



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO COMPARATIVO DEL  
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE  
PELÍCULAS DE POLIANILINA Y  
POLIANILINA-NANOTUBOS DE CARBONO**

**TESIS**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**PABLO GUILLERMO JUÁREZ VALDEZ**



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

- ✧ A mi asesora, la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por permitirme trabajar y ser parte de este proyecto bajo su excelente supervisión, confianza, enseñanzas y paciencia.
- ✧ A la Dra. Martha Aguilar Martínez, por su valiosa compañía y asesoría durante la realización de este proyecto.
- ✧ A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por la excelente formación académica que me han proporcionado.
- ✧ A CONACyT por apoyar económicamente al proyecto P49796-Q.
- ✧ Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química y al AAPAUNAM sección 024, por el apoyo otorgado a través de la cátedra “Fernando Orozco” para la elaboración e impresión de esta tesis, durante el periodo de Abril a Septiembre del 2011.
- ✧ A mis amigos y compañeros del laboratorio 4–F anexo, por su apoyo y su grata compañía durante el desarrollo de este trabajo.
- ✧ A mi familia, les agradezco por su cariño, educación, y apoyo incondicional que han dado a lo largo de mi vida y en esta etapa tan importante para mi, los quiero.
- ✧ A Grecia y Víctor por el apoyo, enseñanzas, experiencias, cariño y compañía que me han brindado en esta etapa de mi vida, gracias chicos.

# ÍNDICE

Lista de figuras	1
Abreviaturas y símbolos	4
Capítulo 1. Introducción	5
Capítulo 2. Antecedentes	7
2.1 Polímeros orgánicos conductores (POC)	7
2.1.1 Fundamentos básicos	8
2.1.2 Métodos de polimerización	11
2.1.2.1 Síntesis química	12
2.1.2.2 Síntesis electroquímica	13
2.1.3 Propiedades y aplicaciones	16
2.1.3.1 Propiedades eléctricas	17
2.1.3.2 Propiedades de intercambio iónico	18
2.1.3.3 Propiedades ópticas	19
2.1.3.4 Propiedades mecánicas	20
2.2. Polímeros de anilina (PANI)	21
2.2.1 Métodos de síntesis	24

2.2.2 Mecanismo de polimerización	24
2.2.3 Influencia del anión dopante	27
2.2.4 Influencia de la hidrólisis durante la polimerización oxidativa	27
2.3 Nanotubos de carbono	28
2.3.1 propiedades y aplicaciones	29
2.3.2 Métodos de síntesis	30
2.4 Compositos de polímeros orgánicos con nanotubos de carbono	31
2.4.1 Métodos de preparación	32
2.5 Tecnología de desionización capacitiva (DIC)	32
2.5.1 Materiales de electrodo para procesos DIC.	34
2.5.2 Ventajas de la deionización capacitiva respecto a otras tecnologías de desionización	35
Capítulo 3.	36
3.1 Justificación	36
3.2 Objetivo general	37
3.3 Objetivos específicos	37

Capítulo 4. Sección experimental	38
4.1 Materiales y equipo.	38
4.2 Metodología	38
4.2.1 Funcionalización de los nanotubos de carbono (NTC)	38
4.2.2 Síntesis electroquímica de las películas de polianilina (PANI) y de los compositos PANI-NTC.	39
4.2.3 Caracterización de las películas de PANI y PANI-NTC.	41
Capítulo 5. Resultados y discusión.	43
5.1 Comportamiento voltamperométrico de la anilina	43
5.2 Síntesis electroquímica de las películas de PANI y PANI-NTC	46
5.3 Caracterización de las películas de PANI y PANI-NTC	54
5.3.1 Caracterización electroquímica	54
5.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido	62
Capítulo 6. Conclusiones	66
Capítulo 7. Perspectivas	68
Capítulo 8. Referencias	69

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Conductividad de algunos metales, semiconductores y polímeros conductores.	10
<b>Figura 2.</b> Ejemplos de sistemas que electropolimerizan.	11
<b>Figura 3.</b> Voltamperograma cíclico de dibenzo18-corona-6 (8.1 mM) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , electrodo de trabajo de Pt.	14
<b>Figura 4.</b> Voltamperograma típico de un polímero conductor.	16
<b>Figura 5.</b> Proceso de oxidación y reducción de poliacetileno.	17
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo de un proceso de intercambio iónico en el polímero conductor, desde su polimerización.	19
<b>Figura 7.</b> Tipo de unidades repetitivas “anillo aromático-N” para los diferentes estados de oxidación de PANI.	22
<b>Figura 8.</b> Cambios de color de PANI de acuerdo a su estado de oxidación y protonación	23
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de polimerización de la anilina.	26
<b>Figura 10.</b> Esquema de la reacción de hidrólisis de PANI.	28
<b>Figura 11.</b> Ilustración esquemática de nanotubos de: a) una sola pared (SWNT) y b) de pared múltiple (MWNT).	29
<b>Figura 12.</b> Ilustración esquemática de las formas estructurales de los nanotubos de carbono. a) <i>armchair</i> , b) <i>zigzag</i> y c) <i>intermedia</i> o quiral.	30
<b>Figura 13.</b> Representación de las etapas básicas del proceso de desionización capacitiva (DIC)	34
<b>Figura 14.</b> Esquema que ilustra el arreglo de los tres electrodos.	39
<b>Figura 15.</b> Voltamperogramas cíclicos de los medios electrolíticos: a) HCl 1.0 M, b) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.0 M y c) $\text{HClO}_4$ 1.0 M, velocidad de barrido: 30 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt (línea roja) y C vítreo (línea azul).	40
<b>Figura 16.</b> Convención de la IUPAC para las gráficas $i$ vs $E$ .	41
<b>Figura 17.</b> Voltamperogramas cíclicos de anilina 55 mM en: a) HCl 1.0 M, b) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.0 M y c) $\text{HClO}_4$ 1.0 M, velocidad de barrido 25 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt (línea roja) y C vítreo (línea azul).	44
<b>Figura 18.</b> Voltamperogramas cíclicos de anilina 55 mM (línea discontinua) en	45

medios electrolíticos de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M, velocidad de barrido: 25 mV/s. Electrodo de trabajo indicado en cada gráfico. En presencia de 0.3% de nanotubos de carbono (línea continua).

- Figura 19.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) la polimerización de anilina 55.0 mM y B) la co-depositación electroquímica de anilina 55.0 mM + 0.3 % NTC, en los medios electrolíticos de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: Pt. Primer barrido (curva naranja), último barrido (curva verde). 48
- Figura 20.** Representación de los diferentes estados de oxidación de polianilina. 49
- Figura 21.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) la polimerización de anilina 55.0 mM y B) co-depositación electroquímica de anilina 55.0 mM + 0.3 % NTC, en medio electrolítico de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: C vítreo. Primer barrido (curva naranja), último barrido (curva verde). 51
- Figura 22.** Voltamperogramas cíclicos representativos de las películas de PANI y PANI-NTC a 25 mV/s, con electrodos de trabajo: (A) Pt y (B) C vítreo. En los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. 53
- Figura 23.** Voltamperogramas cíclicos de las películas poliméricas A) PANI y B) PANI-NTC depositadas sobre el electrodo de platino en los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M, 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M y gráficas de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido (insertos). 55
- Figura 24.** Voltamperogramas cíclicos de las películas poliméricas A) PANI y B) PANI-NTC depositadas sobre el electrodo de C. vítreo, en los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M, 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M y gráficas de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido (insertos). 57
- Figura 25.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) PANI y B) PANI-NTC, en los tres medios electrolíticos libres de monómero: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: Pt. Primer barrido (curva naranja), 58

último barrido (curva verde)

- Figura 26.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) PANI y B) PANI-NTC, 59  
en los tres medios electrolíticos libres de monómero: 1) HCl 1.0 M, 2)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i =$   
0.0 V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: C. vítreo. Primer barrido (curva  
naranja), último barrido (curva verde)
- Figura 27.** Gráficas de porcentaje de carga vs número de ciclo para las películas de 61  
PANI y PANI-NTC preparadas en: a) HCl 1.0 M y b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M c) HClO<sub>4</sub>  
1.0 M.
- Figura 28.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre 63  
un electrodo de Pt obtenida en HCl 1.0 M. a) x80 y b) x10,000.
- Figura 29.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre 64  
un electrodo de Pt obtenida en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M. a) x80 y b) x10,000.
- Figura 30.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre 65  
un electrodo de Pt obtenida en HClO<sub>4</sub> 1.0 M. a) x80 y b) x10,000.

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Ar	Compuesto aromático
E	Potencial
$E_{aux}$	Electrodo auxiliar
$E_i$	Potencial inicial
$E_{\lambda}$	Potencial de inversión
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$E_{ref}$	Electrodo de referencia
$E_T$	Electrodo de trabajo
i	Corriente
M	Molar
mM	Milimolar
mV/s	Milivoltios por segundo
NTC	Nanotubos de carbono
PANI	Polianilina
PA	Poliacetileno
PANI - NTC	Composito polianilina con nanotubos de carbono
PCI	Polímeros conductores intrínsecos
POC	Polímeros orgánicos conductores
Q	Carga
VC	Voltamperograma cíclico
V	Voltios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
$\lambda^{-1}$	Número de onda
$\mu$	Movilidad
$\Omega$	Ohms
$\sigma$	Conductividad

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En años recientes, ha habido un considerable interés en los polímeros orgánicos conductores (POC) debido a sus extraordinarias aplicaciones en áreas tales como almacenamiento de energía, catálisis, sensores, intercambio de iones, entre otras. Los POC son particularmente interesantes como materiales de intercambio de iones. Debido a su gran número de dobles enlaces conjugados, los POC presentan propiedades interesantes como su conductividad eléctrica controlable que puede modularse a través del tipo y nivel del dopante. Sin embargo, una de las principales desventajas para su aplicación es que debido a los cambios de volumen (hinchamiento/encogimiento) que tienen lugar durante el proceso de dopado/desdopado (la incorporación y liberación de contraiones), la película se agrieta o se rompe, ocasionando baja estabilidad durante el ciclado, lo que se observa por una disminución en sus propiedades conductoras.

En el otro extremo, los nanotubos de carbono por a su baja densidad de masa, excelentes propiedades mecánicas y eléctricas y estructura porosa, son materiales de electrodo muy atractivos para su aplicación en capacitores de doble capa eléctrica. Sin embargo, a altas densidades de corriente, se alcanzan valores de capacitancia similares a los de un electrodo de carbón activado de gran área que limitan la aplicación práctica de estos materiales.

Se ha descrito, que una manera de modular y mejorar la capacitancia y aplicación de los NTC en supercapacitores, es a través de su combinación con POC. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas complementarias, la combinación de los POC con NTC conduce a un favorable efecto sinérgico de las propiedades de ambos componentes, permitiendo obtener materiales con excelentes propiedades para su aplicación en

supercapacitores, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

El propósito principal de este trabajo es desarrollar nuevos materiales de electrodo que posean propiedades de conductividad, área superficial específica, capacidad de humectación, estabilidad química y electroquímica adecuadas para su aplicación en procesos de desalinización por la tecnología de desionización capacitiva (DIC). Puesto que esta tecnología se basa en el principio de electroadsorción, la adecuada elección del material de electrodo es el aspecto más crítico para el éxito en el proceso.

Así, en este proyecto estamos proponiendo la preparación de materiales combinados a base de NTC y POC. La idea de incorporar un polímero orgánico conductor con los NTC es aprovechar el proceso de dopado electroquímico del polímero para incrementar su capacidad para el intercambio iónico cuando se aplica una diferencia de potencial. Por su parte, los NTC pueden conferirle al POC alta resistencia mecánica, conductividad y área superficial que se requieren para su aplicación.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de la síntesis y estudio del comportamiento electroquímico de películas de polianilina (PANI) y de PANI-NTC, sintetizadas en tres medios electrolíticos diferentes: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>, las cuales se depositaron sobre electrodos de Pt y de C vítreo. Además, se realizó la caracterización electroquímica observando el comportamiento voltamperométrico de las películas poliméricas en los tres medios electrolítico libres de monómero, esto con el propósito de determinar sus intervalo de electroactividad y obtener una medida de la estabilidad electroquímica.

La presencia de NTC funcionalizados incrementó el grado de degradación química de la película de PANI, éstos les confirieron a las películas mayor estabilidad mecánica frente a ciclos de carga-descarga y un incremento de la capacitancia. Este comportamiento se ve favorecido en las películas depositadas en el electrodo de Pt

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 POLÍMEROS ORGÁNICOS CONDUCTORES (POC)

El descubrimiento de los polímeros orgánicos conductores tuvo su inicio con las síntesis de polianilina (PANI) y poliacetileno (PA), realizadas en 1862 por Letheby y 1958 por Natta, respectivamente. Posteriormente, en los años 70, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger observaron la formación de una película plateada y flexible de PA, la que cuando se trataba con halógenos producía un material con una conductividad eléctrica de  $\approx 10^3$  S/m. Se observó que PA incorporaba  $I_3^-$  en su estructura, y por analogía con el proceso de dopado en los semiconductores inorgánicos, se dijo que el PA estaba dopado. Más adelante se encontró que el PA podía incorporar también otros dopantes como:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $PF_6^-$ . Este gran descubrimiento hizo merecedores a estos tres científicos al premio Nobel en química otorgado en el año 2000. Con estos trabajos se abrió un nuevo camino de investigación, en el límite entre la química y la física de materiales condensados[1,2], con una creciente en las investigaciones de otros polímeros conjugados más estables como el polipirrol, la polianilina, el politiofeno, entre otros.

Los estudios de polímeros orgánicos conductores (o polímeros conductores) han permitido entender el fundamento químico y físico de los enlaces conjugados en macromoléculas. Esta nueva generación de materiales poliméricos posee importantes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas con grandes aplicaciones tecnológicas [3]. No es sorprendente, que estos materiales presenten simultáneamente propiedades de polímeros orgánicos y de compuestos semi-conductores, por estas razones se convirtieron en compuestos de gran interés para los investigadores tanto industriales como académicos, en campos tan diversos como el de la química, ciencias del estado sólido, la física y la electroquímica[4,5].

## 2.1.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Los polímeros orgánicos conductores (POC), poseen enlaces  $\pi$  conjugados a lo largo de la cadena principal, sus orbitales  $\pi$  están llenos y el salto energético del orbital de enlace al orbital de anti-enlace es alto. No obstante, en su estado dopado, el cual es causado por un proceso de óxido-reducción, la distancia energética entre ambos orbitales (band gap) disminuye convirtiendo al polímero en un material conductor. Una condición similar a la que se observa en el caso de los materiales semiconductores inorgánicos, en donde la distancia energética entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía, es pequeña gracias al fenómeno de dopado, por lo que los electrones pueden saltar con facilidad de la banda de valencia a la banda de conducción. Al igual que en el caso de los semiconductores inorgánicos, la presencia de un átomo extraño (dopante) en el polímero orgánico modifica la cantidad de portadores de carga (electrones o huecos) en la estructura del material. La movilidad de estos portadores de carga a lo largo de los dobles enlaces conjugados es lo que confiere al polímero sus propiedades conductoras. A pesar del alto grado de enlaces  $\pi$  conjugados, en su estado neutro los polímeros orgánicos no son conductores [6]. Este tipo de material con dobles enlaces conjugados y cuya conductividad resulta de la generación de cargas positivas o negativas cuando el polímero se oxida o se reduce, se conoce como polímero conductor intrínseco (PCI).

Los polímeros conductores intrínsecos (PCI) ofrecen una combinación única de características de conductividad electrónica, intercambio iónico y propiedades ópticas que los hacen distintos a otros materiales. Pueden tener conductividades comparables con las de algunos metales, razón por la cual se les conoce como “metales sintéticos” [7]. La característica más atractiva de estos materiales es precisamente la facilidad con la que pueden cambiar entre su forma aislante y su forma conductora a través del dopado, el cual está acompañado de fuertes cambios en la composición, conductividad y color del material [8]. El proceso de “dopado” puede llevarse a cabo ya sea químicamente, mediante la reacción del polímero con un agente oxidante o reductor, o bien, electroquímicamente a través de la imposición de un potencial. El dopaje químico, es efectivo pero cuantitativamente poco reproducible. Por otra parte, el dopaje electroquímico permite controlar el nivel de dopaje al

modificar el potencial de oxidación o reducción [9], brindando la posibilidad de obtener polímeros con valores de conductividad en cualquier punto entre el estado no-dopado y el completamente dopado. Los métodos de dopaje electroquímico y químico son los más utilizados por su facilidad y bajo costo, aunque también se han utilizado los métodos de implantación de iones y el dopaje inducido por radiación [1,10].

Un proceso oxidativo de dopado, denominado también dopado tipo-p, involucra la salida de electrones del esqueleto polimérico dejando al polímero con una carga positiva (huecos). Un proceso equivalente sucede con la reducción, dopado tipo-n, el cual deja a la estructura polimérica con una carga negativa (exceso de electrones). En ambas situaciones, las cargas tanto positivas como negativas, se mantienen altamente deslocalizadas en la estructura polimérica y son contrarrestadas por la inclusión de iones de carga contraria.

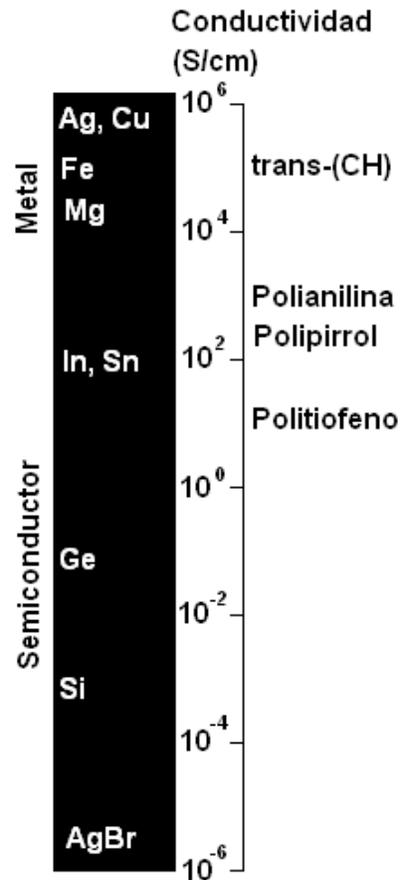
Una característica común en los PCI es la presencia de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena polimérica, la cual proporciona una mayor fuerza e integridad al polímero. El acomodo de dobles enlaces conjugados es lo que permite la deslocalización o la movilidad de la carga a lo largo del esqueleto polimérico, permitiendo conducir electricidad. Estos materiales son casi unidimensionales y su estructura permite que los átomos o iones dopantes entren y se coloquen en los espacios entre las cadenas. En la ecuación (1), se puede observar que la movilidad de la carga ( $\mu$ ) a lo largo de la cadena polimérica, no es suficiente para convertir al polímero en un material conductor, la conductividad ( $\sigma$ ), depende también de la cantidad de portadores de carga ( $n$ ).

$$\sigma = n\mu e \quad (1)$$

en donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C).

La conductividad de los PCI puede modificarse mediante manipulación química de la estructura del polímero, por la naturaleza del ion dopante, por el nivel de dopado o por la unión con otros polímeros [11]. Además de que se pueden obtener polímeros procesables, flexibles y de un alto peso molecular. La Figura 1 muestra los valores de conductividad eléctrica alcanzados por distintos materiales, incluyendo los polímeros conductores, los

cuales pueden presentar conductividades entre los semiconductores y los metales. Otras propiedades como una baja energía de transición óptica, bajos potenciales de ionización y altas afinidades electrónicas dan lugar a las propiedades excepcionales de los polímeros conductores [12].



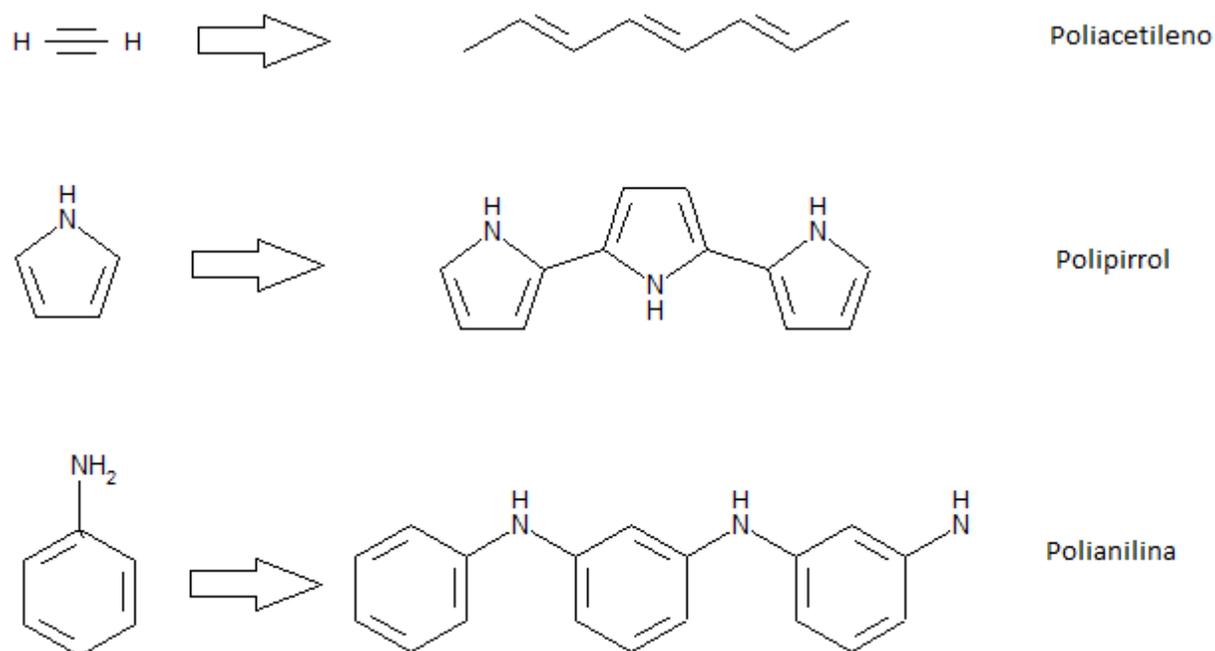
**Fig. 1.** Conductividad de algunos metales, semiconductores y polímeros conductores.

Además de los polímeros conductores intrínsecos (PCI) existen otros tipos de polímeros conductores que son fundamentalmente diferentes, como los polímeros conductores compuestos [13], los que se basan en la mezcla física de una nanoestructura de polímero conductor con un material conductor esparcido dentro de la matriz polimérica (puede ser un metal o polvo de carbón) [14]. También existen los polímeros rédox, que tienen sitios rédox localizados y anclados en la estructura polimérica, sin estar conjugados al sistema de enlaces

$\pi$  de la cadena polimérica [15,16,17]. Estos presentan una menor conductividad que los polímeros conductores intrínsecos debido al lento transporte de electrones que entran o salen desde el sitio rédox. Finalmente, tenemos los polímeros conductores iónicos tales como un polímero electrolito /sal [18]; estos muestran una alta conductividad iónica en una membrana flexible pero sólida, la conductividad eléctrica se debe al transporte de iones.

### 2.1.2 MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN.

Para la síntesis de POC's se parte de monómeros ricos en electrones con dobles enlaces conjugados, como los compuestos heterocíclicos (pirrol, tiofeno, y sus derivados), anilinas, benceno, alquenos (acetileno) (Figura 2) o la combinación de ambos (fenil-vinileno).



**Fig.2.** Ejemplos de sistemas que electropolimerizan.

La síntesis de estos polímeros conductores se lleva a cabo por diferentes métodos: el químico y el electroquímico, los cuales describiremos a continuación.

### 2.1.2.1 SÍNTESIS QUÍMICA

Hasta la fecha, la síntesis por métodos oxidativos es la vía comercial más utilizada para la síntesis de polímeros conductores. Se basa en la reacción del monómero con agentes oxidantes (frecuentemente sales de  $\text{Fe}^{3+}$  en cantidades estequiométricas). Existen dos principales limitaciones en este método. Primero, el escaso número de agentes oxidantes capaces de reaccionar con el monómero, lo que ocasiona que no se pueda definir un potencial de polimerización óptimo, provocando que se pueda dañar la película de polímero conductor. Segundo, el contra ion del agente oxidante termina convirtiéndose en dopante o codopante en la estructura del polímero, lo cual, limita la obtención de polímeros con diferentes dopantes, factor que puede cambiar las propiedades de la película como su peso molecular y conductividad [3].

Otro método bien conocido es la catálisis de Ziegler-Natta para la obtención de los polímeros conductores. Estos catalizadores fueron diseñados para polimerizar olefinas como el etileno y otros hidrocarburos como el acetileno. En el método utilizado por Shirakawa, el catalizador Ziegler-Natta se deposita en las paredes de un recipiente de vidrio. Se hace pasar acetileno mezclado con algún gas inerte sobre la superficie catalítica en presencia de tolueno, hexadecano u otros disolventes, lo que da lugar a la formación de una película de poliacetileno. Dependiendo de la naturaleza del disolvente, puede obtenerse *cis* - poliacetileno, *trans*-poliacetileno o controlar la proporción de ambos. El *cis* -poliacetileno es menos conductor que su isómero *trans*-, al dopar el *cis*- con vapores de halógenos, el dopante provoca la isomerización del polímero a su forma *trans*-. El primer reporte de esta síntesis de poliacetileno conductor fue realizado por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger [2].

Existen reportes de poliacetilenos sustituidos polimerizados con nuevos catalizadores que pueden ser de rodio y molibdeno, estos tienen una mayor estereoselectividad y permiten la obtención de polímeros con cadenas más largas [19,20,21].

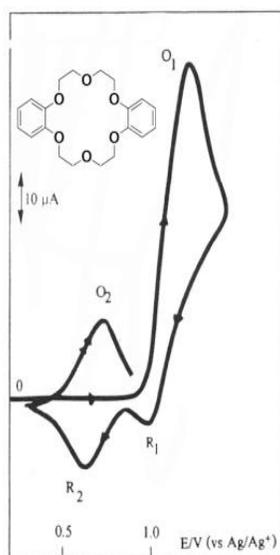
### 2.1.2.2 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.

La electropolimerización puede ser galvanostática (a corriente constante), potencioestática (a potencial constante) o potenciodinámica (por barridos de potencial). La polimerización, se induce al aplicar un potencial en el que ocurre la oxidación o reducción del monómero, lo que da lugar a la formación de una especie activa (anión radical o catión radical) sobre la superficie del electrodo. La especie activa reacciona con otras especies activas o con moléculas del monómero para producir cadenas poliméricas. La utilización del método potencioestático permite la obtención de películas delgadas, mientras que con el método galvanostático se obtienen películas de mayor grosor, y con el método potenciodinámico se obtienen películas muy homogéneas [22,23].

La polimerización anódica se basa en la oxidación del monómero, mientras que la polimerización catódica en la reducción del monómero, ambas en la interfase electrodo-solución electrolítica. Estos métodos generan una alta concentración de oligómeros en la cercanía del electrodo de trabajo, y el polímero generalmente se obtiene como una película depositada sobre el electrodo. El principal problema con el proceso catódico es que generalmente el radical anión es más reactivo que el radical catión, lo que lleva a una rápida pasivación del electrodo por reacciones químicas muy rápidas que no favorecen la polimerización [24,25,26].

Una de las técnicas electroquímicas más utilizadas para la obtención de películas poliméricas es la electropolimerización potenciodinámica, esta técnica consiste en efectuar barridos de potencial a velocidad constante, desde potenciales en que el monómero no es electroactivo (corriente nula) hacia potenciales en donde la oxidación del monómero tiene lugar, llegando hasta un potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ), para después cambiar el sentido del barrido y regresar al potencial inicial ( $E_i$ ). Durante el primer barrido en dirección positiva se registra un aumento de corriente que corresponde a la oxidación electroquímica del monómero. Al invertir el barrido ahora hacia potenciales catódicos, se observa una pequeña señal de reducción en potenciales por debajo del potencial de oxidación del monómero, al empezar un segundo

ciclo se observa que esta nueva onda de reducción está acoplada a una señal de oxidación (Figura 3). El aumento en la intensidad de estas señales con el número de los ciclos nos indica que se está depositando un polímero sobre la superficie del electrodo, en donde el proceso redox observado a potenciales por debajo del potencial de oxidación del monómero está asociado al proceso de dopado y desdopado del polímero. Una de las ventajas de la polimerización electroquímica sobre la química, es que el polímero se dopa simultáneamente con el proceso de la síntesis. La utilización de la técnica de barridos de potencial, permite también la observación del proceso de dopado y desdopado de una manera clara y directa, permitiendo obtener los potenciales a los cuales dicho proceso ocurre. Este método tiene la ventaja adicional de permitir la formación de películas muy homogéneas.



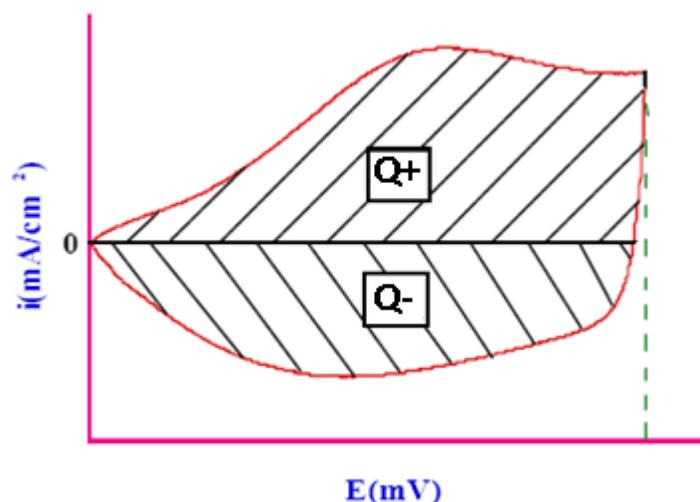
**Fig. 3.** Voltamperograma cíclico de dibenzo18-corona-6 (8.1 mM) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , electrodo de trabajo de Pt.

Entre las variables experimentales importantes que deben considerarse durante el proceso de síntesis están: el electrolito utilizado, la concentración de monómero, el disolvente, la velocidad de barrido, el intervalo de potencial aplicado y el material de electrodo.

El método electroquímico de síntesis tiene muchas ventajas, ya que además de poder sintetizar las películas del polímero conductor, también se puede caracterizar su

comportamiento, ya que su respuesta electroquímica puede dar una gran cantidad de información [27]:

- ✓ Provee información acerca de la incorporación de iones (dopado) a la estructura funcional del polímero.
- ✓ Revela información acerca de la cinética de la transferencia de carga en el polímero.
- ✓ Permite determinar el efecto de la temperatura, intervalo de potencial y medio electrolítico sobre la estabilidad de películas sometidas a los ciclos de carga-descarga.
- ✓ Explora la cinética de polimerización y su dependencia con varios factores como el potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ), temperatura, velocidad de barrido ( $\nu$ ), concentración del monómero, etc [28].
- ✓ En un voltamperograma clásico de una película de polímero conductor, se encuentran bien definidas las zonas de carga ( $Q^+$ ) y descarga ( $Q^-$ ) (Figura 4), si el cociente entre estos valores es cercano a 1, ( $Q^-/Q^+ \approx 1$ ) nos indica que el polímero es prácticamente reversible, lo que implica que se tiene la misma cantidad de carga que de descarga. Además a potenciales mayores, sin llegar a potenciales de sobreoxidación, se puede observar un aumento en la zona de carga ( $Q^+$ ) y descarga ( $Q^-$ ), lo que es acompañado de un aumento del nivel de dopado [29].

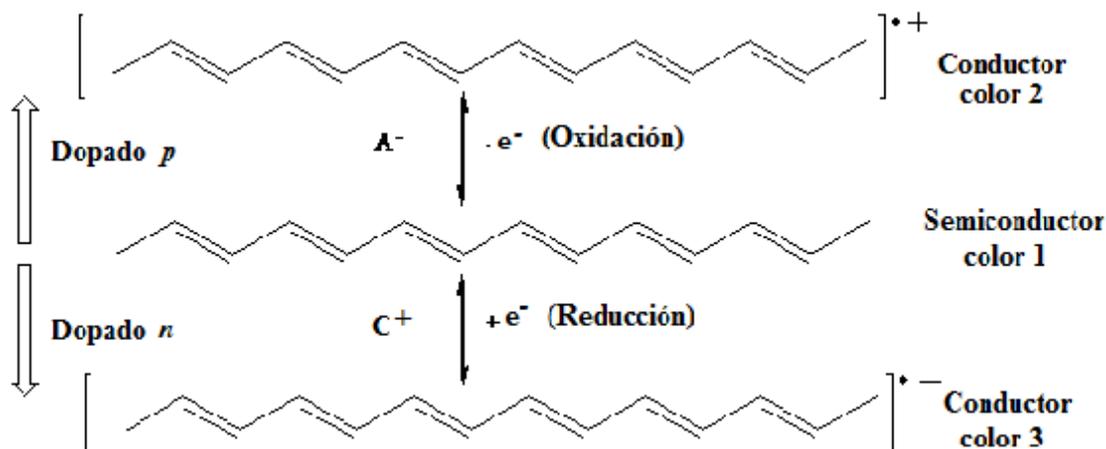


**Fig. 4.** Voltamperograma típico de un polímero conductor.

A bajas velocidades de barrido se puede observar una dependencia lineal de la corriente del pico con la velocidad de barrido lo que indica la presencia de una delgada capa del material rédox (polímero) firmemente depositado sobre el electrodo.

### 2.1.3 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS ORGÁNICOS CONDUCTORES

Las propiedades de los polímeros conductores se basan en su capacidad y facilidad para oxidarse o reducirse (extracción o inyección de electrones, Figura 5) de manera reversible. Este cambio de estado rédox puede efectuarse ya sea por medio de barridos o por pulsos de potencial [12]. Durante este proceso la película del polímero conductor puede almacenar carga (propiedades eléctricas y de intercambio iónico), aumentar de volumen (propiedades mecánicas) y cambiar de color (propiedades ópticas).



**Fig. 5.** Proceso de oxidación y reducción de poliacetileno

### 2.1.3.1 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Los polímeros conductores presentan propiedades electrodinámicas, es decir, sus propiedades eléctricas cambian con su estado de óxido-reducción. De esta manera es posible controlar el comportamiento eléctrico del potencial con estímulos adecuados para cerrar o abrir el circuito eléctrico constituido parcial o totalmente por un polímero conductor determinado.

La capacidad conductora de estos polímeros radica en la deslocalización de la carga de los polarones (radical anión- radical catión) dentro de la cadena polimérica. La capacidad de inyectar o extraer reversiblemente electrones en el polímero puede usarse para almacenar carga. Esta capacidad de almacenamiento de carga se le define como la carga almacenada por unidad de masa en un polímero oxidado ( $C\ g^{-1}$ ) [18].

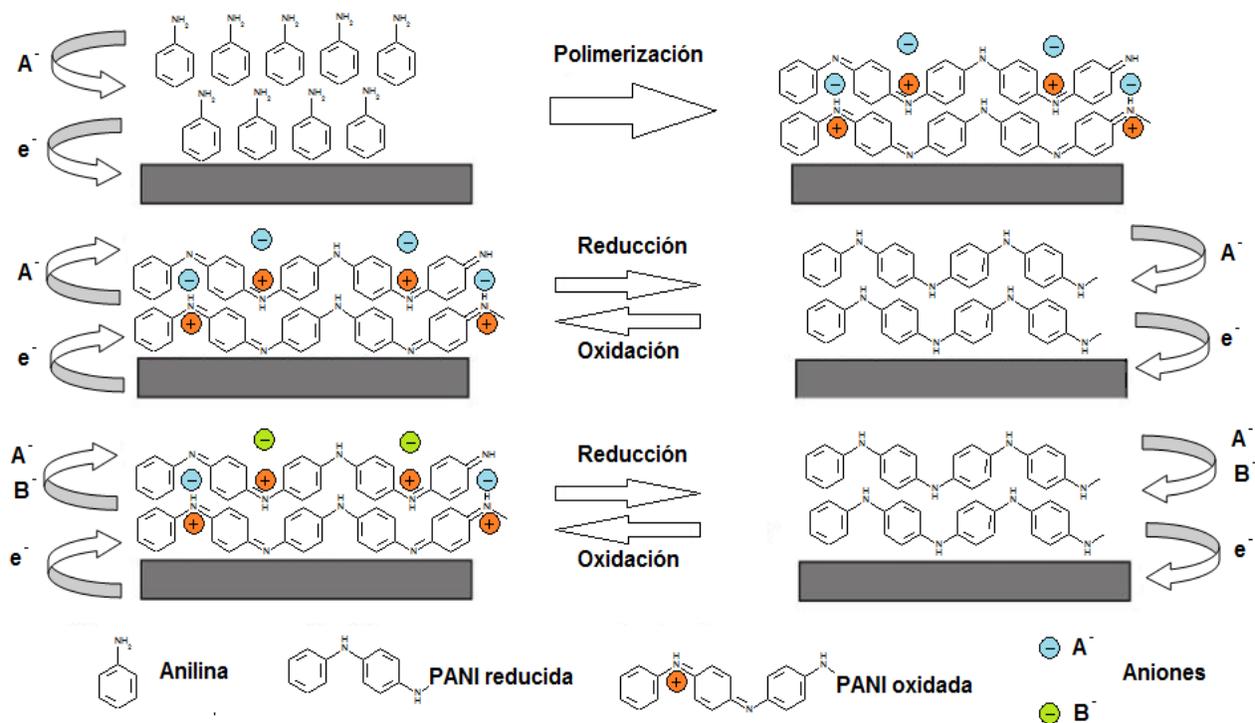
Los polímeros conductores presentan la particularidad, respecto a los electrodos de las baterías clásicas, que toda la masa es electroactiva y participa en los procesos rédox del sistema. La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis,

incluyendo la temperatura de polimerización, la velocidad de barrido, la concentración del monómero y el potencial de electropolimerización.

Estas propiedades eléctricas son aprovechadas en la construcción de dispositivos de almacenamiento de energía (baterías, capacitores) basados en polímeros conductores. La principal desventaja es la baja estabilidad ante el ciclado, ya que después de varios ciclos, la película empieza a perder su reversibilidad, lo que ocasiona que todavía estos dispositivos no puedan reemplazar del todo a las baterías de óxidos metálicos [18].

### **2.1.3.2 PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

Los polímeros conductores son materiales muy interesantes, los cuales presentan una propiedad llamativa referida como “intercambio iónico”. Esto se puede observar desde la obtención del polímero, ya que dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la polimerización, hay un intercambio de aniones y cationes con el polímero [30]. La reducción u oxidación electroquímica del polímero está acompañada de la incorporación y liberación de iones dopantes para mantener un equilibrio en las cargas que hay en el material (Fig. 6).



**Fig. 6.** Esquema representativo de un proceso de intercambio iónico en el polímero conductor, desde su polimerización [30]

Cuando se lleva a cabo la oxidación de la cadena polimérica se forman cargas macromoleculares positivas, estas cargas se equilibran a través de la incorporación de iones dopantes (contra-iones), los cuales son tomados del medio en que se está llevando a cabo el proceso. Por otra parte, durante el proceso de reducción la cadena polimérica es neutra, por lo que los iones son liberados nuevamente a la solución, llevándose de esta manera el intercambio iónico [30]. Estos procesos son controlados directamente por el potencial aplicado en la película.

### 2.1.3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS (ELECTROCROMISMO)

El dopado también provoca cambios en las propiedades ópticas ya que el estado neutro y el estado dopado no tienen la misma distribución electrónica. Las transiciones electrónicas que determinan la absorción de luz en el visible, son diferentes para cada estado del polímero y

éstos tendrán un color diferente. Si el cambio de nivel de dopado se realiza en una celda electroquímica, el cambio de color se denomina electrocromismo [5]. Esta propiedad de los polímeros puede aprovecharse en la construcción de visores electrónicos, espejos y ventanas inteligentes, paneles electrónicos, diodos emisores de luz (LED). En la Tabla 1 se presentan ejemplos de los cambios de color que tienen lugar durante el proceso de oxido-reducción de algunos polímeros orgánicos comunes.

**Tabla 1.** Cambios de color asociados al dopaje en algunos polímeros conductores.

POLÍMERO	FORMA NO DOPADA	FORMA DOPADA ( <i>TIPO-p</i> )
Politiofeno	Rojo	Azul
Polipirrol	Amarillo- Verde	Azul oscuro
Polianilina	Amarillo	Verde- Azul
PEDOT	Azul opaco	Verde traslucido

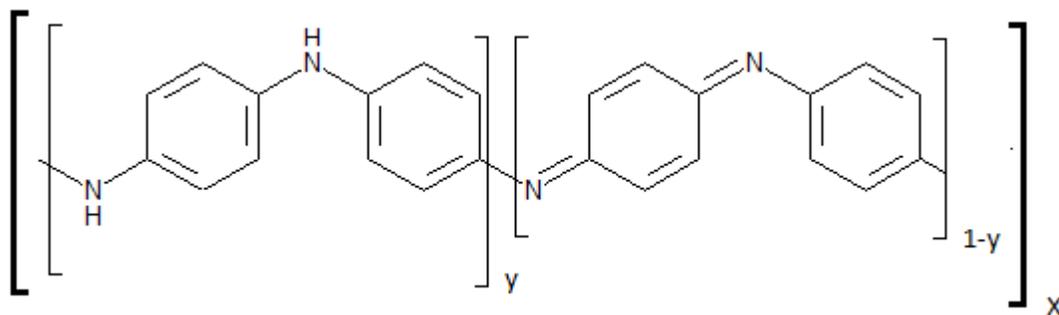
#### 2.1.3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.

Esta propiedad está también asociada al movimiento de iones dentro y fuera del polímero conductor. El movimiento de iones está acompañado de cambios conformacionales y de volumen a lo largo de la cadena polimérica, que ocasionan que ésta se abra o se cierre dependiendo del potencial aplicado. Al oxidar o reducir al polímero conductor, éste queda cargado, por lo que la red polimérica se abre (incrementa su volumen) para dejar entrar a los contra iones solvatados. Por otra parte, cuando el polímero regresa a su estado neutro, los iones son expulsados de la matriz polimérica provocando que la película se cierre nuevamente (reduzca su volumen). Este cambio de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y espesor. Al ser este proceso reversible, se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico del proceso rédox. Esta es una propiedad electroquimiomecánica; en donde una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico, propiedad que se utiliza por ejemplo en la construcción de músculos artificiales [31].

## 2.2 POLÍMEROS DE ANILINA (PANI)

La anilina (aminobenceno) es el monómero utilizado para la obtención de la polianilina(PANI) a través del proceso de polimerización. Dentro de la familia de los polímeros orgánicos conductores y semiconductores, la polianilina es uno de los materiales de mayor interés debido a la facilidad de su síntesis, bajo costo, estabilidad química, alta conductividad, facilidad de interconversión entre los estados dopado desdopado, interesante comportamiento redox con cambios de color dependiendo del estado de oxidación del polímero[32]. Aunque presenta inconvenientes tales como su baja solubilidad en los disolventes más comunmente usados en la industria e inestabilidad a altas temperaturas. La utilización de polielectrolitos como agentes dopantes ha permitido la preparación de polimeros de anilina más solubles [33,34].

Dentro del interesante comportamiento redox que tiene este material, la polianilina se puede encontrar en tres diferentes formas: leucoemeraldina (LE); emeraldina (EB) y perniganilina (PA). Los términos LE, EB y PA se refieren a los diferentes estados de oxidación del polímero. La estructura del polímero varía con el estado de oxidación, pasando de unidades tipo arilamina a quinonaimina. La Figura 7, muestra las unidades de repetición del polímero, en donde “y” corresponde a la fracción de unidades reducidas (arilamina), “1-y” es la fracción de unidades oxidadas (quinonaiminas) y “x” es el grado de polimerización. La forma completamente reducida (LE), corresponde al caso donde  $y = 1$ , y la forma completamente oxidada (PA) se obtiene cuando  $y = 0$ . La emeraldina (EB), corresponde a un estado de oxidación intermedio en el que teóricamente  $y = 0.5$ , aunque experimentalmente se obtiene en estados de oxidación entre 0.4 (cuando se sintetiza en ambiente inerte, sin oxígeno del aire) y 0.6 (cuando se sintetiza en aire) [33].



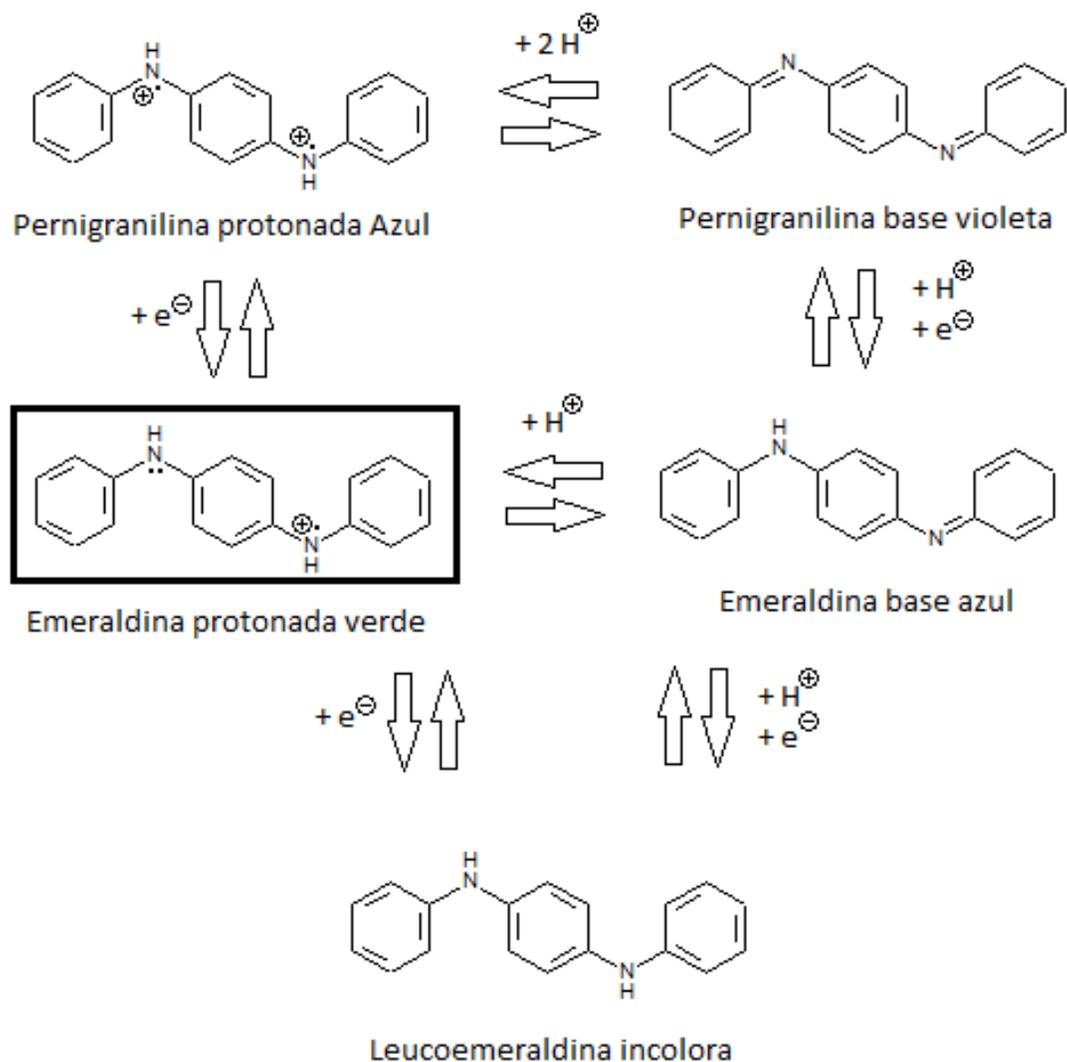
LE ( $y = 1$ ), EB ( $y = 0.5$ ), PA ( $y = 0$ )

**Fig. 7.** Tipo de unidades repetitivas “anillo aromático-N” para los diferentes estados de oxidación de PANI [33].

Cada uno de los estados de oxidación pueden encontrarse como base libre, o bien, como la sal protonada (Fig. 8). La forma protonada de la emeraldina es conductora y presenta un color verde esmeralda (de aquí su nombre), mientras que la forma desprotonada es no conductora de color azul. La pernigranilina no es conductora y es de color azul en su forma protonada y violeta cuando está como base.

El color azul de la pernigranilina no se confunde con el de la EB base, ya que tienen tonos diferentes (con máximos de absorción en 690 y 630 nm, respectivamente). La forma reducida, LE, tampoco es conductora y presenta un ligero color amarillo [34].

En trabajos previos se ha demostrado que las conversiones de LE a EB y de EB a PA, son procesos reversibles, que se producen en un solo paso sin pasar por ningún estado intermedio de oxidación discreto a nivel molecular. Esta interconversión puede llevarse a cabo fácilmente ya sea por oxidación química o electroquímica.



**Fig. 8.** Cambios de color de PANI de acuerdo a su estado de oxidación y protonación [34].

La polianilina (PANI), debido a los cambios en las propiedades fisicoquímicas que hay en respuesta a diversos estímulos, es un candidato prometedor para el desarrollo de electrodos para celdas de combustible y dispositivos electrónicos [35]. Los cambios de color y conformación de los múltiples estados de oxidación hacen también que el material sea prometedor para aplicaciones tales como sensores. Otros usos están basados en la combinación de las propiedades eléctricas de los semiconductores típicos con polímeros conductores y los dispositivos electrocromáticos. [34,36].

### **2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS**

La síntesis de polianilina generalmente se realiza en medio orgánico o en soluciones acuosas. Naudin, Gouérec y Bélanger [35] recomiendan un pH bajo ( $\text{pH} < 2,5$ ) para lograr un polímero conductor. Generalmente se utilizan ácidos como el sulfúrico o el clorhídrico para acidificar el medio, lo que acarrea bajos costos [34,35].

Actualmente se emplean dos métodos para obtener al polímero: una es por vía química y otra por vía electroquímica. Con el objetivo de determinar cuál de los dos métodos produce un material estándar más reproducible y que pueda ser utilizado en aplicaciones en sensores químicos, Hatchett, Josowicz y Janata [35] (1999) realizaron un estudio comparativo de ambas formas de polimerización. En este estudio se encontró que la polianilina obtenida por vía química, utilizando peroxodisulfato de amonio como oxidante, contiene una cantidad considerable de material soluble en agua, además de la formación de una cantidad de oligómeros de bajo peso molecular retenidos en el polímero; mientras que para el polímero desarrollado por vía electroquímica se obtiene un material más homogéneo [35].

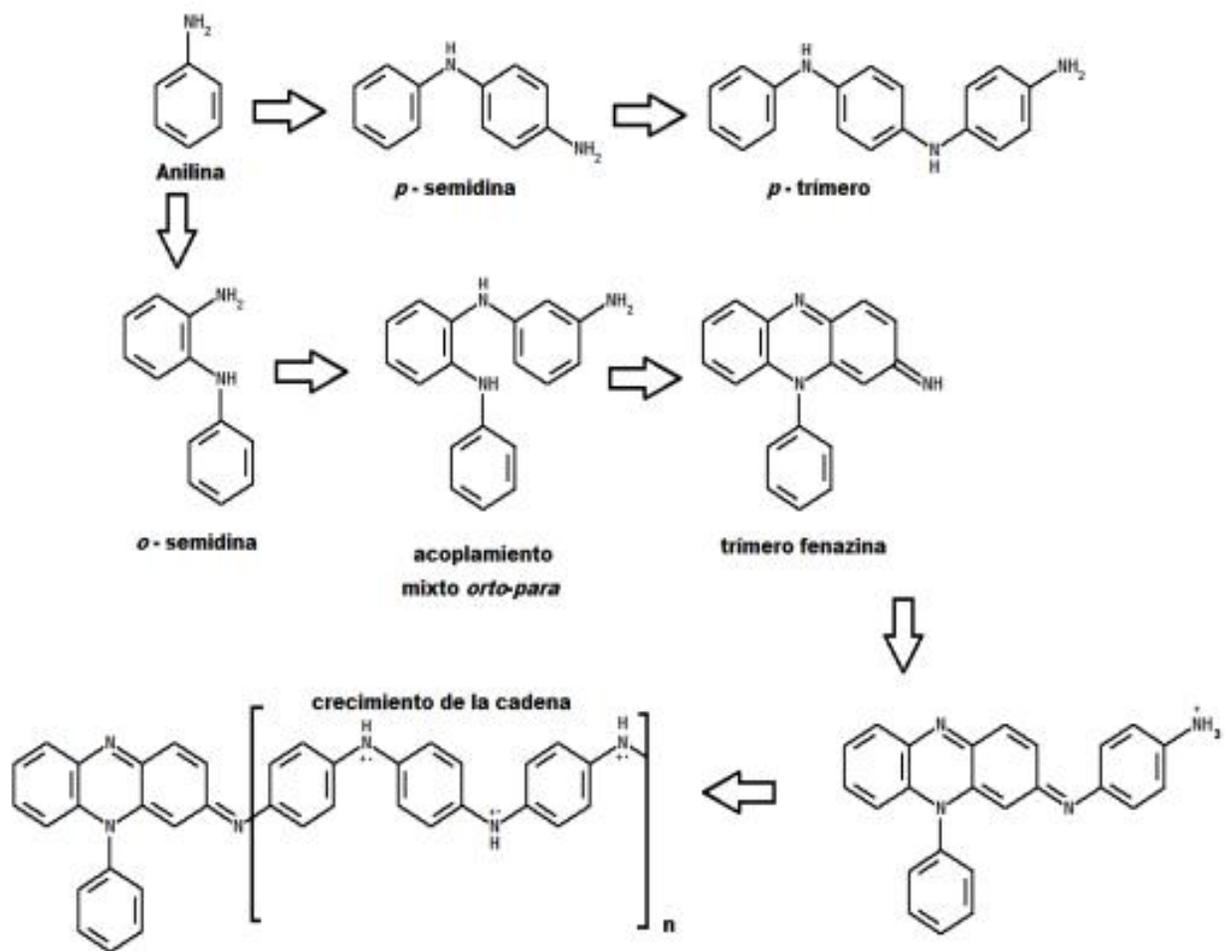
La electropolimerización se puede llevar a cabo de varias maneras: algunos investigadores reportaron polímeros de alta conductividad electrónica, desarrollados manteniendo el potencial constante, otros manteniendo una corriente constante, y otros por la variación del potencial durante la síntesis. Gholamian y Contractor [35] investigaron el efecto de la temperatura de electrodeposición sobre la conductividad y el comportamiento electroquímico de la polianilina. Dichos autores encontraron que el polímero obtenido a bajas temperaturas exhibe una mayor conductividad electrónica. Los autores proponen un cambio en el mecanismo de polimerización con el aumento de la temperatura [34,35].

### **2.2.2 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN.**

La formación de la cadena polimérica de anilina comienza con la oxidación de la molécula de anilina, ya sea por un oxidante químico o por un potencial aplicado. Se ha demostrado

experimentalmente que el primer producto de la oxidación, es la formación del radical-cation anilinium, seguido por la formación de un dímero. La polimerización es una reacción en cadena que involucra la adición sucesiva de moléculas monoméricas de anilina a una cadena en crecimiento. El mecanismo de reacción es complejo y de manera general se compone de una fase lenta inicial o periodo de inducción, seguida por la fase de crecimiento de la cadena, la cual es de naturaleza exotérmica. Se ha propuesto que en la fase de inducción tiene lugar la formación del dímero N-fenil-1,4-feniléndiamina (*p*-semidina), seguida por la formación del trímero, el cual desencadena el crecimiento de la cadena, terminando así el periodo de inducción (Figura 9). La formación del trímero es la etapa lento de la reacción, una vez formado, la rapidez de incorporación de nuevas moléculas de anilina es varios órdenes de magnitud mayor que esa para la formación del trímero. Debido a que esta reacción es exotérmica y se libera ácido como subproducto, el curso de la reacción se puede monitorear a través de cambios en la temperatura o la acidez del medio, o ambos [34].

Inicialmente se asumió que el fragmento inicial correspondía a un trímero unido a través de sus posiciones *para*- (*p*-trímero), sin embargo, muchos estudios han predicho y comprobado experimentalmente que en el periodo de inducción se forman trímeros con acoplamientos mixtos (*orto-para*) los que, mediante una reacción de ciclización intramolecular, dan lugar a la formación de unidades de fenazina que funcionan como centros de activación para el posterior crecimiento de las cadenas poliméricas (Figura 9). La formación de las unidades de fenazina permite explicar adecuadamente la cinética del proceso, en el cual la adición de la tercera molécula de anilina es el paso determinante de la reacción. Varios autores han reportado que las moléculas de PANI están compuestas por un fragmento inicial de fenazina.



**Fig. 9.** Mecanismo de polimerización de la anilina [34].

La acidez del medio de reacción es un factor crucial en la síntesis de PANI. En medio ácido se pueden producir polímeros con conductividades  $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ , mientras que en medios ligeramente ácidos, neutros y alcalinos se obtienen oligómeros no conductores como los componentes mayoritarios. Como se mencionó en la sección 2.2, la conductividad y reactividad de la forma protonada y no protonada es diferente.

### 2.2.3. INFLUENCIA DEL ANIÓN DOPANTE

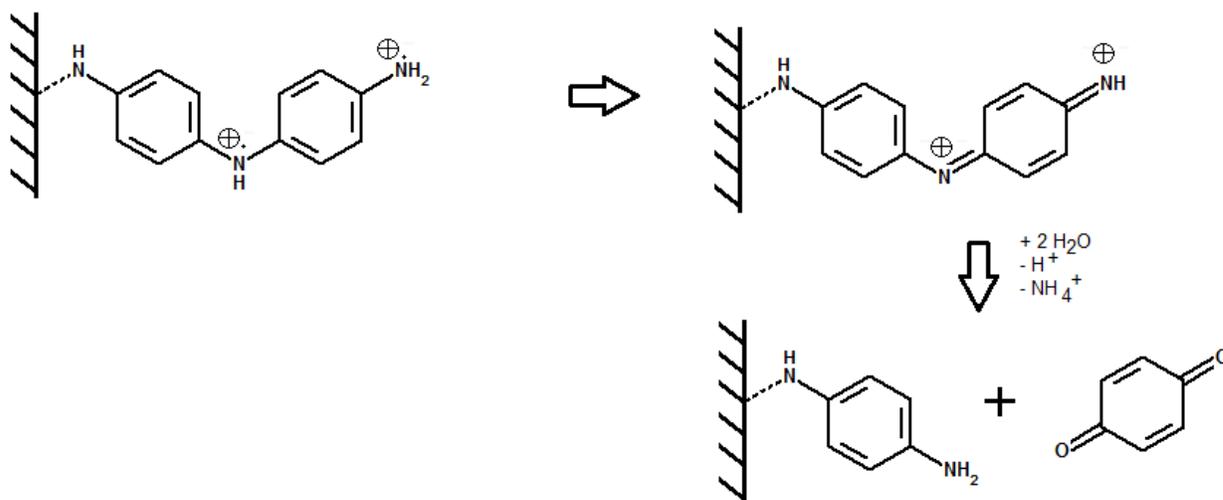
El dopaje aniónico es un proceso inherente al curso de la polimerización. En el proceso de dopaje hay dos factores que lo afectan: el tipo y tamaño del anión incorporado a la estructura polimérica y el mecanismo de síntesis en presencia del anión [37,38]. Esto es debido a que el anión dopante juega un papel muy importante en el polímero, ya que dependiendo del tamaño, se observan cambios en la morfología que tiene el polímero, esto puede variar la porosidad, el tamaño de los cúmulos y la forma de la superficie [38,39]. También encontramos que el ión dopante está relacionado con la conductividad que puede tener el material, en donde se ha observado que esta propiedad se ve afectada por el número y tipo de aniones incorporados a la estructura polimérica, ya que si se tienen pocos aniones en el material, la conductividad disminuye, por lo que para aumentar la conductividad se necesitan más dopantes en el polímero [38].

### 2.2.4 INFLUENCIA DE LA HIDRÓLISIS DURANTE LA POLIMERIZACIÓN OXIDATIVA

Se ha descrito en la literatura, que bajo ciertas condiciones experimentales, el proceso de crecimiento de los polímeros de anilina, compite con un proceso de degradación ó hidrólisis del polímero, produciendo *p*-benzoquinona como uno de los principales productos de la hidrólisis (Figura 10). La influencia de esta reacción de degradación depende en gran manera del nivel de acidez en el que se sintetiza el polímero [40], por lo que el control del pH es un aspecto fundamental para la obtención de polímeros de anilina, ya que se ha observado que cuando la hidrólisis compite con la polimerización, la conductividad del polímero se ve grandemente afectada.

- A  $\text{pH} > 4$  y  $\text{pH} < 1.5$ , la hidrólisis tiene un gran efecto, por lo que cuando se trabaja bajo estas condiciones de pH, es necesario disminuir la temperatura, por lo menos a  $5^\circ\text{C}$ , para minimizar la degradación del polímero, de lo contrario, se obtienen muy bajos rendimientos y películas de muy baja conductividad.

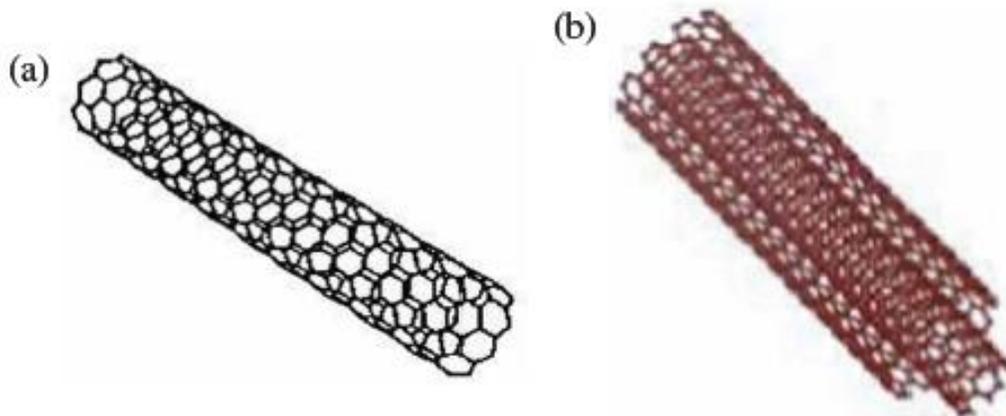
- Entre  $1.5 < \text{pH} < 4$ , el efecto de la hidrólisis es mínimo, obteniéndose materiales con buena conductividad y buen rendimiento.



**Fig. 10.** Esquema de la reacción de hidrólisis de PANI

### 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica más del carbono, así como lo son el grafito, el diamante y el fullereno. Un nanotubo de carbono (NTC) es una estructura cilíndrica hueca con un diámetro de 1-2 nanómetros, que procede de una lámina de grafito enrollado sobre sí mismo. Los nanotubos pueden ser de dos tipos, dependiendo del tipo de pared que tiene: de paredes múltiples, consistiendo de una serie de tubos concéntricos, incluidos uno dentro del otro, unidos por fuerzas de van der Waals (Figura 11b); y los de pared simple, se pueden describir como una capa bidimensional de grafito enrollada formando un cilindro (Figura 11a) [41].

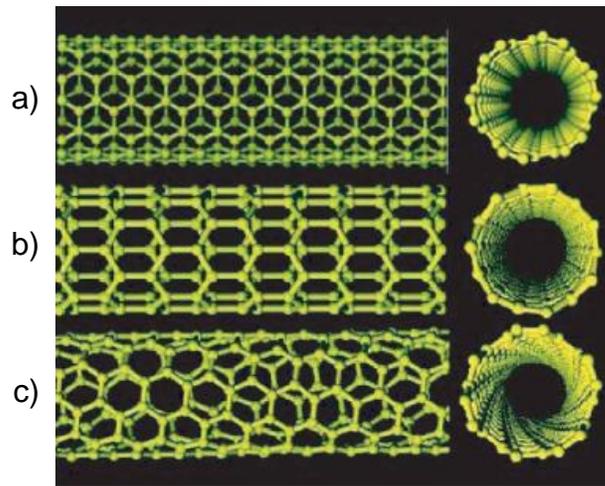


**Fig. 11.** Ilustración esquemática de nanotubos de: a) una sola pared (SWNT) y b) de pared múltiple (MWNT). [42].

### 2.3.1 PROPIEDADES Y APLICACIONES

Los nanotubos de carbono son materiales muy interesantes ya que están dotados de fascinantes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas [41].

El uso de los nanotubos de carbono en electrónica, tecnología de sensores y otras áreas, muestra que estos pueden comportarse como metales, semiconductores y bajo algunas condiciones hasta como superconductores, esto dependiendo de su estructura, diámetro y quiralidad. Se clasifican los modos de torsión como “*armchair*”, “*zigzag*” e “*intermedio*” (o quiral) (Figura 12). Los NTC con estructura “*armchair*” presentan propiedades metálicas y por lo tanto tienen conductividades y densidades de corriente extremadamente altas, mientras que los NTC con estructuras de “*zigzag*” e “*intermedia*” se comportan como semiconductores [42]. Gracias a esta propiedad, los NTC son materiales muy atractivos en la industria electrónica [41,43].



**Fig. 12.** Ilustración esquemática de las formas estructurales de los nanotubos de carbono. a) *armchair*, b) *zigzag* y c) *intermedia* o quiral. [42].

El enlace  $sp^2$  C-C en el plano basal es el más fuerte de todos los enlaces químicos, por lo que los nanotubos tienen una gran estabilidad mecánica. Presentan una gran elasticidad ya que pueden deformarse por completo. Estas propiedades lo hacen ser la fibra más resistente que se ha fabricado hasta estos días. Esta propiedad hace que también sean estables térmicamente, lo cual los hace muy buenos conductores térmicos, por lo que tienen amplia aplicación en la industria de las baterías y pilas de combustible. Otra propiedad que tienen estos materiales es su gran superficie y gran nanoporosidad [41].

Los nanotubos de carbono por estas propiedades únicas tienen una aplicación prometedora como conductores electrónicos, en almacenamiento de energía, en dispositivos de conversión de energía y sensores [32].

### 2.3.2 MÉTODO DE SÍNTESIS

Los nanotubos de carbono por lo general se obtienen por el procedimiento del arco, el cual consta de un aparato con dos electrodos de grafito, en una atmósfera de gases como He, Ar y  $CH_4$ , donde se hace pasar una corriente de 60 a 100 A, a través de una caída de potencial alrededor de 25 V a bajas temperaturas, este método se utiliza para obtener NTC de multipared y pared simple [41].

Otro método utilizado es la producción de nanotubos por electrólisis de sales de haluro fundido con electrodos de grafito en atmósfera de argón. Este método se utiliza principalmente para la obtención de nanotubos de multipared [41].

## **2.4 COMPOSITOS DE POLÍMERO ORGÁNICO CONDUCTOR Y NANOTUBOS DE CARBONO**

El descubrimiento de los fullerenos y nanotubos ha llevado a una explosión en la investigación en nanociencias y nanotecnología, con lo que se ha producido una oleada de interés en el desarrollo de nuevos materiales futuristas de polímero conductor – NTC [32].

Los POC debido a su gran cantidad de dobles enlaces conjugados presentan propiedades interesantes como su conductividad eléctrica controlable que puede modularse a través del tipo y nivel de dopante. Esta propiedad los hace materiales muy atractivos para varias aplicaciones incluyendo supercapacitores. Sin embargo una de las principales desventajas para su aplicación es que debido a los cambios de volumen (hinchamiento/encogimiento) que tienen lugar durante el proceso de dopado/desdopado (la incorporación y liberación de contraiones), la película se agrieta o se rompe, ocasionando baja estabilidad durante el ciclado, lo que se observa por una disminución en sus propiedades conductoras.

En el otro extremo, los nanotubos de carbono debido a su baja densidad de masa, morfología, excelentes propiedades mecánicas y eléctricas y estructura porosa, son materiales de electrodo muy atractivos para su aplicación en capacitores de doble capa eléctrica. Sin embargo a altas densidades de corriente, se alcanzan valores de capacitancia similares a los de un electrodo de carbón activado de gran área que limitan la aplicación práctica de estos materiales. Se ha informado que una manera de modular y mejorar la capacitancia y aplicación de los NTC en supercapacitores, es a través de su combinación con POC. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas complementarias, cuando se combinan POC con NTC se obtienen materiales que conjuntan el mecanismo de almacenamiento pseudo-capacitivo de carga de los polímeros conductores con la gran área superficial y conductividad de los NTC [44]. Esta interacción conduce a un favorable efecto sinérgico de las propiedades de ambos componentes, permitiendo obtener materiales con

características muy superiores para su aplicación en supercapacitores, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, etc.

### **2.4.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN**

Existen tres diferentes métodos que son los que se utilizan generalmente para la preparación de compositos POC-NTC: el método mecánico, el método químico y el método electroquímico. El primero consta de una combinación en estado sólido por medio de una mezcla mecánica del POC y los NTC, hasta obtener el material esperado.

El método químico de obtención de compositos que generalmente se usa para la obtención de estos materiales, es la polimerización química, la cual consta de la polimerización del monómero (i.e anilina) en una solución ácida conteniendo NTC dispersos y un oxidante (por lo general se utilizan sales de Fe) a bajas temperaturas.

El último método, que es también uno de los más aplicados para la preparación de estos materiales, es la co-depositación electroquímica. En el caso de los compositos de PANI-NTC, se parte de una solución ácida conteniendo anilina y nanotubos dispersados, en donde mediante la aplicación un potencial eléctrico, se llevan a cabo las reacciones químicas, depositándose el material en el electrodo en forma de películas de múltiples capas de PANI-NTC [32].

## **2.5 TECNOLOGÍA DE DESIONIZACIÓN CAPACITIVA (DIC)**

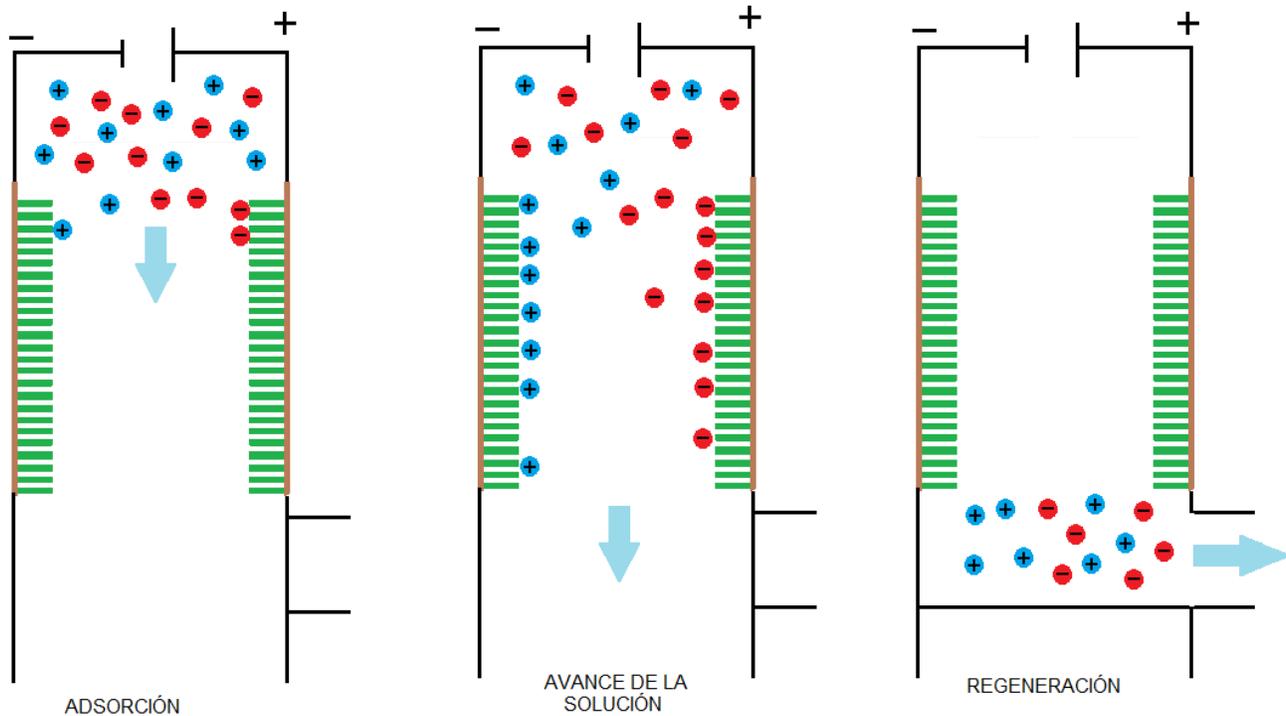
La desionización capacitiva es un método electroquímico para la eliminación de sales en soluciones acuosas. Se basa en la adsorción de iones inducida por la aplicación de un potencial eléctrico (electroadsorción). Cuando se aplica un campo eléctrico (potencial) a un dispositivo de dos placas paralelas conductoras (electrodos) se provoca una separación de cargas iónicas (adsorción de carga) de un electrolito líquido (rico en sales disueltas). Los cationes y aniones contenidos en la solución que fluye entre los dos electrodos, migran hacia

el cátodo y el ánodo respectivamente. Las especies cargadas permanecen en la interfase electrificada bajo la acción del campo eléctrico dando como resultado un efluente con una cantidad reducida de iones, llevándose a cabo el proceso de desalinización. Este proceso se clasifica en tres etapas básicas (Figura 13), que se describen a continuación [45,46]:

✦ La adsorción: consiste en la transferencia de material iónico, de la solución a la fase de electrodo, como ya se mencionó, esta etapa es inducida por la aplicación de una diferencia de potencial entre los dos electrodos paralelos.

✦ Avance axial de la solución: las especies cargadas permanecen inmóviles en los electrodos, bajo la acción del campo eléctrico, mientras la solución fluye con una cantidad menor de iones.

✦ La regeneración: inducida eléctricamente, tiene lugar cuando se elimina el campo eléctrico, y se define como el proceso en donde todos los iones que habían sido absorbidos en los electrodos, son liberados. En esta etapa se genera una solución conteniendo un exceso de sales, por lo que esta solución se obtiene por separado. En esta etapa los electrodos quedan limpios para su reutilización.



**Fig. 13.** Representación de las etapas básicas del proceso de desionización capacitiva (DIC).

### 2.5.1 MATERIALES DE ELECTRODO PARA PROCESOS DIC.

La elección del material de los electrodos es de suma importancia, ya que es el punto más crítico para el éxito y eficiencia del proceso, por lo que el material, debe cumplir con los siguientes requisitos [45]:

- ⤴ Gran área superficial activa (porosidad) para lograr la adsorción de los iones.
- ⤴ Conductividad electrónica lo más alta posible.
- ⤴ Estabilidad química y electroquímica, en un amplio intervalo de pH y en presencia de agentes oxidantes.
- ⤴ Resistencia a continuos procesos de carga y descarga, es decir, electrodos durables.

## **2.5.2 VENTAJAS DE LA DEIONIZACIÓN CAPACITIVA CON RESPECTO A OTRAS TECNOLOGÍAS DE DESIONIZACIÓN.**

Uno de los métodos más conocidos y utilizados para la desalinización de agua es la ósmosis inversa, el cual consiste en separar los minerales del agua, mediante las fuerzas ejercidas sobre una membrana semi-permeable. Este proceso presenta desventajas ya que, por un lado, la membrana que se utiliza es sumamente costosa y de vida útil corta, debido a la incrustación de sales y depósitos de materia orgánica que la dañan. Por otra parte, para regenerar la membrana, es necesario tratarla con una mezcla ácida generando desechos nocivos para el ambiente. Otro de los principales problemas de este método es el alto consumo energético (debido a las altas presiones requeridas) y por tanto, alto costo operacional.

Por esta razón, la desionización capacitiva (DIC) se presenta como una alternativa tecnológica a la ósmosis inversa. El proceso, presenta ventajas importantes sobre la ósmosis inversa como:

1. El proceso opera a bajos potenciales de electrodo, por lo que es energéticamente mucho más eficiente.
2. La solución a tratar se alimenta por gravedad, por lo que no se requieren bombas de alta presión.
3. No requiere adicionar sustancias químicas para la regeneración del sistema. No se producen desechos secundarios, lo cual lo hace un proceso amigable con el medio ambiente.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 JUSTIFICACIÓN

Considerando las problemáticas asociadas a la escasez de agua a nivel mundial, se deben proponer soluciones que contribuyan a optimizar el abasto y manejo sustentable del vital líquido. Las soluciones propuestas por diversas universidades e instituciones del país van desde un manejo responsable del recurso, la optimización de los esquemas tarifarios, el reciclaje del líquido, hasta la forma de aprovechar el agua de mar. Entre estas acciones nos parece importante trabajar en el desarrollo y optimización de tecnologías que permitan aprovechar el agua de mar para consumo humano. El proceso de desionización capacitiva (DIC) ha surgido como una alternativa energéticamente viable y ambientalmente amigable para desalinizar agua de mar.

Dado que la tecnología DIC se basa en el principio de electroadsorción, es evidente que la adecuada elección del material de electrodo es el aspecto más crítico para el éxito en el proceso, por esta razón nos parece interesante trabajar en el desarrollo de materiales de electrodo que presenten propiedades electroquímicas y mecánicas superiores a los materiales actualmente existentes. De acuerdo con esto, se ha pensado en sintetizar un electrodo que combine en su composición polímeros orgánicos de anilina (PANI) y nanotubos de carbono (NTC). Creemos que la combinación de las propiedades de intercambio iónico del polímero de anilina, con la conductividad, resistencia mecánica y área activa de los NTC conducirá a un efecto sinérgico favorable de las propiedades de ambos componentes, permitiendo obtener materiales con propiedades adecuadas para su aplicación en procesos DIC.

### 3.2 OBJETIVO GENERAL

Optimizar las condiciones experimentales para la preparación electroquímica de películas de polianilina (PANI) y de compositos de polianilina con nanotubos de carbono de multipared (PANI-NTC) y realizar un estudio comparativo de las propiedades electroquímicas y morfológicas de ambos materiales.

### 3.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- ✦ Optimizar condiciones experimentales que permitan funcionalizar y suspender adecuadamente los nanotubos de carbono en el medio electrolítico, para su posterior utilización en técnicas de co-depositación electroquímica.
- ✦ Empleando la técnica de voltamperometría de barrido, preparar las películas de PANI y PANI-NTC.
- ✦ Investigar las condiciones experimentales para la obtención de las películas, incluyendo diferentes: a) materiales de electrodo (carbón vítreo ó platino), b) medios electrolíticos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>) y c) parámetros electroquímicos tales como, la velocidad de barrido y el número de ciclos de potencial.
- ✦ Análisis de la morfología de las películas obtenidas, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y, comparación de la porosidad y uniformidad de las películas del composito, con las del polímero puro.
- ✦ Estudiar la estabilidad de cargado-descargado de los nuevos materiales por voltamperometría cíclica en el medio libre de monómero.

## CAPÍTULO 4

### SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### 4.1 MATERIALES Y EQUIPO.

Los estudios electroquímicos se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT100 conectado a una computadora, los datos obtenidos experimentalmente se almacenaron, registraron y analizaron mediante el software GPES. Para los experimentos se utilizó una celda cónica no dividida con un arreglo de 3 electrodos: electrodos de trabajo (Pt y C vítreo de  $0.02 \text{ cm}^2$  y  $0.07 \text{ cm}^2$ , respectivamente), electrodo de referencia Ag/AgCl y electrodo auxiliar de Pt (Figura 14). Previo a cada experimento electroquímico, todas las soluciones se burbujearon con  $\text{N}_2$  de alta pureza durante una hora. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. La anilina (marca Aldrich) se purificó por destilación al vacío. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC, Aldrich) se utilizaron tal cual se obtuvieron de Aldrich. Los ácidos clorhídrico (36,5%), sulfúrico (95%) y perclórico (69%) se obtuvieron de Aldrich con alto grado pureza y se emplearon sin previa purificación. Se utilizó agua destilada para la preparación de las soluciones. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina (Buehler) de diferentes tamaños de partícula (5.0, 1.0, 0.3 y  $0.05 \mu\text{m}$ ), se enjuagó con agua destilada y finalmente con acetona.

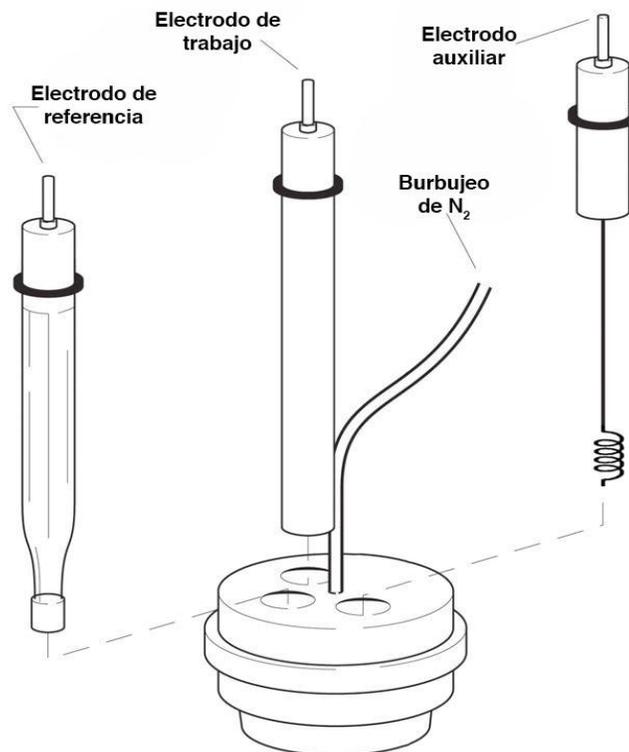
La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se realizó en un microscopio JEOL 5900-LV.

#### 4.2 METODOLOGÍA

##### 4.2.1 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Se colocaron 5,0 g de nanotubos de carbono multipared en un matraz bola de 250 mL y se suspendieron en una mezcla de 120 mL de ácido sulfúrico (98%) y 40 mL de ácido nítrico

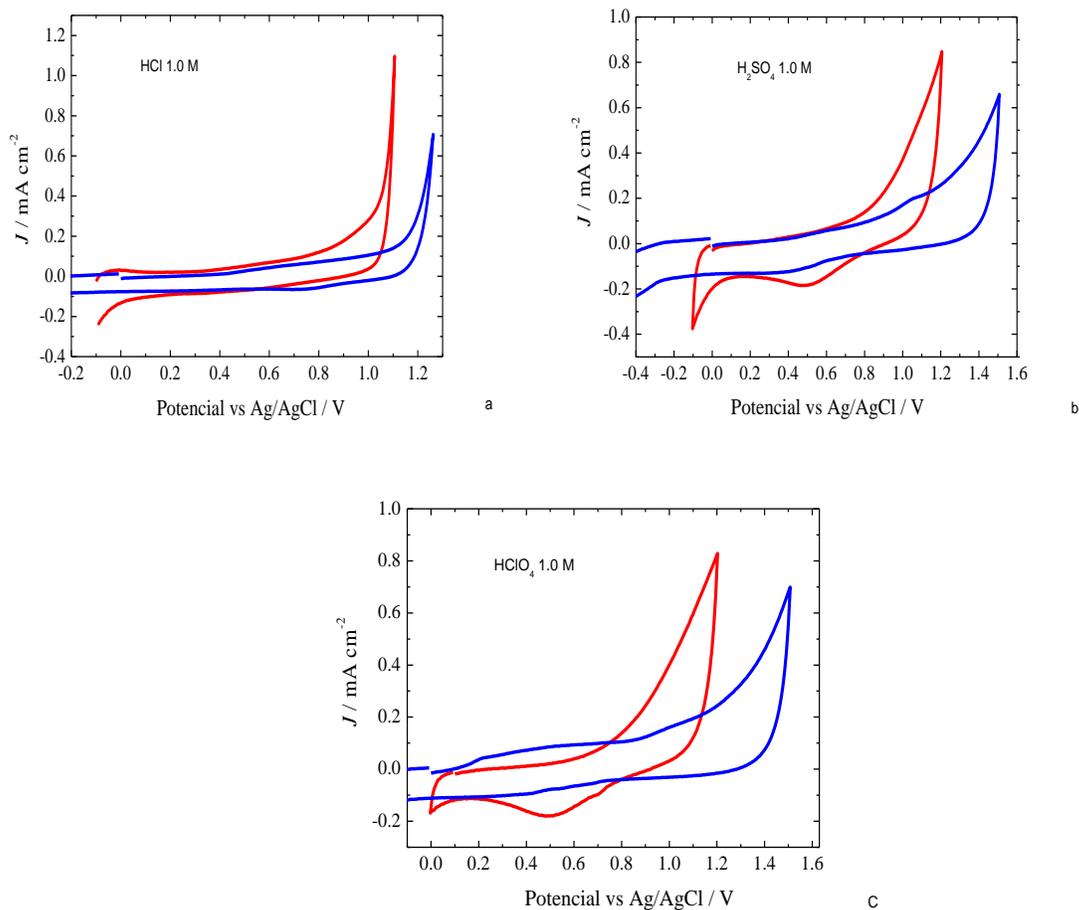
(70%) con la ayuda de ultrasonificación por 10 minutos. Posteriormente, la mezcla se calentó durante 25 minutos a 134° C. Los nanotubos ya funcionalizados, se filtraron en un embudo de vidrio sinterizado grado 5, tamaño de poro de 4.5 a 5 micras y se lavaron con acetona.



**Fig. 14.** Esquema que ilustra el arreglo de los tres electrodos.

#### **4.2.2 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE POLIANILINA (PANI) Y DE LOS COMPOSITOS PANI-NTC.**

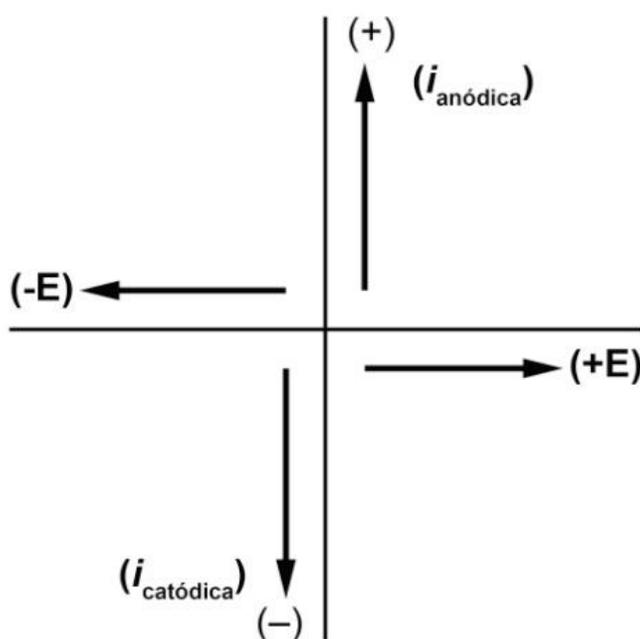
La electrosíntesis de las películas de PANI y compositos de PANI-NTC se realizó en tres diferentes medios: a) HCl 1.0 M b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M, y c) HClO<sub>4</sub> 1.0 M, con dos electrodos de trabajo: C vítreo y Pt. En la Figura 15 se presentan los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la determinación de la ventana de trabajo para los diferentes sistemas estudiados. De los voltamperogramas es evidente que, en los tres medios, la ventana de trabajo para el electrodo de platino es más pequeña que para el electrodo de C vítreo.



**Fig. 15.** Voltamperogramas cíclicos de los medios electrolíticos: a) HCl 1.0 M, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y c) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 30 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt (línea roja) y C vítreo (línea azul).

Una vez determinada la ventana de trabajo de los diferentes medios, el estudio del comportamiento voltamperométrico del monómero de anilina, el cual permitió determinar tanto su potencial de oxidación, como los límites de potencial para su electropolimerización. Las películas de PANI se prepararon a partir de soluciones de anilina 55 mM en el medio electrolítico, y para la formación de las películas de PANI-NTC, a la solución de la anilina en el medio electrolítico se le adicionaron 0.3% de NTC previamente funcionalizados [47], formando una suspensión.

En todos los casos, el potencial anódico de inversión,  $E_{\lambda}$ , correspondió al valor en donde la corriente del pico de oxidación para la formación del radical catión de anilina, es aproximadamente el 80% de su valor máximo. Antes de la deposición de las películas, se registró un primer barrido, abarcando el pico de oxidación completo, de 0.0 a 1.2 V, que sirvió para activar la superficie del electrodo para la polimerización. Las películas se obtuvieron mediante 25 barridos consecutivos de potencial a 25 mV/s en el medio electrolítico. En todos los casos, los voltamperogramas se trabajaron en sentido positivo (anódico) usando la convención de la IUPAC (Fig. 16). Se trabajó con un electrodo de referencia de Ag/AgCl marca BAS y todos los potenciales se reportan referidos a éste electrodo.



**Fig. 16.** Convención de la IUPAC para las gráficas  $i$  vs  $E$ .

#### 4.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PANI Y PANI-NTC.

La caracterización de la estabilidad a los ciclos de carga-descarga de las películas de PANI y PANI-NTC por voltamperometría cíclica (VC) en el medio electrolítico libre de monómero, realizando cincuenta ciclos continuos entre dos valores de potencial (0.0 y 1.0 V

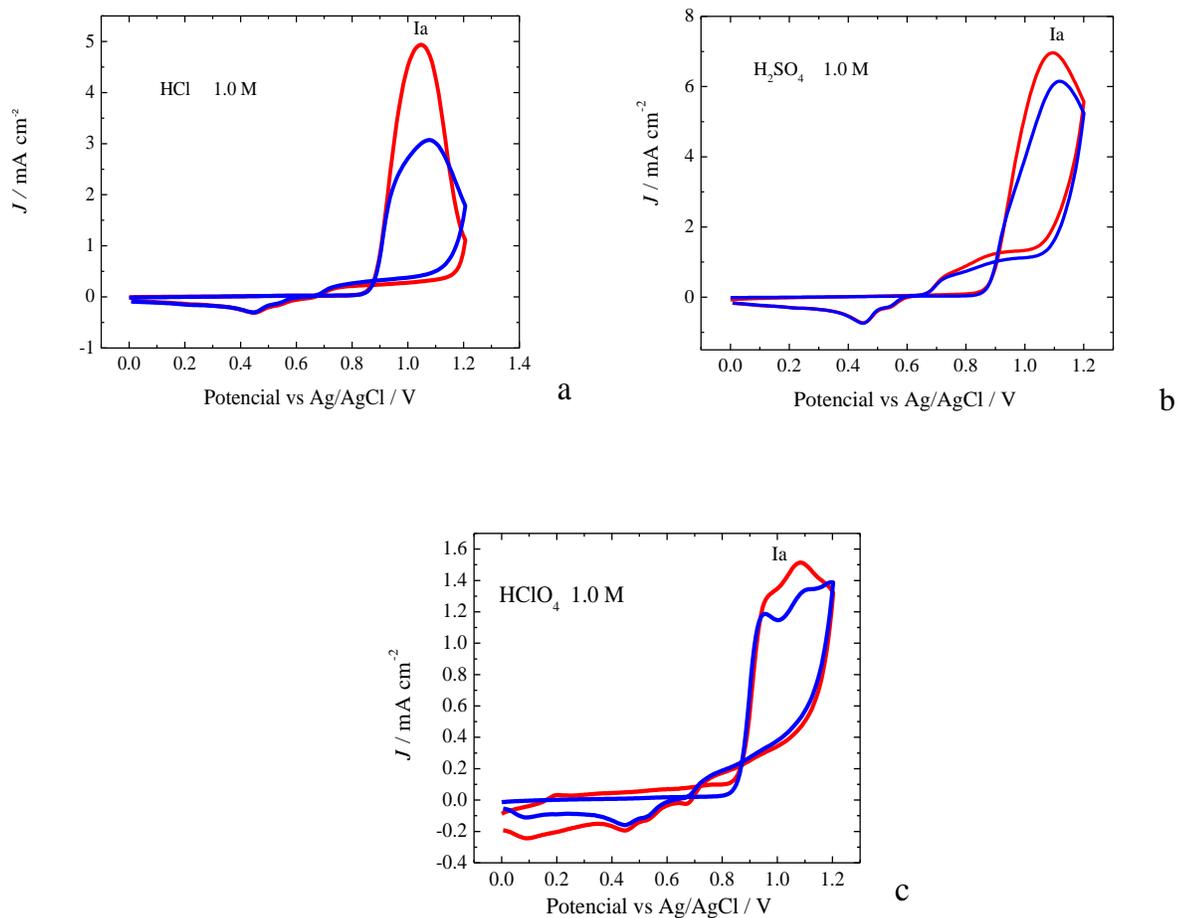
vs Ag/AgCl), a una velocidad de 25 mV/s. Para cada ciclo se determinó la carga total, la cual se graficó como porcentaje de carga (% Q) en función del número de ciclo, lo cual permitió analizar de manera cuantitativa el comportamiento de las películas. Finalmente, se analizó la morfología del material haciendo un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM).

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

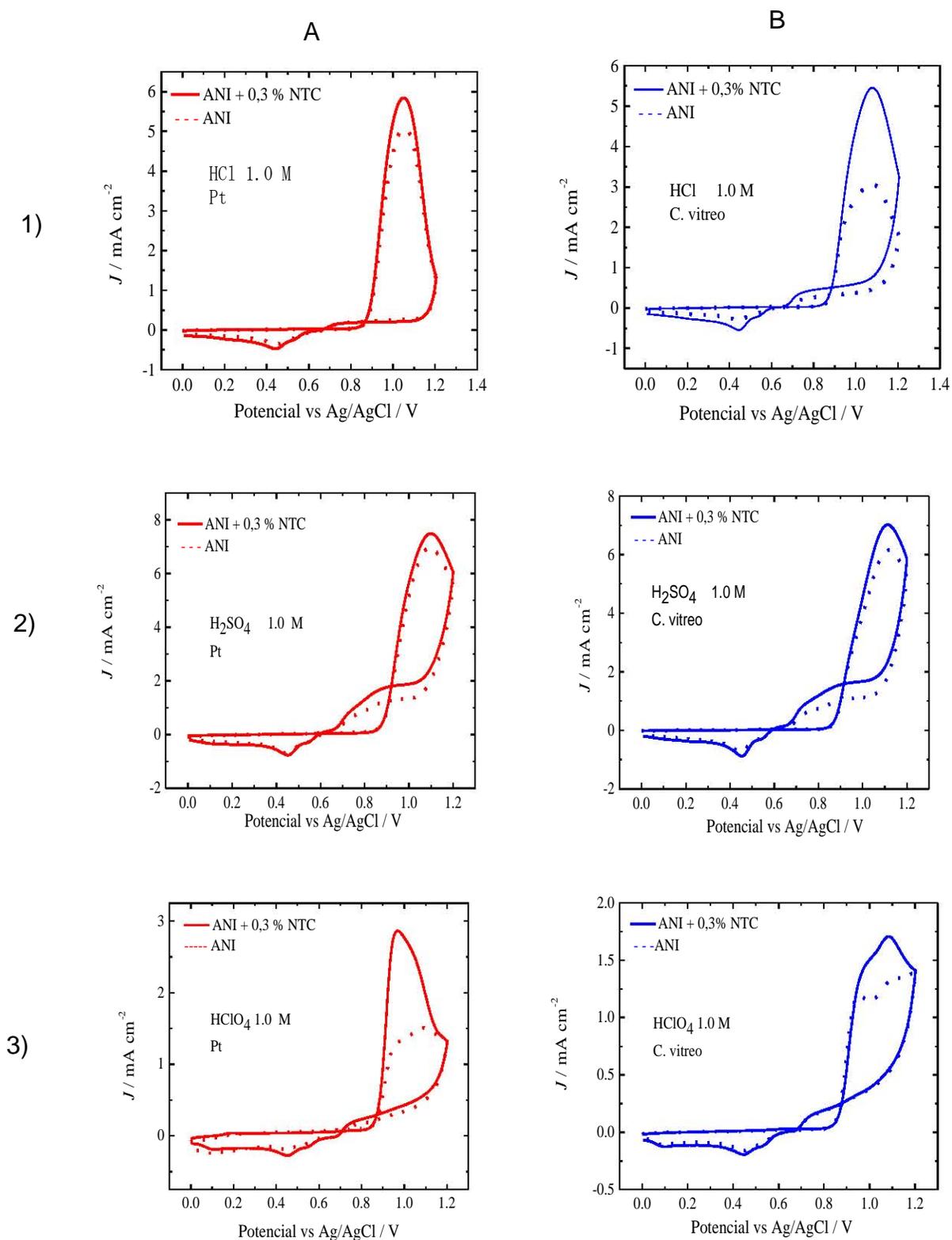
#### 5.1 COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LA ANILINA.

Se llevó a cabo el estudio voltamperométrico de anilina 55 mM en tres diferentes medios electrolíticos: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub> a una concentración de 1.0 M. La Figura 17 presenta los voltamperogramas cíclicos representativos del comportamiento observado durante la oxidación de anilina. En HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se observa que durante el primer barrido en dirección positiva, hay una onda de oxidación ancha e irreversible (I<sub>a</sub>), aproximadamente en 1.1 V vs Ag/AgCl, que corresponde a la formación del radical catión anilina [48,49]. Mientras que en HClO<sub>4</sub> se observan dos ondas de oxidación con potenciales muy cercanos localizados en 0.92 y 1.01 V. Este comportamiento ha sido previamente descrito por Bejan y Duca [50], quienes sugieren que en presencia de los iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> se promueve la formación de un dímero que es el responsable de la aparición del segundo pico anódico. En los voltamperogramas de la Figura 17 es evidente que al invertir el sentido del potencial, en la región comprendida entre 0.7 y 1.0 V, hay una corriente positiva, que aparece como un cruce de líneas, éste es característico del fenómeno de nucleación que tiene lugar al inicio del depósito de una película conductora sobre la superficie del electrodo [2]. También el proceso de nucleación es más intenso en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con ambos electrodos. Adicionalmente, durante el barrido inverso, se nota también la presencia de varias ondas catódicas que se han asociado a procesos de reducción de dímeros u oligómeros, provenientes de los diferentes tipos de acoplamiento (cabeza-cola, cabeza-cabeza y cola-cola) del radical catión de la anilina [49,51]. En las gráficas de la Figura 17 la onda I<sub>a</sub> es mayor con el electrodo de Pt que con el de C vítreo, este comportamiento se observa en los 3 diferentes medios electrolíticos. También la magnitud de la densidad de corriente del pico de oxidación difiere significativamente dependiendo del anión presente; disminuyendo en el orden: ácido sulfúrico > ácido clorhídrico > ácido perclórico. Este mismo comportamiento se ha observado previamente atribuyéndose a diferencias en la rapidez de electropolimerización, tipo de anión dopante y el material del electrodo [52].



**Fig. 17.** Voltamperogramas cíclicos de anilina 55 mM en: a) HCl 1.0 M, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y c) HClO<sub>4</sub> 1.0 M, velocidad de barrido 25 mV/s. Electrodo de trabajo: Pt (línea roja) y C vítreo (línea azul).

En la Figura 18 se muestran los VC representativos del comportamiento obtenido durante la oxidación de la anilina en presencia de 0.3 % de nanotubos de carbono de multipared previamente funcionalizados por tratamiento ácido [47], los cuales se comparan con los voltamperogramas en ausencia de NTC. Cualitativamente, los voltamperogramas cíclicos muestran el mismo comportamiento que en ausencia de NTC, sin embargo, es evidente, que en presencia de NTC, la intensidad de corriente de las ondas de oxidación aumenta. Este incremento en la corriente es indicativo de la adsorción de los NTC sobre la superficie del electrodo, los que debido a su gran área superficial, proveen de más sitios disponibles para la oxidación de la anilina [47].



**Fig. 18.** Voltamperogramas cíclicos de anilina 55 mM (línea discontinua) en medios electrolíticos de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M, velocidad de barrido 25 mV/s. Electrodo de trabajo indicado en cada gráfico. En presencia de 0.3% de nanotubos de carbono (línea continua).

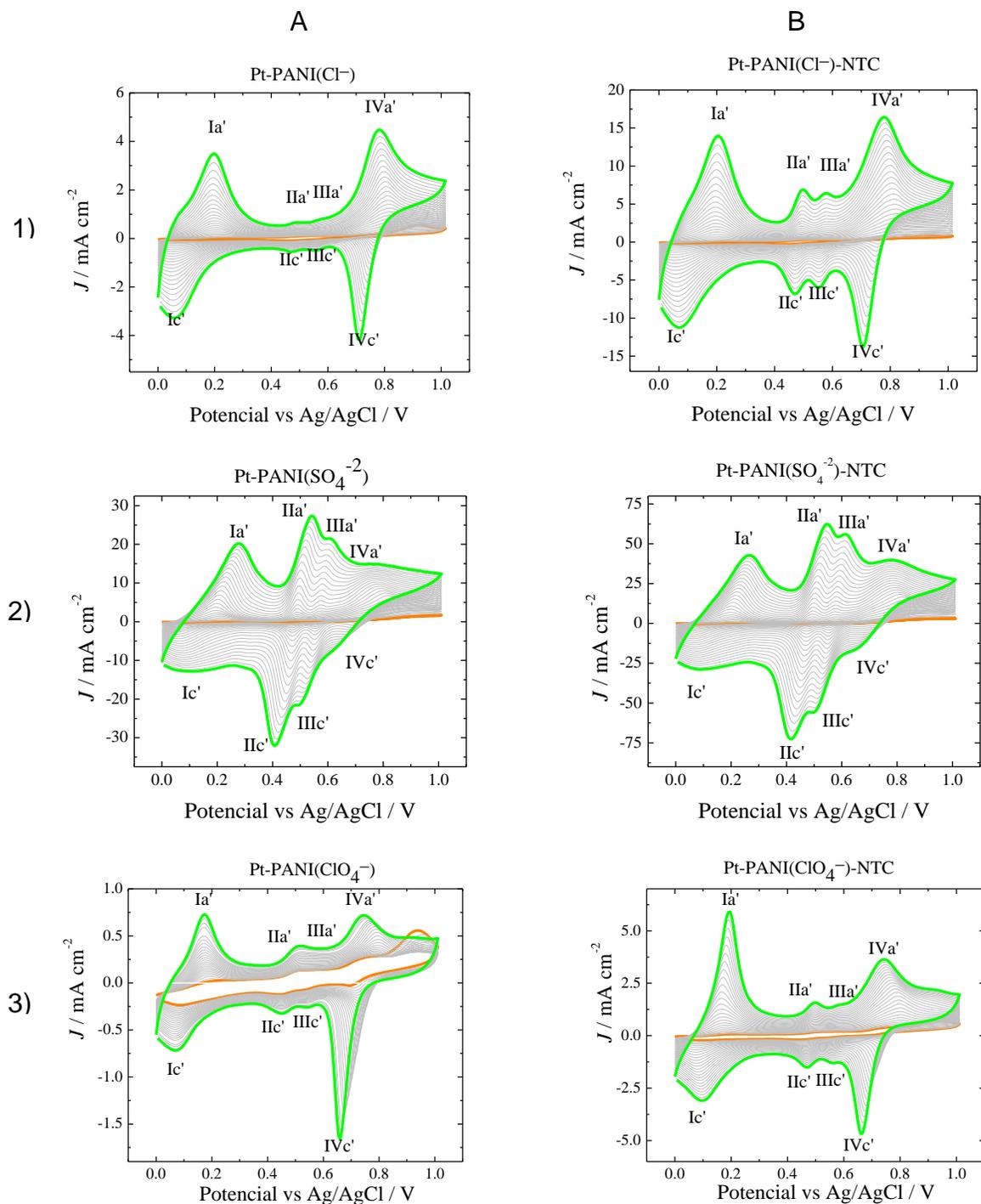
## 5.2 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE PANI Y PANI-NTC

Las síntesis de las películas poliméricas de PANI y PANI-NTC se realizó electroquímicamente en los medios de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub> 1.0 M, mediante 25 barridos consecutivos de potencial a 25 mV/s. Las películas se depositaron sobre electrodos de Pt y C vítreo. En la Figura 19 se presenta el comportamiento observado durante la síntesis electroquímica de PANI y PANI-NTC sobre el electrodo de Pt. El potencial anódico de inversión ( $E_{\lambda}$ ), correspondió a 1.0 V vs Ag/AgCl, que es el valor en donde la corriente del pico de oxidación, correspondiente a la formación del radical catión de la anilina (pico Ia), es aproximadamente el 80% de su valor máximo. Previo al depósito electroquímico, la superficie del electrodo se activó mediante la realización de un primer barrido abarcando el pico Ia completo,  $E_{\lambda} = 1.2$  V vs Ag/AgCl. En la Figura 19 se puede observar que cuando el potencial se cicla entre 0.0 y 1.0 V vs Ag/AgCl, en los medios estudiados, aparecen cuatro diferentes sistemas rédox, cuya corriente incrementa proporcionalmente con el número de barridos. Es bien conocido, que los pares rédox Ia'/Ic' y IVa'/IVc', (Figura 19) corresponden a la transformación de leucoemeraldina (LE)/ emeraldina (EB) y de emeraldina (EB)/pernigranilina (PA), respectivamente (Figura 20) [53,54]. En tanto que los pares rédox centrales, IIa'/IIc' y IIIa'/IIIc', están relacionados con la formación de subproductos por ejemplo las benzoquinonas que son el producto principal de la reacción de hidrólisis que tiene lugar durante la polimerización de PANI (sección 2.2.4 y Figura 10) [40,53]. Como ya se mencionó en la sección 2.2, los términos LE, EB y PA se refieren a los diferentes estados de oxidación del polímero, donde LE corresponde a la forma totalmente reducida del polímero, EB a un estado de oxidación intermedio, o semi-oxidado, y PA al estado completamente oxidado del polímero (Figura 20). Cada estado oxidado puede existir como base libre, o bien en su forma protonada formando una sal (Figura 8).

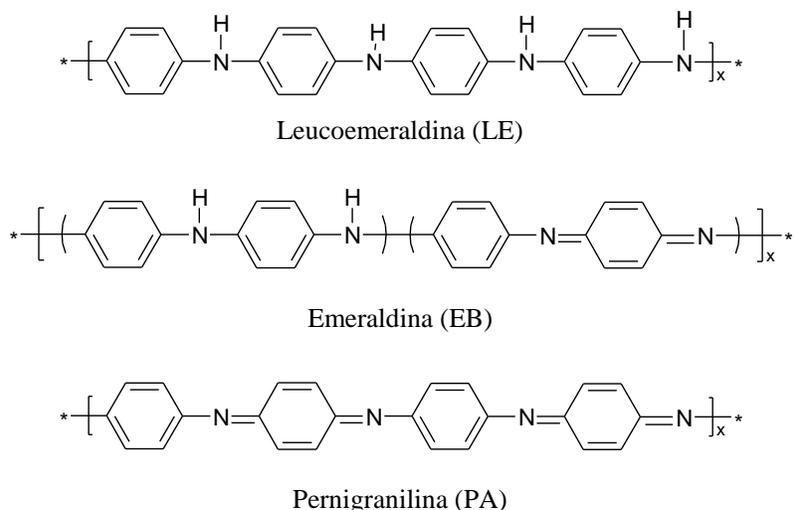
Comparando el comportamiento voltamperométrico entre PANI y PANI-NTC, es evidente que en presencia de NTC los picos correspondientes a los sistemas rédox centrales (IIa'/IIc' y IIIa'/IIIc') son más intensos que en ausencia de NTC (Figura 19), lo que sugiere que los NTC favorecen la formación de productos colaterales durante la polimerización, esto podría explicarse por la presencia de los grupos funcionales ácidos presentes en los NTC

funcionalizados, ya que un incremento en el pH del medio favorece la reacción de hidrólisis de PANI. (sección 2.2.4)

En la Fig 19 se observa también que cuando las películas se sintetizan en los medios de HCl y HClO<sub>4</sub>, las señales debidas a productos de degradación de PANI (procesos IIa'/IIc' y IIIa'/IIIc') no son tan intensas como en el caso de las películas obtenidas en el medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en donde se observa que estas señales son mucho más intensas que las correspondientes a los procesos de óxido-reducción de PANI. Este comportamiento indica que en ácido sulfúrico la polimerización es menos ordenada, debido a que la reacción de hidrólisis de PANI es mucho más importante que en los otros dos medios [54].



**Fig. 19.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) la polimerización de anilina 55.0 mM y B) la co-depositación electroquímica de anilina 55.0 mM + 0.3 % NTC, en los medios electrolíticos de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: Pt. Primer barrido (curva naranja), último barrido (curva verde).

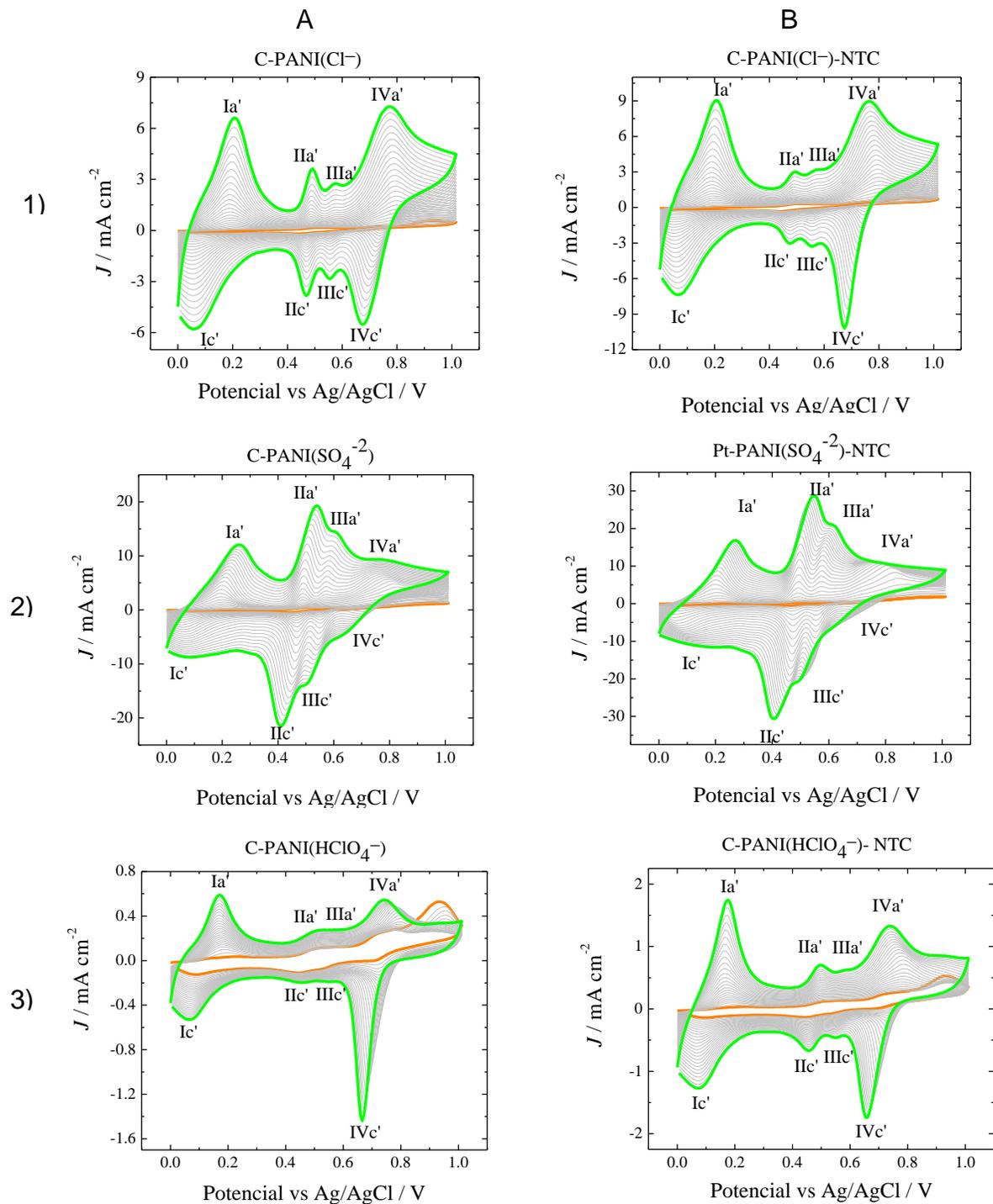


**Fig. 20.** Representación de los diferentes estados de oxidación de polianilina.

Aun cuando el comportamiento voltamperométrico de las películas sintetizadas en el medio de  $\text{HClO}_4$  es muy similar al observado en  $\text{HCl}$ , es interesante notar que la intensidad de corriente de los voltamperogramas obtenidos en medio de  $\text{HClO}_4$  es mucho menor que la obtenida en los VC registrados en  $\text{HCl}$ . Este comportamiento es indicativo de que la rapidez de crecimiento de la película debe ser menor en  $\text{HClO}_4$  que en  $\text{HCl}$ . Puesto que todas las condiciones experimentales se mantienen constantes y lo único que está cambiando es el anión dopante, se puede afirmar que es el anión dopante el que está gobernando la rapidez de crecimiento de las películas PANI. Se ha descrito en literatura que la influencia del anión dopante sobre la rapidez de polimerización está relacionada con diferentes grados de adsorción específica de los aniones sobre la superficie del electrodo [54]. Se cree que cuando los aniones están disponibles (adsorbidos) sobre la superficie del electrodo, la polimerización se favorece debido a que éstos quedan instantáneamente incorporados en la matriz polimérica del depósito resultante, promoviendo la reacción de polimerización y por tanto el crecimiento de la película [54]. Los aniones  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  se adsorben específicamente sobre la superficie del electrodo, mientras que los aniones  $\text{ClO}_4^-$  prácticamente no [55,56], lo que está de acuerdo con la hipótesis de que la adsorción específica de los aniones favorece la polimerización.

En la Figura 19 se puede también apreciar que en los tres medios estudiados, la intensidad de corriente obtenida durante los 25 ciclos de potencial, es mucho mayor para las películas del composito PANI-NTC que para PANI puro. Este comportamiento se explica debe al incremento del área superficial del electrodo cuando los nanotubos de carbono se co-depositan sobre el electrodo [47].

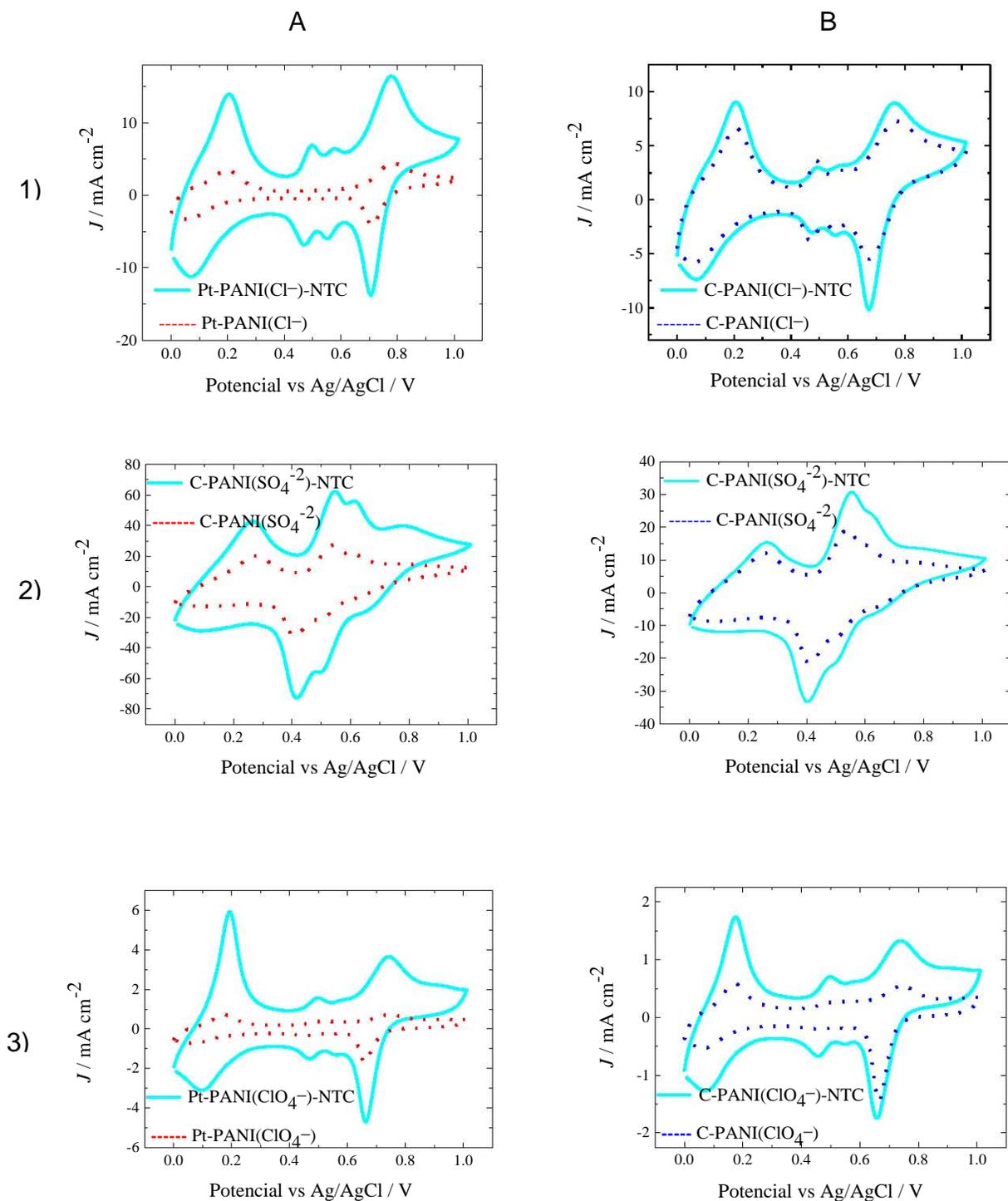
En la Fig. 21 se presenta el comportamiento observado en el electrodeposición de las películas de PANI y PANI-NTC sobre el electrodo de carbón vítreo. Al igual que en Pt, la polimerización se llevó a cabo mediante 25 barridos consecutivos a una velocidad de 25 mV/s, en donde el potencial anódico de inversión fue a 1.0 V vs Ag/AgCl. Previo al depósito electroquímico, la superficie del electrodo se activó realizando un primer barrido abarcando el pico Ia completo,  $E_{\lambda} = 1.2$  V vs Ag/AgCl. Comparando el comportamiento voltamperométrico sobre ambos electrodos, Pt y C vítreo, se observa varias similitudes, aunque también ciertas diferencias. Entre las similitudes encontradas se pueden mencionar: a) la baja intensidad de corriente obtenida para las películas sintetizadas en  $\text{HClO}_4$  con respecto a la obtenida en los medios de HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b) la mayor intensidad de corriente registrada para los compositos PANI-NTC que para PANI pura y c) el alto grado de degradación de la película de PANI en el medio de ácido sulfúrico, manifestado por la intensidad de las señales  $\text{IIa}'/\text{IIc}'$  y  $\text{IIIa}'/\text{IIIc}'$ . En cuanto a las diferencias se puede mencionar que aun cuando la intensidad de corriente de las películas de PANI-NTC es mayor que para PANI, este incremento es menos significativo que cuando las películas se depositan sobre electrodos de Pt. En una investigación relacionada, Peng y col. [47] observaron un comportamiento similar al aquí descrito cuando estudiaron películas de PANI y PANI-NTC depositadas sobre electrodos de grafito. Ellos explican que las pequeñas diferencias en la intensidad de corriente se deben a que ambos PANI y PANI-NTC presentan una estructura con porosidad muy similar como se observa por SEM. Es interesante mencionar, que cuando se compararon compositos de PPy-NTC y PEDOT-NTC, con sus respectivos polímeros puros (PPY y PEDOT, respectivamente) se observaron diferencias muy significativas tanto en las intensidades de corriente, como en la porosidad de las películas [47].



**Fig. 21.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) la polimerización de anilina 55.0 mM y B) co-depositación electroquímica de anilina 55.0 mM + 0.3 % NTC, en medio electrolítico de: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_A = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: C vítreo. Primer barrido (curva naranja), último barrido (curva verde).

PANI y PANI-NTC se obtuvieron en forma de películas homogéneas depositadas sobre los electrodos de trabajo, Pt y C vítreo. En los medios de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, las películas de PANI tenían un color verde esmeralda, mientras que las películas de PANI-NTC eran de color verde muy oscuro, casi negro, y a simple vista, era evidente que el grosor de las películas del composito era mayor que para las películas de PANI puro. En el medio de HClO<sub>4</sub> se obtuvieron también películas homogéneas pero estas fueron mucho más delgadas que las obtenidas en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en este caso PANI fue de color verde-amarillo metálico, en tanto que PANI-NTC fue gris-azul y ambas películas, del composito y del polímero puro, fueron muy delgadas.

En la Fig. 22 se representa, bajo la misma escala de corriente, una comparación entre los VC de PANI y PANI-NTC para las diferentes condiciones estudiadas. De esta figura es evidente que el comportamiento voltamperométrico, del composito y del polímero puro, es cualitativamente el mismo, excepto que las películas del composito PANI-NTC presentan mayor intensidad de corriente que las correspondientes películas de PANI. La mayor corriente observada en los compositos PANI-NTC sugiere que éstos presentan mayor capacitancia que PANI. Este incremento puede explicarse por el hecho que los nanotubos embebidos en la película polimérica, le confieren a ésta una estructura más porosa, lo cual permite un transporte iónico más eficiente. Por otra parte, también la alta conductividad de los NTC presentes la matriz polimérica del composito hacen que la cinética del proceso rédox sea más rápida [46].



**Fig. 22.** Voltamperogramas cíclicos representativos de las películas de PANI y PANI-NTC a 25 mV/s, con electrodos de trabajo: (A) Pt y (B) C vítreo. En los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS PANI Y PANI-NTC.

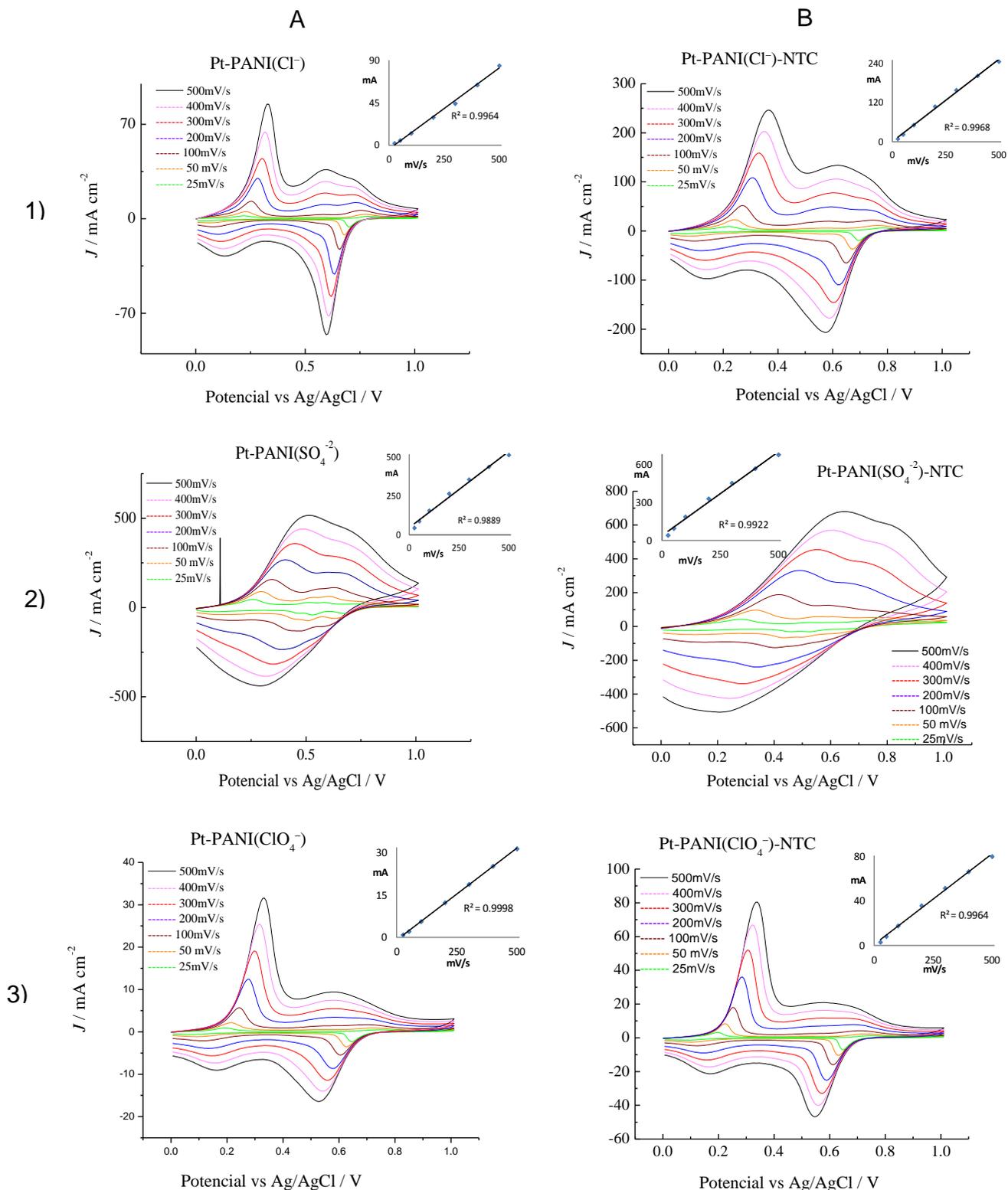
#### 5.3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Con el propósito de obtener una medida de la estabilidad electroquímica y del intervalo de electroactividad de las diferentes películas, se estudió su comportamiento voltamperométrico en los tres medios libres de monómero. Cada película se caracterizó en el mismo medio en el cual fue sintetizada, previamente a su caracterización, las diferentes películas se lavaron con el medio electrolítico correspondiente (Figuras 23 y 24).

El estudio consistió en realizar barridos a 25, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 mV/s, en ese orden, repitiendo al final, el barrido a 25 mV/s con el fin de observar alguna posible degradación de la película. A partir de estos resultados, se hizo un análisis de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido.

En la Figura 23 se presenta el comportamiento voltamperométrico obtenido para las películas depositadas sobre electrodo de Pt. En los insertos de esta figura se observa que al realizar barridos consecutivos, se obtiene una relación lineal entre la magnitud de la corriente del pico anódico  $I_a$  y la velocidad de barrido, este comportamiento es característico de procesos rédox debidos a especies depositadas sobre el electrodo.

En la Fig. 23: 1) y 3) se puede observar que las películas sintetizadas en HCl y HClO<sub>4</sub> muestran un comportamiento electroquímico muy similar, observándose las dos señales características de los procesos rédox de PANI, en ambos casos los potenciales de oxidación están aproximadamente entre 0.31 - 0.35 y 0.59 - 0.63 V vs Ag/AgCl, y los de reducción entre 0.17 - 0.21 y 0.51 - 0.57 V vs Ag/AgCl. En los dos casos se observa que la densidad de corriente es mayor en los compositos que en las películas del polímero puro.



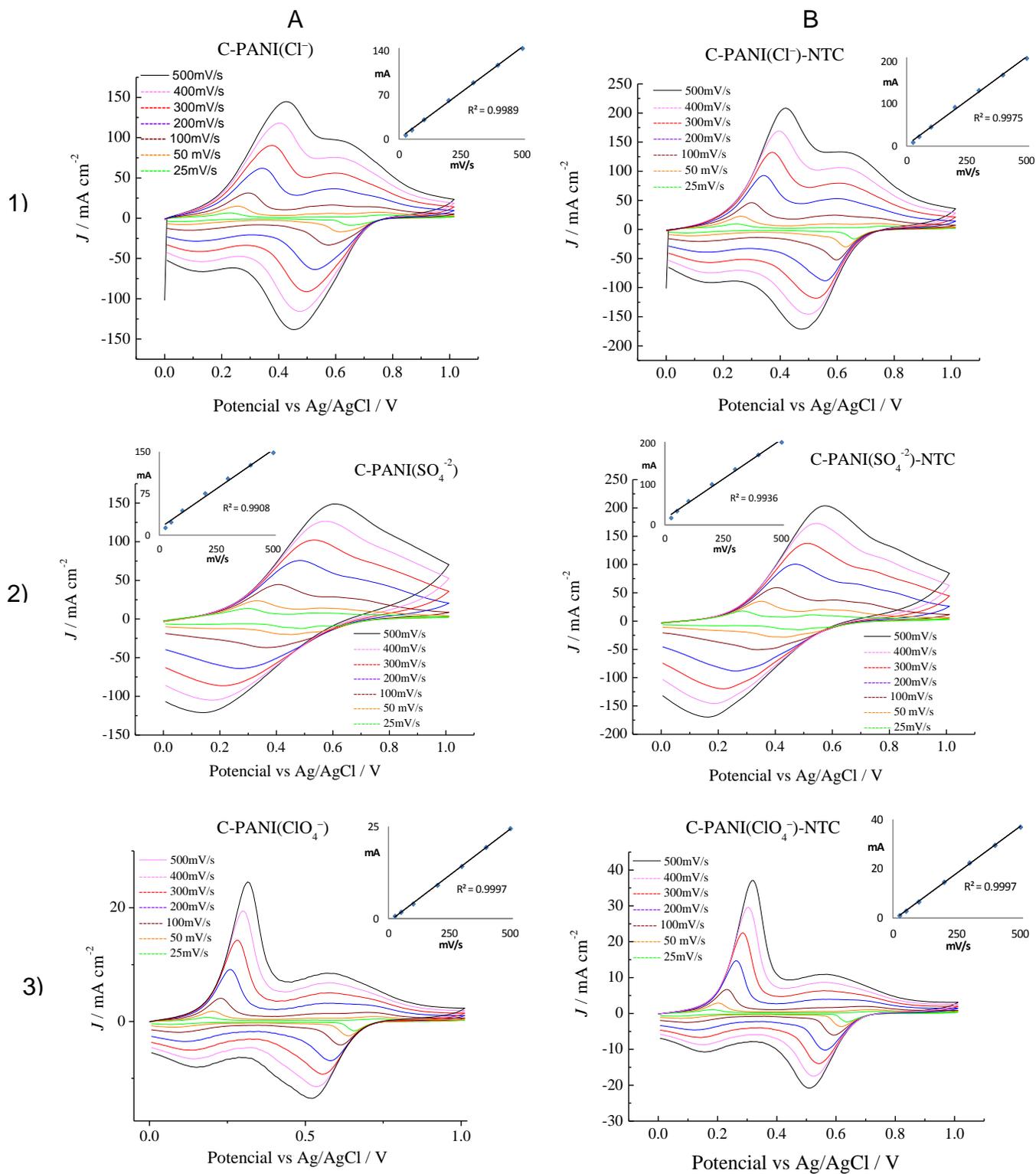
**Fig. 23.** Voltamperogramas cíclicos de las películas poliméricas A) PANI y B) PANI-NTC depositadas sobre el electrodo de platino en los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M y gráficas de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido (insertos).

En el caso de las películas sintetizadas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fig. 23: 2) se observan también dos procesos rédox, aunque de características diferentes a los observados en las películas obtenidas en  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4$ , como se explicó en la sección anterior, estas señales rédox podrían atribuirse a reacciones rédox debidas a productos colaterales provenientes de la hidrólisis de PANI, la cual se favorece notablemente en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los insertos de la Fig. 23 muestran que para estas películas el comportamiento de los gráficos  $i$  vs  $V$  es menos lineal que para las películas obtenidas en  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4$ .

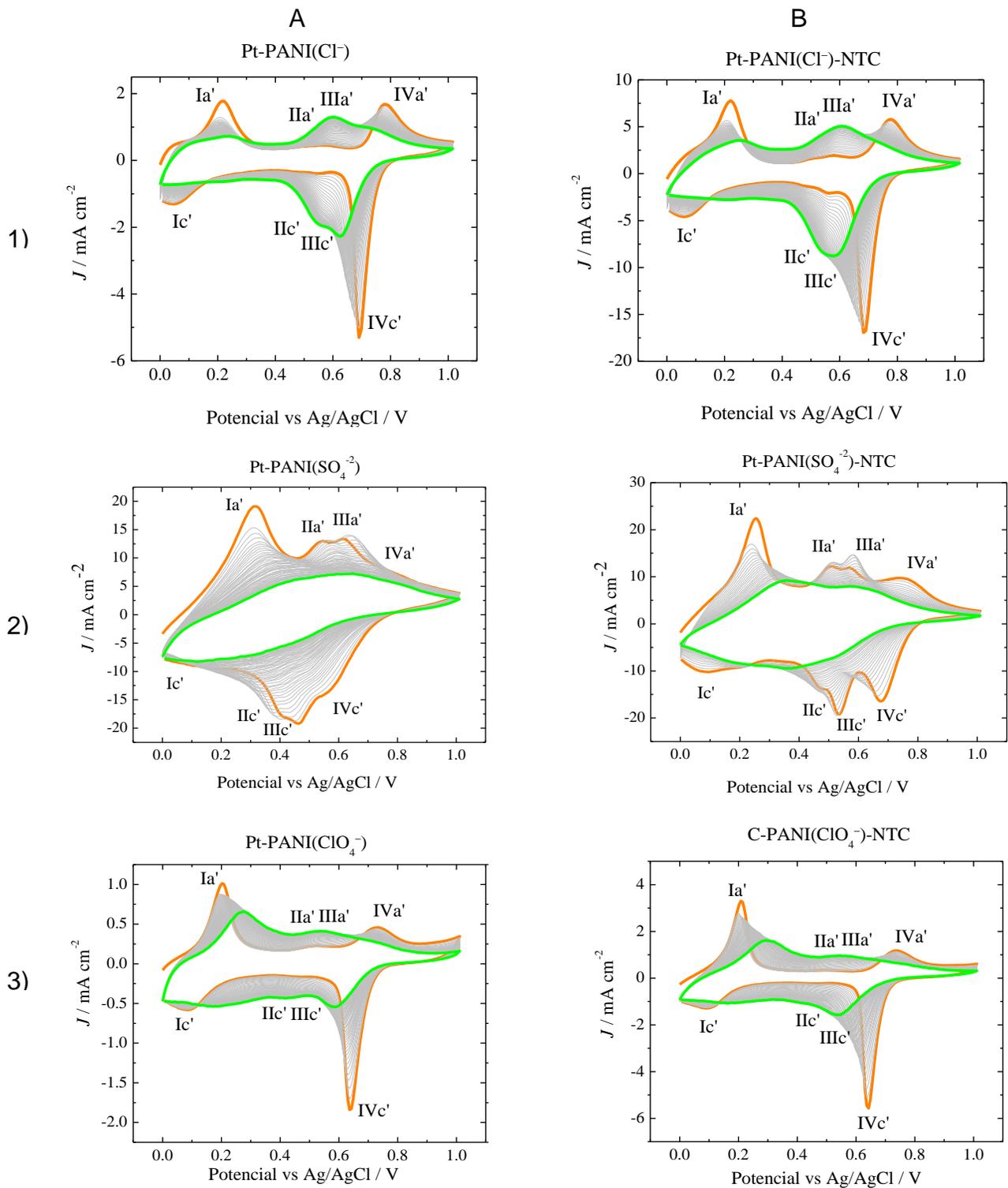
Para las películas depositadas sobre el electrodo de  $\text{C}$  vítreo (Fig. 24), se observa un comportamiento similar al observado para las películas depositadas sobre  $\text{Pt}$ , esto es una dependencia prácticamente lineal de la corriente del primer pico de oxidación con la velocidad de barrido, mostrando un comportamiento menos lineal en el caso de las películas sintetizadas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Posteriormente, se realizó otra prueba de estabilidad electroquímica frente a procesos de carga-descarga, el estudio consistió en realizar 50 barridos continuos de potencial a 25  $\text{mV/s}$ . Los resultados para cada una de las películas sintetizadas se presentan en las Figuras 25 y 26.

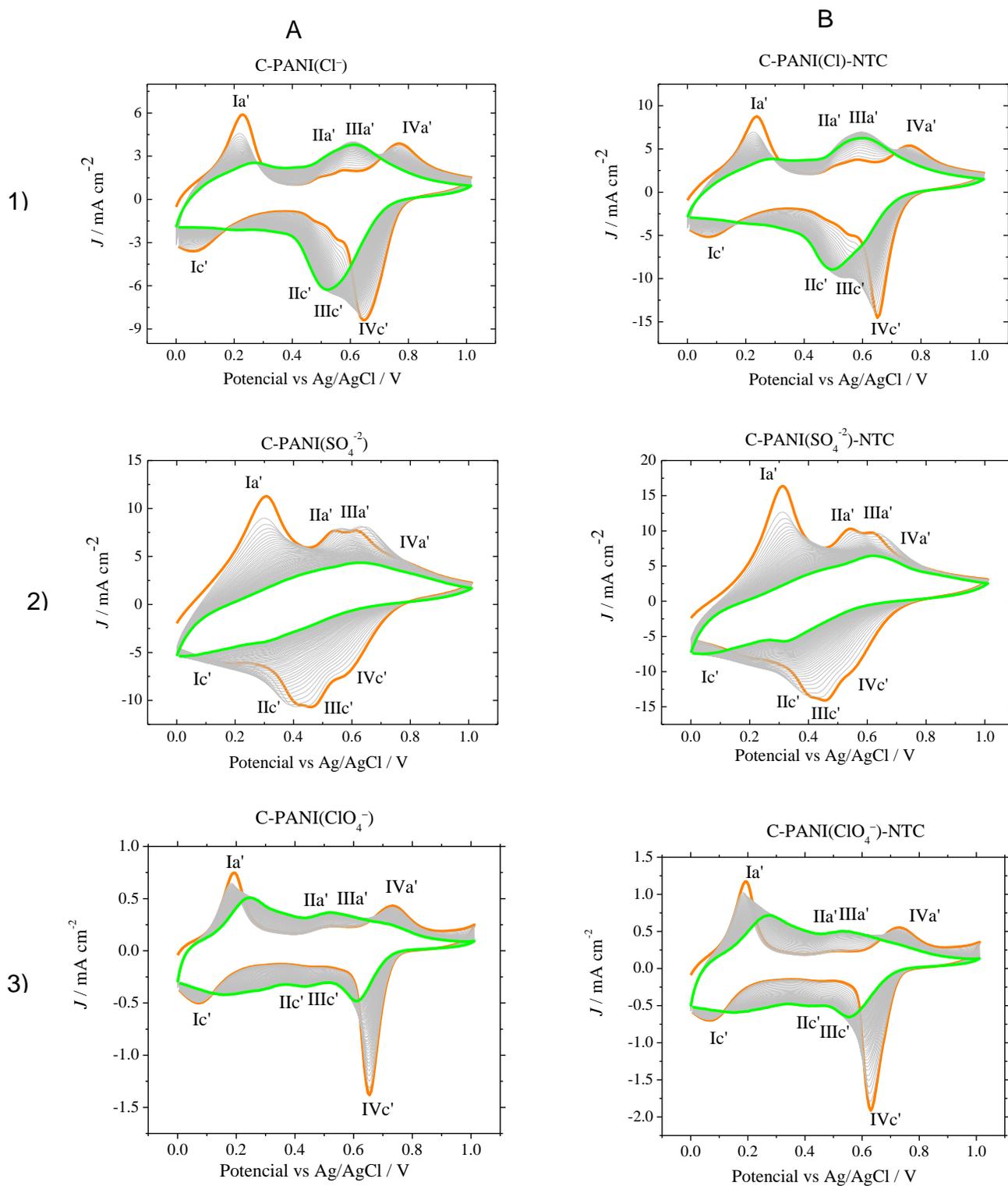
Finalmente, se determinó la carga total,  $Q$ , transferida durante los barridos directo e inverso de cada ciclo. La carga obtenida en el primer ciclo se tomó como el 100%, y el porcentaje de carga ( $\%Q$ ) correspondiente a cada ciclo se graficó en función del número de ciclo (Figura 27). En esta figura se puede ver que en el caso de las películas sintetizadas en los medios de  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4$ , los compositos PANI-NTC presentan durante los primeros barridos un incremento en la carga, alcanzando valores superiores al del primer barrido. En investigaciones previas se ha sugerido que este aumento está relacionado con el hecho de que durante la síntesis de PANI gran número de aniones, en cantidad mayor a la requerida para compensar la carga del polímero, quedan atrapados en la estructura polimérica, por lo que los protones del medio se incorporan también en la matriz polimérica para compensar la carga.



**Fig. 24.** Voltamperogramas cíclicos de las películas poliméricas A) PANI y B) PANI-NTC depositadas sobre el electrodo de C vítreo, en los tres medios electrolíticos: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M y gráficas de la relación entre la corriente y la velocidad de barrido (insertos).



**Fig. 25.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) PANI y B) PANI-NTC, en los tres medios electrolíticos libres de monómero: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_f = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: Pt. Primer barrido (curva naranja), barrido 50 (curva verde).

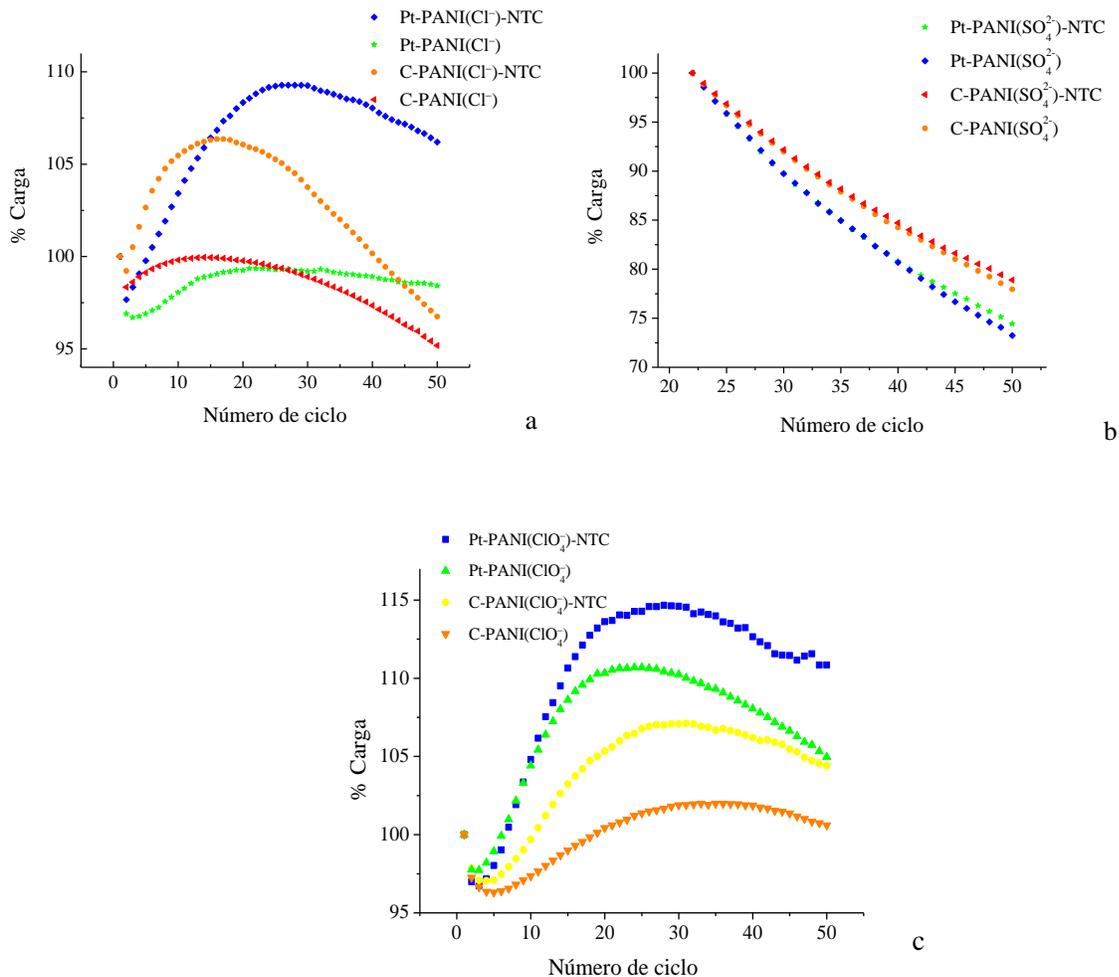


**Fig. 26.** Voltamperogramas cíclicos representativos de: A) PANI y B) PANI-NTC, en los tres medios electrolíticos libres de monómero: 1) HCl 1.0 M, 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M y 3) HClO<sub>4</sub> 1.0 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s, con  $E_i = 0.0$  V y  $E_\lambda = 1.0$  V. Electrodo de trabajo: C vítreo. Primer barrido (curva naranja), barrido 50 (curva verde).

Otra posible explicación al incremento de la carga se puede obtener a partir de los voltamperogramas cíclicos de las Figuras 25 y 26, en donde se nota un incremento continuo en la corriente entre los pares rédox correspondientes a la transformación de leucoemeraldina (LE)/ emeraldina (EB) y de emeraldina (EB)/pernigranilina (PA), picos  $I_{a'}/I_{c'}$  y  $IV_{a'}/IV_{c'}$ , respectivamente. Como se explicó anteriormente, los procesos rédox centrales están relacionados con la formación de subproductos debidos a la degradación de la película de anilina. Es importante observar, que en el caso de los compositos, la carga presenta un incremento más importante que en el correspondiente polímero puro (Fig. 29: a y c), lo que muestra que los NTC favorecen la degradación de PANI. Así aunque en principio se podría pensar que el aumento de carga estaría relacionado con un incremento en la capacidad de almacenamiento de carga y estabilidad de las películas, en realidad, debido a que los productos de degradación de la película son electroactivos, la degradación química de PANI se manifiesta como un incremento en la carga total. De los voltamperogramas cíclicos de las Figuras 25 y 26 se observa que a medida que el número de ciclos incrementa la corriente correspondiente a los procesos rédox de PANI, picos  $I_{a'}/I_{c'}$  y  $IV_{a'}/IV_{c'}$ , disminuye. Esto se atribuye a un proceso de degradación mecánica, debido a la entrada y salida de los aniones dopantes, que provocan fractura de la película polimérica [57]. Así, el comportamiento que se observa en la Fig. 27: a y c sugiere que al inicio, la degradación química de PANI es el proceso dominante, sin embargo al incrementar el número de ciclos la degradación mecánica de la película se hace manifiesta. Es importante observar que al finalizar los 50 ciclos, la disminución en el porcentaje de carga total es más pronunciada en las películas del polímero puro, que en el correspondiente composito preparado bajo condiciones similares. Este comportamiento se debe a que los NTC confieren mayor rigidez a las películas, protegiéndolas de las fracturas debidas a los cambios en volumen que tienen lugar durante el dopado y desdopado de la película.

En contraste con las películas sintetizadas en HCl y HClO<sub>4</sub>, las películas obtenidas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan un comportamiento electroquímico diferente. Los VC de las Figuras 25 y 26 muestran que desde el primer ciclo, las películas de PANI(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y PANI(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-NTC presentan un importante grado de degradación, como se manifiesta por la intensidad de los pares rédox  $II_{a'}/II_{c'}$  y  $III_{a'}/III_{c'}$ . Las gráficas de carga vs el número de ciclo (Fig 27b)

presentan el comportamiento característico de los polímeros orgánicos conductores, en donde debido a los cambios de volumen (hinchamiento/encogimiento) que tienen lugar durante la incorporación y liberación de los contraiones, causan que la película polimérica se agriete o rompa, provocando la disminución de sus propiedades conductoras [58]. En esta figura se observa que después de 50 barridos consecutivos de potencial, sobre el electrodo de Pt, tanto el compuesto como el polímero puro, presentan una disminución en la carga de aproximadamente 26% de su valor inicial. En tanto que para el electrodo de C vítreo, la carga de ambas películas ha disminuido 22%.

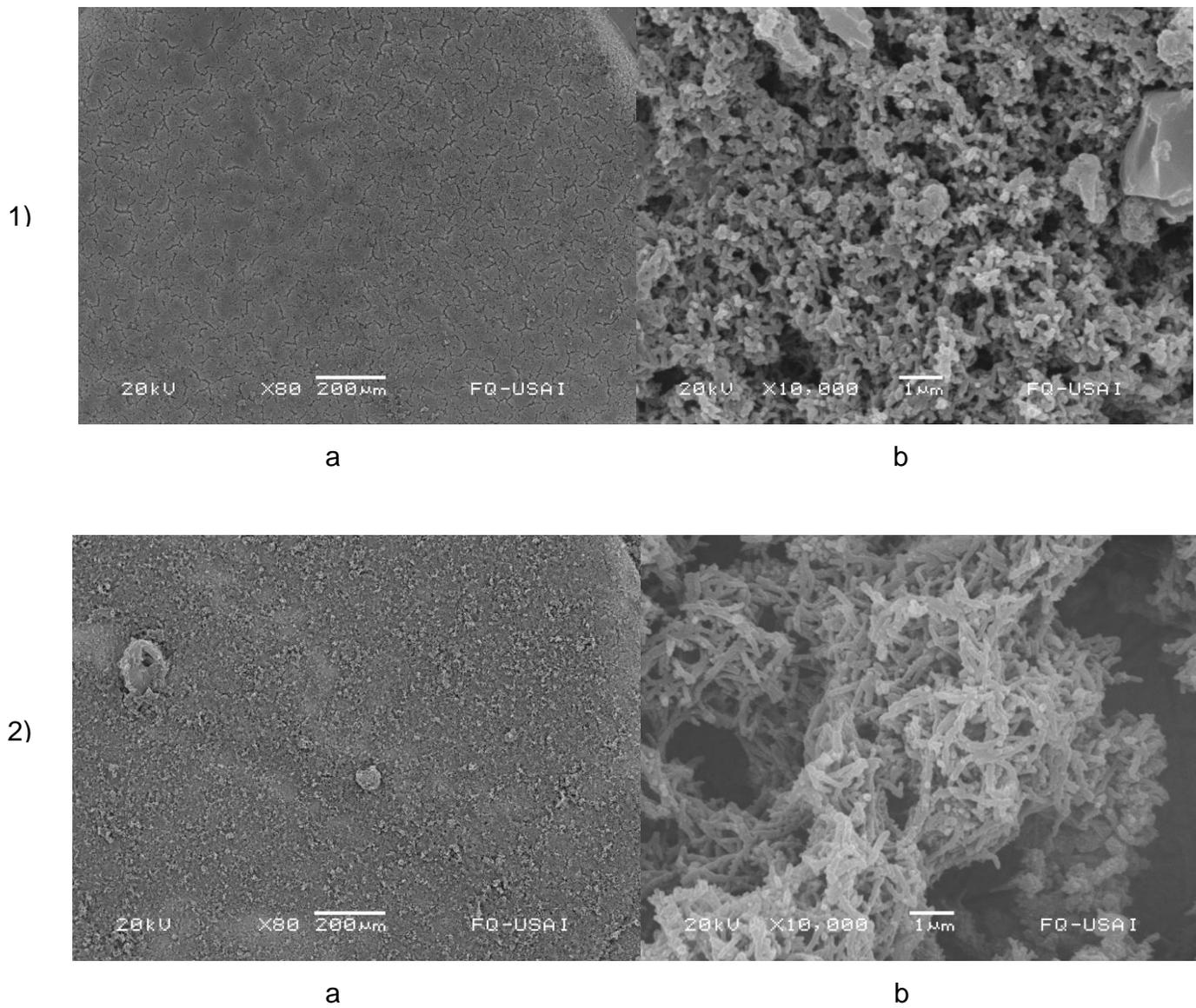


**Fig. 27.** Gráficas de porcentaje de carga vs número de ciclo para las películas de PANI y PANI-NTC preparadas en: a) HCl 1.0 M y b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M c) HClO<sub>4</sub> 1.0 M.

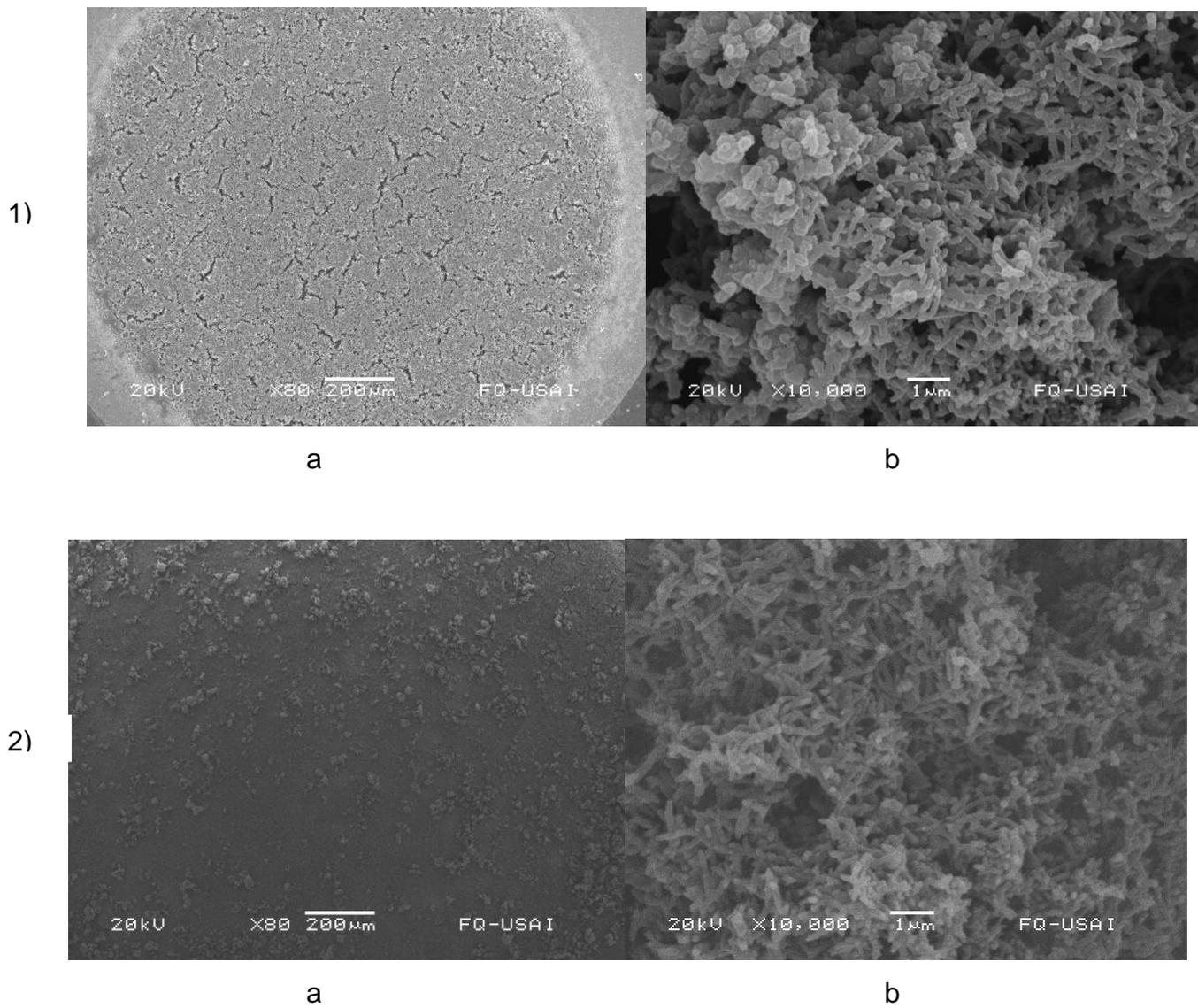
### **5.3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La morfología de las películas obtenidas se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), mostrando que el medio electrolítico no influye significativamente en la morfología del polímero (Figuras 28-30).

Las películas de PANI muestran un crecimiento tipo esponja, se puede observándose que en los tres medios se obtiene un depósito compacto y homogéneo. Además, que las películas que contienen NTC presentan una red tridimensional formada por pequeñas fibras interconectadas, conteniendo gran cantidad de microporos, los cuales permiten un mayor movimiento de iones y moléculas del disolvente dentro de la matriz polimérica. Ésto explica su mayor intensidad de corriente comparada con la del polímero puro.

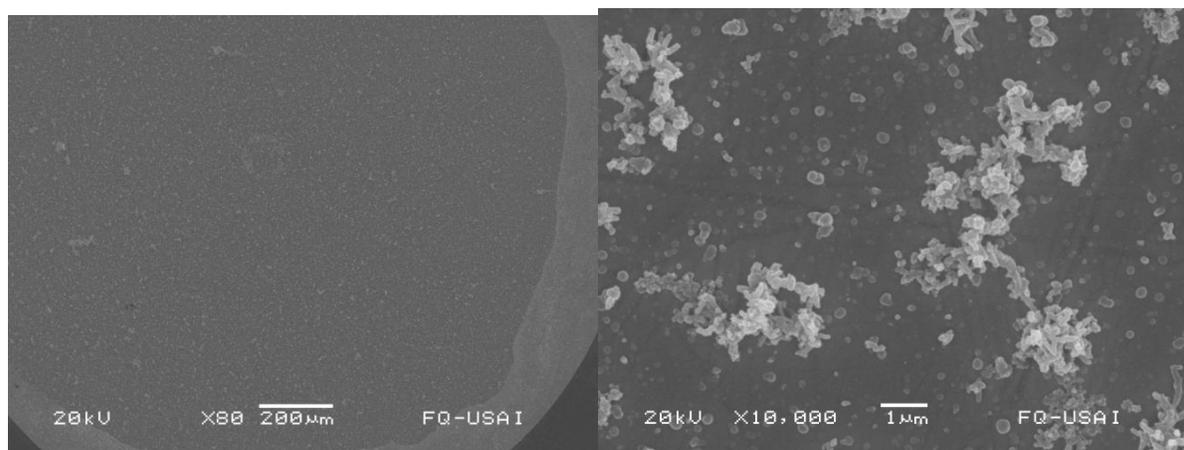


**Fig. 28.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre un electrodo de Pt obtenida en HCl 1.0 M. a)  $\times 80$  y b)  $\times 10,000$



**Fig. 29.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre un electrodo de Pt obtenida en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M. a)  $\times 80$  y b)  $\times 10,000$ .

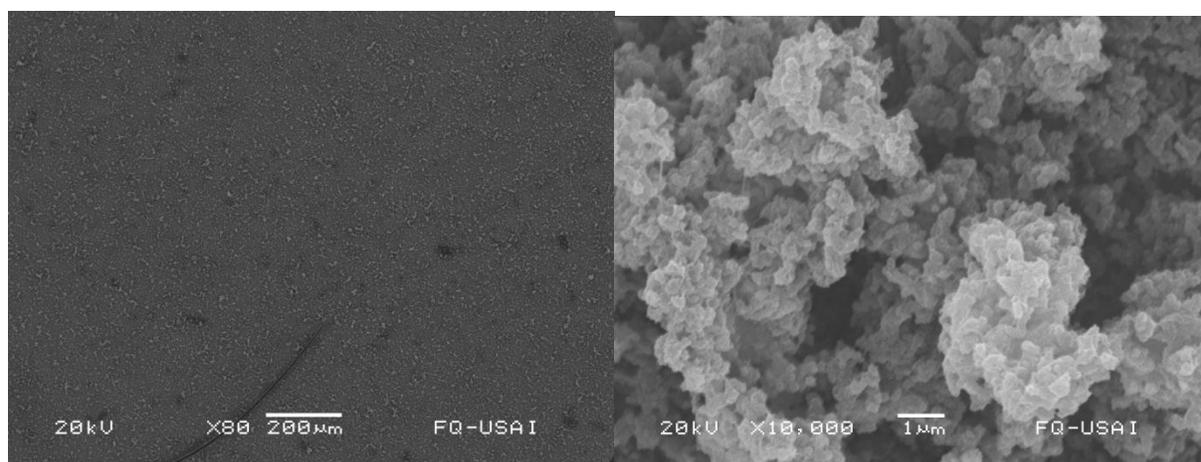
1)



a

b

2)



a

b

**Fig. 33.** Microfotografías por SEM de 1) PANI y 2) PANI-NTC depositado sobre un electrodo de Pt obtenida en HClO<sub>4</sub> 1.0 M. a) ×80 y b) ×10,000

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

La funcionalización de los nanotubos de carbono multipared, mediante tratamiento ácido, combinada con sonicación, resultó un eficiente método para dispersar a los NTC en soluciones del medio electrolítico conteniendo al monómero. Esto hizo factible la preparación de dispersiones estables para su utilización en la síntesis de los compositos.

Por medio de la técnica de voltamperometría cíclica se realizó con éxito el depósito de películas conductoras de PANI y PANI-NTC a partir de soluciones conteniendo anilina 55 mM y 0.3% de NTC en tres diferentes medios electrolíticos, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub> 1.0 M.

La incorporación de NTC a PANI resultó en un eficiente incremento de la densidad de corriente de los compositos de PANI(Cl<sup>-</sup>)-NTC, PANI(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-NTC y PANI(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)-NTC, con respecto al correspondiente polímero puro preparado bajo condiciones similares, indicando un intercambio iónico más eficiente. Adicionalmente, los NTC confirieron a las películas mayor estabilidad mecánica frente a los ciclos de carga-descarga.

De los tres medios electrolíticos estudiados, el HClO<sub>4</sub> condujo a depósitos de PANI y PANI-NTC con mayor resistencia mecánica, mayor estabilidad frente a ciclos de carga-descarga y mínima degradación química. En HCl, la velocidad de polimerización fue más rápida que en HClO<sub>4</sub> obteniendo películas con una buena resistencia mecánica y regular estabilidad. Los aniones Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> promovieron mejor la polimerización y experimentan una mejor adsorción específica sobre la superficie del electrodo que el anión ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. En H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la polimerización es menos ordenada, observándose una importante degradación química de las películas, así como también muy baja estabilidad frente a ciclos de carga-descarga.

Con respecto al material del electrodo el Pt condujo a una mayor capacitancia de los polímeros puros y de los compositos que en el carbón vítreo.

El análisis de la morfología de las películas por SEM mostró que los PANI-NTC presentan mayor grado de porosidad que las películas de PANI puro, lo cuál es deseable ya que el movimiento de iones dentro y fuera de la matriz polimérica es más eficiente.

## **CAPÍTULO 7**

### **PERPECTIVAS**

Con la finalidad de optimizar las propiedades de las películas de los compositos PANI-NTC, se sugiere para trabajos futuros, probar el efecto de la velocidad de barrido sobre la estabilidad y morfología de las películas.

Otra propuesta es probar medios electrolíticos menos ácidos, y estudiar el comportamiento electroquímico de las películas, con el propósito de encontrar condiciones en donde haya menor grado de degradación en PANI.

Probar otros electrodos de trabajo como grafito y acero inoxidable para la síntesis de compositos, aprovechando su bajo costo y así poder sustituir los electrodos de Pt y C vítreo que son de mayor precio haciendo más económica la producción de estos materiales.

Evaluar el comportamiento electroquímico de las películas de PANI-NATC en soluciones con composición química similar a la que se encuentra en aguas de océanos.

## CAPÍTULO 8

### REFERENCIAS

- [1] A. G. MacDiarmid, *Rev. Mod. Phys.*, 73, 701 (2001)
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 578, 1013 (1978).
- [3] M. S. Freund, B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, Wiley: England, 2007.
- [4] A.J. Heeger, *Synth. Metals*, 125, 23 (2001).
- [5] J. Heeger, *J. Phys. Chem.*, 36, 105 (2001).
- [6] E. Riande, R. Diaz Calleja, *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker Inc., 2004.
- [7] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 345 (2002).
- [8] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 45, 2403 (2000).
- [9] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta*, 614,1 (2008).
- [10] D. Kumar, R.C. Sharma, *European Polymer Journal*, 34, 1053 (1998).
- [11] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl. *Chem. Rev.*, 88, 183 (1988)
- [12] J. Heinze. *Synth. Metals*, 43, 2805 (1991).
- [13] R. B. Seymour, *Conductive Polymers, Polymer Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1981.
- [14] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 45, 2403 (2000).
- [15] K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10609 (1996).
- [16] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1967 (1983).
- [17] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2294 (1984).
- [18] R. Dupon, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 715 (1981).
- [19] Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Macromol.*, 28, 6662 (1995).

- [20] Y. Kishimoto, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Macromol.*, 29, 5054 (1996).
- [21] M. Nakano, T. Masuda, T. Higashimura, *Macromol.*, 27, 1344 (1994).
- [22] E. Riande, R. Diaz Calleja, *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker Inc., 2004.
- [23] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 345 (2002).
- [24] J. R. Garcia, L. O. Perez, M. R. Fernández, J. Gruber, F. C. Nart, *J. Solid State Electrochem*, 8, 122 (2004).
- [25] J. H. P. Utley, Y. Gao, J. Gruber, Y. Zhang, A. Muñoz-Escalona, *J. Mater. Chem.*, 5, 1837 (1995).
- [26] J. H. P. Utley, J. Gruber, *J. Mater. Chem.*, 12, 1613 (2002).
- [27] R. H. J. Schmitz, K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 44, 1627 (1999).
- [28] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.*, 433, 223 (1997).
- [29] S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671 (1984).
- [30] Y. Lin, X. Cui, J. Bontha, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4004 (2006).
- [31] T. Fernandez-Otero, *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4 (2003).
- [32] P. Gajendran and R. Saraswathi, *Pure Appl. Chem.*, 80, 2377 (2008).
- [33] J. E. de Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Syn. Metals*, 146, 2 (2004).
- [34] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.*, 1296, 57 (2008).
- [35] H. F. Restrepo, J. G. Cervera, B. A. Hoyos, *Dyna*, 147, 57 (2005).
- [36] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74, 857 (2002).
- [37] A. Ohtani, T. Shimidzu, *Bull. Chem. Jpn.*, 62, 236 (1989).
- [38] G. Taurillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 87, 2291 (1983).
- [39] H. Nguyen, K. E. Abbassi, J. L. Gautier, P. Chartier, *Electrochim. Acta*, 50, 1369 (2005).
- [40] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1443, (1998).
- [41] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Royal Soc. of Chem.*, 18, 2<sup>nd</sup> Edition.
- [42] L. Y. Yeo, J. R. Friend, *J. Experimental Nanoscience*, 1, 177, (2006).
- [43] Y. Lin, M. J. Meziani, Y-P. Sun, *J. Mat. Chem.*, 17, 1143, (2007).
- [44] M. Hughes, G.Z. Chen, M.S.P. Shaffer, D.J. Fray, A.H. Windle, *Comp. Sci. & Techn.*, 64, 2325 (2004).
- [45] Y. Oren, *Desalination*, 228, 10 (2008).

- [46] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, Z. Sun, *Water Research*, 42, 4923 (2008).
- [47] C. Peng, J. Jin, G. Z. Chen, *Electrochim. Acta*, 53, 525 (2007).
- [48] H. J. Yang, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 339, 423 (1992).
- [49] D. M. Mohilner, R. N. Adams, Jr. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3618 (1962).
- [50] D Bejan, A. Duca, *Croatica Chem. Acta*, 71, 3 (1998).
- [51] Y. B. Shim, M. S. Wong, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 538 (1990).
- [52] L. J. Duic, Z. Mandic, F. Kovacicek, *J. Polym. Sci.*, (1994).
- [53] Z. Ping, G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, A. Neckel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 121 (1997).
- [54] L. J. Duić, Z. Mandić and F. Kovačiček, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 32, 105 (1994).
- [55] A. Kozłowska H., Conway B. E. *J. Electroanal. Chem.*, 95, 1 (1979)
- [56] Conway B. E., Novak D. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 75, 2454 (1979)