



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO-MATEMÁTICAS
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”**

**“ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA CONSTRUCCIÓN DE
VENTANAS INTELIGENTES”**

TESIS

Para obtener el grado de:
Licenciada en Ciencias Físico Matemáticas

PRESENTA:

Zoila Sánchez López

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa

“Tesis apoyada por el Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación de Michoacán”

MORELIA MICHOACÁN, Febrero 2015

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por poner a mi alcance todos los medios necesarios para finalizar mis estudios, a la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y a cada uno(a) de mis profesores(as) que influyeron en mi formación profesional y personal.

A mi asesor el Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa por compartirme de su gran experiencia en la investigación científica, por brindarme su apoyo, dedicación, orientación, tiempo y paciencia.

A mis sinodales Mauricio Ortiz Gutiérrez y Luis Mariano Hernández Ramírez, por sus asesoría, tiempo y ayuda para mejorar este trabajo.

A mis amigos, por los consejos, las conversaciones, por permitirme ser compañera y acompañarme en este trayecto de nuestras vidas.

A Jorge Alfonso por contagiarme con su espíritu, por la tolerancia inagotable y por todo su amor.

A mi madre Leticia por el apoyo incondicional que me brindó durante toda mi formación académica, por sus confianza, amor y paciencia. A mis hermanos(as) Alejandra, Claudia, Lis, Adalberto, Oscar y José, gracias por su cariño y apoyo.

A todas las personas que por uno u otro motivo debo mi agradecimiento por su ayuda. Muchas Gracias.

Agradezco al Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación de Michoacán por el apoyo económico para poder realizar esta tesis.

A la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH por haberme brindado una beca para realizar esta tesis de licenciatura.

Contenido

RESUMEN	4
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	6
1.1 DESCRIPCIÓN, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	6
1.2 OBJETIVOS.....	8
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	8
1.2.2 <i>Objetivos Particulares</i>	8
1.3 DISTRIBUCIÓN DE LA TESIS	8
CAPÍTULO 2	
ANTECEDENTES Y REVISIÓN DE LITERATURA	9
2.1 HISTORIA Y APLICACIONES DEL ELECTROCROMISMO	9
2.2 TIPOS DE ELECTROCRÓMICOS.....	10
2.3 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA.....	11
2.4 ELECTROCROMISMO DEL AZUL DE PRUSIA (PB).....	15
2.5 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL PB	21
CAPÍTULO 3	
MÉTODO EXPERIMENTAL	27
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PB	27
3.2 MÉTODO DE TRABAJO PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE PB	28
3.3 MATERIALES Y REACTIVOS PARA EL ELECTROCROMISMO DEL PB.....	31
3.4 MÉTODO DE TRABAJO PARA EL ELECTROCROMISMO DEL PB.....	32
3.5 PELÍCULAS CONDUCTORAS DE PEDOT (PSS).....	35
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS	36
4.1 GROSOR DEL DEPÓSITO DE PB VS TIEMPO DE DEPÓSITO	36
4.2 EFECTO DEL pH.....	39
4.3 EFECTO DEL VOLTAJE APLICADO	41
4.4 PB vs AZUL DE TURNBULL	44
4.5 PEDOT vs ITO	49
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES	51
RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS	53

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza una caracterización de películas delgadas de Azul de Prusia, depositadas sobre vidrios conductores recubiertos con ITO (óxido de indio y estaño) y PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno), por la técnica de electrodeposición. El Azul de Prusia es un material electrocrómico que cambia de color reversiblemente al aplicarle un potencial eléctrico de 1.5 V. Se estudia la estabilidad y comportamiento de la película, encontrándose:

- Una relación entre el grosor de la película y el tiempo de depósito, de tipo lineal.
- Un rango de voltajes de 1.5 V – 3 V en el cual la película cambia de coloración uniformemente.
- Finalmente se obtuvo un rango de pH de 2 – 6, en el cual la película no sufre deterioro.

Palabras clave: caracterización, película, Azul de Prusia, electrocrómico.

ABSTRACT

In this paper a characterization of thin films of Prussian blue deposited on conductive glass coated with ITO (indium tin oxide) and PEDOT (poly-3,4-ethylenedioxythiophene) by electrodeposition technique is carried out. Prussian Blue is an electrochromic material which changes color reversibly applying an electric potential of 1.5 V. Stability and film performance is studied, finding:

- A relationship between film thickness and deposition time, linear type.
- A voltage range of 1.5 V - 3 V in which the film changes color uniformly.

- Finally a pH range of 2 - 6, in which the film does not suffer deterioration.

Keywords: characterization, film, Prussian Blue, electrochromic.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe cual es el sistema y fenómenos que se desean estudiar y entender en este trabajo de tesis, así como su justificación e importancia. También se muestran los objetivos generales y particulares, seguidos de una breve descripción de la organización de este trabajo.

1.1 DESCRIPCIÓN, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

El electrocromismo está definido como la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial.

Las aportaciones del electrocromismo en el campo de la modulación de color en dispositivos ópticos, hasta ahora controlados por sistemas lentos o con poca capacidad de control por parte del usuario final, como pueden ser el termocromismo o fotocromismo, son muy significativas. Es en este campo, y concretamente en los denominados dispositivos de transmisión variable, donde se han venido realizando mayores esfuerzos de investigación pública y privada. Ventanas capaces de modular la intensidad de luz que los atraviesa, permitiendo la creación de espacios habitables de iluminación controlada (ventanas inteligentes), espejos retrovisores capaces de modificar la absorción de destellos provenientes de otros vehículos, o lentes capaces de modular su color permitiendo en todo momento el confort visual del usuario, tanto en actividades deportivas, como laborales o militares, vienen siendo desarrollados con éxito basándose en este concepto.

Los requerimientos en cuanto a variación óptica del dispositivo dependerán de la aplicación deseada; visores, gafas, necesitarán una disminución de la transmisión hasta el

nivel deseado, pero permitiendo en todo momento la visión a través de ellos, mientras que para ventanas inteligentes integradas en edificios, automóviles o invernaderos, puede ser deseable un estado completamente absorbente, por razones de privacidad o de ahorro energético. Algunos estudios estiman que el uso de ventanas electrocrómicas en edificios podría representar un ahorro energético de entre el 30-40 % en refrigeración [1].

En nuestro estudio utilizaremos como material electrocrómico el Azul de Prusia (Prussian Blue, PB) en adelante denotado por PB, ya que por estudios voltamperométricos y espectrofotométricos se ha comprobado que permite generar cuatro situaciones de color que son: Amarillo, Verde, Azul e Incoloro. Además de sus cambios de coloración se ha elegido por la sencillez de preparación, por ser un material reversible a los cambios de coloración, por su durabilidad, ya que permite un gran número de ciclos reversibles de cambio de coloración y por el hecho de que no requiere potenciales elevados (del orden de 1.5 V) para colorearse, además de su bajo costo. La mayoría de los depósitos de PB se obtienen mediante el empleo de técnicas electroquímicas, ya que permiten un control exacto de la extensión de la deposición (cantidad y espesor del depósito) [2].

En este trabajo el PB es electrodepositado tanto sobre una película conductora de ITO (óxido de Indio y Estaño), como de una película conductora de PEDOT: PSS (poli-3,4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno, ambas previamente depositadas sobre vidrios. El objetivo es caracterizar y estudiar sus propiedades electroquímicas en presencia de KCl como electrolito de soporte, así como otras propiedades importantes como su durabilidad y estabilidad química, su desempeño a diversos voltajes, el efecto del pH, y la relación entre el tiempo de depósito y el grosor de la capa depositada, para así tener una base sobre el estudio de dichos materiales y a partir de ella para la mejoría la construcción de dispositivos óptimos.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos de la tesis son los siguientes:

1.2.1 Objetivo general

- Caracterizar y diseñar películas delgadas de materiales electrocrómicos, por métodos electroquímicos, con la finalidad de construir dispositivos electrocrómicos que puedan ser usados fuera del ámbito académico. El enfoque electroquímico ha sido elegido por ser una técnica versátil, económica y de fácil uso.

1.2.2 Objetivos Particulares

- Aprender los fundamentos teóricos del funcionamiento de los dispositivos electrocrómicos y la forma de estudiarlos experimentalmente mediante técnicas electroquímicas.
- Identificar los retos y problemas que deben superarse, para escalar el comportamiento de los materiales electrocrómicos, hasta una posible aplicación industrial.
- Aplicar el conocimiento aprendido para caracterizar el comportamiento electrocrómico del Azul de Prusia.

1.3 DISTRIBUCIÓN DE LA TESIS

- Capítulo 1 lo conforma la introducción.
- Capítulo 2 contiene los antecedentes y revisión de literatura.
- Capítulo 3 explica la metodología y procedimientos experimentales que se utilizaron en el desarrollo del trabajo.
- Capítulo 4 presenta los resultados y fenómenos importantes que fueron obtenidos.
- Finalmente el capítulo 5, cierra la tesis con una exposición de las conclusiones.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y REVISIÓN DE LITERATURA

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura, con la finalidad de colocar el estudio en su debido contexto científico, lo que permitirá tener una apreciación clara de las contribuciones que se lograron, y que se presentarán en el capítulo de resultados.

2.1 HISTORIA Y APLICACIONES DEL ELECTROCROMISMO

El electrocromismo tiene una historia que se remonta al siglo XIX, sin embargo solo en el último cuarto de siglo XX su estudio ha tenido un verdadero impulso. Un ejemplo exitoso del electrocromismo es el auto-oscurcimiento de retrovisores de Gentex Corporation fabricados con WO_3 (Trióxido de Wolframio) o materiales viológenos, estos retrovisores tienen el objetivo de dar confort al usuario final ya que al conducir por las noches la luz de los faros de los vehículos que circulan por detrás, se refleja en el espejo retrovisor deslumbrando al conductor ocasionando incomodidad. Estos retrovisores ahora operan en varios millones de coches y además Gentex Corporation tiene un contrato con Boeing para suministrarle ventanas de auto-oscurcimiento ajustable, para un avión de pasajeros. El objetivo final es la provisión de ventanas electrocromicas a gran escala y de bajo costo, para edificios que serían aplicados ampliamente en los E.U. que los haría ahorrar miles de millones de dólares en costos de aire acondicionado. En climas tropical y ecuatorial el ahorro seria proporcionalmente mayor. Singapur, por ejemplo gasta una cuarta parte de su PIB (producto interno bruto) en el aire acondicionado para tener condiciones de vida tolerables.

A diferencia de los espejos retrovisores de coches ampliamente estudiados hay muy pocas ventanas electrocromicas operando en este momento. Flabeg, empresa de fabricación de cristales alemana, tiene el producto más avanzado, comercialmente disponible desde

1999. Se denomina E-control, y consiste en dos paneles de 9 mm y 4 mm de material electrocrómico, separados por una capa de 16 mm rellena de gas, cuya misión es servir de aislante. Las unidades que se comercializan en este momento son desde 0.4 x 0.4 m hasta 1.2 x 2 m. Un proyecto completo que utiliza estos paneles se encuentra en el Sparkasse Bank, banco de Dresde, Alemania, cuyo vestíbulo está iluminado a través de una impresionante serie de paneles electrocrómicos que cubren un total de 150 m². Flabeg muestra como resultado de este experimento un ahorro del 23% de energía, respecto a cristales de protección de calor habitual en otros edificios, sin contar el ahorro de energía eléctrica empleada en la iluminación.

Varias reuniones internacionales han sido convocadas para discutir aspectos científicos y aplicados de los dispositivos electrocrómicos. La Sociedad Electroquímica se reunió en Nuevo Orleans en 1994 donde se decidió acoger la primera llamada para Reuniones Internacionales sobre Electrocrómismo "IME". La primera de estas reuniones 'IME-1' se reunió en Murano, Venecia en 1994, la 'IME-2' en san Diego en 1996, la 'IME-3' estuvo en Londres en 1998, la 'IME-4' en Uppsala en 2000, la 'IME-5' en Colorado en 2002 y 'IME-6' en Brno. Republica checa en 2004. Los primeros libros sobre electrocrómismo eran los de Granqvist, y Monk, Mortimer y Rosseinsky, que fueron publicados en 1995 [3]. De estas reuniones hasta la fecha se han publicado 133 volúmenes los cuales contienen artículos acerca de los resultados y avances en la ciencia de materiales, en las áreas de electrocrómismo, fotocromismo, termocrómismo, fotoquímica y más, todos estos volúmenes están contenidos en el libro Solar Energy Materials and Solar cells, Editorial Elsevier, publicado en 2008 y 2010 [4].

2.2 TIPOS DE ELECTROCRÓMICOS

- **Tipo I.** El electrocrómico es soluble, y permanece en solución en todo momento durante el uso electrocrómico. Un ejemplo es el metil viológeno en solución (dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo), cuyo nombre comercial es Paracuat, polvo de apariencia blanca que cambia de color a azul intenso por reducción.

- **Tipo II.** Son solubles en sus formas incoloras pero forman un sólido de color en la superficie del electrodo después de la transferencia de electrones. Un ejemplo de este tipo es el Paracuat de Ciano-fenil (III) en solución, que cambia de verde oliva a incoloro por reducción.
- **Tipo III.** El electrocromico se mantiene sólido en todo momento. La mayoría son inorgánicos el Trióxido de Wolframio (WO_3) ha sido el más estudiado. Otros electrocromicos del tipo III incluyen complejos de ftalocianina y hexacianometales metálicos tales como Azul de Prusia. Los sistemas orgánicos de tipo III se caracterizan por polímeros conductores electroactivos. Aunque hay varios usos del término electrocromico en el presente texto nos referimos siempre a “electroactivo” cuando se somete a captación de electrones es decir “reducción” o liberar electrones, es decir, “oxidación” en una reacción redox, en el electrodo [5].

2.3 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una rama de la química que estudia los cambios químicos producidos mediante la corriente eléctrica y la producción de electricidad mediante reacciones químicas. En otras palabras, se refiere a las reacciones químicas que se dan en la interfase de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (el electrolito) pudiendo ser una disolución y en algunos casos, un sólido.

Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y son por tanto reacciones de óxido-reducción. La oxidación (perdida de electrones) y la reducción (ganancia de electrones), se pueden encontrar separadas físicamente de modo que la oxidación ocurre en un lugar y la reducción en otro, o en la misma solución electrolítica donde algún ion se oxida y otro se reduce, encontrándose en un entorno conectado a un circuito eléctrico. Los procesos electroquímicos requieren algún método por el cual poder introducir una corriente de electrones en el sistema químico de reacción y algún método por el cual retirar electrones. En la mayoría de las aplicaciones el sistema reaccionante está

contenido en una celda, y por los electrodos entra o sale una corriente eléctrica. Una celda electroquímica es un dispositivo mediante el cual la energía química se transforma en energía eléctrica o viceversa. Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas. En cualquier caso el cátodo es el electrodo en el cual ocurre la reducción y el ánodo es el electrodo en el cual ocurre la oxidación. En la siguiente figura se muestra una celda electrolítica donde se reduce el ion férrico Fe^{3+} a ion ferroso Fe^{2+} [6].

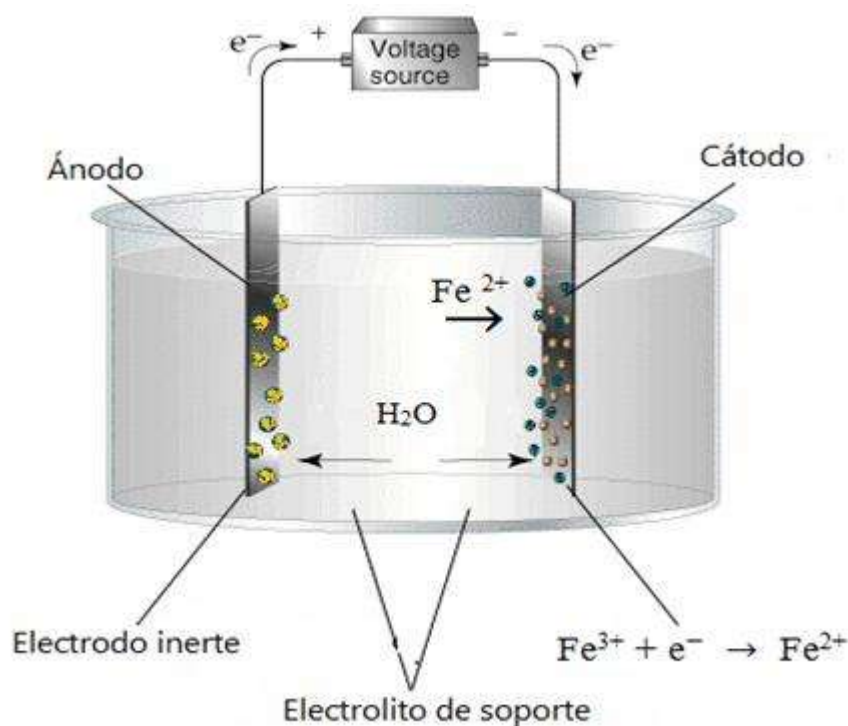


Figura 1. Celda electrolítica, reducción del ion Férrico a ion ferroso.

Electrodo de trabajo

En el electrodo de trabajo ocurre la reacción de interés y es el transductor de una información química en señal eléctrica o de señal eléctrica en reacción química. El electrodo de trabajo es el electrodo en el cuál se deposita el polímero a través de la técnica denominada electrodeposición.

Contraelectrodo

El contraelectrodo o electrodo auxiliar es un conductor químicamente inerte, tal como platino o grafito, que permite la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Celdas electrolíticas

Las celdas electrolíticas presentan las siguientes características:

- a) Requiere una fuente externa de energía eléctrica para funcionar.
- b) Se fuerza a los electrones: el ánodo es positivo y el cátodo negativo. La corriente de electrones va del polo positivo al negativo (**Figura 2(A)**).

Celdas galvánicas

Las celdas galvánicas presentan las siguientes características:

- a) Almacenan energía eléctrica (ejemplo baterías).
- b) El cambio en la energía libre de Gibbs $\Delta G < 0$, es decir ocurren espontáneamente.
- c) Producen un flujo de electrones que va desde el ánodo al cátodo por un conducto externo. En la celda galvánica, el ánodo es negativo (ya que se liberan electrones en lugar de la oxidación) y el cátodo es positivo. La corriente de electrones va del polo negativo al positivo (**Figura 2 (B)**) [7].

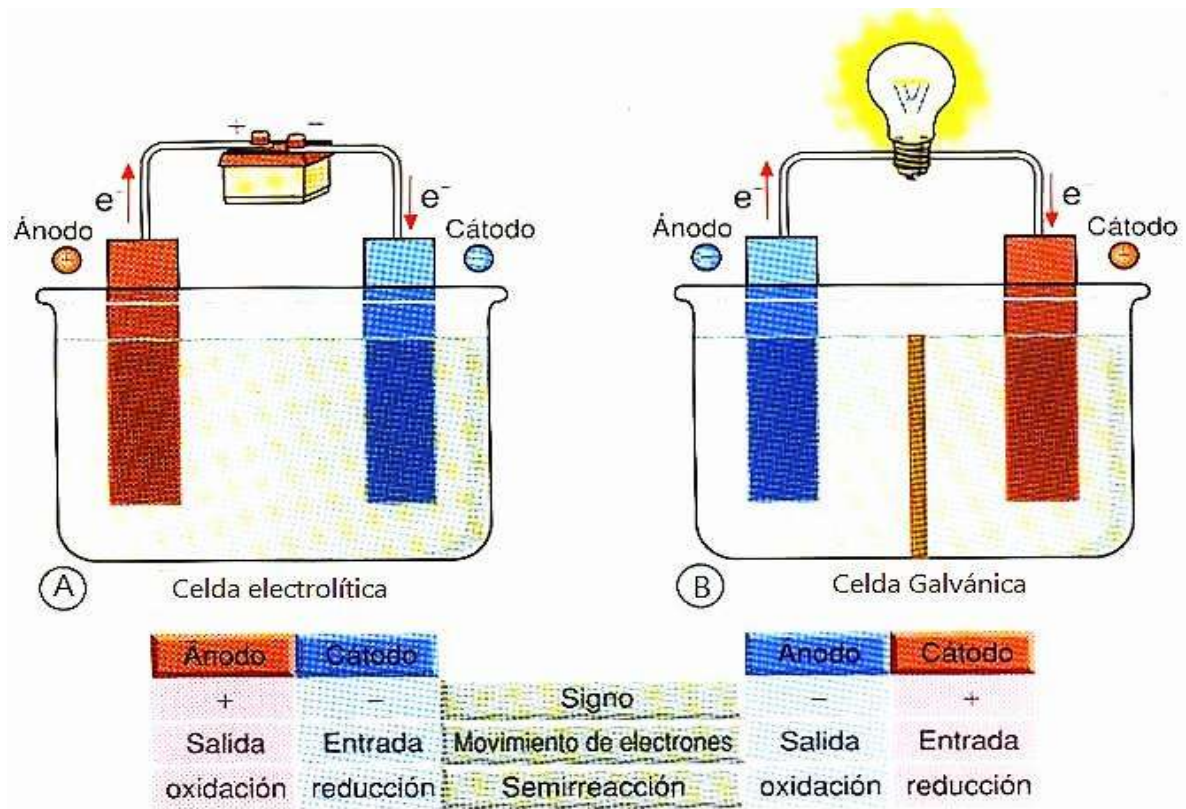


Figura 2. Representación gráfica de la celda electrolítica (A) y la celda galvánica (B).

Método de electrodeposición

La electrodeposición de materiales se puede definir como un proceso en el que se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en una disolución (electrolito) que contiene primordialmente los iones del material que se van a depositar en la superficie de uno de los electrodos (**Figura 3**).

El proceso de electrodeposición involucra la formación de una nueva fase sobre el electrodo conductor, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas. En una celda de electrodeposición intervienen muchas variables experimentales que influyen en la eficiencia del proceso y en la composición, morfología, estructura y propiedades de los depósitos metálicos. Entre ellas destacan la densidad de corriente, la

temperatura, el pH, la composición del electrolito (iones metálicos, electrolito soporte, disolvente...), la presencia de aditivos, la agitación del electrolito, la disposición y estado superficial de los electrodos y otros parámetros adicionales que hacen que el estudio y control de ese tipo de procesos sea complejo [8].

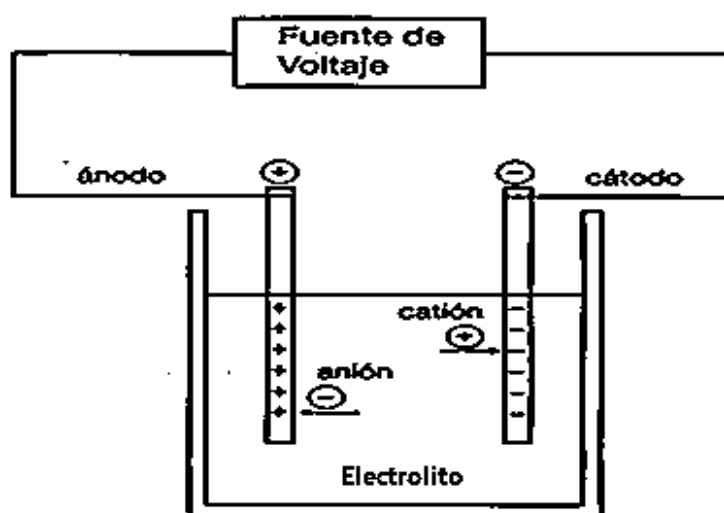


Figura 3. Electrodeposición en una Celda electrolítica.

2.4 ELECTROCROMISMO DEL AZUL DE PRUSIA (PB)

Durante muchos años, la estructura del Azul de Prusia (*Prussian Blue, PB*), también conocido como: Ferrocianuro de hierro (III), Ferrocianuro Férrico, Hexaciano Ferrato (II) de hierro (III) o Hexacianoferrato Férrico; y la relación con su comportamiento electroquímico ha sido fuente de controversia. Los primeros intentos por resolver dicha estructura, o más bien su estequiometría, se remontan al siglo XVII y XIX, cuando químicos tan prestigiosos como: Priestley, Scheele, Bertholet, Gay-Lussac y Berzelius intentaron elucidar la composición química del PB. En 1782 Scheele descubrió que se formaba cianuro de hidrógeno al calentar el PB en una disolución diluida de ácido sulfúrico, mientras que en 1811 la determinación estequiométrica de Gay-Lussac del cianuro de hidrógeno concluyó con la hipótesis de que el PB contenía cianuros en su estructura. Debido a la falta de técnicas analíticas adecuadas, los detalles estructurales e incluso su composición estequiométrica solo pudo ser resuelta parcialmente [9].

El Azul de Prusia pertenece a la familia de los hexacianometalatos metálicos, $\{X_n[Y(CN)_6]_m\}$, donde X e Y son sustituidos por átomos de hierro. Es fácilmente preparado mediante la mezcla de soluciones acuosas de hexacianoferrato (III) (Ferricianuro) con sal de hierro (II), es la ruta preferida para la producción industrial (en lugar de sal de hierro (III) con hexacianoferrato (II) (Ferrocianuro)). En la preparación para la electrodeposición del azul de Prusia, se mezclan sal de hierro (III) con Ferricianuro (III). Según está reportado en la bibliografía, las reacciones en condiciones normales de formación del PB son:



El PB se presenta en tres estados de oxidación, los cuales se diferencian en su color. Así, el estado de oxidación más reducido es conocido con el nombre de Blanco de Prusia (denotado en adelante como PW). Es decir la reducción de PB, da como resultado el PW, también conocido como sal de Everitt (**Imagen 1**), la cual aparece como una película incolora delgada, representada por la siguiente ecuación:



PB

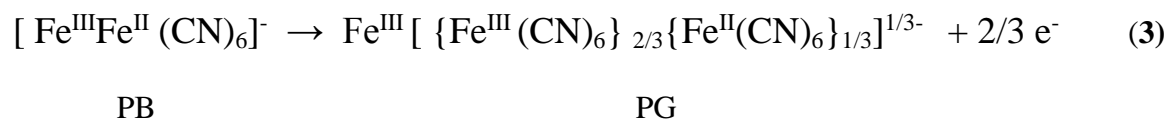
PW



Imagen 1. Película de PB depositada sobre ITO (izquierda), Blanco de Prusia (derecha).

Las películas de PB electrodepositadas pueden estar parcialmente oxidadas de Verde Prusia (PG), una especie históricamente conocida también como Verde Berlín

(Imagen 2) y se le asignó la composición fraccional que se muestra en la ecuación:



Las fracciones 2/3 y 1/3 son más ilustrativas que precisas.

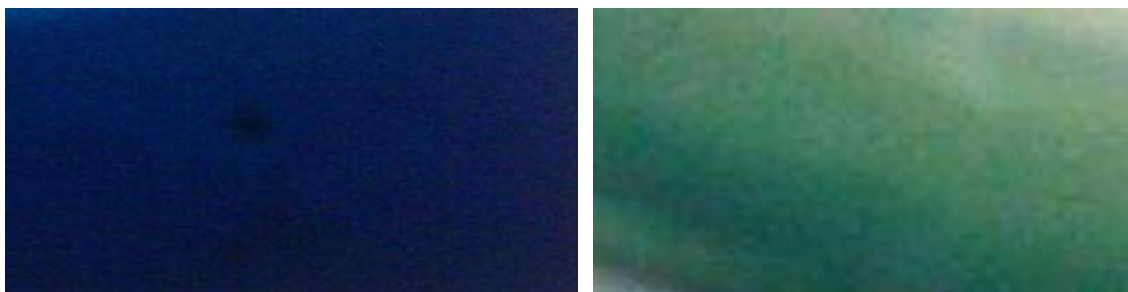
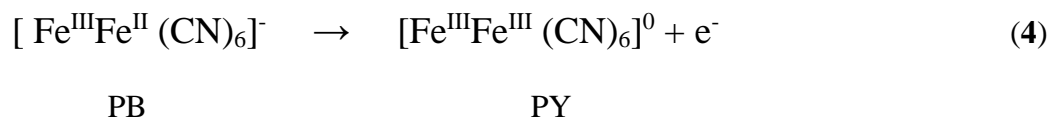


Imagen 2. Película de PB depositada sobre ITO (izquierda), Verde de Prusia (derecha).

La oxidación completa de todos los Fe (III) forman el Marrón de Prusia (PY) que aparece como un volumen sólido marrón en una solución, y como amarillo dorado particularmente (**Imagen 3**), como una forma pura de electrooxidación en una película delgada de PB, la ecuación para el PY es la siguiente:



[10].



Imagen 3. Película de PB depositada sobre ITO (izquierda), Amarillo de Prusia (derecha).

La estructura cristalina del PB corresponde al de la zeolita (**Figura 4**), cuya celda unitaria posee una estructura tridimensional cúbica centrada en las caras [11]. En esta simetría, los átomos de Fe (III) ocupan los vértices y los centros de las caras del cubo, todos ellos coordinados a los átomos de nitrógeno provenientes del ion cianuro. Por su parte, el grupo atómico hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, ocupa los centros de las aristas y la posición central del cubo. Las moléculas de agua completan la esfera de coordinación de los átomos de Fe (III). Encontrándose de manera aleatoria, a lo largo de la estructura, una serie de vacantes en la celda unitaria; debiéndose la no distribución estadística de las mismas, a la inclusión de iones cloruro y cationes en la estructura del polímero inorgánico. Estos iones provienen de los productos de partida en el proceso de síntesis del PB. Con una celda unitaria de 10.2 Å y un diámetro de canal aproximado de 1.6 Å, define en gran medida las propiedades electroquímicas del PB, permitiendo así, la libre difusión a través de su estructura cristalina de moléculas de bajo peso molecular y de ciertos iones. Las reacciones de óxido/reducción son acompañadas por la difusión de cationes (K^+) y aniones (Cl^-) que permiten compensar la carga de los distintos estados redox [12].

Por ello dichas conversiones, PB/PW, PB/PG, PB/PY, son muy influenciadas por el electrolito de soporte, que debe difundir a través de su estructura cristalina. Debido a este mecanismo, sólo los cationes con radios hidratados pequeños, tales como K^+ (1.25 Å), NH_4^+ (1.25 Å), Rb^+ (1.28 Å) y Cs^+ (1.19 Å), pueden difundir libremente por la estructura del PB y compensar las cargas durante la conversión PW/PB. Por otro lado, Na^+ (1.35 Å), Ca^{2+} (1.56 Å), Mg^{2+} (1.61 Å), debido a sus radios hidratados mayores no pueden difundir tan libremente en la estructura tridimensional del PB, dificultando y/o inhibiendo la conversión PW/PB y viceversa.

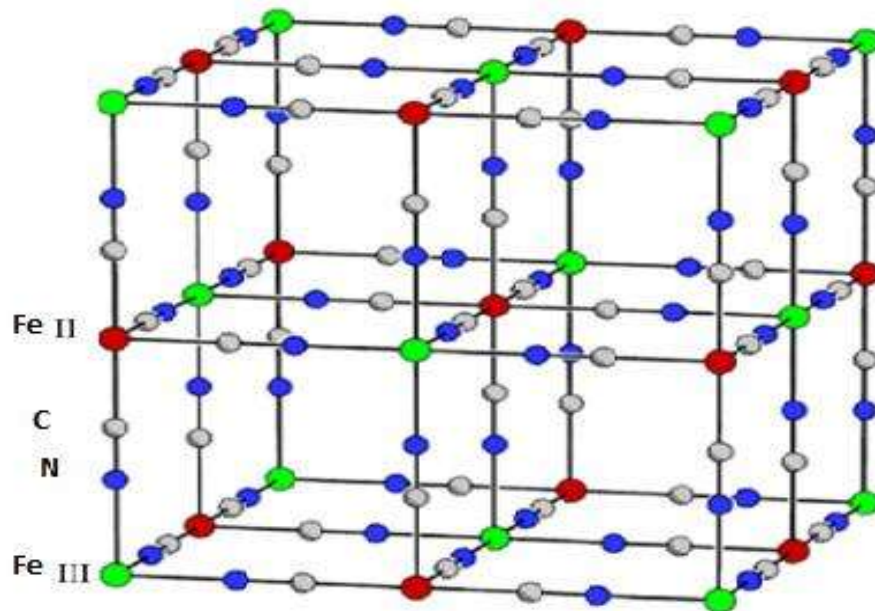


Figura 4. Estructura zeolítica (cúbica centrada en las caras) propuesta para el PB adapta a partir de: <http://mslab.polymer.pusan.ac.kr/english/research.html> [1].

El transporte electrónico a través de las películas de PB puede interpretarse mediante el mecanismo conocido como “salto de electrones”. Feldman y Murray postulan que la velocidad de la transferencia electrónica en el interior de las películas de PB es independiente de la naturaleza del contraion, llegando a la conclusión de que el paso determinante de la transferencia electrónica es un salto de electrones entre átomos de hierro contiguos en la estructura del PB. Crumbliss et al. y F. Vicente et al [13]. Sugieren que la cinética electrónica está controlada por la transferencia electrónica o por la difusión de los iones a través del sistema, según sean el potencial de estudio y las condiciones experimentales. Las películas de PB presentan dos formulaciones diferentes en función de su contenido en iones potasio; el PB insoluble (abreviado i-PB), $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}^{4-}]_3$, y el PB soluble (abreviado s-PB), $\text{K}^+\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. El nombre de soluble e insoluble está relacionado únicamente con la incorporación de iones potasio a la estructura del polímero, no teniendo nada que ver con la auténtica solubilidad del material, ya que ambas estructuras son muy insolubles en agua [14].

El origen del color azul del PB es debido a la transición electrónica desde un ion Fe^{2+} coordinado a un carbono, a un ion Fe^{3+} coordinado a un nitrógeno, dicha transición ocurre cuando la luz visible es absorbida alrededor de los 680 nm. Los depósitos electroquímicos de las películas de PB han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a sus interesantes propiedades electroquímicas y electrocrómicas.

- Estudios de rayos X y difracción de neutrones han revelado una estructura zeolítica con canales de un diámetro de alrededor 3.2 Å. Estos canales son la vía por la cual se produce el movimiento del disolvente y de iones, a través de la película electroactiva [15].
- Medidas electroquímicas en microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM) para electrodeposición potencioestática de PB en oro, han revelado que la ganancia de masa por unidad de área es proporcional a la carga pasada [16].
- Los cambios en los parámetros elipsométricos durante la electrodeposición de PB han revelado el crecimiento inicial de una sola película homogénea durante los primeros 80 segundos, seguido por el crecimiento de una segunda película, más porosa depositada en la parte superior de la película inicial, relativamente compacta e inerte [17].
- Variación de potencial en el electrodo, electrolito soporte y las concentraciones de especies electroactivas, han establecido tres etapas subsecuentes de mecanismo de electrodeposición. En la fase de crecimiento temprana, la superficie se convierte, en una cubierta uniforme de pequeños núcleos de PB que crecen sobre el sustrato del electrodo. En la segunda fase de crecimiento hay un incremento en la tasa máxima de rugosidad, como la zona electroactiva aumenta por la formación y el crecimiento tridimensional de núcleos de PB, atribuidos a la interface de PB formada en su etapa inicial. En la fase final de crecimiento, la difusión de la especie electroactiva está agotada localmente, para ahora la interfaz tridimensional de PB juega un papel cada vez más dominante en el límite de transferencia de electrones, lo que da como

resultado la caída de la tasa de crecimiento [18].

2.5 VOLTAMETRÍA CÍCLICA DEL PB

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica, que se utiliza para la obtención de información sobre las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia electrónica, como los producidos en los materiales electrocrómicos. De esta manera se puede estudiar el comportamiento durante la reacción redox de las especies químicas presentes en ella. En la técnica de voltametría cíclica el voltaje es barrido entre dos valores para un sistema de referencia fijo, comienza en un voltaje inicial (V_i), cuando el voltaje alcanza el voltaje final (V_f) la exploración se invierte y el voltaje es barrido de vuelta hasta el voltaje inicial (V_i), originando una forma triangular. El voltaje se mantiene al principio en el potencial inicial (E_0), donde no se produce ningún proceso de electrolisis, y por lo tanto no existe flujo de corriente, la cual, aparece cuando existe un proceso de transferencia directa de electrones en una reacción de oxidación en un electrodo y la reducción en el otro electrodo. La corriente de reducción (catódica) tiene, por convención en electroanálisis, signo positivo y la corriente de oxidación (anódica) signo negativo, cuando vamos aumentando el voltaje, el compuesto que esta reducido empieza a recibir electrones, originando que la superficie del otro electrodo se oxide. A un valor determinado la dirección de barrido cambia de sentido ocasionando a la superficie oxidada, que vuelva a ser reducida. Una vez que el voltaje vuelve al punto inicial se puede considerar finalizado el experimento. Posteriormente se mide la respuesta de la especie electroactiva en un gráfico, registrándose curvas I-E, que son comúnmente denominadas *voltamogramas*.

La **Figura 5** muestra un voltamograma cíclico de la transición PB-PW. Para todas las reacciones redox del Azul de Prusia hay un contra-ión intermitente que se mueve dentro o fuera de las películas para mantener la electro neutralidad general. La transferencia de electrones se produce en la interfase electrodo-sustrato de la película, mientras que el contra-ión entra o sale produciendo la interfaz película-electrolito; no se ha demostrado cual película transporta a través de ella el electrón o el ion que determina la tasa de coloración.

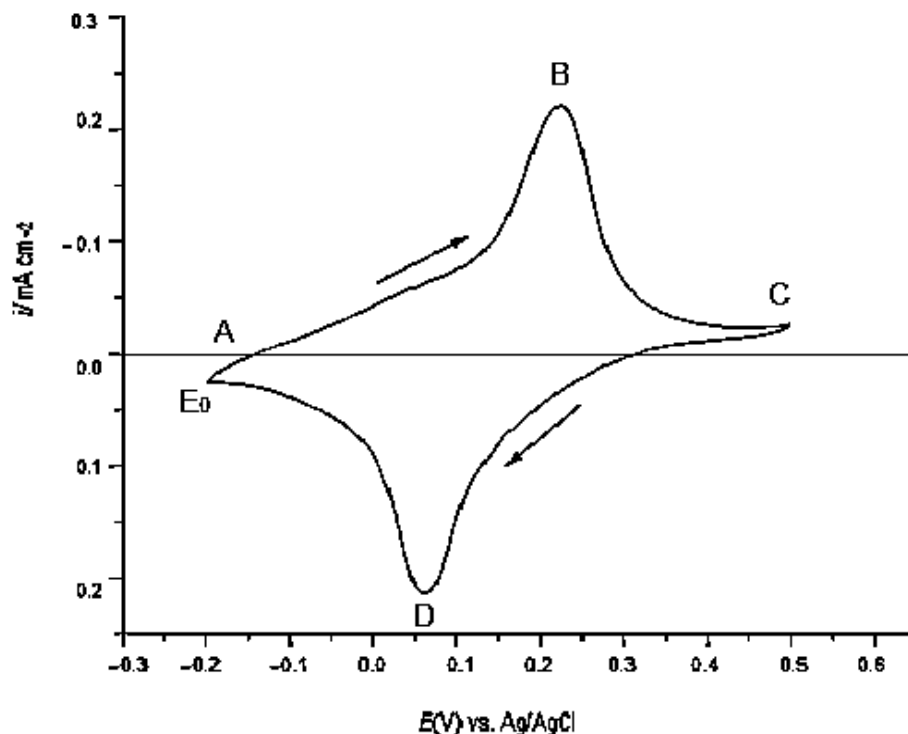


Figura 5. Voltamograma cíclico con velocidad de barrido 5mVS^{-1} para un electrodo de Vidrio/ITO/PB en solución de KCL (0.2 mol dm^{-3}) como electrólito soporte. Muestra una onda voltamétrica para el cambio redox PB-PW. El potencial inicial fue de $+0.5\text{ V vs Ag/AgCl}$, las flechas indican la dirección de barrido del potencial [2].

Al principio del experimento la solución contiene sólo la forma reducida de las especies químicas redox, por lo que a potenciales menores del potencial redox, no hay conversión del estado reducido al oxidado, la forma oxidada (punto A). Al comenzar el proceso aparece una corriente de oxidación anódica que crece muy rápidamente hasta llegar al punto máximo del potencial redox. En el pico anódico (punto B) el potencial redox es lo suficientemente positivo para que cualquier especie reducida que alcance la superficie del electrodo sea instantáneamente oxidada, pasando a estar en el estado oxidado. La corriente seguirá disminuyendo lentamente, ya que el electrodo se encuentra oxidado hasta que llegue el punto donde el voltaje de barrido cambie de sentido. Por tanto la corriente depende ahora tanto de la tasa de transferencia de masa en la superficie del electrodo como de la dependencia con el tiempo, lo que produce una forma asimétrica del pico. Cuando el barrido cambie de sentido (punto C) la corriente continúa descendiendo, hasta cerca del

potencial redox. En este punto se produce la reducción, pasando la especie activa del estado oxidado al estado reducido, lo que causa una corriente catódica que eventualmente produce una respuesta en forma de pico (punto D). La VC es útil ya que se puede tener una idea del valor del potencial al que se oxida o se reduce una especie, y del potencial al que se reduce u oxida la especie formada [19].

Aunque en la práctica, en los dispositivos electrocrómicos basados en PB, se han explotado primordialmente la transición de PB-PW esto no rige que tengamos que estudiar solamente esta transición, ya que hay cuatro posible colores de PB para dispositivo electrocrómicos, el espectro de las formas de PB, amarillo, verde, azul y blanco y sus variantes redox, están mostradas en la **Figura 6**. Junto con el espectro de dos posibles estados intermedios entre las formas azul y amarillo, la banda de absorción del amarillo corresponde con PY $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^0$ en solución, siendo la máxima de ambas 425 nm y coincidiendo con el máximo de absorción de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Para un incremento de +0.50 V a potenciales de mayor oxidación, el pico original de PB 690 nm, continuamente cambia a longitudes de onda mayores y la absorción disminuye, mientras el pico incrementa establemente a 425 nm debido, al incremento de absorción de PY $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^0$. Un amplio pico voltamétrico es usualmente visto para PB-PY en contraste con un pico marcado en la transición de PB-PW, aparentemente implica un rango de composición involucrado. Como sea dos picos PB y PY señalan voltamétricamente a una composición intermedia específica cómo se ha visto, primero atribuida a la ausencia de rastros de Cl^- de estas muestras, pero después también se observó en una lenta voltametría sobre PB en KCL. De esta manera el color verde intermedio observado en la voltametría de PB-PY podría ser un verdadero compuesto, así como también un cambio continuo del fenómeno de valencia mixta, una series de soluciones solidas de PB + PY , o variaciones físicas de mezclas de microcristales de PB + PY [20].

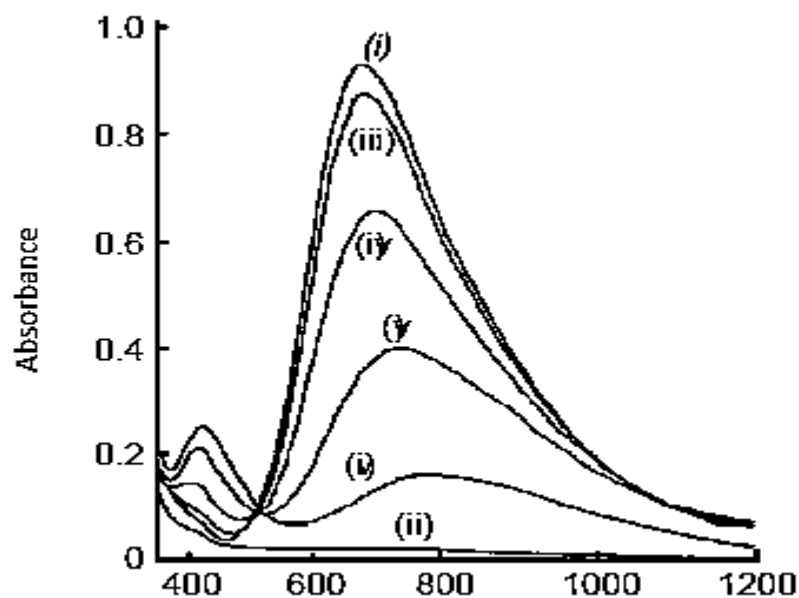


Figura 6. Espectros de películas de hexacianoferrato férrico sobre vidrio recubierto con ITO a varios potenciales [(i) +0.50 (PB, azul), (ii) -0.20 (PW, transparente), (iii) +0.80 (PG, verde), (iv) +0.85 (PG, verde), (v) +0.90 (PG, verde) y (vi) +1.20 V (PY, amarillo) (potenciales vs. SCE)] con KCL 0.2 mol dm^{-3} + HCL 0.01 mol dm^{-3} como electrolito soporte. Longitud de onda (abscisas) en nm [3].

PROPIEDADES DEL ITO

Uno de los conductores transparentes más usado en electrocromismo, es el óxido de indio dopado con estaño como una película delgada sobre vidrio. El óxido de indio y estaño $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$ es eléctricamente semiconductor y no metálico, transparente como película delgada pero en forma masiva tiene un color amarillo-gris.

El óxido de indio es un compuesto químico, un polvo de color amarillento con peso molecular de 277.64 g/mol , insoluble en agua. El óxido de indio muestra sus propiedades más interesantes cuando se encuentra dopado con dióxido de estaño formando así el ya mencionado ITO. Las láminas delgadas de ITO contienen 90% In_2O_3 y 10% de SnO_2 . Su transparencia (transmitancia $\sim 80\%$) y conductividad eléctrica conductividad $> 10^3$

S/cm (conductividad del cobre 58.108×10^4 S/cm), lo han convertido en uno de los materiales más utilizados en la tecnología de las películas conductoras transparentes. La escasez del In, combinada con la gran demanda por la industria, ha subido mucho el precio de su fabricación, resultando en la investigación sobre posibles materiales para sustituirlo. Uno de los candidatos más potentes son los recubrimientos de nanotubos de carbono o de grafeno, los cuales, aparte de alta transmitancia y conductividad, ofrecen flexibilidad, algo que falta al ITO. Sin embargo, algunas ventajas del ITO en frente de dichos candidatos son la alta resistencia a la humedad, su baja sensibilidad a los ácidos y no se oxida nativamente en la presencia del aire.

La mayoría de las aplicaciones que usan el ITO, son aplicaciones optoelectrónicas, como pantallas LCD, planas, de plasma, así como pantallas táctiles, las cuales se utilizan en dispositivos de la vida cotidiana, como los “smartphones” y las “tablets”. También se utiliza en celdas solares, como sustrato superior, permitiendo a la luz visible llegar hasta el dispositivo, pero encargado del transporte de la corriente.

Como hemos visto, el ITO es el material dominante en el módulo de los sustratos conductores transparentes, se aplican en diversos dispositivos de tecnologías emergentes, así como en dispositivos de nuestra vida cotidiana. Su diversidad como material, permite crecer varios tipos de estructuras, como láminas delgadas, nanohilos, nanopartículas, nanotubos...y muchas más, dependiendo las aplicaciones que se requiere servir.

PROPIEDADES DEL PEDOT

PEDOT (polietilendioxitiofeno), polímero que presenta unas características superiores de conductividad, llegando a presentar valores iguales o mayores de 10^3 S/cm, empleado en multitud de aplicaciones y que ópticamente tiene la ventaja de presentar una transparencia muy alta en su estado oxidado, frente a un azul intenso fuertemente absorbente en su

estado reducido. Estas características, junto con su gran estabilidad, han permitido que sea el polímero mayoritariamente utilizado en dispositivos de transmisión variable.

PEDOT (PSS) o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno, es una mezcla de polímeros. Uno de los componentes en esta mezcla es el sulfonato de poliestireno de sodio, el otro componente de poli (3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT es un polímero conjugado basado en politiofeno. Se utiliza como un polímero transparente, conductora de alta ductilidad en diferentes aplicaciones. Si los compuestos orgánicos, incluyendo disolventes de alto punto de ebullición como metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, sorbitol, líquidos iónicos y tensioactivos, se añaden la conductividad aumenta en muchos órdenes de magnitud. Esto hace que sea también adecuado como electrodo transparente, por ejemplo en pantallas táctiles, diodos emisores de luz orgánicos y papel electrónico para reemplazar el óxido de indio y estaño utilizado tradicionalmente. Debido a la alta conductividad (es posible lograr hasta 1×10^3 S /cm), que puede ser utilizado como un material de cátodo en condensadores en sustitución de dióxido de manganeso o electrolitos líquidos. Una capa conductora de PEDOT (PSS) en el vidrio se obtiene por lo general, por recubrimiento por centrifugación y expulsando el agua con la aplicación de calor.

CAPÍTULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una exposición detallada de la forma en que se realizaron los diferentes experimentos de esta tesis. Se describe primero los materiales y reactivos para la síntesis de PB así como la forma en que se depositaron las películas de PB sobre los vidrios con ITO. Después se describe la segunda etapa que implica el cambio de coloración en la película, y donde observamos las propiedades electrocrómicas del Azul de Prusia. Finalmente como se depositó la película conductora de PEDOT (PSS) sobre el vidrio, con el objetivo de comparar con las películas depositadas sobre ITO.

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PB

Para la electrodeposición del Azul de Prusia utilizamos los siguientes reactivos y materiales:

- i. Material de Laboratorio: Vasos de precipitados, agua destilada, cables eléctricos (caimanes), guantes, cubre bocas.
- ii. Balanza analítica.
- iii. Parrilla y Agitador magnético marca Fisher Scientific modelo Isotemp[®].
- iv. Electrodo de grafito.
- v. Electrodo de vidrio/ITO (vidrio de aluminosilicato de boro 25×75×1.1 mm. Superficie recubierta con Óxido de Indio y Estaño, resistencia superficial $R_s = 5-15 \Omega$, Delta Technologies[®]).
- vi. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido.
- vii. Ferricianuro de Potasio (Potasio Hexacianoferrato III, $K_3Fe(CN)_6$, $M = 329.25$ g/mol, pureza 99%, SIGMA-ALDRICH[®]).

- viii. Sulfato férrico (Sulfato de hierro (III), $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $M = 399.88 \text{ g/mol}$, pureza 75.1% , J.T.Baker®).
- ix. Fuente de alimentación (BK PRECISION® Programmable DC Power Supplies, Modelo 9186).

En seguida se muestran algunas fotografías de los materiales utilizados:



Imagen 4. Fuente de Alimentación.



Imagen 5. Vidrio recubierto con ITO.

3.2 MÉTODO DE TRABAJO PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE PB

Enseguida se muestra una secuencia de pasos que se realizaron para llevar a cabo la electrodeposición del Azul de Prusia.

- I. Se prepararon 0.05 M de sulfato Férrico y 0.05 M de Ferricianuro de Potasio, se vertieron cada una de las sales en un vaso de precipitados, se solvataron las dos hasta 10 ml con agua destilada, se introdujo el agitador magnético y se mezclaron en la parrilla magnética, en otro vaso de precipitados se añadieron las dos soluciones y se mezclaron, se diluyeron en esta solución 5 ml de ácido sulfúrico,

previamente diluido en agua destilada a 0.05 M. Las soluciones mencionadas anteriormente se muestran en la siguiente imagen (**Imagen 6**). Estas soluciones, aportan los iones Fe^{3+} y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ para dar lugar a la solución café-amarilla que es el resultado del equilibrio de la ecuación.

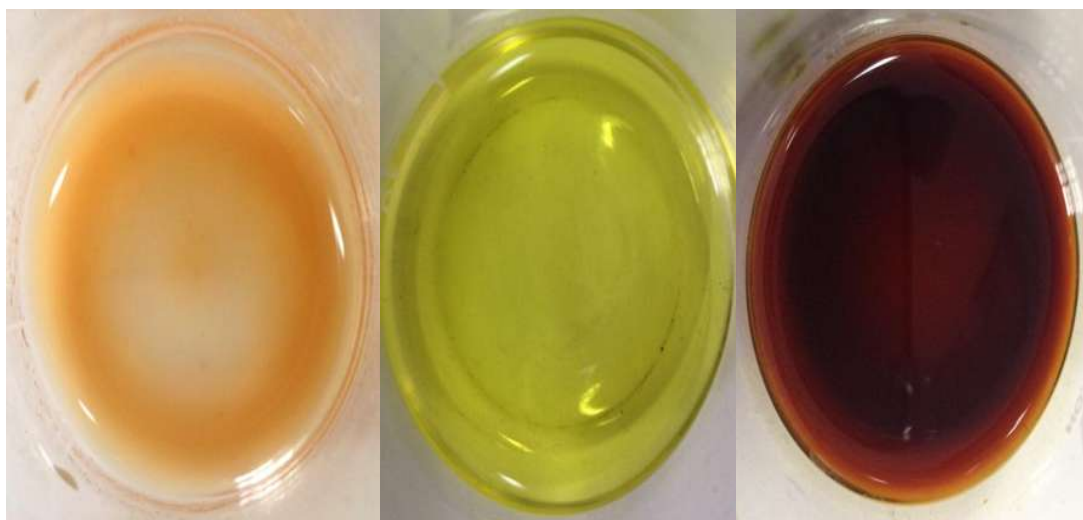
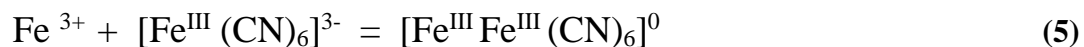


Imagen 6. Soluciones: Sulfato Férrico, Ferricianuro de Potasio, mezcla de las anteriores.

- II. Se construyó la celda electroquímica que tiene como electrolito de soporte la solución café-amarilla que se preparó en I, como electrodo de trabajo el vidrio recubierto con ITO, y como contraelectrodo el electrodo de grafito, conectados cada uno a los caimanos y estos últimos a la fuente de alimentación, el contraelectrodo al polo positivo (+) y el electrodo de trabajo al polo negativo (-). Se debe tener cuidado en la conexión del caimán al vidrio con ITO ya que se puede desprender la película de ITO, para esto se cubre con suficiente aluminio la parte donde se conectara el caimán. Los electrodos deben estar de forma paralela y los caimanos no deben tocar la solución. En la siguiente fotografía se muestra la celda construida para hacer el depósito.



Imagen 7. Celda para la electrodeposición del PB.

Durante la deposición, el Ferricianuro de potasio $K_3[Fe(III)(CN)_6]^{3-}$ se reduce en el electrodo de vidrio/ITO para producir Ferrocianuro potásico $K_4Fe(II)(CN)_6$. El $K_4Fe(II)(CN)_6$ en el electrodo de vidrio reacciona con el sulfato férrico Fe (III) en la solución para dar lugar a Azul de Prusia insoluble, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. La electrodeposición implica la reducción (ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora. En el caso del PB la ecuación química que representa la reducción es la siguiente.



- II. La película de PB fue depositada, retirada de la celda para ser secada al aire libre o con una secadora. En la siguiente fotografía se muestra algunas películas que se depositaron durante 60 s, 20 s y 10 s respectivamente como se muestra en la siguiente imagen.

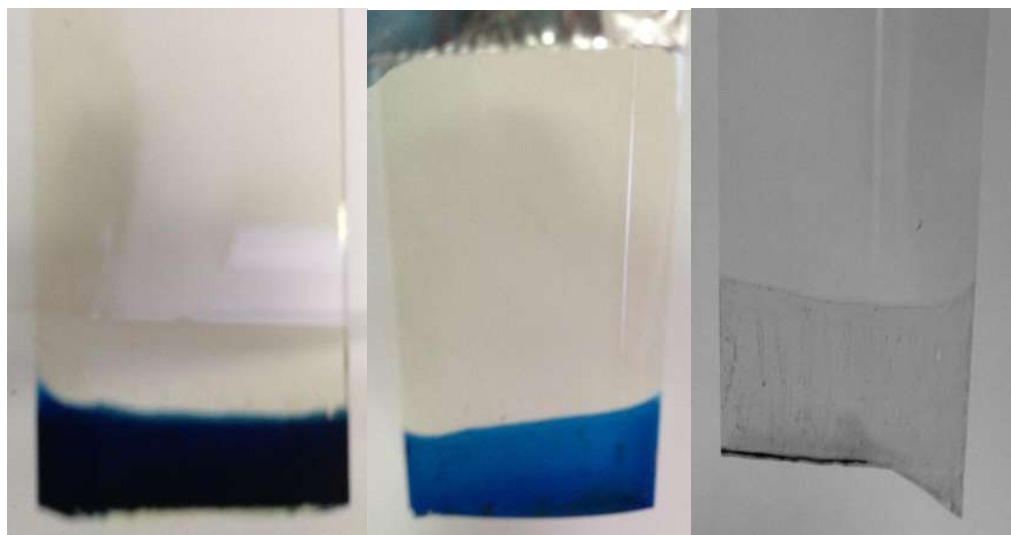


Imagen 8. Películas depositadas sobre Vidrio/ITO (Vidrio/ITO/PB).

3.3 MATERIALES Y REACTIVOS PARA EL ELECTROCROMISMO DEL PB

- i. vasos de precipitados.
- ii. Cloruro de potasio (Cloruro Potásico, KCl, $M = 74.75 \text{ g/mol}$, pureza 99.0%, Jalmek[®]).
- iii. Electrodo de vidrio/ITO/PB.
- iv. Electrodo de grafito.
- v. Agua destilada.
- vi. Ácido sulfúrico.
- vii. 2 cables eléctricos.
- x. Fuente de alimentación (BK PRECISION[®] Programmable DC Power Supplies, Modelo 9186).

En la siguiente imagen se muestra la película de vidrio/ITO/PB depositada durante 20 s. utilizada como electrodo de trabajo.



Imagen 9. *Película de Vidrio/ITO/PB.*

3.4 MÉTODO DE TRABAJO PARA EL ELECTROCROMISMO DEL PB

El procedimiento que sigue es el que se llevó a cabo para el cambio de coloración de la película de PB. Se preparó 1 M de cloruro de potasio KCl (la elección del electrolito se realizó en base a la revisión bibliográfica; así como una serie de criterios relacionados con la aplicabilidad industrial del proceso, tales como la sencillez de la formulación y la eficiencia del proceso), se solvató con agua destilada hasta 25 ml, agregando 1 ml de ácido sulfúrico diluido a 0.05 M, en esta solución se insertó como contraelectrodo el grafito conectado al polo (-) y como electrodo de trabajo el sistema vidrio/ITO/PB (explicado en la metodología anterior) conectado al polo (+) de la fuente de poder, como se muestra en la siguiente Imagen (**Imagen 10**). En esta película se aplicó un potencial de 1.5 V, observando casi inmediatamente (2 s aproximadamente) el cambio de coloración que pasa de azul a amarillo-verde (**Imagen 11**). También observamos que al dejar de aplicar potencial a la celda, la película regresa a su color inicial azul en 2 s.

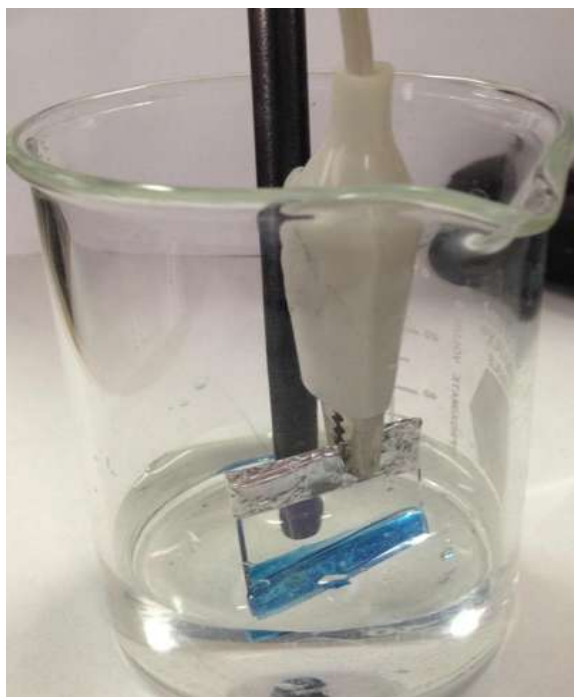


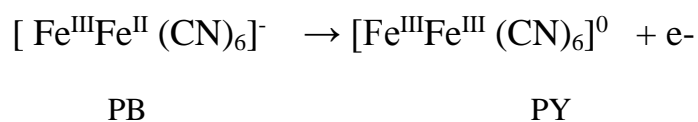
Imagen 10. Celda constituida por: solución de KCl, electrodo de trabajo Vidrio/ITO/PB, contraelectrodo de grafito.



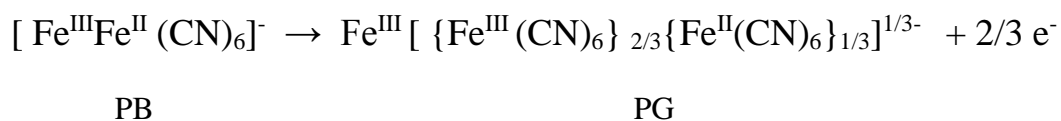
Imagen 11. Electrocrómismo del Azul de Prusia.

El electrolito de soporte KCl no reacciona químicamente con la película de PB, ni con el contraelectrodo de grafito, simplemente es para conducir iones y mantener el flujo de la corriente, la fuente no produce electrones, sólo los transporta de un lugar a otro, así los electrones que la fuente suministra al cátodo, provienen del ánodo. La función de la fuente es elevar la energía potencial de los electrones del cátodo. Los cationes en nuestra celda son K^+ , H^+ aportados por KCl, H_2SO_4 respectivamente, estos son atraídos hacia el electrodo de grafito. Los aniones son Cl^- , SO_4^- aportados por KCl, H_2SO_4 respectivamente, atraídos hacia el ánodo electrodo Vidrio/ITO/PB. Donde se hace el proceso de transferencia de electrones: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ que produce el cambio de coloración de la película de PB.

La reacción de transferencia de electrones en presencia de KCl como electrolito soporte se formula de la siguiente manera:

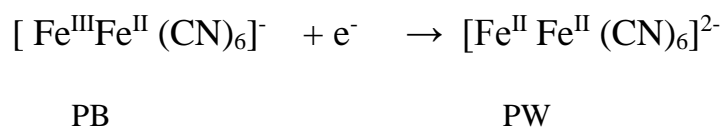


Donde PB representa la película depositada sobre el vidrio/ITO, y PY representa el cambio de coloración de la misma a Amarillo de Prusia. En el caso en que la película se colorea verde la ecuación química que la representa es la siguiente:



Las fracciones 2/3 y 1/3 son más ilustrativas que precisas.

El cambio de coloración de la película azul a incolora, es representado por la siguiente ecuación:



3.5 PELÍCULAS CONDUCTORAS DE PEDOT (PSS)

En esta tesis se trabajó con el poli (3,4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno o PEDOT (PSS) como película conductora, se recubrió el vidrio por inmersión en la solución de PEDOT (PSS) que fue adquirida de Sigma-Aldrich como se muestra en la (**Imagen 12**). Cuyas propiedades físicas y químicas básicas son:

Composición: PEDOT contiene 0.5% en peso, PSS contiene 0.8% en peso.

Concentración: 1.3% en peso, dispersión en H₂O.

Conductividad: 1 S/cm. (conductividad del cobre 58.108×10^6 S/m. o 58.108×10^4 S/cm.)

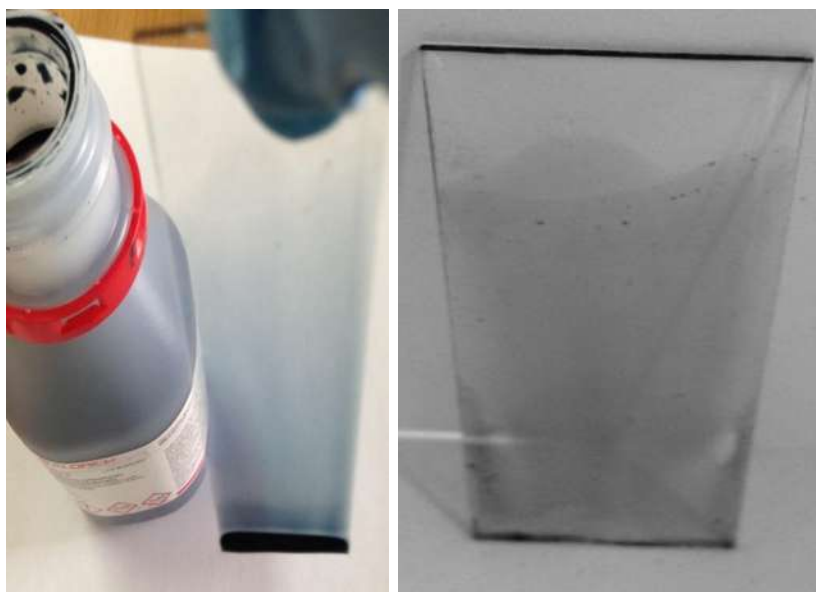


Imagen 12. Película de PEDOT (PSS) sobre cristal después de la inmersión.

Una vez que se tenía la capa conductora de PEDOT (PSS) se sigue el mismo procedimiento para el depósito de PB que se hizo para la capa conductora de ITO, primero se electrodeposita sobre esta capa el PB (explicado en 3.2), segundo se coloca la película obtenida en la celda que contiene CKI como electrolito de soporte y se le aplica potencial (explicado en 3.4). Para observar las propiedades electrocromáticas de la película Vidrio/PEDOT (PSS)/PB.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En una celda de electrodeposición intervienen muchas variables experimentales que influyen en la eficiencia del proceso y en la composición, morfología, estructura y propiedades de los depósitos. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las variables que influyen en el comportamiento electrocrómico del PB, comenzando con la relación que hay entre el tiempo de depósito y el grosor de la película depositada, seguido del estudio de la estabilidad química de las películas a distintos pH, y finalmente se encuentra el rango de voltajes a los cuales la película cambia de coloración uniformemente, para así determinar en qué circunstancias la película muestra un desempeño adecuado para nuestro fin, aunado a esto se hicieron otros estudios como el de las películas de Azul de Turnbull para compararlas con las películas de PB y el estudio de la resistividad de los dos conductores utilizados ITO y PEDOT (PSS) para comparar sus propiedades conductoras.

4.1 GROSOR DEL DEPÓSITO DE PB VS TIEMPO DE DEPÓSITO

Para este estudio se depositaron 4 películas a diferentes tiempos de depósito: 60 s, 20 s, 10 s y 5 s. Aquí se obtuvo la relación que hay entre el tiempo en que se depositó cada película y el grosor de esta que resultó ser de tipo lineal.

El grosor de las películas fue medido con una regla milimétrica (espaciada a 10 μm) en el microscopio estereoscópico de la siguiente manera: tomamos una fotografía de cada película y de la regla milimétrica en el microscopio, se tomaron todas las imágenes con el máximo aumento de 230 X, a la misma distancia entre la lente y el objeto a estudiar (películas, regla milimétrica), en el programa Paint editamos las fotografías sobreponiéndolas como se muestra en las imágenes (**Imagen 13**, **Imagen 14**), de aquí obtenemos los datos

de las medidas del grosor de las películas. En la **Tabla 1** se muestran las medidas obtenidas y graficadas en el programa Origin, como observamos en la gráfica la curva a la cual se aproxima la relación que hay entre el tiempo de depósito y el grosor de la película es de tipo lineal, con un error cuadrático de 0,99338 (**Grafica 1**). Mediante inspección visual se notó que las películas de 5 s, 10 s, 20 s, se depositan uniformemente de forma plana sobre la superficie de Vidrio/ITO, en la película de 60 s el depósito no era uniforme y vista en el microscopio tenía forma rugosa como se ve en la **imagen 14** (derecha).

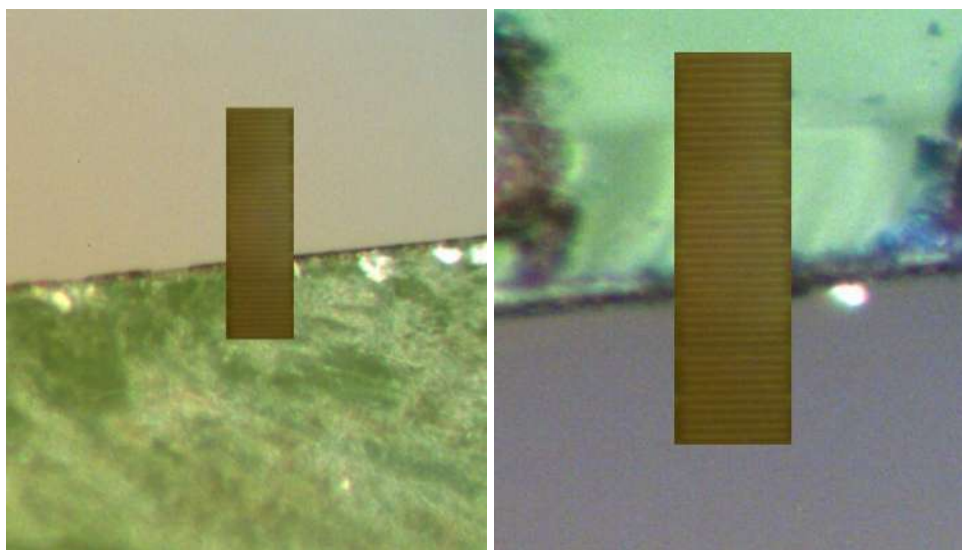


Imagen 13. *Medición de películas de PB depositadas durante 5 s (izquierda), 10 s (derecha).*

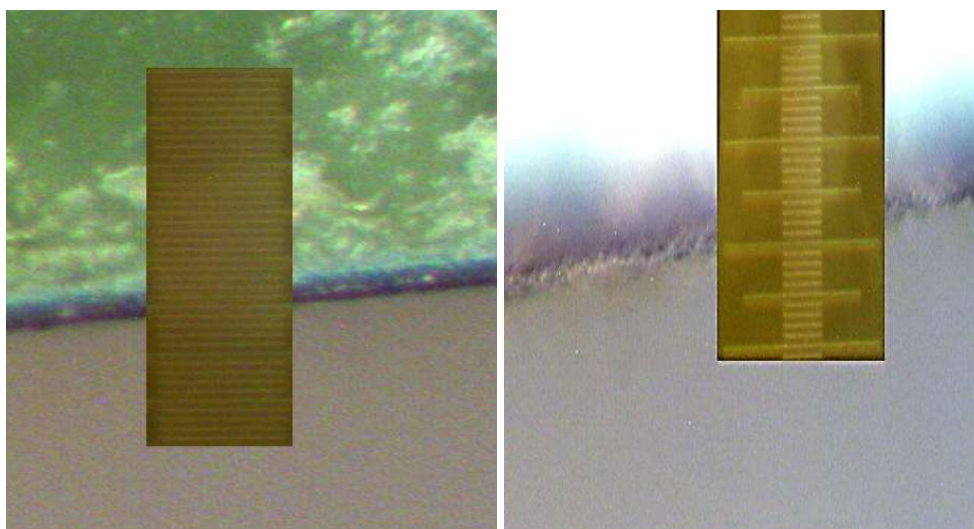
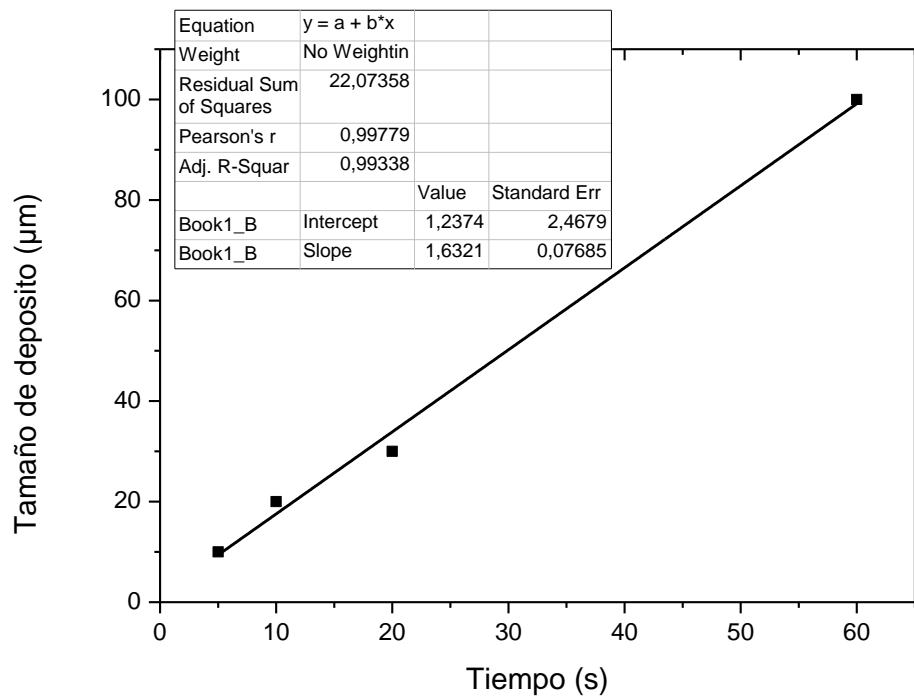


Imagen 14. *Medición de películas de PB depositadas durante 20 s (izquierda), 60 s (derecha).*

Tabla 1. Datos obtenidos para el grosor de las películas de PB.

Tiempo de depósito (s)	Grosor de película (µm)
5	10
10	20
20	30
60	100




Grafica 1. Tiempo de deposición (s) eje x vs grosor de la película (µm) eje y.

4.2 EFECTO DEL pH

El pH afecta al sistema, pues las variaciones de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones, la evolución de hidrógeno se producirá a pH bajos, y cuando esta incrementa el pH de la solución se va incrementando en la región cercana al electrodo, lo que puede ocasionar la formación de hidróxidos en la superficie y por lo tanto afectar el comportamiento del electrodo.

El estudio se llevó a cabo en la celda que contiene CKI (1M) como electrolito de soporte, electrodo de grafito como contraelectrodo, película de Vidrio/ITO/PB depositada durante 20 s como electrodo de trabajo, el potencial eléctrico aplicado en la celda fue de 1.5 V. Variando el pH con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio como agentes controladores de pH, desde 0 incrementando en uno hasta llegar a 10. De este estudio se obtuvo un rango de pH, en el cual la película no sufría deterioro en la superficie es decir es estable químicamente de 2 a 6. En este rango la película cambia de color reversiblemente. A partir de 7 la película se desprendía y diluía en el electrolito (**Imagen 15**), igualmente sucedía para pH muy ácidos desde 0 a 2 (denotado en la tabla 2 como Película soluble). Esto se muestra esquemáticamente en la siguiente tabla.

Tabla 2. Efecto de pH en la película de PB

	Rango de valores de pH	Efecto de pH en la película
	0 – 2	Película soluble
	3 – 6	Químicamente estable
	7 – 10	Película soluble

En la siguiente imagen se muestra el efecto del pH sobre la película de PB depositada durante 20 s, muestra el antes y el después de ser introducida en solución de KCl a pH de 10. Como se ve en la fotografía al interaccionar el PB con la solución, se produce un deterioro en la superficie depositada.



Imagen 15. Efecto de pH sobre Película de PB introducida en solución a pH de 10.

Esto concuerda con lo reportado en la bibliografía, a continuación se muestra los resultados de diferentes autores. La desventaja principal de PB es su solubilidad a pH neutro y básico. Dicha solubilidad está relacionada con la formación de hidroxocomplejos de hierro y la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de pH 6.4, que en definitiva, producen la ruptura de los enlaces CN-Fe-CN. Diferentes estudios de estabilidad indican que el depósito de PB puede ser estabilizado en medio neutro y básico modificando el procedimiento de deposición, aunque existen numerosas variaciones más o menos laboriosas, las etapas claves se pueden resumir en: (1) electrodeposición en medio ácido 0.1 M de KCl y HCl, (2) activación por ciclado a potencial controlado, (3) estabilización térmica. Otros métodos propuestos consisten en modificar ligeramente su estructura química, así como su estructura tridimensional para evitar la libre difusión de grupos OH^- a través del cristal. Sin embargo, un enfoque más práctico utiliza el recubrimiento y/o codeposición de PB con diversos polímeros como: Nafion, PPY, PANI y PoPD, mejorando así, su estabilidad operativa y selectividad frente a diversas sustancias electroactivas [21].

4.3 EFECTO DEL VOLTAJE APLICADO

Los dispositivos electrocrómicos funcionan por medio de la aplicación de potenciales eléctricos. Esta ventana de potencial electrocrómica, es decir, el rango de potenciales para los cuales existe una variación en el espectro óptico del material, fue determinado, para nuestras películas de Vidrio/ITO/PB. La evaluación se hizo mediante inspección visual de la superficie, teniendo en cuenta factores como color, textura y uniformidad desde un punto de vista macroscópico. Para este estudio, se utilizó la fuente de alimentación y la celda que contenía KCl (1M) como electrolito de soporte, grafito como contra electrodo, Vidrio/ITO/PB como electrodo de trabajo, a pH 3, variando el potencial desde 0.5 V hasta 6 V, para 4 películas depositadas de PB con tiempo de depósito de 5 s, 10 s, 20 s y 60 s.

A continuación se describe el comportamiento de las películas sometidas a diferentes potenciales eléctricos:

- Película 1. Depositada durante 5 segundos, el área de la superficie depositada es de $1 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Esta capa es diluida en la solución, después de 4 ciclos reversibles de color, a potencial de 0.5 V, debido a que el PB se forma entre los 8 y 10 s. En la siguiente imagen se muestra un video comprimido con duración de 33 s. El color inicial de la película se muestra en la imagen (izquierda), las imágenes intermedias muestran el cambio de color que presentó la película durante la aplicación del potencial, hasta llegar a la imagen final (derecha) donde se observa que el depósito ya no está presente, la película dejó de funcionar como material electrocrómico.



Imagen 15. Cambio de coloración de la película PB depositada durante 5 segundos.

- Película 2. Depositada durante 10 segundos, el área de la superficie depositada es de $1 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Esta película es mostrada en la siguiente imagen que es un video comprimido con duración de 2.34 min, durante este tiempo la película se sometió a 13 ciclos reversibles de coloración, cabe mencionar que en otro experimento, otra película de este tipo fue sometida a 50 ciclos reversibles sin desgaste alguno a potencial constante de 1.5 V, autores han reportado hasta 250 ciclos [22]. En la imagen se muestra el cambio de coloración que pasa de azul a amarillo-transparente a partir de 0.8 V hasta 6 V reversiblemente. A este último potencial la película tarda más tiempo en regresar a su coloración inicial (aproximadamente 10 s), además el PB se solubiliza y la película se degradada.



Imagen 16. Cambio de coloración de la película PB depositada durante 10 segundos.

- Película 3. Depositada durante 20 segundos, la superficie depositada es de $.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Esta película es mostrada en la siguiente imagen que es un video comprimido con duración 2.12 min, durante este tiempo la película se sometió a 16 ciclos reversibles de coloración sin pérdida de homogeneidad en la superficie, en la imagen se muestra el cambio de coloración que pasa de azul a amarillo-verde desde 1 V hasta 4 V reversiblemente, a los 4 V la película comienza a desprenderse y disolverse en el electrolito de soporte, perdiendo su homogeneidad.



Imagen 17. Cambio de coloración de la película PB depositada durante 20 segundos.

- Película 4. Depositada durante 1 minuto, la superficie depositada es de aproximadamente $1.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Esta película es mostrada en la siguiente imagen que es un video comprimido con duración de 4.37 min, durante este tiempo la película se sometió a 20 ciclos reversibles de coloración, cambia su coloración de azul a amarillo-verde reversiblemente desde 1.5 V, continuando con este comportamiento hasta los 4 V donde la película no presenta cambio de coloración, esta película presenta un cambio de color no homogéneo como vemos en la siguiente imagen hay partes del depósito que siguen azules al momento de aplicarle el potencial.



Imagen 18. Cambio de coloración de la película PB depositada durante 60 segundos.





































- También se depositó una película durante 10 minutos cuyo grosor era de $150 \mu\text{m}$, al ser introducida en la solución de KCl, un exceso de la capa se desprendía al aplicarle potencial de 1.5 V, quedando una película de $15 \mu\text{m}$ que cambio de color azul a amarillo-verde, como se muestra en la siguiente imagen.



Imagen 19. Cambio de coloración en película depositada durante 10 minutos.

Como se muestra en la **Tabla 3** las películas tienen aproximadamente todas la misma ventana de potencial desde 1.5 V que comienza o está ya presente el cambio de coloración hasta 3 V, debido a que a los 4 V comienzan a perder sus propiedades electrocrómicas por el desgaste de las películas.

Tabla 3. Muestra la ventana de potencial en el cual cambian de color las películas.

Potencial aplicado (V)	0	0.8	1	1.5	2	3	4	5	6
Película 1									
Película 2									
Película 3									
Película 4									

4.4 PB vs AZUL DE TURNBULL

En este trabajo de tesis se preparó el Azul de Turnbull (en adelante denotado TB) con el objetivo de compararlo con el PB en cuanto a sus propiedades electrocrómicas, el TB es un compuesto que se forma mezclando sulfato ferroso que aporta el ion ferroso Fe^{2+} con ferricianuro de potasio $K_3Fe(CN)_6$. Para su preparación se sigue la metodología explicada anteriormente en la sección 3.1 con una acepción, en la preparación del TB se sustituye el sulfato férrico por sulfato ferroso, el resultado de esta mezcla, es una solución color azul que al electrodeponerse sobre Vidrio/ITO mantiene la misma coloración azul. Igualmente para observar las propiedades electrocrómicas del TB, se preparó una celda de KCl como la mencionada en la sección 3.4. En las siguientes fotografías se muestran algunas películas depositadas durante 10 min, 20 min y 30 min y el cambio de coloración que presentaron al

aplicarles a cada película un potencial de 1.5 V, como se ve en las fotografías los depósitos de TB no son homogéneos, hay grietas en la superficie depositada y el cambio de coloración es parcial en la superficie.

La fórmula química del Azul de Turnbull es la siguiente:

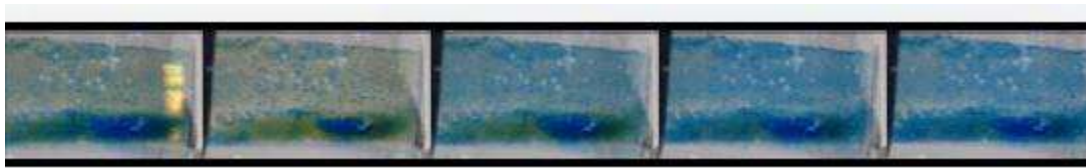
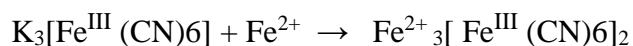


Imagen 20. Tiempo de depósito 30 minutos, Voltaje aplicado de 1.5 V.



Imagen 21. Tiempo de depósito 20 minutos, Voltaje aplicado de 1.5 V.



Imagen 22. Tiempo de depósito 10 minutos, Voltaje aplicado de 1.5 V.

Para comparar la rugosidad de los depósitos de TB y PB, se ha hecho un estudio de dos películas la primera de TB depositada durante 20 min, la segunda de PB depositada durante 20 s, obteniendo una imagen tridimensional de las superficies en el microscopio de fuerza atómica (AFM) barriendo una área de $17 \mu\text{m} \times 17 \mu\text{m}$, en modo de no contacto. En las siguientes imágenes se muestran las micrografías obtenidas en el AFM, se puede establecer que el crecimiento de los depósitos de PB no es de forma plana como se ven a simple vista en la **Imagen 25**, debido a la existencia de bordes, las superficies de PB son más rugosas que las de PT como se observa en las micrografías, aunque los depósitos de PB son más homogéneos sobre la superficie y con tiempos de depósito del orden de segundos.

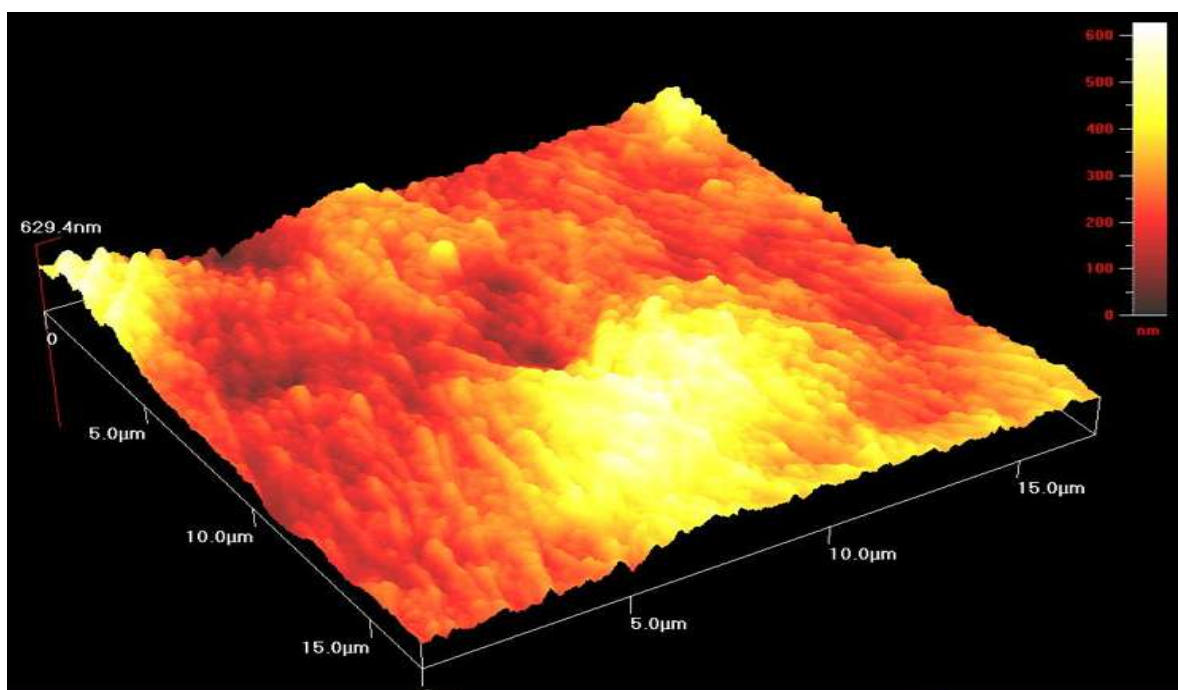


Imagen 23. *Micrografía de PT, depositado durante 20 min.*

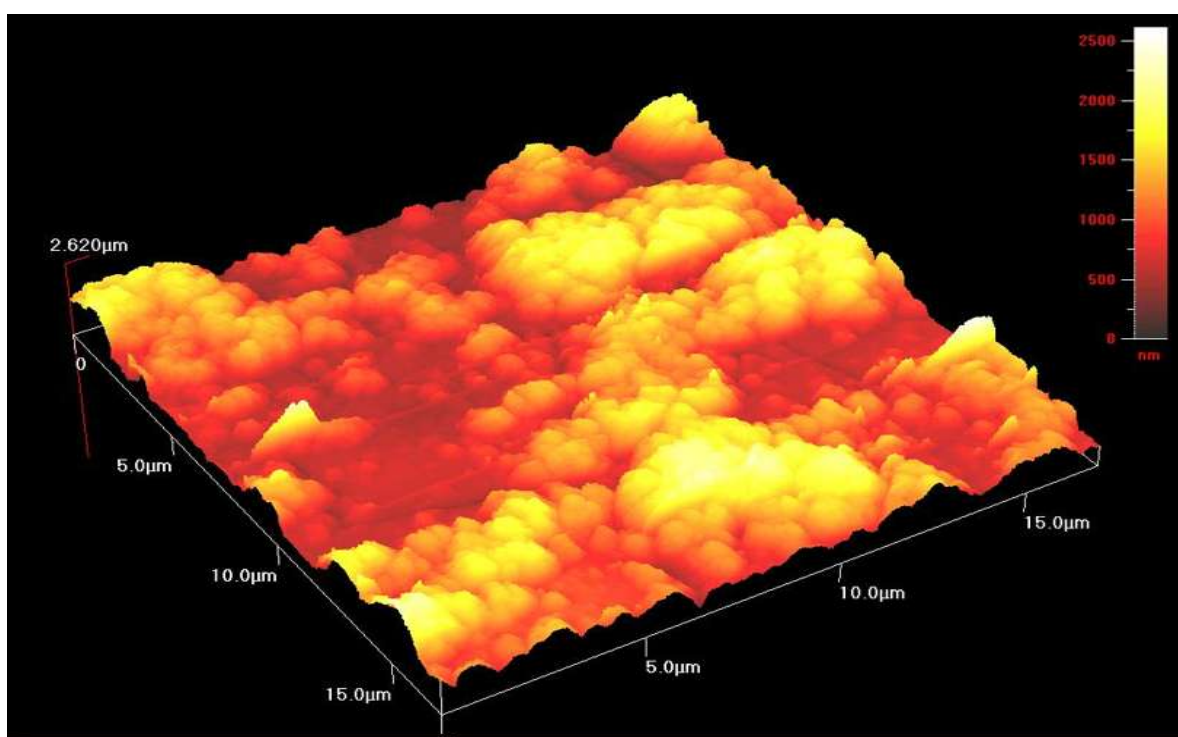


Imagen 24. *Micrografía de PB, depositado durante 20 s.*

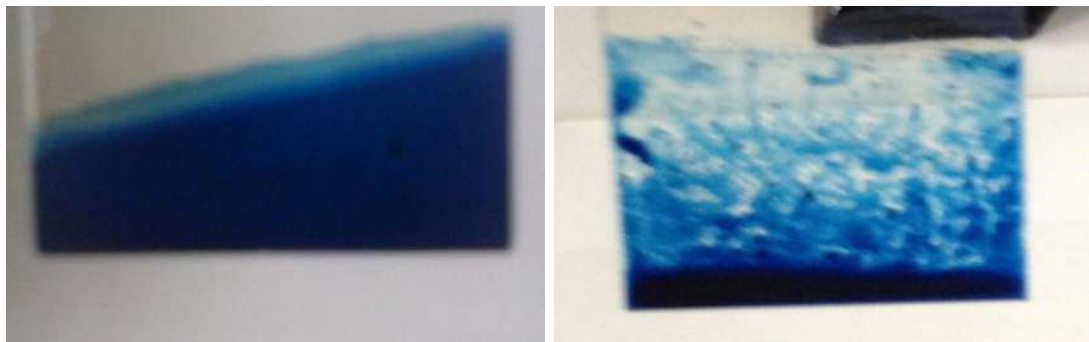


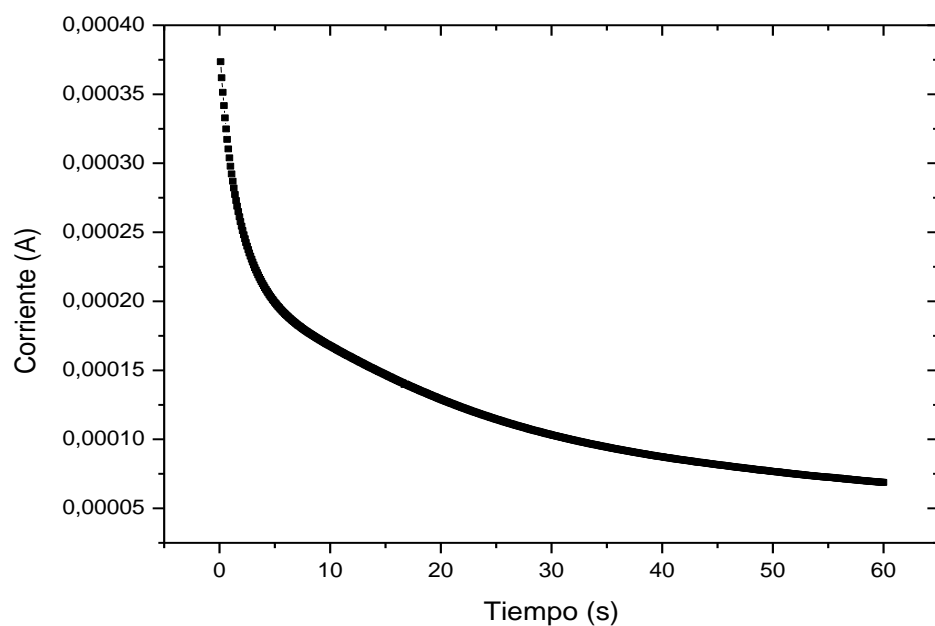
Imagen 25. Depósitos de películas de PB (izquierda) y PT (derecha).

Las siguientes graficas muestran el comportamiento de la Corriente (A) vs Tiempo de depósito (60 s), a potencial constante de 1.5 V, para el PT (**Grafica 2**) y el PB (**Grafica 3**), fueron obtenidas en el potenciostato versa stat4, al momento de depositar ambas películas de manera independiente, en las celdas se utilizó como electrodo de trabajo vidrio/ITO, contraelectrodo de grafito, electrodo de referencia calomel.

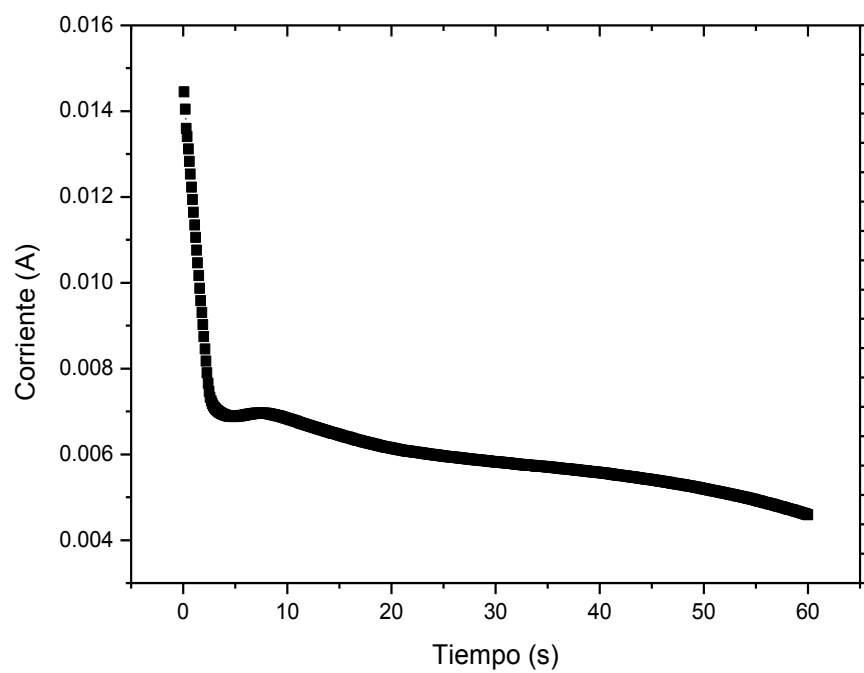
La grafica 2 muestra que durante 60 s que duro el depósito de PT la corriente va disminuyendo desde 0.4 mA hasta 0.05 mA.

La grafica 3 muestra que durante 60 s que duro el depósito de PB la corriente va disminuyendo desde 0.14 A hasta 4 mA. Estos resultados implican que hay mayor flujo de electrones en los depósitos de PB por lo tanto más iones Fe^{3+} son reducidos sobre la superficie del electrodo vidrio/ITO, para así adherirse y poblar dicha superficie de manera homogénea como se muestra en la **imagen 25** la película de PB (izquierda), cubre de manera homogénea la superficie mientras que la película de TB tiene grietas sobre la superficie y la cubre parcialmente, aun y cuando el tiempo de depósito fue de 20 min y el de la película de PB fue de 20 s.

Con los resultados anteriores confirmamos que el PB tiene mejores propiedades electrocromicas que el PT. Ya que se deposita de manera más uniforme, cambia de coloración de manera más homogénea, y los tiempos de depósito son del orden de segundos.



Grafica 2. Grafica de Corriente vs Tiempo de depósito de PT, potencial 1.5 V vs calomel.



Grafica 3. Grafica de Corriente vs Tiempo de depósito de PB, potencial 1.5 V, vs calomel.

4.5 PEDOT vs ITO

Otro tipo de voltametría que se suele utilizar en experimentos e investigaciones de electroquímica es la forma de onda lineal, la técnica es la voltametría lineal de barrido, donde el potencial es barrido en una dirección, desde el valor inicial hasta el valor final.

A continuación se hace la comparación entre los dos conductores usados ITO y PEDOT (PSS) en base a su resistencia. Para obtener las dos graficas se realizó una voltametría Lineal, en solución de H₂O destilada, pH 1. Utilizando la ley de ohm y en analogía con la línea recta, se calculó la resistencia para los dos conductores.

Ley de Ohm $V = RI$ donde R es la resistencia, V es la diferencia de potencial en los extremos del conductor, I es la corriente que circula por él, en analogía con la línea recta $Y = mX$, calculamos la resistencia para el ITO (**Grafica 4**) y para el PEDOT (PSS) (**Grafica 5**).

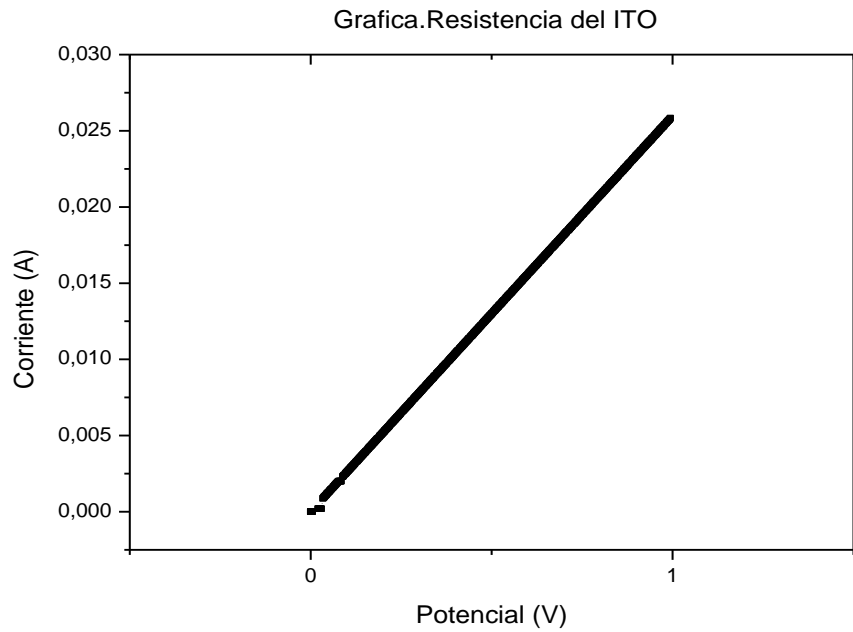
La resistencia calculada para el ITO es la siguiente:

$$R = 1 / 26 \cdot 10^{-3} \text{ V/A} = 38 \ \Omega$$

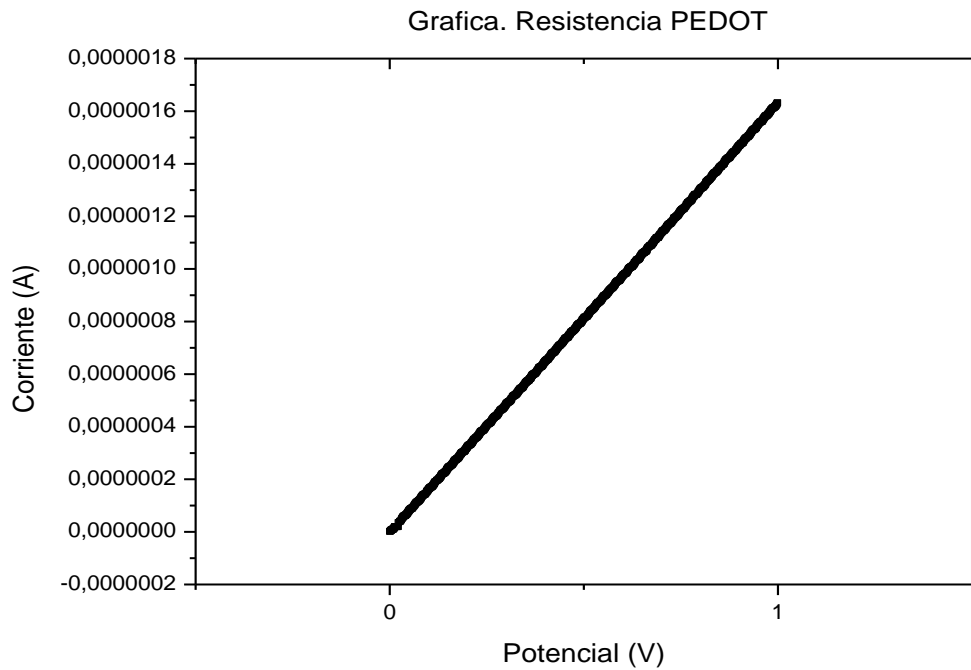
La resistencia calculada para el PEDOT (PSS) es la siguiente:

$$R = 1 / 16 \cdot 10^{-7} \text{ V/A} = 625000 \ \Omega = 625 \text{ K } \Omega$$

Con lo cual podemos afirmar que PEDOT (PSS) tiene 16 mil veces más resistencia al paso de electrones que el ITO. Las películas Vidrio/ PEDOT (PSS)/ PB no presentaron ningún cambio de coloración se desprendían al ser introducidas en la solución de soporte, en las mismas condiciones experimentales que el ITO.



Grafica 4. Resistencia del ITO en una solución de agua destilada a PH 1.



Grafica 5. Resistencia del PEDOT en solución de agua destilada a PH 1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en esta tesis.

- El estudio del grosor del depósito de PB vs tiempo de depósito, reveló la correlación que existe entre ambos, esta es una función de tipo lineal.
- El rango de pH en el cual la película cambiaba de coloración es: 2 - 6 ya que a $\text{pH} > 6$ y $0 \leq \text{pH} < 2$ la película no es químicamente estable, esto debido a la solubilidad del PB a pH neutros y básicos.
- El análisis visual de los recubrimientos de PB obtenidos reveló que la ventana de potencial para las películas descritas en este trabajo es de: 1.5 V – 3 V para un mejor funcionamiento del dispositivo, ya que potencial de 4 V provocan cambios en la morfología y en el aspecto de los recubrimientos. Este rango de voltajes se ha establecido con el objeto de conseguir una máxima eficiencia del proceso electrocrómico y una buena calidad de los depósitos.
- Las películas depositadas a partir de 10 s y menores que 60 s, son las que presentan mejor efecto electrocrómico, el cambio de color en la película depende del tiempo de depósito, películas depositadas durante 10 s, cambian de color azul a amarillo-transparente reversiblemente, películas depositadas durante 20 s y 60 s, cambian de color azul a verde- amarillo reversiblemente.
- El Azul de Turnbull no presentó homogeneidad en el depósito, los cambios de coloración se presentaron de manera parcial en la película, contrario a el depósito y cambio de color del PB.

- La película de PB que se depositó sobre ITO, es más eficiente que la película depositada sobre PEDOT (PSS), el PEDOT (PSS) es un material que presento una muy baja conductividad y al ser introducido en la solución es diluido en esta, y desprendido con la capa de PB, impidiendo seguir con el procedimiento para el electrocromismo del Azul de Prusia.
- A continuación cedo el turno a compañeros interesados en seguir la línea de investigación, con el fin de investigar y comercializar estos materiales electrocromicos, facilitando la vida cotidiana.

Recomendaciones

En la creación de un dispositivo electrocromico, el primer problema que nos encontramos fue el de buscar un buen conductor transparente, donde se pudiera depositar el PB, que además no se disolviera y resistiera el efecto del PH.

En este trabajo inicialmente se trabajó con películas conductoras depositadas sobre vidrio de titanio las cuales al ser introducidas en solución de agua destilada a PH 1 se disolvían completamente, como queríamos trabajar a distintos PH fue descartada este tipo de película.

En la búsqueda de películas conductoras también se recubrió un cristal con una monocapa de carbono la cual igualmente se disolvió en cuanto fue introducida en solución de agua destilada a PH 1. Por ende fue igualmente descartada.

Unos de los intentos por construir un dispositivo electrocromico, se llevaron a cabo en una celda con Cu^{2+} como electrolito soporte, contraelectrodo de platino y como electrodo de trabajo el vidrio recubierto con ITO. Se depositó cobre Cu^{2+} sobre el vidrio recubierto con ITO (la ecuación que representa la reducción es: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$) la película que se obtuvo no era uniforme, el proceso tampoco era totalmente reversible, y el tiempo de depósito fue muy largo de 24 horas. Por lo tanto también fue descartada, pues se

requería de un sistema que fuera reversible y que el cambio de coloración fuera casi instantáneo.

REFERENCIAS

- 1.- Padilla M.J. Caracterización y optimización electroquímica de dispositivos electrocromicos duales basados en polímeros conductores, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, 2006, P 24-26.
2. - Roig N.A, Vicente P.F, Valdés N. J. L y Trijueque M.J. Procedimiento para controlar el color de sistemas sólidos, Tesis Doctoral. Universidad de Valencia, 1992, P 1-3.
3. - P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P ix,x,xi.
4. - Proceedings volume was Sol. Energy mater. Sol. Cells, 1995, 39, issue 2-4.
5. - P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 7-9.
6. - López F. Electrodeposición de platino, oro y plata sobre alambres comerciales de diferentes aleaciones, Tesis Doctoral. Universidad de Carabobo, 2009 P 2-3.
7. - Aradilla Z.D. Electrogenación y estudios de propiedades físicas de polímeros conductores obtenidos a partir oligómeros de poliheterociclos, Tesis Doctoral. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Barcelona, 2007, P 48.
8. - Díaz C.F. Principios de electrodeposición, Manual de ingeniería, UNAM Cuautitlán, 2008, P 3.
9. - Salazar C.P.A, Fabricación, optimización y caracterización « in vitro » e « in vivo » de biosensores amperométricos enzimáticos para determinar metabolitos energéticos (glucosa y lactato) en el sistema nervioso central, Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna, 2013, P 48-49.
- 10.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 284-286.
11. - Salazar C.P.A, Fabricación, optimización y caracterización « in vitro » e « in vivo » de biosensores amperométricos enzimáticos para determinar metabolitos energéticos (glucosa y lactato) en el sistema nervioso central, Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna, 2013, P 48-49.

12. - Salazar C.P.A, Fabricación, optimización y caracterización « in vitro » e « in vivo » de biosensores amperométricos enzimáticos para determinar metabolitos energéticos (glucosa y lactato) en el sistema nervioso central, Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna, 2013, P 48-49.
13. - Salazar C.P.A, Fabricación, optimización y caracterización « in vitro » e « in vivo » de biosensores amperométricos enzimáticos para determinar metabolitos energéticos (glucosa y lactato) en el sistema nervioso central, Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna, 2013, P 48-49.
- 14.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 283.
- 15.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 284-285.
- 16.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 284-285.
- 17.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 284-285.
- 18.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 284-285.
- 19.- González G.I.A. Medidor de voltametría cíclica para dispositivos de transmitancia controlable, Tesis Doctoral. Universidad III de Madrid, 2007, P 13.
- 20.- P.M.S Monk, R.J Mortimer and D.R Rosseinsky. Electrochromism and Electrochromic Devices, Editorial Cambridge University Press, 2007, P 286-287.
- 21.- Salazar C.P.A, Fabricación, optimización y caracterización « in vitro » e « in vivo » de biosensores amperométricos enzimáticos para determinar metabolitos energéticos (glucosa y lactato) en el sistema nervioso central, Tesis Doctoral, Universidad de la Laguna, 2013, P 51.
- 22.- Salazar C.P.A, Martina M, Rochea O'Neill b R, González J.L. Prussian Blue-modified microelectrodes for selective transduction in enzyme-based amperometric microbiosensors for in vivo neurochemical monitoring, Journal of Marketing, Vol. 55 no. 1. June 2010, P 140.

FIGURAS

[1] adapta a partir de: <http://mslab.polymer.pusan.ac.kr/english/research.html>.

[2] adaptado a partir de Mortimer, R.J y Reynolds , J.R “in situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue”. *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 2226-33, with permission from The Royal Society of Chemistry.

[3] Figura reproducida por Mortimer, R.J y Rosseinsky, D.R “Iron hexacyanoferrate films: spectroelectrochemical distinction and electrodeposition sequence of ‘soluble’ (K^+ -containing) and ‘insoluble’ (K^+ -free) Prussian blue and composition changes in polyelectrochromic switching’. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 2059–61, by permission of the Royal Society of Chemistry.)