos de NTC con PPy, poli(3,4-etiléndioxitiofeno) PEDOT y polianilina (PANI) [22].



Figura 26. Voltamperogramas cíclicos representativos de las películas de PPy y PPy-NTC a 25 mV/s en medio de $HCIO_4 0,1$ M, con electrodos de trabajo: A) C vítreo y B) Pt y en medio de HCI 0,5 M, con electrodos de trabajo: C) C vítreo y D) Pt.

V.1.4 Caracterización voltamperométrica de las películas PPy y PPy-NTC.

El comportamiento voltamperométrico de las películas, se estudió con el propósito de obtener una medida de su estabilidad electroquímica, así como del intervalo de electroactividad alcanzado en los diferentes casos. Previo a su caracterización, cada película se lavó con una solución de HCI o HCIO₄, de acuerdo al medio en el cual se sintetizaron. Los electrodos auxiliar y de referencia, también se lavaron para eliminar posibles trazas de Py, ya que los experimentos deben realizarse en un medio libre del monómero. La primera parte del estudio consistió en aplicar barridos consecutivos aumentando la velocidad: 25, 50, 100, 200 y 300 mV/s; por último, se repitió el barrido a 25 mV/s para compararlo con el voltamperograma inicial obtenido a la misma velocidad y así identificar una posible degradación del material expresado por la disminución en la corriente. A partir de los resultados, se analizó la relación entre la densidad de corriente (J) y la velocidad de barrido (v) (insertos de Figuras 27 y 28). La corriente considerada para este estudio corresponde al valor máximo ubicado en el pico anódico Ia'. En los casos en donde el pico anódico no se identificó con claridad, como en las películas obtenidas sobre electrodos de Pt, la corriente se midió a un potencial fijo.

V.1.4.A Películas de PPy y PPy-NTC sintetizadas en medio electrolítico de HCI 0,5 M.

En el caso del polímero PPy preparado sobre Pt como electrodo de trabajo (Figura 27 A), se puede notar que a velocidades de barrido mayores a 100 mV/s, el sistema rédox Ia'/Ic' correspondiente al proceso de dopado y desdopado de la película puede identificarse claramente, caso contrario a los ciclos de menor velocidad, donde este proceso no es evidente. El equivalente de este material sintetizado en presencia de NTC (Figura 27 B) presenta también señales de oxidación y reducción correspondientes al proceso de dopado/desdopado de la película, observándose que en este caso las señales son más anchas y por tanto, menos definidas que en el polímero puro. La relación entre densidad de corriente y la velocidad de barrido, muestra una

correspondencia lineal en ambas películas: Pt-PPy(CI⁻) y Pt-PPy(CI⁻)-NTC (insertos, Figuras 27 A y B), comportamiento característico de procesos correspondientes a especies depositadas sobre la superficie del electrodo. Es relevante advertir que los voltamperogramas inicial y final, ambos obtenidos con velocidad de barrido de 25 mV/s, son prácticamente idénticos. Al no existir una disminución en la corriente luego de aplicar cinco ciclos con diferentes velocidades de barrido, se puede inferir que las películas poseen una estabilidad aceptable, sin embargo, como se verá más adelante en esta misma sección, cuando el número de ciclos incrementa comienza a observarse una disminución en la intensidad de corriente de las películas.

Las películas de PPy y PPy-NTC sintetizadas en el medio de HCl y depositadas sobre electrodo de C vítreo (Figura 27 C y D) presentan a todas las velocidades de barrido las señales correspondientes al proceso de dopadodesdopado de la película. Tomando como valor de corriente al punto máximo de cada voltamperograma, se obtuvo la relación entre densidad de corriente y velocidad de barrido, la cual, muestra una correspondencia lineal tanto para el polímero puro como para el composito (insertos, Figuras 27 C y D respectivamente), demostrando así la presencia de especies depositadas sobre la superficie del electrodo.



Figura 27. Caracterización electroquímica de las películas: A) Pt-PPy(Cl⁻), B) Pt-PPy(Cl⁻)-NTC, C) C-PPy(Cl⁻) y D) C-PPy(Cl⁻)-NTC en medio de HCl 0,5 M libre de monómero. Inserto: Relación densidad de corriente vs velocidad de barrido. Las diferentes velocidades de exploración se muestran en la secuencia en la que se llevaron a cabo: (i = ciclo inicial, f= ciclo final).

V.1.4.B Películas de PPy y PPy-NTC sintetizadas en medio electrolítico de HCIO₄ 0,1 M.

Las película de PPy puro sintetizada sobre Pt, presenta señales anchas, por lo que no es posible identificar el proceso de dopado y desdopado de la película, ni aun a las más altas velocidades de barrido, como ocurrió con el Cl⁻ como anión dopante (comparar Figuras 28 A y 27 A). El comportamiento del composito Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC , el cual se muestra en la Figura 28 B, es muy similar al del polímero puro en cuanto a la forma alargada de los voltamperogramas, donde no es posible identificar picos de oxidación o reducción bien definidos.

Sobre carbón vítreo, se observan señales bien definidas de oxidación y reducción. Para el caso del polímero puro C-PPy(ClO₄⁻) (Figura 28 C), es posible seguir observando la señal de reducción al incrementar la velocidad de barrido, en tanto que la señal de oxidación, manifiesta un desplazamiento a potenciales más positivos, por lo que a velocidades superiores a 100 mV/s queda fuera del rango de exploración y ya no es posible visualizarla completa. Las señales de los procesos rédox en el composito C-PPy(ClO₄⁻)-NTC (Figura 28 D) son más anchas que para el polímero puro y consecuentemente menos definidas; a velocidades mayores a 200 mV/s el sistema rédox ya no se identifica con claridad.

Al comparar el primer y último ciclo, ambos obtenidos a 25 mV/s, se encuentra que éstos son prácticamente idénticos para los casos de Pt-PPy(CIO_4^-) y Pt-PPy(CIO_4^-)-NTC, denotando buena estabilidad en ambas películas. En el caso de C-PPy(CIO_4^-), se observa una pequeña diferencia entre ambos ciclos, indicando una degradación de la película. Al comparar este comportamiento con su análogo C-PPy(CIO_4^-)-NTC, se encuentra que ambos ciclos obtenidos a 25 mV/s son muy afines, es decir, el composito presenta mejor estabilidad que el polímero puro, ambos obtenidos en condiciones semejantes.

Para todas las películas sintetizadas en este medio, se observa también una correlación aproximadamente lineal de la corriente en función de la velocidad de barrido.



Figura 28. Caracterización electroquímica de las películas: A) Pt-PPy(ClO₄⁻), B) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC, C) C-PPy(ClO₄⁻) y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC en medio de HClO₄ 0,1 M libre de monómero. Inserto: Relación densidad de corriente vs velocidad de barrido. Las diferentes velocidades de exploración se muestran en la secuencia en la que se llevaron a cabo (i = ciclo inicial, f= ciclo final).

V.1.5 Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de cargadescarga

Posterior a su caracterización voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido, a las películas, se les aplicaron 50 ciclos continuos de potencial a 25 mV/s. La carga total (Q) transferida durante el barrido directo e inverso se determinó para cada ciclo y se graficó en función del número de ciclo, la carga obtenida en el primer ciclo se tomó como el 100%.

En la Figura 29 se presentan los VC correspondientes al primero y al último barrido de potencial (ciclo #50) aplicados a las películas de PPy(ClO₄⁻) y PPy(ClO₄⁻)-NTC. De las Figuras 29 A y B es evidente que las películas depositadas sobre el electrodo de C vítreo, presentan, aun después de la aplicación de los 50 ciclos de potencial (curvas rojas), un sistema rédox reversible bien definido (picos Ia'/Ic'). Se observa que a potenciales cercanos al límite catódico de inversión, ambas corrientes de oxidación y de reducción disminuyen de manera significativa, este comportamiento muestra que a esos potenciales, la película se vuelve inactiva y resistiva [22]. Sin embargo, en el potencial anódico de inversión, las películas muestran una rápida respuesta al cambio de potencial (Figuras 29 A y B). Es importante notar, que para la película de C-PPy(ClO₄⁻), tanto la corriente, como la respuesta electroquímica en el potencial anódico de inversión, incrementan notablemente al incrementar el número de ciclos y los picos rédox Ia' y Ic' se definen mejor (Figura 29 A).

Las películas de PPy(CIO₄⁻) y PPy(CIO₄⁻)-NTC depositadas sobre Pt presentan un comportamiento tipo rectangular, con ambos potenciales de inversión presentando cambios rápidos en la corriente, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga-descarga, característica del comportamiento de un capacitor (Figuras 29 C y D). Es importante notar, que después de los 50 ciclos sucesivos de potencial, el comportamiento voltamperométrico rectangular se mantiene prácticamente igual, excepto en las zonas cercanas al potencial de inversión, donde se observa una disminución en la corriente.


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos típicos de las películas de PPy(ClO₄⁻) y PPy(ClO₄⁻)-NTC depositadas sobre electrodos de: C vítreo (A y B) y Pt (C y D) en medio de HClO₄ 0.1 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer barrido de potencial (línea azul) y último barrido (# 50) (línea roja).

En la figura 30 se muestran los VC correspondientes al primero y al último barrido de potencial (ciclo # 1 y 50) aplicados a las películas de PPy(CI⁻) y PPy(CI⁻)-NTC. De las Figuras 30 A y B, se observa que las películas depositadas sobre C vítreo, presentan un sistema rédox reversible bien definido (picos Ia'/Ic'), el cual con el paso de los ciclos, presenta una importante disminución en la corriente. En el caso de las películas sintetizadas sobre Pt (Figuras 30 C y D), se obtiene una forma rectangular en el primer barrido de potencial, sin embargo, se observa que el polímero puro pierde por completo esta forma al término de los 50 ciclos, así como una cantidad importante de corriente, evidenciando una baja estabilidad, caso contrario al

composito, que mantiene su forma rectangular. En este caso, también es posible advertir una disminución en la corriente ubicada en los potenciales cercanos a los puntos de inversión, sin embargo, esta pérdida es considerablemente mayor para el polímero puro.



Figura 30. Voltamperogramas cíclicos típicos de las películas de PPy(Cl⁻) y PPy(Cl⁻)-NTC depositadas sobre electrodos de: C vítreo (A y B) y Pt (C y D) en medio de HCl 0,1 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Primer barrido de potencial (línea azul) y último barrido (# 50) (línea roja).

De las Figuras 29 y 30, se aprecia cualitativamente la pérdida o ganancia de corriente, sin embargo, para comparar la estabilidad electroquímica de las películas sintetizadas, se representó gráficamente el porcentaje de carga conservada en función del número de ciclo (Figura 31). Esta información se obtuvo de los experimentos mostrados en las Figuras 29 y 30, considerando como el 100% a la carga del primer ciclo completo y a partir de ella, se evaluó el porcentaje de carga de los barridos posteriores.



Figura 31. Gráficas de %Q vs número de ciclo para las películas de PPy y PPy-NTC preparadas y caracterizadas en: A) HClO₄ 0,1 M y B) HCl 0,5 M.

El comportamiento esperado de los polímeros conductores frente a continuos barridos de potencial es la pérdida gradual en la corriente, y por consiguiente en la carga, debido a que al realizarse el proceso de dopado- desdopado, el polímero se hincha y deshincha para permitir, respectivamente, la entrada y salida de los iones, lo cual conduce a una degradación del material [19]. Entre menos carga se pierda en el material, más favorable será éste para aplicarlo como material de electrodo, lo cual se busca alcanzar mediante la incorporación de los nanotubos en la matriz polimérica. Las películas depositadas sobre el electrodo de Pt y perclorato como el anión dopante presentan, al término de los ciclos continuos de potencial, el comportamiento esperado, en donde el composito exhibe mayor estabilidad a los ciclos de

carga-descarga que el correspondiente polímero puro (Figura 31 A, líneas violeta y anaranjada, respectivamente), mientras el polímero puro perdió 12% de carga después de 50 ciclos de potencial, el composito perdió únicamente 0,6 % de la carga inicial, presentando además una ligera ganancia de carga que llega a un máximo de 103,2% al ciclo 15.

Las películas depositadas sobre el electrodo de C vítreo y perclorato como el anión dopante, presentan durante los primeros ciclos de carga-descarga un incremento en la carga total, éste es mucho mayor para la película del polímero puro que para el composito (Figura 31 A, líneas rosa y verde, respectivamente). Este comportamiento parece ir en contra de lo esperado, ya que se presenta una ganancia de carga en función del número de barridos de potencial, en vez de una pérdida. No obstante, a partir del barrido 20, la carga total comienza a disminuir con el número de ciclos tanto para el polímero puro como para el composito. Cabe mencionar que esta disminución es más pronunciada para PPy que para el composito PPy-NTC, lo que muestra que los NTC confieren mayor estabilidad a la película. La ganancia de carga que presentan los materiales poliméricos dopados con CIO₄⁻ es más notoria al tener C vítreo como material de electrodo de trabajo que con Pt. Sin embargo, esta condición se da en todos los casos, incluso para Pt-PPy(ClO₄⁻) (Figura 31 A color naranja) para el cual, este efecto es casi imperceptible en la gráfica, pero después de una disminución en la carga de 100 a 98,37% (- 1,63%) en el primer ciclo, tiene lugar un progresivo aumento del porcentaje de carga hasta un 98,67% en el 5º ciclo, a partir del cual se pierde carga progresivamente.

En la Figura 31 B, se muestra el comportamiento de estabilidad frente a ciclos de carga-descarga para todas las películas obtenidas en el medio de HCI. Se puede observar que los compositos presentan mayor estabilidad que el correspondiente polímero puro. Esta misma figura, nos da información importante sobre la influencia del material del electrodo de trabajo, ya que sobre el electrodo de C, después de los 50 ciclos consecutivos, el composito pierde un 43 % de la carga inicial y el polímero puro 50%. Estos valores apuntan a una diferencia de estabilidad, que aunque favorable para el composito, es muy pequeña comparada con la estabilidad enormemente

superada al realizar la polimerización sobre Pt, ya que después de 50 ciclos el composito perdió apenas el 15 % de carga, en tanto que el polímero puro 47%.

V.1.5.A Influencia del material del electrodo y del anión dopante.

La influencia del electrodo de trabajo utilizado en la síntesis de polímeros orgánicos, ha sido reportado en múltiples ocasiones, dado que la interacción entre el material sintetizado con la superficie del electrodo se da en función del material de ésta última, es decir, la adsorción del polímero en la superficie de C vítreo no es igual a la adsorción sobre Pt. Estas diferencias, derivan incluso en la variación del potencial de oxidación de las especies adsorbidas [46]. La influencia del electrodo de trabajo, puede apreciarse con claridad en la Figura 31, favoreciendo o limitando la conservación de carga de los materiales estudiados. Los procesos de adsorción de la película sobre la superficie del electrodo de trabajo según el material de éste último, no forman parte de los objetivos de este trabajo, por lo que por el momento no se profundizó más en el tema.

De la Figura 31, también puede observarse la influencia del anión dopante en la estabilidad electroquímica de la película. Como ya se mencionó anteriormente, llama la atención principalmente, la tendencia a ganar carga de las películas cuyo anión dopante es CIO4⁻. Para dar una posible explicación de este comportamiento, hay que considerar el tamaño del anión, ya que al ser relativamente voluminoso, es posible que gran número de aniones, en cantidad mayor a la necesaria para compensar la carga positiva del polímero oxidado, queden atrapados en la matriz polimérica de PPy, durante la síntesis de la película. Esto podría ocasionar que para compensar el exceso de cargas negativas, debidas al anión dopante, se incorporen protones provenientes del medio, lo cual contribuiría al incremento de carga en el material [16]. Debido a que durante el ciclado tiene lugar el proceso de dopado- desdopado, el cual se acompaña de una modificación en la matriz polimérica original por la apertura o expansión de la película, posiblemente con el paso de los ciclos, esta estructura se va modificando lo suficiente como para permitir la expulsión del

exceso de los contraiones CIO₄⁻, originando una disminución en el porcentaje de carga. Esto explicaría la tendencia del composito C-PPy(CIO₄⁻)-NTC a ganar menor carga que el polímero puro, ya que, como resultado de la incorporación de NTC al polímero, se consigue una mayor porosidad del material, así como una estructura más estable. Dada la mayor porosidad de la película del composito con respecto al polímero puro, se esperaría que la cantidad de contraiones atrapados en la matriz polimérica sea menor, y en consecuencia, el aumento de carga respecto del polímero puro es también menor. Por otro lado, debido a que los NTC confieren no solamente mayor porosidad, sino también mayor rigidez a las películas, se puede pensar que los cambios de volumen que tienen lugar durante el proceso de dopadodesdopado, son menos significativos, lo que explicaría la menor degradación del material.

En el caso de los materiales cuyo anión dopante es cloruro Cl⁻, se esperaría que dado el tamaño del anión, que es relativamente pequeño en comparación con el perclorato (ClO₄⁻), estos pudieran entrar y salir con mayor facilidad de la matriz polimérica. El comportamiento observado en la Figura 31 B, es el comportamiento característico de los polímeros orgánicos conductores, en donde debido a los cambios de volumen (hinchamiento/encogimiento) que tienen lugar durante la incorporación y liberación de los contraiones, causan que la película polimérica se agriete o rompa, provocando la disminución de sus propiedades conductoras [47].

V.1.6 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido.

Para realizar el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), se requieren electrodos con las mismas características de superficie que los electrodos de trabajo empleados, pero de menor longitud para que ajusten en el portamuestras del aparato. Por tener sólo electrodos de Pt con estas características, el análisis de morfología se llevó a cabo únicamente para las películas: Pt-PPy(CIO₄⁻), Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC, Pt-PPy(CI⁻) y Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC. En la Figura 32, se presentan las imágenes de SEM amplificadas 80 y 10000

veces su tamaño real. Imágenes de diferentes ampliaciones, pueden consultarse en el Anexo 3.

Las imágenes de la Figura 32, denotan a simple vista un buen recubrimiento para todos los casos, una estructura porosa para los compositos y compacta para los polímeros puros. Con respecto a estos últimos, as imágenes de la película de PPy(ClO₄⁻) muestran una morfología de tipo globular, con elevaciones de tamaños variables, del orden de 50 a más de 200µm. En las imágenes tomadas a 10000x se puede visualizar la estructura globular tipo coliflor, en tanto que, en las imágenes de las películas de PPy(ClO₄⁻). Estas imágenes denotan la influencia del anión dopante en la morfología de las películas de PPy, ya que por lo demás, las condiciones experimentales se mantuvieron constantes.

Las imágenes a 10000x de los compositos Pt-PPy(Cl⁻)-NTC y Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC muestran que ambos presentan una red tridimensional formada por pequeñas fibras interconectadas. Estas microfotografías muestran que las películas de los compositos, contiene gran cantidad de micro- y nano-poros, los cuales permiten un mayor movimiento de iones y moléculas del disolvente dentro y fuera de la matriz polimérica, lo que causa su mayor intensidad de corriente comparada con las de los polímeros puros (Figura 26).



Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de las películas PPy y PPy-NTC depositadas sobre Pt, mediante 25 ciclos de potencial a 25 mV/s. Aumentos de 80x y 10000x.

V.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PPY-NTC.

En el apartado anterior correspondiente al estudio comparativo de las películas de PPy vs las de PPy-NTC, se encontró que, en general, los compositos de polipirrol con nanotubos de carbono, poseen atractivas propiedades como estabilidad y porosidad superiores a las de los polímeros puros sintetizado bajo condiciones experimentales equivalentes. Entre estás últimas, son de vital importancia el material del electrodo de trabajo y el electrolito soporte, pues modifican el comportamiento electroquímico y la morfología de las películas. En esta sección se muestra la influencia de otros factores experimentales, como son la velocidad de barrido y el grosor de la película.

V.2.1 Estudio del efecto de la disminución de la velocidad de barrido en la síntesis del composito.

Se ha descrito que entre mayor sea la velocidad de barrido, la capa de difusión es más pequeña, por lo que no alcanza su estado de equilibrio, lo cual provoca que las cadenas del polímero sean más cortas [24]. Por otro lado, es conocido que a velocidades de barrido menores, se obtienen películas más uniformes, por lo cual, se estudió el efecto de la disminución de la velocidad de síntesis de 25 mV/s (velocidad aplicada hasta este momento) a 10 mV/s.

V.2.1.A Síntesis de los compositos PPy-NTC a 10 mV/s

Los compositos Pt-PPy(CI⁻)-NTC, C-PPy(CI⁻)-NTC, Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC y C-PPy(CIO₄⁻)-NTC se obtuvieron mediante co-depositación electroquímica repitiendo las condiciones experimentales de la polimerización a 25 mV/s. Los voltamperogramas obtenidos para cada uno de los compositos se muestran en la Figura 33.

En el voltamperograma de Pt-PPy(CI⁻)-NTC (Figura 33 A), a diferencia de su equivalente sintetizado a 25 mV/s, que exhibe un comportamiento rectangular, se logra observar el proceso rédox del polímero, aunque la señal de reducción no está claramente definida. Al cambiar Pt por C vítreo C-PPy(CI⁻)-NTC (Figura 33 B) aparece un sistema rédox mejor definido, al igual que al polimerizar a 25 mV/s.

Con el anión dopante ClO₄⁻ y Pt (Fig 33 C) se obtiene un comportamiento muy similar al de tipo rectangular del composito obtenido a 25 mV/s, sin embargo se alcanza a definir, aunque muy tenue, el sistema rédox de la película polimérica. El comportamiento del C-PPy(ClO₄⁻)-NTC (Figura 33 D), guarda una relación con su análogo sintetizado a mayor velocidad en el sentido de que ambos presentan un sistema rédox mejor definido, no obstante, la onda Ic' para este composito es más ancha. Esta asimetría de los picos Ia' y Ic' es característica del proceso de dopado-desdopado de compositos de PPy-NTC [45].

La Figura 33 muestra que, sobre platino, la densidad de corriente al término de la electropolimerización es mucho mayor que al utilizar C vítreo como material de electrodo de trabajo. Este comportamiento indica que la velocidad de crecimiento de la película es menor sobre C vítreo que sobre Pt. Puesto que todas las condiciones experimentales se mantienen constantes y lo único que está cambiando es el sustrato donde se deposita la película, se puede decir que el material de electrodo está gobernando la velocidad de crecimiento de las películas y que de alguna manera el Pt actúa como catalizador de la polimerización.



Figura 33. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC a 10 mV/s en medio A. HCl 0,5 M sobre Pt $E_i = -0,2 V$, $E_{\lambda} = 0,75 V$; B. HCl 0,5 M sobre C vítreo $E_i = -0,3 V$, $E_{\lambda} = 0,77 V$; C. HClO₄ 0,1M sobre Pt $E_i = -0,25 V$, $E_{\lambda} = 0,7 V$ y D. HClO₄ 0,1M sobre C vítreo $E_i = -0,25 V$, $E_{\lambda} = 0,74 V$. Primer barrido (línea gruesa gris), último barrido (curva negra).

Las cuatro películas, presentan color verde obscuro en su estado oxidado. A simple vista, la superficie de las películas utilizando ClO₄⁻ como anión dopante presenta menor rugosidad que sus análogos sintetizados a mayor velocidad. Las películas que se sintetizaron con Cl⁻ como anión dopante, aparentan tener una superficie más uniforme.

V.2.1.B Caracterización voltamperométrica de los compositos PPy-NTC sintetizados a 10 mV/s

De acuerdo a las condiciones de síntesis, los compositos, al igual que los electrodos de referencia y auxiliar, se lavaron con el medio electrolítico correspondiente, para eliminar residuos del monómero; posteriormente, se colocaron en medio libre de monómero para su caracterización electroquímica. En la Figura 34 se muestran los resultados obtenidos al aplicar barridos consecutivos aumentando la velocidad: 10, 25, 50, 100 y 200 mV/s; por último, se repitió el barrido a 10 mV/s para compararlo con el voltamperograma inicial obtenido a la misma velocidad y así identificar una posible degradación del material, expresada por una disminución en la corriente con respecto al barrido inicial. Se eligió como velocidad inicial 10 mV/s, dado que corresponde a la velocidad de polimerización.

A partir de los voltamperogramas obtenidos, se realizaron los gráficos de densidad de corriente vs la velocidad de barrido (insertos en la Figura 34). La corriente considerada para este estudio corresponde al valor máximo ubicado en el pico anódico Ia'. En los casos en donde el pico anódico no se identificó con claridad, se tomó la corriente a un potencial fijo. Los resultados muestran la relación lineal característica de procesos rédox correspondientes a especies depositadas sobre la superficie del electrodo.



Figura 34. Caracterización electroquímica de las películas: A) Pt-PPy(CI⁻)-NTC, B) C-PPy(CI⁻)-NTC, C) Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(CIO₄⁻)-NTC en medio libre del monómero HCI 0,5 M (A y B) y HCIO₄ 0,1M (C y D). Inserto: Relación densidad de corriente vs velocidad de barrido. Las diferentes velocidades de exploración se muestran en la secuencia en la que se llevaron a cabo (i = ciclo inicial, f= ciclo final).

V.2.1.C Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de carga- descarga

Posteriormente a la caracterización voltamperométrica a diferentes velocidades de exploración, se aplicaron 50 barridos de potencial a 25 mV/s con el objetivo de determinar la carga total (Q) transferida durante el barrido directo e inverso de cada ciclo. La velocidad de 25 mV/s, se eligió con la finalidad de aplicar condiciones equivalentes a las películas estudiadas con anterioridad y así poder comparar los resultados obtenidos.

En la Figura 35, se presentan los VC para todos los casos, correspondientes al primero y al último ciclo (barrido 50) aplicados a cada una de las películas. Ambos ciclos son similares salvo una ligera disminución en la corriente en las zonas cercanas al potencial anódico de inversión. Este comportamiento contrasta respecto a los resultados obtenidos para los compositos sintetizados a mayor velocidad en donde entre el primero y último barrido hay una diferencia notable (Figuras 29 y 30). Por otra parte, el cambio en la forma de los VC, en principio, denota una respuesta mejorada ante procesos de carga y descarga. Además, la densidad de carga obtenida para cada uno de los materiales, es mayor que la de sus equivalentes obtenidos a 25 mV/s.

Los voltamperogramas muestran que, al término de la síntesis, la corriente es mayor para los compositos sintetizados a 10 mV/s que para los que se obtuvieron a 25 mV/s. Esto puede obedecer a que al disminuir la velocidad de barrido durante la síntesis, se obtienen no solamente mayor cantidad de material depositado, sino también con cadenas más largas del polímero, lo cual deriva en mayor grado de conjugación y la posibilidad de incorporar mayor número de iones dopantes conduciendo a películas con mejores propiedades electroquímicas [24].



Figura 35. Voltamperogramas cíclicos de las películas de A) Pt- PPy(Cl⁻)-NTC, B) C-PPy(Cl⁻)-NTC, C) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC caracterizadas en medios de HCl 0,5 M (A y B) HClO₄ 0,1 M (C y D). Primer barrido de potencial (línea azul) y último barrido (# 50) (línea roja).

De los experimentos de la Figura 35, se construyeron los gráficos de porcentaje de carga conservada en función del número de ciclos de potencial (Figura 36). Con fines comparativos, se presentan también los resultados obtenidos de experimentos similares aplicados a los compositos sintetizados a velocidad de 25 mV/s.



Figura 36. Gráficas de %Q en función del número de ciclo para las películas de PPy-NTC preparadas y caracterizadas en: HCl 0,5 M (A y B) y HClO₄ 0,1 M (C y D). Compositos obtenidos a 25 mV/s (esferas color rosa); compositos obtenidos a 10 mV/s (esferas color verde).

En las Figuras 36 A y B, correspondientes a la caracterización de los compositos PPy(CI[¬])-NTC, se observa que la disminución en la velocidad de síntesis condujo a una mejora significativa de la estabilidad de las películas obtenidas, afirmación que se basa en las siguientes observaciones: 1) al final de los 50 barridos, la pérdida de carga es mucho menor para el composito sintetizado a 10 mV/s, que para el obtenido a 25 mV/s; 2) a partir del segundo ciclo, el porcentaje de carga del composito sintetizado a 10 mV/s, se mantiene prácticamente constante, situación que contrasta notablemente con la pérdida consecutiva de carga observada en los compositos sintetizados a 25 mV/s. Independientemente de la velocidad de síntesis, hay una importante disminución en la cantidad de carga del primer al segundo ciclo. Este mismo comportamiento se ha descrito en la literatura para otros polímeros orgánicos y compositos de PANI-NTC y PEDOT-NTC [22].

el apartado anterior (sección V.1.3), se observó que los compositos En sintetizados a 25 mV/s que incorporan en su estructura CIO₄⁻ como anión dopante, tienden a incrementar su porcentaje con cada ciclo de potencial aplicado hasta llegar a un punto máximo a partir del cual, pierden carga (Figuras 36 C y D, color rosa). En contraste con esto, los materiales sintetizados a 10 mV/s (curvas C y D, color verde), no presentan porcentajes de carga mayores al 100%, y al igual que para las películas que contienen Cl⁻, experimentan una súbita caída en el porcentaje total de carga entre los ciclos 1 y 2, manteniéndose prácticamente constante en los ciclos sucesivos. Es posible que al sintetizar el polímero a menor velocidad de barrido se evite que gran cantidad de iones perclorato queden atrapados en la matriz polimérica, favoreciendo simultáneamente la formación de estructuras más ordenadas y con mayor grado de porosidad, lo que facilita la libre entrada y salida de los iones dopantes. Este incremento en la porosidad de las películas, evita no solamente que un exceso de iones queden atrapados en la matriz polimérica, sino también que la película sufra menos fracturas debidas al hinchamientodeshinchamiento causado por el proceso de dopado, lo que explica la gran estabilidad lograda en las películas sintetizadas a más baja velocidad.

V.2.1.D Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 37, se presentan, de forma comparativa las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los compositos Pt-PPy(Cl[¬])-NTC y Pt-PPy(ClO₄[¬])-NTC sintetizados mediante la aplicación de 25 ciclos a 25 y 10 mV/s. Estas imágenes corresponden a aumentos de 80 y 10 000 veces el tamaño real de la película. Las imágenes 750x y 3000x, pueden encontrarse en el Anexo 3.

Se puede apreciar que el cambio en la velocidad de síntesis conduce a diferencias en la porosidad de las películas, observándose que los compositos sintetizados a 10 mV/s muestran mayor cantidad de microporosidades homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie. Esto permite un más eficiente intercambio iónico, que está de acuerdo no solamente con la mayor estabilidad de las películas, sino también con su alta densidad de corriente.



Figura 37. Comparación de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de las películas Pt-PPy-NTC sintetizadas a 25 mV/s y 10 mV/s mediante 25 ciclos de potencial. Aumentos de 80x y 10000x.

V.2.2 Estudio del efecto de la variación del número de ciclos de potencial aplicados durante la síntesis de los compositos.

El número de ciclos de potencial aplicados durante la síntesis de las películas, normalmente se asocia con el grosor de las mismas, el cual, es un aspecto importante que interfiere en la estabilidad mecánica de los polímeros conductores, ya que, por lo general, las películas delgadas quedan mejor adheridas a la superficie del electrodo, por lo que podrían ser menos susceptibles de sufrir daño al manipularse. No obstante, si durante la síntesis, se aplican barridos de potencial insuficientes, es probable que no se logre una cobertura completa del electrodo de trabajo. Esta condición, no sería favorable para la aplicación que busca darse a nuestros materiales, ya que al haber espacios no recubiertos por el composito, habría menor superficie para interactuar con los iones de la solución.

Por lo anterior, se sintetizaron los compositos PPy-NTC mediante la aplicación de 35 barridos de potencial y se estudió el efecto en la estabilidad y morfología del material al aumentar los ciclos durante la síntesis. Cabe mencionar que la velocidad de síntesis de los materiales fue de 10 mV/s, ya que en experimentos anteriores se encontró que los materiales sintetizados a esta velocidad eran más estables electroquímicamente que los análogos obtenidos a 25 mV/s. Cualitativamente el comportamiento voltamperométrico obtenido durante el crecimiento de estas películas es muy similar al obtenido en la Figura 31, para los compositos sintetizados mediante 25 barridos de potencial, con excepción de que, la densidad de corriente correspondiente al último ciclo de potencial, es mayor en el caso de las películas obtenidas a partir de 35 barridos, que en las de 25 barridos. Los voltamperogramas cíclicos correspondientes al crecimiento de estas películas se presentan en la Figura A.4, del anexo 2. Al igual que en las películas anteriores (Figuras 27, 28 y 34), el análisis de la corriente del pico Ia'en función de la velocidad mostró una dependencia lineal (Figura A.5, anexo 2)

V.2.2.A Evaluación de la estabilidad de las películas ante procesos de carga- descarga.

Una vez obtenidas las películas, se caracterizó su estabilidad ante procesos de carga-descarga. Con el propósito de poder tener resultados comparables con los de las películas sintetizadas a 25 barridos de potencial, la caracterización se realizó bajo las mismas condiciones experimentales que para las películas anteriores, esto es 50 ciclos a la velocidad de 25 mV/s. Los VC correspondientes al primero y al último barrido de potencial (ciclo #50) se presentan en la Figura A.6 del anexo 2.

En la Figura 38 se presenta el comportamiento del porcentaje de carga en función del número de ciclos para las películas obtenidas mediante 35 ciclos de potencial. Para propósitos de comparación, se incluye también el comportamiento de las películas sintetizadas bajo las mismas condiciones experimentales, pero con 25 barridos.

De las Figuras 38 A y B, correspondientes a PPy(CI⁻)-NTC, se puede notar que las películas sintetizadas a 25 y 35 barridos, muestran un comportamiento muy similar, presentando solamente una ligera disminución en el porcentaje de carga (menor al 96%) después de 50 ciclos. En las películas depositadas sobre C vítreo, la película integrada por 35 ciclos (esferas azules), perdió menos carga, que la obtenida a partir de 25 ciclos (esferas verdes), en tanto que sobre el electrodo de Pt se observa lo opuesto, sin embargo, en la película de 25 ciclos, hay un decaimiento constante a partir del ciclo 10, que no se estabiliza en ningún punto del gráfico; esta tendencia sugiere que con subsecuentes ciclos, el porcentaje de carga de la película de 25 barridos podría llegar a ser inferior al de la película de 35 ciclos.

En la sección anterior, se estudió que los compositos dopados con ClO₄⁻ exhibían un incremento en el porcentaje de carga en función de los ciclos aplicados hasta un punto máximo a partir del cual se presentaba un decaimiento. Este comportamiento no se observó al disminuir la velocidad de síntesis de las películas, por lo que se atribuyó a que a más bajas velocidades (10 mV/s) se obtienen películas de mayor porosidad, lo que evita que los iones

 CIO_4^- queden atrapados en la matriz polimérica. En las Figuras 36 C y D se observa que para los compositos sintetizados a partir de 35 ciclos y 10 mV/s hay nuevamente un incremento gradual en el porcentaje de carga con el número de ciclos. A primera vista este comportamiento parecería inconsistente a la explicación previa, sin embargo, como se verá en la siguiente sección, los resultados de microscopia electrónica muestran que la porosidad de las películas obtenidas a partir de 35 ciclos es menor que para las de 25 ciclos. Estas diferencias en el grado de porosidad de las películas, indican que en las películas de 35 barridos, la entrada y salida del anión dopante no es tan efectiva, por lo que los aniones CIO_4^- quedan atrapados en la matriz polimérica, ocasionando la participación de los protones del medio para la compensación de carga. Por otra parte, es interesante resaltar que el incremento en la carga con el número de ciclos es muy pequeño, no mayor al 4%.



Figura 38. Gráficas de %Q en función del número de ciclos para las películas de PPy-NTC preparadas y caracterizadas en HCl 0,5 M: (A y B). HClO₄ 0,1 M (C y D). Compositos obtenidos a 10 mV/s mediante 25 ciclos de polimerización (esferas color verde) o 35 ciclos (esferas color azul).

V.2.2.B Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 39, se presentan las imágenes de las películas sintetizadas mediante 35 barridos a 10 mV/s. Para fines comparativos, se incluyen también las de las películas obtenidas bajo las mismas condiciones pero con 25 barridos de potencial.

Los compositos dopados con Cl⁻, muestran una gran diferencia en su microestructura, ya que la película con menor número de ciclos aplicados, presenta pequeños filamentos mientras que éstos son apenas perceptibles en algunas zonas sobre la película de 35 barridos. En su lugar, se observan estructuras globulares de mucho mayor tamaño que recuerdan la estructura del polímero puro.

Las imágenes de las películas dopadas con CIO₄⁻ muestran también una diferencia estructural evidente, con estructuras globulares de mayores dimensiones a los pequeños gránulos presentes en el polímero con 25 ciclos de polimerización.

Si se comparan estas imágenes con las de los polímeros puros (Figura 32), se puede identificar una morfología muy distinta, por lo cual, se puede aseverar la inclusión de los NTC en el material, sin embargo, es posible que al paso de los ciclos de electropolimerización, la inclusión de los NTC en el composito sea menos efectiva, probablemente debido a que la suspensión de los nanotubos en el medio, comienza a perderse con el tiempo. Esto, además de explicar la morfología de las imágenes a 10 000x, justifica que en el material se conjunten, por un lado, la ganancia de carga propia del PPy(ClO₄⁻)-NTC al sintetizarlo a menor velocidad.



Figura 39. Comparación de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de las películas Pt-PPy-NTC sintetizadas mediante 25 y 35 ciclos a 10 mV/s. Aumentos de 80x y 10000x.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

La co-depositación de PPy con NTC mediante la aplicación de barridos de potencial, se logró exitosamente. El análisis de la morfología de las películas por microscopía electrónica, permitió apreciar, en el caso de los materiales conteniendo NTC, la presencia de redes tridimensionales formadas por pequeñas fibras interconectadas, en contraste con los polímeros puros, los cuales muestran una estructura compacta de tipo globular. La mayor porosidad obtenida para los compositos de PPy-NTC resultó en la creación de materiales con mayor capacitancia y estabilidad electroquímica que los correspondientes polímeros puros preparados bajo condiciones equivalentes.

El tamaño del anión dopante, afecta de manera significativa la estabilidad y porosidad de las películas obtenidas. En todos los casos, presencia del anión ClO₄⁻, se observa una aparente ganancia de carga al inicio de los procesos de carga- descarga, que se atribuyó a que durante el proceso de síntesis, el anión voluminoso queda atrapado en la matriz polimérica ocasionando la posible participación del H⁺ del medio para compensar la carga. En presencia de los NTC, este incremento en la carga es mucho menos importante, lo cual se relacionó con el mayor grado de porosidad que confieren los NTC a la película. Por otra parte, con Cl⁻ como anión dopante, no se observa ganancia de carga durante los ciclos de potencial, ya que al ser la película más porosa y el anión menos voluminoso que ClO₄⁻, éste no queda atrapado en la matriz polimérica. Se encontró que después de 50 ciclos de potencial, e independientemente de la presencia o ausencia de NTC, las películas conteniendo ClO₄⁻ como anión dopante, conservaron mayor porcentaje de carga que sus correspondientes análogos con Cl⁻.

La velocidad de síntesis del composito es determinante en la estabilidad de las películas. Independientemente del anión dopante utilizado, Cl⁻ o ClO₄⁻, la disminución en la velocidad de barrido, conduce a películas con mayor grado de porosidad, lo cual permite un eficiente intercambio iónico, que resulta no solamente en un incremento en la capacitancia de las películas, si no también

en mayor estabilidad de las mismas, debido a que se disminuyen las fracturas causadas por la entrada y salida de los iones durante el proceso de dopadodesdopado.

El número de ciclos de potencial aplicados durante la síntesis de las películas, asociado con el grosor de las mismas, influye también en el grado de porosidad, obteniéndose películas más porosas cuando se aplican 25 ciclos, que cuando se aplican 35.

De lo anterior puede decirse que, las películas sintetizadas mediante 25 ciclos a 10 mV/s, muestran las propiedades más atractivas para su posible aplicación en procesos DIC, dada su elevada estabilidad ante procesos de cargadescarga y su porosidad superior. Esta investigación constituye una pieza clave, ya que estas condiciones pueden aplicarse a la preparación de compositos depositados sobre materiales más económicos, tales como acero inoxidable o grafito.

CAPÍTULO VII PERSPECTIVAS

Para lograr una mejor comprensión del comportamiento de los compositos de PPy-NTC, es necesario considerar varios aspectos:

Estudiar con mayor detalle el mecanismo por el cual los compositos con CIO₄⁻ presentan ganancia de carga durante los primeros ciclos. Para tal propósito, se estudiará el comportamiento electroquímico de películas sintetizadas con aniones dopantes de diferentes tamaños. Para estudiar la influencia de los H⁺ en la ganancia de carga, se analizará el comportamiento electroquímico de las películas en medios neutros conteniendo cationes de gran volumen, por ejemplo, sales de tetraalquilamonio.

Considerando la importancia del anión dopante en la estructura y morfología de los polímeros, se sintetizarán éstos en medios electrolíticos con concentraciones variables de electrolito soporte.

Evaluar la estabilidad de los compositos sometiéndolos a un mayor número de ciclos carga- descarga, esto, con el fin de identificar si existe un punto en el cual manifiesten una notable degradación.

Por otro lado, se evaluará también la estabilidad de las películas, en diferentes intervalos de potencial, en los cuales pueden ser utilizadas con mayor efectividad.

Se realizará la síntesis de los compositos de PPy-NTC mediante la aplicación de un potencial constante, es decir, mediante la técnica de amperometría, con los resultados obtenidos, se determinará la técnica más conveniente para sintetizar estos materiales.

Para poder aseverar la pérdida de la suspensión de NTC en el medio de síntesis durante periodos prolongados, se prepararán suspensiones de NTC y se analizará la turbidez de las mismas en intervalos de tiempo determinados. Este estudio también puede dar una pauta para ajustar el porcentaje adecuado de NTC que debe considerarse en el medio de

síntesis o bien, funcionalizar los nanotubos con otra técnica que permita mantenerlos suspendidos por el tiempo necesario para llevar a cabo la síntesis.

Habiendo demostrado la posibilidad de co-depositar PPy-NTC sobre diferentes materiales de electrodo, es necesario probar con materiales más económicos tales como acero inoxidable o grafito, con el fin de poder, en un futuro, aplicar estos materiales en tecnologías a gran escala.

Un aspecto determinante para cumplir los objetivos por los que se desarrollaron estos materiales, es probar la eficiencia de los mismos en la remoción de iones presentes en una muestra de agua de mar o bien, una muestra sintética.

CAPÍTULO VIII REFERENCIAS

[1] P. H. Gleick, (1996). Water in Crisis, A guide to the World's Fresh Resources, New York: S. H. Schneider, Oxford University Press, pp. 13-14.

[2] A. Fernández Cirelli, C. Du Mortier, (2005). Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Buenos Aires: Eds. M. A. Blesa, J. Blanco Galvez, pp. 17-32.

[3] Torres Corral, M (1999). La desalación de agua de mar ¿recurso hídrico alternativo? *Jornadas sobre el agua* (inédito). Universidad de Almería, pp. 133-148.

[4] Méndez Pérez, E (2010). El agua del mar: sal y agua dulce, Los otros usos del mar; Madrid España: Netbiblio, pp. 11.

[5] Chamizo, J. A.; Garritz, A. (1990) Química Terrestre, La hidrósfera, desalinización del agua de mar. Obtenida en agosto de 2011 de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/097/htm/sec_
10.htm

[6] M. Torres Corral, Desalación y planificación ecológica hoy, *Revista ingeniería y territorio*, *Desalación*, **72** (2005) 8.

[7] National Academy of sciences (2008), Global Health and Education Foundation, Save Drinking water is essential. Obtenida en Agosto de 2011 de: http://drinking-water.org

[8] T.J. Welgemoed, C.F. Schutte, Capacitive Deionization Technology: An Alternative desalination solution, *Desalination*, **183** (2005) 327-340.

[9] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatmentpast, present and future (a review), *Desalination*, **228** (2008) 10-29. [10] Y.J. Kim, J.H. Choi, Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer, *Water Res.*, **44** (2010) 990-996.

[11] Y. Zhang, Y. Wang, S. Xu, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, Polypyrrole nanowire modified graphite (PPy/G) electrode used in capacitive deionization, *Synthetic Met.*, **160** (2010) 1392-1396.

[12] J. Arias Pardilla (2007) Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Tesis Doctoral. España: Universidad de Alicante.

[13] H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Twenty-five years of conducting polymers, *Chem. Commun.* **1** (2003) 1-4.

[14] M.S. Freund, B. Deore (2007) Self – Doped Conducting Polymers, Canada: Wiley.

[15] T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, Charge- controllable polypyrrole/ polyelectrolyte composite membranes, *J. Electroanal. Chem.*, **251** (1988) 323-337.

[16] M. N. Akieh, W. E. Price, J. Bobacka, A. Ivaska, S. F. Ralph, Ion exchange behaviour and charge compensation mechanism of polypyrrole in electrolytes containing mono-, di- and trivalent metal ions, *Synth. Met.*, **159** (2009) 2590–2598.

[17] T. Fernández Otero, Polímeros conductores: síntesis, propiedades y Aplicaciones electroquímicas, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2003)
4.

[18] K. Reza Ansari, Electrochemical Synthesis ad Characterization of Electroactive Conducting Polypyrrole Polymers, *Russ. J. Electrochem.*, **41** (2005) 950- 955.

[19] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, Capacitance properties of single wall carbon nanotube/ polypyrrole composite films, *Compos. Sci. Technol.*, **67** (2007) 2981–2985.

[20] S. Cosnier, A. Karyakin, (2010) Elecro-polymerization, Concepts, Materials and applications, Alemania: Wiley-VC.

[21] K. Reza Anzari, Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies, *J. Chem.*, **3** (2006) 186-201.

[22] C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, A comparative study on electrochemical codeposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 525-537.

[23] M. Zhou, M. Pagels, B. Geschke, J. Heinze, Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 5. Controlled Electrochemical Synthesis and Solid-State Transition of Well-Defined Polypyrrole Variants, The *J. Phys. Chem.* **106**, (2009) 10065-10073.

[24] J. M. Reyna, E. Rivera, Polimerización electroquímica, *Materiales Avanzados*, Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM, **15** (2010) 34-40.

[25] B. L. Funt, A. F. Diaz, (1991) The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Organic Electrochemistry*: an Introduction and a Guide, Marcel Dekker, New York, 1337-1362.

[26] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *J.I Electroanal. Chem.* **149** (1983) 101-113.

[27] R. J. Waltman, J. Bargon, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology, *Can. J. Chem.*, **64** (1986) 76-95.

[28] R. J. Waltman, J. Bargon, Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations, *Tetrahedron*, **40** (1984) 3963-3970.

[29] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodiec, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, **5** (2000) 283- 373.

[30] A. Miravete, A. Chiminelli, (2002) Modelación del comportamiento mecánico de materiales compuestos con nanotubos de carbono continuos, En VIII congreso de Propiedades mecánicas de sólidos, Gandia, memoria en extenso 253-269.

[31] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, (2004) Carbon Nanotubes, Alemania: Wiley- VCH.

[32] C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay,
A. Züttel, Investigation of electrochemical doublelayer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *J. Pow. Sour.*, 124 (2003) 321-329.

[33] C. P. Poole, F. J. Owens (2003) Introduction to Nanotechnology, USA: Wiley.

[34] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, **298** (2002) 2361-2366.

[35] L. Y. Yeo, J.R. Friend, Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers, *J. Exp. Nanoscience*, **1**(2006) 177-209.

[36] G. Dione, M.M. Dieng, J.J. Aaron, H. Cachet, C. Cachet, New composite electrodes made of polypyrrole and graphite: Construction, optimization and characterization, *J. Power Sources*, **170**(2007) 441-449.

[37] V. Brânzoi, L. Pilan, F. Brânzoi, Nanocomposite Films Obtained by Electrochemical Codeposition of Conducting Polymers and Carbon Nanotubes, *Electroanal.*, **21**(2009) 557-562.

[38] J. N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R.C. Barklie, Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymercarbon-nanotube composite, *Phys. Rev. B*, **58** (1988) 7492-7495.

[39] O. Breuer, B. Uttandaraman Sundararaj, Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites, *Polym. Composite.*, **25** (2004) 630- 645.

[40] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers, *J. Phys. Chem.* **111**(2007) 989-997.

[41] H. Argenstein-Kozlowska, B. E. Conway, Evaluation of rate constants and reversibility parameters for surface reactions by the potential-sweep method, *J. Electroanal. Chem.*, **95** (1979)1-28.

[42] B.E. Conway, D.M. Novak, Electrocatalytic effect of the oxide film at Pt anodes on Cl• recombination kinetics in chlorine evolution, *J. Electroanal. Chem.* **99** (1979) 133.

[43] B.E. Conway, D.M. Novak, Chloride ion adsorption effects in the recombination-controlled kinetics of anodic chlorine evolution at Pt electrodes, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, **75** (1979) 2454.

[44] L. J. Duić, F. Z. Mandić, Kovačiček, The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline, *J.Polym. Sci.*, Part A: *Polym Chem.*, 32, 105 (1994).

[45] M. Hughes, G. Z. Cheng, M. S. P. Shaffer, D.J. Fry, Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole, *Chem. Mat.*, **14** (2002) 1610-1613.

[46] L.V. Costea, V.N. Bercean, V. Badea, A. Magda, G. Fafilek, H. Kronberger, Influence of the Electrode Material on the Electrochemical Behavior of 1H-3-Methyl-4-Ethoxycarbonyl-Benzylidene Hydrazino-Pyrazole, *Chem. Bull.*"Politehnica" Univ. (Timisoara), 53 (2008) 1-2.

[47] V. Branzoi, F. Branzoi, L. Pilan, N. Donisan, , The characterization of some nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes obtained by co-polymerization, *Rev. Roum. Chim.*, **55** (2010) 369-378.

ANEXO 1 VOLTAMPEROMETRÍA CLICICA

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas electroanalíticas más versátil, en la cual se obtiene información del analito a través de la medición de la corriente en función del potencial aplicado. El analito recibe el nombre de especie electroactiva al tener la capacidad de oxidarse o reducirse en el electrodo bajo las condiciones en las que se desarrolla el experimento. La superficie de los electrodos de trabajo utilizados en voltamperometría, puede ser de unos cuantos milímetros cuadrados o incluso de micrómetros cuadrados, por lo que reciben el nombre de microelectrodos. Con el minúsculo tamaño de la superficie, se busca aumentar la polarización del electrodo. Por otra parte, dado que las reacciones electrogenerada depende del área del electrodo, así la pequeña área superficial del electrodo de trabajo tiene también el propósito de evitar que la concentración de analito se modifique en el seno de la solución.

El potencial aplicado se regula para controlar qué especie electroactiva reacciona y cuál no. Los electrodos metálicos cambian sus potenciales cuando pasa una corriente eléctrica, lo cual se conoce como polarización. Por otro lado, hay electrodos como Ag/AgCl que se identifican como no polarizables porque su potencial no varía de manera significativa a menos que se haga pasar una corriente muy grande.

De forma ideal, el potencial de un electrodo de trabajo polarizable, se debe medir respecto a un electrodo de referencia no polarizable, para lo cual, se utiliza un tercer electrodo denominado electrodo auxiliar o contraelectrodo, que junto con el electrodo de trabajo, completa el puente por donde pasa la corriente; de esta manera, pasa una corriente significativa por el electrodo de trabajo y despreciable por el electrodo de referencia, que al mantenerse a un potencial constante, puede referir el potencial del electrodo de trabajo (Figura A1).

En esta técnica, el transporte de masa de la especie electroactiva se lleva a cabo únicamente por difusión, por lo que para evitar el transporte de masa por migración se utiliza siempre una sal inerte, o electrólito, cuya concentración debe ser mucho mayor que la del analito. La concentración del electrólito normalmente varía entre 0,1 a 1,0 M, mientras que la de la sustancia electroactiva generalmente está en el intervalo de concentración de 10⁻⁴ a 10⁻³ M. Por otra parte, para evitar el transporte de masa por convección, los experimentos de VC se realizan siempre en una solución no agitada.



Figura A 1. Celda con arreglo de tres electrodos utilizada en experimentos de voltamperometría. El flujo de corriente es entre E-auxiliar y E-trabajo.

En la voltamperometría cíclica se aplica un barrido de potencial de forma lineal desde un potencial inicial E_i hasta un límite $E_{\lambda 1}$, donde se invierte la dirección del barrido. Estos cambios de potencial, tienen lugar en un intervalo de tiempo corto ubicado entre t_0 y t_1 ; al tiempo t_2 , el potencial llega a su valor inicial. Este ciclo se repite tantas veces sea necesario (Figura A2).

Dependiendo de la composición de la muestra, el barrido inicial puede ser negativo o positivo; un barrido en dirección a potenciales más negativos, se denomina barrido catódico, mientras que cuando el barrido se dirige a potenciales positivos se le denomina barrido anódico. Cabe mencionar que la técnica de VC ofrece la posibilidad de modificar los tiempos de barrido, los cuales pueden oscilar de entre 1ms hasta 100s



Figura A 2. Forma de la onda triangular correspondiente al pulso aplicado durante un experimento de VC.

La información de un experimento de VC, se condensa en una visualización gráfica denominada voltamperograma, en el que se representa la corriente en función del potencial del electrodo de trabajo (Figura A3). Dado que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje de las abscisas, puede considerarse como el eje del tiempo y la corriente puede considerarse como la respuesta a la excitación dada por el potencial aplicado.

Los parámetros más importantes que caracterizan a un VC son: los potenciales de pico anódico E_{pa} y pico catódico E_{pc} y las corriente de pico anódico i_{pa} y pico catódico i_{pc} . Éstos se representan en detalle sobre el voltamperograma cíclico del sistema reversible hexacianoferrato(III)/ hexacianoferrato(II) (Figura A3).



Figura A 3. Voltamperograma cíclico de una disolución de K₃Fe(CN)₆ 6.0 mM en una solución KNO₃ 1 M.

En la figura A3, se aprecia el potencial inicial *a* correspondiente a 0,8 V. Entre 0,8 y 0,4 V, no hay especies reducibles u oxidables por lo que no se aprecia ninguna corriente en este intervalo de potencial. Cuando el potencial del electrodo se cambia a valores más catódicos (menos positivos), el electrodo se convierte en un buen agente reductor, de tal forma que cuando el potencial es suficiente para reducir el ion hexacianoferrato (III) a hexacianoferrrato (II) (Ecuación I), se desarrolla una corriente catódica, que inicia en 0,4 V (punto *b*, Figura A3), denominada corriente farádica.

$$Fe^{III}(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe^{II}(CN)_6^{4-}$$
 1

La Figura A3 muestra que la corriente presenta un súbito aumento entre los puntos **b** y **d**, este comportamiento se debe a dos causas: 1) por la corriente inicial transitoria que se necesita para ajustar la concentración del reactivo en la superficie hasta su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y 2) por la corriente controlada por la difusión normal de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo. Cuando la difusión es

VC
insuficiente para traer más analito a la superficie del electrodo la corriente comienza rápidamente a disminuir, puntos d - f. En el punto f se invierte la dirección del barrido. En este punto y sus cercanías, la corriente sigue siendo catódica, debido a que los potenciales aún son suficientemente negativos como para producir la reoxidación del Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ que se encuentra en las cercanías del electrodo. Una vez que el potencial del electrodo es suficiente para llevar a cabo la reoxidación de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ (Ecuación 2), la corriente cae a cero y

posteriormente incrementa en dirección anódica (corrientes negativas), alcanzando un punto máximo, j, a partir del cual, comienza nuevamente a disminuir, puntos j - k, hasta que finalmente se restablece la condición inicial.

$$\mathsf{Fe}^{II}(\mathsf{CN})_{6}^{4-} \to \mathsf{Fe}^{III}(\mathsf{CN})_{6}^{-3} + e^{-}$$

Los valores de E_{pa} y E_{pc} están relacionados con la cantidad de energía necesaria para oxidar y reducir al analito. La relación de la corriente de pico anódico y pico catódico, i_{pc}/i_{pa} , así como la separación entre los potenciales de pico catódico y pico anódico $\triangle Ep$, proporcionan una medida del grado de reversibilidad del sistema. Para un proceso reversible, la relación i_{pc}/i_{pa} es igual a 1 y los potenciales de picos anódico y pico catódico y pico anódico siguen la ecuación 3, en donde n representa el número de electrones intercambiados en la semirreacción.

$$\triangle Ep = E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22 \text{ RT}}{nF} = \frac{57.0}{n}$$
 (a 25°C) 3

Para una reacción reversible, también se cumple que la corriente de pico (i_{pc} en amperios) del barrido directo del primer ciclo, es proporcional a la concentración del analito y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (ecuación 4)

$$i_{pc} = (2,69 \times 10^8) n^{3/2} ACD^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$
 4

En la cual:
n = número de electrones de la semirreacción
A = área del electrodo (m^2)
C= concentración molar
D= coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m ² /s)
v= velocidad de barrido (V/s).

La velocidad de barrido y la corriente de pico son proporcionales en tanto la reacción sea reversible; en caso de que el analito se adsorba en el electrodo, la corriente de pico es proporcional a v y no a $v^{1/2}$

El potencial de media onda, $E_{1/2}$, es el punto medio entre los potenciales de los dos picos. En una reacción quasireversible, los picos catódico y anódico, se encuentran más separados; si la oxidación es muy lenta, se dice que la reacción está en el límite de la irreversibilidad y no se observa pico anódico.

ANEXO 2

COMPOSITOS DE PPY-NTC OBTENIDOS POR 35 CICLOS A 10 mV/s

Síntesis voltamperométrica de los compositos PPy-NTC



Figura A 4. Voltamperogramas cíclicos representativos de la co- depositación electroquímica de Py 50 mM y 0,3 % NTC mediante VC 35 barridos de potencial a 10 mV/s en: A) HCl 0,5 M sobre Pt con $E_i = -0,2 V y E_{\lambda} = 0,75 V$, B) HCl 0,5 M sobre C vítreo con $E_i = -0,98 V y E_{\lambda} = 0,71 V$, C) HClO₄ 0,1 M sobre Pt con $E_i = -0,25 V y E_{\lambda} = 0,7 V y D$) HClO₄ 0,1 M sobre C vítreo con $E_i = -0,95 V y E_{\lambda} = 0,7 V Primer barrido (curva gruesa, color gris), último barrido (curva negra).$

Caracterización electroquímica de los compositos

Estudio de la intensidad de corriente de pico en función de la velocidad de barrido.





Estudio de estabilidad ante procesos de carga- descarga

Figura A 6. Voltamperogramas cíclicos típicos de las películas de A) Pt-PPy(Cl⁻)-NTC, B) C-PPy(Cl⁻)-NTC, C) Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC y D) C-PPy(ClO₄⁻)-NTC en medio de HCl 0,5 M y HClO₄0,1 M respectivamente. Primer barrido de potencial (línea gris) y último barrido (# 50) (línea negra).

ANEXO 3

IMÁGENES DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Pt-PPy(Cl⁻) 25 ciclos de potencial a 25 mV/s



Figura A 7. Micrografias de SEM para Pt-PPy(Cl⁻) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.





Figura A 8. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CIO_4^-) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(Cl⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 25 mV/s



Figura A 9. Micrografias de SEM para Pt-PPy(CI⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 25 mV/s



Figura A 10. Micrografias de SEM para Pt-PPy(ClO₄⁻) obtenido mediante 25 ciclos a 25 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(Cl⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 10 mV/s



Figura A 11. Micrografias de SEM para Pt-PPy(Cl⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC 25 ciclos de potencial a 10 mV/s



Figura A 12. Micrografias de SEM para Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC obtenido mediante 25 ciclos a 10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(C Γ)-NTC 35 ciclos de potencial a 10 mV/s



Figura A 13. Micrografias de SEM para Pt-PPy(Cl⁻)-NTC obtenido mediante 35 ciclos a10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

Pt-PPy(CIO₄⁻)-NTC 35 ciclos de potencial a 10 mV/s



Figura A 14. Micrografias de SEM para Pt-PPy(ClO₄⁻)-NTC obtenido mediante 35 ciclos a10 mV/s. Amplificaciones: A) 80x, B) 750x, C) 3000x y D) 10 000x.

ANEXO 4 CONGRESOS

El trabajo desarrollado en esta tesis, se presentó en los siguientes congresos:

- Norma A. Macías-Ruvalcaba, Mariana T. Ugalde, P. Guillermo Juárez, and M. Aguilar-Martínez. *Electrochemical co-deposition of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes.* International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2011. Huatulco, Mexico. Oct. 16-21, 2011.
- M. T. Ugalde Arzate, M. Aguilar Martínez, N.A. Macías Ruvalcaba. Síntesis y caracterización de compositos de polipirrol con nanotubos de carbono como materiales de electrodo para procesos de desalinización de agua por desionización capacitiva. XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. México, D.F. México. Mayo 30 a Junio 3 de 2011.

Así mismo, la sección correspondiente al capítulo V.2, fue aceptada para presentarse en el próximo congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica:

M. T. Ugalde Arzate, N.A Macías Ruvalcaba. Optimización de las condiciones experimentales para la preparación de compositos de PPy-NTC electroquímicamente estables. XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Toluca, Estado de México. 11-15 de Junio de 2012.





La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

M.T. Ugalde Arzate, M. Aguilar Martínez, N.A. Macías Ruvalcaba

Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society Con el trabajo titulado

Síntesis y caracterización de compositos de polipirrol con nanotubos de carbono como materiales de electrodo para procesos de desalinización de agua por desionización capacitiva

Dr. Manuel Palomar Pardavé Presidente SMEQ

Año internacional de la QUÍMICA 2011

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez Presidente del Comité organizador







Se otorga la presente

CONSTANCIA a:

Norma A. Macías-Ruvalcaba, Maríana T. Ugalde, P. Guillermo Juárez, and M. Aguilar-Martínez

Por su participación con el trabajo titulado: "Electrochemical Co-Deposition of Composite Films of Conducting Polymers and Carbon Nanotubes." dentro del

INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED

MATERIALS, "POLYMAT 2011"

Del 16 al 21 de octubre de 2011.

Prof. Ernesto Rivera Garcia Presidente

