

## **Influencia de los métodos de activación del crecimiento y la velocidad de barrido del potencial eléctrico sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de películas de polianilina**

*Vanesa Alzate Restrepo\**, *Diego Andrés Vasco Calle\**,  
*Javier González Ocampo\**

(Recibido el 18 de junio de 2004. Aceptado el 27 de junio de 2005)

### **Resumen**

Se reporta el efecto de la velocidad de barrido de potencial y algunos métodos de activación del crecimiento sobre la morfología y la conductividad de polianilina (pani) obtenida electroquímicamente, utilizando microscopía de barrido electrónico (SEM) e impedancia faradaica. A velocidades de barrido mayores de 150 mV/s, se observó un cambio importante en los voltamogramas de crecimiento y las propiedades morfológicas del polímero. Respecto a los métodos de activación del crecimiento se encontró que, el pulso potencioestático y barridos en un intervalo más amplio de potencial dan lugar a la formación de películas de morfología abierta, mientras aquellas cuyo crecimiento fue activado mediante barrido de potencial más lento presentaron morfología compacta. En los estudios realizados se encontró estrecha relación entre la morfología, la capacitancia y la conductividad, siendo aquellas películas de morfología ramificada las que presentaron mejores propiedades conductivas y capacitivas.

----- *Palabras clave:* polianilina, polímeros conductores, electropolimerización, morfología, propiedades eléctricas.

## **Influence of the activation growth methods and electric potential sweep rate on the morphology and electrical properties of polyaniline films**

### **Abstract**

The effect of the potential sweep rate and some growth activation methods on the morphology and conductivity of electropolymerized polyaniline was evaluated;

---

\* Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Carrera 80 N.° 65-223, M4-207. Teléfono: (574) 425 53 30. Fax: (574) 234 10 02. jgonzale@unalmed.edu.co.

these properties were studied via scanning electron microscopy (SEM) and faradaic impedance. At potential sweep rates higher than 150 mV/s the films suffered important changes on their growth voltamograms and on their morphological properties. As concerns the growth activation methods, it was found that the potentiostatic step and broader potential scans form open morphology films, while those activated with a slower scan showed a compact morphology. It was found a close relationship between morphology, capacitance and conductivity. Also, films with branched structure showed higher conductivity and capacitance.

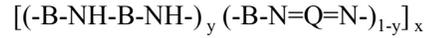
----- *Key words:* Polyaniline, conductive polymers, electropolymerization, morphology, electrical properties.

### Introducción

La polianilina (pani) ha sido tema de numerosas investigaciones [1-5], debido a su facilidad de síntesis, estabilidad electroquímica y electroactividad [6]. Entre las aplicaciones encontradas para pani y otros polímeros se encuentra la elaboración de electrodos modificados para la electrooxidación de hidrógeno [7] y algunas moléculas orgánicas [8-10], biosensores [11], dispositivos electrocrómicos [12], capacitores [13], protección de metales contra la corrosión [14], baterías recargables de litio [15], actuadores (músculos artificiales) [16], etc.

La formación de pani (figura 1) parte de la oxidación del monómero, posterior a esta etapa toma lugar la formación de dímeros, los cuales reaccionan luego con la anilina vía sustitución aromática electrofílica, seguida por una reacción adicional y desprotonación, que dan paso a la formación del trímero. Este proceso se repite dando lugar así a la formación de cadenas más largas de polímero [17].

La polianilina tiene como fórmula general:



En la cual B y Q corresponden a compuestos  $C_6H_4$  en la forma bencénica y quinónica respectivamente.

La caracterización electroquímica de pani ha llevado a la identificación de cuatro (4) estados de oxidación: las formas totalmente oxidada (pernigranilina,  $y = 0$ ) y reducida (leucoesmeraldina,  $y = 1$ ), y los estados de oxidación intermedios (nigranilina,  $y = 0,75$  y esmeraldina,  $y = 0,5$ ) [6]; el estado de oxidación intermedio, esmeraldina, ha sido reconocido como la forma del polímero que presenta mayor conductividad, y por lo tanto el de mayor interés por parte de algunos investigadores [4, 18, 19].

Durante la obtención potenciodinámica de pani se han identificado dos (2) procesos redox, característicos del polímero. El primero, el cual aparece alrededor de +0,2 V *versus*. Ag/AgCl, involucra los estados completamente reducido (leucoesme-

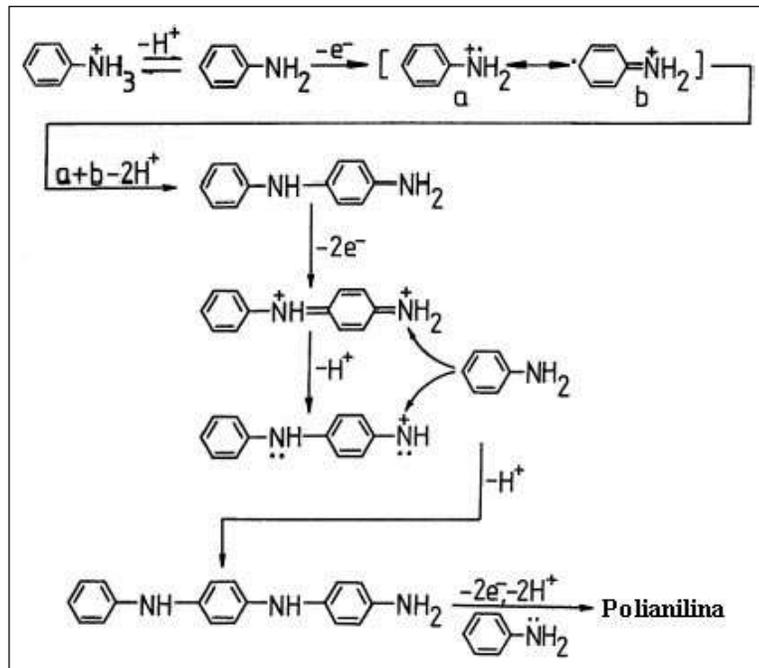


Figura 1 Reacción propuesta para la formación de pani [17]

raldina) y parcialmente oxidado (esmeraldina), mientras el segundo proceso redox de pani, alrededor de +0,8 V *versus* Ag/AgCl, implica los estados completamente oxidado (pernigranilina) y parcialmente reducido (nigranilina) [6].

La obtención electroquímica de la polianilina se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos: potenciodinámico [3, 18, 19], potencioestático [1, 20, 21], galvanostático [22, 23] y pulsos potencioestáticos [23]. De estos métodos, la deposición potenciodinámica ha sido la más estudiada y utilizada, debido a que mediante ésta las películas obtenidas se adhieren fuertemente a la superficie [3, 23]. En este método se ha puesto especial atención en el potencial límite anódico, de este modo se ha encontrado que a potenciales hasta +0,7 V *versus* Ag/AgCl las películas obtenidas exhiben mayor conductividad [19] y estabilidad [25]. A potenciales mayores ocurre la degradación de las películas, debido a que el polímero en su forma totalmente oxidada es inestable, pues los grupos imino son muy sensibles a la hidrólisis [26], dando lugar a la formación de los productos de degradación benzoquinona/hidroquinona, los cuales se manifiestan alrededor de +0,5 V *versus* Ag/AgCl [22].

Las primeras reacciones que dan lugar a la formación del polímero se ven favorecidas a potenciales entre +0,7 y +0,9 V *versus* Ag/AgCl, por tal motivo antes de llevar a cabo la obtención potenciodinámica de pani, se realiza un proceso de activación mediante alguno de los métodos propuestos, esto con el fin de incrementar la formación de núcleos de crecimiento sobre la superficie del sustrato. Entre los métodos de activación utilizados se encuentran: 1) realización de un barrido lento de potencial durante el primer ciclo [27], 2) aplicación de barridos de potencial en intervalos más amplios que el intervalo sobre el cual se realizará la obtención posterior del polímero [28-30] y 3) un pulso de potencial anódico, lo suficiente para favorecer la formación de núcleos [30, 31].

En este trabajo se realiza un estudio del efecto de los métodos de activación de crecimiento del

polímero y la velocidad de barrido del potencial eléctrico, sobre la morfología y la conductividad, mediante el uso de microscopía de barrido electrónico (SEM) e impedancia faradaica.

### Procedimiento experimental

Antes de llevar a cabo la polimerización, la anilina grado reactivo fue destilada al vacío en presencia de óxido de zinc a temperatura de 46 °C, mientras los demás reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

La polimerización de la anilina se llevó a cabo en una celda de tres electrodos de un solo compartimiento a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Se utilizó como referencia un electrodo de Ag/AgCl (todos los potenciales están referidos a este electrodo), el electrodo auxiliar fue un alambre de platino y como sustrato un electrodo de carbón vítreo pulido a espejo (0,0314 cm<sup>2</sup>).

Inicialmente se obtuvo pani mediante la técnica de barrido de potencial, utilizando una estación BAS 100 en una solución 0,2 M de anilina y 1,0 M de ácido sulfúrico, aplicando 90 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en el intervalo de potencial de -0,2 a +0,7 V [19].

Previo a la obtención, la activación del crecimiento se realizó mediante tres métodos diferentes: 1) durante dos ciclos se realizaron barridos a 50 mV/s en un intervalo de potencial entre -0,2 V y +0,9 V [25, 26, 29], el cual es más amplio que el intervalo de objeción (-0,2 a +0,9 V), 2) se efectuó un primer barrido a velocidad baja (2 mV/s) en el intervalo de obtención [27] y 3) se aplicó un pulso de potencial a +900 mV durante cinco segundos [30, 31]. Las películas obtenidas por los tres métodos diferentes, se compararon con una película obtenida sin aplicar ningún método de activación previo.

El estudio del efecto de la velocidad de barrido sobre las propiedades de pani se realizó en el intervalo de 25 mV/s a 200 mV/s, manteniendo una carga total constante de 0,0804 C/cm<sup>2</sup> equi-

valentes a  $4,02 \mu\text{m}$  de espesor. En los estudios de impedancia el efecto de la velocidad de barrido se realizó manteniendo constante el número de ciclos durante la obtención de pani, con el propósito de observar las diferencias entre las capacitancias de las películas asociadas al espesor.

El estudio de los efectos de las variables sobre las propiedades de pani (espesor, morfología y conductividad) se hizo por medio de la caracterización mediante voltametría cíclica (BAS 100), microscopía de barrido electrónico (SEM Jeol JSM-5910LV con microsonda EDS) e impedancia faradaica (IMGe BAS-ZAHNER).

Las pruebas de impedancia faradaica se realizaron en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0,1 Hz a un potencial de +0,5 V y una amplitud de 10 mV. Antes de llevar a cabo las mediciones de impedancia, los electrodos fueron sometidos al potencial de +0,5 V hasta alcanzar el equilibrio. Las pruebas se realizaron en solución 1,0 M de ácido sulfúrico libre de monómero. La caracterización por voltametría cíclica se llevó a cabo en soluciones 1,0 M de ácido sulfúrico a velocidad de barrido de 10 mV/s y en el intervalo de -0,2 a +0,7 V.

El espesor de las películas se estimó mediante datos experimentales, suministrados por algunos autores teniendo presente el método de activación utilizado. Para las películas, cuyo crecimiento fue activado mediante barridos en intervalos amplios de potencial, se utilizó la relación  $500 \text{ C/cm}^3$  [25]. En el caso de las películas cuyo crecimiento fue activado mediante pulso potencioestático se utilizó la equivalencia de  $1 \text{ C cm}^{-2} \approx 50 \mu\text{m}$  [31] y el espesor de las películas obtenidas sin activación previa se estimó mediante resultados experimentales [28].

A falta de un dato para estimar el espesor de las películas activadas mediante el barrido de 2 mV/s, se utilizó la variación de una técnica experimental más exacta [25], para lo cual se llevó a cabo la deposición de pani sobre aproximadamente la mitad de la superficie del carbón vítreo, cubriendo la otra mitad con grasa, la cual se disolvió con

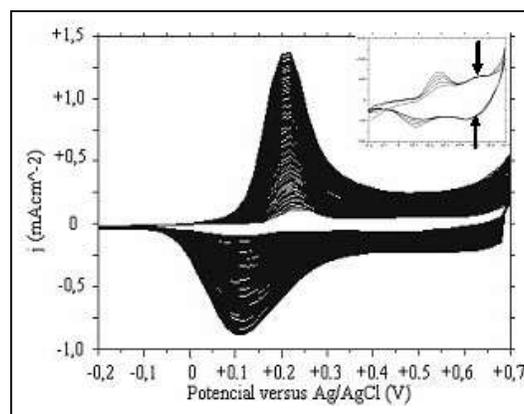
acetona luego de realizada la deposición de pani, creándose así un escalón que analizado mediante SEM, permitió medir el espesor de la película.

## Resultados y análisis

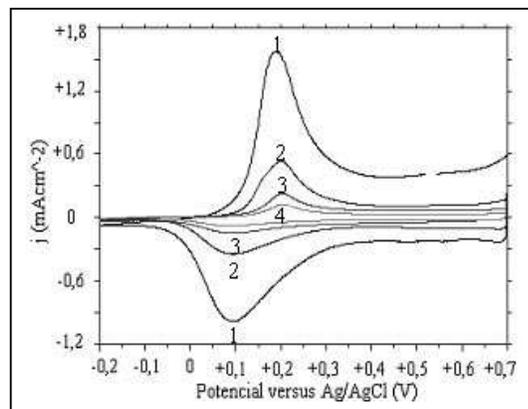
### *Efecto de los métodos de activación durante el crecimiento de pani*

Los voltamogramas de obtención correspondientes a pani, cuyo crecimiento fue activado mediante los barridos en intervalo amplio y pulso potencioestático, mostraron las mismas características, es decir se aprecia claramente un par de picos debidos al primer proceso redox de pani y sólo durante los primeros ciclos se manifestaron los picos correspondientes a los productos de degradación, tal como se observa en la figura 2, la cual corresponde al voltamograma de crecimiento de la película activada mediante pulso potencioestático.

A diferencia de los métodos anteriores, en el caso de la activación mediante velocidad de barrido de 2 mV/s, no se observó la formación de productos de degradación durante las primeras etapas de crecimiento, ya que el potencial límite anódico no sobrepasa +0,7 V (figura 3), sin embargo la velocidad de crecimiento es menor.



**Figura 2** Voltamograma de crecimiento de pani activada mediante pulso potencioestático (-0,2- +0,7 V) (90 ciclos a 50 mV/s). Recuadro: primeros 5 ciclos



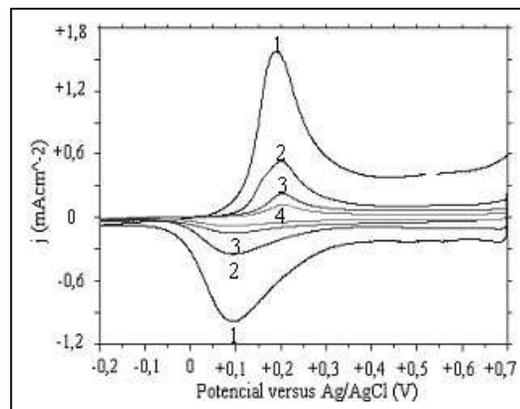
**Figura 3** Voltamograma de crecimiento de pani activada mediante barrido lento (-0,2 - +0,7 V) (90 ciclos a 50 mV/s)

En los voltamogramas de caracterización (figura 4) se observa que la posición de los picos de óxido-reducción de pani es independiente del método de activación utilizado, además se aprecia en todos los casos la meseta de corrientes capacitivas en un amplio intervalo de potencial (+0,3 V - +0,7 V), igual a lo reportado por otros autores [31, 32]. En ninguno de los casos se observaron los picos correspondientes a los productos de degradación de pani.

Los espesores de las películas, obtenidas mediante las diferentes técnicas de activación del crecimiento, se muestran en la tabla 1. A pesar de que el espesor de la película, cuyo crecimiento fue activado mediante un barrido lento inicial, fue medido directamente mediante SEM y no estimado mediante alguna relación carga/espesor suministrada por la bibliografía, se observa que

**Tabla 1** Espesores estimados de pani obtenida mediante diferentes métodos de activación

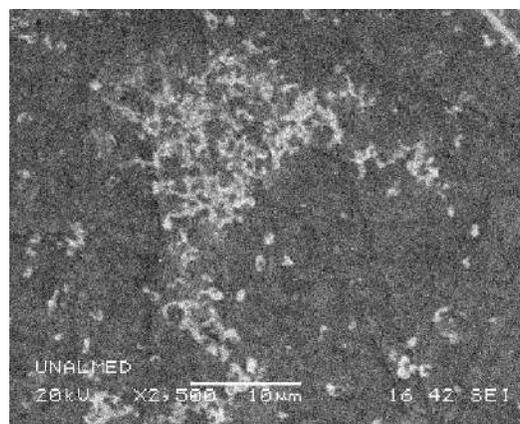
Método	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Normal	0,115
Lento	0,150
Amplio	0,231
Pulso	3,238



**Figura 4** Voltamogramas de caracterización de pani (10 mV/s). Pulso potenciostático (1), barrido amplio (2), barrido lento (3), sin activación (4)

los resultados son acordes con los voltamogramas de caracterización en cuanto al orden de magnitud del espesor (figura 4).

La polimerización de pani llevada a cabo sin ningún método de activación hasta 90 ciclos, produce estructuras abiertas sobre las primeras capas compactas de polímero (figura 5). Este resultado concuerda con lo sugerido por Tsakova et al. [24] y Dinh et al. [25], para quienes el crecimiento inicial de pani se da preferiblemente en dirección lateral, dando lugar así, a la formación de capas compactas con crecimiento posterior en forma de estructuras abiertas.



**Figura 5** Imagen SEM (X2500), pani sin activación, (90 ciclos 50 mV/s)

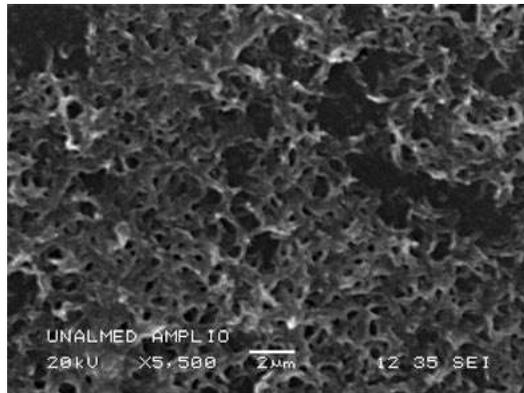
Los métodos de activación mediante pulso potencioestático y barrido en intervalo amplio de potencial, dan lugar a la formación de películas con morfología ramificada (figura 6) y fibrilar respectivamente (figura 7). Contrario a los métodos anteriores las películas activadas mediante barrido a 2 mV/s producen estructuras compactas (figura 8), acorde a lo observado por otros autores [27].

De acuerdo con la morfología compacta de las películas activadas mediante un barrido lento de potencial, es posible que los cationes radicales formados se distribuyan de manera más uniforme sobre la superficie del sustrato que en los

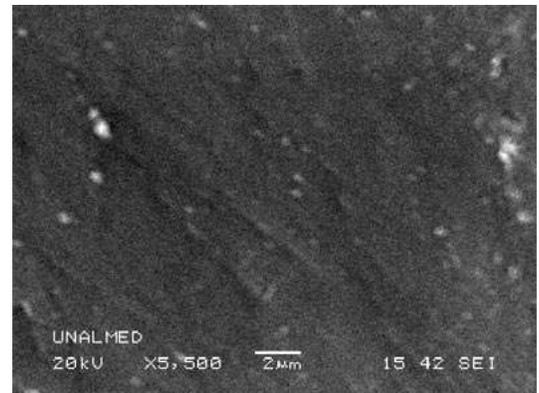
otros casos en los cuales se realizó activación. En estos últimos se forma mayor cantidad de cationes radicales, los cuales probablemente dada la mayor velocidad de formación, no alcanzan a distribuirse uniformemente.

### Efecto de la velocidad de barrido

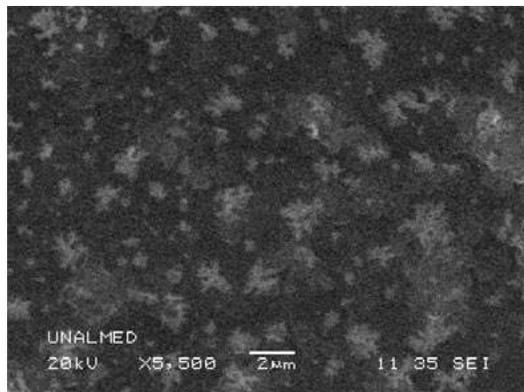
Cualitativamente, los voltamogramas correspondientes a la obtención (figura 9) y caracterización (figura 11) de pani presentan las mismas características cuando la velocidad de barrido se encuentra entre 25 y 150 mV/s, mientras que a una velocidad de barrido de 200 mV/s ambos voltamogramas sufren una distorsión asociada al



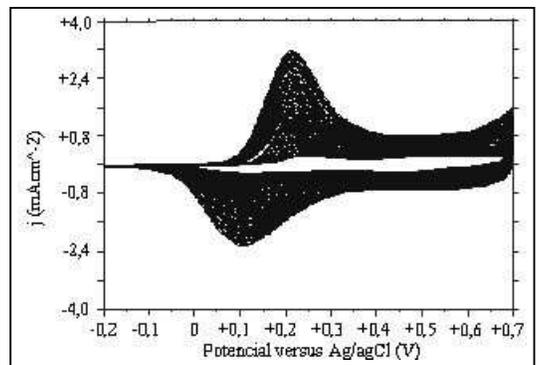
**Figura 6** Imagen SEM (X5500), pani activada mediante pulso de potencial (900 mV/5 s), (90 ciclos 50 mV/s)



**Figura 8** Imagen SEM (X5500), pani activada mediante barrido lento inicial (2 mV/s), (90 ciclos 50 mV/s)



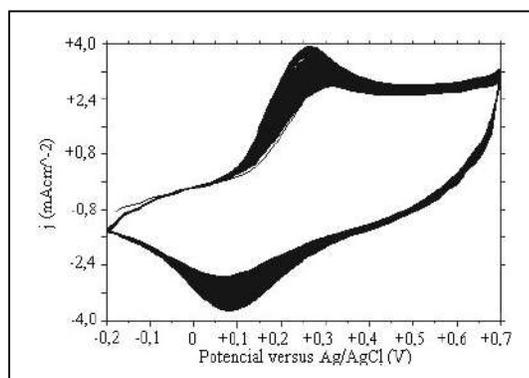
**Figura 7** Imagen SEM (X5500), pani activada mediante barrido en intervalo amplio (primeros dos ciclos), (90 ciclos 50 mV/s)



**Figura 9** Voltamograma de crecimiento de pani (pulso inicial) (120 ciclos a 100 mV/s)

aumento de las corrientes no faradaicas (figuras 10 y 11). Este resultado es similar al encontrado por otros autores [33], quienes atribuyen esta diferencia al aumento del espesor de las películas con la velocidad de barrido. Sin embargo el presente resultado, que corresponde a pruebas realizadas manteniendo la carga total constante, contradice tal afirmación.

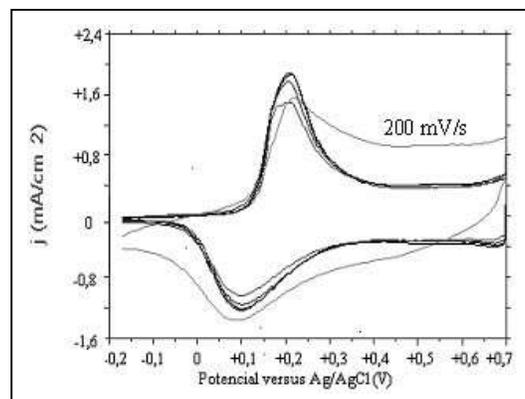
La morfología de la película obtenida a 200 mV/s muestra diferencias con las demás (figuras 12 y 13), observándose una estructura abierta poco uniforme, con formación de agregados de polímero aislados entre sí; una observación similar fue realizada por otros autores [34].



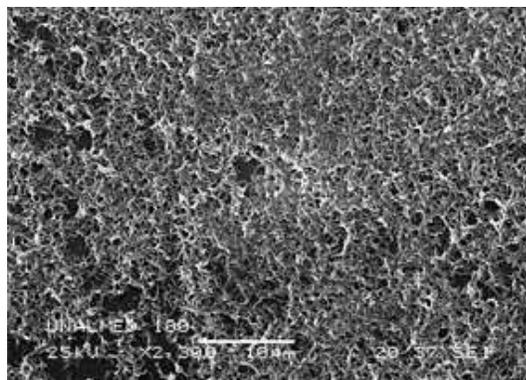
**Figura 10** Voltamograma de crecimiento de pani (pulso inicial) (90 ciclos a 200 mV/s)

### Estudios de impedancia faradaica

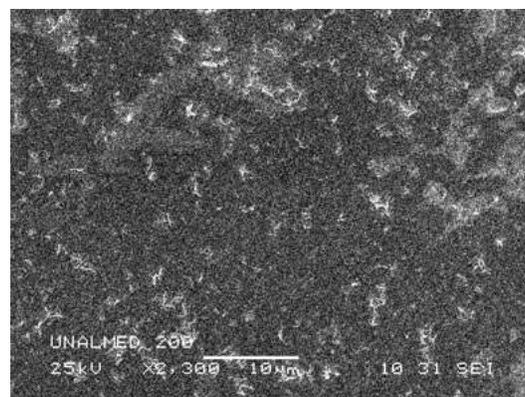
El análisis de los resultados obtenidos en las pruebas de impedancia, sugieren que el proceso llevado a cabo en el ánodo puede representarse por el circuito de la figura 14 [19, 27].  $R_1$  es la suma de la resistencia de la solución y la resistencia de la película de pani, el elemento de fase constante ( $EFC_1$ ) corresponde a la capacitancia de la película,  $R_2$  es la resistencia a la transferencia de carga y  $EFC_2$  la capacitancia de la doble capa.



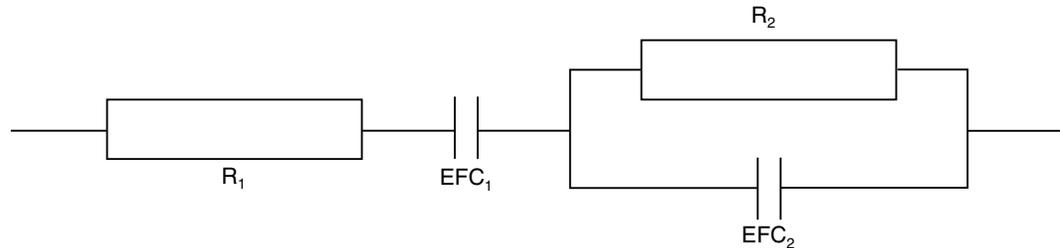
**Figura 11** Caracterización de pani obtenida a diferentes velocidades (25, 50, 100, 150 y 200 mV/s).



**Figura 12** Imagen SEM (X2300), pani activada pulso inicial (120 ciclos 100 mV/s)



**Figura 13** Imagen SEM (X2300), pani activada pulso inicial (90 ciclos 200 mV/s)



**Figura 14** Circuito equivalente propuesto para pani parcialmente oxidada (DINH, 2000)

Para observar el comportamiento de la resistencia de las películas se considera la resistencia de la solución igual para todos los casos, por lo tanto las variaciones de  $R_1$  se atribuyen a la resistencia del polímero [27]. Para separar los dos componentes resistivos de  $R_1$ , se determinó la resistencia de la solución realizando pruebas de impedancia sobre el sustrato sin polímero, utilizando la misma solución de trabajo ( $H_2SO_4$  1,0 M) y tratando de mantener constante la distancia entre los electrodos de trabajo y referencia, de esta manera para carbón vítreo como sustrato se encontró un valor de  $0,18 \Omega \text{ cm}^{-2}$ .

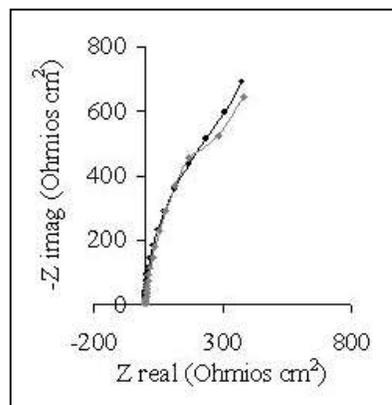
**Métodos de activación del crecimiento de pani**

Al comparar los diagramas de Nyquist (figuras 15 y 16), correspondientes a pani no activada y pani activada mediante barrido lento inicial,

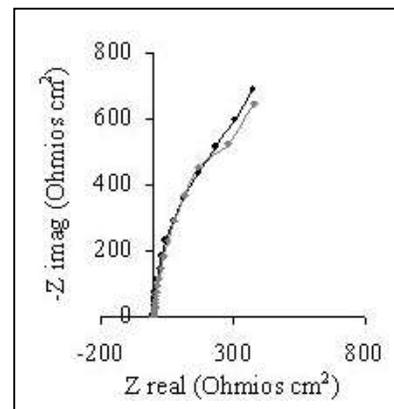
se observa que estas últimas presentan menor resistividad, resultado acorde con lo observado anteriormente por Andrade et al. [27], quienes argumentan que la mayor conductividad de estas películas se debe a la estructura más compacta, la cual permite mejor conducción entre cadenas de polímero.

Al comparar los diagramas de Nyquist, se encuentra que las películas más capacitivas son aquellas cuyo crecimiento fue activado mediante pulso potencioestático (figura 17) y barridos en intervalo amplio de potencial (figura 18). Esto puede estar asociado a los mayores espesores alcanzados por estas películas comparados con las activadas mediante barrido lento.

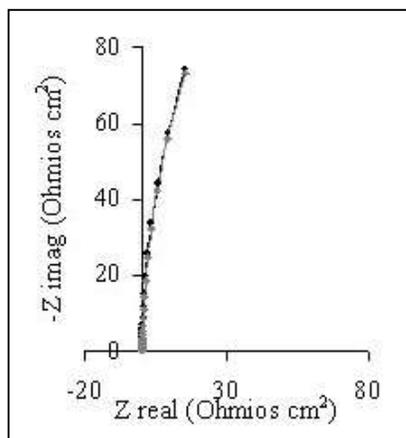
La tabla 2 muestra los valores de los elementos del circuito equivalente (CE), en los diferentes casos de obtención de pani y los coeficientes de



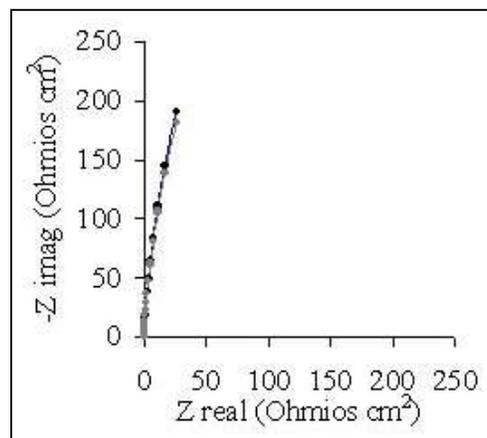
**Figura 15** Diagrama de Nyquist pani sin activación (gris: resultados experimentales, negro: circuito equivalente)



**Figura 16** Diagrama de Nyquist pani activada barrido lento (gris: resultados experimentales, negro: circuito equivalente)



**Figura 17** Diagrama de Nyquist pani activada pulso potenciostático (gris: resultados experimentales, negro: circuito equivalente)



**Figura 18** Diagrama de Nyquist pani activada barrido intervalo amplio (gris: resultados experimentales, negro: circuito equivalente)

correlación (CC) de las impedancias y el ángulo de fase, estos dan una idea de lo bien que se encuentra representado el sistema por el circuito equivalente propuesto.

Los valores de  $EFC_1$  correspondientes a la capacitancia de las películas son acordes con los valores estimados de los espesores, de este modo las películas cuyo crecimiento fue activado mediante pulso de potencial y barridos en un intervalo amplio son las más capacitivas ya que presentan mayor espesor. La capacitancia asociada a la doble capa ( $EFC_2$ ) es un indicativo de la morfología

de las películas, lo que se comprueba al comparar los valores correspondientes a las películas obtenidas sin activación y con activación mediante barrido lento. A pesar de que las películas obtenidas sin activación presentan menor espesor, la doble capa posee mayor capacitancia, ya que, como se observó anteriormente, estas muestran morfología de apariencia fibrilar y por lo tanto mayor área superficial. De igual forma para los casos de activación mediante pulso potenciostático y barridos en intervalo amplio de potencial, se observa que el valor de las capacitancias esta acorde con las morfologías observadas.

**Tabla 2** Resultados de la simulación del circuito equivalente (CE) a las películas activadas mediante diferentes métodos

<i>Parámetros CE</i>	<i>Normal</i>	<i>Lento</i>	<i>Amplio</i>	<i>Pulso</i>
$R_1 \Omega \text{ cm}^2$	0,5080	0,5002	0,3276	0,364
$R_2 \Omega \text{ cm}^2$	1274,2000	3383,4000	2190	364
$EFC_1 \text{ F cm}^{-2}$	1237,8000	1346,9000	8009	19640
$n_1$	0,9900	0,9500	0,9700	1,000
$EFC_2 \text{ F cm}^{-2}$	2209,0000	551,9000	6995	18776
$n_2$	1,0000	0,7300	1,000	1,000
CC Z	1,0000	0,9980	0,9670	0,995
CC fase	0,9980	0,9990	0,9980	1,000
CC $Z_{\text{imag}}$	0,9980	1,0000	1,000	1,000
CC $Z_{\text{real}}$	0,9900	1,0000	1,000	1,000

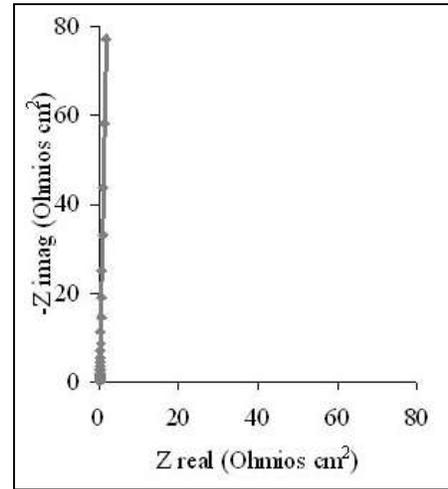
El análisis de los resultados, obtenidos mediante los estudios de impedancia y las características morfológicas observadas, permite comprobar que las películas cuyo crecimiento es activado mediante pulso potencioestático presentan mayor área superficial y mayor espesor (para el mismo número de ciclos) y por lo tanto, más capacitivas.

Las estructuras fibrilares y ramificadas, típicas de las películas activadas mediante barridos en un intervalo amplio de potencial y pulso potencioestático respectivamente, permiten mejor conducción electrónica (tabla 3). Las cadenas de polímero al formar estructuras ramificadas uniformes, constituidas por cadenas de polímero muy cercanas entre sí, constituyen una forma más efectiva para la conducción intermolecular.

**Velocidad de barrido**

Los diagramas de Nyquist de las películas obtenidas a diferentes velocidades de barrido

presentaron características similares, o sea la forma típica de sistemas capacitivos, tal y como se observa en la figura 19.



**Figura 19** Diagrama de Nyquist pani obtenida a 25 mV/S (gris: resultados experimentales, negro: circuito equivalente)

**Tabla 3** Resistividad estimada para las películas obtenidas mediante diferentes técnicas de activación

Método de activación	Normal	Lento	Pulso	Amplio
Espesor (cm)	1,15 E-5	1,50 E-5	3,24 E-4	2,31 E-5
Resistividad ( $\Omega$ cm)	28.547	21.880	568	63.89

**Tabla 4** Resultados de la simulación del circuito equivalente (CE) a las películas obtenidas a diferentes velocidades de barrido

Parámetros	Velocidades (mV/s)		
	25	50	150
CE			
$R_1 \Omega \text{ cm}^2$	0,218	0,364	0,328
$R_2 \Omega \text{ cm}^2$	3.276,100	364,000	14.900,000
$EFC_1 \text{ F cm}^2$	20.338,000	19.640,000	5.097,000
$n_1$	1,000	1,000	0,980
$EFC_2 \text{ F cm}^2$	17.302,000	18.776,000	1.030,000
$n_2$	0,990	1,000	1,000
CC Z	0,869	0,995	0,993
CC fase	0,998	1,000	0,999
CC $Z_{imag}$	1,000	1,000	1,000
CC $Z_{real}$	0,951	1,000	1,000

**Tabla 5** Resistividad estimada para las películas obtenidas mediante diferentes velocidades de barrido

<b>Velocidad de barrido (mV/S)</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>150</b>
Esesor (cm)	2,88 E-4	3,24 E-4	5,94 E-5
Resistividad ( $\Omega$ cm)	133	568	2.484

Los resultados de las capacitancias ( $EFC_1$ ) (tabla 4) están acordes a los espesores alcanzados por las películas obtenidas a diferentes velocidades de barrido, de este modo las películas obtenidas a 25 y 50 mV/s presentan valores similares de capacitancias, dado que los espesores son también equivalentes. Como se vio anteriormente, las características morfológicas de pani obtenida a estas velocidades de barrido son similares, no obstante la capacitancia ( $EFC_2$ ) asociada a pani obtenida a 150 mV/s es sustancialmente menor. Esto puede deberse probablemente a que la carga aplicada en este último caso es menor, por lo cual las cadenas de polímero no alcanzaron a formar estructuras ramificadas.

Las películas obtenidas a bajas velocidades de barrido mostraron menor resistividad (tabla 5), especialmente a 25 mV/s. Las bajas velocidades de barrido durante el crecimiento de pani favorecen el crecimiento uniforme de las cadenas de polímero sobre la superficie del sustrato, lo que evidentemente favorece la conductividad electrónica intermolecular.

### Conclusiones

La aplicación de algunas técnicas de activación del crecimiento da lugar a la formación de películas con diferentes propiedades morfológicas y conductivas, por lo que las primeras etapas de la electropolimerización de pani son fundamentales en su obtención. Los métodos de aplicación de un pulso potencioestático (+0,9 V/ 5 s) y barridos en un intervalo más amplio de potencial (-0,2 a +0,9 V) dieron lugar a la formación de películas con morfología fibrilar de apariencia más porosa

que las obtenidas vía activación mediante velocidad de barrido inicial de 2 mV/s y sin activación previa. Dados los mayores espesores alcanzados y sus propiedades morfológicas, las películas activadas mediante pulso potencioestático y barridos en el intervalo amplio, exhibieron mayor capacitancia, la cual en los polímeros conductores guarda estrecha relación con la conductividad, siendo estas películas las que presentan menor resistencia óhmica.

Las películas obtenidas hasta 150 mV/s presentaron propiedades morfológicas similares, sin embargo con claras diferencias en sus propiedades conductivas, siendo las obtenidas a velocidad de barrido de 25 mV/s, las que presentaron menor resistencia óhmica. Las diferencias observadas en las capacitancias están asociadas a los espesores alcanzados por las películas, siendo las obtenidas a velocidades menores de 50 mV/s las más capacitivas. Las películas obtenidas a 200 mV/s presentaron propiedades morfológicas diferentes, las cuales luego de observar la mayor contribución de las corrientes capacitivas pueden ser atribuidas a un cambio de control durante el crecimiento de la película.

### Agradecimientos

Al Grupo de Protección y Corrosión de la Universidad de Antioquia, por facilitar los medios para realizar los estudios de impedancia faradaica.

A Alejandro Toro, Director del Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional sede Medellín, por su colaboración en el estudio mediante el SEM.

## Referencias

1. D. M. Mohilner et al. "Investigations of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode". En: *Journal of American Chemical Society*. Vol. 84, 1962. pp. 3618-3622.
2. J. Bacon et al. "Anodic oxidation of aromatic amines". En: *Journal of American Chemical Society*. Vol. 90, 1968. pp. 6596-6599.
3. A. F. Díaz et al. "Electroactive polyaniline films". En: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 111, 1980. pp. 111-114.
4. E. W. Paul et al. "Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline —based microelectronic devices". En: *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 89, 1985. pp. 1441-1447.
5. N. Gospodinova et al. "Conductive polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline". En: *Progress Polymer Science*. Vol. 23, 1998. pp. 1443-1484.
6. E. T. Kang et al. "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states". En: *Progress Polymer Science*. Vol. 23, 1998. pp. 277-324.
7. M. J. Croissant et al. "Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum modified polyaniline electrodes". En: *Electrochimica Acta*. Vol. 43, 1998. pp. 2447-2457.
8. C. T. Hable et al. "Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: A comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix". En: *Langmuir*. Vol. 9, 1993. pp. 3284-3290.
9. L. Niu et al. "Formation optimization of platinum modified polyaniline films for the electrocatalytic oxidation of methanol". En: *Synthetic metals*. Vol. 139, 2003. pp. 271-276.
10. M. Gholamian et al. "Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in polyaniline matrix". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 289, 1990. pp. 69-83.
11. A. Q. Contractor et al. "Conducting polymer-based biosensors". En: *Electrochimica Acta*. Vol. 39, 1994. pp. 1321-1324.
12. M. A. Habib et al. "Electrochromism of polyaniline: An in situ FTIR study". En: *Journal of the electrochemical society*. Vol. 136, 1989. pp. 1050-1053.
13. W. C. Chen et al. "Polyaniline deposits porous carbon electrode for supercapacitors". En: *Electrochimica Acta*. Vol. 48, 2003. pp. 641-649.
14. J. L. Lu et al. "Mechanism and life study of polyaniline anti-corrosion coating". En: *Synthetic metals*. Vol. 135, 2003. pp. 237-238.
15. M. T. Cortés "Polímeros conductores: materiales multifuncionales". En: *Química en Uniandes*. Vol. 1, 2004. pp. 80-93.
16. K. Kaneto et al. "Artificial muscle: electromechanical actuators using polyaniline films". En: *Synthetic metals*. Vol. 71, 1995. pp. 2211-2212.
17. Y. Wei et al. "Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit potential measurement". En: *Polymer*. Vol. 35, 1994. pp. 3572-3575.
18. W. W. Focke et al. "Influence of oxidation state, pH and counterion on the conductivity of polyaniline". En: *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 91, 1987. pp. 5813-5818.
19. H. N. Dinh et al. "The effect of film thickness and growth method on polyaniline film properties". En: *Journal of the electrochemical society*. Vol. 146, 1999. pp. 3324-3334.
20. K. Yoshikawa et al. "Preparation of highly conductive polyanilines". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 270, 1989. pp. 421-427.
21. Z. Mandic et al. "The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film". En: *Electrochimica acta*. Vol. 42, 1997. pp. 1389-1402.
22. H. Yoneyama et al. "Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 177, 1984. pp. 293-297.
23. H. Okamoto et al. "Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films". En: *Polymer*. Vol. 39, 1998. pp. 4349-4358.
24. V. Tsakova et al. "Growth of polyaniline films under potentiostatic conditions". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 346, 1993. pp. 85-97.
25. H. N. Dinh et al. "Multi-technique study of the anodic degradation of polyaniline films". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 459, 1998. pp. 45-56.
26. S. J. Choi et al. "Electrochemistry of conductive polymers XXVI. Effects of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology". En: *Journal of the electrochemical society*. Vol. 149, 2002. pp. E26-E34.
27. G. Andrade et al. "Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films". En: *Electrochimica acta*. Vol. 44, 1998. pp. 633-642.
28. C. M. Cruz et al. "Electrochemical and ellipsometric studies of polyaniline films grown under cycling conditions". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 428, 1997. pp. 185-192.

29. K. H. Lubert et al. "The influence of protons on the impedance of polyaniline films". En: *Electrochimica acta*. Vol. 43, 1998. pp. 813-822.
30. H. Tang et al. "Effect of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline". En: *Electrochimica Acta*. Vol. 41, 1996. pp. 1561-1567.
31. K. Roßberg et al. "The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 443, 1998. pp. 49-62.
32. T. Kobayashi et al. "Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes". En: *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol. 177, 1984. pp. 281-291.
33. A. G. Bedekar et al. "Effect of monomer concentration and substrate resistance on redox behavior of polyaniline films". En: *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 48, 1997. pp. 76-81.
34. S. H. Glarum et al. "The impedance of polyaniline electrode films". En: *Journal of the electrochemical society*. Vol. 143, 1987. pp. 142-147.