



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, 28 de Junio de 2021

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO**, identificado(a) con **C.C. No. 1.143.161.230** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSÍNTESIS DE NANOHILOS DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO** presentado y aprobado en el año **2021** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma *Bryan Conde*

BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO

C.C. No. 1.143.161.230 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

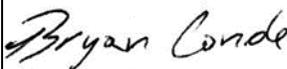
Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **28 de Junio de 2021**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSINTESIS DE NANOHILOS DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO
Programa académico:	QUÍMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.143.161.230
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSÍNTESIS DE NANOHILOS DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO
AUTOR(A) (ES)	BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO
DIRECTOR (A)	MARIO ALBERTO ROMERO CALONGE
CO-DIRECTOR (A)	NO APLICA
JURADOS	ANDREA CAROLINA RAMOS HERNÁNDEZ WILLIAM ANDRES VALLEJO LOZADA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE	QUIMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2021
NUMERO DE PAGINAS	89
TIPO DE ILUSTRACIONES	FIGURAS, TABLAS, Y FOTOGRAFIAS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOCIMIENTO	NO APLICA



**ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSÍNTESIS DE NANOHILOS
DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO
ANODIZADO**

**BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO**

**PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA
2021**



**ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSÍNTESIS DE NANOHILOS
DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO
ANODIZADO**

**BRYAN ALBERTO CONDE MALDONADO
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE QUÍMICO**

**MARIO ALBERTO ROMERO CALONGE,
QUÍMICO, Ph. D**

**PROGRAMA DE QUIMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA**

2021

NOTA DE ACEPTACION

4.8

DIRECTOR(A)

MARIO ALBERTO ROMERO CALONGE

JURADO(A)S

ANDREA CAROLINA RAMOS HERNÁNDEZ

WILLIAM ANDRES VALLEJO LOZADA

AGRADECIMIENTOS

Agradecerle principalmente a Dios, por su amor, propósito y gracia, por haberme dado la sabiduría y la fortaleza para que fuera posible alcanzar este triunfo. Gracias por permitirme vivir y disfrutar esta experiencia, por cada uno de logros obtenidos y alcanzados en este proceso, por demostrarme que tu siempre tienes el control.

A mis padres Carlos Conde y Dubis Maldonado, esto sin duda es para ustedes como muestra de agradecimiento por su esfuerzo, sacrificios, apoyo incondicional y esa entrega desmesurada cada día durante mi formación. Ustedes son mi mejor fuente de inspiración y mejor ejemplo para salir adelante, gracias por ser los principales promotores de mis sueños, por guiarme y demostrarme su amor todos los días.

A mi hermana Yeri Conde, por tu motivarme, apoyarme en cada momento, a ti también mi hermana de crianza Marisol Barake, por tu ayuda incondicional, a ustedes por vivir junto a mi esta experiencia.

A mi profesor de Tesis, Ph. D Mario Romero por su esfuerzo y dedicación, quien, con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación ha logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito y construir este trabajo.

También agradezco a mis profesores durante toda mi carrera profesional porque todos han aportaron mucho conocimiento para a mi formación, por sus consejos, su enseñanza y más que todo por su dedicación y esfuerzo.

A mis amigos y colegas Dana, Steffany, Rosa, Leidy, Eileen, Jeannina, Eliana y Alfonso, por vivir junto a mi esta etapa universitaria, por el tiempo compartido a lo largo de la carrera, momentos alegres y divertidos que nunca olvidaré.

Y a ti UA, un orgullo ser estudiante de U. Pública, a todos reconocimiento y gratitud.

ESTUDIO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ELECTROSÍNTESIS DE NANOHILOS DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO

RESUMEN

Los polímeros conductores muestran varias aplicaciones prometedoras y la obtención de estos a escala nanométricas se han convertido en un campo de investigación con gran crecimiento, por ello en este trabajo se llevó a cabo un estudio sistemático de la temperatura en la electrosíntesis de nanohilos de politiofenos asistidos mediante una plantilla de óxido de aluminio anodizado (AAO) comercial. Se realizó un estudio potenciodinámico para determinar las condiciones síntesis del electrodeposición del monómero Tiofeno sobre la superficie de un electrodo de disco de oro a las temperaturas de -10°C , 5°C y 20°C , basado en los resultados obtenidos se analizaron los potenciales de síntesis por método potencioestático a la misma temperatura, y se llevaron a cabo análisis de mecanismo de nucleación y crecimiento a los transientes obtenidos. Se preparó la membrana de óxido de aluminio anodizado para que este fuese conductora a través de un Sputtering de oro sobre la cara "Branched side", y posteriormente se realizó el aislamiento con cinta electroquímica para garantizar el crecimiento sobre un solo lado de la membrana. Con el electrodo construido se hizo el electrodeposición a las condiciones electroquímicas previamente determinadas por el estudio con el electrodo de disco de oro vía potencioestática. Finalmente, se realizó la caracterización por métodos electroquímicos y el análisis superficial y morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM) de los nanohilos obtenidos a las distintas temperaturas una vez eliminadas las plantilla de AAO.

PALABRAS CLAVE: Electrosíntesis, Nanohilos, Politiofeno, temperatura, Óxido de aluminio anodizado.

ABSTRACT

The conductive polymers show several promising applications and the obtaining of these at nanometer scale have become a field of research with great growth, therefore in this work a systematic study of the temperature in the electrosynthesis of nanowires of polythiophenes assisted by means of a commercial anodized aluminum oxide (AAO) template was carried out. A potentiodynamic study was carried out to determine the synthesis conditions of the electrodeposition of the thiophene monomer on the surface of a gold disk electrode at -10°C ,

5°C and 20°C. Based on the results obtained, the synthesis potentials were analyzed by potentiostatic method at the same temperature, and the analysis of the nucleation and growth mechanism at -10°C was carried out. The anodized aluminum oxide membrane was prepared so that it would be conductive through gold sputtering on the "branched side", and then the isolation was carried out with electrochemical tape to guarantee growth on only one side of the membrane. With the electrode constructed, the electrode deposition was made at the electrochemical conditions previously determined by the study with the gold disk electrode via potentiostatic. Finally, the characterization by electrochemical methods and the surface and morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM) of the nanowires obtained at different temperatures after the removal of the AAO template were carried out.

KEY WORDS: Electrosynthesis, nanowires, polythiophene, temperature, anodized aluminum oxide.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	14.
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	17.
2.1 Síntesis de polímeros conductores.....	19.
2.1.1 Síntesis Química	19.
2.1.2 Síntesis electroquímica.....	20.
2.2 Nanoestructuras polímeros conductores.....	21.
2.2.1 <i>Bottom-UP</i>	22.
2.2.2 <i>Top-down</i>	22.
2.2.2.1 Síntesis electroquímica de nanoestructuras poliméricas conductoras.....	23.
2.3 Síntesis de plantilla (<i>Template</i>).....	25.
2.3.1 <i>Soft Template</i>	25.
2.3.2 <i>Hard Template</i>	25.
2.3.2.1 Plantilla de Óxido de aluminio anódico (AAO).....	26.
2.4 Politiófenos.....	29.
2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) con detector de energía dispersiva de Rayos X (EDS/EDX).....	32.
3. METODOLOGÍA	36.
3.1 Equipos y materiales.....	36.
3.2 Reactivo y disoluciones.....	37.
3.3 Electro-síntesis de politiófenos sobre electrodo de disco de oro.....	37.
3.4 Preparación de la Membrana de óxido de aluminio anodizado (AAO).....	38.
3.5 Síntesis electroquímica de nanohilos de politiófenos asistido con membranas de AAO.....	39.
3.6 Eliminación de la membrana de AAO.....	40.
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41.
4.1 Efecto de la Temperatura.....	41.
4.1.1 Electro-síntesis por método potenciodinámico.....	41.

4.1.2 Electro-síntesis por métodos potencioestático (cronoamperometría).....	43.
4.2 Preparación de membrana de AAO.....	49.
4.3 Electro-síntesis por métodos potencioestático (cronoamperometría) de politiofeno asistido por membrana de AAO.....	51.
4.4 Determinación de tiempo de eliminación de membrana de AAO.....	61.
4.5 Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	62.
4.6 Caracterización Química mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).....	67.
5. CONCLUSIÓN.....	77.
6. RECOMENDACIONES.....	79.
7. REFERENCIAS.....	80.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Portadores de carga en los sistemas degenerados y no degenerados, que se reproduce después de la polimerización [29].....	18.
Figura 2. Esquema general de celda electroquímica [39].....	21.
Figura 3. Métodos de síntesis de nanoestructuras [47]	23.
Figura 4. Nanoestructuras 1D, 2D y 3D [12]	26.
Figura 5. Electrosíntesis Asistida por AAO [56]	28.
Figura 6. Imagen SEM, de plantillas AAO [57].....	29.
Figura 7. Tiofeno.....	30.
Figura 8. Politiofeno.....	30.
Figura 9. Politiofeno (a) Neutro, (b) quinonoide neutro, (c) polarón y (d) bipolaron [24]	31.
Figura 10. Mecanismo de electropolimerización propuesto [64]	32.
Figura 11. Partes del microscopio electrónico de barrido (SEM), e imagen morfológica obtenidas mediante este equipo. (Tomado y adaptado) [67] [68].....	34.
Figura 12. Interacción del haz de electrones con la muestra, y Ejemplo de Micrografía SEM con espectro EDS característico de análisis de muestras superficiales (análisis de partículas de desgaste a nanoescala de acero lubricado) [72]	35.
Figura 13. Membrana de AAO comercial Whatman® Anodisc 25 inorganic filter.....	37.
Figura 14. Preparación y obtención de nanohilos poliméricos asistidos por membrana AAO.....	39.
Figura 15. <i>Sputtering</i> de Oro, a la izquierda el esquema del proceso, a la derecha el equipo utilizado [72]	39.
Figura 16. Síntesis electroquímica de nanohilos de politiofeno asistido por membranas a diferentes temperaturas. (Figura propia).....	40.
Figura 17. Celda electroquímica empleada durante la electrosíntesis de politiofeno.	40.

Figura 18. Polimerización del Tiofeno por Voltametría Cíclica; Velocidad de barrido de potencial: 100 mV/S; Temperatura de: a) -10°C, b) 5°C y c) 20°C; Ventana de potencial: a) 0 a 1800 mV, b) 0 a 1850 mV y c) 0 a 1850 mV. D) Comparación de voltamperogramas a diferentes temperaturas.....	43.
Figura 19. Polimerización del Tiofeno por electro-síntesis potenciostática. Transientes i-t registrados a Temperatura de: a) -10°C, b) 5°C, c) 20°C y D) Comparación de transientes i-t a diferentes temperaturas.....	45.
Figura 20. Mecanismo de nucleación y crecimiento a temperatura -10°C	48.
Figura 21. Efecto de la temperatura en cada contribución del MNC de Pth.....	49.
Figura 22. Lados de la membrana de AAO comercial.....	50.
Figura 23. Vistas de la membrana AAO: a) <i>Branched side</i> , b) <i>Support side</i> , c) Vista lateral, d) Foto de membrana.....	50.
Figura 24. Paso a paso para la obtención del electrodo de trabajo (AAO).....	51.
Figura 25. Transiente i-t característico del crecimiento de polímeros en los nanoporos de membrana de AAO, en este caso, 0,5 M pirrol + 0,2 LiClO ₄ [75].....	53.
Figura 26. Esquema del crecimiento de los nanohilos poliméricos en los poros de la membrana de AAO, acorde al comportamiento de la corriente en el perfil del transiente i-t. (figura propia).....	54.
Figura 27. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO - 10°C con tiempo mayor a 300 segundos de síntesis.....	54.
Figura 28. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO 5°C con tiempo mayor a 300 segundos de síntesis.....	55.
Figura 29. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO 20°C con tiempo mayor a 200 segundos de síntesis.....	55.
Figura 30. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Politiofeno sobre las membranas de AAO a 20°C, Potencial 1800 mV durante 600 segundo, para el estudio del tiempo de síntesis, la zona señala corresponde a (c-d) y/o >D.	56.
Figura 31. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a -10°C. Potencial = 1750 mV, Tiempo= 300 s.	57.
Figura 32. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a 5°C. Potencial= 1820 mV, Tiempo= 300 s.....	58.

Figura 33. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a 20°C. Potencial = 1820 mV, Tiempo= 205 s.....	58.
Figura 34. Efecto de la T en los perfiles i-t obtenidos durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO.....	60.
Figura 35. Superficie de los electrodos observada por la variación en el tiempo de electrosíntesis.....	60.
Figura 36. Imágenes SEM de PTh a -10°C, a diferente magnificación de la imagen.....	62.
Figura 37. Imágenes SEM de PTh a 5°C, a diferente magnificación de la imagen.....	64.
Figura 38. Imágenes SEM de PTh a 20°C, a diferentes tiempos de polimerización y magnificación de la imagen.....	65.
Figura 39. Estudio de tiempo de exposición de las membranas AAO, para síntesis a -10°C.....	66.
Figura 40. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a -10°C.....	68.
Figura 41. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (-10°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.....	68.
Figura 42. Análisis SEM-EDS de la zona 2 (-10°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.....	70.
Figura 43. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a 5°C.....	71.
Figura 44. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (5°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.....	72.

Figura 45. Análisis SEM-EDS de la zona 2 (5°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectrónvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico..... 73.

Figura 46. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a 20°C.....74.

Figura 47. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (20°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectrónvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.....75.

Figura 48. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (20°C). El rango porcentual de los elementos en la masa compuesta, visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectrónvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.....76.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos y síntesis de nanoestructuras poliméricas	24.
Tabla 2. Potenciales de electrosíntesis para el politiofeno asistido por membrana de AAO a diferentes temperaturas.....	51.
Tabla 3. Densidad de carga de los transientes i-t (263, 278, 293) K.....	60.
Tabla 4. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a -10°C.....	69.
Tabla 5. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a -10°C.....	70.
Tabla 6. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a 5°C.....	72.
Tabla 7. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a 5°C.....	73.
Tabla 8. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a 20°C.....	75.
Tabla 9. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a 20°C.....	76.

1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas tecnologías energéticamente sostenibles, eficaces y pequeñas con propiedades electrónicas óptimas de materiales metálicos, semiconductores, poliméricos, membranas, dieléctricos, etc [1]; mediante técnicas de construcción nanométricas han provocado un desafío y un gran interés en la comunidad científica dada la gran aplicabilidad en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, biosensores y celdas solares, entre otros; la denominada nanotecnología ha permitido la miniaturización de estos materiales [2] [3], dichas estructuras presentan dimensiones en el rango de 1 a 100 nm, con características particulares como un mayor rendimiento, mejoras eléctricas, químicas y ópticas[4], que se atribuyen a características estructurales como un diámetro pequeño y mayor área superficial accesible [5], por lo que estas matrices pueden servir como colectores de electrodos para facilitar el transporte de iones y electrones [6] por el mismo aumento cantidad de material que entra en contacto con los materiales circundantes, afectando y provocando un aumento en la reactividad a escala. De hecho, se ha encontrado que esta reducción del tamaño de las partículas puede provocar cambios en la termodinámica de una reacción, y también un aumento significativo en la tasa de inserción / eliminación de iones debido a las distancias cortas de transporte de iones dentro de la partícula, mejorando así los procesos de transportes electrónicos. Además se requiere menos energía de activación de difusión para que tenga lugar una reacción en materiales nanoestructurados y, por lo tanto, hay un coeficiente de difusión mayor que en la contraparte de volumen correspondiente [7].

La síntesis de materiales nanométricos se puede dar por métodos biológicos, físicos y químicos; del primero podemos encontrar la síntesis mediante el uso de microorganismo, bacterias, plantillas biológicas, entre otras; mediante síntesis física como la evaporación laser, termólisis, Inducción de plasma; y Químicas como la co-precipitación, sol-gel, Técnica hidrotérmica, SonoQuímica, Deposición química de vapor, entre otras[8]. Sin embargo estas metodologías presentan inconvenientes tales como alto costo de fabricación, alta temperaturas, baja tasa de depósitos, subproductos tóxicos, y por ejemplo, la hidrotérmica necesita usar autoclaves; sin embargo presenta ventajas como la facilidad, obtención de películas uniformes, y adherencia; pero exige en si una mayor técnica para el control de los procesos [9].

A pesar de las varias rutas de síntesis, el método electroquímico es una ruta fácil y eficiente y muestra ventajas como el control de la tasa de crecimiento de los materiales mediante los potenciales de depósito, las densidades de corriente o las concentraciones de sustrato, y las nanoestructuras bien ordenadas o necesarias se pueden sintetizar fácilmente; se pueden obtener nanomateriales metálicos o de aleación, además nanoestructuras de polímeros conductores, copolímeros y/o composites donde ellos participen, con la característica particular que estos materiales pueden crecer directamente sobre el sustrato conductor en un buen contacto sólido que puede mejorar en gran medida la conductividad, lo que es muy favorable para el ensamblaje de dispositivos energéticos; eliminando así la necesidad de más preparación de la muestra, y mejorando así la ruta de los electrones dentro del sustrato, además que evita en la mayoría de los procesos el uso de tensioactivos y permite ajustar fácilmente la naturaleza de los nanoclusters cambiando la composición del electrolito y parámetros de síntesis [10]; varios años se ha buscado entender los parámetros que influyen en el tamaño de las nanopartículas, la morfología de la superficie y el rendimiento de los materiales, que aún es rudimentaria en esta técnica analítica [11].

La electroquímica permite obtener estructuras nanométricas, tales como nanoesferas, tubos, varillas, nanohilos, etc.; denominados unidimensionales (1D) [12]. Materiales nanométricos como los polímeros conductores, debido a su capacidad de conducir la electricidad, se han logrado sintetizar electroquímicamente y han presentado mejores propiedades en la conductividad electrónica, alta estabilidad ambiental, mejor difusión eléctrica, gran superficie específica, convirtiéndose en candidatos con aplicaciones de dispositivos electrónicos, como baterías, supercondensadores, sensores, biosensores, dispositivos electrocrómicos, células fotovoltaicas, células solares, músculos artificiales, soporte de catalizador, materiales antiestáticos y anticorrosivos, etc. [13][14][15] sin embargo factores como el disolvente, concentración del monómero, electrolito soporte y la temperatura, afectan las propiedades y morfología de las películas poliméricas [16]; la morfología de los materiales depositados puede modificarse mediante la síntesis asistida por membrana (Template) como plantilla de nanoestructura (1D) ordenados [17] diversos trabajos han demostrado que el uso de estas permiten mejorar la dimensionalidad y orden[18], además de sus aplicaciones, sin embargo no se tiene evidencia ni estudios referentes al efecto que tiene la temperatura en la morfología del politiofeno [19] [20]

obtenidos electroquímicamente mediante el uso de membrana de AAO [21] [22] [6] es por esto que se propone estudiar de manera sistemática el efecto de la temperatura en la electrosíntesis de Politiofeno asistido por membrana de óxido de aluminio anodizado muy ampliamente usada por su notable dureza, tamaño de poro uniforme y alta densidad de los mismos [23] y en particular, este polímero debido a su flexibilidad, facilidad de dopaje, buena estabilidad térmica y eléctrica, y control de sus propiedades tanto eléctricas como ópticas y además presenta múltiples aplicación en dispositivos electronicos [24] .

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Los polímeros conductores (PC), fueron descubiertos en 1977 por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger [25], premio nobel de química en el año 2000. Sintetizaron películas plateadas de color cobre y flexibles de poliacetileno (PA) dopado en cadena con yodo, el cual dotó al polímero de propiedades metálicas, provocando un aumento de conductividad de 10 órdenes de magnitud, nombrando a este proceso como dopado por referencia al proceso de dopado de los semiconductores inorgánicos, sin embargo, estos presentaban ciertos problemas como estabilidad, al destruirse fácilmente por degradación oxidativa [26]. También dieron a lugar síntesis del polifenileno (PP), polifenilenvinileno, polipirrol (PPy), politiofeno (PTh), y polianilina (PANI).

Los PC se caracterizan por ser estructuras poliméricas en las que existen sistemas n -electrónicos muy extendidos que bajo la acción de agentes oxidantes o reductores, pueden transformarse y dar lugar a la creación de complejos poliméricos de alta conductividad, cuya formación tiene lugar mediante el proceso de creación de un polión (policación o polianión) por vía química o electroquímica, con la inserción simultánea de contra iones para generar la electroneutralidad local de la cadena, se ha conocido que el proceso de dopado de un polímero lleva implícito la generación de estados energéticos en la zona prohibida que permitan el salto de electrones que provoca la creación de estructuras polarónicas y bipolarónicas[27], es decir, cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, también llamado polarón, y al seguir oxidando se puede arrancar un segundo electrón para formar un dicatión, o bipolarón, y esta carga positiva puede desplazarse por la cadena pasando de un doble enlace a otro lo que permite la conducción de la electricidad, por lo que un PC deben estar formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos (Ver **Figura 1**), o conjugados [28] [29]. Las propiedades de los polímeros modificados por oxidación química o electroquímica denominada como (p-dopaje) o reducción (n-dopaje) entendido como un proceso que implica tanto la oxidación (reducción) de la cadena principal del polímero y los cambios en la estructura electrónica [30], en un proceso electroquímico se representa de la siguiente manera:



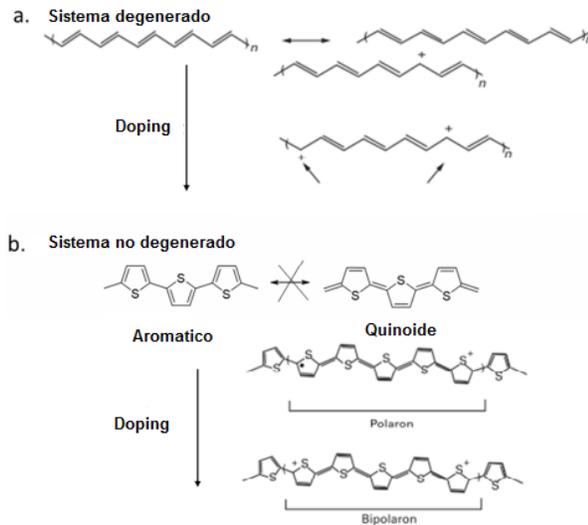
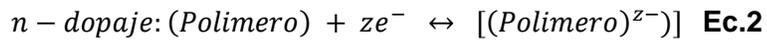
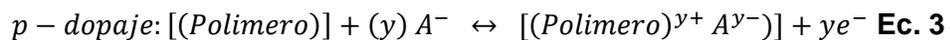
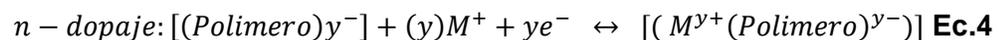


Figura 1. Portadores de carga en los sistemas degenerados y no degenerados, que se reproduce después de la polimerización [29].

De acuerdo a las reacciones anteriores, es necesaria una compensación de la carga generada, por lo que en el dopaje aniónico o dopaje p en el cual la oxidación causada por una especie química genera un polímero conductor cargado positivamente, se requiere de un anión asociado con el fin de preservar la electro-neutralidad en el sistema por lo que el proceso global debe ser:



Mientras que n-dopaje se refiere a la reducción parcial del polímero conductor y para mantener la electro-neutralidad, se requiere de un catión, M^+ , como se muestra en la siguiente reacción:



En este caso el dopaje electroquímico presenta una ventaja y es el control del nivel de dopado con resultados reproducibles, que a diferencia del dopaje químico con frecuencia no resulta un dopaje homogéneo [31] [32].

Actualmente se conoce una gran cantidad de polímeros conductores, tales como poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, 3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT), tiofeno (Th), 3,4-etilendioxipirrol (PEDOP), 3,4-propilendioxitiofeno (PPRODOT), 3,4-propileno dioxipirrol (PPRODOP) y polipirrol (PPy), y los cuales han presentado interesantes propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas, amplia ventana de potencial y alta porosidad, además son amigables con el medio ambiente [28], presentan aplicaciones tales como transistores de efecto de campo, diodos de luz, celdas solares, dispositivos electrocrómicos, supercapacitores [33][34].

2.1 SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Los PC se pueden sintetizar por dos rutas ampliamente usadas, por vía química, electroquímica, además por síntesis directa, cuyo método lo desarrolló Sirakawa en 1971, en cual la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta, y el paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno [35].

2.1.1 Síntesis química.

Los PC se han sintetizado químicamente mediante la oxidación o reducción de sus monómeros y la polimerización de estos, principalmente mediante el método de polimerización oxidativa. En este tipo de síntesis se emplean oligómeros y polímeros de bajo peso molecular, que sean reactivos y suficientemente solubles para polimerizar [36]. Además, se debe seleccionar el oxidante para producir selectivamente radicales catiónicos en la ubicación adecuada del monómero, para ello en una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero por ejemplo, sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, forma un precipitado negro de polipirrol y ocasiones la presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible [37]. Se ha encontrado que el PEDOT se obtiene usando agentes oxidantes como Cloruro de Hierro (FeCl_3) o Persulfato de amonio (APS), formando un polvo azul oscuro, insoluble y difícil de caracterizar. En general, la naturaleza de los dopantes puede afectar las propiedades del producto final. En el caso de la síntesis química se

pueden generar complejos mixtos dado que el agente oxidante es también una sal que se convierte en anión que puede actuar como contraión, de la misma manera como lo hace el dopante, factores como la naturaleza química del oxidante (su potencial formal) y concentración tienen un efecto en la cinética de polimerización, el pH, relación [monómero]/[dopante], la temperatura y el tiempo[38].

2.1.2 Síntesis electroquímica

La oxidación del monómero y al crecimiento de la cadena del polímero se realiza mediante la aplicación de un potencial, o corriente positiva en el ánodo de una celda electroquímica, sin necesidad el uso de un oxidante, logrando así una mayor pureza del polímero deseado, además de un crecimiento polimérico simultáneo con la inserción de aniones dopantes, y la formación de una película de polímero electroconductora en el electrodo, al ser un proceso superficial se hace necesario que el acoplamiento de radicales y el crecimiento continuo del polímero se produzcan en las proximidades del electrodo, de lo contrario, es posible que los radicales de iones y los dímeros se difundan desde la superficie del electrodo [39]. De manera general, la celda electroquímica está formada por tres electrodos (Trabajo, contraelectrodo y referencia), y una disolución electrolítica típica consiste en un monómero y un electrolito soporte disueltos en disolvente adecuado (Ver **Figura 2**). En cuanto, a los monómeros usados son aquellos con potencial de oxidación anódica relativamente menor y son susceptibles a la reacción de sustitución electrofílica, el electrolito soporte depende de la solubilidad y el grado de disociación [40].

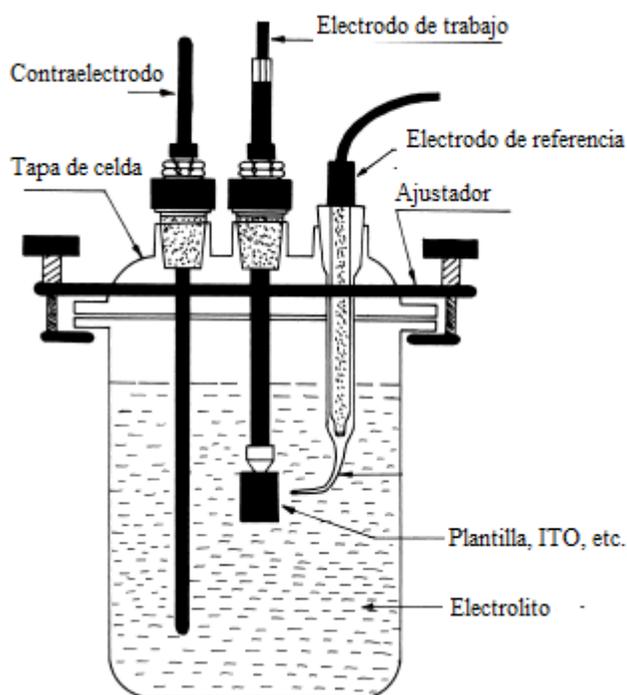


Figura 2. Esquema general de celda electroquímica [39].

2.2 NANOESTRUCTURAS POLÍMEROS CONDUCTORES

Las nanoestructuras son materiales donde al menos una dimensión está en el intervalo entre 1 y 100 nm, y cuando los polímeros conductores actúan como matriz y la parte inorgánica actúa como nanorelleno (metales, óxidos metálicos, carbono, nanotubos de carbono, etc.), estamos frente a un nanocomposito o nanocompuesto polimérico, y presentan propiedades como una mejor conductividad eléctrica, resistencia y estabilidad química, térmica y mecánica [41]. Los PC están compuestos por cadenas poliméricas de enlace simple y doble, y son receptivos a niveles de dopaje químico o electroquímico y copolimerización. Sus niveles de conductividad varían acorde a las concentraciones de dopantes (nanorellenos) y mejoran la conductividad eléctrica en órdenes de magnitud. Es por ello, que la capacidad de dopaje, las morfologías flexibles y los tamaños de estructura de los polímeros conductores han demostrado influir directamente en las propiedades y el rendimiento, al generar gran área superficial, distintas disposiciones espaciales, y densidad con un tamaño atómico que varía de 1 a 100 nm o de 20 a 2000 unidades atómicas[42].

De manera general, los polímeros conductores con nanoestructura marcan la diferencia con los tipos granular, al tener mayor conductividad eléctrica, movilidad del portador, propiedades ópticas mejoradas y buena biocompatibilidad; además de presentar diversas estructuras como nanopartículas de dimensión cero (0D), nanocables unidimensionales (1D), nanopelículas bidimensionales (2D) hasta nanoestructuras de red tridimensionales (3D) [43].

Los métodos de fabricación de nanomateriales, y las nanoestructuras de polímeros conductores (NPC) se puede clasificar en dos categorías: Bottom-up y Top-Down. La diferencia entre los métodos deriva del proceso de fabricación de los nanomateriales[44].

2.2.1 Bottom-up

Es un método de fabricación, donde la disposición de las moléculas es compleja y única, en la cual se busca tener componentes moleculares o atómicos integrados en ensamblajes o autoensamblajes dirigidos, en estructuras estables y bien definidas por fuerzas no covalente [45], basado en mecanismos y tecnología complejas. En este enfoque, se parte de átomos o moléculas pequeñas como bloques de construcción de las nanoestructuras que realizaran varias operaciones, formando finalmente el material requerido, granular o nanoestructurado [46] [47]. En el caso de los NPC, se preparan a partir de monómeros, por lo que se tendrá un mayor control de la cinética de reacción y crecimiento en tamaño, así como el autoensamblaje en estructuras complejas, técnicas como el depósito (Química de vapor, electroquímica, etc.), y procesos de autoensamblaje molecular soportados en la superficie, son ejemplos de técnicas implementadas por esta metodología [44].

2.2.2 Top-Down

Es un método basado en el uso de herramientas de nano fabricación que son controladas por parámetros experimentales externos, y así fabricar las nanoestructuras con las formas y características deseadas partiendo en este caso, de dimensiones mayores y reduciéndola a los valores requeridos. En el caso de los NPC, provienen de algunos recursos a granular en estado líquido o sólido, se utilizan varios métodos y técnicas litográficas para la obtención de las nanoestructuras, incluye litografía convencional, con sonda, de nano impresión, de

copolímeros en bloque, entre otros [44] [46]. Por ejemplo, la litografía convencional, el material requerido generalmente está protegido por una máscara y el material expuesto se graba. Se realiza un grabado químico con ácidos o un grabado mecánico con luz ultravioleta, rayos X o rayos de electrones para determinar las resoluciones de características del producto final, su uso se debe al funcionamiento paralelo (es decir, toda la superficie de una muestra de gran superficie se puede procesar simultáneamente) y metodologías de fabricación ya establecidas, y tiende a tener alta resolución[48].

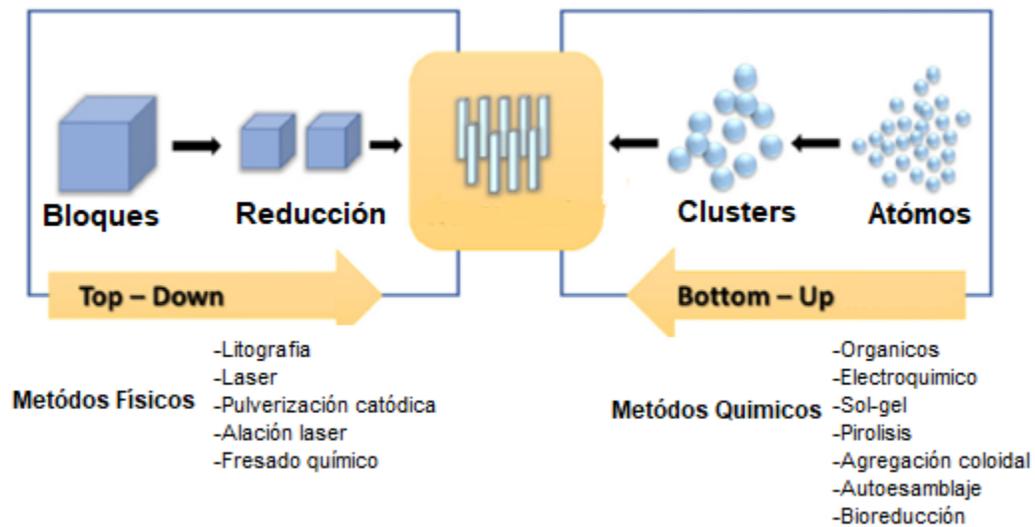


Figura 3. Métodos de síntesis de nanoestructuras [47].

2.2.2.1 Síntesis electroquímica de nanoestructuras poliméricas conductoras.

Los métodos síntesis de nanoestructuras poliméricas determinan las propiedades fisicoquímicas, incluso las eléctricas, ópticas, cristalinidad o en sí la morfología en general, factores como las concentraciones de monómeros y dopantes, el tipo de oxidante, el tiempo de reacción y la temperatura, por lo que las estructuras y propiedades se pueden ajustar controlando las condiciones sintéticas [44]. Entre los métodos Bottom-Up, el método electroquímico presenta una serie de ventajas con respecto a los métodos químicos tradicionales: facilidad de fabricación, bajo costo, homogeneidad en las muestras, control sobre las propiedades del material y buena reproducibilidad. Y además se destaca por tener aplicaciones de estos materiales en fotocatalisis, electrocatalisis para pilas de combustible, dispositivos fotoeléctrico y fotovoltaico, electrodos para baterías y sensores.

En general los métodos de síntesis progresan continuamente, y este progreso ha venido con el control avanzado de la estructura del polímero: la longitud, el diámetro, la uniformidad y la porosidad con el objetivo de mejorar el rendimiento, existen muchos métodos en la literatura para lograr nanoestructuras CP vía electroquímica, entre esta podemos encontrar: Síntesis de plantilla dura, Síntesis de plantilla blanda, metodologías físicas tales como el electrohilado y recubrimiento por inmersión, entre otras [49] (Tabla 1.)

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Plantillas Duras Membranas porosas	Conjuntos alineados de tubos y cables con longitud y diámetro controlables.	Proceso de post-síntesis necesario para quitar la plantilla	PANI, PPY, P3MT, PEDOT, CdS-PPY, Nanocables PEDOT-Au, MnO ₂ / PEDOT y Ni / PPV nanocables coaxiales.
Método de plantilla química blanda Polimerización interfacial	Proceso de autoensamblaje simple sin plantilla externa	Control relativamente pobre de la uniformidad de la morfología (forma, diámetro); mal o no orientado nanoestructuras 1D	Una variedad de micro/nanoestructuras PANI y PPY como tubos, alambres / fibras, huecos microesferas, nanoalambre/tubo uniones y dendritas,
Electrospinning	Fabricación masiva de fibras poliméricas continuas	Generalmente en forma de tela no tejida; posible alineación.	PANI / PEO, PPY / PEO, PANI, PPY, P3HT / PEO
Litografía de nanoimpresión	Rapido y bajo costo	Necesidad de micromoldes	PEDOT nanohilos, 2D nanodots
Electroquímica dirigida Ensamblaje de nanocables	Electrodo de alambre y el crecimiento de micro / nanocables polímeros conductores	Micro / nanocables con nudos en sus estructuras	PPY, PANI, PEDOT.

Tabla 1. Métodos y síntesis de nanoestructuras poliméricas (Tabla adaptada) [48].

2.3 SÍNTESIS DE PLANTILLA (TEMPLATE)

2.3.1 *Soft Template*

El método de *Soft Template*, sin plantilla o de autoensamblaje, es una metodología simple, económica y poderoso para fabricar nanoestructuras de polímeros conductores, mediante el uso de tensioactivos, partículas coloidales, moléculas que dirigen la estructura, los oligómeros y los coloides pueden funcionar como plantillas suaves[50]. Para su eliminación se usa condiciones suaves o no es necesario, evitando el daño que se produce durante la extracción de en algunas plantillas duras. Los tensioactivos, son usados debido al trabajo de Wan y col. (1998) quienes descubrieron accidentalmente que los nanocables de polianilina podrían sintetizarse mediante polimerización por dopaje in situ en presencia de ácido β -naftalensulfónico (β -NSA) como dopante sin necesidad de utilizar ninguna membrana como plantilla dura, y el 2002 informaron que el diámetro de los nanocables de polianilina se puede controlar ajustando la proporción de β -NSA a la concentración de monómero de anilina; se han demostrado el uso tensioactivos catiónicos de cadena larga, tales como bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio y aniones del agente oxidante de persulfato de amonio[51].

2.3.2 *HardTemplate*

Metodología propuesta por Martin et al., [52] con ventaja como la eficacia para sintetizar matrices de micro / nanotubos de polímero alineados y alambres con longitud y diámetro controlables y desventaja el proceso de post-síntesis para eliminar la plantilla. Muchos materiales porosos se han utilizado y se están utilizando actualmente como plantillas para la fabricación de nanofibras y tubos, pero las plantillas de óxido de aluminio anódico (AAO) y las membranas de partículas grabadas (PTM) son las nanoporosas más utilizadas, destacando la obtención de nanotubos y nanohilos de variedad de CP como polianilina, polipirrol, poli (3-metiltofeno) (P3MT), PEDOT, politiofenos, ya sea sintetizados química o electroquímicamente dentro de los poros de estas membranas. Se pueden varias los tipos de nanoestructuras preexistentes y preparar nanofibras / tubos de polianilina, polipirrol y PEDOT utilizando nanofibras de V_2O_5 o nanohilos de MnO_2 [2].

2.3.2.1 Membrana de Óxido de aluminio anódico (AAO)

Es una membrana que consiste en capilares paralelos auto-organizados, cuya disposición y características geométricas varían acorde a las condiciones de síntesis o anodización, tales como como el tipo y la concentración del electrolito, la tensión aplicada o la corriente, el valor de pH, la anodización y la duración, etc. Se caracteriza porque permite obtener diversidad de nanoestructuras 1D, 2D y 3D, tales como matrices ordenadas de nanobarras, nanocables y nanotubos, láminas nanodelgadas bidimensionales y nanoarquitecturas tridimensionales, respectivamente (Ver **Figura 4**); Y esto ha mejorado así las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, de detección y catalíticas de los materiales que han sido depositados en ella. Hay que destacar que posee nanocaracterísticas como su porosidad altamente ordenadas que miden varias decenas o cientos de nm de diámetro (40-100 nm), estabilidad química y térmica, dureza, alta superficie, versatilidad, gran relación superficie-volumen y alta superficie específica, que mejoran el rendimiento electroquímico de dispositivos como baterías y supercondensadores disminuyendo el contacto entre materiales activos y el electrolito, que influyen así directamente la transferencia de iones / electrones, además presentan buena cristalinidad y ordenación, lo que conduce a una cinética de iones / electrones más rápida; flexibilidad (construcción de materiales 1D, 2D, 3D) y las nanoestructuras derivadas de AAO se pueden convertir en redes interconectadas sobre materiales conductores, presentan aplicaciones de nanociencia e ingeniería, como los dispositivos ópticos, sensores y catalizadores [12][53].

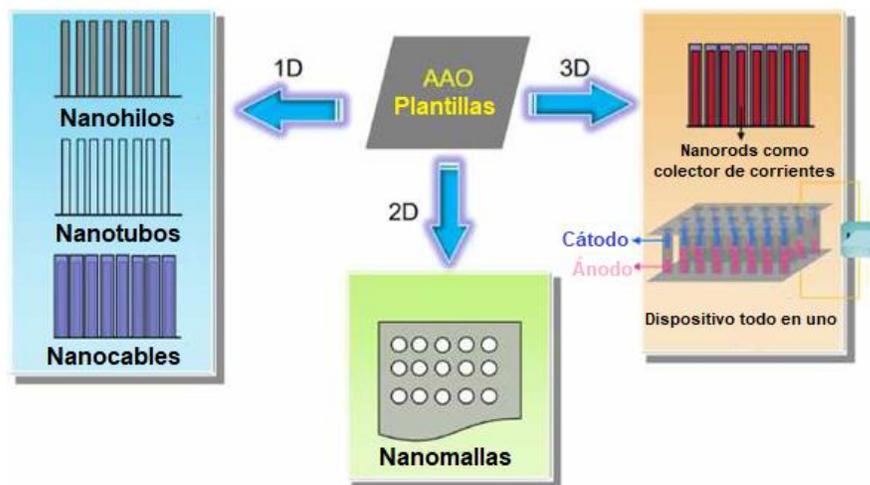


Figura 4. Nanoestructuras 1D, 2D y 3D [12].

Mediante las membranas de AAO se obtiene polímero fundido (Nano modelado), o polimerización "In-situ" del monómero; siendo el nano modelado la infiltración de un fluido polimérico en el molde de AAO, y la posterior solidificación del polímero dentro de la cavidad debido a fenómenos humectantes que se producen cuando una disolución del polímero se pone en contacto con un sustrato de alta energía superficial, como son los poros del AAO.

En cuanto, a la polimerización "In-Situ" dada a conocer por *Martin et Al* [52], se dieron otras metodologías como la polimerización radical de transferencia de átomos (ATRP), la polimerización reversible de la cadena de fragmentación (RAFT) o la polimerización inducida por injerto inducido por plasma, polimerización de deposición de vapor, y se ha encontrado la electrosíntesis como método para obtener los electrodepositos poliméricos en los poros de AAO[54].

La electrosíntesis con plantilla permite obtener nanoestructuras unidimensional (1D), a temperaturas bajas, por lo tanto no se necesita alto vacío o instrumentación costosa, con alta tasa de crecimiento polimérico, y cuya morfología depende obviamente de la forma y tamaño de los poros de la plantilla que además puede ser ajustada variando las condiciones de síntesis de las plantillas; la carga integrada efectiva en el electrodeposito se pueden utilizar para ajustar las dimensiones de los materiales obtenidos y finalmente se pueden depositar fácilmente dos o más componentes en la membrana secuencialmente para formar materiales multicapas [45]. Las plantillas se deben disolver para liberar las nanopartículas depositadas, sin embargo con ciertas dificultades en este proceso [44] se puede obtener el material con la morfología deseada, por otro lado, es que las plantillas están fácilmente disponibles en el mercado (Ver **Figura 6**). Trabajos como el de Penner y Martin mostraron la preparación de nanobarras y nanotubos de polipirrol (Ppy) dentro de membranas de policarbonato grabadas en pistas y Martin y compañeros de trabajo extendió este método para fabricar (PMPy), polianilina (PANI) y nanotubos y nanobarras de poli (3-metiltofeno) (P3MT) en membranas de AAO y policarbonato, también Burford y Tongtam estudiaron la morfología de nanoestructuras de Ppy electrodepositadas en diferentes plantillas de una serie de diámetros de poro, se ha encontrado trabajos como el de Chen y col. quien preparó nanotubos Ppy por deposición electroquímica utilizando matrices de nanotubos de carbono bien alineadas como plantillas conductoras [17].

Para obtener la electropolimerización asistida por AAO se realiza sobre la parte posterior de ésta un recubrimiento de una película fina de Oro (Au) mediante un *Sputtering* de oro y posteriormente se fija al extremo del cátodo de una celda electroquímica; se sumerge la plantilla en la disolución conductora del monómero. Durante el proceso de electrosíntesis, el monómero es atraído hacia el interior, es decir a la capa de oro de la plantilla y la polimerización ocurre dentro de los nanoporos formando gradualmente un nanoalambre de polímero, se puede modificar la longitud del nanoalambre variando el período de electrólisis. Una vez finalizado la electropolimerización el nanoalambre polimérico se libera de la plantilla raspando primero el revestimiento metálico de la parte posterior de la plantilla AAO y luego disolviendo la plantilla con un ácido o una base (Ver **Figura 5**), usando ácido fosfórico o también se suele usar NaOH a fin de dejar soportados los nanohilos sobre el sustrato [16]. Cabe destacar que la formación de nanotubos o nanocables mediante electropolimerización depende tanto del potencial como de la concentración de monómeros [43], permitiendo una facilidad de fabricación, bajo costo, homogeneidad en las muestras, control sobre las propiedades del material y buena reproducibilidad [55].

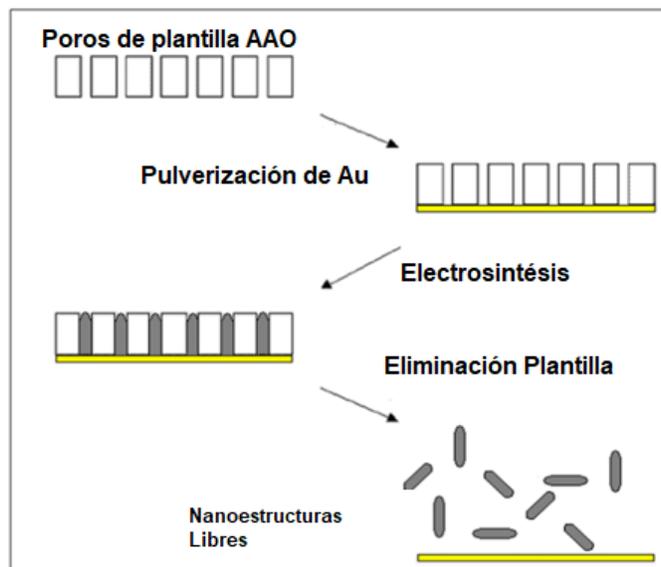


Figura 5. Electrosíntesis Asistida por AAO [56]

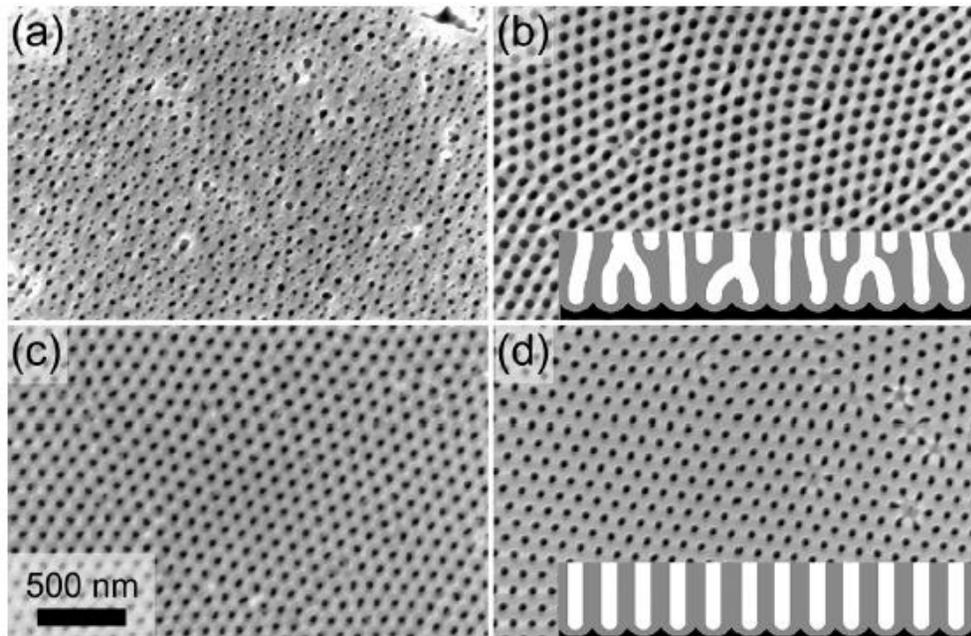


Figura 6. Imagen SEM, de plantillas AAO[57].

2.4 POLITIOFENO

Gran variedad de polímeros conductores se ha sintetizado desde su descubrimiento, El politiofeno (PTh) y sus derivados se destaca entre los materiales electrónicos orgánicos más importantes demostrando eficiencia en transporte de carga, buena estabilidad térmica y foto estabilidad y propiedades modificables, además mediante numerosos enfoques sintéticos se preparan sus análogos[58]. El PTh se forma a partir de la unión covalente de monómeros de tiofeno, cuya estructura molecular está formada por heterocíclicos de cinco miembros con el azufre como heteroátomo (Ver **Figura 7**) [59].

Este polímero presenta alta estabilidad de sus estados (no) dopados, facilidad de modificación estructural, alta estabilidad ambiental y térmica, menor banda de energía, capacidad de formar un mejor contacto con los electrodos metálicos [60], con aplicaciones en diferentes dispositivos, tales como: baterías, ventanas electrocrómicas o inteligentes, revestimientos, antiestáticos, varios tipos de sensores, y al estar en forma semiconductor, exhiben propiedades eléctricas y ópticas similares a las de los semiconductores inorgánicos, lo que permite sea usado en dispositivos eléctricos u

optoelectrónicos de alto rendimiento, como diodos emisores de luz (LED), transistores de efecto de campo, celdas fotovoltaicas [61].



Figura 7. Tiofeno

Se ha estudiado al nivel teórico y experimental sus propiedades y estructura electrónica para dilucidar el papel que los grupos de cadenas laterales y los dopantes tienen en las propiedades electrónicas generales del material polimérico, ya que su banda prohibida se puede alterar de 3 a 1 eV según el nivel de dopante o el grupo de cadena lateral empleado. También se ha encontrado que al alterar la morfología y, por lo tanto, la geometría de las cadenas de oligómeros, la banda prohibida y las propiedades ópticas de películas a base de politiofeno puede ser alterado drásticamente. El politiofeno (Ver **Figura 8**) presenta conductividad alta y estable de 103 S/cm, la cual puede variar con el tipo de dopante y polimerización; la longitud de la cadena polimérica (se ha demostrado que los oligómeros que consisten en 11 unidades de tiofeno presentan conductividad similar a la de un mayor peso molecular de politiofeno, por lo tanto la conductividad y la movilidad de electrones aumentan en función de la longitud de conjugación hasta el hexámero de tiofeno), y la transparencia (aumenta por dilución). El politiofeno se puede sintetizar vía electroquímica y químicamente, en la primera no requiere aislamiento y purificación, pero podría ser irreversible y descomponerse, mientras que en la segunda existe una mejor selección de monómeros y mejor síntesis mediante el uso de catalizadores adecuados [62].

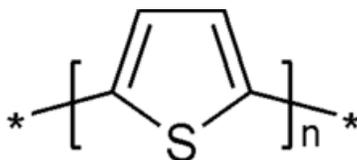


Figura 8. Politiofeno (PTh)

El PTh en su estado dopado, los principales portadores de carga son bipolarones o pares de polarones, donde los pares de polarones están bien separados por cationes radicales. Los bipolarones se encuentran localizados sobre una cierta porción de la cadena del politiofeno, mientras que los pares de polarones se encuentran bien separados por una porción casi sin distorsiones de la cadena de politiofeno (Ver **Figura 9**), sin embargo, debido a diversas limitaciones experimentales, la síntesis y las propiedades estructurales de los oligómeros o polímeros conjugados π son difíciles de entender. En cuanto a sus propiedades ópticas, presentan cambios de color en respuesta a cambios en el disolvente, temperatura, potencial aplicado, y unión a otras moléculas [24]

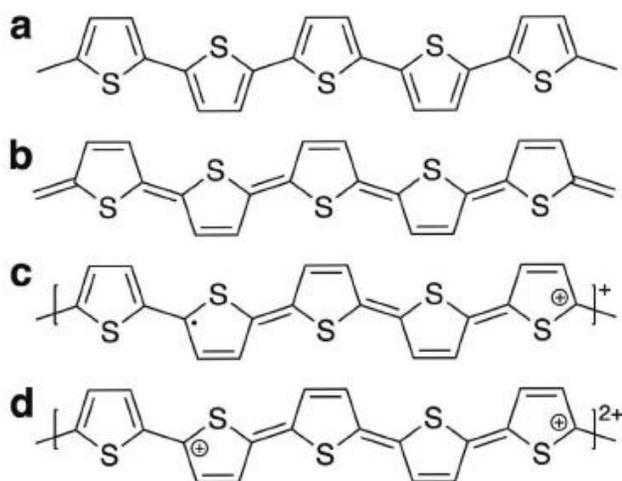


Figura 9. Politiofeno (a) Neutro, (b) quinonoide neutro, (c) polarón y (d) bipolarón[24].

En cuanto a su polimerización electroquímica implica la aplicación de potencial eléctrico a través de la disolución que contiene el electrolito y monómeros de tiofeno, y luego se forman películas de PTh en la ánodo o electrodo de trabajo. Estos PTh suelen contener yoduro, bromuro, PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , o ClO_4^- como dopantes. La electropolimerización clásica proceder a través de la reacción de propagación en cadena, este mecanismo no es tan sencillo debido a la reactividad del monómero (tiofeno $(\text{Th} \cdot +) = 109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) es alto, pero la reactividad disminuye al aumentar la longitud de la cadena oligomérica. El mecanismo de electropolimerización más aceptado del tiofeno, lo propuso *Heinze et al.*, en el cual los oligómeros de tiofeno se producen mediante sucesivas "dimerizaciones" pasos, de modo que los dímeros, tetrámeros y luego octámeros son formados y su reactividad de

dimerización del oligómero aumenta con una carga más alta o con un nivel de dopaje más alto (Ver **Figura 10**) [63]

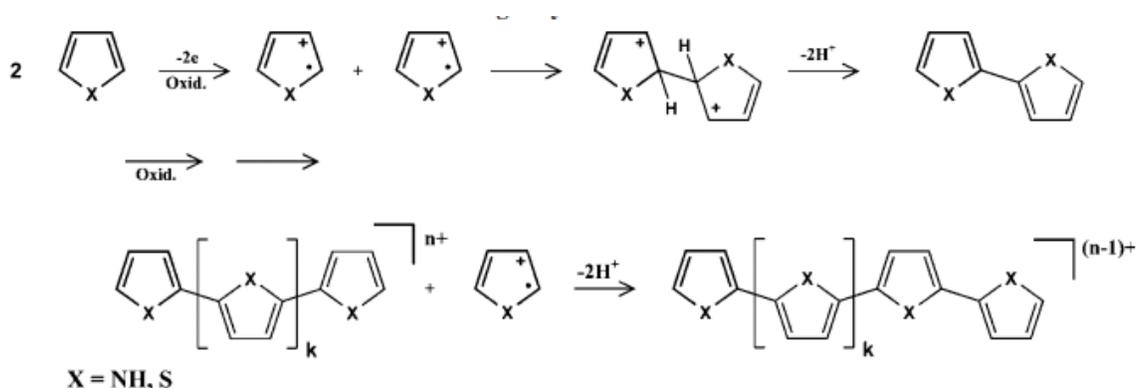


Figura 10. Mecanismo de reacción de Electropolimerización del politiofeno propuesto [64].

2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON DETECTOR DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS/EDX).

El microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electrón Microscope*), es un instrumento que permite la caracterización y observación superficial de materiales, revelando la morfología del material analizado. La posibilidad de observar muestras integra y en sus tres dimensiones se debe al tipo de microscopia electrónica, cuya aparición se dio en el año 1965. Su fundamento radica en que la muestra interactúa con un haz de electrones que son emitidos por un cátodo de tungsteno, que antes de llegar a esta, debe pasar a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas, desde unos 25000-50000 nm hasta unos 10 nm, es decir, existe una disminución en el diámetro, haciéndose casi que puntual. Otro efecto que se provoca, es la disminución de la intensidad de corriente, lo que implica, una menor cantidad de electrones primarios. Este haz electrónico puntual es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que va desde un punto a otro con idas y venidas. Cuando este haz toca la superficie de la muestra, el electrón puede perder parte de su energía cinética a través de interacciones con electrones en la muestra o excitando átomos de la muestra, lo que resulta en emisión de rayos X, emisión de Auger-electrón, emisión de luz, generación de par electrón-hueco. A través de colisiones con los átomos de la muestra, los electrones del interior de la muestra pueden activarse en el sentido de que obtienen la energía suficiente

para desprenderse del núcleo y moverse en un camino aleatorio. Estos electrones son los llamados electrones secundarios, que generado cerca de la superficie puede ganar suficiente energía para escapar de la muestra[65], donde se pueden recolectar, proporcionando así información topológica sobre la muestra, estos son los que pueden ser captados por un detector, se hacen incidir sobre un “*Scintillator*”, donde cada e^- (electrón), da origen a varios fotones. Los cuales, son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través de un cañón de luz, y cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e^- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e^- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e^- . Los e^- secundarios, finalmente, previo paso por un video amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen (Ver **Figura 11**).

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecido entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio [66].

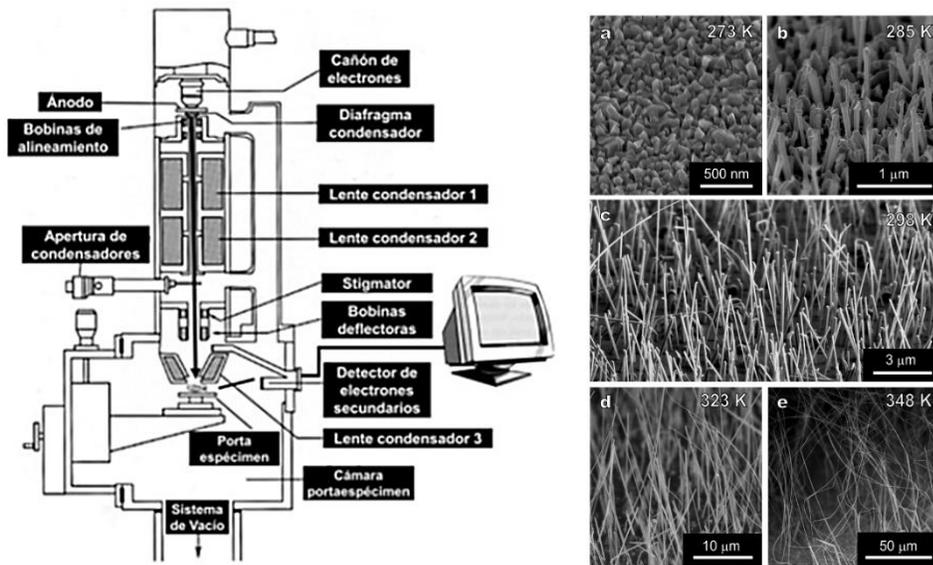


Figura 11. Partes del microscopio electrónico de barrido (SEM), e imágenes morfológicas obtenidas mediante este equipo. (Tomado y adaptado) [67] [68].

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) es una técnica utilizada en combinación con SEM y permite el análisis de elementos cercanos a la superficie y su cantidad en diferentes posiciones proporcionando un mapa de la muestra. El material que se examina determina la energía de los rayos X emitidos[69]. Dicha generación de rayos X se inicia con la eyección de un electrón interior del orbital para formar una vacante. por lo que, a partir de este estado excitado, un electrón de orbital superior cae en la vacante de orbital interno (Ver **Figura 12**). Un rayo X se genera con una energía igual a la diferencia entre las energías de la capa del electrón [70]. La capa más cercana al núcleo se conoce como capa K, seguida hacia afuera por los orbitales L, M, N, O, P y Q. El microanálisis de EDS se ocupa principalmente de los electrones en las capas internas, es decir, los orbitales K, L y M. Los rayos X característicos se producen por transiciones de electrones entre las orbitales de electrones. Los electrones en cada capa y subcapa tienen energías de ionización específicas, y estas son diferentes para cada elemento, es decir, la energía de ionización para la capa de K en Si (1,84 keV) es diferente de la energía de ionización de la capa de K en Pt (78,4 keV) [71]. Por lo que por medio de EDS, se puede obtener un espectro que muestra las interacciones específicas para cada elemento. El EDS se utiliza comúnmente para el análisis cualitativo o semicuantitativo. Los sistemas modernos

permiten la manipulación por ordenador de los espectros para generar resultados cuantitativos.

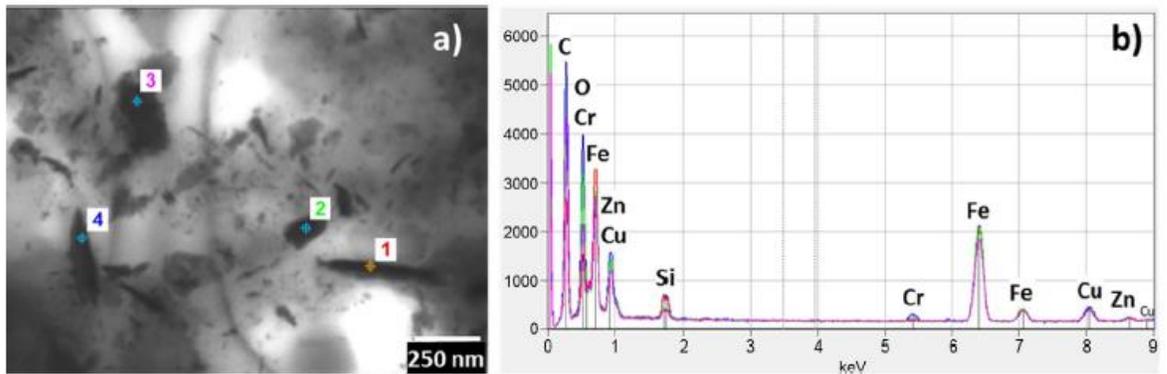
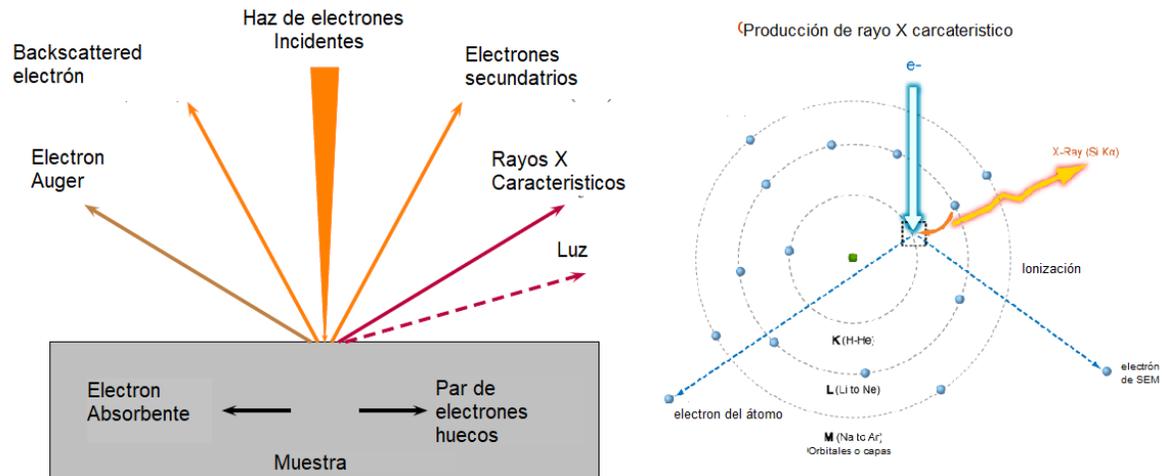


Figura 12. Interacción del haz de electrones con la muestra, y Ejemplo de Micrografía SEM con espectro EDS característico de análisis de muestras superficiales (análisis de partículas de desgaste a nanoescala de acero lubricado) [72].

3. METODOLOGIA

3.1 EQUIPOS Y MATERIALES

Para la síntesis electroquímica del politiofeno se empleó una celda Metrohm con camisa, por la cual se hace circular un flujo constante de una mezcla refrigerante (etilenglicol: agua = 50: 50), desde un baño con termostato-criostato HAAKE G, que permite mantener la temperatura constante de trabajo a utilizar.

Los experimentos se llevaron a cabo con el potencióstato CH Instruments 604C y el *software* CHInstruments se usó para el control, registros y adquisición de datos de los análisis mediante un computador. Para la determinación de las condiciones experimentales óptimas para un buen crecimiento de las nano-estructuras a las diferentes temperaturas de trabajo (concentración de monómero y electrolito, ventana de potencial, tiempo de electro-síntesis) la celda Metrohm constó de tres electrodos: como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco de oro, como referencia se utilizó un electrodo Ag|AgCl que contiene una disolución de cloruro de tetrametilamonio, cuya concentración se ajusta para que coincida con el potencial del electrodo de calomelanos saturado (ECS) y, como electrodo auxiliar o contra-electrodo se usó un alambre de Pt en espiral, que tiene un área superficial grande, por lo menos 10 veces mayor que la del electrodo de trabajo.

La celda electroquímica utilizada para realizar la síntesis de nanohilos de politiofeno asistido por membranas es la misma descrita anteriormente para la síntesis de los polímeros por los métodos potenciodinámico y potencióstático, pero en este caso se utilizó como electrodo de trabajo la membrana de Óxido de aluminio anodizado (AAO) marca Merck S.A, (Whatman® Anodisc 25 inorganic filter membrane) con las siguientes especificaciones (0,02 mm y 25 mm) membranas de 20 nm de tamaño de poros y 25 mm de diámetro (Ver **Figura 13**), que fue modificada con un depósito fino de oro mediante *sputtering* de oro por un lado de la superficie de la membrana y se colocó en contacto con una lámina de cobre para servir como electrodo de trabajo.

La morfología de las películas poliméricas se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio JOEL JSM-5900LV. Los análisis de caracterización química / análisis elemental de materiales se realizaron mediante la espectroscopia de

rayos X de dispersión de energía (EDS, también abreviado EDX o XEDS) utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI SU 3500 dotado de analizador EDX Bruker XFlash detector M con una resolución 133eV en línea MmKa.



Figura 13. Membrana de AAO comercial Whatman® Anodisc 25 inorganic filter.

3.2 REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Para todos los análisis, cada disolución electrolítica fue purgada, para eliminar la presencia de dióxígeno disuelto, haciendo pasar un flujo de argón de alta pureza, durante 10-15 minutos antes de realizar cada experimento y, durante las mediciones, se mantuvo el flujo de argón sobre la disolución, para mantener la atmósfera inerte. Se utilizó disolución de Tiofeno 12,4 M marca Aldrich como monómero de partida al $\geq 99\%$ de pureza, Acetonitrilo anhidro Marca Aldrich, Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio marca Aldrich al $\geq 99\%$ de pureza, Agua tipo MiliQ con conductividad menor a ($18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$), HF 10% y NaOH 10%; para la preparación del electrodo de referencia se utilizó disolución de KCl saturada y entre 2,5 M y 3 M, y AgCl Aldrich $\geq 99\%$.

3.3 ELECTRO-SÍNTESIS DE POLITIOFENO SOBRE ELECTRODO DE DISCO DE ORO

La electrosíntesis de politiofeno se realizó sobre un electrodo de disco de oro de para establecer las condiciones óptimas de electro-depósito, tales como concentración de monómero, concentración de electrolito soporte, ventana de potencial a las temperatura de trabajo mediante voltamperometría cíclica, y una vez obtenidas las condiciones óptimas de síntesis se procede a electro-depositar el material polimérico vía potenciostática aplicando

los potenciales adecuados donde ocurren los procesos de nucleación y crecimiento en cada una de las temperaturas de estudio (-10°C, 5°C, 20°C).

Se utilizó como unidad de partida el monómero Tiofeno a concentración 0,01 M, como electrolito soporte se usó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHPF₆) 0,1 M en acetonitrilo (CH₃CN) [1] como contra electrodo se utilizó alambre de platino en espiral, y como electrodo de referencia Ag|AgCl con potencial ajustado a un electrodo de calomelanos . En cada uno de los análisis, se utilizó nuevas disoluciones electrolíticas monoméricas de tiofeno y electrolito soporte para garantizar que siempre se partiera de monómeros y evitar así interferencias por dímeros u oligómeros en formados durante los experimentos. La **Figura 16** muestra las condiciones experimentales.

3.4 PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA DE ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO (AAO)

Las membranas de AAO no son conductoras, por tal motivo se le debe hacer un tratamiento para lograr obtener el sustrato conductor (Ver **Figura 14**), estas membrana presenta dos tipos de poros los denominados *BRANCHED SIDE* o sitios ramificados con poros de tamaños de 20 nm, pero solo tienen entre 1-2% del largo de la membrana, y el otro lado denominado *SUPPORT LAYER SIDE* o región de soporte el cual tiene un 98 % del tamaño del largo de la membrana y es que se utiliza como guía o *template* para la generación de estos nano-materiales y posee un tramo de 20 nm comercialmente. Dado esta característica, se procede a obtener un sustrato metálico (electrónicos) sobre la membrana, se dio inicio realizando un *sputtering* de oro (Ver **Figura 15**) sobre el lado *Branched Side* por un tiempo de 45 segundos, luego se procedió colocar una cinta de cobre sobre la superficie de oro para obtener un conector hacia las pinzas del potencióstato, y finalmente se generó un aislamiento con cinta electroquímica en ese lado de la membrana a fin de garantizar que solo existiese un lado de contacto eléctrico de la membrana con la disolución electrolítica evitando la polimerización por ambos lados de la membrana. Una vez finalizada la síntesis, se realiza la eliminación del *template*, obteniéndose nanoestructuras de polímero en forma de nanohilos. La **Figura 15**, muestra el proceso general del *Sputtering* metálico; y el equipo utilizado para su obtención.

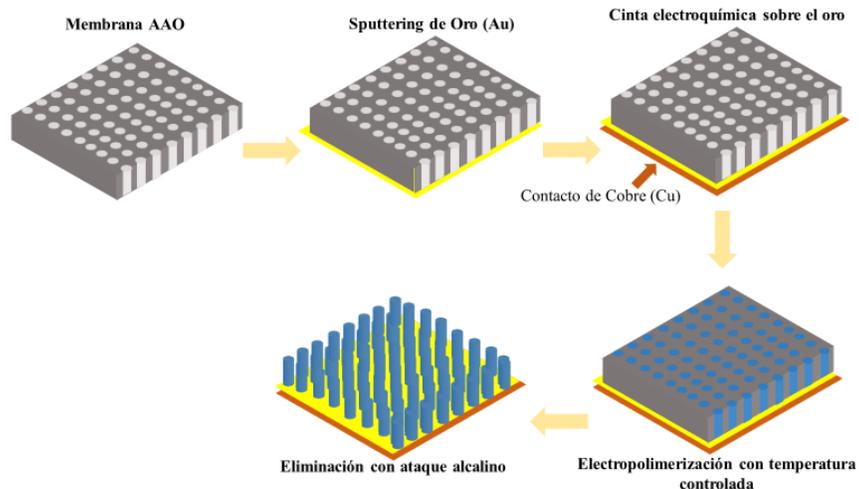


Figura 14. Preparación y obtención de nanohilos poliméricos asistidos por membrana AAO. (Figura propia)

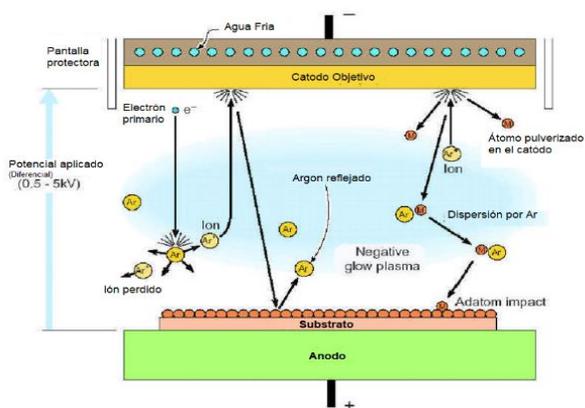


Figura 15. *Sputtering* de Oro, a la izquierda el esquema del proceso, a la derecha el equipo utilizado[73]

3.5 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOHILOS DE POLITIOFENO ASISTIDO CON MEMBRANAS DE AAO

Para la síntesis electroquímica de nanohilos de politiofeno, se utiliza como electrodo de trabajo la membrana de AAO modificada con *Sputtering* de Au y Cinta de cobre, se realiza por métodos potencioestático con las condiciones óptimas fijadas anteriormente a las

diferentes temperaturas de trabajo (Ver **Figura 16-17**). Antes de aplicar el potencial de electropolimeración, el electrodo fue sumergido durante 30 minutos en la disolución electrolítica para garantizar que está penetrara los poros de la membrana, y así los monómeros pudiesen difundir dentro de los poros de la plantilla.

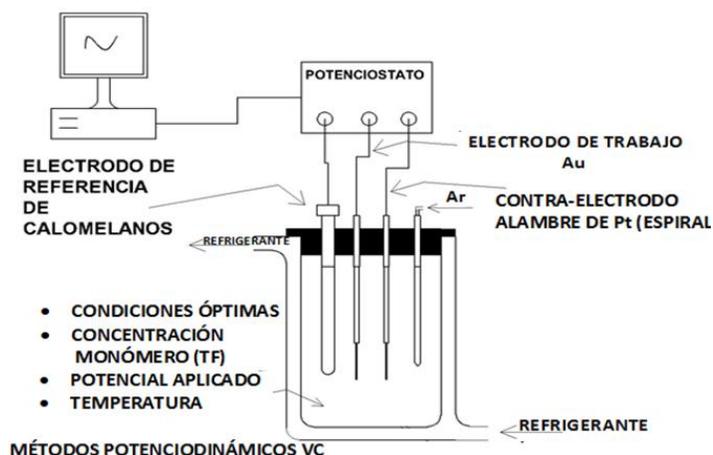


Figura 16. Síntesis electroquímica de nanohilos de politiofeno asistido por membranas a diferentes temperaturas. (Figura propia)

3.6 ELIMINACIÓN DE LA MEMBRANA DE AAO

Para la eliminación de la membrana de AAO se utilizó HF 10% como disolvente para obtener el material polimérico libre y realizó un estudio del efecto del tiempo de sumersión del electrodo de trabajo en el ácido, en la eliminación de la membrana.

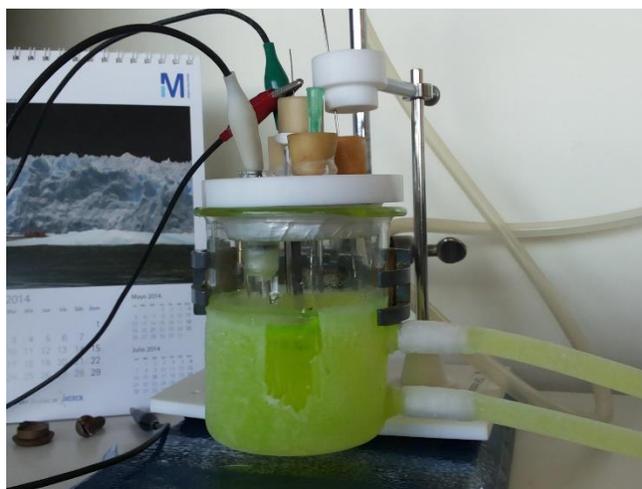


Figura 17. Celda electroquímica empleada durante la electrosíntesis de politiofeno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio del efecto de la temperatura en la síntesis electroquímica nanohilos de politiofeno asistidos mediante membranas de óxido de aluminio anodizada (AAO), se realizó mediante caracterización electroquímica y morfológica, y se dio inicio con la determinación de los potenciales óptimos de polimerización mediante métodos electroquímicos potenciodinámicos (Voltamperometría Cíclica) para obtener un buen crecimiento de la película polimérica a -10°C , 5°C y 20°C como temperaturas de trabajo en un electrodo de disco de oro, para ello basado en trabajos realizados por el grupo de investigación se preparó disolución monomérica de Tiofeno $0,01\text{ M}$ a partir de tiofeno $12,4\text{ M}$ y como electrolito soporte TBAHPF_6 $0,1\text{ M}$ en CH_3CN , condiciones óptimas de síntesis que fueron soportadas debido a la estabilidad de los perfiles voltamperométricos, y el crecimiento controlado a estas condiciones, además las sucesivas exploraciones potenciodinámico se caracterizaban por presentar un aumento en la corriente cada vez más significativa al aumentar los ciclo y se contempla el desarrollo de picos de corrientes anódicas y catódicas correspondiente a los procesos de dopaje y dedopaje, además se observó reversibilidad de estos procesos con el aumento de los ciclos y se aseguró que el intervalo de potencial no existiese la sobre oxidación acorde el perfil característico de estos polímeros [74], además visualmente la película polimérica sobre el electrodo era estable y existía ausencia de desprendimiento de está en la superficie del electrodo.

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

4.1.1 Electro-Síntesis Por Método Potenciodinámico

En la **figura 18** se observa los perfiles voltamperométrico a temperatura de -10°C , 5°C y 20°C , con ventana de potencial entre $0,1$ a $1,8\text{ V}$; $0,1$ a $1,85\text{ V}$ y $0,1$ a $1,85\text{ V}$ respectivamente, escogido este intervalo de potencial debido a la reproducibilidad del perfil del voltamperograma y al crecimiento constante de corriente a medida que aumentan los ciclos sucesivos.

A -10°C en el primer ciclo, la corriente anódica comenzó a aumentar a medida que aumentaba el voltaje dada a la oxidación de los monómeros presentes en la interfase y en la cercanía de la superficie del electrodo, se observa un bucle de corriente entre $1,74$ y $1,8$

V; característico de los procesos de nucleación [75]. Los picos redox a 1,12 y 1,02 V se atribuyen a los procesos de dopaje p / dedopado n de la película de politiofeno formado durante las exploraciones. El aumento de la corriente redox con cada ciclo implica que la cantidad del polímero en el electrodo aumenta ciclo por ciclo y a medida que transcurren los ciclos 2 y 3 se observa una disminución en el potencial de pico de oxidación, posteriormente tiende a retomar los 1,8V. De la misma forma se observa para 5°C y 20°C el aumento de la corriente a medida que se forma la película polimérica, y los perfiles voltamperométricos corresponden al polímero sintetizado, y con la existencia del bucle formado entre 1,72V a 1,84 V y 1,68 a 1,84V, respectivamente. En cuanto a sus picos redox correspondientes al proceso de dopaje/dedopaje 1,19V y 1,06 para 5°C mientras que 1,18V y 1,05V a los 20°C en sus exploraciones.

Los perfiles voltamperométricos a diferentes temperaturas (Ver **Figura 18d**) muestran que los valores en corriente aumentan a temperaturas más altas, alcanzando magnitudes de corriente a más de dos veces mayor cuando se electro-polimerizaba a temperatura más altas en comparación con la menor temperatura, lo que indica que a temperaturas más altas se generaría mayor cantidad de polímero en la superficie del electrodo y a velocidad más elevada.

A temperatura más bajas se requirió de menos potencial para polimerizar el tiofeno, los potenciales de pico cambian a valores más positivos (1,8 V; 1,84 V; 1,84 V) por ende, se requiere menor energía a menor temperatura para alcanzar el pico de oxidación en este caso, por lo que el paso de iniciación se ve desfavorecida con el aumento de la temperatura, caso contrario observado en otras especies monoméricas en sistemas acuosos, donde a mayor temperatura disminuye los potenciales de oxidación [76] [77]. En el trabajo actual el sistema se está viendo favorecido a menor temperatura, quizás por el efecto del disolvente y/o estabilidad del monómero a temperatura más bajas en la disolución electrolítica, Sin embargo, se debe tener en cuenta que se necesitan estudios detallados para derivar conclusiones finales y dilucidar esta hipótesis.

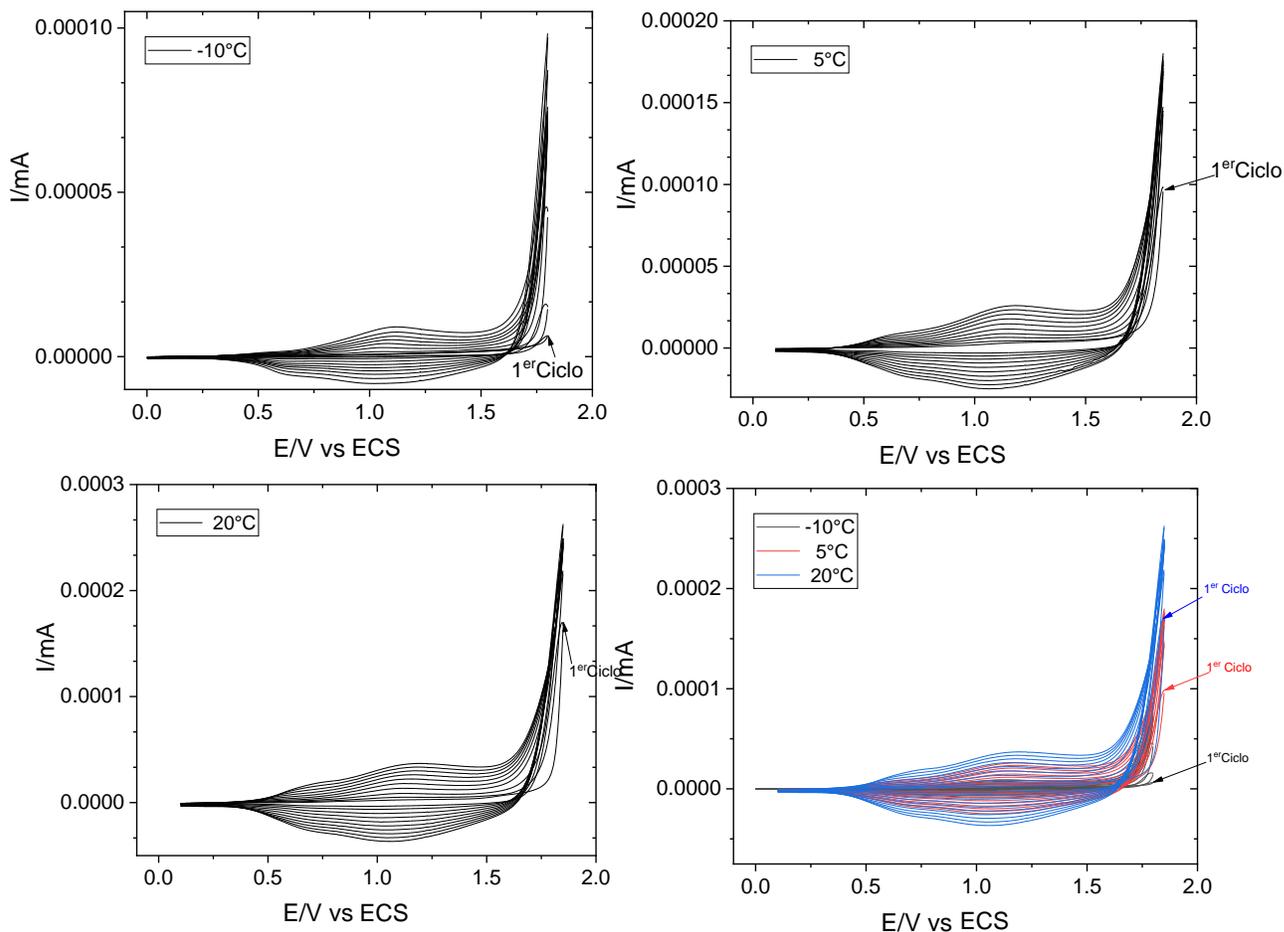


Figura 18. Polimerización del Tiofeno por Voltametría Cíclica; Velocidad de barrido de potencial: 100 mV/S; Temperatura de: a) -10°C , b) 5°C y c) 20°C ; Ventana de potencial: a) 0 a 1800 mV, b) 0 a 1850 mV y c) 0 a 1850 mV. D) Comparación de voltamperogramas a diferentes temperaturas. Interfase: Au|Tf 0,01 M + TBAHPF₆ 0,1 M en CH₃CN.

4.1.2 Electro-síntesis por métodos potencioestático (cronoamperometría)

Una vez obtenido las zonas de potenciales donde ocurre el proceso de polimerización del politiofeno de forma eficiente para cada temperatura, se procedió realizar estudios de polimerización por la técnica de cronoamperometría, es decir a potencial fijo utilizando las mismas condiciones de síntesis descritas mediante método potenciodinámico con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema.

Para ello, se realizó el estudio a diferentes potenciales que permitiese estudiar la variación de la corriente contra el tiempo, la **figura 19** muestra los transitorios obtenidos para los potenciales en el rango de 1700 mV a 1800 mV a temperatura de -10°C , potenciales observados en la VC donde ocurría la oxidación de los monómeros, para 5°C de 1750 mV a 1850 mV, finalmente para 20°C , se escogieron potenciales entre los 1800 mV a 1850 mV como la zona potencial donde ocurren los procesos de polimerización, por un tiempo de 60 segundos (s) para -10°C y 50 s tanto 5°C y 20°C . Para este proceso, los monómeros (Tiofeno) se someten a un potencial inicial (potencial de circuito abierto) de 0,1 V y posteriormente a un segundo potencial superior a la inicial.

Los transientes i-t para cada temperatura se aprecia un máximo de densidad de corriente a tiempo cero, denominada como la zona I, como consecuencia del salto de potencial de circuito abierto y el establecido para la síntesis, dicho aumento correspondería principalmente a la carga de la doble capa, y a la oxidación de las especies monoméricas ubicadas muy cercanas a la superficie del electrodo, posteriormente existe una disminución brusca que da lugar a un mínimo II correspondiente al proceso de difusión, durante ese proceso se da la oxidación de esas especies monoméricas que difunden del seno de la disolución hacia la superficie del electrodo y una vez oxidado retornan a la disolución donde inicia el proceso de nucleación (oligomerización), este tiempo es denominado tiempo de inducción, el cual corresponde al tiempo necesario para superar el nivel de saturación de los oligómeros en la interfase electrodo-disolución, que constituye el fenómeno que describe la formación de la región de alta densidad oligomérica a(RADO), que da origen a la formación del depósito polimérico[78].

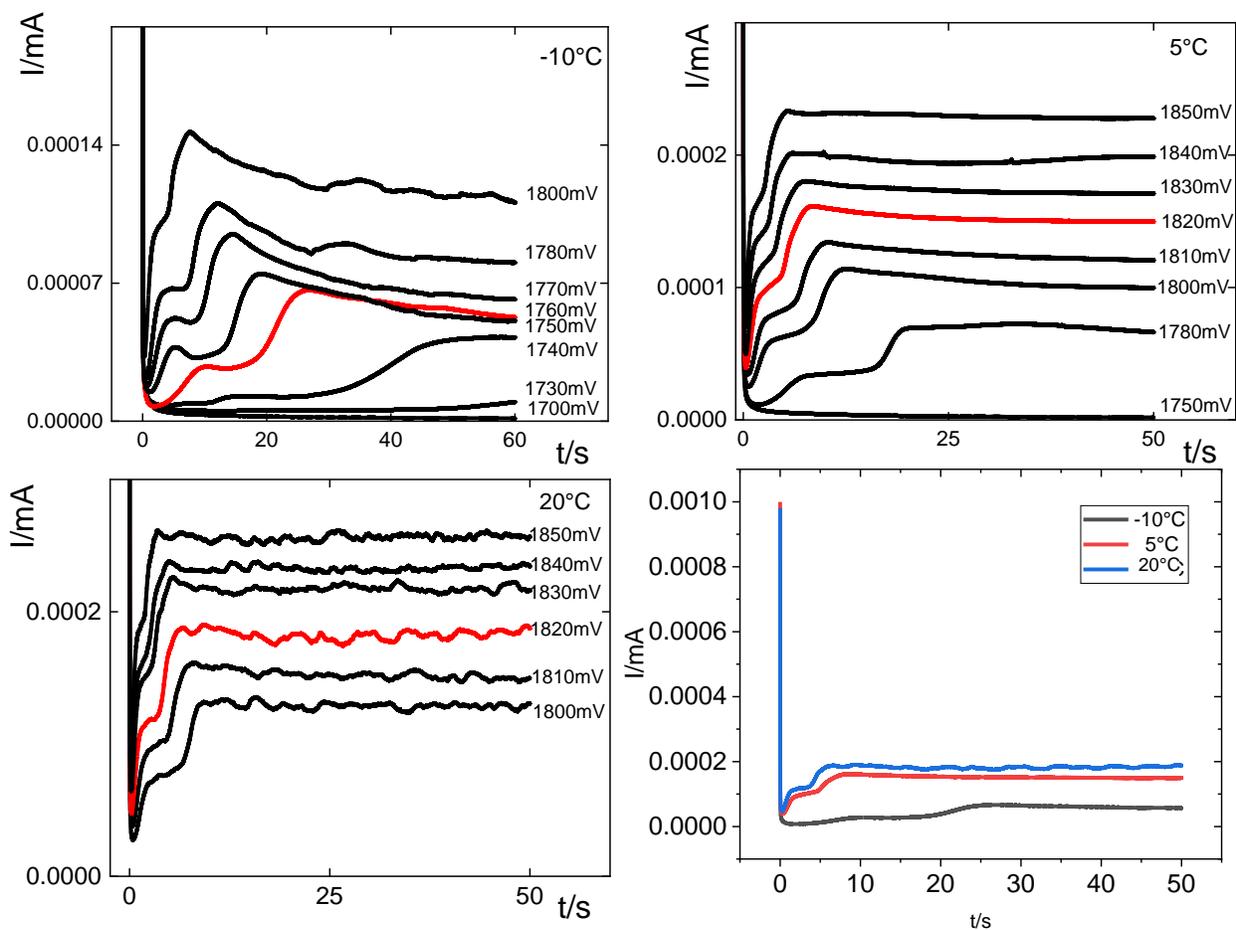


Figura 19. Polimerización del Tiofeno por electro-síntesis potencioestática. Transientes $i-t$ registrados a Temperatura de: a) -10°C , b) 5°C , c) 20°C y D) Comparación de transientes $i-t$ a diferentes temperaturas (a -10°C 1750mV , 5°C 1820mV y 20°C 1820mV). Interfase: Au|tf $0,01\text{ M}$ + TBAHPF_6 $0,1\text{ M}$ en CH_3CN .

Una vez alcanzada la supersaturación en esta zona, el proceso de nucleación y crecimiento comienza tener lugar dando un aumento en la corriente hasta alcanzar un máximo de corriente en la zona IV y el crecimiento de película polimérica se da sobre la superficie del electrodo, se observa antes de este máximo un punto de inflexión correspondiente una zona III, que se le atribuye a una posible modificación en el mecanismo de la nucleación y el comienzo del solapamiento de los núcleos, finalmente a tiempos mayores la corriente disminuye lentamente provocando un aumento lento de la película polimérica, a diferencia

de las demás temperatura a 20°C se observa fluctuaciones a tiempos mayores por posibles choques en el crecimiento de los núcleos anteriormente formados, pero estos de manera más descontrolada.

Cabe destacar que la zona III-V solo se observa a potenciales mayores de 1740 mV a temperatura de -10°C, 1780 mV a 5°C y 20°C en todos los potenciales tomados, a inexistencia de estas zonas en los potenciales de 1700 mV, 1730 mV (-10°C) y 1750 mV (5°C) y registrase solo el mínimo II seguido de unos valor estacionario y muy próximo a corriente cero, indica una disminución del área superficial electroactiva tal que el crecimiento del polímero se detiene o continua a una cantidad despreciable, por falta de potencial para la oxidación y además que la temperatura demuestra un efecto cinético sobre la difusión de las especies, porque a menor temperatura y menor potencial, disminuye la obtención de la película polimérica.

Si analizamos el mínimo para cada curva, es decir, el tiempo de inducción, se registra que este disminuye con el aumento del potencial para cada temperatura; indicando que los oligómeros se demoran más tiempo en llegar a su largo crítico al cual se hacen insolubles en la interfase electrodo-disolución y precipitan, cuando los potenciales son muy bajos, y esta misma tendencia se obtiene al variar la temperatura, donde a temperatura mayores, el tiempo de inducción es más corto (Ver **Figura 19D**), por lo que se espera un crecimiento mayor y más rápido (cinética), en comparación a menor temperatura.

Se seleccionaron el potencial de polimerización (color rojo) acorde al tiempo de inducción promedio en cada temperatura, y donde se observa que el crecimiento no está lento o muy rápido (Cinética) evitando la sobre oxidación de la película polimérica, por lo tanto, se busca y espera que el crecimiento sea estable y la corriente en el tiempo presente el perfil discutido.

A partir de la **figura 19D** se observa que, al potencial medio escogido, a medida que se realiza la electrosíntesis con temperaturas menores, los valores de corriente son cada vez menores, tal y como ocurrió por Voltametría cíclica, por lo que se deduce que a temperaturas bajas se deposita menos material, y el efecto de la temperatura causa cambios cinéticos que afectaría la corriente, a pesar del potencial aplicado predomina el efecto de la temperatura sobre la cinética de la reacción.

En la **figura 20**, se muestra el estudio de mecanismo de nucleación y crecimiento a -10°C a partir de la respuesta corriente-tiempo registrada durante la electro-polimerización potenciostática, que nos permite obtener la información respecto de la forma y cantidad de núcleos de crecimiento en función del tiempo y por ende, afectando la morfología del depósito, pudiéndose estudiar la dependencia con las condiciones de trabajo, como antes mencionado los MNC inicia después de transcurrido el tiempo τ , por lo que se toma este valor como el origen, $i(0,0)$, y se estudia esta porción de la gráfica hasta el término del transiente. Primeramente, es necesario considerar ciertas ecuaciones que representan los diferentes mecanismos de nucleación y su crecimiento, y estas sumadas deben representar el mecanismo complejo por el cual crecen los polímeros, y por tanto se debe deconvolucionar los transientes $i-t$ corregido.

En este caso, se encontraron dos contribuciones, que se manifiestan a distintos tiempos y en diferente proporción: a tiempos cortos, predomina la nucleación progresiva con crecimiento tridimensional controlado por difusión (NP3Ddiff) y, posteriormente, se obtienen la contribución que responden a nucleaciones progresivas con crecimiento tridimensional controlada por transferencia de carga (NP3Dtc). La primera correspondería a recubrimiento en el electrodo de película polimérica generada a partir de núcleos en forma de semiesfera que crecen tridimensionalmente y luego, se generan crecimientos tridimensionales de núcleos cónicos base circular controlado por transferencia de carga [79].

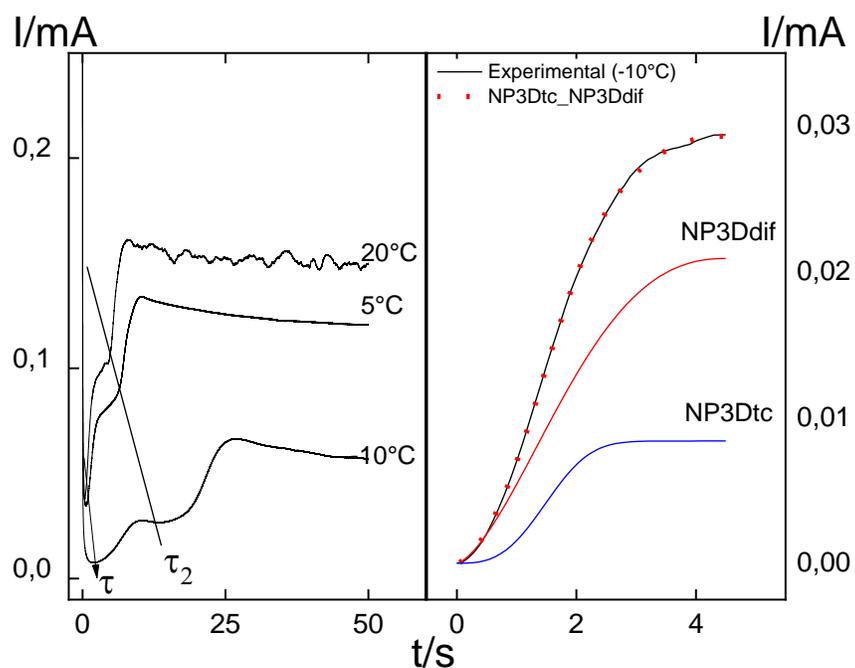


Figura 20. Mecanismo de nucleación y crecimiento del polipirfeno sobre electrodo de disco de oro a temperatura -10°C . Interfase: $\text{Au}|\text{tf}$ $0,01\text{ M}$ + TBAHPF_6 $0,1\text{ M}$ en CH_3CN .

Es notable destacar que el MNC responde a la suma de dos contribuciones que van creciendo en función del tiempo de electrosíntesis, por lo que se esperaría un crecimiento en la superficie de manera heterogénea, formadas por ambos tipos de morfología mencionadas, sin embargo, como se puede observar en el transiente deconvolucionado prevalecería el crecimiento de núcleos en forma de centros semiesféricos, ahora bien, es importante que bajo estas condiciones se dé el crecimiento tridimensional, por lo que se tendría un crecimiento no solo paralelo a la superficie del electrodo sino también perpendicular a este, es decir, crecería hacia el seno de la disolución, por lo que se espera, un comportamiento y/o crecimiento dentro de los poros de la membrana de AAO a lo largo y ancho de la superficie de los poros, formando así nanohilos.

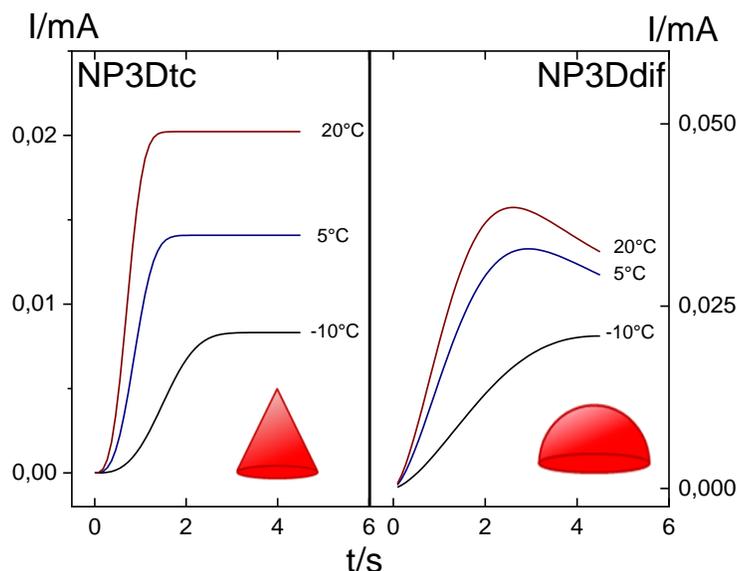


Figura 21. Efecto de la temperatura en cada contribución del MNC de Pth.

En la **Figura 21** se observa el efecto de la temperatura en cada una de las contribuciones que componen el mecanismo global de nucleación y crecimiento. En ella se observa que a medida que aumenta la temperatura, las contribuciones aumentan en proporción y demoran más tiempo en definirse. Por lo tanto, en el rango de temperatura en estudio, esta no es una variable que modifique los MNC, sino que sólo afecta la corriente, lo cual significa que aumenta la velocidad de transferencia de carga y se favorece el proceso de nucleación, e incluso por los tiempos de inducción que varían, provocaría que cambia la velocidad del proceso, pero no se altera el mecanismo por el que se generan y crecen los núcleos. Por lo que se espera, mayor cantidad de polímero a mayor temperatura, y mayor densidad de estos, con menor tiempo de síntesis, dado por lo mismo MNC estudiados.

4.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANA DE AAO

Dado a que la membrana de óxido de aluminio anodizada no es conductora se procedió a realizarle un *Sputtering* de oro, por lo cual se identificó primeramente los lados de la membrana de AAO, ya que esta cuenta con dos especificaciones (Ver **Figura 22**), la primera conocida como capa soporte "*Support Layer*" la cual se utiliza como lado de poros para realizar el depósito de las nanoestructuras, y en cuyo caso comprendía de tamaños

de 200 nm a 250 nm, sin embargo se encontró durante nuestra investigación que el diámetro real iba entre 150 a 200 nm; la segunda es la capa activa o "*Branched side*", cuyo poros presentan tamaño de 20 nm, y es el lado que se emplea para realizar el depósito de oro.

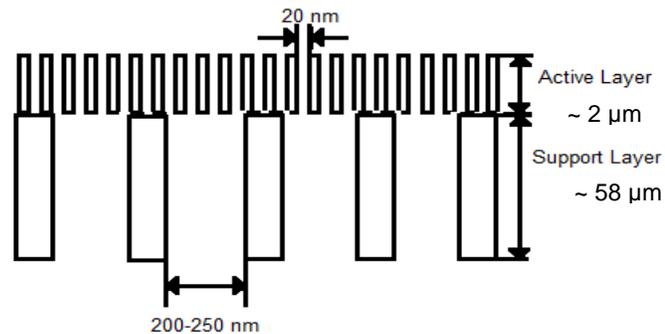


Figura 22. Lados de la membrana de AAO comercial.

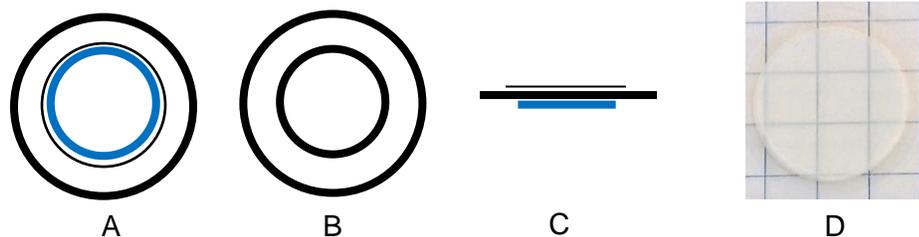


Figura 23. Vistas de la membrana AAO: a) *Branched side*, b) *Support side*, c) Vista lateral, d) Foto de membrana.

Se encontró que donde se observa un anillo soportado sobre la membrana es el *Branched side* (Ver **Figura 23**) y el lado contrario el *Support side*.

Se determina que el *Sputtering* de oro se debe realizar durante 3 ciclos de 15 segundos, a temperatura 25 °C, potencia de 150 W y un caudal de Argón de 25 m³/min (esto es un ciclo) de tal manera que el depósito de oro quedara uniformemente conductor (Ver **Figura 24**), esto se comprobó utilizando un Multímetro, ubicado en la función continuidad, la cual permite determinar la presencia de una ruta completa para el flujo de corriente, cuando un circuito está completo el interruptor está cerrado, el equipo emite una respuesta sonora (un

pitido) cuando detecta una ruta completa. Por ello, se testeó en distintas regiones de la membrana de manera aleatorio, y se comprobó el contacto, basado en la respuesta sonora. Para promover el crecimiento de algún material nanoestructurado sobre un solo lado de la membrana se realiza un aislamiento de los contactos eléctricos con cinta electroquímica, dejando un pequeño lado con contacto con una cinta de cobre para así terminar nuestro electrodo, donde se puede observar la cinta electroquímica cubriendo el lado del *Sputtering* de oro, y dejando al descubierto solo el contacto de cobre y el lado de la membrana *Support Layer* donde ingresará las especies monoméricas y formará los nanohilos (Ver **Figura 24**).

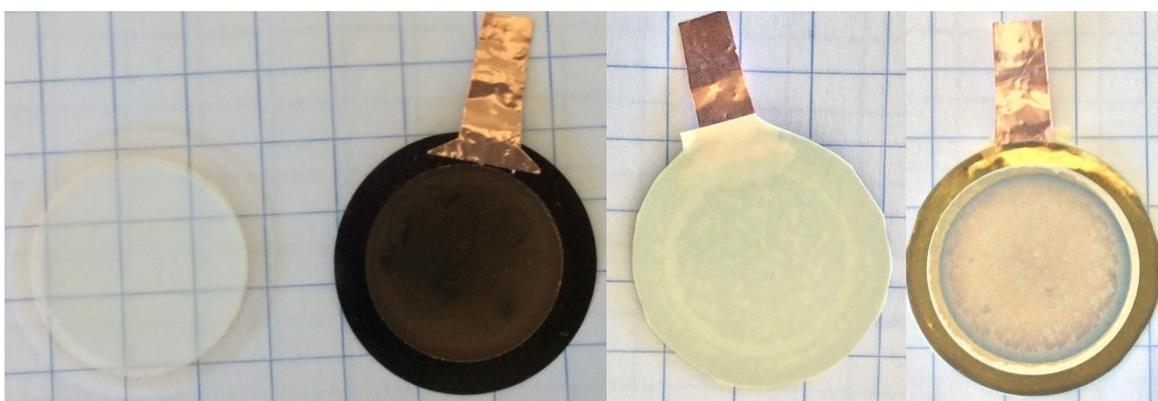


Figura 24. Paso a paso para la obtención del electrodo de trabajo (AAO)

4.3 ELECTRO-SÍNTESIS POR MÉTODOS POTENCIOSTÁTICO (CRONOAMPEROMETRÍA) DE POLITIOFENO ASISTIDO POR MEMBRANA DE AAO

Determinadas las condiciones óptimas de síntesis potenciostáticas sobre el electrodo de oro a las diferentes temperaturas, se realizó bajo estas mismas condiciones la polimerización oxidativa del politiofeno sobre los electrodos modificados de AAO a los potenciales fijos elegidos en los electrodos de disco de oro (Tabla 2).

Temperatura	Potencial de Electrodepósito (mV)
-10°C	1750
5°C	1820
20°C	1820

Tabla 2. Potenciales de electrosíntesis para el politiofeno asistido por membrana de AAO a diferentes temperaturas.

Para el crecimiento de los nanohilos poliméricos dentro de las membrana, un factor que determina la estructura final, es el tiempo de síntesis, porque puede ocurrir 3 situaciones dentro de la membrana, primero que el crecimiento sea insuficiente dentro de los nanoporos formando solo pequeños nanohilos, nanotubos o prácticamente sus bases [80], segundo que el crecimiento se dé hasta la superficie de la membrana o tercero que el crecimiento sobrepase los poros de la membrana debido tiempo muy largos de síntesis, por lo tanto, mediante un estudio electroquímico y morfológico se determinó y estudió el tiempo necesario para que se diera el crecimiento de nanohilos de forma óptima, por lo que basado en un análisis del perfil del transiente característico del crecimiento de películas poliméricas en espacios confinados (poros) de la membrana analizado por Lei Zhang (Ver **Figura 25**), quienes encontraron que el perfil se caracteriza por presentar una primera zona (a-b) donde se observa una disminución de la corriente correspondiente a los procesos de nucleación y difusión de especies, posteriormente ocurre un crecimiento de los nanohilos a lo largo de la pared del poro (b-c) debido a la interacción entre la película polimérica insoluble y la pared del poro, durante este crecimiento la primera nanoestructura formada corresponde a una forma de nanotubos y luego en forma de nanohilos cuando continua el tiempo de Electropolimerización. Al final de este perfil (c-d) los nanohilos sobre pasan los poros de la membrana y se puede llegar a formar una película delgada después de un tiempo más largo (c-d), es decir, cuando se observa un aumento sustancial en la corriente en el tiempo (Ver **Figura 26**) [81]. En nuestros primeros resultados, se observó un crecimiento en la corriente en cada perfil voltamperométrico a tiempos superiores de 400 segundos, en especial, este comportamiento fue muy marcado a 20°C como temperatura síntesis, donde el perfil del transiente $i-t$ (Ver **Figura 29**) se examina que el perfil se asemeja al referenciado a partir de los 100 segundos, donde ocurre una disminución de la corriente, hasta un estado estacionario, donde posteriormente, está comienza a aumentar a partir de los 450 segundos, echo, que provocaría la posible formación de película polimérica en la superficie superior de la membrana o el crecimiento óptimo de nanohilos. Mediante imágenes SEM, se analizaron las superficies de las membranas que fueron expuesta a tiempos de síntesis superiores de 400 segundos, la cual se realizó sobre una sola membrana, para ello, la superficie de esta fue expuesta y movida durante el análisis en el transcurso del tiempo, es por esto que su superficie presentaba distintas tonalidades (Ver **Figura 35**), correspondiente a tiempos distintos de exposición en la disolución electrolítica. Las **figuras 27, 28, 29**, en la cual la morfología obtenida a las temperaturas de -10°C, 5°C y 20°C, se

observa en general la formación de una película polimérica, caracterizada por la aglomeración de material sintetizado, donde no se observa nanohilos bien definidos, e incluso, se observa, presencia del material de la membrana de AAO, hecho, que nos permite deducir, que el tiempo de síntesis debe ser menor al usado. De forma detallada, en el caso de -10°C , la micrografía revela la formación de grande gránulos, con partes inferiores a este en forma de nanohilos que fueron formado y guiados por los nanoporos de la membrana, que convergen al final por superar la superficie de está, estas estructuras formadas, responden a las dos contribuciones observadas por los MNC, que presenta dos tipos de núcleos, por lo que se observa esa superficie heterogénea, pero se alcanza a observar las semiesferas en algunas áreas de la superficie. Esta morfología sugiere que el tiempo de síntesis usado provoco que los nanohilos sobresalieran la superficie de la membrana, obligándolos a formar la película polimérica observada, hecho que se corrobora en el transiente $i-t$ (no mostrado), donde la pequeña subida de corriente revelaría la ocurrencia de este fenómeno analizado a tiempo superiores de 350 segundos.

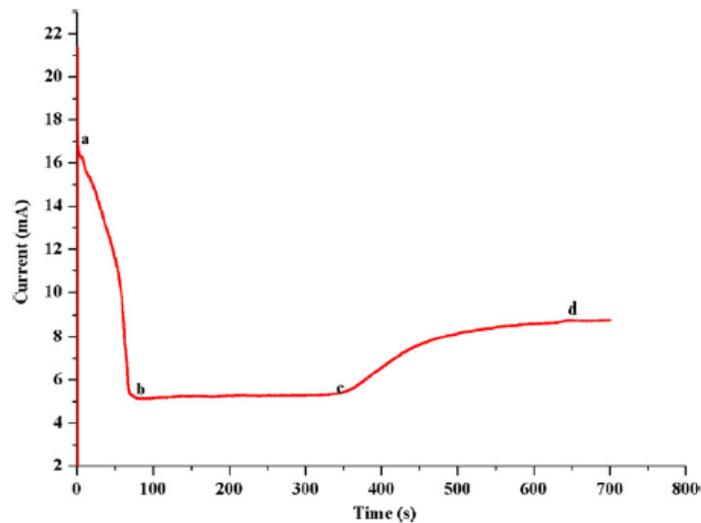


Figura 25. Transiente $i-t$ característico del crecimiento de polímeros en los nanoporos de membrana de AAO, en este caso, 0,5 M pirrol + 0,2 LiClO_4 . [81].

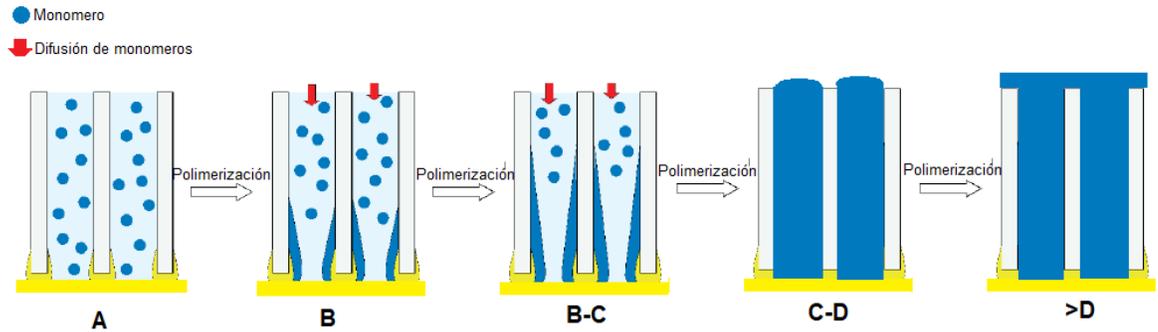


Figura 26. Esquema del crecimiento de los nanohilos poliméricos en los poros de la membrana de AAO, acorde al comportamiento de la corriente en el perfil del transiente i-t. (Figura propia)

A 5°C se caracteriza por la formación de gránulos semiesféricos de politiofeno más definidos, y pequeños, en mayor cantidad y proporción a diferencia de -10°C, en este caso, no se observan nanohilos formados, ni la existencia de material de la membrana de AAO, por lo que en este tiempo se síntesis, no se da el crecimiento controlado hasta inmediaciones de la superficie superior de la membrana, por lo contrario, en este caso se espera, que los nanohilos hallan sobrepasado está y que por ende, comenzaron a formar estas nanoestructura observadas en forma de película polimérica.

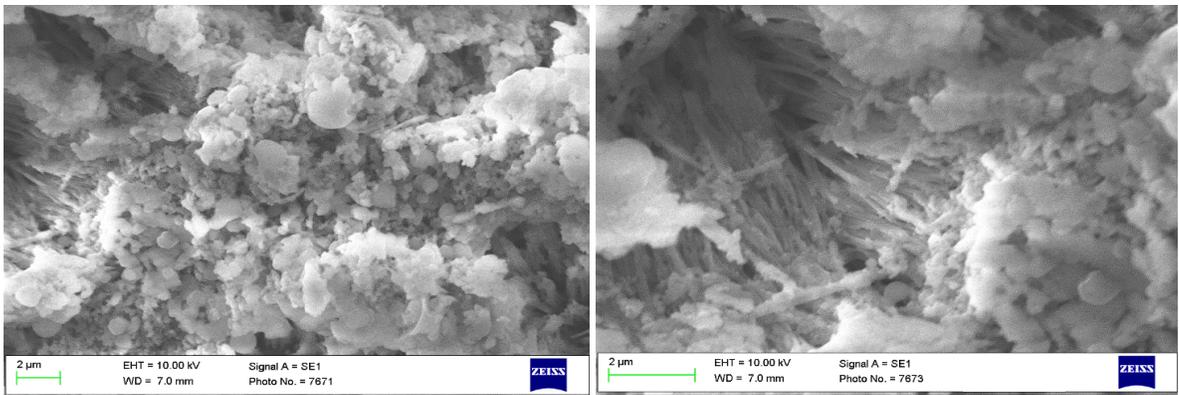


Figura 27. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO - 10°C con tiempo mayor a 300 segundos de síntesis.

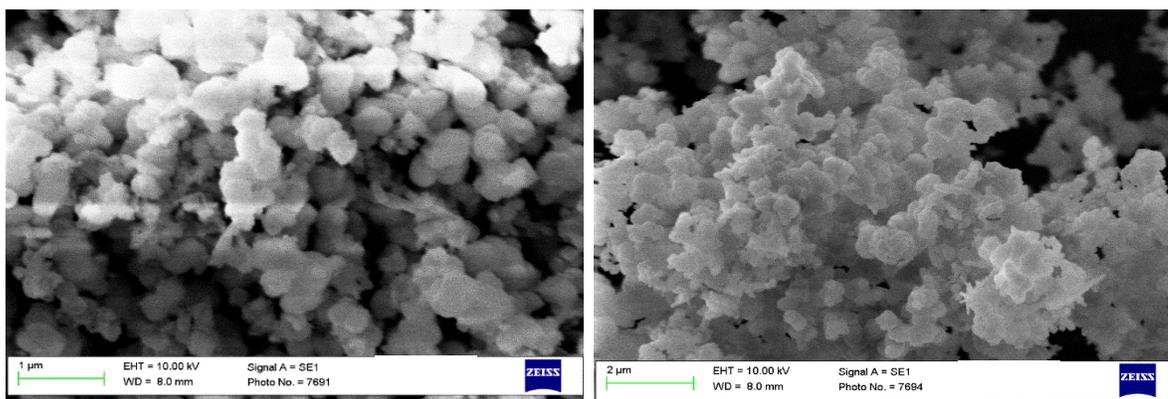


Figura 28. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO 5°C con tiempo mayor a 300 segundos de síntesis.

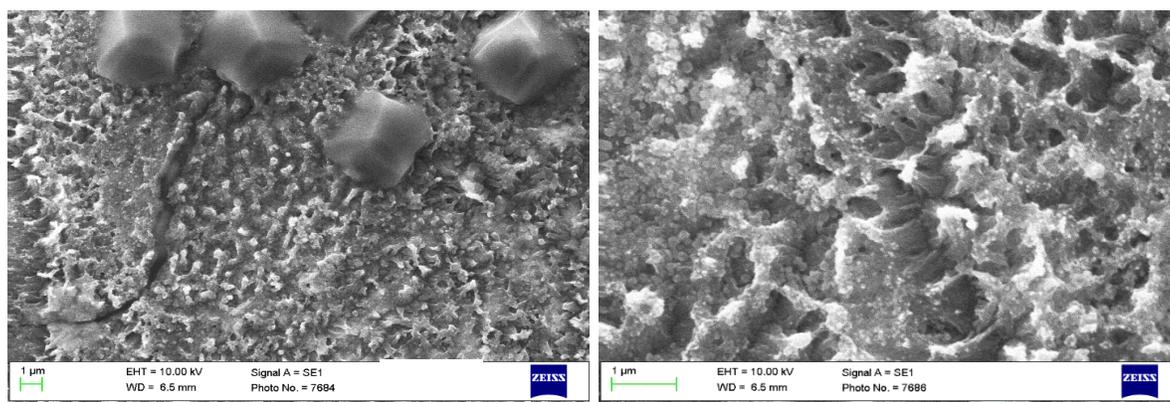


Figura 29. Imagen SEM de politiofeno electrosintetizados asistido por membrana AAO 20°C con tiempo mayor a 300 segundos de síntesis.

En el caso de 20°C se alcanza a observar claramente la formación de una película polimérica, con gran cantidad de material de politiofeno, en forma de semiesferas y de cono de base circular y con gran cantidad de material de Óxido aluminio correspondiente a la membrana utilizada, dado a la gran cantidad de polímero producido, este no permite el desprendimiento de la membrana. De manera clara, no se determina la formación de nanoestructuras en forma de nanohilos, lo que conlleva a la disminución del tiempo de síntesis a mayores temperaturas, por lo cual se demuestra el comportamiento analizado el transiente i-t (Ver **Figura 30**). El comportamiento general observado en los transientes en cada temperatura (No mostrado) se observó que la intensidad de corriente aumenta con la temperatura, además la zona (c-d) se da a menores tiempos en el orden de mayor a menor

temperatura, por ello, se puede deducir que los tiempos correspondientes pueden variar, basado en que, a mayores temperaturas, deben ser mucho menores.

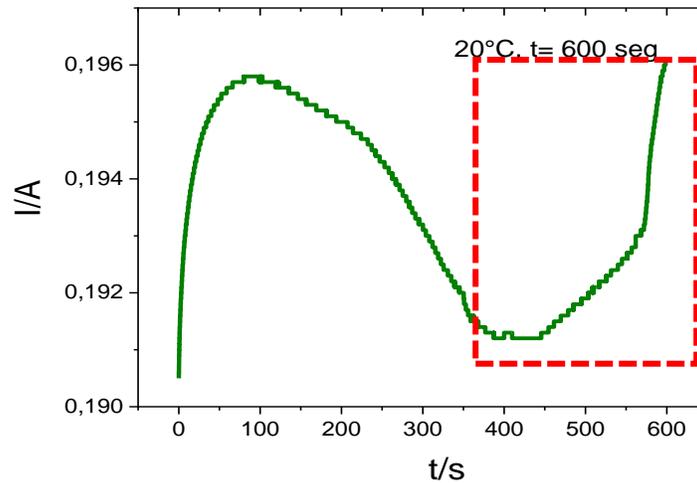


Figura 30. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Politiófeno sobre las membranas de AAO a 20°C, Potencial 1800 mV durante 600 segundos, para el estudio del tiempo de síntesis, la zona señala corresponde a (c-d) y/o >D.

La **figura 31, 32 y 33** muestran los transientes i-t adquiridos a -10°C, 5°C y 20°C temperatura, respectivamente. Y basado en los estudios de tiempos por el comportamiento de los transientes se encontró que los tiempos óptimos corresponden a 300 segundos para bajas temperaturas (-10°C y 5°C) y 205 segundos para 20°C.

A -10°C en el transiente i-t se observa a tiempos muy cortos una disminución de la corriente correspondiente a la zona I antes discutida para los fenómenos que ocurren en las aproximaciones del sustrato, correspondiente a la doble capa, seguida de un punto de inflexión (tiempo de inducción = 0,24) donde la corriente vuelve a aumentar correspondiente a la zona de nucleación y crecimiento, una vez llega el punto máximo de corriente se observa una meseta, correspondiente al proceso de difusión de las especies desde el seno de la disolución hacia el interior de los poros de la membrana, a partir de los 20 segundos la corriente empieza a disminuir debido a que la concentración de monómeros cercanos a los poros de la membrana es mucho menor que al inicio, y por el tamaño de estos el proceso de difusión se ve afectado, y este se realiza cada vez más lento, a tiempos

más largos (100 segundos) se observa un mantenimiento de la corriente dado al crecimiento controlado de la matriz polimérica dentro de los poros (Ver **Figura 26**).

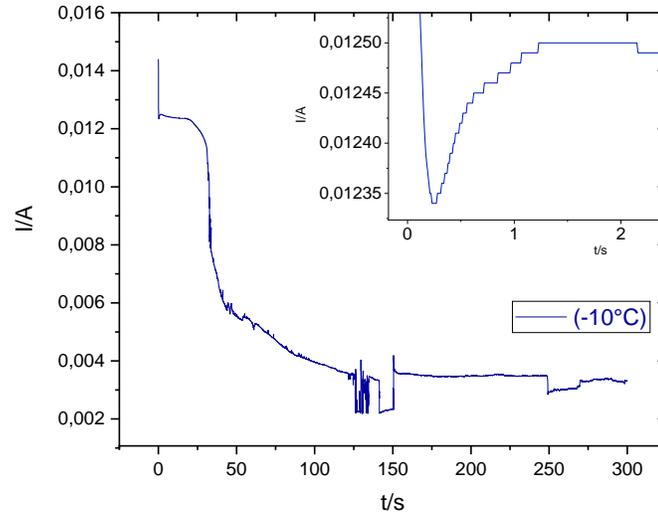


Figura 31. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a -10°C . Potencial = 1750 mV, Tiempo= 300 s.

A 5°C temperatura, se observa que el tiempo de inducción se da a tiempo más largo, en este caso alrededor de los 0,35 s, por lo que en este caso, la temperatura retrasa un poco los mecanismo de nucleación y crecimiento dentro de las membrana, pero el proceso de difusión de las especie es más corto, debido a que la disminución de la corriente se da a tiempos más corto, en comparación de -10°C , por lo cual la temperatura tendría un efecto cinético, y la velocidad de difusión de las especie aumenta con esta, provocando que el estado estacionario sea alcanzo más rápido e incluso este no se mantenga por mucho tiempo, y la corriente comienza a aumentar levemente a tiempo más corto, por lo cual el crecimiento de los nanohilos se prevé que sea más largos, sin la formación de película, dado a los estudios realizado.

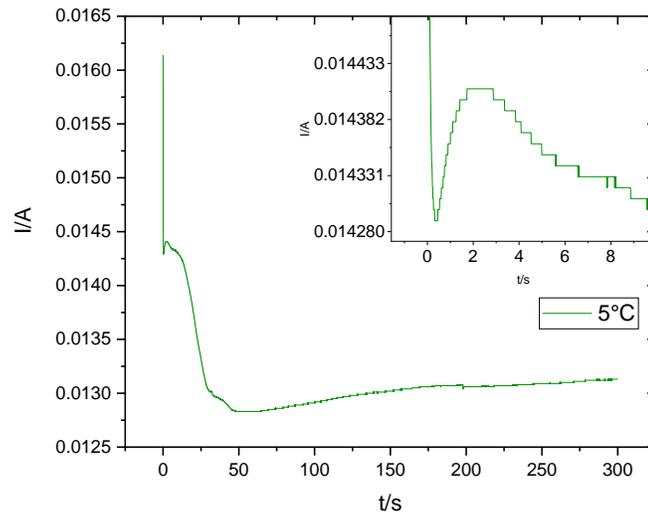


Figura 32. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a 5°C. Potencial = 1820 mV, Tiempo= 300 s.

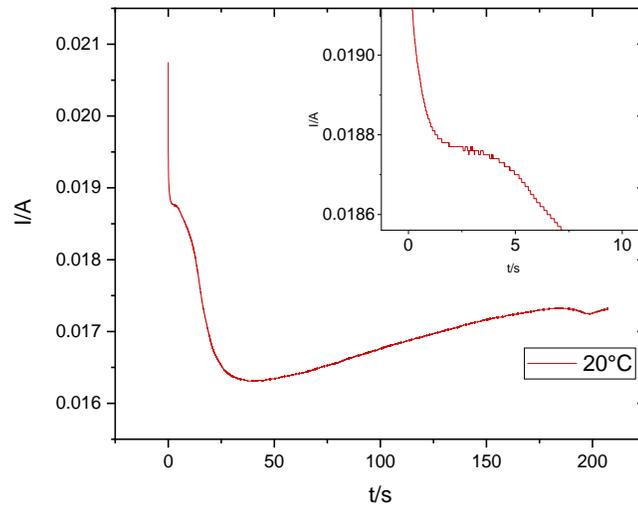


Figura 33. Perfil i-t obtenido durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO a 20°C. Potencial = 1820 mV, Tiempo= 205 s.

Cuando el proceso se realiza a mayor temperatura, en este caso, 20°C, no se observa en los primeros segundos, un crecimiento en la corriente atribuible como los anteriores casos, a los mecanismos de nucleación y crecimiento, por lo que se cree que este proceso sucedió tan rápido que los primeros núcleos chocaron muy rápido y no es posible identificar este crecimiento controlado. El transiente muestra un comportamiento muy similar a 5°C, pero a diferencia de este, la corriente disminuye a tiempo más corto y alcanza la meseta a más rápido, por lo que se reafirma que la temperatura aumenta la difusión de las especies desde el seno de la disolución a el interior de los poros, y además el aumento de la corriente a tiempos más largos se da mucho mayor que los anteriores por lo que se espera que el largo de los nanohilos sea mayor a esta temperatura, asegurando que no exista la formación de película polimérica, por tiempos muy largo. De hecho, se evidencia aún más el efecto de la temperatura sobre la cinética de la reacción, ya que se necesita menos tiempo de síntesis para obtener nanohilos definidos, en comparación con la de menor temperatura. Finalmente, en la **Figura 34** se comparan el efecto de la temperatura sobre la electrosíntesis de nanohilos de politiofeno asistido por la membrana AAO en base a la corriente, la cual aumenta, sugiriendo la formación de una mayor cantidad de material polimérico. En cuanto a los tiempos para alcanzar la zona controlada por difusión de la especie es más corto, comprobando que la cinética de la reacción se ve afectada directamente con la temperatura, con menor tiempo de síntesis para obtener los nanohilos.

Otros resultados que obtenidos de estos transiente $i-t$, es la determinación de la carga (Tabla 3) de cada uno con tiempo de corte de área integrada a los 200 segundos, y se encontró que esta aumenta a medida que la temperatura es mayor, por ende la conductividad eléctrica se espera que sea mayor en las nanoestructuras sintetizadas y promovidas por un cinética de formación más rápida como consecuencia de aumento en temperatura, provocando en sí que procesos de transporte eléctrico sean favorecido a en la superficie de estos electrodos.

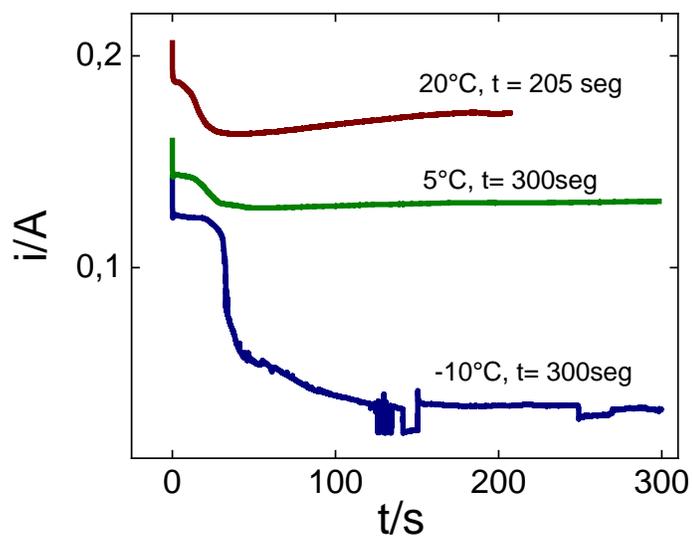


Figura 34. Efecto de la T en los perfiles i-t obtenidos durante la síntesis electrostática de nanohilos de Pth sobre las membranas de AAO.

Temperatura	Densidad de Carga (C)
-10°C	1,082
5°C	2,620
20°C	3,393

Tabla 3. Densidad de carga de los transientes i-t (-10°C, 5°C y 20°C) a los 200 segundos.



Figura 35. Superficie de los electrodos observada por la variación en el tiempo de electrosíntesis.

4.4 DETERMINACIÓN DE TIEMPO DE ELIMINACIÓN DE MEMBRANA DE AAO

La obtención de los nanohilos obtenidos fueron resultados del estudio de tiempo de exposición de las membranas con HF 10%, y su posterior lavado con acetonitrilo. Con las imágenes SEM de la **Figura 36** se puede observar que a 2 min de sumersión de la membrana en la disolución acida, no se ha desprendido por completo la membrana de AAO, en el fondo se alcanza a observar los pequeños nanohilos en forma de coliflor, que está cubierto por gran cantidad de material de Al_2O_3 , a 4 minutos el panorama no cambia mucho, aun se observa gran cantidad de material de la membrana utilizada, cuando se emplea tiempo de 6 min, se alcanza a observar los nanohilos de politiofeno, sin embargo, se alcanza a observar aun presencia de membrana de AAO, pero en este caso en forma de brocha, tal y como se observa en la **figura 36C**, el tiempo óptimo encontrado de exposición de la membrana de AAO con HF 10% para su eliminación es de 10 minutos, ya que se observa la disminución de cantidad de trazas de membrana en el electrodo (Ver **Figura 36D**). Se realizó un análisis, a tiempo posterior o muy mayores, lo que se observó fue el desprendimiento casi total de los nanohilos sobre el sustrato de oro, por lo que el tiempo de eliminación debe ser controlado y en el rango de 10 minutos como lo comprueba la micrografía. Se utiliza HF a concentración de 10% dado a que se ha sugerido de que los politiofeno muestran interacciones con ácidos fuertes parecidos al dopaje [82], es decir, podría existir un posible intercambio iónico, sin embargo esto aún no ha sido afirmado en la literatura.

Cabe destacar hasta esta parte, que muy a pesar del control de tiempo al tratar con HF, con el tiempo se empiezan a desprender partes de los hilos que estaban depositados sobre el sustrato metálico de oro, por lo cual se han analizado estrategias que ayuden a mejorar la adherencia de los nanohilos sobre este sustrato y así garantizar que los depósitos poliméricos sean homogéneos en toda la superficie a trabajar, entre eso se propone la fabricación de membranas de AAO propias.

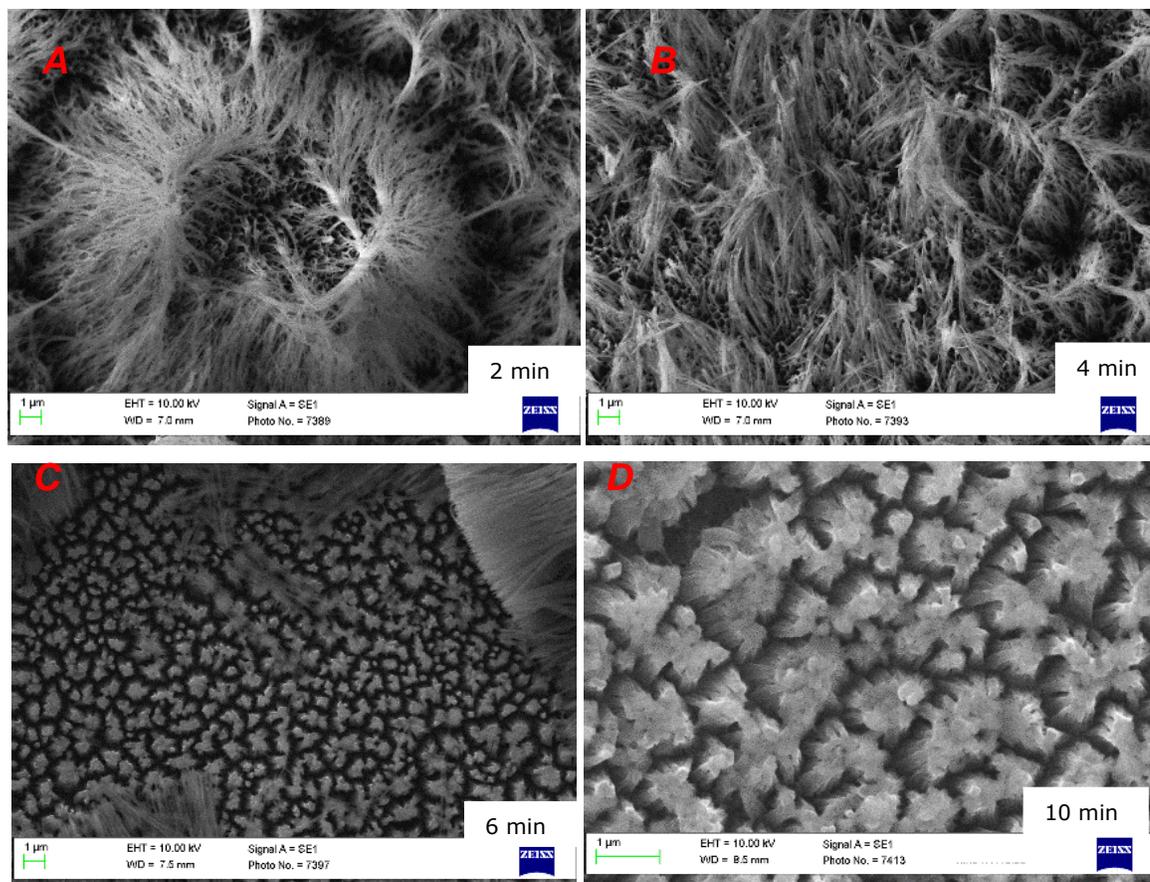


Figura 36. Estudio de tiempo de exposición de las membranas AAO, para síntesis a -10°C .

4.5 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las **figuras 37-39** se muestran los nanohilos de politiofeno asistido por membrana de AAO a los tiempos óptimos encontrados, imágenes correspondientes una vez eliminada la membrana. En las imágenes se puede destacar que se da la formación de nanohilos de politiofeno cuya estructura (1D) depositada fue controlada por el tamaño de los poros de la membrana utilizada, basado en los transientes i-t y la morfología observada, se deduce que el crecimiento de los nanohilos si ocurre inicialmente por la nucleación y crecimiento en la parte inferior de los poros, caracterizado por un crecimiento tridimensional controlado por los procesos de transferencia de carga y difusión que contribuyen al continuo llenado de los poros a lo largo de las paredes de los mismos, además la difusión controlada de las

especies monoméricas dentro las cavidades y su transporte del seno de la disolución hacia estos, sugieren la producción de nanohilos largos, rígidos y densos, con diámetro similares al de los poros de membrana, pero estos coleasen entre ellos, formando nanoestructura con tamaño mayores de 1 μm . Además por los tiempos controlados de electrosíntesis utilizados, se espera la formación de nanohilos y no de nanotubos ya que se ha demostrado que con tiempo en la zona (c-d, ver **Figura 26**) de síntesis dentro de los poro, se espera el crecimiento de este tipo de nanoestructuras[83].

Es de destacar que en cada imagen SEM se observa un efecto muy marcado e interesante de la temperatura sobre la formación y crecimiento de los nanohilos poliméricos y por ende la interacción entre la pared de los poros y el polímero. A -10°C (Ver Figura 37), se forman nanohilos que coleasen, pero se encuentran perfectamente ordenados, y orientados perpendicularmente al electrodo, al igual que uniformes en la superficie de este, y se logra observa el largo de estos nanohilos es de 500 nm, con buena densidad de nanohilos, y diámetros de nanohilos que van desde los 100 nm a 150 nm, con formación de cúmulos de 1 μm a 2 μm y se sugiere que esto se deba a la velocidad de reacción, ya que al ser lenta y el tiempo usado, existe el suficiente suministro de especies monoméricas más controladas y transportadas dentro de las cavidad de los poros que permiten una mayor organización de estos y la formación de especies oligomericas.

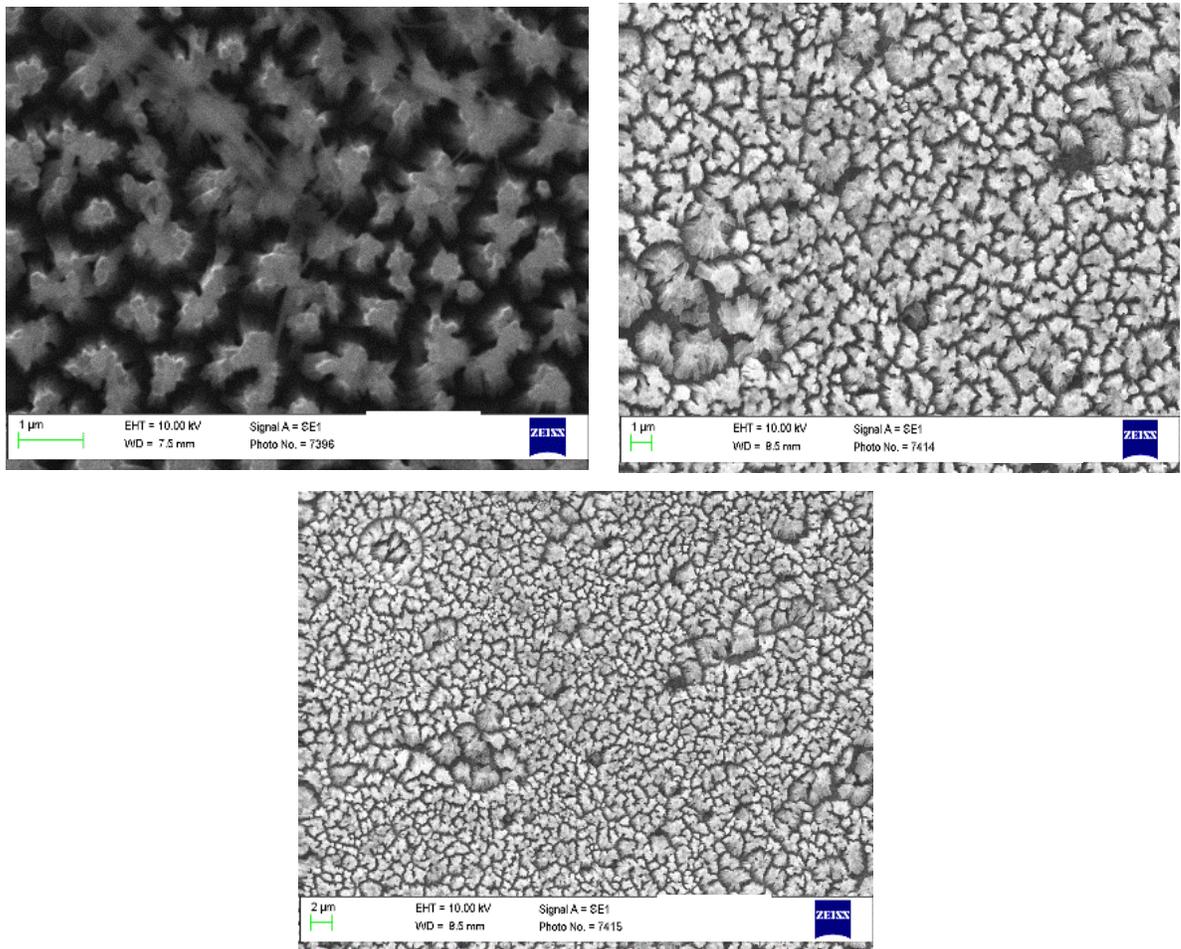


Figura 37. Imágenes SEM de PTh a -10°C , a diferente magnificación de la imagen

A 5°C se observa la formación de nanohilos más largos que a -10°C , con longitudes de nanohilos entre $3\ \mu\text{m}$ a $4\ \mu\text{m}$, por lo que a diferencia de este, la imagen SEM muestra la formación de estructuras tipos coliflor más pronunciada, como consecuencia del colapso y la agregación de las nanoestructuras debido a la fuerte tensión e interacción superficial y dimensión entre los nanohilos posterior eliminación de la membrana y evaporación del solvente usado, por lo que a pesar del uso de la membrana, se esperaría que los nanohilos fuesen algo más delgada, por ende no tener la suficiente estabilidad para permanecer en su estructura original, formando cúmulos de mayor tamaño, entre los $2\ \mu\text{m}$ a $4\ \mu\text{m}$ de diámetro superior, y nanohilos de diámetros entre los 100nm .

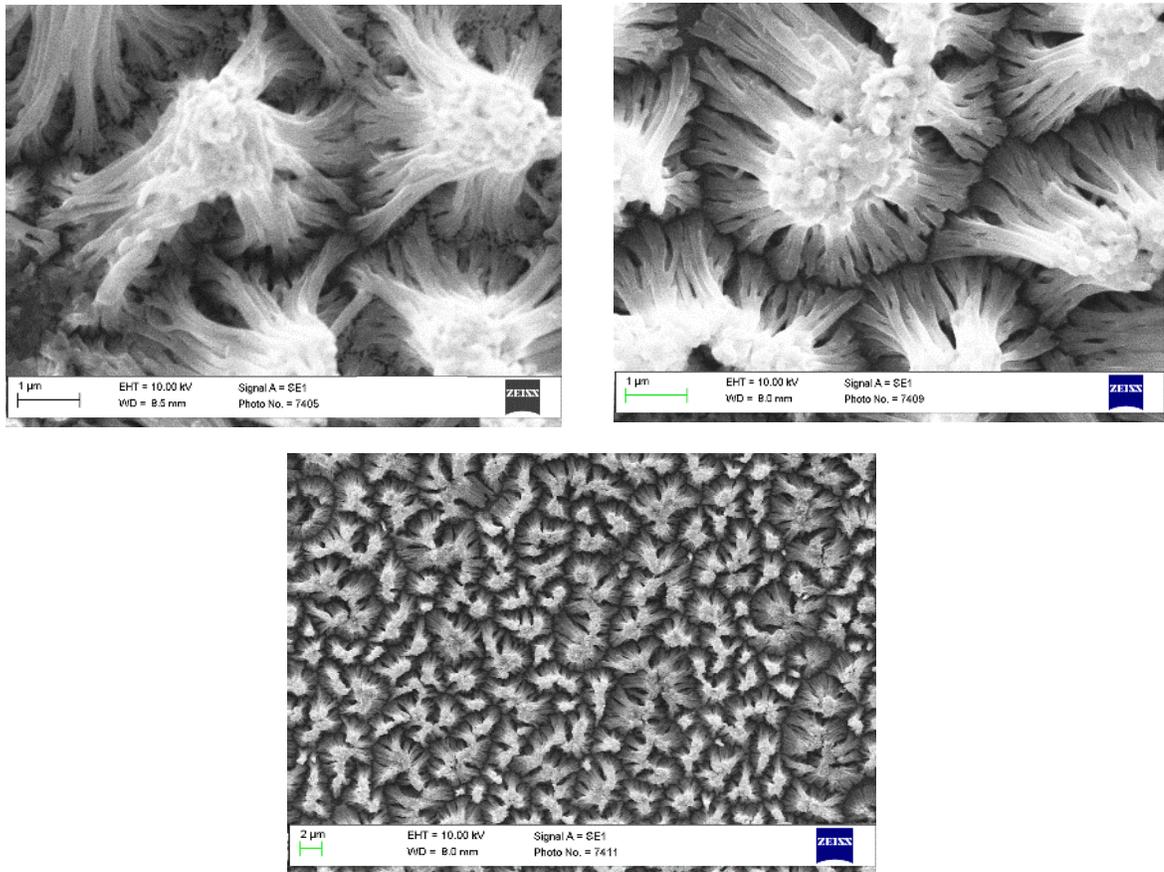


Figura 38. Imágenes SEM de PTh a 5°C, a diferente magnificación de la imagen.

A 20°C, al igual que a 5°C por su posible inestabilidad se observa un proceso de coalescencia, debido al diámetro 50nm a 150nm y cúmulos con diámetro superior entre 10 μm a 11 μm, dado afinidad entre material de los nanohilos, y por su longitud que en este caso se observa aun mayor a las anteriores, entre 10 μm a 20 μm.

Por lo tanto, se puede obtener distintas morfología nano-estructurada variando la temperatura, como consecuencia de la cinética de la reacción afectada por el aumento de la temperatura, en la cual la transferencia de masa convertida en la interface de los poros, es mayor y la formación de los nanohilos es tan rápida, tal como mostraba los MNC donde los tiempos de inducción eran muchos más cortos a mayor temperatura adelantando los diferentes procesos implicados por aumento en la movilidad de las especies, y esto además

contribuiría a que la dimensión de los cúmulos aumente dada como consecuencia del largo de los nanohilos.

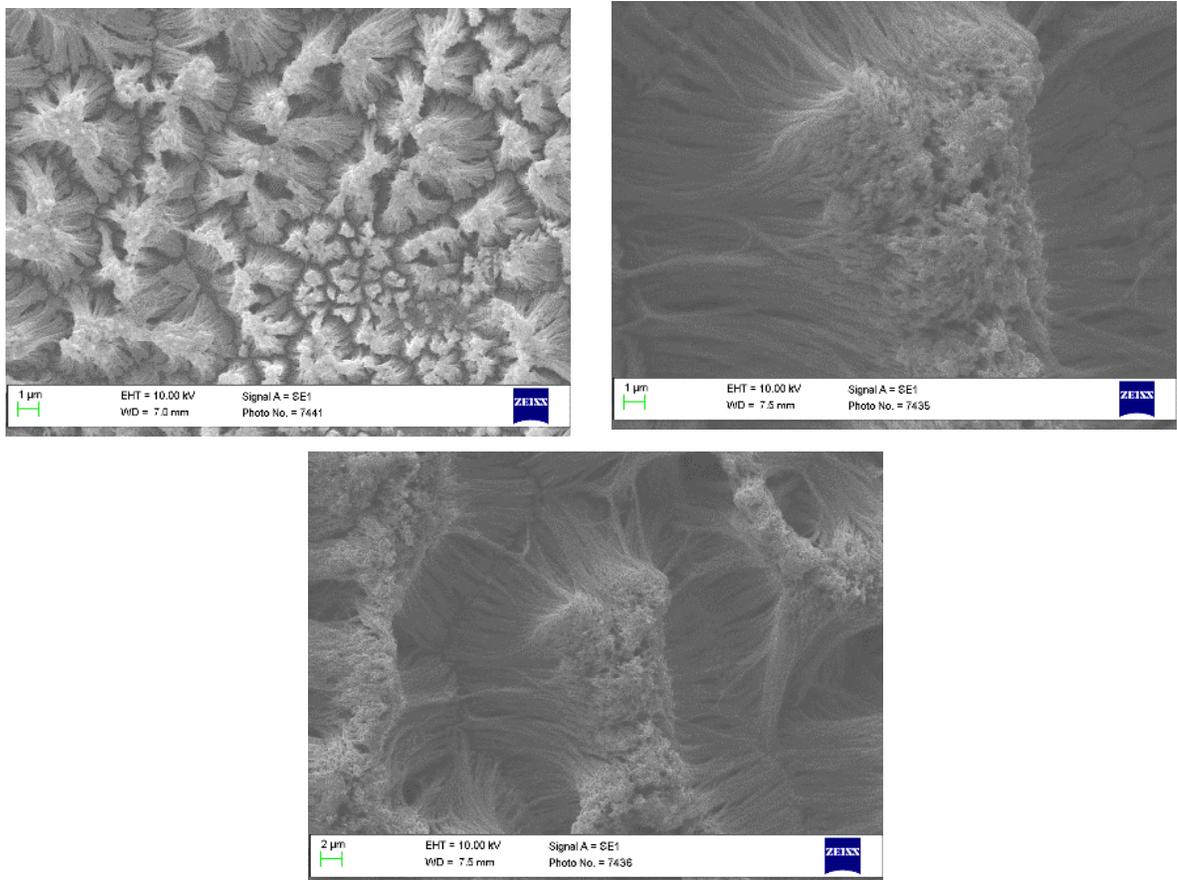


Figura 39. Imágenes SEM de PTh a 20°C, a diferentes tiempos de polimerización y magnificación de la imagen.

Es importante estos resultados, dado a que comprueba que no solo el tiempo de síntesis, la concentración, el electrolito soporte, el disolvente y el potencial aplicado representa la variabilidad de las dimensiones y morfología de los nanohilos de poliofeno, sino que la temperatura representa una variable importante a considerar, ya que la morfología finalmente es la que determinará el rendimiento de los dispositivos en los cuales pueden ser usado, ya que la superficie determina la mayor o menor capacidad de carga/descarga y una corta o larga distancia de difusión para el transporte de iones [6]afectando en sí, la velocidad de transporte de esta, en este caso se observa mayor carga a temperatura 20°C, esto se debe principalmente a la mayor cantidad de polímero, comprobado en la imagen SEM, con nanohilos de mayor longitud, aumentando en si su área superficial, por lo que su

aplicabilidad puede variar. Dado estos resultados se determinará qué tipo de estructura obtener variando la temperatura, desde más organizadas y longitud de nanohilos más corto a bajas temperatura, como mayor cantidad y longitud de nanohilos, pero menos orden, se espera que los nanohilos electrosintetizados a -10°C puedan ser usados para producir materiales intercalados dado a su organización[84], producir celdas fotovoltaicas sensibilizadas con tinte [85] [86] y dispositivos supercapacitores y/o dispositivos de almacenamiento, en incluso en este tipo de dispositivos también se pueden usar los de 5°C y 20°C dada a su mayor carga[5].

4.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

El análisis elemental EDS de las superficies de los nanohilos obtenidos durante la síntesis asistida por membrana de AAO, se llevó a cabo en dos zonas, la número uno corresponde a la parte superior de los nanohilos obtenidos, que por causa de sus interacciones fisicoquímicas antes discutidas forman pequeños cúmulos en forma de coliflor, la zona dos corresponde a la parte inferior, muy cercana a la zona donde ocurrió el crecimiento de estos nanohilos, es decir, a sus bases, esto con el fin de estudiar y determinar cuál es la composición elemental de las nanoestructuras obtenidas y el porcentaje de masa aproximada de estos dentro del área seleccionada. Se obtuvo como resultado una gráfica del número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados. La información de la composición elemental más localizada (Zona estudiada) se generó al mantener fijo el haz de electrones en varios puntos de las micrografías, en los que se realizó el barrido total (zona) y se midió el espectro de rayos X. Además, una tabla correspondiente a la composición de los átomos presente en el estudio realizado en esa zona seleccionada.

La **figura 40** muestra la imagen SEM correspondiente a los nanohilos obtenidos a -10°C donde se observa las dos áreas correspondientes al punto mayor de la aglomeración de los nanohilos (10.1) y sus bases (10.2). La composición elemental de la superficie de los nanohilos de poliofenol determinada por EDX en su parte superior (Ver **Figura 41**) muestra y comprueba la presencia carbono 34,16% y azufre 23,30% en el área seleccionada,

elementos que se le sugieren la formación de politiofeno, se encontraron además la presencia de oro en un 13,74% (Ver **Tabla 4**) que correspondería al substrato usado para la construcción de nuestro electrodo de trabajo, la presencia de este en esta zona, se debería a la existencia de pequeños espacios entre los nanohilos obtenidos, provocando así la posibilidad de que el rayo de electrones a travesara estos pequeños orificios y lograran ingresar hasta la superficie de oro, lo que revela que existe pequeñas separaciones entre los nanohilos formados a menor temperatura.

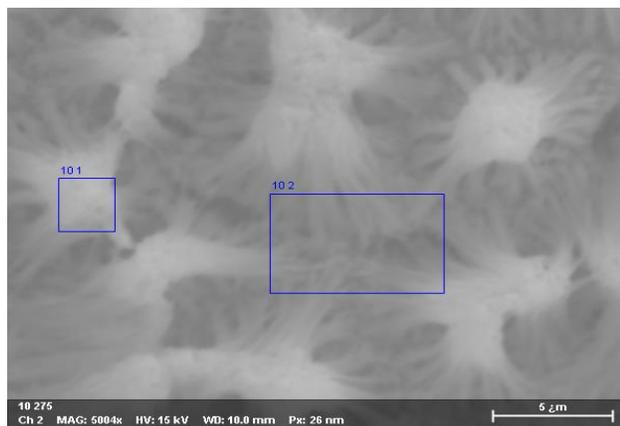


Figura 40. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a -10°C .

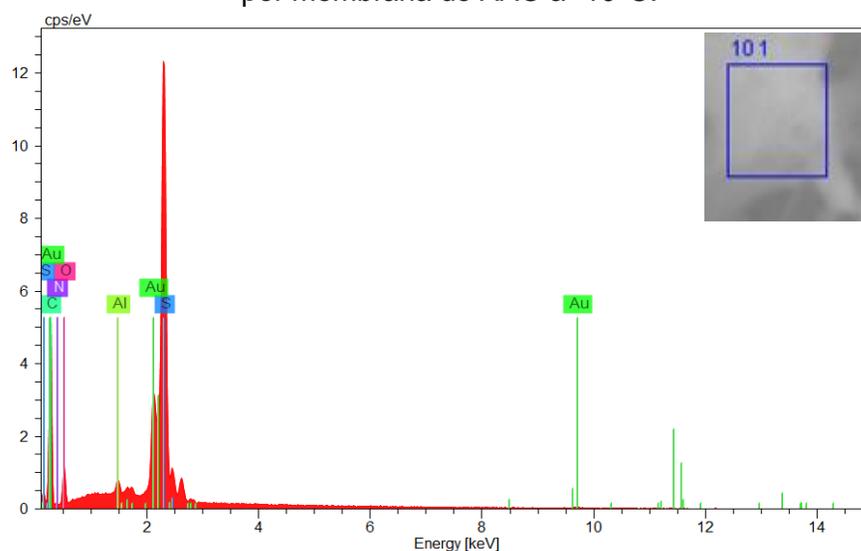


Figura 41. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (-10°C). visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At.No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Carbono	6	34.16	42.91	68.89
Azufre	18	24.30	30.52	18.62
Oro	79	13.74	17.26	1.71
Oxígeno	8	4.84	6.07	7.43
Cloro	17	1.70	2.14	1.18
Nitrógeno	7	0.44	0.56	0.78
Aluminio	13	0.43	0.54	0.39
	SUM	79.61	100.00	100.00

Tabla 4. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a -10°C.

Elementos como el oxígeno correspondería a trazar de solventes aun presentes correspondiente al agua adicionada durante la eliminación de la membrana, pequeñas concentraciones < 0,5 de nitrógeno y aluminio, deben darse por la existencia de trazas de acetonitrilo presente entre las superficies de los nanohilos, y a la existencia de pequeñas trazas de membrana de AAO que han quedado aun sin eliminar del electrodo. El cloro presente, se deduce, de posibles filtraciones de solución electrolítica utilizada en los electrodos de referencia construido o posible impurezas de las disoluciones utilizada durante la eliminación de dicha plantilla.

En la parte inferior del electrodo (Ver **Figura 42**), el análisis elemental EDS confirma la existencia de nanohilos compuestos por átomos de carbono (C) y azufre (S) correspondiente a la existencia polímero politiofeno, en este caso menor porcentaje en comparación con el oro (Ver **Tabla 5**), lo cual es coherente con la zona analizada, ya que en este caso el haz de electrones esta interaccionado en mayor proporción con el sustrato del electrodo, ya que esta zona corresponde a las bases de los nanohilos, y a los espacios descubiertos que quedan como consecuencia de la formación de cúmulos de nanohilos.

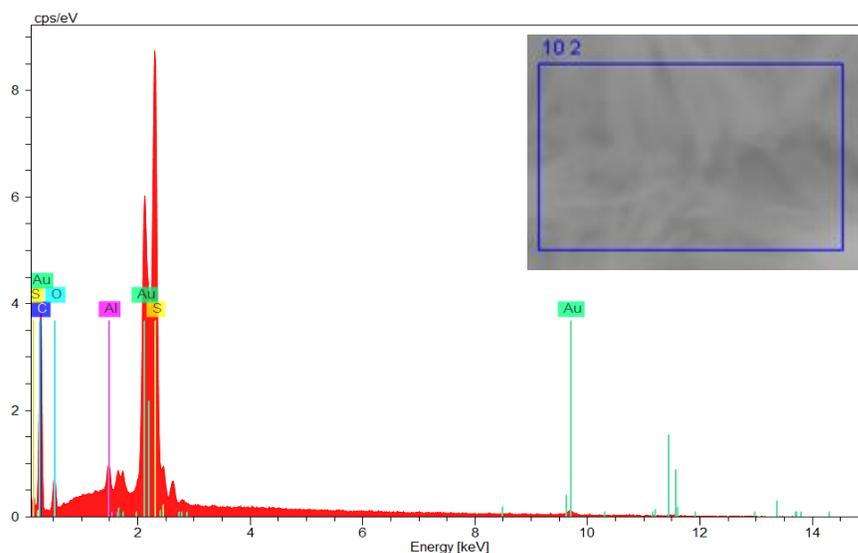


Figura 42. Análisis SEM-EDS de la zona 2 (-10°C). visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At.No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Carbono	6	21.93	28.64	64.98
Azufre	18	19.91	26.27	22.10
Oro	79	29.65	39.13	5.36
Oxigeno	8	2.51	3.31	5.58
Cloro	17	1.13	1.50	1.14
Aluminio	13	0.65	0.86	0.86
	SUM	75.78	100.00	100.00

Tabla 5. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a -10°C.

Pequeños porcentajes de oxígeno sugiere la existencia de agua aun presente en la muestra, en cuanto al hidrogeno, este no puede ser detectado por EDS [71]. Aunque también se puede deducir que haga parte del oxígeno presente en el Al_2O_3 (Óxido de aluminio), ya que el porcentaje de aluminio es 0,65%, lo que sugiere que existe aún pequeñas trazas de membrana aun presente en la base del electrodo, demostrando así, que su eliminación no fue realizada por completo con el tratamiento utilizado, y a tiempo mayores a lo determinado podría causar el desprendimiento de los nanohilos formados sobre el substrato de oro.

En la **figura 43** muestra las dos zonas seleccionadas para el análisis elemental por EDS a 5°C, en este caso se observan nanohilos con mayor longitud y aglomeraciones un poco más grande que a -10°C. El análisis SEM-EDS de la superficie zona 1 del electrodo obtenido después de terminar el procedimiento de eliminación de plantilla reveló que el material está compuesto por carbono, azufre, oxígeno, nitrógeno, cloro y flúor (Ver **Figura 44**), lo que sugiere la existencia del politiofeno formado durante la polimerización electroquímica dada al mayor porcentaje de átomos presente en la zona, 78.76% y 8.89% para el carbono y azufre, respectivamente (Ver **Tabla 6**). La presencia del agua por el oxígeno y ciertas trazas de flúor que pueden derivarse del disolvente de HF utilizado para la eliminación de la membrana de AAO, a diferencia de -10°C en este caso particular, las zonas elegidas no revelo la existencia de aluminio por lo que gran parte de la membrana de AAO habría sido eliminada de los nanohilos, y esto es congruente con la inestabilidad mostrada, ya que no existiría en este caso, barrera entre los nanohilos que por efectos fisicoquímicos se atraen forman los cúmulos antes estudiados. Para la zona 2 de la superficie de los nanohilos obtenidos a 5°C, se encontró la presencia de carbono y azufre a valores aproximados de un 27.68 % y 24.51% en masa, respectivamente (Ver **Tabla 7**).

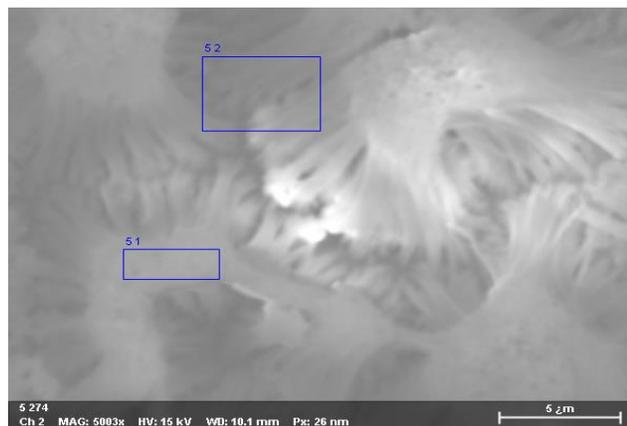


Figura 43. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a 5°C.

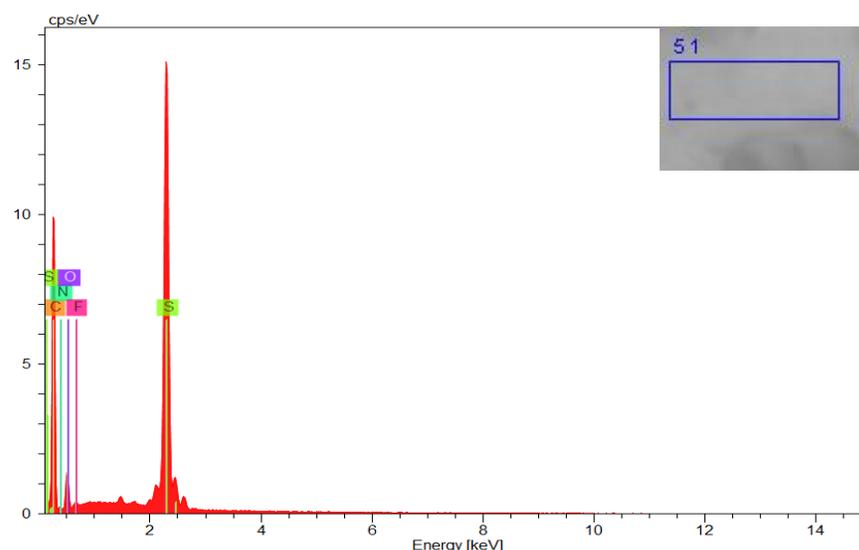


Figura 44. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (5°C). visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At.No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Carbono	6	77.42	66.35	78.76
Azufre	16	23.32	19.99	8.89
Oxígeno	8	9.93	8.51	7.58
Nitrógeno	7	4.77	4.08	4.16
Cloro	17	0.64	0.55	0.22
Flúor	9	0.61	0.52	0.39
	SUM	116.68	100.00	100.00

Tabla 6. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a 5°C.

En este caso se destaca la presencia de oro con un 21.65% en masa, por lo que se comprueba que las bases de los nanohilos estarían constituidas principalmente de politiofeno, y dado a las aproximaciones de la zona seleccionada con la superficie del sustrato de oro empleado para la construcción del electrodo, se observa un 21.65% en masa de este elemento en la espectroscopia de rayos X por dispersión (Ver **Figura 45**). Donde se observa, además la presencia de otros elementos como el oxígeno y el cloro, con porcentajes menores al 4%.

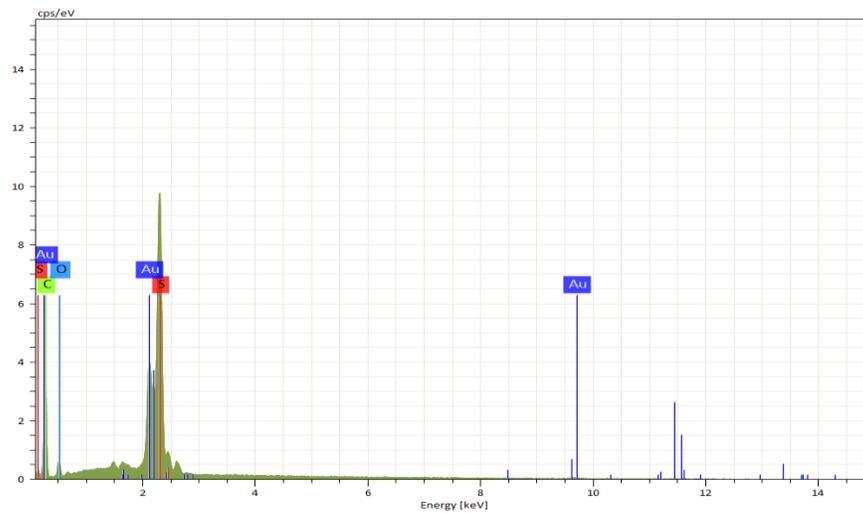


Figura 45. Análisis SEM-EDS de la zona 2 (5°C). Visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At.No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Carbono	6	27.68	35.53	68.00
Azufre	16	24.51	31.46	25.55
Oro	79	21.65	27.79	3.24
Oxigeno	8	2.79	3.58	5.14
Cloro	17	1.28	1.64	1.06
	Sum	77.91	100.00	100.00

Tabla 7. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a 5°C.

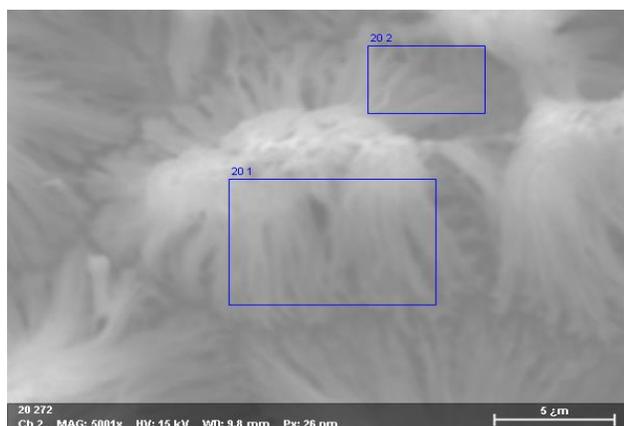


Figura 46. Imagen SEM-EDS de nanohilos obtenidos por síntesis electroquímica asistida por membrana de AAO a 20°C.

A temperatura de 20°C se encontró y comprobó que la morfología de los nanohilos se caracterizaba principalmente por tener forma de coliflor, con longitudes mucho mayores y diámetros más pequeños, en este caso los cúmulos eran de mayor proporción, lo que conllevó al que el área a analizar por EDS fuese algo más grande en comparación a las de menor temperatura. Para este caso los espectros de rayos X para la zona 1, mostraron picos principales correspondientes a elementos como carbono y azufre, con porcentaje en masa del 31.06% y 25.12%, respectivamente, lo que corrobora que el material que compone a los nanohilos sería de polímero politiofeno en mayor proporción del área seleccionada (Ver **Tabla 8**).

Como las condiciones de síntesis y eliminación de plantilla fueron las mismas para todas las temperaturas, se corrobora que la presencia de flúor y oxígeno se pueden derivar de la disolución de HF utilizada para su eliminación. En este caso, se observa la inexistencia de aluminio lo que comprobaría, la eliminación de la membrana en la superficie de este electrodo. El EDS para la zona 2 de los nanohilos obtenidos a 20°C, revela la existencia de politiofeno, dado a la presencia de átomos de carbono y azufre con porcentajes 90,85% en masa del total de todos los elementos presentes en la muestra, como era de esperarse, esta zona corresponde a la cercanía de las bases de los nanohilos, que crecieron en el sustrato de oro, por ello, el EDS revela la existencia de estos picos de intensidad de recuento de rayos X correspondiente a este elemento, con un porcentaje del 30,90% en masa.

También se observaron en menor porcentaje del 3% átomos de oxígeno y flúor (Ver **Tabla 9**).

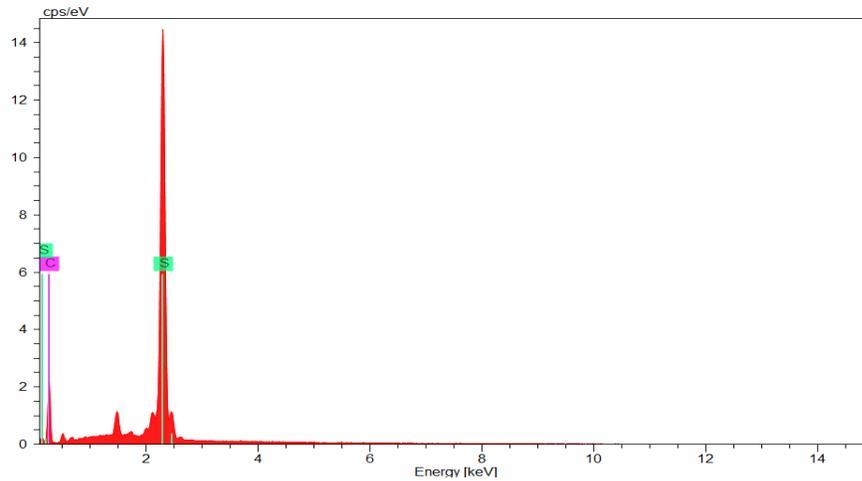


Figura 47. Análisis SEM-EDS de la zona 1 (20°C). Visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At. No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Carbono	6	31.06	52.40	72.70
Azufre	16	25.12	42.38	22.02
Oxígeno	8	2.53	4.27	4.45
Flúor	9	0.56	0.95	0.83
	SUM	59.27	100.00	100.00

Tabla 8. Resultado del análisis del EDS para la Zona 1 a 20°C.

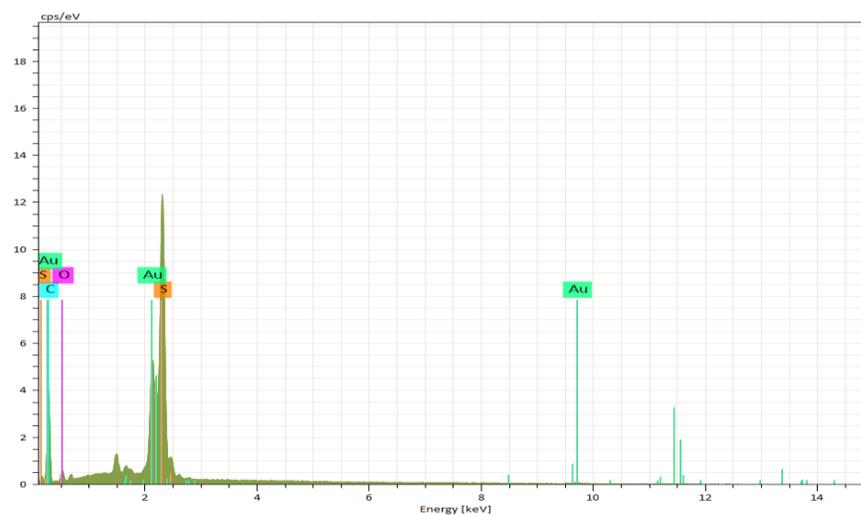


Figura 48. Análisis SEM-EDS de la zona 2 (20°C). Visualizados en el rango de voltaje adecuado, contados en segundos por electrón-voltio. keV: rango de voltaje de aceleración utilizado para el análisis EDS, kiloelectronvoltio. Cps / eV: recuentos por segundo por electrón-voltio. Y resumen del % de masa, masa normal y atómico.

Elemento	At. No	Masa [%]	Masa Normal [%]	Átomo [%]
Azufre	16	25.16	33.95	26.08
Carbono	6	23.41	31.58	64.77
Oro	79	22.90	30.90	3.86
Oxígeno	8	2.03	2.73	4.21
Flúor	9	0.62	0.83	1.08
		74.11	100.00	100.00

Tabla 9. Resultado del análisis del EDS para la Zona 2 a 20°C.

5. CONCLUSIONES

El estudio del efecto de la temperatura sobre la electrosíntesis de politiofeno asistida por membrana de óxido de aluminio anodizado permitió:

- Obtener nanohilos con diferentes características electroquímicas y morfológicas, con un efecto muy marcado en la cinética y ordenamiento de estos corroborado por las imágenes SEM.
- Los tiempos de síntesis son definidos por el perfil de crecimiento de los materiales poliméricos en espacios confinados, el cual disminuye conforme aumenta la temperatura.
- Los MNC revelaron dos contribuciones, que se manifiestan a distintos tiempos y corriente, con predominio durante el tiempo la nucleación progresiva con crecimiento tridimensional controlado por difusión (NP3Ddiff) y una menor contribución que responden a nucleaciones progresivas con crecimiento tridimensional controlada por transferencia de carga (NP3Dtc).
- La temperatura provoca que la transferencia de carga y difusión de las especies monoméricas variara conforme esta aumentaba o disminuye, es por ello que a bajas temperatura se forman nanohilos orientados y ordenados en forma brocha, mientras que los nanohilos sintetizados a mayores temperaturas son más largos, diámetros menores y coalescen por la tensión superficial y la cantidad polimérica producida en la electrosíntesis formando estructuras en forma de coliflor.
- El uso de membrana AAO representa una metodología simple, practica, con posibilidad de obtener estructuras organizadas y orientadas, si se emplean las condiciones experimentales adecuadas y tiempos de eliminación óptimos.
- La espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS), comprobó que los nanohilos formados estaban compuestos por átomos de carbono y azufre,

componentes principales del politiofeno, corroborando la síntesis de este en el electrodo.

- Los tiempos de exposición de la membrana se deben estudiar y analizar de manera sistemática para obtener mejores resultados morfológicos.
- Deducir que la temperatura cambia las propiedades físicas, ópticas, químicas y eléctricas por cambios en morfología, y estos atributos útiles que varían, representan aplicaciones particulares, tales como la catálisis, administración de fármacos, microelectrónica, celdas solares, dispositivos de almacenamiento de energía.

6. RECOMENDACIONES

Se propone realizar estudios más profundos que determine las óptimas condiciones para la eliminación de la plantilla, que eviten la coalescencia de los nanohilos, dada a la afinidad entre el mismo material y la longitud de estos que tienden a formar núcleos en forma de coliflor, por ello se recomienda fabricar plantillas propias de AAO, para controlar el tamaño de poros, y además mayor estudio basados en el tipo de disolvente, concentración y tiempo de exposición a estos durante la eliminación de este tipo de plantilla.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. A. del Valle, M. Gacitúa, F. R. Díaz, F. Armijo, and R. del Río, "Electrosynthesis of polythiophene nanowires via mesoporous silica thin film templates," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 11, pp. 2117–2120, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.09.009.
- [2] Y. Z. Long *et al.*, "Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 1415–1442, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001.
- [3] M. A. Del Valle, L. A. Hernández, F. R. Díaz, and A. Ramos, "Electrosynthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 5152–5163, 2015.
- [4] S. S. Bari and S. Mishra, *Recent Advances in Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*. Elsevier Inc., 2019.
- [5] J. Zhao *et al.*, "All-solid-state hybrid supercapacitors based on ZnCo₂O₄ nanowire arrays and carbon nanorod electrode materials," *Carbon N. Y.*, vol. 123, pp. 676–682, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.08.022.
- [6] R. Xiao, I. C. Seung, R. Liu, and B. L. Sang, "Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotube structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 14, pp. 4483–4489, Apr. 2007, doi: 10.1021/ja068924v.
- [7] P. S. Nnamchi and C. S. Obayi, *Electrochemical characterization of nanomaterials*. Elsevier Ltd., 2018.
- [8] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications," in *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2019, vol. 18, pp. 2182–2190, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.371.
- [9] G. Varshney *et al.*, "Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 306, no. P1. Elsevier B.V., pp. 43–64, Jan. 01, 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2015.06.011.

- [10] J. Ustarroz, A. Hubin, and H. Terryn, "Supported nanoparticle synthesis by electrochemical deposition," in *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, 2015, pp. 603–631.
- [11] G.-R. Li, H. Xu, X.-F. Lu, J.-X. Feng, Y.-X. Tong, and C.-Y. Su, "Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage," *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, p. 4056, May 2013, doi: 10.1039/c3nr00607g.
- [12] Q. Wei, Y. Fu, G. Zhang, D. Yang, G. Meng, and S. Sun, "Rational design of novel nanostructured arrays based on porous AAO templates for electrochemical energy storage and conversion," *Nano Energy*, vol. 55, no. October 2018, pp. 234–259, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.070.
- [13] P. Arunachalam, *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications*, no. i. Elsevier Ltd., 2018.
- [14] M. Rajesh, R. Manikandan, B. C. Kim, M. Becuwe, K. H. Yu, and C. J. Raj, "Electrochemical polymerization of chloride doped PEDOT hierarchical porous nanostructure on graphite as a potential electrode for high performance supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 354, p. 136669, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136669.
- [15] H. Aguilar-Bolados *et al.*, "Synthesis of sustainable, lightweight and electrically conductive polymer brushes grafted multi-layer graphene oxide," *Polym. Test.*, vol. 93, p. 106986, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106986.
- [16] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, and P. Fievet, "Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors," *Synth. Met.*, vol. 158, no. 11, pp. 453–461, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.synthmet.2008.03.010.
- [17] M. Lai and D. J. Riley, "Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 323, no. 2, pp. 203–212, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.04.054.
- [18] B. Sanz, N. Ballard, Á. Marcos-Fernández, J. M. Asua, and C. Mijangos, "Confinement effects in the step-growth polymerization within AAO templates and

- modeling," *Polymer (Guildf)*., vol. 140, pp. 131–139, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.02.041.
- [19] J. M. Giussi, I. Blaszczyk-Lezak, M. S. Cortizo, and C. Mijangos, "In-situ polymerization of styrene in AAO nanocavities," *Polymer (Guildf)*., vol. 54, no. 26, pp. 6886–6893, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.10.045.
- [20] J. Wang, Z. Li, and Z. Gu, "A Comprehensive Review of Template-Synthesized Multi-Component Nanowires: From Interfacial Design to Sensing and Actuation Applications," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 3, p. 100029, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.snr.2021.100029.
- [21] Z. Song, Y. Ma, A. Morrin, C. Ding, and X. Luo, "Preparation and electrochemical sensing application of porous conducting polymers," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 135. Elsevier B.V., p. 116155, Feb. 01, 2021, doi: 10.1016/j.trac.2020.116155.
- [22] X. Niu, K. Lv, W. Liu, S. Zhu, and W. Zhang, "Nano-, helical conducting poly(3-methylthiophene) prepared by one-step electro-deposition using cholesteric liquid crystal and anodic aluminum oxide as dual templates," *J. Mol. Liq.*, vol. 322, p. 114974, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114974.
- [23] A. Hajian, A. A. Rafati, A. Afraz, and M. Najafi, "Electrosynthesis of Polythiophene Nanowires and Their Application for Sensing of Chlorpromazine," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 9, pp. B196–B200, 2014, doi: 10.1149/2.0881409jes.
- [24] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, and M. S. Freund, "Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 24, pp. 10248–10283, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03035.
- [25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, Jan. 1977, doi: 10.1039/C39770000578.
- [26] J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, "Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp.

4724–4771, Aug. 2010, doi: 10.1021/cr900226k.

- [27] D. De and Q. Fisica, “POLIMEROS CONDUCTORES DE POLIFLITRANO. SINTESIS Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA, ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA ISABEL CARRILLO RAMIRO.”
- [28] “LOS POLÍMEROS CONDUCTORES DE LA ELECTRICIDAD Y SUS APLICACIONES EN LA NANOTECNOLOGÍA.”
<http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/03/mrlch.htm> (accessed Feb. 22, 2020).
- [29] M. Gueye, “To cite this version : HAL Id : tel-01967621 Propriétés électriques , opto- de matériaux à base de poly (3 , 4-,” 2019.
- [30] H. J. Ahonen, J. Lukkari, and J. Kankare, “n- and p-doped poly(3,4- ethylenedioxythiophene): Two electronically conducting states of the polymer,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 18, pp. 6787–6793, 2000, doi: 10.1021/ma0004312.
- [31] G. Arroyo, “Electro-polimerización de derivados de tiofeno y de pirrol, con vista a la extracción de iones,” 2013, Accessed: Jul. 22, 2019. [Online]. Available: https://scholar.google.es/scholar?hl=en&as_sdt=0,5&cluster=9580912912471243694.
- [32] L. Yun, “Study on the doping and dedoping states of poly(3,4- ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulphonate).,” The Chinese University of Hong Kong, 2004.
- [33] H. Lee, J. Lee, and S.-M. Park, “Electrochemistry of Conductive Polymers 45 . Nanoscale Conductivity Changes of PEDOT : PSS Films Studied by Current- Sensing Atomic Force Microscope (CS-AFM),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, pp. 2660–2666, 2010.
- [34] M. A. A. Mohd Abdah, N. H. N. Azman, S. Kulandaivalu, N. Abdul Rahman, A. H. Abdullah, and Y. Sulaiman, “Potentiostatic deposition of poly(3, 4- ethylenedioxythiophene) and manganese oxide on porous functionalised carbon fibers as an advanced electrode for asymmetric supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 444, p. 227324, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227324.
- [35] A. B. MEDRANO SOLÍS, “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

CONDUCTORES PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS DUALES,” UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS, CUERNAVACA, MORELOS, 2018.

- [36] N. A. Vandesteeg and B. S. Chemical Engineering, “Synthesis and Characterization of Conducting Polymer Actuators,” 2001.
- [37] L. Pan *et al.*, “Conducting polymer nanostructures: Template synthesis and applications in energy storage,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 7, pp. 2636–2657, 2010, doi: 10.3390/ijms11072636.
- [38] K. V. Lázaro, H. Directora, : María, and T. Cortés, “Estudio de la síntesis oxidativa del Poli (3,4 etilendioxitiofeno) (PEDOT) Autora: Tesis presentada como requerimiento parcial para obtener el grado en Química.”
- [39] M. M. Gvozdrenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, and B. N. Grgur, “Electrochemical synthesis of electroconducting polymers Milica,” *Hem. Ind.*, vol. 68, no. 6, pp. 673–684, 2014, doi: 10.2298/HEMIND131122008G.
- [40] K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, and D. P. Amalnerkar, “Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 173–191, 1999, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00081-4.
- [41] S. K. S. Hossain and M. E. Hoque, *Polymer nanocomposite materials in energy storage: Properties and applications*. Elsevier Ltd., 2018.
- [42] S. W. Thomas, R. R. Khan, K. Puttananjegowda, and W. Serrano-Garcia, *Conductive polymers and metal oxide polymeric composites for nanostructures and nanodevices*. Elsevier Inc., 2020.
- [43] L. Zhang, W. Du, A. Nautiyal, Z. Liu, and X. Zhang, “Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects,” *Science China Materials*, vol. 61, no. 3. Science China Press, pp. 303–352, Mar. 01, 2018, doi: 10.1007/s40843-017-9206-4.
- [44] Y. Xue *et al.*, “Nanostructured conducting polymers and their composites: synthesis

- methodologies, morphologies and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 30, pp. 10136–10159, 2020, doi: 10.1039/D0TC02152K.
- [45] C. Mijangos, R. Hernández, and J. Martín, “A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 54–55, pp. 148–182, 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.10.003.
- [46] M. C. García and F. Quiroz, *Nanostructured polymers*. Elsevier Ltd., 2018.
- [47] T. I. Awan, M. Irfan, M. Ijaz, A. Bashir, A. Tehseen, and S. Afsheen, “Fabricating nanostructures,” in *Chemistry of Nanomaterials*, Elsevier, 2020, pp. 153–175.
- [48] V. Guarino, M. L. Focarete, and D. Pisignano, “From nanocomposites to nanostructured materials,” in *Advances in Nanostructured Materials and Nanopatterning Technologies*, Elsevier, 2020, pp. 3–39.
- [49] K. Westmacott, B. Weng, G. G. Wallace, and A. J. Killard, *Nanostructured conducting polymers for electrochemical sensing and biosensing*. Woodhead Publishing Limited.
- [50] D. Nunes *et al.*, *Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures*. 2019.
- [51] W. Choi, T. An, and G. Lim, “Fabrication of Conducting Polymer Nanowires,” *Nanowires - Implementations Appl.*, 2011, doi: 10.5772/16765.
- [52] R. V. Parthasarathy and C. R. Martin, “Template-Synthesized Polyaniline Microtubules,” *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 10, pp. 1627–1632, Oct. 1994, doi: 10.1021/cm00046a011.
- [53] W. J. Stępniewski and Z. Bojar, “Nanoporous Anodic Aluminum Oxide: Fabrication, Characterization, and Applications,” in *Handbook of Nanoelectrochemistry*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–47.
- [54] C. Mijangos, R. Hernández, and J. Martín, “A REVIEW ON THE PROGRESS OF POLYMER NANOSTRUCTURES WITH MODULATED MORPHOLOGIES AND PROPERTIES , USING NANOPOROUS AAO TEMPLATES .,” pp. 1–96.

- [55] F. Trivinho-Strixino, J. S. Santos, and M. Souza Sikora, "Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials," in *Nanostructures*, Elsevier Inc., 2017, pp. 53–103.
- [56] Sisman, "Template-Assisted Electrochemical Synthesis of Semiconductor Nanowires," in *Nanowires - Implementations and Applications*, InTech, 2011.
- [57] A. A. Noyan, A. P. Leontiev, M. V. Yakovlev, I. V. Roslyakov, G. A. Tsirlina, and K. S. Napolskii, "Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching," *Electrochim. Acta*, vol. 226, pp. 60–68, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.142.
- [58] S. G. Youm *et al.*, "Polythiophene thin films by surface-initiated polymerization: Mechanistic and structural studies," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 4787–4804, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01957.
- [59] S. U. Riveros, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENOS DISUSTITUIDOS REGIOREGULARES PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS," 2013.
- [60] M. T. Ramesan and K. Suhailath, *Role of nanoparticles on polymer composites*. Elsevier Ltd., 2017.
- [61] Q. T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, U. Rammelt, W. Plieth, and J. Pflieger, "Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: Structure and properties," *React. Funct. Polym.*, vol. 65, no. 1–2, pp. 69–77, 2005, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.011.
- [62] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, and A. M. Seifalian, "Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 14, pp. 6766–6843, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00275.
- [63] R. C. So and A. C. Carreon-Asok, "Molecular Design, Synthetic Strategies, and Applications of Cationic Polythiophenes," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 21, pp. 11442–11509, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00773.
- [64] J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, "Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4724–4771, 2010, doi: 10.1021/cr900226k.

- [65] I. Zoltán Jenei, "Scanning electron microscopy (SEM) analysis of tribofilms enhanced by fullerene-like nanoparticles."
- [66] J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.-Introducción," 1994.
- [67] J. S. Duque Buitrago, "Resonancia del plasmon de superficie en nanopartículas metálicas sintetizadas por ablación láser.," Universidad tecnológica de pereira, Pereira, 2017.
- [68] M. Liu, C. Y. Nam, and L. Zhang, "Seedless growth of bismuth nanowire array via vacuum thermal evaporation," *J. Vis. Exp.*, vol. 2015, no. 106, Dec. 2015, doi: 10.3791/53396.
- [69] S. Yesilkir-Baydar, O. N. Oztel, R. Cakir-Koc, and A. Candayan, "Evaluation techniques," in *Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation*, Elsevier Inc., 2017, pp. 211–232.
- [70] P. D. Ngo, "Energy Dispersive Spectroscopy," in *Failure Analysis of Integrated Circuits*, Springer US, 1999, pp. 205–215.
- [71] "Quantitative EDS X-ray microanalysis using SEM | MyScope." <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/quantitative/> (accessed Apr. 02, 2021).
- [72] V. D. Hodoroaba, "Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)," in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 397–417.
- [73] R. M. S. . Martins, "In-situ X-Ray diffraction studies during growth of Ni-Ti Shape Memory Alloy films and their complementary ex-situ characterization."
- [74] R. Schrebler *et al.*, "Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene) part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in dichloromethane," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 430, no. 1–2, pp. 77–90, 1997, doi: 10.1016/S0022-0728(97)00109-5.
- [75] A. J. Downard and D. Pletcher, "A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 206, no. 1–2, pp. 147–152, Jul. 1986, doi: 10.1016/0022-0728(86)90264-0.

- [76] M. A. Romero, M. A. Del Valle, R. Del Rio, F. R. Díaz, and J. F. Armijo, "Temperature Effect on Nucleation and Growth Mechanism of Poly(o-anisidine) and Poly(aniline) Electro-Synthesis Application of phase change materiales in construction wood components View project Biocorrosion y bioelectroquímica View project," *Artic. J. Electrochem. Soc.*, 2013, doi: 10.1149/2.023309jes.
- [77] N. Plesu, A. Kellenberger, M. Mihali, and N. Vaszilcsin, "Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 20–22, pp. 1081–1088, May 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.01.011.
- [78] A. R. Hillman and E. F. Mallen, "Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 220, no. 2, pp. 351–367, Apr. 1987, doi: 10.1016/0022-0728(87)85121-5.
- [79] M. A. del Valle, A. C. Ramos, F. R. Diaz, and M. A. Gacitua, "Electrosynthesis and Characterisation of Polymer Nanowires from Thiophene and its Oligomers," *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, doi: 10.5935/0103-5053.20150223.
- [80] I. C. Seung and B. L. Sang, "Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: Synthesis, mechanism, and application," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 6. Acc Chem Res, pp. 699–707, Jun. 2008, doi: 10.1021/ar7002094.
- [81] L. Zhang *et al.*, "A novel ammonia sensor based on high density, small diameter polypyrrole nanowire arrays," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 142, no. 1, pp. 204–209, 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.07.042.
- [82] C. C. Han and R. L. Elsenbaumer, "Protonic acids: Generally applicable dopants for conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 30, no. 1, pp. 123–131, 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90648-6.
- [83] S. Il Cho and S. B. Lee, "Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 699–707, Jun. 2008, doi: 10.1021/ar7002094.
- [84] E. B. Pentzer, F. A. Bokel, R. C. Hayward, and T. Emrick, "Nanocomposite

'Superhighways' by Solution Assembly of Semiconductor Nanostructures with Ligand-Functionalized Conjugated Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2254–2258, May 2012, doi: 10.1002/adma.201104788.

- [85] P. Yu *et al.*, "13% Efficiency hybrid organic/silicon-nanowire heterojunction solar cell via interface engineering," *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 10780–10787, 2013, doi: 10.1021/n403982b.
- [86] I. D. Tevis, W. W. Tsai, L. C. Palmer, T. Aytun, and S. I. Stupp, "Grooved nanowires from self-assembling hairpin molecules for solar cells," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2032–2040, 2012, doi: 10.1021/n203328n.