

# Aplicación de la espectroelectrogravimetría para el desarrollo de supercondensadores basados en PEDOT.



VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Memoria presentada por **Esteban Guillén Bas** para aspirar al grado  
de Doctor.

Dirigida por los Doctores:

D. José Juan García Jareño

D. Jerónimo Agrisuelas Vallés

Tutorizado por

D. Francisco Vicente Pedrós

Valencia, Diciembre de 2021

Aplicación de la espectroelectrogravimetría para el desarrollo de  
supercondensadores basados en PEDOT.

---

Programa de Doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología

(«BOE» núm. 252, de 21 de octubre de 2015, páginas 98731 a 98735)

Programa de Doctorado conjunto de Universidad Autónoma de Barcelona, Universidad Autónoma de Madrid, Universidad de Alicante, Universidad de Barcelona, Universidad de Burgos, Universidad de Córdoba, Universidad de Lleida, Universidad de Murcia, Universidad de Sevilla, Universidad Politécnica de Cartagena y Universitat de València (Estudi General)







UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departamento Química-Física, Facultat de Química,  
Universitat de València  
C/ Dr. Moliner 50  
46100 Burjassot (SPAIN)

D. **José Juan García Jareño**, Profesor Titular del Departamento de  
Química Física, y D. **Jerónimo Agrisuelas Vallés**, Profesor  
Ayudante Doctor del Departamento de Química Física.

### CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada **Aplicación de la  
espectroelectrogravimetría para el desarrollo de  
supercondensadores basados en PEDOT** ha sido realizada, bajo  
nuestra dirección, en el Departamento de Química Física de la  
Universidad de Valencia por D. **Esteban Guillén Bas** para su  
presentación como Tesis Doctoral en el programa de doctorado  
Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

Fdo.: José Juan García Jareño

Fdo.: Jerónimo Agrisuelas Vallés



“Al final, lo que importa no son los  
años de vida, sino la vida de los  
años.”

Abraham Lincoln

## AGRADECIMIENTOS

*La presente tesis doctoral ha sido un camino en busca de una beca que nunca llegaba y repleta de momentos duros y difíciles los cuales he podido superar gracias a todos vosotros:*

*En primer lugar, a la persona con la que siempre he podido hablar de todo cuanto pueda imaginar, mi novia Alicia Beltrán Botella. Cuantas veces he hablado del futuro, de esta tesis, de qué haré luego y de todo lo que me preocupaba. Ella siempre ha sido mi luz y mi motivación en este camino y por eso te lo agradezco, Alicia. A ella se lo contaba y otros me lo notaban, pero mi carácter hace que a veces sea hermético y me cueste hablar, pero por ello quiero agradecer a todos aquellos que me conocen y saben qué me sucede con solo mirarme, mis padres, José Luis Guillén Ros y María Pilar Bas Andrés, a mi hermano Alberto Guillén Bas cuyos consejos y experiencia en el mundo científico me ha ayudado a tomar muchas decisiones y a su mujer Carla Gutiérrez Franco la cual ha estado presente en todo el camino y como no, a la madre de mi novia, María Salud Botella Primo, la cual me ha acogido como a un segundo hijo.*

*No pueden faltar, mis directores de tesis: José Juan García Jareño, cuya sabiduría ha resuelto muchos de los problemas que han podido surgir y su puerta siempre está abierta para escuchar cualquier duda que surja. Jerónimo Agrisuelas Vallés, siempre dispuesto a ayudar y cuyos consejos directos y precisos siempre he valorado y me han ayudado. Y finalmente, a mi tutor de tesis: Francisco Vicente Pedrós, el cual me mostró por primera vez en profundidad el mundo de la electroquímica y sus consejos y su ayuda en el*



*camino de la investigación y las becas siempre recordaré. A los tres por su infinita paciencia y sus ganas de ayudarme en todo momento.*

*Además, no puedo dejar de nombrar a mis primos, con quienes siempre he debatido de una infinidad de cosas y las cenas de los fines de semana han sido un oasis muchas veces. Así como también, a mis buenos amigos Valeriano Bellver Ribelles con quien siempre he podido discutir del futuro y escuchar sus sabios consejos y a Javier Ortiz Francés con quien siempre he podido confiar y contar en todo momento.*

*Finalmente, me gustaría agradecer a todo el departamento de Química Física de la Universidad de Valencia*

*Este ha sido un camino repleto de obstáculos que a pesar de todo y gracias a todos he sido capaz completar y ahora ya llega a su fin. Muchas gracias a todos, nunca lo digo, nunca lo expreso, pero aquí quedará reflejado para la eternidad.*

## ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS .....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE TABLAS.....	xx
<b>1. Introducción</b> .....	<b>23</b>
1.1 Polímeros conductores .....	23
1.2 Video-digital RGB electroquímica (DVEC) .....	24
1.3 Fundamentos de las técnicas empleadas .....	26
1.3.1 Cronoamperometría (CA) .....	27
1.3.2. Voltamperometría cíclica (CV) .....	30
1.4 Microbalanza electroquímica de cuarzo .....	36
1.4.1 Función de transferencia cruzada en régimen de corriente continua: <i>F(dm/dQ)</i> .....	40
1.5 Espectroscopia UV-Vis in situ .....	42
1.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica y de masa.....	43
2. Antecedentes del tema. ....	51
3. Objetivos.....	57
4. Proceso experimental.....	60
4.1 Sustancias químicas e instrumental.....	60
4.1.1 Reactivos .....	60

4.1.2 Instrumental .....	60
4.2 Procedimientos experimentales .....	61
4.2.1 Caracterización del Poli(3,4-Etilendioxitiofeno).....	61
4.2.2 Estudios previos complementarios en Poli(Azure-A) .....	66
4.3.2 Caracterización del PEDOT-Co .....	68
5. Resultados y discusión .....	72
5.1 Estudios previos en Poli(Azure-A).....	72
5.1.1 Contexto del experimento .....	72
5.1.2 Resultados obtenidos para el PAA .....	75
5.2 Estudio del Poli(3,4-etilendioxitiofeno). .....	94
5.2.1 Estudio del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) mediante DVEC .....	94
5.2.2 Caracterización del PEDOT sobre electrodos de microbalanza de cuarzo.....	164
5.3 Estudio del PEDOT con cobalto insertado en su matriz polimérica, PEDOT- Co .....	189
5.3.1 Polimerización de PEDOT e inserción de cobalto .....	189
5.3.2 Caracterización de PEDOT-Co en LiClO <sub>4</sub> .....	191
6. Conclusiones .....	221
7. Bibliografía.....	228

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS Y SIGLAS.

$A^\lambda$	Absorbancia a una longitud de onda.
$A_{placa}$	Área del cuarzo resonante.
$C$	Capacitancia.
$C_{dc}$	Capacidad de doble capa.
$C_{Re}(\omega)$	Parte real de la capacitancia faradaica en un experimento de espectroscopía de impedancia electroquímica.
$C_{Im}(\omega)$	Parte imaginaria de la capacitancia faradaica en un experimento de espectroscopía de impedancia electroquímica.
$C_R, C_G, C_B$	Contraste de cambio de color Rojo, Verde y Azul.
$\Delta C_R, \Delta C_G, \Delta C_B$	Evolución del contraste de cambio de color Rojo, Verde y Azul.
$\Delta C_R^{max}, \Delta C_G^{max}, \Delta C_B^{max}$	Contraste de cambio de color (Rojo, Verde y Azul) total obtenido para un paso de potencial.
$CE_R, CE_G, CE_B$	Eficiencia electrocrómica para el canal Rojo, Verde y Azul.
$CE_R^{EIS}, CE_G^{EIS}, CE_B^{EIS}$	Eficiencia electrocrómica para el canal Rojo, Verde y Azul durante un experimento de espectroscopía de impedancia electroquímica.
CV	Voltamperometría cíclica.
CA	Cronoamperometría.
DVEC	Video-Digital RGB electroquímica.
$\frac{dI_R}{dt}, \frac{dI_G}{dt}, \frac{dI_B}{dt}$	Intensidad de color derivada con el tiempo del color Rojo, Verde y Azul.
$\frac{dm}{dt}$	Derivada de la masa respecto el tiempo.
$\frac{dA^\lambda}{dt}$	Derivada de la absorbancia a una longitud de onda respecto el tiempo.

$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$	Función de transferencia de masa.
$E$	Potencial de un sistema electroquímico.
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica.
EQCM-R	Microbalanza Electroquímica de cristal de cuarzo capaz de monitorizar la resistencia electromecánica.
$F$	Constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ .
$F \frac{dm}{dQ}$	Función de transferencia cruzada en régimen de corriente continua.
$\phi$	Desfase entre la perturbación y la respuesta en un experimento de corriente alterna.
$I$	Intensidad eléctrica.
$I_0^\lambda$	Intensidad lumínica de la fuente a una longitud de onda.
$I^\lambda$	Intensidad lumínica registrada a una longitud de onda.
$I(t)$	Respuesta de la corriente en las técnicas de impedancias.
$I_c(t)$	Evolución temporal de la intensidad media del color RGB durante un experimento de espectroscopia de impedancia electroquímica.
$I_R, I_G, I_B$	Intensidad media de color Rojo, Verde o Azul.
ITO	Óxido de Indio y Estaño.
$j$	Densidad de corriente.
$\lambda$	Longitud de onda.
$m$	Masa.
$M_i$	Masa molar.
MIS	Espectroscopia de impedancia de masa.
$n$	Número de electrones involucrados.
$n_{counts}^\lambda$	Número de cuentas a una longitud de onda.

$n_p$	Número de píxeles de la imagen completa.
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno).
PEDOT-Co	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) con Cobalto insertado.
PAA	Poli(Azure-A).
$Q$	Carga eléctrica.
$R_{NC}$	Resistencia no compensada.
$R_m$	Resistencia electromecánica.
$R_u$	Resistencia no compensada.
sdR, sdG, sdB	Desviación estándar del color Rojo, Verde y Azul.
$t_m$	Tiempo en el que la varianza resulta máxima.
TL	Línea de transmisión.
TR	Resistencia asociada a la Línea de transmisión.
TC	Capacitancia asociada a la Línea de transmisión.
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visible.
$V(t)$	Perturbación de potencial en las técnicas de impedancia.
$v$	Velocidad de barrido.
varR, varG, varB	Varianza del color Rojo, Verde y Azul.
$v_i$	Porcentaje de carga compensada por la participación de la especie $i$
$\omega$	Frecuencia angular de una especie en la espectroscopía de impedancia.
$\xi$	Variaciones de masa debidas a especies no cargadas durante un proceso faradaico.
$Z_{CPE}$	Impedancia asociada a un elemento de fase constante.
$z_i$	Carga eléctrica del ión.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descomposición de una imagen en sus respectivos canales RGB, rojo, verde y azul..	25
Figura 2. Esquema del montaje y soporte de un electrodo de una EQCM. Fuente: Referencia 18. .....	37
Figura 3. Diferencia entre el área del cuarzo resonante y el área eléctrica en un electrodo de oro de una EQCM. Adaptada de la referencia [18] .....	38
Figura 4. Esquema de la propagación transversal generada por la fricción de un generador EQCM-R de una onda mecánica a través de una capa rígida, capa 1, una capa viscoelástica, capa 2, y la disolución.....	39
<i>Figura 5. Simulación de las diferentes formas de las funciones de impedancia: <math>(\Delta q \Delta E)_{\omega}</math>, <math>(\Delta m \Delta E)_{\omega}</math> y <math>(\Delta A \lambda \Delta E)_{\omega}</math> para diferentes casos. (Imagen extraída de la referencia 48).....</i>	47
Figura 6. Estructura del Poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).....	51
Figura 7. Análisis RGB de una imagen extraída de la caracterización del PEDOT por cronoamperometría.....	64
Figura 8. Ilustración esquemática del montaje experimental por espectroscopía de color RGB para la adquisición de vídeos digitales durante la espectroscopia de impedancia electroquímica. Imagen extraída de la referencia [108].....	65
Figura 9. (a) La estructura molecular propuesta de un dímero de PAA con el nitrógeno electroactivo en el heterociclo de los anillos de fenotiazina (rojo) y la configuración estructural del enlace electroactivo de tipo polianilina (azul) [103,132]. (b) La estructura molecular del dodecil sulfato de sodio (SDS).....	75
Figura 10. (a) Intensidad media de los colores R, G y B en bruto y (b) $dI/dt$ y la respuesta de corriente de la película de PAA durante la voltamperometría cíclica de la película de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 5,8) y $\text{NaNO}_3$ 0.45 M con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	76
Figura 11(a) $dI/dt$ de la película de PAA durante la voltamperometría cíclica de la película de PAA en tampón acetato 0.1 M (pH 5,8) y $\text{NaNO}_3$ 0.45 M con una velocidad de barrido entre 10-100 $\text{mV s}^{-1}$ . (b) Variación anódica y catódica $dI/dt_{\text{pico}}$ de los colores R, G y B con la velocidad de barrido para las películas de PAA, donde las líneas sólidas son los ajustes lineales. (c) Variación del contraste (ecuación (47)) para los colores R, G y B con la velocidad de barrido. ....	80
Figura 12. (a) Variación de $E_p$ de $dI/dt_{\text{peak}}$ de los colores R, G y B para PAA en tampón acetato 0.1 M (pH 2.9, 3.4, 4.3 y 5.8) y $\text{NaNO}_3$ 0.45 M con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV s}^{-1}$ donde	

las líneas sólidas son los ajustes lineales. (b) Variación del contraste (ecuación (47)) para el color R, G y B con el pH. ....	82
Figura 13(a) Cambio de intensidad de color medio R, G y B y cambio de corriente cuando la película de PAA cambia entre 0.5 V y 0.4 a -0.6 V en tampón de acetato 0.1 M (pH 5.8) y NaNO <sub>3</sub> 0.45 M. (b) $\Delta CB$ para el paso de potencial de -0.1 V y $\Delta CR$ para el paso de potencial de -0.5 V con ajustes a la función de subida exponencial (ecuación (52)). (c) Eficiencia de color para R, G y B (ecuación (53)) en función del pulso de potencial y del pH.....	84
Figura 14. Diagrama de Nyquist que incluye el circuito equivalente de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 3) y NaNO <sub>3</sub> 0.45 M a 0.05, 0.15 y 0.2 V entre 10 mHz y 10 KHz con una amplitud de potencial 20 mV rms. ....	88
Figura 15 a) Variación de la intensidad media de los colores R, G y B entre 0.25 y 0.05 V durante la perturbación de potencial de 10 mHz de la película de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 3) y NaNO <sub>3</sub> 0.45 M (b) Eficiencia del color (ecuación (53)) en cm <sup>2</sup> nmol <sup>-1</sup> (c) Variación de la intensidad media del color rojo a una perturbación de potencial de 10 mHz en dos regiones de la superficie del electrodo.....	90
Figura 16. Color del PEDOT a distintos potenciales sobre el electrodo de ITO en medio acetonitrilo .....	94
Figura 17. Depósito galvanostático del PEDOT sobre un electrodo de ITO .....	95
Figura 18. Electrodeposición del PEDOT sobre un electrodo de ITO mediante Cronopotenciometría, 1 mA durante el tiempo indicado en cada depósito. A- Representación de la variación de intensidad de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 90s. B- Desviación estándar de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 90s. C- Variación de intensidad de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 120s (el cambio brusco observado alrededor de los 100s, es debido a un cambio de iluminación en el lugar de trabajo). D- Desviación estándar de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 120s. ....	96
Figura 19. Representación de la intensidad de color ( $I_{RGB}$ ), desviación estándar de color (sd), derivada de la intensidad de color ( $d(I_{R,G,B})/dt$ ) y la intensidad de corriente frente al tiempo para los electrodos donde el PEDOT se ha depositado durante 90s (A,B,C) y durante 120s (D, E, F) estudiados por cronoamperometría variando el potencial de 0.8 a -0.4V.....	97
Figura 20. Cambio de color de las capas electro-activas/inactivas en el proceso de oxidación y reducción.....	98
Figura 21. Representación de la intensidad de color (RGB), desviación estándar de color (sd), derivada de la intensidad de color ( $d(I_{R,G,B})/dt$ ) y la intensidad de corriente frente al tiempo para	



los electrodos donde el PEDOT se ha depositado durante 90s (A,B,C) y durante 120s (D, E, F) estudiados por cronoamperometría variando el potencial de -0.4V a 0.8V.....	100
Figura 22. Variación del color a lo largo del electrodo respecto al tiempo en el experimento cronoamperométrico de -0.4V a 0.8V, en el depósito de 90s (A,B,C) y 120s (D,E,F).....	102
Figura 23. Variación del color a lo largo del electrodo respecto al tiempo en el experimento cronoamperométrico de 0.8V a -0.4V, en el depósito de 90s (A,B,C) y 120s (D,E,F).....	103
Figura 24. A- Voltamperograma cíclico para el depósito de 90s. B- Voltamperograma cíclico para el depósito de 120s. Velocidad de barrido 100 mV s <sup>-1</sup> .....	104
Figura 25. Variación de la intensidad de color con el potencial, para el depósito de 90s (izquierda) y el de 120s (derecha). Velocidad de barrido 100mV s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 26. Comparación de la intensidad de corriente, e intensidad de color (RGB) obtenidas por voltamperometría cíclica del PEDOT depositado durante 90s (A) y durante 120s (B). Velocidad de barrido 100 mV s <sup>-1</sup> .....	106
<i>Figura 27. Depósito cronoamperométrico (1.1 V durante 15s en medio acuoso 0.01M EDOT y 0.1M KNO<sub>3</sub>) Representación de la intensidad de corriente y (b) la intensidad RGB (I<sub>R</sub>, I<sub>G</sub>, I<sub>B</sub>) frente al tiempo corriente y (c) desviación estándar de color (sd(I<sub>R</sub>), sd(I<sub>G</sub>), sd(I<sub>B</sub>)) frente al tiempo.</i> .....	109
Figura 28. Cambios de color de la superficie seleccionada durante el depósito cronoamperométrico de PEDOT. ....	110
Figura 29. Estudio cronoamperométrico en medio acuoso 0.1M LiClO <sub>4</sub> aplicando saltos de potencial de 0.8V hasta los indicados en la figura. A) Experimento completo hasta los 12s. B) Zona ampliada hasta los 2.5s .....	111
Figura 30. Variación de la intensidad de color para cada canal R,G,B durante el experimento cronoamperométrico en un medio acuoso 0.1M LiClO <sub>4</sub> .....	112
Figura 31. Contraste de color y ajuste exponencial haciendo uso de la ecuación (52) a distintos potenciales. (A) 0.00V, (B)-0.40V y (C) -0.60V.....	113
Figura 32. Representación de $dI_{R,G,B}/dt$ durante el experimento cronoamperométrico en un medio acuoso de LiClO <sub>4</sub> hasta los 2.5s.....	115
Figura 33. Variación de la varianza de color Rojo, Verde y Azul con el tiempo durante el experimento cronoamperométrico. ....	116
Figura 34. Variación de la varianza durante el experimento cronoamperométrico.....	117
Figura 35. Simulación de $sd^2$ frente a t. En esta figura $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media donde $sd^2$ demuestra el máximo ( $sd_{max}^2$ ). $t_{1/4}$ el tiempo en el que la concentración superficial de las especies iniciales es $\frac{1}{4}$ de su valor inicial y $t_{3/4}$ el tiempo en el que la concentración	

superficial de las especies iniciales es  $\frac{3}{4}$  de su valor inicial, en ambos casos  $sd^2 = 34sd_{max}^2$ .  
 $t\omega_1$  y  $t\omega_2$  el tiempo en el que  $sd^2 = 12sd_{max}^2$  y  $\omega_1/2 = t\omega_2 - t\omega_1$ ,  $\omega_1/4l = t_1/2 - t\omega_1$   
y  $\omega_1/4r = t\omega_2 - t_1/2$ . ..... 122

Figura 36 Concentración superficial simulada,  $\Gamma A$  y la varianza,  $sd^2$  frente al tiempo para un  
proceso cinético superficial irreversible de orden 0. .... 124

Figura 37 Concentración superficial simulada,  $\Gamma A$  y la varianza,  $sd^2$  frente al tiempo para un  
proceso cinético superficial irreversible de orden 1. .... 127

Figura 38. Dependencia de la varianza simulada,  $sd^2$  con respecto al tiempo para un proceso  
cinético de primer orden. Obsérvese la dependencia lineal para los tiempos más grandes en un  
 $\ln(sd^2)$  frente a  $t$  (29a) y la dependencia lineal para los tiempos más cortos en un gráfico log-  
log (29b). ..... 129

Figura 39. Concentración superficial simulada,  $\Gamma A$  y la varianza  $sd^2$  frente al tiempo para un  
proceso cinético superficial irreversible de orden 2. Escalas lineales (30a) y log-log (30b). .... 133

Figura 40. Concentración superficial simulada,  $\Gamma A$  y la varianza,  $sd^2$ , en función del tiempo para  
un proceso de primer orden y reversible. .... 136

Figura 41. Estudio teórico de la cinética del PEDOT mediante la metodología DVEC. .... 143

*Figura 42. Voltamperometría cíclica a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  de  $-0.8\text{V}$  a  $0.8\text{V}$  sobre un electrodo de  
ITO, utilizando como electrodo de referencia  $\text{Ag/AgCl/KCl(sat)}$  y como contraelectrodo  
una malla de platino. (a) Representación de la intensidad de corriente frente al potencial  
y la intensidad de color frente al potencial. (b) Representación de la intensidad de  
corriente frente al potencial y la desviación estándar de color frente al potencial. .... 144*

Figura 43. Estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido del PEDOT en un  
medio acuoso  $0.1\text{M LiClO}_4$  acoplado al estudio mediante DVEC. (A) A  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) A  $50 \text{ mV s}^{-1}$   
y (C) A  $25 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 146

Figura 44. Respuesta RGB durante la espectroscopía de impedancia colorimétrica en un  
electrodo de PEDOT-IT a  $0.2\text{V}$  en una disolución acuosa de  $0.1\text{M LiClO}_4$ . .... 151

Figura 45. Ejemplo de tratamiento de los datos brutos de intensidad media RGB ((ecuación (133))  
obtenidos espectroscopia de impedancia de colorimetría RGB de un dispositivo PEDOT-ITO a-  
 $0.38\text{V}$  en una disolución acuosa  $0.1 \text{ M LiClO}_4$  a) datos brutos y la línea de base obtenida utilizando  
un fuerte Savitzky-Golay-Golay, (b) corrección de la línea de base de los datos de intensidad  
media y (c) ajuste del seno a  $25\text{mHz}$  con la ecuación (136). ..... 152

Figura 46. Esquema del flujo de trabajo para la adquisición del mayor contraste ( $A_c$  registrado  
por una cámara digital con sensor CCD de alta velocidad), imagen adaptada de la referencia  
[110]. ..... 153

Figura 47 Voltamperograma cíclico de un electrodo de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0.8 a -0.8V y en un medio acuoso de 0.1M  $\text{LiClO}_4$ ; el recuadro muestra las coordenadas RGB (144,156,164) a 0.8V y a -0.8V (117,122,149). (b) Respuesta capacitiva (gráfico de Cole-Cole) entre 10kHz y 25MHz con una amplitud de perturbación de potencial de 50mV rms a -0.38V. (c) Contraste RGB usando la ecuación (136) como se explica en la Figura 42 para cada frecuencia..... 155

Figura 48. (a) Voltamperograma cíclico de un electrodo de  $0.4 \times 1 \text{ cm}^2$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre 0.7 a -0.6V y en un medio acuoso de 0.1M  $\text{LiClO}_4$ ; el recuadro muestra las coordenadas RGB (74,72,83) a -0.6V y a 0.7V (86,89,97). (b) Respuesta capacitiva (gráfico de Cole-Cole) entre 10kHz y 25MHz con una amplitud de perturbación de potencial de 50mV rms a diferentes potenciales. (c) Contraste RGB usando la ecuación (136) como se explica en la Figura 42 para cada frecuencia ..... 157

Figura 49. Perfil cronoamperométrico del depósito del PEDOT en dos electrodos de diferente superficie..... 158

Figura 50 Eficiencias de coloración calculadas a partir de las capacitancias de Figura 48a los contrastes RGB de la Figura 48a diferentes frecuencias de perturbación y potenciales de estabilización (ec.(145)). ..... 161

Figura 51 Electrodeposición del PEDOT aplicando 1.1V durante 14s en un medio acuoso de 0.25M  $\text{KNO}_3$  y 0.01M EDOT. (A) Corriente y derivada temporal de la masa durante el tiempo de electrodeposición. (B) Derivada temporal de la  $R_m$  y la función  $F_{dm}/dQ$  durante el tiempo de electrodeposición. .... 166

Figura 52. Voltamperometría y cambios de masa de los films de PEDOT a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de  $\text{LiClO}_4$ ..... 168

Figura 53 (A) Voltamperometría cíclica del PEDOT a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de 0.1M  $\text{LiClO}_4$ . (B) Efecto de la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica del PEDOT. (C) Variación lineal de la corriente asociada al Pico I frente a la velocidad de barrido (D) Variación lineal de la corriente asociada al Pico I frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido .. 169

Figura 54. . Caracterización espectroelectroquímica del PEDOT a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de 0.1M  $\text{LiClO}_4$ . (A) El espectro vis-NIR entre 400 nm y 1100 nm a diferentes potenciales. (B)  $dA\lambda/dt$  frente al potencial entre -0.8 V y 0.8 V en las longitudes de onda características. .... 173

Figura 55. Estudio electrogravimétrico del PEDOT en un medio acuoso de 0.1M  $\text{LiClO}_4$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Cambios de masa y (B) Variación de la  $F_{dm}/dq$  durante el proceso de carga del PEDOT (círculos sin relleno) y durante el proceso de descarga del PEDOT (círculos con relleno) y la respuesta de corriente durante la voltamperometría cíclica..... 175

<p>Figura 56 Diagramas de impedancia de plano complejo para PEDOT a diferentes potenciales. La representación punteada corresponde a los valores experimentales y la línea continua al ajuste al circuito equivalente. <math>R_U</math> es la resistencia no compensada, <math>C_{dl}</math> es la capacitancia de doble capa, <math>R_{ct}</math> y <math>C</math> son la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia para el proceso rápido y <math>R_2</math> y <math>Z_W</math> son la resistencia y el elemento Warburg asociado con el <math>O_2</math> u otras reacciones acopladas.</p>	176
<p>Figura 57. Espectros de ac-electrogravimetría obtenidos para PEDOT en soluciones acuosas de 0.1M <math>LiClO_4</math> a diferentes potenciales. Las flechas indican la transición entre altas frecuencias (HF) y bajas frecuencias (LF). Los potenciales están marcados en el eje de la parte real</p>	180
<p>Figura 58. Representación de <math>Re(F \cdot \Delta m / \Delta Q)</math> en cada frecuencia para diferentes potenciales de interés.</p>	182
<p>Figura 59. Espectro de impedancia de masa obtenido en la caracterización del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) utilizando como electrolito soporte <math>KClO_4</math>. Ilustración de dos tendencias: participación de aniones (bucles 1er cuadrante) y participación de cationes (bucles 3er cuadrante)</p>	184
<p>Figura 60. Representación de la función <math>Fdm/dq(w)</math> frente a la frecuencia a cada potencial.</p>	184
<p>Figura 61. Representación de la <math>Re(Fdm/dq)</math> respecto al potencial a diferentes frecuencias</p>	185
<p>Figura 62. Participación relativa de cationes (símbolos abiertos) y aniones (símbolos rellenos) durante el proceso de equilibrio de carga suponiendo que <math>Li^+</math> entra solvatado por x moléculas de <math>H_2O</math> y que cada <math>ClO_4^-</math> excluye 1 molécula de <math>H_2O</math>.</p>	187
<p>Figura 63. Variación de la Resistencia electromecánica, <math>R_m</math> con el potencial durante el experimento voltamperométrico una velocidad de barrido de <math>50 \text{ mV s}^{-1}</math> en un medio acuoso de 0.1M <math>LiClO_4</math>.</p>	188
<p>Figura 64. Inserción de cobalto. Voltamperometría cíclica a <math>10 \text{ mV s}^{-1}</math> entre 0.6 a -0.6, potencial de inicio 0V y 60s hasta estabilización al mismo potencial en medio acuoso 0.1M <math>Co(NO_3)_2</math>. (A) Perfil de voltamperometría. (B) Variación de la masa y de la resistencia electromecánica con el tiempo. (C) Densidad de corriente (líneas) y variación de la masa (puntos) frente al potencial. El color negro corresponde al primer ciclo y el último ciclo es de color azul.</p>	191
<p>Figura 65. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M <math>LiClO_4</math>. Variación de la intensidad de color: (a) <math>10 \text{ mV s}^{-1}</math> y (b) <math>100 \text{ mV s}^{-1}</math></p>	193

Figura 66. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M LiClO <sub>4</sub> . Variación de la varianza de color $varR, G, B = sd(R, G, B)^2$ : (a) 10 mV s <sup>-1</sup> y (b) 100 mV s <sup>-1</sup> .....	194
Figura 67. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M LiClO <sub>4</sub> . Variación de la derivada de la intensidad de color respecto del tiempo: (a) 10 mV s <sup>-1</sup> y (b) 100 mV s <sup>-1</sup> .....	195
Figura 68. Variación de la densidad de corriente con el tiempo en los experimentos de acondicionamiento y (A) variación de la masa, (B) variación de la resistencia electromecánica con el tiempo.....	198
Figura 69. Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en un medio 0.1M LiClO <sub>4</sub> . .....	199
Figura 70. Voltamperometría cíclica a 10 mV s <sup>-1</sup> , variación de (A) masa, (B) $\Delta R$ (C) dm/dt y (D) $Fdm/dQ$ con el potencia en un medio 0.1M LiClO <sub>4</sub> . .....	201
Figura 71. Variación de dm/dt con el potencial y el gráfico inserto en representa la variación de la densidad de corriente a diferentes velocidades de barrido con el potencia en un medio 0.1M LiClO <sub>4</sub> l. ....	202
Figura 72 Variación de Fdm/dQ a diferentes velocidades de barrido con los potenciales en una disolución de 0.1M LiClO <sub>4</sub> . ....	204
Figura 73. Estudios espectroelectroquímicos comparativos entre PEDOT y PEDOT-Co en el intervalo de longitudes de onda entre (A) 400 y 1100 nm, y la variación de dA/dt con el potencial a (B) 480nm, (C) 741nm, (D) 926 nm y (E) 1015 nm .....	207
Figura 74. Representaciones de Nyquist y modo de capacitancia. La representación punteada corresponde a los valores experimentales y la línea continua al ajuste al circuito equivalente. ....	209
Figura 75. Circuito equivalente. utilizando para ajustar los resultados EIS para (A)0.22 a 0.56V y (B) -0.1 a -0.5.....	210
Figura 76. Espectros de electrogravimetría de corriente alterna obtenidos para PEDOT-Co en soluciones acuosas de LiClO <sub>4</sub> 0.1M a diferentes potenciales. Las flechas indican la transición entre las altas frecuencias (HF) y las bajas frecuencias (LF). Los potenciales están marcados para cada bucle. ....	213
Figura 77. Representación de Re ( $F\Delta m / \Delta Q$ ) en cada frecuencia para diferentes potenciales de interés. ....	214

Figura 78. Estudios de estabilidad, 100 ciclos a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $-0.6$  y  $0.7\text{V}$  en medio acuoso  $0.1\text{M LiClO}_4$ . (A) Perfil de voltamperometría. (B) Variación de la masa a partir del tiempo. (C) Variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo. .... 216

Figura 79. Voltametría cíclica comparativa entre PEDOT-Co y PEDOT a  $25, 50$  y  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Condiciones: medio acuoso de  $0.1\text{M LiClO}_4$ ..... 217

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Parámetros de los ajustes lineales de la Figura 11..... 80

Tabla 2. Mediciones de impedancia a partir de los ajustes de los datos de impedancia con el circuito equivalente de la Figura 14. .... 89

Tabla 3. Estudio del contraste de color y la eficiencia de coloración para los diferentes tipos de depósito..... 114

Tabla 4. Simetría de  $sd2$  frente al tiempo para discernir entre el orden cero (0), el primero (1) y el segundo (2) para los procesos irreversibles. .... 138

Tabla 5. Evolución temporal de  $sd2$  para diferentes situaciones cinéticas. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles..... 140

Tabla 6. Tiempo de vida media  $t_{1/2}$ , anchura de media cresta  $\omega_{1/2}$  y anchura media  $\omega_{1/4(right)}$  y  $\omega_{1/4(left)}$  para la evolución temporal de  $sd2$  para diferentes situaciones cinéticas. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles. .... 141

Tabla 7. Evolución temporal de las intensidades medias de color,  $I$  para diferentes casos cinéticos. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles. .... 142

Tabla 8. Evolución del módulo de capacitancia (ecuación (140)) con la frecuencia de oscilación y el potencial de estabilización. .... 160

Tabla 9. Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales del EIS al modelo de circuito equivalente de la Figura 56. La impedancia asociada al elemento Warburg está dada por  $ZW = 1 - j\omega\sigma$  ..... 178

Tabla 10. Valores simulados obtenidos de los circuitos equivalentes presentados en la Figura 74 ..... 211

Tabla 11. Estudio de la carga acumulada a diferentes velocidades de barrido  $25, 50$  y  $100 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 218



# I. INTRODUCCIÓN



## 1. Introducción

### 1.1 Polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas compuestas por subunidades llamadas monómeros. Dentro de estos, los polímeros conductores permiten la conducción eléctrica a causa de la deslocalización  $\pi$  de electrones en su estructura[1–3].

Ejemplos de polímeros conductores son el Poliacetileno (PA), el Politiofeno (PTh), la Polianilina (PANI), el Polipirrol (PPy), Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) o el Polifenileno y Poliparafenileno (PPP), todos ellos se caracterizan por tener una alta conductividad eléctrica, buenas propiedades magnéticas, mecánicas y ópticas[4,5]. Los métodos de obtención son variados, se puede realizar una síntesis química[6], síntesis electroquímica[7,8], método fotoquímico[9], método de concentración por emulsión[4], inclusión[4], polimerización en estado sólido[4], polimerización por plasma[4,10] y polimerización por pirólisis[4].

Estos polímeros pueden sufrir oxidaciones o reducciones parciales acompañadas por el movimiento de iones desde/hacia el interior del polímero para permitir compensar el exceso de carga eléctrica (dopaje). La oxidación parcial de la cadena  $\pi$  de un polímero orgánico acompañada por la inserción de aniones se conoce como dopaje tipo  $p$ . Por el contrario, la reducción parcial de la cadena  $\pi$  del polímero orgánico se denomina dopaje tipo  $n$  [11].

Estos polímeros conductores muestran propiedades interesantes que los hacen aptos para posibles aplicaciones como supercondensadores, diodos emisores de luz, celdas solares, sensores, transistores, inhibidores de la corrosión, láseres utilizados en televisores planos, sustancias antiestáticas para films fotográficos,

en pantallas de teléfonos móviles y televisores, baterías, condensadores compactos, revestimientos antiestáticos y dispositivos electrocrómicos [4,5].

### 1.2 Video-digital RGB electroquímica (DVEC).

La técnica Video-digital RGB electroquímica (DVEC) consiste en la adquisición de imágenes consecutivas mediante la grabación de un video digital durante el desarrollo de una experiencia electroquímica y su posterior análisis. Esto permite tener un registro visual de los cambios de color que tienen lugar en la superficie de los electrodos[12].

Las imágenes digitales registradas son un conjunto finito de pequeños elementos direccionables o píxeles. En el espacio de color RGB, el color de un pixel está construido por la combinación de rojo, verde y azul (los colores primarios) usando el método aditivo[12].

Es importante tener en cuenta que los canales R,G,B proporcionan información de las señales espectroscópicas sobre 650 nm, 510 nm y 475 nm, respectivamente, y por tanto puede considerarse una forma de obtener información espectroelectroquímica[12].

Para almacenar información de imágenes en una computadora, cada canal de color usa 8 bits de información lo que permite dividir la intensidad de color en 256 niveles, es decir, los niveles de intensidad van desde 0 a 255. El nivel 0 indica que el color correspondiente está apagado, el nivel 1 es el color de más baja intensidad y el nivel 255 es la intensidad de color más alta cuando el color correspondiente es completamente brillante.[12]

Así, una imagen digital es una representación numérica compuesta por tres matrices de datos que contienen información de la intensidad de color rojo, verde

y azul. Con el fin de no trabajar directamente con todos los valores de la matriz, la imagen se puede caracterizar estadísticamente por una intensidad media ( $R$  o  $I_R$ ,  $G/I_G$  y  $B/ I_B$ ) y una desviación estándar de la intensidad de color en la matriz de píxeles ( $stdR$  o  $sdR$ ,  $stdG$  o  $sdG$ ,  $stdB$  o  $sdB$ ) para cada color mostrado en la Figura 1 [12].

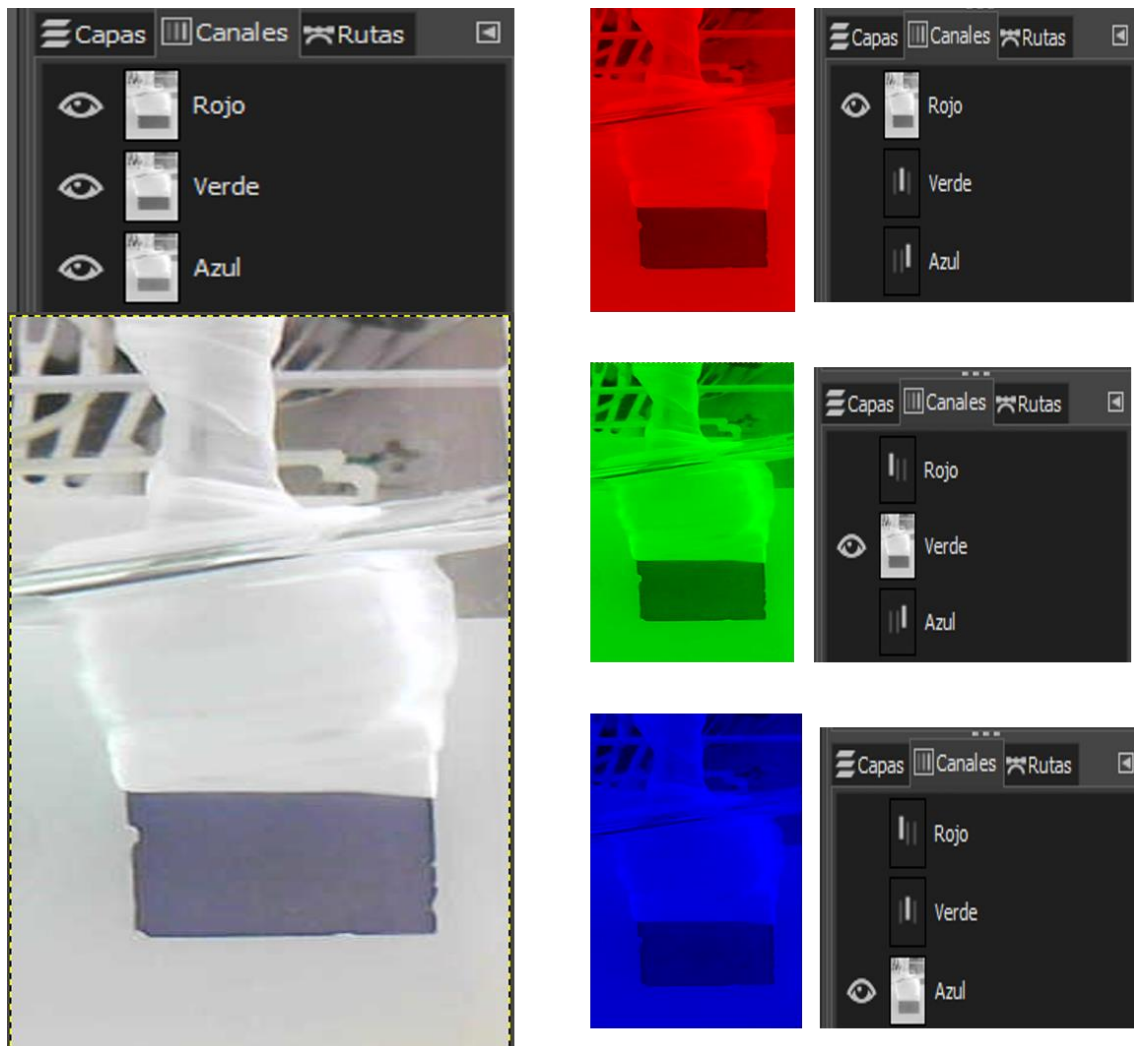


Figura 1. Descomposición de una imagen en sus respectivos canales RGB, rojo, verde y azul.

Como ejemplo sencillo consideremos el caso donde cada píxel de la imagen del electrodo solo puede tener intensidad (1) o intensidad (2) para calcular estos valores estadísticos.

Por tanto, la intensidad media de los píxeles que presentan estas intensidades vendrá dada por:

$$\bar{I} = (n_1 I_1 + n_2 I_2) / n_T \quad (1)$$

y la desviación estándar:

$$sd(I) = ((n_1(I_1 - \bar{I})^2 + n_2(I_2 - \bar{I})^2) / n_T)^{1/2} \quad (2)$$

siendo  $n_i$  el número de píxeles con intensidad  $i$  ( $i = 1$  o  $2$ ),  $n_T$  el número total de píxeles y  $I_i$ , la intensidad característica de ese color (1 o 2), para un cambio de intensidad entre 1 y 2 [13].

La utilidad de esta forma de estudiar distintos tipos de sistemas ha sido probada en artículos previos. En particular se ha comprobado que:

- Es posible investigar la distribución espacial de las reacciones electroquímicas que implican un cambio de color mediante el análisis de diferentes regiones en la superficie del electrodo simultáneamente[14].
- La intensidad de color derivada con el tiempo  $\left(\frac{dI}{dt}\right)$  muestra una buena relación con los picos y hombros del voltamperograma identificando reacciones intermedias del polímero estudiado[14].
- La desviación estándar de la intensidad del color está relacionada con la homogeneidad del color de la superficie[14] y es un parámetro de interés en estudio cinéticos[12,13].

### 1.3 Fundamentos de las técnicas empleadas

En el presente trabajo se hará uso de diferentes técnicas: cronoamperometría para realizar el depósito, voltamperometría, espectroscopía UV-Vis, electrogravimetría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ac-electrogravimetria para caracterizar el PEDOT.

Para poder realizar una mejor interpretación de los resultados experimentales obtenidos se introducirán los fundamentos teóricos básicos de estas técnicas.

### 1.3.1 Cronoamperometría (CA).

Un experimento cronoamperométrico consiste básicamente en aplicar un salto de potencial sobre un electrodo de trabajo, desde un potencial inicial donde el sistema se encuentra en condiciones de estado estacionario y por tanto, la corriente global neta es prácticamente nula, hasta otro potencial para provocar algún proceso de oxidación o reducción y medir la variación de la intensidad de corriente con el tiempo transcurrido desde el instante inicial [15,16]. Definiéndose la intensidad de corriente como [15]:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

Si se considera un caso donde la velocidad del proceso esté controlada por la difusión de las sustancias electroactivas hacia la superficie del electrodo. Y se tienen en cuenta las siguientes consideraciones e hipótesis de partida [15]:

- a) El proceso rédox que tiene lugar es un proceso reversible,  $O + ne \rightleftharpoons R$ , siendo  $O$  la especie oxidada y  $R$  la reducida.
- b) La disolución es homogénea, de modo que las concentraciones iniciales de especie oxidada en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución son iguales:

$$C_o(x = 0, t = 0) = C_o^* \quad \text{condición de homogeneidad} \quad (4)$$

- c) El salto de potencial que se aplique será lo suficientemente negativo como para que la velocidad de la reacción directa sea muy grande y pueda desprejarse la reacción inversa. Por tanto, en la superficie del electrodo la concentración de especie oxidada para tiempos mayores que 0 ( $t > 0$ ) será nula:

$$\text{Para } t > 0, C_o(x = 0, t) = 0 \quad (5)$$

- d) Se supone un espacio de difusión semi-infinita, es decir, la concentración de especie oxidada a una distancia lo suficientemente grande del electrodo de trabajo se mantendrá constante e igual a la inicial:

$$\text{Para } t \geq 0, \lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x, t) = C_o^* \quad (6)$$

- e) Además, el flujo en la superficie del electrodo es proporcional a la corriente:

$$-J_o(x = 0, t) = \frac{i(t)}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (7)$$

- f) Como el proceso está controlado por difusión, la velocidad global del proceso estará gobernada por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x, t)}{\partial x^2} \quad (8)$$

Con las condiciones iniciales y límites antes expuestas.

La resolución de este sistema de ecuaciones lleva a la ecuación de Cottrell:

$$i = nFAC_o^* \sqrt{\frac{D_o}{\pi t}} \quad (9)$$

De acuerdo con esta ecuación, la representación de la intensidad de corriente frente a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo debe tener una relación lineal,

a partir de cuya pendiente será posible calcular valores de coeficiente de difusión de especies en disolución.

Sin embargo, en experimentos cronoamperométrico deben considerarse una serie de limitaciones experimentales e instrumentales como son [15]:

- i. Limitaciones del potenciostato. La ecuación de Cottrell predice corrientes muy grandes para tiempos muy cortos, sin embargo, la no idealidad del salto de potencial aplicado por el potenciostato puede cambiar la forma de la curva durante los instantes iniciales.
- ii. Limitaciones de medida. Las corrientes iniciales son muy elevadas y pueden sobrepasar la escala del equipo. Por tanto, se necesitará un tiempo para que se obtengan medidas de corriente lo suficientemente precisas.
- iii. Limitaciones impuestas por la resistencia no compensada,  $R_{NC}$  y la capacidad de doble capa  $C_{dc}$ . Durante un salto de potencial, la corriente faradaica debida a la reacción química irá acompañada por una corriente no faradaica debida al proceso de carga de la doble capa. Esta corriente disminuirá de manera exponencial con una constante de tiempo  $R_{NC}C_{dc}$ .
- iv. Limitaciones debidas a la convección natural. Para tiempos lo suficientemente grandes ( $t > 300s$ ), la aparición de gradientes de densidad en las inmediaciones de la superficie del electrodo, así como la existencia de vibraciones exteriores pueden causar alteraciones de la capa de difusión debidas al fenómeno de la convección natural, observándose corrientes mayores que las previstas por la ecuación de Cottrell. La orientación del electrodo de trabajo en la celda electroquímica puede influir en la aparición de este proceso.

Además de todas estas limitaciones, para tiempos mayores también puede ocurrir que el crecimiento de la capa de difusión haya llegado hasta unas dimensiones comparables a las del electrodo de trabajo. En estas circunstancias, las condiciones de difusión hacia la superficie de un electrodo plano no se cumplen, alcanzando la corriente un valor constante con el tiempo. Este fenómeno es característico de microelectrodos, donde esta situación se produce para tiempos mucho más cortos [15].

El estudio de la respuesta cronoamperométrica de films electroactivos adsorbidos en la superficie del electrodo presenta algunas diferencias con respecto al estudio de sustancias electroactivas en disolución. En este caso debe considerarse que sólo serán válidas las condiciones límite de difusión semi-infinita al principio del experimento, ya que a medida que transcurra el tiempo, la concentración de especie oxidada en las capas más alejadas de la superficie empezará a disminuir, y por tanto, el espesor de la capa de difusión será mayor que el espesor del film y no se cumplirá la ecuación de Cottrell [15].

### 1.3.2. Voltamperometría cíclica (CV)

Durante un experimento voltamperométrico se hace variar de manera lineal el potencial aplicado al electrodo de trabajo, desde un potencial inicial hasta un potencial final. Simultáneamente se mide la variación de la intensidad de corriente como función del potencial aplicado a cada instante, una sola vez si es un barrido lineal (voltamperometria de barrido lineal) o bien, llegado a ese potencial final, la velocidad de barrido cambia de signo y continua el experimento hasta alcanzar el potencial inicial, pudiéndose repetir este ciclo las veces necesarias, se conoce como voltamperometría cíclica. La representación gráfica



de la variación de la intensidad de corriente con el potencial aplicado se conoce como curva voltamperométrica o voltamperograma[15,16].

Durante un experimento de voltamperometría lineal el potencial aplicado ( $E(t)$ ) varía linealmente con el tiempo de acuerdo a

$$E(t) = E_i + v \cdot t \quad (10)$$

Donde  $E_i$  representa el potencial inicial,  $t$  el tiempo y  $v$  la velocidad de barrido definida como:

$$v = \frac{dE(t)}{dt} \quad (11)$$

Dentro de la voltamperometría, el caso particular donde tanto la sustancia oxidada como la reducida permanecen adsorbidas sobre la superficie del electrodo permite obtener ecuaciones sencillas que describen la variación de corriente con el potencial aplicado siempre que se considere un sistema Nerstiano, es decir, que la relación entre las concentraciones superficiales de especie oxidada y reducida ( $\Gamma_O$  y  $\Gamma_R$ ) vienen determinadas por la ecuación de Nerst en cada instante[15,16]:

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = \left(\frac{b_O}{b_R}\right) \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right) = \theta(t) \quad (12)$$

$$\text{donde } b_O = \exp(-\Delta G_{ads,O}^0) \text{ y } b_R = \exp(-\Delta G_{ads,R}^0)$$

Además, puede considerarse que la concentración total superficial ( $\Gamma_{total}$ ) no varía a lo largo del tiempo, ya que tanto la especie oxidada como reducida quedan adsorbidas sobre la superficie del electrodo:

$$\Gamma_O(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_{total} \quad (13)$$

Por tanto, la concentración de especie oxidada vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\Gamma_O(t) = \Gamma_{total} \left( \frac{\theta(t)}{1 + \theta(t)} \right) \quad (14)$$

La velocidad de conversión de especie oxidada (O) a especie reducida (R) estará relacionada con la intensidad de corriente por:

$$\frac{i}{nFA} = -\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} \quad (15)$$

Así, a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene una expresión para la intensidad de corriente en cualquier instante:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{total} v}{RT} \frac{\theta(t)}{[1 + \theta(t)]^2} \quad (16)$$

Siendo  $n$  el número de electrones que se intercambian,  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  el área del electrodo,  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura y  $v$  la velocidad de barrido.

Se obtienen fácilmente expresiones para la intensidad de pico,  $i_p$ , potencial de pico,  $E_p$ , y anchura de semipico,  $\omega_{1/2}$ :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{total} v}{4RT} \quad (17)$$

$$E_p = E^{0'} - \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{b_O}{b_R} \right), \text{ por tanto } \Delta E_{pp} = 0 \text{ si } b_O = b_R \quad (18)$$

$$\omega_{1/2} = 3.53 \frac{RT}{nF} = \frac{90.6}{n} (298K) \quad (19)$$

Estas ecuaciones, sin embargo, no plantean la posibilidad de un control difusivo de la reacción electroquímica. A medida que el número de capas adsorbidas sobre la superficie del electrodo aumente, más influencia sobre la velocidad global del proceso tendrá la velocidad del transporte de materia o carga a través de las capas depositadas, como por ejemplo contraiones, que resultaran necesarios para mantener la electroneutralidad dentro del film[15,16].

Otras posibles causas de no cumplimiento de estas expresiones pueden deberse a las interacciones entre partículas adsorbidas de las sustancias electroactivas, no consideradas en este desarrollo, o también la aparición de efectos no ideales como la caída óhmica o la posible aparición de corrientes de naturaleza capacitiva[15].

En el caso de que se produzca un control difusivo de la reacción electroquímica. Considerando la reacción  $O + ne \rightleftharpoons R$ , asumiendo difusión semi-infinita donde la única especie presente en disolución al potencial inicial,  $E_i$ , sea  $O$ . Y asumiendo que la velocidad de transferencia electrónica es rápida en la superficie del electrodo y la proporción de especie  $O$  y  $R$  vienen dadas por la ecuación de Nernst, se puede escribir haciendo uso de la ecuación (12), la siguiente expresión dependiente del tiempo:

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = f(t) = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E_i - vt - E^{0'}) \right] \quad (20)$$

Llegando finalmente a la siguiente condición límite:

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \theta \cdot e^{-\sigma t} = \theta \cdot S(t) \quad (21)$$

Donde  $S(t) = e^{-\sigma t}$ ,  $\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right]$ , y  $\sigma = (nF/RT)v$ . La transformada de Laplace de las ecuaciones de difusión y la aplicación de las condiciones iniciales y semi-infinitas lleva a [16] :

$$\bar{C}_O(x,s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s) \cdot \exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2} x\right] \quad (22)$$

Teniendo en cuenta la transformada de la corriente [16]:

$$\bar{i}(s) = nFAD_O \left[ \frac{\partial \bar{C}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (23)$$

Si se combinan las ecuaciones (22) y (23):

$$C_O(0,t) = C_O^* - [nFA(\pi D_O)^{1/2}]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (24)$$

Donde  $\tau$  es una variable auxiliar que se pierde cuando se opera con la integral definida. Realizando un cambio de variable:  $f(\tau) = i(\tau)/nFA$ , haciendo uso de las ecuaciones de difusión lineal, las condiciones iniciales, condiciones semi-infinitas, el balance de flujo de materia,  $\sigma t = \frac{nF}{RT} vt = \left(\frac{nF}{RT}\right)(E_i - E)$  y operando matemáticamente se llega a la siguiente expresión:

$$i = nFAC_O^*(\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (25)$$

La función  $\chi(\sigma t)$  es un número puro que cuando la corriente es máxima, adopta un valor de  $\pi^{1/2}\chi(\sigma t) = 0.4463$ , quedando para la intensidad de pico la siguiente expresión:

$$i_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad (26)$$

Habiendo una dependencia de la intensidad de pico  $i_p$  con la  $v^{1/2}$  para un sistema en el que se produzca un control difusivo de la reacción electroquímica.

En el caso concreto de que se trabaje a 25°C, expresando el área ( $A$ ) en  $cm^2$ ,  $D_O$  en  $cm^2/s$ ,  $C_O^*$  en  $mol/cm^3$ ,  $v$  en  $V/s$  y  $i_p$  en amperios ( $A$ ). Se obtiene la siguiente expresión:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad (27)$$

Otro parámetro importante es el potencial de pico,  $E_p$ , siendo el  $E_{1/2} = E^{0'} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2}$ :

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} = \frac{28.5}{n} \text{ mV a } 25^\circ\text{C} \quad (28)$$

En ocasiones, es difícil determinar con precisión el potencial de pico y es más fácil determinar el potencial donde  $i_p/2$ , llamado potencial pico medio,  $E_{p/2}$ :

$$E_{p/2} = E_{1/2} - 1.09 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{28.5}{n} \text{ mV a } 25^\circ\text{C} \quad (29)$$

El potencial  $E_{1/2}$  se localiza gráficamente entre  $E_p$  y  $E_{p/2}$  y para diagnosticar una onda nernstiana es conveniente comprobar la siguiente relación:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV a } 25^\circ\text{C} \quad (30)$$

Por tanto, el valor de  $E_p$  para una onda reversible es independiente de la velocidad de barrido, y  $i_p$  (así como la corriente en otro punto de la onda) es proporcional a  $v^{1/2}$ . Por lo que el control por difusión es análogo a la variación de  $i_d$  con  $t^{-1/2}$  en la cronoamperometría.

#### 1.4 Microbalanza electroquímica de cuarzo

La Microbalanza Electroquímica de Cuarzo (EQCM) se fundamenta en el efecto piezoeléctrico del cuarzo. Se basa en relacionar la variación de la frecuencia de resonancia de una lámina de cuarzo con cambios de masa sobre el cuarzo. La lámina de cuarzo se encuentra incluida entre dos placas metálicas de un circuito eléctrico (Figura 2)[17]. De forma que al paso corriente por el circuito se genera un campo eléctrico oscilante entre las dos placas, provocando el comportamiento piezoeléctrico de la lámina de cuarzo[18].

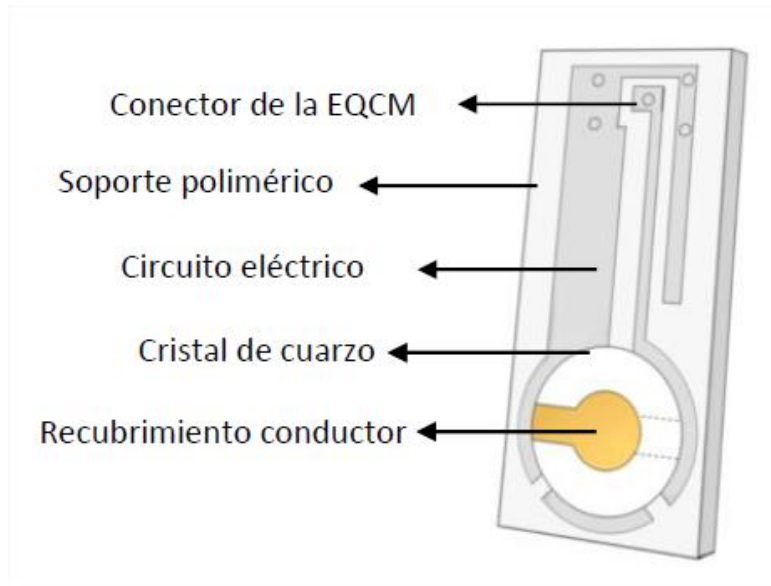


Figura 2. Esquema del montaje y soporte de un electrodo de una EQCM. Fuente: Referencia 18.

En condiciones ideales, la frecuencia de resonancia es independiente de todas las propiedades del material depositado excepto de su masa[19], dicha hipótesis es válida cuando el espesor del depósito es pequeño (y su masa) en comparación con el espesor de la lámina de cuarzo, lo que equivale a una masa depositada sobre el cuarzo inferior al 2% de la masa del mismo[20–23].

La relación entre la frecuencia de resonancia y la masa depositada, viene dada por la ecuación de Sauerbrey[24]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_{placa}\sqrt{E_y\rho}} \cdot \Delta m \quad (31)$$

Siendo  $f_0$ , la frecuencia de resonancia inicial, en nuestro caso los electrodos utilizados tendrán un valor de  $f_0 = 9 \text{ MHz}$ ,  $E_y = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ dyna} \cdot \text{cm}^{-2}$ , la constante de cizallamiento y  $\rho = 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  la densidad del cuarzo [25].

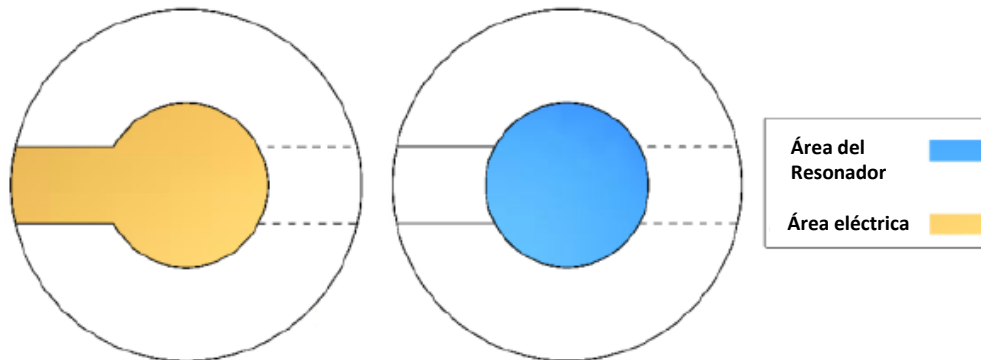


Figura 3. Diferencia entre el área del cuarzo resonante y el área eléctrica en un electrodo de oro de una EQCM. Adaptada de la referencia [18]

Por otro lado, se tiene que tener en cuenta que el área del cuarzo resonante,  $A_{placa}$ , no coincide exactamente con el área de la superficie que actúa como electrodo,  $A_{eléctrica}$ . [18] Tal como se puede observar en la Figura 3. [17]

Experimentalmente, es aconsejable calibrar la microbalanza de cuarzo y obtener una constante de proporcionalidad experimental.

Otro parámetro de interés es la resistencia electromecánica ( $R_m$ ), la cual puede ser determinada por algunas microbalanzas de cuarzo de forma simultánea a la frecuencia de resonancia y abreviaremos de aquí en adelante como EQCM-R. La resistencia electromecánica ( $R_m$ ) es una medida instantánea de la parte real de la impedancia acústica asociada al circuito equivalente Butterworth-Van Dyke de un electrodo resonante[28-35].

Dicha resistencia,  $R_m$ , es una magnitud eléctrica que está relacionada con la energía perdida por fricción mecánica a lo largo del eje perpendicular a la superficie del electrodo. Las ondas acústicas se van amortiguando debido a las



diferentes regiones existentes entre la lámina de cuarzo y la disolución [28,29,32,34,35].

Con tal de ilustrar el efecto amortiguador de una capa, se ilustra la variación de la onda acústica en la Figura 4.

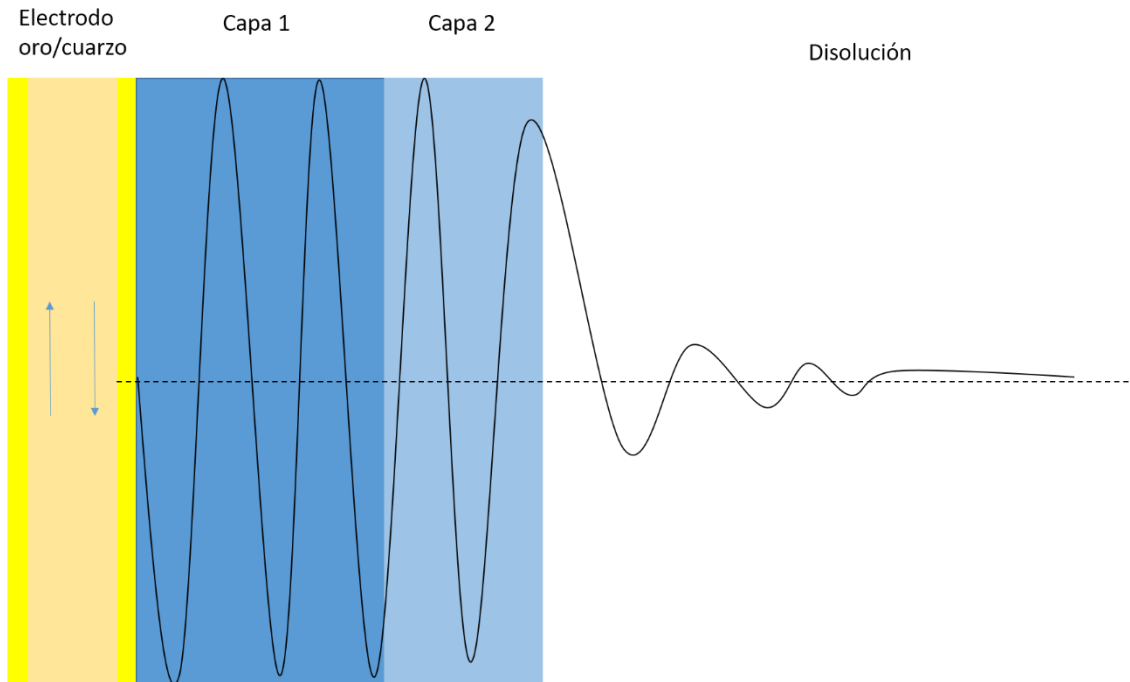


Figura 4. Esquema de la propagación transversal generada por la fricción de un generador EQCM-R de una onda mecánica a través de una capa rígida, capa 1, una capa viscoelástica, capa 2, y la disolución.

Si se realiza un depósito rígido sobre la superficie del electrodo de oro, capa 1, la energía perdida es pequeña y por tanto, no hay una gran amortiguación de la onda, éste es el caso de depósitos metálicos. Por el contrario, si la capa 2, es más viscosa entonces la onda acústica se irá amortiguando y habrá una mayor pérdida de energía llegando finalmente a la zona donde se encuadra la disolución punto en el cual la onda se amortigua definitivamente [17,28,29,32,34,35].

Tal como se ha podido ejemplificar, estos equipos permiten obtener información significativa acerca del comportamiento del sistema. La  $R_m$  proporciona

información de la naturaleza viscoelástica de la región interfacial.[17,28,29,32,34,35].

Durante un proceso electroquímico, la  $R_m$  se relaciona con cambios en las propiedades mecánicas de las diferentes regiones entre la disolución y el resonador en la dirección perpendicular a este; las propiedades piezoeléctricas del cristal de cuarzo ( $q$ ), el comportamiento viscoelástico del film depositado ( $film$ ), y la influencia del líquido (*disolución*). Por tanto, la  $R_m$  se puede expresar matemáticamente como la combinación de ellas según la ecuación (32):

$$R_m = \frac{\pi^2 \eta_q h_q}{8K^2 c_{66} \xi_{22} A_e} + \frac{h_q^2}{4e_q^2 A_E} \left( \frac{\omega^2 \rho_{film}^{3/2} h_{film}^2 G'_{film}}{(G''_{film})^2 - (G'_{film})^2} \right) + \frac{h_q^2}{4e_q^2 A_E} \sqrt{\frac{\omega \rho_{dis} \eta_{dis}}{2}} \quad (32)$$

Donde  $A_E$  es el área eléctrica del electrodo,  $\eta$  es la viscosidad,  $h$  es el espesor,  $K$  es el factor de acoplamiento electromecánico complejo del cristal de cuarzo,  $c_{66}$  es el módulo de cizallamiento efectivo del cuarzo ( $2.94 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ ),  $\xi_{22}$  es la permitividad del cuarzo ( $3.982 \cdot 10^{-11} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ),  $e_q$  es la constante de esfuerzo piezoeléctrico ( $95.3 \cdot 10^{-3} \text{ A s m}^{-2}$ ),  $\omega=2\pi f$ ,  $G_f'$  es el coeficiente de rigidez y  $G_f''$  se considera como un elemento de pérdida [17,28,29,32,34,35].

#### 1.4.1 Función de transferencia cruzada en régimen de corriente continua: $F(dm/dQ)$ .

Durante un experimento electrogravimétrico, se puede registrar simultáneamente las variaciones de masa y de intensidad de corriente asociadas a procesos, pudiéndose obtener información de la masa molecular promedio de

las especies adsorbidas o desorbidas de la superficie del electrodo durante el ensayo electroquímico mediante [17]:

$$F \frac{dm}{dQ} = F \left( \frac{\frac{dm}{dt}}{\frac{dQ}{dt}} \right) = \sum v_i \frac{MW_i}{-z_i} \pm \xi \quad (33)$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $dm$  y  $dQ$  son el incremento de masa sobre la superficie del electrodo y la carga que lo atraviesa respectivamente.  $\xi$  corresponde a las variaciones de masa que tienen lugar debido a especies no cargadas involucradas en las reacciones faradaicas, por ejemplo, el disolvente.  $MW_i$  es la masa molecular de la especie cargada  $i$ , implicada en el proceso faradaico,  $z_i$  representa la carga eléctrica del ion  $i$  que participa en el proceso electroquímico y  $v_i$  es el porcentaje de carga compensada por la participación de la especie  $i$ .

De acuerdo con la ecuación (33), un valor negativo de esta función indica la participación de cationes ( $z_i > 0$ ), y un valor positivo la de aniones ( $z_i < 0$ ).

Por tanto:

- Si durante un proceso de reducción, se registra un aumento de la masa:

$$F \frac{dm}{dQ} < 0. \text{ Si se produce una disminución de la masa: } F \frac{dm}{dQ} > 0.$$

- Si durante un proceso de oxidación, se registra un aumento de masa:  $F \frac{dm}{dQ} >$

$$0. \text{ Si disminuye la masa: } F \frac{dm}{dQ} < 0.$$

### 1.5 Espectroscopia UV-Vis in situ

Además de registrar las medidas electrogravimétricas, se obtienen simultáneamente medidas electromagnéticas en las cuales se registra la variación de la reflectancia sobre el electrodo de oro. Ésta se mide como número de cuentas a cada longitud de onda de trabajo,  $n_{counts}^{\lambda}$ , una medida digital que se convierte en intensidad lumínica para una longitud de onda dada,  $I^{\lambda}$  [17], por la constante de proporcionalidad  $\rho$ :

$$I^{\lambda} = \rho \cdot n_{counts}^{\lambda} \quad (34)$$

Pudiéndose calcular la absorbancia aparente a una determinada longitud de onda ( $A^{\lambda}$ ) para una intensidad lumínica de la fuente dada ( $I_0^{\lambda}$ ):

$$A^{\lambda} = -\log\left(\frac{I^{\lambda}}{I_0^{\lambda}}\right) = -\log(I^{\lambda}) + \log(I_0^{\lambda}) \quad (35)$$

Si se combinan las ecuaciones (34) y (35) se puede obtener la derivada de la absorbancia aparente en función del tiempo.

$$\frac{dA^{\lambda}}{dt} = \frac{d(-\log(I^{\lambda}) + \log(I_0^{\lambda}))}{dt} = -\frac{d(\ln(I^{\lambda}))}{\ln(10) \cdot dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot I^{\lambda}} \frac{dI^{\lambda}}{dt} \quad (36)$$

O si lo expresamos en número de cuentas:

$$\frac{dA^{\lambda}}{dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot \rho \cdot n_{counts}^{\lambda}} \frac{d(\rho \cdot n_{counts}^{\lambda})}{dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot n_{counts}^{\lambda}} \frac{dn_{counts}^{\lambda}}{dt} \quad (37)$$

La ley de Lambert-Beer permite correlacionar la  $dA^{\lambda}/dt$  con la evolución de la concentración de las especies coloreadas en la superficie del electrodo para una longitud de onda determinada[17].

$$\frac{dA^{\lambda}}{dt} = \varepsilon_i^{\lambda} l \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (38)$$

Donde  $\varepsilon_i^\lambda$  es el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda  $\lambda$ . La concentración superficial de la especie electrocrómica, se representa como  $\Gamma_i$  y  $l$  es el camino óptico[17].

Tal como se ha visto, la aplicación *in situ* de técnicas en régimen de corriente continua permiten la obtención de  $dA^\lambda/dt$ ,  $dm/dt$  y  $F(dm/dQ)$  las cuales ofrecen información de procesos interfaciales y electródicos[36–38].

### 1.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica y de masa.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se fundamenta en aplicar una perturbación muy pequeña ( $\Delta E_o < E_m = RT/F \approx 25mV$  a  $25^\circ C$ ) a un sistema en estado estacionario y estudiar la respuesta de este sistema a dicha perturbación [16]. El tipo de perturbación suele ser una señal sinusoidal de amplitud conocida  $\Delta E_o$  y frecuencia fija  $f$  normalmente en el intervalo desde el orden de kHz hasta mHz [39]:

$$E(t) = \Delta E_o \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (39)$$

siendo  $\omega = 2\pi f$  la frecuencia angular. La respuesta se caracteriza por la amplitud ( $\Delta I_o$ ) y el desfase ( $\phi$ ) de la corriente resultante:

$$I(t) = \Delta I_o \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi) \quad (40)$$

Conocida la perturbación y la respuesta del sistema puede calcularse la función de transferencia, que en este caso es la impedancia  $Z(\omega)$ , para una frecuencia dada:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (41)$$

Esta impedancia puede expresarse como:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\phi} \quad (42)$$

$$|Z(\omega)| = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (43)$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$ . Las magnitudes que se determinan experimentalmente son: el ángulo de desfase  $\phi$  y el modulo de la impedancia  $|Z(\omega)|$ .

La variación de la frecuencia de la perturbación permitirá obtener lo que se conoce como espectro de impedancia. La gran ventaja de la espectroscopia de impedancia respecto a otras técnicas electroquímicas es que al variar la frecuencia se puede distinguir entre procesos rápidos y lentos y así obtener -en principio y simultáneamente- información separada de las diferentes etapas de un mecanismo.

Las magnitudes experimentales se pueden representar gráficamente de diversas formas[39]:

- Diagramas de Bode: representación del módulo de impedancia (escala logarítmica) y la fase frente a la frecuencia (escala logarítmica)
- Diagramas de Nyquist: como la impedancia es un número complejo, se representan los datos en el plano complejo, parte imaginaria frente a parte real.
- También se pueden representar los resultados como capacitancias ( $C = 1/Zj\omega$ ) o como admitancias ( $Y = 1/Z$ ). Cada uno aporta información preferente en una zona del espectro.

La impedancia puede representarse como circuitos equivalentes formados por elementos pasivos como resistencias, condensadores y/o inductancias. Estos elementos del circuito se relacionan con propiedades del sistema. Como se estudian sistemas reales, es común incluir en dichos circuitos, elementos no

ideales, tales como el elemento de fase constante (CPE), el cual tiene una función empírica de impedancia del tipo[39]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} \cdot (j \cdot \omega)^{-\alpha} \quad (44)$$

Donde el exponente del elemento de fase constante,  $\alpha$ , puede variar entre 0 (resistencia ideal) y 1 (condensador). Los elementos de fase constante, suelen asociarse a heterogeneidades en el electrodo o la interfase, y puede describirse en términos de una distribución de energías de activación, una distribución de tiempos de relajación, o una difusión no uniforme [40].

El análisis mediante circuitos equivalentes permite calcular fácilmente la impedancia global del sistema y se utilizan habitualmente por sencillez. Un sistema, se puede describir con más de un circuito equivalente, por tanto, hay que discriminar entre diversos circuitos equivalentes utilizando diversos conjuntos de espectros de impedancias realizados en diferentes condiciones, así como utilizar bases de circuitos previamente contrastados [40,41].

Hasta ahora, se ha descrito la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), dicho concepto se puede generalizar para otras señales modulables tanto electrogravimétricas (masa) como electromagnéticas (absorbancia) permitiendo, obtener las impedancias de masa (MIS) y de color (CIS) [42–46].

En el presente estudio, solo se va a abordar la impedancia de masa (MIS)[47]. Los cambios sinusoidales de masa registrados con una EQCM permiten obtener información de la inserción (expulsión) de especies con diferentes cinéticas. En este caso se va a realizar un estudio del poli(3,4-etilendioxitiofeno), siendo necesario incluir la expresión de la impedancia de masa para polímeros

conductores [47]. Por lo general: en el caso de que participen dos especies, la función de transferencia de masa se puede definir como:

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \cdot \left( \frac{\delta_{M_1} M_1 G_1}{\left[1 + \frac{K_1}{d} \frac{1}{j\omega}\right]} + \frac{\delta_{M_2} M_2 G_2}{\left[1 + \frac{K_2}{d} \frac{1}{j\omega}\right]} \right) \quad (45)$$

Donde,  $K_i$  se relaciona con la cinética de los procesos rédox,  $G_i$  con la inserción de diferentes especies en el film electroactivo y  $d$  es el espesor del film. Y los subíndices 1 y 2 se refiere a dos especies iónicas que se insertan o se expulsan durante los procesos electroquímicos y  $M_i$  es su masa molar. El desarrollo del modelo se puede consultar en la bibliografía [42–46], en este trabajo no se va a hacer hincapié en dicho modelo, sino que se han ilustrado dichas ecuaciones para comprender cualitativamente los posteriores resultados. A la vista de las ecuaciones ha quedado un parámetro por definir:  $\delta_M$ .

$\delta_M$  solamente puede adoptar valores de +1 y -1. Valores positivos indican que la masa aumenta con respecto al potencial aplicado. Y valores negativos indican que la masa disminuye. Es decir:

- Si durante un proceso de oxidación, la compensación de carga se debe a un intercambio aniónico, entonces la masa aumentará durante un proceso de oxidación y  $\delta_M = +1$ . En dicho caso, la impedancia de masa se observará en el primer cuadrante.
- Cuando la compensación de carga se debe al intercambio de cationes, la masa disminuirá durante la oxidación y  $\delta_M = -1$ . La impedancia de masa se observará en el tercer cuadrante.



En el caso de que intervengan más de una especie, con distintas velocidades relativas de cada proceso ( $\tau_1$  y  $\tau_2$ ) podemos obtener respuestas más complejas en los espectros de MIS diferentes para un mismo espectro de EIS, Figura 5 [47].

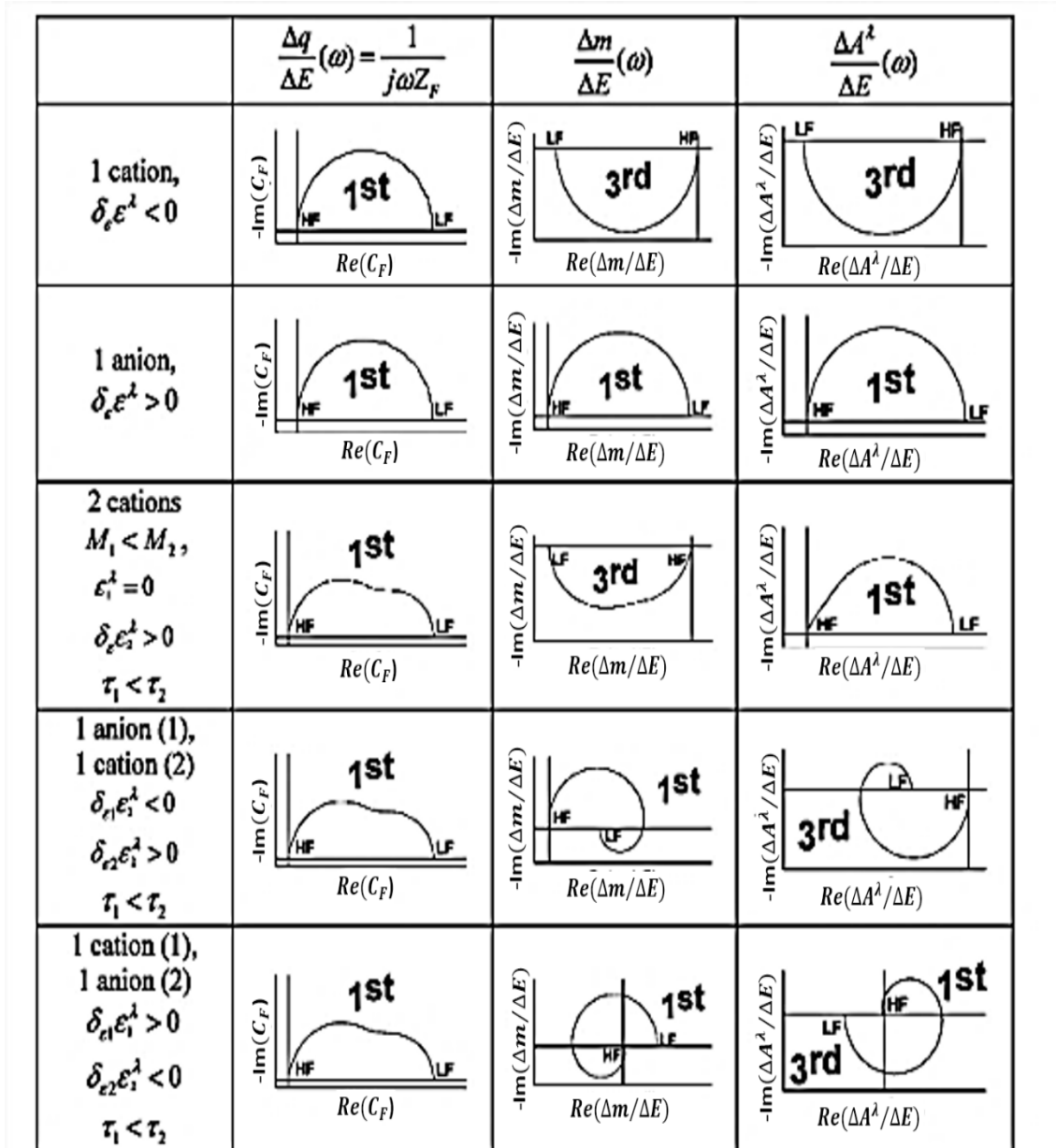


Figura 5. Simulación de las diferentes formas de las funciones de impedancia:  $(\Delta q/\Delta E)(\omega)$ ,  $(\Delta m/\Delta E)(\omega)$  y  $(\Delta A^\lambda/\Delta E)(\omega)$  para diferentes casos. (Imagen extraída de la referencia 48)

Otro parámetro de interés es la función de transferencia de impedancia cruzada  $F\Delta m/\Delta q(\omega)$  obtenida a partir de la EIS y la ac-electrogravimetría que permiten discernir entre las diferentes especies intercambiadas por sus masas molares [48–50]. Esta función representa la relación masa/carga eléctrica durante un experimento electroquímico y da una estimación del valor medio ponderado de las masas molares de las especies intercambiadas durante el proceso electroquímico redox a cada frecuencia [43-45]:

$$F \left( \frac{\Delta m}{\Delta q} \right) (\omega) = F \cdot \left( \frac{\Delta m}{\Delta E} \right) \left( \frac{\Delta E}{j\omega \Delta I} \right) = \sum v_i \frac{MW_i}{-z_i} \pm \xi \quad (46)$$



# II. ANTECEDENTES DEL TEMA

## 2. Antecedentes del tema.

El Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), tal como se puede observar en la Figura 6, se caracteriza por ser un polímero  $\pi$  conjugado. Tiene interés porque es un excelente conductor de la electricidad, tiene baja densidad, buena estabilidad, es fácil de sintetizar y se puede utilizar en sensores o en supercondensadores eléctricos [53,54].

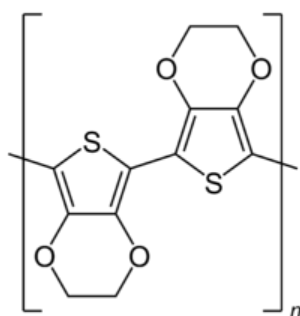


Figura 6. Estructura del Poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

El PEDOT tiene una conformación rígida y lineal lo cual facilita el transporte de carga y la cristalización. Dicho fenómeno favorece propiedades de rápida carga/descarga como condensador eléctrico [55]. Una de las características de este material es su comportamiento electrocrómico [56–58], es decir, cambia de color como respuesta a un estímulo eléctrico [59], de un azul claro a más oscuro en el sentido de reducción y viceversa en el de oxidación [60].

Es conocido que las condiciones de polimerización determinan las propiedades electroquímicas y morfológicas de cualquier polímero conductor [61,62]. En este caso, el mecanismo de polimerización es complejo y se plantea en diversas etapas: oxidación del monómero para formar el catión radical, dicho catión radical  $R^{\cdot+}$ , reacciona con otro catión radical, formando un enlace entre sus dos posiciones adyacentes originando un dicatión, finalmente se pierden dos protones para estabilizar y formar el dímero aromático, la reacción de

polimerización prosigue, se vuelve a oxidar el dímero aromático reaccionando con una nueva molécula de monómero, hasta formar el correspondiente polímero aromático [63,64]. Normalmente, el PEDOT se electrogenera en medios orgánicos debido a la baja solubilidad de las estructuras de tiofeno en el agua, pero también debido a los potenciales de oxidación superiores a los potenciales de evolución del oxígeno en el agua y a la formación catalizada por el agua de radicales de catión de tienilo, que pueden activar reacciones concomitantes y pueden dificultar la formación del polímero principal [65,66]. A pesar de ello, existen algunas investigaciones en las que se ha sintetizado PEDOT en una disolución acuosa, utilizando tensioactivos aniónicos [67,68], catiónicos [53] y no iónicos [70], pero también sin ningún tensioactivo [71]. Las películas de PEDOT electrosintetizadas en medio acuoso también muestran excelentes prestaciones electrocromáticas [56] y estabilidad [73]. Estos estudios, aunque minoritarios, ofrecen una alternativa de síntesis e investigación más sostenible y segura.

Un fenómeno importante para el balance de carga en las películas de PEDOT generadas es la incorporación de moléculas del electrolito (de forma no estructural) durante la reacción electroquímica del polímero sintetizado [74]. Las moléculas de disolvente libres almacenadas por el polímero lubrican el movimiento intermolecular actuando como un plastificante. Por el contrario, la deshidratación de la película conduce a la rigidez del polímero [75,76].

La transferencia reversible de aniones y disolvente entre la disolución y el polímero tiene lugar durante las reacciones electroquímicas del PEDOT. El volumen libre dentro de la película puede condicionar la cantidad de moléculas libres no cargadas que pueden ser insertadas [77]. Por ejemplo, la oxidación del

polímero implica la inserción de aniones que provocan el desplazamiento y la expulsión de moléculas del disolvente de dentro del polímero. Este hecho se denomina exclusión de aniones, donde las reacciones redox en la conducción de polímeros a menudo implica el reordenamiento macromolecular del polímero por creación o destrucción de dobles enlaces y por la acomodación de los aniones. Todos estos movimientos conformacionales afectan al volumen libre dentro de la película que está ocupada por moléculas de disolvente libres [11].

Diferentes autores han estudiado el mecanismo de oxidación/reducción del PEDOT, pero con cierta discrepancia sobre el papel de los iones y el efecto del disolvente. Hillman et al. y Bull et al. han explicado el mecanismo del dopaje tipo p [13-16]. En estudios recientes, Tao Le et al. también estudian el papel de los cationes en este proceso [82]. Desde una perspectiva molecular, la reordenación del polímero mediante la creación o destrucción de dobles enlaces y la acomodación de aniones afecta al volumen libre ocupado por las moléculas de disolvente libre dentro de la película [83]. Tal como se ha comentado, sus procesos redox van acompañados de cambios de color desde el azul claro en la forma cargada hasta el azul oscuro en la forma neutra [19] y de la transferencia reversible de contraiones y disolvente entre la disolución y el polímero [20-23].

Por otro lado, la conductividad de estos polímeros se puede mejorar mediante el dopaje. El proceso de dopaje de polímeros conductores consiste en una reacción redox en la que el polímero neutro se convierte en una macromolécula aniónica, el contraión neutraliza su carga y el número de electrones asociados con el polímero disminuye o aumenta durante el proceso de dopaje [83,87]. La

incorporación de dopantes en los polímeros puede provocar cambios pronunciados y modificar o mejorar sus propiedades [78,88,89].

Además, entre varios óxidos de metales de transición, se ha demostrado que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es uno de los materiales más prometedores para el diseño de electrodos para supercondensadores y baterías de iones de litio debido a que tiene un alto valor teórico de capacitancia específica ( $3560 \text{ F g}^{-1}$ ), de bajo costo y propiedades redox prometedoras [90–97]. La incorporación del cobalto en la matriz polimérica del PEDOT ha sido estudiada en investigaciones anteriores en disolución de acetonitrilo que contiene  $0.1 \text{ M LiClO}_4$  las cuales han estudiado las propiedades de capacidad y su estabilidad de PEDOT-Co y análogos [98].

Por ello, en este trabajo se va a estudiar, en primer lugar el mecanismo de oxidación/reducción del PEDOT en medio acuoso y en segundo lugar la incorporación de cobalto al PEDOT (PEDOT-Co) en medio acuoso también y las propiedades electroquímicas y como supercondensador del sistema.





## **III. OBJETIVOS**

### 3. Objetivos

- Uso de la Video-Digital Electroquímica (DVEC) para el estudio de polímeros conductores. Familiarizándose y obteniendo información significativa mediante el registro videográfico de los cambios de color de una superficie y la obtención de información mediante la descomposición del color de la superficie en sus tres componentes Rojo (R), Verde (V) y Azul (B) y su posterior tratamiento.
- Caracterización del PEDOT mediante técnicas electroquímicas en régimen de corriente alterna, tales como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopía de impedancia de masa o ac-electrogravimetría (MIS).
- Estudiar la cinética y la inserción iónica en películas de PEDOT en medio acuoso
- Estudiar los mecanismos por los que el PEDOT se electrogenera en la superficie del electrodo en medio acuoso y, por otro, dilucidar el diferente papel del litio hidratado, los aniones perclorato y las moléculas de agua durante las reacciones electroquímicas redox. Así como corroborar el efecto de la inserción de un dopante como es el Cobalto en sus propiedades como supercondensador
- Estudiar el mecanismo de oxidación/reducción de PEDOT-Co en medio acuoso y comparar sus propiedades con las de films de PEDOT.
- Estudiar el efecto del Cobalto en la capacidad como supercondensador del PEDOT.



# **IV. PROCESO EXPERIMENTAL**

## 4. Proceso experimental

### 4.1 Sustancias químicas e instrumental.

#### 4.1.1 Reactivos

Perclorato de Litio ( $\text{LiClO}_4$ ), PANREAC al 98%

3,4-Ethylendioxythiofene (EDOT), Aldrich al 97%

Acetonitrilo, PROBUS.

Agua de alta pureza obtenida de un sistema de purificación Millipore Milli-Q Simplicity®.

Nitrato de cobalto (II),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  Scharlau al 99%

#### 4.1.2 Instrumental

Potenciostato/gavanostato AUT50451, potenciostato AUTOLAB (PGSTAT 302), microbalanza electroquímica de cristal cuarzo (EQCM, MAXTEK Inc), potenciostato/galvanostato 263A y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo fabricada en el LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques CNRS - Sorbonne Université UMR8235). Equipo UV-Vis Ocean optics (DH-2000-BAL), cámara digital USB (EPA-503278), y todos los equipos asociados al montaje MIS (analizador de frecuencia Solartron SI 1254 conectado a un generador de frecuencia FM Agilent 33220A y un frecuenciómetro TC 110 Universal Counter Yokogawa ).

### 4.2 Procedimientos experimentales

#### 4.2.1 Caracterización del Poli(3,4-Etilendioxitiofeno)

##### 4.2.1.1 Preparación de los electrodos

En primer lugar, se procede a preparar los electrodos de óxido de indio y estaño, (ITO) depositado sobre vidrio. Se cortan diversos electrodos (2x1 cm) y se fija y asegura el contacto eléctrico entre un cable conductor de cobre y la lámina de ITO. Para asegurar el contacto eléctrico se usó una pintura coloidal de Ag y para fijarlo se refuerza la unión con resina epoxi. El área activa se limitó a 1 cm<sup>2</sup> con ayuda de cinta de teflón[99].

Para la preparación de los electrodos de microbalanza, primero se realiza la conexión entre el circuito eléctrico y el conector de la EQCM (Figura 3) mediante soldadura de estaño. Posteriormente, se asegura el contacto entre los electrodos de oro de la lámina de cuarzo (resonancia: 9 MHz) y el circuito eléctrico con ayuda de pintura de plata. Todo el circuito eléctrico del electrodo preparado se recubrió con silicona a excepción del electrodo de oro expuesto al aire y la zona del conector de la EQCM.

### 4.2.1.2 Electrodeposición del PEDOT

Se ha estudiado el electrodeposito de PEDOT de dos formas diferentes. En primer lugar se lleva a cabo en una disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> y 0.05 M EDOT en medio acetonitrilo, el PEDOT se deposita sobre los electrodos de ITO a dos tiempos de depósito diferentes, 90 y 120 s por vía galvanostática manteniendo la intensidad de corriente constante a 1 mA. Para todos los experimentos electroquímicos se utilizó un potenciostato/galvanostato PAR 273 A y como contraelectrodo una malla de platino y un electrodo de ITO como electrodo de trabajo.

Por otro lado, también se realizó un depósito sobre electrodos de ITO y electrodo de oro de microbalanza de cuarzo (EQCM) mediante cronoamperometría aplicando sobre el electrodo de trabajo 1.1V durante 15s y en una disolución acuosa 0.1M KNO<sub>3</sub> y 0.01M EDOT. Como electrodo de referencia se usó Ag|AgCl|KCl(sat) (potencial estándar respecto al ENH, 0.197V) [16] o y como contraelectrodo una malla de platino.

### 4.2.1.3 Cronoamperometría (CA)

Inicialmente se estabiliza durante 10 s en el potencial inicial y posteriormente se aplica un pulso desde el potencial inicial de -0.4 V hasta 0.8 V manteniéndose constante en este valor durante 10 s, registrando la intensidad con el tiempo en un medio 0.1M LiClO<sub>4</sub> acuoso. Se repite el procedimiento aplicando un pulso de 0.8V a -0.4 V manteniendo este último constante durante 10 s, tras previa estabilización de 10 s como en el anterior caso, respecto al electrodo de referencia Ag | AgCl | KCl (sat), utilizando el ITO como electrodo de trabajo y una malla de platino como contraelectrodo.



### 4.2.1.4 Voltamperometría cíclica (CV)

La especie depositada sobre el electrodo de ITO se caracterizó por CV entre los potenciales de -0.8V y +0.8V durante 10 ciclos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y  $25 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ .

La especie depositada sobre el electrodo de oro de microbalanza, se caracterizó también por CV en una disolución acuosa  $0.1 \text{ M LiClO}_4$  y  $\text{KClO}_4$  entre -0.8V y +0.8V a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  repitiéndose durante 5 ciclos. Y posteriormente desde -0.6V hasta +0.8V a 25, 50 y  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 4.2.1.5 Análisis RGB y tratamiento matemático de los resultados

Todos los experimentos anteriores sobre electrodos de ITO estaban siendo grabados con una cámara digital de endoscopio (EPA-503278) con una conexión USB que se usaba para adquirir los correspondientes videos. La celda electroquímica se iluminó con una lampara tri-fosforo fluorescente de un índice de reproducción cromática de 80.

Tras obtener los resultados y haciendo uso del programa informático "*Free video to JPG converter*", los videos registrados a 30 imágenes por segundo correspondientes se descomponen en imágenes individuales. Posteriormente cada imagen se analiza con la ayuda del "*GIMP 2*" y se obtiene el histograma. En primer lugar, se selecciona la zona del electrodo que se quiere estudiar, y en segundo lugar se recoge la información de cada canal de color (RGB) de la siguiente manera: *Colores > Info > Histograma > Canal: (Selección del canal)*, donde se pueden anotar los valores de media y desviación estándar (Desv. Est.) tal como se puede observar en la Figura 7:

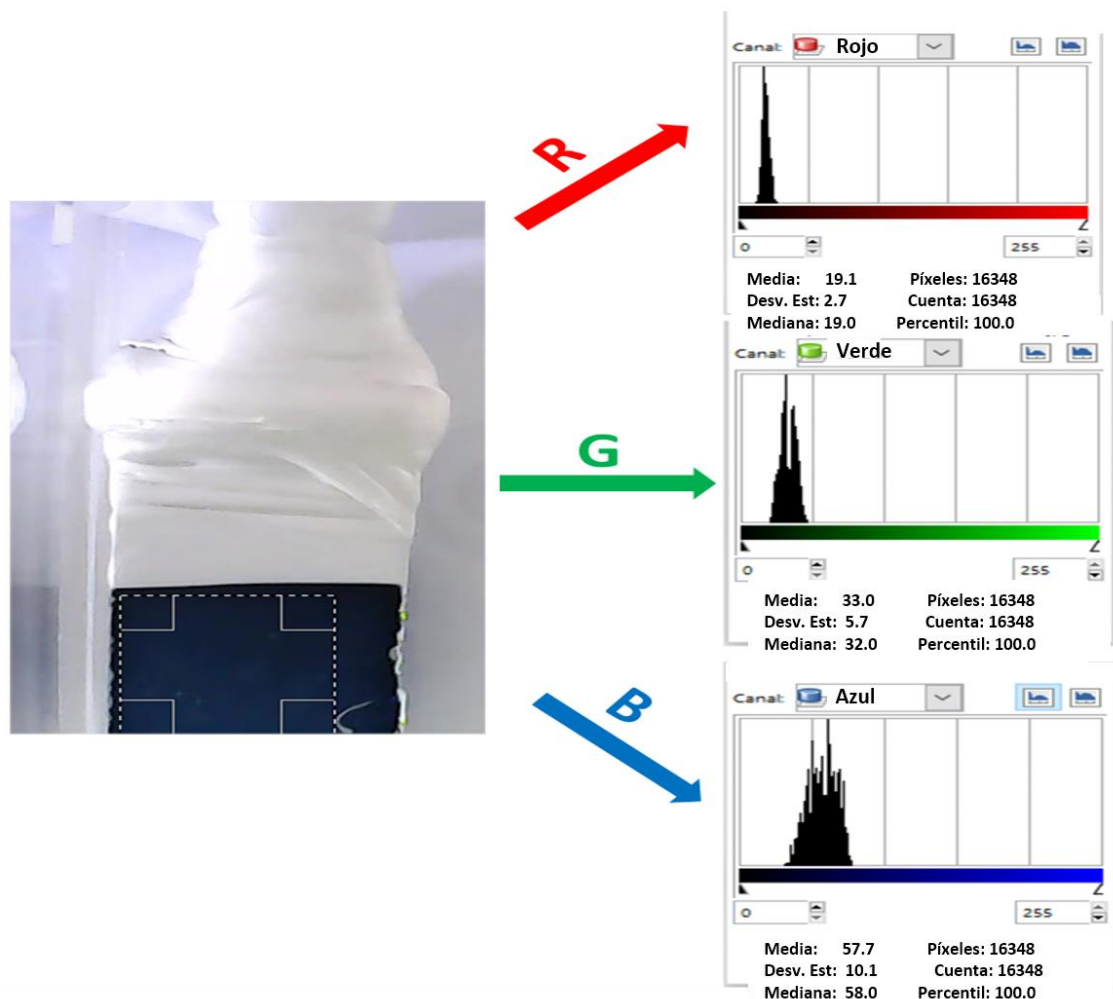


Figura 7. Análisis RGB de una imagen extraída de la caracterización del PEDOT por cronoamperometría.

Dado que el análisis de los vídeos imagen por imagen con el GIMP 2 es un trabajo laborioso, la extracción de la información se automatizó haciendo uso del programa informático *Mathcad 14* donde se extrae la información en forma de matriz numérica y en la parte final de la Tesis Doctoral, el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Valencia desarrolló un software propio con tal fin, adquirió una nueva cámara capaz de registrar  $120 \text{ frames s}^{-1}$  (fps).

A efectos de ofrecer un procedimiento más visual, a continuación, se muestra un esquema del montaje experimental llevado a cabo en este tipo de experimentos [100]:

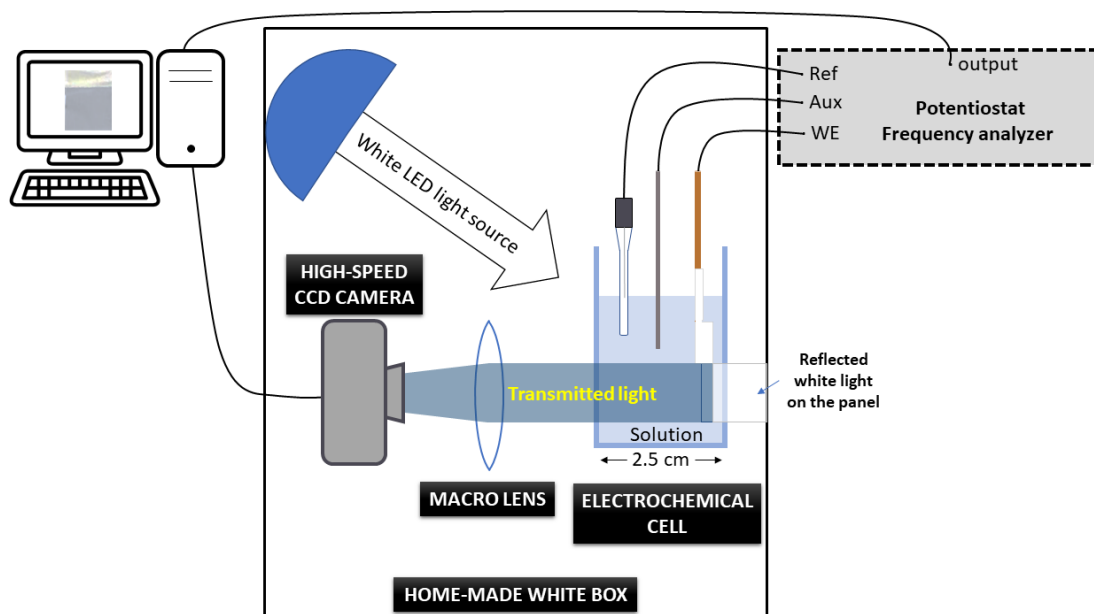


Figura 8. Ilustración esquemática del montaje experimental por espectroscopía de color RGB para la adquisición de vídeos digitales durante la espectroscopia de impedancia electroquímica. Imagen extraída de la referencia [108]

Se utilizó la voltamperometría cíclica para evaluar la respuesta electroquímica del dispositivo PEDOT-ITO a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . También se estudió por impedancia electroquímica y DVEC el sistema PEDOT-ITO en medio acuoso  $0.1\text{M}$  en  $\text{LiClO}_4$ . La espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó utilizando el mismo potenciostato y un analizador de respuesta en frecuencia PAR 5210 lock in-amplifier (EG&G Instruments) entre  $10 \text{ kHz}$  y  $25 \text{ mHz}$  registrando 5 puntos por década y una amplitud de perturbación de potencial de  $50 \text{ mV rms}$  a diferentes potenciales de estabilización. La celda electroquímica era una celda de vidrio de alta transmitancia (Hellma, calidad OG) con unas dimensiones de  $25 \times 25 \text{ mm}$  iluminada con una tira de LEDs blancos (PowerLED,  $6500 \text{ K}$ ). El electrocromismo de los dispositivos se caracterizó mediante DVEC utilizando una cámara digital CCD comercial de alta velocidad (Apeman A77) que capturaba vídeos digitales RGB a 120 fotogramas por segundo con una resolución de  $1280 \times 720$  píxeles

y un objetivo macro (Andorer®) para ampliar y enfocar la superficie del electrodo a distancias cortas (Figura 7).

#### 4.2.2 Estudios previos complementarios en Poli(Azure-A)

##### 4.2.2.1 Electrosíntesis

La disolución de polimerización fue de  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  de Azure A (Sigma Aldrich), HCl 0.1 M (Scharlau, grado de reactivo 37%), y 20 mM de SDS (Sigma, grado de reactivo 95%) y pH 1.7. La concentración de SDS asegura la formación de micelas [101]. Las películas de PAA se sintetizaron mediante voltamperometría cíclica entre -0.25 V y 1.1 V (potencial inicial de +0.5 V) a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  durante 20 ciclos en una celda típica de tres electrodos. Los electrodos ITO (resistividad de  $30 \Omega / \square$ ) con un área electroactiva de  $1 \text{ cm}^2$  se limpiaron con acetona y agua Milli-Q previamente al depósito del polímero y se utilizaron como electrodos de trabajo. Se utilizó una malla de platino como contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utiliza un hilo de plata para la polimerización. Después del depósito, los electrodos modificados se limpiaron con suficiente agua Milli-Q para eliminar los monómeros residuales y se almacenaron antes de utilizarlos como electrodos de trabajo. Todas las disoluciones se prepararon antes de cada experimento con desionizada (MilliQ-plus, Millipore, resistividad  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) y los productos químicos se utilizaron tal como se recibieron. Se utilizan las condiciones experimentales citadas en las referencias [102,103], la polimerización de PAA con SDS en el electrodo ITO por voltamperometría cíclica se inicia cuando el potencial llega a 0.8 V seguido del pico anódico irreversible a unos 0.935 V correspondiente a la radicalización oxidativa de los monómeros

para formar el polímero [104]. El sistema de picos cerca de 0.1 V se ha asignado a las reacciones electroquímicas del Poli(Azure-A), PAA.

### 4.2.2.2 Caracterización electrocrómica

Los experimentos electroquímicos se realizaron con un potenciostato/galvanostato PAR 273A. El electrodo de referencia Ag|AgCl|KCl<sub>(sat)</sub> se separa con una membrana de la disolución electrolítica mediante un tubo puente con una frita de vidrio poroso (CoralPor) suministrada por BioLogic.

La voltamperometría cíclica se realizó en el intervalo de potencial entre 0.5 y -0.6 V a velocidades de barrido de 10, 20, 40, 60 80 y 100 mV s<sup>-1</sup> con 60 s de estabilización a 0.5 V. La cronoamperometría se realizó en el entre los potenciales 0.5 y -0.6 V con 60 s de estabilización a 0.5 V y un paso de potencial de 10 s. La espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó entre 10 KHz y 10 mHz con 5 puntos por década y una amplitud de perturbación de potencial de 20 mV *rms*. Los parámetros de los elementos del circuito equivalente se obtuvieron a partir de un ajuste por mínimos cuadrados ejecutado mediante un software propio basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

La disolución electrolítica consistía en un tampón de ácido acético/acetato 0.1 M (pH 2.9, 3.4, 4.3 o 5.8) y NaNO<sub>3</sub> 0.45 M. Ácido acético (Scharlau, grado sintético 99.5%), acetato de sodio (Sigma-Aldrich para biología molecular, anhidro >99.5%) y NaNO<sub>3</sub> (Scharlau, grado sintético 99.5%). La celda electroquímica era una celda de vidrio de alta transmitancia de 2x2 cm (Hellma, calidad OG) iluminada con una tira de LED blancos (PowerLED, 6500 K). El

electrocromismo del PAA se caracterizó mediante DVEC utilizando una cámara endoscópica digital (Pontensic, B01059-P-NT) que capturaba vídeos digitales RGB de 1280x720 píxeles a 30 fotogramas por segundo (fps).

### 4.3.2 Caracterización del PEDOT-Co

#### 4.3.2.1. Depósito electroquímico del PEDOT

El depósito electroquímico del polímero se realizó mediante cronoamperometría (CA) utilizando un AUTOLAB PGSTAB 302. El electrodo auxiliar fue una malla de Pt y el electrodo de referencia fue Ag | AgCl | KCl (sat) al que se refieren todos los potenciales en todas las experiencias. El electrodo de trabajo era un electrodo de oro (superficie del electrodo,  $S = 0.2 \text{ cm}^2$ ) de microbalanza de cuarzo con una frecuencia de resonancia 9 MHz (TEMEX, Francia). Todas las soluciones se prepararon en el momento con agua destilada y desionizada (MilliQ-plus, Millipore, resistividad  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). La disolución de polimerización fue  $\text{KNO}_3$  0.25 M (99%, Scharlau) y EDOT 0.01 M (97%, Sigma-Aldrich) en disolución acuosa. Las películas PEDOT se electrodepositaron aplicando 1.1 V durante 14 s.

#### 4.3.2.2. Inserción del Cobalto

Se insertó cobalto en la película mediante voltamperometría cíclica en una disolución acuosa 0.1 M de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Scharlau) entre -0.6 V y 0.6 V a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Para ello se realizaron 40 ciclos.

#### 4.3.2.3 Caracterización voltamperométrica

Después de la inserción de Co en PEDOT mediante CV, el polímero modificado (PEDOT-Co) se caracterizó por voltamperometría cíclica en diferentes

condiciones. En primer lugar, el PEDOT-Co se cicló entre -0.6 V y 0.7 V a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  durante 30 ciclos para acondicionarlo. Luego, se realizó la caracterización voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido,  $v$ , que van desde  $10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  entre -0.6 y 0.7 V en  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en ambos casos (> 95%, Sigma-Aldrich). La estabilización del PEDOT-Co se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica entre -0.6 y 0.7V a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  durante 100 ciclos en el mismo medio. Una microbalanza QCM-R (RQCM, Maxtek Inc) y un espectrómetro Vis-NIR (Maya 2000, Ocean Optics) registran los cambios de masa y la resistencia electromecánica y las respuestas espectroscópicas durante los ciclos voltamperométricos.

### *4.3.2.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y de masa (MIS).*

Los espectros de impedancia electroquímica (EIS) y ac-electrogravimetría (o espectroscopia de impedancia de masas) se obtienen simultáneamente y por tanto, en condiciones de celda idénticas. Los datos de impedancia se registraron desde 65 kHz a 0.01 Hz, obteniendo 5 puntos por década con 25 mV *rms* de amplitud de perturbación potencial.

Se utilizó un galvanostato-potenciostato PAR 263A, un generador de señal SOLARTRON 1254A + analizador de respuesta en frecuencia y el generador de frecuencia AGILENT 33220A. La microbalanza era un oscilador construido en UPR 15 CNRS París, Francia. Todo este equipo fue controlado por software propio. Para más información acerca de la configuración, consultar bibliografía [44,45,105].





**V. RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSIÓN**

### 5. Resultados y discusión

El análisis de cambios de color sobre la superficie de un electrodo durante cambios de estado de oxidación de polímeros electrocromáticos proporciona información valiosa sobre los procesos que están teniendo lugar. En primer lugar, como material previo se muestra un estudio completo obtenido mediante dicha metodología en un polímero ya estudiado por otras técnicas electroquímicas, el poli(Azure-A), y objeto de diferentes tesis doctorales en el laboratorio [106]

Y tras dicho estudio, se mostrarán los resultados obtenidos para el polímero objeto de estudio en esta tesis doctoral, el Poli(3,4-Etilendioxitiofeno) (PEDOT) y un derivado del mismo surgido al insertar cobalto en la matriz polimérica, el PEDOT-Co, mediante caracterización en régimen continuo, técnicas cronoamperométricas y voltamperométricas, además del ya comentado DVEC. Se completa mediante el estudio por técnicas en régimen de corriente alterna, espectroscopía de impedancia electroquímica y de masa, EIS y MIS respectivamente.

#### 5.1 Estudios previos en Poli(Azure-A)

##### 5.1.1 Contexto del experimento

El polímero conductor poli(Azure A) (PAA) se sintetiza fácilmente por electrooxidación del monómero colorante (*N,N*-dimetilfenotiazina-5-io-3,7-diamina) [104]. El PAA muestra una actividad redox compleja, ya que dos centros electroactivos diferentes de la cadena polimérica pueden reducirse u oxidarse [107,108]. Por un lado, tenemos el heterociclo del anillo de fenotiazina, que no se altera durante el proceso de polimerización y es el que proporciona color al

polímero [109,110]. Por otro lado, los nuevos enlaces generados durante la polimerización oxidativa para unir los monómeros con una estructura similar a la de las películas de polianilina [103,108]. La Figura 9a muestra una estructura propuesta de un dímero de PAA que incluye ambos centros electroactivos. La oxidación y la reducción de estos centros electroactivos implican cambios electrocrómicos de las películas de PAA [103].

La inactivación de la PAA en determinadas circunstancias conlleva una búsqueda constante de nuevas rutas sintéticas para mejorar los aspectos operativos de este tipo de polímeros [111]. De este modo, recientemente se están utilizando soluciones micelares aniónicas acuosas para electrosintetizar diferentes polímeros [112–114]. El dodecil sulfato de sodio (SDS) es un surfactante aniónico que consiste en una cabeza polar con una larga cola hidrofóbica (Figura 9b). El SDS mejora la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las especies electroactivas [115,116] y proporciona un entorno excelente para disolver los monómeros de azina por encima de la concentración micelar crítica [117]. Además, el dopaje con SDS modifica la elasticidad y las propiedades mecánicas de las películas [118] y la selectividad de la inserción de aniones/cationes en el interior de las películas [119]. Las películas de PAA polimerizadas en soluciones de SDS han demostrado mejorar las propiedades electroquímicas y de los sensores [102,120].

En los estudios de electrocromismo, las técnicas espectroscópicas suelen abarcar la región visible de la radiación electromagnética y se utilizan imágenes digitales para mostrar los estados estáticos de los materiales blanqueados o coloreados [121–125]. La videoelectroquímica digital (DVEC) consiste en grabar

vídeos digitales de la superficie del electrodo durante los cambios electrocrómicos inducidos [126]. Así, la DVEC se erige como una técnica complementaria y alternativa a la espectroscopia tradicional ya que cualquier imagen captada por una cámara digital recoge información con suficiente resolución en la región visible. La ventaja fundamental de la DVEC es el estudio de los cambios espacio-temporales de color en toda la superficie del electrodo sin necesidad de trabajar en condiciones de extrema oscuridad o exclusivamente con electrodos transparentes durante las transiciones electroquímicas [126–130].

Hasta donde sabemos, son pocos los estudios que se centran en las prestaciones electrocrómicas de los polímeros electrosintetizados a base de fenotiazina [131–133]. En particular, ningún estudio aborda las prestaciones electrocrómicas de los PAA, a pesar de que se conocen las propiedades electrocrómicas de este tipo de polímeros [103,107,134]. Además, esta investigación también es relevante para mostrar las ventajas del DVEC en el campo del electrocromismo. Así, en este estudio previo se va a estudiar, por un lado, la conmutación electrocrómica RGB de PAA sobre electrodos ITO y, por otro lado, se pretende demostrar que la DVEC es una técnica adecuada para la caracterización de la calidad y el rendimiento de los dispositivos electrocrómicos. Los diferentes experimentos, se llevaron a cabo con una cámara digital que registra 30 imágenes digitales por segundo durante los cambios de color inducidos eléctricamente del PAA mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría aplicando múltiples saltos de potencial y espectroscopia de impedancia electroquímica.

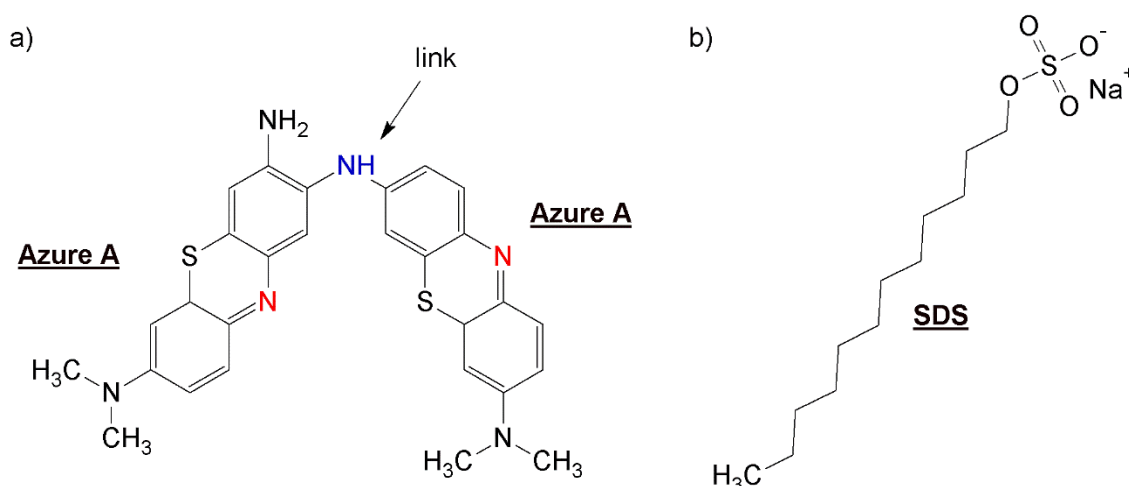


Figura 9. (a) La estructura molecular propuesta de un dímero de PAA con el nitrógeno electroactivo en el heterociclo de los anillos de fenotiazina (rojo) y la configuración estructural del enlace electroactivo de tipo polianilina (azul) [103,132]. (b) La estructura molecular del dodecil sulfato de sodio (SDS).

### 5.1.2 Resultados obtenidos para el PAA

#### 5.1.2.1. Voltametría cíclica

A continuación, se muestra un análisis de DVEC para comprender el comportamiento electrocrómico de las películas de PAA entre 0.5 y  $-0.6$  V a  $10$   $\text{mV s}^{-1}$  mediante voltamperometría cíclica (Figura 10.b). El electrodo muestra un color azul grisáceo pálido a  $0.5$  V debido a la estructura aromática planar de los anillos de fenotiazina porque el heterociclo se oxida. A  $-0.6$  V, la reducción del heterociclo pliega la estructura molecular de la fenotiazina produciendo un cambio de color en los polímeros [135]. La Figura 10a muestra la evolución de la intensidad media ( $\bar{I}$ ) del área analizada durante la transición de del color azul al color semi-transparente. El cambio de color se cuantifica mediante el contraste de cambio completo ( $C$ ) como:

$$C_{R,G,B} = \bar{I}^b - \bar{I}^c \quad (47)$$

donde  $\bar{I}^b$  y  $\bar{I}^c$  se refieren a la intensidad de color media del estado de coloración y blanqueo de la película para cada estado. El contraste del rojo ( $C_R$ ) es el más alto con un incremento de 32 unidades entre los dos estados PAA  $C_G$  y  $C_B$  muestran valores de 28 y 14 unidades de intensidad, respectivamente. Estos valores corresponden al 12.4 %, 10.9 % y 5.5 % del intervalo de intensidad total (256 unidades de intensidad), respectivamente.

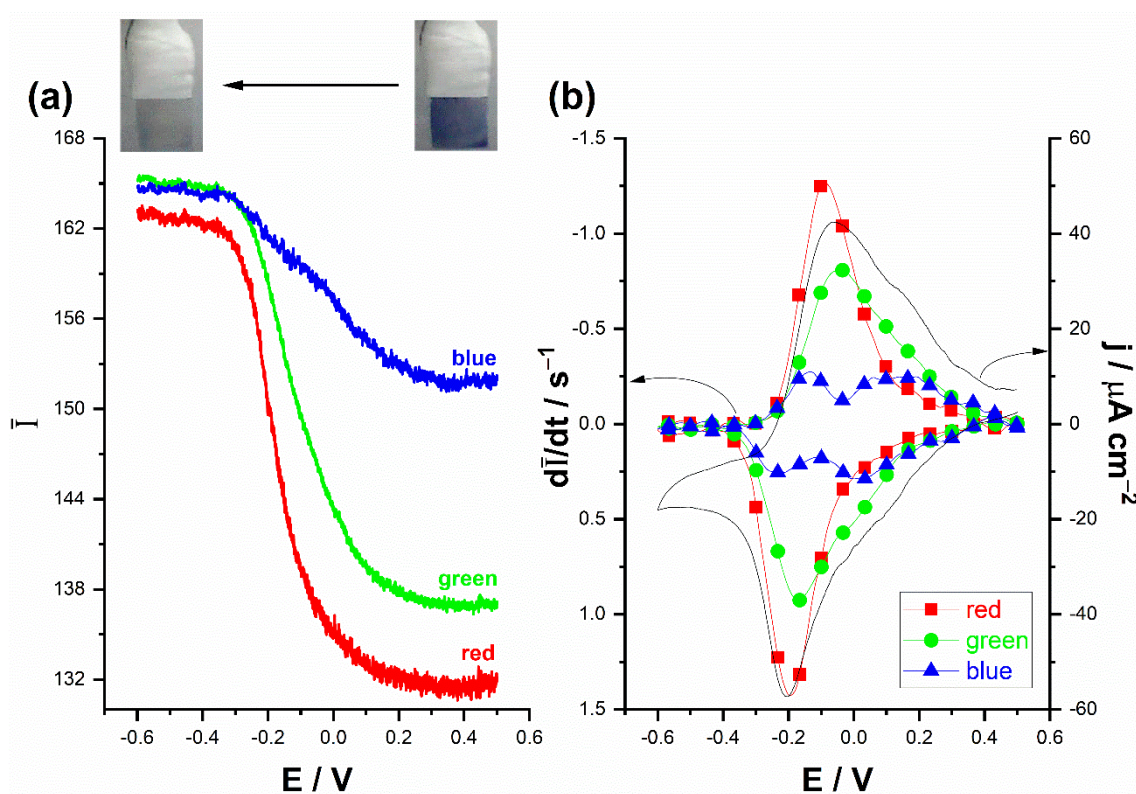
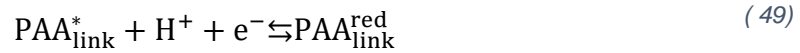
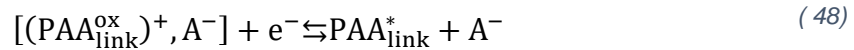


Figura 10. (a) Intensidad media de los colores R, G y B en bruto y (b)  $d\bar{I}/dt$  y la respuesta de corriente de la película de PAA durante la voltamperometría cíclica de la película de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 5,8) y  $\text{NaNO}_3$  0.45 M con una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

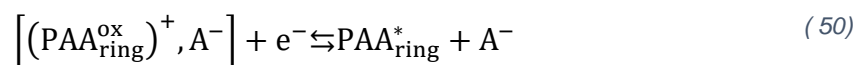
Para extraer más información sobre este sistema electrocrómico, se calculó la tasa de cambio de color  $d\bar{I}/dt$  ya que esta magnitud cinética tiene su

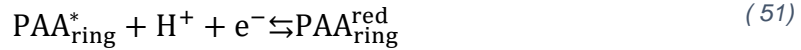
analogía con la variable eléctrica, la intensidad de corriente [127,136]. Como se puede observar en la Figura 10b, en la  $d\bar{I}/dt$  los picos coinciden con los picos de corriente y los hombros registrados en la voltamperometría. El mecanismo electroquímico propuesto para el PAA consiste en cuatro pasos de reacción en los que se intercambian aniones, protones y disolvente para mantener la electroneutralidad de la película y las limitaciones de actividad [137]. Por un lado, la reacción electroquímica en la que intervienen los enlaces tiene lugar a potenciales en torno a 0.1 V con los siguientes pasos de reacción [137].



Alrededor de 0.15 V, la corriente muestra un par electroquímico superpuesto,  $d\bar{I}_G/dt$  muestra un hombro debido a pequeños cambios de color verde y  $d\bar{I}_B/dt$  muestra un par electrocrómico bien definido con un potencial formal aparente ( $E^{0'}$ ) a 0.075 V calculado como la media entre los picos de potencial de oxidación y reducción de  $d\bar{I}_B/dt$ .

Por otro lado, el anillo de fenotiazina del PAA muestra una electroactividad en torno a -0.1 V con los siguientes pasos de reacción [137].





Con estos potenciales,  $d\bar{I}_R/dt$ ,  $d\bar{I}_G/dt$  y  $d\bar{I}_B/dt$  muestran parejas electrocrómicas evidentes con  $E^{0'} = -0.14$  V,  $-0.1$  V y  $-0.18$  V, respectivamente, sincronizados con el par electrocrómico a  $E^{0'} = -0.135$  V (Figura 10b). Como el color del PAA se debe principalmente a los anillos de fenotiazina, el plegado/desplegado de estos anillos implica cambios en los tres colores. Más allá de  $0.4$  V, el color alcanzado por el PAA es estable ya que  $d\bar{I}/dt$  de los tres colores se acerca a  $0$ , por lo tanto, la corriente registrada a estos potenciales podría atribuirse a reacciones electroquímicas donde no están implicados cambios de color del PAA como por ejemplo a la evolución del hidrógeno catalizada por la película de PAA [111]. Así pues, la ventana de potencial en la que se producen los cambios electrocrómicos está bien definida entre  $0.4$  V y  $-0.4$  V.

Como se puede ver,  $d\bar{I}_R/dt$  y  $d\bar{I}_B/dt$  da información precisa sobre la correlación de los cambios electrocrómicos con las reacciones electroquímicas. El color rojo sólo podría depender de los cambios de color de las fenotiazinas de acuerdo con los cambios de absorbancia a  $495$  nm, ya que se sincroniza con el par electroquímico a  $0.14$  V. El color azul está de acuerdo con la absorbancia a  $590$  nm. En esta longitud de onda, los cambios electrocrómicos debidos a los enlaces y a las fenotiazinas se perciben pero no se separan por espectrofotometría [138]. Sin embargo, la  $d\bar{I}_B/dt$  obtenida de la DVEC muestra dos parejas



electrocrómicas bien separadas asociadas a cada uno de los centros electroactivos.

#### 5.1.2.2 Estudio con la Velocidad de barrido

La Figura 11a muestra los voltamperogramas cíclicos RGB obtenidos para las películas de PAA en el intervalo de potenciales entre 0.5 y -0.6 V a las velocidades de barrido de potencial de 10 a 100 mV s<sup>-1</sup>. Los voltamperogramas muestran en la  $d\bar{I}_R/dt$  y  $d\bar{I}_G/dt$  parejas electrocrómicas en todas las velocidades de barrido. Por el contrario, en la  $d\bar{I}_B/dt$ , los picos de oxidación se pierden en las velocidades de barrido más altas. Como se muestra en la Figura 11b tanto los picos anódicos como catódicos de  $d\bar{I}/dt$  aumentan linealmente con el aumento de la velocidad de barrido, con buenos coeficientes de regresión y simetría (Tabla 1) que indican procesos electrocrómicos confinados en la superficie para ambos centros electroactivos de la PAA.  $d\bar{I}_R/dt$  muestra los picos más altos debido a los rápidos cambios de color rojo. En la Figura 11c, se ilustra la evolución del contraste (ecuación (47)) con la velocidad de barrido. El color rojo muestra los valores más altos en todas las velocidades de barrido, pero al igual que el color verde, el contraste disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido.  $C_B$  permanece casi constante en todas las velocidades de barrido.

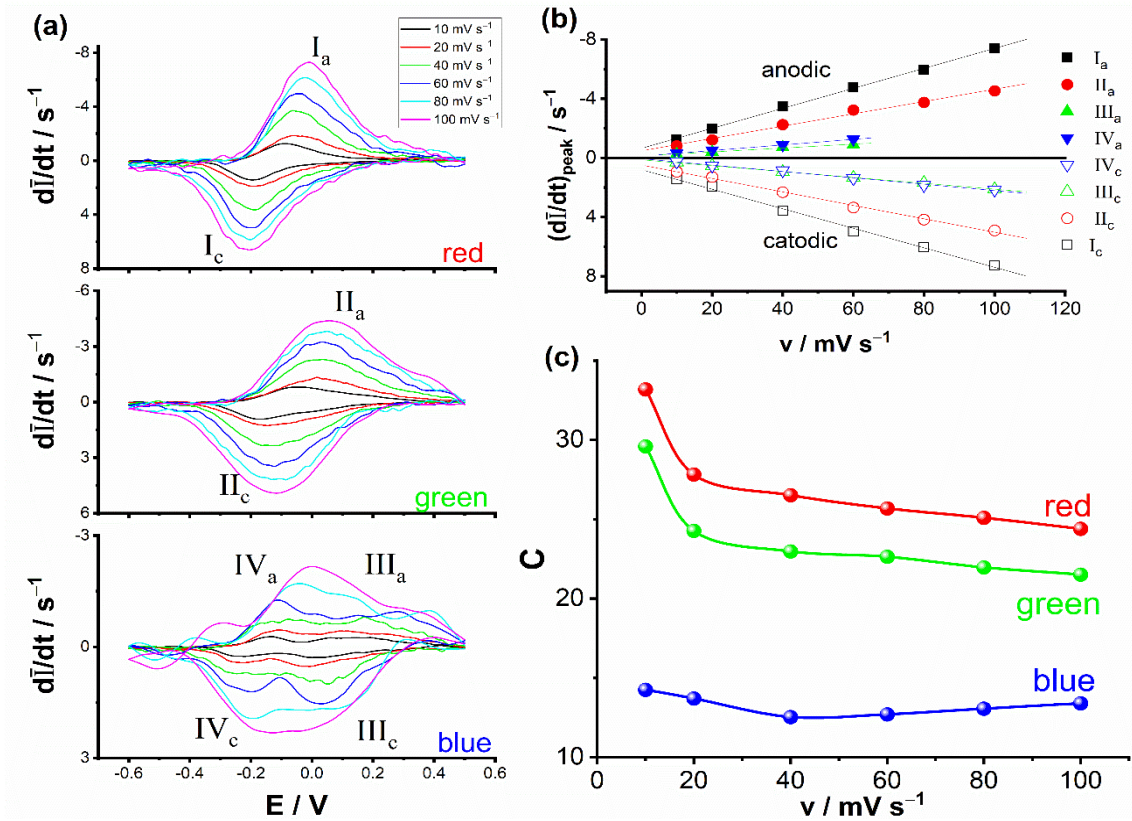


Figura 11(a)  $d\bar{I}/dt$  de la película de PAA durante la voltamperometría cíclica de la película de PAA en tampón acetato 0.1 M (pH 5,8) y  $\text{NaNO}_3$  0.45 M con una velocidad de barrido entre 10-100  $\text{mV s}^{-1}$ . (b) Variación anódica y catódica  $(d\bar{I}/dt)_{pico}$  de los colores R, G y B con la velocidad de barrido para las películas de PAA, donde las líneas sólidas son los ajustes lineales. (c) Variación del contraste (ecuación (47)) para los colores R, G y B con la velocidad de barrido.

Tabla 1 Parámetros de los ajustes lineales de la Figura 11

Color	$(d\bar{I}/dt)_{peak}$	Pendiente (mV1)	$R_2$
<b>Rojo</b>	Ia	67	0.999
	Ic	66	0.996
<b>Verde</b>	IIa	42	0.990
	IIc	45	0.996
<b>Azul</b>	IIIa	13	0.984
	IIIc	20	0.998
	IVa	19	0.999
	IVc	21	0.995

### 5.1.2.3 Estudio con el pH

Al igual que en otros polímeros basados en el nitrógeno [139,140], los protones son esenciales en las reacciones electroquímicas del PAA como se propone en las ecuaciones (49) y (51). La Figura 12 muestra el efecto del pH en los cambios electrocromáticos del PAA entre 2.9 y 5.8. Como se observa, los potenciales de  $d\bar{I}/dt$  picos ( $E_p$ ) muestran un desplazamiento hacia el potencial negativo con el aumento del pH, lo que indica reacciones de transferencia de electrones acopladas a protones durante los cambios electrocromáticos de la PAA. El número de protones implicados en el proceso electrocromático se evaluó a partir de la pendiente de  $E_p$  frente a los gráficos de pH de Figura A.4b. Para un proceso nernstiano a 298 K, el potencial máximo variará en  $59.1 \frac{m}{n} \text{ mV pH}^{-1}$  para un  $m$ -protón/ $n$ -electrón redox. Las pendientes de 91 mV/pH (pico II a) y 100 mV/pH (pico II c) y de 86 mV/pH (pico I a) y 72 mV/pH (pico I c) sugieren la proporción  $2\text{H}^+ : 1\text{e}^-$  para los cambios de color verde y rojo. El color azul presenta pendientes en torno a 60 mV/pH para los picos III que sugieren la proporción  $1\text{H}^+ : 1\text{e}^-$ , mientras que 31-43 mV/pH (anódico-catódico) para los picos IV sugieren la proporción  $1\text{H}^+ : 2\text{e}^-$ .

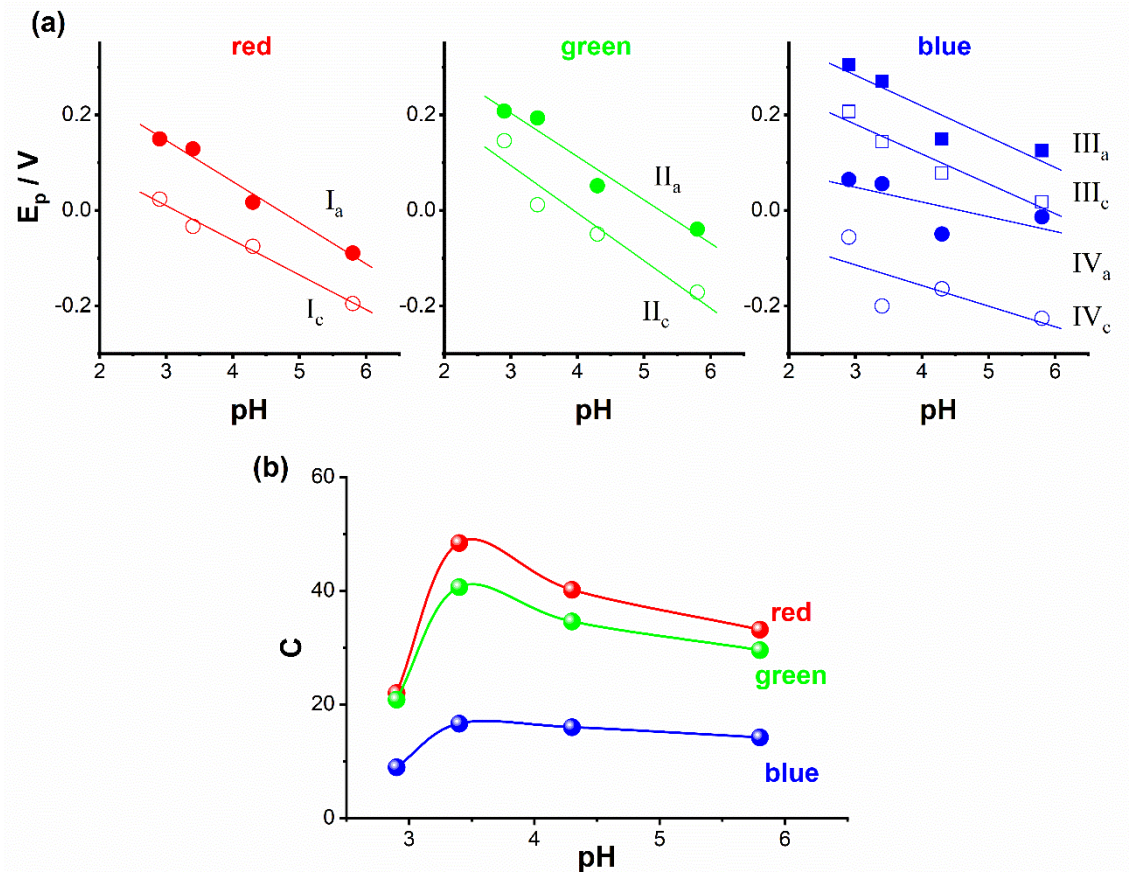


Figura 12. (a) Variación de  $E_p$  de  $(d\bar{I}/dt)_{peak}$  de los colores R, G y B para PAA en tampón acetato 0.1 M (pH 2.9, 3.4, 4.3 y 5.8) y  $\text{NaNO}_3$  0.45 M con una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  donde las líneas sólidas son los ajustes lineales. (b) Variación del contraste (ecuación (47)) para el color R, G y B con el pH.

Estas dependencias del pH podrían deberse a la compleja interacción entre la naturaleza polimérica multiprotónica de los centros electrocrómicos del PAA con el cambio de pH. Además, los aniones de sulfato de dodecilo fijados en el interior de la PAA durante la polimerización también podrían alterar el mecanismo propuesto de la PAA repeliendo, en cierta medida, los aniones del electrolito y aumentando la participación de los protones para mantener la electroneutralidad durante las reacciones electroquímicas. La Figura 12b indica que el contraste de la PAA demuestra ser máximo a pH 3.4 con un 19 %, 16 % y 7 % del intervalo de intensidad total para el color rojo, verde y azul, respectivamente.

#### 5.1.2.4 Cronoamperometría

En la Figura 13a se compara el tiempo de respuesta del RGB al proceso electrocrómico de cambio de color de la forma coloreada a la semi-transparente. Se realiza una estabilización a 0.5 V durante 60 s, posteriormente se aplicaron saltos de potencial entre 0.4 y -0.6 V durante 10 s. La evolución del contraste ( $\Delta C$ ) con el tiempo transcurrido ( $t$ ) para un dispositivo electrocrómico puede representarse, y ajustarse, a la siguiente función de incremento exponencial [141,142]:

$$\Delta C_{R,G,B} = \Delta C_{R,G,B}^{max} (1 - e^{-t/\tau_{R,G,B}}) \quad (52)$$

donde  $\Delta C_{R,G,B}^{max}$  es el contraste de cambio de color total obtenido para un paso de potencial, y  $\tau_{R,G,B}$  es la constante de tiempo para cada color.  $\Delta C_{R,G,B}^{max}$  es igual a  $\Delta C_{R,G,B}$  (ecuación (52)) Esto permite aclarar la diferencia cuantitativa de la velocidad de los cambios electrocrómicos y el mecanismo del proceso electrocrómico del PAA. Sin embargo, todas las curvas electrocrómicas de la Figura 13a no se ajustan exactamente a la ecuación (52).

Como ejemplos, la Figura 13b presenta los ajustes con  $\Delta C_B$  en el salto de potencial de -0.1 V (gráfico superior) y  $\Delta C_R$  en el salto de potencial de -0.5 V (gráfico inferior). Se han elegido ambos colores porque podrían asociarse a uno de los dos centros electroactivos en estas condiciones experimentales. Por un lado,  $\Delta C_B$  a -0.1 V se ajusta bien a la ecuación (52) ya que los cambios electrocrómicos azules sólo dependen de la reacción electroquímica de los

enlaces, tal y como se espera por los resultados de la voltamperometría. Por otro lado, los cambios electrocromáticos rojos parecen estar asociados únicamente a los anillos de fenotiazina, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, el ajuste de  $\Delta C_R$  a  $-0.5$  V se ajusta bien cuando se consideran dos procesos de cambio de color superpuestos. Esto último también ocurre para todos los  $\Delta C_G$  y para  $\Delta C_B$  en los pasos de potencial más allá de  $-0.1$  V, donde los enlaces y los anillos se reducen simultáneamente.

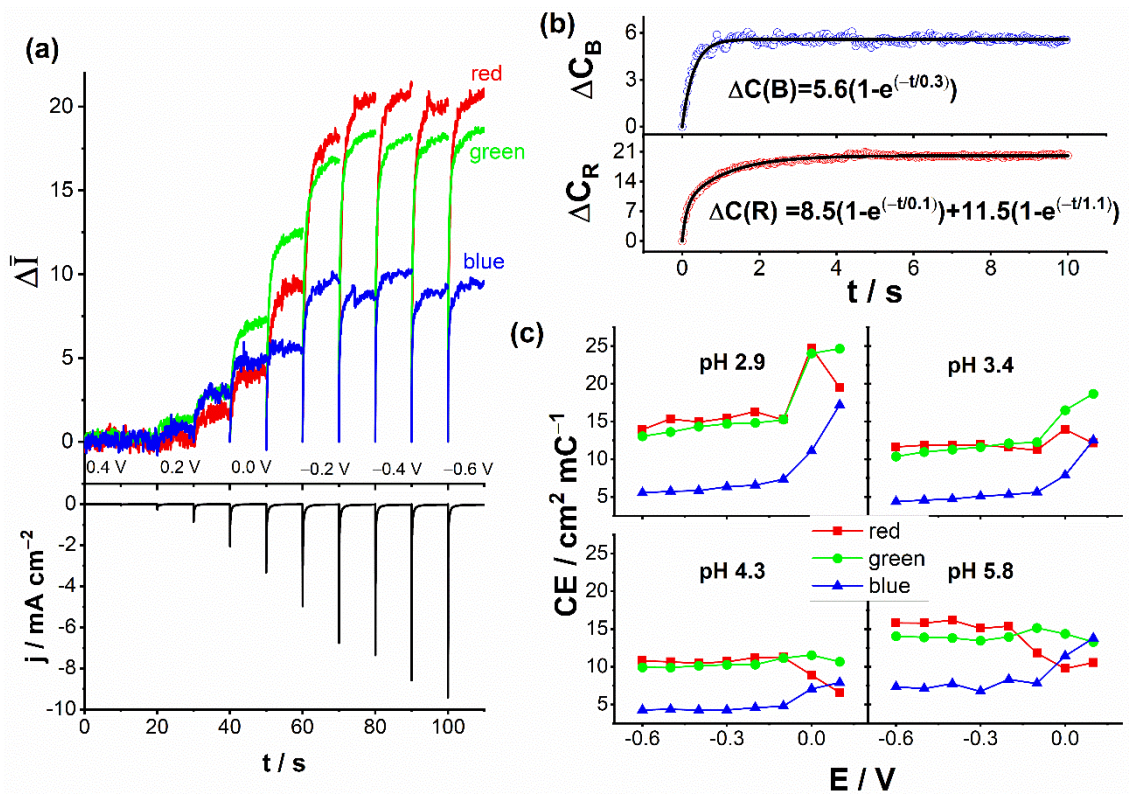


Figura 13(a) Cambio de intensidad de color medio R, G y B y cambio de corriente cuando la película de PAA cambia entre 0.5 V y 0.4 a  $-0.6$  V en tampón de acetato 0.1 M (pH 5.8) y  $\text{NaNO}_3$  0.45 M. (b)  $\Delta C_B$  para el paso de potencial de  $-0.1$  V y  $\Delta C_R$  para el paso de potencial de  $-0.5$  V con ajustes a la función de subida exponencial (ecuación (52)). (c) Eficiencia de color para R, G y B (ecuación (53)) en función del pulso de potencial y del pH.

Como se necesitan dos exponenciales superpuestas basadas en la ecuación (52) para explicar la respuesta electrocrómica a 650 nm de las películas del PAA, se puede concluir que la respuesta óptica del color verde está asociado a dos procesos electrocrómicos superpuestos. [142]. Nuestros resultados muestran ambas situaciones confirmando que dos reacciones electroquímicas pueden afectar al mismo color. Este hallazgo nos permite proponer este procedimiento matemático como una prueba sencilla para predecir el número de reacciones electroquímicas que implican un cambio óptico. El número de funciones exponenciales superpuestas necesarias para obtener buenos coeficientes de correlación proporciona el número de procesos electroquímicos involucrados con el cambio cromático.

#### 5.1.2.5 Tiempos de cambio de color

Al igual que se ha calculado con otras técnicas espectroscópicas, el tiempo de respuesta de los materiales electrocrómicos puede medirse mediante DVEC porque la obtención de tiempos cortos de cambio de color es importante en los materiales predispuestos a ser utilizados en dispositivos electrocrómicos [122]. Los “tiempos de blanqueo” (tiempo en el cual el polímero adopta el color con las coordenadas RGB más próximas al límite superior (255,255,255)) para alcanzar el 95 % de  $\Delta C_{R,G,B}^{max} (t_{95}^{R,G,B})$  se calcularon a partir de los datos brutos ya que, como se ha comentado anteriormente, los procesos electrocrómicos se ven afectados por las reacciones electroquímicas tanto de los anillos como de los enlaces. Los mejores blanqueos azules y verdes se observaron a -0.2 V con  $t_{95}^B = 5.5$  s y a -0.3 V con  $t_{95}^G = 3.6$  s, respectivamente. A -0.4 V, el blanqueo rojo muestra el mejor  $t_{95}^R$  con 2.9 s. El PAA muestra una buena respuesta temporal

para el blanqueo rojo porque la oxidación o reducción de la película adsorbida en la superficie del electrodo dependería del salto de electrones entre la superficie del ITO y los centros electroactivos. Se obtuvieron resultados similares en  $t_{95}$  que en los otros pH.

Los tiempos de blanqueo de algunos polímeros sintetizados químicamente con grupos fenotiazina fueron de unos 3 s a 597 nm ( $t_{100}$ ) [143], 3 s a 1056 nm ( $t_{100}$ ) [144], 4 s a 522 nm ( $t_{90}$ ) 62 y los polímeros sintetizados electroquímicamente con grupos fenotiazina son 0.5 s a 500 nm y 0.85 s a 610 nm ( $t_{100}$ ) [145], 1.8 s a 610 nm y 0.6 s a 580 nm ( $t_{100}$ )<sup>64</sup>, 0.98 s a 970 nm ( $t_{90}$ ) 65. Estos resultados sugieren que el PAA muestra una característica electrocrómica lo suficientemente prometedora como para ser utilizada en dispositivos electrocrómicos.

#### 5.1.2.6 Eficiencia electrocrómica

Uno de los criterios más importantes para una evaluación completa de los materiales electrocrómicos es la eficacia electrocrómica [122]. Una de las características que se busca en un buen material electrocrómico es que debe alcanzar un gran de cambio de color con un mínimo de gasto energético entre dos estados de oxidación. Mediante la DVEC, la eficiencia de coloración puede calcularse como la relación entre  $\Delta C_{R,G,B}^{max}$  para los tres colores y la carga ( $\Delta Q$ ) por unidad de superficie del electrodo:

$$CE_{R,G,B} = \frac{\Delta C_{R,G,B}^{max}}{\Delta Q} \quad (53)$$



En la Figura 13c, podemos apreciar la evolución de la eficiencia de coloración en función del pH y de los pasos de potencial. Las mejores eficiencias de coloración se alcanzaron a pH 2.9 para los tres colores, concretamente, a pasos de potencial entre 0.1 y -0.1 V con valores en torno a 15-25 cm<sup>2</sup> mC<sup>-1</sup>. Esto puede deberse a la participación simultánea de ambos centros electroactivos ya que sus potenciales electroquímicos se desplazan a valores más positivos (Figura 12a). Al aumentar la distancia entre los potenciales electroquímicos de ambos centros cuando el pH es cada vez menos ácido, la eficacia de la coloración se reduce ligeramente.

A pesar de ello, se observa un resultado interesante cuando se analiza la evolución de la eficacia de la coloración a pH 5,8. En los saltos a potenciales positivos donde los enlaces son electroactivos  $CE_G$  muestra valores alrededor de 15 cm<sup>2</sup> mC<sup>-1</sup>. En los saltos a potenciales negativos  $CE_R$  alcanza valores similares y  $CE_G$  decae. Desde un punto de vista práctico, los dispositivos electrocrómicos basados en películas de PAA podrían tener dos condiciones de funcionamiento diferentes: paso de color verde preferente con pasos de potencial entre 0.5 V y 0.1 V o paso de color rojo preferente con pulsos de potencial entre 0.2 V y 0.4 V controlando el pH de la disolución electrolítica.

#### *5.1.2.7 Eficiencias de coloración a partir de la DVEC y la espectroscopia de impedancia electroquímica*

El análisis de impedancia electroquímica se realizó para proporcionar información sobre la resistencia del electrodo, el comportamiento capacitivo y los cambios electrocrómicos asociados. El gráfico de Nyquist de 10 KHz a 10 mHz a pH 3 (Figura 14) presenta un semicírculo que no se llega a cerrar en la región

de frecuencia intermedia relacionado con una transferencia rápida de electrones, seguido de una línea recta inclinada en la región de baja frecuencia debido a la transferencia lenta de electrones [108,147]. Todos los espectros de impedancia se ajustan bien al circuito de Randles modificado que se suele utilizar para explicar el comportamiento eléctrico de las películas delgadas [108,148]. La resistencia no compensada de la celda electroquímica ( $R_u$ ) y la capacitancia de doble capa de la capa activa ( $C_{dl}$ ) se fijaron en  $42 \Omega \text{ cm}^{-2}$  y  $12 \mu\text{F cm}^{-2}$ , ambos valores esperados para un electrodo ITO de  $1 \text{ cm}^2$ , respectivamente [138].

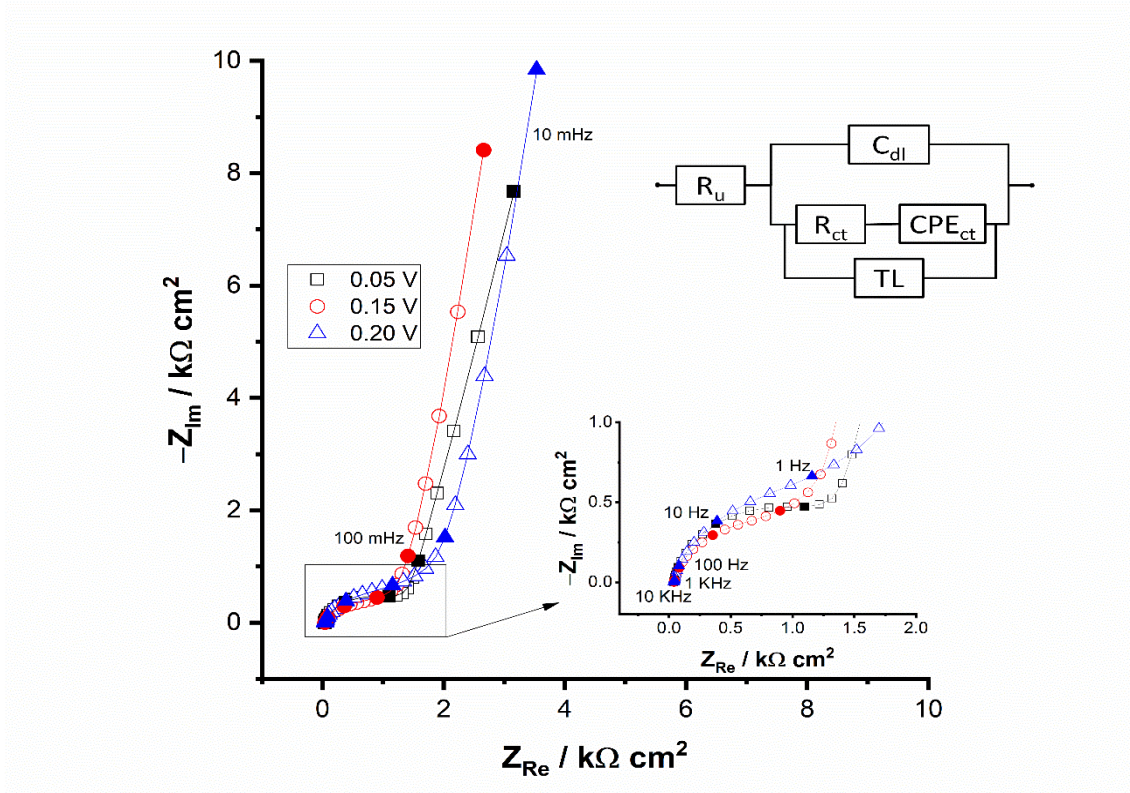


Figura 14. Diagrama de Nyquist que incluye el circuito equivalente de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 3) y  $\text{NaNO}_3$  0.45 M a 0.05, 0.15 y 0.2 V entre 10 mHz y 10 KHz con una amplitud de potencial 20 mV rms.

Tabla 2. Mediciones de impedancia a partir de los ajustes de los datos de impedancia con el circuito equivalente de la Figura 14.

<b>E</b>	<b>R<sub>ct</sub></b>	<b>CPE<sub>ct</sub></b>	<b>R<sub>tl</sub></b>	<b>C<sub>tl</sub></b>
<b>(V)</b>	<b>(kΩ cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>(mF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>(kΩ cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>(mF cm<sup>-2</sup>)</b>
0.05	1.7	1.1	19.6	0.3
0.10	1.4	1.0	16.0	0.4
0.15	1.7	0.9	15.0	0.6
0.20	2.6	0.7	20.1	0.6
0.25	4.9	0.4	28.8	0.5

La resistencia de transferencia de carga de la capa activa ( $R_{ct}$ ) y el elemento de fase constante de la capacitancia de transferencia de carga ( $CPE_{ct}$ ) describen los procesos rápidos.  $R_{ct}$  alcanza el valor más bajo ( $1.4 \text{ k} \Omega \text{ cm}^{-2}$  en la Tabla 2) a  $0.1 \text{ V}$  cerca del  $E^{0'}$  del PAA a este pH ( $0.135 \text{ V}$ ) calculado a partir de los picos de potencial del voltamperograma de control. El  $CPE_{ct}$  se muestra cercano a un condensador ideal para los procesos de transferencia rápida ya que los exponentes obtenidos ( $n_{ct}$ ) para todos los espectros de impedancia fueron de  $0.83 \pm 0.03$ . A medida que el potencial es más negativo, los procesos rápidos disminuyen la actividad y, en consecuencia, el exponente del  $CPE_{ct}$  disminuye. TL es la línea de transmisión relacionada con los procesos electroquímicos lentos.  $R_{tl}$  y  $C_{tl}$  son la resistencia y la capacitancia asociadas a la línea de transmisión con valores alrededor de  $20 \text{ K} \Omega \text{ cm}^{-2}$  y  $0.5 \text{ mC cm}^{-2}$ , respectivamente.  $C_{tl}$  aumenta junto con la creciente participación electroquímica de los anillos a potenciales más negativos.

La Figura 15a muestra los cambios de color a distintos potenciales y a una frecuencia de 10 mHz, donde se esperan las mejores eficiencias de coloración teniendo en cuenta los resultados de la Figura 11c. La amplitud de onda del rojo, el verde y el azul proporcionan información sobre los potenciales donde los cambios ópticos son más intensos. El color rojo aumenta la amplitud del cambio de color a medida que el potencial es cada vez más negativo, al igual que el color verde, pero con una mayor amplitud de onda. El color azul disminuye la amplitud de la onda hasta 0.15 V, luego vuelve a aumentar a medida que los potenciales son más negativos. Lo que corrobora que los cambios de color azul están asociados a dos procesos electroquímicos diferentes.

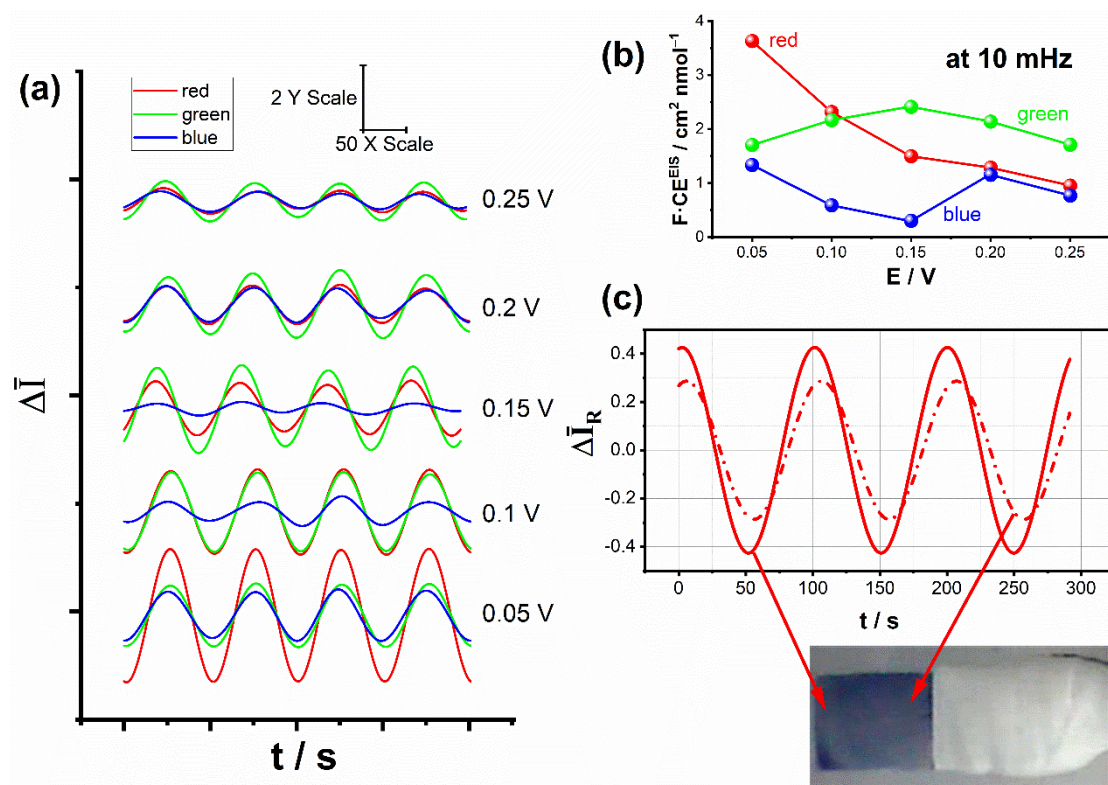


Figura 15 a) Variación de la intensidad media de los colores R, G y B entre 0.25 y 0.05 V durante la perturbación de potencial de 10 mHz de la película de PAA en tampón de acetato 0.1 M (pH 3) y  $NaNO_3$  0.45 M (b) Eficiencia del color (ecuación (53)) en  $cm^2 nmol^{-1}$  (c) Variación de la intensidad media del color rojo a una perturbación de potencial de 10 mHz en dos regiones de la superficie del electrodo.

A partir de los datos de la impedancia,  $CE_{EIS}$  se calcula considerando que la capacitancia ( $C$ ) de la película es

$$C = \frac{1}{j\omega Z} \quad (54)$$

donde  $Z$  es la impedancia  $j = \sqrt{-1}$  y  $\omega = 2\pi f$  donde  $f$  es la frecuencia de perturbación. Las partes real e imaginaria de la capacitancia a una frecuencia dada son:

$$C_{Re} = \frac{-Z_{Im}}{((Z_{Re} - R_u)^2 + Z_{Im}^2)\omega} \quad (55)$$

$$C_{Im} = \frac{Z_{Re} - R_u}{((Z_{Re} - R_u)^2 + Z_{Im}^2)\omega} \quad (56)$$

En la Figura 15b, podemos observar el  $CE_{R,G,B}^{EIS}$  a los potenciales estudiados para las películas de PAA en términos de mol cuando esta magnitud se multiplica por la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ). La eficiencia de coloración del color rojo aumenta a medida que los anillos de fenotiazina son más electroactivos a potenciales negativos. El color verde muestra un máximo a 0.15 V y sus valores son superiores a los del color rojo a potenciales más positivos que 0.10 V. Las eficiencias de coloración del azul confirman dos procesos electroquímicos diferentes asociados a los cambios de color azul, como se observa en la voltamperometría de la Figura 10. Es importante destacar que la DVEC tiene una

alta sensibilidad a los cambios de color ya que puede detectar cambios de 1 unidad de intensidad por  $\text{nmol}^{-1} \text{cm}^2$  de centros electrocrómicos.

Una ventaja clave de la DVEC es el análisis espacio-temporal del electrodo y nos permite estudiar cualquier zona de interés en el mismo ensayo experimental. En la Figura 15c observamos los cambios sinusoidales del color rojo a 10 mHz para la zona más distante (línea recta) y la más cercana (línea punteada) al contacto eléctrico cubierto por teflón. Como se observa, el PAA muestra un mayor contraste en la zona lejana que en la más cercana. Este hecho podría deberse al depósito no homogéneo de la película de PAA sobre el electrodo ITO durante el proceso de electrogeneración [130]. En la zona distante, el espesor de la PAA podría ser más fino que en la zona más cercana debido a la resistividad del ITO. Por lo tanto, el contraste de la película depende del espesor de esta. Además, ambas señales muestran un pequeño desplazamiento de fase porque los cambios ópticos no se producen simultáneamente debido a la distribución de potencial a lo largo de la superficie del electrodo causada por la resistividad del ITO [130]. La zona más lejana alcanza el estado de blanqueo o coloración antes que la zona más cercana. Estas pruebas experimentales podrían explicar la necesidad de utilizar un  $\text{CPE}_{\text{ct}}$  con  $n_{\text{ct}} = 0.8$ . La DVEC puede ser una técnica valiosa para estudiar los dispositivos electrocrómicos que utilizan electrodos resistivos como el ITO.

Tal como se ha ido deduciendo, los nuevos enlaces formados durante la polimerización y los heterociclos de los anillos de fenotiazina influyen notablemente en los componentes rojo, verde y azul del color observado en el film electrogenerado. Los colores verde y rojo de la PAA están fuertemente

modificados por la electroquímica de los heterociclos y débilmente por los enlaces. El color azul es modificado principalmente por la electroquímica de los enlaces entre 0.5 V y -0.1 V. Se propone un sencillo test matemático utilizando la función exponencial de la ecuación (52) para conocer el número de reacciones electrocromáticas que implican cambios de color. El PAA muestra tiempos de respuesta óptica cortos. El proceso de blanqueo dura entre 2.9 y 5.5 s, dependiendo del potencial aplicado y del color analizado. Las mejores eficiencias de coloración se obtuvieron para los colores verde y rojo alcanzando valores entre 15-25 cm<sup>2</sup> mC<sup>-1</sup>. Los resultados indican que el PAA puede ser un candidato atractivo para dispositivos electrocromáticos en comparación con otros dispositivos electrocromáticos basados en fenotiazinas. A partir de las medidas de impedancia, es posible calcular las eficiencias de coloración a una frecuencia determinada con una sensibilidad en el rango de 1 unidad de intensidad de color por nmol<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>. El análisis espacio-temporal del color en diferentes zonas permite simultáneamente caracterizar las heterogeneidades del depósito de la película y el efecto de la resistividad del electrodo en los cambios de color de la PAA. Además, dicho estudio previo ha permitido apreciar que la DVEC se presenta como una potente aproximación técnica de bajo coste, exacta y precisa para el análisis del rendimiento electrocromático de las películas que puede extrapolarse a los dispositivos electrocromáticos montados. Así como también se ha podido obtener una importante visión de los principios de diseño para una aplicación práctica de la DVEC en la caracterización de los dispositivos electrocromáticos en condiciones controladas por la luz, lo que nos permite encontrar las mejores prestaciones electrocromáticas de los materiales electrocromáticos.

## 5.2 Estudio del Poli(3,4-etilendioxitiofeno).

### 5.2.1 Estudio del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) mediante DVEC

#### 5.2.1.1. Estudio de diferentes metodologías de depósito

El 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) se polimeriza comenzando con la etapa de radicalización cuando el potencial aplicado llega a 1.0V [11] y se observa la formación de polímero depositado a partir de 1.8V, éste se deposita sobre el electrodo de ITO para formar una película de PEDOT.

Una vez depositado, se observa que cuando el potencial es más negativo la película se torna oscura, pero cuando el potencial avanza hacia potenciales mayores el color se vuelve más claro, Figura 16.

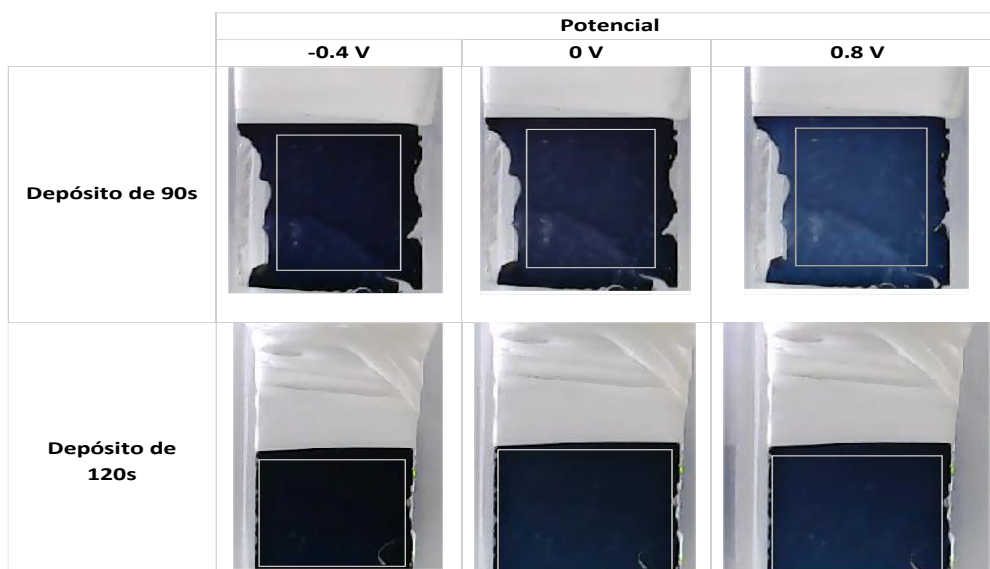


Figura 16. Color del PEDOT a distintos potenciales sobre el electrodo de ITO en medio acetonitrilo

Una representación gráfica del depósito galvanostático es la que se puede observar en la Figura 17, donde se ha tratado de esquematizar el proceso de depósito del polímero espacialmente sobre el electrodo.



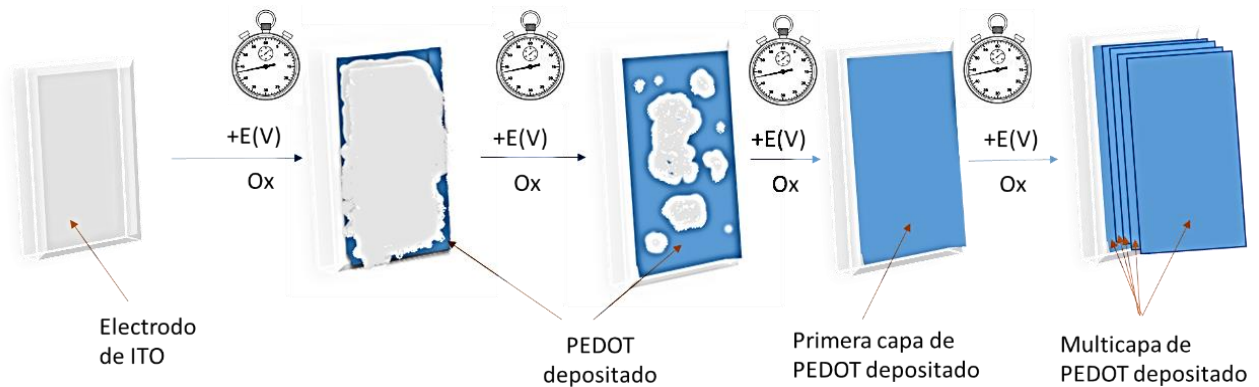


Figura 17. Depósito galvanostático del PEDOT sobre un electrodo de ITO

Tal como se indica en la Figura 18 A, se pueden observar dos zonas diferenciadas de crecimiento, hasta los 45s se está formando la primera capa de depósito y a partir de ese momento se puede estar pensando en la formación de una multicapa. Además, en la Figura 18 A y C, se puede apreciar que hay diferentes pendientes en la velocidad de cambio de intensidad de color (R, G, B). Por otra parte, si se estudia la representación de la desviación estándar del color (Figura 18 B y D), es decir, cuanta dispersión de color hay en la superficie del electrodo, se observa que el máximo se alcanza a los 45s también. La superficie alcanza el máximo de dispersión de color tras la formación de la primera capa, pero no todos los colores siguen la misma tendencia:

El máximo de desviación estándar de un color es un indicador de máxima dispersión de ese color. Para un caso muy simple, con solo dos colores posibles, se puede entender de manera intuitiva que este máximo se observará cuando la mitad de la superficie tenga un color y la otra mitad el otro. En el caso del depósito sobre electrodo transparente y fondo blanco nos puede estar diciendo cuando tenemos la mitad de la superficie cubierta con el polímero y la otra mitad la veamos de color blanco. Este tiempo del máximo de desviación estándar es por tanto un buen indicador de la velocidad efectiva de recubrimiento.

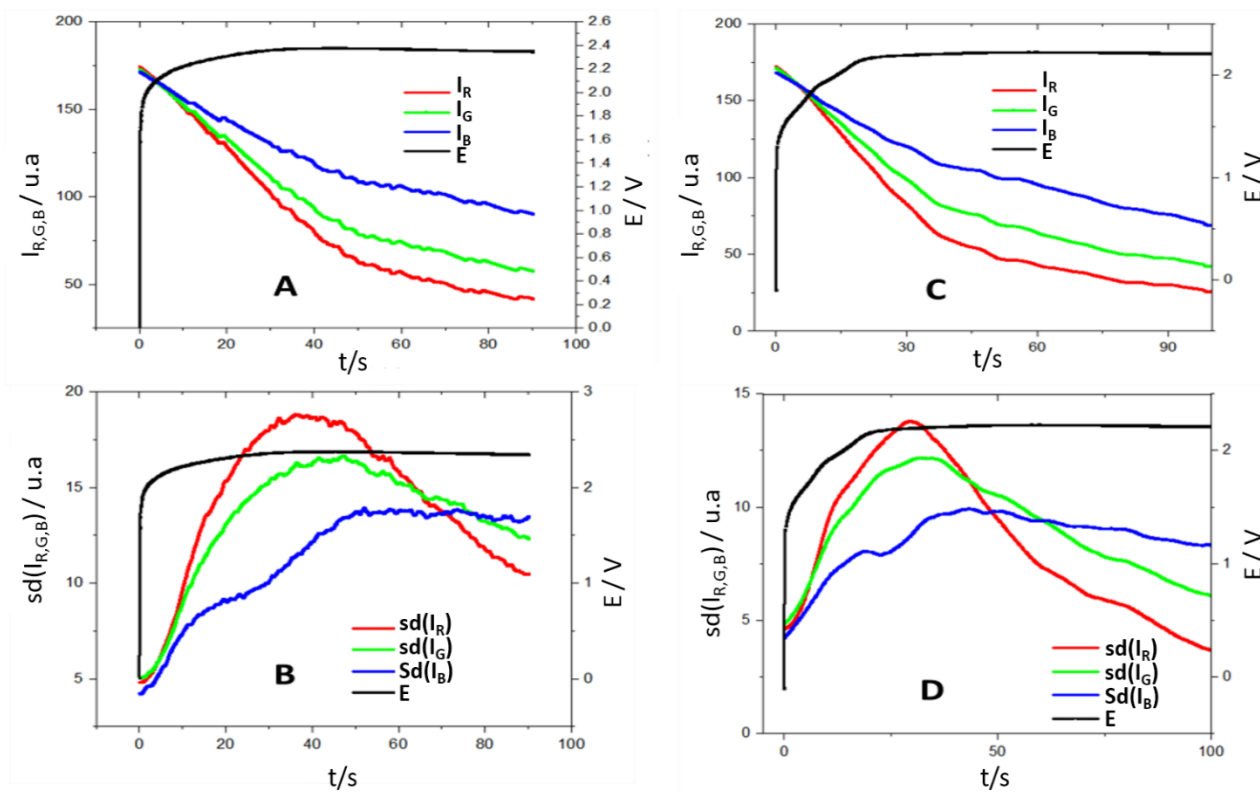


Figura 18. Electrodeposición del PEDOT sobre un electrodo de ITO mediante Cronopotenciometría, 1 mA durante el tiempo indicado en cada depósito. A- Representación de la variación de intensidad de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 90s. B- Desviación estándar de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 90s. C- Variación de intensidad de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 120s (el cambio brusco observado alrededor de los 100s, es debido a un cambio de iluminación en el lugar de trabajo). D- Desviación estándar de color R,G,B y potencial frente al tiempo durante el depósito de 120s.

Tras el depósito del PEDOT sobre el electrodo de ITO, la película de polímero depositado se caracteriza por cronoamperometría y voltamperometría cíclica. Al observar la caracterización cronoamperométrica se observan diversas tendencias:

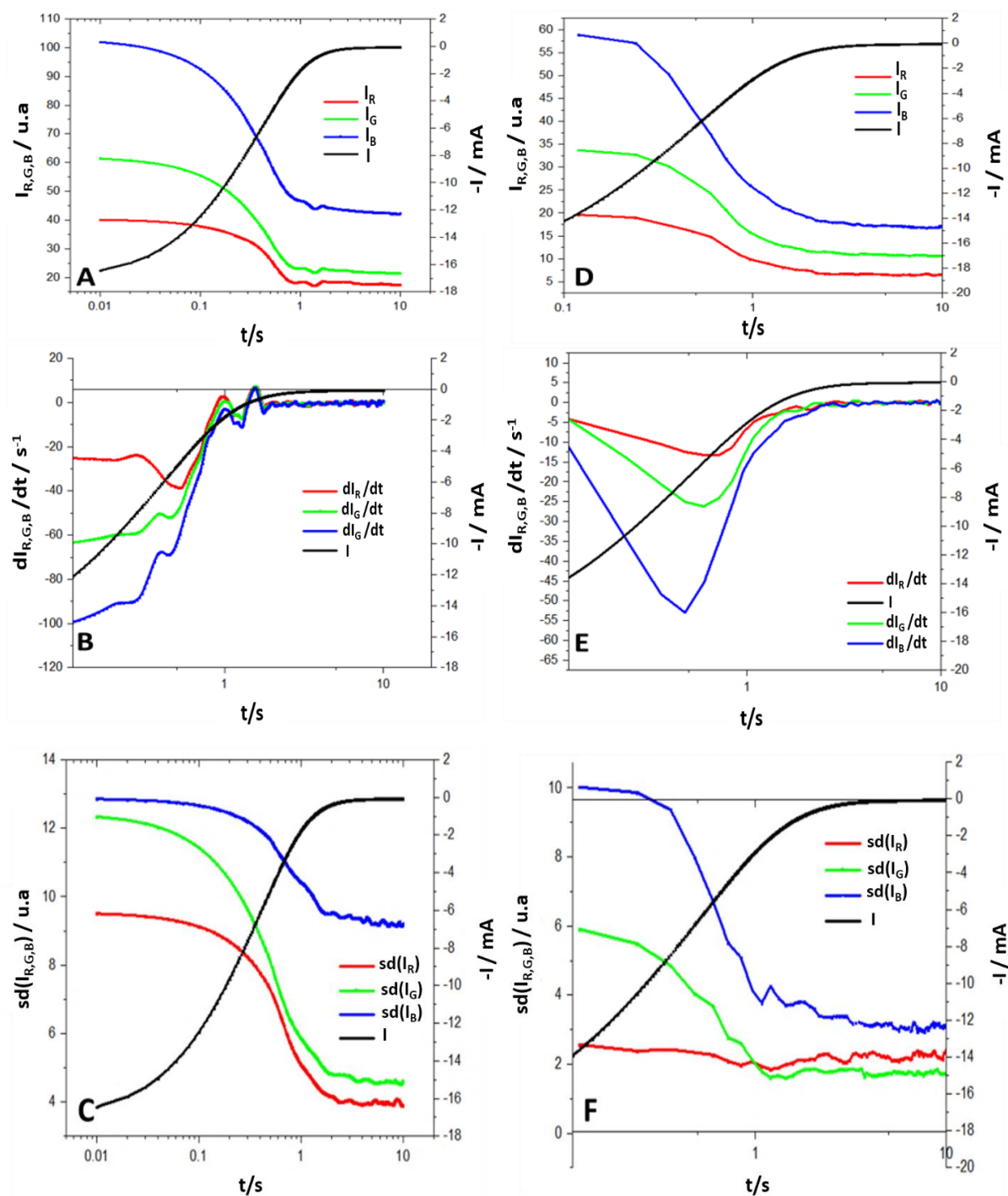


Figura 19. Representación de la intensidad de color ( $I_{RGB}$ ), desviación estándar de color ( $sd$ ), derivada de la intensidad de color ( $d(I_{R,G,B})/dt$ ) y la intensidad de corriente frente al tiempo para los electrodos donde el PEDOT se ha depositado durante 90s (A,B,C) y durante 120s (D, E, F) estudiados por cronoamperometría variando el potencial de 0.8 a -0.4V.

Tal como se puede observar en la Figura 19, las variaciones de color no siempre coinciden con la corriente, no se produce el cambio al mismo tiempo (A y D), por tanto, es un indicativo de la presencia de procesos de carga y descarga donde

se están ganando o perdiendo electrones antes. Inicialmente, cuando se encuentra la forma oxidada a un potencial de 0.8V se obtienen intensidades de color más elevadas porque el color es más brillante/claro[12]. Pero cuando se produce el cambio a -0.4V y se mantiene éste constante, se mide la corriente obtenida y se obtiene un perfil electroquímico clásico, donde la corriente va decreciendo desde un punto donde se produce la reacción faradaica hasta llegar a un punto donde la concentración de la especie es cero y se obtiene una corriente nula y la intensidad de color decrece debido a que el polímero tiene un color más oscuro (Figura 16). Por otro lado, cuando se compara el polímero depositado a 90s y a 120s, se observa que las intensidades de color del primero son mayores que en el segundo caso, y este fenómeno es así porque cuantas más capas hay depositadas, menores cambios de color experimentan aquellas capas más profundas. Por tanto, este color no cambiante interfiere con el color de las capas exteriores y se produce una disminución de la intensidad de color global registrada. Se puede observar en la Figura 20 un esquema del cambio de color en el sentido de oxidación y reducción:

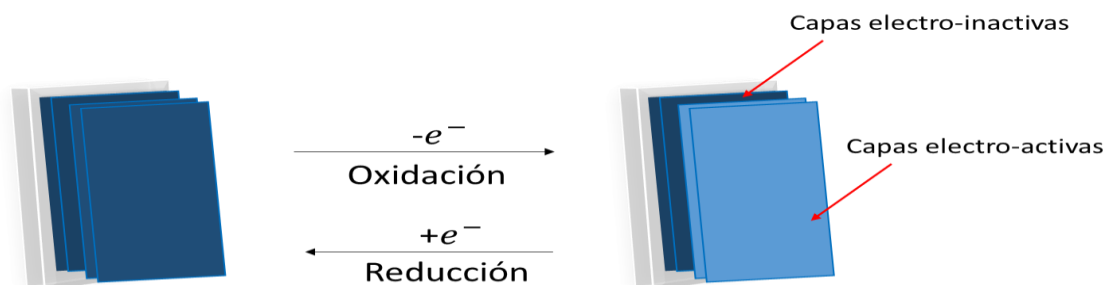


Figura 20. Cambio de color de las capas electro-activas/inactivas en el proceso de oxidación y reducción.

Cuando se estudia la derivada de la intensidad de color y la intensidad eléctrica frente al tiempo Figura 21 (B y E) se observa el efecto condensador del polímero,

debido a que hay más cambios de color que señales electroquímicas, y además no van sincronizadas ambas señales. Además, se vuelve a poner de manifiesto la influencia del camino óptico, espesor del PEDOT, cuanto más polímero se ha depositado, mejor se pueden distinguir los canales (RGB) en este caso.

Respecto a la homogeneidad de la superficie Figura 19 (C y F), se observa que en el depósito a 90s, los tres canales ofrecen cambios a lo largo del experimento antes de  $t=2s$  de forma diferente entre ellos y a la intensidad medida. El color más uniforme es el azul y el más irregular o que más cambio presenta es el verde, siendo el rojo aquel que menor intensidad presenta. Cuando se habla del depósito a 120s, se observa que el grosor de la película influye en el cambio de color, como se ha comentado, cuanto más gruesa es la lámina, el cambio de color está condicionado por dos factores, las capas interiores más aisladas y las exteriores. Por tanto, aquí se observa la presencia de dicho factor, debido a que las tendencias se invierten y es el color azul aquel que más cambios experimenta y el rojo se mantiene constante a lo largo de la experiencia.

Si se observa el sentido de oxidación, Figura 21, se comprueban las mismas tendencias generales, pero lógicamente las intensidades de color siguen una variación opuesta, variando desde valores menores hasta mayores, debido al cambio de un azul más oscuro a más claro. Es reseñable destacar que la presencia de diversos picos, asociados al cambio de color, se invierte respecto al caso anterior, siendo más presentes en el depósito de 120s. Por tanto, se puede decir que el comportamiento del sistema es cuasi-reversible, no habiendo los mismos procesos en un sentido que en otro, pero no es irreversible a la vista de los voltamperogramas que se mostraran posteriormente, pues tal como se

puede observar en la Figura 21, el cambio de intensidad de color es igual en ambos casos, habiendo un incremento de 100 unidades en el depósito de 90s y 60 unidades en el de 120s, debido al menor cambio de color en el segundo caso, causado por una capa electro-inactiva ya depositada.

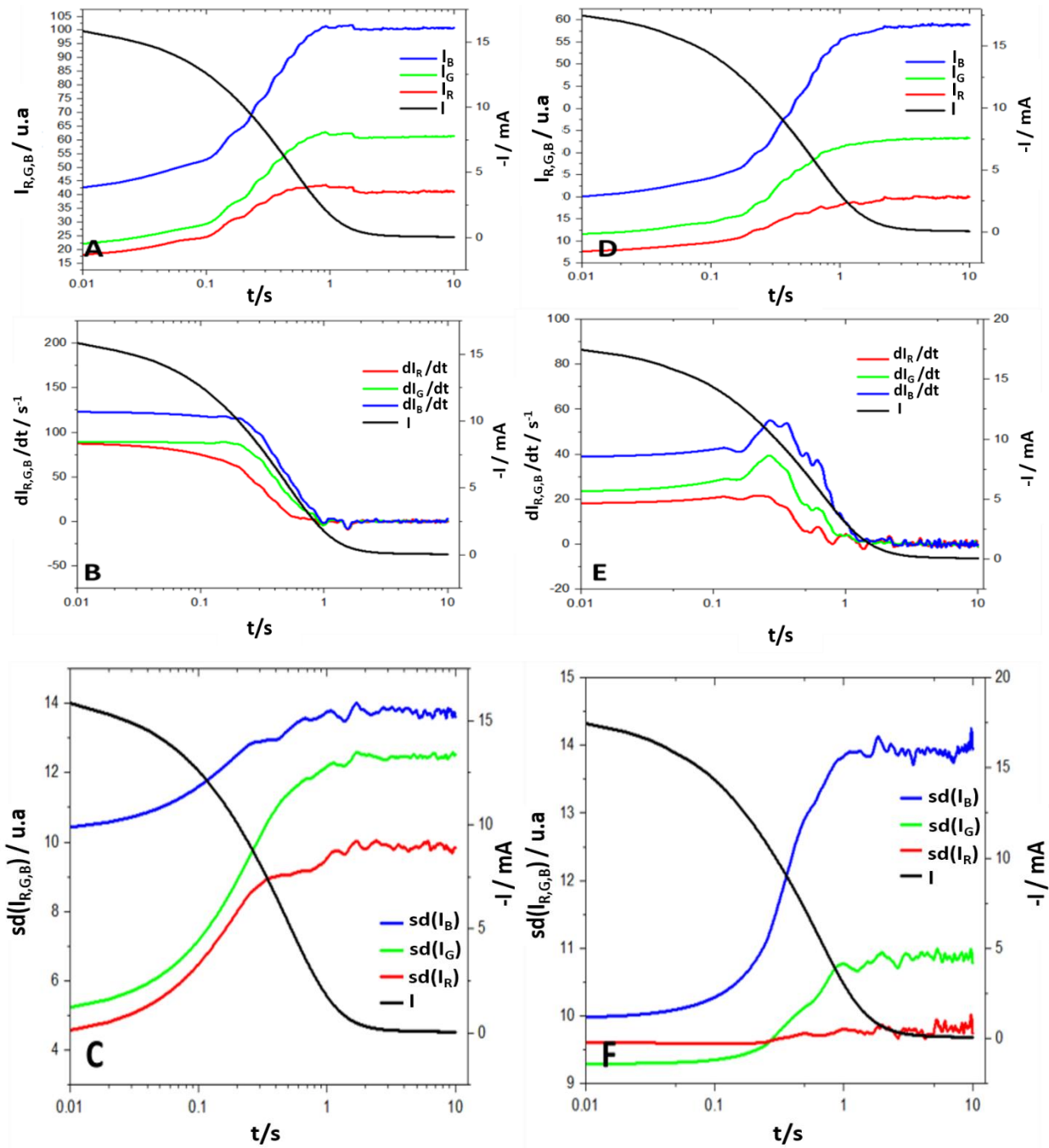


Figura 21. Representación de la intensidad de color (RGB), desviación estándar de color (sd) derivada de la intensidad de color ( $d(I_{R,G,B})/dt$ ) y la intensidad de corriente frente al tiempo para los electrodos donde el PEDOT se ha depositado durante 90s (A,B,C) y durante 120s (D, E, F) estudiados por cronoamperometría variando el potencial de -0.4V a 0.8V

El cambio de color a lo largo del electrodo se explica por el efecto de la caída óhmica, pudiéndose observar un mayor cambio de color en la zona más próxima al contacto. Una mayor corriente, proporciona un mayor depósito y, por tanto, un cambio de color mayor, tanto en sentido de oxidación (Figura 22), como en sentido de reducción (Figura 23). Además, también se pone de manifiesto la capa de polímero electro-inactiva en el depósito de 120s, pudiéndose observar una superficie más homogénea a lo largo del tiempo. En el depósito de 90s se observa en el extremo del electrodo un aumento de intensidad de color, este fenómeno es debido al contacto directo con la disolución, hecho que también ocurre para el de 120s, pero que no se observa en la figura porque el área registrada por el video en este caso no la captaba. Por otro lado, atendiendo al cambio de color en las proximidades del contacto en este tiempo de depósito, tampoco se observa una intensidad de color muy distante del resto de la superficie contigua, manifestando que el efecto de las capas electro-inactivas, tal como se ha comentado a lo largo del trabajo, produce una disminución del cambio de color.

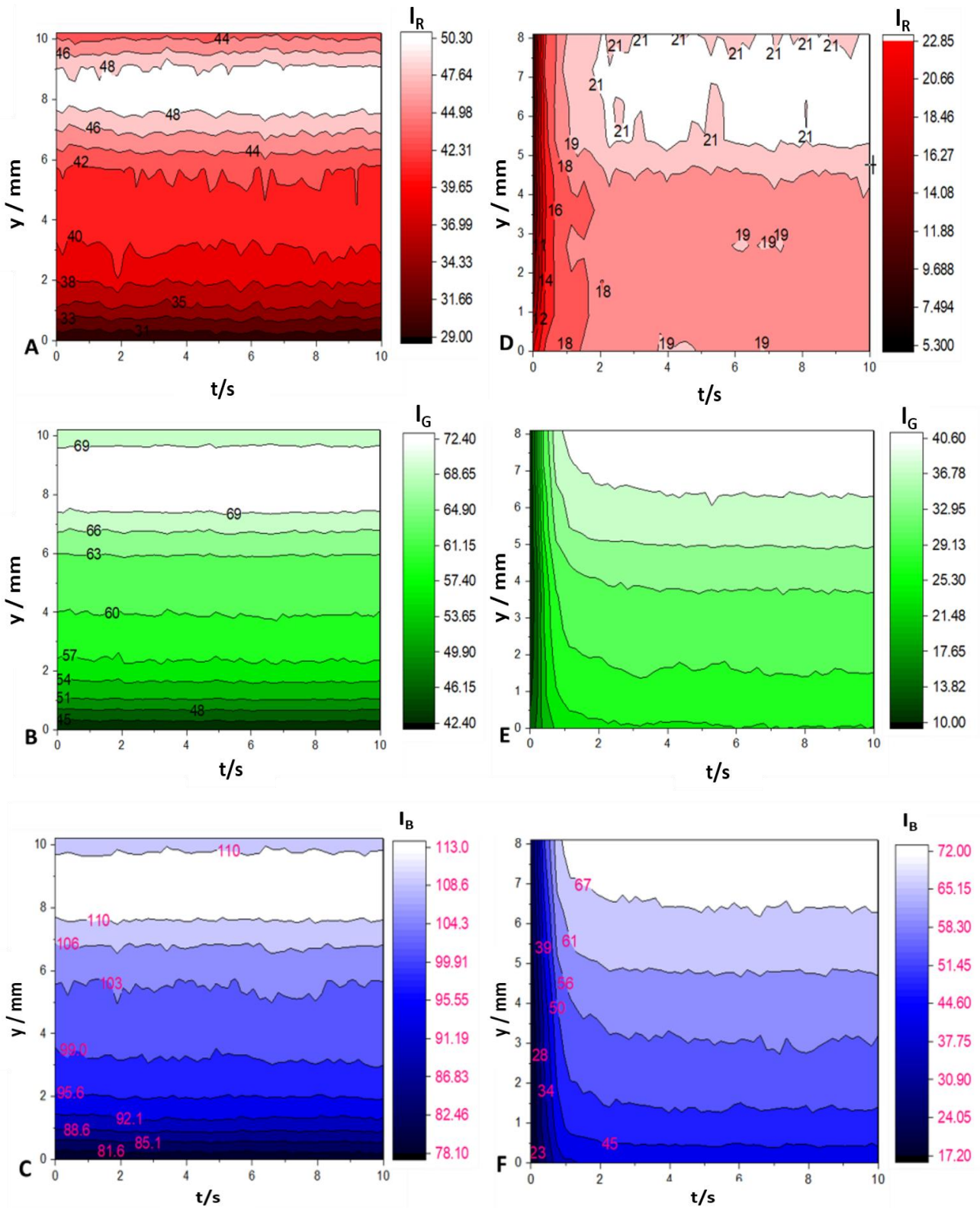


Figura 22. Variación del color a lo largo del electrodo respecto al tiempo en el experimento cronoamperométrico de -0.4V a 0.8V, en el depósito de 90s (A,B,C) y 120s (D,E,F)



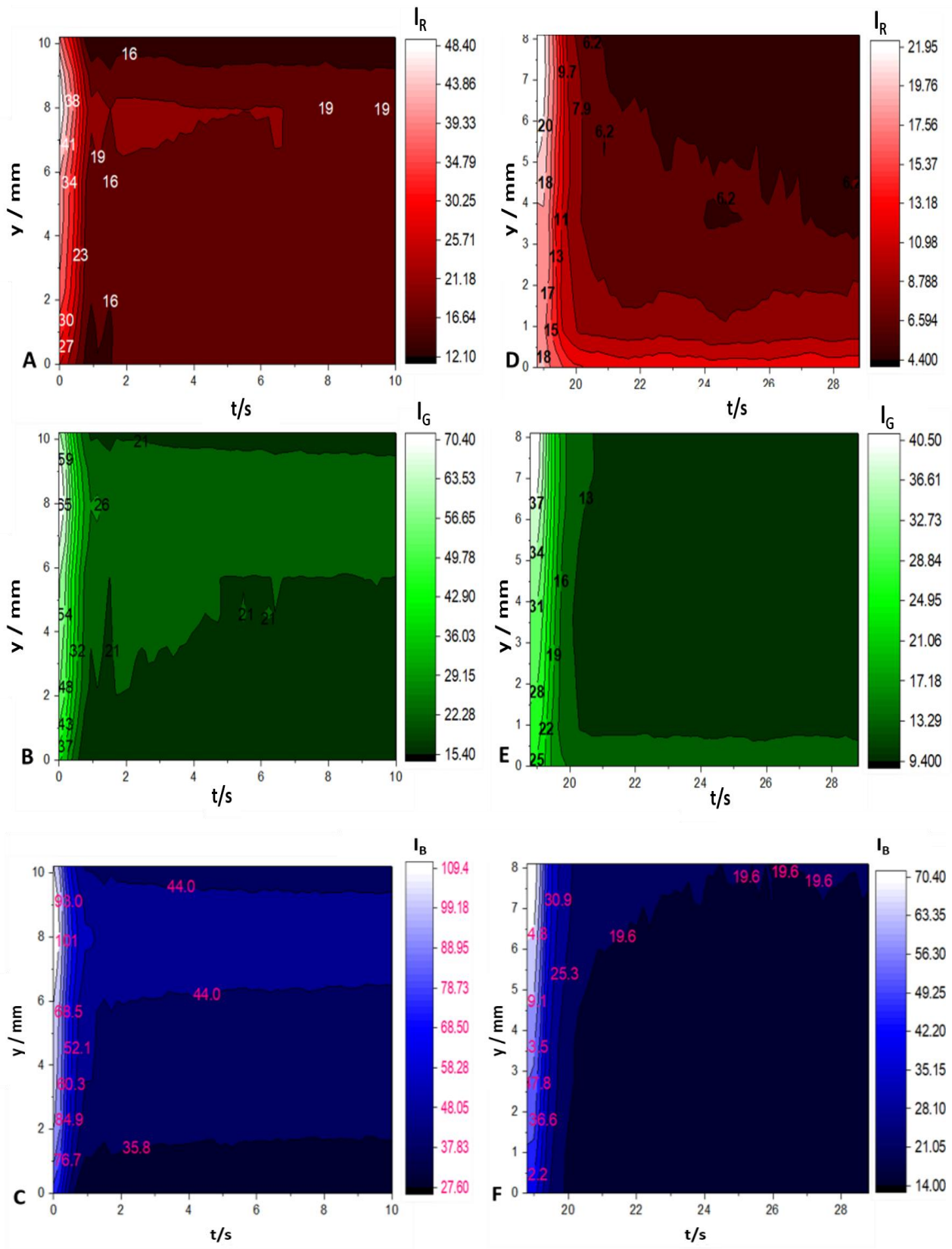


Figura 23. Variación del color a lo largo del electrodo respecto al tiempo en el experimento cronoamperométrico de 0.8V a -0.4V, en el depósito de 90s (A,B,C) y 120s (D,E,F)

Por otro lado, estudiando las diferentes voltamperometrías cíclicas realizadas,

Figura 24:

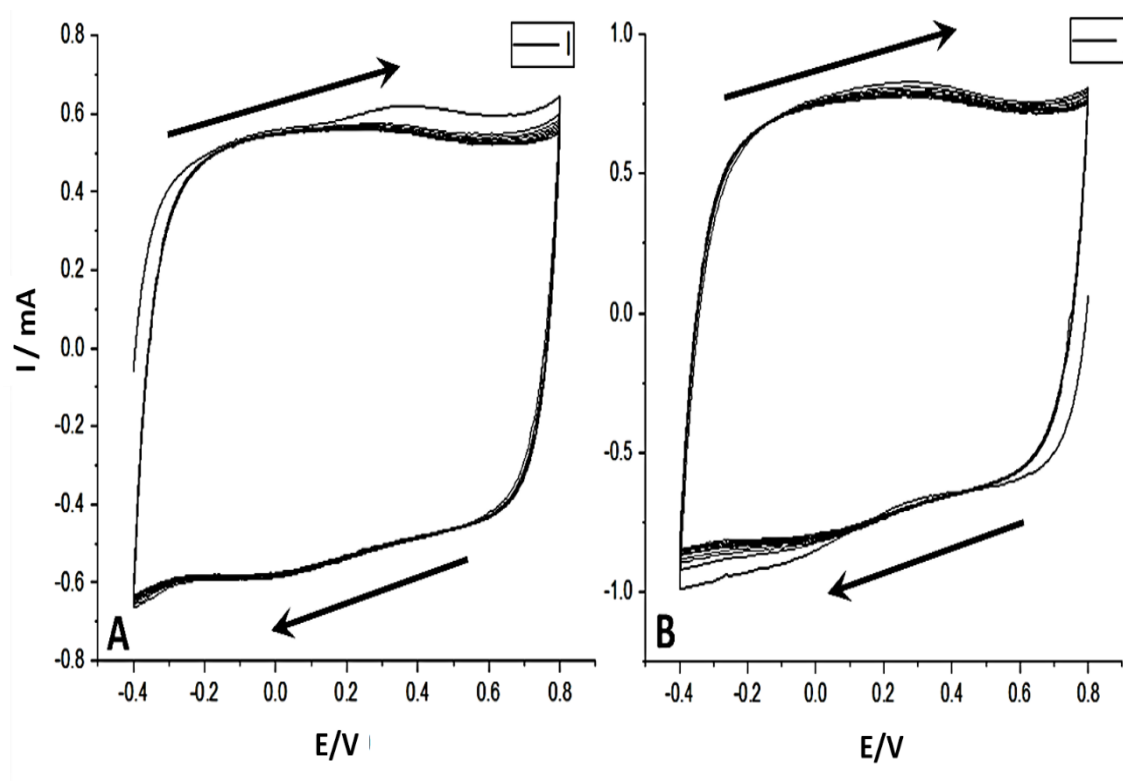


Figura 24. A- Voltamperograma cíclico para el depósito de 90s. B- Voltamperograma cíclico para el depósito de 120s. Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Y representado la variación de color frente al potencial, se puede observar que esta señal no se puede tratar tan fácilmente y no ofrece información reseñable debido a la separación de los distintos canales, Figura 25.

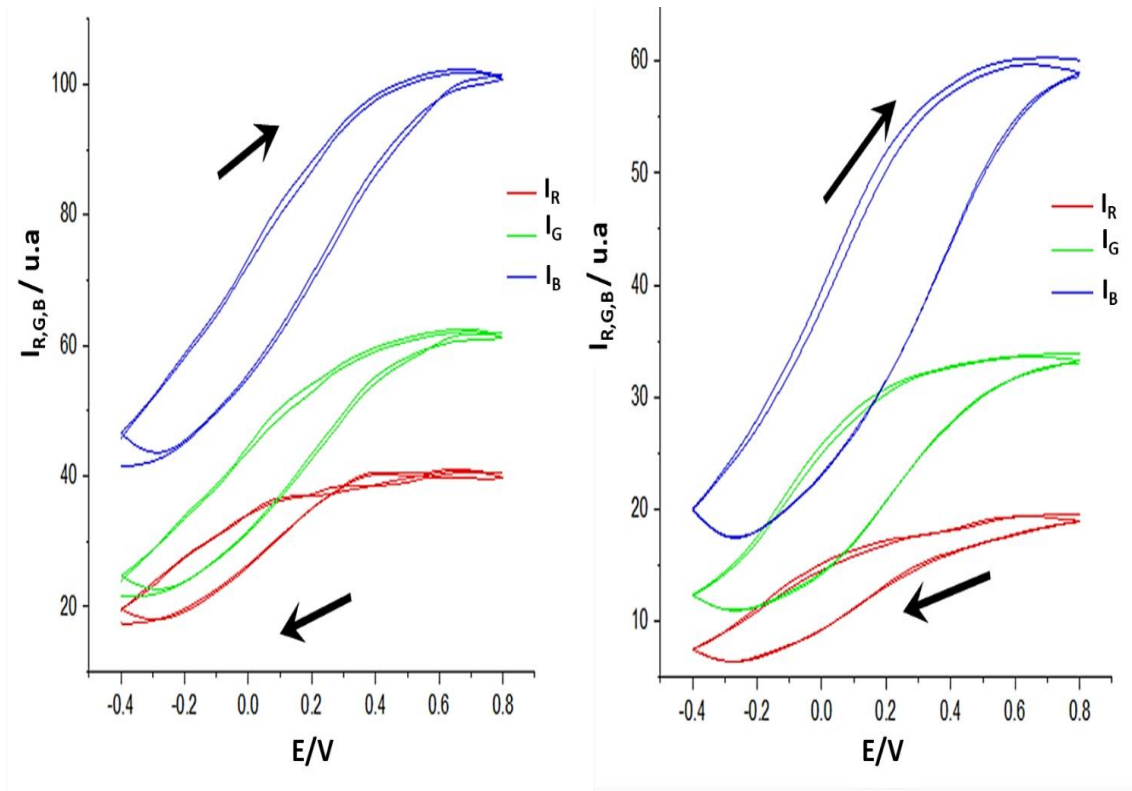


Figura 25. Variación de la intensidad de color con el potencial, para el depósito de 90s (izquierda) y el de 120s (derecha). Velocidad de barrido  $100mV s^{-1}$

De tal modo que para sincronizar las señales de color y eléctricas y obtener resultados más adecuados es aconsejable representar la velocidad de cambio de color frente al potencial.

El perfil voltamperométrico, Figura 26, corresponde con el perfil típico de un supercondensador y muestra picos rédox no bien definidos con un potencial formal de alrededor de 0 V. Se observan picos de oxidación (anódico) no muy pronunciados alrededor de 0.15 V y 0.6V y respecto a los picos catódicos se observan a 0.4 y -0.3V [149,150].

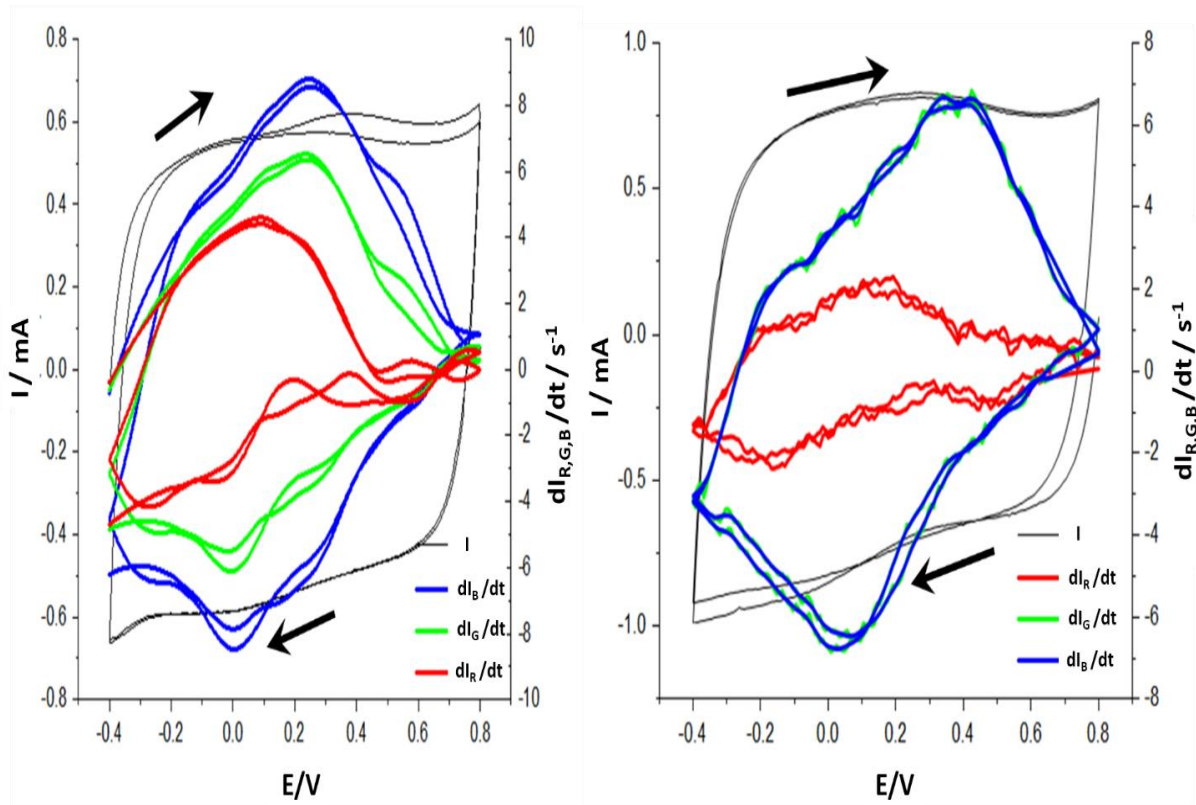


Figura 26. Comparación de la intensidad de corriente, e intensidad de color (RGB) obtenidas por voltamperometría cíclica del PEDOT depositado durante 90s (A) y durante 120s (B). Velocidad de barrido  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Se puede observar que el canal rojo sigue una tendencia diferente a los otros dos, y además al haber más polímero depositado sobre la superficie del electrodo de ITO (120s), los canales azul y verde transcurren simultáneamente y no se distinguen como a los 90s, donde todos los canales se pueden distinguir. También es reseñable destacar, el hecho de la no coincidencia exacta de la derivada de la intensidad de color y la intensidad eléctrica con respecto al potencial, éste hecho denota que hay fenómenos que no causan cambio de color en el voltamperograma, es decir, hay fenómenos de carga y descarga.

Por otro lado, en la Figura 26, las variaciones de color, conjuntamente, ofrecen diversas zonas de interés que podrían corresponder a diversos fenómenos no faradaicos:

- Zona I: Corresponde al intervalo de potencial de  $-0.3\text{V}$  a  $-0.1\text{V}$ , si se analizan los cambios de color, se observa en los tres colores tanto en el sentido de oxidación como en el de reducción la presencia de diversos picos. Estos procesos pueden ser debidos tal como se detalla en la bibliografía a procesos rédox asociados a la exclusión en medio acuoso de moléculas de agua por iones perclorato [11].
- Zona II: Intervalo de  $-0.1\text{V}$  a  $0.1\text{V}$ , la forma del gráfico en el sentido de oxidación muestra cómo se produce un cambio en el azul y el verde, pero no el rojo. El cambio más acusado se ve en el sentido de reducción en los tres colores donde se observa un máximo, asociado a procesos donde se produce la pérdida de aniones perclorato e inserción de moléculas de agua. En el sentido de oxidación en este intervalo no se excluyen moléculas de agua y la estructura del polímero permanece sin cambio.
- Zona III: Se trata de  $0.1\text{V}$  a  $0.4\text{V}$  y en el caso del depósito de 120s se desplaza hasta  $0.5\text{V}$ . Se observa un máximo en la derivada del color en el sentido de oxidación más definido que en el sentido de reducción. En el sentido de oxidación se empiezan a excluir moléculas de agua incorporando a su vez iones perclorato del medio [11].
- Zona IV: De  $0.4\text{V}$  a  $0.7\text{V}$ , se observa la aparición de un pequeño máximo de la derivada de color azul no muy bien definido en el depósito de 90s, el cual desaparece en el sentido de oxidación en el depósito de 120s. Cuando el potencial se empieza a acercar a  $0.8\text{V}$ , empiezan a formarse el polarón y bipolarón [60,151].

Llegados a este punto, podemos apreciar el potencial de la metodología DVEC, objeto de estudio, pudiéndose obtener información valiosa acerca del sistema. Ahora bien, se ha observado que el número de capas depositadas dificulta la extracción de información debido a que se obtienen diferencias según el tiempo de depósito, metodología y homogeneidad de la superficie. Con tal de obtener siempre un depósito homogéneo y de propiedades ópticas reproducibles se van a seguir las propuestas bibliográficas acerca de la homogeneidad de la superficie. Dicho estudio acerca de la homogeneidad y la calidad de los depósitos del polímero PEDOT ya lo han llevado a cabo diferentes autores, por tanto, en este trabajo se va a seguir la metodología propuesta por Muhammad Farhan Zcinal y Yusairie Mohd [3].

Siguiendo dicha metodología, una fina película de PEDOT se deposita sobre el electrodo de ITO mediante cronoamperometría aplicando 1.1V durante 15s en medio acuoso 0.1M  $\text{KNO}_3$ . La Figura 27 muestra los cambios de intensidad de corriente y los cambios en la intensidad de color RGB de la superficie del electrodo seleccionada durante el depósito de PEDOT. Así como la variación de la desviación estándar de color con el tiempo.

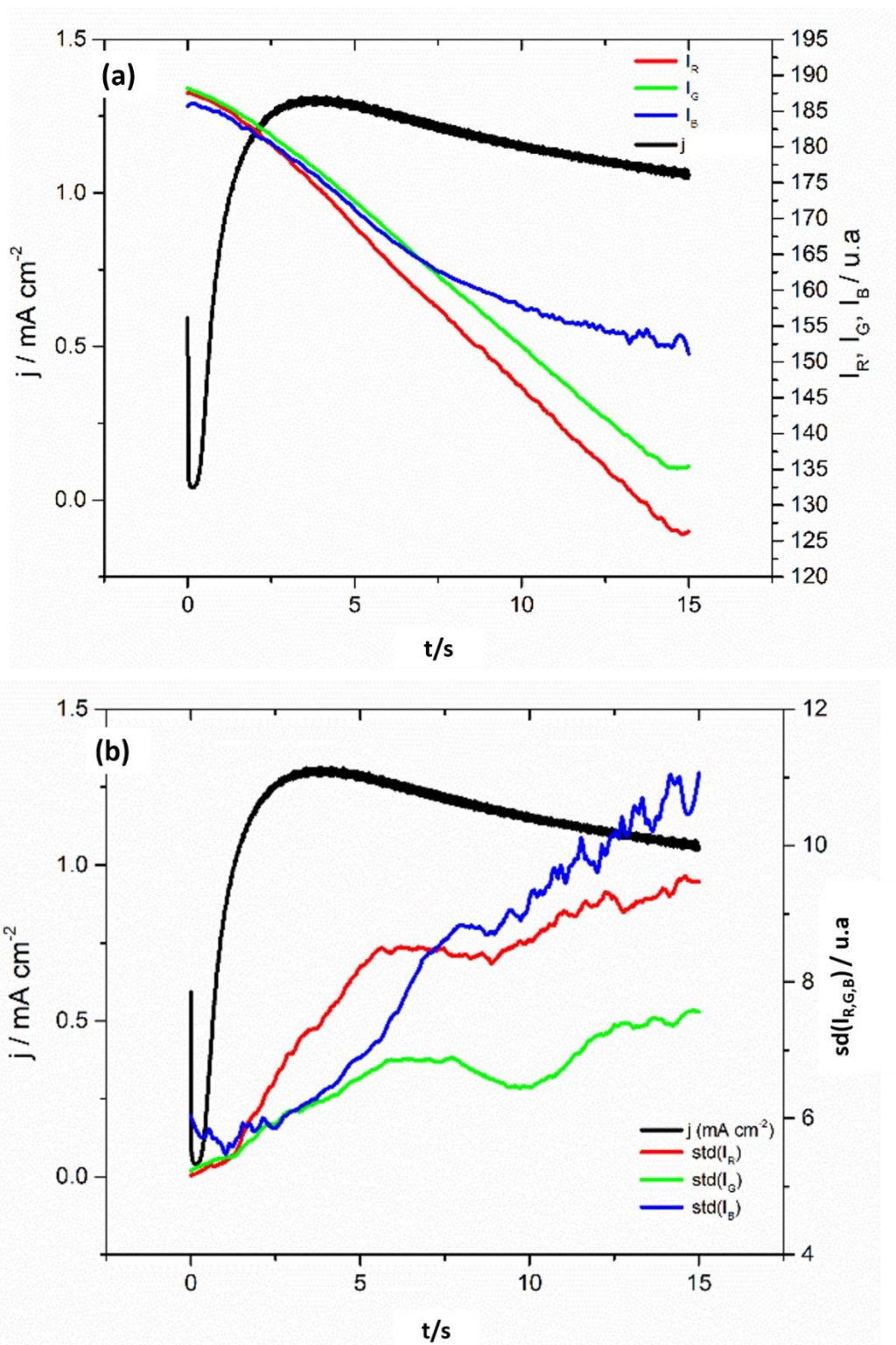
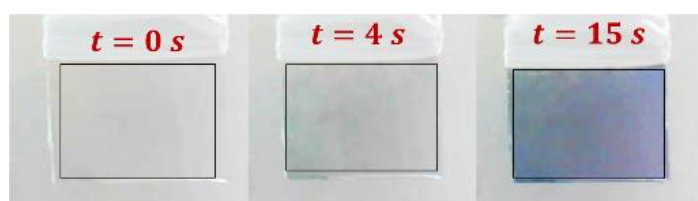


Figura 27. Depósito cronoamperométrico (1.1 V durante 15s en medio acuoso 0.01M EDOT y 0.1M KNO<sub>3</sub>) Representación de la intensidad de corriente y (b) la intensidad RGB ( $I_R$ ,  $I_G$ ,  $I_B$ ) frente al tiempo corriente y (c) desviación estándar de color ( $sd(I_R)$ ,  $sd(I_G)$ ,  $sd(I_B)$ ) frente al tiempo.

Tal como se puede observar en la Figura 27, en el primer  $\frac{1}{4}$  de segundo del depósito decrece la intensidad de corriente hasta  $0.04 \text{ mA cm}^{-2}$ . Durante este intervalo de tiempo no se aprecian cambios significativos en las intensidades de color (Figura 27(a)) ni en desviaciones estándar (Figura 27(b)) para los diferentes colores. A partir de 0.25s, se produce un aumento de la intensidad de corriente y la intensidad de color empieza a decrecer porque empieza a formarse PEDOT [60] (Figura 28). Las diferentes velocidades de crecimiento del polímero sobre el electrodo quedan reflejadas en los cambios de corriente y cambios de pendiente en la variación de intensidad de color. Estos cambios tal como se ha descrito anteriormente, pueden estar asociados a cambios en el mecanismo de nucleación y a la coalescencia de los núcleos [152,153]. Cuando la intensidad de corriente empieza a decrecer, la intensidad de color continúa decreciendo lo que indica que sigue generándose polímero y para tiempos suficientemente largos, se observa una estabilización de la intensidad de azul, aunque la roja y verde siguen descendiendo. El análisis de desviación estándar muestra un máximo local a los 7 s para los canales rojo y verde y no tan bien definido para el canal azul sobre los 8,5 s. Sin embargo, esta desviación estándar vuelve a aumentar a partir de  $t=10$  s. Finalmente, el electrodo quedó azul (Figura 28):



*Figura 28. Cambios de color de la superficie seleccionada durante el depósito cronoamperométrico de PEDOT.*

Una vez obtenido el depósito, dicho film adsorbido se va a caracterizar nuevamente mediante cronoamperometría y voltamperometría cíclica. Se realiza



un estudio sistemático aplicando en primer lugar, saltos de potencial desde la forma oxidada (0.8 V) hasta la forma reducida, apreciándose las primeras diferencias a partir de 0.0 V y por dicho motivo a continuación se mostrarán dichas tendencias a partir de 0.0 V hasta -0.6V, Figura 29.

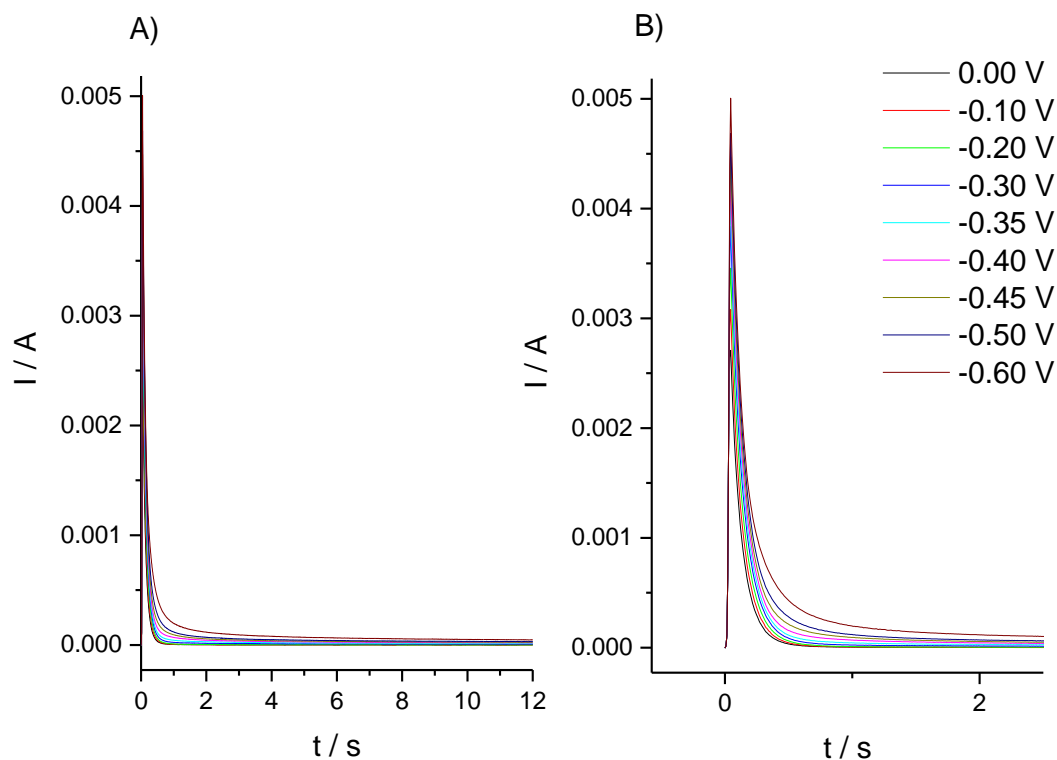


Figura 29. Estudio cronoamperométrico en medio acuoso 0.1M LiClO<sub>4</sub> aplicando saltos de potencial de 0.8V hasta los indicados en la figura. A) Experimento completo hasta los 12s. B) Zona ampliada hasta los 2.5s

Tal como se puede observar en la Figura 29, se obtiene un perfil característico de corriente donde inicialmente hay un valor de corriente asociado al proceso faradaico que se está llevando a cabo y progresivamente la corriente decae hasta un valor nulo. En la Figura 29 B, se puede observar con mayor precisión los valores de intensidad de corriente asociados a cada salto de potencial, siendo la caída hacia valores nulos más notables cuanto menor es el salto de potencial.

Por el contrario, si se observa la variación de la intensidad de color en cada salto de potencial, ésta no se anula, sino que adopta un valor constante asociado al nuevo color de la superficie. Dichos resultados se muestran en la Figura 30 y están en consonancia con los resultados anteriormente comentados en la Figura 29, donde el mayor contraste de color se obtiene a mayor salto de potencial y, por tanto, se necesita más tiempo para anularse el valor de corriente.

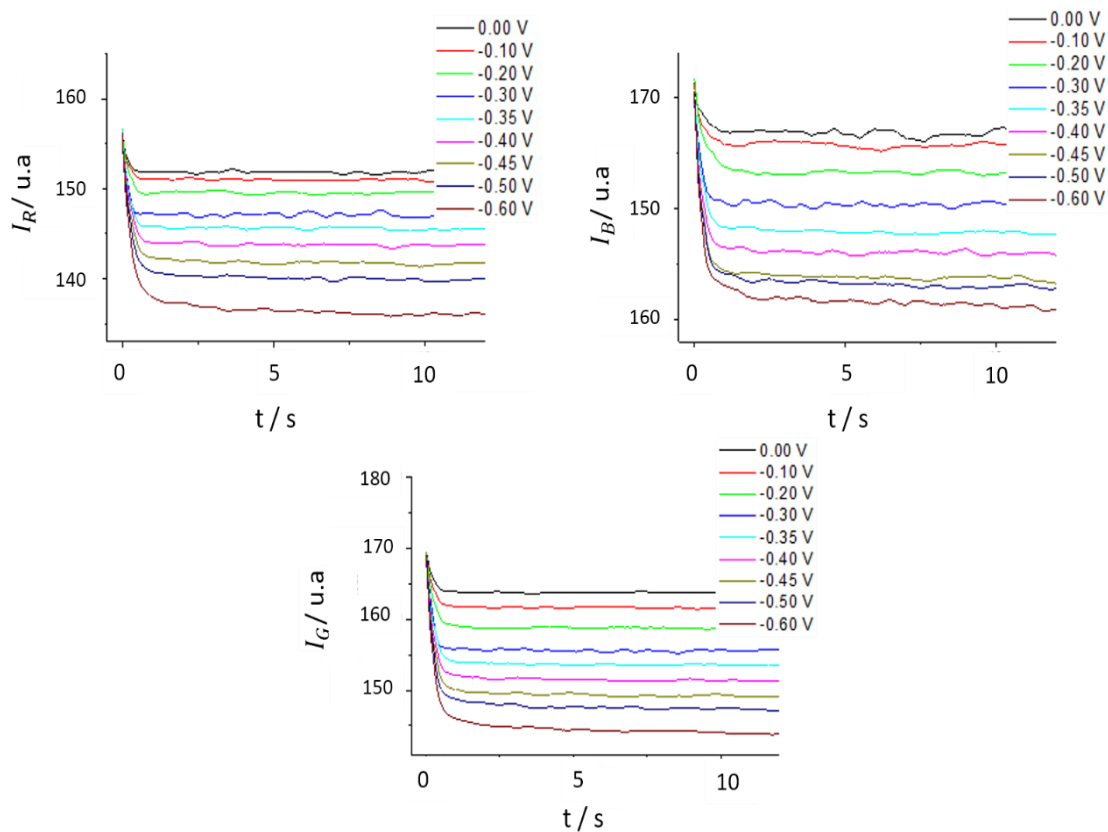


Figura 30. Variación de la intensidad de color para cada canal R,G,B durante el experimento cronoamperométrico en un medio acuoso 0.1M LiClO<sub>4</sub>

A partir de las intensidades de color se puede obtener el contraste de color ( $C_{R,G,B}$ ), ecuación (47), Figura 31:

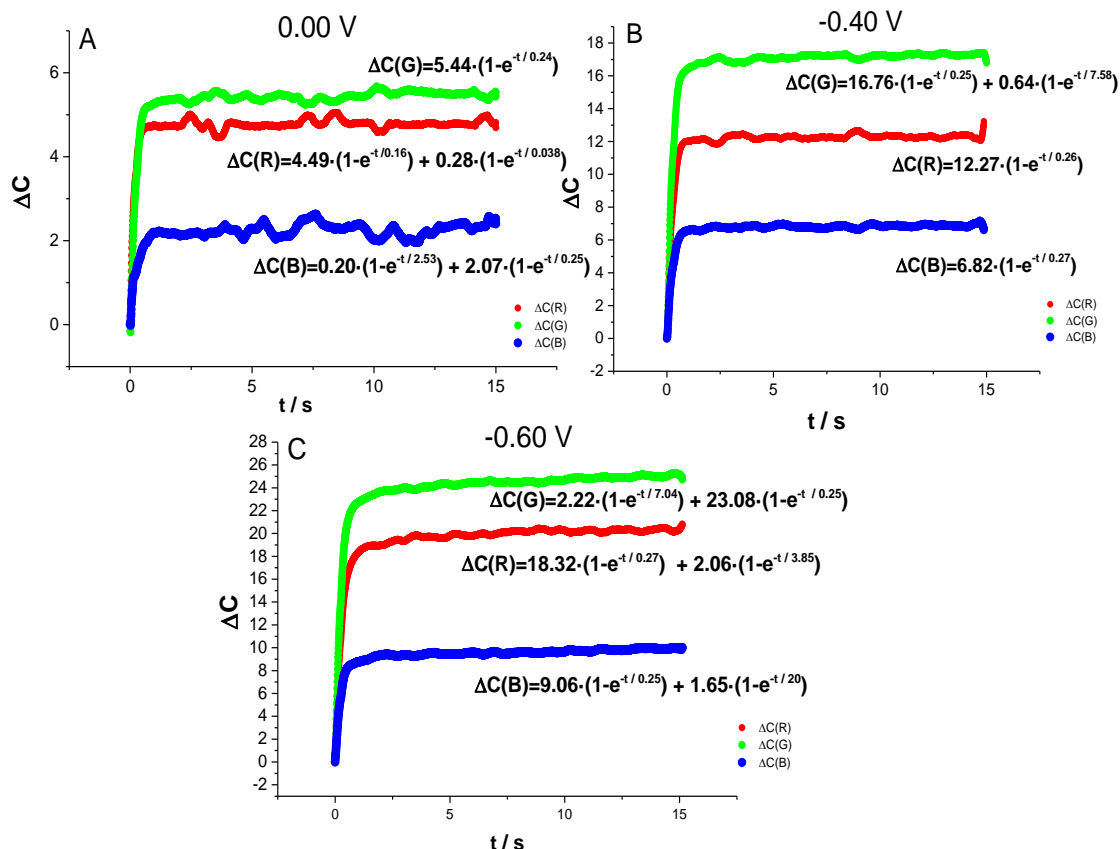


Figura 31. Contraste de color y ajuste exponencial haciendo uso de la ecuación (52) a distintos potenciales. (A) 0.00V, (B)-0.40V y (C) -0.60V.

Si analizamos la Figura 31, y recordamos los estudios realizados en el PAA previos, llegamos a la conclusión de que si el contraste de color se podía ajustar a una función exponencial, el responsable del cambio electrocrómico era un solo proceso electroquímico, pero por el contrario, si se puede ajustar a un sumatorio de exponenciales del tipo  $\exp(1 - x/b)$ , el cambio electrocrómico del sistema será el resultado de los distintos procesos electroquímicos cada uno representado por una exponencial diferente, de acuerdo con la ecuación (52).

A la vista de los resultados, podemos afirmar que el cambio de color asociado a un proceso electroquímico en el PEDOT es complejo y depende del potencial en el que trabajemos, ya que a 0.0 V, se observa que el canal rojo y azul está influenciado por dos procesos, pero el canal verde solamente uno. Por el

contrario, a -0.40V, se invierte la tendencia y solamente el canal verde está asociado dos procesos distintos. Y finalmente, ambos procesos producen un cambio de color a potenciales mucho más negativos.

Por otro lado, relacionándolas con la carga eléctrica, se puede obtener la eficiencia de coloración ( $CE_{R,G,B}$ ), ecuación (53), comparando las Figuras 19, 29 y 30 para un salto cronoamperométrico de 0.8V a -0.4V, se puede construir la siguiente Tabla 3:

Tabla 3. Estudio del contraste de color y la eficiencia de coloración para los diferentes tipos de depósito

Tipo de depósito	$I^b$			$I^c$			$\frac{\Delta Q}{C \text{ cm}^{-2}}$
	R	G	B	R	G	B	
Galvanostático 90s	40	62	102	15	23	43	0.18
Galvanostático 120s	20	33	58	6	12	23	0.20
Cronoamperométrico 1.1V, 15s	157	109	171	143	153	163	0.06
	$C_{R,G,B}$			$CE_{R,G,B}$			
	R	G	B	R	G	B	
Galvanostático 90s	<b>25</b>	<b>39</b>	<b>59</b>	<b>139</b>	<b>217</b>	<b>328</b>	
Galvanostático 120s	<b>8</b>	<b>21</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>105</b>	<b>175</b>	
Cronoamperométrico 1.1V, 15s	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>8</b>	<b>233</b>	<b>267</b>	<b>133</b>	

Este análisis nos indica que aquel depósito que ofrece una mejor eficiencia de coloración es el cronoamperométrico en los canales Rojo, Verde y Azul. Y el peor depósito es el galvanostático a mayor tiempo.

Ahora bien, tal como se comentaba en los depósitos galvanostáticos, la mejor manera de correlacionar los valores eléctricos con los datos video RGB, es expresar los últimos en forma de  $\frac{dI_{R,G,B}}{dt}$ , Figura 31.

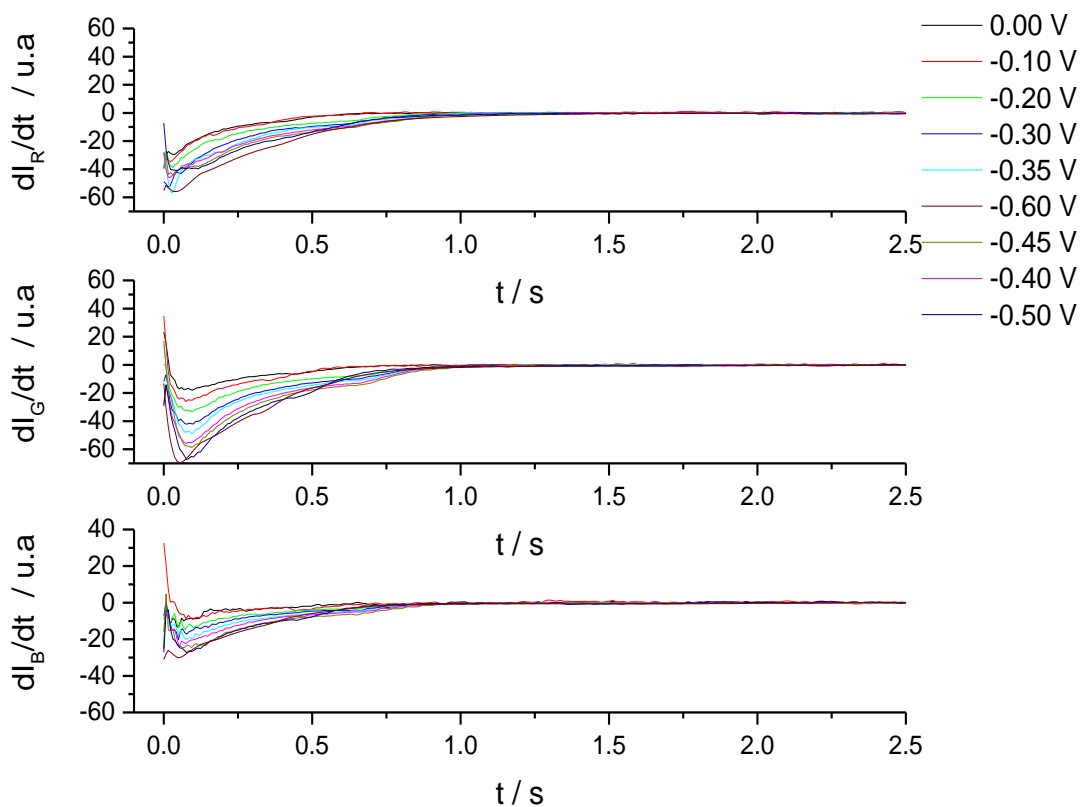


Figura 32. Representación de  $\frac{dI_{R,G,B}}{dt}$  durante el experimento cronoamperométrico en un medio acuoso de  $\text{LiClO}_4$  hasta los 2.5s.

En este caso la Figura 32, no nos aporta información diferente de lo comentado hasta ahora, el máximo cambio de color se produce cuanto mayor es el salto de potencial, afirmación lógica teniendo en cuenta que es cuando el sistema pasa de la forma totalmente oxidada a la forma totalmente reducida.

Información interesante acerca del cambio de color es la que se puede obtener a partir del estudio de la varianza de color, éste parámetro nos da información acerca del estado de la superficie, la homogeneidad de la misma y cómo cambia de color con el tiempo. La representación de la evolución de la varianza del canal Rojo, Verde y Azul con el tiempo, se muestra en la Figura 33. Y en la misma se observan tendencias interesantes.

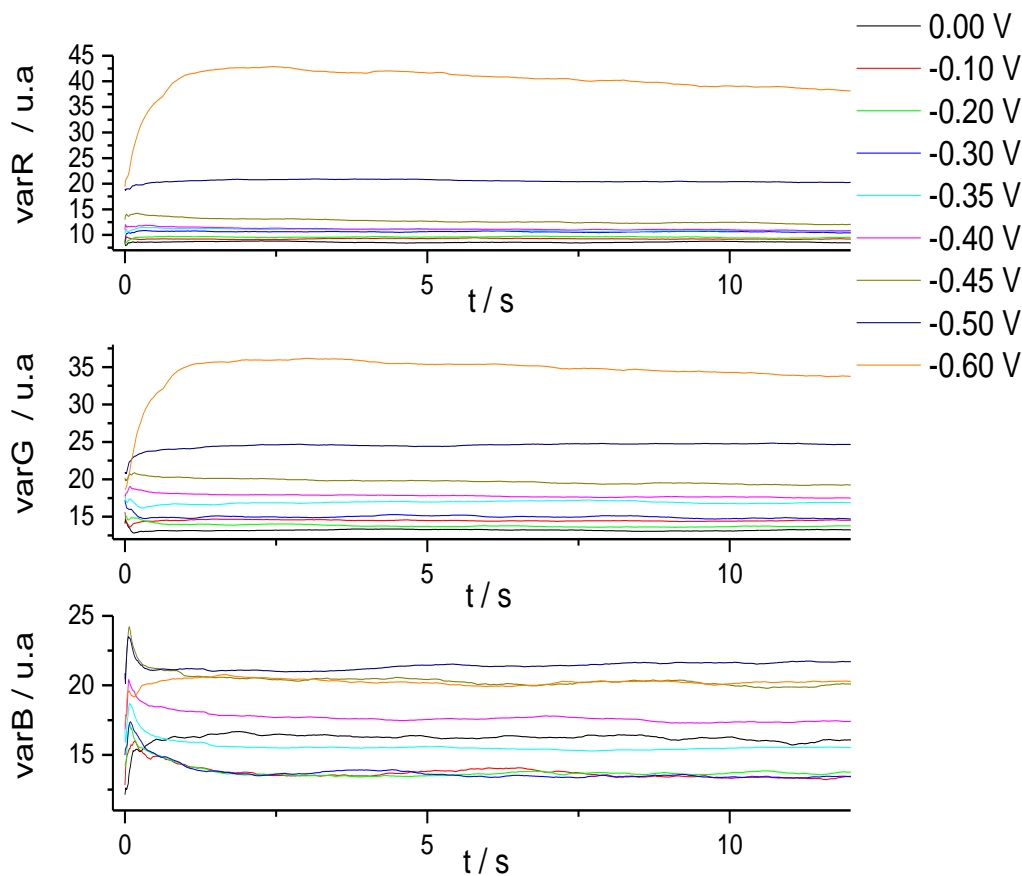


Figura 33. Variación de la varianza de color Rojo, Verde y Azul con el tiempo durante el experimento cronopotamperométrico.

Tal como se puede observar en la Figura 33, si se estudia la variación de la varianza ( $varB = sd_B^2$  o  $std_B^2$ ) del canal Rojo y Verde (varR y varG), se alcanza un máximo que va decreciendo de forma gradual, pero sin obtenerse un pico a diferencia de la varianza del canal Azul donde sí que se obtiene un máximo. El máximo contraste de color se obtiene nuevamente para el máximo salto de potencial (de 0.8V a -0.6V) en los canales rojo y verde. Pero el canal azul sigue una tendencia totalmente diferente. Por dicho motivo, se van a estudiar los dos saltos de potencial donde hay mayores diferencias de desviación estándar en el del canal azul, en solitario, tal como se muestra en la Figura 34.

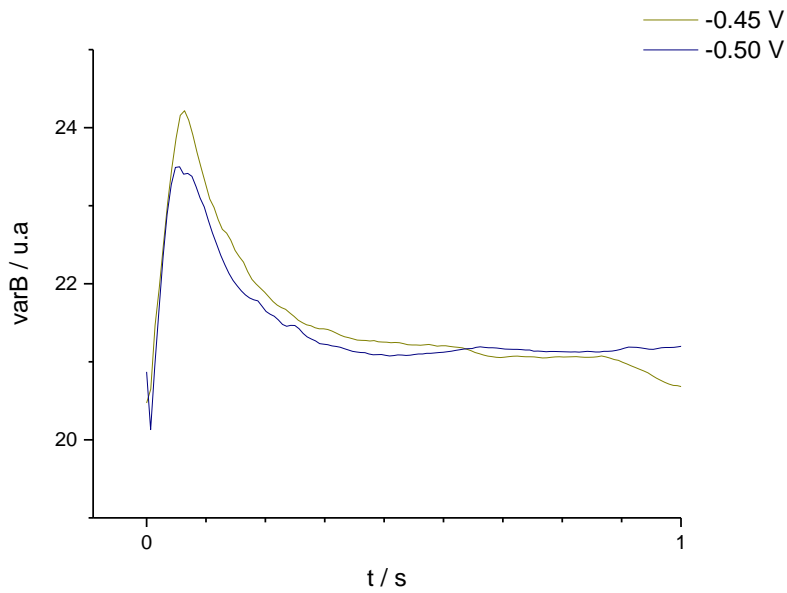


Figura 34. Variación de la varianza durante el experimento cronoamperométrico

Para poder obtener información significativa de la Figura 34, es necesario introducir los aspectos teóricos acerca de la variación temporal de la varianza y la obtención de magnitudes cinéticas a partir de ello [154].

#### 5.2.1.2 Estudio teórico de la obtención de magnitudes cinéticas a partir de variables por DVEC.

Tal como se ha comentado en la introducción, la desviación estándar mide la dispersión o distribución de la intensidad del color para cada canal RGB de la imagen seleccionada y se estima como

$$sd = \sqrt{\sum_i^{n_p} \frac{(I_i - \bar{I})^2}{n_p}} \quad (57)$$

donde  $n_p$  es el número de píxeles,  $I_i$  es la intensidad de color del canal R, G o B del  $i^{th}$  píxel y  $\bar{I}$  es la intensidad media del color calculada como

$$\bar{I} = \sum_i \frac{I_i}{n_p} \quad (58)$$

Con tal de deducir la información que se puede obtener a partir de esta variable, vamos a considerar ahora el caso más sencillo de una superficie homogénea, cuyo color cambia, debido a un proceso químico o físico, desde un color (1) caracterizado por las coordenadas de intensidad RGB  $(I_{1,R}, I_{1,G}, I_{1,B})$  a un color (2) caracterizado por las coordenadas de intensidad RGB  $(I_{2,R}, I_{2,G}, I_{2,B})$ . En este caso, las ecuaciones (59) y (60) para cualquier canal pueden reescribirse como

$$sd = \sqrt{\frac{n_1 (I_1 - \bar{I})^2 + n_2 (I_2 - \bar{I})^2}{n_p}} \quad (59)$$

$$\bar{I} = \frac{n_1 I_1 + n_2 I_2}{n_p} \quad (60)$$

donde  $I_1$  and  $I_2$  representan la intensidad R, G o B para el color (1) y el color (2) (es decir  $I_{1,R}$  y  $I_{2,R}$  respectivamente para el canal R) y  $n_1$  and  $n_2$  el número de píxeles con  $I_1$  y  $I_2$  respectivamente. En este caso, la suma de píxeles con  $I_1$  y  $I_2$  es el número de píxeles de la imagen completa ( $n_p$ ). La ecuación (60) implica que  $sd$  es 0 si cada píxel de toda la superficie tiene el mismo color de intensidad ( $I_1$  o  $I_2$ ) y, para funciones continuas en un intervalo, el teorema de Rolle establece que existe al menos un punto en el que la primera derivada es cero si esta función



alcanza el mismo valor en los límites del intervalo. Este punto, en nuestro caso, corresponde a un máximo ya que  $sd$  no puede ser negativo.

En particular, teniendo en cuenta que

$$n_2 = n_p - n_1 \quad (61)$$

si se introduce la ecuación (60) en la ecuación (59), se obtiene

$$sd = \frac{|I_2 - I_1|}{n_p} \sqrt{n_1 (n_p - n_1)} \quad (62)$$

Diferenciando la ecuación (62) e igualando a cero  $n_1 (n_p - n_1)$  alcanza un máximo si:

$$n_1 = \frac{n_p}{2} = n_2 \quad (63)$$

Por lo tanto, sustituyendo la condición de máximo en la ecuación (62), llegamos al valor máximo de la desviación estándar

$$sd_{max} = \frac{|I_2 - I_1|}{2} \quad (64)$$

El momento en que  $sd$  es máximo es el momento en que una mitad del color de la superficie ha cambiado, es decir, una mitad de la superficie es  $I_1$  y la otra mitad es  $I_2$ . Sustituyendo en la ecuación (60),

$$\bar{I}_{1/2} = \frac{(I_1 + I_2)}{2} \quad (65)$$

En términos de cinética, este tiempo parcial puede considerarse como un tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) y puede relacionarse con la constante cinética de la reacción [155,156].

Para cualquier otro momento, donde  $n_1 = x_1 n_p$  y  $x_1$  es la fracción de píxeles con  $I_1$ ,

$$sd_{x_1} = |I_2 - I_1| \sqrt{x_1 (1 - x_1)} \quad (66)$$

Dividiendo ambas ecuaciones (66) y (64), entonces

$$\frac{sd_{x_1}}{sd_{max}} = \sqrt{4x_1(1 - x_1)} \quad (67)$$

y eliminando la raíz cuadrada, podemos trabajar más fácilmente con las varianzas ( $sd^2$ ):

$$\frac{sd_{x_1}^2}{sd_{max}^2} = 4x_1(1 - x_1) \quad (68)$$

Así, podemos tener una buena estimación de este ratio para diferentes valores de  $x_1$ .

En particular, para  $x_1 = 3/4$  o  $x_1 = 1/4$  obtenemos:

$$\frac{sd_{3/4}^2}{sd_{max}^2} = \frac{sd_{1/4}^2}{sd_{max}^2} = \frac{3}{4} \quad (69)$$

Este resultado significa que si la varianza en un punto es igual a  $\frac{3}{4}$  del valor máximo hay  $\frac{3}{4}$  o  $\frac{1}{4}$  de píxeles con  $I_1$ . Para el momento en que  $\frac{3}{4}$  de los centros han evolucionado al color (2) la intensidad media del color alcanza un valor de:

$$\bar{I}_{3/4} = \frac{(I_1 + 3I_2)}{4} \quad (70)$$

Como ejemplo y desde el punto de vista cinético, se puede identificar una cinética de primer orden para la reacción electrocromática si  $t_{3/4}$  es el doble de  $t_{1/2}$  y estos tiempos se obtienen fácilmente a partir de la evolución temporal de  $sd^2$  y/o  $\bar{I}$ . La Figura 35 muestra la representación gráfica de la evolución de  $sd^2$  con el tiempo para ilustrar estos parámetros.

Por otro lado, si se observa la Figura 34 y se tiene en cuenta la Figura 35,  $t_{1/2} = 0.071$  y  $t_{3/4} = 0.12$ . Siendo la relación  $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 1.69$  para el estudio cronoamperométrico del PEDOT y por tanto no es exactamente el doble pero tiene un valor cercano.

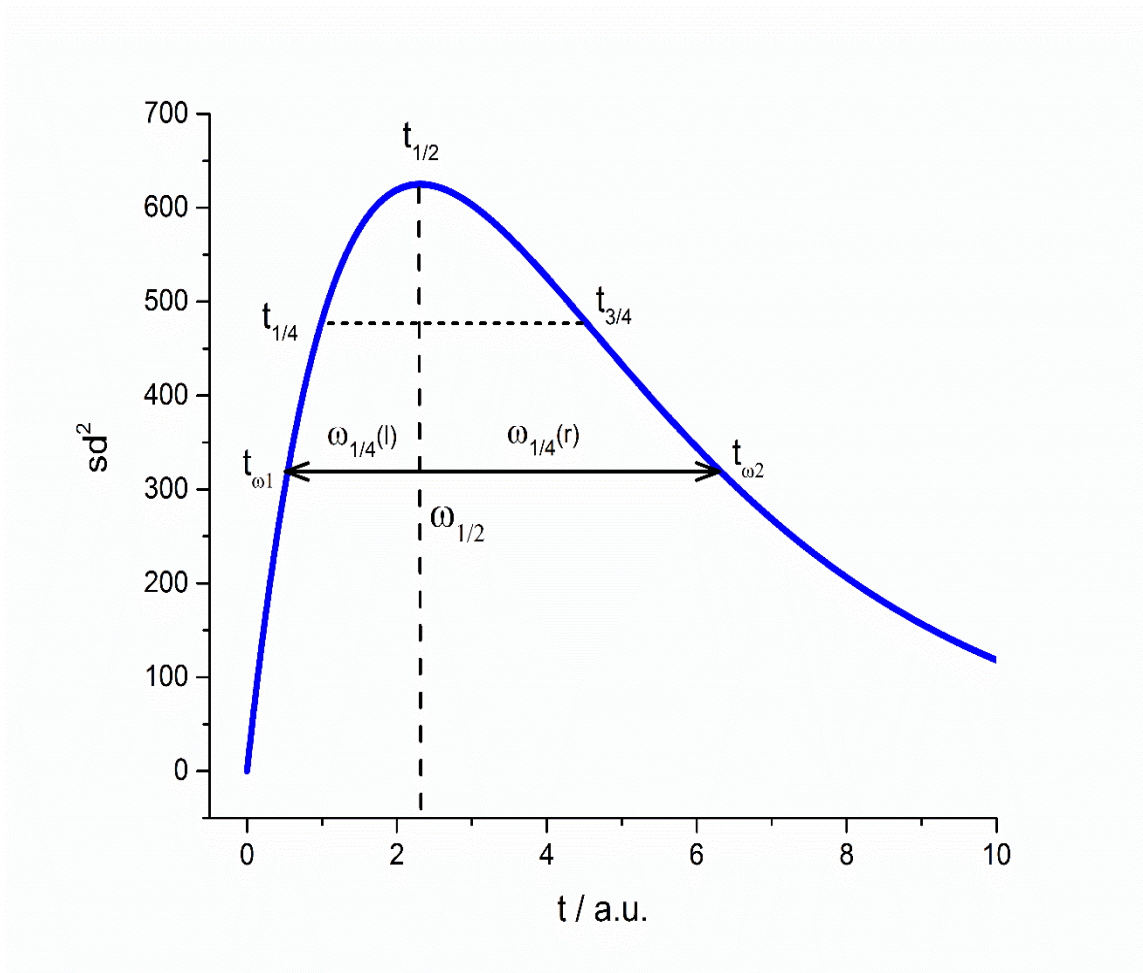


Figura 35. Simulación de  $sd^2$  frente a  $t$ . En esta figura  $t_{1/2}$  es el tiempo de vida media donde  $sd^2$  demuestra el máximo ( $sd_{max}^2$ ).  $t_{1/4}$  el tiempo en el que la concentración superficial de las especies iniciales es  $\frac{1}{4}$  de su valor inicial y  $t_{3/4}$  el tiempo en el que la concentración superficial de las especies iniciales es  $\frac{3}{4}$  de su valor inicial, en ambos casos  $sd^2 = \frac{3}{4}sd_{max}^2$ .  $t_{\omega 1}$  y  $t_{\omega 2}$  el tiempo en el que  $sd^2 = \frac{1}{2}sd_{max}^2$  y  $\omega_{1/2} = t_{\omega 2} - t_{\omega 1}$ ,  $\omega_{1/4}(l) = t_{1/2} - t_{\omega 1}$  y  $\omega_{1/4}(r) = t_{\omega 2} - t_{1/2}$ .

Teniendo en cuenta este resultado experimental, el siguiente paso es explicar sistemáticamente los fundamentos matemáticos subyacentes de la evolución de estos dos parámetros en el tiempo para algunas cinéticas químicas posibles y determinar cuál de ellas es la que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales.

**Cinética de los procesos irreversibles.****Orden cero.**

Considerando el proceso irreversible en el que inicialmente sólo hay A:



para un orden cero, la evolución de la concentración superficial de la especie A ( $\Gamma_A$ ) durante los tiempos transcurridos es

$$\Gamma_A = \Gamma_{A,0} - k_{c1}t \quad (72)$$

donde  $\Gamma_{A,0}$  es la concentración superficial inicial de la especie A y  $k_{c1}$  es la constante cinética en términos de concentración superficial. Suponiendo que  $\Gamma_A$  proporcional al número de píxeles con  $I_1$  ( $n_1$ ) y que para  $t=0$  todos los píxeles son  $I_1$ , entonces  $\Gamma_{A,0}$  debería ser proporcional al número total de píxeles de la imagen ( $n_p$ ). Así, podemos reescribir la ecuación (72) sustituyendo  $\Gamma_A$  por  $n_1$  y  $\Gamma_{A,0}$  por  $n_p$  y  $k_1$  considerada como una constante cinética aparente en términos de número de píxeles.

$$n_1 = n_p - k_1t \quad (73)$$

cuya combinación con la ecuación (62) nos permite obtener expresiones para la evolución temporal de  $sd^2$ .

a) *Análisis de varianza.*

Suponiendo un valor constante para  $k_1$  el número de píxeles con  $I_1$  disminuye y el número de píxeles con  $I_2$  aumenta a lo largo del tiempo, lo que corresponde a la siguiente curva parabólica simétrica (Figura 35):

$$sd^2 = \frac{k_1(I_2 - I_1)^2(n_p - k_1 t)t}{n_p^2} \quad (74)$$

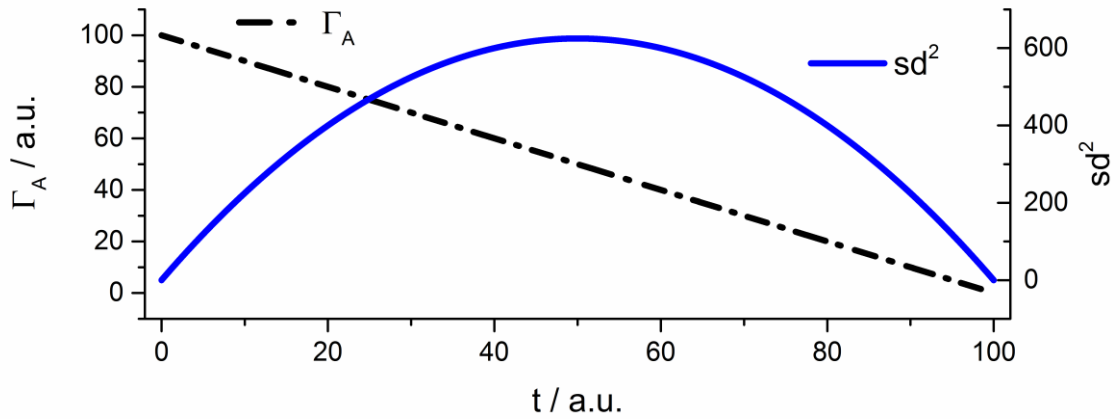


Figura 36 Concentración superficial simulada,  $\Gamma_A$  y la varianza,  $sd^2$  frente al tiempo para un proceso cinético superficial irreversible de orden 0.

donde  $sd^2$  resulta máximo en el momento  $t_m$  que puede ser evaluado a partir

de:

$$sd_{\max}^2 = \frac{k_1(I_2 - I_1)^2(n_p - k_1 t_m)t_m}{n_p^2} = \frac{(I_2 - I_1)^2}{4} \quad (75)$$

$$k_1 = \frac{n_p}{2t_m} \quad \text{or} \quad t_m = \frac{n_p}{2k_1} \quad (76)$$

Por lo tanto, hay una forma directa de obtener el valor de la constante cinética a partir de  $sd_{max}^2$ . Como se esperaba, la ecuación (76) es equivalente a la ecuación obtenida para el tiempo de vida media de la cinética de orden cero.

La anchura del medio pico,  $\omega_{1/2}$  también puede obtenerse igualando la varianza a  $\frac{1}{2}$  de  $sd_{max}^2$ :

$$\frac{sd_{max}^2}{2} = \frac{k_1(I_2 - I_1)^2(n_p - k_1 t_\omega)t_\omega}{n_p^2} = \frac{1}{2} \frac{(I_2 - I_1)^2}{4} \quad (77)$$

donde  $t_\omega$  es el momento en que la varianza es  $\frac{1}{2}$  de la varianza máxima y según la ecuación (69), corresponde a una fracción de píxeles con  $I_1$ ,  $x_1 = 0.146$  o  $x_1 = 0.854$ .

Obteniendo dos soluciones temporales diferentes ( $t_\omega$ ) para esta expresión:

$$t_{\omega 1} = \frac{(2 - \sqrt{2})n_p}{4k_1} \quad \text{and} \quad t_{\omega 2} = \frac{(2 + \sqrt{2})n_p}{4k_1} \quad (78)$$

Por tanto, ( $\omega_{1/2}$ ) se obtiene mediante (véase Figura 34):

$$\omega_{1/2} = t_{\omega 2} - t_{\omega 1} = \frac{(2 + \sqrt{2})n_p}{4k_1} - \frac{(2 - \sqrt{2})n_p}{4k_1} = \frac{n_p}{\sqrt{2}k_1} \quad (79)$$

En este caso, la semianchura de pico ( $\omega_{1/4}$ ) es igual a la derecha y a la izquierda del pico, ya que la varianza frente al tiempo muestra un pico simétrico.

$$\omega_{1/4} = \frac{\omega_{1/2}}{2} = \frac{n_p}{2\sqrt{2}k_1} \quad (80)$$

La Figura 35 muestra cómo medir gráficamente estos parámetros a partir de un  $sd^2$  vs  $t$  de un gráfico.

*b) Análisis de las intensidades medias de color*

Sustituyendo la ecuación (73) en la ecuación (60), obtenemos una dependencia lineal para la  $\bar{I}$  con el tiempo transcurrido como

$$\bar{I} = I_1 + \frac{I_2 - I_1}{n_p} k_1 t \quad (81)$$

**Primer orden.**

Para un proceso de primer orden cinético e irreversible, la concentración superficial cambia según

$$\ln \Gamma_A = \ln \Gamma_{A,0} - k_{c1} t \quad (82)$$

o en términos de número de píxeles con  $I_1$

$$\ln n_1 = \ln n_p - k_1 t \quad (83)$$

Si  $k_1$  es constante, la cinética química depende linealmente de la concentración de la superficie y esta concentración disminuye exponencialmente con el tiempo.

*a) Análisis de varianza.*



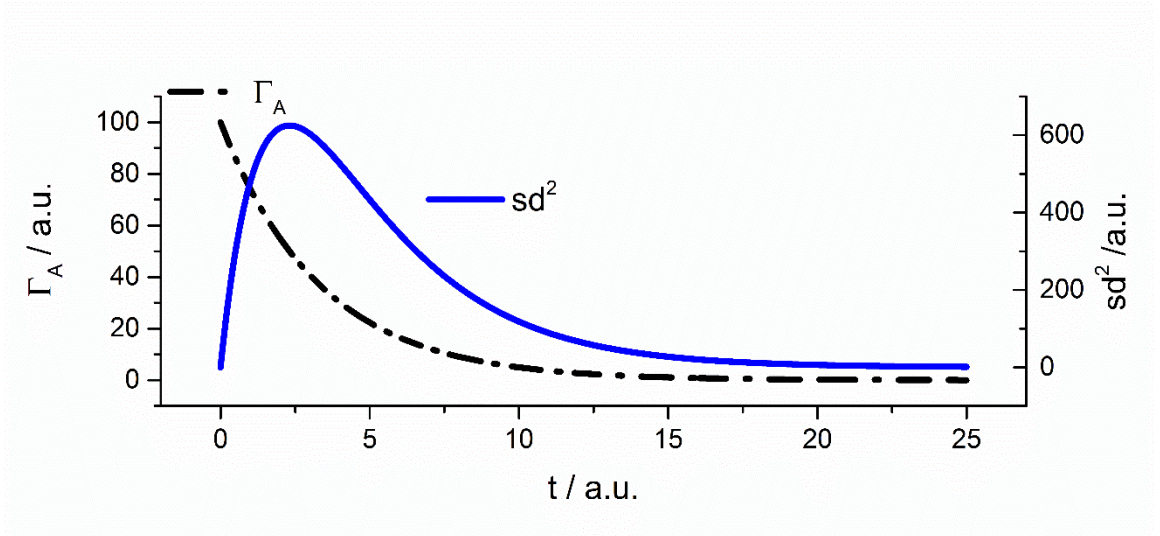


Figura 37 Concentración superficial simulada,  $\Gamma_A$  y la varianza,  $sd^2$  frente al tiempo para un proceso cinético superficial irreversible de orden 1.

La Figura 37 muestra la evolución temporal tanto de la concentración superficial  $\Gamma_A$  disminuyendo exponencialmente y también la evolución temporal de  $sd^2$  mostrando un pico en el momento en que la mitad de los píxeles son  $I_1$  y la otra mitad son  $I_2$  que corresponde a la expresión

$$sd^2 = \frac{(e^{k_1 t} - 1) (I_2 - I_1)^2}{e^{2k_1 t}} \quad (84)$$

Diferenciando e igualando a 0,  $k_1$  puede estimarse a partir del momento en que la varianza resulta máxima ( $t_m$ ):

$$k_1 = \frac{\ln(2)}{t_m} \quad \text{or} \quad t_m = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (85)$$

y de nuevo, esta expresión es equivalente a la obtenida para el tiempo de vida media durante la cinética de primer orden.

También resulta interesante analizar los límites de la ecuación (84). Para los tiempos más cortos y linealizando la función exponencial

$$sd^2 = k_1 t \cdot (I_2 - I_1)^2 \quad (86)$$

Por lo tanto,  $sd^2$  debe cambiar linealmente con el tiempo y la pendiente está relacionada con la constante cinética. En un gráfico logarítmico también se obtiene una dependencia lineal de  $sd^2$  vs  $t$  para los tiempos más cortos (Figura 38a):

$$\ln(sd^2) = \ln(t) + \ln(k_1(I_2 - I_1)^2) \quad (87)$$

Para los tiempos más largos, la ecuación (84) se reduce a:

$$sd^2 = \frac{(I_2 - I_1)^2}{e^{k_1 t}} \quad (88)$$

como el logaritmo de la varianza cambia linealmente con el tiempo transcurrido, la pendiente es la constante cinética para los tiempos más largos (Figura 38b)

$$\ln(sd^2) = \ln(I_2 - I_1)^2 - k_1 t \quad (89)$$

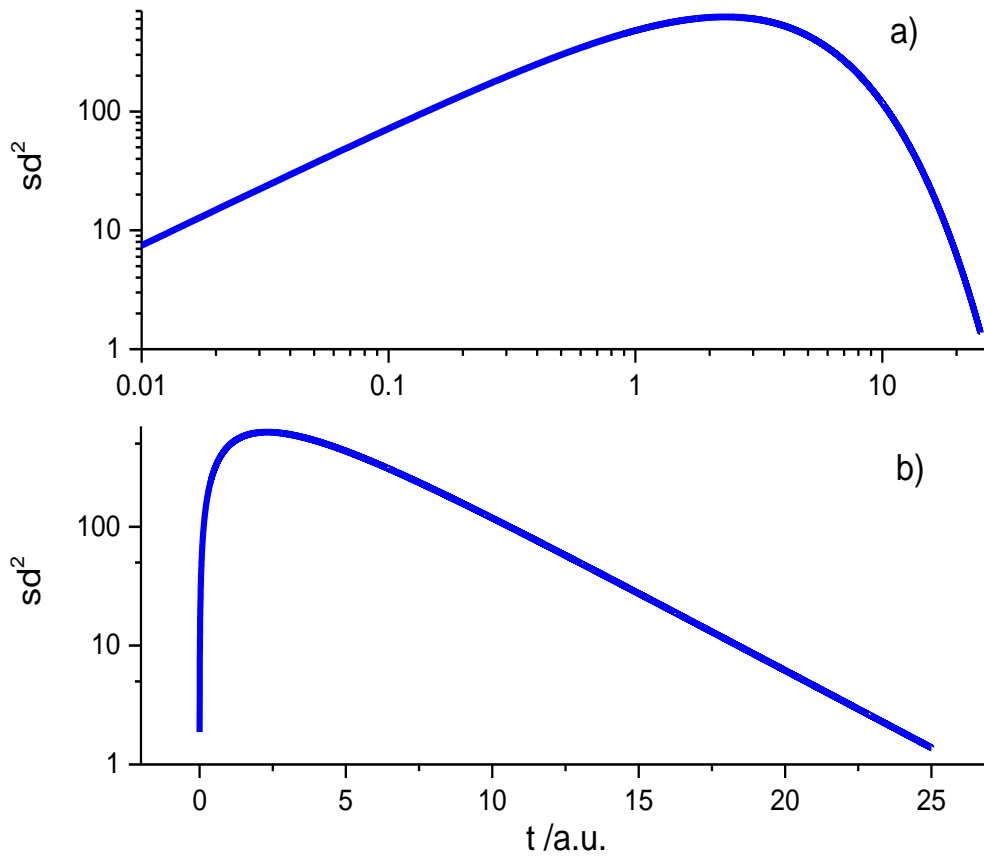


Figura 38. Dependencia de la varianza simulada,  $sd^2$  con respecto al tiempo para un proceso cinético de primer orden. Obsérvese la dependencia lineal para los tiempos más grandes en un  $\ln(sd^2)$  frente a  $t$  (29a) y la dependencia lineal para los tiempos más cortos en un gráfico log-log (29b).

En estos casos vamos a ver las expresiones de, la anchura y semianchura de pico ( $\omega_{1/2}$  y  $\omega_{1/4}$ ), utilizamos la ecuación (84) equivalente a  $\frac{1}{2}$  de la varianza máxima:

$$\frac{sd_{max}^2}{2} = \frac{(e^{k_1 t_\omega} - 1) (I_2 - I_1)^2}{e^{2k_1 t_\omega}} = \frac{(I_2 - I_1)^2}{8} \quad (90)$$

y resolviendo esta expresión para el tiempo ( $t_\omega$ ) obtenemos 2 soluciones:

$$t_{\omega 1} = \frac{\ln(4 - 2\sqrt{2})}{k_1} \quad t_{\omega 2} = \frac{\ln(4 + 2\sqrt{2})}{k_1} \quad (91)$$

En consecuencia,

$$\omega_{1/2} = t_{\omega 2} - t_{\omega 1} = \frac{\ln\left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}}\right)}{k_1} \approx \frac{1.7627}{k_1} \quad (92)$$

$$\omega_{1/4}(right) = t_{\omega 2} - t_m = \frac{\ln(2 + \sqrt{2})}{k_1} \approx \frac{1.2279}{k_1} \quad (93)$$

$$\omega_{1/4}(left) = t_m - t_{\omega 1} = -\frac{\ln(2 - \sqrt{2})}{k_1} \approx \frac{0.5348}{k_1} \quad (94)$$

$$\frac{\omega_{1/4}(right)}{\omega_{1/4}(left)} = -\frac{\ln(2 + \sqrt{2})}{\ln(2 - \sqrt{2})} \approx 2.2961 \quad (95)$$

b) *Análisis de las intensidades medias de color.*

Una expresión para la evolución temporal de la intensidad del color se obtiene sustituyendo la ecuación (83) en la ecuación (60)

$$\ln(|\bar{I} - I_2|) = \ln(|I_1 - I_2|) - k_1 t \quad (96)$$

### **Proceso de segundo orden e irreversible.**

La concentración superficial para un proceso irreversible de segundo orden cambia en función del tiempo según la ecuación (97)

$$\Gamma_A^{-1} = \Gamma_{A,0}^{-1} + k_{c1}t \quad (97)$$

o en términos de número de píxeles con color 1

$$n_1^{-1} = n_p^{-1} + k_1t \quad (98)$$

a) *Análisis de varianza*

Si  $k_1$  se mantiene constante, la velocidad de reacción química disminuye rápidamente con  $t^{-2}$  siguiendo la expresión:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1^2 = -\frac{k_1 n_p^2}{(k_1 t n_p + 1)^2} \quad (99)$$

y la varianza cambia como:

$$sd^2 = \frac{k_1 t (I_2 - I_1)^2 n_p}{(k_1 t n_p + 1)^2} \quad (100)$$

Diferenciando e igualando a 0 la ecuación (100), obtenemos la siguiente expresión para  $k_1$  en el punto donde la varianza alcanza el valor máximo:

$$k_1 = \frac{1}{t_m n_p} \quad \text{or} \quad t_m = \frac{1}{k_1 n_p} \quad (101)$$

Esta expresión es equivalente a la obtenida para la cinética de segundo orden.

La ecuación (100) en forma logarítmica es:

$$\ln(sd^2) = \ln(k_1(I_2 - I_1)^2 n_p) + \ln(t) - 2 \cdot \ln(k_1 n_p t + 1) \quad (102)$$

Para tiempos largos,

$$\ln(sd^2) = \ln \frac{(I_2 - I_1)^2}{k_1 n_p} - \ln(t) \quad (103)$$

y para los tiempos más cortos:

$$sd^2 = k_1 t (I_2 - I_1)^2 n_p \quad (104)$$

y:

$$\ln(sd^2) = \ln(k_1 n_p (I_2 - I_1)^2) + \ln(t) \quad (105)$$

Por lo tanto, tenemos una dependencia lineal para los tiempos más cortos con una pendiente positiva +1 y también lineal para los tiempos más grandes pero con la pendiente -1 en un gráfico log-log ( Figura 39).

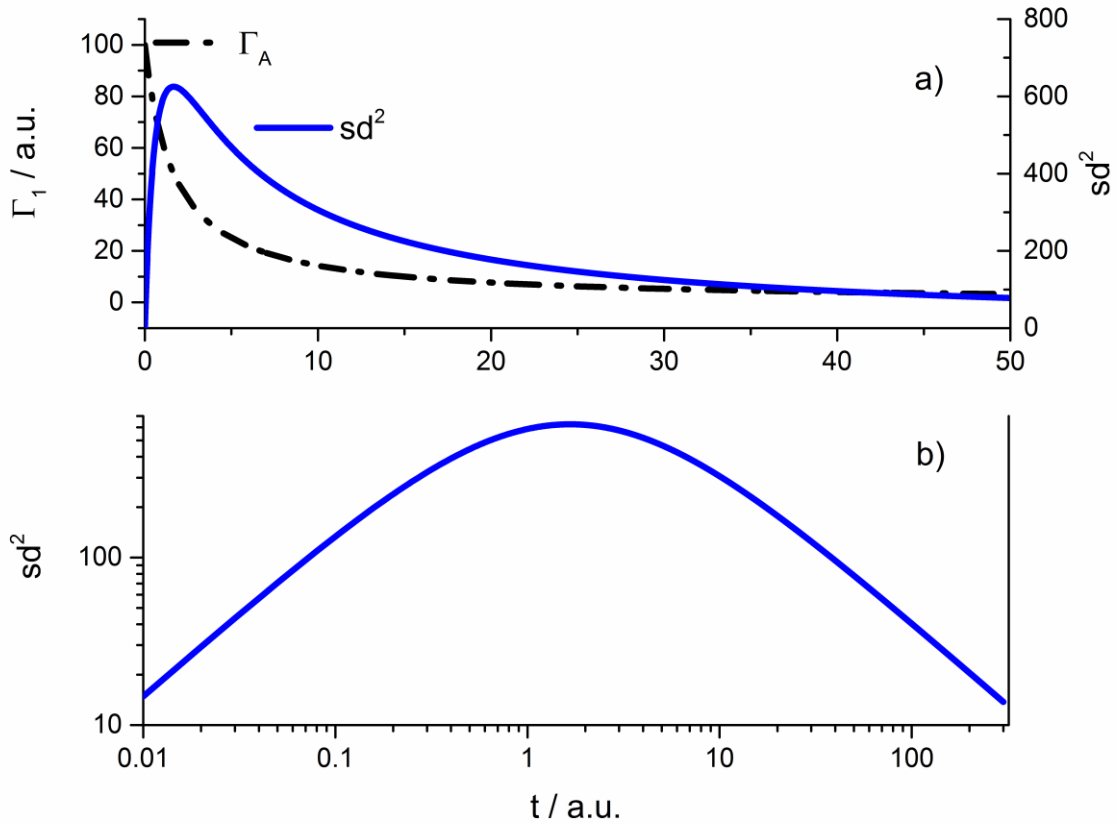


Figura 39. Concentración superficial simulada,  $\Gamma_A$  y la varianza  $sd^2$  frente al tiempo para un proceso cinético superficial irreversible de orden 2. Escalas lineales (30a) y log-log (30b).

En lo que se refiere a la anchura y semianchura de pico ( $\omega_{1/2}$  y  $\omega_{1/4}$ ), operamos de la misma manera que para la cinética de primer orden, igualando la expresión de la varianza a  $1/2$  del máximo de la varianza:

$$\frac{sd_{max}^2}{2} = \frac{k_1 t_\omega (I_2 - I_1)^2 n_p}{(k_1 t_\omega n_p + 1)^2} = \frac{(I_2 - I_1)^2}{8} \quad (106)$$

Resolviendo esta expresión, obtenemos 2 posibles valores de tiempo:

$$t_{\omega 1} = \frac{3 - 2\sqrt{2}}{k_1 n_p} \quad t_{\omega 2} = \frac{3 + 2\sqrt{2}}{k_1 n_p} \quad (107)$$

Llegando a:

$$\omega_{1/2} = t_{\omega_2} - t_{\omega_1} = \frac{4\sqrt{2}}{k_1 n_p} \approx \frac{5.6569}{k_1 n_p} \quad (108)$$

$$\omega_{1/4}(\text{derecha}) = t_{\omega_2} - t_m = \frac{2 + 2\sqrt{2}}{k_1 n_p} \approx \frac{4.8284}{k_1 n_p} \quad (109)$$

$$\omega_{1/4}(\text{izquierda}) = t_m - t_{\omega_1} = \frac{2\sqrt{2} - 2}{k_1 n_p} \approx \frac{0.8284}{k_1 n_p} \quad (110)$$

$$\frac{\omega_{1/4}(\text{derecha})}{\omega_{1/4}(\text{izquierda})} = \frac{4.8284}{0.8284} \approx 5.8286 \quad (111)$$

Cabe destacar que esta relación resulta ser mayor que para los órdenes cinéticos 0 y 1.

*b) Análisis de las intensidades medias de color*

Una expresión para la evolución temporal de  $\bar{I}$  se obtiene sustituyendo la ecuación (98) en la ecuación (60).

$$\bar{I} = \frac{I_1 + I_2 n_p k_1 t}{1 + n_p k_1 t} \quad (112)$$

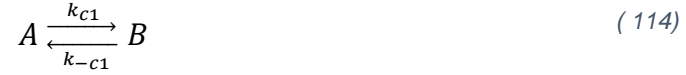
Esta expresión es difícil de manejar para obtener una buena estimación de la constante cinética. Sin embargo, se puede reescribir como

$$\frac{\bar{I} - I_1}{I_2 - \bar{I}} = n_p k_1 t \quad (113)$$



**Cinética del proceso de primer orden y reversible.**

Para un proceso de primer orden y reversible



$$\Gamma_A = \Gamma_{A,0} \left( \frac{k_{c1} e^{(k_{-c1} + k_{c1})t}}{k_{-c1} + k_{c1}} + \frac{k_{-c1}}{k_{-c1} + k_{c1}} \right) \quad (115)$$

El número de píxeles con  $I_1$  varían según la ecuación (114) expresada en términos de número de píxeles

$$n_1 = n_p \left( \frac{k_1 e^{-(k_{-1} + k_1)t}}{k_{-1} + k_1} + \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_1} \right) \quad (116)$$

a) *Análisis de varianza*

Sustituyendo en la ecuación (62), obtenemos para la varianza

$$sd^2 = \frac{k_1 (e^{(k_{-1} + k_1)t} - 1) (k_{-1} e^{(k_{-1} + k_1)t} + k_1) (I_2 - I_1)^2}{(e^{(k_{-1} + k_1)t})^2 (k_{-1} + k_1)^2} \quad (117)$$

El máximo se alcanza cuando

$$t_m = \frac{\ln \left( \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} \right)}{k_{-1} + k_1} \quad (118)$$

Observando la ecuación (118), si  $k_{-1} > k_1$  no existe una solución real para el momento en que la varianza resulta máxima, ya que  $\frac{1}{2}$  de la superficie con  $I_2$  nunca se alcanza, ya que el equilibrio se logra cuando  $n_2 < n_1$ .

Para los tiempos más largos, la función de varianza se reduce a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} sd^2 = \frac{k_1 k_{-1} (I_2 - I_1)^2}{(k_{-1} + k_1)^2} \quad (119)$$

Esto significa que se espera un valor constante (sin dependencia del tiempo) para los tiempos más grandes, como se pudo observar en la simulación de la Figura 40.

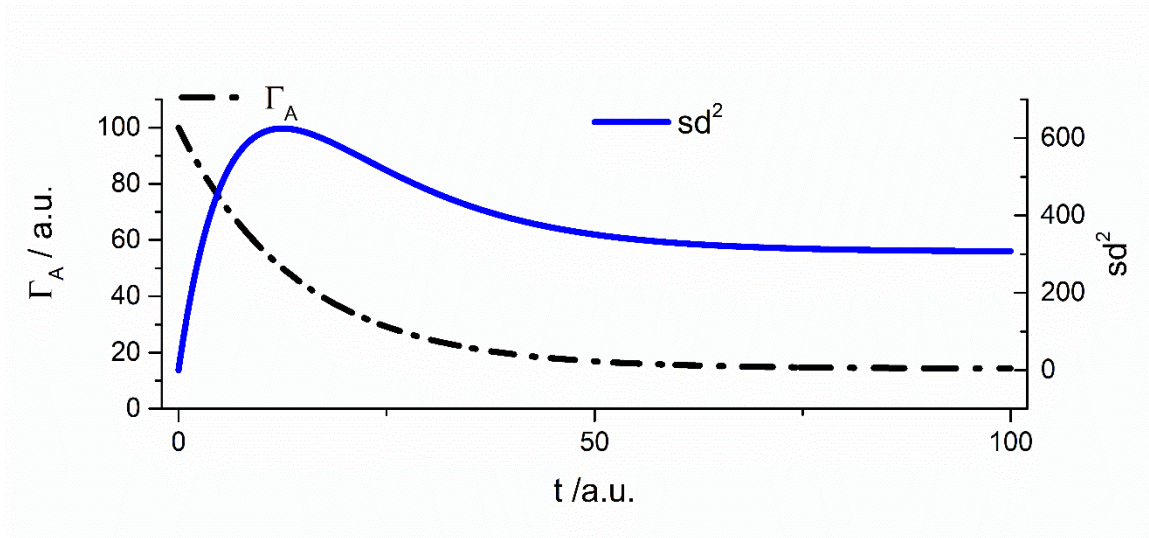


Figura 40. Concentración superficial simulada,  $\Gamma_A$  y la varianza,  $sd^2$ , en función del tiempo para un proceso de primer orden y reversible.

Para el  $\omega_{1/2}$  y  $\omega_{1/4}$  primero obtenemos el momento en que la varianza es igual a  $\frac{1}{2}$  de la varianza máxima:

$$\frac{k_1 (e^{(k_{-1}+k_1)t_\omega} - 1) (k_{-1} e^{(k_{-1}+k_1)t_\omega} + k_1) (I_2 - I_1)^2}{(e^{(k_{-1}+k_1)t_\omega})^2 (k_{-1} + k_1)^2} = \frac{(I_2 - I_1)^2}{8} \quad (120)$$

y resolviendo esta ecuación, obtenemos  $t_{\omega_2}$ ,  $t_{\omega_1}$ ,  $\omega_{1/2}$  y  $\omega_{1/4}$ :

$$t_{\omega_2} = \frac{\ln\left(-\frac{2k_1((\sqrt{2}+2)k_{-1} + (\sqrt{2}-2)k_1)}{k_{-1}^2 - 6k_1k_{-1} + k_1^2}\right)}{k_{-1} + k_1} \quad (121)$$

$$t_{\omega_1} = \frac{\ln\left(\frac{2k_1((\sqrt{2}-2)k_{-1} + (\sqrt{2}+2)k_1)}{k_{-1}^2 - 6k_1k_{-1} + k_1^2}\right)}{k_{-1} + k_1} \quad (122)$$

$$\omega_{1/2} = t_{\omega_2} - t_{\omega_1} = \frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{(2-\sqrt{2})r - (2+\sqrt{2})}{(2+\sqrt{2})r - (2-\sqrt{2})}\right) \quad (123)$$

$$\omega_{1/4}(\text{derecha}) = t_{\omega_2} - t_m = \frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{(\sqrt{2}+2)r^2 - 4r + 2 - \sqrt{2}}{r^2 - 6r + 1}\right) \quad (124)$$

$$\omega_{1/4}(\text{izquierda}) = t_m - t_{\omega_1} = \frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{r^2 - 6r + 1}{(2-\sqrt{2})r^2 - 4r + 2 + \sqrt{2}}\right) \quad (125)$$

donde  $r = k_1/k_{-1}$ .

$\omega_{1/2}$  y  $\omega_{1/4}$  (*derecha*) toman valores reales sólo si  $r > (2 + \sqrt{2})/(2 - \sqrt{2}) \approx$

5.828).  $\omega_{1/4}$  (*izquierda*) sólo si  $r > 1$

b) *Análisis de las intensidades medias de color.*

Para las intensidades medias de color, sustituyendo la ecuación (116) en la ecuación (60), obtenemos

$$\bar{I} = \frac{k_1(I_1 - I_2)}{(k_{-1} + k_1)} e^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{I_1k_{-1} + I_2k_1}{k_{-1} + k_1} = ae^{-(k_1+k_{-1})t} + b \quad (126)$$

Podemos simplificar definiendo dos parámetros constantes  $a$  y  $b$ :

$$a = \frac{k_1(I_1 - I_2)}{(k_{-1} + k_1)}; \quad b = \frac{I_1k_{-1} + I_2k_1}{k_{-1} + k_1} \quad (127)$$

En esta ecuación  $b$  puede estimarse a partir de la intensidad media del color en el equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ ), y después de

$$\ln(\bar{I} - b) = \ln(a) - (k_1 + k_{-1})t \quad (128)$$

Llegados a este punto, vamos a hablar acerca de las características del modelo. La validez de este modelo requiere un valor constante de la constante cinética durante todo el experimento, un sistema binario en el que sólo son posibles dos colores y ningún control de difusión de la velocidad de reacción química entre otros factores no ideales. En este modelo simplificado no se consideran las interacciones laterales entre centros vecinos que pueden modificar la cinética. Si se dan estas condiciones, el estudio de la evolución de  $sd^2$  y  $\bar{I}$  frente al tiempo permite identificar diferentes situaciones cinéticas. La cinética de orden cero muestra un pico simétrico si se representa  $sd^2$  frente al tiempo, la de primer orden muestra un pico asimétrico para el  $sd^2$  vs  $t$  pero una dependencia lineal para los tiempos más largos representando  $\ln(sd^2)$  frente a  $\ln(t)$ . Para la cinética de segundo orden, se obtiene un pico asimétrico para el  $sd^2$  vs  $t$  pero un gráfico simétrico para el gráfico de  $\ln(sd^2)$  vs  $\ln(t)$ . La tabla 4 recoge un resumen de estas situaciones.

Tabla 4. Simetría de  $sd^2$  frente al tiempo para discernir entre el orden cero (0), el primero (1) y el segundo (2) para los procesos irreversibles.

<b>Orden</b>	<b><math>sd^2</math> vs <math>t</math></b>	<b><math>\ln(sd^2)</math> vs <math>\ln(t)</math></b>
0	Simétrico	Asimétrico
1	Asimétrico	Asimétrico
2	Asimétrico	Simétrico

Además, la constante cinética puede obtenerse a partir del tiempo de vida media (el máximo de la varianza) o de las pendientes de  $sd^2$  o  $\bar{I}$  contra  $t$  como se ha explicado anteriormente.

A modo de resumen, la Tabla 5 y la Tabla 6 recogen todas las ecuaciones características obtenidas del análisis de la varianza frente al tiempo durante las reacciones químicas de diferente orden cinético.

La Tabla 5 y la Tabla 6 muestran diferentes estrategias para identificar procesos cinéticos y obtener valores numéricos de las constantes cinéticas. Aparte del análisis de simetría de la Tabla 6, también es posible tener una forma rápida de identificar diferentes cinéticas a partir de la relación entre  $\omega_{1/4}(right)$  y  $\omega_{1/4}(left)$ : 1, 2.30 y 5.83 para el orden cero, el primer orden y el segundo orden, respectivamente. Para los procesos reversibles y para tiempos largos, un valor no nulo y constante de  $sd^2$  es una buena manera de identificarlo.

En cuanto al valor numérico de las constantes cinéticas, para los procesos irreversibles, el tiempo de vida media da una medida directa de la constante cinética [157]. Para los procesos reversibles, y si  $k_1 > k_{-1}$ , a partir del tiempo de semidesintegración y del parámetro  $\omega_{1/4}(left)$  o el límite de varianza para tiempos grandes es posible obtener valores para ambas constantes cinéticas. También es posible obtener constantes cinéticas a partir de diferentes gráficas de  $sd^2$  o  $\ln(sd^2)$  frente al tiempo o  $\ln(t)$ .

Tabla 5. Evolución temporal de  $sd^2$  para diferentes situaciones cinéticas. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles.

Orden	$sd^2$	$\lim_{t \rightarrow 0} sd^2$	$\lim_{t \rightarrow \infty} sd^2$	$\lim_{t \rightarrow 0} \ln(sd^2)$	$\lim_{t \rightarrow \infty} \ln(sd^2)$
0 (i)	$\frac{k_1(I_2 - I_1)^2(n_p - k_1 t)t}{n_p^2}$	$\frac{k_1 t(I_2 - I_1)^2}{n_p}$	-	-	-
1 (i)	$\frac{(e^{k_1 t} - 1)(I_2 - I_1)^2}{e^{2k_1 t}}$	$k_1 t(I_2 - I_1)^2$	$\frac{(I_2 - I_1)^2}{e^{k_1 t}}$	$\ln(k_1(I_2 - I_1)^2) + \ln(t)$	$\ln(I_2 - I_1)^2 - k_1 t$
2 (i)	$\frac{k_1 t(I_2 - I_1)^2 n_p}{(k_1 t n_p + 1)^2}$	$k_1 t(I_2 - I_1)^2 n_p$	$\frac{(I_2 - I_1)^2}{k_1 t n_p}$	$\ln(k_1(I_2 - I_1)^2 n_p) + \ln(t)$	$\ln\left(\frac{(I_2 - I_1)^2}{k_1 n_p}\right) - \ln(t)$
1 (r)	$\frac{k_1 (e^{k_{-1} t + k_1 t} - 1)(k_{-1} e^{k_{-1} t + k_1 t} + k_1)(I_2 - I_1)^2}{(e^{k_{-1} t + k_1 t})^2 (k_{-1} + k_1)^2}$	$k_1 t(I_2 - I_1)^2$	$\frac{k_1 k_{-1} (I_2 - I_1)^2}{(k_{-1} + k_1)^2}$	$\ln(k_1(I_2 - I_1)^2) + \ln(t)$	$\ln\left(\frac{k_1 k_{-1} (I_2 - I_1)^2}{(k_{-1} + k_1)^2}\right)$

Tabla 6. Tiempo de vida media  $t_{1/2}$ , anchura de media cresta  $\omega_{1/2}$  y anchura media  $\omega_{1/4}$  (right) y  $\omega_{1/4}$  (left) para la evolución temporal de  $sd^2$  para diferentes situaciones cinéticas. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles.

Orden	$t_{1/2}$	$\omega_{1/2}$	$\omega_{1/4}$ (derecha, d)	$\omega_{1/4}$ (izquierda, i)	$\frac{\omega_{1/4}(\text{derecha, d})}{\omega_{1/4}(\text{izquierda, i})}$
0 (i)	$\frac{n_p}{2k_1}$	$\frac{n_p}{\sqrt{2}k_1}$	$\frac{n_p}{2\sqrt{2}k_1}$	$\frac{n_p}{2\sqrt{2}k_1}$	1
1 (i)	$\frac{\ln(2)}{k_1}$	$\frac{1.76}{k_1}$	$\frac{1.23}{k_1}$	$\frac{0.53}{k_1}$	2.30
2 (i)	$\frac{1}{k_1 n_p}$	$\frac{5.66}{k_1 n_p}$	$\frac{4.83}{k_1 n_p}$	$\frac{0.83}{k_1 n_p}$	5.83
1 (r)	$\frac{\ln\left(\frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}}\right)}{k_{-1} + k_1}$	$\frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{0.59r - 3.41}{3.41r - 0.59}\right)$	$\frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{3.41r^2 - 4r + 0.59}{r^2 - 6r + 1}\right)$	$\frac{r}{k_1(r+1)} \ln\left(\frac{r^2 - 6r + 1}{0.59r^2 - 4r + 3.41}\right)$	-

El análisis de la evolución temporal de  $\bar{I}$  también ayuda a obtener la cinética de la reacción superficial. Se observa que una dependencia lineal de  $\bar{I}$  frente a  $t$  se obtiene si hay una cinética de orden 0, para una cinética de orden 1 la dependencia lineal es de  $\ln(\bar{I} - I_2)$  vs  $t$  y para una cinética de orden 2  $\frac{\bar{I}-I_1}{I_2-\bar{I}}$  debe variar linealmente con el tiempo transcurrido. Finalmente, se define una estrategia para obtener las constantes cinéticas para una reacción superficial reversible y de orden 1 estudiando la dependencia de  $\bar{I}$  con el tiempo transcurrido. En este caso, se obtiene el valor límite de la intensidad media del color,  $b$ , para el tiempo más largo y a partir de la ecuación (127) se pueden calcular ambas constantes cinéticas. La Tabla 7 recoge y resume todas estas ecuaciones. Hay que tener en cuenta que los parámetros  $I_1, I_2$  y  $n_p$  pueden ser conocidos y mantenerse constantes durante el experimento.

Tabla 7. Evolución temporal de las intensidades medias de color,  $\bar{I}$  para diferentes casos cinéticos. (i) se refiere a procesos irreversibles y (r) a procesos reversibles.

Orden	Expresión matemática
0 (i)	$\bar{I} = I_1 + \frac{I_2 - I_1}{n_p} k_1 t$
1 (i)	$\ln( \bar{I} - I_2 ) = \ln( I_1 - I_2 ) - k_1 t$
2 (i)	$\frac{\bar{I} - I_1}{I_2 - \bar{I}} = n_p k_1 t$
1 (r)	$\bar{I} = a e^{-(k_1 + k_{-1})t} + b; a = \frac{k_1(I_1 - I_2)}{(k_{-1} + k_1)}, b = \frac{I_1 k_{-1} + I_2 k_1}{k_{-1} + k_1}$ $\ln(\bar{I} - b) = \ln(a) - (k_1 + k_{-1})t$

Una vez visto todo el desarrollo teórico, es hora de recuperar la Figura 34 y operando tal y como hemos estado debatiendo hasta ahora, se construye la Figura 41.



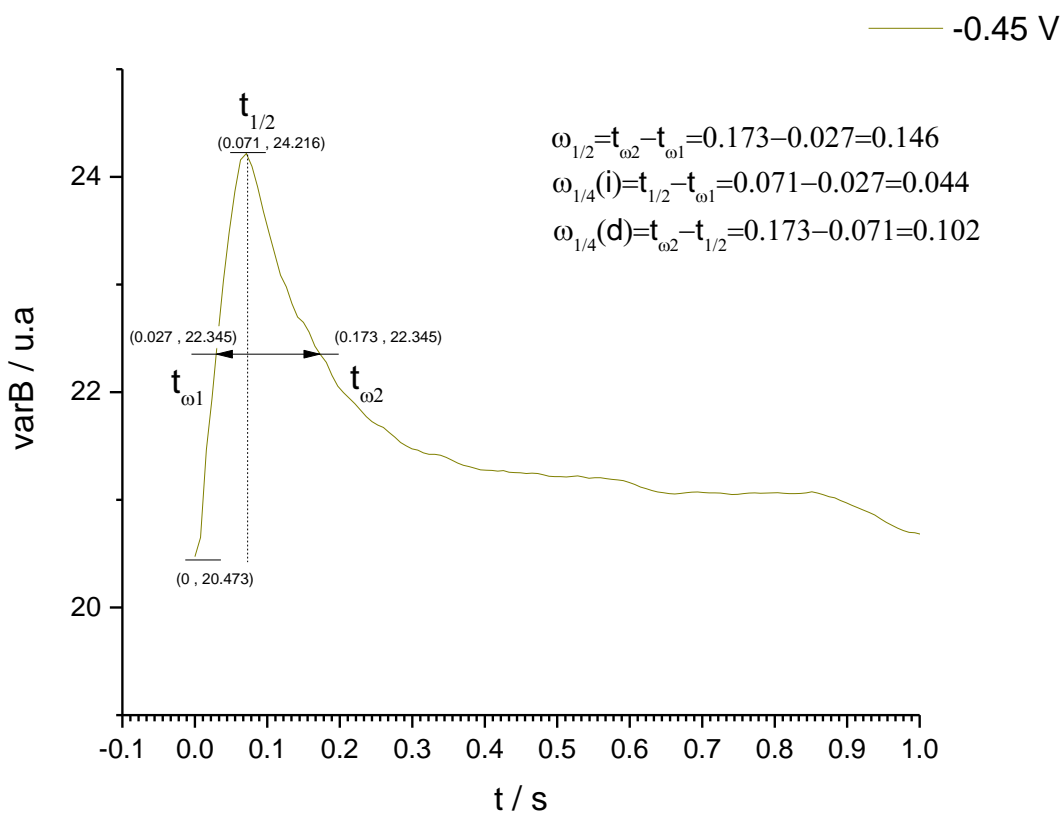


Figura 41. Estudio teórico de la cinética del PEDOT mediante la metodología DVEC.

La cual nos muestra la relación entre

$$\frac{\omega_{1/4}(\text{derecha})}{\omega_{1/4}(\text{izquierda})} = \frac{0.102}{0.044} = 2.32 \quad (129)$$

Indicativo de una cinética de primer orden irreversible según las deducciones teóricas que hemos ido comentando hasta ahora con una constante de  $12.5 \text{ s}^{-1}$  según las expresiones recogidas en la Tabla 6.

5.2.1.3. Estudios voltamperométricos y mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) acoplados a la metodología video digital RGB electroquímica (DVEC).

Llegados a este punto, es necesario comentar los estudios voltamperométricos en el depósito cronoamperométrico aplicando 1.1V durante 15s en medio acuoso.

Tras realizar el depósito, se caracterizó mediante voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido. En primer lugar, se va a analizar la intensidad de color y la desviación estándar de la voltamperometría cíclica a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ :

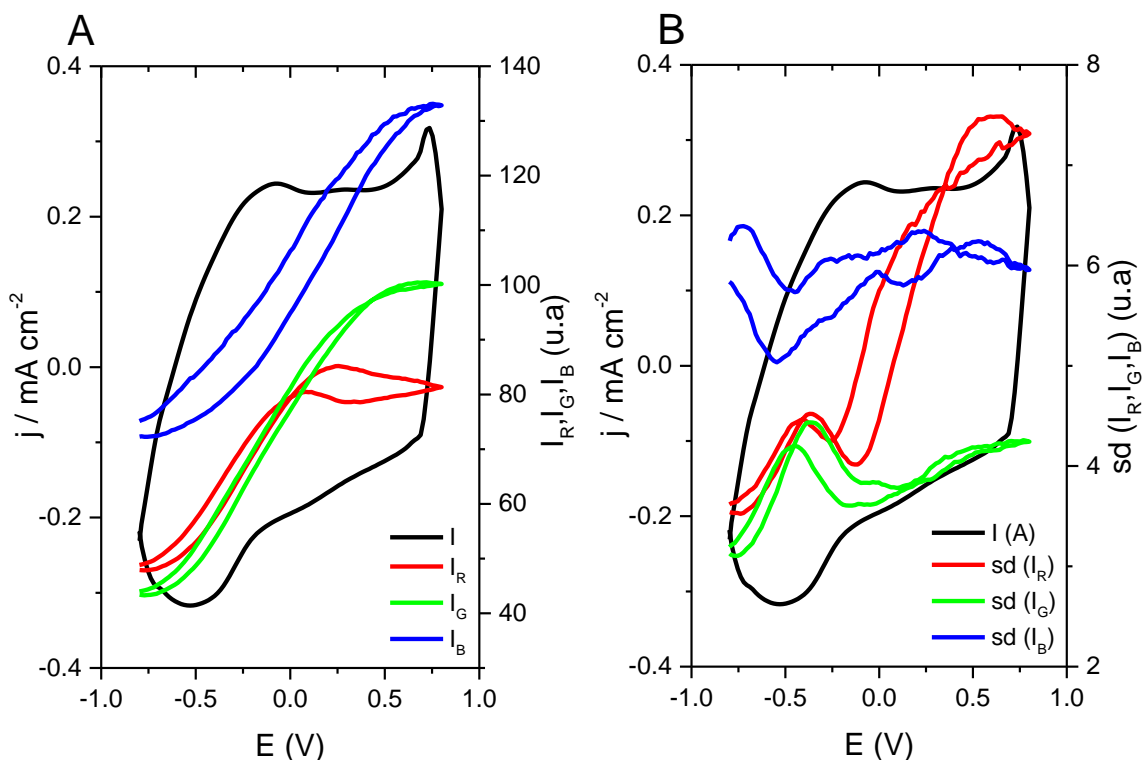


Figura 42. Voltamperometría cíclica a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  de  $-0.8\text{V}$  a  $0.8\text{V}$  sobre un electrodo de ITO, utilizando como electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$  y como contraelectrodo una malla de platino. (a) Representación de la intensidad de corriente frente al potencial y la intensidad de color frente al potencial. (b) Representación de la intensidad de corriente frente al potencial y la desviación estándar de color frente al potencial.

Tal como se puede observar, en la Figura 42(A), la intensidad de color RGB muestra una tendencia casi coincidente para el canal rojo y verde, se produce un aumento de la intensidad de color en el sentido de oxidación y de igual manera en el canal azul. Pero como se puede apreciar, el canal azul muestra una primera zona donde aumenta la intensidad de color azul (-0.8 a -0.5V), seguida de otra zona donde empieza a aumentar, pero con una pendiente menor produciéndose una estabilización en la desviación estándar de color, Figura 42(B), (de -0.5V a -0.2V) y posteriormente aparece un nuevo aumento de la intensidad de color con una pendiente mayor de -0.2V a 0.8V.

Ya hemos visto a lo largo de este discurso que la variable comparable con la intensidad de corriente es la derivada respecto al tiempo de la intensidad de color. Por dicho motivo, se va a exponer a continuación la variación de la derivada de la intensidad de color respecto al tiempo en función del potencial aplicado durante el experimento voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido.

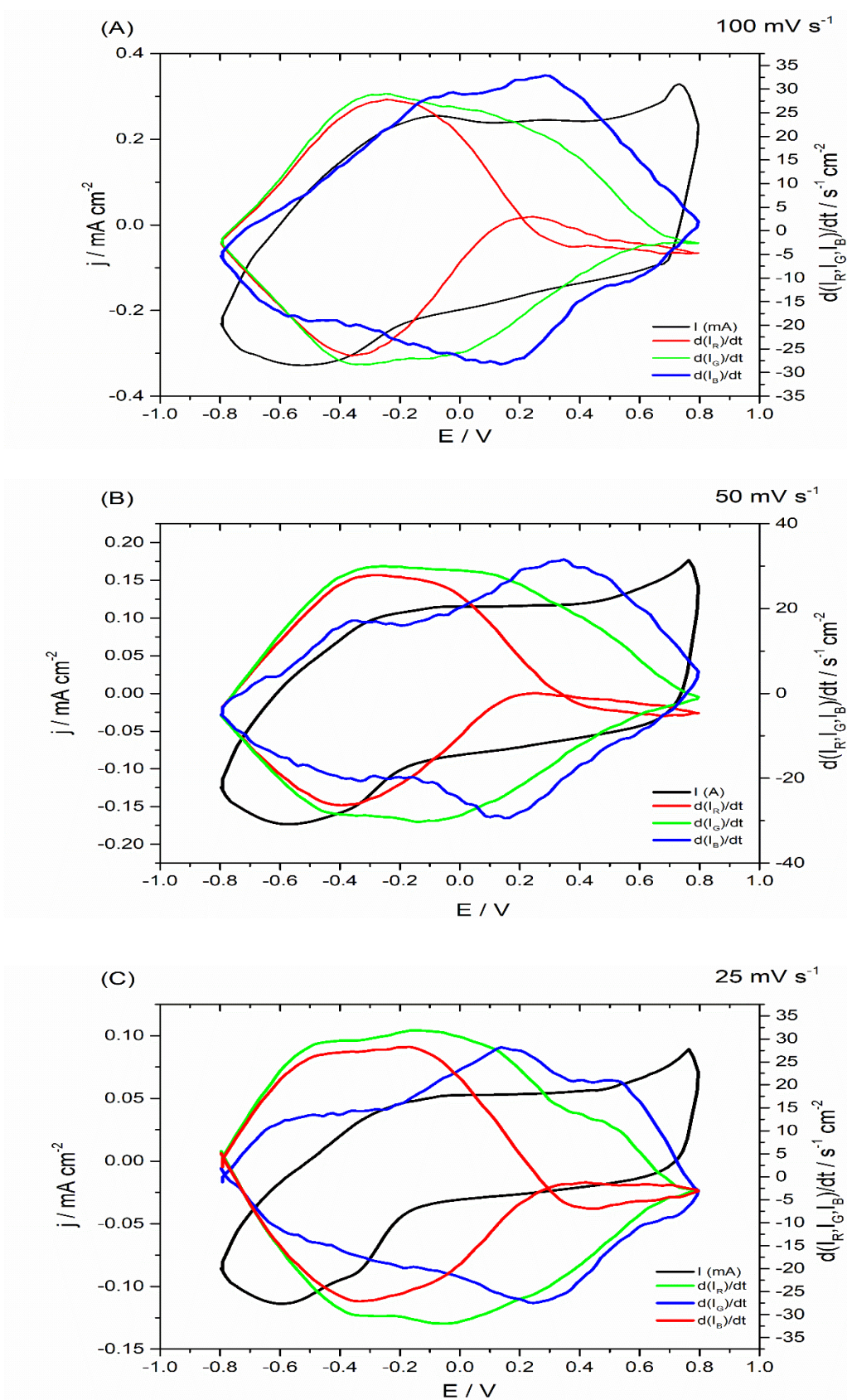


Figura 43. Estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido del PEDOT en un medio acuoso 0.1M LiClO<sub>4</sub> acoplado al estudio mediante DVEC. (A) A 100 mV s<sup>-1</sup>, (B) A 50 mV s<sup>-1</sup> y (C) A 25 mV s<sup>-1</sup>

En la Figura 43, se puede observar los voltamperogramas a 100, 50 y 25 mVs<sup>-1</sup>. Es reseñable destacar que en las tres velocidades el canal rojo y verde ofrecen información similar: se observa un aumento en sentido de oxidación de -0.8 hasta 0V y posteriormente empieza a decaer hasta 0.8V, siendo diferente en el canal rojo porque además se observa otra zona característica de 0.2V a 0.8V donde la  $dI_R/dt$  adopta valores cercanos a 0. Y finalmente, el canal Azul, sí que presenta diferencias entre velocidades de barrido, siendo éstas notables en el sentido de oxidación.

Teniendo en cuenta dichas tendencias, se puede deducir que los diferentes canales RGB permiten separar procesos, debido a que los tres tienen comportamientos diferentes a lo largo del experimento. Siendo necesario un estudio más profundo del sistema para conocer cuáles son los procesos implicados. Siguiendo con éste objetivo, se va a realizar una caracterización mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para obtener información significativa del sistema y además apreciar el potencial de la metodología DVEC y sus limitaciones a altas o bajas frecuencias[100].

Para ello, hay que recordar que en las técnicas de impedancia [158,159], la perturbación de tensión sinusoidal de un sistema electroquímico ( $V(t)$ ) y la respuesta de la corriente ( $I(t)$ ) pueden escribirse como

$$V(t) = V_0 + A_V \sin(\omega t + \Phi_V) \quad (130)$$

$$I(t) = I_0 + A_I \sin(\omega t + \Phi_I) \quad (131)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular ( $2\pi f$  donde  $f$  es la frecuencia de perturbación),  $V_0$  y  $I_0$  son el potencial y la corriente de estabilización  $A_V$  y  $I_V$  son la amplitud de la tensión oscilatoria, normalmente dada en V cuadrática media (*rms*), y la corriente oscilatoria y  $\Phi_V$  y  $\Phi_I$  son la fase del potencial y la corriente. Ambas señales se sincronizan y se introducen en el mismo analizador de respuesta en frecuencia para cada frecuencia, desde kHz hasta mHz, lo que nos proporciona los espectros de impedancia. Por lo general  $\Phi_I$  es relativa a  $\Phi_V$  que se fija en 0.

Simultáneamente, se pueden grabar vídeos digitales durante la caracterización de la impedancia en condiciones de luz controladas para extraer, posteriormente, todos los fotogramas (imágenes) para el análisis RGB. Es recomendable recortar las imágenes al área de interés, ya que reduce significativamente el tiempo de análisis. De este modo, se obtienen tres matrices de intensidad de color para cada luz. En el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Valencia, se ha desarrollado un software propio basado en Free Pascal Lazarus para obtener automáticamente estas matrices en imágenes consecutivas. Para cada matriz de luz, las intensidades medias ( $\bar{I}_c$  donde  $c = R, G$  o  $B$ ) se calculan:

$$\bar{I}_c = \left| \frac{\sum_{i=1}^{n_p} I_i}{n_p} \right|_c \quad (132)$$

donde  $I_i$  es la intensidad luminosa del píxel  $i$  y  $n_p$  es el número total de píxeles en el área analizada. Desde un punto de vista práctico, la ecuación (132) proporciona tres valores estadísticos de R G y B para cada imagen analizada, que es una cantidad de datos factible teniendo en cuenta el gran número de áreas y píxeles analizados [126,127,160].

Supongamos ahora un caso simplificado de la ecuación (132) en el que un cambio de color en un material electrocrómico tiene lugar desde una intensidad de color característica en la forma blanqueada ( $I_B$ ) a la intensidad de color de la forma coloreada ( $I_C$ ). En un momento dado, cierto número de píxeles de la zona analizada debe tener  $I_B$  color ( $n_B$ ) y el resto de píxeles debe tener  $I_C$  color ( $n_C$ ) durante la transición de color. Así pues la ecuación (1) se puede reescribir como,

$$\bar{I}_C = \frac{n_C I_C + n_B I_B}{n_p} = \frac{(n_p - n_B) I_C + n_B I_B}{n_p} \quad (133)$$

y como menores cambios de potencial inducen menores cambios de color que pueden ser cuantificados por:

$$\frac{d\bar{I}_C}{dE} = \frac{(I_B - I_C)}{n_p} \frac{dn_B}{dE} \quad (134)$$

Considerando que el número de centros electrocrómicos es proporcional al número de píxeles ( $k'n_B$ ) [161], esta última expresión puede introducirse dentro de la derivada de la carga eléctrica frente al potencial (es decir, la capacitancia) resultante:

$$\frac{dq}{dE} = \frac{dq}{dt} \frac{dt}{dE} = \frac{d(nFAk'n_B)}{dt} \frac{dt}{dE} = nFAk' \frac{dn_B}{dt} \frac{dt}{dE} = nFAk' \left( \frac{dn_B}{dE} \right) \quad (135)$$

donde  $n$  es el número de electrones implicados  $F$  es la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) y  $k'$  es una constante de proporcionalidad.

Entonces, se espera que los cambios electrocrómicos oscilantes sigan una variación del potencial similar a la de la capacitancia eléctrica y puedan ser fácilmente comparados. Por lo tanto, la evolución temporal de la intensidad media del color RGB ( $\bar{I}_c(t)$ ) sigue una expresión matemática similar para cada canal de color que la ecuación (131):

$$\bar{I}_c(t) = |\bar{I}_c|_0 + A_c \sin(\omega t + \Phi_c) \quad (136)$$

cuyos parámetros tienen un significado similar al de las expresiones anteriores. Desde un punto de vista práctico,  $A_c$  también puede interpretarse como el mayor contraste debido a la perturbación del potencial oscilatorio que puede alcanzar el sistema electrocrómico con un potencial de estabilización y una perturbación de frecuencia determinados.

Como ejemplo, La Figura 44 muestra los datos de intensidad media de color oscilante en bruto para una luz determinada a diferentes frecuencias de perturbación entre 10 Hz y 25 mHz para un dispositivo PEDOT a -0.38 V en una disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M. El límite superior de la frecuencia depende de la velocidad de adquisición de la cámara CCD, en nuestro caso 120 imágenes por segundo. En algunas circunstancias, se pueden observar derivas en el tiempo transitorio del experimento debido a reacciones secundarias del electrodo (por ejemplo, evolución del hidrógeno) o procesos como consecuencia de las reacciones electroquímicas (por ejemplo, disolución o degradación del material), que tienen lugar en el potencial de estabilización [162,163]. Cuando las



reacciones irreversibles no tienen lugar, no se observa deriva en la respuesta oscilatoria RGB del PEDOT a 0.2 V (Figura 44).

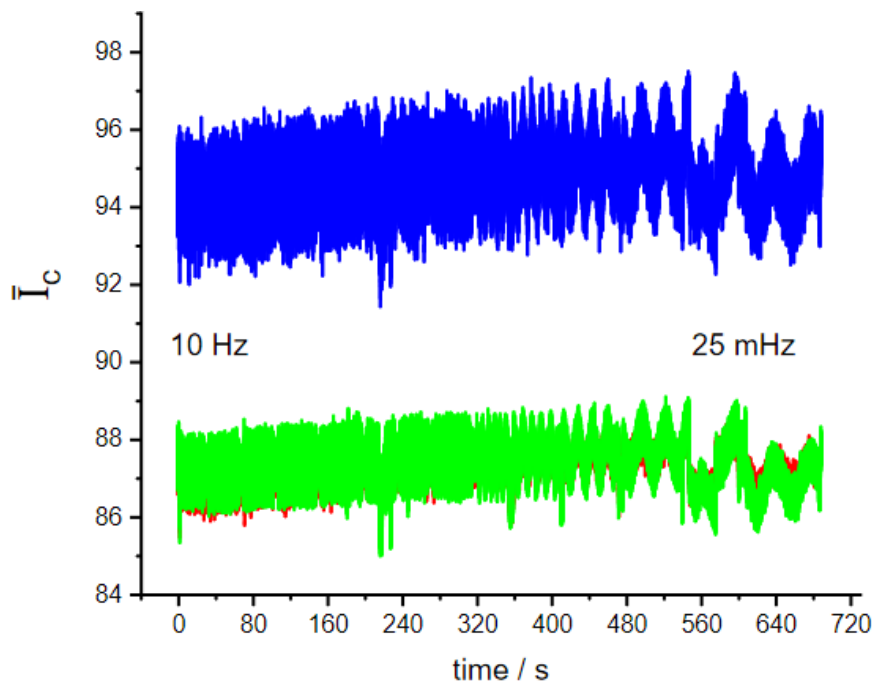


Figura 44. Respuesta RGB durante la espectroscopía de impedancia colorimétrica en un electrodo de PEDOT-IT a 0.2V en una disolución acuosa de 0.1M LiClO<sub>4</sub>.

En el caso de la deriva, podemos corregirla restando una línea de base. Como ejemplo, la línea de base roja de la Figura 45a es el resultado de un suavizado extremo utilizando el filtro Savitzky-Golay, donde se observa una deriva muy pequeña de 151 a 153 de la intensidad media. De todos modos, pueden ser válidos procedimientos matemáticos alternativos. La Figura 45b muestra los datos colorimétricos corregidos tras restar la línea de base. Como era de esperar, las frecuencias más altas muestran los contrastes más bajos y viceversa. En cada frecuencia, el contraste (amplitud del seno) puede obtenerse ajustando los datos colorimétricos a la ecuación (136) (Figura 45c). Con esta metodología,  $|\bar{I}_c|_0$  es 0 después de la corrección de la línea de base y  $\Phi_c$  no es relevante ya que los datos de impedancia y colorimétricos no pueden sincronizarse

satisfactoriamente, especialmente en las frecuencias más rápidas.  $\Phi_c$  podría ser relevante para cuantificar la asincronía entre  $\bar{I}_R(t)$ ,  $\bar{I}_G(t)$  y  $\bar{I}_B(t)$  las señales sinusoidales, si las hubiera.

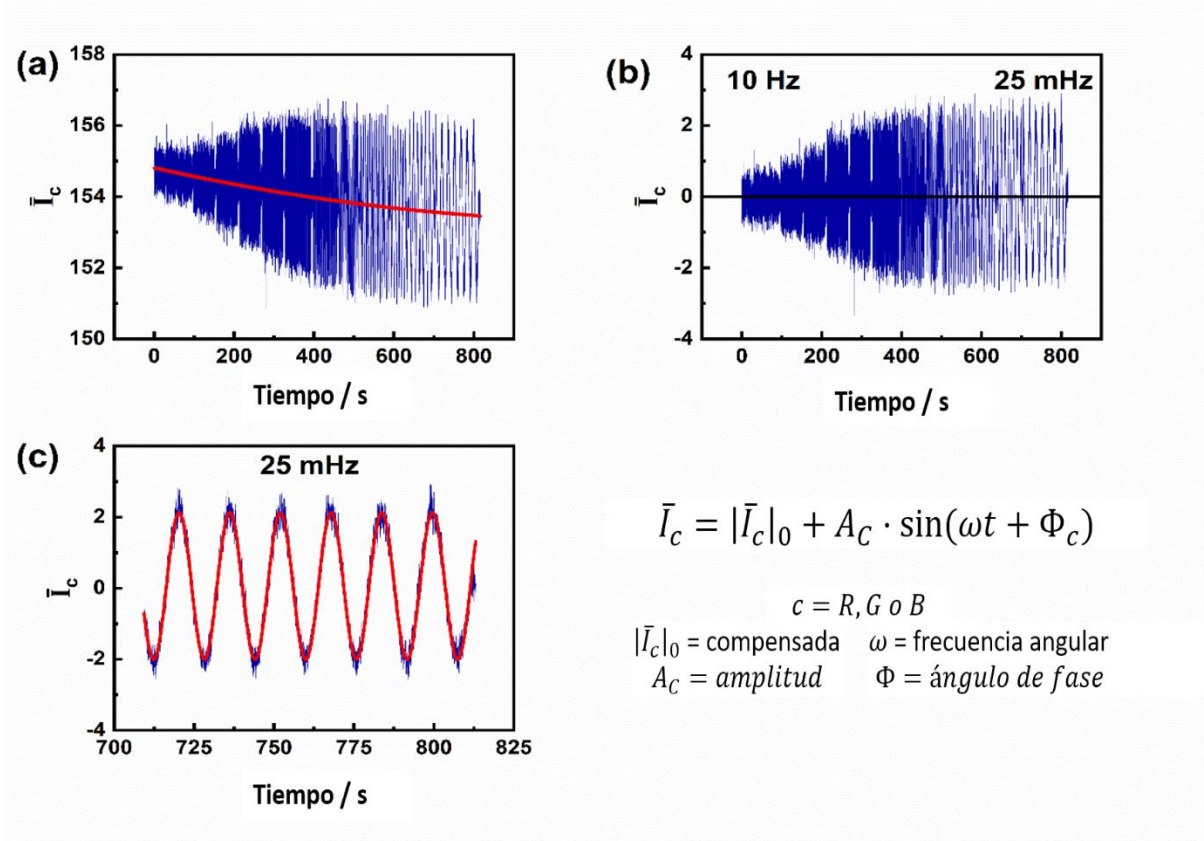


Figura 45. Ejemplo de tratamiento de los datos brutos de intensidad media RGB ((ecuación (133)) obtenidos espectroscopia de impedancia de colorimetría RGB de un dispositivo PEDOT-ITO a-0.38V en una disolución acuosa 0.1 M LiClO<sub>4</sub> a) datos brutos y la línea de base obtenida utilizando un fuerte Savitzky-Golay-Golay, (b) corrección de la línea de base de los datos de intensidad media y (c) ajuste del seno a 25mHz con la ecuación (136).

La Figura 46 muestra el esquema del flujo de trabajo desde la adquisición de vídeo hasta la extracción de las magnitudes de interés [100].

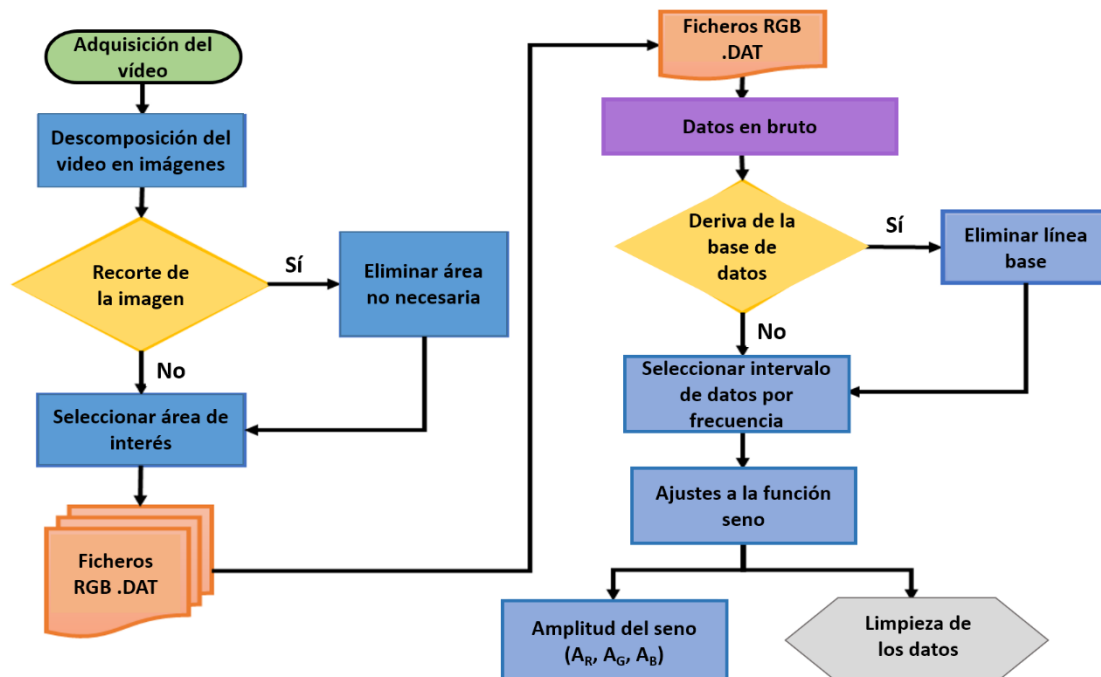


Figura 46. Esquema del flujo de trabajo para la adquisición del mayor contraste ( $A_c$  registrado por una cámara digital con sensor CCD de alta velocidad), imagen adaptada de la referencia [110].

Una de las principales ventajas de la DVEC es el análisis de las áreas simultáneas de los electrodos como un tipo particular de técnica de impedancia local [164]. Para demostrarlo, se electrodepositaron películas electrocrómicas de PEDOT sobre electrodos de ITO. La Figura 47a muestra el voltamperograma cíclico de un dispositivo PEDOT-ITO entre el estado reducido y oxidado a 0.8 V y el estado oxidado y reducido a -0.8 V en una disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M, los recuadros son las muestras de color del estado oxidado con coordenadas RGB iguales a (144,156,164) y el estado reducido con coordenadas (117,122,149), respectivamente. Fuera de esta ventana de potencial, las películas de PEDOT se degradan por sobreoxidación [53] y la evolución del hidrógeno aumenta significativamente [166].

En la espectroscopia de impedancia electroquímica, la capacitancia se calcula a partir de la impedancia como

$$C(\omega) = \frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega Z(\omega)} \quad (137)$$

donde  $Z$  es la impedancia y  $j = \sqrt{-1}$ . Las partes real e imaginaria de la capacitancia faradaica ( $C_{Re}(\omega)$  y  $C_{Im}(\omega)$ , respectivamente) a una frecuencia determinada son:

$$C_{Re}(\omega) = \frac{-Z_{Im}(\omega)}{((Z_{Re}(\omega) - R_u)^2 + Z_{Im}^2(\omega))\omega} \quad (138)$$

$$C_{Im}(\omega) = \frac{Z_{Re}(\omega) - R_u}{((Z_{Re}(\omega) - R_u)^2 + Z_{Im}^2(\omega))\omega} \quad (139)$$

donde  $Z_{Re}(\omega)$  es la parte real y  $Z_{Im}(\omega)$  es la parte imaginaria de la impedancia y  $R_u$  es la resistencia no compensada calculada a partir de  $Z_{Re}$  en la frecuencia más alta (aquí a 10 kHz). Como puede observarse, el espectro capacitivo (Figura 47b) muestra un semicírculo en la región de alta frecuencia relacionado con una transferencia rápida de electrones, seguido de una línea recta inclinada en la región de baja frecuencia debido a una transferencia lenta de electrones, por lo que dos procesos electroquímicos se superponen en este potencial de estabilización.

La Figura 47b muestra las partes real e imaginaria de la capacitancia como un gráfico de Cole-Cole del dispositivo PEDOT-ITO a -0.38 V.

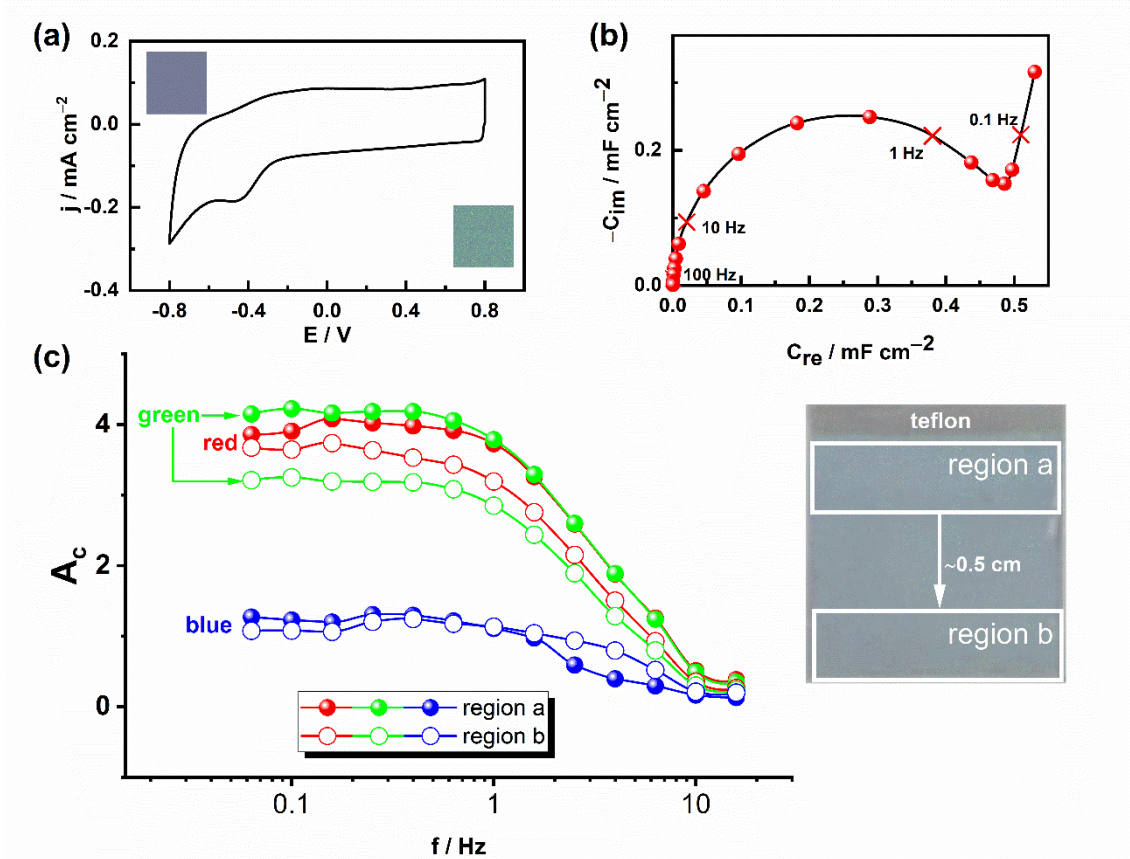


Figura 47 Voltamperograma cíclico de un electrodo de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $0.8$  a  $-0.8 \text{ V}$  y en un medio acuoso de  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ ; el recuadro muestra las coordenadas RGB ( $144, 156, 164$ ) a  $0.8 \text{ V}$  y a  $-0.8 \text{ V}$  ( $117, 122, 149$ ). (b) Respuesta capacitiva (gráfico de Cole-Cole) entre  $10 \text{ kHz}$  y  $25 \text{ mHz}$  con una amplitud de perturbación de potencial de  $50 \text{ mV rms}$  a  $-0.38 \text{ V}$ . (c) Contraste RGB usando la ecuación (136) como se explica en la Figura 42 para cada frecuencia

El análisis DVEC espacio-temporal se realizó en una región cercana al contacto eléctrico con el hilo de cobre del electrodo (región "a" en la Figura 47c) de unos  $1 \times 0.25 \text{ cm}^2$  y en una zona del electrodo en la parte inferior de la superficie del mismo con un área similar (región "b"). Algunos detalles nos llamaron la atención como en el estudio espacio-temporal en otras películas [130,167]. En primer lugar, nuestro dispositivo mostró los mayores contrastes en los canales RGB ( $A_c$ ) desde unos  $600 \text{ mHz}$  hasta las frecuencias más bajas. Por tanto, es necesario un tiempo de conmutación aproximado de  $1.7 \text{ s}$  para alcanzar el mayor contraste con una perturbación de potencial sinusoidal de  $50 \text{ mV rms}$ . A frecuencias más

altas, el contraste decae linealmente con el logaritmo de la frecuencia hasta 10 Hz. En segundo lugar, la región "b" ofrece coordenadas RGB más bajas que la región "a". Por último, se obtuvieron contrastes más altos entre 1 y 10 Hz para la luz azul en la región "b" en relación con la región "a". Estos resultados demuestran que el depósito electroquímico de la película de PEDOT no fue homogéneo, lo que se vio afectado por la resistividad intrínseca del electrodo ITO, el sustrato conductor transparente que se suele emplear para los dispositivos electrocrómicos [130]. Como puede verse, la DVEC nos permite realizar un análisis de impedancia en el dominio de la frecuencia en cualquier región de la superficie del electrodo a partir de un único ensayo.

Para reducir el efecto de la resistencia del ITO sobre el electrocromismo del PEDOT, trabajamos con un electrodo más pequeño de 0.4 cm<sup>2</sup> para correlacionar la carga consumida por el PEDOT con el cambio de color completo inducido de la película. En este caso, se depositó homogéneamente una película de PEDOT más gruesa y oscura que en el apartado anterior sobre la superficie de ITO (comparar las coordenadas RGB en las leyendas de la Figura 47 y la Figura 48). La Figura 48a muestra el voltamperograma de este electrodo con una respuesta electrocrómica similar a la del electrodo más grande.

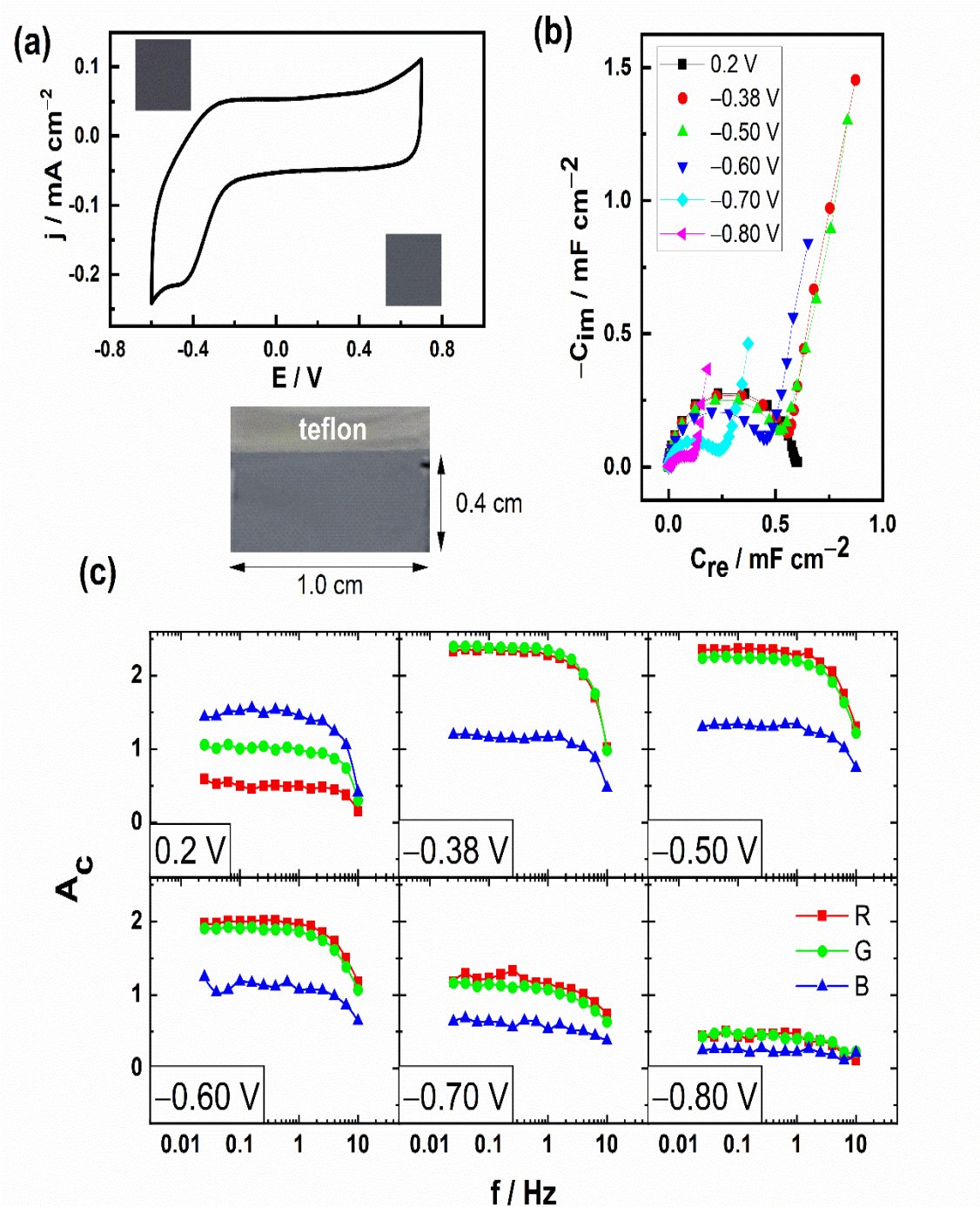


Figura 48. (a) Voltamperograma cíclico de un electrodo de  $0.4 \times 1 \text{ cm}^2$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $0.7$  a  $-0.6 \text{ V}$  y en un medio acuoso de  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ ; el recuadro muestra las coordenadas RGB  $(74, 72, 83)$  a  $-0.6 \text{ V}$  y a  $0.7 \text{ V}$   $(86, 89, 97)$ . (b) Respuesta capacitiva (gráfico de Cole-Cole) entre  $10 \text{ kHz}$  y  $25 \text{ mHz}$  con una amplitud de perturbación de potencial de  $50 \text{ mV rms}$  a diferentes potenciales. (c) Contraste RGB usando la ecuación (136) como se explica en la Figura 42 para cada frecuencia

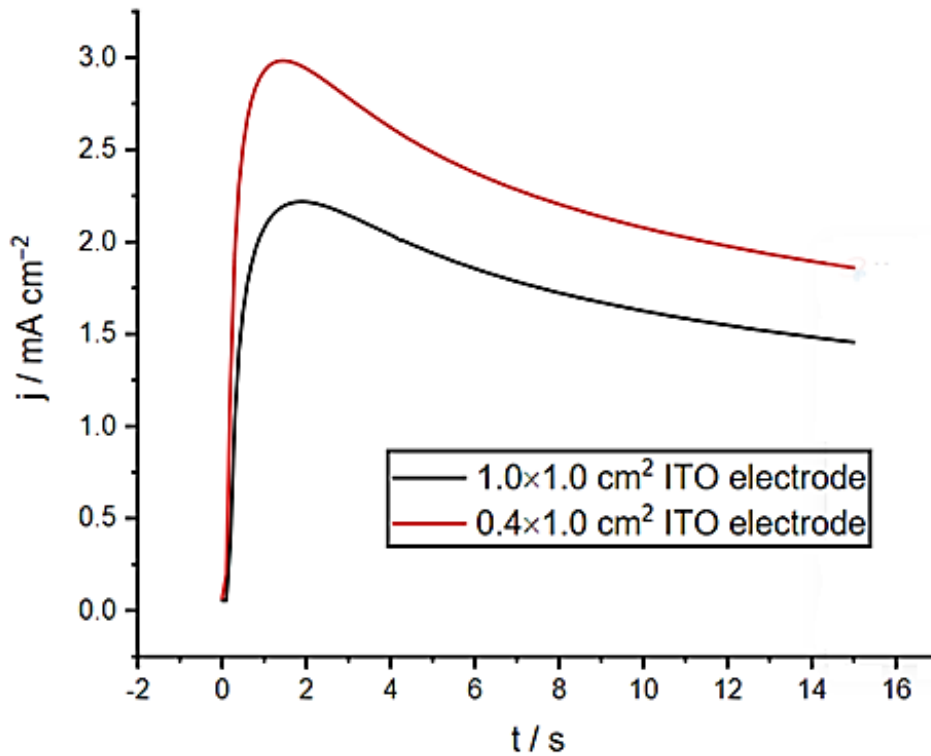


Figura 49. Perfil cronoamperométrico del depósito del PEDOT en dos electrodos de diferente superficie.

A pesar de que se depositó más PEDOT (Figura 48), la corriente registrada (Figura 49) y el contraste de color a simple vista es menor que en la Figura 47a. Este hecho puede deberse a la inactivación parcial del PEDOT. En este tipo de películas, la electroactividad está controlada por la inserción/expulsión de iones (control de transporte). Como el cambio de color depende del número de centros electroactivos que pueden ser oxidados y reducidos, si algunos centros electroactivos no son accesibles a los electrones y a los contraiones porque esta película es más gruesa, pueden quedar fijados en uno de los dos estados tal como se ha visto anteriormente en los estudios galvanostáticos. En consecuencia, esto implicaría una disminución del contraste de color entre el estado oxidado y el reducido y de la corriente registrada por voltamperometría cíclica.



El estudio de impedancia por colorimetría se realizó en un amplio rango de estados de oxidación del PEDOT. La Figura 48a muestra la respuesta capacitiva del dispositivo PEDOT-ITO. El gráfico de capacitancia-complejo muestra de mejor manera las respuestas electroquímicas a bajas frecuencias facilitando el análisis [158,168]. Como se puede ver, sólo hay un semicírculo a 0.2 V debido a un proceso electroquímico, que induce los cambios de color. A potenciales negativos, aparece de nuevo el segundo proceso observado en la Figura 48b en las frecuencias más bajas. Se han descrito dos posibles reacciones en el electrodo para las películas de PEDOT en condiciones similares: evolución de hidrógeno [54] y/o reducción de oxígeno [169]. La Figura 48a muestra la evolución del contraste con el potencial de estabilización y la frecuencia de perturbación. Los canales R y G presentan los menores contrastes a 0.2 V respecto a  $A_B$  donde el PEDOT está más oxidado. Por el contrario  $A_R$  y  $A_G$  son mayores que  $A_B$  a potenciales negativos donde el PEDOT está más reducido. Los mayores contrastes se alcanzaron a -0.38 V y -0.5 V. Entre 0.2 V y -0.5 V,  $A_B$  tiene valores similares independientemente del estado de oxidación del PEDOT. Todos los contrastes decaen cuando la película de PEDOT está cerca de reducirse por completo, es decir, desde -0.7 V hasta potenciales más negativos. En el dominio de la frecuencia, los contrastes más altos a cualquier potencial se alcanzan desde 1 Hz hasta frecuencias más bajas (tiempo de conmutación de aproximadamente 1 s). Como puede verse, el color de la luz con mejor contraste puede cambiar dependiendo del estado de oxidación de la película y de la perturbación de la frecuencia.

La eficacia de la coloración (CE) se define como el cambio de la densidad óptica a una longitud de onda determinada con respecto a la carga consumida por

unidad de superficie del electrodo ( $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ) [122]. A partir de los datos de impedancia, también podemos calcular esta relación a partir de las capacitancias (Figura 48a) y los contrastes RGB (Figura 48c) en el dominio de la frecuencia. La carga consumida puede calcularse a partir del módulo de  $C(\omega)$  a una determinada frecuencia de perturbación como

$$|C(\omega)| = \sqrt{(C_{Re}(\omega))^2 + (C_{Im}(\omega))^2} = \frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega) \quad (140)$$

La evolución de  $|C(\omega)|$  con los potenciales de estabilización estudiados se encuentra en la Tabla 8.

Tabla 8. Evolución del módulo de capacitancia (ecuación (140)) con la frecuencia de oscilación y el potencial de estabilización.

$ C(\omega)  / \mu\text{F cm}^{-2}$						
f / Hz	0.2 V	-0.38 V	-0.5 V	-0.6 V	-0.7 V	-0.8 V
<b>0.04</b>	601	1230	1171	809	463	282
<b>0.1</b>	597	771	779	595	334	182
<b>0.4</b>	589	595	577	488	267	129
<b>1</b>	581	568	538	458	242	111
<b>4</b>	517	498	467	395	202	84
<b>10</b>	360	348	331	289	157	61

Por lo tanto, la CE para los tres canales se puede calcular como:

$$CE_{R,G,B}(\omega) = \frac{A_c}{\Delta q / \Delta E}(\omega) \quad (141)$$

donde  $\Delta E$  se conoce a partir de la amplitud de la perturbación potencial ( $0.05 \text{ V rms} = 0.05 \times \sqrt{2} \text{ V}$ ) para una perturbación de frecuencia y un color determinados.

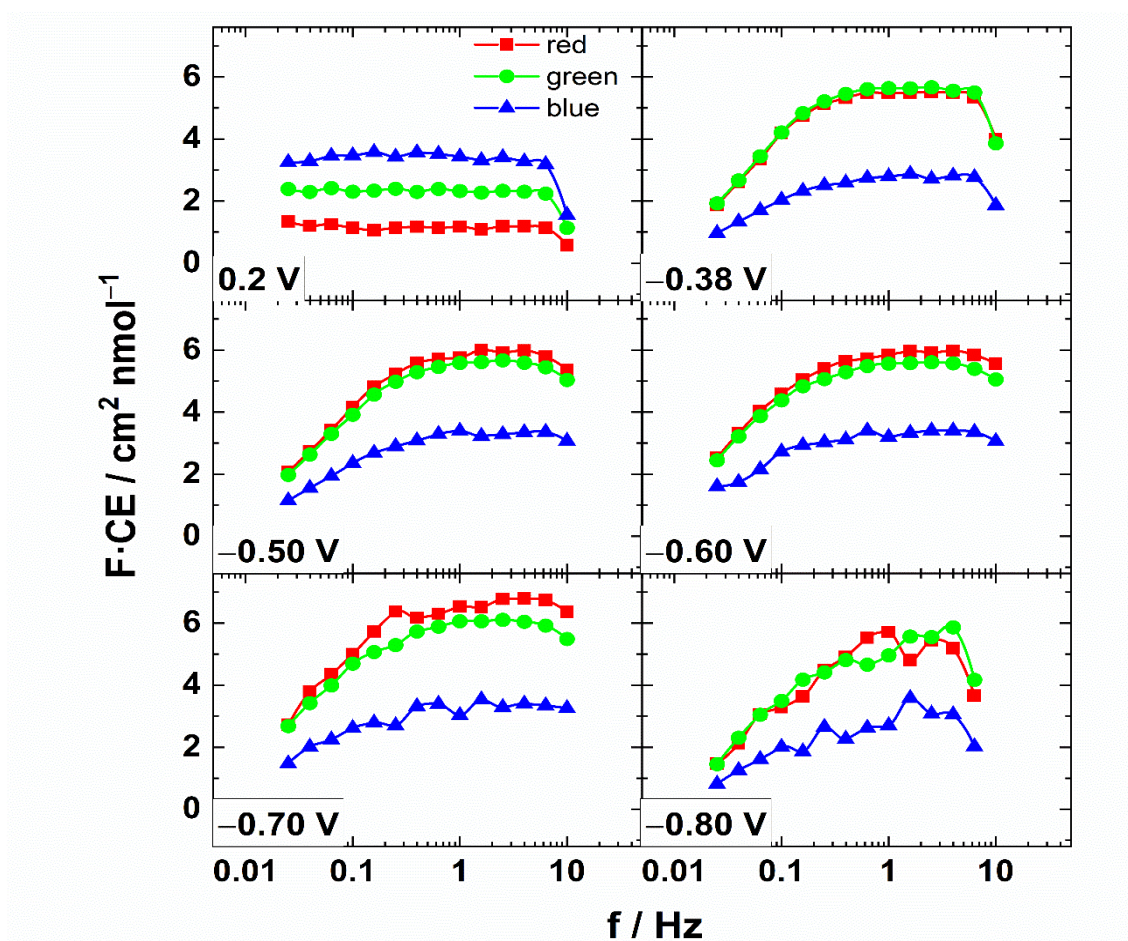


Figura 50 Eficiencias de coloración calculadas a partir de las capacitancias de Figura 48a los contrastes RGB de la Figura 48a diferentes frecuencias de perturbación y potenciales de estabilización (ec. (145)).

La Figura 50 muestra la  $CE_{R,G,B}(\omega)$  a los potenciales de estabilización para el dispositivo PEDOT-ITO en términos de moles cuando esta magnitud se multiplica por la constante de Faraday, es decir, un coeficiente electromonocromático aparente [127].  $CE_{R,G,B}(\omega)$  nos permite discernir el rango efectivo de frecuencias donde un material electrocrómico muestra las mejores prestaciones electrocromáticas y el solapamiento de las reacciones electroquímicas [158,170]. Observamos que  $CE_{R,G,B}(\omega)$  se mantiene constante desde 6 Hz hasta 25 mHz a 0.2 V, a pesar de que los valores son los más pequeños entre los potenciales probados. Por lo tanto, el PEDOT muestra sólo una reacción electrocromática. Los valores más altos  $CE(\omega)$  se encuentran a -0.7 V entre 6 Hz y 600 mHz para la luz roja. En el intervalo de potenciales negativos  $CE_{R,G,B}(\omega)$  decae a frecuencias más bajas ya que una parte de la carga se consume en procesos no electrocromáticos: la reacción de reducción del  $O_2$  [56] y la evolución del hidrógeno [166]. A -0.8 V, la evolución del hidrógeno es fuertemente promovida ya que  $CE_{R,G,B}(\omega)$  se reduce significativamente a partir de 1 Hz. Finalmente, podemos observar que la luz azul muestra la mejor  $CE(\omega)$  a 0.2 V mientras que  $CE_R(\omega)$  y  $CE_G(\omega)$  son los más altos a potenciales negativos.

Como se puede observar, la espectroscopia de impedancia por colorimetría RGB aporta algunas ventajas respecto a las técnicas más clásicas utilizadas para analizar los dispositivos electrocromáticos basadas en la espectroscopia electromagnética [167] relacionada con una técnica de barrido de potencial o de paso de potencial. Estas metodologías proporcionan finalmente información sobre las respuestas globales, como las reacciones electrocromáticas e

irreversibles, lo que hace necesario encontrar condiciones experimentales para evitar aquellas reacciones no electrocrómicas. Por el contrario, la espectroscopia de impedancia RGB permite limitar los  $CE(\omega)$  cambios de un dispositivo en función del estado de oxidación del material electrocrómico y de la perturbación de la frecuencia separando las reacciones electroquímicas rápidas (reacciones electrocrómicas) y las reacciones lentas irreversibles (reacciones catalíticas de superficie). Además, es posible realizar un análisis de impedancia en el dominio de la frecuencia en cualquier región de la superficie del electrodo a partir de un único ensayo. Esto ofrece una caracterización precisa de los materiales electrocrómicos o, incluso, de los dispositivos finales montados cuya información es perfectamente complementaria a la extraída con metodologías más clásicas. Uno de los futuros objetivos, ser realizar algunas modificaciones en la espectroscopia de impedancia colorimétrica RGB para intentar alcanzar frecuencias más altas y obtener información en el plano complejo mediante la sincronización de los datos de potencial sinusoidal, corriente y color RGB.

En definitiva, el dispositivo modelo PEDOT-ITO, presenta los mejores contrastes cuando se alcanzan frecuencias inferiores a 1 Hz que corresponden a tiempos de conmutación de aproximadamente 1s, mientras que las eficiencias electrocrómicas dependen del estado de oxidación del PEDOT y de la frecuencia de perturbación en la que aparecen reacciones secundarias (no electrocrómicas). Las mejores eficiencias electrocrómicas se alcanzaron entre -0.38 V y -0.6 V y entre 5 Hz y 0.6 Hz para la luz roja y verde. Sin embargo, el canal azul mostró las mejores eficiencias electrocrómicas a 0.2 V con respecto a los otros canales.

### 5.2.2 Caracterización del PEDOT sobre electrodos de microbalanza de cuarzo.

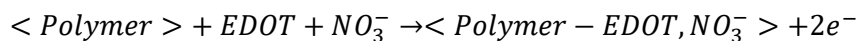
#### 5.2.2.1 Electrogenación del PEDOT en medio acuoso

La Figura 52 muestra los cambios de la corriente, la derivada de la masa ( $dm/dt$ ) y la resistencia electromecánica ( $dR_m/dt$ ) durante la electrogeneración de los films de PEDOT en un medio 0.25M  $KNO_3$  y 0.01M EDOT. La primera etapa corresponde con la oxidación de los monómeros y el acoplamiento del radical catión lo que causa un incremento de carga hasta  $t=1.6$  s (Figura 51A). Una vez que la longitud de la cadena de los oligómeros es lo suficientemente alta, los núcleos de polímero precipitan en la superficie del electrodo [171] y la masa aumenta rápidamente ( $dm/dt > 0$  en la Figura 51A). Después de un breve lapso de tiempo, el dopaje del polímero causado por su oxidación también afecta la evolución de la masa. Por tanto, es necesario el intercambio de aniones y / o disolvente para mantener la electroneutralidad de la película. En la Figura 51B, este proceso se detecta por la disminución de la relación masa / carga ( $F dm/dq$ ) (ecuación (33)) ya que la masa asociada al proceso de polimerización resulta mayor que la masa asociada al dopaje del polímero durante la oxidación.

En cuanto a las propiedades viscoelásticas, la  $R_m$  se mantiene sin cambios durante el inicio de la generación de los núcleos del polímero,  $dR_m/dt \cong 0$  en (Figura 51B), lo que significa que la interfaz electrodo|disolución no cambia significativamente. Una vez que las cadenas PEDOT cubren parcialmente la superficie del electrodo,  $R_m$  comienza a aumentar ( $dR_m/dt > 0$ ) a los 0.28 s debido a la creciente fricción entre la superficie del electrodo y la disolución. El cambio máximo de  $R_m$  tiene lugar a 1.6 s cuando la intensidad de la corriente también resulta máxima. Atendiendo a las observaciones experimentales de

otros autores, éste máximo de corriente es causado por un número máximo de núcleos en la superficie del electrodo [172]. En este punto, asumimos que la superficie del electrodo está completamente cubierta por al menos una capa de núcleos EDOT.

Estudios previos han demostrado que la difusión del monómero desde la disolución a la superficie del electrodo controla la velocidad de polimerización[171,173] para tiempos más largos. La Figura 51A muestra que  $dm/dt$  disminuye, pero sigue positiva (la masa aumenta, pero más lento que antes) debido al control por el transporte de masa. La Figura 51B muestra la variación de  $F dm/dq$  durante la polimerización de PEDOT. Asumimos que se transfiere un electrón para la formación de un catión radical de EDOT ( $142.18 \text{ g mol}^{-1}$ ) que acaba ligado a la cadena del polímero[64] aumentando la masa medida. Sin embargo, hay otras reacciones superpuestas como que esta nueva cadena PEDOT se oxida asumiendo otra transferencia de electrones junto con el dopado de un anión nitrato ( $62.01 \text{ g mol}^{-1}$ ) para mantener la electroneutralidad. Por lo tanto, para el proceso general hipotético, se puede establecer la siguiente reacción:



En consecuencia,  $F(dm/dq)$  debería alcanzar valores cercanos a  $\frac{142.08+62.01}{2} \approx +102 \text{ g mol}^{-1}$ , sin embargo, el valor experimental para esta función y para tiempos de depósito mayores que 7 s es aproximadamente  $+54 \text{ g mol}^{-1}$  (Figura 51B). Esta discrepancia se puede explicar mediante dos suposiciones: (i) la inserción del anión causa el flujo opuesto de moléculas de agua ( $\xi$  en la ecuación (30)) y (ii) también, que en estos potenciales hay reacciones electroquímicas

paralelas que no causan polimerización. Estas reacciones paralelas podrían ser la oxidación del agua, pero también que no todos los radicales catiónicos formados se polimerizan o los oligómeros solubles se liberan[172]. Además, se puede obtener una estimación rápida de la eficiencia de polimerización de aproximadamente el 50% a partir de los valores reales de  $Fdm/dQ$  +54  $\text{g mol}^{-1}$  si se comparan con los +102  $\text{g mol}^{-1}$  teóricos. De todos modos,  $R_m$  continúa aumentando durante el proceso de polimerización ya que  $dR_m/dt > 0$  (Figura 51B) debido al crecimiento del polímero en la superficie del oro, pero lentamente. Finalmente, el proceso de electrodeposición en disolución acuosa da como resultado una película PEDOT azulada dopada con  $\text{NO}_3^-$ .

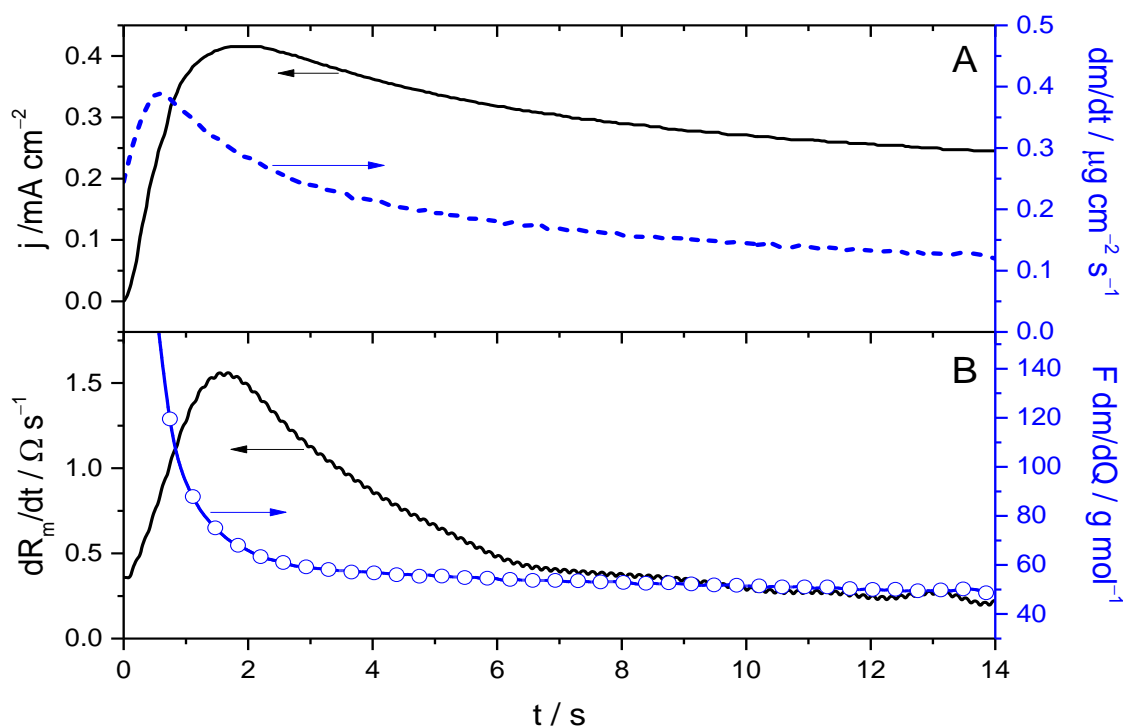


Figura 51 Electrodeposición del PEDOT aplicando 1.1V durante 14s en un medio acuoso de 0.25M  $\text{KNO}_3$  y 0.01M EDOT. (A) Corriente y derivada temporal de la masa durante el tiempo de electrodeposición. (B) Derivada temporal de la  $R_m$  y la función  $Fdm/dQ$  durante el tiempo de electrodeposición.



### 5.2.2.2 Caracterización electroquímica del PEDOT

#### 5.2.2.2.1 Voltamperometría cíclica.

La respuesta electroquímica de las películas PEDOT se investigó primero mediante voltamperometría cíclica en soluciones acuosas de  $LiClO_4$ . El primer voltamograma parece ligeramente diferente ya que existe el intercambio entre los aniones internos  $NO_3^-$  y los aniones  $ClO_4^-$ , pero después, las películas PEDOT muestran voltamogramas repetitivos y podemos suponer que todos los aniones  $NO_3^-$  accesibles insertados durante el electrodeposición fueron sustituidos por aniones  $ClO_4^-$  [174]. La Figura 53A muestra la respuesta actual de una película PEDOT a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . De  $-0.1 \text{ V}$  a  $0.8 \text{ V}$ , PEDOT muestra el comportamiento capacitivo característico con un pico de oxidación superpuesto a  $0.21 \text{ V}$  (pico I), lo que significa la acumulación de cargas positivas a lo largo de la cadena. Desde  $-0.1 \text{ V}$  a potenciales negativos, PEDOT muestra una corriente cada vez más negativa y aparece un pico de reducción claro (pico II) a  $-0.35 \text{ V}$ . Algunos autores atribuyen esta corriente extra a la reacción de reducción de  $O_2$  [175]. Con tal de verificar dichos estudios, hemos probado que en soluciones desaireadas este pico desaparece (ver Figura 52).

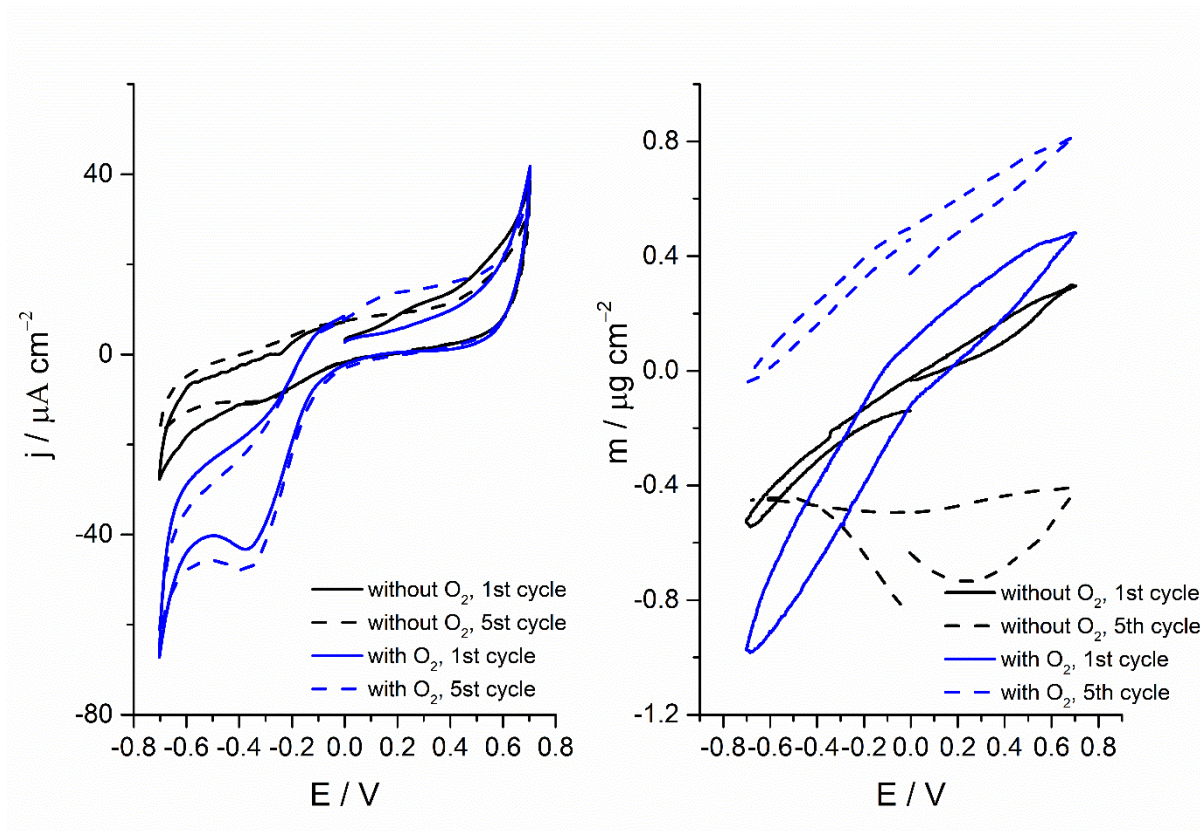


Figura 52. Voltamperometría y cambios de masa de los films de PEDOT a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de  $\text{LiClO}_4$

A medida que nuestro conocimiento del sistema va aumentando, el comportamiento capacitivo se vuelve más evidente en todo el rango de potenciales (Figura 53B) [176]. La corriente del pico I aumenta linealmente con la velocidad de barrido (Figura 53C) mientras que la corriente del pico II también cambia linealmente, pero con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 53D). Este último podría significar un control por transporte difusivo para este proceso electroquímico, en consonancia con la idea de que se produzca la reacción de reducción de oxígeno.

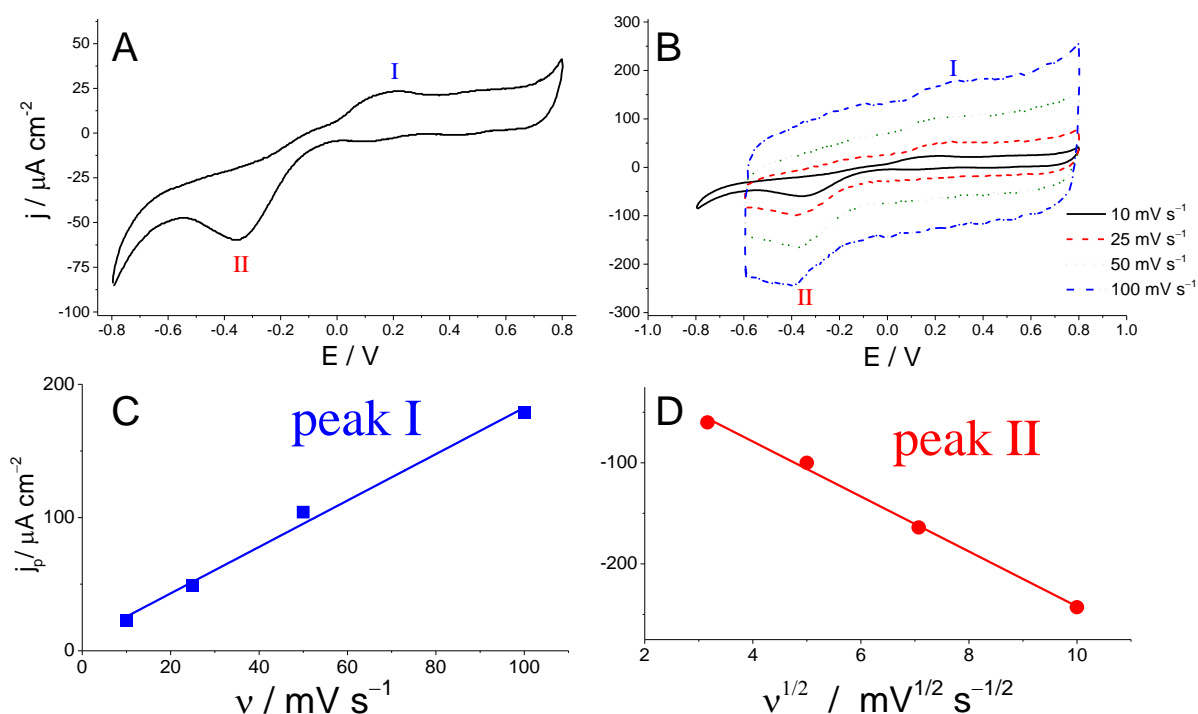


Figura 53 (A) Voltamperometría cíclica del PEDOT a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de  $0.1\text{M LiClO}_4$ . (B) Efecto de la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica del PEDOT. (C) Variación lineal de la corriente asociada al Pico I frente a la velocidad de barrido (D) Variación lineal de la corriente asociada al Pico I frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido

#### 5.2.2.2.2 Estudios espectroelectroquímicos. Información molecular.

La información espectroscópica de las películas PEDOT se registró simultáneamente con la voltamperometría cíclica. La Figura 54A muestra los espectros Vis-NIR a diferentes potenciales para películas PEDOT. A medida que el potencial es cada vez más negativo, la absorbancia PEDOT aumenta en el rango de 400-750 nm (la intensidad de la luz o el número de cuentas disminuye) ya que la película se vuelve de un color azul profundo cuando alcanza la forma reducida debido a los heterociclos aromáticos coplanares y dos átomos de oxígeno donadores de electrones acoplados al anillo de tiofeno, que contribuyen a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  [177,178]. Este intervalo de longitudes de onda suele estar asociado con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos de tiofeno [179,180]. Por otro lado, la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 750-1100 nm

aumenta a medida que se oxida el PEDOT, principalmente a potenciales de -0.8 V a -0.2V. La oxidación de PEDOT neutro implica la formación de polarón que junto con el dopaje incrementa la conducción de tipo metálico de la película [177,181,182].

Estos espectros se presentan como número de cuentas en cada longitud de onda ya que no es posible un espectro de referencia de absorbancia cero en todas las longitudes de onda estudiadas y, por ende, no es posible un valor absoluto de absorbancia. Sin embargo, para caracterizar mejor el mecanismo de los procesos electroquímicos en las películas PEDOT, se prefiere la derivada de la absorbancia con el tiempo a una longitud de onda  $\lambda$  ( $dA^\lambda/dt$ ). Esta función proporciona información específica sobre los procesos electroquímicos de PEDOT descartando corrientes de reacción capacitivas y secundarias que no provocan cambios de absorbancia y también porque  $dA^\lambda/dt$  no requiere conocer el valor de la absorbancia del blanco [183].  $dA^\lambda/dt$  se obtiene fácilmente a partir del número de cuentas ( $n_c^\lambda$ ) de un espectrómetro digital para la longitud de onda  $\lambda$  considerando que la intensidad de la luz en esta longitud de onda ( $I^\lambda$ ) es proporcional a este número de cuentas, ecuación (34) de la introducción, la cual, junto a la ecuación (35) y (36), se vuelven a mostrar para facilitar la lectura, sin numerar:

$$I^\lambda \propto n_c^\lambda; I^\lambda = Kn_c^\lambda$$

$$A^\lambda = -\log\left(\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda}\right) = \log(I_0^\lambda) - \log(I^\lambda)$$

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = -\frac{d\log(Kn_c^\lambda)}{dt} = -\frac{d\log(n_c^\lambda)}{dt}$$

donde  $I_0^\lambda$  representa la intensidad de la luz para la muestra en blanco a una longitud de onda  $\lambda$ , y  $K$  una constante arbitraria que relaciona la intensidad del color y el número de cuentas.

Cabe señalar que  $dA^\lambda/dt$  resulta proporcional al número de centros activos que cambian durante el proceso electroquímico redox del polímero,  $dn_{ac}/dt$ , como ocurre con la corriente asociada a este proceso faradaico, ecuación (35).

$$A^\lambda = \varepsilon^\lambda \cdot n_{ac}$$

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \varepsilon^\lambda \frac{dn_{ac}}{dt}$$

donde  $\varepsilon^\lambda$  representa una eficacia electrocromática aparente para el cambio de concentración de centros activos en la longitud de onda  $\lambda$  [183,184].

En la Figura 54B, se trazan las curvas  $dA^\lambda/dt$  en cuatro longitudes de onda seleccionadas (480, 670, 810 y 925 nm). Si se compara con las curvas de corriente, la primera observación es la línea de base cero en todas las longitudes de onda seleccionadas que indica que una parte de la corriente medida debe ser causada por un proceso electroquímico paralelo que no causa cambio de color. En este caso, existen varios procesos que pueden dar corriente y ningún cambio de color. Por un lado, está la producción de hidrógeno a potenciales negativos, la formación de oxígeno a potenciales más positivos, y también como la disolución no fue desaireada, la reducción de  $O_2$  molecular. De todos modos, no todos los procesos electroquímicos provocan cambios de color en todas las longitudes de onda estudiadas.

La formación de estructuras de polarones (formación de carga positiva) a partir de PEDOT neutro se revela mediante picos reversibles  $dA^{810}/dt$  alrededor de  $-0.7$  V [177]. Cuando  $E > -0.2$  V no hay un cambio significativo de absorbancia a  $\lambda = 810$  nm, por ello, no se acumulan más polarones más allá de este potencial. Cuando se produce una mayor oxidación de las películas PEDOT, las estructuras bipolares se acumulan rápidamente alrededor de  $-0.6$  V (picos  $dA^{925}/dt$ )[177]. Cerca, el cambio entre PEDOT azul profundo y azul claro podría estar asociado con cambios a  $670$  nm (longitud de onda visible) y los picos de  $dA^{670}/dt$  también aparecen ligeramente desplazados hacia potenciales más positivos que los picos de  $dA^{925}/dt$  [178]. La conversión de color completa se alcanza a  $0.4$  V donde  $dA^{670}/dt=0$ . Cabe señalar que no hay una longitud de onda asociada con el pico II en el voltamograma. Como resultado, la corriente asociada con la formación de estructuras polarón y bipolarón en estos potenciales podría estar enmascarada por la alta corriente de otros procesos electroquímicos superpuestos.

Alrededor de potenciales cercanos a  $0.0$  V, donde tiene lugar el proceso asociado al pico I,  $dA^{480}/dt$  alcanza valores negativos durante la oxidación (Figura 54B). Esta longitud de onda podría estar relacionada con la desaparición de unidades PEDOT neutras por oxidación ya que la absorbancia disminuye a medida que se oxida PEDOT y viceversa. La absorbancia a  $480$  nm cambia durante todo el proceso de carga / descarga de PEDOT. La curva  $dA^{480}/dt$  es muy similar a la de una corriente típica de supercondensador y podemos suponer que los cambios en esta longitud de onda están asociados con el comportamiento capacitivo del polímero. Alrededor de  $0.4$  V,  $dA^{925}/dt$  muestra un segundo par de picos que podría estar asociado con una nueva formación de

bipolarones en la película [177]. Finalmente, no se observan cambios de absorbancia significativos a  $E > 0.7$  V. Por consiguiente, la corriente adicional observada en el voltamperograma debe atribuirse a otras reacciones electroquímicas del medio, como la oxidación del agua.

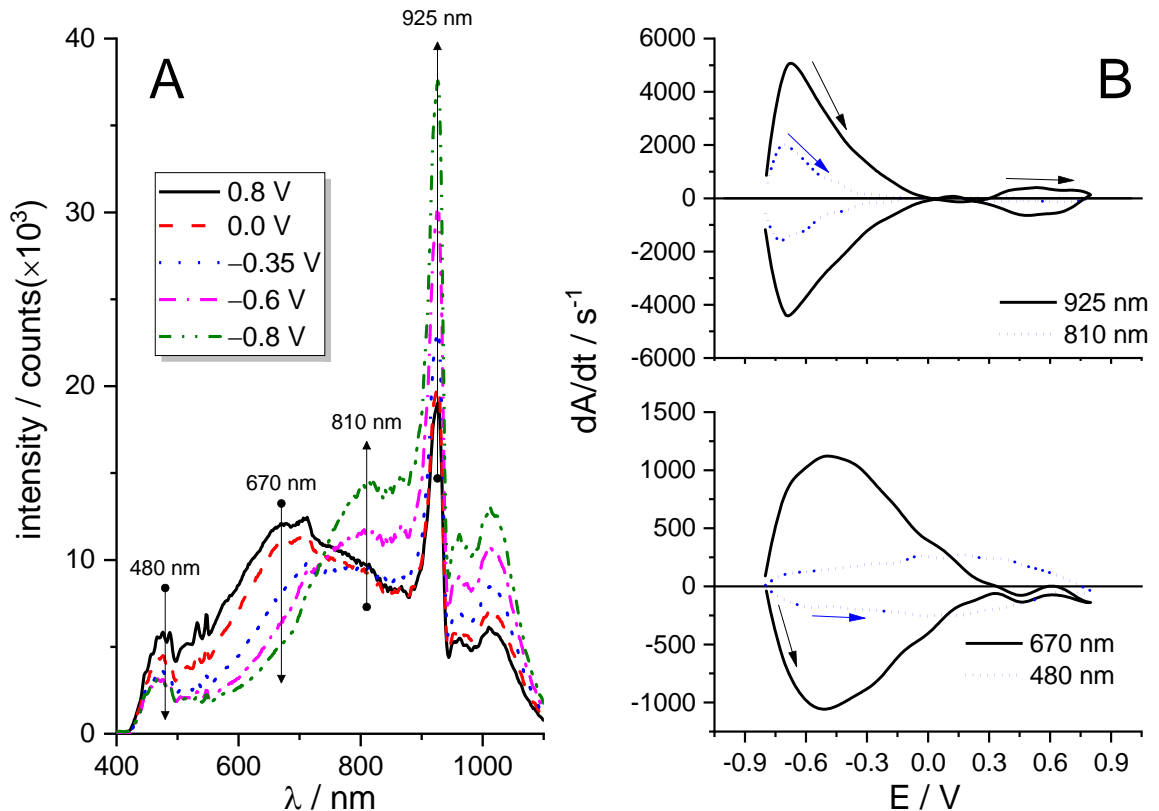


Figura 54. . Caracterización espectroelectroquímica del PEDOT a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuosa de  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ . (A) El espectro vis-NIR entre  $400 \text{ nm}$  y  $1100 \text{ nm}$  a diferentes potenciales. (B)  $dA^\lambda/dt$  frente al potencial entre  $-0.8 \text{ V}$  y  $0.8 \text{ V}$  en las longitudes de onda características. .

#### 5.2.2.2.2 Estudio electrogravimétrico en régimen dc.

Los cambios de masa que acompañan a los procesos redox en los polímeros conductores se deben principalmente al intercambio de contraiones para mantener la electroneutralidad de la película. De  $-0.8 \text{ V}$  a  $-0.2 \text{ V}$ , inicialmente tenemos PEDOT neutro, en este punto se observa con una disminución de la masa (medida con un EQCM), lo que indica que los cationes abandonan la

película (Figura 55A). Sin embargo, la corriente global alcanza valores negativos, lo que indica que se está produciendo principalmente otra reacción de reducción. A potenciales cercanos al pico II (-0.38 V) los cambios de masa son muy pequeños y a potenciales mayores (hacia valores positivos), el PEDOT empieza a cargarse positivamente lo que implica un aumento de masa debido a la inserción de aniones perclorato para equilibrar las cargas positivas formadas [11,74].

En la Figura 55B y en potenciales alrededor del pico I,  $Fdm/dQ$  (eq. (32)) alcanza valores entre +32 y +54 g mol<sup>-1</sup>, lejos de la masa molar de perclorato esperada (99.5 g mol<sup>-1</sup>). Consideramos varias causas posibles para esta diferencia: el efecto de exclusión de aniones [11,185], un flujo opuesto parcial de cationes y la existencia de una corriente adicional debido a los procesos electroquímicos redox de la disolución externa. Esto último se ve corroborado por el aumento repentino de la corriente cerca de +0.8 V que implica que  $Fdm/dq$  cae a 0.

En el sentido de reducción de PEDOT de -0.2 V a -0.8 V, la  $Fdm/dq$  cambia de +4.2 g mol<sup>-1</sup> a -9.7 g mol<sup>-1</sup> confirmando la participación catiónica. Este bajo valor en comparación con la masa de catión  $Li^+$  hidratado esperada también podría explicarse por la participación parcial de aniones y / u otros procesos faradaicos sin contribución de masa. Para ello, la ac-electrogravimetría permite separar la contribución de las diferentes especies por sus constantes de tiempo relativas [186].



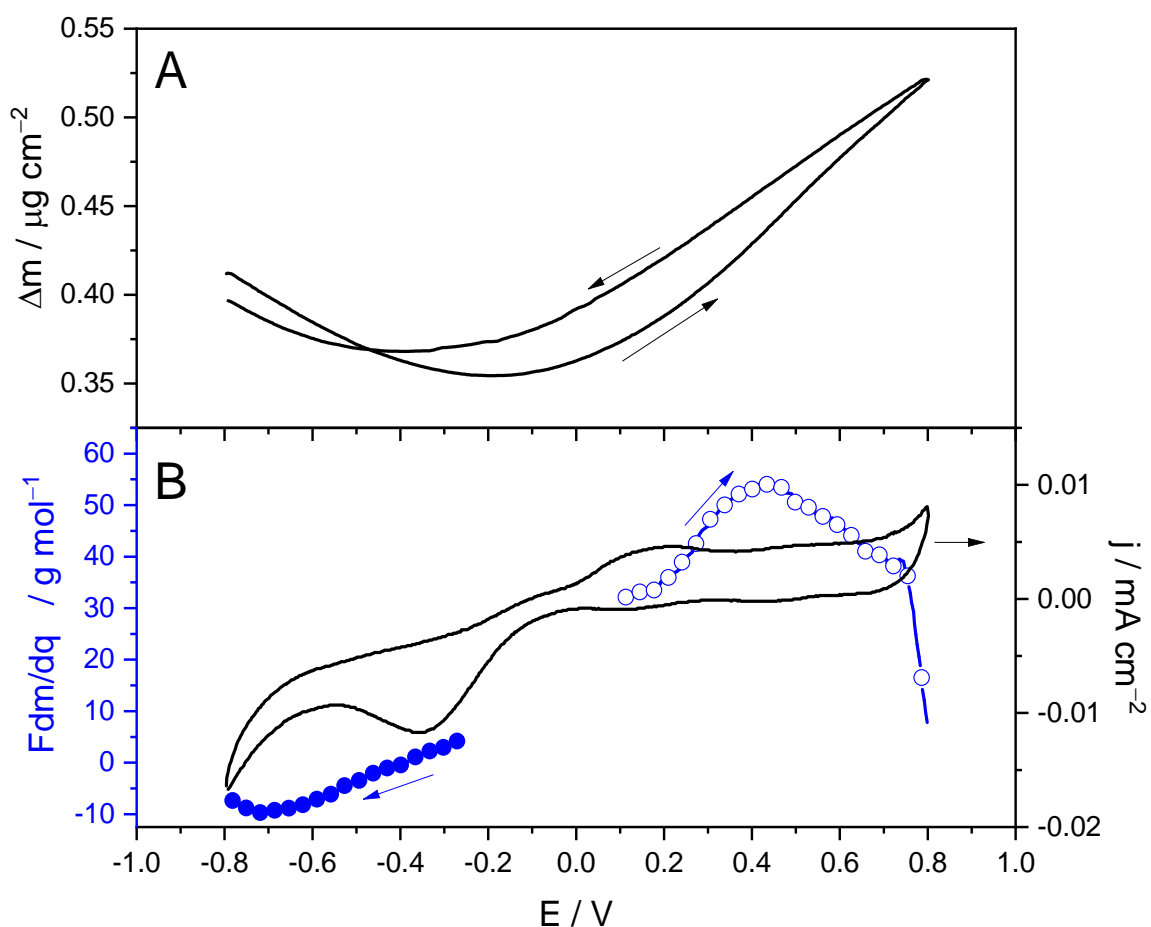


Figura 55. Estudio electrogravimétrico del PEDOT en un medio acuoso de  $0.1\text{M LiClO}_4$  a  $10\text{ mV s}^{-1}$ . (A) Cambios de masa y (B) Variación de la  $Fdm/dq$  durante el proceso de carga del del PEDOT (círculos sin relleno) y durante el proceso de descarga del PEDOT (círculos con relleno) y la respuesta de corriente durante la voltamperometría cíclica.

#### 5.2.2.2.3 Estudio mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y ac-electrogravimetría.

Los resultados anteriores nos permiten afirmar que se debe considerar más de un proceso para una buena interpretación. Las técnicas en corriente continua permiten identificar la participación parcial de cada uno de los procesos en la respuesta global, pero no resulta fácil separarlos según sus tasas relativas. Para tal fin, es preferible el uso de diferentes técnicas en régimen de corriente alterna (ac) acopladas, o en otras palabras, el acoplamiento de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y ac-electrogravimetría [44,47,186]. La Figura 56 muestra diagramas de capacitancia en el plano complejo de películas PEDOT

a diferentes potenciales. Los gráficos de capacitancia son útiles para describir los espectros de impedancia para polímeros conductores y se obtienen a partir de la impedancia.

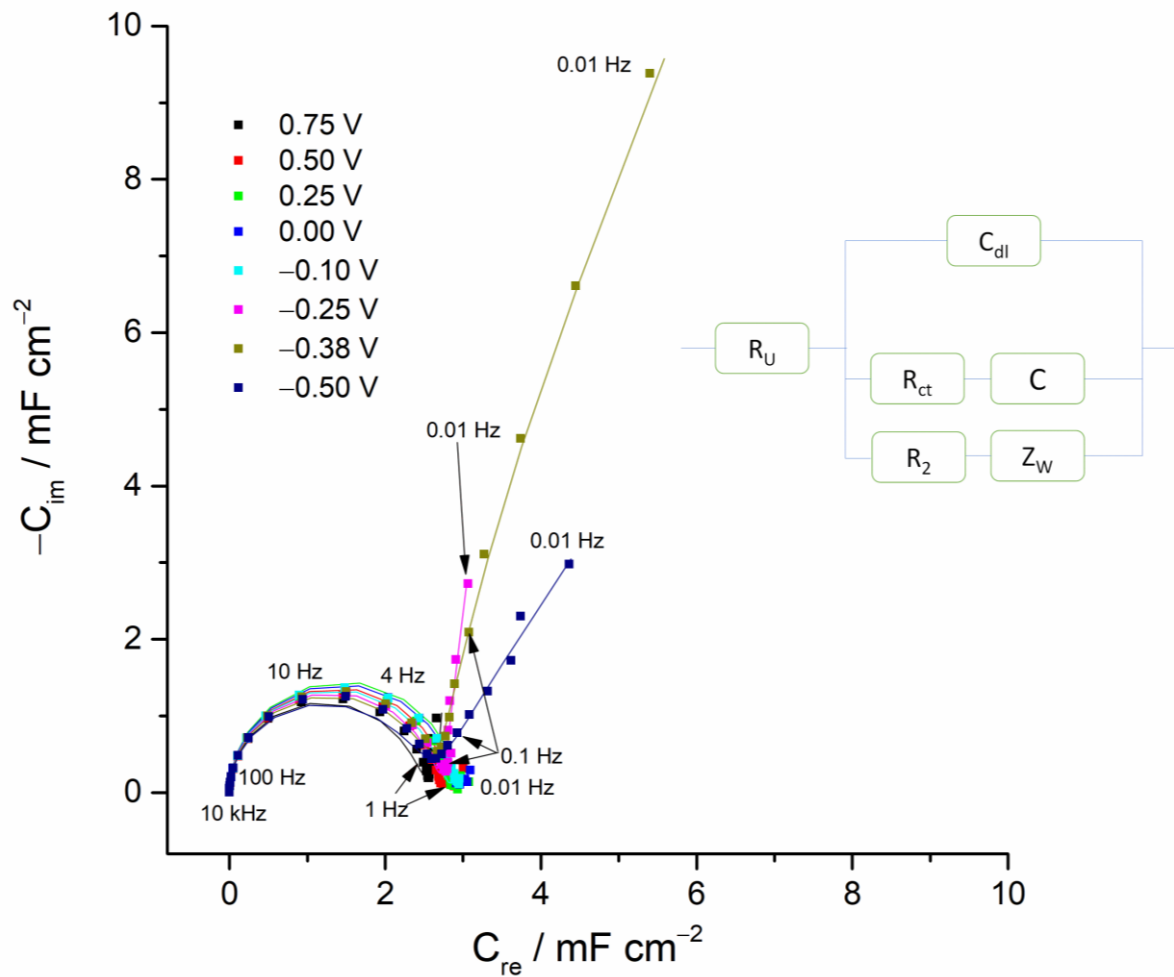


Figura 56 Diagramas de impedancia de plano complejo para PEDOT a diferentes potenciales. La representación punteada corresponde a los valores experimentales y la línea continua al ajuste al circuito equivalente.  $R_U$  es la resistencia no compensada,  $C_{dl}$  es la capacitancia de doble capa,  $R_{ct}$  y  $C$  son la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia para el proceso rápido y  $R_2$  y  $Z_W$  son la resistencia y el elemento Warburg asociado con el  $O_2$  u otras reacciones acopladas.

Utilizamos un modelo para analizar estos espectros de impedancia basado en la hipótesis de que dos procesos electroquímicos tienen lugar. Por esa razón, nuestro circuito equivalente tiene dos ramas en paralelo que describen ambos procesos faradaicos (Figura 56). La rama RC está asociada con un proceso de carga / descarga rápida en el polímero electroactivo [44,187,188], el elemento  $R_{ct}$  representa la resistencia de transferencia de carga rápida para este proceso y la capacitancia  $C$  es una medida de la cantidad de carga eléctrica en el polímero supercondensador. La otra rama está asociada con la respuesta de bajas frecuencias. El elemento Warburg representa la impedancia asociada con una reacción faradaica controlada por la difusión de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo y la resistencia, una resistencia de transferencia de carga para este proceso. En nuestro caso, esta reacción puede ser la reducción de  $O_2$ , la reacción de desprendimiento de hidrógeno a los potenciales más negativos o la oxidación del agua a los potenciales más positivos y es responsable de la línea de bajas frecuencias en la gráfica de capacitancia de la Figura 56.

Los datos experimentales se ajustaron a este modelo y la Tabla 9 recoge los parámetros obtenidos. En todo el rango de potencial, la capacitancia de doble capa ( $C_{dl}$ ) y la resistencia no compensada ( $R_u$ ) no cambian significativamente, y podemos fijar estos valores a  $4.5 \mu\text{F}$  y a  $32 \Omega$ , respectivamente, ambos estimados a partir de los valores de la impedancia de alta frecuencia.

Tabla 9. Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales del EIS al modelo de circuito equivalente de la Figura 56. La impedancia asociada al elemento Warburg está dada por  $Z_W = \frac{(1-j)}{\sqrt{\omega}} \sigma$

<b><i>E /</i></b>	<b><i>R<sub>u</sub></i></b>	<b><i>C</i></b>	<b><i>R<sub>2</sub></i></b>	<b><i>σ</i></b>	<b><i>Cdl</i></b>
<b><i>V</i></b>	<b><i>Ω</i></b>	<b><i>mF</i></b>	<b><i>kΩ</i></b>	<b><i>Ωs<sup>-0.5</sup></i></b>	<b><i>μF</i></b>
<b>-0.60</b>	32	0.63	17		4.5
<b>-0.50</b>	32	0.65	5.6	2400	4.5
<b>-0.38</b>	32	0.68	4.1	485	4.5
<b>-0.25</b>	32	0.68	20	730	4.5
<b>-0.10</b>	32	0.72			4.5
<b>0.00</b>	32	0.70			4.5
<b>0.25</b>	32	0.69			4.5
<b>0.50</b>	32	0.66			4.5
<b>0.75</b>	32	0.65	60		4.5

El proceso más rápido muestra una resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) muy baja que se mantiene constante alrededor de 1  $\Omega$ , un valor menor que la incertidumbre de este parámetro del ajuste, que podría explicar las propiedades de carga-descarga rápida de este polímero. La capacitancia ( $C$ ) alcanza valores entre 0.63 mF y 0.72 mF, los mayores a potenciales entre -0.38 y 0.25 V. Estos valores concuerdan bien con las grandes corrientes capacitivas durante la voltamperometría cíclica. Como resultado, aparece un bucle de capacitancia muy similar en todos los potenciales estudiados en la Figura 56 [11,189–191].

El proceso más lento solo es posible si hay una reacción secundaria superpuesta. En el rango de potencial entre -0.5 y -0.2 V, esta reacción es la reducción de  $O_2$  y la impedancia tipo Warburg se muestra caracterizada por una línea de 45°. A los potenciales más positivos, esta reacción secundaria podría

ser la oxidación del agua, pero no se puede medir la impedancia de Warburg ya que no hay control de transporte, en contraste se observa una fase de  $90^\circ$  en la gráfica de capacitancia, equivalente a  $0^\circ$  en la gráfica de impedancia característica para un comportamiento resistivo ( $R_2$ ). Para los potenciales más negativos ( $-0.6\text{ V}$ ), tiene lugar la reacción de desprendimiento de hidrógeno, pero no se observa control de masa en la Figura 56, solo una resistencia.

A pesar de que EIS brinda información rica sobre la velocidad de los diferentes procesos, no hay información sobre el papel de los cationes, aniones y disolventes durante estos procesos. Para este propósito, la ac-electrogravimetría se ha revelado como una herramienta poderosa que permite discernir el papel de las diferentes especies durante los procesos electroquímicos dependiendo de las formas de los bucles y dónde aparecen estos bucles en la gráfica del plano del complejo de ac-electrogravimetría [11,44,47,186]. Comparando la Figura 56 y la Figura 57, se puede ver en la Figura 57 solo un semicírculo en todos los potenciales estudiados sin ningún rastro de un segundo proceso en las frecuencias más bajas para el experimento de ac-electrogravimetría, sin embargo, este semicírculo cambia su tamaño y el cuadrante en el plano complejo. Entre  $-0.1\text{ V}$  y  $0.8\text{ V}$ , los semicírculos del primer cuadrante indican la participación principal de los aniones en el proceso de carga / descarga de PEDOT [44,45,47]. Por el contrario, los semicírculos en el tercer cuadrante a potenciales por debajo de  $-0.2\text{ V}$  indican la participación principal de cationes [44,45,47]. Es relevante destacar que no hay transición entre cuadrantes (no hay bucle en el segundo o en el cuarto cuadrante) esperado para dos transiciones de iones con diferentes constantes de tiempo. Por lo tanto, los intercambios de cationes y aniones son causados por el mismo proceso electroquímico en la

película PEDOT con una constante de tiempo idéntica. Otra explicación es que el transporte de electrones a través del polímero podría ser el paso determinante de la velocidad de este proceso electroquímico. De nuestros resultados no es posible discernir entre ambas posibilidades.

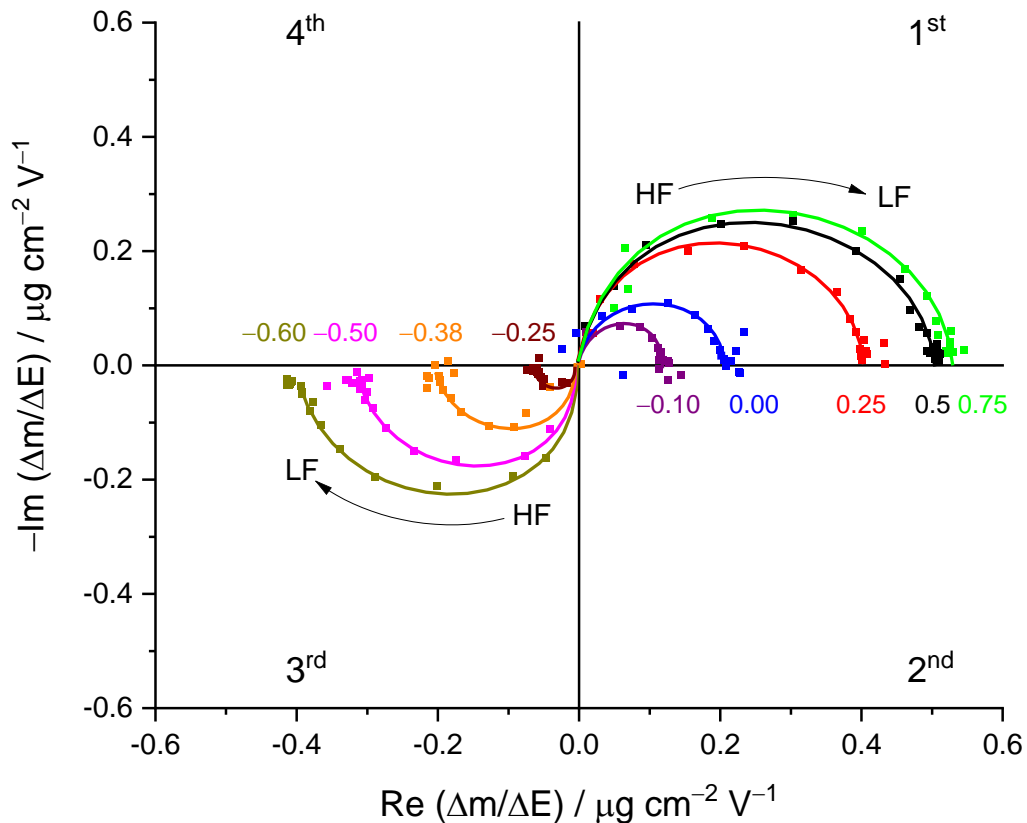


Figura 57. Espectros de ac-electrogravimetría obtenidos para PEDOT en soluciones acuosas de 0.1M  $\text{LiClO}_4$  a diferentes potenciales. Las flechas indican la transición entre altas frecuencias (HF) y bajas frecuencias (LF). Los potenciales están marcados en el eje de la parte real

Otra información importante viene dada por el tamaño del semicírculo de ac-electrogravimetría, cuanto mayor es el semicírculo, mayor es el cambio de masa. En otros polímeros, los datos de ac-electrogravimetría muestran el semicírculo más grande en los potenciales correspondientes al máximo de corrientes pico durante el voltamograma [44,77,186]. Aquí, el semicírculo de cationes máximo

(3er cuadrante) se obtiene para el potencial más negativo y el semicírculo asociado al anión máximo (1er cuadrante) para el potencial más positivo.

Para profundizar en la información obtenida por EIS y ac-electrogravimetría, se analiza la función de transferencia mixta  $F\Delta m/\Delta q(\omega)$  (Figura 58). Esta función se obtiene de la función de transferencia de ac-electrogravimetría,  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$ , y la capacitancia (ecuación (137)).

Su interpretación física permitir discernir la participación relativa de diferentes especies en el proceso general. Si dos iones diferentes se intercambian y estos procesos se superponen con diferentes constantes de tiempo, esta función de transferencia proporciona tanto una parte real como la parte imaginaria de un número complejo. Sin embargo, nuestros resultados experimentales (Figura 58) muestran que la parte imaginaria de esta función de transferencia toma valores cercanos a 0 y la real se mantiene constante en un amplio rango de frecuencias de 10 a 0.1 Hz para todos los potenciales investigados. En consecuencia, se puede concluir que solo un proceso es responsable de los cambios de masa [47,192].

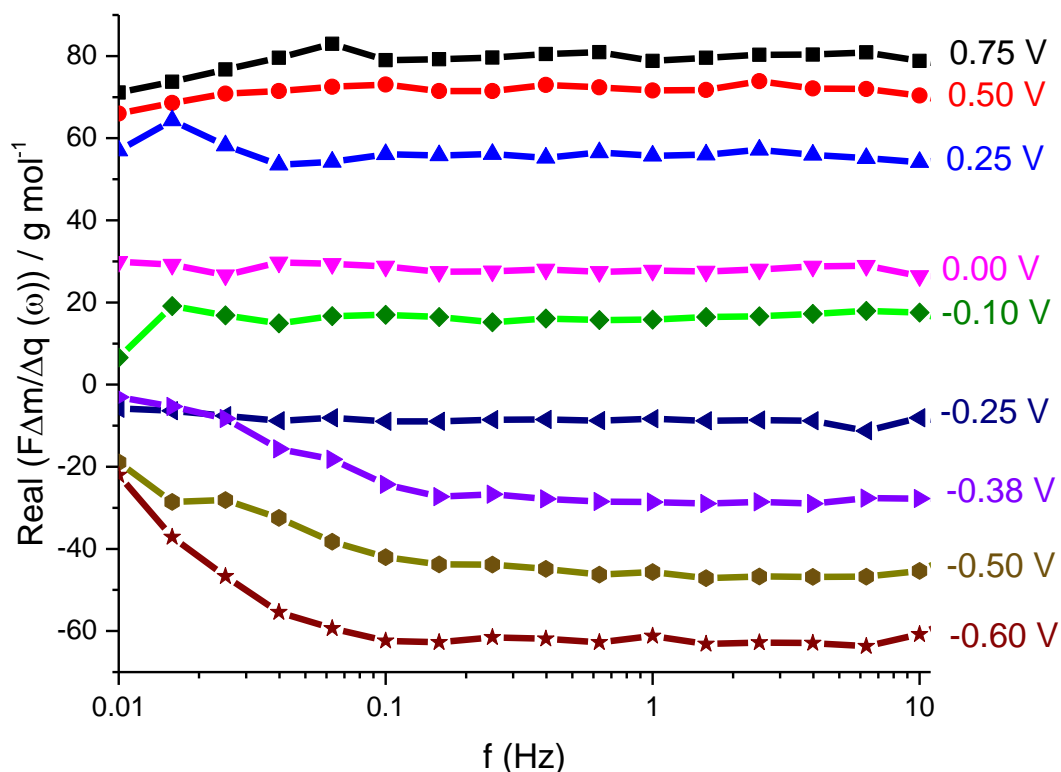


Figura 58. Representación de  $Re(F\Delta m / \Delta Q)$  en cada frecuencia para diferentes potenciales de interés.

En el rango de potenciales entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V, los valores positivos de  $F \cdot \Delta m / \Delta q(\omega)$  significan una gran participación de aniones como contraiones. Estos valores aumentan de  $20$  g mol<sup>-1</sup> a  $-0.1$  V hasta  $80$  g mol<sup>-1</sup> a  $+0.75$  V. Para un intercambio de perclorato puro, debe esperarse un valor de  $99.5$  g mol<sup>-1</sup>. Dado que en este rango de potenciales no se acopla ninguna otra reacción química, los valores más pequeños de  $F\Delta m / \Delta q(\omega)$  deben atribuirse al intercambio de moléculas de agua en el sentido opuesto por el efecto de exclusión y / o al intercambio catiónico de  $Li^+$  hidratado. En cualquier caso, solo hay un bucle



capacitivo en la gráfica del complejo de capacitancia que indica que el intercambio de aniones, cationes y agua tiene lugar simultáneamente.

A potenciales de -0.25 V a -0.60 V y en el rango de frecuencias de 0.1 Hz a 10 Hz, esta función alcanza valores que van desde  $-5 \text{ g mol}^{-1}$  a  $-65 \text{ g mol}^{-1}$  indicando que el balance de carga se realiza principalmente por el intercambio de cationes, siendo los más grandes en valor absoluto en el potencial más negativo, alrededor de  $-65 \text{ g mol}^{-1}$ , suficientemente mayor que la masa del  $\text{Li}^+$ . Eso significa que al menos 3 moléculas de agua acompañan a los cationes  $\text{Li}^+$ . A frecuencias inferiores a 0.1 Hz,  $|F\Delta m/\Delta q(\omega)|$  disminuye rápidamente alcanzando valores cercanos a 0 en el caso de -0.38V (pico II) para las frecuencias más pequeñas. Dicha tendencia está de acuerdo con una reacción electroquímica secundaria acoplada: la reducción catalítica de  $\text{O}_2$  que implica una transferencia de carga eléctrica pero sin cambio de masa [175]. En los espectros de impedancia de la Figura 56, podemos ver una línea de bajas frecuencias en estos potenciales que debería corresponder a un proceso que no involucra cambios de masa ya que esta línea no se observa en la ac-electrogravimetría en la Figura 57.

Se realiza una caracterización con  $\text{KClO}_4$ , para verificar las tendencias observadas en el medio  $\text{LiClO}_4$ . Con tal de reafirmar las tendencias observadas donde se observaba la participación de cationes a potenciales inferiores a -0.25V y la participación de aniones a potenciales superiores a -0.10 V. Tal como se puede observar dicha tendencia se constata observándose la misma tendencia y por tanto, confirmándose que efectivamente participa el catión a potenciales inferiores a -0.25V, Figura 59.

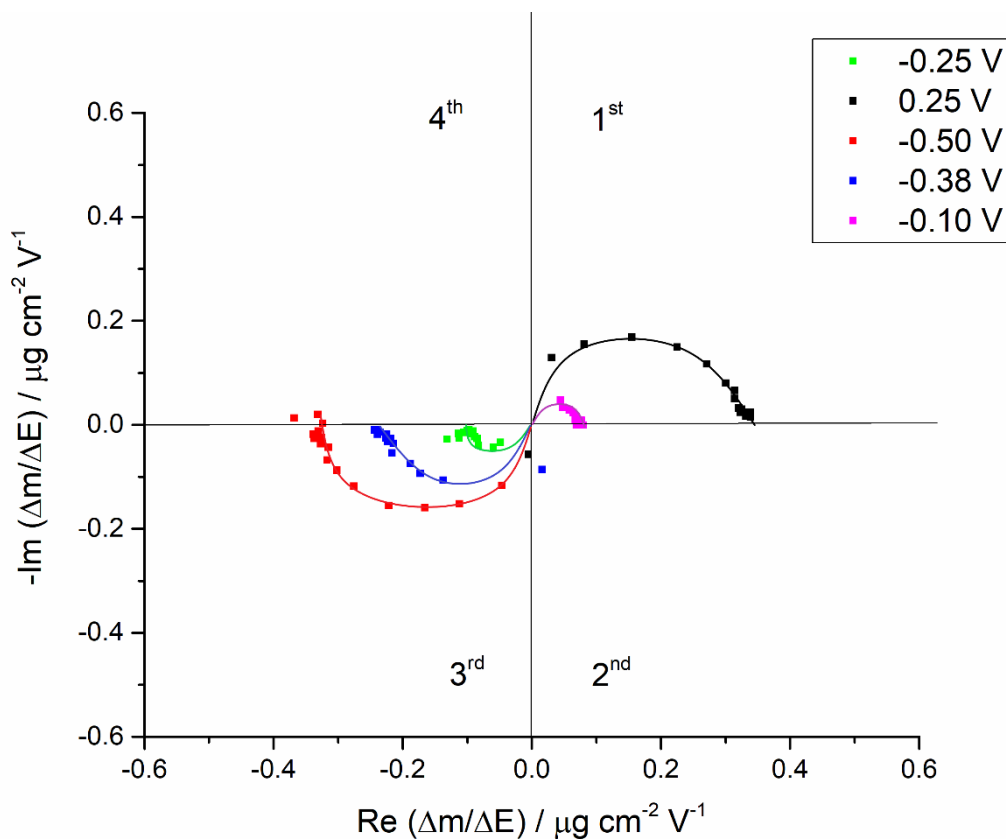


Figura 59. Espectro de impedancia de masa obtenido en la caracterización del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) utilizando como electrolito soporte  $\text{KClO}_4$ . Ilustración de dos tendencias: participación de aniones (bucles 1er cuadrante) y participación de cationes (bucles 3er cuadrante)

Si participa el catión, se observarán valores diferentes de la  $Fdm/dq$  ( $w$ ), como se especifica en la Figura 60.

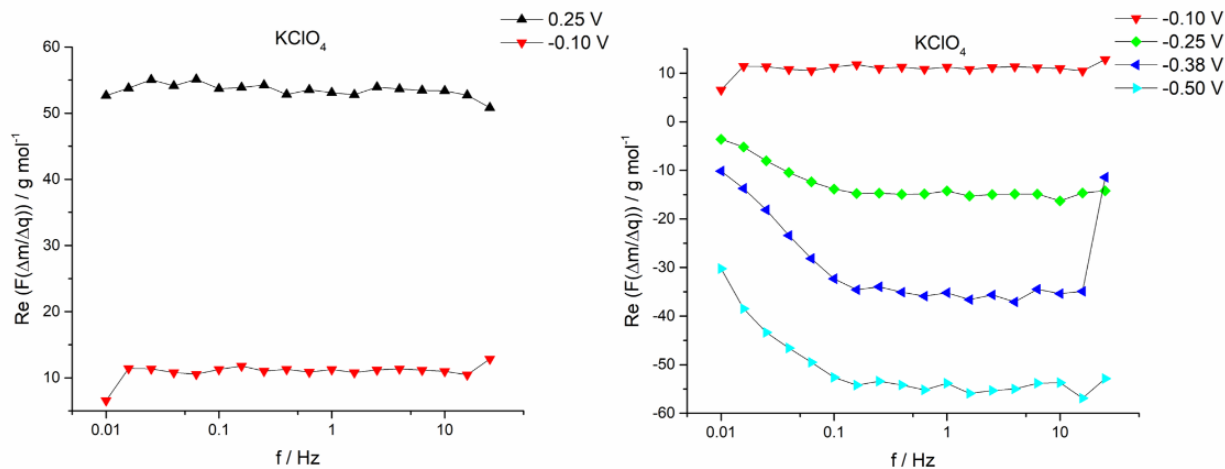


Figura 60. Representación de la función  $Fdm/dq$  ( $w$ ) frente a la frecuencia a cada potencial.

Los datos indican el mismo valor de  $Fdm/dq(\omega)$  a valores positivos, confirmándose la participación aniónica y la correspondencia entre experimentos dado que se trata del mismo anión. Las diferencias se observan en la zona de potenciales donde participan los cationes, en la Figura 60 se puede observar la participación del potasio sin hidratar a  $-0.38\text{V}$  y posteriormente se observa la inserción del catión potasio monohidratado.

Además, se observa a bajas frecuencias la evolución de una reacción parásita. Cuando se representa la variación de la función  $Fdm/dq(\omega)$  con el potencial, Figura 61, se muestra con más detalle su correspondencia con el potencial tal y como se ha ido describiendo hasta ahora.

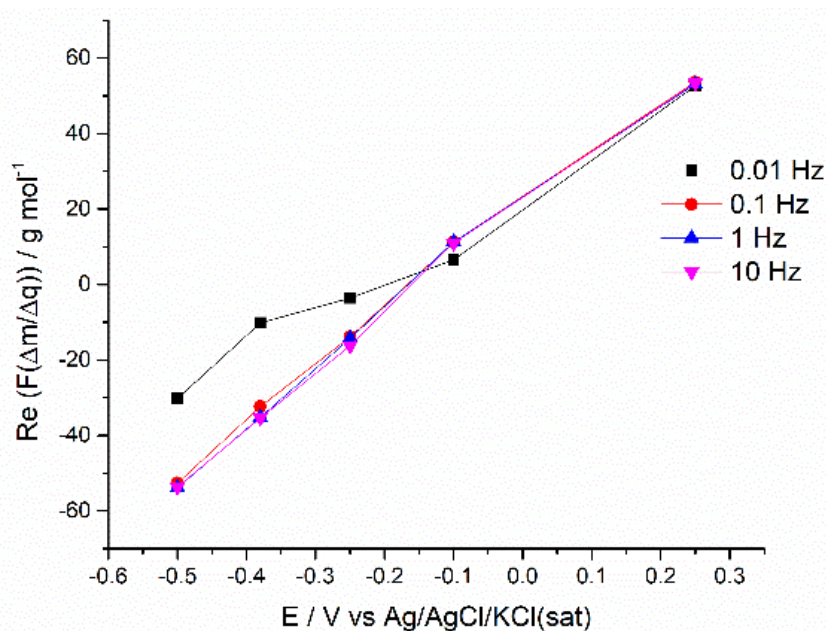


Figura 61. Representación de la  $Re(Fdm/dq)$  respecto al potencial a diferentes frecuencias

A partir de varios supuestos basados en estos resultados, podemos estimar la participación relativa de cationes y aniones en cada potencial, dichos supuestos se van a realizar para el  $\text{LiClO}_4$  y se muestran a continuación:

Primero, asumimos que tanto los cationes como los aniones pueden participar como contraiones. En segundo lugar, consideramos que la entrada de aniones va acompañada de la salida de algunas moléculas de agua por el efecto de exclusión, en nuestro caso suponemos un  $H_2O$  por cada anión  $ClO_4^-$  ya que el mayor valor para el  $F\Delta m/\Delta q$  es aproximadamente  $+81 \text{ g mol}^{-1}$ . Finalmente, para la participación de litio asumimos que  $x$  moléculas de agua acompañan a cada catión de litio, lo que significa un cambio de masa de  $-(7+18x) \text{ g mol}^{-1}$ . Por ello, podemos obtener una expresión para  $F \cdot \Delta m/\Delta q(\omega)$ :

$$F \left( \frac{\Delta m}{\Delta q} \right) (\omega) = a \cdot (-(7 + 18x) \text{ g mol}^{-1}) + (1 - a) \cdot (81 \text{ g mol}^{-1}) \quad (142)$$

donde  $a$  representa la participación relativa de los cationes de litio en el balance de carga y  $(1-a)$  la participación relativa de los aniones de perclorato.

La Figura 62 muestra la dependencia estimada del potencial aplicado de esta participación relativa para ambos iones y para diferentes valores de  $x$ . Para la participación de aniones, nuestra suposición parece ser correcta ya que su participación relativa no varía demasiado de los potenciales  $+0.6$  a  $+0.75 \text{ V}$ . Para el catión, parece que más de 3 moléculas de agua pueden acompañar al catión  $Li^+$ . Por lo tanto, a potenciales más negativos, el semicírculo correspondiente a la ac-electrogravimetría debe ser mayor que el obtenido en  $E = -0.6 \text{ V}$ . Sin embargo, la estabilidad de la película puede verse comprometida en estos potenciales. En cualquier caso, la participación de cationes en potenciales  $E > 0.2 \text{ V}$  parece muy pequeña, mientras que en potenciales  $E < -0.4 \text{ V}$  podría ser más importante.



## 5.2.2.2.4 Viscoelasticidad

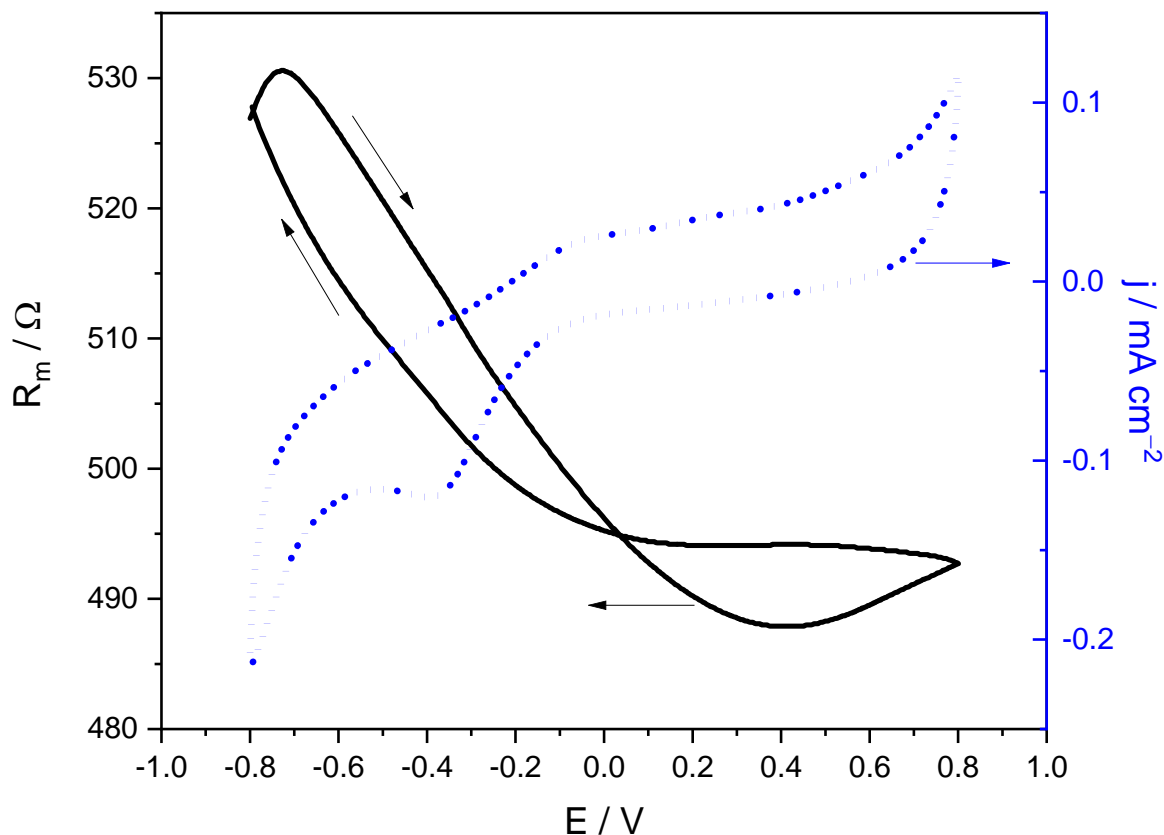


Figura 63. Variación de la Resistencia electromecánica,  $R_m$  con el potencial durante el experimento voltamperométrico una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en un medio acuoso de  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ .

La hidratación del PEDOT influenciada por la exclusión aniónica, la hidratación del Litio o el reordenamiento conformacional puede cambiar las propiedades viscoelásticas de la película, lo que puede ser monitorizado por los cambios de la resistencia electromecánica ( $R_m$ ). Entre  $-0.8 \text{ V}$  y  $-0.2 \text{ V}$ , la inserción de cationes  $\text{Li}^+$  bastante hidratados en sentido de reducción, como sugiere  $F\Delta m/\Delta q$ , hace que esta película se ablande aumentando los valores de  $R_m$  (Figura 63). Sin embargo, a potenciales en torno al pico I,  $R_m$  se mantiene casi constante. La acumulación de una mayor población de contraiones equilibradores de carga ("dopantes") que generan interacciones electrostáticas entre las cadenas

poliméricas y los iones, junto al efecto de exclusión durante la oxidación del PEDOT, provocan la rigidez de la película [193–195] y entonces, la disminución del valor de  $R_m$ . De tal forma y como sugieren las Figuras 59 y 60, se produce un importante intercambio de moléculas de agua acompañadas del catión  $Li^+$  a los potenciales más negativos.

### 5.3 Estudio del PEDOT con cobalto insertado en su matriz polimérica, PEDOT-Co

#### 5.3.1 Polimerización de PEDOT e inserción de cobalto

El proceso de polimerización se realiza igual que en el apartado anterior. Al final del proceso se depositaron  $11.75 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

Por otro lado, el proceso de inserción de cobalto en el PEDOT se realizó mediante el ciclado sucesivo del polímero electrogenerado en una disolución  $0.1\text{M Co(NO}_3)_2$  entre los potenciales de  $+0.6 \text{ V}$  y  $-0.6 \text{ V}$  (Figura 64). En el rango de potenciales entre  $0$  y  $0.6\text{V}$  se observa corriente anódica, pero, sin cambios de masa. Esto podría indicar la oxidación de una especie en disolución, en este caso el cobalto.

En el sentido de reducción, el perfil voltamperométrico muestra un pico alrededor de  $-0.32 \text{ V}$ . Este pico de reducción está asociado a la inserción de alguna especie presente, algún catión presente en la disolución, seguramente el cobalto y la propia reducción del mismo. Como muestra el perfil voltamperométrico, la Figura 64(A) y la variación de masa a lo largo del mismo, Figura 64(B), el sistema alcanza un límite de incorporación de especies y tanto la variación de masa como

la respuesta eléctrica en los últimos ciclos es muy baja. Esta tendencia se observa en la Figura 64(B), donde el 90% de la masa depositada se encuentra alrededor de los 3065s y el 95% alrededor de los 4725s. La resistencia electromecánica ( $R_m$ ) es indicativa de las propiedades viscoelásticas, en primer lugar,  $R_m$  aumenta hasta un máximo alrededor de 365s, esto corresponde a la variación de masa observada en los potenciales de reducción en el segundo ciclo de voltamperometría. Esta respuesta indica que el polímero se hincha cuando se incorporan los cationes. En este punto  $R_m$  empieza a disminuir hasta alcanzar un mínimo cuando se ha depositado el 95% de la masa. La película continúa incorporando especies y la masa sigue aumentando, produciéndose una compactación gradual como indica la disminución de  $R_m$ . Finalmente, la variación de la masa obtenida es de  $46,65 \mu g cm^{-2}$  alcanzando un estado cuasi-estable en el que ya no hay aumento de masa ni cambios significativos de volumen. La masa total depositada en el electrodo de oro, teniendo en cuenta los datos anteriores es de  $58,4 \mu g cm^{-2}$ .



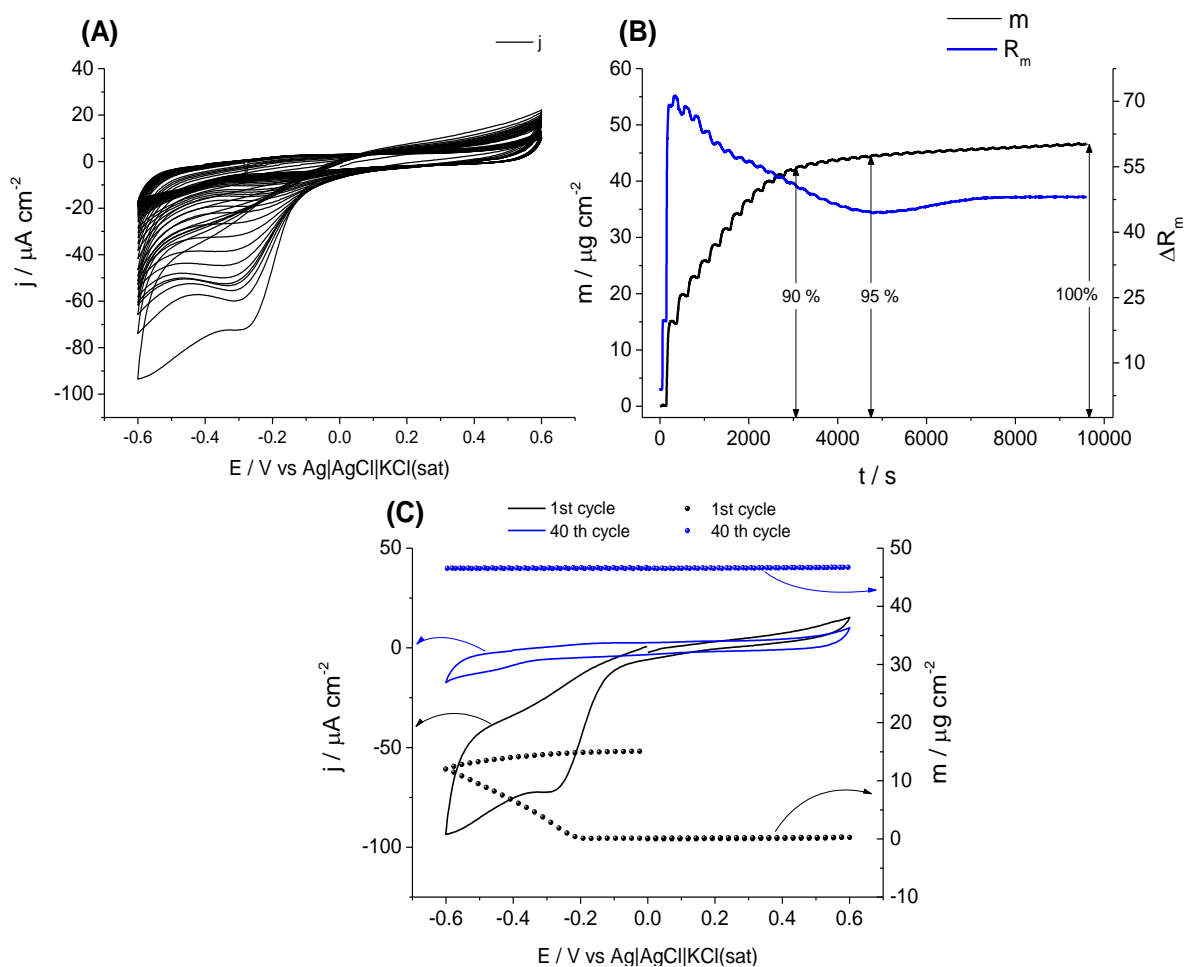


Figura 64. Inserción de cobalto. Voltamperometría cíclica a  $10\text{mV s}^{-1}$  entre 0.6 a -0.6, potencial de inicio 0V y 60s hasta estabilización al mismo potencial en medio acuoso  $0.1\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ . (A) Perfil de voltamperometría. (B) Variación de la masa y de la resistencia electromecánica con el tiempo. (C) Densidad de corriente (líneas) y variación de la masa (puntos) frente al potencial. El color negro corresponde al primer ciclo y el último ciclo es de color azul.

### 5.3.2 Caracterización de PEDOT-Co en $\text{LiClO}_4$

#### 5.3.2.1. Estudios mediante DVEC.

De igual forma, se polimeriza el PEDOT sobre electrodos de ITO y se inserta el cobalto. Una vez formada la capa de PEDOT-Co, éste se caracteriza voltamperométricamente y se graba el experimento para estudiar el sistema mediante la metodología Video Digital RGB (DVEC). Se estudian diferentes

velocidades de barrido: 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mV s<sup>-1</sup>. Con tal de simplificar el discurso, a continuación, se muestran los resultados para 10 y 100 mV s<sup>-1</sup>.

Tal como se puede observar, Figura 65, la intensidad de corriente sí que cambia notablemente con la velocidad de barrido, siendo mayor la corriente asociada a los procesos capacitivos del sistema y enmascarando éstos los procesos faradaicos, identificados por un pico de oxidación a 0.45V y un pico de reducción a 0.25V, los cuales se identificarán más adelante con el resto de técnicas empleadas.

Por el contrario, si nos fijamos en los resultados RGB observamos diferentes tendencias. En primer lugar, la intensidad RGB en sentido de oxidación aumenta hasta alcanzar una meseta, indicativa de que a partir de ese potencial ( $E > 0.3V$ ) ya no se produce un cambio de color y dos canales, R y G, siguen la misma tendencia aun cambiando la velocidad de barrido. Por el contrario, el canal azul (B), sí que presenta diferencias respecto a los otros dos, presentado tres cambios de pendiente. Uno de -0.6V a -0.1V, otro de -0.1V hasta 0.3V y finalmente a partir de 0.3V se empieza a estabilizar la intensidad de color azul.

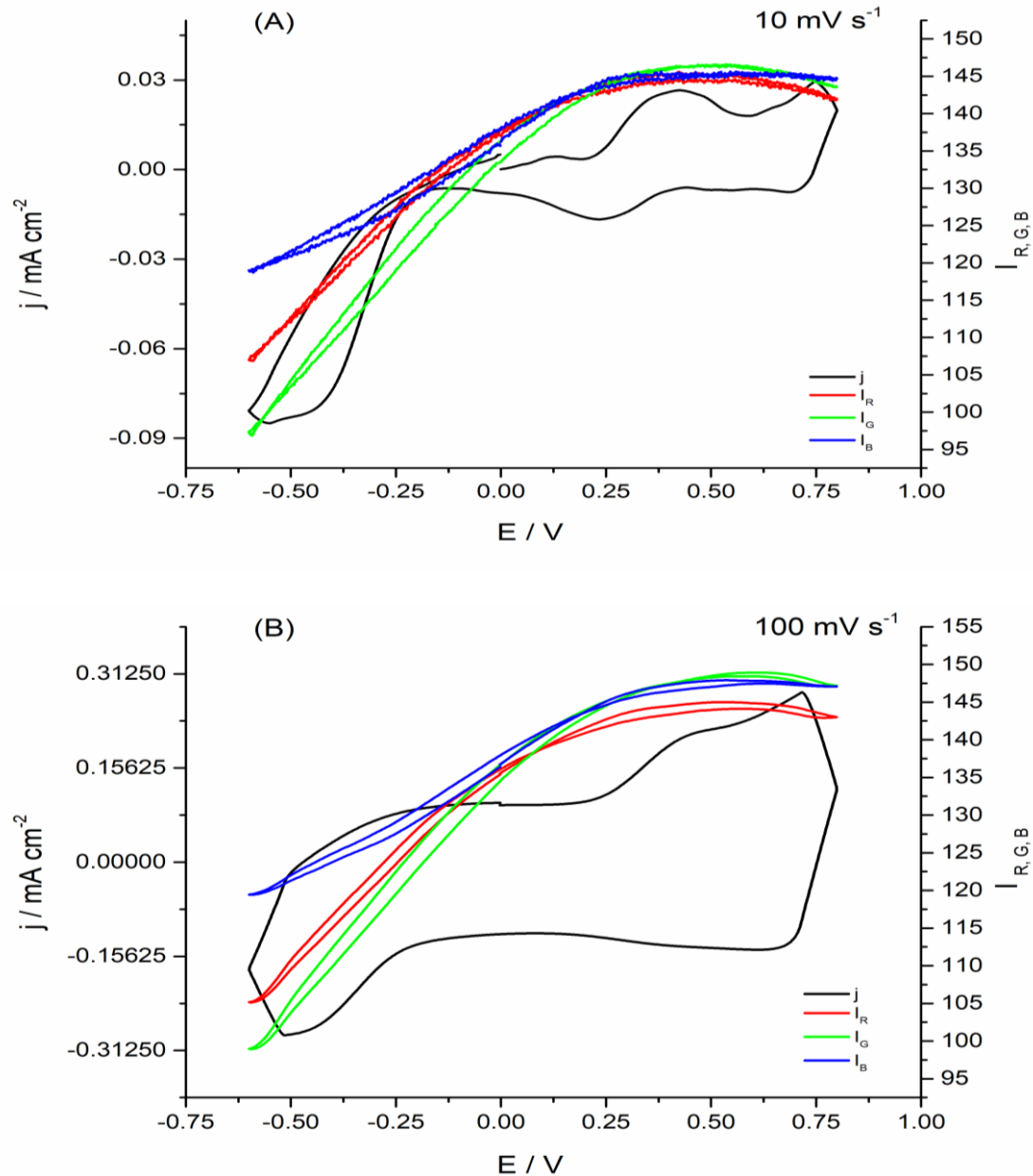


Figura 65. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M LiClO<sub>4</sub>. Variación de la intensidad de color: (a) 10 mV s<sup>-1</sup> y (b) 100 mV s<sup>-1</sup>

Si se estudia la desviación estándar, Figura 66, se observan los cambios de color de forma más notable en el canal verde (varG) en las mismas zonas de potencial anteriormente comentadas, lo que puede ser indicativo de que en estas zonas de potencial suceden diferentes procesos.

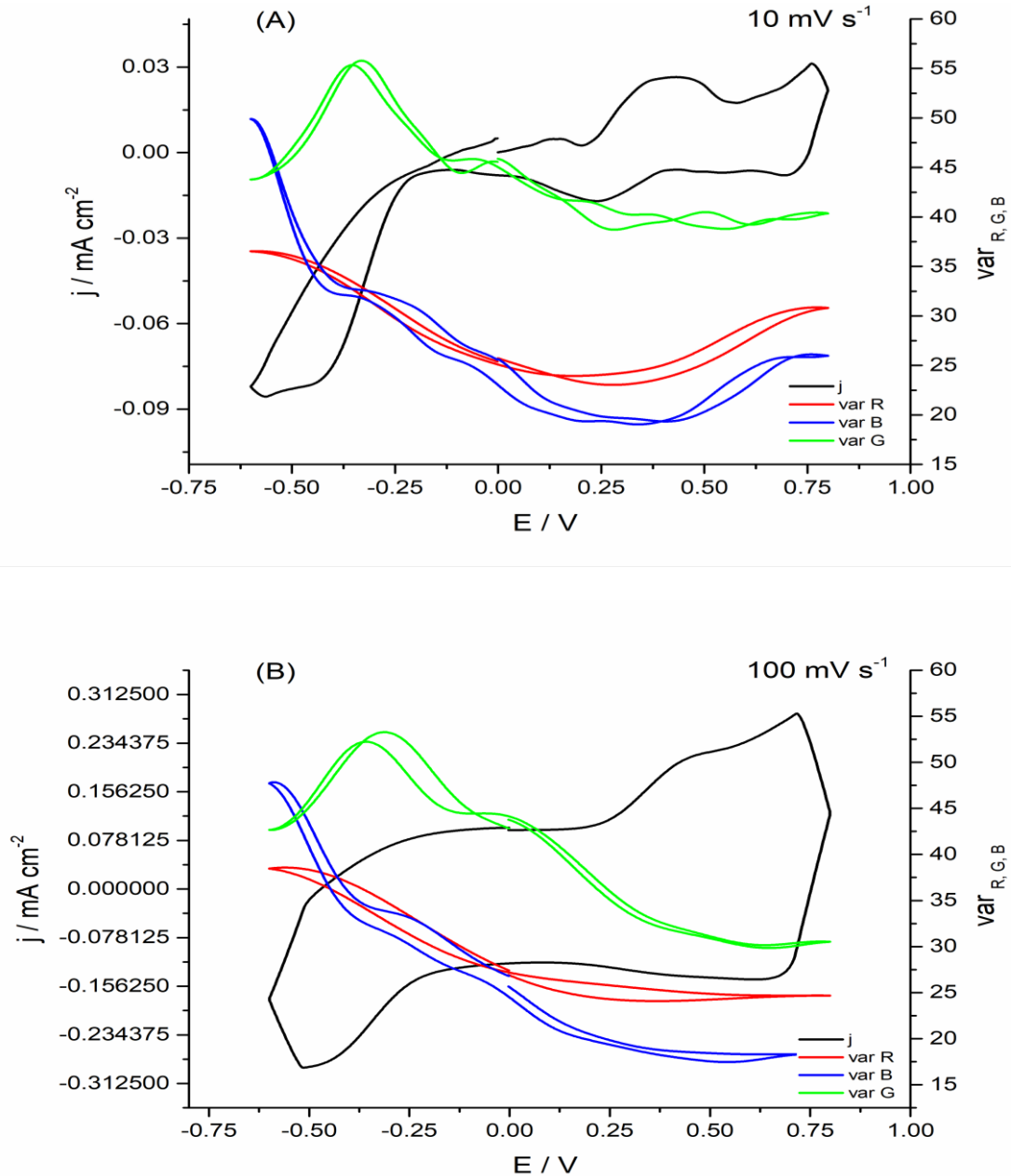


Figura 66. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M LiClO<sub>4</sub>. Variación de la varianza de color ( $\text{var}(R, G, B) = \text{sd}(R, G, B)^2$ ): (a) 10 mV s<sup>-1</sup> y (b) 100 mV s<sup>-1</sup>

Con tal de obtener información similar a la corriente eléctrica, se estudia la  $dI_{R,G,B}/dt$  con respecto al potencial (Figura 67) y se observa la misma tendencia, los cambios de color no son notable a potenciales mayores de 0.3V. Y por el

contrario, el canal azul presenta diferentes picos simétricos a -0.5V, -0.1V y 0.7V, lo cual puede corresponder a procesos electrocrómicos reversibles.

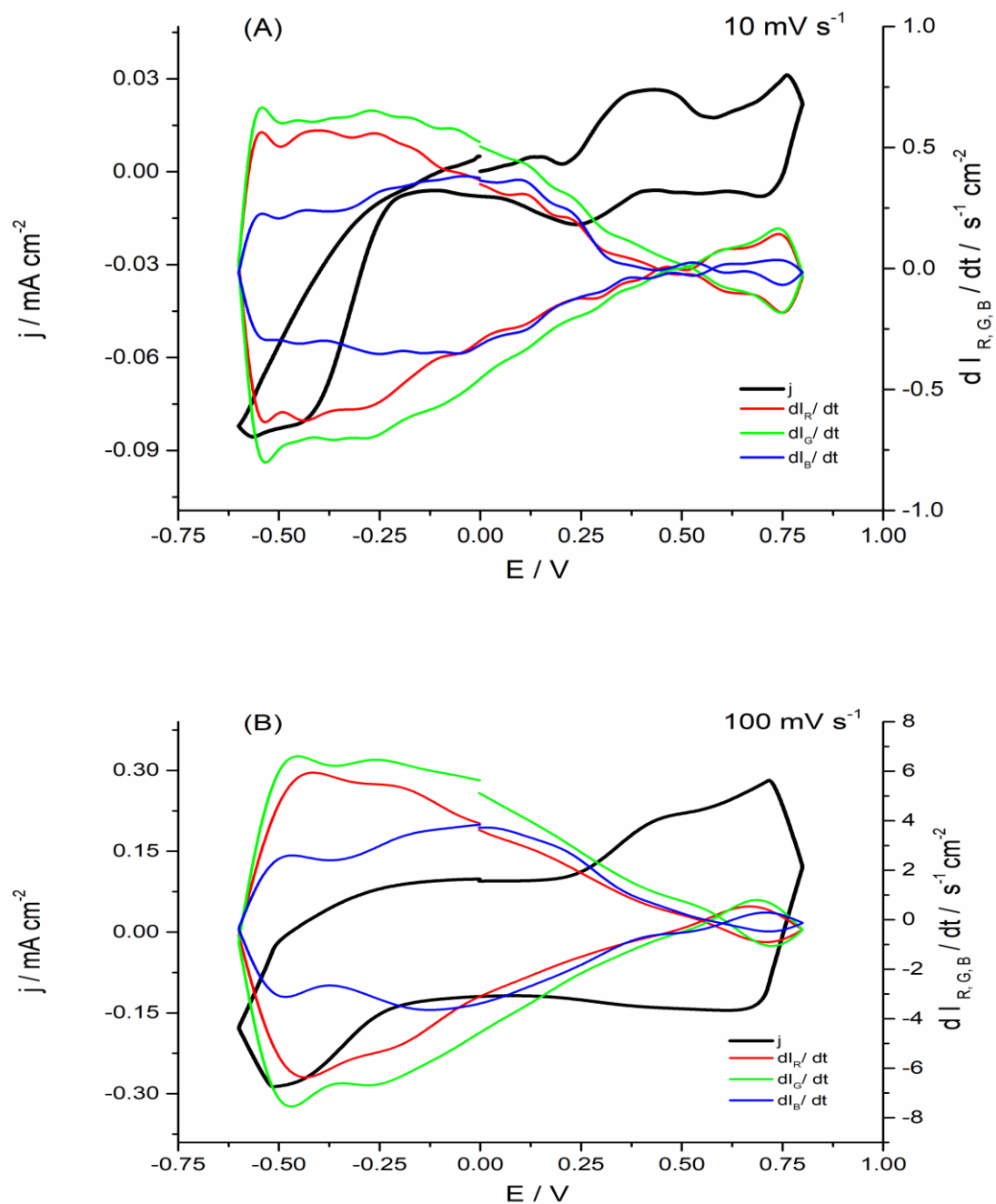


Figura 67. Estudio voltamperométrico acoplado a la metodología Video-Digital RGB electroquímica sobre un electrodo de ITO del sistema PEDOT-Co a diferentes velocidades de barrido en un medio 0.1M LiClO<sub>4</sub>. Variación de la derivada de la intensidad de color respecto del tiempo: (a) 10 mV s<sup>-1</sup> y (b) 100 mV s<sup>-1</sup>

En resumen, se puede decir que:

- El canal Rojo y Verde al cambiar la velocidad de barrido no experimentan cambios notables. Cabe recordar que el canal rojo está asociado a señales espectroscópicas sobre 650 nm y el canal verde sobre los 510 nm. Lo cual, se incluye en el rango asociado a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo de tiofeno. Quedando las señales asociadas a la formación de polarones y bipolarones en el PEDOT en un rango de 750-1100 nm.

Debido a que en la zona de potenciales de +0.15V a 0.75V se produce un aumento de la señal y en sentido de reducción al revés, estos resultados pueden indicar que el rango de longitudes asociadas a los polarones y bipolarones se ha desplazado hacia longitudes de onda más bajas alrededor de los 600 nm o bien que en estas longitudes de onda se observa la oxidación/reducción del Cobalto.

- Por el contrario, el canal azul sí que indica las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , las cuales se manifiestan de forma más notable hasta los 0V y a partir de este punto empiezan a decrecer hasta casi anularse en el intervalo de 0.5V a 0.75V en el sentido de oxidación y al contrario en reducción.

Este estudio nos ofrece información, la cual, se tiene que complementar con otras técnicas con tal de elucidar si las longitudes de onda asociadas a los polarones o bipolarones han cambiado al introducir el cobalto o se observa, más bien, el propio comportamiento rédox del cobalto.

### *5.3.2.2. Acondicionamiento voltamperométrico del PEDOT-Co en electrodos de microbalanza de cuarzo.*

Una vez estudiado el sistema sobre un electrodo de ITO, se vuelve a estudiar el sistema sobre los electrodos de microbalanza de cuarzo.

Como ya hemos visto, una vez insertado el cobalto en el PEDOT, se forma el sistema PEDOT-Co. Éste se caracteriza en medio acuoso de 0.1M LiClO<sub>4</sub>. Como se puede observar, en la primera fase de acondicionamiento, el sistema alcanza valores estables de intensidad de corriente con respecto al tiempo en el ciclo 15, a partir de este momento la intensidad no muestra grandes diferencias. (Figura 68A). Si se estudia la variación de la masa con respecto al tiempo, se observa la misma tendencia, la masa aumenta hasta el ciclo 15 y alcanza un valor casi constante hasta el ciclo 30, Figura 68A. Por otro lado, si se estudia la variación de la resistencia electromecánica con respecto al tiempo (Figura 68B), se advierte que se alcanza un valor máximo en el ciclo 13, aumentando hasta este punto y en ese momento disminuye hasta un valor mínimo en el ciclo 15. Y vuelve a crecer constantemente hasta el final de la experiencia. El aumento del valor de la resistencia electromecánica implica un aumento de la capacidad viscoelástica del sistema y puede ser indicativo de un hinchamiento de la película. Estos resultados coinciden con el aumento de la masa registrado en la Figura 68A. Una vez alcanzado el valor máximo de masa, se aprecia cómo la  $R_m$  disminuye, indicando un aumento de la rigidez o una mayor compactación del sistema. Esto puede deberse a un cambio estructural o conformacional del sistema respecto al inicio. Por tanto, una vez que el sistema se ha estabilizado, comienza de nuevo

a aumentar el comportamiento viscoelástico y a disminuir su rigidez manteniendo una estabilidad eléctrica durante los 30 ciclos.

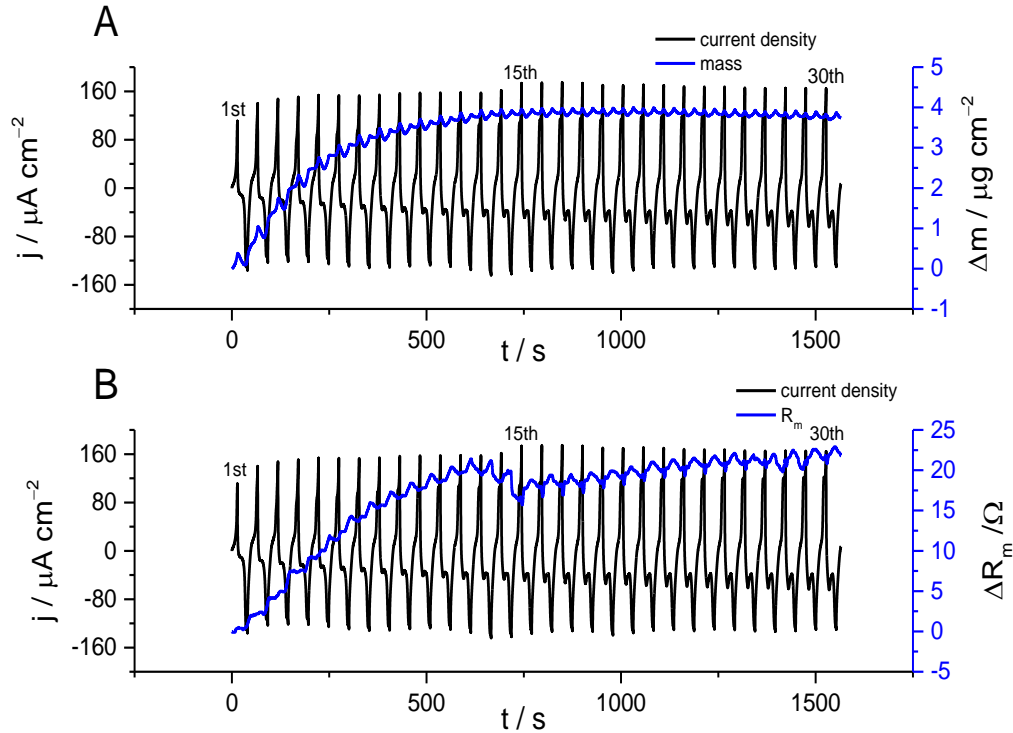


Figura 68. Variación de la densidad de corriente con el tiempo en los experimentos de acondicionamiento y (A) variación de la masa, (B) variación de la resistencia electromecánica con el tiempo

### 5.3.2.3 Caracterización en LiClO<sub>4</sub>

El estudio a diferentes velocidades de barrido indicó que el pico I y el pico II están asociados a la oxidación/reducción del cobalto, Figura 69. La variación lineal con las velocidades de barrido indica un control cinético. Cuando la velocidad de barrido aumenta y llega a valores alrededor de 100-200 mVs<sup>-1</sup>, la intensidad capacitiva aumenta y la linealidad disminuye. El pico III corresponde al control por difusión. El último control se ajusta mejor que el control cinético, pero no es ideal. Esto indica que el pico III es difícil de asignar a un proceso específico



porque desaparece con el aumento de la velocidad de barrido y el aumento de la corriente no faradámica, lo que puede estar asociado a un proceso catalítico en medio acuoso y son necesarios más estudios.

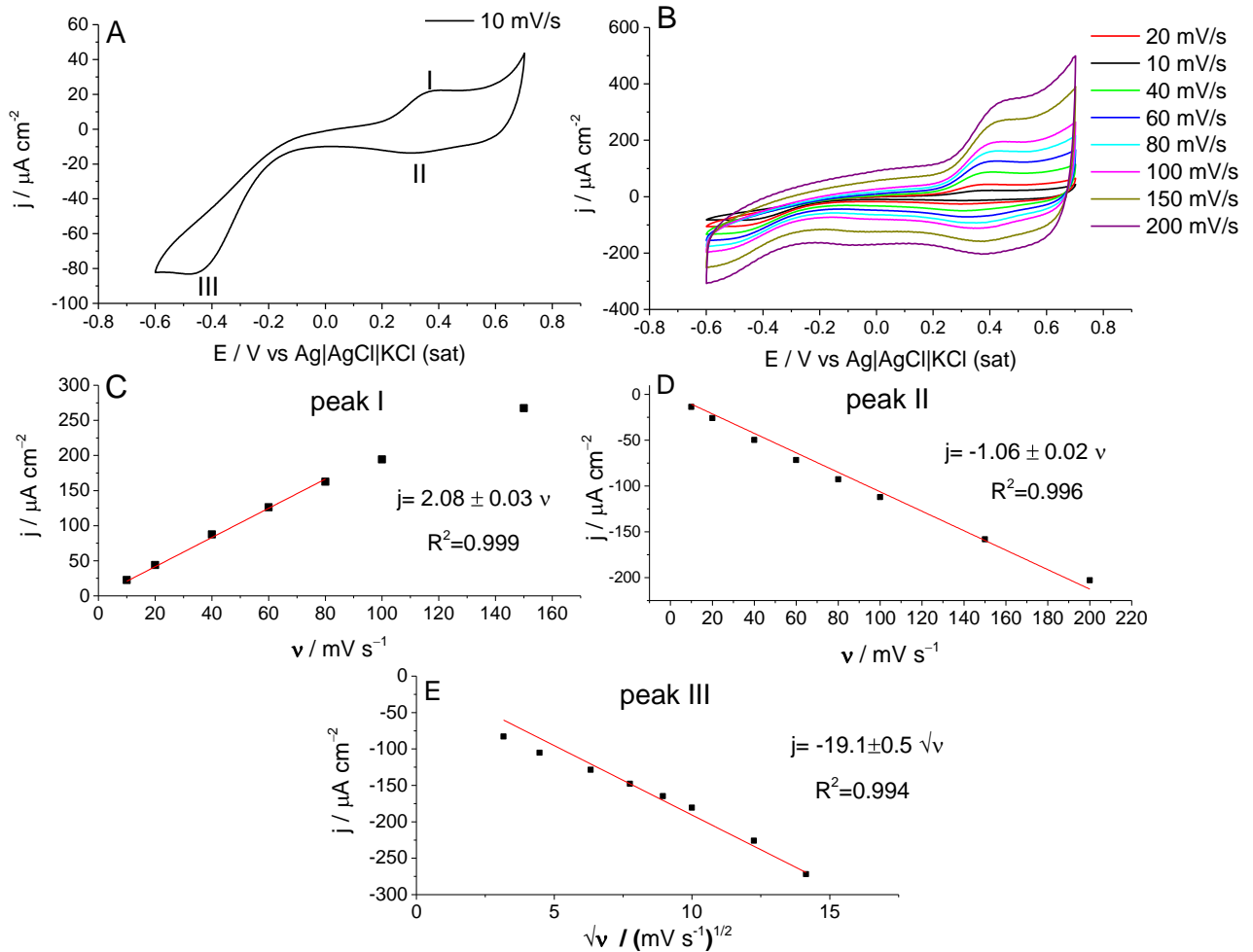


Figura 69. Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en un medio 0.1M LiClO<sub>4</sub>.

Estudiar una velocidad baja es perfecto para dilucidar el proceso no capacitivo para estudiar los diferentes procesos de oxidación/reducción en el sistema PEDOT-Co. El primer ciclo presenta diferencias respecto a los siguientes, por lo que se presentan el primero y el último en la zona de potenciales entre 0.2 y 0.6V.

En primer lugar, los picos de oxidación/reducción, en la zona positiva de los potenciales, aparecen con el aumento de los ciclos. En segundo lugar, la variación de la masa es positiva en el primer ciclo y se convierte en valores negativos en el ciclo posterior. Esto indica que se expulsan diferentes especies.

En la Figura 70C, los estudios de la  $dm/dt$  indican que en el sentido de la reducción  $dm/dt > 0$  y las especies se incorporan entre 0.2V a -0.6V y  $dm/dt < 0$  entre 0.2 a 0.7V y en el sentido de la oxidación lo contrario. Cuando el potencial se vuelve más positivo (0.5 a 0.7V) disminuyen  $R_m$  y  $dm/dt$  por esta razón las especies son expulsadas.

Los estudios de  $Fdm/dQ$  indican que a 0.1V, se produce la reducción del cobalto y la participación de dos electrones, probablemente uno asociado a la reducción del propio cobalto y otros la reducción de PEDOT, dado que se obtienen valores alrededor de  $-30 \text{ g mol}^{-1}$  en el primer ciclo y en los potenciales alrededor de 0 a -0.2V, en el último ciclo, se observan valores cercanos a  $-60 \text{ g mol}^{-1}$ , indicativo de la reducción del cobalto y la participación de un electrón.

En potenciales alrededor de -0.4V se observan valores de  $Fdm/dQ$  alrededor de -2 a  $-4 \text{ g mol}^{-1}$  este resultado no corresponde a ninguna especie presente sino a reacciones catalíticas que conllevan sólo el consumo de carga tiende a  $Fdm/dQ$  a ser  $0 \text{ g mol}^{-1}$ , es posible la reacción catalítica del oxígeno presente en el PEDOT desnudo, tal como se ha visto a lo largo de la presente Tesis doctoral .

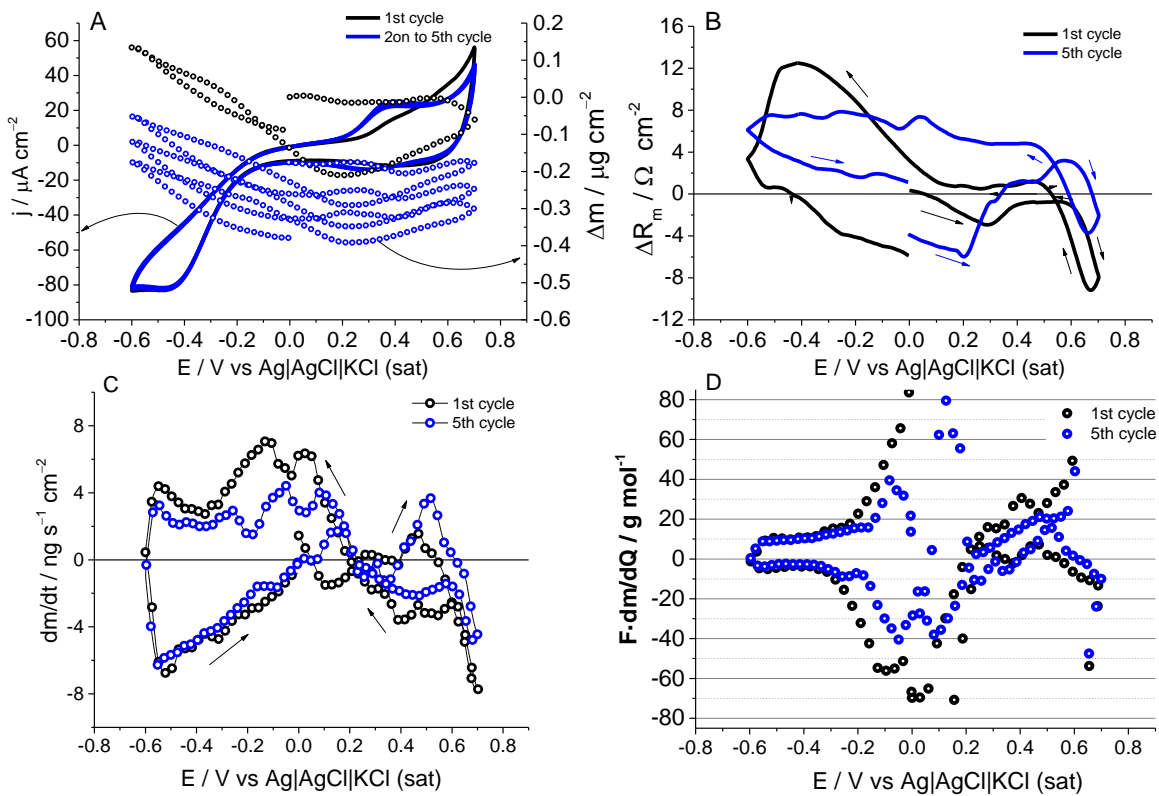


Figura 70. Voltamperometría cíclica a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , variación de (A) masa, (B)  $\Delta R_m$  (C)  $dm/dt$  y (D)  $F \cdot dm/dQ$  con el potencial en un medio  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ .

Cuando se realiza un estudio a diferentes velocidades, Figura 71, se observa que la intensidad capacitiva aumenta y el almacenamiento de cargas en el interior de la película es el proceso predominante al aumentar la velocidad de barrido. Si se estudia la variación de la masa con el tiempo ( $dm/dt$ ) respecto al potencial, se observa que en el sentido de la oxidación a partir de  $0.2 \text{ V}$ , se produce una entrada de materia  $dm/dt > 0$ . Y en el sentido de la reducción se produce una pérdida de masa,  $dm/dt < 0$ . Manteniendo la tendencia en todas las velocidades, pero aumentando la cantidad de materia incorporada / expulsada a medida que aumenta la velocidad de barrido.

Por otro lado, a potenciales inferiores a  $0.2 \text{ V}$ , en el sentido de la reducción se produce una incorporación de especies en el interior de la película, siendo ésta mayor a medida que aumenta la velocidad de barrido. Y en el proceso contrario

en la oxidación, la expulsión de especies  $dm/dt < 0$  a potenciales inferiores a 0.2V, y  $dm/dt > 0$  a  $E > 0.2V$ .

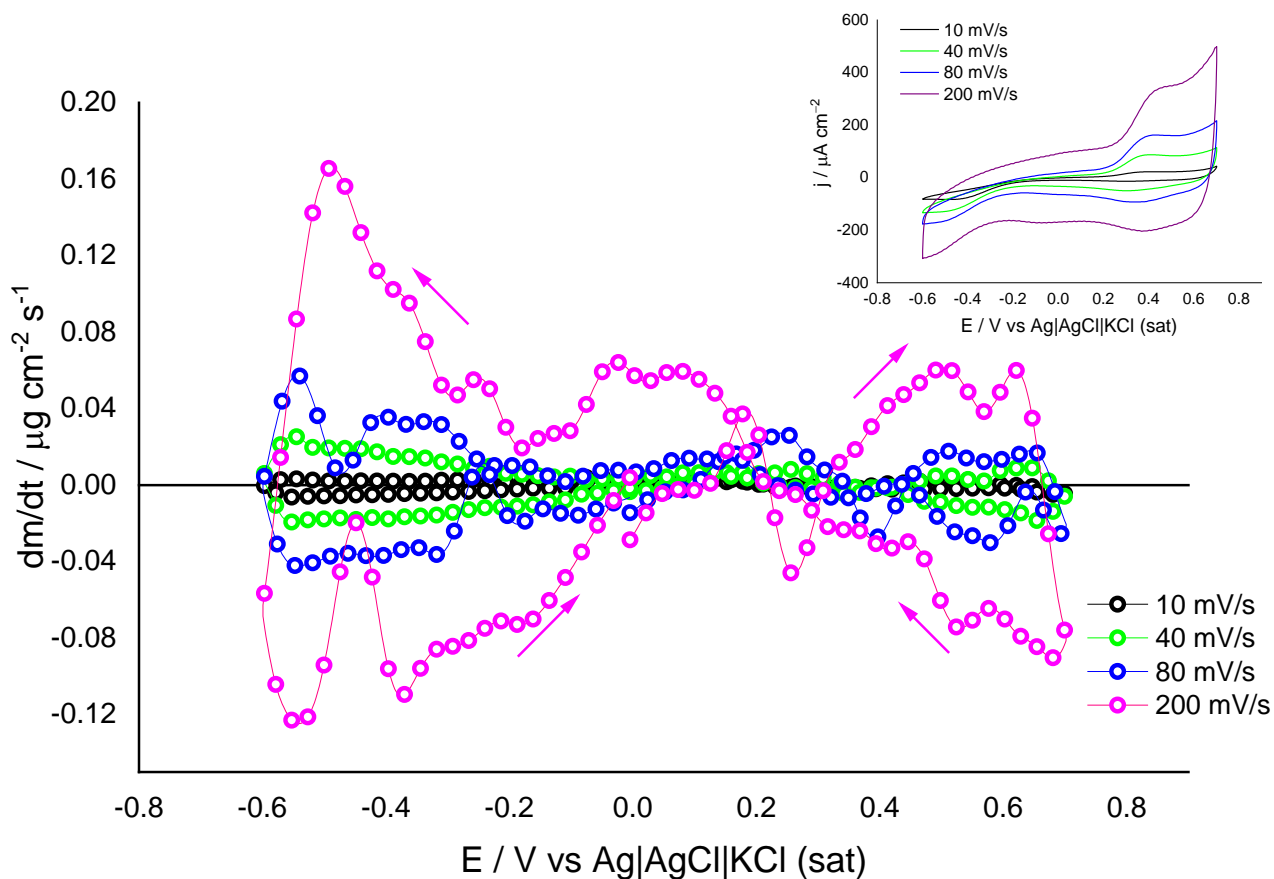


Figura 71. Variación de  $dm/dt$  con el potencial y el gráfico inserto en representa la variación de la densidad de corriente a diferentes velocidades de barrido con el potencia en un medio 0.1M  $\text{LiClO}_4$ .

Cuando se estudia  $Fdm/dQ$  a diferentes velocidades, se observa un factor común en todas ellas, en el intervalo de potenciales entre 0 y 0.2V, se adoptan valores cercanos a  $-40 \text{ g mol}^{-1}$ . Como se ha comentado anteriormente, este valor puede indicar una reducción del Cobalto y del PEDOT para restablecer la neutralidad de la película. Cuando el potencial se hace aún más negativo, se observa como la  $Fdm/dQ$  adopta valores más cercanos a 0 a bajas velocidades y cuando la velocidad de barrido aumenta este valor sigue aumentando aproximándose a  $-60 \text{ g mol}^{-1}$  en la zona de potenciales más negativos de 0.2V

Esta variación puede aportar información sobre diferentes procesos superpuestos en esta zona de potencial. Cuando se estudia el sistema a velocidades más bajas, se observan valores que pueden indicar una reacción secundaria, por el contrario, dicha reacción no se produce de la misma manera a velocidades altas, donde se registra el valor típico de la reducción del Cobalto.

En el sentido de la oxidación, se observa un valor a bajas velocidades cercano a  $+20 \text{ g mol}^{-1}$ , este valor puede explicarse considerando los resultados espectroelectroquímicos mostrados en la Figura 73, en el siguiente apartado, como la formación de polarones en el sistema. Entonces, al aparecer cargas positivas, se produce una cierta repulsión entre el catión Cobalto presente y los polarones formados, la cual es neutralizada por los aniones retenidos en el interior de la película. Dicho cobalto es expulsado y el excedente de cargas positivas aún no compensado por los aniones debe ser compensado por la incorporación del anión perclorato. Lo que produce ese valor de  $Fdm / dQ$ .

Siguiendo la misma lógica, la especie de cobalto presente en la película, a potenciales superiores a  $0.2\text{V}$ , se oxida y se produce la entrada del correspondiente contraanión para mantener la electroneutralidad. Y a medida que el potencial aumenta, aparecen nuevas cargas positivas a lo largo del film de PEDOT y entran más percloratos para compensar esta carga.

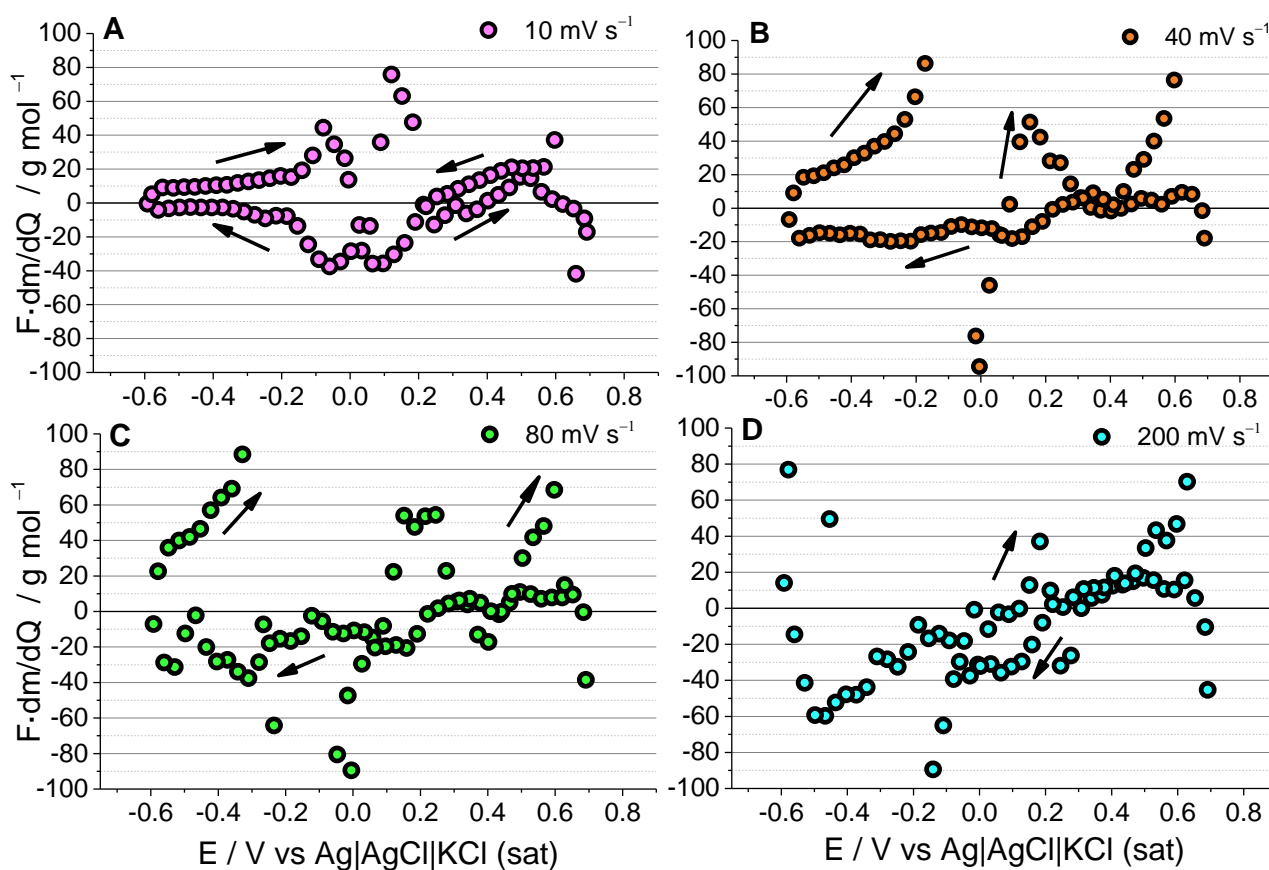


Figura 72 Variación de  $F_{dm}/dQ$  a diferentes velocidades de barrido con los potenciales en una disolución de  $0.1M LiClO_4$ .

#### 5.3.2.4. Estudios espectroscópicos en electrodos de microbalanza de cuarzo.

Con tal de realizar un estudio sistemático, se comparan las señales del PEDOT y PEDOT-Co.

Los estudios previos del PEDOT indican que los potenciales negativos ofrecen señales más altas que los positivos entre 750 y 1100nm. Lo mismo se observa en los espectros de PEDOT-Co, pero entre 750 nm y 900nm se observan tendencias diferentes en la Figura 73A.

Como se puede ver en la Figura 73. Existen diferencias entre el espectro obtenido para el PEDOT y el PEDOT-Co. Para obtener información significativa,

y debido a la ausencia bibliográfica del comportamiento del PEDOT-Co, se van a comparar dos sistemas en las mismas condiciones.

Observando los espectros, se eligen diferentes longitudes de onda de interés: 480nm, 741nm, 926nm y 1015nm. El comportamiento espectroscópico del PEDOT puede resumirse en dos. Por un lado, de 400 a 750 nm, se observan las señales asociadas al anillo de tiofeno [177,178]. Y a longitudes superiores a 750 nm, se observa la formación de polaron y bipolaron [177,181,182]. Basándonos en este comportamiento, y comparando ambas experiencias, las diferencias observadas se deberán a procesos asociados al cobalto.

Cuando la  $dA / dt$  se observa a 480 nm,  $\pi \rightarrow \pi^*$  [179,196], estas transiciones son efectivas en todo el rango de potenciales, ya que la  $dA / dt$  es diferente de cero en el PEDOT. Por el contrario, la incorporación de cobalto muestra como la señal se cancela a 0.35V y se observa una nueva tendencia en la zona de potencial más positiva entre 0.35V y 0.7V, denotando que estas transiciones no son el proceso principal y, por el contrario, la oxidación del cobalto es el factor predominante. Igualmente, si se comparan ambos perfiles, se observan notables diferencias.

Cuando se estudia la longitud de onda de 741nm, se observa una gran serie de señales y un comportamiento diferente cuando el PEDOT, denotando el punto intermedio entre las señales  $\pi \rightarrow \pi^*$  y la formación de polarones y bipolarones (a potenciales más positivos). Por el contrario, la incorporación de cobalto disminuye dichas señales y el comportamiento es similar al de la última longitud de onda.

Si se estudian las longitudes de onda asociadas a la formación de polarones y bipolarones, se observa que la señal del cobalto no afecta tanto a estas longitudes de onda. Observando un patrón similar, aunque con algunas diferencias entre el polímero con y sin cobalto, las diferencias son mayores a 926nm ya que en el rango de potenciales entre -0.1V a 0.2V esta señal se acerca a cero indicando la presencia de cobalto disminuye la formación de polarones o bipolarones y esta carga positiva necesita un potencial más positivo para su formación. Por otro lado, a 1015nm se observan señales de bipolarones y esto indica que en el intervalo entre -0.1V a 0.2V, la incorporación de cobalto cambia el comportamiento respecto al sistema PEDOT mostrando que las transiciones puras entre la participación del catión y el anión para neutralizar la formación de cargas positivas desaparece y se observan unas transiciones mixtas ya que el  $dA/dt$  no cambia el signo en el sentido de oxidación y reducción.

Estas tendencias están de acuerdo con la bibliografía, ya que la oxidación/reducción del cobalto se observa teniendo en cuenta el medio y el estado de oxidación entre 400-700nm, desplazándose hacia longitudes de onda más cortas a medida que aumenta el estado de oxidación[197].



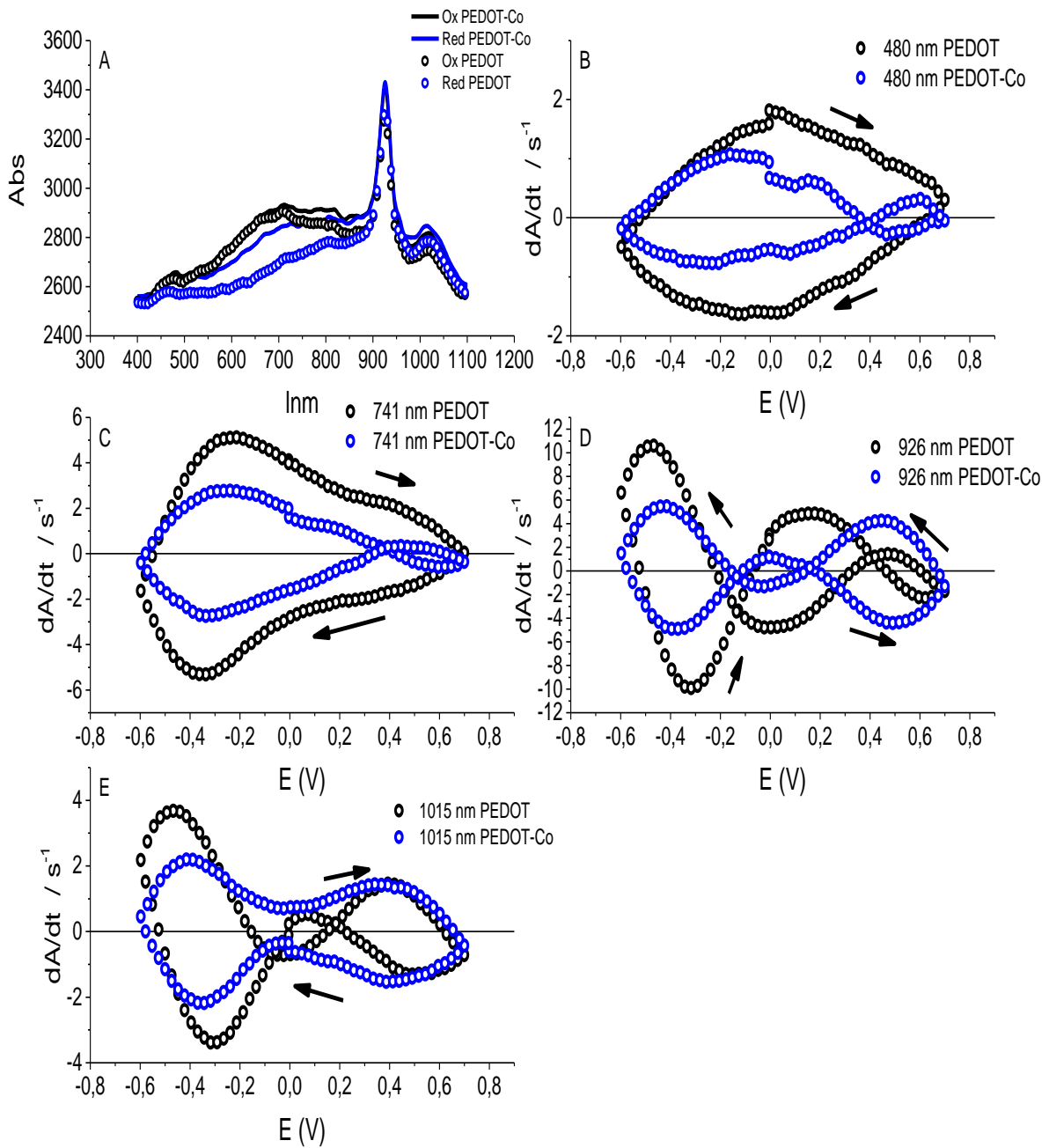


Figura 73. Estudios espectroelectroquímicos comparativos entre PEDOT y PEDOT-Co en el intervalo de longitudes de onda entre (A) 400 y 1100 nm, y la variación de  $dA/dt$  con el potencial a (B) 480nm, (C) 741nm, (D) 926 nm y (E) 1015 nm

### 5.2.2.3 Estudios de Ac-electrogravimetría

Las técnicas de impedancia se han revelado durante los últimos 20 años como una de las herramientas más potentes para el estudio de los mecanismos electroquímicos en polímeros conductores. Más concretamente, el acoplamiento de EIS y de la ac-electrogravimetría ha permitido discernir entre el papel de los aniones y de los cationes, pero también entre los procesos rápidos y lentos mediante el barrido de frecuencias[33,47-50].

En la Figura 74, observamos los resultados experimentales donde se puede apreciar que en las frecuencias más bajas el ángulo de la rama lineal observable no es de 45° en todos los potenciales, por esta razón no ajustamos con un elemento Warburg. En la zona de potenciales cuando se produce la reducción de oxígeno observamos un ángulo de fase en torno a los 70°, esto es indicativo de corriente capacitiva a bajas frecuencias. Por otro lado, cuando tienen lugar los procesos redox del cobalto, a 0.32V observamos un ángulo de fase de 35° y el control cinético ilustrado en la Figura 69 es indicativo de que las corrientes se asocian en mayor proporción a la oxidación del cobalto. A 0.22V el segundo bucle desaparece y esto indica que la oxidación del cobalto no se produce en este momento, sólo se produce la oxidación de la película de PEDOT como indican los resultados de espectroscopía UV-Vis a  $dA^{925nm}/dt$ .

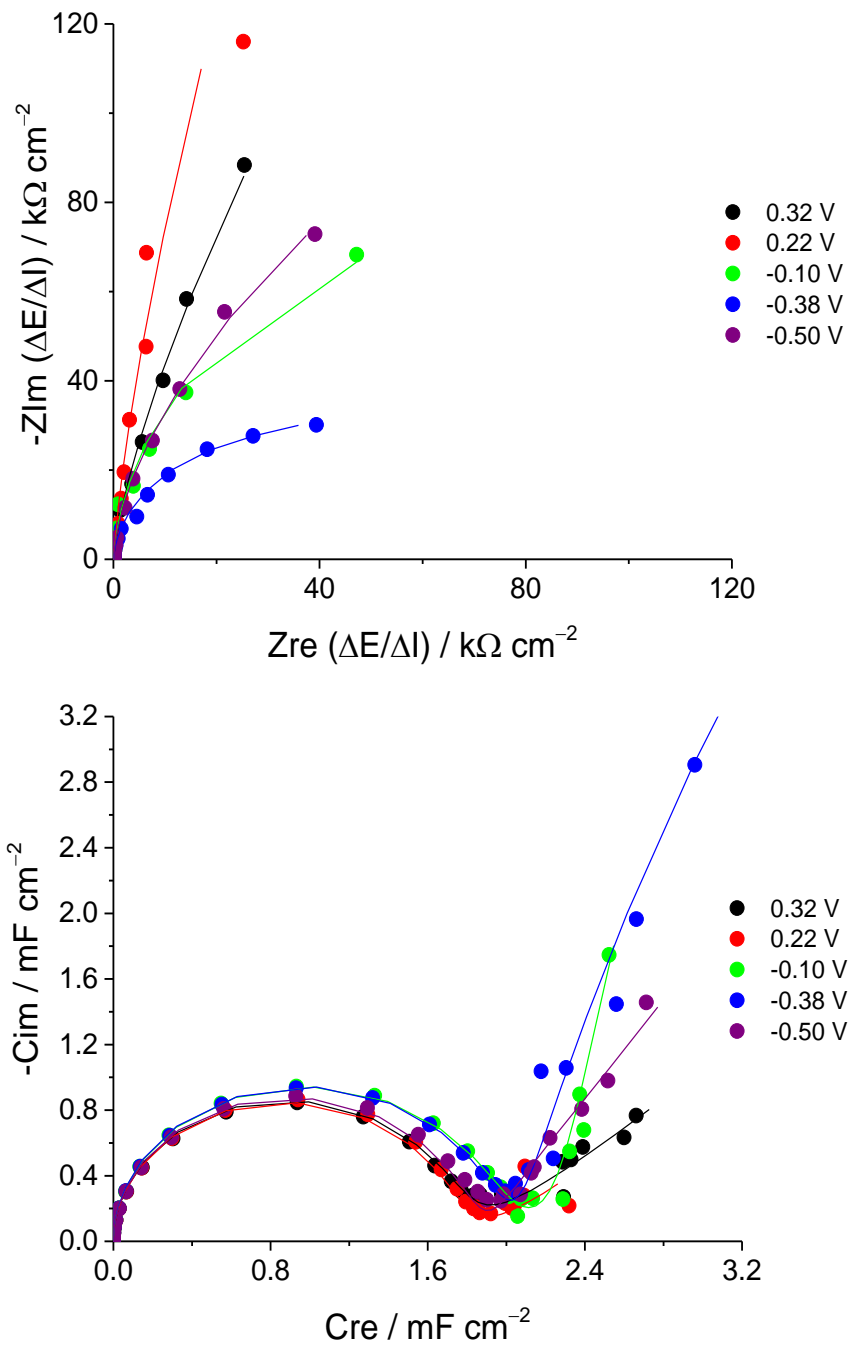


Figura 74. Representaciones de Nyquist y modo de capacitancia. La representación punteada corresponde a los valores experimentales y la línea continua al ajuste al circuito equivalente.

Utilizamos un modelo para analizar estos espectros de impedancia basado en la hipótesis de que tienen lugar dos procesos electroquímicos. Por lo tanto, nuestro

circuito equivalente tiene dos ramas en paralelo que describen ambos procesos faradáticos (Figura 75). En el primer caso (Figura 75A), se representa una línea de transmisión que indica la reacción electroquímica del cobalto y la difusión a través de la película de éste. En el segundo caso, Figura 75B, la resistencia  $R_2$  en serie con la línea de transmisión indica un nuevo proceso que implica un consumo de corriente, este proceso es la reducción del oxígeno a potenciales negativos.

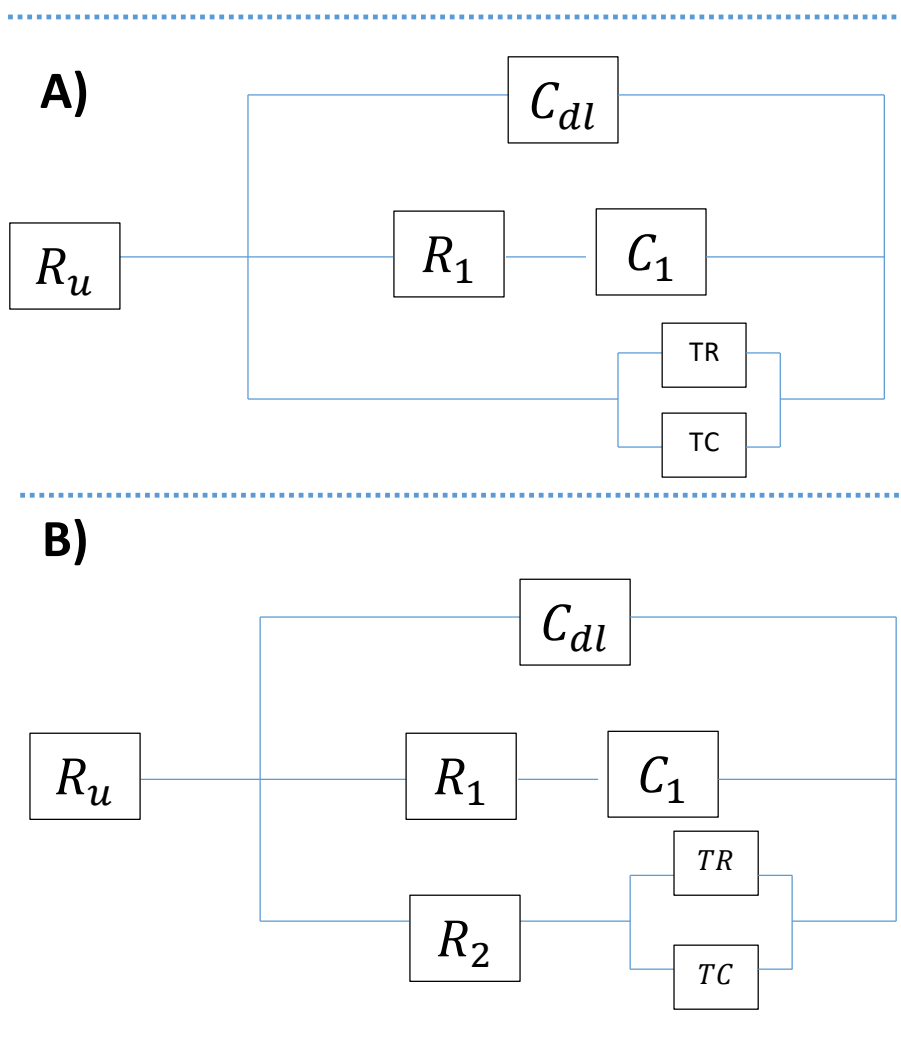


Figura 75. Circuito equivalente. utilizando para ajustar los resultados EIS para (A) 0.22 a 0.56V y (B) -0.1 a -0.5

Este circuito equivalente ofrece las mejores correlaciones con los datos experimentales que otros circuitos equivalentes con un elemento Warburg y sin la línea de transmisión y la línea de transmisión, siendo consistentes con el sistema real porque el cobalto está dentro de la película y este elemento se mueve a través de la película. Los resultados se ilustran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores simulados obtenidos de los circuitos equivalentes presentados en la Figura 74

E/V	$R_u / \Omega \text{ cm}^{-2}$	$CPE / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^{-2}$	$C_1 / \text{mF cm}^{-2}$	n	$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$TR / \text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$TC / \text{mF cm}^{-2}$
-0.5	18	10	0.7	0.48	1	18	77	1.5
-0.38	18	10	0.5	0.52	1	10	44	18.9
-0.1	18	10	0.6	0.54	1	34	165	105.6
0.22	18	1	2.5	0.47	1	-	627	0.4
0.32	18	1	1	0.47	1	-	130	0.1
0.56	18	1	1.7	0.77	1	-	962	3.8

La resistencia asociada a la disolución y a los electrodos,  $R_u$ , la resistencia no compensada, se fija en  $18\Omega$  estimándose este valor a partir de la impedancia de alta frecuencia. Por otra parte, la capacitancia de la doble capa oscila entre 10 y  $1\mu\text{F}$  en el intervalo de potenciales.

En la primera rama, la resistencia de transferencia de carga del sistema PEDOT ( $R_1$ ) tiene el mínimo a  $-0.38\text{V}$ , este resultado está de acuerdo con el perfil de voltamperometría con el pico III (Figura 69A). Todas las resistencias son mínimas en este punto, indicando que todos los procesos coexisten,  $R_2$  indica la reducción del oxígeno y la resistencia asociada a la línea de transmisión (TR) es indicativa de la reducción del cobalto. Otro punto significativo es el de  $0.22\text{V}$ , anteriormente en los estudios de espectroscopia se explica que la oxidación de la película de

PEDOT tiene lugar a potenciales más positivos en presencia de cobalto que sin cobalto. Por esta razón, los potenciales anteriores a la oxidación del cobalto presentan altos valores de resistencia a la transferencia de carga porque la formación de bipolarones es minoritaria y la corriente en sentido oxidativo tiende a  $0 \mu A cm^{-2}$  (Figura 69). A potenciales superiores a 0.22V se produce la oxidación/reducción del cobalto y se asocian valores más bajos de  $R_1$  y TR.

Aunque la EIS proporciona información sobre la velocidad de los diferentes procesos, no hay información sobre el papel de los cationes, los aniones y el disolvente durante estos procesos. Para ello, la ac-electrogravimetría, tal y como ya se ha visto, es fundamental para discernir entre el papel de las diferentes especies durante los procesos electroquímicos en función de las formas de los bucles y de dónde aparecen estos bucles en el gráfico del plano del complejo de ac-electrogravimetría [12,47-50]. La figura 74 presenta en el modo capacitancias un semicírculo y otro semicírculo incompleto, indicativo de que tienen lugar diferentes procesos.

Si observamos la Figura 76, apreciamos semicírculos en el primer cuadrante, en el tercer cuadrante y una transición entre ambos. Los semicírculos del primer cuadrante indican la participación principal de los aniones en el proceso de carga/descarga del PEDOT [45,201,47]. Por el contrario, los semicírculos en el tercer cuadrante a potenciales inferiores a  $-0.1V$  indican la participación principal de los cationes [50,28,51] y la transición entre cuadrantes se espera para dos transiciones de iones con diferentes constantes de tiempo.

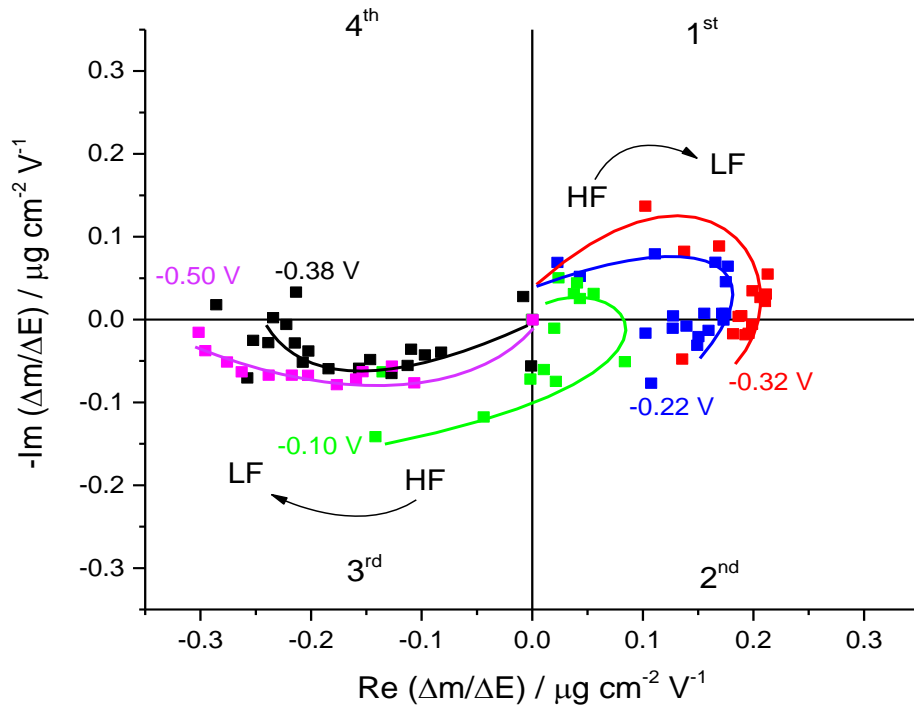


Figura 76. Espectros de electrogravimetría de corriente alterna obtenidos para PEDOT-Co en soluciones acuosas de  $\text{LiClO}_4$  0.1M a diferentes potenciales. Las flechas indican la transición entre las altas frecuencias (HF) y las bajas frecuencias (LF). Los potenciales están marcados para cada bucle.

En la figura se aprecian diferentes tendencias: (i) A 0.22V y 0.32V, un bucle en el primer cuadrante. Y a frecuencias más bajas, otro bucle en el segundo cuadrante, esto es indicativo de que en el proceso de oxidación de la película o del cobalto respectivo, aparecen cargas positivas y entran los aniones percloratos para compensar la carga, pero a frecuencias más bajas los cobaltos son expulsados fuera de la película (bucle en el segundo cuadrante). (ii) A -0.1V se observa la transición entre dos procesos, uno a altas frecuencias, oxidación de la película y entrada de aniones perclorados para compensar la carga o lo contrario en el sentido de reducción, y la reducción del cobalto presente fuera de la película y su incorporación dentro de ella (sentido de reducción). (iii) Potenciales por debajo de -0.1V, los bucles en el tercer cuadrante indican la participación de los cationes, la reducción del cobalto y su incorporación en el

interior de la película. En este caso, la neutralización de las películas de PEDOT se produce simultáneamente por lo que el contra anión se incorpora antes para neutralizar los polarones o bipolarones no expulsados y neutralizar la carga de cobalto.

Para profundizar en la información obtenida por EIS y ac-electrogravimetría, la función de transferencia mixta  $F\Delta m/\Delta q(\omega)$  se analiza la función de transferencia mixta. Esta función se obtiene a partir de la función de transferencia de la ac-electrogravimetría  $\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)$  y la de capacitancia, ecuación (137), la cual se muestra sin numerar para facilitar la lectura:

$$F\left(\frac{\Delta m}{\Delta q}\right)(\omega) = F\left(\frac{\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega)}{\frac{\Delta q}{\Delta E}(\omega)}\right)$$

Si se representan los resultados en función del potencial:

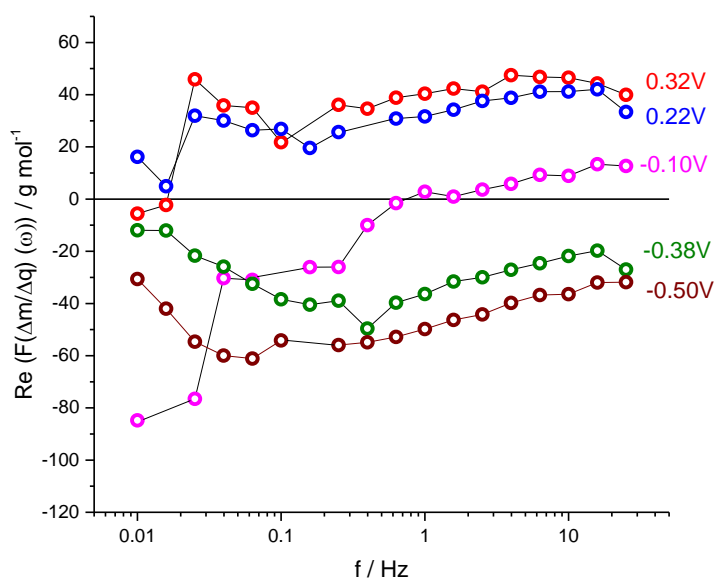


Figura 77. Representación de  $\text{Re}(F(\Delta m/\Delta q))$  en cada frecuencia para diferentes potenciales de interés.



En la Figura 77 se observan valores no constantes debido a la presencia de dos procesos simultáneos en todo el intervalo de potenciales, y en el intervalo de potenciales entre -0.2V a -0.6V tres procesos simultáneos: (i) neutralización del film de PEDOT, (ii) reducción del cobalto (iii) reducción de oxígeno a bajas frecuencias como indican los valores cercanos a la tendencia cero. Estos resultados están en consonancia con todos los estudios anteriores.

### 5.3.2.5 Estabilidad

Como se puede observar en la Figura 78. La intensidad de la corriente es estable, denotando como el pico asociado a la oxidación del cobalto aumenta ciclo tras ciclo y, por el contrario, el pico III, disminuye ciclo tras ciclo. Además, también es estable la variación de masa. Si observamos la Figura 78B, se está representado incremento de masa durante el proceso de estabilización, recordemos que la masa total de PEDOT-Co depositado sobre el electrodo de oro, anteriormente medida, era  $58.4 \mu\text{g cm}^{-2}$  y ese sería nuestro 0 en esta figura. Por tanto, la variación observable es de  $0.19 \mu\text{g cm}^{-2}$ , respecto a lo que ya hay depositado, lo que supone una pérdida de masa del 0.33%, es decir una cantidad de masa muy pequeña. Ahora bien, ese 0.33% de cobalto expulsado puede ser el causante de ese aumento de corriente que se observa en los picos I y II al estar éste presente en la disolución.

En definitiva, a la vista de los resultados de la Figura 78 el PEDOT-Co es un sistema estable, durante 100 ciclos, en términos de corriente y masa.

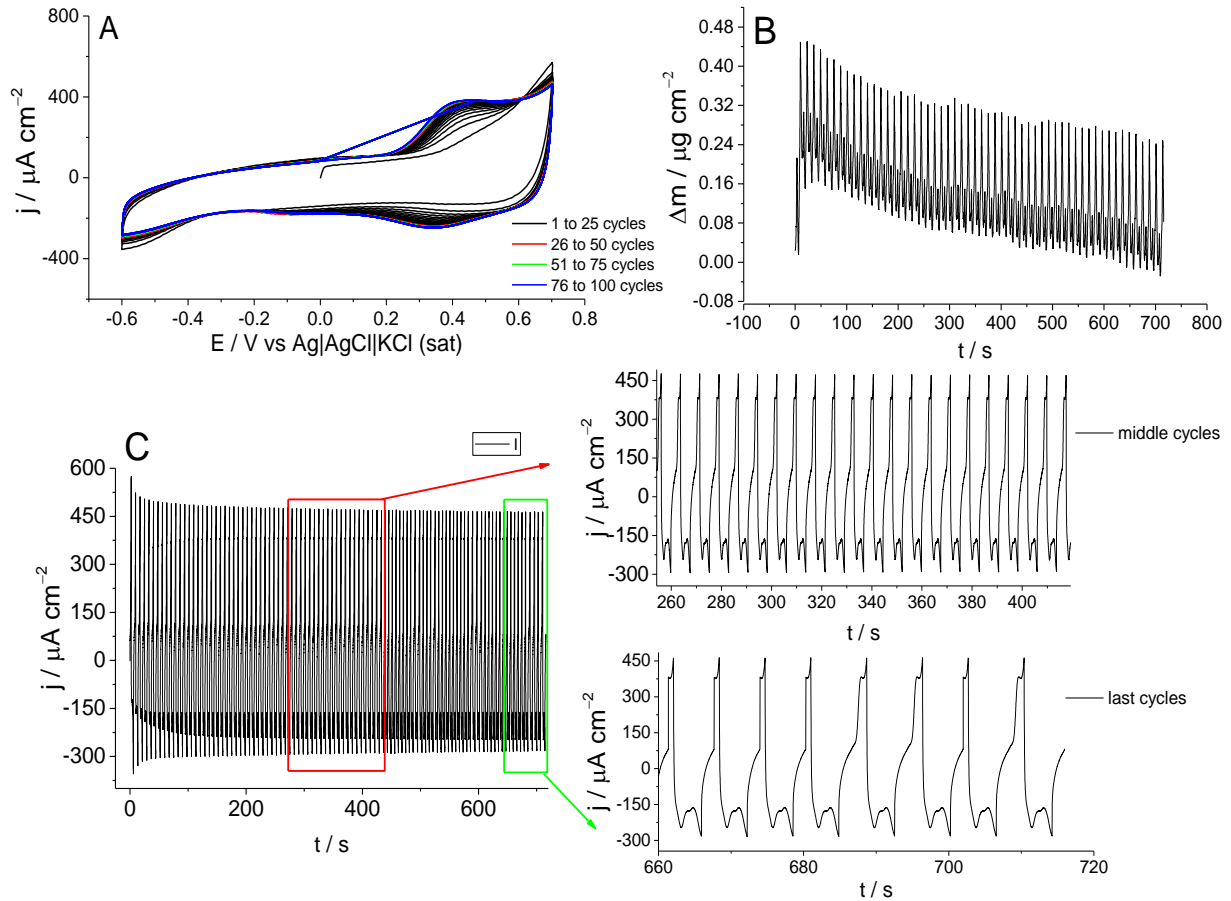


Figura 78. Estudios de estabilidad, 100 ciclos a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $-0.6$  y  $0.7 \text{ V}$  en medio acuoso  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ . (A) Perfil de voltamperometría. (B) Variación de la masa a partir del tiempo. (C) Variación de la densidad de corriente con respecto al tiempo.

Si se realiza un estudio comparativo entre PEDOT y PEDOT-Co, Figura 79. Se puede observar como el PEDOT tiene una mayor capacidad como supercondensador, presentando un perfil clásico. Por el contrario, la incorporación de cobalto ha modificado drásticamente sus propiedades. Se observan dos tendencias:

En la zona de potenciales  $E < 0.2V$ , se observa como al aumentar la velocidad de barrido, el PEDOT aumenta significativamente la carga almacenada, por el contrario, el PEDOT-Co también aumenta, pero en menor medida, presentando un perfil diferente al de un supercondensador pudiéndose observar una intensidad de corriente mayormente asociada a un proceso redox y no a la acumulación de cargas.

Y en la zona de potenciales de  $E > 0.2V$ , se vuelve a observar el perfil de supercondensador de PEDOT, pero en esta zona de potenciales, el PEDOT-Co tiene una mayor carga acumulada y por tanto un mayor comportamiento como supercondensador.

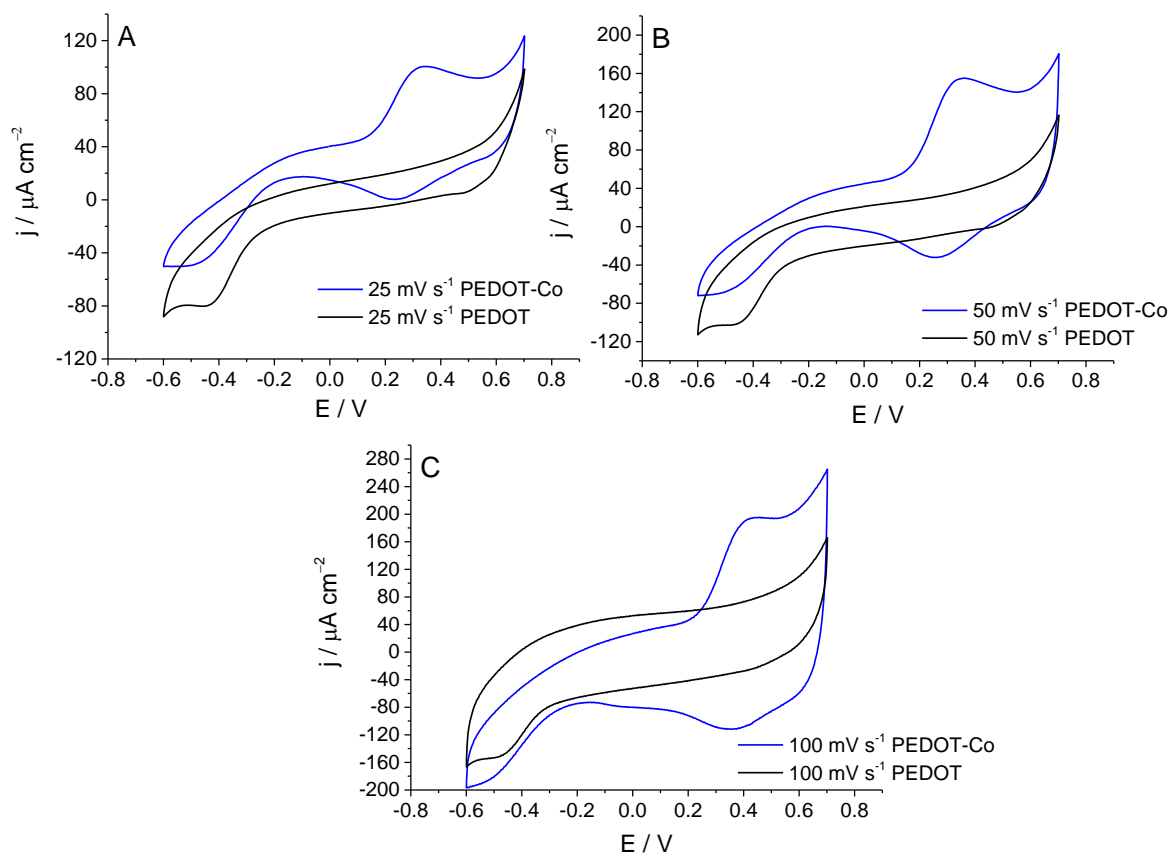


Figura 79. Voltametría cíclica comparativa entre PEDOT-Co y PEDOT a 25, 50 y  $100 mV s^{-1}$ . Condiciones: medio acuoso de  $0.1M LiClO_4$

Si se estudia la Figura 79 y se calcula la carga, se puede hacer la Tabla 11. Se aprecia que la carga total aumenta con el aumento de la velocidad de barrido. Pero lo más interesante es el estudio de la carga en la zona donde está presente el proceso redox del cobalto y la zona donde está presente la evolución del oxígeno. La carga en el PEDOT desnudo, por ejemplo, a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , presenta una carga total de  $35.3 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  y la carga en el potencial entre 0 y  $0.7\text{V}$  es de  $17.3 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ , esto representa el 48,9% de la carga total. En cambio, si estudiamos a la misma velocidad de barrido, la carga cuando el cobalto está presente. La carga total es de  $56.6 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$  y la carga entre 0 y  $0.7\text{V}$ , intervalo en el que aparece la oxidación/reducción del cobalto, la carga total es de  $43 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ . Por esta razón, la carga asociada a este proceso representa el 75.9% de la carga total. Este valor indica que la reacción del cobalto determina la carga del sistema y aumenta un 37.6% la carga total acumulada respecto al PEDOT desnudo. Si estudiamos, a 50 y  $100 \text{ mV s}^{-1}$  se observa la misma tendencia y los valores exactos están en la Tabla 11, por lo que, en resumen, la presencia de cobalto aumenta la capacidad como supercondensador en un 38.1%.

Tabla 11. Estudio de la carga acumulada a diferentes velocidades de barrido 25, 50 y  $100 \text{ mV s}^{-1}$

	Carga ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )		
	25	50	100
Carga total de PEDOT-Co, intervalo de potencial -0.6 a 0.7V	56.6	105.2	195.9
Carga total PEDOT, intervalo de potencial -0.6 a 0.7V	35.3	58.1	133.5
Carga de PEDOT-Co entre 0 y 0.7V	43.0	82.5	147.1
Carga total de PEDOT entre 0 y 0.7V	17.3	29.4	69.5
$v \text{ (mV s}^{-1}\text{)}$	25	50	100
	% de carga en el intervalo de potencial entre 0 y 0.7V		
PEDOT-Co	75.9	78.4	75.1
PEDOT	48.9	50.5	52.0



# **VI. CONCLUSIONES**

## 6. Conclusiones

La presente Tesis doctoral ha permitido:

1. Ampliar el uso de la técnica **Video-Digital RGB electroquímica**, para obtener información electrocrómica del PEDOT y del PEDOT-Co.

- Por un lado, el estudio de las derivadas de intensidad de color respecto al tiempo ha permitido advertir que el comportamiento rédox del PEDOT es mucho más complejo y deben entenderse como diferentes procesos en el mismo. Dicha afirmación es posible por la separación de los distintos canales RGB, mostrando el canal Rojo y Verde comportamientos similares y siendo diferente el canal Azul. Pudiéndose relacionar el canal Azul a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y los otros dos a la formación de cargas positivas sobre la cadena polimérica (polarones y bipolarones). Hechos relacionados con los estudios espectroelectroquímicos acoplados los cuales muestran que la  $dA^{480nm}/dt$  está asociada a la capacidad como supercondensador del sistema, la  $dA^{670nm}/dt$  se asocia más a los cambios de color propios del sistema, que se completan a 0.4V, la  $dA^{810nm}/dt$  ofrece información de la formación de polarones, los cuales ya no son notables a  $E > -0.2V$  y finalmente, la  $dA^{925nm}/dt$  está asociado a la formación de bipolarones visibles a partir de 0.4V y ya no siendo notables a  $E > 0.7V$ .
- También se ha podido comprobar que el PEDOT presenta una cinética de primer orden irreversible, según la relación de  $\frac{\omega_{1/4}(d)}{\omega_{1/4}(i)} = 2.32$ .

- 
- Además, se estudia el contraste de color del sistema ( $C_{R,G,B}$ ), así como la eficiencia de coloración ( $CE_{R,G,B}$ ), lo cual ha resultado útil para determinar con mayor criterio cuál es el depósito más óptimo, siendo el depósito cronoamperométrico aplicando 1.1V durante 15s el que mejores resultados ha mostrado.
  - Finalmente, otra aplicación de la DVEC es evaluar los materiales electrocromáticos en un dominio de la frecuencia, los mejores contrastes se alcanzan a frecuencias inferiores a 1 Hz que corresponden a tiempos de conmutación de aproximadamente 1 s, mientras que las eficiencias electrocromáticas dependen del estado de oxidación del PEDOT y de la frecuencia de perturbación en la que aparecen reacciones secundarias (no electrocromáticas). Las mejores eficiencias electrocromáticas se alcanzaron entre -0.38 V y -0.6 V y entre 5 Hz y 0.6 Hz para los canales rojo y verde. Sin embargo, el canal azul mostró las mejores eficiencias electrocromáticas a 0.2 V con respecto a los otros canales.
- 2- En cuanto a los **resultados electrogravimétricos**: se observa que el comportamiento electroquímico de las películas **del PEDOT** en disoluciones acuosas de  $LiClO_4$  debe describirse como la superposición de al menos dos procesos electroquímicos.
- Por un lado, están las reacciones electroquímicas de carga y descarga del PEDOT, identificadas como el proceso rápido que necesita del intercambio de contraiones. Ambos, catión y anión, procesos de intercambio tienen lugar con la misma constante de tiempo y su participación relativa puede estimarse a partir de  $F\Delta m/\Delta q(\omega)$  y depende



del potencial aplicado. A potenciales más negativos, la participación de los cationes es mayor, y lo contrario para los potenciales más positivos. Esto se confirma también por el cambio de  $R_m$  en función de los potenciales aplicados, alcanzando valores máximos en los potenciales más negativos donde la película resulta más hidratada por la inserción de  $Li^+$  cationes hidratados.

- El segundo proceso electroquímico, más lento y observado a bajas frecuencias, demuestra ser máximo en el potencial donde aparece un pico voltamperométrico ( $E=-0.38$  V). Este proceso puede atribuirse a la reducción del  $O_2$  y no provoca ningún cambio de masa, ni de color del polímero. La dependencia de la corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido indica un control de transporte de masa de acuerdo con esta hipótesis, así como un comportamiento asociado a un elemento de Warburg en los espectros de impedancia de bajas frecuencias

### 3- El sistema PEDOT-Co.

- Se consigue insertar Cobalto a partir de una disolución 0.1M de  $Co(NO_3)_2$  mediante voltamperometría cíclica a  $10$  mV  $s^{-1}$  durante 40 ciclos demostrándose por la disminución del pico de reducción y la corriente de reducción en la zona de potenciales entre 0 y -0.6V y el aumento de la masa registrada.
- La caracterización por voltamperometría a diferentes velocidades de barrido indica que los picos I y II están asociados al sistema rédox del cobalto y el pico III no corresponde a un proceso específico, los resultados

de EQCM indicaron que la reducción del cobalto no es el único proceso involucrado a bajas velocidades. La cadena de PEDOT se neutraliza y esta reducción involucra una transferencia de electrones, por esta razón, debido a los valores de  $Fdm/dQ$  cercanos a  $30 \text{ g mol}^{-1}$  se involucran dos electrones, uno por cada proceso redox: reducción del PEDOT y del Cobalto. Por el contrario, cuando se estudia el sistema a velocidades más bajas, se observan valores de  $Fdm/dQ$  cercanos a cero que indican una reacción secundaria, la reducción de oxígeno.

- Además, los estudios espectroelectroquímicos muestran que la oxidación/reducción del cobalto se observa entre 400-700nm.
- Estudios de ac-electrogravimetría confirman las diferentes tendencias que indican otras técnicas. A 0.22V y 0.32V, se produce la oxidación del cobalto y aparecen las primeras cargas positivas en la cadena del PEDOT, los aniones percloratos entran para compensar la carga, pero a frecuencias más bajas el cobalto se expulsa fuera de la película cómo indica la variación de la  $R_m$  con el potencial en las experiencias electrogravimétricas. A -0.1V se observa la transición entre dos procesos, uno a altas frecuencias, oxidación/reducción de la película y entrada/salida de aniones percloratos para compensar la carga, y la reducción del cobalto presente fuera de la película y su incorporación dentro de ella a bajas frecuencias. Por último, en los potenciales inferiores a -0.1V, otro proceso se acopla simultáneamente, el cual al igual que en el PEDOT es la reducción del  $O_2$  identificable en las experiencias EIS.
- Finalmente, el sistema PEDOT-Co ofrece una alta estabilidad en términos de masa y corriente y una mayor capacidad que el PEDOT por lo que, en

resumen, la presencia de cobalto aumenta la capacidad como supercondensador en un 38,1% con respecto al PEDOT generado en las mismas condiciones. Estos resultados son prometedores para el diseño de nuevos supercondensadores o dispositivos energéticos que acoplen las propiedades de dos sistemas diferentes, el condensador PEDOT y los procesos redox del cobalto.



# VII. BIBLIOGRAFÍA

## 7. Bibliografía

- [1] X. Yang, T. Dai, Z. Zhu, Y. Lu, Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process, *Polymer*. 48 (2007) 4021–4027. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.023>.
- [2] S.C. Raghavendra, R.L. Raibagkar, A.B. Kulkarni, dc Resistivity behaviour in fly-ash, *IJPAP* Vol.40(05) [May 2002]. (2002). <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/26170> (accessed May 25, 2019).
- [3] M.F. Zainal, Y. Mohd, Characterization of PEDOT Films for Electrochromic Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. (2015). <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602559.2014.977422> (accessed April 25, 2019).
- [4] C.I. Awuzie, Conducting Polymers, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017) 5721–5726. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>.
- [5] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, P. Gunatillake, Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications, *RSC Advances*. 5 (2015) 37553–37567. <https://doi.org/10.1039/C5RA01851J>.
- [6] G.G. Kochendoerfer, S.-Y. Chen, F. Mao, S. Cressman, S. Traviglia, H. Shao, C.L. Hunter, D.W. Low, E.N. Cagle, M. Carnevali, V. Gueriguian, P.J. Keogh, H. Porter, S.M. Stratton, M.C. Wiedeke, J. Wilken, J. Tang, J.J. Levy, L.P. Miranda, M.M. Crnogorac, S. Kalbag, P. Botti, J. Schindler-Horvat, L. Savatski, J.W. Adamson, A. Kung, S.B.H. Kent, J.A. Bradburne, Design and Chemical Synthesis of a Homogeneous Polymer-Modified Erythropoiesis Protein, *Science*. 299 (2003) 884–887. <https://doi.org/10.1126/science.1079085>.
- [7] P.S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, F. D'Souza, W. Kutner, Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing, *Anal Bioanal Chem*. 402 (2012) 3177–3204. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5696-6>.
- [8] J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J.M. Tour, L.H. Dao, Electrooxidation of soluble. alpha., alpha.-coupled thiophene oligomers, *Chemistry of Materials*. 4 (1992) 254–255.
- [9] A. Deronzier, J.-C. Moutet, Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications, *Coordination Chemistry Reviews*. 147 (1996) 339–371. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01130-7](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01130-7).
- [10] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, J. Amouroux, Plasma polymerization and surface treatment of polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 64 (2009) 715–723. <https://doi.org/10.1351/pac199264050715>.
- [11] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Electrochemically induced free solvent transfer in thin poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Electrochimica Acta*. 164 (2015) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.133>.
- [12] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Spatiotemporal colorimetry to reveal electrochemical kinetics of poly(o-toluidine) films along ITO surface,

- Electrochimica Acta. 269 (2018) 350–358.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.157>.
- [13] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Quantification of electrochromic kinetics by analysis of RGB digital video images, *Electrochemistry Communications*. 93 (2018) 86–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.06.011>.
- [14] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Perianes, F. Vicente, Use of RGB digital video analysis to study electrochemical processes involving color changes, *Electrochemistry Communications*. 78 (2017) 38–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.04.001>.
- [15] J.J. García Jareño, Diseño y caracterización de nuevos materiales susceptibles de ser utilizados en celdas multicapa: estudio electroquímico de películas de azul de Prusia depositadas sobre electrodos de ITO: transporte de carga a través del film, Tesis, Universitat de València, Facultat de Ciències Químiques, 1997.
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, John Wiley & Sons, New York [etc.], 2001.
- [17] A. Cuenca Garrigues, Estudio espectroelectrogravimétrico de la región interfacial de electrodos de cobre, Universitat de València, Facultat de Ciències Químiques, 2015. <http://roderic.uv.es/handle/10550/51980> (accessed April 22, 2019).
- [18] D.Giménez, J.J. García-Jareño, F.Vicente, *Materiales y Procesos Electrónicos (I)*, in: INSDE, 2002.
- [19] Pulker H.K, Investigation of the continuous thickness measurement of thin evaporated films using a quartz crystal oscillator measuring device Z, *Angew Phys.* 20 (1966) 537.
- [20] J.G. Miller, D.I. Bolef, Acoustic Wave Analysis of the Operation of Quartz-Crystal Film-Thickness Monitors, *Journal of Applied Physics*. 39 (1968) 5815–5816. <https://doi.org/10.1063/1.1656066>.
- [21] E. Benes, Improved quartz crystal microbalance technique, *Journal of Applied Physics*. 56 (1984) 608–626. <https://doi.org/10.1063/1.333990>.
- [22] K.H. Behrndt, *Vacuum Microbalance Techniques: Proceedings of the Princeton Conference, September 1965*, Plenum, 1966.
- [23] C. Lu, O. Lewis, Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load, *Journal of Applied Physics*. 43 (1972) 4385–4390. <https://doi.org/10.1063/1.1660931>.
- [24] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Physik*. 155 (1959) 206–222.  
<https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- [25] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, Cf: analysis of three procedures for its determination, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1613–1622.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00083-5).
- [26] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Viscoelastic potential-induced changes in acoustically thin films explored by quartz crystal microbalance with motional resistance monitoring, *Electrochimica Acta*. 176 (2015) 1454–1463.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.131>.

- [27] J.J. García-Jareño, C. Gabrielli, H. Perrot, Validation of the mass response of a quartz crystal microbalance coated with Prussian Blue film for ac electrogravimetry, *Electrochemistry Communications*. 2 (2000) 195–200. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00168-X).
- [28] Hiroshi. Muramatsu, Eiichi. Tamiya, Isao. Karube, Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystals in contact with liquids and study of liquid properties, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2142–2146. <https://doi.org/10.1021/ac00170a032>.
- [29] S.J. Martin, V. Edwards. Granstaff, G.C. Frye, Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272–2281. <https://doi.org/10.1021/ac00020a015>.
- [30] W. Wei. Lee, H.S. White, M.D. Ward, Depletion layer effects on the response of the electrochemical quartz crystal microbalance, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3232–3237. <https://doi.org/10.1021/ac00070a011>.
- [31] Q. Xie, J. Wang, A. Zhou, Y. Zhang, H. Liu, Z. Xu, Y. Yuan, M. Deng, S. Yao, A Study of Depletion Layer Effects on Equivalent Circuit Parameters Using an Electrochemical Quartz Crystal Impedance System, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4649–4656. <https://doi.org/10.1021/ac981390z>.
- [32] D. Gimenez-Romero, J. Agrisuelas, J.J. Garcia-Jareno, J. Gregori, C. Gabrielli, H. Perrot, F. Vicente, Electromechanical Phase Transition in Hexacyanometallate Nanostructure (Prussian Blue), *Journal of the American Chemical Society*. 129 (2007) 7121–7126. <https://doi.org/10.1021/ja070895g>.
- [33] A. Arnau, T. Sogorb, Y. Jiménez, Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance compensation, *Review of Scientific Instruments*. 73 (2002) 2724–2737. <https://doi.org/10.1063/1.1484254>.
- [34] A. Arnau, Y. Jimenez, R. Fernández, R. Torres, M. Otero, E.J. Calvo, Viscoelastic Characterization of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Analysis at Quartz Crystal Study of the Surface Roughness Effect on the Effective Values of the Viscoelastic Properties of the Coating, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C455–C466. <https://doi.org/10.1149/1.2195893>.
- [35] R. Catalan, J. Agrisuelas, A. Cuenca, J.J. Garcia-Jareno, A.F. Roig, F. Vicente, Interfacial Role of Cesium in Prussian Blue Films, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) H727–H733. <https://doi.org/10.1149/2.1061509jes>.
- [36] D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Copper Electrochemical Reaction in Acid Medium Containing Chlorides, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) J32–J39. <https://doi.org/10.1149/1.2181315>.
- [37] M.R. Barbosa, J.A. Bastos, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Chloride role in the surface of nickel electrode, *Electrochimica Acta*. 44 (1998) 957–965. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00199-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00199-6).
- [38] F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, Cyclic voltammetric generation and electrochemical quartz crystal microbalance characterization of passive layer of nickel in a weakly acid medium, *J Solid State Electrochem.* 9 (2005) 684–690. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0643-5>.



- [39] F. Vicente, J. Navarro, J.J. García, D. Benito, H. Perrot, D. Giménez, Aplicabilidad de la microbalanza de cuarzo: ensayos con el poli (rojo neutro), Moliner-40, Burjassot, Spain. (2001).
- [40] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy—Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons,. (1987) 1–346.
- [41] M.R. Deakin, D.A. Buttry, Electrochemical applications of the quartz crystal microbalance, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1147A-1154A. <https://doi.org/10.1021/ac00195a001>.
- [42] C. Gabrielli, M. Keddám, N. Nadi, H. Perrot, a.c. Electrogravimetry on conducting polymers. Application to polyaniline, *Electrochimica Acta.* 44 (1999) 2095–2103. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00317-X).
- [43] Validation of the mass response of a quartz crystal microbalance coated with Prussian Blue film for ac electrogravimetry, *Electrochemistry Communications.* 2 (2000) 195–200. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00168-X).
- [44] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 3182–3191. <https://doi.org/10.1021/jp013924x>.
- [45] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddám, H. Perrot, EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 11321–11330. <https://doi.org/10.1021/jp035387h>.
- [46] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, Charge compensation process in polypyrrole studied by ac electrogravimetry, *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 4095–4103. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00685-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00685-5).
- [47] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part I: the tool, *The Journal of Physical Chemistry C.* 113 (2009) 8430–8437.
- [48] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, J. Gregori, H. Perrot, F. Vicente, Usefulness of  $F(dm/dQ)$  function for elucidating the ions role in PB films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F134–F140.
- [49] T. Amemiya, K. Hashimoto, A. Fujishima, Investigation of dynamic of faradaic processes in polypyrrole films by electrochemical impedance and color admittance spectroscopies, *Denki Kagaku.* 60 (1992) 1075–1081.
- [50] J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Determination of time dependence of passive layer on nickel from instantaneous mass/charge function  $F(dm/dQ)$  in competitive passivation/dissolution conditions, *Electrochemistry Communications.* 8 (2006) 683–687. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.03.006>.
- [51] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, Growth of passive layers on nickel during their voltammetric anodic dissolution in a weakly acid medium, *Electrochimica Acta.* 52 (2006) 658–664. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.051>.
- [52] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Study by EQCM on the voltammetric electrogeneration of poly(neutral red). The effect of the pH and the nature of cations and anions on the

- electrochemistry of the films, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 4039–4048. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00561-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00561-9).
- [53] F. Liang, X. Li, D. Zhang, Electrochromic Properties of Acid Dye Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by Electropolymerization, *J Nanosci Nanotechnol*. 15 (2015) 3130–3134.
- [54] X. Li, L. Liang, M. Yang, G. Chen, C.-Y. Guo, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene/carbon nanotube ternary composites with improved thermoelectric performance, *Organic Electronics*. 38 (2016) 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.022>.
- [55] J. Wu, W. Cho, D.C. Martin, Z.-Q. Feng, M.K. Leach, E.W. Franz, Y.I. Naim, Z.-Z. Gu, J.M. Corey, Highly Aligned Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) Nano- and Microscale Fibers and Tubes, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.057>.
- [56] Sassi Mauro, Salamone Matteo M., Ruffo Riccardo, Patriarca Giorgio E., Mari Claudio M., Pagani Giorgio A., Posset Uwe, Beverina Luca, State-of-the-Art Neutral Tint Multichromophoric Polymers for High-Contrast See-Through Electrochromic Devices, *Advanced Functional Materials*. 26 (2016) 5240–5246. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601819>.
- [57] Z.D. Marks, D. Glugla, J.T. Friedlein, S.E. Shaheen, R.R. McLeod, M.Y. Kahook, D.P. Nair, Switchable diffractive optics using patterned PEDOT:PSS based electrochromic thin-films, *Organic Electronics*. 37 (2016) 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.004>.
- [58] S.M. Fonseca, T. Moreira, A.J. Parola, C. Pinheiro, C.A.T. Laia, PEDOT electrodeposition on oriented mesoporous silica templates for electrochromic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 159 (2017) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.002>.
- [59] P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, *Chem. Rev*. 110 (2010) 268–320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>.
- [60] J. Meng, X. Li, M. Qin, Y. Pei, S. Yang, Y. Lan, R. Wang, G. Chen, Effects of pore size of reverse opal structured PEDOT films on their electrochromic performances, *Organic Electronics*. 50 (2017) 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.07.018>.
- [61] E. Poverenov, M. Li, A. Bitler, M. Bendikov, Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films, *Chemistry of Materials*. 22 (2010) 4019–4025. <https://doi.org/10.1021/cm100561d>.
- [62] L. Niu, C. Kvarnström, K. Fröberg, A. Ivaska, Electrochemically controlled surface morphology and crystallinity in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Synthetic Metals*. 122 (2001) 425–429. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00562-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00562-2).
- [63] J.P. Lock, S.G. Im, K.K. Gleason, Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films, *Macromolecules*. 39 (2006) 5326–5329. <https://doi.org/10.1021/ma060113o>.
- [64] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev*. 29 (2000) 283–293. <https://doi.org/10.1039/A807124A>.

- [65] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M.L. Terranova, D. Passeri, Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, *Synthetic Metals*. 159 (2009) 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.10.014>.
- [66] N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J.-J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.-C. Lacaze, Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium, *Langmuir*. 15 (1999) 2566–2574. <https://doi.org/10.1021/la980909j>.
- [67] S. Patra, K. Barai, N. Munichandraiah, Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes, *Synthetic Metals*. 158 (2008) 430–435.
- [68] S. Bhandari, M. Deepa, S. Singh, G. Gupta, R. Kant, Redox behavior and optical response of nanostructured poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films grown in a camphorsulfonic acid based micellar solution, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3189–3199.
- [69] P. Manisankar, C. Vedhi, G. Selvanathan, H. Gurumallesh Prabu, Influence of surfactants on the electrochromic behavior of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Applied Polymer Science*. 104 (2007) 3285–3291.
- [70] S. Zhang, J. Hou, R. Zhang, J. Xu, G. Nie, S. Pu, Electrochemical polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene in aqueous solution containing N-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 149–160.
- [71] L. Pigani, A. Heras, Á. Colina, R. Seeber, J. López-Palacios, Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions, *Electrochemistry Communications*. 6 (2004) 1192–1198. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.021>.
- [72] M.F. Zainal, Y. Mohd, Characterization of PEDOT Films for Electrochromic Applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 54 (2015) 276–281. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.977422>.
- [73] B. Zanfrognini, A. Colina, A. Heras, C. Zanardi, R. Seeber, J. López-Palacios, A UV–Visible/Raman spectroelectrochemical study of the stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 2112–2119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.017>.
- [74] T.F. Otero, J.G. Martinez, Artificial muscles: A tool to quantify exchanged solvent during biomimetic reactions, *Chemistry of Materials*. 24 (2012) 4093–4099. <https://doi.org/10.1021/cm302847r>.
- [75] M. J. Brown, A. Robert Hillman, S. J. Martin, R. W. Cernosek, H. L. Bandey, Manipulation of electroactive polymer film viscoelasticity: the roles of applied potential and frequency, *Journal of Materials Chemistry*. 10 (2000) 115–126. <https://doi.org/10.1039/A903820E>.
- [76] A. Bund, R. Peipmann, Application of PEDOT layers for the electrogravimetric detection of sulphate and phosphate in aqueous media, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3772–3778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.028>.
- [77] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Effects of anion size on the electrochemical behavior of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-structured poly(o-

- toluidine) films. An ac-electrogravimetry study in acid solutions, *Electrochimica Acta*. 132 (2014) 561–573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.047>.
- [78] A.R. Hillman, S.J. Daisley, S. Bruckenstein, Kinetics and mechanism of the electrochemical p-doping of PEDOT, *Electrochemistry Communications*. 9 (2007) 1316–1322. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.009>.
- [79] A.R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 2379–2388. <https://doi.org/10.1039/B618786B>.
- [80] A. Bund, S. Neudeck, Effect of the Solvent and the Anion on the Doping/Dedoping Behavior of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Studied with the Electrochemical Quartz Microbalance, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 17845–17850. <https://doi.org/10.1021/jp0469721>.
- [81] W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, L. Duc, The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 2366–2372. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.087>.
- [82] T. Le, D. Aradilla, G. Bidan, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, H. Perrot, O. Sel, Charge Storage Properties of Nanostructured Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes Revealed by Advanced Electrogravimetry, *Nanomaterials*. 9 (2019) 962. <https://doi.org/10.3390/nano9070962>.
- [83] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Electrochemically induced free solvent transfer in thin poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Electrochimica Acta*. 164 (2015) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.133>.
- [84] T.F. Otero, J.G. Martinez, Artificial Muscles: A Tool To Quantify Exchanged Solvent during Biomimetic Reactions, *Chem. Mater*. 24 (2012) 4093–4099. <https://doi.org/10.1021/cm302847r>.
- [85] M. J. Brown, A. Robert Hillman, S. J. Martin, R. W. Cernosek, H. L. Bandey, Manipulation of electroactive polymer film viscoelasticity: the roles of applied potential and frequency, *Journal of Materials Chemistry*. 10 (2000) 115–126. <https://doi.org/10.1039/A903820E>.
- [86] A. Bund, R. Peipmann, Application of PEDOT layers for the electrogravimetric detection of sulphate and phosphate in aqueous media, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3772–3778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.028>.
- [87] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, New trends in electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*. 100 (2001) 164–170. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00892-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00892-8).
- [88] A.R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, Solvent effects on the electrochemical p-doping of PEDOT, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 2379–2388. <https://doi.org/10.1039/B618786B>.
- [89] A. Bund, S. Neudeck, Effect of the Solvent and the Anion on the Doping/Dedoping Behavior of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Studied with the Electrochemical Quartz Microbalance, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 17845–17850. <https://doi.org/10.1021/jp0469721>.
- [90] C. Yuan, L. Yang, L. Hou, J. Li, Y. Sun, X. Zhang, L. Shen, X. Lu, S. Xiong, X.W. Lou, Flexible hybrid paper made of monolayer Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microsphere

- arrays on rGO/CNTs and their application in electrochemical capacitors, *Advanced Functional Materials*. 22 (2012) 2560–2566. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102860>.
- [91] H.-J. Kim, S.Y. Kim, L.J. Lim, A.E. Reddy, C.V.V.M. Gopi, Facile one-step synthesis of a composite CuO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode material on Ni foam for flexible supercapacitor applications, *New Journal of Chemistry*. 41 (2017) 5493–5497. <https://doi.org/10.1039/c7nj01109a>.
- [92] J. Hao, S. Peng, H. Li, S. Dang, T. Qin, Y. Wen, J. Huang, F. Ma, D. Gao, F. Li, G. Cao, A low crystallinity oxygen-vacancy-rich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cathode for high-performance flexible asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*. 6 (2018) 16094–16100. <https://doi.org/10.1039/c8ta06349d>.
- [93] E. Duraisamy, H.T. Das, A. Selva Sharma, P. Elumalai, Supercapacitor and photocatalytic performances of hydrothermally-derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO@carbon nanocomposite, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 6114–6124. <https://doi.org/10.1039/c7nj04638c>.
- [94] K.T. Nam, D.-W. Kim, P.J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P.T. Hammond, Y.-M. Chiang, A.M. Belcher, Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes, *Science*. 312 (2006) 885–888. <https://doi.org/10.1126/science.1122716>.
- [95] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, J.-H. Lim, W. li Cho, Y. Soo Yoon, Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 102 (2001) 167–171. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00864-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00864-3).
- [96] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H.-M. Cheng, Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano*. 4 (2010) 3187–3194. <https://doi.org/10.1021/nn100740x>.
- [97] X. Wang, X.-L. Wu, Y.-G. Guo, Y. Zhong, X. Cao, Y. Ma, J. Yao, Synthesis and lithium storage properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet-assembled multishelled hollow spheres, *Advanced Functional Materials*. 20 (2010) 1680–1686. <https://doi.org/10.1002/adfm.200902295>.
- [98] E. Hür, A. Arslan, New electrode active materials for supercapacitors: Pencil graphite electrode coated with cobalt ion doped poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synthetic Metals*. 193 (2014) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.03.031>.
- [99] J.J. Garcia-Jareno, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrode: An Attractive Laboratory Experience, *J. Chem. Educ.* 75 (1998) 881. <https://doi.org/10.1021/ed075p881>.
- [100] E. Guillén, M. Ferrer-Roselló, J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Digital video-electrochemistry (DVEC) to assess electrochromic materials in the frequency domain: RGB colorimetry impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 366 (2021) 137340. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137340>.
- [101] B. Gohain, S. Sarma, R.K. Dutta, Protonated dye-surfactant ion pair formation between neutral red and anionic surfactants in aqueous submicellar solutions, *J. Mol. Liq.* 142 (2008) 130–135.
- [102] J. Agrisuelas, M.-I. González-Sánchez, E. Valero, Electrochemical Properties of Poly(Azure A) Films Synthesized in Sodium Dodecyl Sulfate

- Solution, J. *Electrochem. Soc.* 164 (2017) G1–G9. <https://doi.org/10.1149/2.0201702jes>.
- [103] J. Agrisuelas, D. Giménez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 549–553. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.022>.
- [104] D. Shan, S.L. Mu, B.W. Mao, Detection of intermediate during the electrochemical polymerization of azure B and growth of poly(azure B) film, *Electroanal.* 13 (2001) 493–498. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200104\)13:6<493::AID-ELAN493>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200104)13:6<493::AID-ELAN493>3.0.CO;2-M).
- [105] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part I: The Tool, *The Journal of Physical Chemistry C.* 113 (2009) 8430–8437. <https://doi.org/10.1021/jp900823z>.
- [106] J.A. Vallés, Síntesis y caracterización de polímeros electroactivos en sistemas multicapas., <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universitat de València, 2008. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=80472> (accessed December 3, 2021).
- [107] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.-L. Schmidt, Electropolymerized Azines: A New Group of Electroactive Polymers, *Electroanalysis.* 11 (1999) 149–155. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199903\)11:3<149::AID-ELAN149>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199903)11:3<149::AID-ELAN149>3.0.CO;2-G).
- [108] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, H. Perrot, F. Vicente, Spectroelectrochemical identification of the active sites for protons and anions insertions into poly-(Azure A) thin polymer films, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 14230–14237. <https://doi.org/10.1021/jp0741197>.
- [109] G. Broncová, T.V. Shishkanova, P. Matějka, R. Volf, V. Král, Citrate selectivity of poly(neutral red) electropolymerized films, *Analytica Chimica Acta.* 511 (2004) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.01.052>.
- [110] T. Drnovšek, A. Perdih, Selective staining as a tool for wood fibre characterization, *Dyes and Pigments.* 67 (2005) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.10.013>.
- [111] J. Agrisuelas, A. Cuenca, A. Frau, D. Ferrús, J.J. García-Jareño, R. Sanchis-Gual, F. Vicente, Ageing effect on the electrochemical properties in poly(Azure A) films, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H593–H602. <https://doi.org/10.1149/2.0791709jes>.
- [112] C. Zhou, J. Han, R. Guo, Synthesis of Polyaniline Hierarchical Structures in a Dilute SDS/HCl Solution: Nanostructure-Covered Rectangular Tubes, *Macromolecules.* 42 (2009) 1252–1257.
- [113] S.H. Cho, H.J. Lee, Y. Ko, S.-M. Park, Electrochemistry of Conductive Polymers 47: Effects of Solubilizers on 3,4-Ethylenedioxythiophene Oxidation in Aqueous Media and Properties of Resulting Films, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 6545–6553.
- [114] C. Benmouhoub, J. Agrisuelas, N. Benbrahim, F. Pillier, C. Gabrielli, A. Kadri, A. Pailleret, H. Perrot, O. Sel, Influence of the Incorporation of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Ion Exchange Behavior of Dodecylsulfate Doped

- Polypyrrole Films: Ac-Electrogravimetry Investigations, *Electrochim. Acta.* 145 (2014) 270–280.
- [115] P. Deng, Y. Feng, J. Fei, A new electrochemical method for the determination of trace molybdenum(VI) using carbon paste electrode modified with sodium dodecyl sulfate, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 367–373.
- [116] C. Yang, J. Zhao, J. Xu, C. Hu, S. Hu, A highly sensitive electrochemical method for the determination of Sudan I at polyvinylpyrrolidone modified acetylene black paste electrode based on enhancement effect of sodium dodecyl sulphate, *Int. J. Environ. An. Ch.* 89 (2009) 233–244.
- [117] Z. Peng, L. Guo, Z. Zhang, B. Tesche, T. Wilke, D. Ogermann, S. Hu, K. Kleinermanns, Micelle-assisted one-pot synthesis of water-soluble polyaniline-gold composite particles, *Langmuir.* 22 (2006) 10915–10918.
- [118] C. Mihali, N. Vaum, Use of Plasticizers for Electrochemical Sensors, in: *Recent Advances in Plasticizers*, Dr. Mohammad Luqman, InTech, 2012: pp. 125–140. <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-plasticizers/use-of-plasticizers-for-electrochemical-sensors> (accessed December 5, 2019).
- [119] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. II. Application to Polypyrrole, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 3192–3201. <https://doi.org/10.1021/jp013925p>.
- [120] J. Agrisuelas, M.-I. González-Sánchez, B. Gómez-Monedero, E. Valero, A comparative study of poly(Azure A) film-modified disposable electrodes for electrocatalytic oxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: effect of doping anion, *Polymers.* 10 (2018) 48–61. <https://doi.org/10.3390/polym10010048>.
- [121] A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, Analysis of the structure of polyaniline absorption spectra based on spectroelectrochemical data, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00005-X).
- [122] A. Kraft, Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry, *ChemTexts.* 5 (2018) 1. <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0076-x>.
- [123] G.Y. Karaca, E. Eren, G.C. Cogal, E. Uygun, L. Oksuz, A. Uygun Oksuz, Enhanced electrochromic characteristics induced by Au/PEDOT/Pt microtubes in WO<sub>3</sub> based electrochromic devices, *Optical Materials.* 88 (2019) 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.052>.
- [124] L. Ma, S. Xiao, N. Wu, S. Zhao, D. Xiao, All-in-one multicolor electrochromic devices on the basis of benzene-centered 1,3,5-tris(4-pyridylium) bromides, *Dyes and Pigments.* 168 (2019) 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.05.001>.
- [125] K. Su, N. Sun, X. Tian, S. Guo, Z. Yan, D. Wang, H. Zhou, X. Zhao, C. Chen, Highly soluble polyimide bearing bulky pendant diphenylamine-pyrene for fast-response electrochromic and electrofluorochromic applications, *Dyes and Pigments.* 171 (2019) 107668. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107668>.
- [126] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Perianes, F. Vicente, Use of RGB digital video analysis to study electrochemical processes involving color changes, *Electrochem. Commun.* 78 (2017) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.04.001>.

- [127] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Spatiotemporal colorimetry to reveal electrochemical kinetics of poly(o-toluidine) films along ITO surface, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.157>.
- [128] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Quantification of electrochromic kinetics by analysis of RGB digital video images, *Electrochemistry Communications.* 93 (2018) 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.06.011>.
- [129] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, RGB video electrochemistry of copper electrodeposition/electrodissolution in acid media on a ternary graphite:copper:polypropylene composite electrode, *Electrochimica Acta.* 305 (2019) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.016>.
- [130] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Evaluating the Practical Use of Digital Video to Study the Effect of Sheet Resistance of Transparent Indium-Tin Oxide Electrodes Using the Galvanostatic Deposition of Poly(o-toluidine), *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) G101–G107. <https://doi.org/10.1149/2.1021809jes>.
- [131] H. Zhang, Y. Zhai, S. Dong, Reversible modulation of gold nanoclusters photoluminescence based on electrochromic poly(methylene blue), *Talanta.* 129 (2014) 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.044>.
- [132] C. Chen, X. Hong, T. Xu, J. Lu, Y. Gao, Preparation and electrochemical and electrochromic properties of wrinkled poly(N-methylthionine) film, *Synthetic Metals.* 205 (2015) 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.03.038>.
- [133] C. Chen, Z. Gan, K. Zhou, Z. Ma, Y. Liu, Y. Gao, Catalytic polymerization of N-methylthionine at electrochemically reduced graphene oxide electrodes, *Electrochimica Acta.* 283 (2018) 1649–1659. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.051>.
- [134] C. Chen, Y. Gao, Electrosyntheses of poly(neutral red), a polyaniline derivative, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 3143–3148. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.056>.
- [135] M. Hepel, W. Janusz, Study of leuco-methylene blue film growth and its reoxidation on sulphur-modified Au-EQCN electrode, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 3785–3799. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00468-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00468-0).
- [136] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, Kinetics of Surface Chemical Reactions from a Digital Video, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 2050–2059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10689>.
- [137] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Ionic and Free Solvent Motion in Poly(azure A) Studied by ac-Electrogravimetry, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11132–11139. <https://doi.org/10.1021/jp2018204>.
- [138] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, An approach to the electrochemical activity of poly-(phenothiazines) by complementary electrochemical impedance spectroscopy and Vis–NIR spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 6128–6135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.092>.
- [139] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Study by EQCM on the voltammetric electrogeneration of



- poly(neutral red). The effect of the pH and the nature of cations and anions on the electrochemistry of the films, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 4039–4048. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00561-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00561-9).
- [140] M. Gicevicius, J. Kucinski, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Tuning the optical pH sensing properties of polyaniline-based layer by electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine, *Dyes and Pigments*. 170 (2019) 107457. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.002>.
- [141] S. Hassab, D.E. Shen, A.M. Österholm, M. Da Rocha, G. Song, Y. Alesanco, A. Viñuales, A. Rougier, J.R. Reynolds, J. Padilla, A new standard method to calculate electrochromic switching time, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 185 (2018) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.031>.
- [142] H. Hu, L. Hechavarria, J. Campos, Optical and electrical responses of polymeric electrochromic devices: effect of polyacid incorporation in polyaniline film, *Solid State Ionics*. 161 (2003) 165–172. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00214-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00214-5).
- [143] A.B. Atar, J.Y. Jeong, S.H. Han, J.S. Park, Efficient blue-to-transmissive electrochromic transitions of alkylated quinoxaline-thiophene based donor-acceptor type conjugated polymers, *Polymer*. 153 (2018) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.009>.
- [144] Y.C. Choi, R.S. Kumar, N. Mergu, J. Jeong, Y.-A. Son, Synthesis of a new phenothiazine-carbazole polymer derivative and utilization in an electrochromic cell, *Synthetic Metals*. 240 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.03.009>.
- [145] E.N. Esmer, S. Tarkuc, Y.A. Udum, L. Toppare, Near infrared electrochromic polymers based on phenazine moieties, *Materials Chemistry and Physics*. 131 (2011) 519–524. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.014>.
- [146] E.K. Unver, S. Tarkuc, Y.A. Udum, C. Tanyeli, L. Toppare, Effect of conjugated core building block dibenzo[a,c]phenazine unit on  $\pi$ -conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 48 (2010) 1714–1720. <https://doi.org/10.1002/pola.23935>.
- [147] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, R. Sanchis-Gual, O. Sel, F. Vicente, Evaluation of the electrochemical anion recognition of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-imprinted poly(Azure A) in mixed solutions by ac-electrogravimetry, *Electrochimica Acta*. 194 (2016) 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.036>.
- [148] J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, D. Benito, F. Vicente, Temperature dependence of impedance spectra of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes, *Electrochimica Acta*. 43 (1998) 235–243. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00089-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00089-3).
- [149] I. Efimov, S. Winkels, J.W. Schultze, EQCM study of electropolymerization and redox cycling of 3,4-polyethylenedioxythiophene, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 499 (2001) 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00358-2).
- [150] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes, *Journal of*

- Electroanalytical Chemistry. 369 (1994) 87–92. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87085-3).
- [151] B. Park, L. Yang, E.M.J. Johansson, N. Vlachopoulos, A. Chams, C. Perruchot, M. Jouini, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Neutral, Polaron, and Bipolaron States in PEDOT Prepared by Photoelectrochemical Polymerization and the Effect on Charge Generation Mechanism in the Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 22484–22491. <https://doi.org/10.1021/jp406493v>.
- [152] F. Chao, M. Costa, C. Tian, Different steps in electrodeposition of poly(3-methylthiophene) films on platinum electrodes studied by ellipsometry, SEM and AFM techniques, *Synthetic Metals*. 53 (1993) 127–147. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90885-Z](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90885-Z).
- [153] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Wiley-Interscience, New York. 3 (1963) 123.
- [154] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, Kinetics of Surface Chemical Reactions from a Digital Video, *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 2050–2059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10689>.
- [155] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, RGB video electrochemistry of copper electrodeposition/electrodissolution in acid media on a ternary graphite:copper:polypropylene composite electrode, *Electrochimica Acta*. 305 (2019) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.016>.
- [156] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Spatiotemporal colorimetry to reveal electrochemical kinetics of poly(o-toluidine) films along ITO surface, *Electrochimica Acta*. 269 (2018) 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.157>.
- [157] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Quantification of electrochromic kinetics by analysis of RGB digital video images, *Electrochemistry Communications*. 93 (2018) 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.06.011>.
- [158] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part I: the tool, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8430–8437. <https://doi.org/10.1021/jp900823z>.
- [159] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2018.
- [160] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, Kinetics of Surface Chemical Reactions from a Digital Video, *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 2050–2059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10689>.
- [161] C. Gabrielli, H. Perrot, AC-Electrogravimetry Investigation in Electroactive Thin Films, in: M. Schlesinger (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry No. 44: Modelling and Numerical Simulations II*, Springer, New York, NY, 2009: pp. 151–238. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49586-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49586-6_5).
- [162] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, C. Moreno, F. Vicente, Correction of mass drift in ac-electrogravimetry of Prussian Yellow films. Mass impedance under apparently non-steady state condition, *Electrochim. Acta*. 138 (2014) 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.102>.

- [163] A. Cuenca, J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Alternating current electrogravimetry of copper electrodisolution in a sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta.* 235 (2017) 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.079>.
- [164] O. Gharbi, K. Ngo, M. Turmine, V. Vivier, Local electrochemical impedance spectroscopy: A window into heterogeneous interfaces, *Curr. Opin. Electrochem.* 20 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.012>.
- [165] G.G. Lang, M. Ujvari, S. Vesztergom, V. Kondratiev, J. Gubicza, K.J. Szekeres, The Electrochemical Degradation of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Electrodeposited from Aqueous Solutions, *Z. Phys. Chem.* 230 (2016) 1281–1302. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0752>.
- [166] B. Winther-Jensen, K. Fraser, C. Ong, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Conducting Polymer Composite Materials for Hydrogen Generation, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1727–1730. <https://doi.org/10.1002/adma.200902934>.
- [167] E. Guillén, J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Electrochromic Performances of Poly(Azure A) Films from Digital Video-Electrochemistry (DVEC), *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 106514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9e3b>.
- [168] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative combination of three alternating current relaxation techniques: electrical charge, mass, and color impedance spectroscopy. Part II: prussian blue  $\rightleftharpoons$  Everitt's salt process, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8438–8446. <https://doi.org/10.1021/jp900824w>.
- [169] E. Mitraka, M.J. Jafari, M. Vagin, X. Liu, M. Fahlman, T. Ederth, M. Berggren, M.P. Jonsson, X. Crispin, Oxygen-induced doping on reduced PEDOT, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 4404–4412. <https://doi.org/10.1039/C6TA10521A>.
- [170] E.A. Rojas-González, G.A. Niklasson, Differential coloration efficiency of electrochromic amorphous tungsten oxide as a function of intercalation level: Comparison between theory and experiment, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 205101. <https://doi.org/10.1063/5.0010044>.
- [171] L. Pigani, A. Heras, Á. Colina, R. Seeber, J. López-Palacios, Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions, *Electrochemistry Communications.* 6 (2004) 1192–1198. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.021>.
- [172] E. Ventosa, A. Colina, A. Heras, A. Martínez, O. Orcajo, V. Ruiz, J. López-Palacios, Electrochemical, spectroscopic and electrogravimetric detection of oligomers occluded in electrochemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 4219–4227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.064>.
- [173] M.J. González-Tejera, I. Carrillo Ramiro, I. Hernández-Fuentes, Nucleation and growth mechanism of polyfurane perchlorate doped films, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1973–1982. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00416-8).
- [174] T. Le, D. Aradilla, G. Bidan, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, H. Perrot, O. Sel, Charge Storage Properties of Nanostructured Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Electrodes Revealed by Advanced

- Electrogravimetry, *Nanomaterials*. 9 (2019) 962. <https://doi.org/10.3390/nano9070962>.
- [175] E. Mitraka, M.J. Jafari, M. Vagin, X. Liu, M. Fahlman, T. Ederth, M. Berggren, M.P. Jonsson, X. Crispin, Oxygen-induced doping on reduced PEDOT, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 4404–4412. <https://doi.org/10.1039/C6TA10521A>.
- [176] B. Viswanathan, Chapter 13—Supercapacitors, *Energy Sources*. (2017) 315–328.
- [177] S. Duluard, B. Ouvrard, A. Celik-Cochet, G. Campet, U. Posset, G. Schottner, M.-H. Delville, Comparison of PEDOT Films Obtained via Three Different Routes through Spectroelectrochemistry and the Differential Cyclic Voltabsorptometry Method (DCVA), *J. Phys. Chem. B*. 114 (2010) 7445–7451. <https://doi.org/10.1021/jp9111712>.
- [178] L. Beverina, G.A. Pagani, M. Sassi, Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach, *Chem. Commun.* 50 (2014) 5413–5430. <https://doi.org/10.1039/C4CC00163J>.
- [179] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, T. Abdiryim, The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method, *Nanoscale Res Lett*. 9 (2014) 557. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-557>.
- [180] T. Nie, K. Zhang, J. Xu, L. Lu, L. Bai, A facile one-pot strategy for the electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Zirconia nanocomposite as an effective sensing platform for vitamins B2, B6 and C, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 717–718 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.01.006>.
- [181] T. Kim, J. Kim, Y. Kim, T. Lee, W. Kim, K.S. Suh, Preparation and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) using partially sulfonated poly(styrene-butadiene-styrene) triblock copolymer as a polyelectrolyte, *Current Applied Physics*. 9 (2009) 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.12.005>.
- [182] D. Hohnholz, A.G. MacDiarmid, D.M. Sarno, W.E. Jones, Uniform thin films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) prepared by in-situ deposition, *Chem. Commun. (Camb.)*. (2001) 2444–2445.
- [183] J. Agrisuelas, D. Gimenez-Romero, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente, Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 549–553. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.022>.
- [184] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Kinetic and Mechanistic Aspects of a Poly(o-toluidine)-Modified Gold Electrode. 1. Simultaneous Cyclic Spectroelectrochemistry and Electrogravimetry Studies in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 15620–15629. <https://doi.org/10.1021/jp303858q>.
- [185] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Polymer dynamics in thin p-type conducting films investigated by ac-electrogravimetry. Kinetics aspects on anion exclusion, free solvent transfer, and conformational changes in poly(o-toluidine), *Electrochimica Acta*. 153 (2015) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.159>.

- [186] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, a.c. Electrogravimetry on conducting polymers. Application to polyaniline, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2095–2103. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00317-X).
- [187] T. Amemiya, K. Hashimoto, A. Fujishima, Investigation of Dynamics of Faradaic Processes in Polypyrrole Films by Electrochemical Impedance and Color Admittance Spectroscopies, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 60 (1992) 1075–1081. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.60.1075>.
- [188] J.J. García-Jareño, J.J. Navarro, A.F. Roig, H. Scholl, F. Vicente, Impedance analysis of Prussian Blue films deposited on ITO electrodes, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 1113–1119. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00017-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00017-9).
- [189] A. Ispas, H. Matsushima, A. Bund, B. Bozzini, Nucleation and growth of thin nickel layers under the influence of a magnetic field, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 626 (2009) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.015>.
- [190] H. Liu, W. Zhou, X. Ma, S. Chen, S. Ming, K. Lin, B. Lu, J. Xu, Capacitive performance of electrodeposited PEDOS and a comparative study with PEDOT, *Electrochimica Acta*. 220 (2016) 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.113>.
- [191] V. Lyutov, V. Gruia, I. Efimov, A. Bund, V. Tsakova, An acoustic impedance study of PEDOT layers obtained in aqueous solution, *Electrochimica Acta*. 190 (2016) 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.177>.
- [192] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part II: Prussian Blue  $\rightleftharpoons$  Everitt's Salt Process, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8438–8446. <https://doi.org/10.1021/jp900824w>.
- [193] R. Borjas, D.A. Buttry, Solvent swelling influences the electrochemical behavior and stability of thin films of nitrated poly (styrene), *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 280 (1990) 73–90. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87085-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87085-X).
- [194] A.R. Hillman, M.A. Mohamoud, I. Efimov, Time–Temperature Superposition and the Controlling Role of Solvation in the Viscoelastic Properties of Polyaniline Thin Films, *Anal. Chem*. 83 (2011) 5696–5707. <https://doi.org/10.1021/ac200901d>.
- [195] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Viscoelastic potential-induced changes in acoustically thin films explored by quartz crystal microbalance with motional resistance monitoring, *Electrochimica Acta*. 176 (2015) 1454–1463. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.131>.
- [196] T. Nie, K. Zhang, J. Xu, L. Lu, L. Bai, A facile one-pot strategy for the electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Zirconia nanocomposite as an effective sensing platform for vitamins B2, B6 and C, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 717–718 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.01.006>.
- [197] A. Ceglia, W. Meulebroeck, K. Baert, H. Wouters, K. Nys, H. Thienpont, H. Terryn, Cobalt absorption bands for the differentiation of historical Na and

- Ca/K rich glass, *Surface and Interface Analysis*. 44 (2012) 219–226. <https://doi.org/10.1002/sia.3810>.
- [198] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part II: Prussian Blue  $\rightleftharpoons$  Everitt's Salt Process, *The Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 8438–8446. <https://doi.org/10.1021/jp900824w>.
- [199] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, ac Electrogravimetry on conducting polymers. Application to polyaniline, in: *Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Polymer FILMS (WEEPF97)*, Dourdan, France, 1997: pp. 2095–2103.
- [200] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 485 (2000) 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00093-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00093-0).
- [201] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue, *The Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 3182–3191. <https://doi.org/10.1021/jp013924x>.