

PELÍCULAS DE POLIPIRROL ELECTROPOLIMERIZADAS EN PRESENCIA DE DODECILSULFATO DE SODIO

POLYPYRROLE FILMS ELECTROPOLYMERISED IN SODIUM DODECYLSULPHATE SOLUTION

Jorge O. Zerbino¹, Claudio Falivene², Alberto Maltz³ y María G. Sustersic²

(1) Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas-INIFTA, CIC, C.C. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Buenos Aires - Argentina

(2) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales, 25 de Mayo 384, (5730) Villa Mercedes, San Luis - Argentina

(3) Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Matemáticas, Calles 115 y 50, (1900) La Plata, Buenos Aires - Argentina
(e-mail: jzerbino@inifta.unlp.edu.ar)

Recibido: 16/08/2010 - Evaluado: 03/09/2010 - Aceptado: 10/09/2010

RESUMEN

Utilizando elipsometría y voltametría se investiga la electrodeposición de películas de polipirrol, Ppy, sobre electrodos de oro en soluciones acuosas de pirrol 0,1 M; sodiododecilsulfato, SDS, 0.1 M. La estructura para la película oxidada y reducida se caracteriza mediante los índices ópticos $n - i k$ (región visible, $450 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$) y el espesor ($4 < d < 140 \text{ nm}$). Durante la oxidación y reducción en SDS no se observa cambio apreciable del espesor. Los índices ópticos en la región $0.1 < E < 0.9 \text{ V}$ muestran que el Ppy sufre solo reducción parcial, permaneciendo con alto grado de oxidación. Luego de inmersión en KCl 0,1 M se observa gran aumento de electrocromismo y pseudocapacidad, y disminución de 40 % en espesor para la película reducida. Los índices ópticos a 0.9 V son similares a los en SDS, mientras que a 0.1 V se observa significativa reducción del Ppy.

ABSTRACT

The electrodeposition of polypyrrole from 0.1 M pyrrole, 0.1 M sodiododecylsulphate, SDS, aqueous solution was studied using voltammetry and ellipsometry on gold electrodes. The thickness ($4 < d < 140 \text{ nm}$) and the optical indices $n - i k$ were obtained in the ($450 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$) visible optical region for the oxidised and reduced layer. During the oxidation and reduction in SDS there was not appreciable change in thickness. The optical indices showed only a partial reduction of the Ppy in the $0.1 < E < 0.9 \text{ V}$ potential region, remaining the Ppy highly oxidised. After immersion in 0.1 M KCl it was observed an increase in electrochromism and pseudocapacity, and a 40 % decrease in thickness for the reduced layer. The optical indices at 0.9 V were similar to that in SDS, whereas at 0.1 V, it was observed significant reduction of the PPy.

Palabras clave: polipirrol; dodecilsulfato; elipsometría; intercambio redox
Keywords: polypyrrole; dodecylsulphate; ellipsometry; redox switching

INTRODUCCIÓN

Electrodos modificados mediante polímeros electro activos constituyen membranas de múltiples y variadas aplicaciones. Debido a sus propiedades de dilatación o contracción las películas de polipirrol (Ppy) se aplican en sistemas micro electromecánicos (MEMS), micro impulsores o músculos artificiales, suministro electrocontrolado de drogas, electroanálisis y purificación de agua (Li et al., 2009; Ge et al., 2009; Luo y Cui, 2009; Gohil et al., 2006; Teh y Lin, 2005; Fuchiwaki et al., 2003). También estas películas permiten la dosificación de neurotransmisores en presencia de ácido ascórbico (Li y Lin, 2007; Zerbino et al. 2007). Las películas de Ppy, resultan ser selectivas y de gran sensibilidad para la detección de dopamina. La difusión de los aniones hacia el electrodo se encuentra impedida debido a la inclusión de especies negativas fijas en la película.

La electrodeposición de Ppy en soluciones de dodecilsulfato de sodio, SDS, produce películas en las cuales es retenido el anión dodecilsulfato, ROSO_3^- , modificando las propiedades de permeabilidad, selectividad, potencial redox y dilatación/ contracción de la membrana (Zhong y Doblhofer, 1990). El Ppy electrodepositado en presencia de electrolitos de pequeño tamaño, v.g.: PO_4^{3-} , ClO_4^- , intercambia aniones con el electrolito ó solución (S) durante el proceso de electrooxidación (ecuación 1). Por otro lado en las membranas de Ppy/ SDS el anión ROSO_3^- esta retenido de manera fija en la red polimérica e intercambia cationes con la solución durante el ciclado de potencial. Durante el proceso de reducción los cationes disueltos difunden dentro de la membrana para compensar la carga negativa localizada sobre el anión (ecuación 2).



La mayor parte de la investigación sobre la estructura del Ppy fue realizada utilizando técnicas "ex-situ". En estos casos la estructura resulta en gran medida modificada durante la deshidratación de la película, luego de lavado, secado y tratamiento en vacío (Suárez y Compton, 1999). Trabajos previos "in situ" demuestran que las películas de Ppy también varían su estructura para largos tiempos de estacionamiento en el electrolito (Zerbino et al., 2007). También mediante el agregado de una segunda fina capa polimérica puede lograrse mayor estabilidad de la membrana, como por ejemplo utilizando poliestireno (Zhong y Doblhofer, 1990).

En este trabajo utilizando las técnicas de voltametría y elipsometría se investiga "in-situ" la estructura de la película y los cambios producidos durante su oxidación y reducción electroquímica en solución de anión dopante ROSO_3^- , y también luego de inmersión en solución de KCl.

MATERIALES Y MÉTODOS

Una placa circular de oro, área 0.95 cm², fue incrustada en teflón. Previo a cada experimento el electrodo fue pulido a espejo mediante sucesivos tratamientos con polvo de alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm. El pirrol fue electro polimerizado sobre electrodos de oro en soluciones acuosas 0.1 M pirrol y 0.1 M SDS. Se aplicaron sucesivas anodizaciones a $E_a = 1.4$ V por períodos de unos 20 s, con intervalos de tiempo de espera $\tau = 4$ min. a $E_c = 0.1$ V. Esto permite la formación de películas mas compactas a las producidas mediante tiempos de anodización mas largos de 20 s., evitando el agotamiento del monómero en la proximidad del electrodo lo cual generalmente ocurre para procesos de difusión más prolongados (Zerbino et al., 2007). Los potenciales de electrodo están referidos al electrodo reversible de hidrógeno en la misma solución.

Las medidas elipsométricas fueron realizadas utilizando un elipsómetro Rudoph Research tipo 43702-200 E. Varias longitudes de onda de la luz incidente se seleccionaron mediante filtros en la región visible del espectro entre 450 y 580 nm. Se midieron los ángulos elipsométricos Δ y Ψ de la luz polarizada reflejada para películas de distinto espesor y a diferente longitud de onda. Δ corresponde a la diferencia de fase y Ψ a la relación de intensidad de las componentes de polarización paralela y perpendicular respecto al plano de incidencia.

Se asume un modelo de película homogénea, de índices ópticos constantes, y de espesores crecientes. Se calculan los índices ópticos y el espesor mediante la técnica de los gradientes conjugados minimizando por cuadrados mínimos la función error, es decir de diferencia entre los valores medidos y los calculados. Debido a la existencia de posibles múltiples mínimos relativos es importante el partir de un conjunto de valores iniciales adecuados. Un primer ajuste de parámetros ópticos se obtiene encontrando los valores de n y k correspondientes a la curva que mejor aproxima los valores Δ y Ψ correspondiente a los distintos espesores medidos a $E_c = 0.1$ V y obtenidos luego de cada uno de los sucesivos barridos anódicos. La correlación entre los valores medidos a distintas longitudes de onda permite encontrar una solución unívoca de los parámetros ópticos tanto para la película oxidada como para la reducida.

Método de Cálculo

Los datos experimentales fueron ajustados mediante un modelo simple de película homogénea e isotrópica. Primeramente midiendo Δ y Ψ sobre el sustrato pulido se calcula fácilmente las constantes ópticas correspondientes al sustrato, n_s , k_s . La constante óptica "n" del electrolito es un parámetro conocido y puede medirse con un refractómetro de Abbe. Las medidas subsiguientes de los dos ángulos: Δ y Ψ , obtenidos sobre la película formada permite el cálculo del índice óptico y del espesor de manera unívoca solo para películas transparentes, cuando el índice imaginario k , correspondiente a la constante óptica de absorción de la película es igual a 0. En este caso los dos datos Δ y Ψ correspondientes a un espesor "d" permiten encontrar los dos valores de "n" y "d" que reproducen valores de Δ y Ψ teóricos que ajustan los valores experimentales.

Cuando se trata de películas absorbentes ($k > 0$) es necesario correlacionar medidas elipsométricas, Δ y Ψ para distintos espesores (ó distintas longitudes de onda), ya que con dos valores " Δ " y " Ψ " no es posible determinar de manera unívoca tres variables: n , k , d . Los índices ópticos dependen también de la energía de la luz incidente, pero no así el espesor. Correlacionando los ángulos " Δ " y " Ψ " medidos para distintos espesores y/o longitudes de onda, esto permite, al aumentar el número de datos, lograr reducir el número de incógnitas.

De este modo utilizando el conjunto de datos correspondiente a dos espesores d_{j-1} , d_j , medidos a una longitud de onda λ_i se tendrán dos pares de valores Δ_{ij} y Ψ_{ij} , es decir cuatro parámetros medidos "P", con los que se puede calcular de manera unívoca las cuatro incógnitas n_i , k_i , d_{j-1} , d_j . Estamos asumiendo iguales índices ópticos para ambos espesores, lo cual se verifica experimentalmente cuando se trata del crecimiento de una película homogénea. En el caso de mayor número de espesores d_j , el programa de cálculo mediante el método de gradientes conjugados minimiza por iteraciones sucesivas la función F, permitiendo llegar a valores de n , k y espesor que reproduzcan valores Δ y Ψ teóricos o calculados que mejor ajusten los datos experimentales.

$$F = \sum (\Delta_j^{ex} - \Delta_j^{te})^2 + (\Psi_j^{ex} - \Psi_j^{te})^2 \quad (3)$$

El sistema de ajuste puede extenderse para medidas Δ_{ij} y Ψ_{ij} realizadas a diferentes longitudes de onda λ_i minimizando la función F definida para las diferente n_i , k_i y d_j .

$$F = \sum (\Delta_{ij}^{ex} - \Delta_{ij}^{te})^2 + (\Psi_{ij}^{ex} - \Psi_{ij}^{te})^2 \quad (4)$$

En el programa de cálculo desarrollado se emplea durante el ajuste una variable auxiliar $k' = k^2$ de modo que la función cuadrática asegura la condición de contorno: $k > 0$, dado que solo valores del índice óptico de absorción $k > 0$ son realmente significativo.

El cálculo se basa en una optimización realizada a través de los llamados "métodos del gradiente"; una descripción de este tipo de métodos puede verse en textos de cálculo numérico (Dahlquist y Björck, 1974).

La función F se considera como una función del vector de parámetros $P = (P_1, \dots, P_n)$ que se desea ajustar. Se trata de un método iterativo donde se construyen aproximaciones sucesivas de la solución $P^m = (P^m_1, \dots, P^m_n)$, a partir de una estimación inicial propuesta $P^0 = (P^0_1, \dots, P^0_n)$. Dado que la solución satisface $\partial F / \partial P_j = 0$ para índices $j = 1, \dots, n$, se elige un valor constante muy pequeño $\varepsilon > 0$ (en la práctica se asignan valores del orden de $\varepsilon = 10^{-14}$). Se considera que el proceso llega a la convergencia en el paso "m" cuando $|\partial F / \partial P_j| < \varepsilon$ para valores $j = 1, \dots, n$. La dinámica del proceso es tal que se va verificando $F(P^0) > F(P^1), \dots, > F(P^m)$.

RESULTADOS

La Fig. 1 muestra la evolución de la corriente durante la anodización del electrodo de oro, en solución acuosa 0.1 M SDS, 0.1 M pirrol, durante un programa de barrido E vs. t . A partir de un potencial catódico $E_c = 0.04$ V se barre con una velocidad de 0.1 V/seg hasta alcanzar el potencial de límite anódico $E_a = 1.4$ V. Luego de mantener dicho potencial E_a durante 20 seg se barre en sentido catódico hasta alcanzar finalmente el potencial E_c . Se observa primeramente un aumento de corriente que alcanza el máximo para $E_a = 1.4$ V. Durante la potenciostatización a 1.4 V se observa primero decrecimiento de la corriente y luego un aumento para tiempos mayores de 5 seg, que indica un nuevo proceso de activación de la reacción de deposición. Durante los posteriores ciclos de electrodeposición se observa durante el barrido anódico a $E \sim 0.6$ V el crecimiento de un pico correspondiente a la oxidación de la película previamente depositada de polipirrol. En el barrido catódico también se observa a ~ 0.5 V el pico correspondiente a la reducción de la película, contribución que aumenta con el número de ciclos debido al aumento de la cantidad depositada de polipirrol.

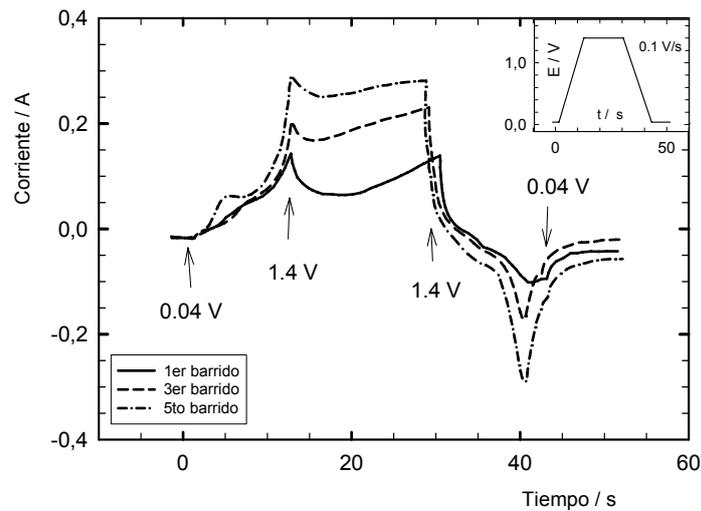


Fig. 1: Voltametría con velocidad de barrido $v = 0.1$ V/s incluyendo un tiempo de espera anódico a E_a de $\tau = 20$ s. $E_c = 0.04$ V, $E_a = 1.4$ V.

En la Fig. 2a se observa el voltamperograma corriente/ potencial, i / E , en solución de SDS libre de pirrol para una película electro depositada mediante la aplicación de cinco barridos anódicos, que corresponden a un total de cinco períodos $\tau = 20$ s al potencial E_a . Se observa la contribución de un pico anódico a 0.68 V y uno catódico a 0.58 V correspondientes a la oxidación y reducción del polipirrol. El grado de oxidación del pirrol al potencial de pico se considera del orden de un 50 % de las cadenas con actividad redox (Zhong y Doblhofer, 1990). El mismo electrodo luego sumergido en solución 0.1 M KCl muestra mayor efecto capacitivo con mayores corrientes de oxidación y de reducción con picos a 0.52 V y 0.34 V, Fig. 2b.

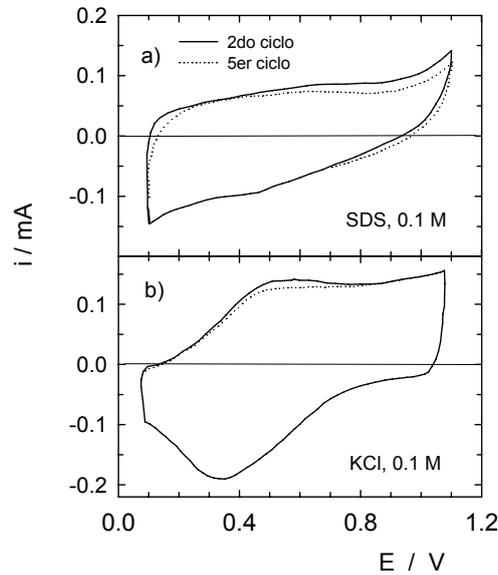


Fig. 2: Voltamperograma cíclico con $v= 0.1 \text{ V/s}$ para a) película ciclada en solución 0.1 M SDS , b) la misma película posteriormente inmersa en 0.1 M KCl .

La Fig. 3 muestra la evolución de los ángulos Δ y Ψ medidos luego de cada ciclo de deposición de 20 seg a 1.2 V. La curva teórica de ajuste resulta con índices ópticos $n= 1.343$, $k= 0.101$, y se grafica en la figura para intervalos crecientes de espesor, cada 4 nm. Las lecturas Δ y Ψ medidas a 0.1 V a intervalos de 2 min. muestran un leve corrimiento en el sentido de disminución del espesor, indicando la relajación de la película potenciostatizada a $E_c= 0.1 \text{ V}$. El espesor luego se estabiliza para tiempos mayores de 2 min. (ver flechas). Luego de cinco ciclos de deposición se realiza el cambio de la solución de la celda y colocando solución fresca de SDS libre de pirrol, teniendo especial cuidado de no modificar la posición y el enfoque de la celda óptica. El electrodo con la película formada de Ppy a circuito abierto presenta un potencial de 493 mV. Luego se hacen lecturas ópticas a diferentes longitudes de onda potenciostatizando primero a 0.1 V y luego a a 1.1 V. También se grafica en la figura los valores Δ y Ψ obtenidos entre 0.1 y 1.1 V y a intervalos de 0.2 V, iluminando con $\lambda = 546 \text{ nm}$. A continuación se cambia el electrolito colocando solución 0.1 M de KCl. Del mismo modo que en el caso de solución de SDS se realizan lecturas en solución de KCl y a intervalos de 0.2 V entre 0.1 V y 1.1 V.

La Fig. 4 muestra los valores de los índices ópticos resultantes luego del ajuste de los datos ópticos medidos en el intervalo $450 < \lambda < 580 \text{ nm}$ para la película en solución de SDS y también en solución de KCl, tanto para el estado reducido a 0.1 V como también para el oxidado a 0.9 V.

En el estado oxidado los índices ópticos son muy similares en SDS como en KCl. Por otro lado las lecturas ópticas en KCl presentan una gran reproducibilidad luego de varios ciclados a pesar de la gran variación electrocrómica con el potencial que presenta la película en este electrolito. Esto contrasta con las variaciones en solución de SDS donde además de presentar menor efecto electrocrómico se observa alguna deriva en Δ y Ψ con el tiempo a potencial fijo y con el número de ciclos, además del efecto de variación propio del potencial aplicado. Los espesores calculados para el estado oxidado son similares en ambos electrolitos con un valor $d= 125 \text{ nm}$, no presentando prácticamente variaciones en espesor la película durante el proceso redox en

disoluciones de SDS. Sin embargo luego de inmersión en KCl para el estado reducido medido a 0.1 V se observa un gran decrecimiento en espesor resultando valores $d = 76 \text{ nm}$.

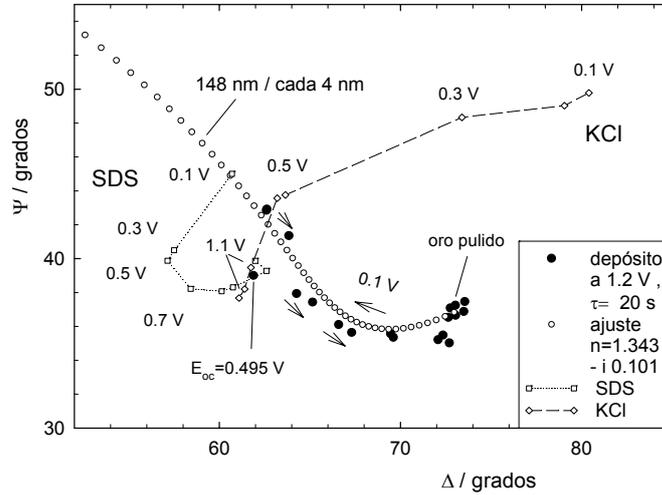


Fig. 3: Parámetros elipsométricos Δ y Ψ medidos durante el crecimiento del depósito en solución 0.1 M SDS y 0.1 M pirrol. Luego medidos en función del potencial entre 0.1 y 1.1 V en soluciones de SDS y de KCl, libre de pirrol.

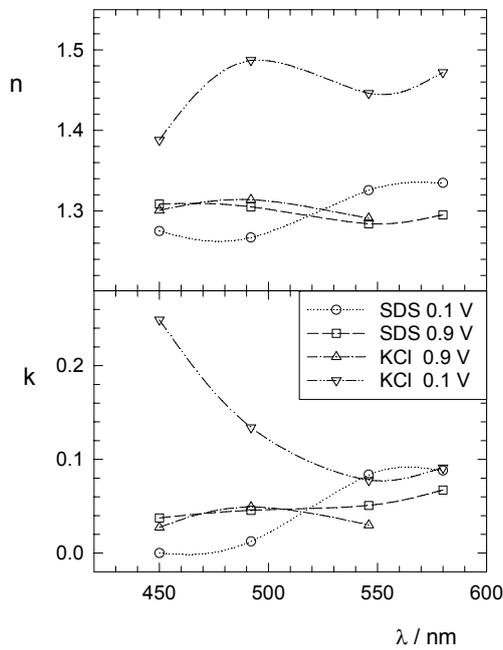


Fig. 4. Índice óptico n , k correspondiente a la película a potencial catódico, $E_c = 0.1 \text{ V}$ y anódico $E_a = 1.1 \text{ V}$, en soluciones de SDS y de KCl.

DISCUSIÓN

La estructura de la película depende de las condiciones de electrodeposición y de la naturaleza del electrolito. El anión ClO_4^- promueve la formación de películas mas compactas mientras que los aniones Cl^- ó SO_4^{2-} películas mas porosas (Gabielli et al., 2002). También películas porosas se producen en condiciones galvanostáticas para tiempos relativamente largos de anodizado (Gabielli et al., 2002; Gao et al., 1994; Little et al., 2009). Utilizando períodos cortos de anodizado de unos 20 seg, e intercalando períodos de espera 3 min., Fig. 1, se depositan películas mas compactas dado que la llegada del monómero al electrodo no queda limitada por difusión (Zerbino et al., 2007).

En el caso de la Fig. 1 se observa, luego de obtener el pico a 1.4 V, la aparición de un segundo pico potenciostaticando a 1.4 V para $\tau > 5$ seg. Este nuevo proceso no se observa a igual pH en solución de PO_4^{3-} y probablemente es debido a la electroanodización del monómero adsorbido en las micelas de SDS, negativamente cargadas, que reaccionan sobre el oligómero pirrol/ ROSO_3^- depositado y que presenta adsorción no polar de iones ROSO_3^- (Teasdale y Wallace, 1995). La concentración micelar critica es $\cong 8.3$ mM (Chang y Franses, 1995).

La película de Ppy/ SDS electrooxidada y reducida cíclicamente en SDS muestra carga redox pseudocapacitiva menor a la observada en KCl (Fig. 2). Además los picos de oxidación y reducción aparecen en soluciones de SDS apenas insinuados y a potenciales mas anódicos, evidenciando que la dupla redox se produce en una cadena de Ppy relativamente mas oxidada.

Los valores de Δ y Ψ durante la electrodeposición medidos a 0.1 V ajustan una películas de índices ópticos $n=1.343$, $k=0.101$ llegando a un espesor máximo de 124 nm (Fig. 3). El ajuste de los índices ópticos para tiempos de deposición $t < 20$ s muestra el depósito de una película que incrementa el espesor manteniendo índices ópticos o densidad prácticamente constante. Los puntos experimentales obtenidos a 0.1 V luego de sucesivos ciclos anódicos pueden ser ajustados por una única curva teórica asumiendo índices ópticos comunes para el conjunto de los cinco procesos de deposición. El mayor apartamiento se observa para los puntos correspondientes al primer ciclo, debido probablemente a la formación de una película de gránulos discontinuos. Este mecanismo de un film homogéneo que crece en espesor se produce para potenciales E_a entre 1.1 y 1.4 V similarmente a lo observado en la electrodeposición en solución buffer de fosfato (Zerbino et al., 2007).

Luego de cambiar la solución de deposición conteniendo el monómero por solución de SDS fresca, las lecturas en la región de potencial $0.1 < E < 1.1$ V muestran variación de los parámetros elipsométricos en la región $47^\circ < \Delta < 63^\circ$; $38^\circ < \Psi < 46^\circ$. Este efecto electrocrómico contrasta con el observado luego de inmersión en solución de KCl donde se obtiene un mayor rango de variación con una muy alta reproducibilidad durante sucesivos ciclos de potencial: $61^\circ < \Delta < 81^\circ$; $38^\circ < \Psi < 50^\circ$. El mayor electrocromismo en KCl se corresponde con el mayor efecto capacitivo observado como se muestra en la Fig. 2b.

En la Fig. 4 se grafican los índices ópticos calculados para la película oxidada a 0.9 V y reducida a 0.1 V. El espesor calculado para el estado reducido en SDS es de 124 nm. No se observa cambio apreciable del espesor en SDS por oxidación a 0.9 V y por reducción a 0.1 V. El error estimado es de ± 3 nm debido a que se observa una pequeña deriva luego de unos 30 minutos de potenciostaticación que indica una contracción del espesor de la película independientemente del potencial aplicado. Luego de inmersión en KCl se obtiene un aumento en el potencial de circuito abierto $E_{oc} = 0.87$ V. El valor de espesor ajustado reproduce $d = 124$ nm, similar al medido en SDS. Por reducción a 0.1 V se obtiene un significativo decrecimiento de espesor a $d = 79$ nm. Por ciclado entre 0.9 y 0.1 V las lecturas elipsométricas presentan gran reproducibilidad en su dependencia con el potencial aplicado, siendo independientes del tiempo de potenciostaticación.

Cuando el dopante es un anión pequeño el volumen de la película decrece durante la reducción del Ppy. Por el contrario, con aniones grandes inmovilizados en la red el volumen se expande por reducción, ya que los cationes se insertan en la red para compensar la carga negativa del anión (Smela y Gadegaard, 2001).

En películas Ppy/ ClO_4^- se ha reportado un decrecimiento del espesor durante la reducción lo cual se atribuye a un mecanismo de electrostricción (Hamnett et al., 1991). Posteriores investigaciones con Ppy/ NaBF_4 muestran que aunque por reducción el Ppy expande inicialmente un 12% luego de varios minutos el espesor disminuye a menores valores que aquellos correspondientes al estado oxidado (Hamnett et al., 1994).

Se considera que el mecanismo electroquimiomecánico de deformación puede estar regulado por distintos mecanismos: 1) inserción y/o extracción de iones, 2) cambios conformacionales en la estructura π de deslocalización electrónica, 3) repulsión o atracción electrostática entre especies cargadas. En Ppy/ PPS, parafeñolsulfónico, se atribuye la expansión durante la oxidación a la inserción de aniones y en Ppy/ DBS, dodecilsulfónico, la contracción durante la oxidación se vincula a la extracción de cationes así como la expansión catódica a la inserción de cationes (Fuchiwaki et al., 2003).

Simulaciones mediante dinámica molecular muestran un efecto de expansión del Ppy por oxidación. Las moléculas de agua son extraídas del seno de la red de Ppy debido a la hidrofobicidad del Ppy reducido. En el estado oxidado iones Cl^- penetran para mantener la electro neutralidad de la película (Cascales et al., 2003).

Los índices ópticos graficados en la Fig. 4 muestran que el Ppy en SDS posee escaso electrocromismo con índices ópticos para el estado reducido próximos a los medidos en el estado oxidado. La inserción de aniones Cl^- permite una gran variación en estructura y una más efectiva reducción del Ppy. La contracción catódica acompañada por inserción de cationes se produce evidentemente con una gran extracción de agua de hidratación y con un 50% de disminución en espesor de la película.

Este comportamiento contrasta con medidas elipsométricas realizadas para la película de Ppy electropolimerizada en solución 1 M ClO_4Na . Durante el ciclado se observa para el estado reducido un incremento de un 20 % del espesor medido respecto al correspondiente del estado oxidado (Hamnett et al., 1991).

CONCLUSIONES

La película depositada en SDS presenta sucesivos incrementos en espesor de unos 28 nm para tiempos de anodización de 20 seg. a la vez que índices ópticos constantes y concuerda con el modelo de crecimiento de una película compacta y homogénea.

El ciclado de potencial en solución de SDS no produce cambios notables en el espesor de la película.

Por inmersión en KCl se observa, respecto a las propiedades observadas en solución de SDS, un gran aumento en la pseudocapacidad y en las propiedades electrocromáticas del Ppy/ ROSO_3^- .

Se observa por reducción en KCl un efecto de contracción del espesor de la película en un 40 %. Este cambio resulta altamente reversible y estable durante el sucesivo ciclado entre 0.1 y 0.9 V.

Los índices ópticos correspondientes al estado oxidado en solución de SDS y de KCl son muy similares indicando un grado de oxidación comparable del Ppy en ambos electrolitos. La posterior inmersión en solución de KCl muestra para el potencial catódico, $E_c = 0.1$ V, un significativo aumento en el grado de reducción de la red polimérica.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CIC, y a la Universidad Nacional de San Luís por el apoyo brindado en la realización de estas investigaciones. J.O.Z. es miembro de la Carrera del Investigador de la CIC y M.G.S. de la Carrera del Investigador del CONICET.

REFERENCIAS

- Cascales, J.J.L.; Fernandez, A.J.; Otero, T.F. (2003); *Characterization of the Reduced and Oxidized Polypyrrole/Water Interface: A Molecular Dynamics Simulation Study*, J. Phys. Chem. B: 107, 9339-9343.
- Chang, C.-H.; Franses, E.I. (1995); *Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms*, Colloids Surf.: A 100, 1-45.
- Dahlquist, G; Bj rck, A. (1974); *Numerical Methods*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, Eds. Cap. 10, Secci n 5.2.
- Fuchiwaki, M.; Takashima, W.; Pandey, S.S.; Kaneto, K. (2003); *Proposal of Novel Actuators Using Conducting Polymer Laminates*, Synthetic Metals: 135-136, 135-136.
- Gabrielli, C.; Jare o, J.J.G.; Keddam, M.; Perrot, H.; Vicente, F. (2002); *Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. II. Application to Polypyrrole*, J. Phys. Chem. B: 106, 3192-3201.
- Gao, Z.; Zi, M.; Chen, B. (1994); *The influence of overoxidation treatment on the permeability of polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem.: 373, 141-148.
- Ge, D.; Tian, X.; Qi, R.; Huang, S.; Mu, J.; Hong, S.; Ye, S.; Zhang, X.; Li, D.; Shi, W. (2009); *A polypyrrole-based microchip for controlled drug release*, Electrochim. Acta: 55, 271-275.
- Gohil, G.S.; Binsu, V.V.; Shahi, V.K. (2006); *Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes*, J. Membrane Sci.: 280, 210-218.
- Hamnett, A.; Christensen, P.A.; Higgins, S. (1991); *In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution*, Electrochim. Acta: 36, 1263-1286.
- Hamnett, A.; Christensen, P.A.; Higgins, S. (1994); *Analysis of Electrogenenerated Films by Ellipsometry and Infrared Spectrometry*, Analyst: 119, 735.
- Li, J.; Lin, X. (2007); *Simultaneous determination of dopamine and serotonin on gold nanocluster/ overoxidized-polypyrrole composite modified glassy carbon electrode* Sensors Actuat. B: 124, 486-493.
- Li, S.; Qiu, Y.; Guo, X. (2009); *Influence of Doping Anions on the Ion Exchange Behaviour of Polypyrrole*, J. Appl. Polymer Sci.: 114, 2307-2314.
- Little S.; Ralph, S.F.; Too, C.O.; Wallace, G.G. (2009); *Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen*, Synthetic Metals: 159, 1950-1955.
- Luo, X.; Cui, X.T. (2009); *Sponge-like nanostructured conducting polymers for electrically controlled drug release*, Electrochem. Communications: 11, 1956-1959.

Smela, E.; Gadegaard, N. (2001); *Volume Change in Polypyrrole Studied by Atomic Force microscopy*, J. Phys. Chem. B.: 105, 9395-9405.

Suarez, M.F.; Compton, R.G. (1999); *In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer*, J. Electroanal. Chem.: 462, 211-221.

Teasdale, P.R.; Wallace, G.G. (1995); *In situ characterization of conducting polymers by measuring dynamic contact angles with Wilhelmy's plate technique*, React. Polymers: 24, 157-164.

Teh, K-S; Lin, L. (2005); *MEMS sensor material based on polypyrrole-carbon nanotube nanocomposite: film deposition and characterization*, J. Micromech. MicroEngineer.: 15, 2019-2027.

Zerbino, J.O.; Pesetti, L.; Sustersic, M.G. (2007); *Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrole films in solutions containing ascorbic acid*, J. Mol. Liquids: 131-132, 185-189.

Zhong, C.; Doblhofer, K. (1990); *Polypyrrole-based electrode coatings switchable electrochemically between the anion and cation-exchanger states*, Electrochim. Acta: 35, 1971-1976.