



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MEXICO

00582

PLANEACION DE ESTUDIOS
ACADEMICOS

AUTONOMA

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"DESARROLLO DE PELICULAS DE POLIMEROS
SEMICONDUCTORES POR METODOS QUIMICOS Y SUS
APLICACIONES EN DETECCION DE GASES"

T E S I S

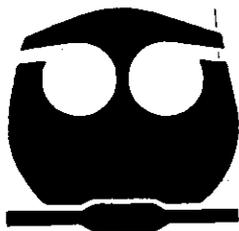
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)**

PRESENTA:

MARIA ELENA NICHU DIAZ

DIRECTORA DE TESIS: DRA. HAILIN ZHAO HU



MEXICO, D. F.

2001



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.

300
**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA
CARRERA DE QUÍMICA
MÉXICO, D.F.

TRABAJO DE GRADUACIÓN
PRESENTADO POR
[Nombre del estudiante]

AL C. DR. [Nombre del profesor]

MÉXICO, D.F. [Fecha]

DEDICATORIA:

A mi esposo

Agustín Quintero Reyes

Por el gran amor, comprensión y apoyo tanto moral como profesional que siempre me brinda sin límite, con lo cual fue posible desarrollar satisfactoriamente mis estudios de doctorado.

A mi hija

Sandy

Por sus sonrisas y alegrías que siempre me brinda, lo que me permite seguir adelante, en los momentos más difíciles de mi vida.

A mis padres

Humberto Nicho Díaz

Y

María Díaz de Nicho

Por el gran amor y apoyo incomparable que siempre recibo de ellos.

A mis hermanos Ma. Teresa, Laura, Juan Humberto, Martín Ricardo, Marina, Daniel, Javier y Alfredo en paz descansen, con mucho cariño.

Y sobre todo a **Dios** por brindarme salud, fortaleza y bienestar para alcanzar la meta fijada.

AGRADECIMIENTOS:

Un agradecimiento muy especial y sincero a la directora de mi tesis **Dra. Hailin Hu**, por su visión, por sus enseñanzas, por su gran apoyo y confianza que me brindó en la realización de este trabajo y por su amistad incondicional.

Al Dr. José Saniger Blesa por sus grandes ideas para mi trabajo doctoral, el gran apoyo que me brindó en la aplicación, como sensores de los materiales desarrollados en este trabajo y por su amistad incondicional.

Al Dr. Jaime Escalante por su apoyo en la parte de síntesis del politiofeno.

A la Q. Maricela Gutierrez Franco por su apoyo en la obtención de los espectros FTIR del politiofeno.

Al Dr. Augusto García por sus ideas y apoyo en la realización de las pruebas de sentido.

A la Q.I. Leidy Rivera por su colaboración en la preparación de películas compuestas y por su gran amistad.

Al M. en C. Martín Trejo por su apoyo en la realización de las pruebas de sentido.

Al jurado:

Presidente: Dr. Takeshi Ogawa Murata
Primer vocal: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Segundo vocal: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan
Tercer vocal: Dra. Judith Cardoso Martínez
Secretario: Dr. David Díaz
Primer suplente: Dr. José Saniger Blesa
Segundo suplente: Dr. Emilio Orgaz Baqué

Por haber aceptado fungir como sinodales. Así mismo, por todas las correcciones y sugerencias que le hicieron a este trabajo.

Agradezco muy especialmente:

Al

Centro de Investigación en Energía (CIE) de la UNAM
Al Centro de Instrumentos, UNAM
Al Centro de Investigaciones Químicas, UAEM,
por haberme permitido la elaboración de esta tesis.

Al

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT),
Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) y
Proyecto FIES-PEMEX-96-03-III
por su apoyo económico recibido durante el desarrollo del doctorado.

A la

Subdirección de Apoyo al Posgrado de la UNAM,
por el apoyo económico otorgado a través del Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (Proyecto PADEP No. 222306 (1999-2000) y No. 108314 (2000)).

CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
LISTADO DE ABREVIACIONES	V
INTRODUCCIÓN	IA
Generalidades	1
Objetivos	3
Estructura de la Tesis	4
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS	6
1.1. Teoría de Bandas.	7
1.1.1. Teoría de bandas en sólidos cristalinos.	7
1.1.2. Teoría de bandas en polímeros conjugados.	9
1.2. Polianilina (PANI)	15
1.2.1. Estructura molecular y diferentes estados de oxidación de PANI.	15
1.2.2. Protonación de PANI.	16
1.2.3. Mecanismo de electropolimerización y dopado.	18
1.2.4. Estructura de bandas de PANI	22
1.2.5. Técnicas para la elaboración de películas de PANI.	25
1.3. Polipirrol (PPy) y politiofeno (PT)	27
1.3.1. Estructura molecular y mecanismo de polimerización y dopado.	28
1.3.2. Estructura de bandas de polipirrol y politiofeno.	32
1.3.3. Técnicas para la elaboración de películas de polipirrol	
1.3.4. y politiofeno.	36
1.4. Propiedades eléctricas de materiales compositos	38
1.4.1. Punto de percolación en materiales compositos.	38
1.4.2. Polimerización superficial y volumétrica.	39
1.5. Sensores de Gases	40
1.5.1. Descripción general	40
1.5.2. Teoría cinética de la adsorción y desorción de gases ideales en una superficie sólida.	45
1.5.3. Sensores químicos ópticos.	52
1.5.3.1. Trabajos reportados en la literatura sobre sensores químicos ópticos.	52
1.5.3.2. Técnicas de puente óptico de punto nulo (OB) como alternativa para sensores químicos ópticos.	54
1.6. Perspectivas de aplicación de los polímeros semiconductores	56

CAPÍTULO 2	
SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES	61
2.1. Películas de PANI	62
2.1.1. Reactivos químicos y sistemas compositos a preparar.	62
2.1.2. Películas simples de PANI.	63
2.1.3. Método de preparación de películas de compositos de PANI-PMMA, PANI-PVK y PANI-PS.	63
2.1.4. Depósito de películas de compositos por el método recubrimiento por rotación (spin-coating).	66
2.2. Películas de PPy.	68
2.2.1. Reactivos químicos y sistemas compositos a preparar.	68
2.2.2. Películas simples de PPy.	70
2.2.3. Métodos de preparación de películas de compositos de PPy-PVA y PPy-PVAc.	70
2.2.4. Depósito de películas por el método de spin-coating	72
2.3. Películas de poli-3-octil tiofeno (P3OT).	73
2.3.1. Reactivos químicos.	73
2.3.2. Síntesis de 3-octil tiofeno (3OT).	74
2.3.3. Síntesis de poli-3-octil-tiofeno (método químico).	78
CAPÍTULO 3	
CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SEMICONDUCTORES	79
3.1. Películas semiconductoras de PANI.	79
3.1.1. Caracterización eléctrica	79
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido.	82
3.1.3. Estudio de la estabilidad química.	84
3.1.4. Estudio de la estabilidad Térmica.	87
3.1.5. Caracterización FTIR.	89
3.1.6. Caracterización espectroscópica UV-vis.	95
3.2. Películas semiconductoras de PPy.	99
3.2.1. Estudio del punto de percolación y caracterización eléctrica en los materiales compositos.	99
3.2.2. Estudio de la estabilidad química.	100
3.2.3. Estudio de la estabilidad Térmica.	102
3.2.4. Caracterización FTIR.	105
3.2.5. Caracterización espectroscópica UV-vis.	122
3.3. Monómero 3-octil-tiofeno y películas semiconductoras de P3OT.	
3.3.1. Octil-tiofeno.	126
3.3.1.1. Caracterización FTIR.	126
3.3.1.2. Caracterización RMN ¹ H y RMN ¹³ C	127
3.3.2. Películas de P3OT	134
3.3.2.1. Caracterización FTIR.	134
3.3.2.2. Caracterización eléctrica.	136
3.3.2.3. Caracterización espectroscópica UV-vis.	137

CAPÍTULO 4		
SENSADO DE GASES		140
4.1.	Determinación de la transmitancia y coeficiente de absorción de polianilina en su estado oxidado y reducido.	140
4.2.	Método óptico diferencial basado en un puente óptico para el sensado de gases.	142
4.2.1.	Descripción de método.	142
4.2.2.	Sensado de gas NH ₃ por método de pulsos.	147
4.2.2.1.	Polímeros aislantes PMMA y PVK.	147
4.2.2.2.	Películas simples de PANI.	149
4.2.2.3.	Películas de compositos de PANI-PMMA.	151
4.2.2.4.	Películas de compositos de PANI-PVK.	154
4.2.3.	Sensado de gas HCl por método de pulsos.	156
4.2.3.1.	Películas de compositos de PANI-PVK y PANI-PMMA.	156
4.2.4.	Sensado de gas NH ₃ por método de flujo.	158
4.2.4.1.	Películas simples de PANI.	159
4.2.4.2.	Películas de compositos de PANI-PMMA.	160
4.2.5.	Relación entre el máximo cambio de transmitancia óptica de las películas de PANI y la concentración del gas NH ₃ .	160
4.3.	Método óptico diferencial basado en un puente óptico para el sensado de gases.	163
4.3.1.	Descripción del método.	163
4.3.2.	Sensado de gas NH ₃ por método de flujo.	164
4.3.2.1.	Películas simples de PANI.	164
4.3.2.2.	Películas simples de PPy.	166
4.3.2.3.	Películas simples de P3OT.	167
4.4.	Obtención de las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción del gas NH ₃ en películas semiconductoras de PANI.	169
4.4.1.	Cinética de Adsorción.	169
4.4.2.	Cinética de desorción.	170
4.4.3.	Cinética de sensar gases de amoniaco con películas de polianilina por métodos ópticos (puente óptico OB-sw con métodos de flujo).	170
4.4.4.	Análisis de los parámetros en las ecuaciones cinéticas.	188
4.4.4.1.	Análisis de t ₁ y t ₂ .	188
4.4.4.2.	Análisis de A ₁ y A ₂ .	192
4.5.	Mecanismo propuesto para la interacción de PANI con NH ₃ .	194
CAPÍTULO 5		
CONCLUSIONES		197
Referencias y bibliografía.		204

RESUMEN

Los estudios realizados sobre los polímeros conductores se iniciaron hace muy poco tiempo, y se requiere de mucho esfuerzo y dedicación para poder profundizar los conocimientos de estos materiales. Por otro lado, la reciente preocupación sobre contaminación ambiental, la búsqueda de mecanismos para mejorar la eficiencia en una variedad de procesos de combustión, así como la creciente necesidad de monitorear gases peligrosos, han estimulado la investigación y desarrollo en el campo de sensores de gases.

La presente investigación se llevó a cabo con el fin de encontrar si las películas semiconductoras a base de polianilina (PANI), polipirrol (PPy) y politiofeno (PT) tendrían aplicación en sensores de gases, así como desarrollar un modelo de la cinética de sensado. Las propiedades y características de los polímeros conductores intrínsecos tales como PANI, PPy y PT los hacen materiales adecuados para varias aplicaciones, incluyendo dispositivos sensores de gases, debido a que la resistencia eléctrica y la transmitancia óptica de los semiconductores poliméricos son muy sensibles a la adsorción de los gases ambientales.

Se han publicado varios trabajos para sensar gases utilizando películas delgadas de diversos materiales como elemento sensor, en los que típicamente se emplean métodos eléctricos para la obtención de la respuesta de la película al interactuar con los gases a sensar. En este trabajo se empleó como una alternativa la obtención de la respuesta óptica de las películas simples de polianilina, polipirrol y poli-3-octil tiofeno, así como películas compuestas de polianilina en matrices de polimetilmetacrilato (PMMA) y polivivilcarbazol (PVK) al gas amoníaco, también se da a conocer la respuesta óptica de las películas compuestas de polianilina al gas HCl. El sensado óptico tiene diversas ventajas, entre ellas que no se requiere el contacto físico con la película, así como el incremento de sensibilidad en los casos más favorables. Cabe mencionar que en cuanto a PPy y PT no se había hecho investigación en sensores ópticos, por lo que respecta a PANI hay un trabajo donde miden propiedades ópticas de películas Langmuir-Blodgett de polianilina empleando el equipo de resonancia de plasmon superficial, donde miden diferentes concentraciones de NO_2 y H_2S , pero esta técnica es diferente al puente óptico.

Generalmente los polímeros conductores son insolubles, infundibles, frágiles e inestables, para superar estas desventajas en este trabajo de investigación se llevó a cabo la preparación de películas semiconductoras por dos rutas. Por un lado se formaron películas de compositos embebiendo los polímeros semiconductores tales PANI y PPy en polímeros aislantes tales como PMMA, PVK, PS, PVA y PVAc, que brindan mejor estabilidad y propiedades físicas y mecánicas a las películas. Por otro lado, se incorporó una cadena lateral de 8 carbonos al anillo tiofeno para que sea manejable el tiofeno. Como el monómero 3OT no es comercial se procedió a obtenerlo en el laboratorio.

ABSTRACT

Although the intensive studies realized about conductive polymers were started more than 20 years ago, it still needs a lots of effort and dedication to explore these materials.

On the other hand, the recent emergence of concern over environmental pollution, the mechanisms search for improving the efficiency in a variety of combustion processes, just as of increased awareness over a need to monitor hazardous gases has stimulated substantial research and development in the field of gas sensors.

The present investigation tries to find the applications of the semiconductor coatings, made of polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) and polythiophene (PT), as sensing elements in gas sensors. The properties and characteristics of intrinsically conducting polymers such as polyaniline, polypyrrole and polythiophene make them suitable materials for several applications, including gas sensing devices. This is because the electrical resistance as well as optical properties of these semiconductors are very sensitive to the adsorption of the environmental gases.

In literature exist a lot of works reported about gas sensors utilizing thin coatings of diverse materials like sensor element. Most of them employ electrical methods to monitor the interaction between the gas and the sensing elements. In this work, we employ an optical bridge to measure the optical transmittance changes in the conducting polymer films as a result of the adsorption of ammonium gas on the simple films of polyaniline, polypyrrole and poly(3-octyl-thiophene), as well as composite coatings of polyaniline in poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(vinyl carbazole) (PVK) matrices. In the same time we also report the optical response of the polyaniline composite coatings to the HCl gas. The optical sensing methods have several advantages over the electrical ones. They don't need physical contact with the film, and show a major sensibility in some favorable cases. And it is worth to mention that there is no previous works about using optical bridge as a sensing method and PPy and PT as sensing elements in gas sensors. There is a work about an optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films, where they employ the technique of surface plasmon resonance for sensing NO_2 and H_2S , but this is a different technique of optical bridge.

Generally the conductive polymers are insoluble, infuse, fragile and unstable. To overcome these disadvantages we made in this work the preparation of semiconductive coatings by two methods. On the one side we develop composite coating by embedding the semiconductor polymers (PANI and PPy), in insulator polymers (PMMA, PVK, PS, PVA and PVAc). It is shown that these composite coatings give good chemical and mechanical stability to the conductive phase. On the other side, we tried to incorporate a lateral chain of eight carbons to thiophen rings to obtain a more processable polythiophene derivative. As there is no commercial 3OT monomer, we proceeded to obtain it in the laboratory.

We present in this thesis the determination of percolation point in the composite coatings of PANI and PPy for measuring their electrical response with respect to the concentration of conductive polymer. Also, we report the physical chemistry characterization for finding the relations between properties and structures, also the different phenomenon produced to form the semiconductive coatings. It includes the electrical characterization, chemical and thermal stability, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and finally the UV-vis spectroscopy characterization. Also, we made the characterization of 3OT monomer, obtained in our laboratory with the techniques FTIR, RMN H and RMN C. Original work aims to obtain an efficient and low cost method for the detection of reduction gases based on an optical method.

In the last part of this work we present the optical responses of semiconductor polymer coatings of PANI, PPy and P3OT as they are in touch with NH₃ and HCl gases. The detection method we employed is a differential optical method based on an optical bridge (pulses and flux (flow) methods). A differential optical device of dc nulling optical bridge (flux method) is used for diminishing the noise of the optical response and the price and the size of the proof device during the sensing NH₃ gas. Finally we obtained the mathematics equations that describe the absorption and desorption kinetics of NH₃ gas adsorption and desorption in the semiconductor coatings of PANI.

We conclude that the semiconductor coatings of PANI are very promising in the detection of reduction gases with the optical method in environmental temperature. This optical method is a good alternative for gas detection in addition to the electric method. Several suggestions are made for continuing this work and to improve in the future the response and recuperation times of the NH₃ gas, all this about the materials synthesized in this work.

Original work aims to obtain an efficient and low cost method for the detection of reduction gases based on an optical method. The detection method we employed is a differential optical method based on an optical bridge (pulses and flux (flow) methods). A differential optical device of dc nulling optical bridge (flux method) is used for diminishing the noise of the optical response and the price and the size of the proof device during the sensing NH₃ gas. Finally we obtained the mathematics equations that describe the absorption and desorption kinetics of NH₃ gas adsorption and desorption in the semiconductor coatings of PANI. We conclude that the semiconductor coatings of PANI are very promising in the detection of reduction gases with the optical method in environmental temperature. This optical method is a good alternative for gas detection in addition to the electric method. Several suggestions are made for continuing this work and to improve in the future the response and recuperation times of the NH₃ gas, all this about the materials synthesized in this work.

Generally the conductive polymer synthesized in our laboratory is PANI. The detection of reduction gases based on an optical method is a good alternative for gas detection in addition to the electric method. Several suggestions are made for continuing this work and to improve in the future the response and recuperation times of the NH₃ gas, all this about the materials synthesized in this work.

INTRODUCCIÓN

GENERALIDADES

Desde la prehistoria el ser humano ha usado los materiales poliméricos orgánicos en forma de madera, piel y fibras. La gente inventaba poco a poco técnicas para modificar estos materiales en la preparación de papel, pinturas y goma. El uso del hule natural por los indios en América se puede citar antes de la llegada de Cristóbal Colón. Aunque como una ciencia básica la química orgánica se inicia antes de los años de 1700, la ciencia de los polímeros surge hasta los años de 1920 cuando Staudinger formuló por primera vez el concepto de las macromoléculas como la estructura principal de los plásticos, hule, fibras, pinturas y madera. El primer polímero sintético fue la resina de fenol-formaldeído (baquelita), inventado por Leo Baekeland en 1905. Durante la década de los años treinta empiezan a aparecer los primeros polímeros comerciales, como los plásticos de polímeros vinílicos (poliestirenos, cloruro de polivinilo, y polimetil metacrilato), el hule sintético, las resinas de epóxicas, los silicones y el teflón [1].

Desde el punto de vista funcional, los polímeros sintéticos que han sido desarrollados desde los años 30 hasta los 70 del siglo veinte han sido materiales eléctricamente aislantes. Los llamados polímeros conductores en aquellos años eran compuestos de negro de carbón y ciertas resinas. El mecanismo de conducción es el típico de un material compuesto formado por una fase conductora (negro de carbón) y otra no-conductora (resina); el material conduce cuando el porcentaje de la fase conductora en el compuesto es mayor o igual a un porcentaje crítico, que se llama el punto de percolación del mismo. La conductividad del compuesto es la misma de la fase conductora.

En 1977, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger y H. Shirakawa prepararon el primer polímero conductor, el poliacetileno impurificado [2,3]. Se ha demostrado que la conducción es electrónica en este polímero y se lleva a cabo por los solitones y polarones. Se descubrió posteriormente que casi todos los polímeros conjugados se pueden convertir de aislantes a conductores o a semiconductores cuando son impurificados con técnicas apropiadas. Dicho descubrimiento abre un nuevo campo en la ciencia de los polímeros, y para diferenciarlos de los polímeros compuestos conductores en el sentido tradicional, se les llaman polímeros conductores "intrínsecos". Hasta la fecha la investigación en esta área ha avanzado rápidamente tanto en el aspecto teórico como en la síntesis y aplicación de nuevos polímeros conductores [4].

Desde el descubrimiento de los polímeros conductores intrínsecos, el polipirrol (PPy), el politiofeno (PT) y la polianilina (PANI) [5] son, quizás, los polímeros conductores o semiconductores más estudiados debido a su alta conductividad eléctrica y una estabilidad ambiental relativamente buena, aunque la conductividad eléctrica de PANI dopada con HCl es estable sólo en medio ácido (esto se debe al fácil desdopado por envejecimiento o por contacto con agua).

Como todos los polímeros conjugados conductores, los anteriormente citados son insolubles, no funden y son frágiles por la fuerte interacción que existe entre los electrones de enlace π en las cadenas conjugadas de los polímeros conductores [6]. Se ha intentado aumentar la solubilidad de dichos polímeros por medio de unir unas cadenas laterales a las cadenas principales de los mismos, de manera que pueden ser procesados de soluciones y ofrecen la promesa de una combinación de propiedades físicas, mecánicas y electrónicas deseadas. Sin embargo, cabe mencionar que este proceso ocasiona la disminución de conductividad eléctrica de los mismos. Por ejemplo, el politiofeno es un polímero conjugado estable al ambiente, tanto en forma neutra, como dopada, que puede alcanzar una conductividad tan alta como 500 S cm^{-1} . Al introducir una cadena lateral flexible tal como un grupo alquilo, con un número de carbonos de 4 ó más, sobre la posición 3 del anillo tiofeno, permite que el polímero sea soluble, fusible y tenga procesamiento en disolventes orgánicos comunes, pero con una menor conductividad que está entre $30\text{-}100 \text{ S cm}^{-1}$ [7].

En años recientes se han hecho varios intentos para superar las desventajas de los polímeros conductores preparando mezclas de éstos con polímeros convencionales no conductores. Se pueden alcanzar mejoras adicionales de su estabilidad ambiental y de sus propiedades físicas y mecánicas a través de la preparación de compositos o mezclas. Los productos resultantes pueden ser materiales compositos o mezclas, dependiendo de su compatibilidad en el estado sólido. Si los componentes originales tienen una mejor compatibilidad, se formarán unas dispersiones macromoleculares (mezclas) al combinar los polímeros conductores con polímeros aislantes. En caso contrario, se formarán compositos (mezclas segregadas) al combinarlos [8]. En los últimos 10 años, algunos de los compositos de polímeros conductores que han sido más estudiados son los compositos de polipirrol, debido a que éstos mejoran las propiedades fisicoquímicas del polipirrol sólo [9]. La Ref.6 describe el comportamiento del composito polipirrol-polivinilacetato, obteniendo una conductividad inicial de 10 S cm^{-1} , cuando se incorpora sólo un 5% de monómero pirrol.

Como se mencionó anteriormente, los estudios realizados sobre los polímeros conductores se inician hace relativamente poco tiempo, y es necesario todavía mucho esfuerzo y dedicación para poder profundizar los conocimientos de estos materiales en aspectos tales como las relaciones entre propiedades y estructura, la microestructura, la caracterización fisicoquímica y la factibilidad de su uso para sensores de gases, entre otros. En cuanto a desarrollo de métodos de síntesis también queda mucho por hacer sobre la dependencia de las propiedades fisicoquímicas en función de ciertos parámetros tales como potencial y tiempo de oxidación.

Por otro lado, la reciente preocupación sobre la contaminación ambiental, la búsqueda de mecanismos para mejorar la eficiencia en una variedad de procesos de combustión, así como la creciente necesidad de monitorear gases peligrosos, han estimulado la investigación y desarrollo en el campo de sensores de gases. La mayoría de los aparatos de detección y/o medición de gases, involucran la aplicación de propiedades de superficie o propiedades físicas y químicas de volumen. Se sabe que la adsorción de una especie extraña sobre una

La superficie semiconductor modifica los estados superficiales y las propiedades eléctricas de estas superficies cambian como resultado de la absorción y/o reacción [8-15].

Las propiedades y características de los polímeros conductores intrínsecos tales como polianilina, polipirrol y politiofeno los hacen materiales adecuados para varias aplicaciones, incluyendo dispositivos sensores de gases [16]. Debido a que la resistencia eléctrica de los semiconductores es muy sensible a la adsorción de los gases ambientales, son ampliamente usados como elementos sensibles en dispositivos sensores de gases [15]. Desafortunadamente, existen todavía muchos problemas que resolver en los sensores de gases basados en polímeros conductores. Por ejemplo, los semiconductores son sensibles a la presencia de demasiados gases, incluyendo el vapor de agua, lo cual afecta la interpretación inequívoca de los resultados del cambio de la resistencia eléctrica por la presencia de un determinado gas. Además, el cambio de la resistencia es a menudo irreversible cuando el ambiente gaseoso se restaura a su condición inicial. Hay otros problemas, tales como la velocidad de respuesta, la estabilidad y el tiempo de vida de los aparatos [15].

Se han reportado varios trabajos para sensar gases, utilizando películas delgadas de diversos materiales como elemento sensor, en los que típicamente se emplean métodos eléctricos para la obtención de la respuesta de la película al interactuar con los gases a sensar [10-19]. Por otro lado, existen trabajos sobre sensores químicos midiendo las respuestas ópticas de los elementos sensores que no son polímeros conductores [20-26]. En estos trabajos se usaron diversas técnicas ópticas, pero no se empleó el puente óptico. Cabe mencionar que para PANI hay un trabajo donde miden propiedades ópticas de películas Langmuir-Blodgett de polianilina empleando el equipo de resonancia de plasmon superficial, donde miden diferentes concentraciones de NO_2 y H_2S [26a].

En este trabajo se emplea como un método alternativo la obtención de la respuesta óptica de las películas simples de polianilina, polipirrol y poli-3-octitiofeno, así como películas de composites de polianilina en matrices de polimetilmetacrilato (PMMA) y polivinilcarbazol (PVK) al gas amoníaco. También, se reporta la respuesta óptica de los composites de polianilina al gas HCl. El sensado óptico tiene diversas ventajas, no es necesario el contacto físico con la película, así como una mayor sensibilidad en los casos más favorables.

OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo fue desarrollar películas semiconductoras capaces de sensar gases oxidantes (HCl) y reductores (NH_3), así como encontrar un modelo para el sensado. Para lograr este objetivo general se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar películas semiconductoras de PANI, PPy y PT por métodos químicos.

- b) Mejorar la estabilidad química y térmica, así como el procesamiento de las películas de polímeros semiconductores simples.
- c) Conocer los diferentes fenómenos involucrados al formarse las películas semiconductoras a través de su caracterización fisicoquímica (caracterización eléctrica, espectroscópica UV-vis, espectroscopía IR, microscopía electrónica de barrido, estabilidad química y térmica).
- d) Determinación del punto de percolación de los materiales compuestos de polianilina y polipirrol con polímeros aislantes.
- e) Establecer la factibilidad de uso de las películas semiconductoras en sensores ópticos de gases que impliquen riesgos ambientales o de seguridad. Para esto, se propuso:
 - Aplicar una técnica para el sensado óptico.
 - Determinar la sensibilidad de las películas semiconductoras para los gases NH_3 y HCl .
 - Determinar el tiempo de respuesta y de recuperación
- f) Encontrar un modelo matemático que se ajuste a las curvas de sensado de gases.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Generalmente los polímeros conductores son insolubles, no funden, son frágiles e inestables; para superar estas desventajas en este trabajo de investigación se llevó a cabo la preparación de películas semiconductoras por dos rutas. Por un lado se formaron películas de compuestos embebiendo los polímeros semiconductores PANI y PPy en polímeros aislantes tales como polimetil metacrilato (PMMA), polivinil carbazol (PVK), poliestireno (PS), poli(vinil alcohol) (PVA) y poli(vinil acetato) (PVAc), que brindan mejor estabilidad y propiedades físicas y mecánicas a las películas. Por otro lado, se incorporó una cadena lateral de 8 carbonos al anillo tiofeno para darle procesamiento al tiofeno. Como el monómero 3-octil-tiofeno (3OT) no es comercial, se procedió a obtenerlo en el laboratorio.

Así mismo, para encontrar las relaciones entre propiedades y estructuras, así como los diferentes fenómenos involucrados al formarse las películas semiconductoras, se reporta la caracterización fisicoquímica.

La presente investigación se llevó a cabo con el fin de encontrar si las películas semiconductoras hechas a base de PANI, PPy y PT tendrían aplicación en sensores de gases, así como desarrollar un modelo cinético del proceso de sensado.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presentan los conceptos básicos que incluyen un panorama general de la revisión de los polímeros semiconductores en los últimos años. Se presenta la estructura molecular, propiedades, mecanismo de polimerización y dopado, así como las técnicas para la elaboración de películas para cada uno de los polímeros conductores empleados en este trabajo. Por otro lado, se presenta la teoría de bandas en sólidos cristalinos y su extrapolación a polímeros, se mencionan las propiedades eléctricas como punto de percolación en materiales compuestos y polimerización superficial y volumétrica. Finalmente se presentan generalidades sobre sensores de gases y se da la teoría cinética de la adsorción y desorción de gases en una superficie sólida.

En el capítulo 2, se describe el desarrollo experimental para la síntesis de películas semiconductoras hechas a base de PANI, PPy y P3OT. Se presentan las características de la materia prima y los métodos experimentales para la preparación de las películas; además, se describen las formulaciones preparadas, así como las condiciones de proceso empleadas en cada una de ellas.

En el capítulo 3, se presenta la determinación del punto de percolación en las películas de composites de PANI y PPy al medir su respuesta eléctrica con respecto a la concentración del polímero conductor, así como la caracterización fisicoquímica que se realizó del producto, presentando los resultados obtenidos y analizándolos con diferentes formulaciones considerando los parámetros de proceso involucrados y su estructura.

La caracterización comprende: caracterización eléctrica, estabilidad química y térmica, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y finalmente la caracterización espectroscópica UV-VIS. Además, se realizó la caracterización del monómero preparado 3OT mediante FTIR, RMN ^1H y RMN ^{13}C .

En el capítulo 4 se reseña el estudio de los materiales obtenidos para su aplicación como sensores de gases. Se presenta la respuesta óptica de las películas semiconductoras al los gases NH_3 y HCl , empleando un método óptico diferencial basado en un puente óptico de corriente alterna, ac (método de pulsos y de flujo). Así mismo, para disminuir el ruido de la respuesta óptica y reducir el tamaño del equipo de prueba, se utilizó un dispositivo óptico diferencial de puente nulo dc (método de flujo) para el sensado de NH_3 en las películas semiconductoras. Finalmente, se presenta la obtención de las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción del sensado de NH_3 en películas semiconductoras de PANI.

En el capítulo 5, aparecen las conclusiones obtenidas del análisis y evaluación de la información obtenida durante el desarrollo experimental, caracterización y su aplicación como sensores de gases; así mismo, se presenta un estudio basado en publicaciones técnicas para identificar aplicaciones adicionales del producto obtenido. Finalmente, se dan las aportaciones de la investigación realizada y el trabajo futuro.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

Los materiales sintéticos pueden clasificarse, según sus propiedades eléctricas, como aislantes, semiconductores o conductores eléctricos. Entre los semiconductores se dice que son de tipo "n" cuando conducen principalmente por electrones, o que son de tipo "p" si dentro del material la mayoría de los portadores eléctricos son huecos con cargas positivas. Los polímeros conjugados pueden, en principio, convertirse de aislantes a conductores o a semiconductores eléctricos por medio del proceso de impurificación o dopado.

La característica principal de un polímero conductor o semiconductor es su cadena conjugada que puede estar sujeta a oxidación o reducción debido a la presencia de especies aceptoras o donadoras electrónicas, generando materiales impurificados de los tipos p ó n. El resultado de la formación de un complejo entre el polímero y el dopante es un incremento considerable de la movilidad de electrones y, por lo tanto, de la conductividad eléctrica [27].

Los polímeros conductores orgánicos tienen una estructura casi unidimensional anisotrópica. En ellos la conductividad es mayor a lo largo de la dirección de la cadena (debido al traslape de los orbitales moleculares π - π entre monómeros sucesivos en la cadena unidimensional). Por otro lado, la estructura como cadena presente en los polímeros conductores, conduce al acoplamiento fuerte de los estados electrónicos para las excitaciones conformacionales (solitones, polarones, bipolarones, etc.) peculiar para sistemas unidimensionales. Los enlaces entre cadenas son relativamente débiles y permiten la difusión de las moléculas dopantes dentro de la estructura (entre cadenas), mientras que los enlaces fuertes carbón-carbón dentro de la cadena mantienen la integridad del polímero.

Los polímeros conductores pueden dividirse de manera general en dos tipos: aquellos con un estado base degenerado que tienen como excitaciones importantes los solitones, y aquellos donde no hay degeneración del estado base así que los polarones y bipolarones son las excitaciones importantes. El poliacetileno, $(CH)_x$, es el ejemplo ampliamente estudiado con un estado base degenerado (los enlaces doble y sencillo pueden intercambiarse sin costo de energía). Como ejemplos de polímeros conductores con estado base no degenerado se encuentran el Poli(p-fenileno), poli(p-fenilenosulfuro), polianilina y poliheterociclos (polipirrol, politiofeno, etc.). Por ejemplo en el poli(p-fenileno) la forma quinoide tiene una energía más alta que la forma benzenoide. Este trabajo de investigación involucra materiales con estado base no degenerado.

1.1. Teoría de Bandas.

1.1.1. Teoría de bandas en sólidos cristalinos

La conducción en sólidos usualmente se explica en términos de la teoría de bandas. Ésta se basa en extender el modelo simple de un enlace entre dos átomos a un sólido cristalino completo. Cuando 2 átomos idénticos, cada uno teniendo un orbital semilleno se aproximan suficiente para que sus orbitales se traslapen, los dos orbitales interactúan para producir 2 nuevos orbitales, uno de menor energía y otro de mayor energía. La magnitud de esta diferencia de energía se determina por la extensión del traslape de orbitales. Los dos electrones se ubican en el orbital de menor energía. En términos químicos se llama Teoría del Orbital Molecular. El orbital de baja energía (lleno) es un orbital de enlace y el orbital de alta energía (vacío) es un orbital de antienlace (Fig. 1.1) [28].

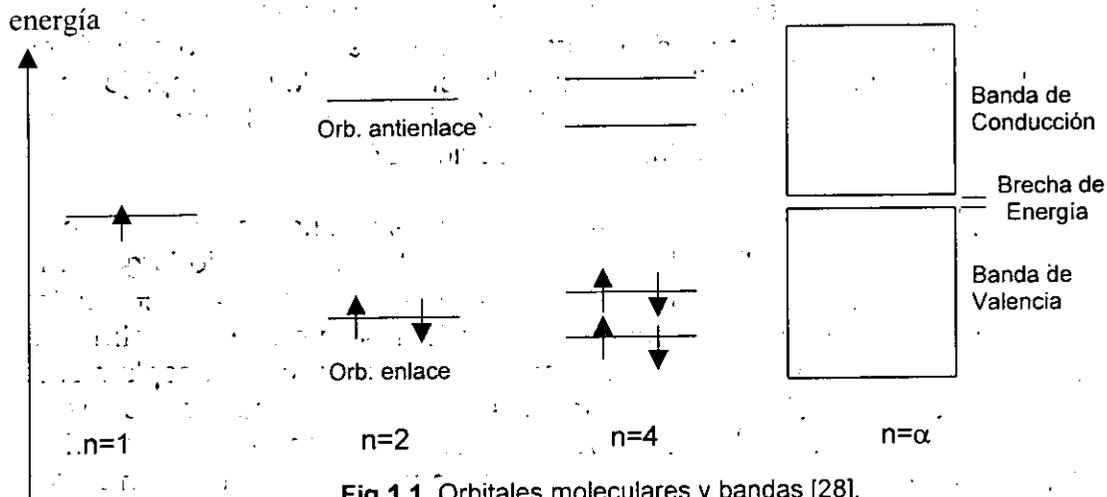


Fig.1.1. Orbitales moleculares y bandas [28].

Si pasamos a un sólido cristalino y aplicamos el mismo argumento, entonces se obtiene la ilustración de banda. Un sólido consiste de un sistema de N átomos, donde los átomos se encuentran estrechamente empaquetados. Típicamente hay 10^{23} átomos por cm^3 en un sólido cristalino. El traslape de orbital de N ($\approx 10^{23}$) átomos produce $N/2$ orbitales de energía más altos y $N/2$ orbitales de energía más bajos. La diferencia entre niveles de energía dentro de estos dos conjuntos de orbitales es tan pequeña que las "bandas" pueden considerarse como continuas y los electrones pueden tomar cualquier energía adentro. Puesto que hay N electrones y cada uno de los $N/2$ orbitales dentro de la banda de baja energía pueden acomodar 2 electrones, esta banda de energía más baja está llena. Esta banda llena se conoce como la Banda de "Enlace" o de "Valencia". Si se agregaran más electrones, ellos deben ir a la banda no ocupada más baja, la cual está vacía. Esta banda se conoce como la Banda "Antienlace" ó "Conducción" (Fig. 1.1). Es decir, la banda de energía ocupada más alta se llama banda de valencia (BV) y la banda de energía no ocupada más baja es la banda de conducción (BC). La diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina brecha de energía [28,29].

La naturaleza de las propiedades eléctricas de un sólido están determinadas por la extensión de ocupación de las bandas de energía y la magnitud de la brecha de energía. Dentro de cada banda los electrones están deslocalizados. Para cualquier movimiento neto de electrones (una corriente) debe haber orbitales disponibles. En una banda completamente llena, no hay tales estados, y una banda vacía, no tiene electrones para que se muevan [28]. Solamente los portadores de carga con energías cerca del tope de la banda de valencia contribuyen a la conducción electrónica por ser promovidos a la banda de conducción vacía donde ellos están libres para moverse bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado [29].

Los metales se caracterizan por no tener brecha de energía. Esto puede darse por la presencia de una banda de valencia parcialmente llena o por un grado muy marcado de traslape entre bandas de valencia y conducción. Esto quiere decir que los orbitales están libremente disponibles para la conducción (Fig. 1.2 a) [28,29].

Por otro lado, los semiconductores y aislantes se caracterizan por tener una brecha de energía grande. Por lo tanto, la facilidad de promover los electrones a través de la brecha de energía para generar portadores de carga eléctrica móviles en la banda de conducción, depende de la magnitud de la brecha de energía. Los semiconductores tienen brechas de energía pequeñas (< 3 eV), y la de los aislantes es grande (> 3 eV). En un semiconductor la magnitud de la brecha de energía es tal que los electrones pueden ser térmicamente excitados a través de esta, hacia la banda de conducción, donde ellos pueden conducir, y dejan "huecos" en la banda inferior, lo cual contribuye a la conductividad Fig 1.2 b. En un aislante con su brecha de energía grande, no es posible la excitación térmica de portadores [28,29]. En la fig 1.2 se muestra el esquema de banda para un aislante, un semiconductor y un metal.

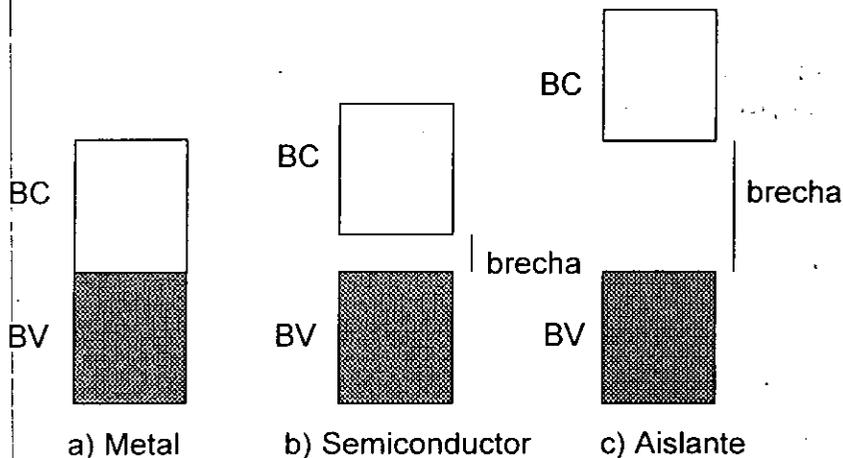
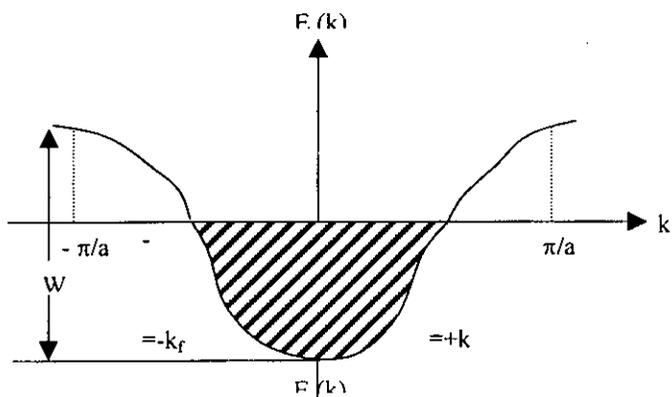


Figura 1.2. Representación del esquema de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante, BV y BC representan las bandas de valencia y conducción, respectivamente. Regiones sombreadas denotan estados electrónicos llenos, mientras que las regiones no sombreadas representan estados electrónicos no ocupados.

1.1.2. Teoría de bandas en polímeros conjugados [29].

Ahora relacionemos los conceptos básicos anteriores con los polímeros orgánicos conjugados, tal como el poliacetileno y poliparafenileno. El poliacetileno es tal vez el tipo de polímero conductor electrónico más simple, al menos desde un punto de vista de estructura. Una ilustración simple de enlace en poliacetileno es como sigue. Dos de los tres orbitales p de los átomos de carbón en poliacetileno están en la forma de orbitales híbridos sp^2 , dos de los cuales dan aparición al esqueleto de enlace σ del polímero, con el tercero entrando dentro de un enlace covalente con orbitales de un átomo de hidrógeno. El tercer orbital p (etiquetado como p_z) forma un sistema π extendido a lo largo de la cadena de carbón. El último puede producir en principio un material quasi-metálico con una banda de conducción llena a la mitad. Este sería el caso si todos los enlaces carbón/carbón en el polímero fueran idénticos. Por lo tanto, si todas las longitudes de enlace a lo largo del esqueleto polimérico fueran iguales, con cada enlace teniendo un carácter de doble enlace parcial, entonces el polímero se comportaría como un metal casi unidimensional teniendo buenas propiedades conductivas. Sin embargo, éste no es el caso. El análisis de la física de los metales unidimensionales lleva a la conclusión que éste tipo de configuración no es estable, así que el sistema unidimensional experimenta distorsión de red por alternación de extensión y compresión de la cadena lineal. El teorema de Pierels plantea que un metal uni-dimensional es inestable y forma una brecha de energía en el nivel de Fermi debido a la distorsión de red (Figura 1.3), así que el material llega a ser tanto un semiconductor o un aislante. La aplicación de esta idea a poliacetileno es inmediata: en poliacetileno-trans hay una alternación periódica de la longitud de enlace carbón/carbón a lo largo de la cadena polimérica resultando en una estructura estable de baja energía. En términos simples el espaciado de átomos carbón/carbón, en la cadena polimérica es alterado para producir un sistema de enlaces alternados largo y corto. En un camino aproximado podemos visualizar este efecto como una secuencia de enlaces simple y doble alternados. Sin embargo debemos tener en mente que los electrones p_z no están completamente localizados.

a)



b)

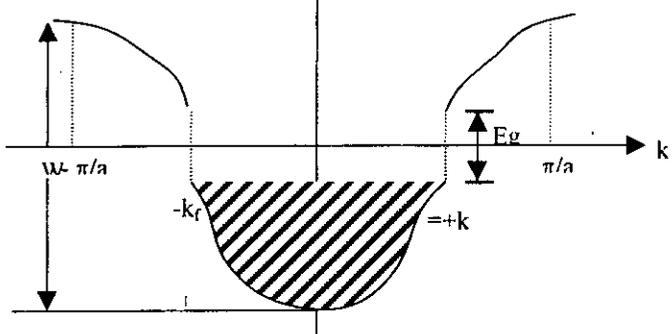


Fig. 1.3. (a) Banda llenada a la mitad de poliacetileno metálico, (b) Banda distorsionada-Peierls llena de poliacetileno semiconductor [29].

Podemos listar un número de posibles estructuras para el poliacetileno usando la idea de alternancia de enlace. Esto se presenta en la siguiente figura 1.4, donde notamos que el poliacetileno tiene dos estructuras trans, lo cual lo hace ser energéticamente degenerado. Es decir ambas estructuras son energéticamente equivalentes y termodinámicamente estables. En cambio para el cis-poliacetileno, sus dos estados fundamentales no son energéticamente equivalentes, por lo tanto el estado fundamental no está degenerado. Esto se representa en la figura 1.4.

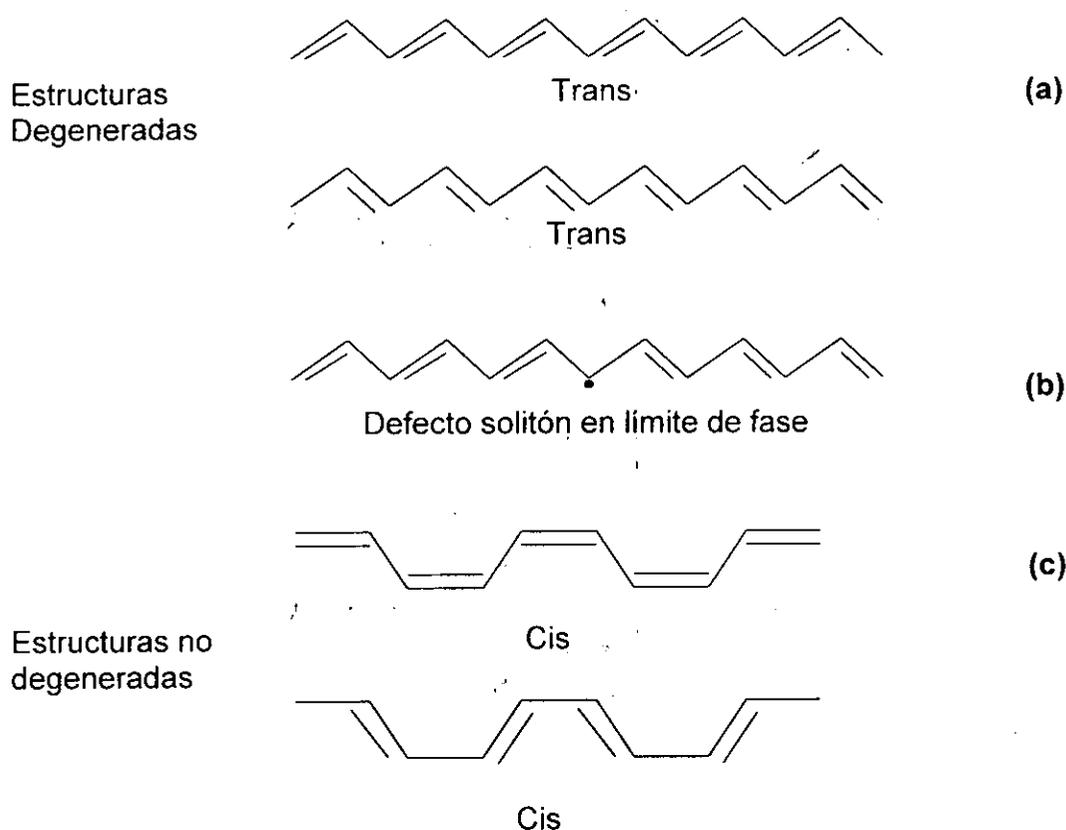


Fig 1.4. (a) Estructuras degeneradas trans de poliacetileno (b) Defecto solitón en el límite de fase y (c) Estructuras no degeneradas cis [29].

Debido a que la forma trans de poliacetileno tiene un estado fundamental degenerado, esto implica la presencia de defectos estructurales o deformaciones locales en la cadena polimérica localizados en regiones donde se da un cambio en el sentido de la alternancia de enlace (efecto de distorsión Peierls) (figura 1.3). Este defecto da aparición a un electrón desapareado (localizado en un orbital de no enlace) entre las dos fases trans degeneradas de poliacetileno donde se invierte la alternancia de enlace (figura 1.4), sin embargo la carga total permanece cero. A este defecto neutral se le llama solitón. Trasladando esta ilustración química hacia el lenguaje de Teoría de Bandas (figura 1.5), notamos que el defecto genera un nuevo estado de energía que se localiza a la mitad de la brecha de energía. El nivel de energía es ocupado individualmente, y por lo tanto el estado de defecto tiene un valor de spin asociado de $\frac{1}{2}$. Bredas [29] notó, a partir de cálculos teóricos que este defecto está deslocalizado sobre 15 átomos de carbono. La presencia de estos solitones neutros da al poliacetileno trans las características eléctricas de un semiconductor con una conductividad intrínseca de casi 10^{-7} a $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

La conductividad del polímero puede incrementarse considerablemente por impurificado o dopado (vía química o electroquímica). El nivel de energía solitón puede acomodar de cero a 2 electrones, así que el solitón puede también estar

cargado positivamente o negativamente. Esto da origen a la observación interesante de que los solitones cargados no tienen spin, mientras que los solitones neutros tienen spin pero no carga. Las tres clases de solitón se muestran en la figura 1.5. Cuando el electrón en el estado localizado es removido, por ejemplo, por un dopante aceptor u oxidación electroquímica, el solitón se carga positivamente, con spin cero. De manera similar la ocupación doble inducida por un dopante donador ó reducción electroquímica lleva a un estado cargado negativamente de spin cero. Los cálculos teóricos indican que la formación de solitones cargados en la impurificación es más favorable energéticamente que la formación de pares electrón-hueco. Además cuando la carga es agregada a, o removida de la cadena polimérica por impurificado, esto está localizado en los estados a mitad de la brecha de energía, ya que el estado solitón provee el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) por inyección de carga y el orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) por remoción de carga. El defecto es móvil y este puede desplazarse fácilmente a lo largo de la cadena. Por lo tanto, se observa que la conductividad intrínseca del polímero puede modelarse en términos del movimiento de defectos a lo largo de la cadena [29].

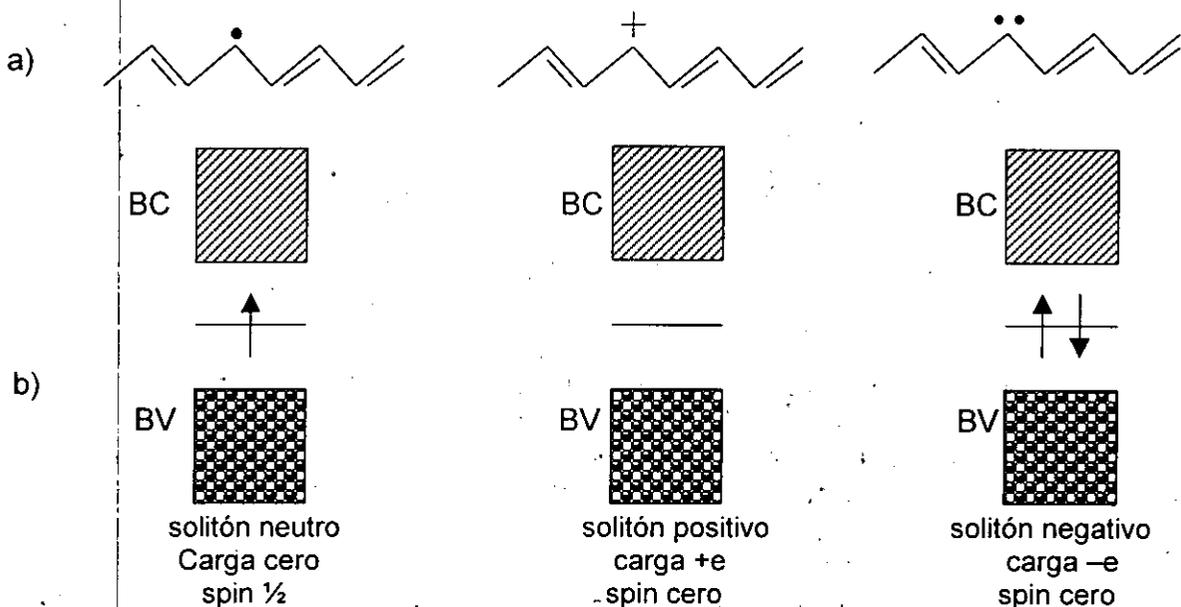


Figura 1.5. (a) Representación esquemática de estructuras solitón (neutro, positivo y negativo) en poliacetileno. (b) Estructura de banda esquemática para solitones neutro, positivo y negativo [29].

La configuración preferida energéticamente del poliacetileno, son los solitones, por lo tanto, el transporte solitón puede usarse en términos generales para racionalizar la conductividad eléctrica en poliacetileno.

Bredas y sus colaboradores notaron que 2 solitones neutros localizados en la misma cadena tienden a recombinarse sin dejar deformación. Sin embargo, dos solitones cargados tienden a repelerse y por lo tanto generan 2 defectos cargados aislados. Además un solitón neutro y uno cargado localizados sobre la misma

cadena pueden alcanzar una configuración de mínima energía por apareamiento. Este apareamiento da lugar a un polarón; que en términos químicos es un radical catiónico o aniónico. La generación de un polarón da aparición a dos estados de energía en la brecha de energía que están simétricamente colocados con respecto a la energía de media brecha. Los estados polarón pueden interaccionar para formar excitaciones doblemente cargadas, llamadas bipolarones + ó - y que en términos químicos son dicaciones o dianiones (cuyos estados de energía están localizados en la brecha de energía); en la figura 1.6 se muestra la estructura electrónica de polarones y bipolarones. Se piensa que el modelo bipolarón puede usarse para racionalizar la conductividad eléctrica de polímeros conjugados que exhiban un estado base no degenerado.

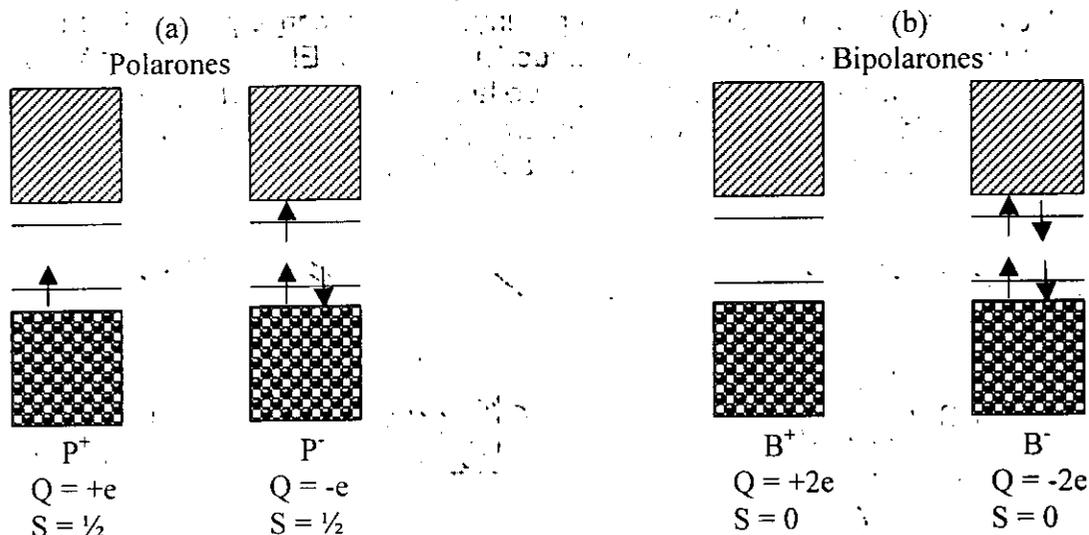


Fig. 1.6. Estructura de banda para (a) polarones + y - y (b) bipolarones + y -.

El poliacetileno trans es el único que presenta la degeneración de éste estado base, todos los demás polímeros conjugados tienen estado base no degenerado. No podemos en estos casos usar el concepto de transporte solitón ya que si dos regiones separadas por un defecto topológico no son energéticamente degeneradas, entonces la configuración preferida energéticamente es el apareamiento de solitones, que como ya se mencionó da origen a los polarones y bipolarones. Esto se ilustra por considerar el poliparafenileno (figura 1.7), que puede estar representado tanto por una estructura bencenoide o quinoide (esta es de energía más alta). Vemos que se generan electrones no apareados donde las estructuras bencenoide y quinoide se reúnen, lo que da aparición a los polarones y bipolarones. Una imagen general para polímeros con un estado base no degenerado es como sigue: el polímero neutro tiene banda de valencia llena y banda de conducción vacía, separados por una brecha de energía. El impurificado electroquímico remueve un electrón, resultando la generación de dos niveles polarón. La oxidación adicional resulta en la remoción de un segundo electrón para generar un bipolarón. Sin embargo, a niveles de impurificado altos, los bipolarones interactúan para formar bandas de

energía bipolarón en el gap de banda. Los defectos polarónico y bipolarónico pueden estar deslocalizados sobre aproximadamente 5 unidades de anillos en la cadena. La conductividad electrónica de poliparafenileno se racionaliza en términos de "saltos" de bipolarones.

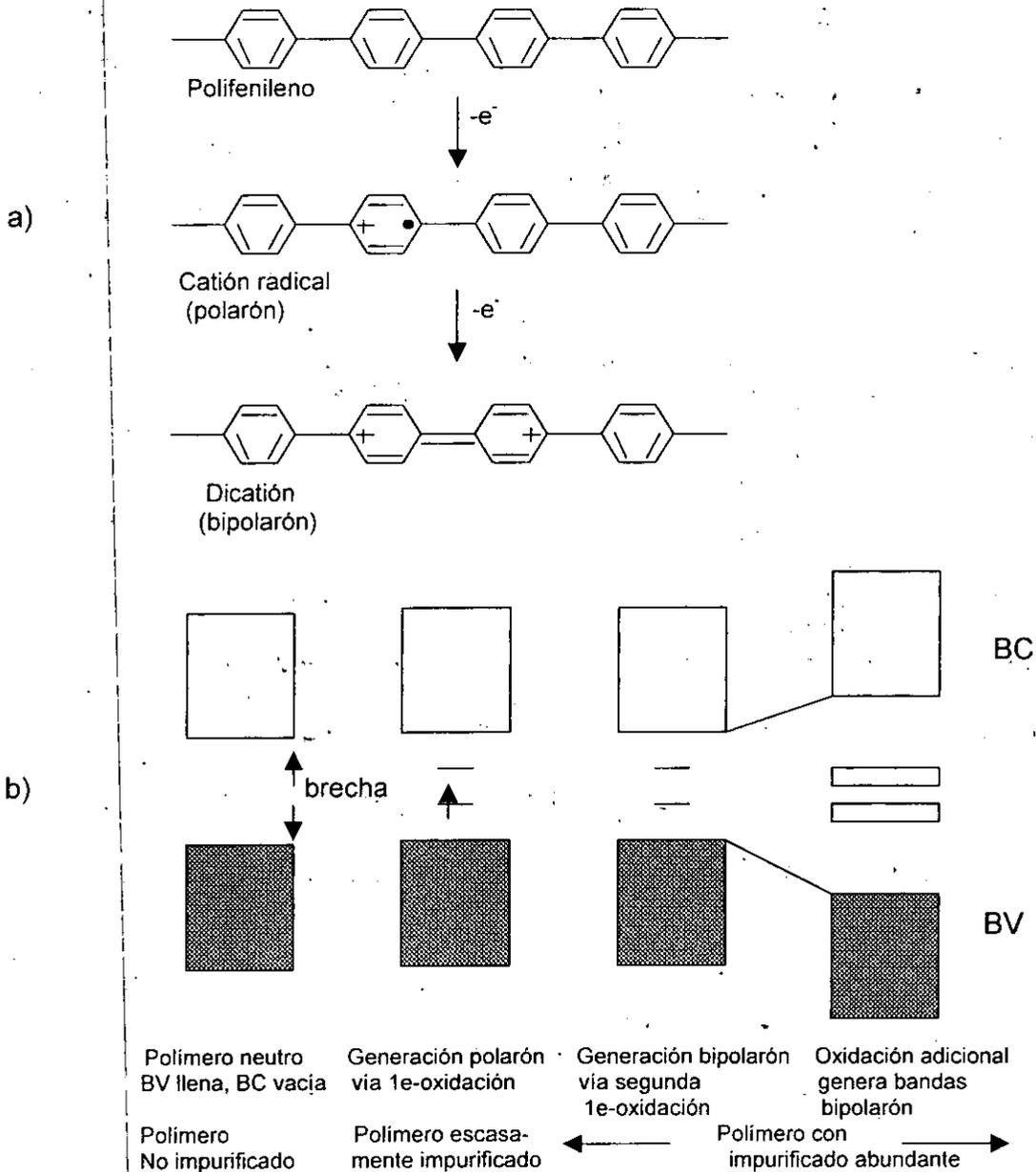


Fig. 1.7. (a) Generación de defectos polarón y bipolarón en un polímero orgánico conjugado, tal como poli(fenileno). Removiendo un electrón de poli(fenileno) forma un par catión-radical (llamado polarón); removiendo un segundo electrón forma un dicación (llamado bipolarón). (b) Estructura de banda de un polímero conjugado como una función del nivel de impurificado ilustrando estados polarónicos y bipolarónicos en la brecha de energía [29].

Los estados solitón, polarón y bipolarón, generan las transiciones ópticas mostradas en la figura 1.8. Por lo tanto, al obtener sus espectros de absorción óptica podemos detectar las estructuras electrónicas responsables de la conducción de un material polimérico.

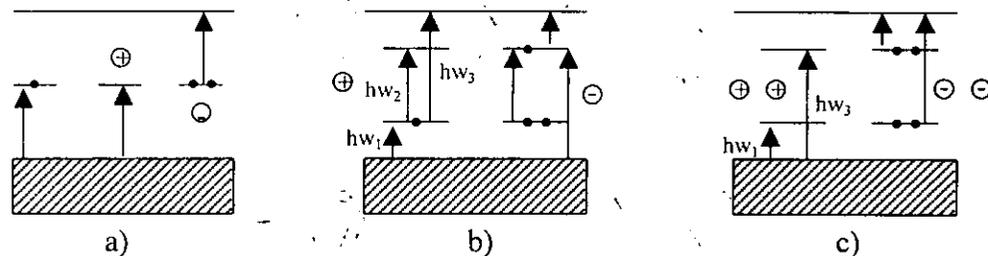


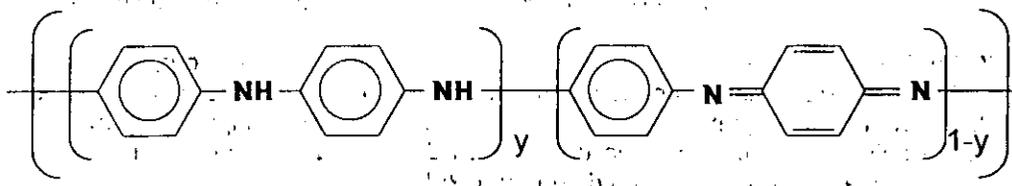
Fig. 1.8 Posibles transiciones ópticas asociadas a (a) solitones neutro, positivo y negativo, (b) polarón positivo y negativo y (c) bipolarón positivo y negativo.

1.2. Polianilina (PANI)

Entre los polímeros conductores la polianilina tiene un interés particular debido a su facilidad de síntesis, su alta conductividad, alta reversibilidad redox, cambio rápido en el color de la película con el potencial, estabilidad térmica y que es soluble en el disolvente NMP (N-metil pirrolidiona) [30, 31]. Además la PANI es de especial interés porque puede ser polimerizada en soluciones acuosas [32]. Por lo tanto la polianilina es un material prometedor para electrodos de baterías, dispositivos electrocrómicos, aparatos electrónicos y sensores de gases [31].

1.2.1. Estructura molecular y diferentes estados de oxidación de PANI.

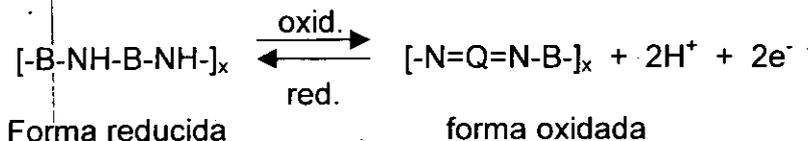
La polianilina (PANI), representa una clase de macromolécula cuya conductividad eléctrica puede variarse de aislante a metálica por proceso redox. Es una amina poliaromática y su fórmula general es $[(-B-NH-B-NH)_y(-B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$, en el cual B y Q denotan los anillos C_6H_4 en las formas benzenoide y quinoide, respectivamente,



Aquí $1-y$ describe el estado de oxidación; $1-y = 0$ quiere decir polímero reducido (leucoemeraldina); $1-y = 0.5$ quiere decir polímero oxidado a la mitad (emeraldina); $1-y = 1.0$ polímero completamente oxidado (pernigranilina) [33]. La polianilina es conductora sólo en su estado oxidado. El estado conductor de la polianilina puede obtenerse en su estado oxidado al 50% (emeraldina) ($y=0.5$) en un ácido acuoso como el HCl y el material resultante es la sal emeraldina (ES) de polianilina, que tiene un color verde oscuro [33,34]. Si esta sal se pone en contacto con una solución básica, se transforma en la fase de base emeraldina (EB), que es un material aislante con un color de azul-violeta.

1.2.2 Protonación de PANI.

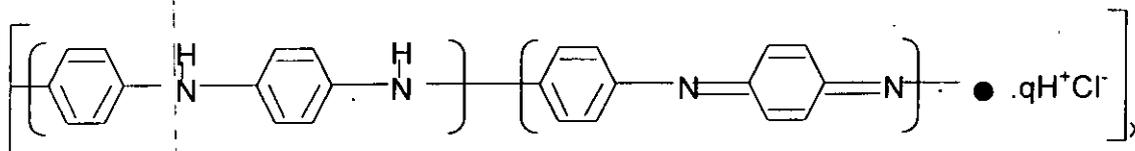
La forma reducida de anilina contiene 2 anillos benzenoide, mientras que la forma oxidada contiene un anillo benzenoide y uno quinoide. En ambos casos tanto uno o ambos átomos de nitrógeno en la unidad repetida pueden ser protonados, dependiendo del pH de la solución a la cual el polímero ha sido expuesto. Como puede verse del esquema 1.1, la conversión de la unidad repetida (-B-NH-B-NH-) a la unidad repetida (-B-N=Q=N-) claramente involucra la oxidación, es decir la pérdida de dos electrones y dos H^+ :



Esquema 1.1 Conversión de la forma reducida a la forma oxidada de PANI [5].

Debe notarse, en estas formas base libres, que ambas unidades oxidada y reducida no llevan carga. Todas las unidades repetidas base (emeraldina, leucoemeraldina y pernigranilina), en principio pueden convertirse a las formas sal mono- o di- protonadas mediante el tratamiento con un ácido de fuerza apropiada [5]. A valores de pH casi igual a cero se obtiene la emeraldina diprotonada. Con un pH mayores de cero se obtiene la unidad monoprotonada, y con un $pH > 4$, base emeraldina no protonada [5].

La sal emeraldina puede sintetizarse fácilmente por la polimerización oxidativa de la anilina en medio ácido acuoso, por una variedad de agentes oxidantes; el más comúnmente usado es el persulfato de amonio $(NH_4)_2S_2O_8$ en HCl acuoso [34]. El producto es un precipitado verde oscuro. Tiene la composición empírica aproximada que se muestra en el siguiente esquema 1.2:



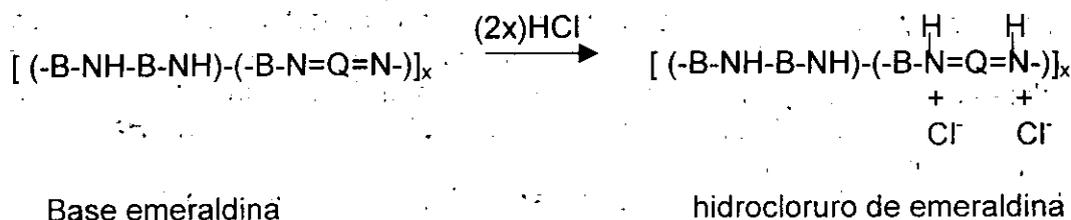
Esquema 1.2 Composición empírica de la sal emeraldina [34].

donde $q \cong 1.68$. Tal composición se describe como base emeraldina protonada 42%, es decir, el 42% de todos los átomos de nitrógeno en el polímero, sin importar si son amina o imina, son protonados. Este polímero puede ser desprotonado por hidróxido de amonio acuoso para dar un azul oscuro. Este polímero se clasifica como base emeraldina. El grado de protonación y conductividad resultante puede controlarse fácilmente cambiando el pH de la solución ácida dopante [34]:

No existe evidencia definida para mostrar si los nitrógenos aminos o iminos son protonados preferencialmente por el tratamiento de base emeraldina con un ácido protónico. Sin embargo, se creyó que tenía lugar una protonación preferencial de sitios iminos. Estudios más recientes muestran, que dependiendo del pH del ácido, algunos sitios aminos son también protonados para dar grupos $(-NH_2)^+$ antes de que todos los grupos iminos sean protonados [34].

Se cree que los átomos de nitrógeno amínico tienen una fuerza básica más grande que los átomos de nitrógeno imínico, por lo tanto podría esperarse que los átomos nitrógeno amínico serían preferentemente protonados. Sin embargo Jin-Chih Chiang et al. [5] creen que los átomos de nitrógeno imínico son preferentemente protonados para dar la sal emeraldina, a un pH de aproximadamente cero. Por esta razón en esta investigación hemos trabajado la síntesis de polianilina a un pH de cero.

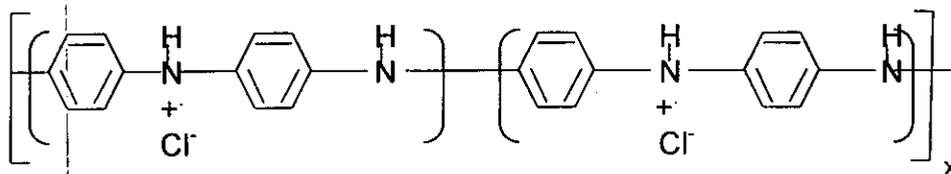
La protonación máxima ocurre de acuerdo con las Refs.5, 33 y 34, según el siguiente esquema 1.3:



Esquema 1.3 Protonación máxima de la base emeraldina [3, 33 y 34].

Este proceso implicó un nuevo tipo de dopado de un polímero conductor. Es decir, hubo una adición de protones al polímero original (base emeraldina) y no la oxidación parcial de su sistema π , como es el caso en el dopado-p de otros polímeros conductores. En otras palabras, el número de electrones asociado con el polímero conductor (hidrocloruro de emeraldina) no experimenta cambio durante el proceso de dopado con el ácido protónico [5, 33].

La estructura final del polímero protonado de sal emeraldina es un catión radical polisemiquinona. Su forma de resonancia consiste en dos polarones (cationes radicales) separados, como se muestra en el esquema 1.4 [34]. Los mecanismos de transferencia para llegar a esta estructura se discuten más adelante.



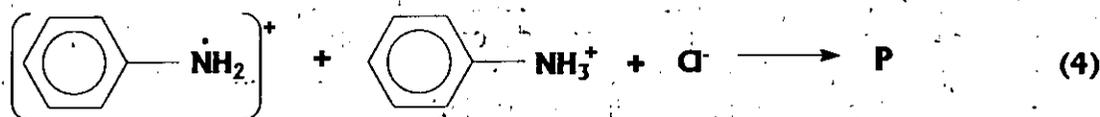
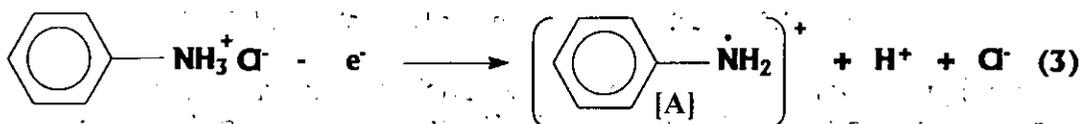
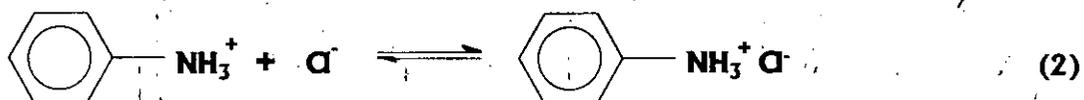
Esquema 1.4 Estructura final de la polianilina protonada [33, 34].

Esto puede verse de la forma de resonancia alternativa donde la carga y el spin son colocados sobre el otro grupo de átomos de nitrógeno de tal manera se espera que la estructura total tenga deslocalización de spin y carga extendida, que da lugar a la aparición de una banda de conducción polarón, con la mayoría de la carga positiva residiendo sobre los átomos de nitrógeno. Este exhibe una densidad de estados finita a la energía de Fermi [33, 34].

1.2.3 Mecanismo de electropolimerización y dopado.

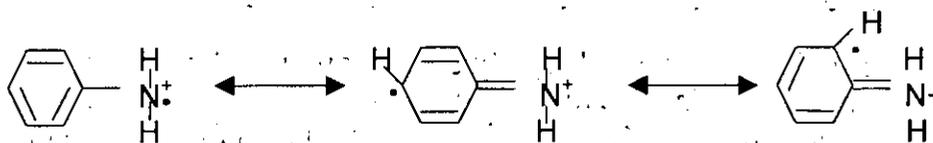
Mecanismo de la electropolimerización de anilina:

En la referencia [31], basados en resultados experimentales ESR (resonancia de spin electrónico) in-situ de la polimerización electroquímica de PANI empleando la técnica de voltametría cíclica, sugieren el siguiente mecanismo de polimerización electroquímico (esquema 1.5), donde A representa los cationes radicales de anilina y P el producto (polianilina):

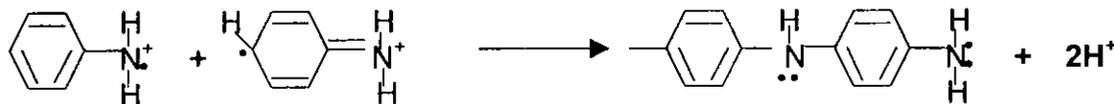


Esquema 1.5. Mecanismo de electropolimerización de PANI propuesto por Shaolin Mu et al., donde A denota los cationes radicales de anilina y P el producto [31].

La radical anilina existe en 3 formas de resonancia [49]:



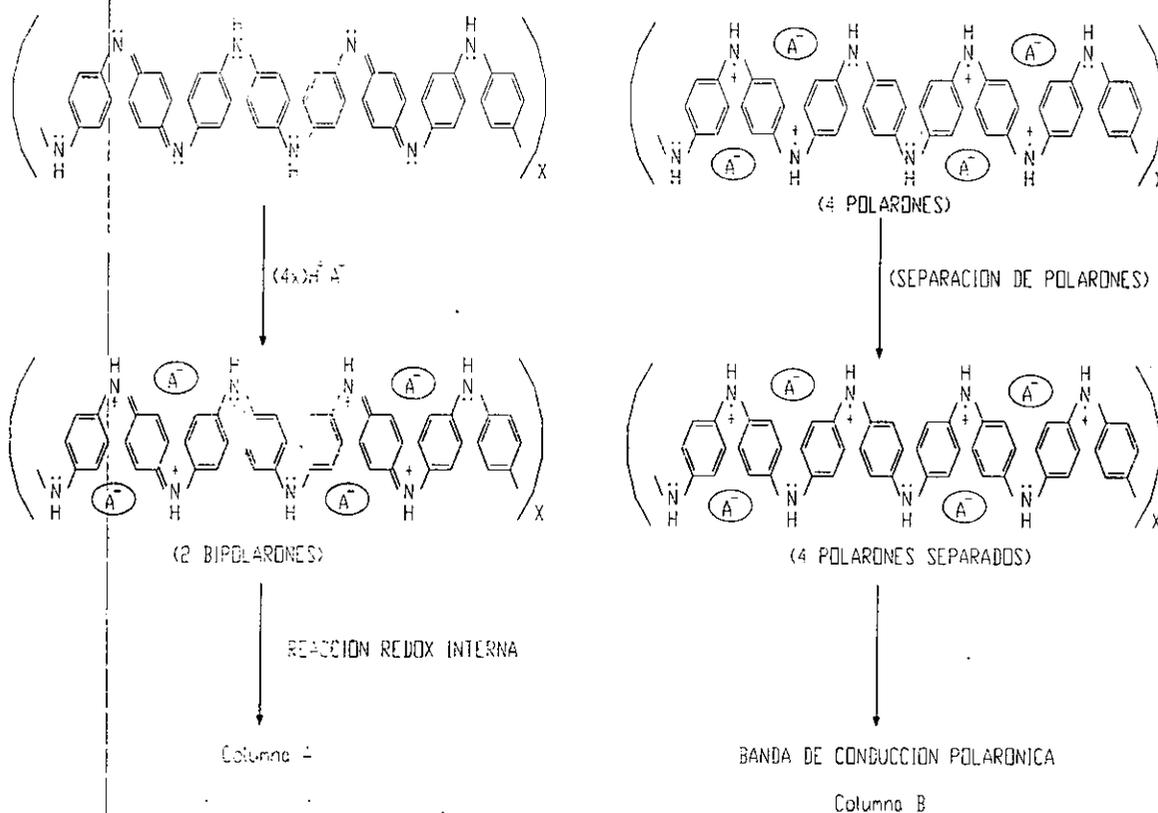
Estos pueden combinarse en varios caminos. El más importante involucra el acoplamiento cabeza a cola ó sustitución 1-a-4 llevando a p-aminodifenilamina



Mecanismo de dopado

Se cree que la forma de sal emeraldina de la PANI muestra alta conductividad a causa de la conjugación π extendida a lo largo de la cadena polimérica. La conductividad depende del grado de oxidación y de protonación [5]. De acuerdo a la referencias 33, 35 y 36 la protonación de la base emeraldina lleva a la formación de un catión radical polisemiquinona como se traza en el esquema 1.6 por las columnas A y B. Cuando se dopa la base emeraldina con ácido

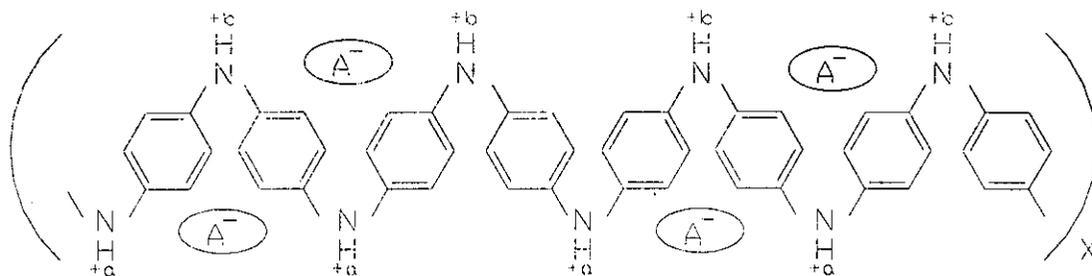
protónico, la protonación toma lugar sobre sitios de nitrógeno imínicos e inicialmente se generan bipolarones. Sin embargo, la configuración bipolarón es inestable con respecto a una reacción redox interna espontánea, lo que lleva a formación de polarones. Los dos polarones adyacentes se separan para minimizar las repulsiones electrostáticas entre las cargas positivas. Esto resulta en una banda de conducción polarón.



(Columna B sigue a la columna A)

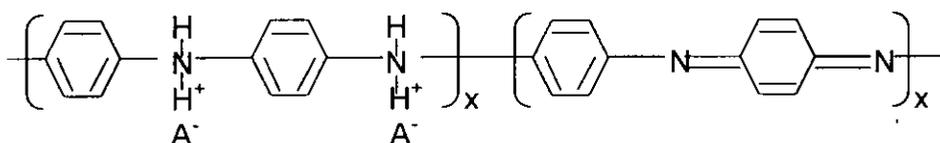
Esquema 1.6 Mecanismo de dopado de la forma base emeraldina de PANI propuesto por A. G Macdiarmid et al. [33]. La protonación de la base emeraldina lleva a la formación de un catión radical polisemiquinona.

Estudios recientes de resonancia Raman son consistentes con este modelo y muestran que la sal emeraldina consiste predominantemente de anillos bencenoides para-disustituidos conteniendo algún carácter quinoide residual [33,35]. La vibración de estiramiento C-N-C conteniendo algún carácter π es casi simétrico. Se cree que la carga positiva de los átomos de nitrógeno se redistribuye desigualmente sobre todos los átomos de nitrógeno del polímero como se muestra en el esquema 1.7 [33], con $a \neq b$. Se espera que $(a+b) < +1$ ya que algo de la carga positiva indudablemente estará deslocalizada sobre el anillo C_6H_4 .



Esquema 1.7 Carga positiva es desigualmente distribuida en los átomos de nitrógeno en el polímero. $a \neq b$ y $a+b < 1$ [33].

Otros estudios [5] han mostrado que la máxima conductividad ocurre cuando la anilina es la mitad oxidada en solución ácida. Esto es consistente con la formulación de la sal emeraldina descrita arriba. Si el polímero protonado consistiera de por ejemplo,



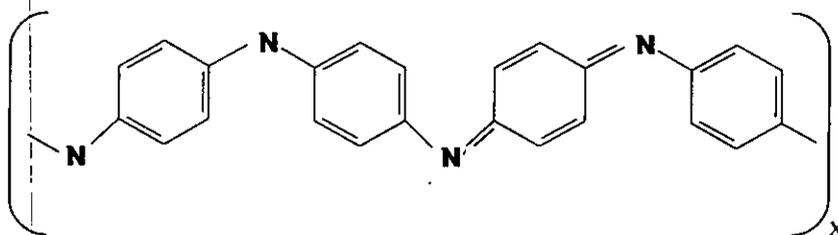
entonces la conjugación quedaría fuertemente interrumpida y es difícil imaginar como tales especies pudieran exhibir la conductividad de 5 S cm^{-1} encontrada experimentalmente [5].

La PANI dopada es eléctricamente conductiva a causa de que los polarones pueden moverse a través de los enlaces conjugados π , llamados polarones deslocalizados. Puesto que los polarones son portadores de carga para la conductividad eléctrica, su concentración y movilidad determina la conductividad eléctrica [35].

1.2.4 Estructura de Bandas de PANI [36]

Base Emeraldina

La celda unitaria de la base emeraldina contiene 4 unidades de anillo nitrógeno. En la parte reducida de EB, cada anillo-nitrógeno tiene un número par de electrones π : seis por anillo y dos por nitrógeno. Sin embargo, debido a la oxidación química (parte oxidada en EB, esquema 1.1), hay 2 electrones π menos por 2 unidades anillo-nitrógeno. Los nitrógenos iminicos solo contribuyen con un electrón π , que yacen dentro del plano molecular. En el esquema 1.8, contando desde el lado izquierdo, las unidades anillo-nitrógeno contienen 8,8,7 y 7 electrones π respectivamente.



Esquema 1.8 Celda unidad de la PANI(EB) [36].

La estructura de banda VEH (Hamiltoniano efectivo de valencia) de EB se representa en la figura 1.9. Tomando en cuenta que la celda unidad contiene 4 unidades anillo-nitrógeno, la banda ocupada superior es dividida en 4 bandas, etiquetadas como ramas a, a', b y b'. Puesto que no hay simetría en el plano de deslizamiento debido a que aparece un anillo con geometría quinoide entre los nitrógenos iminicos, no hay degeneración en el extremo de la zona de Brillouin y así se abren brechas entre todas las ramas a, a', b y b'. Además, debido al proceso de oxidación, la banda b' está vacía y constituye la banda no ocupada más baja de emeraldina. Por ende EB puede considerarse como un sistema de banda llenado $\frac{3}{4}$.

Las ramas llenas a, a' y b tienen contribuciones de orbitales atómicos localizados en los 3 anillos que poseen una geometría aromática (es decir en los anillos en los que todos los enlaces carbono-carbono son cercanamente iguales); ellos están deslocalizados sobre estos 3 anillos. Por otro lado, la banda b' no ocupada está mayormente localizada sobre el anillo quinoide. La transición electrónica involucra la formación de un hueco distribuido sobre los anillos aromáticos y un electrón localizado mayormente sobre el anillo quinoide. La brecha de energía entre los estados b y b' en la banda de valencia de la emeraldina base es del orden de 1.4 eV. Esto está relacionado tanto a efectos internos (tipo Peierls) y externos (estructura química). De la Fig.1.9 se puede observar que la brecha de la banda entre las últimas bandas de valencia (b' y b) y la banda más baja de conducción es del orden de 4 eV.

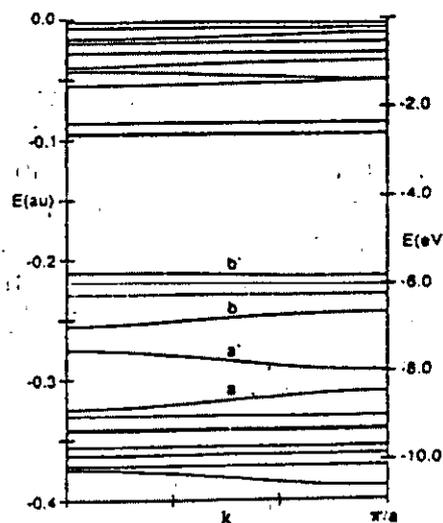


Fig. 1.9 La estructura de banda VEH (Hamiltoniano efectivo de valencia) de Base Emeraldina [36].

Efecto de dopado (dopado protón-ácido de emeraldina)

La base emeraldina, es un semiconductor con una brecha de energía grande y una conductividad eléctrica de alrededor $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ debido a las transiciones entre las bandas de b y b' . En la protonación de nitrógenos imínicos para formar la forma sal emeraldina (ES), la conductividad se incrementa sobre 10 órdenes de magnitud, alcanzando en algunos casos 100 S cm^{-1} . Esta transición de semiconductor a conductor en emeraldina es extraordinaria puesto que esto toma lugar sin ningún cambio en el número de electrones sobre las cadenas.

En la figura 1.10, se muestra la estructura de banda VEH de emeraldina protonada para la red bipolarón (Figura 1.10(a)) y la red polarón (Fig. 1.10(b)). Puesto que la celda unidad de la red bipolarón es dos veces más grande que aquella de la red polarón (ver esquema 1.6), aparece el doble de bandas en la primera zona de Brillouin. Es importante mencionar que hay dos (cuatro) bandas no ocupadas planas extremadamente cercanas en energía que ellas parecen estar en una curva única, localizada alrededor -2.7 eV en la estructura de banda del polarón (bipolarón). Esto refleja la ausencia de cualquier amplitud de función de onda significativa a los sitios nitrógeno y los átomos de carbono adyacentes para estas bandas.

Para la red bipolarón, la fig. 1.10(a), la banda c corresponde a la banda ocupada más alta, mientras la banda c' , la primera banda no ocupada. Para la red polarónica, la banda c ocupada a la mitad constituye la banda polarón. El ancho de esta banda polarón se calculó que es de 1.1 eV , en acuerdo excelente con 1.0 eV estimado de la absorción óptica dentro de banda de baja frecuencia. En ambos casos, hay aparentemente solo una banda defecto (polarón o bipolarón) en la brecha. En otros polímeros conductores, hay siempre dentro de la brecha de

energía 2 bandas defecto distintas, que aparecen de una desestabilización de la banda ocupada más alta (llevando a la banda de defecto más baja) y una estabilización de la banda no ocupada más baja (llevando a la banda de defecto más alta). La presencia aparente de una banda defecto única dentro de la brecha de energía en 50% de emeraldina dopada con protones se puede entender en la base de la carencia total de simetría electrón-hueco, donde la banda no ocupada más baja (banda d) es extremadamente plana (con un ancho más pequeño que 0.05 eV). Aunque la formación de la red polarón o la bipolarón lleva a una banda de defecto superior, banda d', esta banda es escasamente estabilizada con respecto a la banda d a causa de la planura de esta banda. Por lo tanto, la banda superior polarón plana, banda d', es cercanamente degenerada con la banda de conducción, banda d.

Una de las consecuencias de esta peculiaridad de la banda defecto superior en emeraldina protonada se encuentra en el espectro de absorción óptica. En otros polímeros conjugados las absorciones relacionados al dopado se deben a transiciones electrónicas involucrando ambas bandas defecto; en emeraldina, las transiciones a la banda defecto superior d' no se pueden distinguir de aquellas a la banda de conducción d. Así solamente una banda defecto (la banda de defecto más baja c), juega un papel en la absorción. Así el análisis detallado de la estructura de banda emeraldina establece una ilustración modificada para las transiciones dentro de la brecha.

La estructura de banda de red polarón produce transiciones electrónicas que están de acuerdo en 4 puntos con los datos de absorción óptica para la emeraldina con 50% de impurificado-protón [36]:

- (1) La banda polarón está solamente ocupada a la mitad, lo que permite que se den absorciones dentro de la banda.
- (2) Se calculó que las transiciones ópticas directas de la banda b a la banda polarón c son de 1.8 eV, lo que se compara favorablemente con la primera absorción óptica alrededor de 1.5 eV.
- (3) Se calculó que las transiciones ópticas directas de la banda "a" a la banda polarón "c" son de 2.6 eV, lo que está en muy buen acuerdo con la segunda absorción óptica a 2.8 eV.
- (4) Las primeras transiciones electrónicas involucrando la banda defecto superior c y la banda de conducción d son predichos ocurrir a 4.1 eV, en acuerdo con la localización de la tercera absorción.

Además, el ancho de banda polarón calculado está en buen acuerdo con los estimados experimentales. Por lo tanto se sugiere que en la sal emeraldina de PANI la estructura de banda debería ser la polarónica (Fig.1.10b) y no bipolarónica.

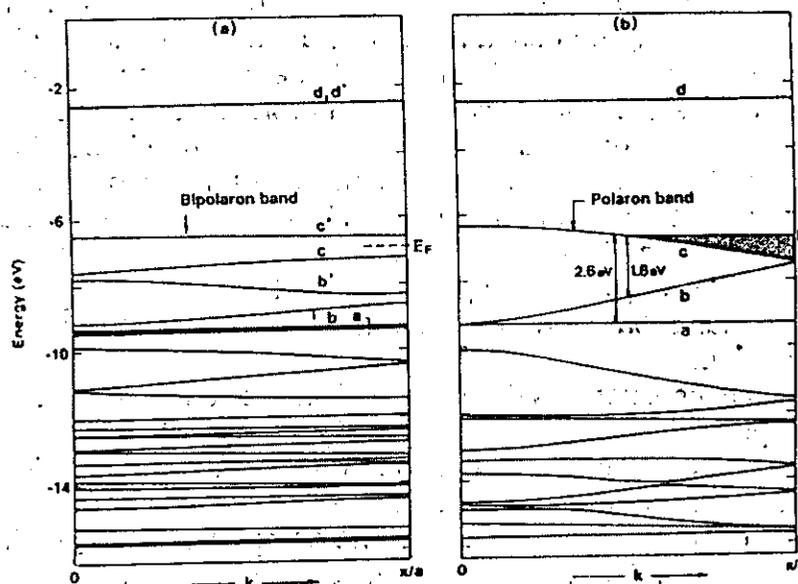


Fig. 1.10 Estructuras de bandas VEH (Hamiltoniano efectivo de valencia) de Sal Emeráldina: (a) red bipolarón; (b) red polarón [36].

1.2.5 Técnicas para la elaboración de películas de PANI.

Obtención de los precipitados y recubrimientos de PANI por métodos químicos.

Se sabe que el estado conductor de la polianilina (sal emeraldina, ES) es difícilmente soluble en disolventes orgánicos comunes, mientras que la base emeraldina (EB) puede disolverse fácilmente en N-metilpirrolidiona (NMP). Así para preparar un recubrimiento ES, se obtiene primero el precipitado de la base emeraldina por baño químico, y se disuelve en NMP. Después se forma el recubrimiento de la EB y se dopa para convertirlo en ES.

La fórmula del baño químico que más se usa en la literatura para obtener el precipitado de la sal emeraldina es la que menciona en la Ref. [5]. Consiste por ejemplo en preparar la siguiente disolución: 15 ml HCl 2M en solución acuosa; 0,2 ml de anilina, 30 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.1 M en solución acuosa. La base emeraldina se obtiene a partir de la sal emeraldina, añadiéndole una solución básica. Finalmente, se preparó una solución de EB disolviéndola en NMP.

El recubrimiento de EB se puede obtener por métodos de moldura o de spin-coating a partir de la solución de EB. Finalmente, se convierte el recubrimiento aislante de EB en el conductor de ES al sumergir el primero en una solución acuosa de HCl [37,38]. El recubrimiento ES resultante es estable en aire, pero llega a perder su conductividad por la humedad o calor. Se cree que las especies dopantes (HCl) son tan volátiles que se pueden evaporar fuera del

polímero [37-40]. Como una alternativa varios ácidos macromoleculares se han usado como dopantes para EB, tales como ácido poliacrílico [38,40], y ácido poliestirensulfónico [40], entre otros.

Para incrementar la eficiencia de protonación del la PANI dopada con un ácido polimérico, es conveniente evitar un mezclado directo entre el poliacido y las soluciones EB. La síntesis de PANI guiada por matriz consiste en disolver el monómero de anilina en la solución ácida polimérica, y entonces polimerizar el monómero para conseguir un compuesto polianilina-poliácido [41-43]. La fuerte dependencia morfológica observada del compuesto sugiere un proceso de polimerización químico guiado por matriz que involucra el enlace de los monómeros dentro del poliacido, seguido por la polimerización de los monómeros atado a la matriz (patrón) poliacido. Estos compuestos tienen propiedades especiales tales como solubilidad en agua y en otros disolventes, así como una mejor estabilidad con el tiempo. Los compuestos obtenidos son usualmente disueltos en o precipitados de la solución.

La idea principal de usar los ácidos poliméricos como dopantes para la polianilina es para evitar la volatilidad de las moléculas pequeñas de HCl en el proceso de impurificación [44]. En la referencia 38 se reportaron las películas de polianilina dopada con el ácido poliacrílico (APA), donde la protonación de la EB se alcanzó por mezclar la solución EB en NMP con ácido poliacrílico. Efectivamente, la presencia de APA mejoró la estabilidad térmica de las películas (de 130 °C a 170 °C), y su resistencia por cuadro es alrededor de 10^4 a 10^5 ohm por cuadro, típica para una película semiconductora.

Técnicas para la elaboración de películas de compositos de PANI:

Existen varias técnicas para el preparado de las películas semiconductoras a base de los materiales anilina. Es importante usar un ácido volátil en la síntesis del polímero, si se desea estudiar la forma sal emeraldina del material. Si se usa una solución de ácido no volátil tal como H_2SO_4 entonces, en el secado en vacío el agua será removida dejando una película delgada de H_2SO_4 concentrado sobre la superficie de las partículas sal emeraldina. La película puede también reaccionar, al menos en parte, tanto reversiblemente o irreversiblemente con el polímero. Si se intenta remover el ácido libre lavando con agua, ocurriría la desprotonación parcial o completa de la sal emeraldina, dependiendo de las condiciones de lavado, resultando en su conversión completa o parcial a la base emeraldina [5].

Por otro lado, puede agregarse HCl a concentraciones variadas de formaldehído a soluciones acuosas de PVA (poli(vinil alcohol)), posteriormente agregaron persulfato de amonio y anilina, y finalmente se seca la solución para obtener películas [45]. La desventaja que le vimos a esta técnica fue que la película obtenida puede presentar en su composición final persulfato de amonio y HCl como impurezas.

Otro método que se emplea para la preparación de películas de composites de polianilina es el llamado método de polimerización en fase de vapor. Este método consiste en que se expone la película matriz polimérica conteniendo cloruro férrico al vapor de anilina, empleando esta técnica obtuvieron PANI-Nylon [45,46].

En la Ref.39 se presenta un método alternativo para preparar recubrimientos de composites de polianilina semiconductores y químicamente estables. El monómero de anilina se disuelve en soluciones de polimetil metacrilato (PMMA) y polivinil-carbazol (PVK), y polimerizado más tarde en una atmósfera oxidante para formar recubrimientos de composites de PANI-PMMA y PANI-PVK. Los resultados indican que la conductividad eléctrica de las películas de las mezclas es mucho más estable en medios básicos (hasta pH 13) que la película simple de polianilina. En este trabajo de investigación se empleó este método para la preparación de composites de PANI.

1.3. Polipirrol (PPy) y Politiofeno (PT)

Los polímeros conductores tales como PPy y PTs son también de los más estudiados debido a su respuesta altamente sensible y reversible a temperatura ambiente y a sus bajos límites de detección [47].

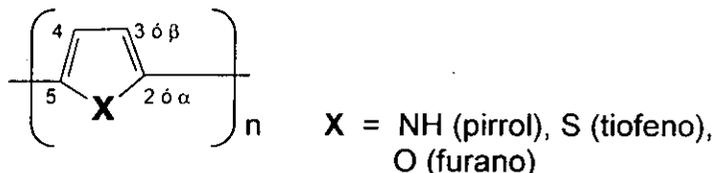
El polipirrol ha atraído gran atención debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad térmica y química, además de facilidad de preparación y baja toxicidad. La clave de su amplio uso también es la habilidad para preparar derivados que tuvieran un amplio intervalo de conductividades, además del grado de libertad disponible para modificar propiedades físicas y eléctricas al recurrir a los derivados, copolímeros o aniones particulares para alcanzar cualquier matriz deseada de propiedades poliméricas [48].

Por otro lado lo atractivo del politiofeno y sus derivados hacia aplicaciones prácticas como un polímero conductor, es la notable estabilidad de su forma conductora oxidada (dopado-p) y su forma aislante neutral (no dopada) tanto en aire y agua. El aspecto más importante de este heterociclo es la facilidad de sustitución 3, lo que puede usarse para preparar nuevos polímeros con propiedades excitantes. Al adicionar cadenas flexibles largas en la posición 3, se puede decrecer la interacción entre cadenas y alcanzar alta solubilidad (procesabilidad), con algún sacrificio en conductividad. Se han preparado varios politiofenos sustituidos en la posición 3 (llamados poli-3-alkil tiofenos) solubles en disolventes orgánicos y aún solubles en agua con altas conductividades. Por ejemplo, el poli(3-hexil-tiofeno) tiene una conductividad a temperatura ambiente de 30 S cm^{-1} , el poli(3-metil-tiofeno) tiene una conductividad mucho más alta ($\approx 500 \text{ S cm}^{-1}$). El politiofeno principal tiene una conductividad a temperatura ambiente de $50\text{-}100 \text{ S cm}^{-1}$ con una brecha de energía de 2 eV [49].

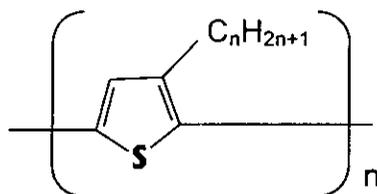
1.3.1. Estructura molecular y mecanismo de polimerización y dopado.

Estructura molecular y propiedades

La estructura general de los poli(heterociclos de 5 miembros) corresponde al acoplamiento de las unidades monoméricas a través de sus posiciones 2,5 (α, α'), lo cual conserva la aromaticidad en el polímero (comprobado en IR) [48]



La adición de un grupo donador como un grupo alquil en la posición 3, lleva a una cadena polimérica más regular. La estructura de los poli-3-alkil-tiofenos (PAT) se da a continuación:



Los PATs pueden sintetizarse químicamente o electroquímicamente. Un polímero sintetizado químicamente se produce en su estado aislante no dopado y puede doparse químicamente o electroquímicamente a su estado de conducción.

Los polímeros con unidades heteroaromáticas tales como PT y PPy y sus derivados son no degenerados en su estado base y poseen dos posibles tipos de estructura: la estructura aromática (A) y la quinoide (Q), ver el esquema 1.9 [48]:



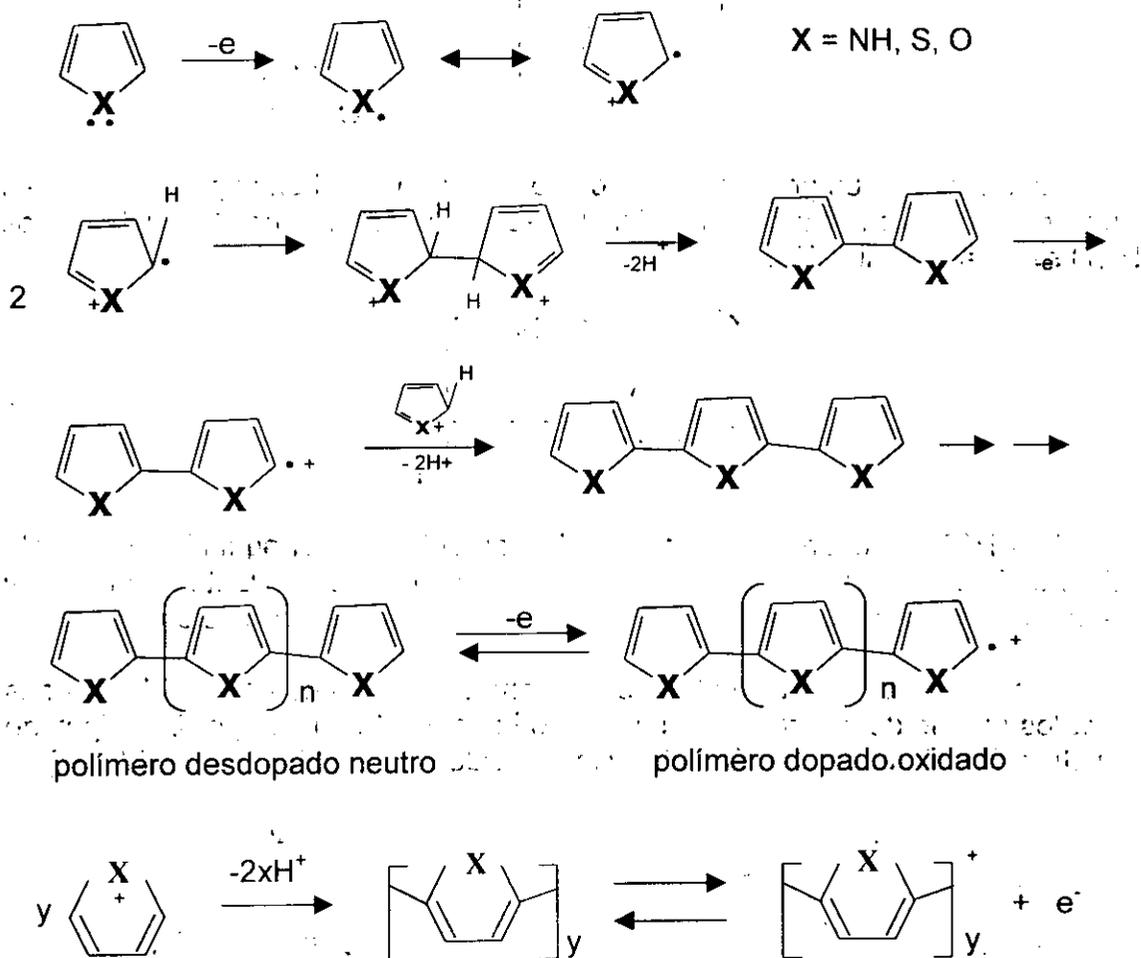
Esquema 1.9 Estructuras aromáticas (A) y quinoide (Q) de PT [48].

El politiofeno (PT) y el polipirrol (PPy) pueden verse como una cadena de carbono $sp^2 p_z$ en una estructura análoga a aquella de $\text{cis}-(\text{CH})_x$, pero estabilizada por el azufre ó NH, que enlaza covalentemente a carbonos vecinos para formar el heterociclo. El azufre puede también incrementar el acoplamiento intercadena a

través del traslape del orbital "d" y así mejorar la transferencia electrónica entre cadenas necesaria para la conductividad. Después del dopado "p", el politiofeno es relativamente estable en aire, debido al menos en parte al efecto de resonancia del azufre, el cual actúa para estabilizar un ión carbonio en la cadena polimérica.

Mecanismo de electropolimerización de pirrol y tiofeno

La polimerización de poli(heterociclos) de 5 miembros por métodos electroquímicos se da en el esquema 1.10 [48,50].



Esquema 1.10 Mecanismo de la electropolimerización de poli(heterociclos de 5 miembros) [48,50].

La trayectoria que se sigue en la polimerización es: primeramente el monómero se oxida a un catión radical, después se combinan dos cationes radicales para dar un dímero, el cual pierde dos protones para alcanzar su neutralidad eléctrica. Este dímero, que es más fácilmente oxidado que su monómero padre, es oxidado a un catión radical, el cual puede reaccionar con otros cationes radicales. La repetición de este proceso incrementa la longitud de la

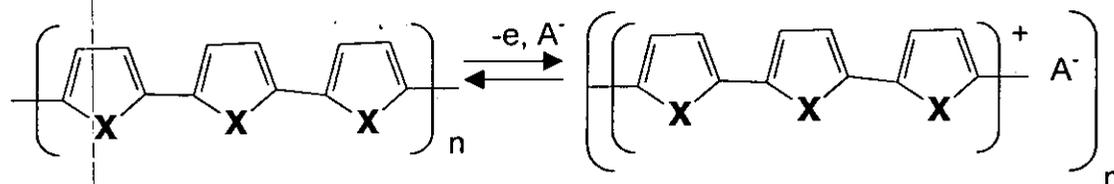
cadena polimérica. Directamente se obtiene el polímero en el estado conductor oxidado.

La reacción de polimerización involucra la remoción de 2.25-2.50 electrones por molécula de poliheterociclo y el polímero resultante se produce en el estado oxidado con 0.25-0.50 centros catión por unidad de heterociclo, dependiendo de la reacción electroquímica.

La cadena polimérica final lleva una carga positiva por cada tres o cuatro anillos de pirrol o tiofeno. Esta carga es contrabalanceada por el anión de la sal electrolito.

Mecanismo de dopado de pirrol y tiofeno

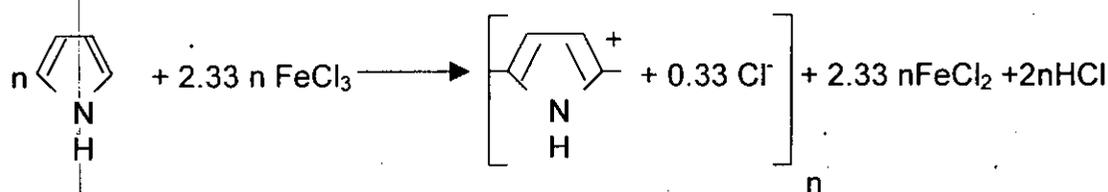
El polímero puede ser ciclado entre el estado oxidado y el reducido a través de un dopante (A⁻) como se muestra en el esquema 1.11:



Esquema 1.11 Dopado de poli(heterociclos de 5 miembros) [38].

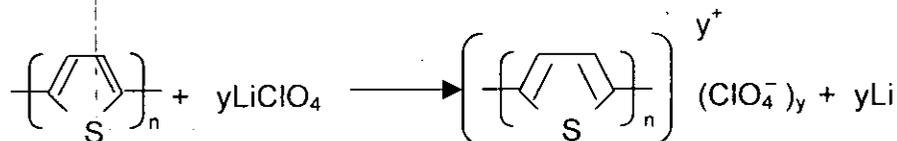
El polímero oxidado o dopado, corresponde a la transferencia de un electrón, produciendo un hueco [48].

En la polimerización química del monómero pirrol empleando como oxidante y dopante el FeCl₃, el ion dopante de polipirrol es Cl⁻. La reacción del pirrol con FeCl₃ se considera como sigue:

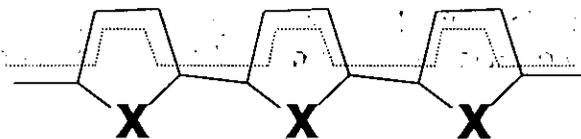


De esta reacción un átomo de cloro acepta un electrón de 3 unidades monoméricas pirrol para llegar a ser un anión dopante [51].

La reacción de impurificación del politiofeno cuando la impurificación procede vía la reacción de oxidación electroquímica con perclorato de litio, el ión impurificante es ClO₄⁻ [52]:

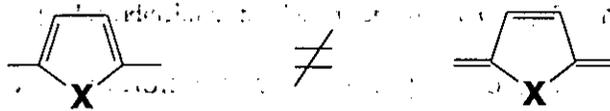


La conducción para todos los polímeros conductores orgánicos (poli(heterociclos) de 5 miembros) ocurre a lo largo de las cadenas de carbón como se indica en el esquema 1.12 [48].



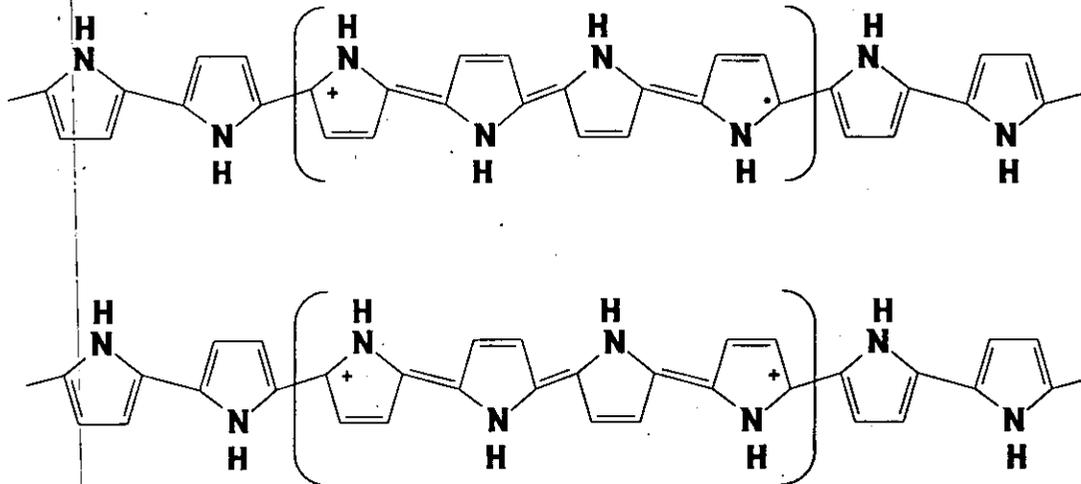
Esquema 1.12 La conducción para todos los polímeros orgánicos (poli(heterociclos) de 5 miembros) ocurre a lo largo de las cadenas de carbón [48].

El dopado de estos polímeros, induce la transferencia de carga a lo largo de las cadenas lo que lleva a relajaciones locales significativas. Para entender la transición aislante-conductor, contrariamente al caso de poliacetileno, que tiene un estado base degenerado, el PT, PPy y sus derivados, poseen estados bases no degenerados (energéticamente no equivalentes) como se ilustra en el esquema 1.13:



Esquema 1.13 Dos estructuras de poli(heterociclos de 5 miembros) que no son energéticamente equivalentes.

La remoción de un electrón del sistema conjugado, provoca una distorsión local de la cadena y la aparición de dos estados en la brecha de energía correspondientes a un polarón. La interacción de un polarón con un spin de $\frac{1}{2}$ con especies idénticas favorece energéticamente la formación de un bipolaron doblemente cargado y sin spin. Cuando la concentración de polarones se incrementa se producen los bipolarones. Por lo tanto los bipolarones (estados de enlace doblemente cargados sin espín de 2 huecos) son los responsables de la conductividad en estos polímeros [48,53,54]. En otras palabras, a bajas concentraciones de dopado se forman polarones, que tienen carga y espín. Estos polarones y sus espines desaparecen a altos niveles de dopado porque los polarones son inestables en relación a los bipolarones sin espín ó dicaciones. Esto se representa en el esquema 1.14 [48]. Por último, la longitud de bipolarón calculada es alrededor de 4 anillos de pirrol.



Esquema 1.14 Una distorsión polarón y bipolarón en una cadena polimérica [48].

1.3.2. Estructura de Bandas de polipirrol y politiofeno.

Los procesos de transferencia de carga (o excitaciones electrónicas), provocan modificaciones locales significantes (relajaciones) de la geometría de la cadena. En sistemas orgánicos, la geometría de equilibrio en el estado ionizado (o excitado) es usualmente bastante diferente de aquel en el estado base. Además, las modificaciones de la geometría local de la cadena, afectan marcadamente la estructura electrónica por inducir estados electrónicos localizados en la brecha de energía. Estos niveles se atribuyen a modificaciones inducidas de transferencia de carga del sistema π del polímero y son intrínsecos al material padre, es decir, el polímero orgánico. Notar que esto está en contraste a la situación de semiconductores inorgánicos dopados donde los estados en la brecha de energía son niveles dopantes [55].

Se examinó la evolución de las estructuras de banda electrónicas para el estado dopado de PPy y PT, a través de cálculos del Hamiltoniano efectivo de Valencia (VEH). Se consideró sólo el dopado tipo-n con un átomo metálico alcalí (Na) tanto en PPy y PT por las limitaciones computacionales. Es importante indicar que en el dopado tipo-p, los cambios en la geometría a lo largo de la trayectoria de carbón deben ser muy similares, mientras que el alargamiento del enlace C-N puede ser más pequeño. Por lo tanto, las conclusiones obtenidas de los cálculos dopados con sodio deben ser completamente aplicables al proceso de dopado tipo-p [55].

Estructura de banda de Polipirrol [28]

Para cadenas de polipirrol desdopadas, se determinó por cálculos del VEH un valor del gap de banda de 4.0 eV. Este valor está en acuerdo razonable con la brecha de energía de energía de 3.2 eV, que se estimó experimentalmente para PPy neutral.

En el dopado de polipirrol con sodio, la influencia de las modificaciones geométricas sobre la estructura electrónica es tal que, en comparación al caso desdopado, aparecen dos estados bipolarones en el gap: el nivel HOMO es empujado hacia arriba (**pushed up**) en energía y el nivel LUMO es empujado hacia abajo (**pushed down**). Los cambios de los niveles HOMO y LUMO no son similares. El cálculo VEH indica que el cambio hacia arriba de HOMO es 0.45 eV y el cambio hacia abajo de LUMO es 0.9 eV; los demás niveles permanecen a energías casi idénticas. Esta asimetría en las localizaciones de los estados bipolarón con respecto al centro del gap, puede entenderse por el hecho que las contribuciones del orbital atómico a los niveles HOMO y LUMO del PPy desdopado son bastante diferentes: el nivel HOMO no tiene contribución del orbital π del nitrógeno; el nivel LUMO tiene contribuciones importantes de todos los orbitales π de carbonos y nitrógeno.

La evolución de la estructura de banda de PPy en el dopado con Na se presenta en la figura 1.11. Como ya se mencionó, para una cadena de PPy desdopado, se obtiene una brecha de energía de energía de 4.0 eV (figura 1.11(a)). A niveles bajos de dopado, se forman los polarones sobre las cadenas de PPy. A niveles de dopado intermedios, las interacciones entre polarones llevan a la formación de bipolarones. Esto está soportado por los datos de resonancia de spin electrónico (ESR). Entonces aparecen los estados bipolarón en la brecha de energía y se localizan a 0.45 eV sobre el eje de la banda de valencia (BV) y 0.9 eV abajo del eje de la banda de conducción (BC) (figura 1.11(b)).

Se hizo un cálculo de estructura de banda VEH sobre una cadena de PPy cuya geometría corresponde a un nivel de dopado de 33 % por monómero (nivel alcanzado experimentalmente en la polimerización electroquímica de pirrol en electrolito AgClO_4). Para este nivel de dopado (figura 1.11 (c)) se observa la formación de 2 bandas bipolarón. Estas bandas tienen un ancho del orden de 0.25 eV. Un mecanismo de conductividad basado en el movimiento de bipolarones sin spin en estas bandas es consistente con la ausencia de señales ESR en PPy altamente conductivo ciclado eléctricamente. Si se considera un nivel de dopado mayor, tal como un dopante por monómero (figura 1.11 (d)), los cálculos VEH indican la fusión de las bandas bipolarón con la BV y BC. La conductividad con spin puede entonces ocurrir. Notar que la brecha de energía original de 4.0 eV no se cierra pero decrece a 1.4 eV como resultado de un cambio hacia arriba de 1.0 eV de la BV y un cambio hacia debajo de 1.6 eV de la BC.

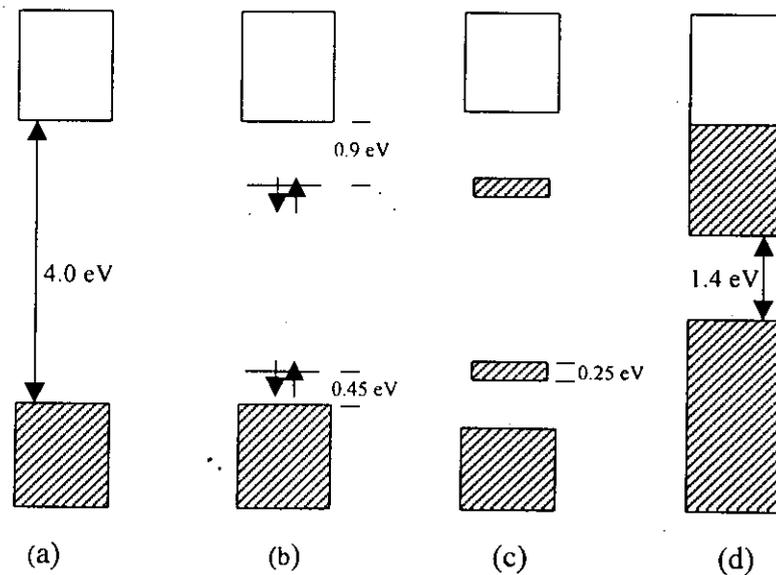


Figura 1.11 Evolución de la estructura de banda VEH sobre el dopado de polipirrol: (a) desdopado, (b) nivel de dopado intermedio, (c) nivel de dopado de 33 % por monómero (nivel experimentalmente alcanzado sobre el dopado electroquímico), y (d) 100 % de dopado por monómero [28].

La presencia de las dos bandas bipolarón es consistente con la aparición de dos bandas de absorción dentro de la brecha de banda (alrededor de 1.0 y 2.7 eV) en el espectro óptico de películas de polipirrol (dopado tipo-p). Estas bandas pueden estar relacionados a las transiciones de la BV a, respectivamente, las bandas bipolarón inferior y superior. En la referencia 52, se determinaron los espectros de absorción ópticos de polipirrol dopado con ClO_4 por método electroquímico, como una función de la concentración dopante, hasta un 33 % en mol. Estas películas con baja concentración de dopado presentaron una banda de absorción fuerte a 3.2 eV atribuida a la transición $\pi - \pi^*$ de los electrones π en el orbital molecular ocupado más alto y 3 bandas de absorción muy débiles a 0.7, 1.4 y 2.1 eV, atribuidas a la presencia de polarones. Sin embargo, a concentraciones de dopado intermedias, la absorción a 1.4 eV desaparece y se presentaron bandas de absorción a 1.0, y 2.7 eV, atribuidas a bipolarones y un hombro débil a 3.6 eV, debido a las transiciones $\pi - \pi^*$. Mediciones ESR mostraron una correlación entre la aparición de espines adicionales y la presencia del pico 1.4 eV, lo cual sugirió que los picos 0.7, 1.4 y 2.1 eV están relacionado a polarones (cationes radicales) que eventualmente se recombinan dentro de bipolarones más estables termodinámicamente (dicationes).

Estructura de banda de Politiofeno [55]

Los cálculos de VEH sobre cadenas de PT desdopado, mostraron un valor de la brecha de energía de 2.2 eV. Esto está en acuerdo con valores experimentales del orden de 2.0 eV de la brecha de energía para PT. Al igual que

el PPy, el nivel HOMO de PT no tiene contribución de los orbitales atómicos π de los átomos de azufre.

La evolución VEH de la estructura de banda de PT en el dopado, se muestra en la figura 1.12. La brecha de energía en el sistema desdopado es de 2.2 eV (figura 1.12 (a)). A bajos niveles de dopado, aparecen los estados bipolaron dentro de la brecha de energía, a 0.61 eV sobre el eje de la BV y 0.71 eV debajo del eje de la BC (figura 1.12 (b)). Por otro lado se calculó la estructura de banda VEH para un nivel de dopado de 33 %mol que corresponde al nivel alcanzado durante la polimerización electroquímica (figura 1.12 (c)). A estas concentraciones altas de dopado, los estados bipolarones se traslapan y forman dos bandas dentro de la brecha de energía, con 0.24 y 0.19 eV de ancho. La brecha de energía original se incrementa de 2.2 eV en el estado desdopado a 2.9 eV en el estado dopado. Las dos bandas en PT están en acuerdo excelente con los espectros de absorción óptica, que muestran la presencia de dos picos dentro del gap localizados, respectivamente, alrededor de 0.60-0.65 eV sobre el eje de la BV y a 0.65-0.70 eV abajo del eje de la BC.

Para un nivel de dopado hipotético de 100 % en mol, los cálculos VEH indican, que las bandas bipolaron inferior y superior se funden con las BV y BC, respectivamente (Figura 1.12 (d)). Por otro lado, el gap entre los ejes de la BV y BC casi se cierra, alcanzando un valor predicho de 0.14 eV. Esto es consistente con los datos de absorción óptica que indican que el gap de banda desaparece y se sugiere un comportamiento metálico.

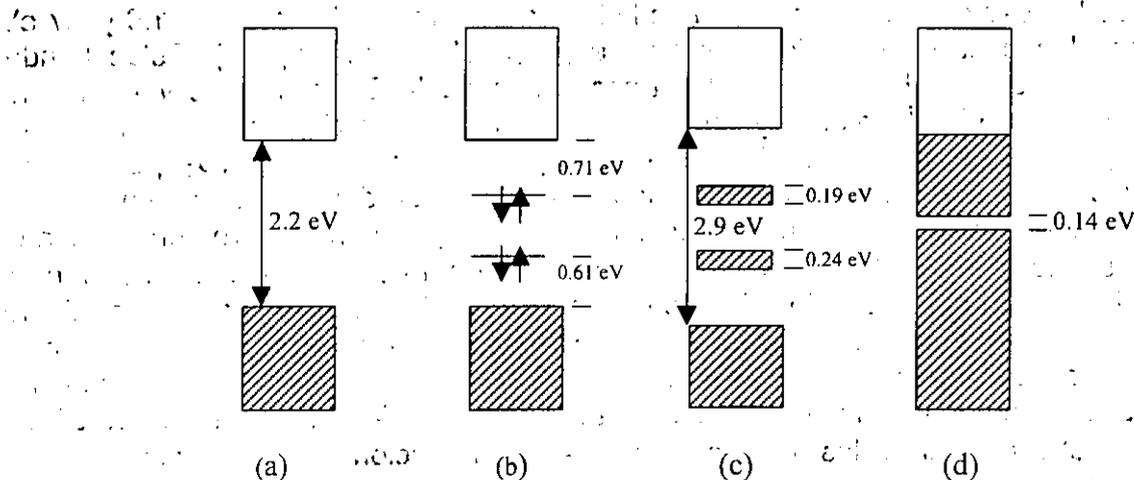


Fig. 1.12 Evolución de la estructura de banda VEH de politiofeno dopado con Na: (a) desdopado, (b) nivel de dopado intermedio con estados bipolaron presentes en el gap, (c) nivel de dopado 33 % en mol, formación de bandas bipolaron, y (d) nivel de dopado hipotético 100 % en mol [55].

En la referencia 52, se determinaron los espectros de absorción ópticos de politiofeno durante el dopado electroquímico con ClO_4 , como una función de la concentración dopante, hasta un 33 % en mol. Cuando se incrementa el nivel de dopado, decrece continuamente la intensidad de la transición entre bandas (2.5 eV) y aparecen dos bandas de absorción abajo del gap (0.65 y 1.5 eV), cuya intensidad se incrementa al aumentar el dopado. Estas dos absorciones aparecen

de transiciones electrónicas entre la banda de valencia y dos niveles de energía localizados dentro de la brecha (bipolarones). Por otro lado, a un dopado mayor del 20%, se obtiene una absorción característica del espectro de portador libre del estado metálico (1 eV).

1.3.3. Técnicas para la elaboración de películas de polipirrol y politiofeno.

El monómero pirrol es rápidamente polimerizado para dar un polvo conductor negro. La química es fácil y toma lugar con un gran número de agentes oxidantes tales como KMnO_4 y FeCl_3 , entre otros. La polimerización puede tomar lugar tanto químicamente como electroquímicamente. En general, las películas de composites de PPy depositadas electroquímicamente muestran una conductividad eléctrica alta, pero una transparencia óptica baja, mientras que los composites de PPy preparados químicamente son menos conductores y más transparentes. Químicamente el pirrol puede ser polimerizado por oxidación tanto en fase vapor como en solución. Aunque la oxidación química lleva usualmente a polvos, las películas se pueden obtener al permitir que la oxidación tome lugar en una superficie sólida ó líquida. [48].

Para obtener películas de composites de polipirrol altamente conductoras se deben seleccionar las condiciones de polimerización adecuadas tales como potencial de oxidación, disolventes, temperatura de reacción, tiempo de reacción y concentración de FeCl_3 [51,56-58]. El potencial de oxidación de la solución acuosa de FeCl_3 puede controlarse por la selección del disolvente o por usar el oxidante (ejemplo FeCl_3), junto con un reductor (ejemplo FeCl_2). Por supuesto, también es posible variar el potencial por cambiar la concentración de oxidantes o la temperatura de reacción [9]. Los estudios SEM de las películas sintetizadas indican que las condiciones de polimerización que llevan a altas velocidades de reacción a menudo producen películas de estructuras agregadas que tienen bajas conductividades [56].

Se ha hecho la preparación de composites basados en PPy y polímeros convencionales por diferentes procesos, tales como induciendo la polimerización oxidativa de pirrol líquido o gaseoso sobre una película de polímero convencional o fibras, por otro lado, se preparan mezclas hechas mecánicamente de polvo de PPy como una sustancia de relleno conductora con un polímero convencional mediante fundido o en solución [59].

En una de las técnicas se recubre un sustrato de tereftalato de polietileno con PMMA que fue disuelto en disolvente. Después de secada se le sumerge en el monómero pirrol por 5 segundos. Posteriormente se transfiere a la solución de FeCl_3 en agua destilada controlando su potencial de oxidación, y en esta solución de FeCl_3 se sintetiza el polipirrol. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 0°C . Se obtuvo una conductividad de 110 S cm^{-1} [56]. La desventaja que presenta esta técnica es que el compuesto semiconductor no se da homogéneamente en todo el volumen de la matriz.

Otro método que se emplea para la preparación de composites de polipirrol es el llamado método de polimerización en fase de vapor. Este método consiste en que se expone la película matriz polimérica conteniendo cloruro férrico al vapor de pirrol, obtuvieron polipirrol-PVA [45,46].

Por último, se reporta en la literatura [6] el método de preparación de materiales composites de polipirrol-PVAc de la siguiente manera: se preparó una solución de cloruro férrico (oxidante) y poli(vinil acetato) (PVAc) en metanol. Después se agregó pirrol a la mezcla y se preparó una película de polímero conductor depositando la mezcla sobre un sustrato. La polimerización se da a través de la evaporación del disolvente. La polimerización de pirrol ocurre debido a que la evaporación del disolvente causa un incremento en el potencial de oxidación de la solución depositada. En aquella referencia se obtuvieron películas de 10 Scm^{-1} de conductividad con 5% de monómero pirrol. Esta fue la técnica que se empleó en este trabajo de investigación para preparar los composites de PPy.

Al igual que el PPy, el PT puede obtenerse tanto por métodos químicos y electroquímicos. Por métodos químicos el tiofeno ha sido polimerizado por una variedad de iniciadores: ácido sulfúrico, cloruro de hierro (III) y catalizadores Ziegler [48]. Yamamoto et al. [48] han publicado una nueva síntesis con el acoplamiento catalítico del reactivo de Grignard de 2,5-dihalogeno tiofeno por una sal de níquel. El procedimiento general consiste en agitar 2,5-dihalogeno tiofeno con THF recién destilado y magnesio. La mezcla cambia de color. El catalizador acetilacetato de níquel, cloruro de níquel o cloruro de cobre, es disuelto en THF e introducido a la mezcla anterior. Después de 4 horas, la mezcla se enfría y se vierte en metanol con HCl. El sólido obtenido se lava con metanol y se seca.

Otra ruta de síntesis es con compuestos AsF_5 . Se han sintetizado poli(heterociclos) de 5 miembros por mezclar el monómero o el dímero con AsF_5 . Los polímeros generados son generalmente negros e insolubles [48].

Por otro lado, se prepararon poli-3-alkil-tiofenos (PATs) por la oxidación química del 3-alkil-tiofeno correspondiente. Se disolvió el monómero en cloroformo destilado, posteriormente se agregó a la solución el reactivo de oxidación FeCl_3 . La mezcla fue agitada bajo un flujo de hidrógeno por 6 horas. La solución polimérica se vertió en metanol y posteriormente se filtró. El polímero se purificó por extracción Soxhlet (disolvente: metanol y acetona) y por 3 veces reprecipitación de una solución cloroformo a metanol [60, 60a]. Los PATs ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) se pueden preparar en cloroformo con FeCl_3 anhidro mientras se burbujea aire seco a través de la mezcla de reacción [54].

La polimerización electroquímica del tiofeno lleva a una forma oxidada conductora de politiofeno, que es generalmente de mayor calidad y pureza que la preparada químicamente. La síntesis electroquímica de politiofeno (PT) se puede llevar a cabo fácilmente insertando un electrodo de trabajo, un contra electrodo y un electrodo de referencia en un electrolito no acuoso, con una concentración 0.1-1.0 M de tiofeno, posteriormente se incrementa el potencial de la celda a más de 1.6 V (contra SCE). El electrolito típicamente consiste de 0.5-1.0 M de una sal

tal como perclorato de litio, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato o trifluorometil sulfonato disuelto en un disolvente tal como acetonitrilo, benzonitrilo, diclorometano ó tetrahidrofurano [49].

1.4 Propiedades eléctricas de materiales compósitos.

1.4.1. Punto de percolación en materiales compósitos.

La conducción de electricidad a través de un sistema de dos fases, donde solo una fase es conductora, depende de la concentración de la fase conductora. En una concentración baja, las partículas de la fase conductora permanecen aisladas en una matriz aislante. Una corriente puede solamente fluir si existe una trayectoria a través del sólido, por lo tanto la muestra es aislante cuando las partículas de la fase conductora están aisladas. Cuando la concentración de la fase conductora se incrementa, tal trayectoria se formará y la conductividad de la muestra mostrará un gran incremento. Esta concentración crítica, que se llama el punto de percolación, depende de la estructura de los componentes del compuesto [28]. Por lo tanto, para que un material compuesto conduzca eléctricamente, el porcentaje de la fase conductora en el compuesto debe ser mayor o igual al punto de percolación (P_c) del material compuesto:

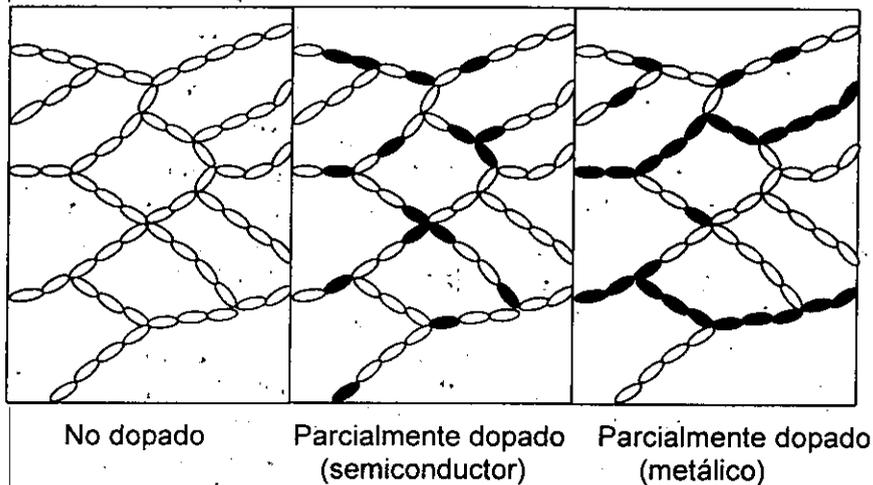


Fig. 1.13 Percolación [28].

La teoría de percolación clásica predice que para un compuesto de dos materiales con conductividades eléctricas σ_1 y σ_2 (con $\sigma_1 \gg \sigma_2$), la conductividad efectiva σ_e exhibe una ley exponencial (en el límite en el cual σ_2 tiende a cero) de

$$\sigma_e = \sigma_1 (p - p_c)^t,$$

donde p es la fracción volumétrica o másica del material 1, p_c es el punto de percolación del material 1 y el exponente t se cree que depende de las

dimensiones del compuesto, y es de alguna manera universal para los mismos materiales [38].

La interacción entre un polímero conductor y la matriz polimérica es a nivel molecular, una baja concentración de fase conductora puede dar una trayectoria eléctrica para conducirse a través de la mezcla.

1.4.2. Polimerización superficial y volumétrica.

Microscópicamente hablando, el cambio del estado aislante al estado conductor sucede cuando las partículas o conglomerados de la fase conductora dentro del material compuesto forman una red o un camino continuo que permite el paso libre de los electrones (o una menor resistencia al movimiento de los electrones). Esta red puede estar concentrada en la zona cercana a la superficie de la película, o bien, puede estar homogéneamente distribuida dentro de todo el volumen de la película. En ambos casos se puede tener el mismo valor de la resistencia por cuadro si la muestra está en forma de películas o recubrimientos, ya que ésta es una medición promedia macroscópica de la fase conductora y no de su distribución dentro del material compuesto. Sin embargo, la formación del tipo de red depende de la miscibilidad entre las dos fases de la película del compuesto. Si hay una buena miscibilidad entre los monómeros y la matriz polimérica, éstos se van a polimerizar homogéneamente dentro de todo el volumen de la película. En este caso, la red conductora se forma cuando la concentración de la fase conductora llegue a su punto de percolación, que le llamaremos como $P_{c,v}$. El valor de éste es independiente del área superficial de la muestra, puesto que la geometría de la película no afecta la distancia entre las partículas o conglomerados del polímero conductor dentro del material compuesto. En la figura 1.14 se muestran dos muestras de un material compuesto (en forma de película) que tienen el mismo volumen de muestra y la misma concentración de la fase conductora, y existe una buena miscibilidad entre la fase conductora y la matriz polimérica. Como se observa, las medidas de las muestras no afectan a la distribución interna de la fase conductora debido a la buena miscibilidad entre los dos componentes del material compuesto. Por consiguiente, el punto de percolación de la muestra chica, $P_{c,v}^{ch}$, es igual al punto de percolación de la muestra grande, $P_{c,v}^g$. En este caso, decimos que la polimerización de la fase conductora en el material compuesto es volumétrica.

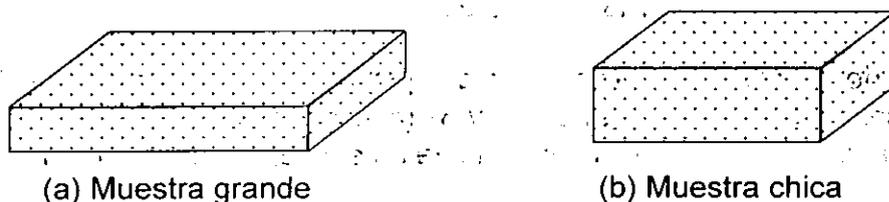


Fig. 1.14 Distribución de la fase conductora en un material compuesto. Caso de la buena miscibilidad entre la fase conductora (puntos negros) y la fase aislante (blanco continuo).

Sin embargo, si los monómeros de la fase conductora tienden a separarse de la matriz polimérica aislante, aquellos se concentrarán en la zona cercana a la superficie de la película. Y cuando se polimerizan los monómeros, se quedarán en la misma zona cercana a la superficie de la película. En este caso la distribución de la fase conductora ya no es homogénea dentro de todo el volumen de la película; las zonas cercanas a la superficie tienen una mayor concentración de la misma que las zonas lejanas. Si $P_{c,s}$ es el punto de percolación del material compuesto, entonces la zona cercana a la superficie de la película llegaría a este valor mucho antes que las zonas más lejanas, formándose de esta manera una red conductora "bidimensional" en la zona cercana a la superficie de la película. Ahora, la cantidad relativa de fase conductora requerida para formar dicha red "bidimensional" depende del área superficial de la muestra: mientras sea menor el área, se requiere menos cantidad de la fase conductora para formarla. En la figura 1.15 se observan dos muestras de un material compuesto que tienen el mismo volumen de muestra y la misma concentración de la fase conductora, suponiendo que la miscibilidad entre la fase conductora y la matriz polimérica no es buena. En este caso, las partículas conductoras tratan de concentrarse en la zona cercana a la superficie de las muestras. Se puede imaginar que en este caso la separación entre las partículas de la fase conductora está más espaciada si la superficie de la muestra es mayor, por lo tanto se requiere mayor cantidad de la fase conductora para poder formar una red conductora bidimensional. En cambio, para la muestra chica, la cantidad requerida para formar tal red es menor. Por lo tanto el punto de percolación de la muestra chica, $P_{c,s}^{ch}$, es menor que el punto de percolación de la muestra grande, $P_{c,s}^g$. En este caso, decimos que la polimerización de anilina en el material compuesto es superficial.

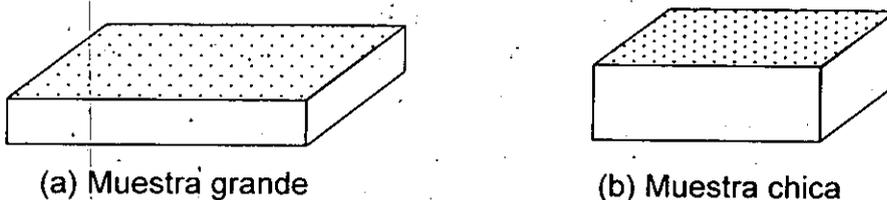


Fig. 1.15 Distribución de la fase conductora en un material compuesto. Caso de la mala miscibilidad entre la fase conductora (puntos negros) y la fase aislante (blanco continuo).

1.5. Sensores de Gases

1.5.1. Descripción general

Los sensores químicos se pueden clasificar de acuerdo con las diferentes propiedades que se usan para la detección de las especies correspondientes [61]. Los transductores recubiertos con materiales sensibles monitorean la interacción de moléculas de la fase gaseosa o líquida por cambios de

- La conductancia (dc) de electrones o iones bajo condiciones de corriente directa,
- Capacitancia,
- Conductancia (ac) en diferentes frecuencias (impedancia compleja),

- Función de trabajo,
- Temperatura,
- Espesor óptico,
- Absorción y transmitancia óptica,
- Masa.

La identificación molecular ocurre en dispositivos de películas delgadas semiconductoras utilizando uno de los posibles mecanismos para convertir la información química a información electrónica u óptica con el uso de los transductores adecuados [61]. En el desarrollo de sensores, su respuesta se monitorea como una función del tiempo (cinética), pero también es posible bajo condiciones de equilibrio (termodinámica) durante la exposición a un gas en diferentes concentraciones y temperaturas.

Para obtener sensores de alto desempeño, se necesitan dos tipos de trabajos de investigación: (1) la optimización de nuevos materiales sensibles, incluyendo su síntesis controlable y la preparación de películas delgadas sobre transductores adecuados, y (2) la comprensión teórica de los mecanismos de sentido [61].

El tipo de interacción entre las moléculas libres y el material sensible depende del tipo de moléculas a sensar. La adsorción de una especie extraña sobre una superficie semiconductor modifica los estados superficiales del material y las propiedades eléctricas de estas superficies cambian como resultado de la adsorción y/o reacción [11, 61-63]. Existen varias opciones por las que el ambiente gaseoso puede cambiar la conductividad de los semiconductores. Algunas de estas no son aceptables para nuestros propósitos; por ejemplo, el crecimiento de una película de óxido, o cualquier otra reacción o absorción superficial irreversible que cambie la resistencia del material. La corrosión del semiconductor es otro ejemplo de una reacción de superficie no aceptable. Sin embargo, hay muchas reacciones que son aceptables y se han usado en los intentos para hacer sensores de gas semiconductores. Por ejemplo, reducción u oxidación de la muestra, intercambio aniónico por una especie gaseosa, adsorción tanto de enlace en la superficie descubierta o adherencia a las especies adsorbidas previamente. Cada uno de estos procesos es reversible y cada uno se puede usar para sensar gases [11].

Las características necesarias para sensores de gas son:

1. Ser selectivo. Porque luego son sensibles a la presencia de demasiados gases, incluyendo vapor de agua.
2. La respuesta debe ser reversible cuando el ambiente del gas se restaura a su condición inicial.
3. Que el cambio de la respuesta no sea demasiado pequeño.
4. Velocidad de respuesta adecuada.
5. Buena estabilidad y tiempo de vida.
6. Que no haya absorción y reacciones irreversibles, ni corrosión del semiconductor [11].

7. Que pueda trabajar en un intervalo de temperatura apropiado para obtener un tiempo de respuesta rápido [64].
8. La interacción debe ser sensible a bajos niveles [11, 64, 65].

La velocidad de respuesta refleja qué tan rápido la concentración del gas a sensar dentro del elemento sensor alcanza un estado estacionario [66]

La detección del gas amoníaco es una tarea importante en muchos campos tecnológicos tales como procesos industriales, diagnóstico clínico y monitoreo ambiental. En los últimos años se han desarrollado muchos sensores de gases basados principalmente en películas delgadas de óxidos metálicos y/o películas gruesas con dopantes y catalizadores, pero necesitan temperaturas de trabajo elevadas, entre 250 y 500 °C, para activar el fenómeno de adsorción y desorción de los gases de prueba [67]. Actualmente estos son los sensores de gases comerciales.

El descubrimiento de las propiedades sensoras de gases de los polímeros conductores fue hecho por Nylander et al. en 1983, ellos usaron papel filtro impregnado con PPy para medir la respuesta al vapor amoníaco [68]. Las películas orgánicas y en particular los polímeros conductores tales como el PPy tienen grandes ventajas en comparación con los dispositivos de óxidos metálicos por su mayor sensibilidad a los gases tóxicos, por lo tanto un límite detectable más bajo en el intervalo de ppm, y por su posibilidad para operar a temperatura ambiente [68, 69]. Los detectores para sensores de NH₃ gaseoso (que utilizan una variación de la conductividad eléctrica) incluyen SnO₂, p-cloranil, polianilina, polipirrol y vinil carbazol impurificados electroquímicamente [13,70].

Los gases que son agentes fuertemente oxidantes o reductores afectan la conductividad eléctrica de las películas poliméricas. Debido a que la polianilina, polipirrol y politiofeno son semiconductores tipo-p, es decir conducen por huecos, el comportamiento esperado es el incremento en conductividad con gases ácidos (aceptores de electrones) y un decremento en el caso de gases básicos (donadores de electrones) [16, 70, 71]. Es decir, cuando PANI, PPy y PT dopados están en contacto con gases ácidos ó básicos se da un cambio en la concentración de polarones y bipolarones que se refleja en su conductividad [35]. Si se aumenta el área superficial del polímero conductor, la respuesta a tales gases puede ser más pronunciada. El composito de 2 polímeros tales como polianilina-policarbonato (PANI-PC) conduce a una área superficial más grande [16]. Recientemente se ha reportado que una película de polianilina composito obtenida electroquímicamente posee una conductividad estable al ambiente y una buena detectabilidad y selectividad frente al NH₃ a temperatura ambiente. Sin embargo, la producción cuantitativa de polianilina composito obtenida electroquímicamente está limitada por la complejidad del control de densidad de corriente y la selección del electrolito. MacDiarmid et al. desarrollaron un método de síntesis de polianilina a través de la polimerización oxidativa química, que permite obtener películas fácilmente de espesor variable. La película de polianilina obtenida por la técnica de polimerización oxidativa química tiene una alta sensibilidad para el NH₃ detectable en la forma de un fuerte incremento de su

resistividad (49.8 ohm/ppm): El elemento sensor muestra también selectividad y estabilidad para el gas NH_3 a temperatura ambiente sin calentamiento, dicha sensibilidad permanece constante aún en la presencia de 1000 ppm de gases tales como H_2 , CO y O_2 . En otras palabras, la película de polianilina tiene una selectividad para el NH_3 en el intervalo de temperatura de 15-40 grados centígrados [13].

Por otro lado se ha usado un sensor de polipirrol interdigitado capacitor conductor (IDC-PP) para detectar CO gaseoso. En la figura 1.16 se muestra un diagrama esquemático del sistema de medición usado para estudiar la respuesta del sensor al CO . El gas acarreador (aire) y el gas de prueba ($\text{CO} + \text{aire}$) se pasaron a través de dos controladores de flujo y después se mezclaron en el controlador de la mezcla de gas. La mezcla gaseosa fluye a través de la cámara de prueba en la cual se monta el sensor a estudiar. La concentración de CO en la cámara de prueba puede variarse por un ajuste en la velocidad del gas usando controladores de la velocidad de flujo. La cámara de prueba se mantiene a temperatura deseada por un horno eléctrico con controlador de temperatura. Se usó un circuito de puente Wheatstone y un multímetro para detectar la señal del sensor cuando el gas pasa a través de la cámara. Los datos se registraron y procesaron por computadora. La estructura del sensor IDC-PP estudiado se muestra en la figura 1.17. Se usó un substrato capacitor-interdigitado. La capa sensitiva de PPy fue crecida electroquímicamente sobre la superficie de los electrodos del substrato IDC. Las propiedades eléctricas de la capa sensible cambiaron con la concentración de CO [72].

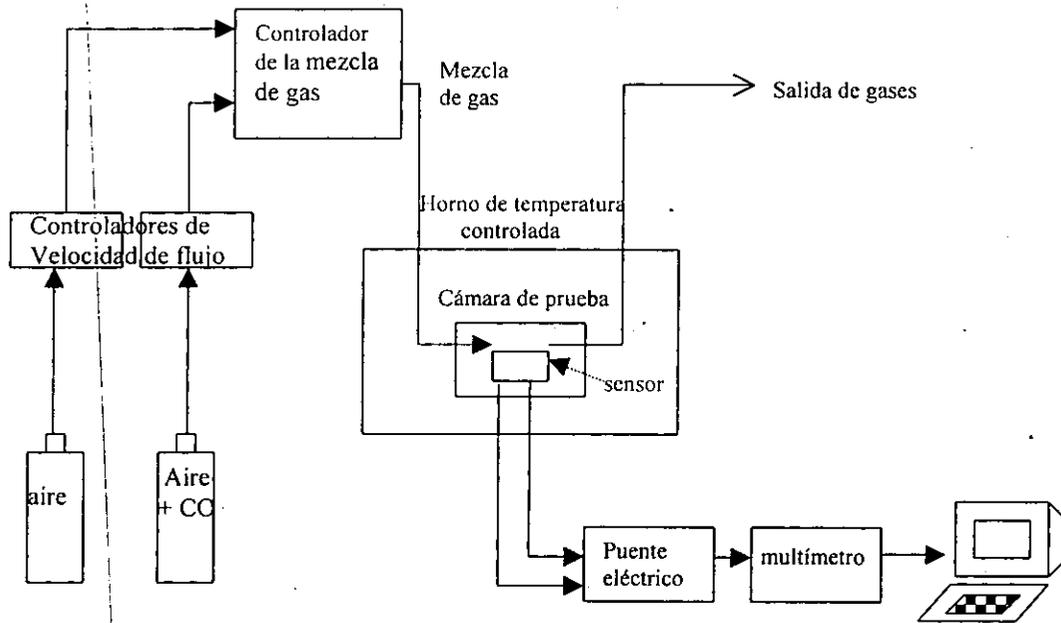


Fig. 1.16 Diagrama esquemático para la medición del sensor [72].

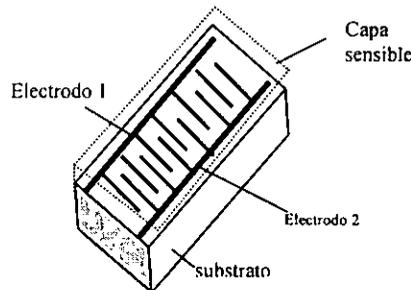


Fig. 1.17 Estructura del sensor IDC-PP [72].

Como hemos visto hasta ahora se ha hecho poco trabajo de la aplicación de polímeros conductores como PANI y PPy en sensores de gases, además todo lo que se ha reportado es en base a la variación de su respuesta eléctrica. En este trabajo se propone un nuevo método para analizar la respuesta óptica de un sensor de gas a base de PANI, PPy y P3OT.

1.5.2. Teoría cinética de la adsorción y desorción de gases ideales en una superficie sólida.

Iniciaremos primero con la Ley de los gases ideales que es la base para el entendimiento de la cinética:

a) Ley de los gases ideales [73]

Se define un gas ideal como aquel para el que PV/nT es constante a todas las presiones. La presión P , el volumen V y la temperatura absoluta T del gas están relacionados por la siguiente ecuación:

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

en donde R es la constante universal de los gases ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), n los moles del gas. Si N_0 es el número de Avogadro (número de moléculas en un gramo-mol) y N el número de moléculas que tiene el gas, entonces

$$N_0 = N/n = 6.02252 \times 10^{23} \text{ moléculas/gmol} \quad (1.2)$$

Ahora introduzcamos la constante de Boltzmann que se encuentra experimentalmente que tiene el mismo valor para cualquier clase o cantidad de gas.

$$k = R/N_0 = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.3)$$

Sustituyendo la ec. (1.2) en la ec.(1.3) $k=(Rn)/N$ entonces

$$Rn = Nk \quad (1.4)$$

Si sustituye a su vez la ec.(1.4) en la ec. (1.1), entonces la ley de los gases ideales también se puede escribir como

$$PV = NkT \quad (1.5)$$

b) Teoría cinética de los gases [73]

Desde el punto de vista microscópico, que es el de la Teoría cinética de los gases, la presión de un gas es el resultado de las colisiones entre las moléculas del gas y las paredes del recipiente. Se obtiene la energía cinética media $E_{c,m}$ de las moléculas mediante la expresión

$$E_{c,m} = \left(\frac{1}{2} mv^2 \right)_m = \left(\frac{3}{2} \right) kT \quad (1.6)$$

La temperatura absoluta es una medida de la energía cinética de traslación media de las moléculas. Usando la ley de los gases ideales, se obtiene la energía cinética de traslación total de n moles de un gas que contiene N moléculas

$$E_c = N((1/2)mv^2)_m = (3/2) NkT = (3/2) nRT \quad (1.7)$$

El valor medio de v^2 es,

$$(v^2)_m = 3kT/m = (3N_0kT)/(N_0m)$$

Usando la ley de los gases ideales y la definición de N_0 (ecuaciones 1.2 y 1.5),

$$(v^2)_m = 3RT/M \quad (1.8)$$

en donde $M=N_0m$ es la masa molar. La raíz cuadrada de $(v^2)_m$ es la raíz cuadrada media (rcm) de la velocidad:

$$v_{rcm} = (3kT/m)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2} \quad (1.9)$$

La distribución de velocidades moleculares de un gas ideal, $f(v)$, es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. Se define de la forma siguiente: si el número total de moléculas es N , el número dN de las que tienen velocidades comprendidas en el intervalo entre v y $v + dv$, viene dado por

$$dN = Nf(v)dv \quad (1.10)$$

La función de distribución de Maxwell-Boltzmann puede obtenerse utilizando la mecánica estadística. El resultado es

$$f(v) dv = (m/2\pi kT)^{3/2} 4\pi v^2 \exp(-mv^2/2kT) d^3v \quad (1.11)$$

Obviamente esta distribución es isotrópica en v_x , v_y y v_z ; no sólo eso, podemos escribir en la forma de un producto de tres distribuciones idénticas y estadísticamente independientes:

$$f(v)dv = g(v_x) dv_x \cdot g(v_y) dv_y \cdot g(v_z) dv_z \quad (1.12)$$

en donde

$$g(v_x) dv_x = (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-(1/2)mv_x^2/kT) dv_x \quad (1.13)$$

con las expresiones idénticas para los componentes y y z .

c) Energías de activación [74]

La fracción de átomos en el estado excitado, viene dada por la constante de equilibrio de la ecuación



donde * denota activación. La energía de activación está relacionada con la reacción de átomos activados por:

$$X^* = X_0 \exp(-\Delta G^*/RT), \quad (1.15)$$

donde X_0 es la fracción de átomos en el estado base, X^* la fracción en el estado excitado, y ΔG^* la diferencia en la energía libre de Gibbs entre estos estados. Notese que dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ en un proceso isotérmico, en la expresión anterior podemos reemplazar la diferencia de energía libre de Gibbs por la diferencia de entalpía ignorando la diferencia de entropía.

Teoría cinética de adsorción y desorción de gases:**a) Isoterma de adsorción [75]**

Pasando a la adsorción y reacción heterogénea, en 1916 I. Langmuir, derivó varias relaciones entre la cantidad de gas adsorbido en un sólido y la presión parcial de dicho gas. En un caso simple, él consideró usar el modelo siguiente: supuso que las moléculas son independientemente adsorbidas sobre sitios de adsorción; en el equilibrio a una presión dada, una fracción θ del número total de sitios ha adsorbido moléculas, mientras que $(1-\theta)$ de los sitios están vacíos. Se considera que la velocidad de desorción es proporcional a θ , o igual a $K_D\theta$, y la velocidad de adsorción es proporcional a $(1-\theta)$ y a la presión P , o igual a $K_A P(1-\theta)$. En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales,

$$K_D\theta = K_A P(1-\theta) \quad (1.16)$$

$$\theta = (K_A/K_D) P(1-\theta) = (P/b)(1-\theta), \quad \text{con} \quad b \equiv K_D/K_A \quad (1.17)$$

Factorizando θ , $\theta(1+P/b)=P/b$, de donde

$$\theta = (P/b)/(1+P/b) \quad (1.18)$$

que es la expresión para la isoterma de adsorción de Langmuir. Nótese que la unidad de la constante b debe ser la de la presión P , ya que el cociente P/b es adimensional.

b) Adsorción de gases y vapores en sólidos [76]

En el equilibrio, la velocidad de evaporación es igual a la velocidad de condensación:

$$K_D \theta = K_A P(1-\theta)$$

$$\theta = (K_A/K_D) P(1-\theta) = (P/b)(1-\theta), \quad \text{con} \quad b = K_D/K_A$$

La constante de velocidad K_D puede estar relacionada al concepto del tiempo de adsorción. Considerando que una molécula en la fase gaseosa estuviera acercándose a la superficie del sólido, si no hubiera fuerzas atractivas entre la molécula y el sólido, entonces el tiempo de permanencia de la molécula en la vecindad de la superficie sería del orden de un tiempo de vibración molecular, alrededor de 10^{-13} segundos, y su coeficiente de acomodación sería cero. Esto quiere decir que la molécula retiene su energía original. Una molécula activa golpeando una superficie inactiva debe entonces rebotar con su energía original y su reflexión de la superficie sería elástica.

Si están presentes fuerzas atractivas, entonces de acuerdo a la ecuación de Frenkel, el tiempo promedio de permanencia τ de la molécula sobre la superficie será:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (1.19)$$

donde τ_0 es de 10^{-12} a 10^{-13} segundos y Q es la energía de interacción, que es la energía de adsorción. Si τ alcanzara el valor de varios períodos vibracionales, sería razonable considerar que la adsorción hubiera ocurrido. En este caso se alcanzaría la temperatura de equilibrio entre la molécula y la superficie y, en la desorción la molécula dejaría la superficie en una dirección independiente de aquella de su llegada; ahora se dice que el coeficiente de acomodación es la unidad. Así, K_D es simplemente el recíproco del tiempo de adsorción:

$$K_D = (1/\tau_0) \exp(-Q/RT) \quad (1.20)$$

En la evaluación de K_A , si un sitio puede ser considerado como una caja potencial bi-dimensional, entonces la velocidad de adsorción será dada por la velocidad de moléculas chocando sobre el área de sitio S . De la teoría cinética de los gases supongamos que el área S se encuentra en el origen del plano xy y que tenga una forma circular. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, las moléculas llevan una velocidad v con dirección al azar. Entonces sólo aquellas que dirigen hacia al plano xy son las que van a chocar contra el área S . Supongamos que v forma un ángulo ϑ con el eje z . Entonces el producto punto entre v y el vector unitario del eje z es $v \cdot \cos \vartheta = v_z$, y ésta es la componente de la velocidad v con la cual la partícula va a chocar contra el área.

El componente z de la cantidad de movimiento de una molécula antes de chocar contra el área es mv_z . Como v_z varía desde 0 hasta infinito, el promedio de mv_z es, usando la ec.(1.13),

$$\begin{aligned} \langle mv_z \rangle &= 2\pi \int mv_z g(v_z) dv_z \\ &= 2\pi \int mv_z (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-(1/2)mv_z^2/KT) dv_z \\ &= (2\pi mkT)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.21)$$

La rapidez con la cual inciden las moléculas sobre el área S es:

$$K_A = S/\langle mv_z \rangle = S/(2\pi mkT)^{1/2} = N_0 S/(2\pi MRT)^{1/2} \quad (1.22)$$

tomando en cuenta que la constante de Boltzmann $k=R/N_0$, y que la masa de la molécula m está relacionada con su masa molar M por $m=M/N_0$, puede escribirse que $mk=MR/N_0^2$.

Entonces:

$$K_A = N_0 S (2\pi MRT)^{-1/2}$$

y la constante de Langmuir b llega a ser:

$$\begin{aligned} b &= (\exp(-Q/RT) \cdot (2\pi MRT)^{1/2}) / (N_0 S \tau_0) \\ b' &= b_0 \exp(-Q/RT), \text{ con } b_0 = (2\pi MRT)^{1/2} / (N_0 S \tau_0) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Así para el nitrógeno y su punto de ebullición 77°K ; b_0 es $3.4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, con la unidad de presión en atm, dando a S el valor de 16.2 \AA^2 por sitio (área molecular estimada para el nitrógeno), y τ_0 , como 10^{-12} seg. Como K_D tiene la unidad de frecuencia, b (y b_0) de la de presión; entonces $K_A = K_D/b$ tiene la unidad de presión por frecuencia.

c) Velocidad de Adsorción [76]

Previamente se tomó la velocidad de adsorción simplemente como la velocidad a la cual las moléculas de la fase gaseosa golpearían un área de sitio S referente a la fracción de sitios no ocupados. Para una mayor generalidad, es necesario incluir un factor adicional, el coeficiente de condensación c , que da la fracción de moléculas adheridas al golpear el área S. También, si la adsorción es activada, la fracción de moléculas que chocan y quedan adheridas originan un estado quimiadsorbido que está dado por $\exp(-E_A/RT)$. La constante de la velocidad de adsorción K_A llega a ser

$$K_A = N_0 c S \exp(-E_A/RT) \cdot (2\pi MRT)^{-1/2}$$

La velocidad de adsorción es entonces

$$R_A = d\theta/dt = K_A f(\theta) P \quad (1.24)$$

donde $f(\theta)$ es la fracción de superficie disponible, que se tomó como $(1-\theta)$ en la derivación simple de Langmuir, pero que puede tomar otras expresiones como por ejemplo, cuando las moléculas adsorbentes encuentran dos sitios no ocupados adyacentes. Una segunda cantidad, el coeficiente de adherencia, está definido como $r = cf(\theta)\exp(-E_A^*/RT)$ y representa la eficiencia práctica de colisiones de moléculas de gas con la superficie.

d) Velocidades de Desorción [76]

La desorción siempre será activada, ya que el mínimo E_D^* es aquel igual a la energía de adsorción Q . Así,

$$E_D^* = E_A^* + Q$$

Esto significa que las energías de activación de la desorción pueden ser mucho más grandes que aquellas para la adsorción y muy dependientes de θ , ya que la variación de Q con θ ahora contribuye directamente. La velocidad de desorción puede ser escrita siguiendo el tratamiento cinético del modelo de Langmuir,

$$R_D = -d\theta/dt = (1/\tau_0) \exp(-Q/RT) \exp(-E_A^*/RT) f'(\theta) \quad (1.25)$$

donde $f'(\theta)$ es simplemente θ en la derivación de Langmuir, pero puede tomar otras formas en sistema de quimisorción como, por ejemplo, θ^2 si dos átomos superficiales deben asociarse para desorberse posteriormente.

e) Cinética de adsorción [77]

La velocidad de adsorción de cierta substancia sobre la superficie de un sólido está descrita por la siguiente ecuación:

$$d\theta/dt = AP(1-\theta) \exp(-E_A/kT) - B\theta \exp(-E_D/kT) \quad (1.26)$$

donde θ es el grado de alcance superficial determinado como $\theta = N(t)/N_*$; $N(t)$ es la concentración de partículas adsorbidas al tiempo t ; N_* es la concentración de sitios de adsorción; E_A y E_D son las energías de activación de adsorción y desorción, respectivamente. A y B son constantes que contienen factores principales, dados por la teoría de velocidades de reacción y por la teoría cinética de los gases; P es la presión en la fase gaseosa. El primer término del lado derecho de la ecuación anterior describe el número de partículas incidentes de la fase gaseosa sobre una unidad de superficie de adsorbente por unidad de tiempo,

y el segundo término toma en cuenta la cantidad de partículas emitidas dentro de la fase gaseosa. De acuerdo a la teoría de Langmuir, la ecuación (1.26) puede escribirse como:

$$dN/dt = K_0 S P \cdot (2\pi m k T)^{-1/2} (N_s - N) \exp(-E_A/kT) - \nu N \exp(-E_D/kT) \quad (1.27)$$

Aquí m es la masa de partículas adsorbidas, ν es la frecuencia de oscilación de partículas adsorbidas, S es el área superficial ocupada por una partícula adsorbida, $K \equiv K_0 \exp(-E_A/kT)$ es el coeficiente de adhesión, $\tau \approx \nu^{-1} \exp(+E_D/kT)$ es el tiempo promedio de contacto de la partícula de adsorción con la superficie. Integrando la ecuación (1.27):

$$N(t) = N \cdot P / (P + b) \cdot (1 - \exp(-K_A t)) \quad (1.28)$$

donde

$$K_A = K_0 S P \cdot (2\pi m k T)^{-1/2} \exp(-E_A/kT) + \nu \exp(-E_D/kT) \quad (1.29)$$

$$b = (\nu / K_0 S) \cdot (2\pi m k T)^{1/2} \exp((E_A - E_D)/kT) \equiv b_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.30)$$

Aquí $Q = E_D - E_A > 0$ es el calor de adsorción. Para el caso más simple $b_0 \approx 7 \times 10^7 (M_A T)^{1/2}$, donde M_A es el peso molecular de la partícula adsorbida A.

f) Cinética de desorción [74]

Por otro lado, la desorción es un proceso químico relativamente sencillo. Empezando con el escape de una molécula adsorbida de la superficie a la fase gaseosa,



y suponiendo que sea una reacción de primer grado,

$$-dA_A/dt = K_D A_A$$

o en términos de concentración de sitios ocupados

$$-d\theta_A/dt = K_D \theta_A \quad (1.31)$$

La dependencia térmica de K_D está dada en términos de la energía libre de activación, E_D :

$$K_D = \nu \cdot \exp(-E_D/RT) = \nu \exp(-(E_A + Q)/RT) \quad (1.32)$$

La frecuencia ν es alrededor de 10^{-12} a 10^{-13} sec^{-1} , que está dentro del intervalo normal de vibraciones moleculares.

La solución de la ec.(1.31) es

$$\theta_A = \theta_A(0) \exp(-K_D t) \quad (1.33)$$

La constante $\theta_A(0)$ significa el valor de θ_A en tiempo cero. Esto es, $\theta_A(0)$ es la concentración inicial de los sitios ocupados en el proceso de desorción.

1.5.3. Sensores químicos ópticos.

1.5.3.1 Trabajos reportados en la literatura sobre sensores químicos ópticos.

Los sensores químicos ópticos poseen muchas características que los hacen adecuados para monitorear contaminación, control de procesos y monitoreo de bioprocesos en línea, etc. Los sensores químicos ópticos tienen que llevar a cabo dos funciones, la primera es cómo reconocer el analito de las muestras y la segunda es convertir tal proceso de reconocimiento en cambios de las propiedades ópticas [78].

Un sensor químico óptico se basa en el hecho de que las especies químicas que constituyen el transductor, afectan o se ven directamente involucradas en la propagación de luz, ya sea en un dispositivo de óptica integrada, fibra óptica o en espacio libre. Así, cuando el gas interactúa con el sensor químico, los fenómenos que se explotan en el sensado, pueden ser cambios del índice de refracción, del coeficiente de adsorción, de la luminiscencia, o de la polarización. Si se miden adecuadamente estos cambios, se tendrá una medida de la cantidad de gas que interactúa con el sensor.

La detección de amoníaco en la fase vapor es tradicionalmente llevada a cabo por electrodos potenciométricos. Estos tienen las desventajas de su alto consumo de energía, además de ser fácilmente contaminados y consumidores del analito. El utilizar un aparato de sensado óptico es un camino para resolver estos problemas, ofreciendo un aparato compacto, no-consumidor, con baja demanda de energía, y proveen un análisis altamente sensible en tiempo real. La mayoría de los aparatos de sensado óptico para amoníaco que se han descrito en la literatura están limitados a operaciones en ambientes acuosos solamente [79], por el hecho de que utilizan una fibra recubierta con colorante sensible al pH, y por lo que requieren un alto grado de humedad en el ambiente. En 1998 se emplearon fibras recubiertas con materiales colorantes inmovilizadas en una matriz de PVC que experimentan intercambio de ligadura con la incorporación de amoníaco gaseoso dentro de películas delgadas en un amplio intervalo de ambientes. La reacción de cambio de ligadura en la matriz polimérica ocurre sin la necesidad de agua, porque el colorante inmovilizado mantiene sus propiedades químicas que esta exhibe en solución. Esta propuesta puede efectivamente remover la influencia de la humedad del ambiente [79]. Las características del sensado de las fibras

recubiertas se evalúan en una celda de flujo de gas con un volúmen de 10 ml (figura 1.18). La luz de una fuente tungsteno-halógeno de 50 W (Optometrics), se lanza via un objetivo de microscopio (apertura numérica 0.4) con una protección de haz anular para bloquear los modos de luz de orden más bajo, con eso se mejora la absorción de la onda evanescente de una fibra recubierta con tinta. La señal transmitida por la fibra sensora se colecta por una fibra de silica y se envia dentro de un espectrómetro de arreglo CCD miniatura (intervalo de 600 -1150 nm), El flujo de gas se regula por el uso de controladores de flujo másico, usando mezclas de nitrógeno [80].

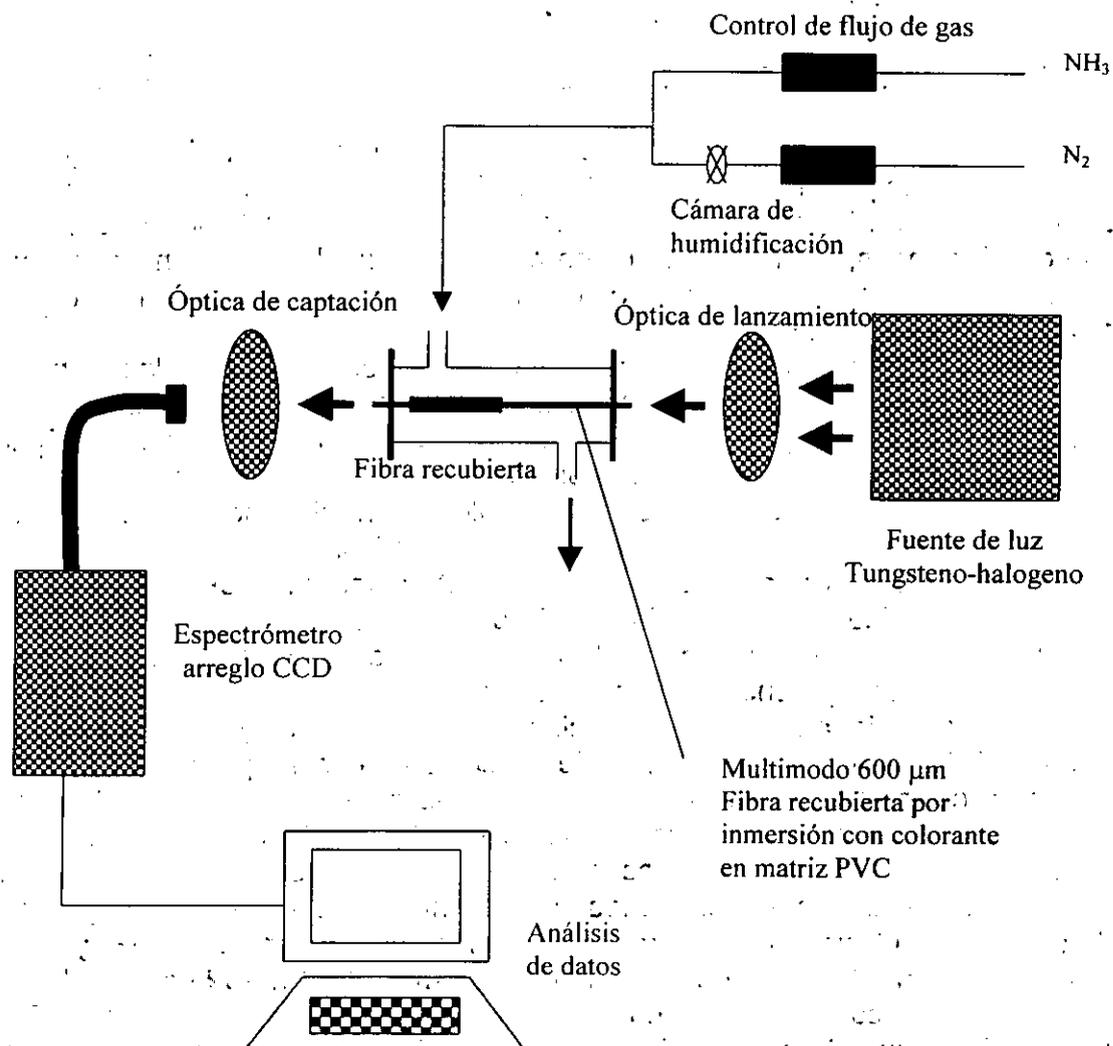


Fig. 1.18 Esquema del aparato óptico usado para la evaluación de la sensibilidad de amoníaco de fibras recubiertas [80].

En muchos casos se puede usar la transmitancia o reflectancia de un componente óptico como indicativo sensible de un proceso físico o químico. Regularmente, esto es una medición relativamente fácil, lo que la hace un principio atractivo para el desarrollo de nuevos sensores. Por ejemplo, se pueden usar los cambios en la transmitancia o reflectancia de una película delgada o gruesa expuestas a un gas o a una sustancia líquida, para monitorear la presencia de alguna sustancia en el ambiente.

1.5.3.2 Técnicas de Puente óptico de punto nulo (OB) como alternativa para sensores químicos ópticos

El empleo de un puente óptico de punto nulo (OB), para la medición del cambio de potencia relativa de dos haces luminosos derivados de una fuente común, permite hacer mediciones del cambio en transmitancia de muestras, evitando el ruido y la inestabilidad de la fuente de luz y variaciones de temperatura. En el punto nulo, la señal correspondiente al valor absoluto de transmitancia del elemento de muestra se cancela por una señal igual pero de polaridad opuesta debido a una referencia. El ruido en la medición, debido a las fluctuaciones de la fuente, se cancela en el punto nulo. En el OB más simple, la mitad de un haz óptico es detectado por un fotodetector (PD) y la otra mitad por otro PD. Las fotocorrientes son restadas y amplificadas. La señal diferencia da una medida de los cambios de posición del haz óptico. Es claro que la luz detectada por cada PD puede venir desde una referencia y un haz de sensado proveniente de una fuente óptica. Cambios en la energía recibida de cada haz sería una medida de los cambios en transmitancia a lo largo de la trayectoria óptica. Este puente OB puede llamarse un dc-OB, ya que no usa ninguna clase de modulación de la luz. Una variación del dc-OB que puede reducir algún ruido consiste en modular el haz de llegada a una frecuencia fija, restando la señal ac debida a cada haz en la frecuencia de modulación, y registrando la señal diferencia, usando un amplificador lock-in. Esta técnica puede ser catalogada como una ac-OB, o sw-OB por la palabra "swicheo". Esta, sin embargo, no es la única posibilidad de un ac-OB. Hay otra técnica que se ha usado para medir variaciones muy pequeñas de la reflectividad de un espejo, donde un haz óptico es alternadamente enviado a la muestra y a una referencia a una frecuencia fija. La diferencia en la reflectividad entre la muestra y la referencia, aparece como una señal ac que puede medirse muy sensiblemente por un amplificador lock-in [81].

El principio del puente óptico OB se muestra en la figura 1.19. En un OB un haz de luz (puede ser coherente o no coherente), se divide en dos haces iguales por el uso de un divisor de haz y un espejo. Uno de los haces (el haz de sensado) se transmite a través de la muestra (elemento óptico (OE)) mientras que el segundo se usa como una referencia. La transmitancia a través de los brazos de sensado y referencia del puente debe ser lo más cercana posible. A causa de las asimetrías inevitables a lo largo de las dos trayectorias, siempre se requiere tener un atenuador variable (ejemplo, dos polarizadores giratorios en serie) para balancear el puente al punto nulo. Los dos tipos de OB que se emplearon en este

trabajo, se muestran en la figura 1.19 (a) dc-OB y (b) sw-OB. En el dc-OB cada haz se proyecta a un fotodetector (PD). Las fotocorrientes fotogeneradas se restan y se alimentan a un amplificador. Para cambios lentos en la transmitancia del sensor OE, la señal amplificada puede filtrarse para integrar en tiempo el voltaje de salida. Por otro lado el puente óptico de switcheo (sw-OB) mostrado en la figura 1.19(b) consiste de switchear a una frecuencia fija f_{sw} el haz de llegada entre los brazos de sensado y referencia. Las fotocorrientes se restan y se alimentan a un amplificador y después a un filtro pasabanda. Esto se alcanza por el uso de un fotodetector simple [81].

Fig. 1.19. Puente óptico de punto nulo (OB), (a) un dc-OB y (b) un sw-OB. P es la potencia óptica incidente y es dividida en dos trayectorias por los factores S_1 y S_2 . Los círculos denotan los atenuadores variables (introduciendo los factores A_1 y A_2). El elemento sensor en la trayectoria 1 introduce un factor T_1 (transmitancia que es monitoreada) y la referencia en la trayectoria 2 introduce un factor T_2 (ambas se representan como cuadrados). PD es el fotodetector. L_i es la longitud interna del puente y L la longitud total.

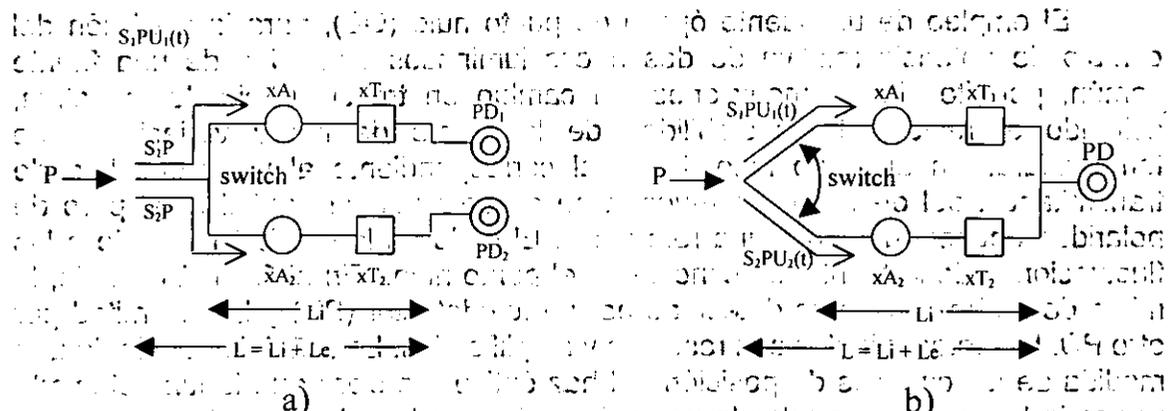


Fig. 1.19 Puente óptico de punto nulo (OB), (a) un dc-OB y (b) un sw-OB. P es la potencia óptica incidente y es dividida en dos trayectorias por los factores S_1 y S_2 . Los círculos denotan los atenuadores variables (introduciendo los factores A_1 y A_2). El elemento sensor en la trayectoria 1 introduce un factor T_1 (transmitancia que es monitoreada) y la referencia en la trayectoria 2 introduce un factor T_2 (ambas se representan como cuadrados). PD es el fotodetector. L_i es la longitud interna del puente y L la longitud total. En el sw-OB la operación de switcheo introduce los factores $U_1(t)$ y $U_2(t)$ [81].

En este trabajo utilizamos las dos técnicas del puente óptico, la dc-OB y la sw-OB, para sensar el gas amoníaco. Es la primera vez, hasta nuestros conocimientos, que se usan estas técnicas en sensores químicos con películas de polímeros conductores.

1.6 Perspectivas de aplicación de los polímeros semiconductores

Hoy en día los polímeros conductores se están estudiando fuertemente por sus propiedades prometedoras para varias aplicaciones, a continuación se da un panorama general de sus perspectivas de aplicación, adicionales a su uso como sensores de gases contaminantes:

Lo más interesante en polímeros conductores es que con la composición, además de la conductividad, varían otras magnitudes de forma continua: el volumen, el color, la porosidad, la carga almacenada, la concentración de iones en las proximidades del electrodo. Y esto da lugar a las propiedades: electroquimiomecánicas, electrocrómicas, electroporosas, almacenamiento de carga, modulación de la concentración, etc, respectivamente. Y dado que la reacción puede ser invertida desde cualquier punto, también lo puede ser cualquiera de las propiedades que nos interesan [103].

A causa de que los polímeros conductores tales como PANI, PPy y PTs tienen respuesta altamente sensible y reversible a temperatura ambiente y bajos límites de detección. Estos sistemas están siendo usados en diversas áreas de aplicaciones, incluyendo transportación, robótica, fabricación industrial, electrónica, cuidado de la salud, biomedicina, mejoramientos sustentables agroindustriales [104].

Aplicaciones de polímeros semiconductores.

Los polímeros conductores son capaces de mimetizar procesos biológicos y que están dando lugar al desarrollo de músculos artificiales, mimetismo de color, ventanas inteligentes, transductores ión-electrón, o electrón-ión, interfaces conductor electrónico/sistema nervioso, nervios artificiales, membranas adaptables, moduladores iónicos o dosificación eficiente de medicamentos.

1. Músculos artificiales.

Debido a que todos los polímeros conductores presentan una variación reversible del volumen. Esta se produce cuando al hacer pasar una corriente eléctrica, se produce una reacción química que origina el cambio de volumen. A esta propiedad se le denomina electroquimiomecánica y el proceso se detalla en la figura 1.20. Cuando está en estado neutro, la macromolécula tiene una estructura muy compacta ya que hay unas interacciones polímero-polímero muy elevadas, pero al oxidarse y extraerse electrones de la cadena, las nascentes cargas positivas en las cadenas vecinas provocan fuertes repulsiones electrostáticas. Mediante variaciones electrostáticas las cadenas se mueven, la estructura se abre y los contraiones de la disolución penetran en el polímero para mantener la electroneutralidad. Con los iones también penetran moléculas de disolvente y en consecuencia de todo esto el polímero se expande. Como la cantidad de contraiones que penetran es controlado por la carga de oxidación, también lo es la

variación de volumen: puede ser detenida en cualquier momento o como antes decíamos puede ser invertida en cualquier momento.

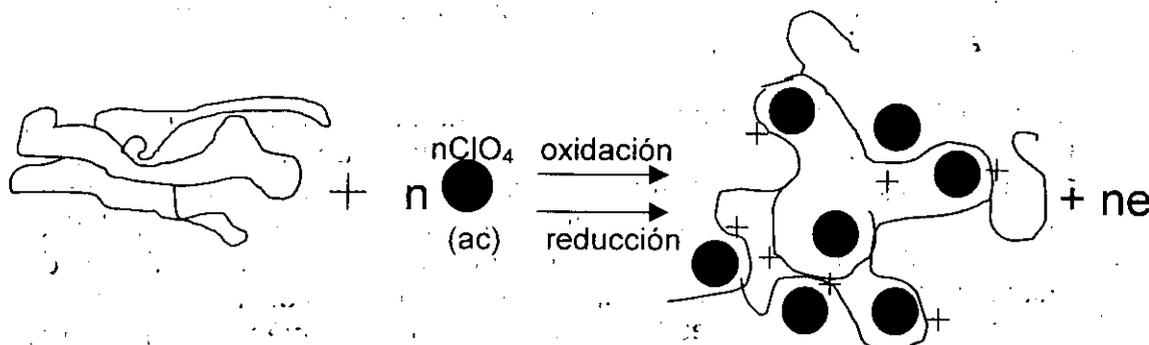


Fig 1.20 Esquema de reacción: el polímero compacto pierde electrones de la cadena, la estructura se abre y penetran contraiones desde la disolución. El proceso se invierte en la reducción.

Hoy en día esto no es un proyecto, sino que los científicos de la facultad de Química de San Sebastián han logrado llevar a escala macroscópica estos movimientos conformacionales moleculares electroasistidos. Y hoy en día se trabaja en aplicación de estos músculos en microrrobótica, en equipos quirúrgicos manejables el final de una sonda, en los catéteres para controlar su flexibilidad y facilitar su penetración, en equipos ópticos como posicionadores y como sensores-actuadores en sistemas de detección y alarma.

Los músculos artificiales basados en los polímeros conductores electrónicos intrínsecos fueron patentados en 1992. Constituyen la segunda generación de músculos artificiales.

2. Electrocromismo. Mimetismo del color.

Al oxidarse las cadenas poliméricas y extraer electrones se generan nuevos estados electrónicos: radical cationes o estados polarónicos, y dicationes o bipolarones. Estos últimos se forman por la interacción de los primeros cuando la densidad de estados polarónicos a lo largo de la cadena es suficientemente elevada. De manera que una película uniforme del polímero conductor en el estado neutro presenta un color tenue: amarillo claro (polipirrol), verde tenue (polianilina), rojo (politiofeno), pero al poblarse las bandas polarónicas y bipolarónicas a lo largo de la oxidación, aparecen nuevas transiciones electrónicas y nuevas absorciones en niveles de menor energía. El color del polímero se va desplazando hacia el azul hasta llegar al negro. La anchura, o población de las nuevas bandas depende del grado de oxidación, se sabe que este desplazamiento hacia el azul es debido al cambio de volumen en el proceso de oxidación. Una de

las mayores expectativas de la industria es aprovechar esta ventaja para la fabricación de:

Ventanas Inteligentes:

Permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul en polipirrol) e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad se puede controlar manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad.

Ventanas ambientales

También se usan en ventanas ambientales, donde su uso más común es en el control de insolación para ventanas de construcciones comerciales grandes.

Lentes

Así mismo tienen aplicación en lentes para adaptabilidad de pacientes con baja visión: son lentes que rápidamente se ajustan a las condiciones de luz intensa y luz baja.

Pantallas planas y dispositivos de visualización

Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

Espejos inteligentes:

Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

Filtros ópticos:

Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

3. Otras:

- **Estructuras de avión 1ª. y 2ª.** : compositos de peso ligero, cada vez más están reemplazando los metales en aviones.

- **Baterías orgánicas:**

La oxidación reversible del polipirrol y otros polímeros conductores y la formación de polarones y bipolarones suponen el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. Otros polímeros como el politiofenó, pueden ser reducidos almacenando radical aniones y dianiones. El descubrimiento por Armand que el polióxido de etileno disolvía, en estado fundido al LiClO_4 , y de que se podían obtener láminas sólidas y transparentes desde esta disolución, con una elevada conductividad iónica, cierra el círculo para una batería totalmente polimérica y en estado sólido: ánodo, cátodo y electrolito [110].

La mayoría de las baterías que se han comercializado son, sin embargo de ánodo de Li, empleando como cátodo un composite polielectrolito-polímero conductor. Este cátodo intercambia cationes con el medio durante la carga-descarga; lo que evita la concentración de iones en el medio electrolito.

La ciencia básica se encuentra en condiciones, en estos momentos, de proveer los materiales necesarios para producir baterías totalmente orgánicas, biodegradables y exentas de metales de transición.

En colaboración con la empresa CEGASA y el Centro de Investigación y Transferencia de Tecnología CIDETEC, del Parque Tecnológico de Miramón, vienen desarrollando diversos ánodos cátodos para baterías poliméricas con intercambio de cationes Li^+ entre los electrodos.

- PPy y PANI usado solo y en composito

- **Aplicaciones ópticas no lineales:**

Debido a la conjugación π extendida y su deslocalización, los polímeros conductores muestran propiedades de estado excitado fuerte tales como efectos ópticos no lineales de 3^{er} orden, tales como PANI [106, 110].

- **Recubrimientos conductores.**

Aplicaciones tales como recubrimientos para el control de corrosión. La creación de una interface metal/semiconductor, crea una barrera electrónica para la transferencia de electrones a/desde el ambiente. Ejemplos más conocidos es la PANI sobre acero para el transbordador espacial.

- Recubrimientos antiestáticos:

La prevención de carga estática se requiere en muchas aplicaciones, por ejemplo para empaquetado de materiales para partes electrónicas o en películas fotográficas. Para eliminar estos problemas, los materiales necesitan hacerse antiestáticos al recubrirlos o llenarlos con materiales conductivos eléctricamente tales como PMT ó POT, que tienen propiedades antiestáticas.

Partículas metálicas finas son recubiertas con PT para proteger la oxidación y tener propiedades de manejo mejoradas. [105, 106, 110].

- Celdas solares: las celdas solares conteniendo capas de P3MT tienen alta eficiencia de conversión de energía [106].

- Materiales de absorción microondas/radar: el carácter de conjugación π y conductividad dan a los polímeros conductores características de absorción de microondas alta [108].

- Recubrimientos térmicos:

Control de emisividad térmica: los polímeros conductores tienen emisividad térmica controlable y baja directamente relacionada a sus conductividades controlables, variación de firma IR. Util para recubrimientos en astronaves [108].

- Polimerización de pirrol o anilina sobre la superficie de compositos textiles envolviendo cada fibra de la armadura textil con una capa suave, coherente del polímero conductivo eléctricamente [109].

- Prevención de la corrosión de metales tales como hierro [110a]

- Para hacer antiestáticos los azulejo para piso, alfombras, suelas de zapatos, etc.

- Membranas de separación de gas

- Sensores bioquímicos : detección de ácido úrico, para prevención de preeclamsia.

La preeclamsia se caracteriza por hipertensión a partir de la vigésima semana de gestación y en nuestro país ocupa el primer lugar en muerte materna. Se estableció que la detección de los niveles de ácido úrico está correlacionada con la aparición de la preeclamsia.

Otra aplicación que se está estudiando para los polímeros conductores como polianilina y polipirrol, es su empleo para la detección temprana de preeclamsia a través de su empleo como biosensores para detectar ácido úrico [111].

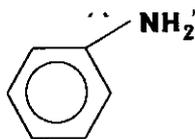
Para detección de glucosa.

CAPÍTULO 2

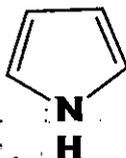
SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES

En el proyecto de trabajo se planteó tanto la síntesis de polímeros conductores y/o semiconductores como la preparación de materiales compósitos formados por los polímeros conductores con aquellos polímeros que son eléctricamente aislantes pero con propiedades mecánicas y químicas superiores a los primeros.

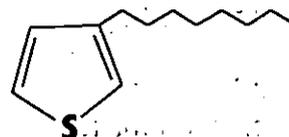
Para el desarrollo de este proyecto se emplearán como monómeros anilina, pirrol, y 3-octil tiofeno, cuyas estructuras se muestran a continuación:



ANILINA



PIRROL



3-OCTILTIOFENO

Los métodos de síntesis y polimerización pueden ser químicos o electroquímicos. Los polímeros obtenidos, polianilina, polipirrol y poli-3-octil tiofeno, se presentarán en forma de películas delgadas y/o gruesas, dependiendo del método de preparación de películas.

Por otro lado, se obtuvieron compósitos de polímeros conductores mezclando los monómeros de anilina con los polímeros matrices aislantes, tales como el PMMA (Polimetil metacrilato), PVK (Polivinil carbazol) y PS (Poliestireno) y los monómeros de pirrol con los polímeros matriz PVAc (polivinil acetato) y PVA (alcohol polivinilo). La polimerización de los monómeros dentro de las matrices poliméricas implica la formación de compósitos de polímero conductor con polímero aislante.

Para la obtención del polímero P3OT, fue necesario preparar el monómero porque no existía comercialmente.

A continuación se describen las rutas de síntesis empleadas para cada material.

2.1. Películas de PANI

2.1.1. Reactivos químicos y sistemas compositos a preparar.

Para la síntesis de películas simples y compositos de PANI se emplearon los siguientes reactivos:

MONÓMERO

Como monómero se empleó anilina para formar el polímero conductor.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Anilina	$C_6H_5NH_2$	99.7 % de pureza, P.M. 93.13	J. T. Baker

MATRIZ POLIMÉRICA

Para la síntesis de materiales compositos la anilina fue polimerizada dentro de los polímeros matrices PMMA, PVK y PS, con el fin de dar al polímero conductor mejor estabilidad y propiedades mecánicas.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
PMMA	$[-C_5H_8O_2-]_n$	Hojas de plástico acrílico de 1.5 mm de espesor	Comercial (acrílico)
PVK	$[-C_{14}H_{11}N-]_n$	M_w 1,100,000	Aldrich Chemical Company, Inc.
PS	$[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$	M_w 280,000	Aldrich Chemical Company, Inc

El PMMA fue usado como polímero matriz de PANI y como sustrato para el depósito de películas de compositos. Los polímeros aislantes PMMA, PVK y PS tienen una resistencia por cuadro del orden de $10^{12} \Omega$.

DISOLVENTES

Los disolventes que se emplearon para la disolución del polímero matriz y del monómero fueron los siguientes:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	99.9 % de pureza P.M. 92.14	J.T. Baker
p-dioxano	$C_4H_8O_2$	100 % de pureza P.M. 88.1	J. T. Baker
Tetrahidrofurano (THF)	C_4H_8O	99.5 + % de pureza P.M. 72.11	Aldrich Chemical Company, Inc

Y para el PANI fue:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
1-Metil-2-pirrolidona	C_5H_9NO	100 % de pureza P.M. 99.13	J.T. Baker

AGENTE OXIDANTE

Para la polimerización de la anilina y dopado de la polianilina, se preparó una solución oxidante acuosa con los siguientes reactivos:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Ácido clorhídrico	HCl	37.3 % pureza P.M.	Productos Químicos Monterrey
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2S_2O_8$	98.4 % pureza P.M. 228.212	J.T. Baker

2.1.2. Películas simples de PANI.

La preparación de las películas simples de polianilina se llevó a cabo por baño químico. Se preparó un baño químico con los siguientes reactivos:

30 ml de HCl 2M
0.4 ml de Anilina
60 ml $(NH_4)_2S_2O_8$ 0.1M

En un vaso de precipitado se vertió la solución de ácido clorhídrico y se agitó. Posteriormente sin suspender la agitación se agregó lentamente la anilina, hasta que ésta se disolvió completamente. Se adicionó después el persulfato de amonio y se colocaron los sustratos de vidrio y PMMA para hacer el depósito. Después de una hora se retiraron del baño los sustratos con películas delgadas de color verde depositadas sobre ellos. Dichas películas corresponden a la sal emeraldina de la polianilina. Finalmente las películas se secaron con una pistola de aire.

El espesor promedio de las películas se midió con el microscopio de fuerza atómica (AFM) y fue de 800 Å (80 nm), el error de la medición es de ± 1 nm).

2.1.3. Método de preparación de películas de composites de PANI-PMMA, PANI-PVK y PANI-PS.

a) PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS:

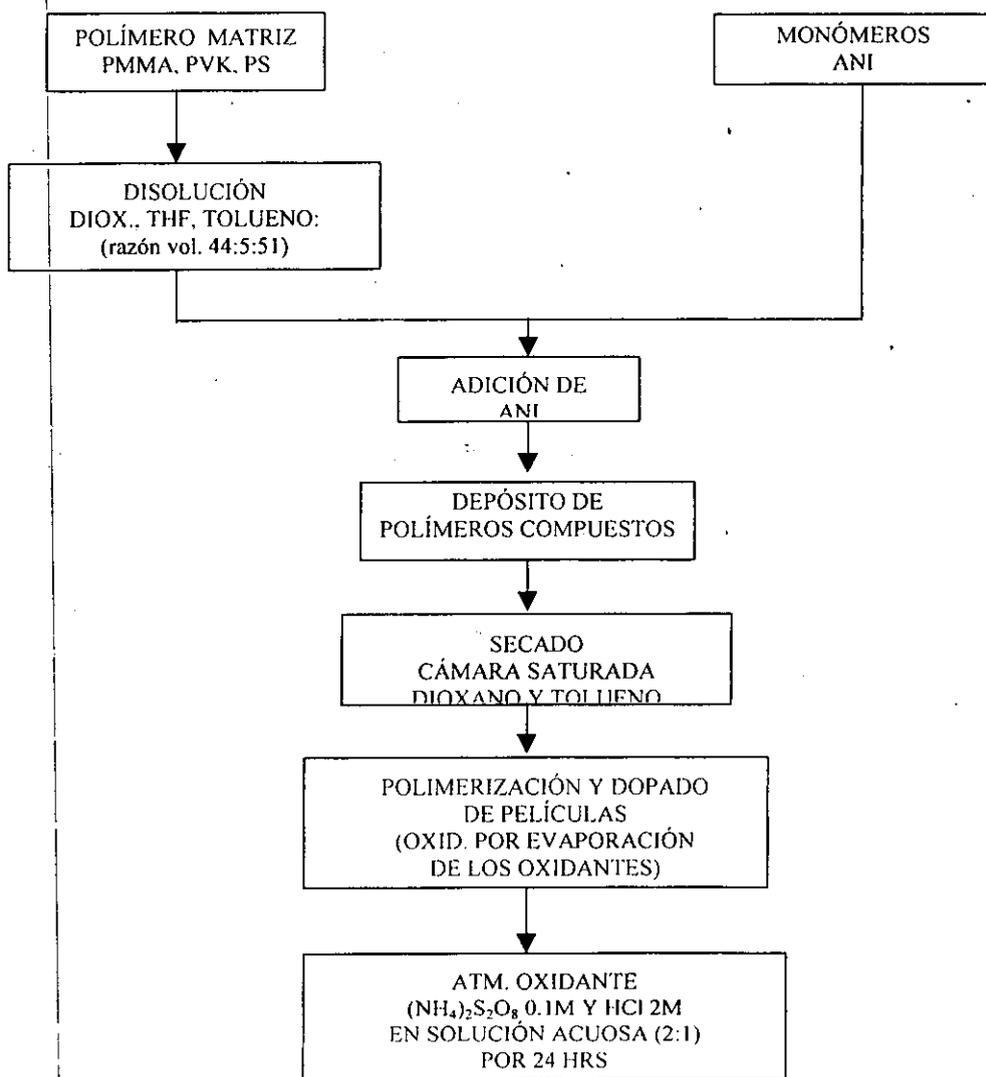
Para el depósito de la solución de los composites de PANI se emplearon sustratos de vidrio (portaobjetos para microscopio comerciales, corning de 2.5 x 7.5 cm, estos son aislantes) y de PMMA. Los sustratos de PMMA fueron cortados

de las láminas acrílicas comerciales de 0.15 cm de espesor en dos dimensiones: substratos chicos con un área superficial de 13 cm² y substratos grandes de 18 cm².

Con la finalidad de que las superficies de los substratos estén libres de grasa o polvo, lo cual puede afectar la formación y calidad de la película, se procedió a lavar los substratos con agua y jabón, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con una pistola de aire.

b) SÍNTESIS DE PÉLICULAS DE COMPOSITOS DE PANI:

Para la síntesis de las películas de compositos de PANI se empleó el método descrito a continuación:



a) **Disolución de los polímeros matriz:** Se disolvieron por separado 4 g de los polímeros matriz (PMMA, PVK y PS) en una solución a base de Dioxano, THF y Tolueno en la razón en volumen de 44:5:51 respectivamente. El tiempo de

disolución de los polímeros varió entre 24 y 72 horas, dependiendo del polímero.

b) **Disolución de los monómeros en la solución de la matriz.** Se disolvió el monómero anilina en las soluciones anteriores, agregando gota a gota a la solución para lograr un barrido de la concentración de la parte conductora (% anilina en peso en los materiales compuestos poliméricos).

c) **Depósito de las películas de compositos:** Para determinar si la polimerización de PANI dentro de la matriz polimérica era superficial o volumétrica, cada película de composito se preparó al mismo tiempo en dos tamaños diferentes pero con el mismo volumen de muestra.

Se emplearon dos métodos para el depósito de la solución de compositos de PANI:

- El llamado recubrimiento en reposo que consiste en depositar cierta cantidad de la solución polimérica sobre el sustrato y al evaporar el disolvente se obtiene la película. La solución polimérica se depositó sobre sustratos de PMMA chicos y grandes.
- Para mejorar la uniformidad de espesor de las películas, se empleó el método llamado spin-coating, que consiste primero en añadir cierta cantidad de la solución polimérica sobre un sustrato de vidrio y después se gira el sustrato a cierta velocidad para que la solución depositada se extienda en el sustrato, obteniéndose una película con un espesor controlado y uniforme (los detalles se darán en la sección 2.1.4.).

d) **Secado de la solución polimérica:** Para conseguir recubrimientos transparentes se secó la solución polimérica sobre el sustrato dentro de una cámara en una atmósfera saturada de dioxano y tolueno (razón en volumen 1:1). El uso de la atmósfera saturada con los mismos disolventes de la solución del polímero matriz es para que los depósitos se sequen lentamente y se obtengan las películas transparentes. De no ser así se secarían muy rápido, formando películas de color blanco. En la figura 2.1, se muestra la cámara de secado empleada.

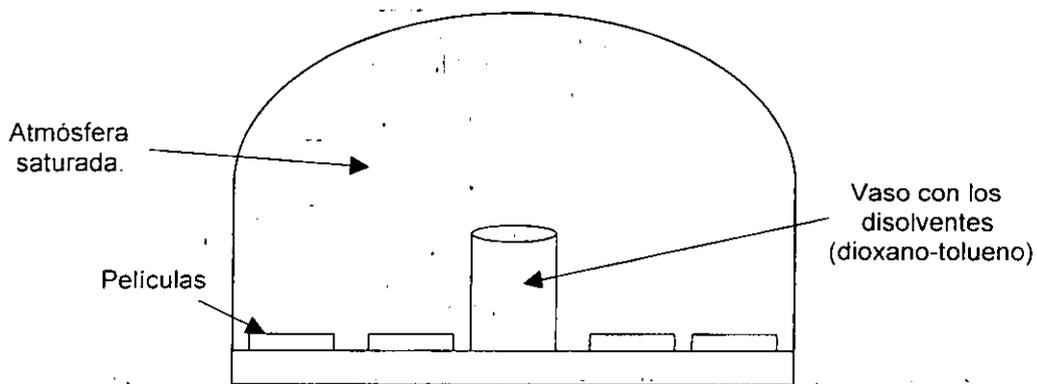


Fig. 2.1. CÁMARA DE SECADO

e) **Polimerización y dopado de las películas:**

Para la polimerización y dopado se empleó el método "Oxidación por evaporación de los oxidantes". Este método consiste en exponer las películas compositas a una atmósfera oxidante constituida de una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.1M y HCl 2M (razón en volumen 2:1, respectivamente), con un pH=0, durante 24 horas. En la fig. 2.2 se presenta la cámara de oxidación empleada.

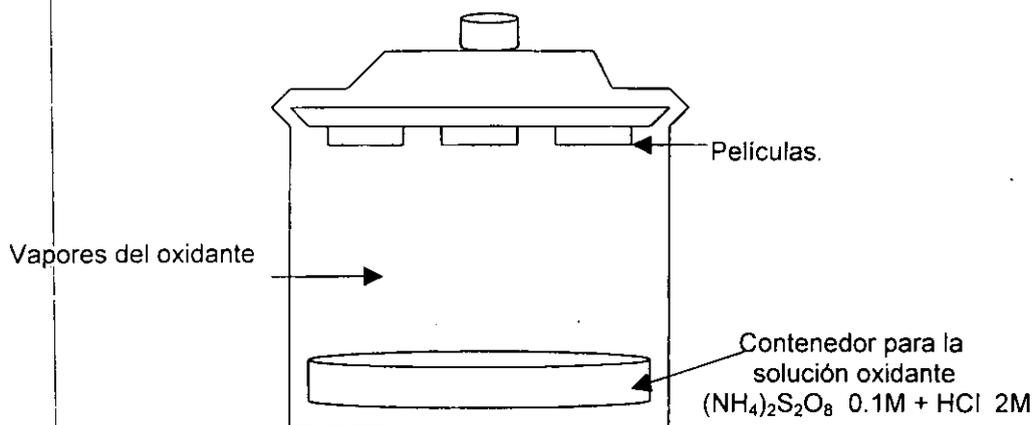


Fig. 2.2 CÁMARA DE OXIDACIÓN.

Por lo tanto se sintetizó el hidrocloreto de emeraldina diprotonado dentro de las matrices poliméricas de PMMA, PVK y PS por la polimerización oxidativa de anilina en la atmósfera saturada de HCl acuoso 2M por $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

En efecto, la polimerización de la anilina en el PMMA, PVK y PS se observó por el cambio de color de los recubrimientos de transparente a verde, que va de ligero a oscuro, dependiendo de la concentración de la anilina. El tiempo de la polimerización es también función de la concentración de anilina en los compositos; a una concentración mayor de anilina la polimerización es más rápida.

2.1.4. Depósito de películas de compositos por el método recubrimiento por rotación (spin-coating).

Introducción

El método de spin-coating tiene como finalidad dar mayor homogeneidad a las películas de compositos. Esto se logró variando tiempo, cantidad de depósito y velocidad de giro del sustrato (revoluciones por minuto).

El método llamado en inglés "spin-coating", quiere decir el recubrimiento por rotación. Este método consiste primero en poner cierta cantidad de una solución sobre un sustrato. Al girar el sustrato la solución se dispersa homogéneamente sobre el sustrato, de manera que al secar el disolvente de la solución, se quedará un recubrimiento sólido sobre el sustrato de la sustancia

originalmente disuelta en el disolvente. Este método proporciona una manera eficiente de obtener recubrimientos poliméricos con buena homogeneidad en su espesor.

Método de preparación de películas por spin-coating.

La máquina del spin-coating es de la marca HEADWAY RESEARCH, INC. A continuación se describe en detalle el proceso de la preparación de las películas de composites poliméricos conductores con dicho método.

- Se coloca primero el sustrato sobre el plato giratorio. Si el sustrato no es apropiadamente colocado sobre el plato giratorio, no opera.
- Hay una bomba de vacío que sirve para succionar al sustrato colocado, de manera que al girar el plato no se caiga el sustrato.
- Los parámetros experimentales que se tienen que seleccionar a la hora de la operación del equipo son: 1) el tiempo que dura el giro del plato, que puede variar desde 1 hasta 999 segundos; 2) la velocidad de rotación del plato giratorio en unidades de rpm (revolución por minutos), que está calibrado de 0 a 10,000 rpm.
- Se deposita sobre el sustrato cierta cantidad de una solución y se opera el equipo con el pedal de arranque y frenado. La viscosidad de la solución es un parámetro muy importante porque soluciones poco viscosas tienden a salirse del sustrato.
- Se debe seleccionar adecuadamente la velocidad de rotación y el tiempo de giro. Para soluciones menos viscosas, se requiere una menor velocidad de rotación, de manera que la solución colocada sobre el sustrato no salga de éste con la rotación. El tiempo de rotación afecta en el espesor final del recubrimiento: mientras menor sea el tiempo de rotación, la solución colocada tiene menos tiempo para extenderse sobre el sustrato, y por lo tanto el recubrimiento quedará más grueso.

Depósito de películas

Se determinaron las condiciones adecuadas para la formación de películas de composites de PMMA-PANI y PVK-PANI, a continuación se detallan los resultados.

Se logró obtener buenos resultados de R_{sq} con las siguientes condiciones:

PMMA-PANI:

Concentración de la mezcla PMMA-PANI óptima:

4g de PMMA, en una mezcla de disolventes formada por 8 ml de THF, 72 ml de dioxano y 80 ml de tolueno (concentración normal).

Parámetros óptimos:

- A 200 rpm, 2 segundos de duración, con un depósito de 2.0 ml de la solución.
- A 220 rpm, 2 segundos de duración, con un depósito de 1.5 ml de la solución.

En general se obtuvieron buenos resultados en el intervalo de 190-220 rpm, 2-4 segundos y con 1-2.2 ml de solución dependiendo del grosor deseado para la muestra. Los parámetros reportados como óptimos son con los que se obtuvo una mejor dispersión en el sustrato empleado.

PVK-PANI:

Concentración de la mezcla PVK-PANI óptima:

4 g de PVK, en una concentración a la cuarta parte de disolventes: 2 ml de THF, 18 ml de dioxano y 20 ml de tolueno. Esto se debe a que la solución de PVK es mucho menos viscosa que la de PMMA.

Parámetros óptimos:

- 450 rpm, 3 segundos de duración, con un depósito de 0.7 ml de solución.
- 450 rpm, 2 segundos de duración, con un depósito de 1.0 ml de solución.

Se logró obtener buenas películas con depósitos de 0.7-1.0 ml girando el plato a una velocidad de 450 rpm durante un tiempo de 2-3 segundos.

2.2. Películas de PPy.

2.2.1. Reactivos químicos y sistemas compositos a preparar.

Para la síntesis de películas simples y compositos de PPy se emplearon los siguientes reactivos:

MONÓMERO

Como monómero se empleó pirrol para formar el polímero conductor.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Pirrol	C ₄ H ₅ N	P.M. 67.09	J. T. Baker

MATRIZ POLIMÉRICA

Para la síntesis de composites, el polipirrol fue polimerizado dentro de los polímeros matrices PVA y PVAc, con el fin de dar al polímero conductor mejor estabilidad y propiedades mecánicas. Se seleccionaron estos polímeros matrices porque pueden ser fácilmente disueltos en agua o en metanol y son transparentes y disponibles comercialmente.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
PVA	$[-CH_2CH(OH)-]_n$	99+% de pureza Mw = 89,000-98,000	Aldrich Chemical Company, Inc.
PVAc	$[-CH_2CH(O_2CCH_3)-]_n$	Mw=140,000	Aldrich Chemical Company, Inc.

DISOLVENTES

El disolvente que se empleó para la disolución del polímero matriz y del monómero fue el metanol porque el cloruro de hierro no reacciona con éste, lo que garantiza una mejor polimerización de pirrol y consecuentemente una mayor conductividad eléctrica de las muestras:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Metanol	CH ₃ OH	99.9 % de pureza P.M. 32.04	J.T. Baker

AGENTE OXIDANTE

Para la polimerización del pirrol y dopado del polipirrol, se preparó una solución oxidante en metanol 1 M con el siguiente reactivo:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Cloruro férrico 6-hidrato	FeCl ₃ .6H ₂ O (fuente de hierro)	99.6 % pureza P.M. 270.30	J.T. Baker

Se le llama fuente de hierro porque no es completamente Fé(III).

2.2.2. Películas simples de PPy.

Con el fin de poder tener una película de polipirrol para poderlo caracterizar se procedió a prepararlo por depósito químico. El baño químico para la preparación de polipirrol se preparó de la siguiente manera:

1. Se colocaron en un vaso de precipitado 76 ml de agua destilada.
2. Se adicionaron 4 ml de la fuente de fierro 1M en agua, agitando la mezcla constantemente.
3. Se colocaron los substratos dentro de la solución en donde se van a formar la películas.
4. Se adicionaron 0.3 ml de pirrol sin dejar de agitar la solución.
5. Se sacaron los substratos de la solución a un tiempo de 15-20 min.

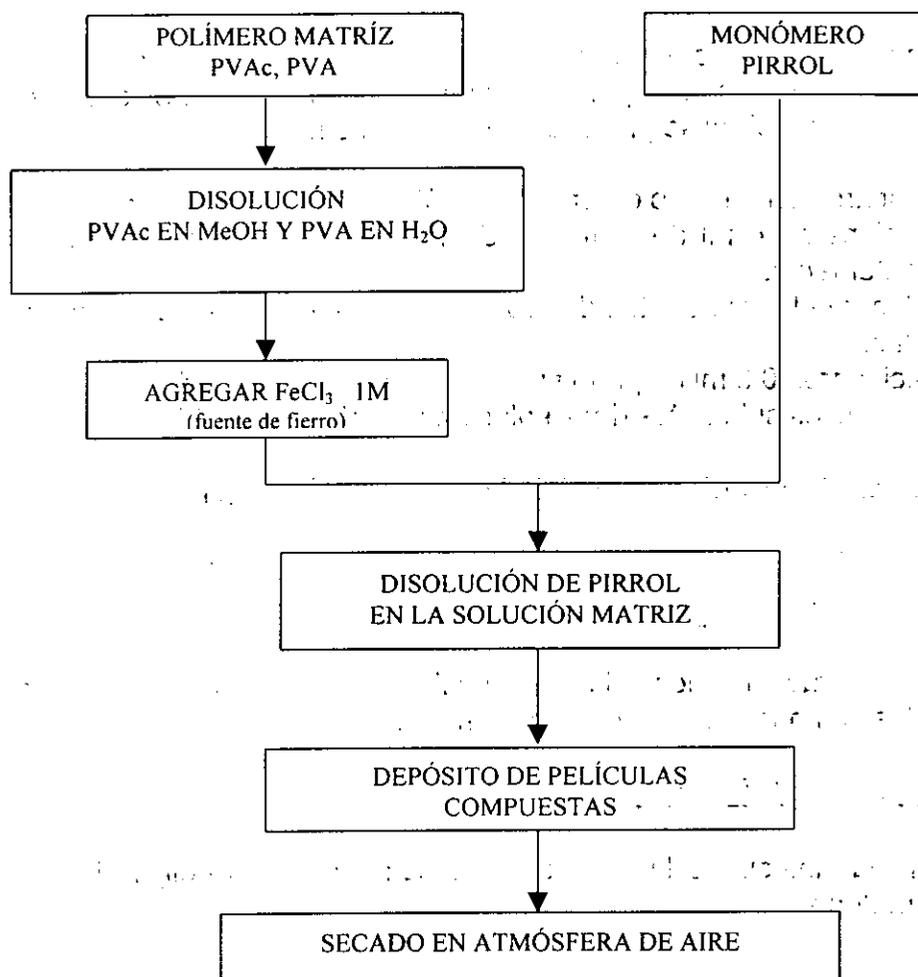
Se obtuvieron R_{\square} del orden de 10^3 de las películas de polipirrol.

2.2.3. Métodos de preparación de películas de compositos de PPy-PVA y PPy-PVAc.

La preparación de los substratos se llevó a cabo igual que para el caso de las películas compuestas de PANI sección 2.1.3.

SÍNTESIS DE PÉLICULAS DE COMPOSITOS DE PPy:

Para la síntesis de las películas de compositos de polipirrol se empleó el siguiente método:



- a) **Disolución de los polímeros matriz:** El PVAc se disolvió en metanol y el PVA en agua caliente en la razón de 1 g por cada 10 ml de disolvente.
- b) **Disolución de la fuente de hierro .** La fuente de hierro se disolvió en metanol formando una solución 1M.
- c) **Mezclado del oxidante con el polímero matriz.** Se agregó la fuente de hierro 1M en metanol a la solución del polímero matriz (2.15 mol PVAc/mol fuente de hierro, 1.89 mol PVA/mol fuente de hierro).
- d) **Disolución de los monómeros de pirrol en la mezcla de oxidante con matriz:** Se disolvió el monómero pirrol en la solución anterior, agregando gota a gota a la solución para lograr un barrido de la concentración de la parte conductora (% pirrol en peso en los compositos poliméricos).

- e) **Depósito de películas de compositos:** También se emplearon los dos métodos de depósito descritos para la preparación de películas de compositos de PANI (sección 2.1.3 inciso c). En la sección 2.2.4. se darán los detalles para el depósito por la técnica spin coating.
- f) **Secado de la solución polimérica:** La solución polimérica fue secada dentro de una cámara con aire. En esta etapa también se lleva a cabo la polimerización del pirrol en el PVAc y PVA, lo que pudo observarse por el cambio de color de los recubrimientos de amarillo claro (color característico de la fuente de hierro) a negro. El PPy fue sintetizado por la polimerización oxidativa de pirrol en la fuente de hierro a temperatura ambiente.

2.2.4. Depósito de películas por el método de spin-coating

Para las muestras PVAc-PPy se logró obtener buenos resultados de R_{\square} , con las siguientes condiciones:

Concentración de la mezcla PVAc-PPy óptima:

Se disolvieron 5 g de PVAc en 33.24 ml de metanol, posteriormente se adicionaron 10.84 ml de la fuente de hierro (2.5 M en MeOH) y finalmente 20 gotas pirrol (0.36 ml)

Parámetros óptimos:

- A 200 rpm, 3 segundos de duración, con un depósito de 0.55 ml se obtuvo la R_{\square} de $1.31 \times 10^4 \Omega$ ($\sigma = 0.023 \text{ S cm}^{-1}$), espesor de 33 μm . Estas condiciones fueron las mejores porque no se derramó nada de material y quedó mejor dispersada en el sustrato.

Con las muestras PPy-PVA no se pudieron obtener buenas películas con el presente método ya que al secarse la película se generan dos zonas dentro de la película, como que el polímero PVA tiende a permanecer en el centro de la película siendo la zona más oscura y gruesa y se forma otra zona más clara alrededor de la oscura que es delgada (figura 2.3).

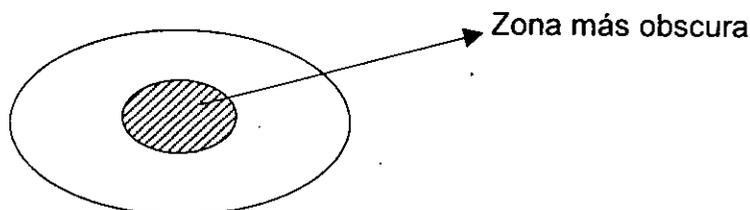


Fig. 2.3 Apariencia de las películas PPy-PVA obtenidas por la técnica spin-coating

2.3. Películas de poli-3-octil tiofeno (P3OT).

2.3.1. Reactivos químicos.

Para la síntesis de películas simples de P3OT se emplearon los siguientes reactivos:

OBTENCIÓN DEL MONÓMERO

Como el monómero 3-octil-tiofeno no estuvo disponible comercialmente se procedió a prepararlo empleando los siguientes reactivos.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Magnesio	Mg	Turnings 98 % pureza P.M. 24.31	Aldrich Chemical Company, Inc.
Yodo	I	100 % pureza P.M. 126.91	J. T. Baker
1-Bromo octano	CH ₃ (CH ₂) ₇ Br	99 % pureza. P.M. 193.13	Aldrich Chemical Company, Inc.
3-Bromo tiofeno	C ₄ H ₃ SBr	97 % pureza P.M. 163.04	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ni(dppp)Cl ₂ *			Aldrich Chemical Company, Inc.
Ácido clorhídrico	HCl	37.3 % pureza P.M.	Productos Químicos Monterrey
Cloruro de calcio	CaCl ₂	Perlas P.M. 110.99	J.T. Baker

* cloruro de níquel II[1,3-bis(difenil-fosfino)propano]

OBTENCIÓN DE POLÍMEROS

La síntesis de los polímeros conductores se hizo por métodos químicos empleando los siguientes reactivos.

Método químico

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Cloruro de fierro III	FeCl ₃ (anhidro) (fuente de fierro)	97 % pureza P.M. 162.21	Aldrich Chemical Company, Inc.
Cloroformo	CHCl ₃	99.99 % pureza P.M. 119.38	J.T. Baker
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	99.7 % pureza P.M. 58.08	J.T. Baker

2.3.2. Síntesis del 3-octil tiofeno (3OT)

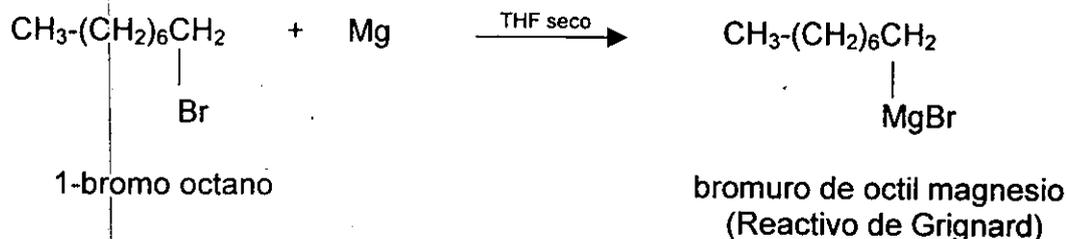
Es necesario que el tiofeno tenga una cadena lateral larga para que cuando se polimerice, el polímero resultante pueda disolverse en disolventes orgánicos comunes y consecuentemente pueda formar películas compuestas. Sin embargo como el octil tiofeno no es comercial se procedió a prepararlo por métodos químicos:

La técnica que se siguió para la obtención de polioctiltiofeno fue la siguiente [82]:

- Se colocaron 3 g de Mg (0.123 mol) en un matraz y se adicionaron 75 ml de THF anhidro, posteriormente se agregó un poco de yodo (la punta de una espátula).
- Se agregó lentamente a la solución (a) 13.42 ml (0.0776 moles) de 1-bromo octano bajo atmósfera de nitrógeno. Como la reacción es muy violenta, es importante agregar solo unas gotas de halogenuro y esperar a que reaccione. Para que se llevara a cabo la reacción fue necesario aumentar la agitación y temperatura (a reflujo). Es muy notoria la iniciación de la reacción: se observa la desaparición repentina del color amarillo obscuro dado por el yodo a la solución, además se presenta un burbujeo intenso. Una vez iniciada la reacción se continua la adición del halogenuro poco a poco. El cambio de coloración que se dio en esta etapa fue la siguiente:

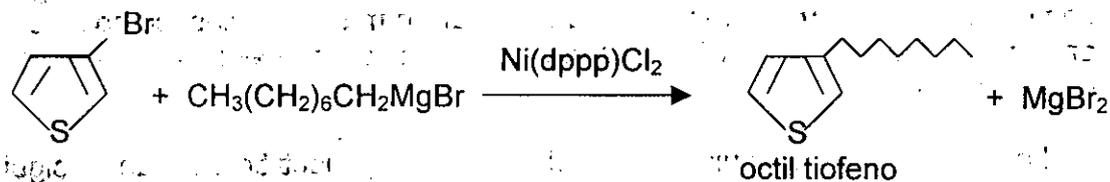
Amarillo → transparente → azul → verde oscuro → negro

La reacción que se llevó a cabo se indica a continuación:



- Se reflujo la mezcla anterior por 2 horas (66 °C): Esto se hizo para completar la reacción.
- Se preparó la siguiente mezcla:
 - 12.66 g (0.0776 mol) de 3-bromo-tiofeno
 - 0.226 g (0.417 mol) de cloruro de níquel II [1,3-bis(difenil-fosfino)propano] ó Ni(dppp)Cl₂
 - 85 ml de THF anhidro

- e) Se agregó lentamente a la mezcla (d) el Reactivo de Grignard (b).
- f) Se reflujo la mezcla a 66 °C por una hora y se agitó a temperatura ambiente por 16 horas. La reacción llevada a cabo fue la siguiente:



- g) A la mezcla anterior se le agregó lentamente 20 ml de HCl (20%). La solución fue de color amarillo con sólidos negros.
- h) Se lavó la solución dos veces con 50 ml de agua destilada saturada con sal (para separar el producto). Se observó la separación de dos fases en la solución, fase acuosa y la fase del producto con THF. La fase del producto fue de color amarillo.
- i) Se extrajo la mezcla 2 veces con 25 ml de acetato de etilo y el extracto se secó con CaCl_2 .
- j) Se destiló el producto bajo presión reducida de 0.25 mmHg empleando un microdestilador. El producto fue destilado a 70 °C y presentó un color amarillo claro. Se obtuvieron 7.79 g de producto.

El equipo que se empleó para llevar a cabo la reacción se describe en la figura 2.4 :

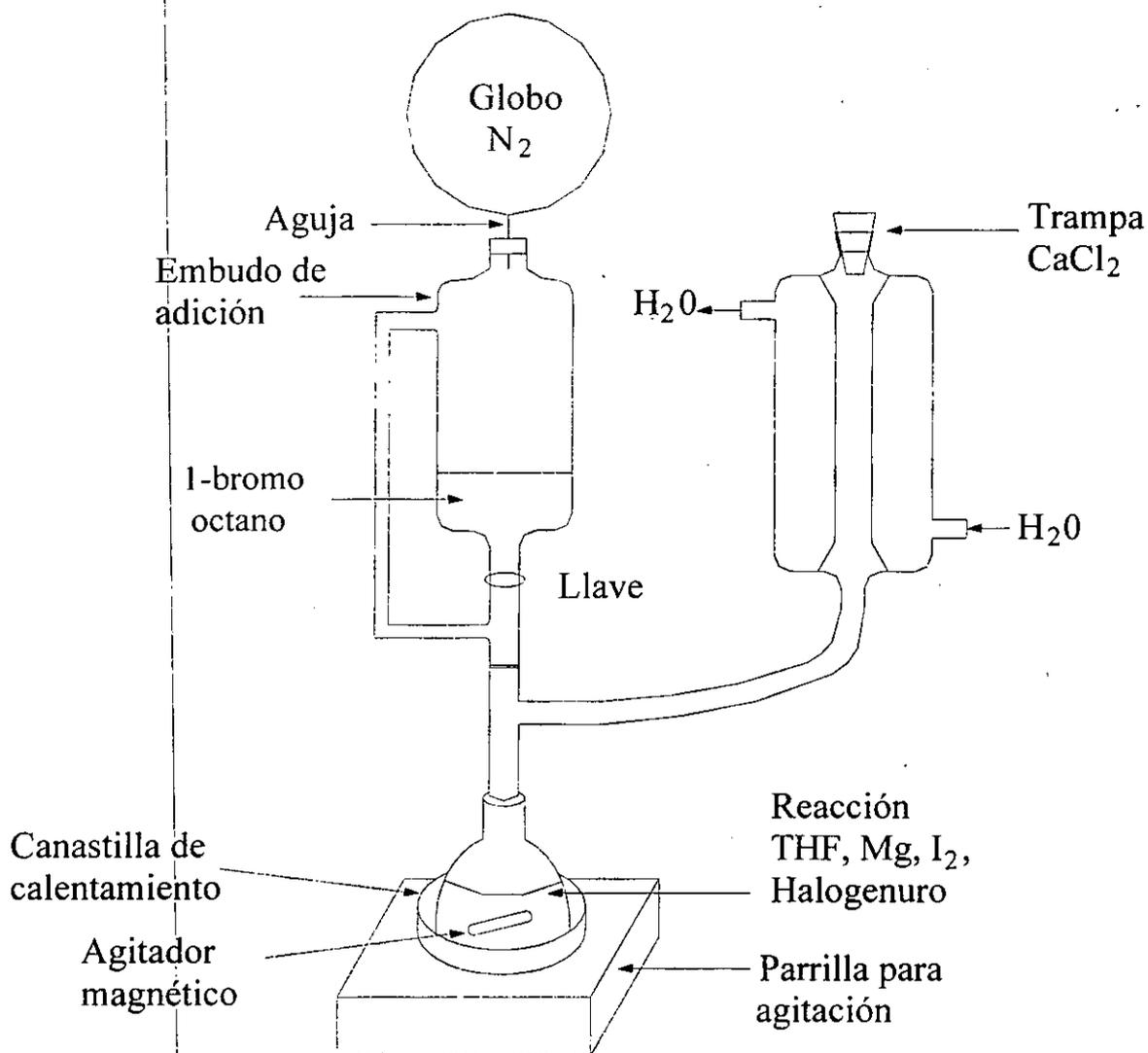


Fig. 2.4 Equipo empleado para la obtención del octil-tiofeno

Es muy importante que el THF esté totalmente seco para poder formar el Reactivo de Grignard. Para secar el THF se procedió a hacer lo siguiente:

1. Lavar el material que se va a ocupar y secarlo en la estufa a 140°C por 24 horas. Una vez que se saque de la estufa se tiene que enfriar con nitrógeno y taparlo, ya que durante el proceso de enfriamiento del material de vidrio, este tiende a absorber humedad.
2. Agregar suficiente cantidad de sodio metálico al THF, para asegurar que reaccione con toda el agua presente.

3. Adicionar un poco de benzofenona, que es un indicador de que el THF ya está seco (cambia de color amarillo a azul al no haber agua).
4. Recluir la mezcla hasta que se dé el cambio de color de la solución a azul aproximadamente 2 hrs.
5. Destilar el THF.
6. Para hacer todo lo anterior se recomienda hacerlo en el siguiente equipo para destilar THF y bajo atmósfera de nitrógeno.

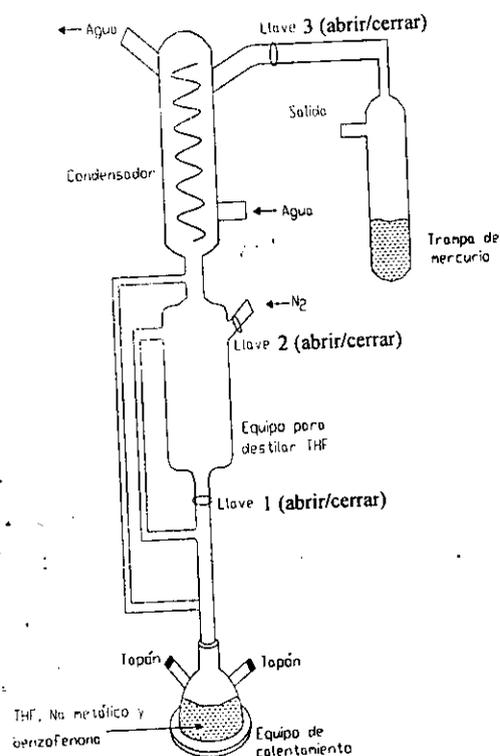


Fig. 2.5 Equipo para secar THF

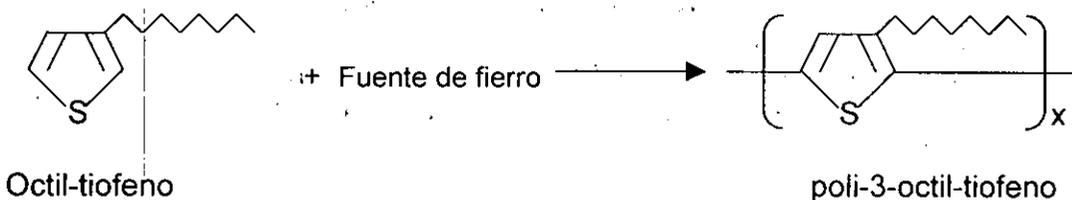
En la figura 2.5, se ilustra el equipo que se empleó para secar el THF, consta de un matraz de 3 bocas donde se encuentra el THF, sodio metálico y benzofenona. Este tiene 2 tapones y en la boca del centro se conecta un destilador para THF y posteriormente un condensador, al cual se conecta una trampa de mercurio (puede ser de calcio) la que permite que salgan gases pero que no entren, la llave 2 se abre para inyectar nitrógeno. La solución contenida en el matraz de 3 bocas se pone a reflujo con la llave 1 abierta, una vez que se dé el cambio de color se cierra la llave 1 y comienza a destilarse THF seco.

2.3.3. Síntesis de poli-3-octil-tiofeno (método químico).

La técnica que se siguió para la obtención de polioctiltiofeno fue la siguiente [82]:

- a) Se prepararon las siguientes mezclas:
 - 1) 3 g (0.0185 mol) Fuente de fierro
100 ml CHCl_3
 - 2) 2.1 g (0.0129 mol) Fuente de fierro
100 ml CHCl_3
 - 3) 1.8 g (0.0111 mol) Fuente de fierro
100 ml CHCl_3
- b) Se agregó lentamente a cada mezcla 2.45 g (0.0125 mol) de octil tiofeno destilado frío disuelto en 30 ml de CHCl_3 .
- c) Agitar la mezcla a temperatura ambiente por 24 hr.
- d) Vaciar la mezcla en 500 ml de metanol.
- e) Filtrarla con un embudo Buchner.
- f) Lavar el precipitado subsecuentemente con metanol, ácido clorhídrico (10%), agua desionizada y acetona. (El producto es un polvo negro).
- g) Secarlo .

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



- h) Disolución del P3OT en CHCl_3 y tolueno.

Se disolvió el precipitado seco en el CHCl_3 y tolueno para caracterizarlo por la técnica de FTIR. Para las demás técnicas de caracterización, se formaron películas semiconductoras de P3OT al hacer depósitos de la solución del paso c) de la síntesis.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SEMICONDUCTORES

3.1. Películas semiconductoras de PANI.

3.1.1. Caracterización eléctrica.

Como ya se ha mencionado, los monómeros de anilina se dispersan dentro de una matriz polimérica aislante, donde se polimerizan y dopan a través de un oxidante. Para encontrar el porcentaje de la fase conductora necesaria para que se lleve a cabo la conducción en el composito se procedió a variar la concentración de monómeros de ANI en el material composito y medir su respuesta eléctrica.

Por otro lado, para determinar si la polimerización de PANI dentro de la matriz polimérica era superficial o volumétrica, cada película de composito se preparó al mismo tiempo en dos tamaños diferentes pero con el mismo volumen de muestra, y se procedió a medir su respuesta eléctrica como resistencia por cuadro (R_{\square}).

Para la medición de las pruebas eléctricas; se pintó un par de electrodos de plata (5 mm de longitud y 5 mm de separación) sobre la superficie de las películas de compositos de PANI. Se midió la corriente a 1 volt y se calculó la resistencia por cuadro a través de la siguiente ecuación:

$$R_{\square} = (V/I)(L/S),$$
 donde V es el voltaje aplicado, I es la corriente medida, L es la longitud del electrodo y S es la separación entre electrodos. Para cada muestra se hizo la medición en 3 zonas diferentes de la superficie y se obtuvo un promedio.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo a través del aparato de medición marca Hewlett Packard modelo 4140 B pA Meter / DC Voltage Source, con una resolución máxima de 10^{-15} A. El sistema para las mediciones eléctricas, cuenta con una caja metálica con dos electrodos conectados a un conector coaxial y otro triaxial. Estos electrodos sirven para hacer la conexión eléctrica entre la película y el aparato de medición. La fuente de voltaje sirve para aplicar una diferencial de potencial sobre la muestra para provocar un flujo de corriente eléctrica. El equipo pA Meter es utilizado para medir la corriente que pasa por la muestra bajo un voltaje aplicado.

En la gráfica 3.1 se muestra la R_{\square} en función de la concentración de anilina para las películas de compositos de PANI-PMMA. Claramente se observa un fenómeno de percolación clásico, que implica una mezcla física entre PANI y los polímeros aislantes (figuras 3.1, 3.2 y 3.3). Vemos de la gráfica 3.1, que el punto de percolación depende del tamaño del substrato, en el caso de substrato chico el punto de percolación (P_c) es de aproximadamente 4% en peso y en el substrato grande es de aproximadamente 8% en peso. Esto indica que el punto de

percolación (P_c) es influenciado por el área superficial, ya que a menor área superficial se tiene menor P_c . Por lo tanto, los monómeros de anilina en la matriz PMMA tienden a polimerizar sobre la superficie del recubrimiento, implicando una tendencia de segregación entre el polímero conductor y el aislante. Así mismo, observamos en la gráfica 3.2, que las muestras de PANI-PS al igual que las películas de PANI-PMMA presentan una polimerización superficial, ya que el P_c depende del área superficial. En este caso el P_c para sustrato chico fue de aproximadamente 8% en peso y para sustrato grande de 12% en peso.

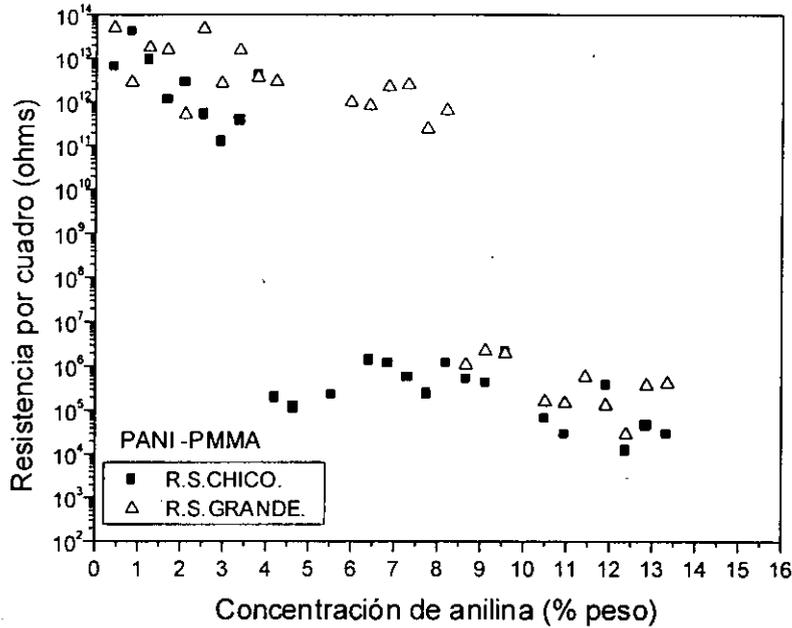


Fig. 3.1 R_{\square} en función de la concentración de PANI para películas de compositos de PANI-PMMA.

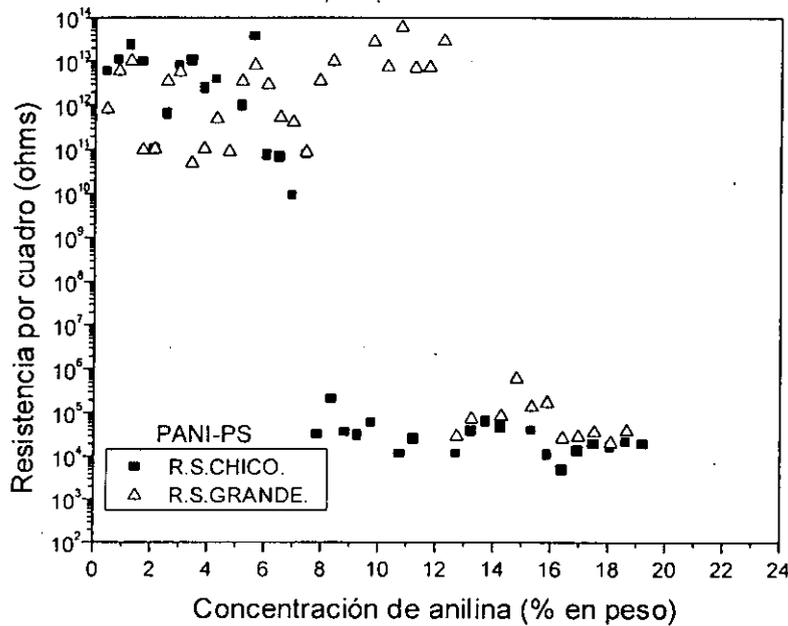


Fig. 3.2 R_{\square} en función de la concentración de PANI para películas de compositos de PANI-PS.

Sin embargo para los recubrimientos de PANI-PVK, gráfica 3.3, se observa que el Pc se presenta a una misma concentración para substrato chico y grande, en aproximadamente 10% en peso. Esto indica que la polimerización de anilina en PVK es volumétrica ya que no depende del área superficial. En efecto, si analizamos la composición química de los polímeros aislantes, PVK: $[-CH_2CHN(C_6H_4)_2CH_2-]_n$, PMMA: $[-CH_2CCH_3COOCH_3-]_n$ y PS: $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$, es claro que al contener anillos C_6H_4 y átomo de nitrógeno como PANI, el PVK debe tener una mejor miscibilidad química con PANI que los otros dos polímeros matrices.

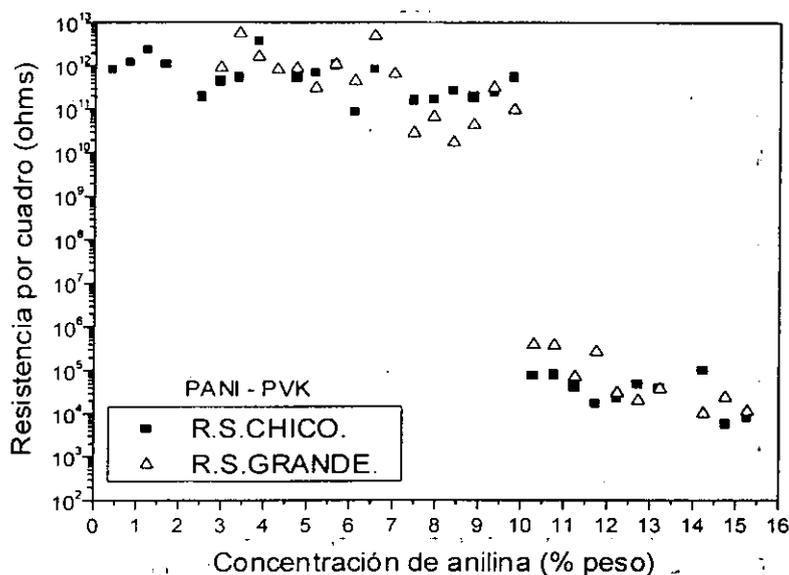


Fig. 3.3 R_c en función de la concentración de PANI para películas de composites de PANI-PVK.

Cabe mencionar que estos puntos de percolación son más bajos comparados con el punto de percolación de un composite que consiste de un polímero aislante y una fase conductora inorgánica (en el caso del compuesto APA-CuS su Pc es casi de 40% en peso) [37a,38]. Esto nos dice que para composites de 2 polímeros, uno conductor (PANI) y otro aislante (PMMA, PVK y PS), un porcentaje en peso pequeño del polímero conductor es suficiente para formar una red interconectada conductora en el composite. Tomando en cuenta el hecho de que en los polímeros conductores la corriente eléctrica fluye básicamente a lo largo de sus cadenas conjugadas, el fenómeno de percolación bajo en estos recubrimientos composites, implica unas interacciones intermoleculares altas entre los 2 constituyentes de los composites, es decir la interacción entre los dos componentes es a nivel molecular comparado con composites orgánico-inorgánico, en donde la fase conductiva consiste de partículas aglomeradas de tamaño pequeño del orden de micrómetros y la mezcla entre dos fases es de baja eficiencia en el sentido que la trayectoria de conductividad debe formarse por conectar partículas conductoras y no por moléculas.

Por último, con el fin de verificar que la polimerización en las películas de composites de PMMA-PANI es superficial y en PVK-PANI es volumétrica, las

muestras preparadas de los mismos por spin-coating se desprendieron del sustrato de vidrio y se les midió la resistencia por cuadro por ambos lados de la película (lado 1 y lado 2), el espesor de las películas preparadas por esta técnica fueron de 25 μm , los resultados fueron los siguientes:

MUESTRA	$R_{\square}(1) \Omega$	$R_{\square}(2) \Omega$
PANI-PMMA	5.51×10^5	2.09×10^{11}
PANI-PVK	5.952×10^5	3.50×10^6

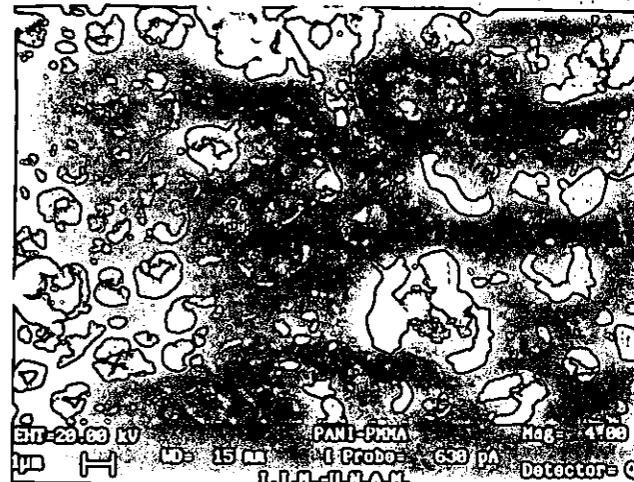
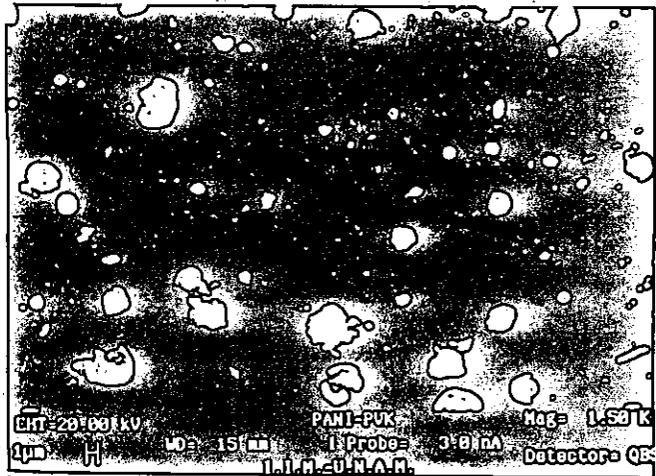
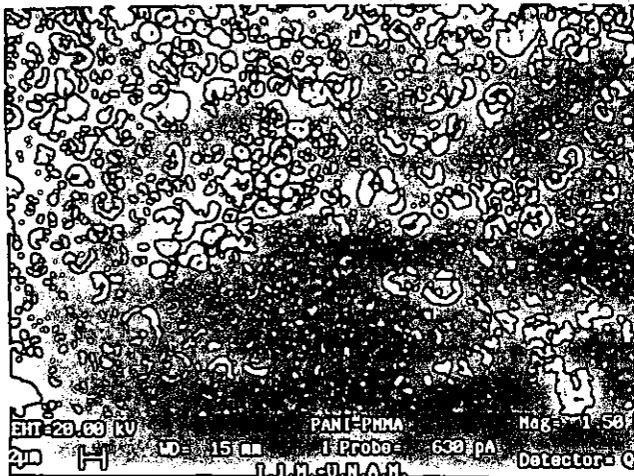
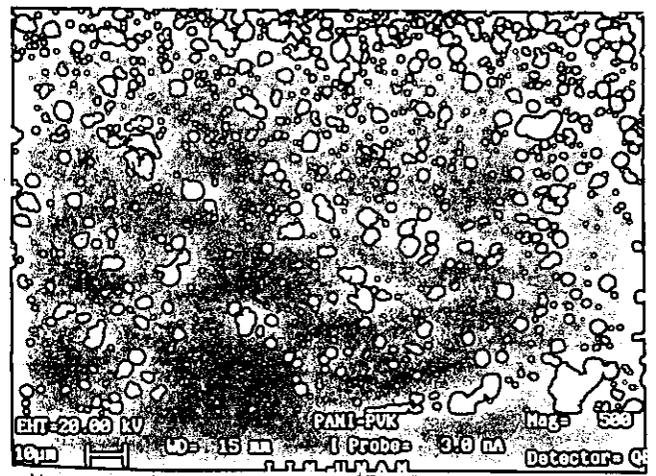
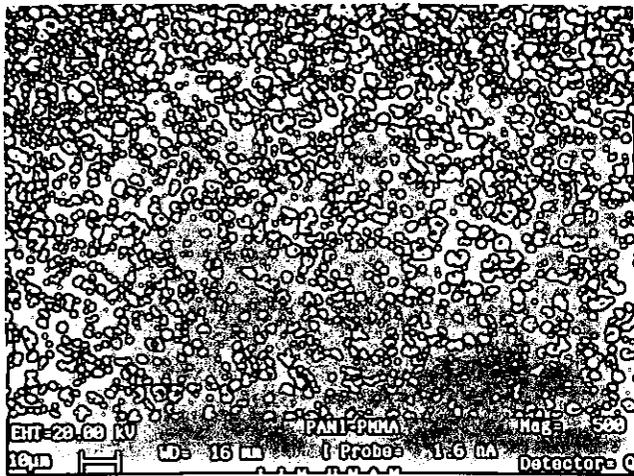
De los resultados vemos que la resistencia por cuadro de los dos lados de la muestra PANI-PMMA ($R_{\square}(1)$ y $R_{\square}(2)$), son muy diferentes, lo cual implica que el polímero PANI se concentra básicamente en una cara de la muestra (la que estaba en contacto con el vapor oxidante). Por lo tanto, la polimerización de anilina en PMMA es superficial. En el caso de PANI-PVK, $R_{\square}(1)$ y $R_{\square}(2)$ son semejantes, difieren solamente un orden de magnitud pero siguen siendo semiconductores, lo que implica que la PANI se distribuye en todo el volumen de la película. Por lo tanto, la polimerización de anilina en PVK es volumétrica.

Cabe mencionar que la discrepancia grande que se muestra en las gráficas de R_{\square} , se debe a la no homogeneidad de las muestras.

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Para conocer la morfología de la superficie de las películas de los compositos de PANI, estas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM, Cambridge LEICA, Mod. Stereoscan 440) sobre un portamuestra completamente limpio (con ultrasonido y acetona) y pulido se fijó una pieza de muestra de las películas de compositos (alrededor de 1cm x 1cm en tamaño) y se recubrió con una capa delgada de oro para evitar la acumulación de carga superficial y calidad de imagen.

Como puede observarse de las fotos (figura 3.4), las películas de compositos de PANI-PMMA (5% en peso de anilina) muestran claramente una morfología de superficie granular con tamaño de granos de alrededor de 1 μm de diámetro, mientras que la morfología superficial de PANI-PVK (también 5% en peso de anilina) no muestra tal estructura; parece que los granos de PANI están escondidos dentro del PVK. Cabe mencionar, que a simple vista se observa una diferencia en la superficie de las dos películas: la superficie de las muestras PANI-PMMA muestran un color verde opaco, igual que una película de PANI sola, mientras que las muestras PANI-PVK muestran un color verde brillante. Por lo tanto, esto indica que sobre el tope de la superficie de las películas de compositos de PANI-PMMA hay una alta concentración de PANI con una estructura granular, lo que soporta lo que se ha venido diciendo de la polimerización superficial en las películas PANI-PMMA. Por otro lado, también se corrobora la difusión de la PANI en el volumen de PVK, dando una polimerización volumétrica.



PANI-PMMA

PANI-PVK

Fig. 3.4 Morfología de las superficies de las películas compuestas de PANI-PMMA y PANI-PVK observado en SEM a diferentes magnificaciones.

3.1.3. Estudio de la estabilidad química.

Se sabe que la conductividad eléctrica de PANI pasa de estado conductor a aislante cuando está en contacto con agua. Para ver la influencia de los polímeros matriz sobre la estabilidad química de las propiedades eléctricas de la polianilina, los cuales son químicamente estables en disoluciones acuosas, se determinó la resistencia por cuadro como una función de pH (de 0 a 14 dado por NaOH con H₂O) de la disolución en donde se encuentra para las películas de PANI, PANI-PMMA, PANI-PVK y PANI-PS, con un tiempo de inmersión de 1 minuto (ver figura 3.5). Los valores de pH se midieron con el dispositivo The Oakton pH/mV/Rel mV/°C Benchtop Meter cuyo error es de ±0.02 pH, antes de las mediciones el equipo se calibra con dos o tres buffer dependiendo del rango que se vaya a medir. Los valores de pH se mantuvieron muy estables durante la medición, y el error en las mediciones fue de ± 0.1. Claramente se observa como la resistencia por cuadro de los compuestas de PANI se mantiene casi sin cambio con el barrido de pH de 0 a 14. Sin embargo, la película de PANI sola pierde su conductividad gradualmente al aumentar el pH de la disolución y a un pH mayor de 6, la película cambia de conductiva a aislante debido a la pérdida de protones (H⁺) cuando está en contacto con soluciones de pH neutro o básico. Esto nos indica que los polímeros matriz (PMMA, PS y PVK) protegen los iones H⁺ evitando que escapen de la película, es decir dan estabilidad al polímero conductor debido a la interacción intermolecular entre los dos polímeros. Los compositos se mantienen en un estado conductor aún después de haber sido sumergidas en disoluciones muy básicas.

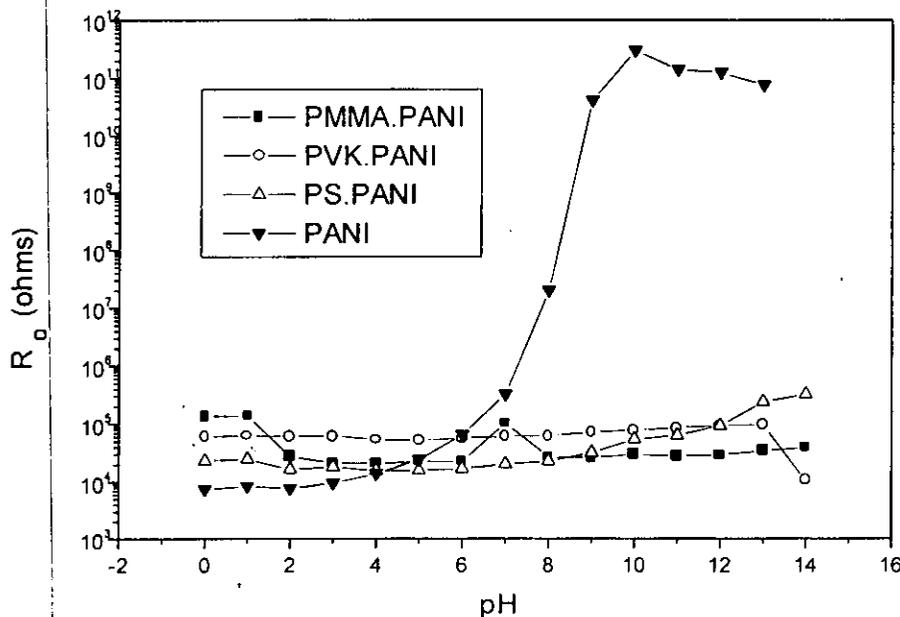


Fig. 3.5 R_0 en función de pH para las películas de PANI y sus compositos. Tiempo de inmersión de 1 minuto y temperatura ambiente.

Para ver el efecto del tiempo de inmersión de muestra en la estabilidad química de dichas películas, se midió la variación de la resistencia por cuadro con respecto al tiempo de inmersión en dos disoluciones acuosas con pH 9 y pH 13 (gráficas 3.6 y 3.7). En este caso, se hicieron dos grupos de pruebas (a y b, que corresponden a diferentes películas) para las dos disoluciones y para las tres películas de PANI.

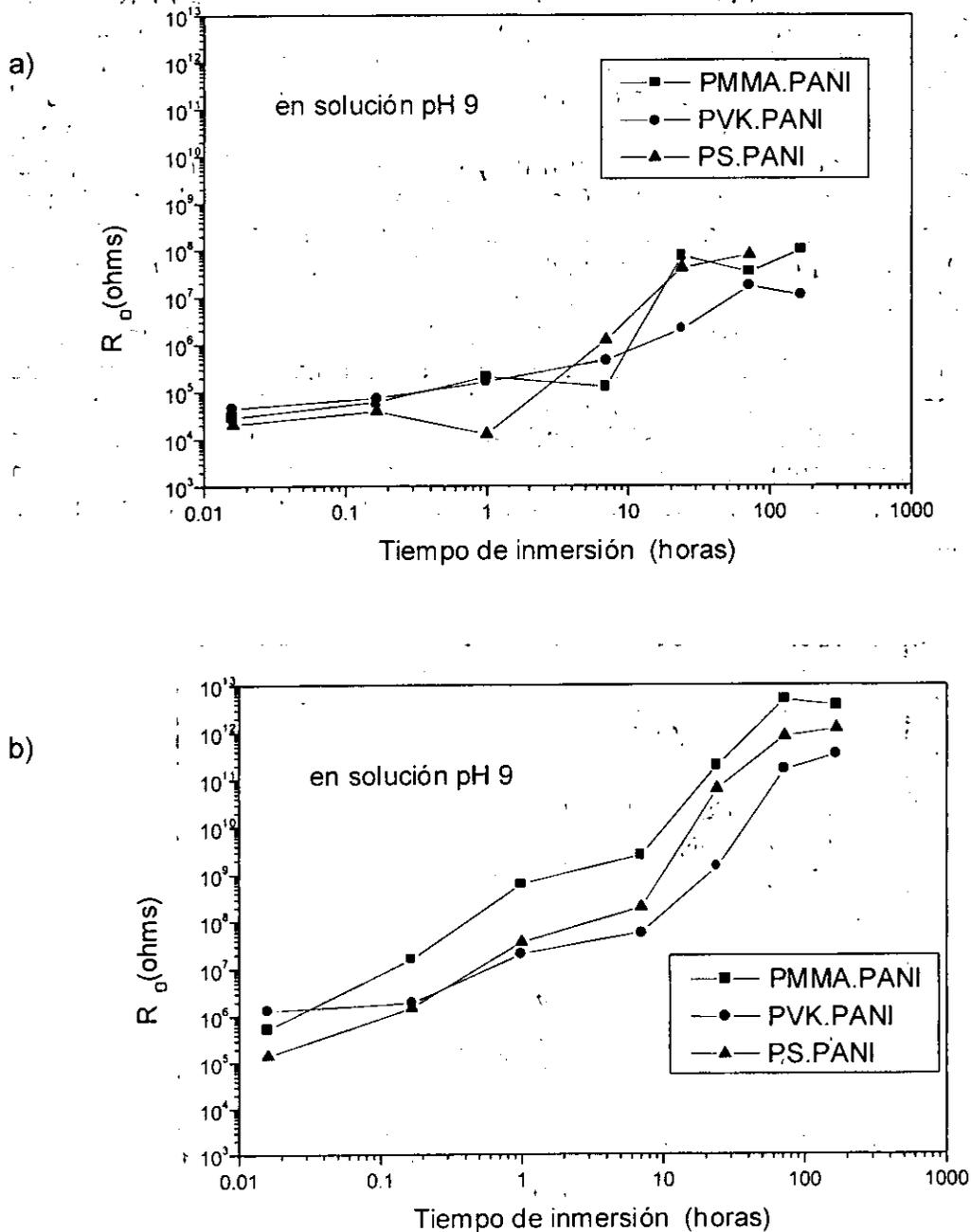


Fig. 3.6 R_0 en función del tiempo de inmersión a un pH de 9, de las películas compuestas de PANI. Las películas que se emplearon en las pruebas a y b no fueron las mismas.

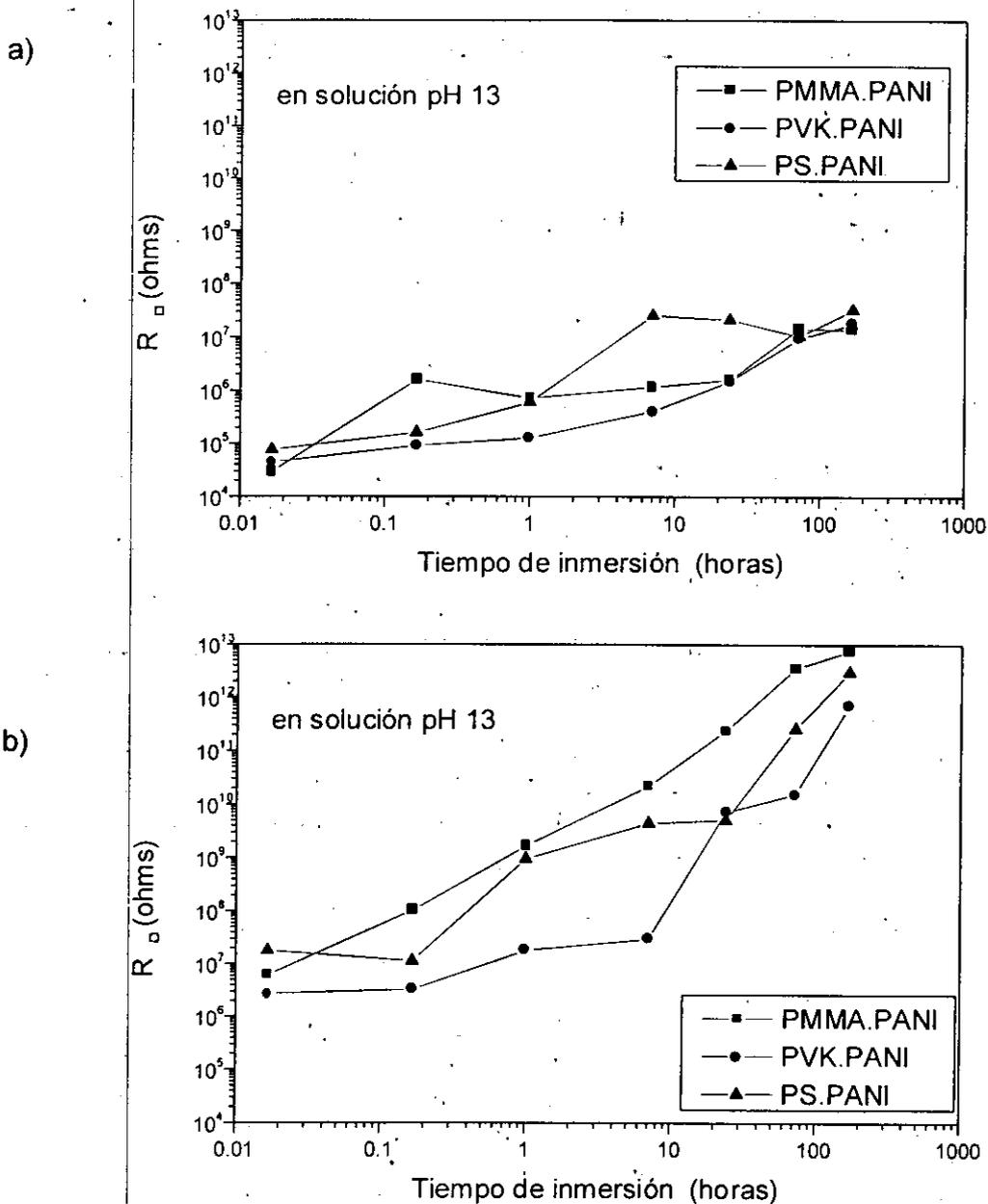


Fig. 3.7 R_0 en función del tiempo de inmersión a un pH de 13, de las películas compuestas de PANI

En los dos experimentos a los 2 pH diferentes, se observó un comportamiento semejante de las películas: los composites de PANI-PMMA y PANI-PS fueron más inestables que los composites de PANI-PVK a medida que se incrementa el tiempo de inmersión. Esto se debe a que la polianilina se forma en la zona cercana a la superficie de las películas de PANI-PMMA y PANI-PS, de

manera que el proceso de difusión de los iones H^+ de las películas a las disoluciones básicas es más rápida. Sin embargo, en el caso de las películas de PANI-PVK, como la polianilina está mezclada uniformemente en el polímero matriz, el proceso de difusión de los iones H^+ hacia las disoluciones básicas es más lento. Por otro lado, se observa que después de 10 horas de inmersión, se incrementa más rápido la resistencia por cuadro de las tres películas de los compositos.

Como se observa se incrementa gradualmente su R_{\square} con el tiempo de inmersión en ambas disoluciones de pH, pero el incremento es relativamente pequeño comparado al de PANI, con lo que se vuelve a corroborar que los polímeros matriz dan una protección al polímero conductor, haciéndolo más estable.

3.1.4. Estudio de la estabilidad Térmica.

Para las mediciones de estabilidad eléctrica de las películas de compositos de PANI con temperatura, las muestras se colocaron en un horno de temperatura controlada conectado con un sistema procesador de datos computarizado. Este sistema consistió de una fuente de voltaje HP4140B pA meter/DC, una unidad adquisición/control de datos HP3421A, una fuente de energía DC HP6024A y una computadora HP216/9000. Estas pruebas se hicieron a través de la medición de corriente eléctrica medida a 10 V sobre la superficie de las películas simples y compositos de PANI (con una concentración de anilina alrededor de 13% peso para PANI-PVK, 11% en peso para PANI-PMMA y 19% peso para PANI-PS). Las muestras fueron calentadas a una velocidad de $5^{\circ}Cmin^{-1}$, en aire, a presión atmosférica, en dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. Cabe mencionar que en el voltaje de medición de 10V, las muestras siguen muy bien la ley de ohm.

A continuación se muestra la corriente eléctrica en función de la temperatura para las películas de PANI(ES) y PANI-PVK (gráfica 3.8), PANI-PMMA y PANI-PS (gráfica 3.9). Claramente se observa de la figura 3.8, que la corriente eléctrica de la película PANI-PVK cambió muy lentamente hasta $150^{\circ}C$, después decreció más rápido. Sin embargo, después de los dos ciclos de calentamiento a 150 y $200^{\circ}C$ y enfriamiento a $50^{\circ}C$, la pérdida de la corriente eléctrica de la muestra fue alrededor de solo dos ordenes de magnitud. Por otro lado, la película simple de PANI fue estable hasta $120^{\circ}C$ y después empezó a perder su conductividad rápidamente. Después de haberla calentado a más de $200^{\circ}C$, la pérdida de la corriente eléctrica de la muestra fue mayor de 4 órdenes de magnitud (no se muestra completamente en la figura 3.8). Por lo tanto, la estabilidad térmica de las películas de PANI-PVK es superior a la estabilidad térmica de la película simple de PANI por alrededor de $30^{\circ}C$.

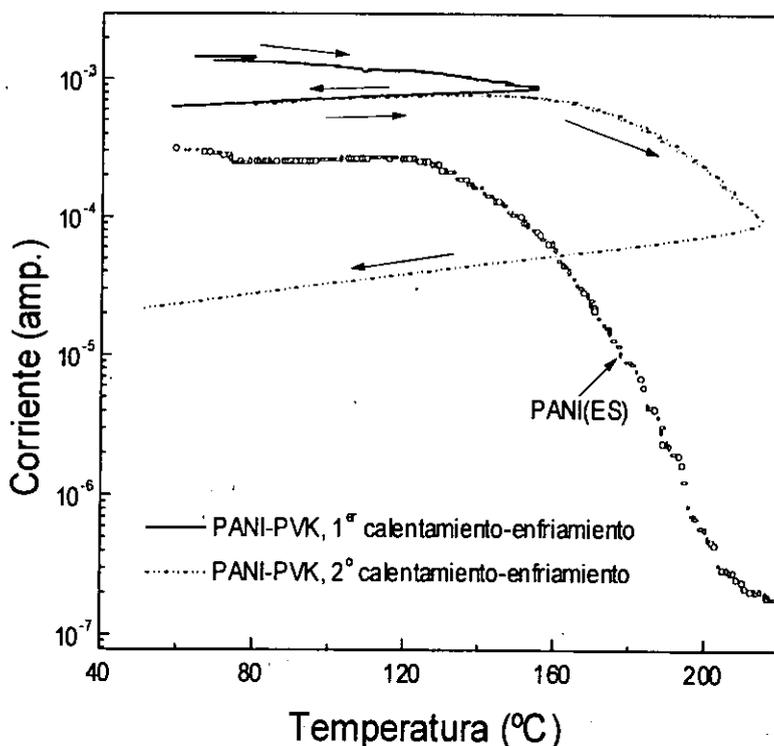


Fig. 3.8 Corriente eléctrica como una función de la temperatura para una película de compuesto de PANI-PVK (13% en peso de anilina) y película simple de PANI.

En cambio, las películas de PANI-PMMA y PANI-PS (figura 3.9) manifestaron estabilidad térmica semejante a la de PANI. Esto demuestra, que entre las tres películas de compuestos, la de PANI-PVK es más estable que la de PANI-PMMA y la de PANI-PS, esto puede explicarse por los diferentes modos de polimerización que existen entre ellas. La polimerización de los monómeros de anilina en la matriz de PMMA y la de PS se da en la superficie, por lo tanto es más fácil que se pierdan los protones dopantes de PANI al calentarse, en cambio, en la matriz de PVK la polimerización es volumétrica, por lo tanto los protones se encuentran más protegidos.

En un trabajo previo sobre la termogravimetría (TGA), se determinó que la polianilina no presentó pérdida de peso hasta 400 °C, lo cual indica que en el rango de medición de temperatura en las figuras 3.8 y 3.9, no debería ocurrir la descomposición de PANI.

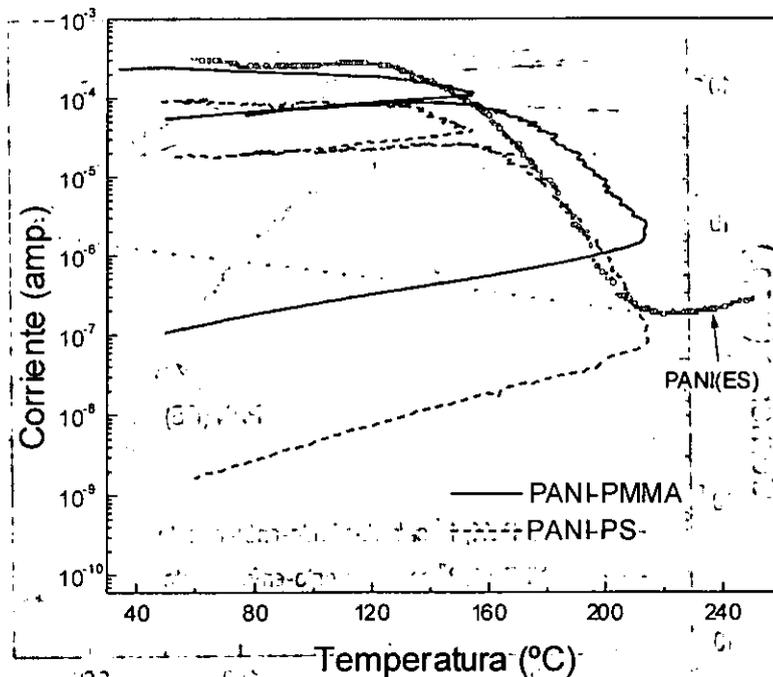


Fig. 3.9 Corriente eléctrica como una función de la temperatura para películas de composites de PANI-PMMA (11% en peso de anilina) y PANI-PS (19% en peso de anilina).

3.1.5. Caracterización FTIR.

El espectro infrarrojo es un registro de intensidad de luz infrarroja transmitida a través de una muestra contra longitud de onda. Este se considera como una de las propiedades más características de un compuesto. La región infrarroja de espectro abarca radiación de longitudes de onda de 0.75 a 200 μm . Esta radiación provoca en una molécula modificaciones de sus estados vibracionales, que pueden ser modelados considerando que los enlaces entre los átomos se comporten como resortes, en cuyas puntas se encuentran sendas masas [83].

Las especies moleculares orgánicas e inorgánicas que presenten modos vibracionales que modifiquen el momento dipolar de la molécula, absorben en la región infrarroja. El espectro infrarrojo determina un número extraordinariamente grande de sustancias. La espectroscopía infrarroja en la región de 4000 – 400 cm^{-1} (2.5 a 25 μm) se usa más frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos, porque la gran mayoría de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos están en esta zona, las cuales proporcionan numerosos máximos y mínimos que pueden emplearse para fines de comparación, estudios de modificación, identificación de grupos funcionales, etc.

Todas las moléculas están formadas por átomos ligados mediante enlaces químicos. El movimiento de átomos y enlaces químicos pueden compararse con un sistema comprendido de resortes y esferas en constante movimiento. Su movimiento puede considerarse formado por dos componentes, las vibraciones de alargamiento y las de flexión. Las posibles vibraciones del grupo metilo (-CH₂) se muestran como ejemplo en la figura 3.10; en donde los signos + y - denotan vibraciones en la dirección perpendicular al plano (+ movimiento del plano de la página al lector y - movimiento del plano de la hoja alejándose del lector).

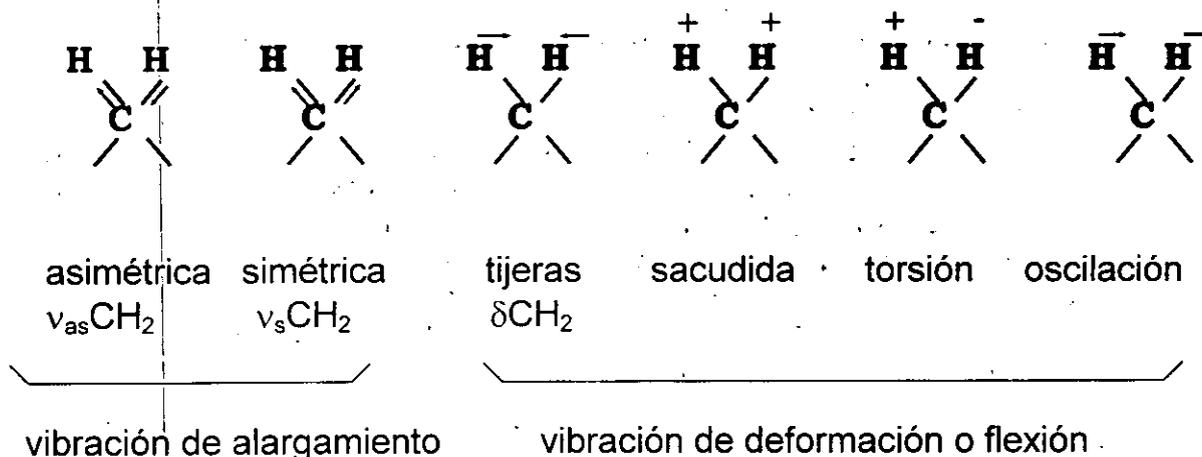


Fig. 3.10 Vibraciones del grupo metilo [83].

La frecuencia de estas vibraciones no sólo depende de la naturaleza de los enlaces de los átomos, tales como enlaces C-H y C-O, sino que también están afectadas por la molécula entera y su medio ambiente.

Solo el haz infrarrojo con una frecuencia exactamente correspondiente a aquella que se requiere para aumentar el nivel de energía de un enlace será absorbido, es decir, la amplitud de la vibración particular es incrementada repentinamente por una cierta cantidad y no gradualmente. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias y la energía absorbida se utilizará para modificar las amplitudes de los modos vibracionales en enlaces de alargamiento o flexión. El haz transmitido, correspondiente a la región de absorción quedará debilitado, y así un registro de la intensidad del haz infrarrojo transmitido contra número de onda o longitud de onda darán una curva mostrando bandas de absorción. Este es el espectro infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que es una variante de la técnica que se acaba de describir, se utilizó en este trabajo para estudiar la interacción intermolecular entre la polianilina y los dos polímeros aislantes PMMA y PVK, que representan un caso de polimerización superficial y

volumétrica de PANI, respectivamente. Así mismo para determinar la presencia de PANI dentro de las matrices poliméricas aislantes.

Los espectros de FTIR fueron registrados en un Espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 5PC, bajo condiciones estándar: detector TGS, colección de datos a 4 cm^{-1} , 32 barridos y ganancia de 1. El análisis de los datos se realizó en una estación de trabajo Nicolet modelo 680.

En efecto, los espectros de FTIR (figuras 3.11 y 3.12), muestran la incorporación de PANI en las matrices de PMMA y PVK a través de la aparición de las bandas de absorción de los enlaces dobles de carbonos de los anillos benzenoides y quinoides. En particular, en las películas de composites de PMMA-PANI, la formación de polianilina está indicada por la presencia de la banda en 1612 cm^{-1} y el hombro en 1318 cm^{-1} , además del incremento en la intensidad de la banda de 715 cm^{-1} que pasó a ser de la misma intensidad del PANI. Cabe destacar que los espectros de FT-IR de las películas de composites de PANI-PMMA son superposición de los de PMMA y PANI; en ellos no se observa ninguna banda nueva o modificada originada por una posible reacción química entre los dos polímeros. En las tablas 1 y 2 se especifica el significado de cada banda de absorción en infrarrojo de PMMA y de PANI.

Tabla 1. Asignación de las bandas de FTIR de PMMA [38,83]

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ASIGNACION
2958 s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2861 m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1743 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$
1501 m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{b}}$
1453 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, CH_2 tijera
1398 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1435 w	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ en $-\text{COOCH}_3$
1286 m, 1253 m	$\nu(\text{CO})$
1195 s	$\nu(\text{COC})$
1163 s	$\nu(\text{COC})$
1163 s, 1128 w, 820 w, 756 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ en $-\text{COOCH}_3$
997 m	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{r}}$
965 w	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{r}}$
852 w	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{r}}$
756 m	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{r}}$
725 w	$(\text{CH}_2)_{\text{n}}$ rock

Tabla 2. Asignación de las bandas de FTIR de PANI [84, 85].

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ASIGNACION
1668 w	ν (C=N)
1600vs,b	ν (C=C) de anillos quinoide
1612 w, 1600 f, 1499 f, 1494 m	Núcleos fenilo Vibraciones de anillos fenilo ó bencénico
1499vs,b (1994vs)	ν (C=C) de anillos benzenoide
1328vs,b	ν (C-N) en QBQ, QBB, BBQ ν (C-N) de aminas aromáticas
1248 s	ν (C-N) en BBB δ (C-N) de aminas aromáticas
1159 vs,b	N=Q=N, también se ha atribuido a la protonación de la emeraldina base, así como a un alto grado de deslocalización electrónica de PANI Vibración B-NH ⁺ =Q, indica que PANI es conductiva y está en la forma ES.
1009, vw	ν (C-H) aromático
826 vs	C-H bending del anillo aromático Anillo benzeno 1,4,disustituido

w=débil, vs=muy fuerte, b=ancho, s=fuerte, vw=muy débil, m= medio

Por último, en las películas de compositos PANI-PVK, se obtienen las mismas conclusiones que las de PANI-PMMA: la presencia de polianilina en los compositos indicada por la aparición de las bandas concentradas en 1248, 887 y 715 cm^{-1} . Tampoco se observa ninguna banda nueva ocasionada por una interacción química entre PANI y PVK.

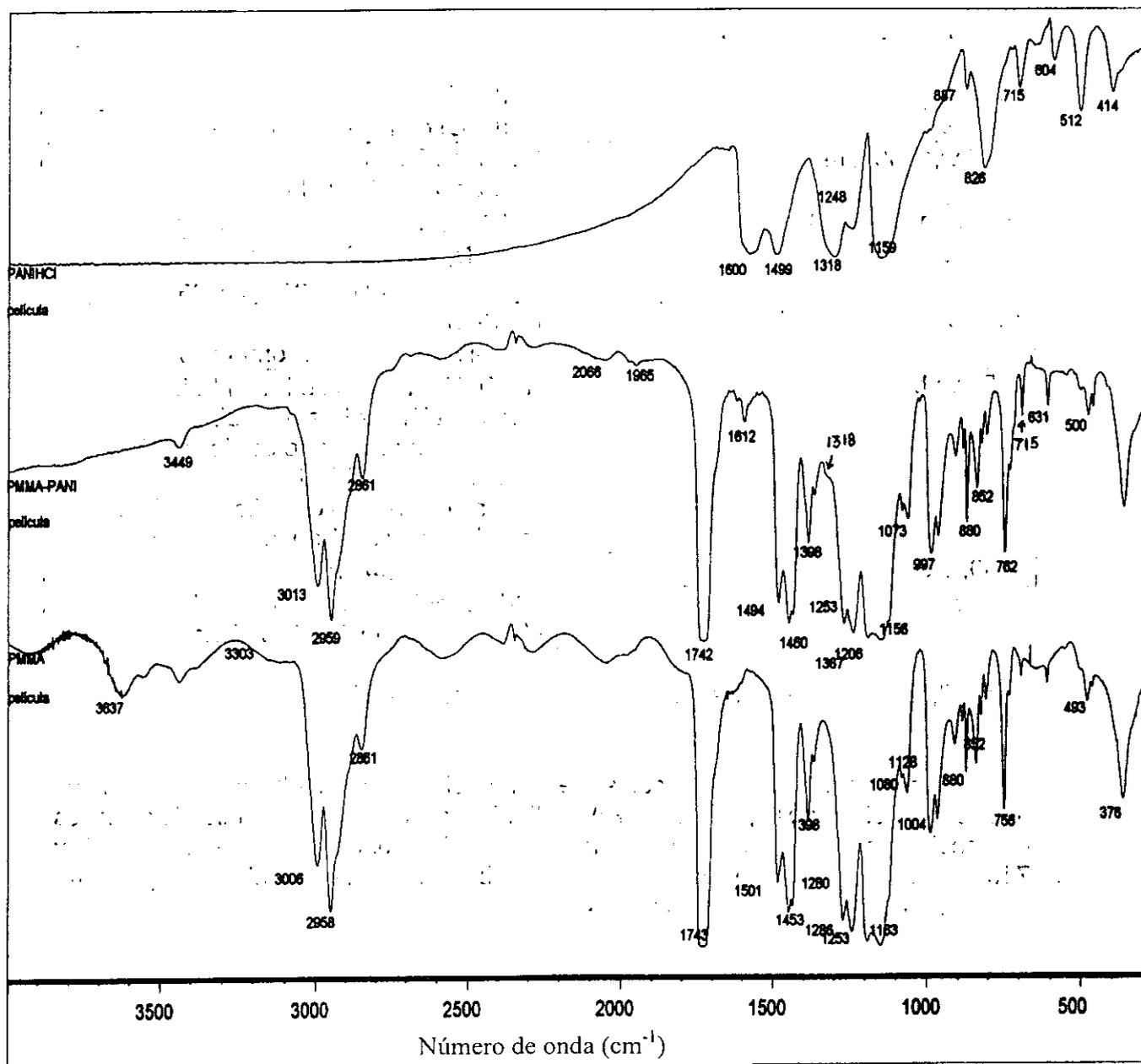


Fig. 3.11 Espectro IR de la película de PANI, de PMMA y del compuesto PANI-PMMA.

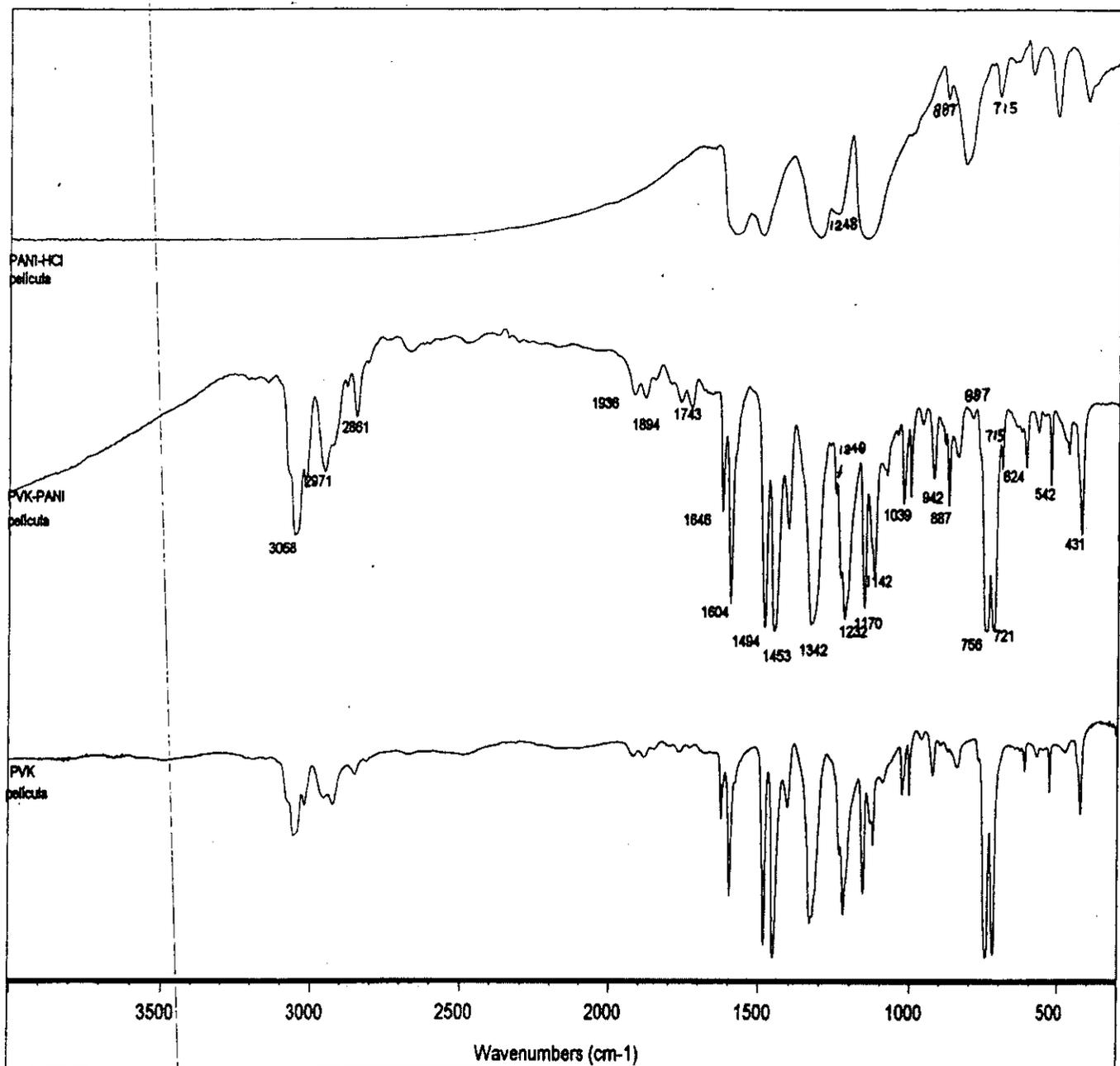


Fig. 3.12 Espectro IR de la película de PANI, de PVK y del compuesto PANI-PVK.

3.1.6. Caracterización espectroscópica UV-vis.

Los espectros de absorbanza y transmitancia óptica de las películas se registraron en un espectrofotómetro UV-VIS-IR, marca SHIMADZU, modelo UV3101PC en el rango de longitud de onda de 290 a 2200 nm.

Para las pruebas de espectroscopia UV-VIS, se empleó como referencia el sustrato donde fue depositada la película (portaobjetos de vidrio aislante ó sustrato de PMMA comercial (acrílico).

A continuación se muestran los espectros de transmitancia óptica respectivamente de las películas de los composites de PANI: PANI-PMMA (gráfica 3.13), PANI-PS (gráfica 3.14) y PANI-PVK (gráfica 3.15). Los espectros se obtuvieron a diferentes concentraciones de la fase conductora en cada polímero aislante, con el fin de observar la aparición de la estructura electrónica de PANI en los materiales composites.

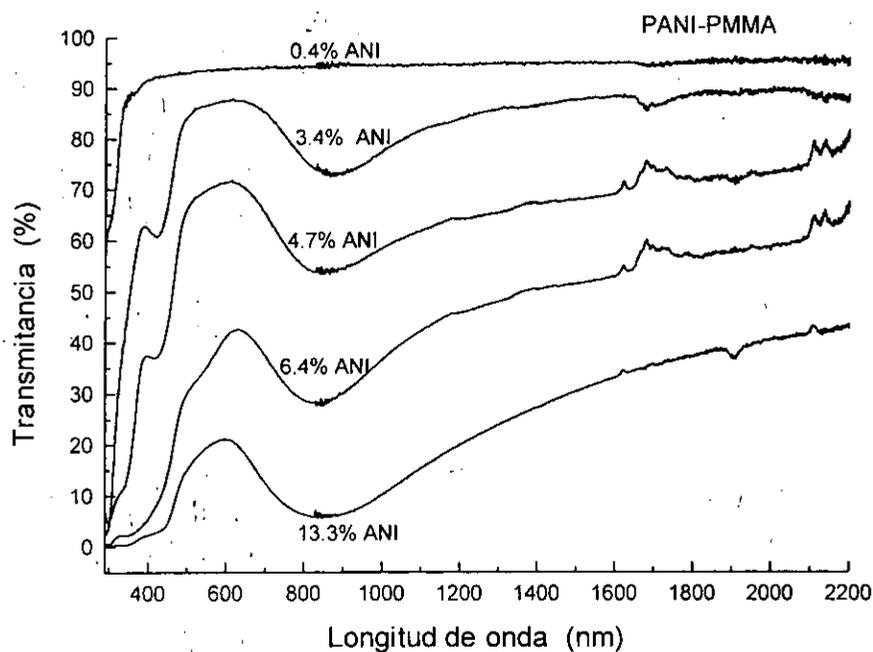


Fig. 3.13 Transmitancia óptica de películas de composites de PANI-PMMA, depositadas sobre sustratos de PMMA comercial (acrílico).

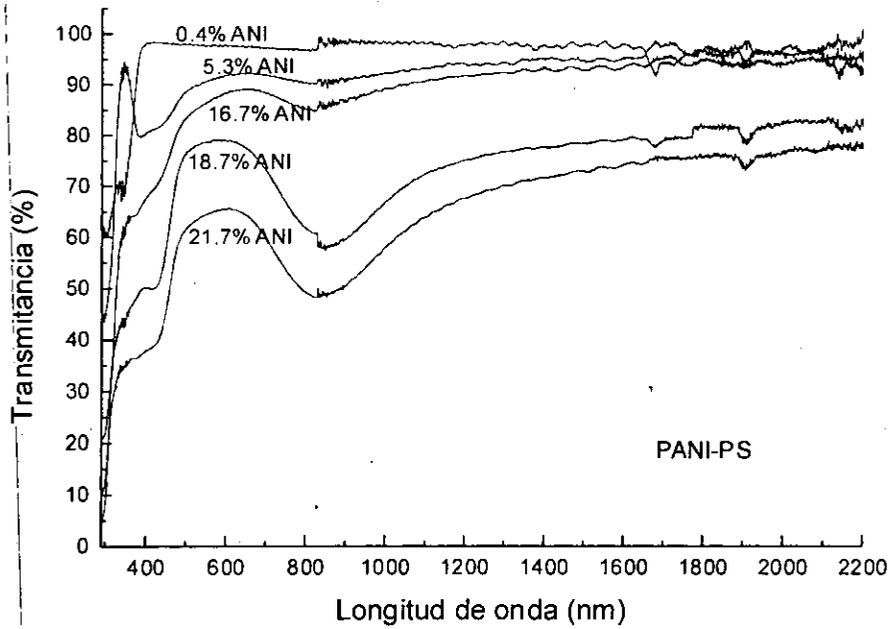


Fig. 3.14 Transmittancia óptica de películas de composites de PANI-PS, depositadas sobre substratos de PMMA comercial (acrílico).

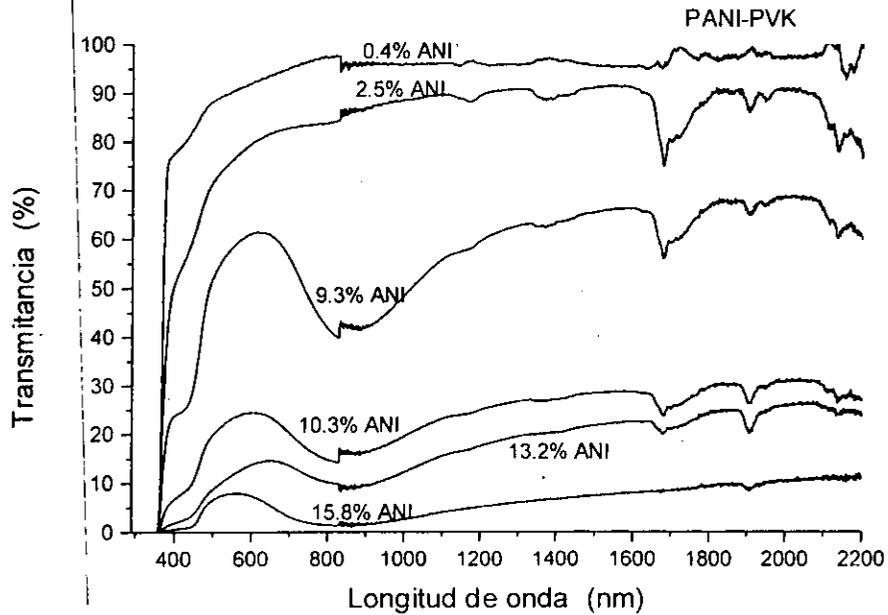
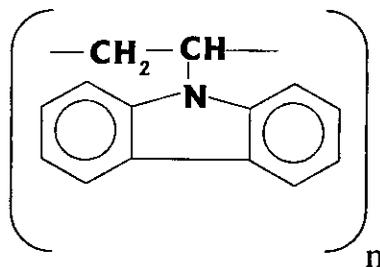


Fig. 3.15 Transmittancia óptica de películas de composites de PANI-PVK, depositadas sobre substratos de PMMA comercial (acrílico).

A continuación se muestra la estructura química del PVK:



La presencia de PANI en sus películas de composites se observa con el cambio de color de blanco transparente (color del polímero aislante) a verde (color de PANI) que se hace cada vez más intenso al incrementarse la concentración de PANI. Esto se refleja directamente en las intensidades de la transmitancia óptica de las películas. Como la anilina y los polímeros aislantes son transparentes en visible-infrarrojo cercano (360-1100 nm), la disminución de la transmitancia óptica que se observa en este rango al incrementar la concentración de anilina en las películas de composites se debe al incremento de la concentración de PANI en dichas películas. Los monómeros de anilina sí polimerizaron en las matrices de PMMA, PVK y PS, ya que al ir incrementando la concentración de anilina van apareciendo los picos clásicos en las curvas de absorbancia de un polímero conductor.

Para ver las diferentes transiciones electrónicas de PANI, se obtuvo el coeficiente de absorción óptico (α) por el espesor (t) a partir de la transmitancia óptica (T en %) usando la siguiente ecuación:

$$\alpha t = [\ln (100/T)]$$

En la gráfica 3.16 se muestran los espectros del coeficiente de absorción por espesor (αt) contra la energía fotónica para las películas de composites de PANI. Los espectros presentan tres picos de absorción anchos, el primer pico de absorción cerca de 1.46 eV (850 nm) se debe a las transiciones ópticas directas del nivel superior ocupado más alto de la banda de valencia a la banda polarón. El segundo pico de absorción alrededor de 3 eV (410 nm) está relacionado a las transiciones ópticas directas de la segunda banda ocupada superior más alta de la banda de valencia a la banda polarón. Y la tercera alrededor de 4 eV (310 nm) corresponde a las primeras transiciones electrónicas involucrando la banda defecto superior y la banda de conducción [37, 38, 52]. Por lo tanto los responsables de la conducción en PANI son los polarones como se mencionó en la sección 1.2.3.

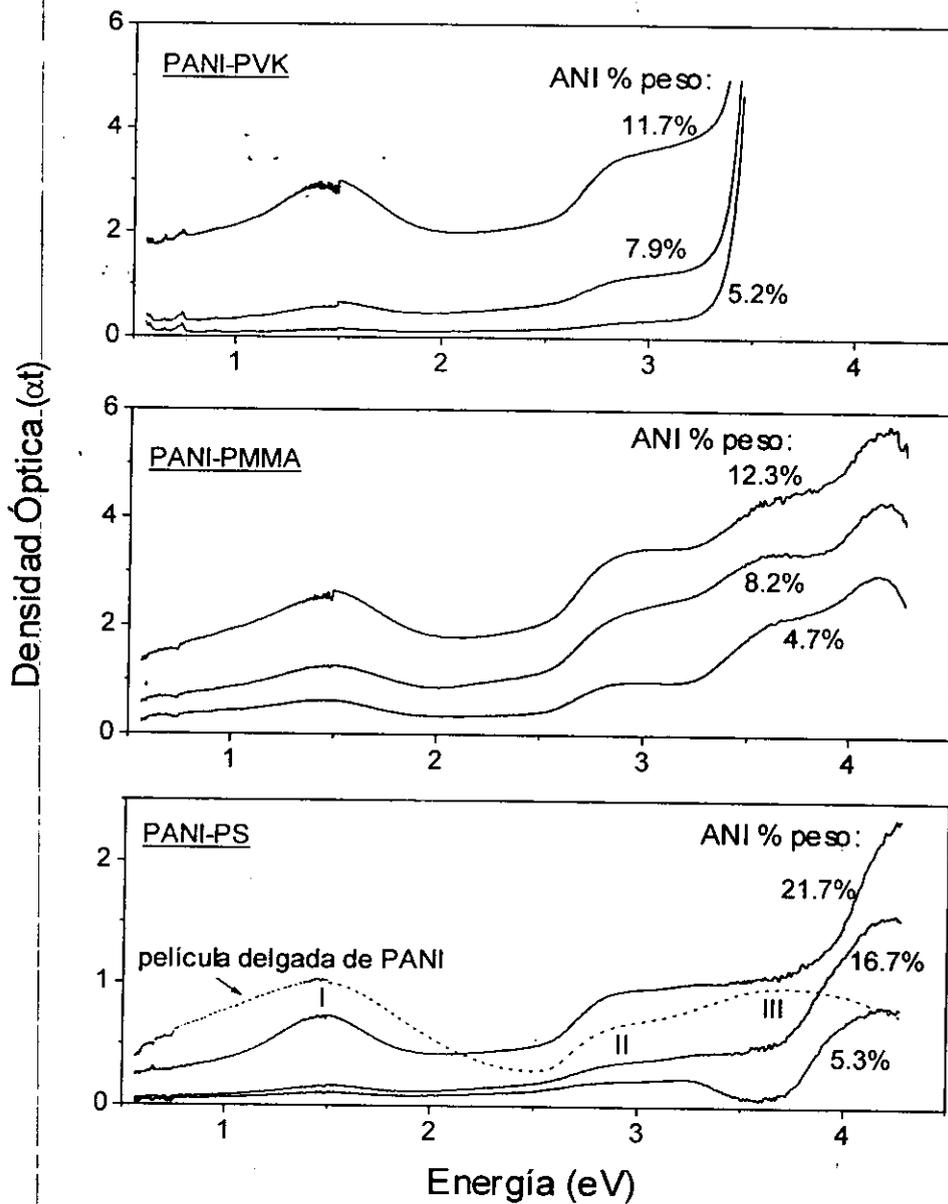


Fig. 3.16 Curvas de densidad óptica de las películas de composites de PANI-PVK, PANI-PMMA y PANI-PS y película simple de PANI (α es el coeficiente de adsorción y t es el grosor de la película)

En resumen, la caracterización óptica, eléctrica e IR, además del cambio de color de las películas indican que la polianilina fue formada en las matrices PMMA, PVK, PS.

3.2. Películas semiconductoras de PPy.

3.2.1. Estudio del punto de percolación y caracterización eléctrica en los materiales compósitos.

De la misma manera que las películas de compósitos de PANI, se realizó un barrido de concentración de pirrol en matrices poliméricas aislantes, poli(vinil acetato) (PVAc) y poli(vinil alcohol) (PVA), para identificar el cambio del aislante a conductor. En la figura 3.17 se presenta la respuesta eléctrica del recubrimiento PPy-PVAc a diferentes concentraciones de pirrol. En ella se observa no sólo un bajo punto de percolación (alrededor de 2.4% en peso de la fase conductora para los dos tipos de sustrato), sino también un fenómeno de percolación continuo, lo que indica un buen mezclado entre los dos componentes del compuesto. Por otro lado el obtener el mismo punto de percolación para los dos tamaños de sustrato diferentes nos indica que se da una polimerización volumétrica en el compuesto PANI-PVAc.

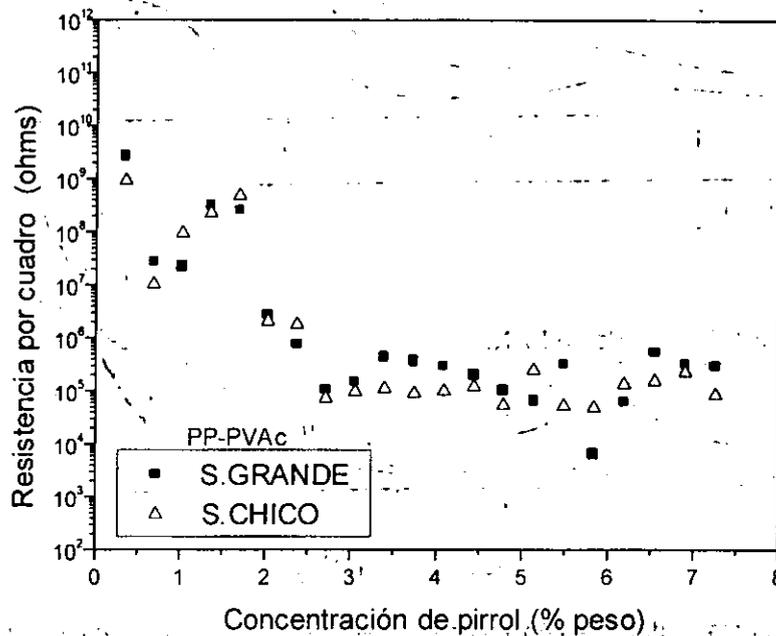


Fig. 3.17 R_{\square} en relación al % en peso de pirrol en la película de compuesto de PPy-PVAc.

Para el caso de los recubrimientos de PPy-PVA (figura 3.18), no se observa ninguna transición de la resistencia eléctrica de una fase aislante a una conductora, desde un 0.35% en peso de pirrol el recubrimiento fue conductor. Esto pudiera indicar que el punto de percolación sea menor a 0.35%. Por otro lado se observó que la respuesta de R_{\square} es la misma para ambos tamaños de sustrato.

Cabe mencionar que puesto que PVA y PVAc son eléctricamente aislantes con o sin fuente de hierro, la propiedad semiconductor de estas películas compuestas debe venir de pirrol polimerizado.

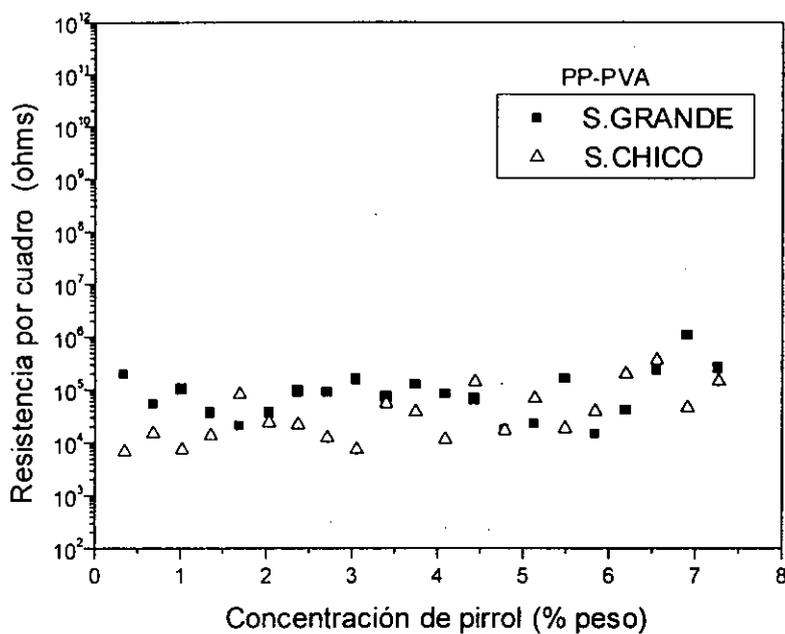


Fig. 3.18 R_{\square} en relación al % en peso de pirrol en la película de compuesto de PPy-PVA.

Por lo tanto, se concluye que en ambos tipos de recubrimientos PPy-PVAc y PPy-PVA, la polimerización de los monómeros pirrol dentro de la matriz es volumétrica. La presencia de un punto de percolación tan bajo nos indicaría una buena dispersión del polímero conductor con el polímero aislante.

Cabe mencionar que la discrepancia grande que se muestra en las gráficas de R_{\square} , se debe a la no homogeneidad de las muestras.

3.2.2. Estudio de la estabilidad química.

Al igual que PANI, el PPy es inestable al estar en contacto con medios básicos. En la gráfica 3.19, se muestra cómo aumenta la resistencia por cuadro de la película simple de PPy después de haber sido sumergida por un minuto en soluciones básicas. Por otro lado, claramente se ve cómo la película de compuesto de PPy-PVAc es mucho más estable que la película simple de PPy. Esto indica

que el polímero matriz sirvió como una barrera protectora para el PPy, impidiendo la pérdida de los protones en las soluciones básicas.

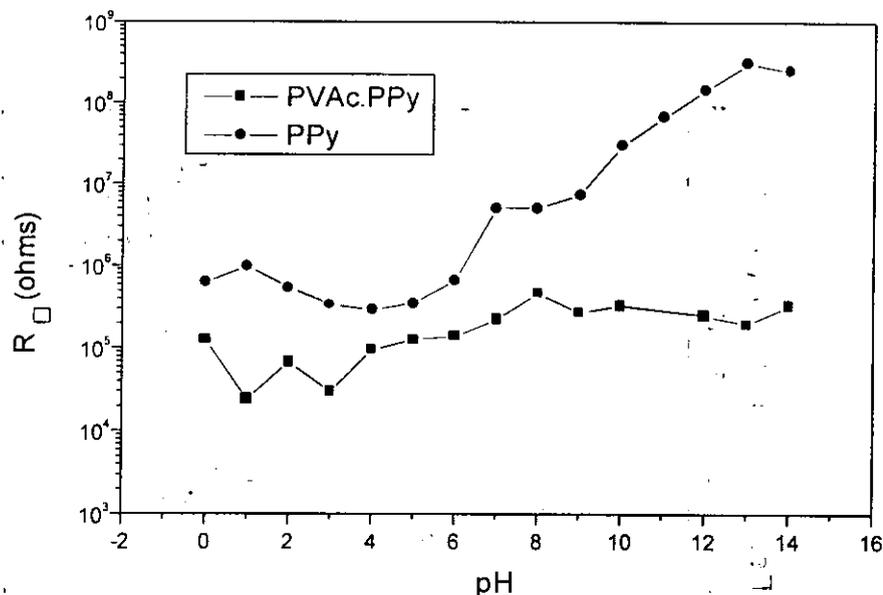


Fig. 3.19 R_0 en función de pH para las películas de PPy.

Se realizaron experimentos para la determinación de resistencia por cuadro de las películas de composites de PPy-PVAc en función del tiempo de inmersión en soluciones básicas de pH 9 y pH 13 (figuras 3.20 y 3.21).

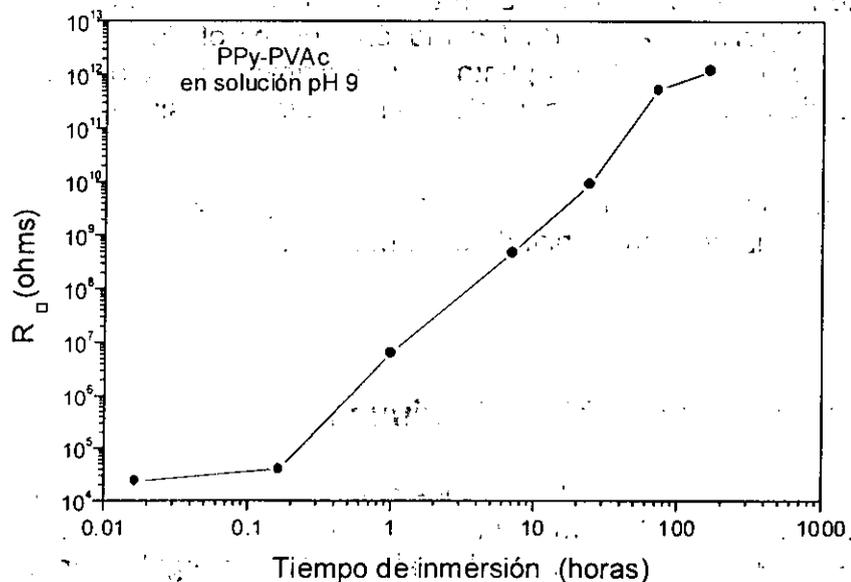


Fig. 3.20 R_0 en función del tiempo de inmersión a un pH de 9 para las películas de PPy-PVAc.

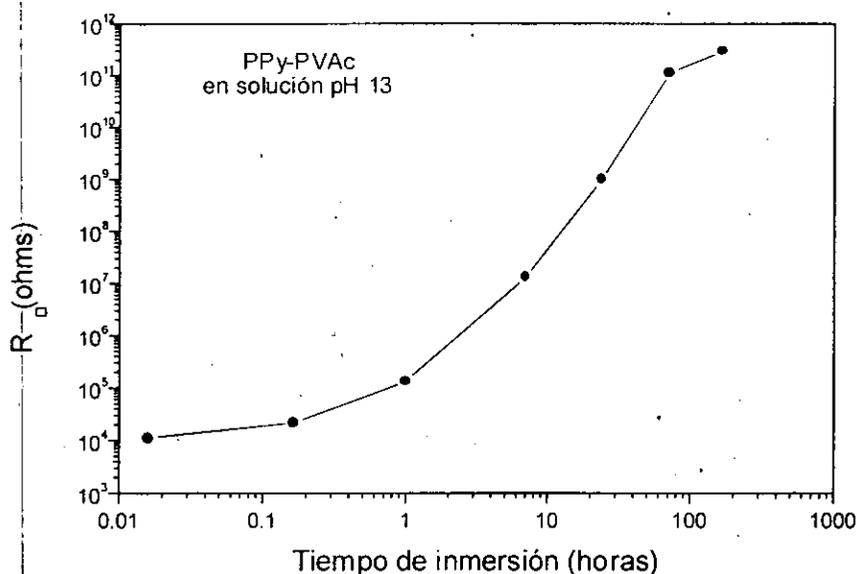


Fig. 3.21. R_0 en función del tiempo de inmersión a un pH de 13, para las películas de PPy-PVAc.

Como se puede observar de las gráficas al incrementar el tiempo de inmersión va aumentando la resistencia por cuadro de las películas de composites de PPy. Es clara la tendencia de la pérdida de conductividad eléctrica en función del tiempo de inmersión en soluciones básicas en estos materiales.

Las películas de composites de PP-PVA no pudieron ser medidas para su estabilidad química debido a que el polímero matriz es soluble en soluciones acuosas.

3.2.3. Estudio de la estabilidad Térmica.

Se midió el cambio de corriente de las muestras sometidas a tres ciclos de calentamiento consecutivos (figura 3.22): el primer ciclo fue de 40 – 80 – 50°C, el segundo ciclo fue de 50 – 100 – 50°C y el tercer ciclo fue de 50 – 130 – 50°C. Las muestras fueron calentadas a una razón de velocidad de 5°C/min, a presión atmosférica.

Se observó que las películas de composites de PPy-PVAc son muy estables en los dos primeros ciclos, es decir hasta 100°C se mantiene su corriente eléctrica en el orden de 10^{-7} A, durante el calentamiento se tiene una energía de activación de 0.093 eV. Posteriormente en el tercer ciclo hasta 100°C sigue siendo muy estable. Pasando esta temperatura la corriente aumenta constantemente llegando a una corriente eléctrica del orden de 10^{-6} A a una temperatura de 120°C.

Se obtuvo una energía de activación de 1.21 eV en el calentamiento de 104 a 116 °C. Por lo tanto no hay degradación de la conductividad, este es un comportamiento típico de semiconductores, donde se da un incremento en la conductividad con la temperatura.

Por otro lado las películas de composites de PPy-PVA en cada ciclo se fueron degradando las propiedades eléctricas de la película: inició en el primer ciclo con una corriente eléctrica del orden de 10^{-9} A llegó a un máximo de 10^{-8} A aproximadamente a 60°C (energía de activación de 0.84 eV), y después su conductividad se fue perdiendo lentamente hasta llegar a 80°C y durante el enfriamiento la pérdida de su conductividad fue más notoria llegando finalmente a una corriente eléctrica del orden de 10^{-11} A. En el segundo ciclo partiendo de este último punto sube a 10^{-10} A a una temperatura de 100°C y finalmente en el enfriamiento llegó a 10^{-12} A de corriente. Y finalmente en el tercer ciclo su conductividad fue todavía menor.

En el caso de las muestras de PVA con fuente de hierro, el comportamiento es semejante al de las películas compuestas de PPy-PVA solo que se redujeron totalmente las propiedades eléctricas desde el primer ciclo de calentamiento.

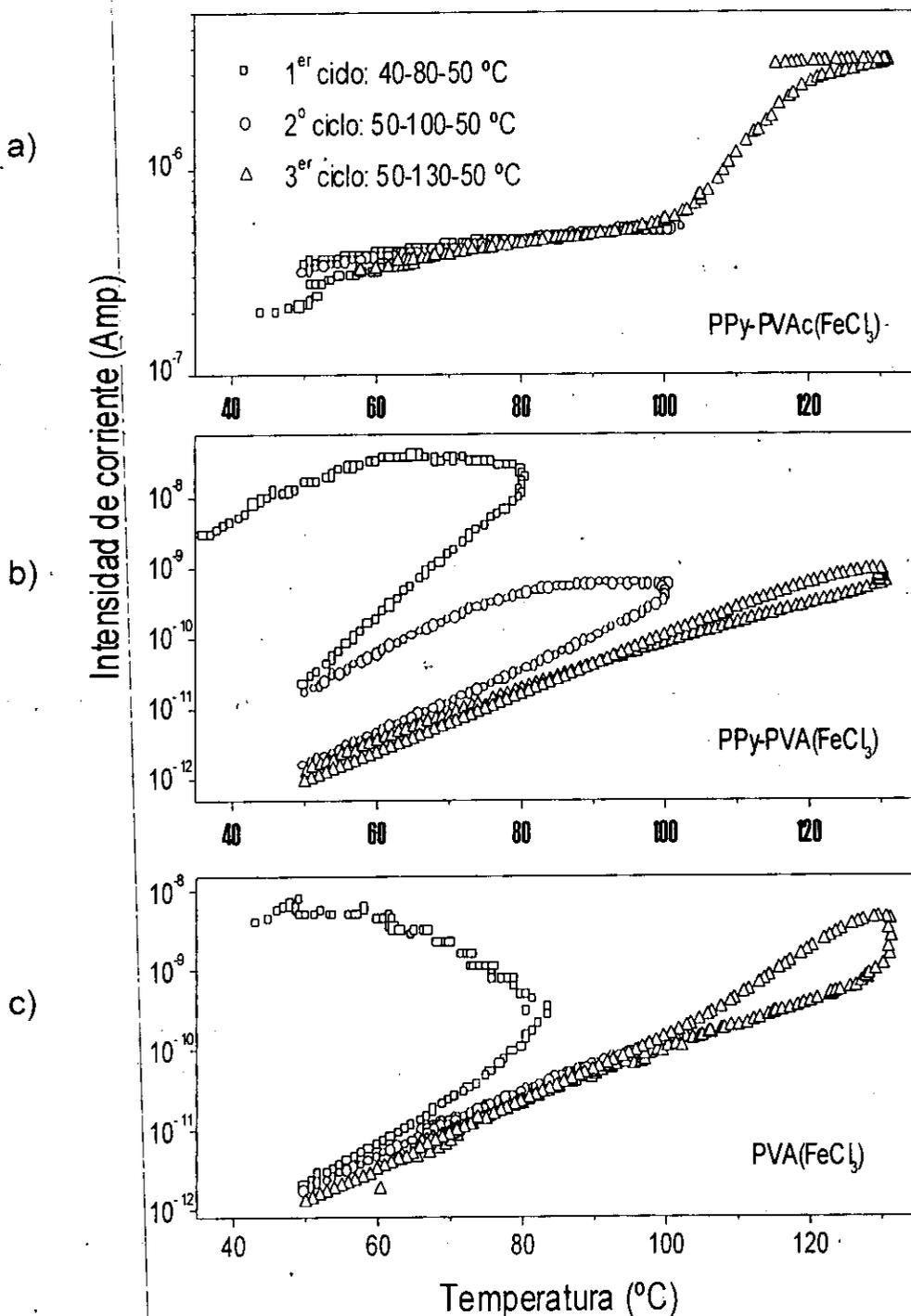


Fig. 3.22 Corriente eléctrica como una función de la temperatura para a) película de compuesto de PPy-PVAc(Fuente de hierro), b) película de compuesto de PPy-PVA(Fuente de hierro) y c) película de PVA(Fuente de hierro).

3.2.4. Caracterización FTIR.

Introducción

Para buscar el origen de la buena miscibilidad entre el polipirrol y los polímeros matriz (PVA y PVAc) se llevó a cabo el estudio por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, porque creíamos que la buena miscibilidad debió venir de alguna clase de interacción molecular entre el polímero conductor y el aislante y tal vez con el agente oxidante.

En esta sección se presenta la caracterización por espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) de las interacciones entre el polipirrol y los dos polímeros aislantes PVA y PVAc. Se caracterizó una película de cloruro férrico y ferroso, obtenidas de una solución en metanol y se depositaron sobre una ventana de KBr. Así mismo se obtuvo el espectro de la película del polímero aislante con la fuente de hierro (PVA(Fuente de hierro)), de los polímeros matrices (PVA y PVAc) y del polvo de PPy obtenido por baño químico con el cual se formó una pastilla con KBr. Posteriormente se caracterizaron los materiales compositos a diferentes concentraciones de PPy en cada polímero matriz, con el propósito de ver la incorporación gradual del PPy en el polímero matriz y finalmente se caracterizaron las películas de PPy-PVA a diferentes temperaturas. Las películas fueron calentadas en un horno de calentamiento resistivo, el cual fue integrado al espectrofotómetro FTIR, lo que permitió las mediciones in situ del espectro FTIR a diferentes temperaturas 25-150°C para la misma muestra.

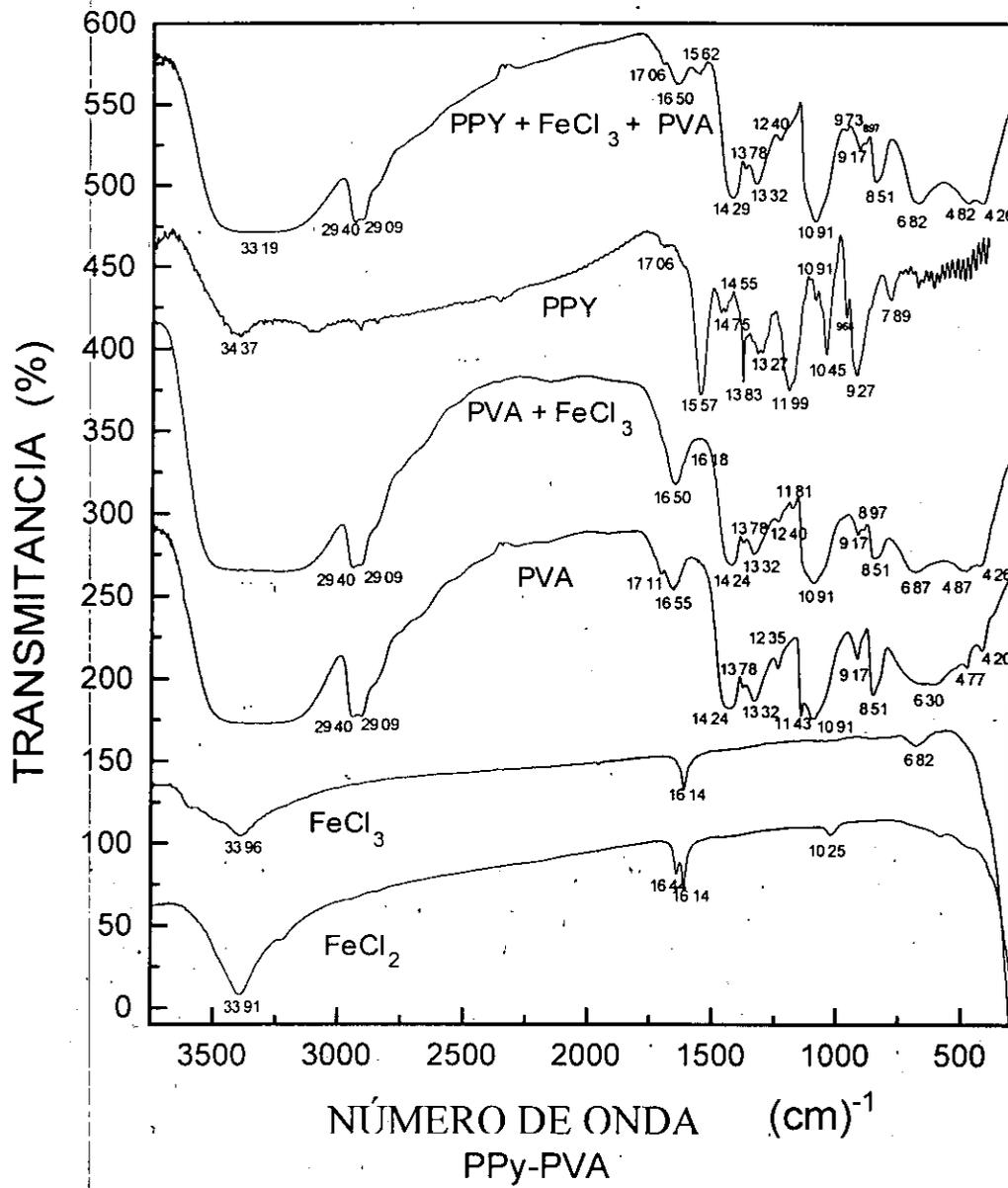
COMPOSITOS DE PPy-PVA

Interacción entre PVA y la fuente de hierro

A continuación en la figura 3.23, se muestran los espectros FTIR de la película del composito de PPy-PVA(Fuente de hierro) a una concentración de 2.76% de pirrol, así mismo se presentan los espectros de los reactivos empleados para la formación de dicho composito como son de las películas de la fuente de hierro, de la película de PVA, película de PVA con la fuente de hierro (PVA(Fuente de hierro)) y finalmente del polvo de PPy.

Se observa que el espectro de la fuente de hierro muestra las bandas de agua (alrededor de 3396 y 1614 cm^{-1}), la banda de estiramiento Fe-Cl, que es una absorción fuerte abajo de 500 cm^{-1} [86] y una banda débil a 682 cm^{-1} . Esta última probablemente se deba a la banda de estiramiento Fe-O [87], que puede ser debida a la presencia de impureza del óxido de hierro en la materia prima $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fuente de hierro), o algún óxido de hierro formado durante la preparación de la película de la fuente de hierro sobre el cristal KBr.

a)



b)

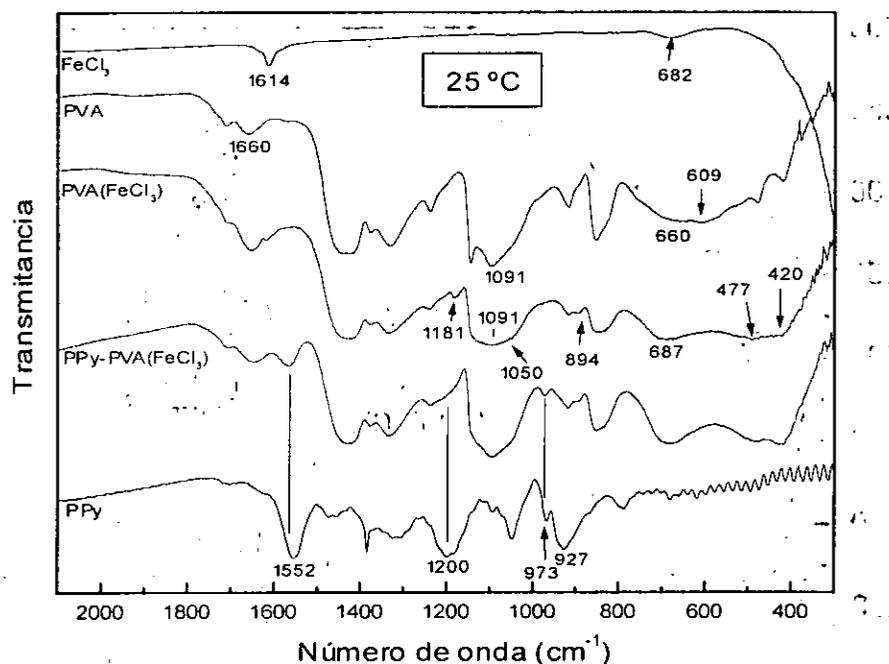


Fig. 3.23 Espectros FTIR de FeCl₂, Fuente de hierro, PVA, PVA con Fuente de hierro (PVA(Fuente de hierro)), PPy-PVA(Fuente de hierro) y PPy a) Espectros FTIR en el intervalo de longitud de onda de 3750 a 300 cm⁻¹, b) de 2100 a 300 cm⁻¹.

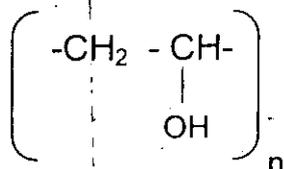
Cuando se agrega la fuente de hierro a la solución de la matriz polimérica (PVA), el espectro presentó el realce de las bandas 477 y 420 cm⁻¹ del PVA original, lo que puede ser originado por la superposición de la banda de estiramiento fuerte de la fuente de hierro sobre el espectro de PVA. También se presenta la banda 1614 cm⁻¹ de la fuente de hierro, y la banda ancha de 660-609 cm⁻¹ de PVA se cambia hacia 687 cm⁻¹. Este cambio y realce de la banda 687 cm⁻¹ en PVA(Fuente de hierro) no se puede explicar por la superposición de la banda débil de impureza de 682 cm⁻¹ de la fuente de hierro sobre la banda 630 cm⁻¹ del PVA. Esto debe venir de alguna nueva banda de estiramiento Fe-O. Además, con la adición de la fuente de hierro en PVA, las bandas originales de PVA 1143 y 1091 cm⁻¹ llegan a convertirse en una banda más ancha alrededor de 1091 cm⁻¹. El cambio sobre la primera banda puede ser resultado del cambio de la cristalinidad del PVA en la mezcla PVA(Fuente de hierro) [88]. Pero el cambio más notable de la banda es su realce alrededor de 1050 cm⁻¹ tanto en las películas PVA(Fuente de hierro) y en PPy-PVA(Fuente de hierro). De hecho en la referencia [88] se observa una nueva banda a 1058 cm⁻¹ en la mezcla PPy-PVA comparada con el espectro de PVA y PPy solos, lo cual desafortunadamente no se pudo explicar en esta referencia.

Tal vez el realce de la banda 1050 cm^{-1} de PVA(Fuente de fierro) a temperatura ambiente venga de la coordinación entre el PVA y la fuente de fierro. En la referencia 89 se menciona que el vapor de metanol adsorbido sobre una superficie de óxido metálico puede observarse en el espectro infrarrojo por la presencia de la coordinación de los átomos de oxígeno de los grupos $-\text{OH}$ con los átomos metálicos de los óxidos. Esta coordinación puede ser débil o fuerte, dependiendo de las diferentes clases de compuestos que se han formado después de que el vapor metanol es adsorbido sobre la superficie de óxido metálico. Cuando las moléculas de metanol son débilmente adsorbidas sobre el óxido de titanio, hay una interacción relativamente débil entre los átomos de oxígeno de los grupos $-\text{OH}$ con los átomos metálicos del óxido. El resultado de esta interacción es la formación del metanol coordinado sobre el óxido de titanio (con una temperatura de descomposición a $150\text{ }^\circ\text{C}$), que origina una banda de estiramiento en IR de O-C-H a 1160 cm^{-1} . Por otro lado, si el vapor de metanol se adsorbe fuertemente sobre la superficie de óxido de titanio, se puede formar tanto metoxi o formiato (ambos con una temperatura de descomposición a $350\text{ }^\circ\text{C}$). En el caso de formación de metoxi, los grupos $-\text{OH}$ de metanol desaparecen, y se presenta una banda de estiramiento C-O a $1050\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$. Y en el caso del compuesto formiato aparecen dos banda de vibración de los grupos $-\text{COO}$: el estiramiento asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ a 1560 cm^{-1} y el estiramiento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ a $1390\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro IR de PVA(Fuente de fierro) a temperatura ambiente se observa claramente que los grupos $-\text{OH}$ de PVA están presentes, y no hay evidencia de la presencia de las bandas $-\text{COO}$. Por lo tanto la posible interacción entre el PVA y Fuente de fierro deben ser grupos $-\text{OH}$ de PVA coordinados con los átomos de fierro. Es decir, el realce de la banda 1050 cm^{-1} en las películas PVA(Fuente de fierro) y también en PPy-PVA(Fuente de fierro) debe venir de una banda de estiramiento del (O-C-H), originado de la coordinación de los átomos de oxígeno de los grupos $-\text{OH}$ del PVA con los átomos de fierro. Y la misma interacción debe dar también la banda de estiramiento Fe-O alrededor de 687 cm^{-1} en este material. Por lo tanto el espectro infrarrojo del PVA(Fuente de fierro) sugiere una posible interacción molecular entre los dos componentes de la mezcla, que la fuente de fierro esta químicamente bien disuelto en la matriz PVA.

En las tablas 3, 4 se muestra la identificación de algunas bandas obtenidas para los compuestos:

PVA (alcohol de polivinilo)



...TABLA 3. Asignación de las bandas de FTIR de PVA. ...

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3483 – 3160	v(OH) de H ₂ O y de grupos OH de PVA [83]
2940	v _{as} (CH ₂) [83]
2909	v(C-H) [84]
2848	v(CH) [83]
1711	v _s (CH ₂) [83]
1655	Estiramiento C=O [85]
1506-1399	δ(OH) de grupos OH de PVA
1400	δ(CH) [83,85]
1470	δ(CH ₂) tijera [83]
1422	v(CH ₂) [84]
1378	δ(OH) flexión en el plano acoplado a δ(CH) sacudida [90]
1332	v(C-O) de ester [83]
1235	δ(OH) acoplado con CH sacudida [90]
1143	δ(C-O-H) [90]
1091	vibración de sacudida C-H [85]
917	v(C-O) [88]
851	v(C-O) [84]
600-700	v(CCO) estiramiento fuera de fase [90]
	Vibración del esqueleto (v(CC)) [88]
	v(CCO) estiramiento fuera de fase [90]
	v _p (CH ₂) [86]
	Vibración del esqueleto [88]
	C-C-O estiramiento en fase
	Torsión OH banda ancha [88]
	Deformación C-OH fuera del plano [91]
	≈650 cm ⁻¹ banda ancha OH flexión [83]

W sacudida
T torsión

En la región de 1300-1100 cm⁻¹, se muestran absorciones que son causadas por CH₂ wagging (sacudida), CH₂ twisting (torsión) y CH₂ rocking (oscilación), pero usualmente son débiles [83].

Como es sabido, el PVA se prepara por la hidrólisis del poli(acetato de vinilo). Por lo tanto la presencia de las bandas C=O a 1711 cm⁻¹ y la banda v(C-O) a 1378 cm⁻¹, se deben al ester presente en la muestra de PVA que no esta totalmente hidrolizada (99%).

• PPy (polipirrol)

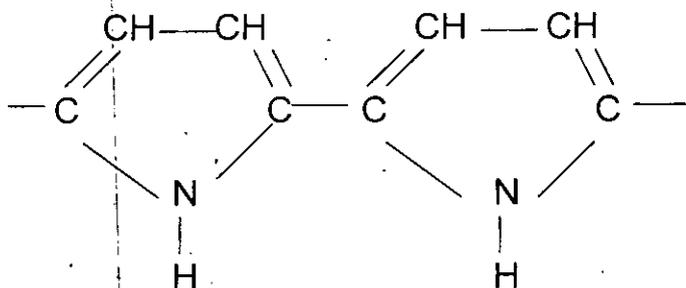


TABLA 4. Asignación de las bandas de FT-IR de PPy

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) DE LA BANDA	ASIGNACIÓN
3437	$\nu(\text{NH})$ [83,92]
3109	$\nu(\text{CH})$ débil [83]
1557	Vibraciones de estiramiento de anillo PPy [88,92] $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anillos aromáticos [83]
1475	
1455	Vibración de estiramiento de anillos pirrol [92]
1383	
1327	ν anillo [93]
1306	Vibración de estiramiento de anillos pirrol [92] $\delta(\text{CH})$ [86]
1199	Absorción electrónica de cadenas N-C [38] ν pulsación de anillo [93]
1045	$\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{N-H})$ [93]
968	$\delta(\text{C-N})$ [93] -C=C-H fuera del plano [93]
927	$\delta(\text{C-H})$ [93]
789	$\gamma(\text{C-H})$ [93]

Un número de autores reportan una banda fuerte no estructurada y ancha en la región $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ en muestras de polipirroles, lo cual se ha atribuido a la cola de una absorción electrónica en el IR cercano [92].

Fuente de hierro

TABLA 5. Asignación de las bandas de FT-IR de cloruro de hierro.

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1}) DE LA BANDA	ASIGNACIÓN
3396	$\nu(\text{OH})$ del agua
1614	
862	H_2O wag [86]
682	Probablemente al estiramiento FeO [87]
443-210	Vibración de estiramiento Fe-Cl [92]

Las interacciones entre el PVA y la fuente de hierro son aún más fuertes cuando se incrementa la temperatura, la figura 3.24, muestra que el PVA es muy estable hasta 130°C ; la desaparición de las bandas 1660 ($\delta(\text{H-O-H})$) y 660 ($\rho(\text{OH}_2)$) [86] a 80°C , se debe a la pérdida de humedad durante el calentamiento. Sin embargo, la interacción débil inicial entre los grupos $-\text{OH}$ del PVA y la fuente de hierro en PVA(Fuente de hierro), llega a ser un producto de coordinación más fuerte con el calentamiento (ver figura 3.25). Se observa que desde 80°C se presentan las bandas de estiramiento asimétricas de las especies $-\text{COO}$ a $1594\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$). La banda simétrica ($\nu_{\text{s}}(\text{COO})$) no se puede observar a la misma temperatura, sin embargo a 100°C se nota su presencia ($1499\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$) [86]. Al mismo tiempo, aparece la banda FeO a 535 cm^{-1} con las bandas de estiramiento $-\text{COO}$ cuando la temperatura se incrementa, esto sugiere que se forman óxidos de hierro en la película PVA(Fuente de hierro) al calentarse en aire. Finalmente a 130°C las bandas OH ($3500\text{-}3200$, 1429 , 1375 , 1099 cm^{-1}) del PVA desaparecieron completamente en la película PVA(Fuente de hierro).

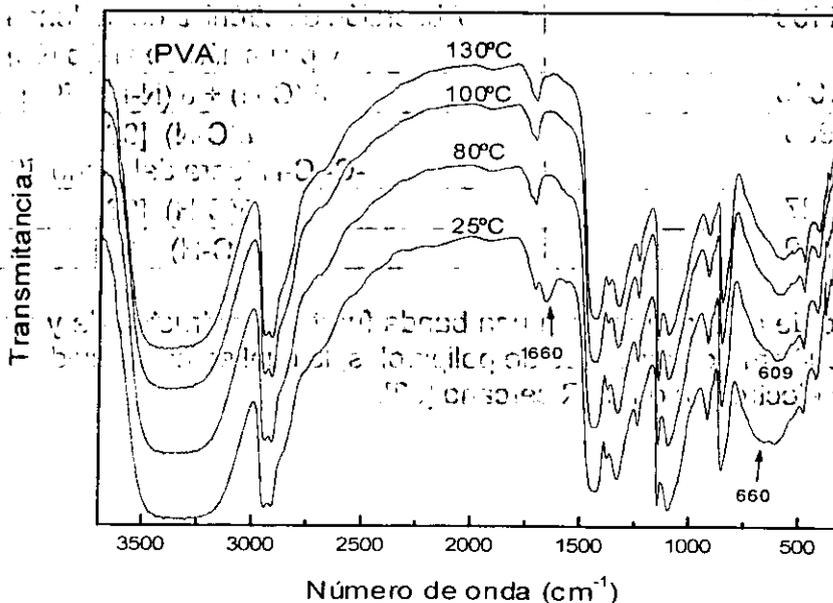


Fig. 3.24 Espectro FTIR de PVA en función de la temperatura.

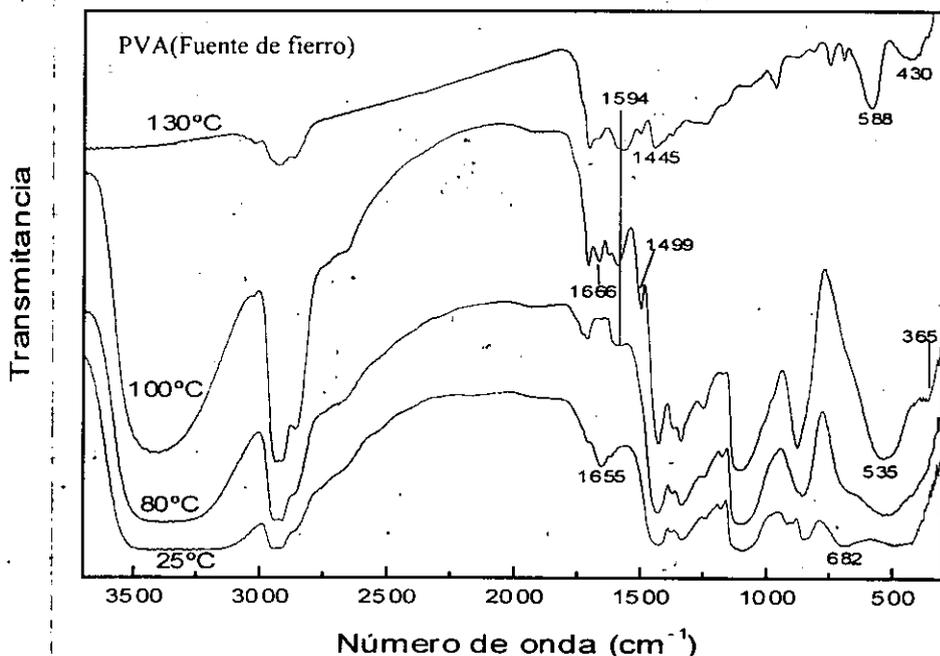


Fig. 3.25 Espectro FTIR de PVA(Fuente de hierro) en función de la temperatura.

Incorporación de PPy en la matriz PVA(Fuente de hierro)

Cuando se incorporó el pirrol a la mezcla PVA(Fuente de hierro), la fuente de hierro oxidó al monómero y se redujo a FeCl_2 . Desafortunadamente, en el espectro IR de las películas de composites de PPy, las bandas de estiramiento de la unión Fe-Cl son tan anchas que no es posible distinguir los dos tipos de sales de hierro. Sin embargo, se ve claramente la presencia de PPy en la película de composite PPy-PVA(Fuente de hierro) por la aparición de las bandas 1706, 1552, 1200 y 973 cm^{-1} presentes en PPy (figura 3.23). Se observa una superposición de los dos espectros de PPy y de PVA-Fuente de hierro. Debido a que el porcentaje de pirrol en el material composite es bajo (2.76% en peso sin considerar el porcentaje de la fuente de hierro), la intensidad de la absorción IR relativa del pirrol es consecuentemente baja en el composite. Así mismo se definió todavía más la banda de 682 cm^{-1} , debida al FeO.

Es evidente que la incorporación de PPy en la matriz PVA(Fuente de hierro) no origina bandas nuevas en el espectro IR, que impliquen reacción entre PPy y PVA lo que nos indica que solo se da una mezcla física entre ambos polímeros sin llevarse a cabo ninguna reacción entre pirrol y el PVA-Fuente de hierro. Por lo tanto, como el PPy es oxidado o dopado por iones FeCl_4^- ó Cl^- , y los iones hierro son coordinados con los grupos OH de PVA, entonces la unión entre el PVA y PPy debe ser a través de moléculas de la fuente de hierro.

Hasta ahora se puede concluir que el bajo punto de percolación observado en los compuestos PPy-PVA, resulta de la buena dispersión del PPy en la matriz PVA. Las características conductivas de estos recubrimientos con bajo % de PPy se

pueden apreciar también en su espectro IR. En la referencia [38], se menciona que en la polianilina conductiva se observa una banda de absorción electrónica del estiramiento N-C se encuentra alrededor de 1160 cm^{-1} . Y cuando esta se calentó, la intensidad fue reducida y cambiada hacia una frecuencia mayor. En el caso de PPy, puesto que los átomos de nitrógeno se encuentran en los anillos heterocíclicos, probablemente la misma vibración molecular se pueda asignar a la banda ancha alrededor de 1200 cm^{-1} en el espectro IR de PPy. Como los portadores de carga eléctrica en PPy son bipolarones y los electrones libres de estos bipolarones están próximos al enlace N-C en PPy [93], entonces ellos pueden originar una absorción electrónica de banda de estiramiento N-C. De hecho se observa en la figura 3.26 que cuando se calentó el PPy la intensidad relativa de la banda a 1200 cm^{-1} decrece con la temperatura y se cambia hacia una longitud de onda mayor, como en el caso de las muestras de PANI. También se observa que después de calentar la muestra a 150°C , se reduce a un 50% la intensidad relativa de la banda 1200 cm^{-1} , y cambio de 1200 a casi 1210 cm^{-1} . Cabe mencionar que la banda a 927 cm^{-1} , también fue afectada por calentamiento, pero los cambios en su intensidad relativa y el cambio en el número de onda son menores que los de la banda a 1200 cm^{-1} .

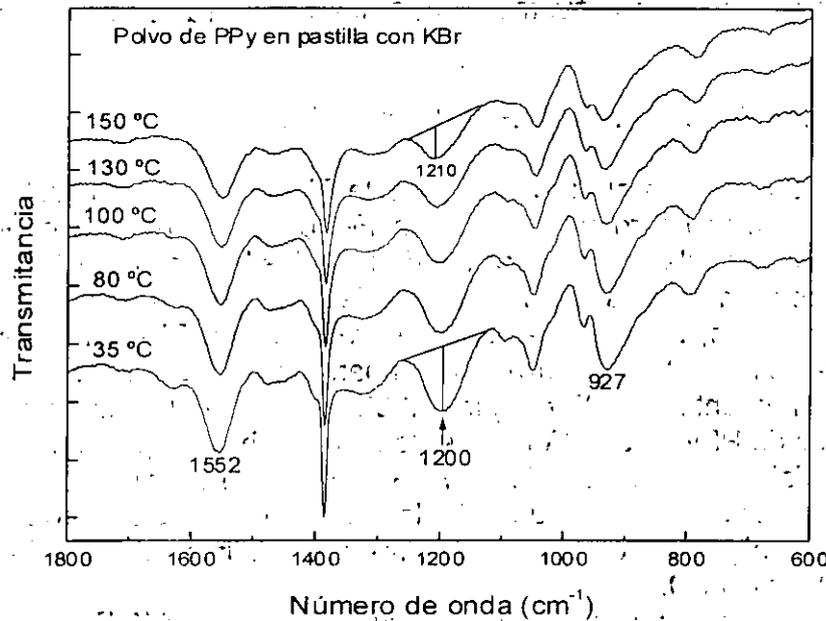


Fig. 3.26 Espectro FTIR de PVA(Fuente de hierro) en función de la temperatura.

El decremento de la intensidad en la banda de absorción electrónica del polvo de PPy se puede observar también en las películas compuestas PPy-PVA(Fuente de hierro). La figura 3.27, muestra que la intensidad relativa de la banda ancha débil de 1200 cm^{-1} , empieza a decrecer a 80°C y desaparece completamente a 130°C . En las películas de composites de PPy-PVA también a 80°C desapareció la banda debida a la humedad (1650 cm^{-1}), las demás bandas se conservaron hasta 130°C ; excepto la banda de 682 cm^{-1} que cada vez se fue haciendo menos distinguible al

igual que en los espectros de PVA con la fuente de hierro. Finalmente desde el punto de vista de estabilidad térmica, es importante observar que la presencia de PPy (que es muy estable hasta 150°C) en la mezcla PVA(Fuente de hierro) mejora un poco la estabilidad térmica de la mezcla original. La aparición de la banda FeO fuerte a 536 cm^{-1} , se da a una temperatura mayor (100°C en vez de 80°C) y la formación de las bandas -COO alrededor de 1600 cm^{-1} , se da a aproximadamente 130°C. Esto implica que la reacción entre la fuente de hierro y el PVA empieza a una temperatura mayor de 100°C en la película compuesta PPy-PVA(Fuente de hierro).

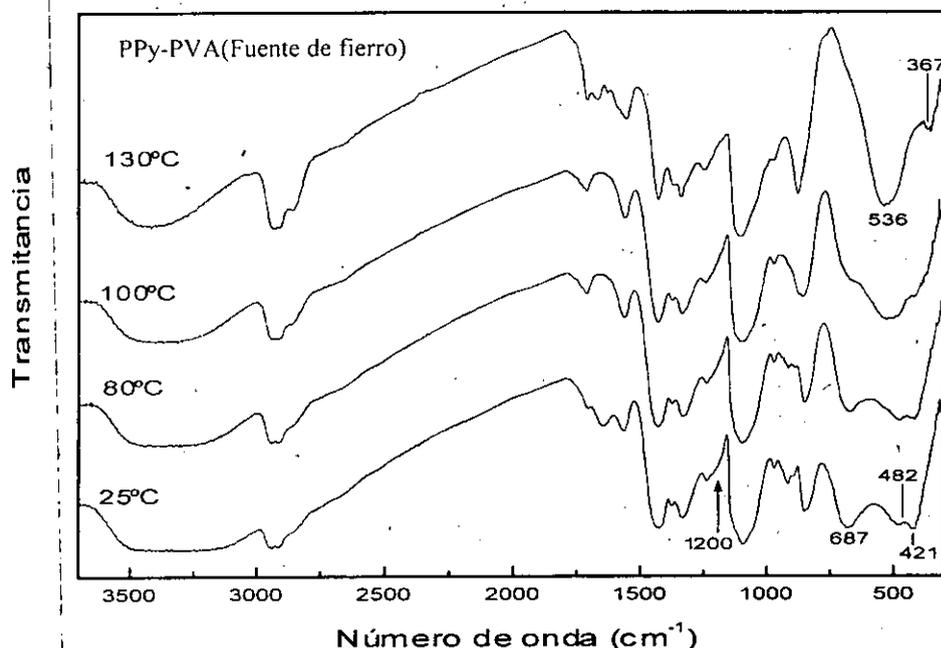
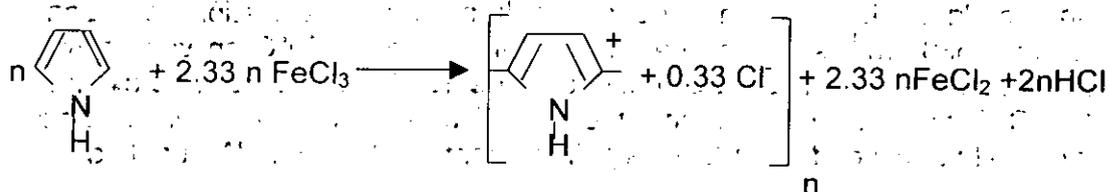


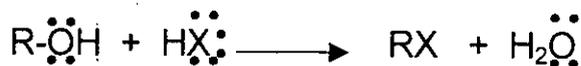
Fig. 3.27 Espectro FTIR de PPy-PVA(Fuente de hierro) en función de la temperatura.

A continuación en la gráfica 3.28, se muestran los espectros de los materiales compósitos de polipirrol y PVA a diferentes concentraciones de pirrol, con el objeto de ver el cambio del espectro del polímero aislante al agregar el polímero conductor. Claramente se observa que gradualmente van apareciendo las bandas a 1562 cm^{-1} que es característica del PPy debida a las vibraciones de estiramiento de anillos de pirrol [88,92] y la banda a 973 cm^{-1} del PPy que también se presenta en el espectro de PPy, también se observa la formación gradual de una pancita antes del pico a 1200 cm^{-1} que finalmente se convierte en una banda ancha entre 1252-1157 cm^{-1} , lo cual se debe a la absorción electrónica de cadenas N-C. Así mismo se observa un incremento y definición de la banda a 682 cm^{-1} a medida que se incrementa el contenido de pirrol, como ya se mencionó puede deberse a la presencia de FeO. Finalmente se observa una disminución de la banda 3319 (νOH del PVA), lo que se debe probablemente a la reacción del HCl generado por la reacción de polimerización y dopado de pirrol con el PVA según referencia [94], donde el ion cloro desplaza al OH del alcohol:

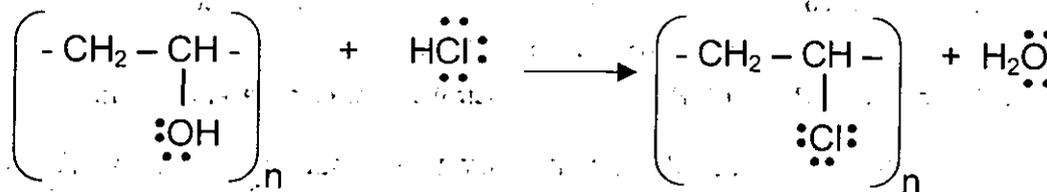
Reacción de polimerización y dopado del pirrol:

donde un átomo de cloro acepta un electrón de 3 unidades de pirrol.

En esta reacción se genera ácido clorhídrico así como cloruro ferroso, el HCl puede reaccionar con el PVA de acuerdo a la siguiente reacción [94]:

Reacción con halogenuros de hidrógeno

El HCl es el menos reactivo de los halogenuros de hidrógeno, por lo tanto requiere la presencia de cloruro de zinc para que reaccione con alcoholes primarios y secundarios. Por tal razón pensamos que como en la reacción que tenemos hay cloruro férrico y ferroso, puede estarse llevando esta reacción entre el PVA y HCl, aunque es poco probable bajo las condiciones de reacción que se manejan, debido a que se requiere de temperatura:



Esto implicaría una disminución de la intensidad de banda O-H al incrementar la concentración de pirrol, lo que se corrobora en la gráfica a través de la banda 3483-3160 cm⁻¹ que corresponde a la vibración ν(OH) del alcohol.

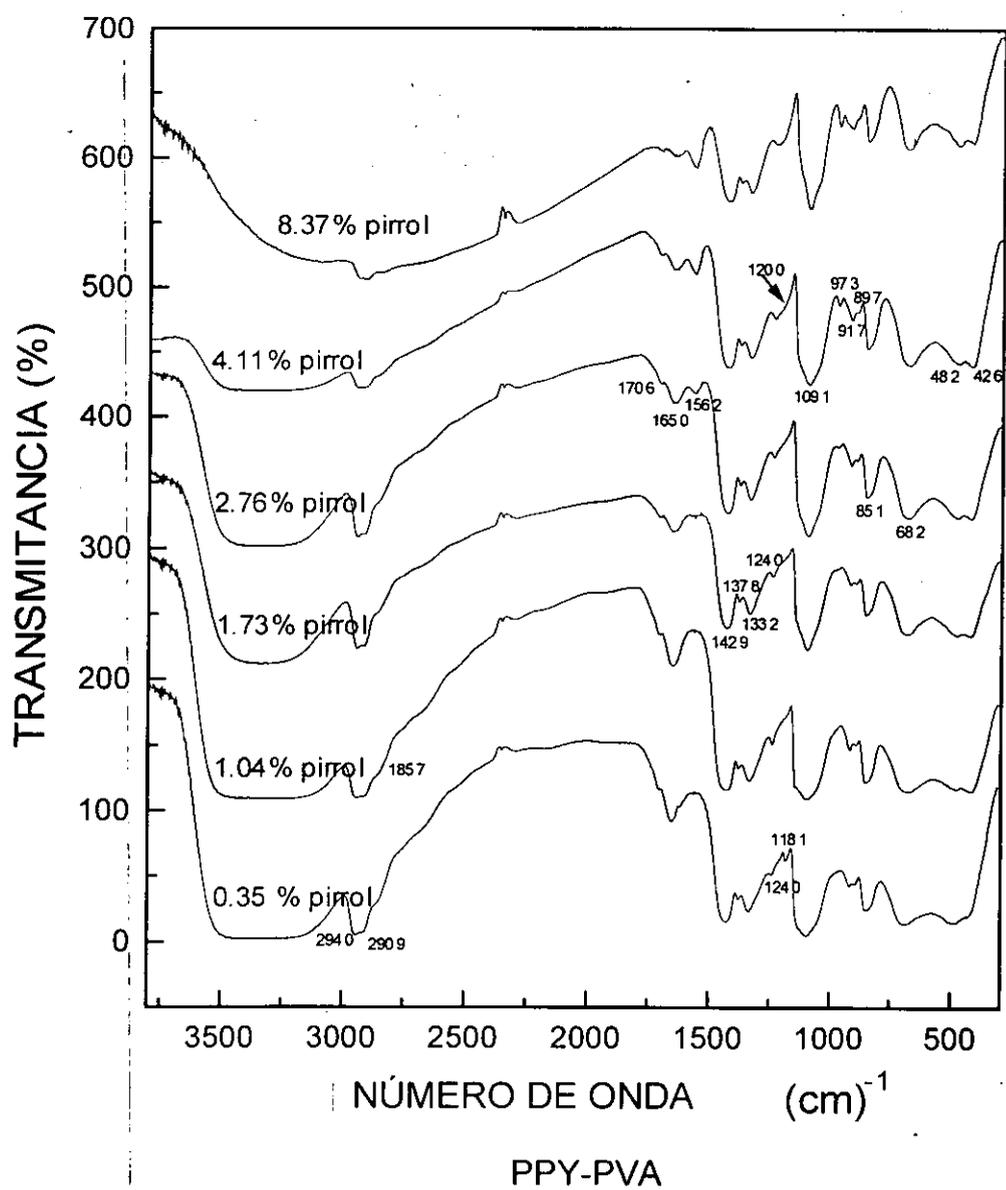
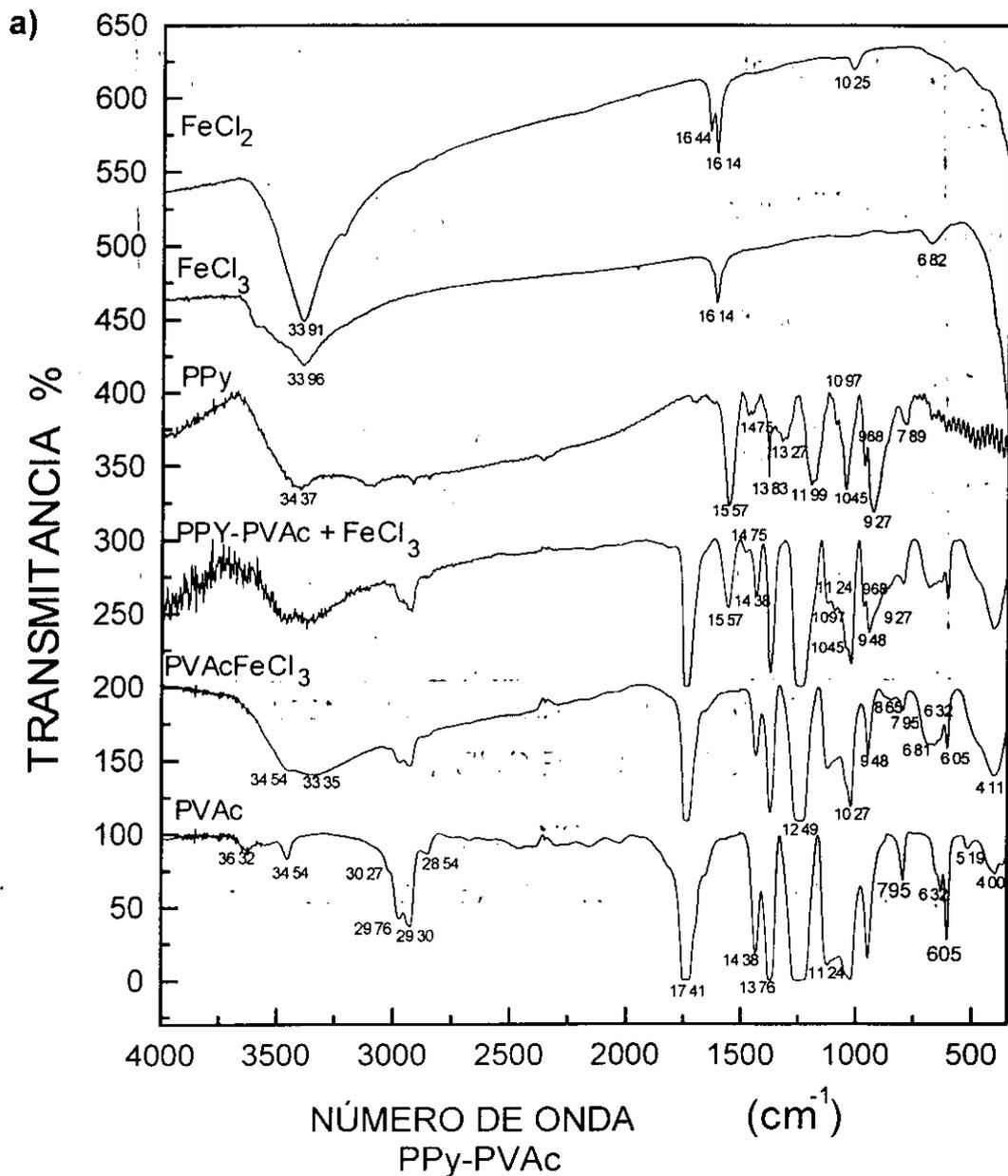


Fig. 3.28 Espectros FTIR de las películas PPy-PVA con diferentes concentraciones de pirrol

COMPOSITOS DE PPy Y PVAc.

A continuación en la gráfica 3.29, se muestran los espectros IR de una película de compuesto de PPy-PVAc (6.73% pirrol), película de PVAc con la fuente de hierro, película de PVAc, pastilla de PPy obtenido por baño químico y películas de la fuente de hierro y de FeCl_2 .



b)

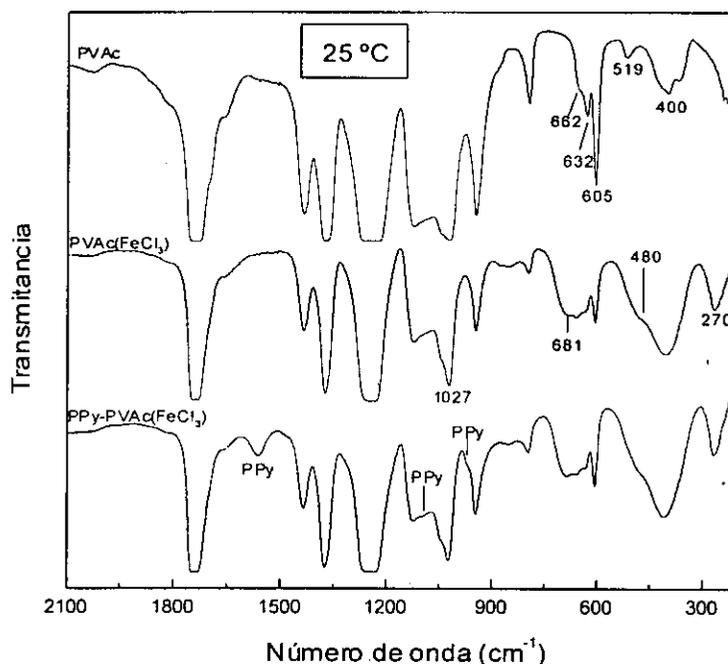


Fig. 3.29 Espectros FTIR de la fuente de hierro, FeCl_2 , PVAc, PVAc(Fuente de hierro), y PPy-PVAc(Fuente de hierro). a) Espectros FTIR en el intervalo de longitud de onda de 4000 a 300 cm^{-1} , b) de 2100 a 200 cm^{-1} .

Como se vio en la sección 3.2.1, las películas de composites de PPy-PVAc, exhiben un fenómeno de percolación bajo y continuo. Sin embargo el PVAc difiere del PVA en su grupo funcional: OCOCH_3 con un enlace carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). Por lo tanto la posible interacción molecular entre PVAc y la fuente de hierro debe venir de los grupos carbonilos y las sales de hierro. Efectivamente la figura 3.29, muestra que cuando se agrega la fuente de hierro a PVAc, se observan alteraciones en el espectro IR original del PVAc. La primera es el realce de la banda 1027 cm^{-1} , que se debe al estiramiento simétrico del $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de PVAc. El realce de esta banda por la incorporación de la fuente de hierro puede venir de la aproximación del ión hierro al átomo de oxígeno carbonilo, que incrementaría la intensidad de las bandas de estiramiento $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Por otro lado aparece una banda a 681 cm^{-1} lo que puede venir de la vibración de estiramiento de alguna clase de coordinación entre el hierro de la fuente de hierro y el oxígeno de grupos carbonilo de PVAc. Por otro lado, al adicionar el oxidante (fuente de hierro) al PVAc, aparece una banda a aproximadamente 3454, 865 y 270 cm^{-1} debidas a la fuente de hierro, las bandas 480, 400 y 270 cm^{-1} pueden venir del estiramientos Fe-Cl. Finalmente la banda 519 cm^{-1} de PVAc no se puede observar en la película PVAc-Fuente de hierro, esta puede estar oculta en la banda fuerte y ancha a 480 cm^{-1} .

A continuación en la gráfica 3.30, se muestra el espectro FTIR de la fuente de hierro.

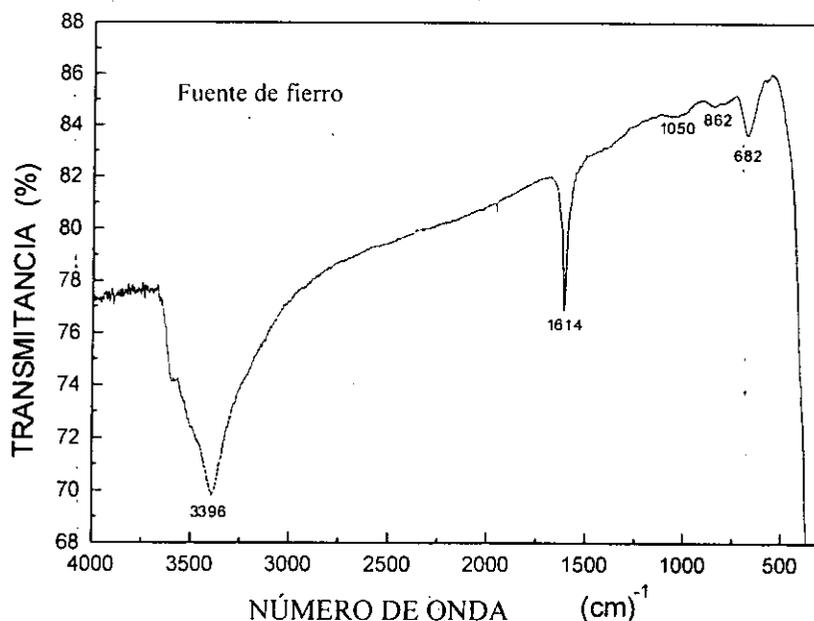


Fig. 3.30 . Espectros FTIR de la fuente de hierro.

Posteriormente al adicionar el pirrol aparece la banda a 1557 cm^{-1} , bandas pequeñas a 1475 , 1097 , 1045 y 968 cm^{-1} debidas al PPy como puede observarse de los espectros de la figura 3.29, así mismo se observa un hombro que inicia a 927 cm^{-1} , el que corresponde a la banda de 927 cm^{-1} en el PPy, por lo tanto vemos claramente la presencia del polipirrol dentro de la matriz PVAc.

Por otro lado se obtuvieron los espectros IR de las películas compuestas a diferentes concentraciones de pirrol (figura 3.31), observándose la aparición gradual de las bandas mencionadas arriba debidas a la presencia del PPy dentro del polímero matriz.

Al agregar pirrol al PVAc con la fuente de hierro aparecen ciertas bandas características del PPy (927 , 968 , 1045 , 1097 y 1557 cm^{-1}) sin modificar las bandas presentes en PVAc-Fuente de hierro y sin dar aparición a nuevas bandas que indiquen reacción entre ambos polímeros, por lo cual se concluye que es una mezcla física únicamente.

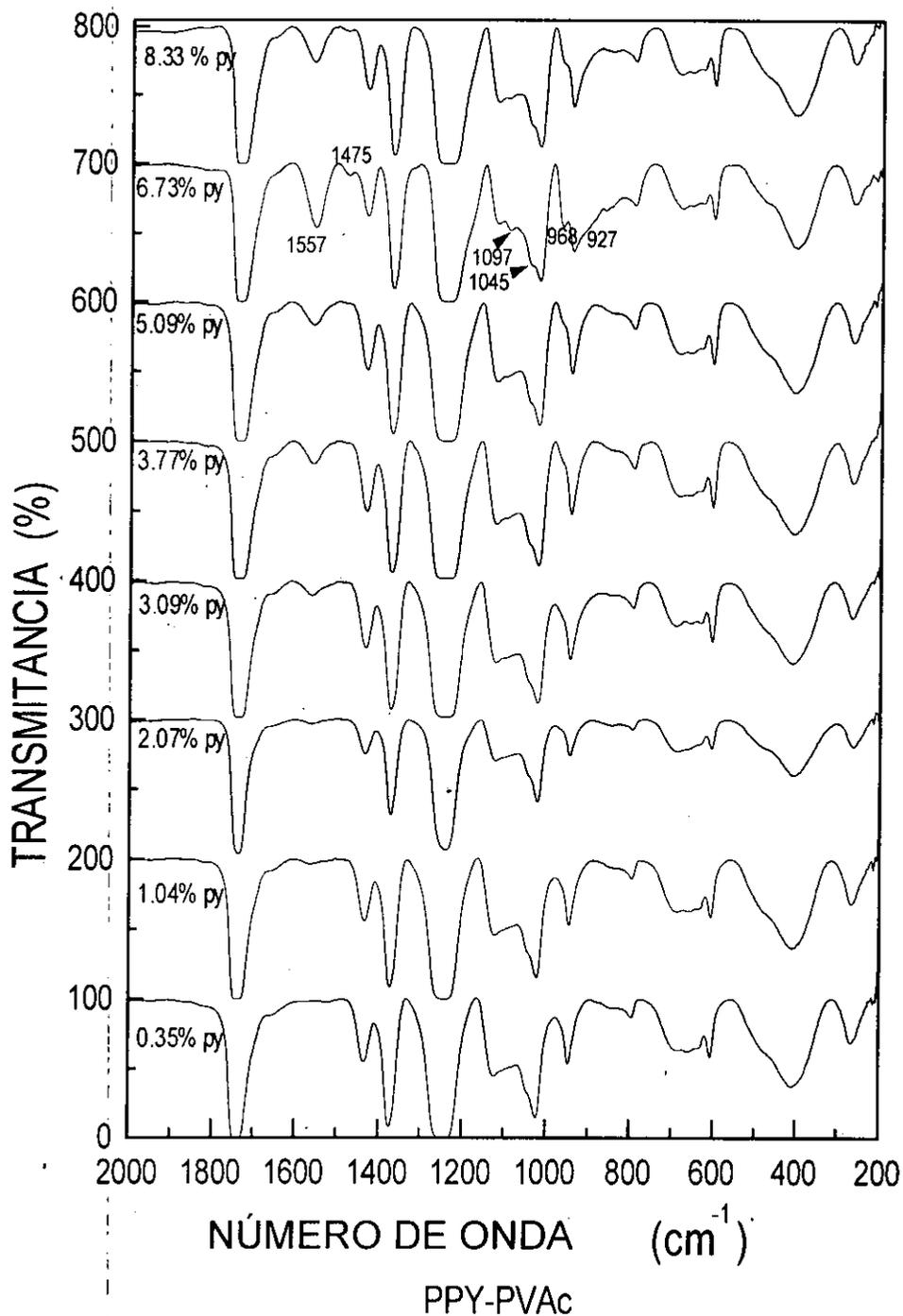


Fig. 3.31 Espectros FTIR de las películas PPY-PVAc con diferentes concentraciones de pirrol.

A continuación en la tabla 6 se muestra la identificación de las bandas presentes en el PVAc:

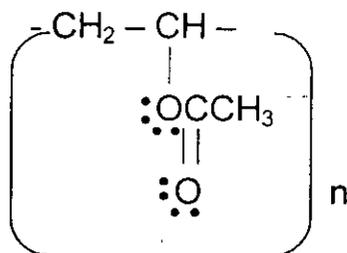


TABLA 6. Asignación de las bandas de FTIR de PVAc.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹) DE LA BANDA	ASIGNACIÓN
2976	$\nu_a(\text{CH}_3)$ [86]
2930	$\nu_s(\text{CH}_3)$ [86]
2854	
1741	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [83] -COOCH ₃
1438	$\nu(\text{COO}^-)$ simétrico [83]
1376	Flexión simétrica de metil acetoxilo - COOCH ₃ [83]
1296-1194	Alargamiento C-O-C de grupo acetoxilo (2 entre 1300 y 1050) $\delta_t(\text{CH}_2)$ [86] -COOCH ₃
1124	C-O-C alargamiento antisimétrico [83] -COOCH ₃
1051	Alargamiento C-O-C de grupo acetoxilo [83]
1027	$\nu(\text{C-O-C})$
948	$\nu(\text{CC})$ [86]
795	$\delta(\text{COO}^-)$ [86]
656	$\delta(\text{OCO}), \rho_w(\text{COO}^-)$ [86]
519	$\rho_r(\text{COO}^-)$ [86]
400	$\delta(\text{CH}), \rho_r(\text{COO}^-)$ [86]

Mediante este estudio se pudo determinar la incorporación de los polímeros conductores a los polímeros aislantes, en los cuales no se llevó a cabo ninguna reacción entre ambos polímeros, solo se dio una mezcla física, sin embargo la interacción entre PPy y los polímeros aislantes se da a través del oxidante (fuente de hierro).

3.2.5. Caracterización espectroscópica UV-vis.

Para las pruebas de espectroscopía UV-VIS, se empleó como referencia el sustrato donde fue depositada la película (portaobjetos de vidrio aislante ó sustrato de PMMA comercial (acrílico).

A continuación se muestra el espectro de absorción de una película delgada de polipirrol (700 Å) que se obtuvo en el laboratorio por depósito químico (figura 3.32):

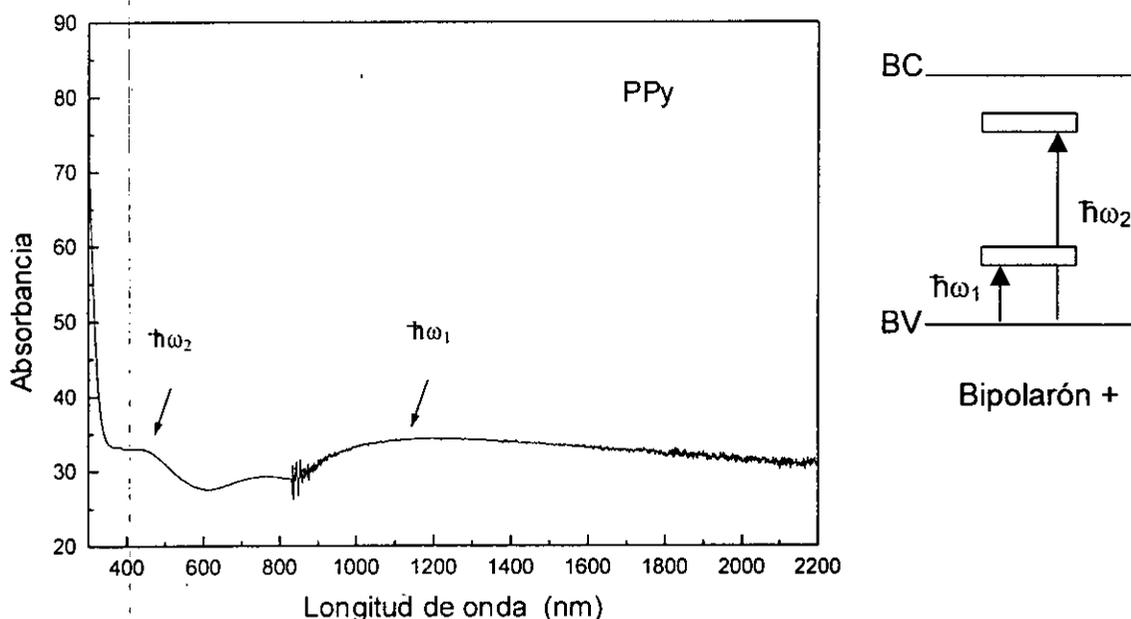


Fig. 3.32 Espectro de absorción óptica de poli(pirrol) depositado sobre vidrio comercial para microscopio (portaobjetos) por baño químico.

En el espectro se observan los dos picos que indican la presencia de bipolarones. A un costado de la gráfica se indican las transiciones en bipolarones positivos. Uno de los picos se observó a 1150 nm (1.08 eV) que corresponde a una transición de la banda de valencia a la primera banda de bipolarones y el segundo a 460 nm (2.70 eV) que corresponde a la transición de la banda de valencia a la segunda banda bipolarón. Estos picos también fueron observados en referencia 28,52 y 92.

En la gráfica 3.33 se muestran los espectros de absorción y transmitancia óptica de las películas de composites de PPy-PVAc, respectivamente:

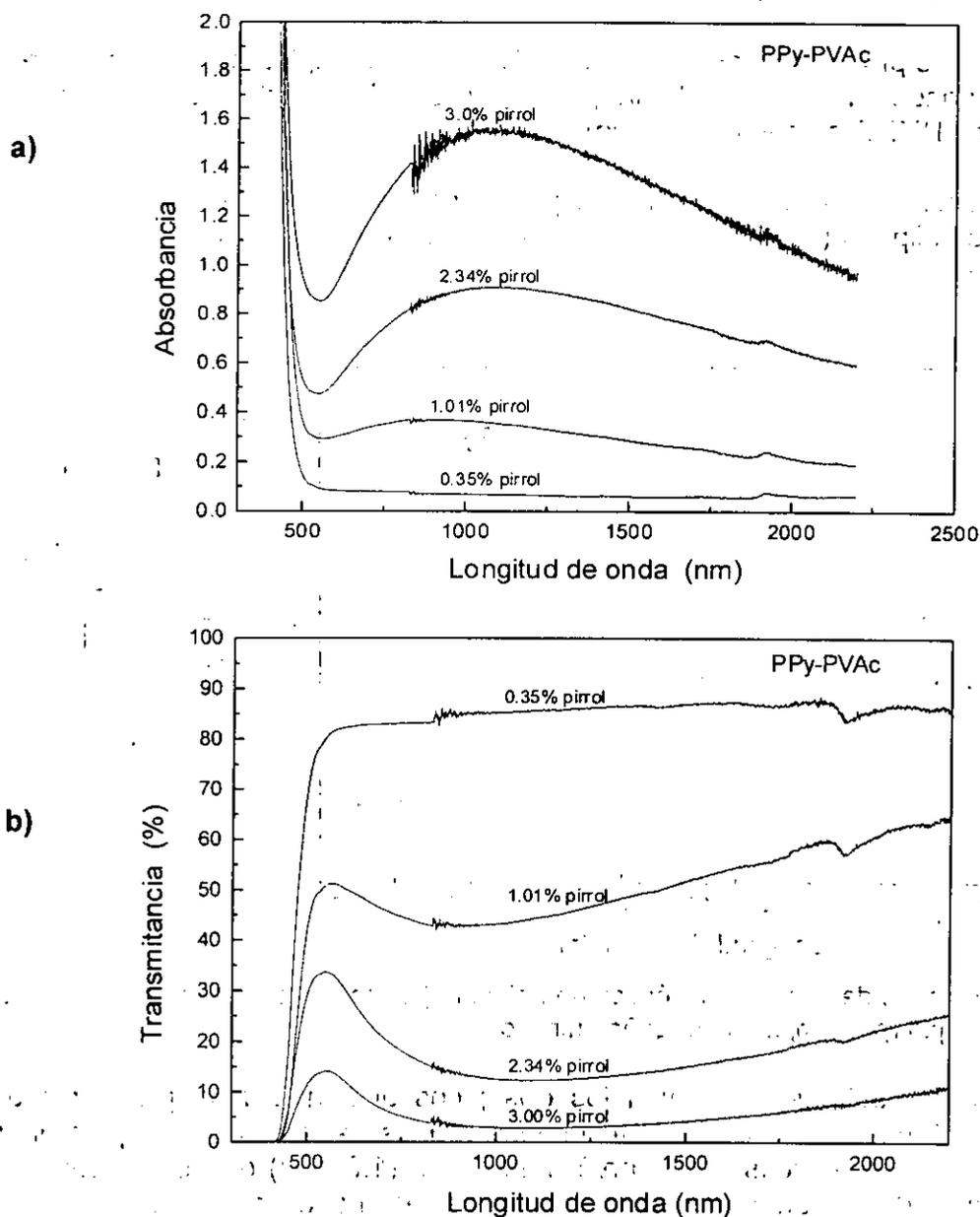


Fig. 3.33 a) Absorbancia óptica y b) Transmitancia óptica de las películas de compositos de PPy-PVAc, depositadas sobre substratos de PMMA comercial (acrílico).

En el espectro de absorvancia se observa solo uno de los picos característicos de los bipolarones presentes en el polipirrol conductor aproximadamente a 1200 nm, el segundo pico característico que se presenta a una longitud de onda de 460 nm no se puede observar debido a las absorvaciones muy fuertes de la fuente de fierro a esa longitud de onda, más adelante se presenta el espectro (figura 3.41). A mayor concentración de polímero conductor, va decreciendo la transmitancia y el pico característico de bipolarones se vuelve más intenso.

Así mismo, de la figura 3.34, vemos que al igual que las películas de composites de PVAc-PPy, las muestras de PVA-PPy también presentan uno de los dos picos presentes en bipolarones que son los responsables de la conducción en estos materiales. Se observa claramente en el barrido de la concentración del pirrol como poco a poco va apareciendo la banda característica de bipolarones a aproximadamente 1000 nm, el segundo pico, a causa la absorción muy fuerte de la fuente de fierro a la misma longitud de onda no es posible observarlo.

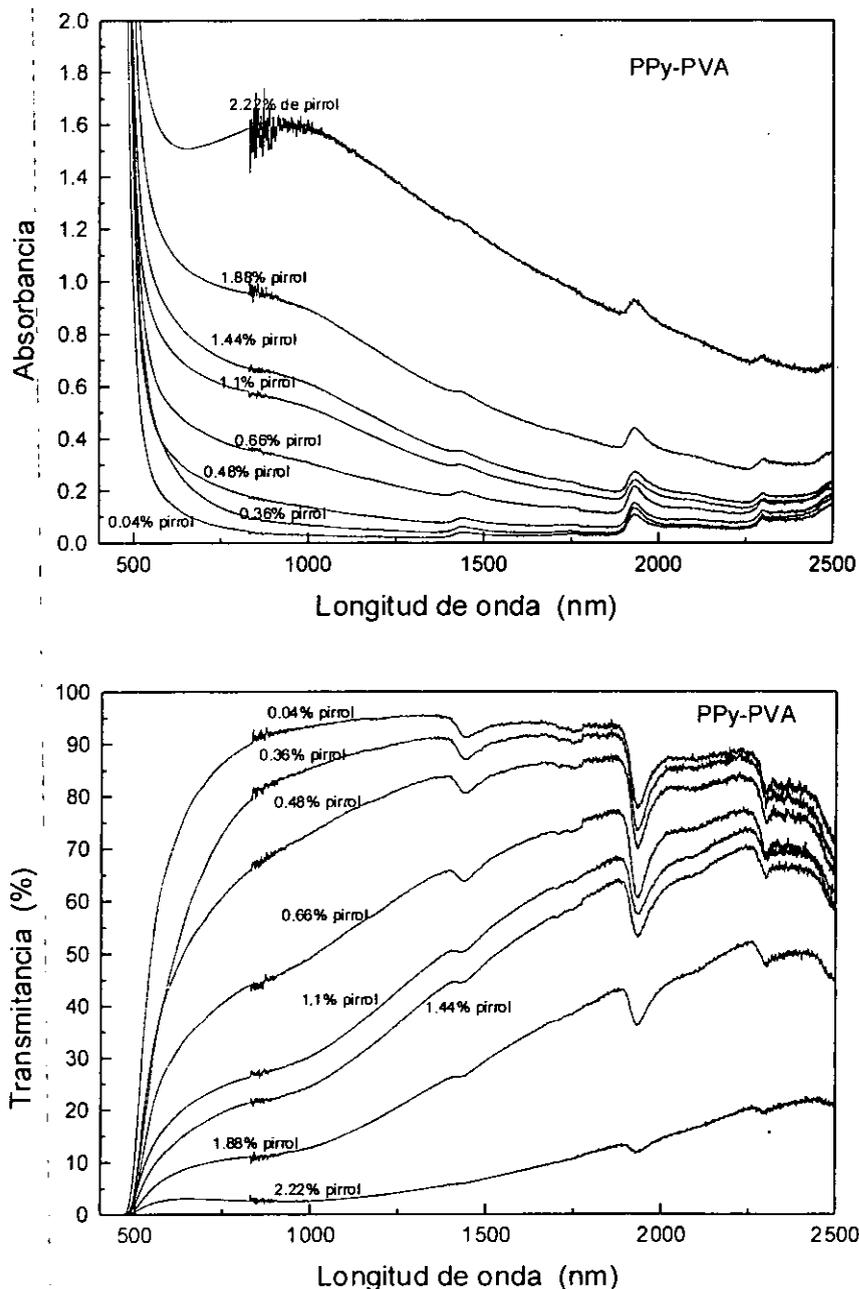


Fig. 3.34 a) Absorbancia óptica y b) Transmittancia óptica de las películas de composites de PPy-PVA

Se observa que las películas de PPy-PVA y PPy-PVAc son muy estables: después de 4 meses siguen conservando su resistencia por cuadro original. Sin embargo después de 1 año pierden sus propiedades eléctricas. Las condiciones de almacenaje son al ambiente.



3.3. Monómero 3-octil-tiofeno y películas semiconductoras de P3OT.

3.3.1. Octil-tiofeno

El monómero octil-tiofeno obtenido se analizó por las técnicas RMN1H, RMN13C y FTIR,

3.3.1.1. Caracterización FTIR.

En la figura 3.35, se muestran el espectro IR del octil-tiofeno, donde se identificó que el producto efectivamente fue octil-tiofeno por la presencia de las bandas 3095, 1536.76, 1408.84, 1078.96, 857.79, 834.01, 771.32, 680.24 cm^{-1} del tiofeno y por la presencia de las bandas 2955.01, 2925.21, 2853.8, 1464.90, 1377.37 y 722.50 cm^{-1} del octano. En la tabla 7 se muestra la identificación de las bandas:

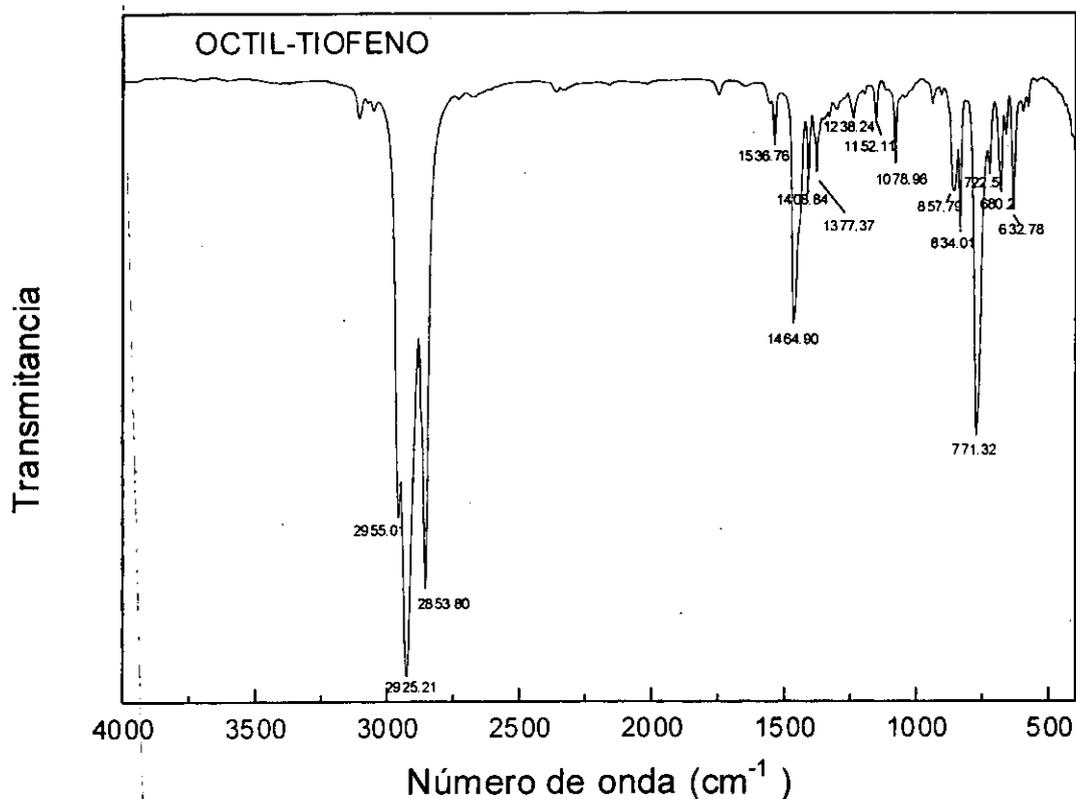


Fig. 3.35 Espectro FT-IR del octil-tiofeno

Tabla 7. Asignación de las bandas de FT-IR de octil tiofeno.

NÚMERO DE ONDA DE LA BANDA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
3095	$\nu(\text{C-H})$ del tiofeno [82, 95]
2955.01	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ [83]
2925.21	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [83]
2853.80	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ [83]
1536.76	$\nu(\text{C}=\text{C})$ tiofeno [3], estiramiento C=C fuera de fase [96]
1464.9	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, CH_2 tijera [83], [97]
1408.84	Presente en tiofeno [98], estiramiento C=C en fase [96]
1377.37	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ [3], estiramiento en fase C-S-C + contracción C-C [96]
1238.24	Vibraciones wagging en cadena hidrocarbonada [97]
1078.96	Presente en tiofeno [98] Banda de deformación C-H en el plano de tiofeno [95]
857.79	Presente en tiofeno [98]
834.01	Vibraciones C-H fuera del plano del anillo tiofeno [8]
771.32	Vibraciones de anillo tiofeno monosustituido [8,99] Cis C-H wag en fase fuera del plano de anillo tiofeno [97]
722.50	$(\text{CH}_2)_n$ rock [83]
680.24	Vibraciones de anillo tiofeno monosustituido [99] Vibraciones de deformación C-H fuera del plano de tiofeno [95]

3.3.1.2. Caracterización RMN ^1H y RMN ^{13}C

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La Técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se basa en la absorción de radiación electromagnética por núcleos en resonancia en el seno de un campo magnético. La RMN, se basa en la transición de un valor a otro del estado de espín de un núcleo, de lo cual resulta una absorción de energía. Un protón en una molécula, se encuentra rodeado de otros átomos, a los que está unido por enlaces químicos locales. Como los electrones que lo rodean tienen spin, crean pequeños campos magnéticos y el campo magnético total que

realmente experimenta no coincide con el externo aplicado, sino que a este hay que sumar o restar los locales, cuya magnitud y dirección depende de la naturaleza de los átomos y de su posición. La utilidad de esta técnica nos permite conocer la situación de campos magnéticos en una molécula. Así por ejemplo, es posible conocer la situación relativa de Hidrógeno, Carbono 13, y demás átomos con espín nuclear, dentro de una molécula. Esta información se puede aplicar a la determinación de estructuras moleculares [95a,95b].

Un espectro de RMN es una representación gráfica de la cantidad de energía absorbida contra la fuerza del campo magnético, como se muestra en los espectros obtenidos para el octil-tiofeno (figuras 3.36 y 3.37). En RMN de hidrógeno, los protones situados en diferentes ambientes moleculares, se invierten a distintos valores de intensidad de campo magnético aplicado, pues el campo magnético inducido ayuda o se opone al campo aplicado. Cuando el campo magnético inducido se opone al aplicado, hay que aumentar la intensidad de este para que los protones entren en resonancia, pues este está protegido. Y al contrario cuando los dos campos se suman, hay que aplicar un campo magnético más bajo para que el protón entre en resonancia, pues el protón está desprotegido, y dará una señal a campo más bajo.

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN

La caracterización de RMN se llevó a cabo en el equipo Varian Gemini, con una frecuencia de resonancia de 199.972 para protón.

A continuación se muestran los espectros obtenidos, donde se identificó claramente que el producto efectivamente fue octil-tiofeno.

RMN ^{13}C

En los espectros de RMN ^{13}C (figura 3.36 (a)), vemos en la zona de aromáticos 4 bandas que corresponden a los cuatro carbonos del tiofeno. La que aparece a mayor intensidad de campo magnético (143.5 PPM) se debe al carbono de tiofeno substituido por la cadena alifática (octano) ya que el ambiente es diferente de los otros tres carbonos. Como está más protegido, su absorción aparece más separada de los otros 3 carbonos. Las siguientes tres bandas presentes (128.5, 125.2 y 119.9 PPM) se deben a los otros tres carbonos del tiofeno. Las bandas presentes en aproximadamente 80 PPM se deben al disolvente (cloroformo deuterado). Por otro lado la banda a 14.3 PPM se debe al carbono de CH_3 de la cadena alifática, la banda de 22.9 PPM se debe al carbono de CH_2 enlazado al CH_3 , y los otros seis carbonos de CH_2 de la cadena alifática están presentes en las bandas 32.1, 30.8, 30.5, 29.7, 29.6 y 29.5 PPM. La pequeña banda presente en 29.9 PPM puede deberse a algo de impureza, y finalmente la banda en 0.219 PPM es debida a la referencia empleada durante la medición (TMS (tetrametil silano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)).

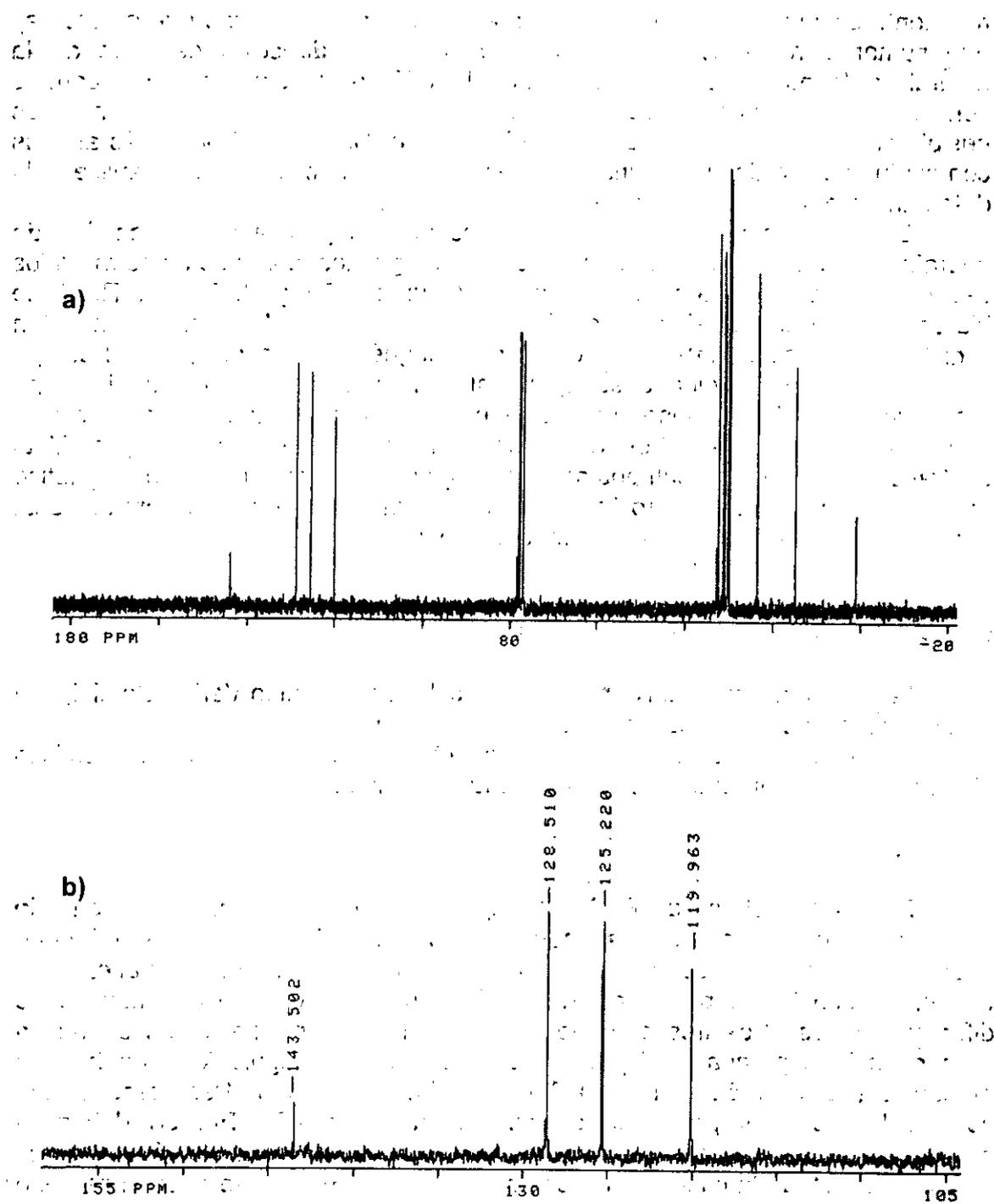


Fig 3.36 Espectros RMN ^{13}C de octil tiofeno a) espectro total (-20 a 180 ppm), b) 105 a 155 ppm.

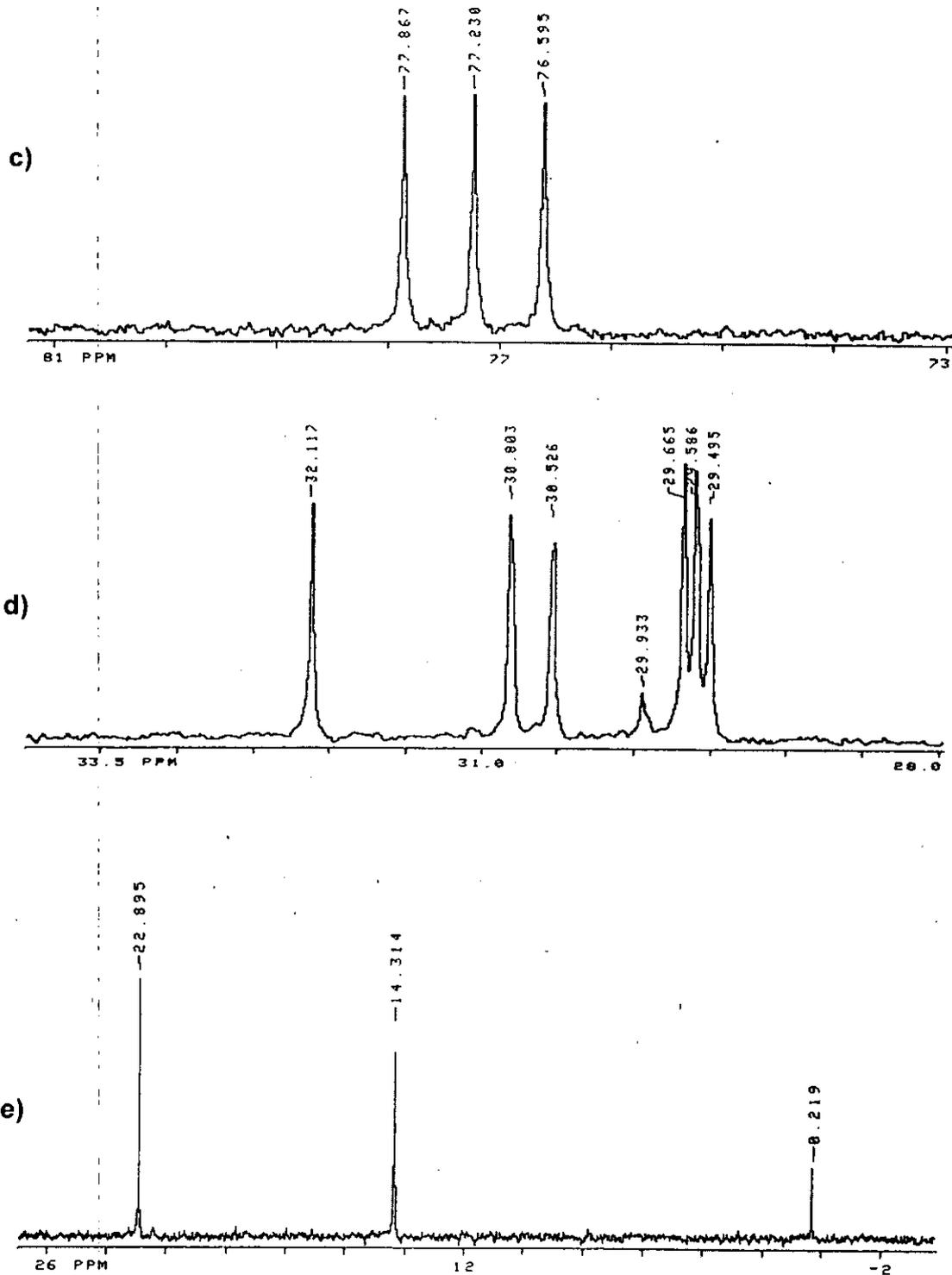
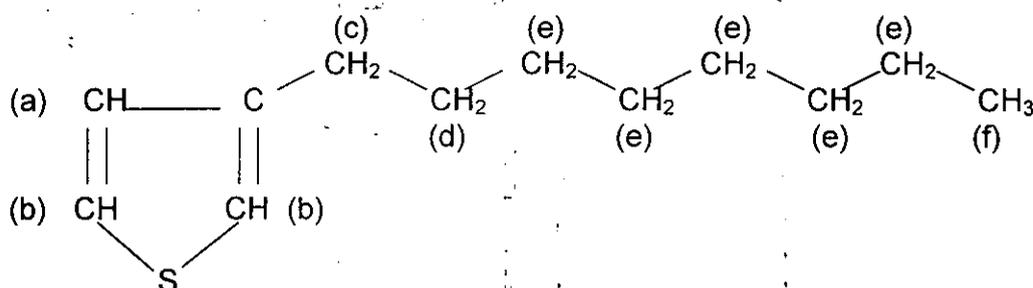


Fig 3.36 (continuación) Espectros RMN ^{13}C de octil tiofeno c) 73 a 81 ppm, d) 28 a 33.5 ppm, e) - 2 a 26 ppm.

RMN ^1H

Así mismo se corrobora la presencia de octil tiofeno por RMN ^1H (ver gráficas 3.37 (a)), donde se observa en la zona de aromáticos 2 bandas (a resolución baja), que se deben a los hidrógenos del tiofeno. Al obtener el área bajo estas curvas, se calculó una relación de la banda a mayor fuerza magnética con respecto a la siguiente banda de 1:2, lo cual quiere decir que por cada hidrógeno que absorbe a mayor fuerza magnética (suponemos que es el H (a) de la estructura mostrada a continuación), tenemos 2 H que absorben a fuerza magnética similar (su ambiente es similar)(son los H (b)). A alta resolución la primera banda se descompone en dos dobletes: 7.351, 7.237, 7.227 y 7.212 PPM. Esto es debido al acoplamiento del H (a) con los H (b).



Por otro lado en la zona de alifáticos, el triplete 2.656, 2.619 y 2.580 PPM se deben a los H (c) cuyo ambiente es diferente de los demás CH₂. Este triplete se presenta cuando un hidrógeno o grupo de hidrógenos equivalentes tienen vecinos a 2 hidrógenos no equivalentes (los 2 hidrógenos (d)), igualmente el triplete presente, 0.910, 0.879 y 0.845 PPM, se debe a los H(f) del CH₃ que tienen como vecinos a 2 hidrógenos (e).

Al obtener el área bajo las curvas de las absorciones presentes en 1.6 PPM y 1.25 PPM, se obtiene una relación de aproximadamente 1:5, es decir por cada hidrógeno que absorbe alrededor de 1.6 PPM se tienen 5 hidrógenos que absorben alrededor de 1.25 PPM. Por lo tanto, de esto se concluye que las absorciones del sexteto, 1.651, 1.638, 1.614, 1.574, 1.564 y 1.540 PPM, se deben a los hidrógenos (d) de la cadena alifática, que tienen como vecinos dos hidrógenos (c) y dos hidrógenos (e) generando dos tripletes. Por último las absorciones presentes alrededor de 1.25 PPM se deben a los 10 hidrógenos restantes (H(e)).

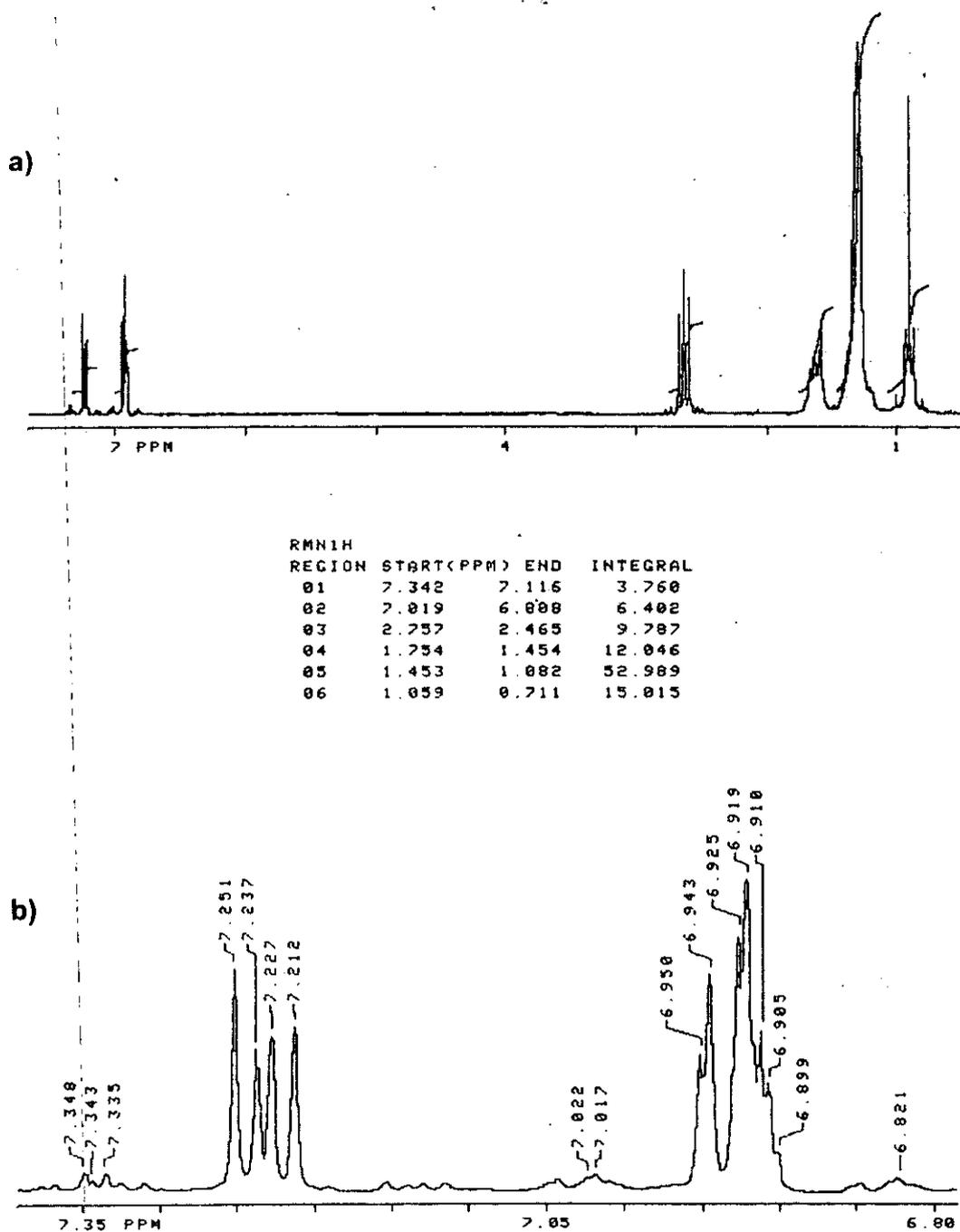


Fig 3.37 Espectros RMN ^1H de octil tiofeno a) espectro total (0.6 a 7.35 ppm), b) 6.80 a 7.35 ppm.

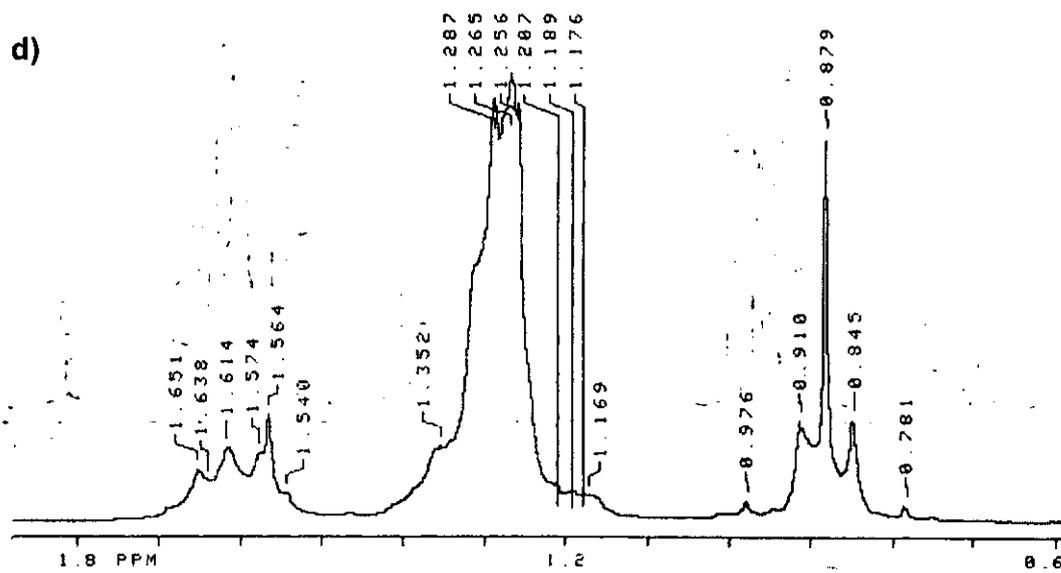
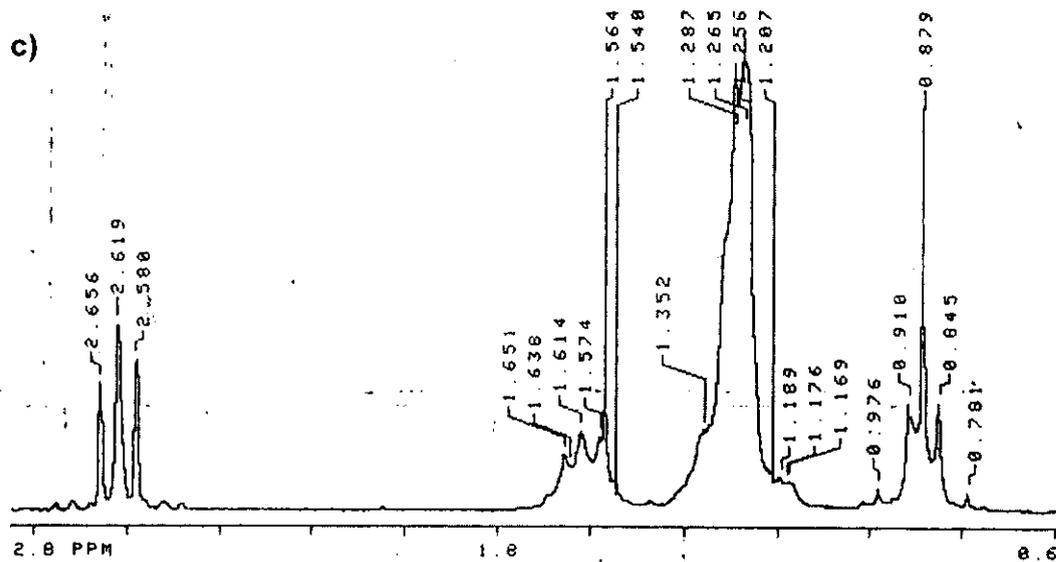


Fig 3.37 (continuación) Espectros RMN ¹H de octil tiofeno c) 0.6 a 2.8 ppm, d) 0.6 a 1.8 ppm.

3.3.2. Películas de P3OT

3.3.2.1. Caracterización FTIR.

Para obtener los espectros del polímero poli-3-octil-tiofeno se preparó una película disolviendo el P3OT en cloroformo y posteriormente se depositó sobre una ventana de KBr. En la gráfica 3.38, se muestra el espectro FTIR del P3OT.

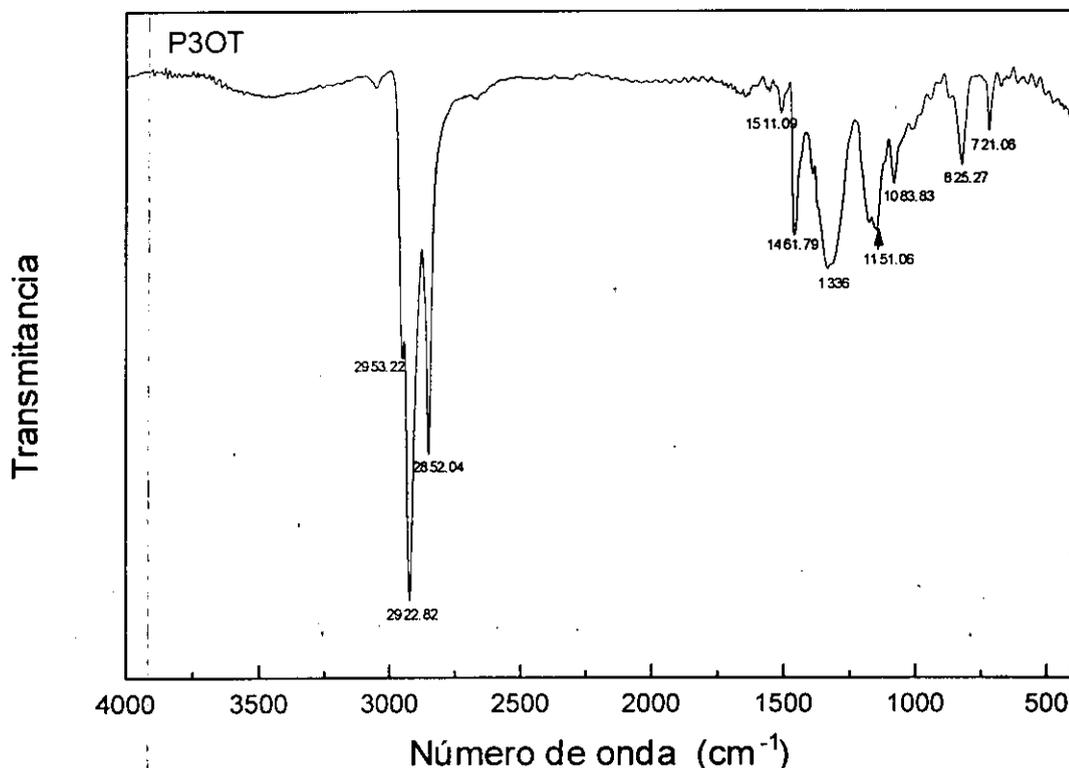


Fig. 3.38 Espectro FTIR del P3OT preparado por método químico.

Al comparar el espectro del OT y de P3OT (figura 3.40), vemos que sí se llevó a cabo la polimerización debido a que se presentan los siguientes cambios en los espectros:

Como se puede observar en los espectros del P3OT desaparecen las bandas 771.32 cm^{-1} y la banda 680.3 cm^{-1} presentes en el monómero octil tiofeno, las cuales son vibraciones del anillo tiofeno monosustituído. Como al formar el polímero los anillos tiofeno monómeros (figura 3.39 (a)) se vuelven trisustituídos (figura 3.39 (b)), estas bandas deben desaparecerse (figura 3.40).

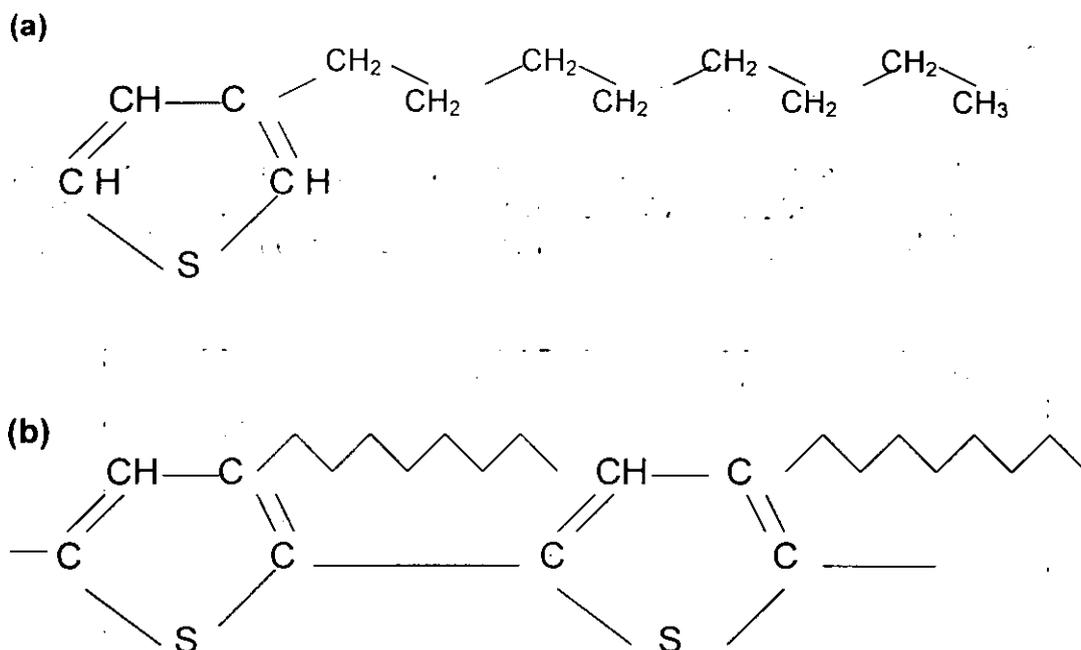


Fig. 3.39 Estructura de (a) monómero octil tiofeno y (b) su polímero P3OT.

En la referencia 96, se comenta que si al menos un enlace doble en el anillo tiofeno tiene dos hidrógenos sobre este $-\text{CH}=\text{CH}-$, se presenta una banda fuerte y algo ancha a $800\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ causada por cis CH wag en fase fuera de plano. Para anillos con sustitución 3 esta banda se presenta cerca de 755 cm^{-1} y en nuestro caso es la banda 771 cm^{-1} . La intensidad del CH wag decrece cuando el número de unidades CH del anillo decrece, al ser formado el polímero, como puede apreciarse en los esquemas anteriores (figura 3.39 (b)) en donde el anillo tiofeno tiene un solo H, por lo tanto esta banda desapareció.

En la siguiente gráfica se aprecia cómo las banda 1536.76 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento fuera de fase del anillo tiofeno, y la banda 1408.84 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento en fase del anillo tiofeno, son desplazadas a longitudes de onda menores (1511.09 y 1399 cm^{-1} respectivamente). Esto nos indica que el anillo monosustituido pasa al trisustituido. [96]

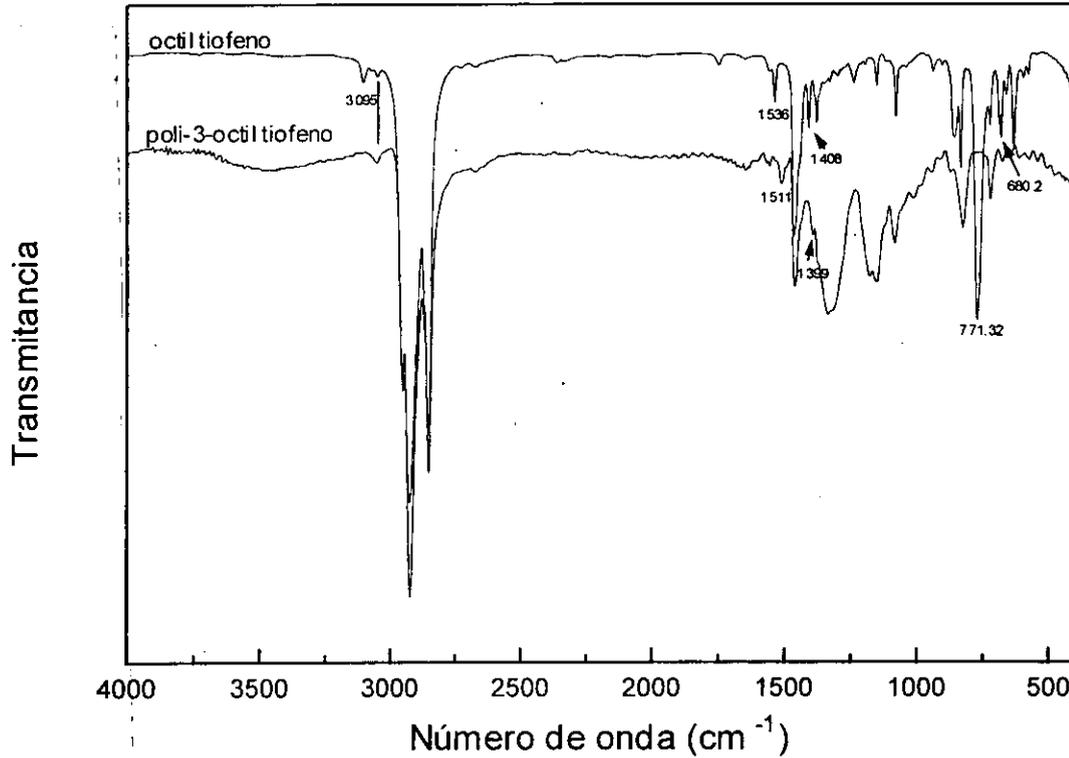


Fig. 3.40 Estructura de (a) monómero octil tiofeno y (b) su polímero P3OT.

Por otro lado, también deben decrecer las bandas 3095 cm^{-1} , que se debe a las vibraciones $\nu(\text{=C-H})$ del tiofeno, y la banda 834.01 cm^{-1} que se debe a las vibraciones C-H fuera del plano del anillo tiofeno, debido a que al formarse el polímero queda solamente un CH en el anillo tiofeno en lugar de 3 CH presentes en el monómero (ver figura 3.40). Por las evidencias mencionadas, se puede concluir que el monómero 3OT se polimerizó en P3OT.

3.3.2.2. Caracterización eléctrica.

Se midió la resistencia por cuadro de las películas de P3OT obtenidas por depósito químico y en la tabla 7 se muestran los resultados.

Tabla 7. Caracterización eléctrica de P3OT.

MUESTRA	R_{\square} (Ω)
P3OT CON 70% Fuente de fierro	1.42×10^6
P3OT CON 60 % Fuente de fierro	2.9×10^8

Como puede observarse en la tabla, al ir disminuyendo el contenido del cloruro férrico, que funciona para polimerizar el 3OT y dopar al P3OT, decrece la resistencia por cuadro, lo cual indica que se necesita bastante cantidad de cloruro férrico para que la película P3OT sea semiconductora.

3.3.2.3. Caracterización espectroscópica UV-vis.

Para conocer la estructura electrónica responsable de la conducción en PTs, se determinó la absorbancia y transmitancia ópticas de las películas.

A continuación en la gráfica 3.41 y 3.42, se muestran los espectros de αt de las muestras de Fuente de hierro y de P3OT(Fuente de hierro) depositadas sobre vidrio, respectivamente. Para depositarlos fueron disueltos en cloroformo.

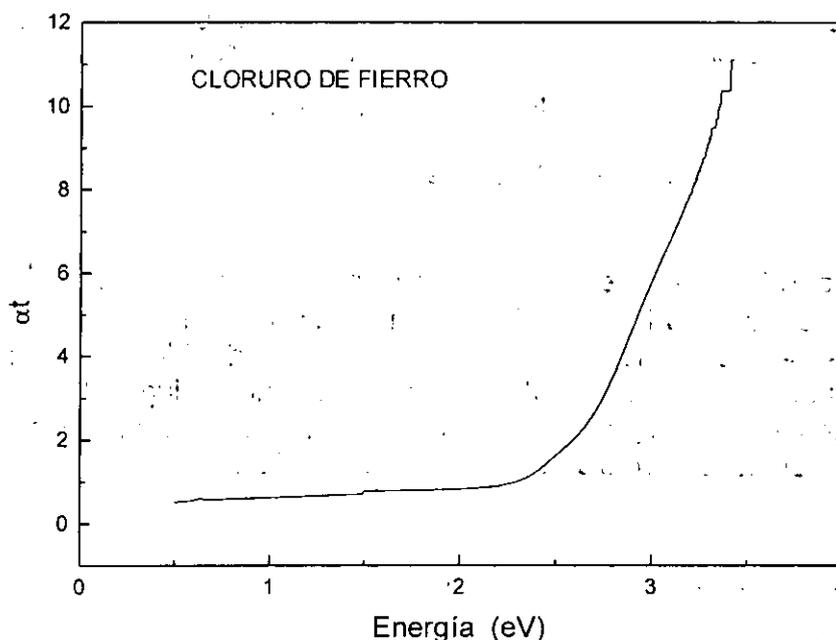


Fig. 3.41 Gráfica de αt en relación a la energía de la Fuente de hierro.

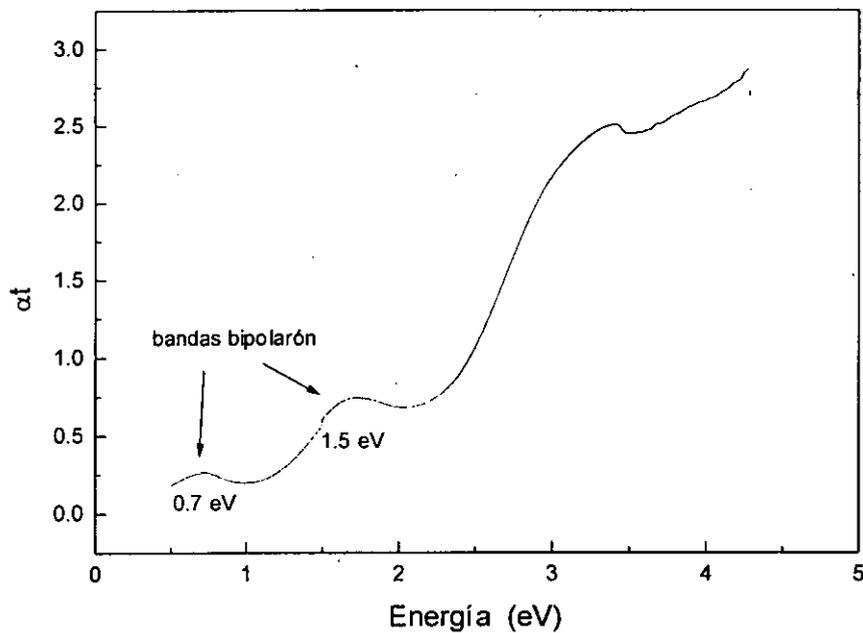


Fig. 3.42 Gráfica de αt en relación a la energía de P3OT con 100% en peso de Fuente de hierro.

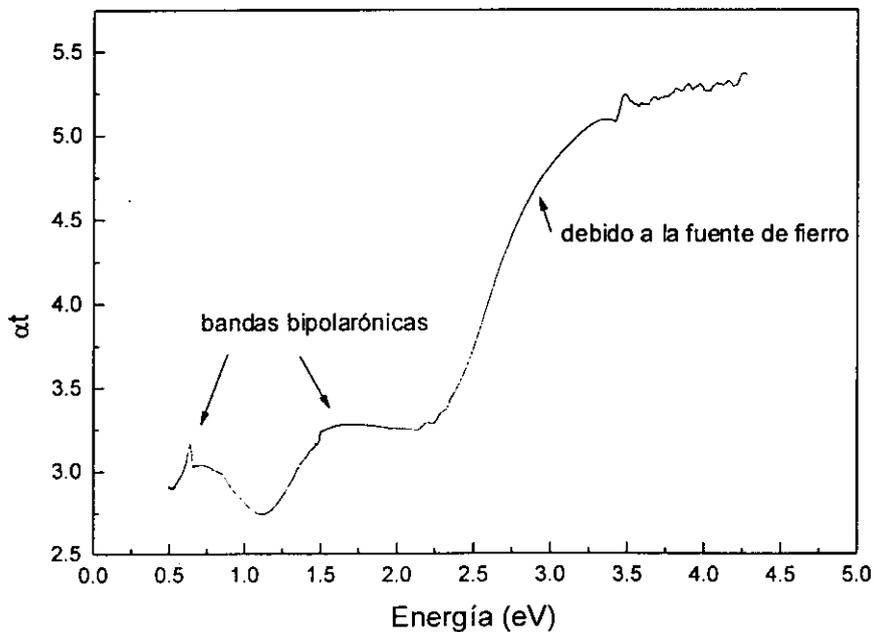


Fig. 3.43 Gráfica de αt en relación a la energía de P3OT sintetizado con 70% en peso de Fuente de hierro.

Claramente vemos en las películas de P3OT sensibilizadas con Fuente de hierro la presencia de las 2 bandas de absorción de bipolarones: a 0.7 eV y a 1.5 eV (en acuerdo con la referencia 42). Estas transiciones electrónicas entre la banda de valencia y dos niveles de energía localizados que aparecen en la brecha de energía prohibida. La banda que empieza a aparecer a partir de 2.4 eV se debe a la fuente de hierro presente en la muestra y se superpone con la banda de transición $\pi-\pi^*$ (correspondiente a transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción) que se encuentran alrededor de 3 eV.

CAPÍTULO 4

SENSADO DE GASES

Los polímeros conductores tales como polianilina, polipirrol y politiofeno son macromoléculas conjugadas π que muestran cambios en las propiedades eléctricas y ópticas cuando son protonados o desprotonados por algunos agentes químicos (por ejemplo HCl y NH_3). Estos cambios en las propiedades físicas se pueden observar a temperatura ambiente cuando se exponen a concentraciones bajas de ácidos o bases, lo cual los hace candidatos atractivos para elementos sensores de gas.

Se sabe que en los sensores de gas basados en un semiconductor inorgánico, la interacción entre la superficie del semiconductor y el gas causa un incremento o decremento sobre la densidad electrónica superficial del semiconductor. Como consecuencia se observa un incremento o decremento en la conductancia en el sensor [15]. La estructura de banda del semiconductor permanece sin cambio cuando este está en contacto con el gas de sensado, lo cual implica que no hay cambio en la propiedad óptica de este material. Sin embargo, en el caso de sistemas conjugados π , la interacción entre el material orgánico y las moléculas de gas ocasionan un incremento o decremento de las densidades polarón y/o bipolarón dentro de la brecha de bandas del polímero. Debido a que las excitaciones polarón y bipolarón caen en general en el intervalo visible, su modificación en la población implica tanto cambios en las propiedades eléctricas como ópticas en el polímero conductor.

En este trabajo, se investiga la respuesta de los polímeros semiconductores al gas amoníaco y HCl, monitoreando el cambio en transmitancia óptica modulada por medio de la exposición al gas. Para esto se usó el método óptico diferencial basado en un puente óptico tanto ac como dc.

4.1. Determinación de la transmitancia y el coeficiente de absorción de polianilina en su estado oxidado y reducido.

Para poder explicar el cambio en transmitancia obtenido en las pruebas del sensado al gas amoníaco y HCl se obtuvo la transmitancia óptica de la polianilina en los estados emeraldina base y emeraldina sal. Estas muestras de polianilina se obtuvieron por depósito químico formando películas delgadas sobre sustratos de PMMA.

Los espectros de transmitancia óptica de los estados EB y ES de películas delgadas de polianilina se tomaron en el intervalo de longitud de onda de 290 a 3100 nm. El PMMA tiene muchas bandas de absorción en el intervalo cercano y medio infrarrojo (de 1100 a 3100 nm) pero es totalmente transparente en la región de 400 a 1100 nm. La figura 4.1 muestra esta parte de la transmitancia óptica de películas delgadas de PANI en los dos estados. Por otro lado, en la figura 4.2, se muestran las curvas del coeficiente de absorción de las mismas películas en el

intervalo de longitud de onda 290-3100 nm, restando la influencia del substrato PMMA.

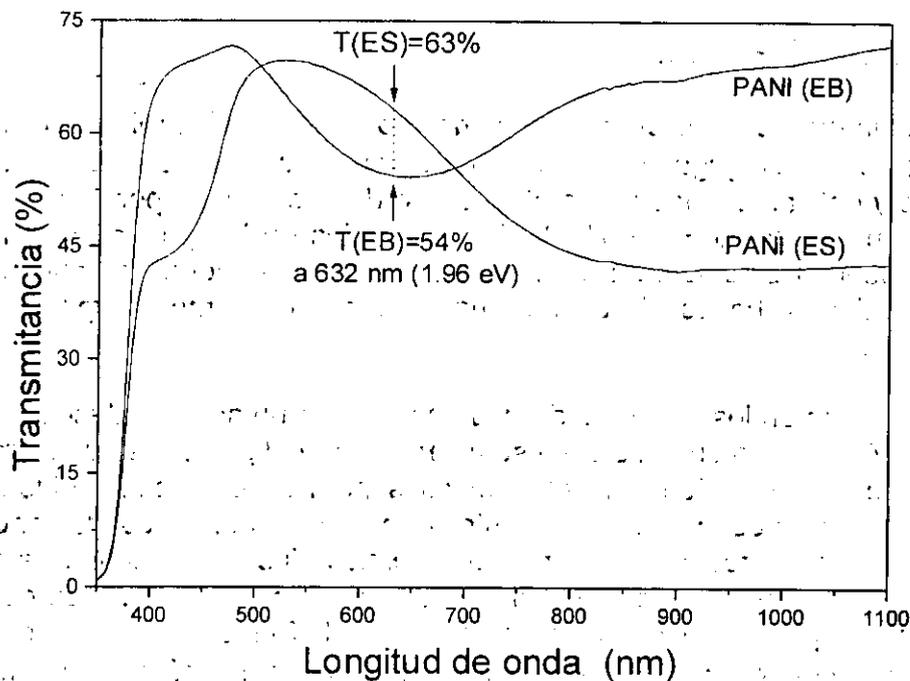


Fig. 4.1 Espectros de transmitancia óptica de una película delgada depositada químicamente en los estados EB (no conductiva, de color azul) y ES (conductiva, de color verde) de PANI.

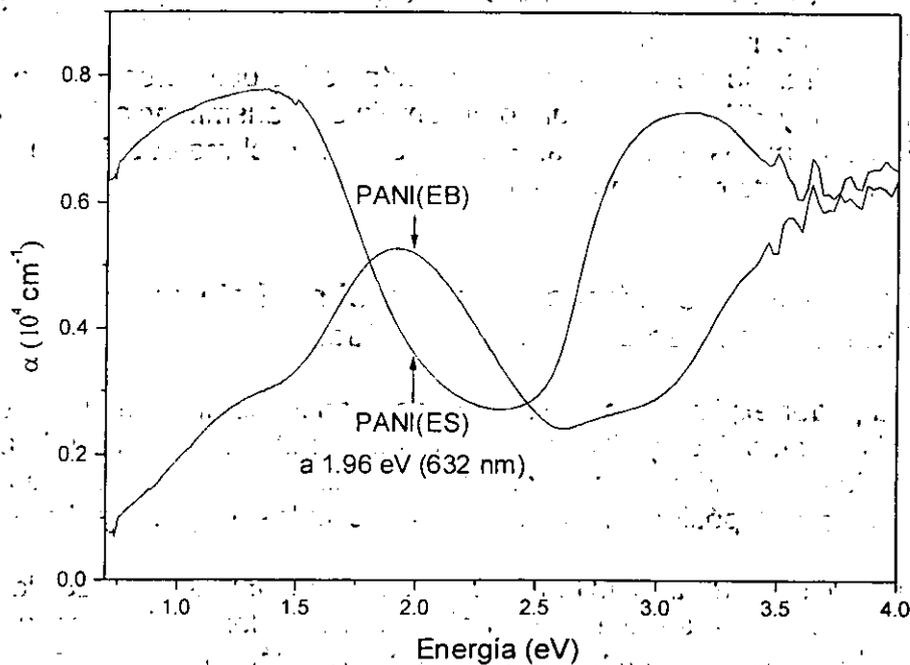


Fig. 4.2 Coeficiente de absorción en relación a energía de fotones para los estados EB y ES de PANI.

Como puede observarse, alrededor de la longitud de onda del laser que se usa para los experimentos de sensado de gases (632 nm, 1.96 eV) los estados EB y ES de la polianilina tienen diferentes transmitancias ópticas: la ES tiene una transmitancia óptica de 63% y la EB alrededor de 54%.

Las transiciones ópticas de EB y ES a 1.96 eV corresponde a diferentes orígenes electrónicos [36]. En el caso de la emeraldina base, la banda de valencia ocupada más alta es dividida en cuatro bandas y la más alta de estas está vacía y constituye la banda no ocupada más baja de base emeraldina. Por lo tanto, la transición alrededor de 1.96 eV (632 nm) en EB pertenece a la transición óptica directa entre sus bandas de valencia. En el caso de la sal emeraldina, la estructura electrónica es diferente que la EB. Como la transición óptica directa de la banda de valencia ocupada superior a la banda polarón alrededor de 1.35 eV, por lo tanto, la transición alrededor de 1.96 eV (632 nm) en ES corresponde a aquella transición entre las bandas de valencia y defecto (polarón) dentro de la brecha de banda.

Pasando al sensado de gases, como el amoniaco es un gas reductor, este desprotona la ES para convertirlo a EB. Cuando el proceso de desprotonación ocurre, este debe ser acompañado por un decremento de la transmitancia óptica en la muestra a 632 nm de acuerdo al espectro de transmitancia óptica de estos dos estados de PANI a esta longitud de onda, como se muestra en la figura 4.1. Por lo tanto se espera que la interacción entre las películas de PANI(ES) y el gas amoniaco se reflejará en un cambio en la transmitancia óptica en el detector (Lock-in) del sistema de sensado. Para observar esta interacción, se sensó amoniaco con películas simples y compositos de PANI y películas simples de PPy y P3OT. De la misma manera, cuando se sensa un gas ácido como el HCl, este dopa la PANI que se refleja en un cambio de transmitancia óptica por el incremento de polarones.

4.2. Método óptico diferencial basado en un puente óptico ac para el sensado de gases.

4.2.1. Descripción de método

Preparación de las películas para el sensado óptico:

Para las pruebas de sensado, se recortaron las películas con las dimensiones aproximadas de 2 cm X 1 cm. La muestra se colocó sobre un orificio (0.5 cm de diámetro) en una muestra de teflón comercial de aproximadamente 2.5 cm X 3.0 cm X 0.3 cm (ver figura 4.3). Este orificio permite el paso libre del haz de sensado. Una vez montada la película sobre el teflón, se introduce en una cámara cilíndrica de 300 cm³ de volumen, para ser expuesta a los gases. La lámina de

teflón se coloca perpendicularmente a la llegada del haz para sensor (ver figura 4.3).

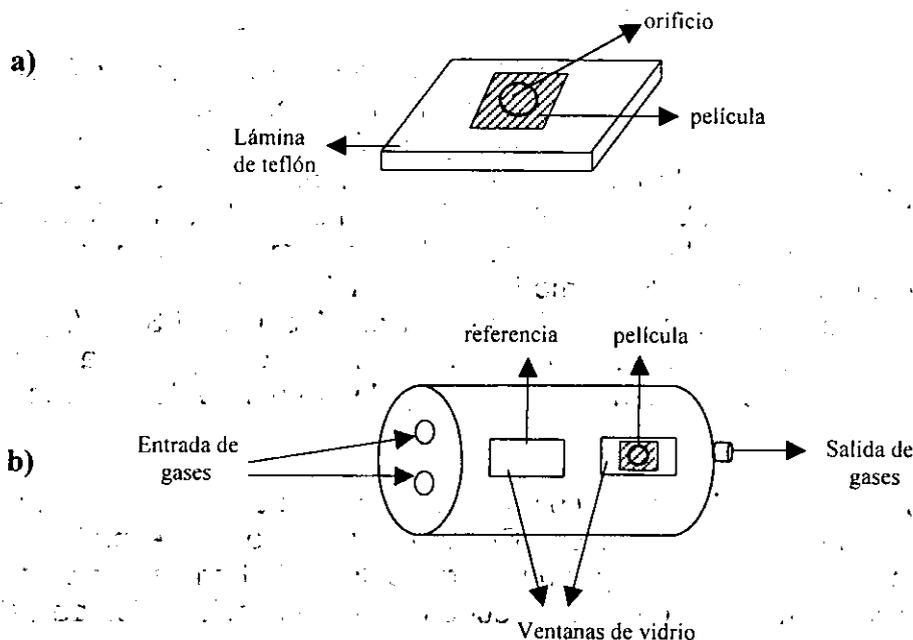


Fig. 4.3 a) Preparación de las películas para el sensado óptico: la película se monta sobre un orificio en una lámina de teflón y b) Cámara empleada para el sensado de gases.

Descripción de la técnica del sensado:

Para la determinación de la respuesta óptica (cambio en la transmitancia) de las películas de PANI, PPy y P3OT para el sensado del gas amoníaco y HCl a diferentes concentraciones, se empleó la técnica del puente óptico de modulación (sw-OB) (figura 4.4). Dicho puente consiste en una modulación mecánica de switcheo (conmutado o conmutador) a una frecuencia fija ($f_{sw} = 1.7 \text{ kHz}$) de un rayo láser (He-Ne Coherente, modelo 200, con $\lambda = 632 \text{ nm}$ y diámetro de 0.488 mm) hacia una trayectoria de sensado y una de referencia. El haz del láser se divide en dos haces iguales con la ayuda de un divisor de haz (50/50 de cuarzo) y un espejo (todos los espejos empleados son de primera superficie marca Newport). Uno de los haces (haz para sensor) se transmite a través de la muestra mientras que el segundo se usa como referencia (haz de referencia). Los haces de sensado y de referencia se modulan con un modulador mecánico (Chopper marca Stanford Research Systems, inc modelo 540) con controlador de frecuencia. La transmitancia a través de las ramas de referencia y de sensado debe ser lo más similar posible. Debido a inevitables asimetrías a lo largo de los dos caminos ópticos, se requiere siempre de atenuadores variables (dos polarizadores en serie, marca Kenko PI 49 mm) para igualar en intensidad los haces de sensado y referencia (punto nulo). La intensidad de cada haz se suman en una lente y se envían al fotodetector de silicio (marca Newport modelo 818SR). La suma de las

fotocorrientes generadas por cada haz se envían a un preamplificador (marca Stanford Research Systems inc. Modelo SR650 Low Noise Preamplifier) donde el cambio en la transmitancia óptica registrada se filtra y se amplifica. Posteriormente, la señal se manda a un osciloscopio (Tektronix modelo 520C) que se usa para visualizar la señal y ayuda a ajustar la señal del puente nulo lo más cercano a cero y también se envía la señal a un amplificador de Lock-in (Stanford Research Systems inc., modelo SR850 DSP) que registra la señal del cambio en transmitancia con el tiempo de las películas sensoras. Cuando la transmitancia de las películas sensoras cambia (debido a la interacción con los gases), aparece una señal ac a una frecuencia f_{sw} , esta se detecta en el amplificador Lock-in y se monitorea a través del tiempo. Esta técnica puede, en principio, reducir el ruido y derivas sobre períodos largos de tiempo [81]. En particular, se cancela el ruido y las derivas inducidos por el laser, el ruido $1/f$ del PD, fluctuaciones de temperatura y algunas inestabilidades mecánicas y vibración del arreglo. En condiciones normales de trabajo (temperatura ambiente y presión atmosférica) y sin película sensora, se ha determinado un límite de detección (LOD) de $\Delta T/T \cong 10^{-4}$. Se cree que el LOD en este arreglo se debe a las fluctuaciones de turbidez del aire alrededor de la cámara de sensado. Sin embargo, al introducir las películas sensoras, da aparición a ruido adicional y se obtiene un LOD mucho más grande, que se puede apreciar en las figuras del sensado. Esto sugiere que el ruido adicional es causado por la misma película y se debe a que se está usando radiación coherente y que las películas tienen irregularidades grandes esparcidas sobre su superficie. Aparecen patrones **speckle** (moteado) después de la transmisión a través de la muestra que causa el ruido adicional, el cual, depende de la muestra sensora y de la zona de la muestra que se sensa.

Como referencia de calibración se usó un plano óptico de cuarzo (optical flat, marca Edmund Scientific Co., número de stock 43408, número de serie 0120 y fecha de certificación julio 23 de 1997) que al interponerlo en el haz de la muestra origina un cambio en el porcentaje de transmitancia de 8% ó $\Delta T/T=0.08$. Este valor se comparó con los cambios en transmitancia de las películas expuestas a los gases.

En este trabajo, llamaremos *método de pulsos* cuando en el experimento de detección de gases, se inyecta un pulso de gas, y una vez que termine la medición del cambio de respuesta óptica en la película causada por el gas, se introduce un flujo del gas de N_2 a la cámara de medición para expulsar el gas. Por otro lado llamaremos *método de flujo* cuando se inyecta un flujo de 500 mL/min de gas NH_3 con gas N_2 a diferentes concentraciones de NH_3 . Una vez que termine la medición del cambio de respuesta óptica en la película causada por el gas, se introduce un flujo de 500 mL/min de gas de N_2 a la cámara de medición para expulsar el gas NH_3 . En las determinaciones de sensado por el método de flujo, se emplearon 2 flujómetros marca PGC Scientifics tubo # 11 y 12 (modelo 36-5445-76 y 78), los que fueron recalibrados con un burbujómetro de 100 cc. El gas empleado fue surtido por INFRA con una composición de 0.01% de NH_3 en nitrógeno. El nitrógeno fue de alta pureza (99.998%) de la compañía AGA.

Para llevar a cabo un experimento de sensado, primero se colocan las películas de polianilina dentro de la cámara de medición y se exponen a gas nitrógeno por aproximadamente 30 minutos, para evitar el efecto de la humedad y del oxígeno, ya que es conocido que la humedad tiene influencia sobre la conductividad de los polímeros conductores PANI y PPy [30]. Después se ajusta el sistema a punto nulo y se toma un registro en el lock-in, dejando que transcurran 3 minutos para ver que no haya derivas. Posteriormente se interpone la referencia (cuártzo) en el brazo de sensado y se retira aproximadamente después de 3 minutos. Se dejan pasar otros 3 minutos y si la señal permanece sin cambio se procede a hacer la medición del cambio en transmitancia a diferentes concentraciones del gas de interés. En el caso de sensado por el método de pulsos, se inyectan pulsos de gas de interés (NH_3 en dilución con nitrógeno y helio o HCl en dilución con nitrógeno) a determinada concentración. Para el caso del sensado por el método de flujo, se accionan las válvulas de amoníaco y nitrógeno para dar la concentración deseada. Al ser expuestas las películas sensoras a los gases, se registra el cambio ocurrido en la transmitancia en el Lock-in. El resultado de la interacción entre el gas y la película sensora causa un cambio en transmitancia óptica que se registra en el lock-in. Cuando la señal se hace constante con el tiempo, se abren las válvulas de la cámara de sensado para purgar el gas NH_3 con gas N_2 . Una vez que se completa la señal de desorción se procede a hacer nuevas mediciones con diferente concentración del gas de interés. Al terminar el experimento, el lock-in permite salvar el archivo de datos, lo cual se puede procesar con un programa convencional de gráficos en la computadora.

El arreglo esquemático del sensor óptico se muestra en la gráfica 4.4. En la figura 4.5 se muestran fotos del sistema óptico en el cual se efectuó la medición de la respuesta óptica de las películas semiconductoras poliméricas en la presencia del gas de amoníaco y HCl .

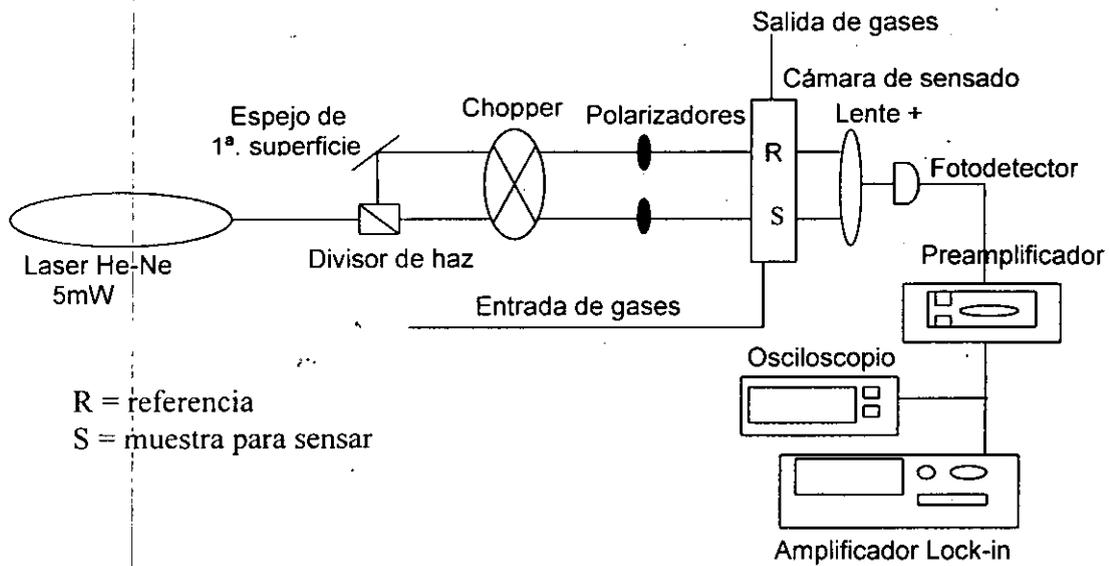


Figura 4.4 Representación esquemática del puente nulo de transmitancia óptica de switcheo (sw-OB), que se usó para el sensado de gases en películas de semiconductoras. El chopper modula alternadamente el haz de sensado y de referencia a una frecuencia $f_{sw} = 1.7$ kHz.

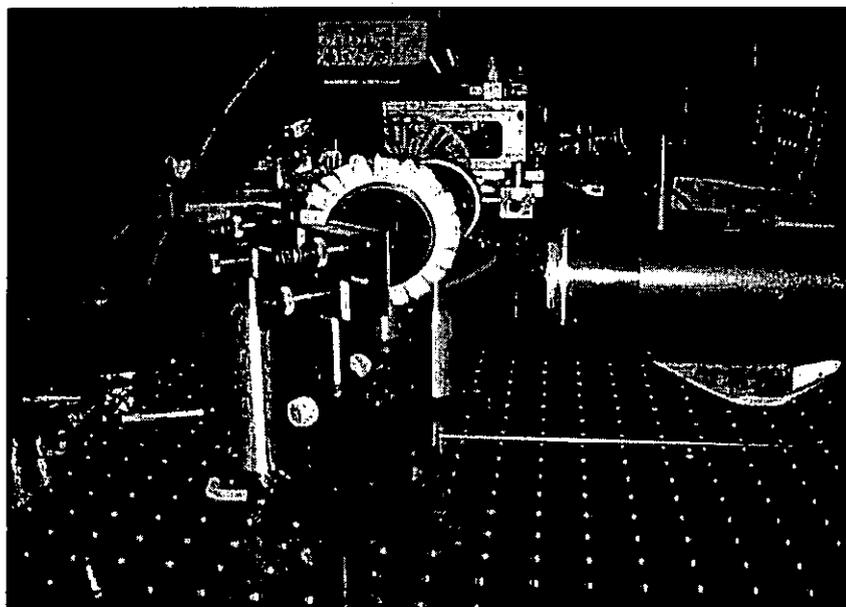
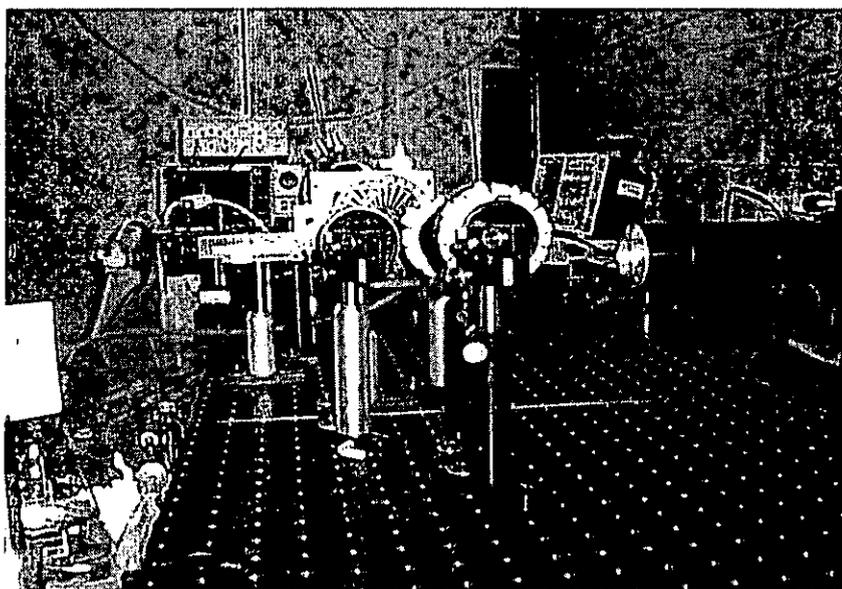


Fig. 4.5 Fotos (de diferentes ángulos de toma) del sistema óptico en el cual se efectuó la medición de la respuesta óptica de las películas semiconductoras poliméricas en la presencia del gas de amoniaco y HCl.

4.2.2. Sensado de gas NH_3 por método de pulsos.

4.2.2.1. Polímeros aislantes PMMA y PVK

Para asegurar que los polímeros matriz (PMMA y PVK) no respondieran al gas NH_3 , se probó su respuesta óptica. Como se puede observar de las gráficas

4.6 y 4.7, a pesar de una alta concentración del gas NH_3 , no se presentó ningún cambio en la transmitancia óptica en dichas películas. Esto implica que no hay interacción entre el gas NH_3 y los polímeros matriz.

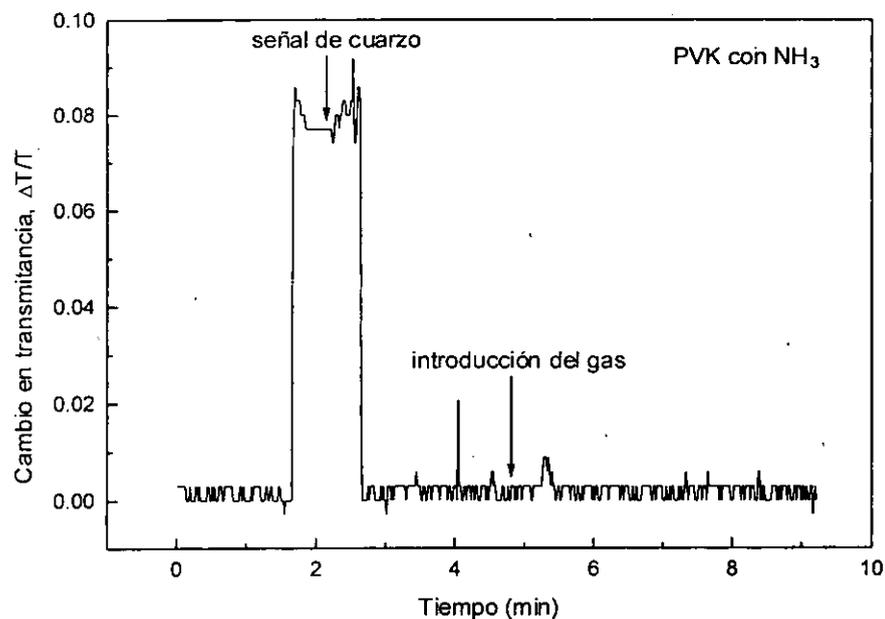


Fig 4.6 Respuesta óptica del sustrato con PVK al estar en contacto con 8.311 mg de NH_3 / L de solución (9293 ppm).

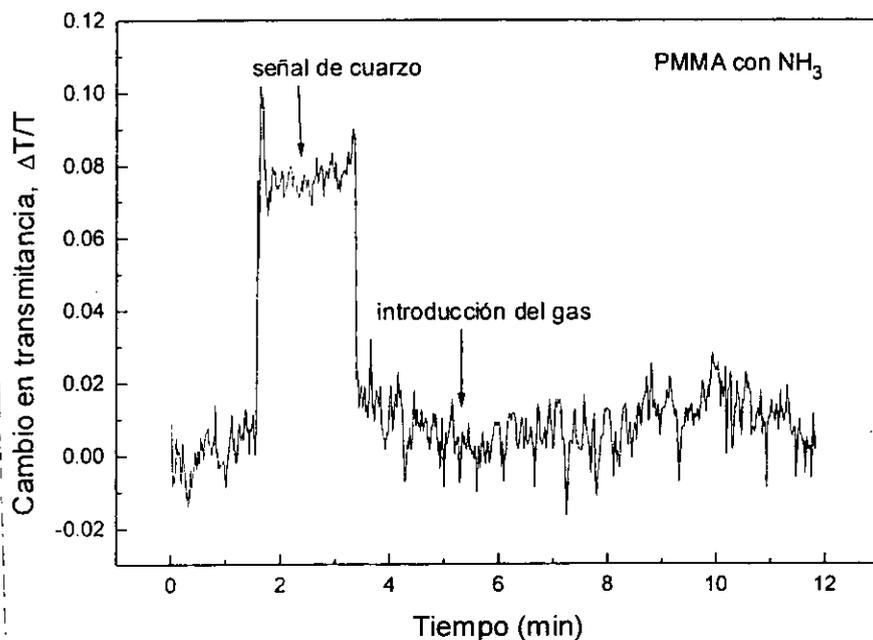


Fig 4.7 Respuesta óptica del sustrato con PMMA al estar en contacto con 8.311 mg de NH_3 / L de solución.

4.2.2.2. Películas simples de PANI

Se sensó el gas amoniaco a diferentes concentraciones con películas delgadas de PANI(ES) depositada por baño químico sobre substrato de PMMA. Las respuestas del cambio de la transmitancia óptica ($|\Delta T|/T$), registrado en las muestras al estar en contacto con el gas amoniaco, se muestran en las Figuras 4.8 a 4.10, a diferentes concentraciones de NH_3 y en diferentes pruebas. Se observa en la Figura 4.8 que la película de PANI es sensible a una concentración de cerca de 5 ppm. A mayores concentraciones del gas amoniaco, mayores son las respuestas ópticas. La repetibilidad de las respuestas se muestra en la Fig.4.10 con dos concentraciones de NH_3 .

Sin embargo, se puede apreciar en estas tres figuras cierta irreversibilidad de la señal óptica a ciertas presiones de NH_3 : a 46 ppm (Figura.4.8), a 186 ppm (Figura 4.9), a 465 ppm de la segunda prueba (Fig.4.10). (La desorción incompleta de las señales que corresponden a 1860 y 2325 ppm en la Figura 4.9 se debe al pequeño intervalo de tiempo tomado durante las pruebas.) Pensamos que esta aparente irreversibilidad podría deberse a algún problema causado por la presión del gas de arrastre N_2 , que no pudo expulsar por completo el amoniaco de la película de PANI. Como veremos más adelante, con un método mejor diseñado (flujo continuo de alimentación tanto de NH_3 como del gas de arrastre N_2), todas las películas de PANI muestran una excelente reversibilidad en sus respuestas ópticas en sensar el gas NH_3 .

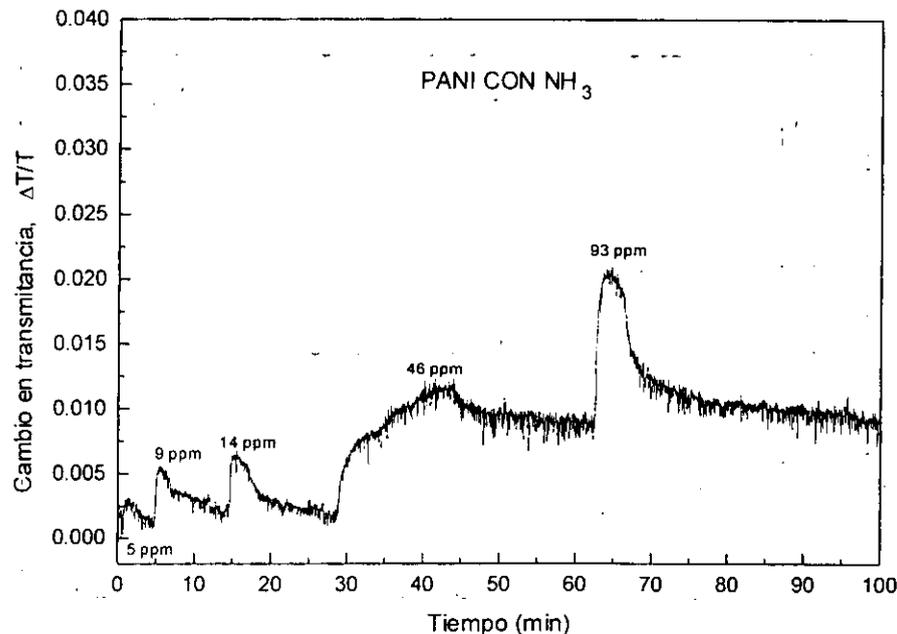


Fig. 4.8 Cambio en transmitancia óptica de películas delgadas de PANI depositada químicamente al exponerla a pulsos con bajas concentraciones de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm.

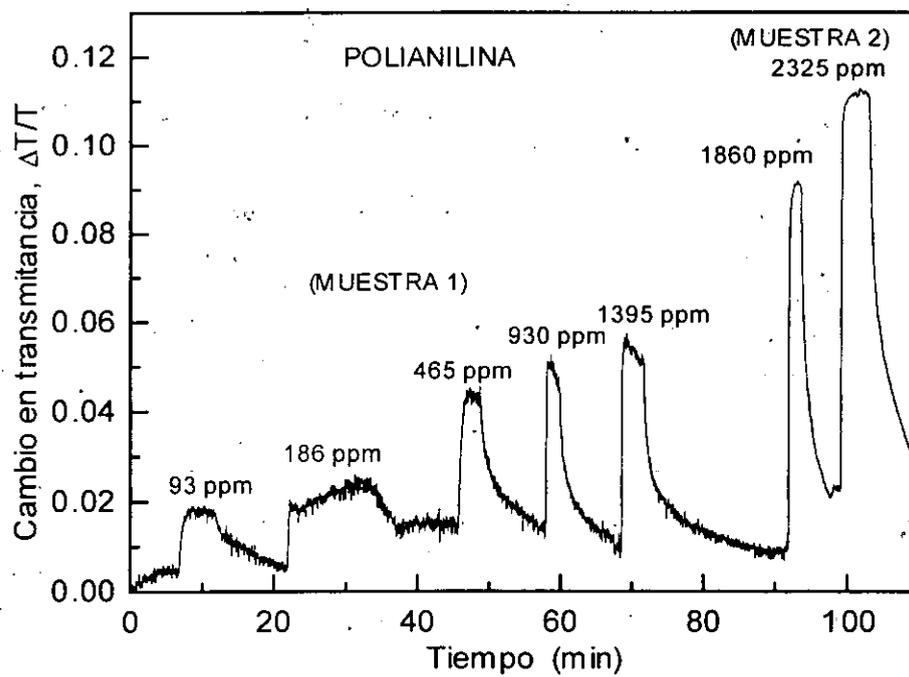


Fig. 4.9 Cambio en transmitancia óptica de películas delgadas de PANI depositada químicamente al exponerla a pulsos con diferentes concentraciones de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm. Conductividad de la película 0.5 S cm^{-1} . Grosor de la película $0.1 \mu\text{m}$.

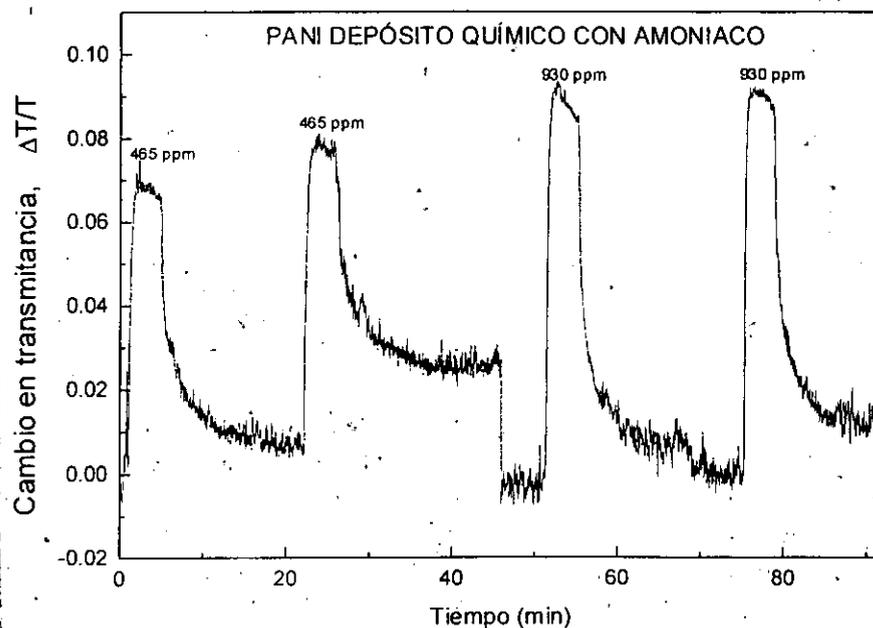


Fig. 4.10 Cambio en transmitancia óptica de películas delgadas de PANI depositada químicamente al exponerla a pulsos de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm. Esto para confirmar la reversibilidad de respuesta.

4.2.2.3. Películas de composites de PANI-PMMA

En la figura 4.11 se muestra la respuesta óptica de las películas de PANI-PMMA obtenidas por la técnica spin-coating, con una conductividad de $2.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y un grosor de alrededor de $21 \mu\text{m}$ (se midió con un micrómetro, error $\pm 1 \mu\text{m}$, en contacto con diferentes concentraciones de gas NH_3 . Se observa que la muestra es muy sensible aún para concentraciones bastante bajas de gas amoníaco (menor de 10 ppm). Por otro lado, hay una desorción completa de las moléculas de NH_3 para diferentes concentraciones de gas amoníaco.

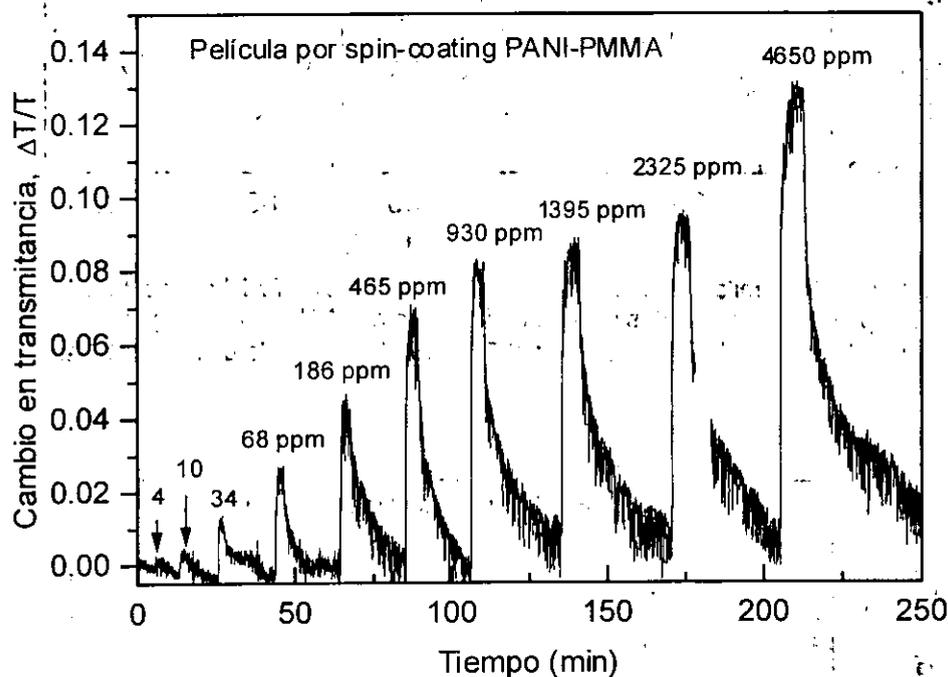


Fig. 4.11 Cambio en transmitancia óptica de una película de composite de PANI-PMMA depositada por la técnica spin-coating al exponerla a pulsos de 5-6 min de duración con diferentes concentraciones de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm. Conductividad de la película $2.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Grosor de la película promedio $21 \mu\text{m}$.

Para las películas de composites de PANI-PMMA obtenidas por depósito químico con un grosor de $46 \mu\text{m}$ y una conductividad eléctrica de $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (más baja que las obtenidas por spin-coating), se observaron las mismas características observadas para las películas PANI-PMMA obtenidas por spin-coating (figura 4.12). En la misma figura, se confirmó la reproducibilidad de los valores del cambio en transmitancia a diferentes concentraciones del gas amoníaco, para concentraciones de 465 y 930 ppm de NH_3 .

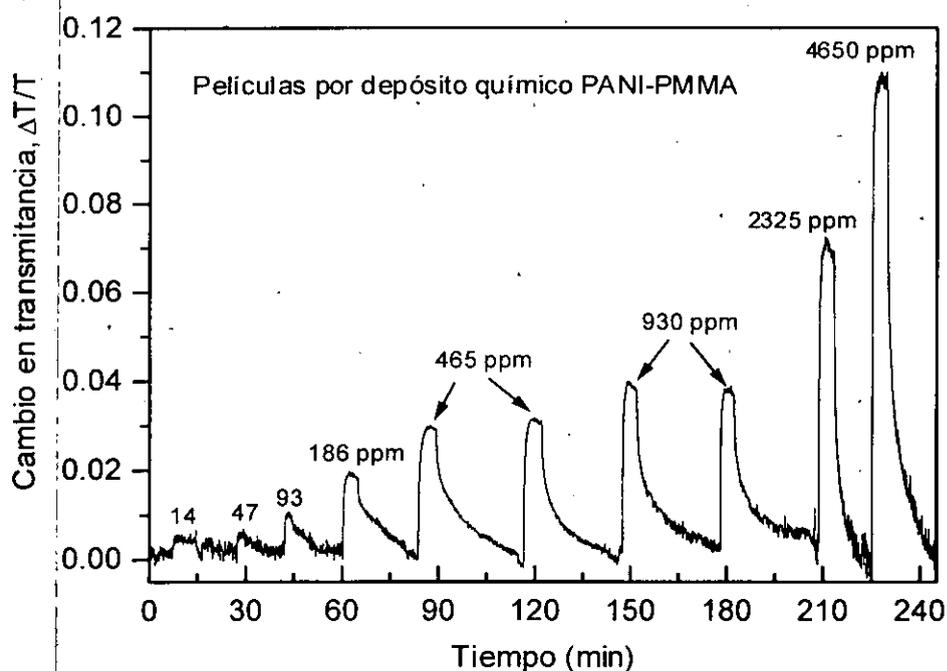


Fig. 4.12 Cambio en transmitancia óptica de una película de compuesto de PANI-PMMA obtenidas por depósito químico al exponerla a pulsos de 5-6 min de duración con diferentes concentraciones de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm. Conductividad de la película $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Grosor promedio de la película 46 μm .

Probablemente las mejores características de las películas de composites de PANI-PMMA como elementos sensores del gas NH_3 se atribuye a su estabilidad química mayor que las películas de PANI simple. Como se vio en la sección 3.1.3, la película simple de PANI pierde su conductividad eléctrica tan pronto como está en contacto con soluciones de pH mayores de 6, y la película de compuesto de PANI-PMMA mantiene su conductividad eléctrica en soluciones básicas (hasta pH = 12) por varios minutos.

Por otro lado, la diferencia en conductividad eléctrica de las películas de composites de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating y por depósito químico viene de la concentración de PANI relativa en el material compuesto. Alrededor del punto de percolación, la conductividad eléctrica de las películas de composites de PANI se incrementa con la concentración relativa de la fase conductiva (PANI) en el compuesto. La película de compuesto de PANI con una conductividad eléctrica más alta (PANI-PMMA spin coating) contiene una concentración mayor de la sal emeraldina que aquella de la película PANI-PMMA obtenida por depósito químico con una conductividad eléctrica más baja. Por lo tanto si estas dos películas están en contacto con la misma concentración de NH_3 , la película con la conductividad

eléctrica más alta mostrará un cambio en transmitancia óptica mayor que aquella cuya conductividad eléctrica es más baja como se puede apreciar en las dos figuras 4.11 y 4.12. Además a mayor conductividad eléctrica de la película, ésta será más sensible a bajas concentraciones del gas. La película PANI-PMMA spin coating más conductiva (figura 4.11) es sensible a 3-10 ppm de gas NH_3 , mientras que la menos conductiva PANI-PMMA (figura 4.12) obtenida por depósito químico puede solo detectar gas NH_3 con concentraciones mayores de 10 ppm. También es claro de estas gráficas que la respuesta óptica es una función de la concentración de gas NH_3 . El cambio en transmitancia óptica incrementa con la concentración de gas NH_3 .

Se observa de las dos figuras 4.11 y 4.12 que el tiempo de recuperación total de la señal óptica es también una función de la concentración del gas NH_3 . Para una concentración de NH_3 menor a 100 ppm el tiempo de desorción es menor a 10 min, cuando es mayor de 100 ppm este tiempo se incrementa alrededor de 20-30 min. El proceso de desorción relativamente lento de las moléculas de NH_3 adsorbidas en las películas de compositos de PANI puede deberse a la operación de temperatura ambiente del sistema de sensado óptico, y también al espesor relativamente grande de las películas. La difusión del gas debe ser más rápida en una película simple de PANI más delgada (alrededor de $0.1 \mu\text{m}$) que las películas de compositos de PANI-PMMA ($20\text{-}40 \mu\text{m}$). Para reducir el tiempo de recuperación, debe elevarse la temperatura del elemento sensor. Pero como se reportó en la referencia [100], la sensibilidad de PANI decrece como una consecuencia de elevar la temperatura de operación porque el estado ES semiconductor de PANI empieza a convertirse a la fase EB no conductiva con calentamiento [38], consecuentemente su sensibilidad para el sensado de gas decrecerá. Sin embargo hemos visto que las películas de compositos de PANI son térmicamente más estables que la película simple de PANI. Por lo tanto, con una temperatura de la muestra menor de 100°C , las películas de PANI podrían ser aún suficiente sensibles para detectar las moléculas de NH_3 y tener un proceso de desorción más rápido. Por último es también deseable tener una película compuesta más delgada para reducir el tiempo de recuperación.

Para relacionar el máximo del cambio de la transmitancia óptica observado en las películas de compositos de PANI con la concentración correspondiente del gas amoníaco, se cortó el proceso de desorción. La figura 4.13 muestra el cambio en el porcentaje de transmitancia de una película de composito de PANI-PMMA obtenida por la técnica spin-coating que tiene una conductividad eléctrica de $4.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ y un grosor de $25 \mu\text{m}$. En este caso el proceso de desorción no se tomo completo entre las inyecciones de gas NH_3 subsecuentes. Es claro que para concentraciones de NH_3 iguales a, o más bajas de 1395 ppm, el valor máximo del cambio en el porcentaje de transmitancia de la muestra es similar a aquel de la muestra en la figura 4.12 con proceso de desorción completo. Por lo tanto, a bajas concentraciones de gas NH_3 , los cambios en los % de transmitancia óptica de las películas de PANI-PMMA son reproducibles e independientes del

tiempo de desorción, lo cual vuelve a confirmar la reversibilidad total de la absorción de las moléculas de NH_3 en las películas de composites de PANI.

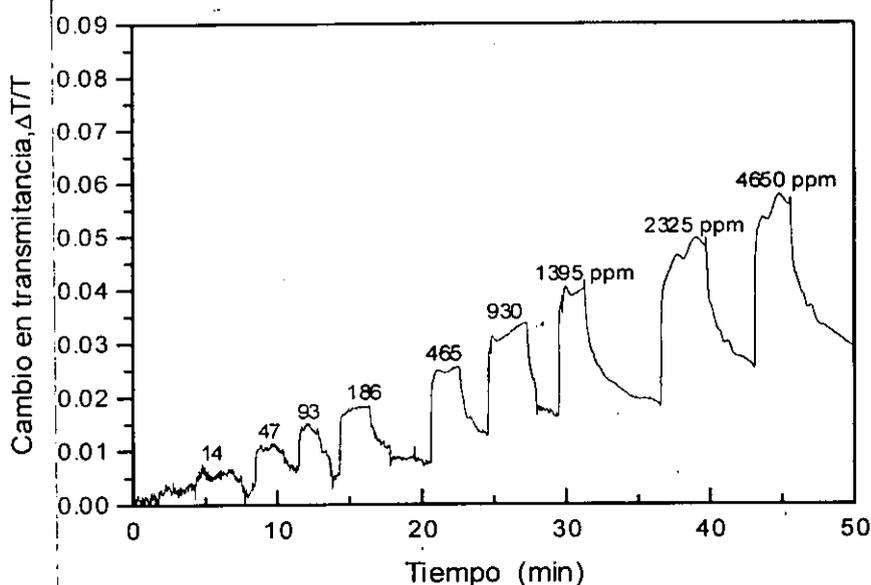


Fig. 4.13 Cambio en transmitancia óptica de una película de composite de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating al exponerla a pulsos de 5-6 min de duración, con diferentes concentraciones de gas NH_3 , a una longitud de onda de 632 nm. Conductividad de la película $4.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Grosor promedio de la película $25 \pm 2 \mu\text{m}$.

4.2.2.4. Películas de composites de PANI-PVK

Las películas de composites de PANI-PVK obtenidas por depósito químico como elementos sensores de gas NH_3 (figura 4.14) con 15.2% de anilina, conductividad de $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ y un grosor de $45 \mu\text{m}$, presentan una buena sensibilidad a altas concentraciones de gas NH_3 (concentraciones menores a las mostradas no se detectaron). Por otro lado, al igual que las películas de composites de PANI-PMMA, también se presentó una desorción completa de las moléculas de NH_3 para las diferentes concentraciones.

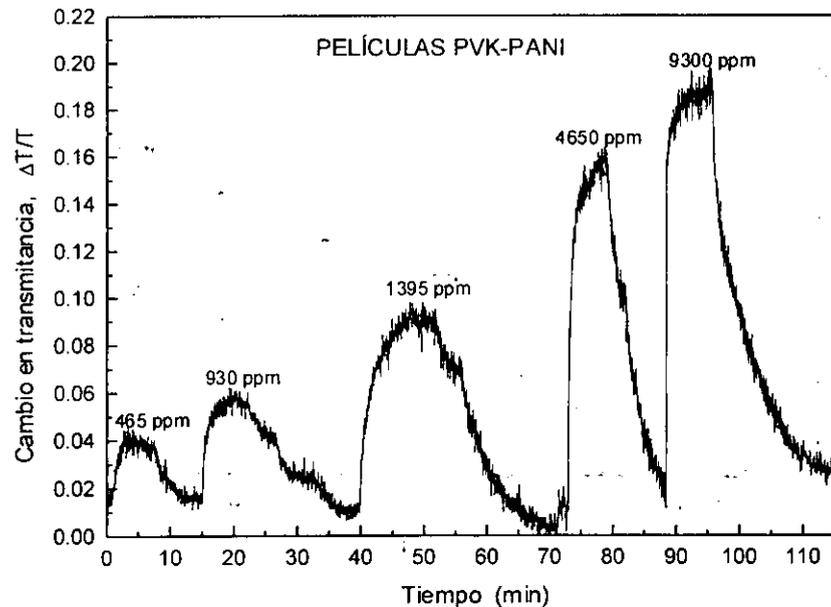


Fig. 4.14 Cambio en transmittancia óptica en función de la concentración del gas NH_3 de una película de compuesto de PANI-PVK obtenida por depósito químico, con una concentración de 15.2% de anilina. La película se expuso a pulsos de NH_3 de 6-10 min de duración, a una longitud de onda de 632 nm. Conductividad de la película $4.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ y con grosor de $45 \mu\text{m}$.

Con las películas de compuestos de PANI-PVK obtenidas por spin-coating con concentración de anilina de 28%, conductividad de $1.97 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ y grosor de $30.5 \mu\text{m}$, se detectaron concentraciones menores del gas NH_3 , a causa de la concentración alta de anilina (ver figura 4.15). La poca transparencia de la película a causa de la alta concentración de PANI (color verde muy oscuro), ocasionó la señal ruidosa.

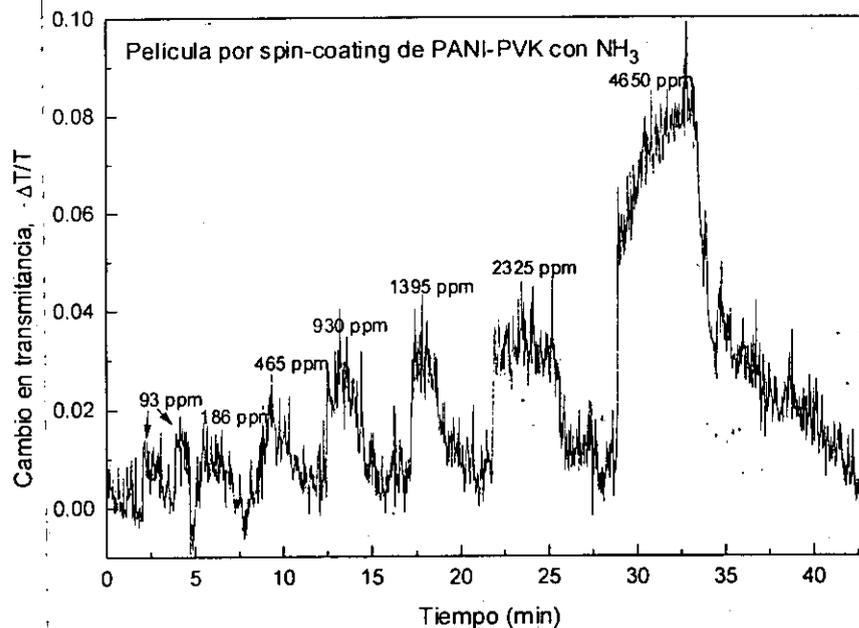


Fig. 4.15 Cambio en transmitancia óptica en función de la concentración del gas NH_3 de una película de compuesto de PANI-PVK obtenida por spin-coating con una concentración de 28% de anilina, a una longitud de onda de 632 nm (método de pulsos). Conductividad de la película $1.97 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ y con grosor de $30.5 \mu\text{m}$.

Se concluye que las películas de composites de PANI-PVK son menos sensibles al gas NH_3 que las películas de composites de PANI-PMMA, sin embargo también presentaron reversibilidad de respuesta y tiempos de respuesta y recuperación adecuados. Por lo tanto, serían adecuados para sensar NH_3 a concentraciones mayores de 200 ppm.

Cabe señalar que debido a la buena miscibilidad de PANI con PVK, las películas de PANI-PVK, pierden la conductividad después de aproximadamente un año de almacenamiento.

4.2.3. Sensado de gas HCl por método de pulsos.

4.2.3.1. Películas de composites de PANI-PVK y PANI-PMMA

En las figuras 4.16 y 4.17 se muestra la respuesta óptica de las películas de composites de PANI-PVK y PANI-PMMA, respectivamente, en su estado oxidado (EB), al sensar HCl a diferentes concentraciones.

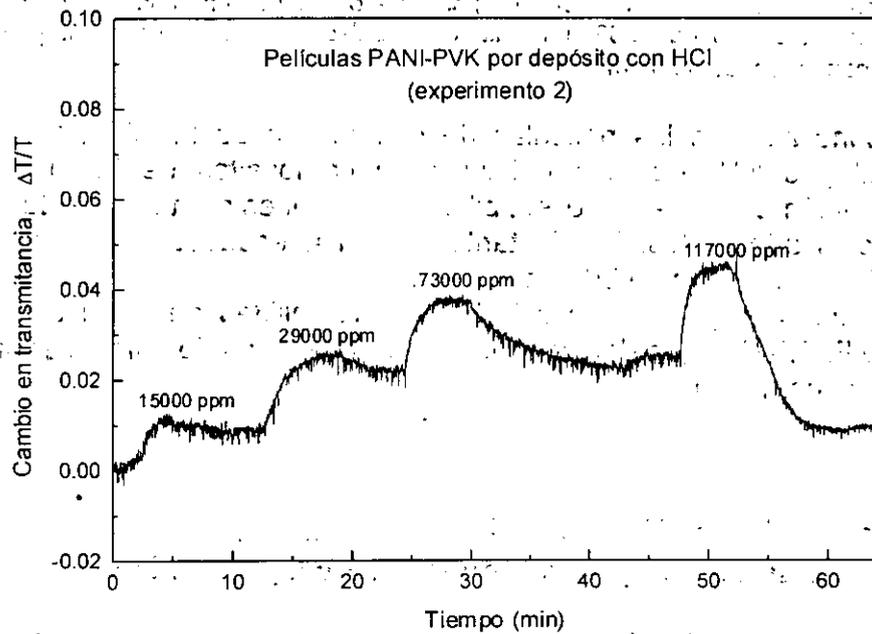
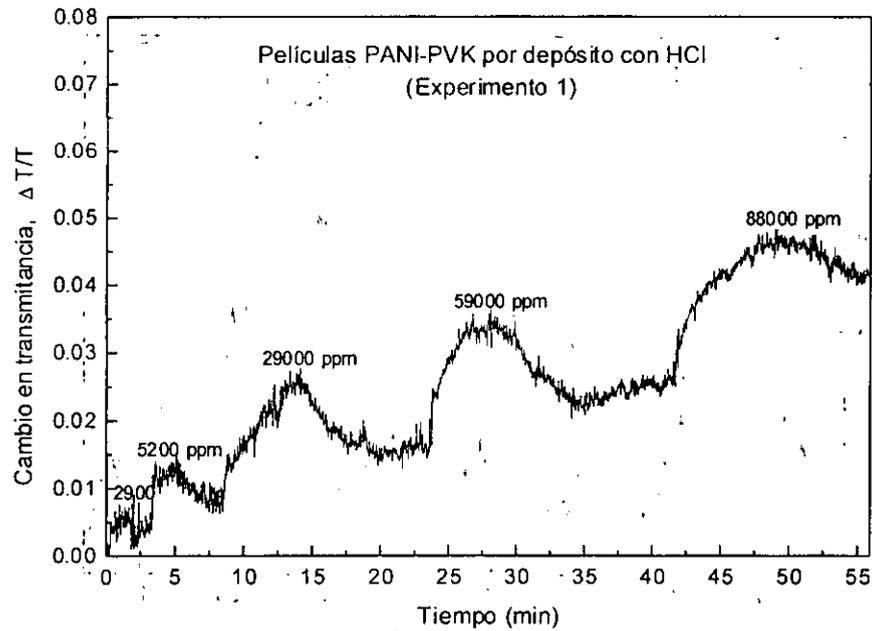


Fig. 4.16 Cambio en transmitancia óptica en función de la concentración del gas HCl de una película de compuesto de PANI-PVK obtenida por depósito (dos experimentos). Se usó el método de pulsos.

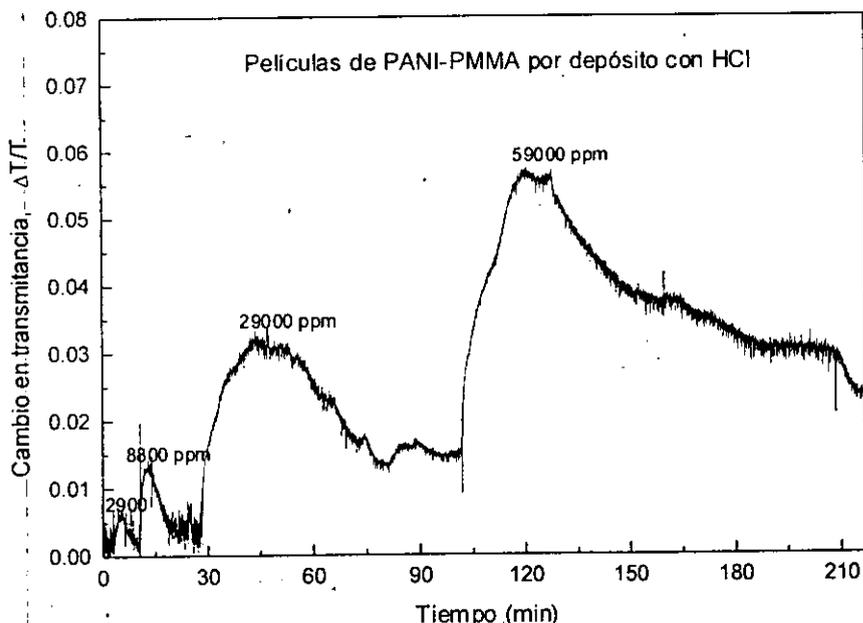


Fig. 4.17 Cambio en transmitancia óptica en función de la concentración del gas HCl de una película de compuesto de PANI-PMMA obtenida por depósito. Se usó el método de pulsos.

Como se observa de las gráficas es mucho menor la sensibilidad de las películas de composites de PANI al gas HCl que al gas NH_3 , esto se debió a que las muestras estaban oxidadas y probablemente la mayoría de los sitios activos (los N imina) para el HCl ya estaban ocupados. Es decir eran pocos los sitios disponibles en la superficie para la protonación de PANI, y se requirió de una mayor concentración de HCl, para poder probablemente penetrar la película y encontrar sitios activos. Sería conveniente, que en el caso de la detección de HCl, se desdoparan las películas de PANI en NH_3 antes de sensar el gas.

Por otro lado, solo las películas PMMA-PANI presentan reversibilidad de respuesta a concentraciones menores de 8811 ppm de HCl teniendo un cambio en transmitancia de aproximadamente 1.3%. Se observa también que las películas de PANI-PVK tienen un tiempo de respuesta y de recuperación menores que los que se presentan en las películas PMMA-PANI.

4.2.4. Sensado de gas NH_3 por método de flujo.

En la sección anterior, se empleó la técnica de sensado por pulsos, que fue una forma práctica de usar la técnica óptica como un sistema sensor y para discernir en forma rápida el grado de funcionalidad de los materiales sensores. Sin embargo, la aplicación real de un sistema sensor de gases es más adecuado si se opera con un flujo continuo de gases, que constantemente entra en contacto con la película sensora en el interior de la cámara. Otra ventaja de emplear un

flujo continuo de gases, es que se evitan los problemas de fugas en la cámara de sensado.

De la sección anterior vimos que la respuesta óptica al gas NH_3 de las películas de compositos de PANI-PMMA fue más adecuada que la de las películas PANI-PVK. Por la tanto para sensor NH_3 empleando un método de flujo, se eligieron las películas simples de PANI y las películas de compositos de PANI-PMMA para comparación. El flujo de gas, tanto de NH_3 como del gas de arrastre N_2 , fue constante en todas las pruebas y fue de 500 mL/min.

4.2.4.1. Películas simples de PANI

Al emplear un método de flujo en las películas simples de PANI obtenidas por depósito químico como elementos sensores de gas NH_3 , la situación fue algo diferente que en las mediciones por el método de pulsos. Se observa en la figura 4.18, como hay una desorción completa de las moléculas de NH_3 de las películas de PANI para diferentes concentraciones de gas amoniaco (4 a 1000 ppm), además la respuesta de las películas es más lenta con el método de flujo que con el de pulsos.

Por otro lado, vemos que la película de PANI es muy sensible aún para concentraciones bastante bajas de gas amoniaco (4 ppm), se presentó relativamente la misma respuesta que empleando el método de pulsos.

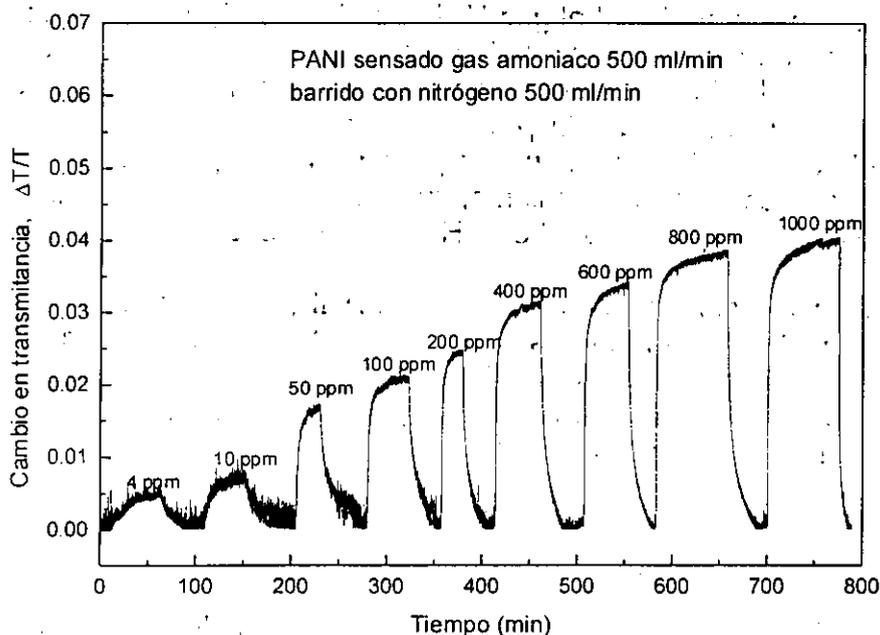


Fig. 4.18 Cambio en transmitancia óptica de películas delgadas de PANI depositada químicamente al exponerla a flujo de 500 mL/min con diferentes concentraciones de gas NH_3 . Conductividad de la película 0.5 S cm^{-1} . Grosor de la película $0.1 \mu\text{m}$.

4.2.4.2. Películas de composites de PANI-PMMA

En la figura 4.19, se grafica la respuesta óptica de las películas de composites de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating. Al igual que las películas de PANI-PMMA empleando un método de pulsos, presentaron respuestas ópticas muy sensibles y reversibles al NH_3 . Sin embargo se observa una mayor sensibilidad por el método de flujo. Por otro lado, el tiempo de respuesta es mayor que por el método de flujo. La razón es la presión de nitrógeno de arrastre, que es más lenta en el método de flujo.

Por otro lado, se observó que la sensibilidad es mucho mayor en la película compuesta de PANI-PMMA que con la película simple de PANI, debido a la mayor transparencia de la película PANI-PMMA. Esto hace un mejor sensor a la película de composite de PANI-PMMA.

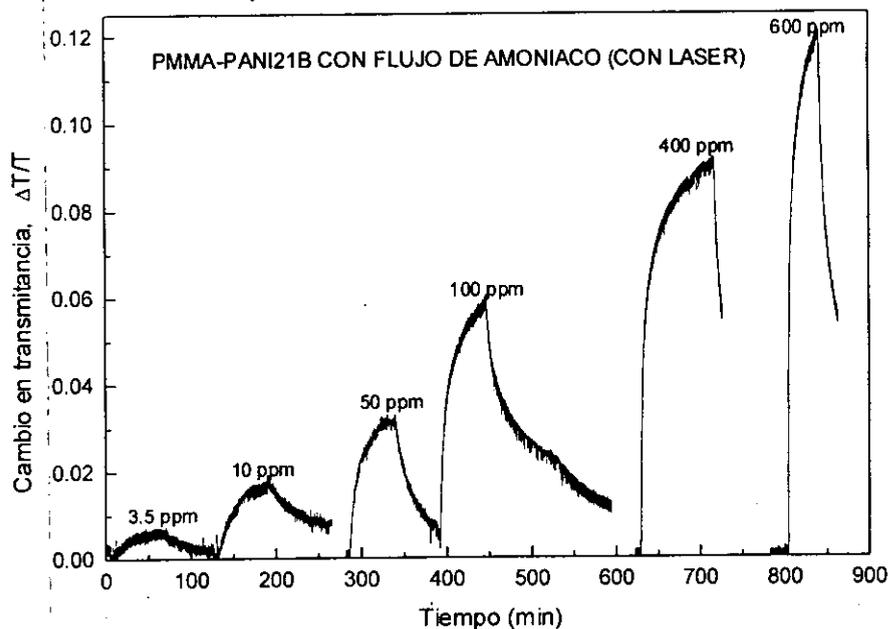


Fig. 4.19 Cambio en transmitancia óptica de una película compuesta de PANI-PMMA depositada por la técnica spin-coating al exponerla a flujo de 500 mL/min con diferentes concentraciones de gas NH_3 . Conductividad de la película $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Grosor de la película 21 μm .

4.2.5. Relación entre el máximo cambio de transmitancia óptica de las películas de PANI y la concentración del gas NH_3 .

De las Figs. 4.13, 4.18 y 4.19 se extrajeron los valores máximos del cambio de la transmitancia óptica $(\Delta T/T)_{\text{máx}}$, o bien, los valores estables de este cambio. En la Fig. 4.20 se graficaron contra la concentración del gas NH_3 (P) en una escala logarítmica. Se puede observar que

$$(\Delta T/T)_{\text{máx}} = \beta P^\gamma \quad (4.1)$$

siendo β una constante de proporcionalidad y γ la potencia que varía alrededor de 0.37-0.45.

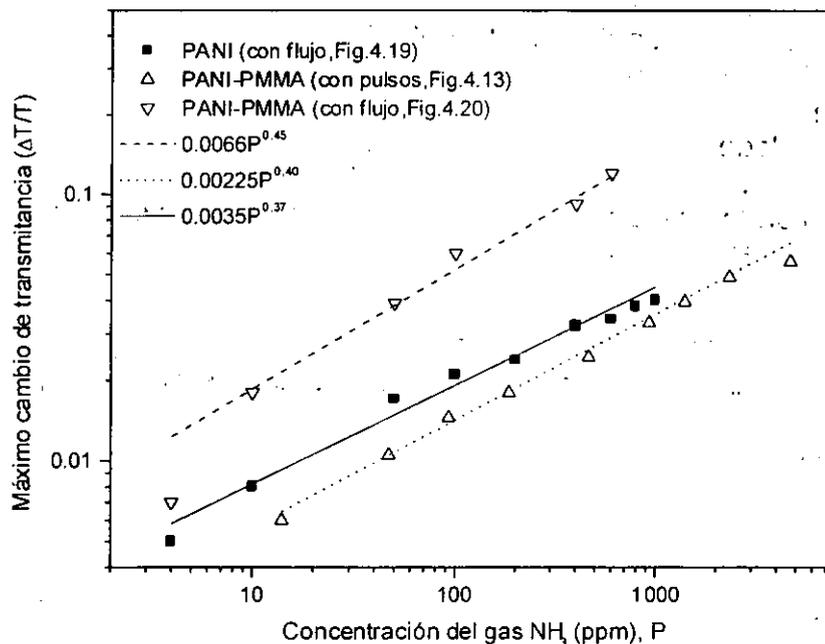


Fig. 4.20 Relación del máximo cambio de transmitancia óptica de películas de PANI en función de la concentración del gas amoníaco. La desviación estándar obtenida para los tres grupos de datos fue la siguiente: $SD=0.04$ para PANI (con flujo); $SD=0.037$ para PANI-PMMA (con flujo) y $SD=0.025$ para PANI-PMMA (con pulsos)

Si se supone que la consecuencia de la adsorción de las moléculas del gas NH_3 en la superficie de polianilina es donar un electrón para reducir la fase semiconductora, la emeraldina sal (ES), y convertirla en la fase aislante de la misma, la emeraldina base (EB), entonces se puede escribir la siguiente reacción,



Si consideramos que los valores estables del cambio de la transmitancia óptica está cerca al equilibrio de la reacción y si k_{ads} y k_{des} son constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente, entonces

$$k_{ads}[NH_3][ES^+] \approx k_{des}[NH_4^+][EB] \quad (4.3)$$

Como la concentración del ion NH_4^+ debe ser proporcional al cambio de la transmitancia, $(\Delta T/T)_{\text{máx}}$, y $[\text{NH}_3]$ es la concentración del gas amoníaco, P , la ecuación anterior se puede reescribir como

$$(\Delta T/T)_{\text{máx}} \propto P [\text{ES}^+]/[\text{EB}] \quad (4.4)$$

De manera que si queremos que la ec.(4.4) tome la forma de la ec(4.1), esto implicaría que

$$\frac{[\text{ES}^+]}{[\text{EB}]} \propto \frac{P^\gamma}{P} = \frac{1}{P^{1-\gamma}} \quad (4.5)$$

con $0 < \gamma < 1$, como se había encontrado en la Fig.4.20. La suposición de (4.5) podría ser válida por lo menos cualitativamente si tomamos en cuenta de que durante el proceso del sensado del gas NH_3 , la concentración de la fase ES disminuye con la concentración del gas amoníaco, y la concentración de la fase EB aumenta con la concentración del mismo.

La relación experimental (4.1) que se observa en este trabajo no es extraña en el campo de sensores de gases. En la literatura se ha encontrado que para sensores comerciales eléctricos a base de semiconductores inorgánicos, existe una relación aproximada de la resistencia eléctrica R contra la presión de un gas reductor P_R como [71]:

$$R \propto P_R^{-1/2} \quad (4.6)$$

Es decir, la resistencia eléctrica estable del sensor es inversamente y con una potencia de $\frac{1}{2}$ de la presión del gas reductor. Si comparamos esta última relación con la que obtuvimos, la (4.1), entonces podemos ver que las dos son similares, excepto por el signo de la potencia, que en nuestro caso la interacción del gas NH_3 con la película de PANI origina el aumento de la transmitancia óptica. El valor de γ que se obtuvo en este trabajo es cercano a 0.5, lo cual sugiere una característica común de la adsorción del gas en superficies semiconductores.

4.3. Método óptico diferencial basado en un puente óptico dc para el sensado de gases.

4.3.1. Descripción del método

Como se mencionó en el capítulo 1, la diferencia entre el puente óptico dc-OB con respecto al sw-OB, consiste en que se emplean 2 fotodetectores en lugar de 1 y no se usa ninguna clase de modulación de la luz.

Se probó reemplazar el laser por un diodo super-luminiscente (luz no coherente y quasimonocromático), para ayudar a reducir el ruido adicional inducido por las irregularidades de la muestra y reducir el costo del sistema. Esto es de mucha importancia para aplicaciones reales.

El puente óptico dc se compone básicamente de una fuente luminosa (un diodo LED), divisor de haz (50/50) que divide el haz en dos: uno para la muestra sensora y otro al de referencia. Hay dos polarizadores variables para ajustar el puente al punto nulo, dos fotodetectores independientes para capturar la señal de cada haz y un multímetro que registra el cambio de voltaje de los fotodetectores debido al cambio generado por el puente nulo cuando la película a sensar interacciona con el gas de sensado. En la figura 4.21 se muestra este arreglo.

Una desventaja que se tiene con un puente dc-OB, con respecto a uno sw-OB, es la interferencia en la señal óptica por fuentes luminosas externas, como luz ambiental, pero se soluciona al encerrar el arreglo.

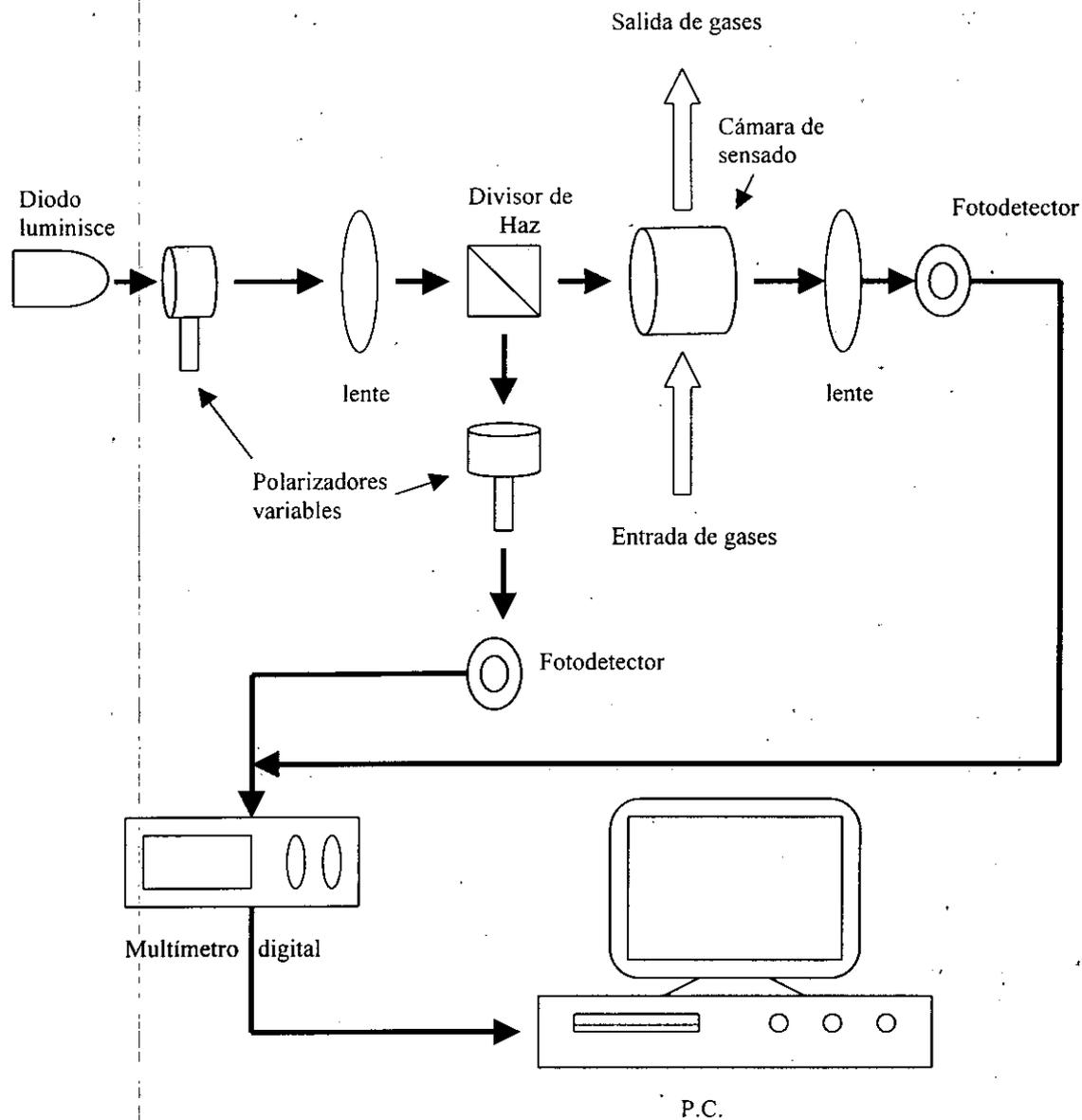


Fig. 4.21 Representación esquemática del método óptico diferencial basado en un puente óptico dc (dc-OB) para el sensado de gases.

4.3.2. Sensado de gas NH_3 por método de flujo.

4.3.2.1. Películas simples de PANI

En la figura 4.22 se muestra las respuestas ópticas de dos películas de PANI al emplear un puente óptico dc: una por el baño químico y otra por el depósito en reposo (figura 4.23). Para la preparación de las películas de PANI(ES) de la figura 4.23 primero se obtuvo el precipitado de EB por baño químico. Se disolvieron los polvos secos en NMP y se depositó la solución de EB sobre un

substrato de PMMA. Al final se dopó la película con una solución acuosa de HCl 1M.

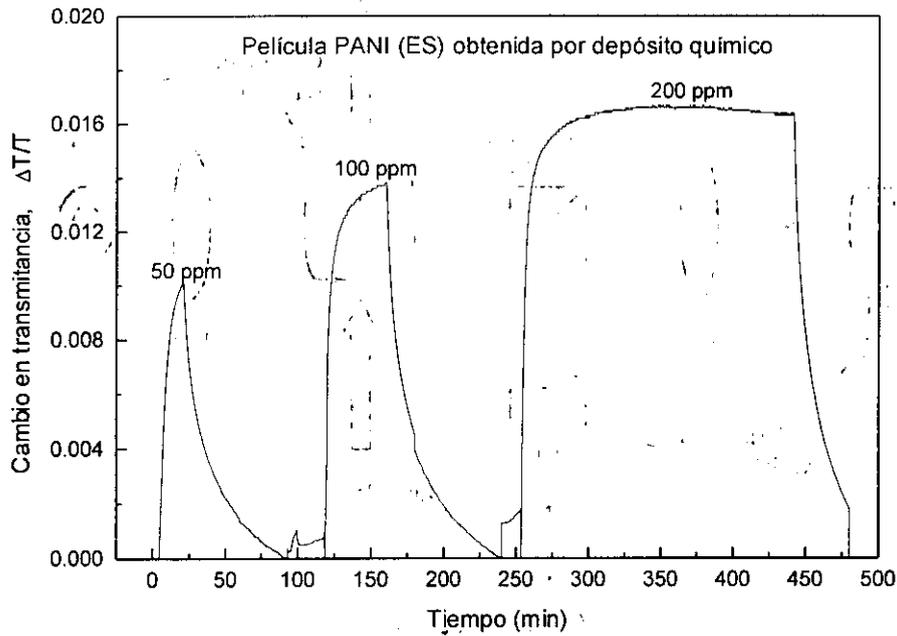


Fig. 4.22 Cambio en transmitancia óptica de una película de PANI(ES) (obtenida por depósito químico) al estar en contacto con flujos de diferentes concentraciones de gas NH_3 . Se empleó un puente óptico dc-OB. Conductividad de la película 0.5 S cm^{-1} . Grosor de la película $0.1 \mu\text{m}$.

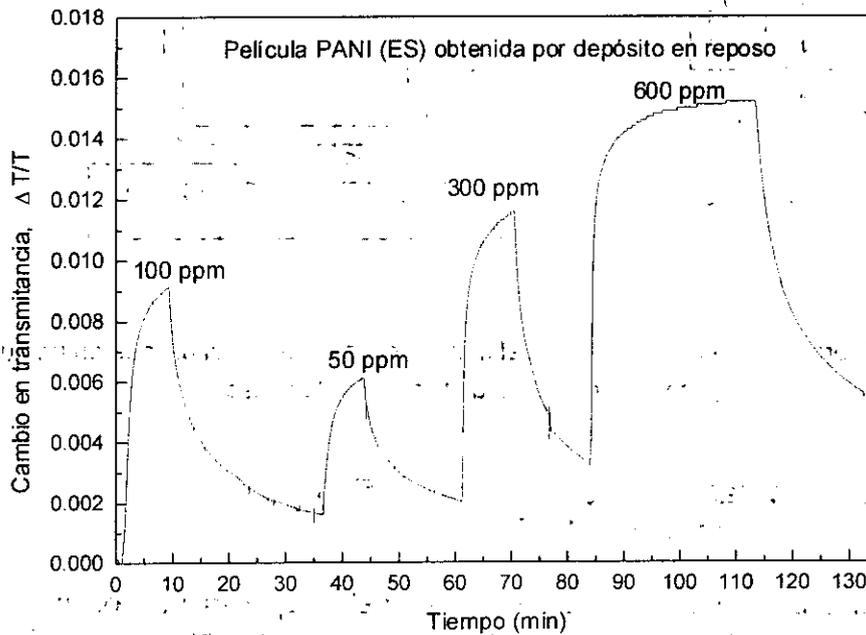


Fig. 4.23 Cambio en transmitancia de una película de PANI(ES) (obtenida del depósito de PANI(EB)) y posteriormente dopada con HCl al estar en contacto con flujos de diferentes concentraciones de gas NH_3 . Se empleó un puente óptico dc-OB. $\sigma = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ y espesor = $50 \mu\text{m}$.

Claramente vemos cómo el método de preparación, afecta la conductividad eléctrica y el espesor de la película, por lo cual tiene gran influencia sobre su respuesta sensora al gas NH_3 . La sensibilidad de la película obtenida a partir del depósito de PANI(EB) resultó ser menor que la preparada por baño químico. En el caso de la película de PANI obtenida del depósito de PANI(EB), se cortó el proceso de desorción, pero claramente se ve que permitiéndoles más tiempo en la desorción serían reversibles.

Por otro lado, se observa que la respuesta óptica empleando el método dc-OB es muy similar a la obtenida con el sw-OB. Sin embargo, se observa la disminución del ruido notablemente al emplear el dc-OB. Probablemente se debe a que se usó una fuente de luz no coherente, por lo tanto no existe speckle o moteado alrededor del detector. Esto abre la posibilidad de emplear un dispositivo dc-OB en el sensado de gases en películas semiconductoras.

Es importante notar que el puente óptico dc-OB, es una opción al uso del puente óptico sw-OB, ya que los resultados de sensado obtenidos son muy similares y tiene ventajas de costo y mayor facilidad de operación.

4.3.2.2. Películas simples de PPy

En este caso las muestras de polipirrol obtenidas por depósito químico, mostraron muy poca sensibilidad al gas NH_3 . Se presentó una respuesta óptica muy similar a las concentraciones de 50, 500 y 1000 ppm (figura 4.24). La poca sensibilidad se debe a que a 632 nm (longitud de onda de operación del puente) no se encuentra ninguna de las dos bandas bipolarónicas, mas bien se encuentra muy cerca de la unión entre las dos bandas (esto se puede apreciar en la figura 3.32 del capítulo 3). Por lo tanto, el cambio en transmitancia de polipirrol oxidado a reducido debe ser muy pequeño a esa longitud de onda. Por otro lado se observó una respuesta reversible.

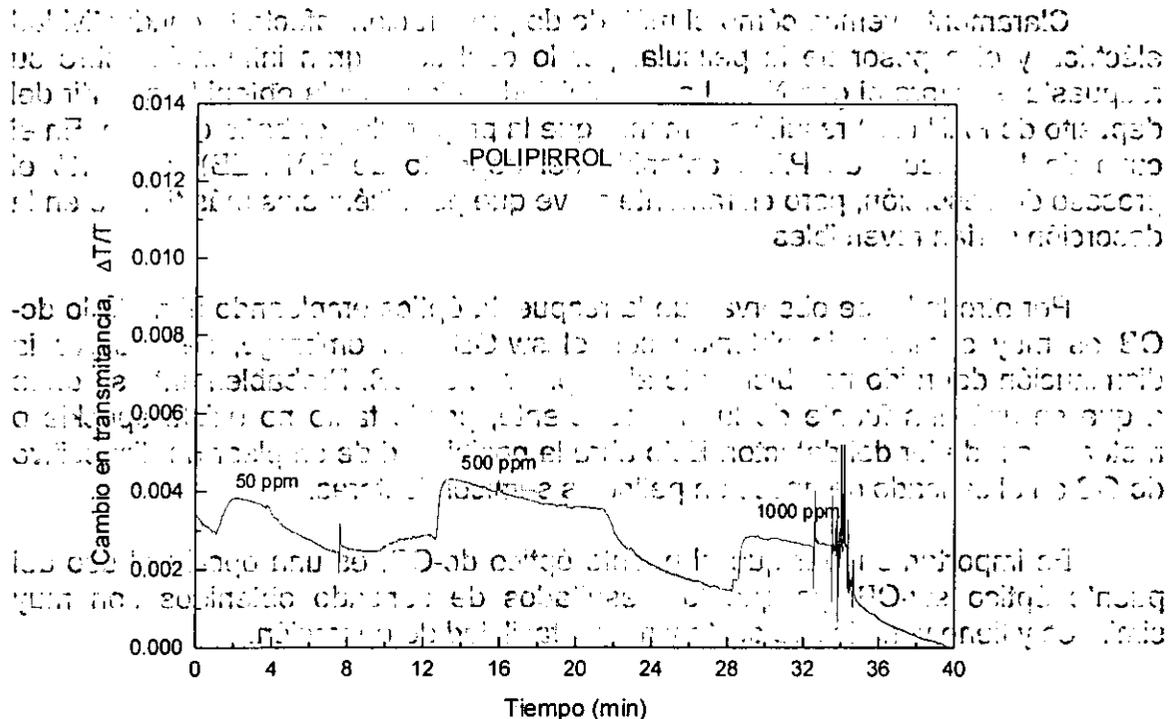


Fig. 4.24 Cambio en transmitancia de una película de PPy obtenida del depósito químico al estar en contacto con flujos de diferentes concentraciones de gas NH_3 . Se empleó un puente óptico, dc-OB.

4.3.2.3. Películas simples de P3OT.

El P3OT, obtenido por métodos químicos, es muy sensible al gas NH_3 . En la figura 4.25 se observa cómo a una concentración de 50 ppm tiene una respuesta en el cambio de transmitancia de 6%, tres veces mayor que la respuesta de PANI. La desventaja es que la desorción del gas NH_3 es demasiado lenta. Por otro lado, a una concentración de 10 ppm se dio un cambio de 3% en transmitancia y su desorción tiene una pendiente más pronunciada que con 50 ppm. Por lo tanto se espera que a menores concentraciones de 10 ppm, la respuesta pueda desorber el amoníaco todavía más rápido.

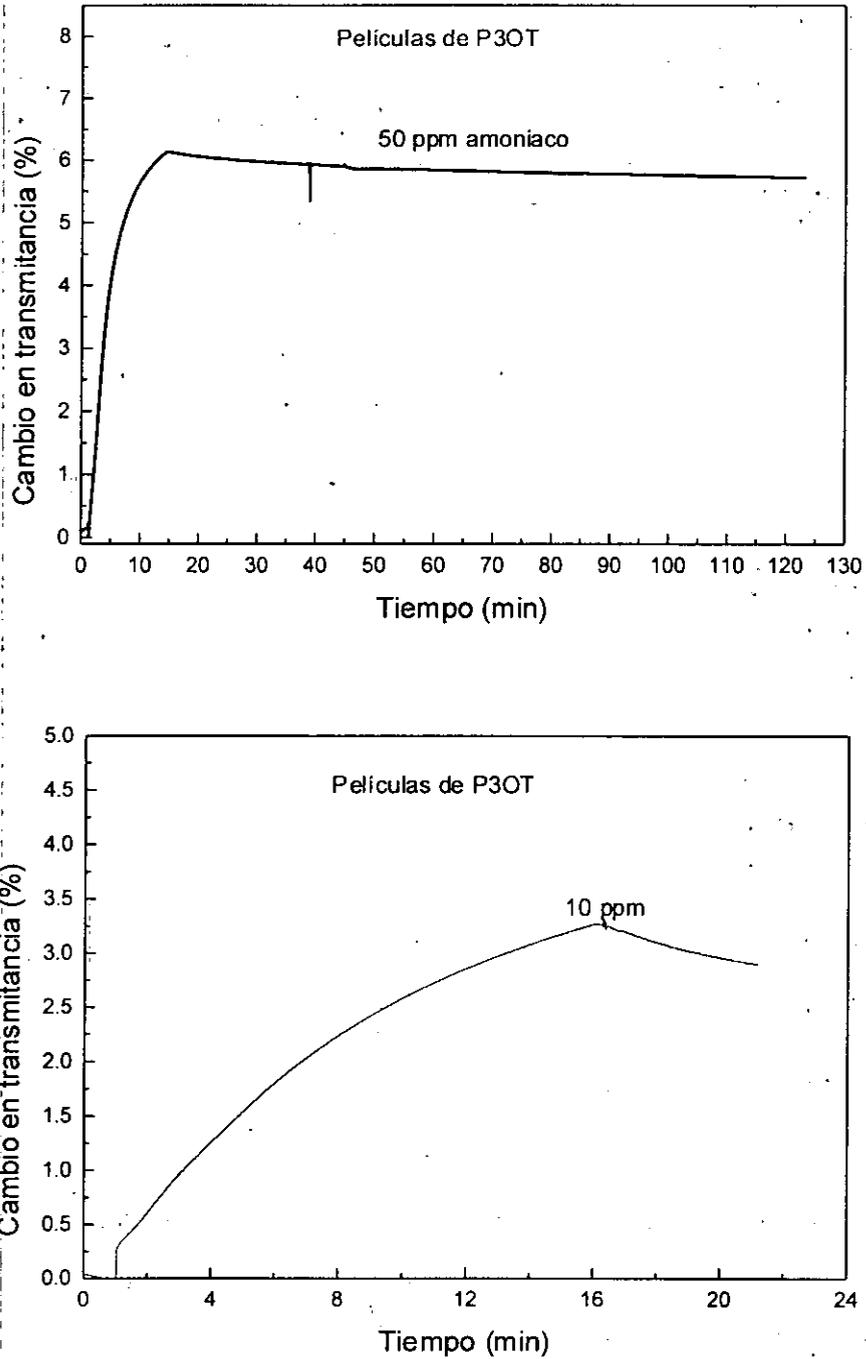


Fig. 4.25: Cambio en transmitancia de una película de P3OT obtenida por métodos químicos al estar en contacto con flujos de diferentes concentraciones de gas NH_3 . Se empleó un puente óptico dc-OB.

Al sensar gas NH_3 en las películas de P3OT, este desprotona el anillo de tiofeno y consecuentemente hay una variación en la densidad bipolarónica lo que se traduce en un cambio en el % de transmitancia en la longitud de onda de 1.96 eV. En el P3OT dopado se presentan las 2 bandas que reflejan la presencia de bipolarones: a 0.7 eV y a 1.5 eV (esto se aprecia en la figura 3.42 del capítulo 3). Estas aparecen de transiciones electrónicas entre la banda de valencia y dos niveles de energía localizados que aparecen en el gap, por lo tanto el cambio que se aprecia a 1.96 eV corresponde a la segunda banda bipolarónica (1.5 eV).

El lento proceso de desorción de NH_3 en las películas de P3OT que se observa aquí podría derivarse de una reacción química irreversible entre el gas y la película polimérica, lo cual no es favorable para ser un elemento de sensado del gas amoníaco de concentraciones mayores de 10 ppm. Sin embargo, como la película es tan sensible al gas, ésta podría ser muy útil para detectar concentraciones muy bajas del gas amoníaco, digamos menores de 5 ppm.

4.4. Obtención de las las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción del gas NH_3 en películas semiconductoras de PANI.

4.4.1. Cinética de Adsorción

Tomando las ecuaciones (1.28-1.30) de la cinética de adsorción, sección 1.6.2 del capítulo 1:

$$N(t)/N_{\infty} = P/(P+b) \cdot (1 - \exp(-K_A t)) \quad (4.7)$$

$$K_A = K_0 S P \cdot (2\pi m k T)^{-1/2} \exp(-E_A/kT) + \nu \exp(-E_D/kT) \quad (4.8)$$

$$b = (\nu/K_0 S) \cdot (2\pi m k T)^{1/2} \exp(E_A - E_D/kT) \equiv b_0 \exp(-Q/kT) \quad (4.9)$$

en donde $Q = E_D - E_A > 0$ es el calor de adsorción.

Al reescribir las ecuaciones (4.8) y (4.9) en términos de peso molecular M en vez de la masa de la partícula m del gas, se obtiene

$$b = (\nu/N_0 K_0 S) \cdot (2\pi M R T)^{1/2} \exp(E_A - E_D/kT) \equiv b_0 \exp(-Q/kT) \quad (4.9b)$$

siendo

$$b_0 = (\nu/N_0 K_0 S) \cdot (2\pi M R T)^{1/2} \quad (4.9c)$$

y la expresión (4.8) se puede simplificar en los términos de b_0 :

$$K_A = K_0 S N_0 P \cdot (2\pi MRT)^{-1/2} \exp(-E_A/kT) + v \exp(-E_D/kT) \quad (4.8b)$$

$$K_A = v[(P/b_0) \cdot \exp(-E_A/kT) + \exp(-(E_A+Q)/kT)] \quad (4.8c)$$

Como se puede ver en la ecuación (4.8c) la constante K_A tiene unidad de frecuencia. Si llamamos el inverso de K_A a t_A , este último tendrá unidad de tiempo. Así que la ecuación que describe la cinética de adsorción (ecuación (4.7)) de un gas en una superficie sólida podría escribirse como

$$y = A [1 - \exp(-t/t_A)] \quad (4.7b)$$

en donde

$$A = P/(P + b) \quad (4.7c)$$

$y = N(t)/N_0$, es una respuesta óptica que se observa en los espectros del sensado de NH_3 , por lo tanto,

$$y \propto \Delta T/T$$

4.4.2 Cinética de desorción

Retomando las ecuaciones (1.32) y (1.33) de la cinética de desorción, sección 1.6.2 del capítulo 1:

$$K_D = v \exp(-E_D/RT) = v \exp(-(E_A + Q)/RT) \quad (4.10)$$

$$\theta_A = \theta_A(0) \exp(-K_D t) \quad (4.11)$$

Tomando las mismas consideraciones para el proceso de adsorción, haciendo $K_D = 1/t_D$. Esto es, la ecuación cinética de desorción se puede reescribir como:

$$y = y(0) \exp(-t/t_D) \quad (4.11b)$$

en donde de nuevo, y es la respuesta óptica que se observa en los espectros del sensado de NH_3 , $y(0)$ es el valor máximo del cambio de transmitancia, que es el valor inicial de la respuesta óptica en el proceso de desorción

4.4.3 Cinética de sensar gases de amoníaco con películas de polianilina por métodos ópticos (puente óptico OB-sw con método de flujo)

Al analizar las curvas cinéticas de las respuestas ópticas de las películas de polianilina en presencia del gas amoníaco se encontró que en el proceso de adsorción de las moléculas de NH₃ en PANI, excepto para concentraciones muy bajas de NH₃ (entre 4 y 10 ppm), estas curvas no se ajustaron bien con la ecuación (4.7b). Sin embargo, si se propone que las curvas sean la suma de dos ecuaciones del tipo (4.7b) con constantes distintas, es decir, $y_{ads} = A_1 [1 - \exp(-t/t_1)] + A_2 [1 - \exp(-t/t_2)]$, donde t_1 y t_2 son constantes de tiempo, se ajustan prácticamente todas las curvas de adsorción. De la misma manera, las respuestas ópticas de desorción se ajustaron muy bien con la siguiente expresión (excepto para concentraciones muy bajas 4 y 10 ppm):

$$y_{ads} = A_1 [1 - \exp(-t/t_1)] + A_2 [1 - \exp(-t/t_2)] \quad (4.12)$$

se ajustan prácticamente todas las curvas de adsorción. De la misma manera, las respuestas ópticas de desorción se ajustaron muy bien con la siguiente expresión (excepto para concentraciones muy bajas 4 y 10 ppm):

$$y_{des} = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) \quad (4.13)$$

Tal parece que dentro de las películas de PANI hay dos sitios activos, de diferentes energías de activación, para la adsorción de las moléculas de NH₃. En esta sección 4.4 vamos a calcular los valores de estas energías y analizar todos los parámetros involucrados en las ecuaciones cinéticas propuestas. En la sección 4.5 discutiremos el origen de estos dos sitios activos de PANI.

ESTIMACIÓN DEL VALOR DE b_0 PARA N₂ Y NH₃:

Para estimar el valor de b_0 , se propuso que la frecuencia ν sea 10^{12} seg⁻¹ y que la temperatura sea de 300°K. Se tomó como referencia un dato que proporciona la referencia [76]: el área molecular de nitrógeno es aproximadamente 16.2 \AA^2 , la cual se puede considerar como el área por sitio que ocupa la molécula de nitrógeno S en la ecuación (4.9c). Entonces la ecuación (4.9c) se queda como:

$$b_0 = 2.08 \times 10^{-10} (1/K_0 S) \cdot (M)^{1/2} \quad (4.9d)$$

Si se sustituye el valor de S ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) y el de M de nitrógeno ($M = 28 \text{ gr/mol}$),

$$b_0 = 6.789 \times 10^9 (1/K_0) \quad (4.9e)$$

K_0 la adición	$B_0 \text{ (J/m}^3\text{)}$
1	6.789×10^9
0.5	1.358×10^{10}
0.2	3.395×10^{10}
0.1	6.789×10^{10}

En el caso del gas amoníaco (NH₃), su peso molecular es 17.03 g/mol. Por lo tanto,

$$b_0 = 8.58 \times 10^{-10} (1/K_0 S)$$

K_0	$S (10^{-20} \text{ m}^2)$	$b_0 (\text{J/m}^3)$	$b_0 (\text{atm})$
1	16.2	5.296×10^9	5.2×10^4
0.5	16.2	1.059×10^{10}	1.0×10^5
0.2	16.2	2.648×10^{10}	2.6×10^5
0.1	16.2	5.296×10^{10}	5.2×10^5
1	10	8.580×10^9	8.5×10^4
0.5	10	1.716×10^{10}	1.7×10^5
0.2	10	4.290×10^{10}	4.2×10^5
0.1	10	8.580×10^{10}	8.5×10^5

Como se puede apreciar de la tabla anterior, el valor de b_0 para el gas NH_3 a temperatura ambiente 300 °K es del orden de 10^4 - 10^5 atm, y la variación de los valores de K_0 y S afecta poco en el orden de magnitud del valor de b_0 . Para una presión P del gas de NH_3 alta, por ejemplo, de 1 atmósfera ($\approx 7.9 \times 10^5$ ppm), el cociente de P/b_0 es extremadamente pequeño (menor de 0.0001). Por lo tanto para presiones aún más bajas de NH_3 que se manejan en este trabajo (presión de NH_3 de 3 a 1000 ppm), el primer término de la ecuación (4.8c) es mucho menor que 0.0001 (tomando en cuenta que E_A es mayor o igual que cero). Por lo tanto, $K_A \approx K_D$ (ver las ecuaciones (4.8 c) y (4.10)).

$$K_A \approx K_D = v \exp(-E_D / RT) = v \exp(-(E_A + Q) / RT) \quad (4.14)$$

De las figuras 4.19 y 4.20 de la sección 4.2.3.1, donde se muestran las gráficas del cambio en transmitancia ($\Delta T/T_0$) en relación al tiempo a diferentes concentraciones o presiones del gas NH_3 de las películas de PANI y de PANI-PMMA (empleando un puente sw-OB), respectivamente, se obtuvieron las figuras 4.26 - 4.40. En estas últimas gráficas se presentan las curvas cinéticas experimentales de adsorción y desorción de las películas simples de PANI y PANI-PMMA a diferentes presiones del gas amoniac, así como las curvas cinéticas ajustadas para cada curva cinética experimental. Para obtener la ecuación matemática de la curva experimental, se empleó el paquete Origin 5.1.

De las curvas cinéticas ajustadas, se obtuvieron los parámetros de A_1 , A_2 , t_1 y t_2 , tanto de adsorción (ecuación (4.12)) como de desorción (ecuación (4.13)), para la película simple de PANI y la película compuesta PANI-PMMA.

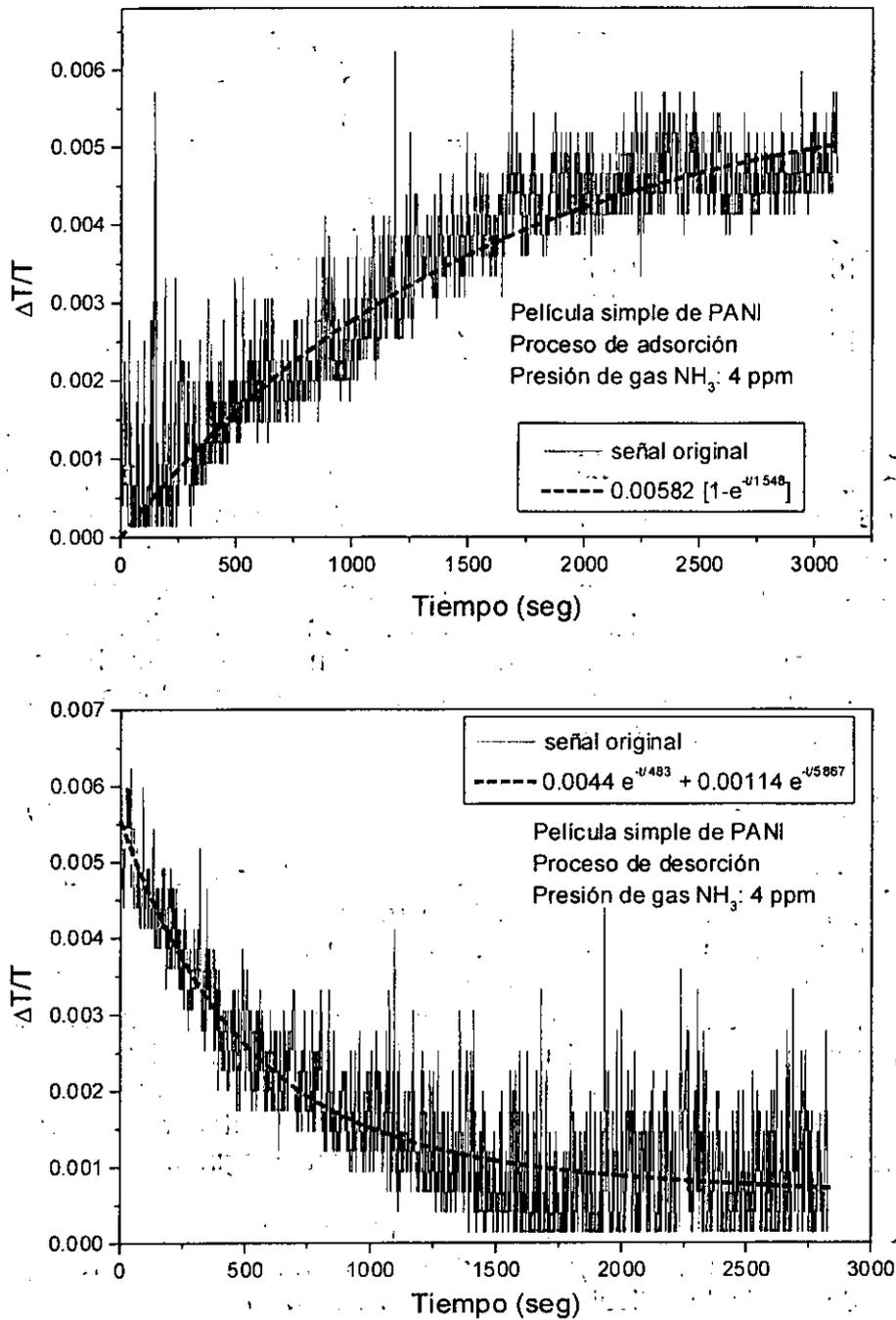


Fig 4.26 Sensado de 4 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

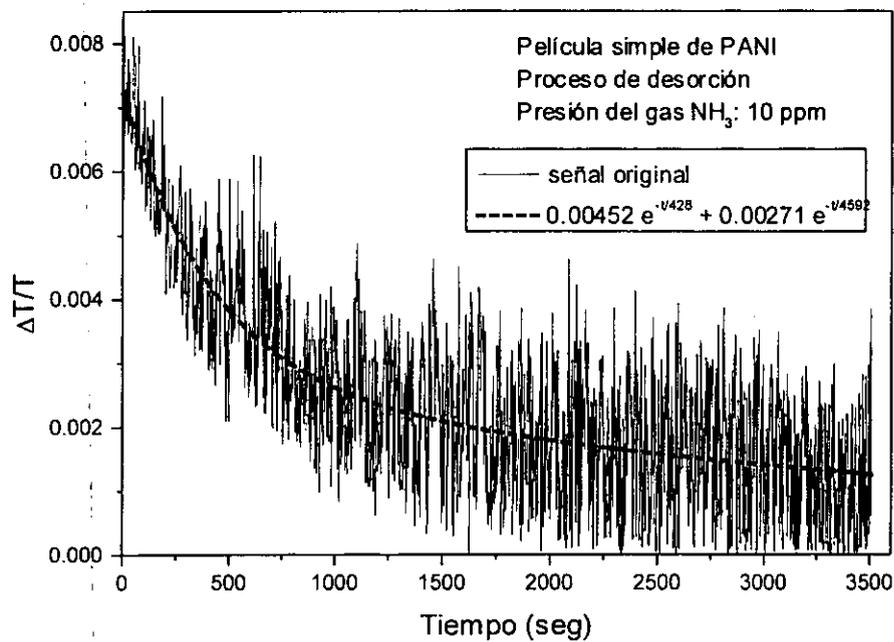
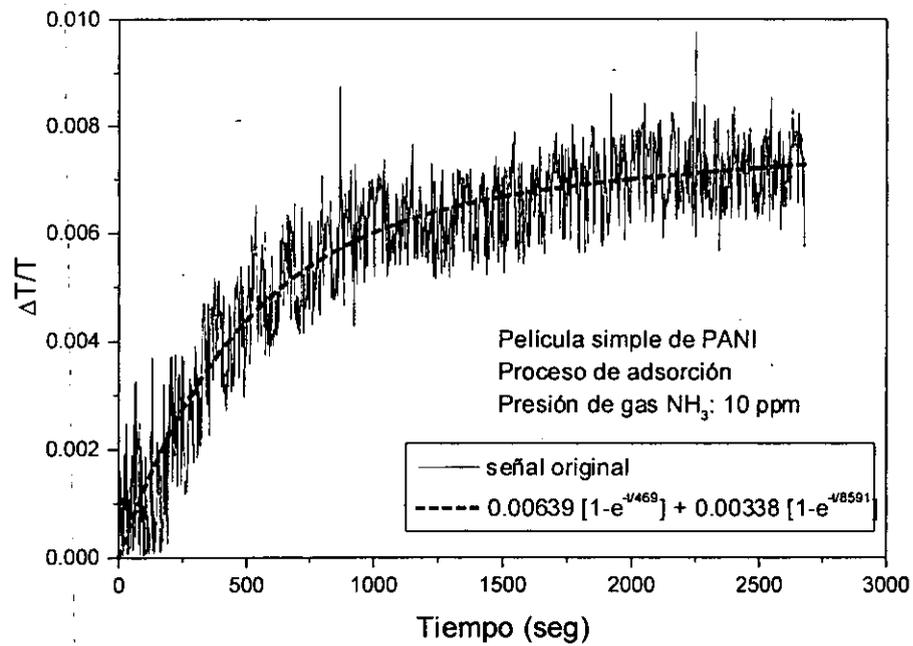


Fig 4.27 Sensado de 10 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

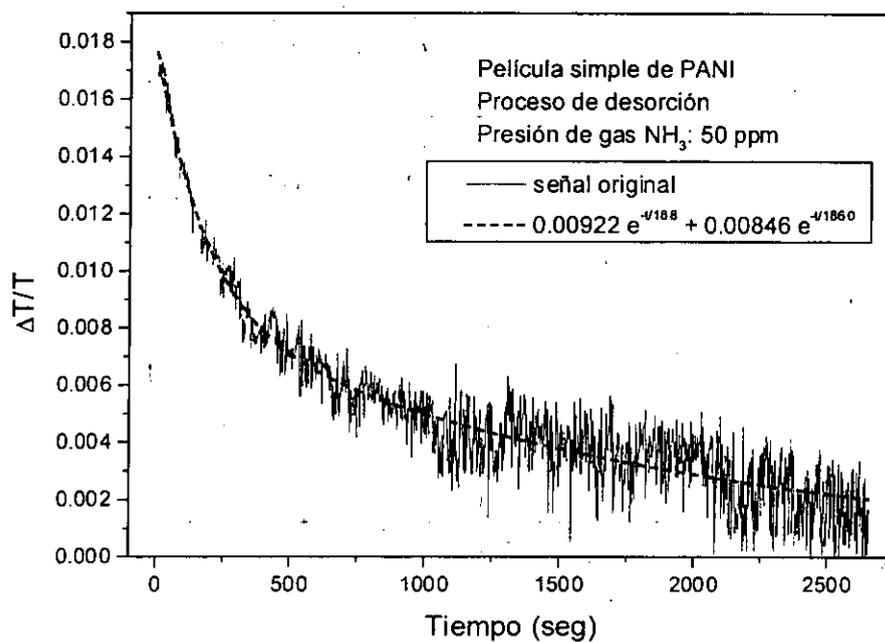
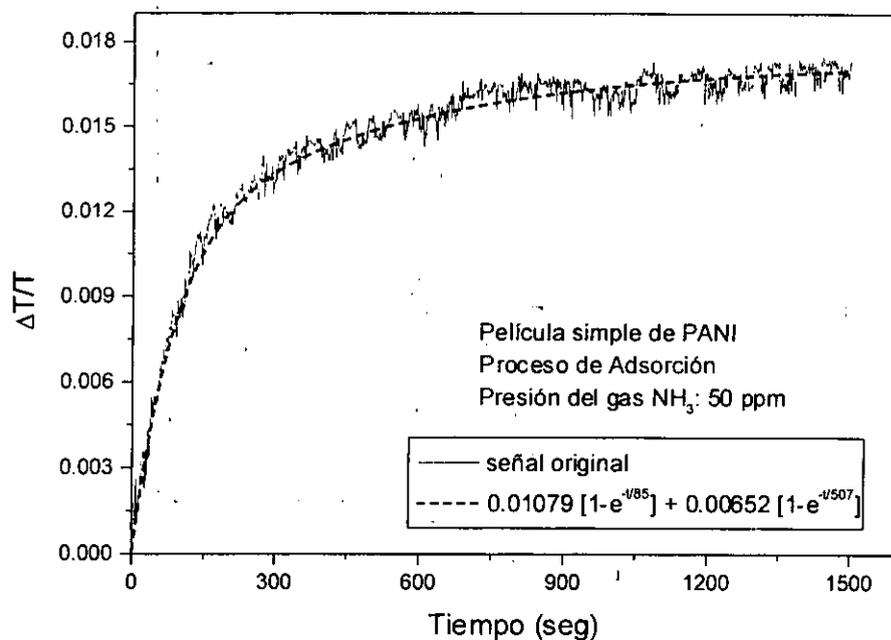


Fig 4.28 Sensado de 50 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico; empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

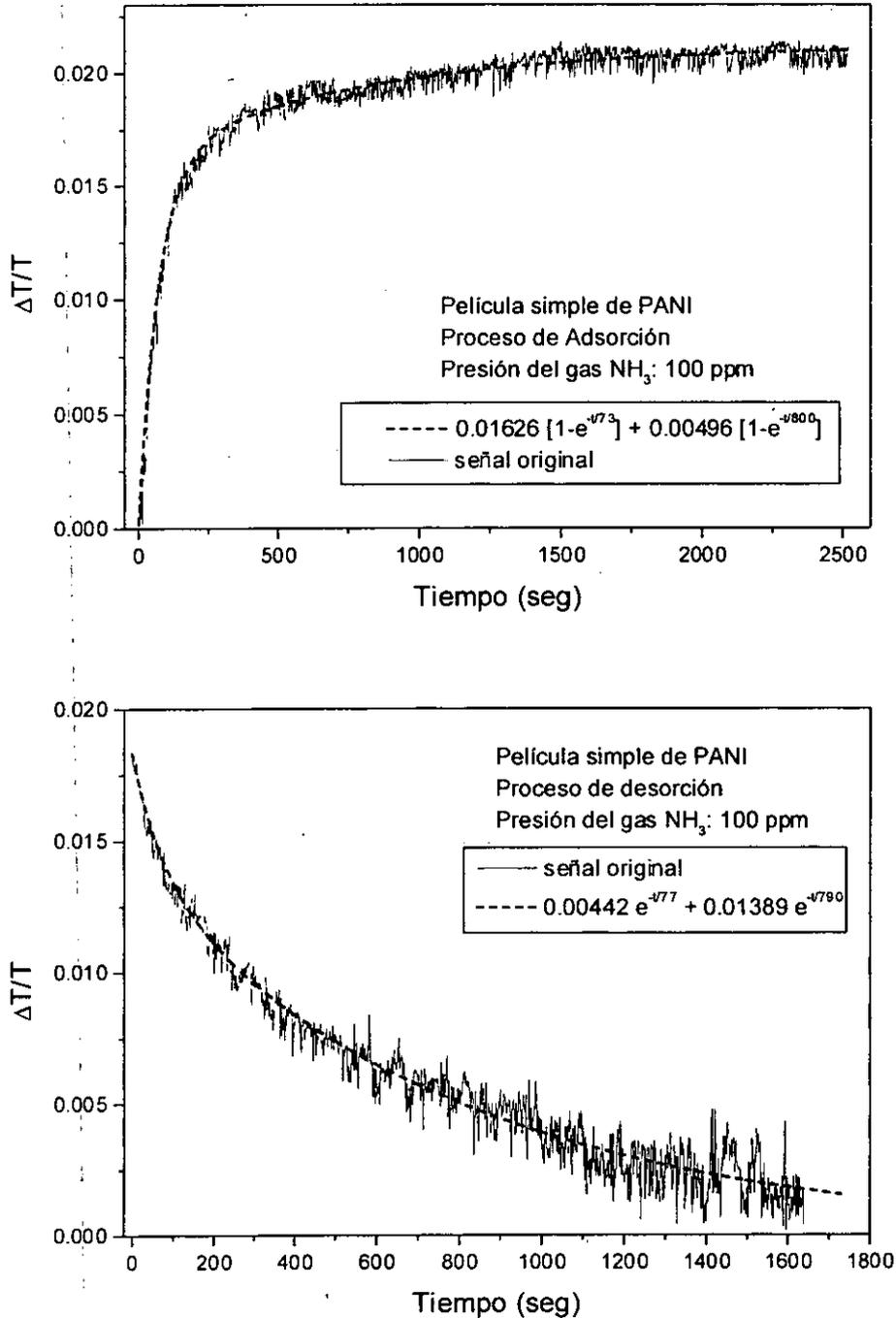


Fig 4.29 Sensado de 100 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

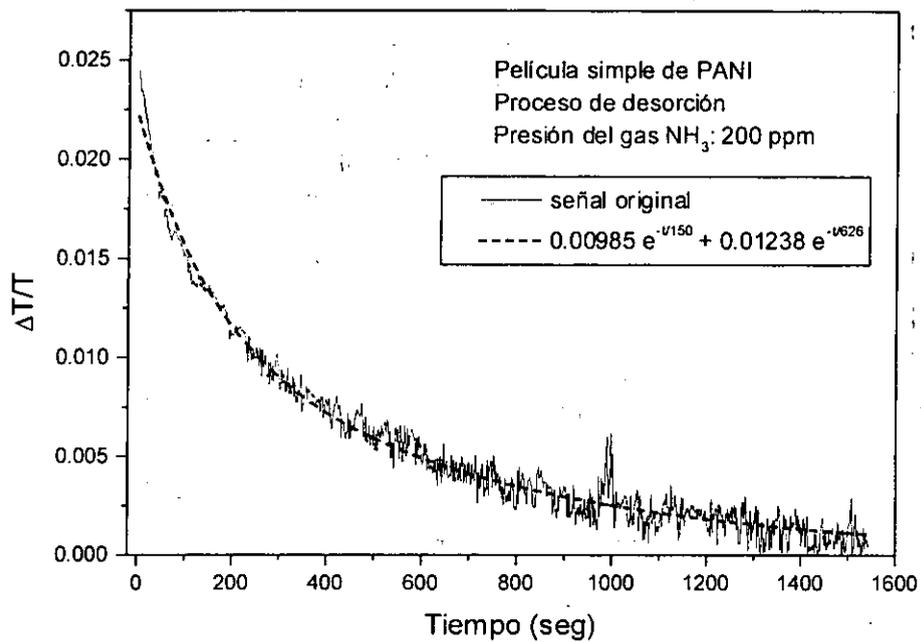
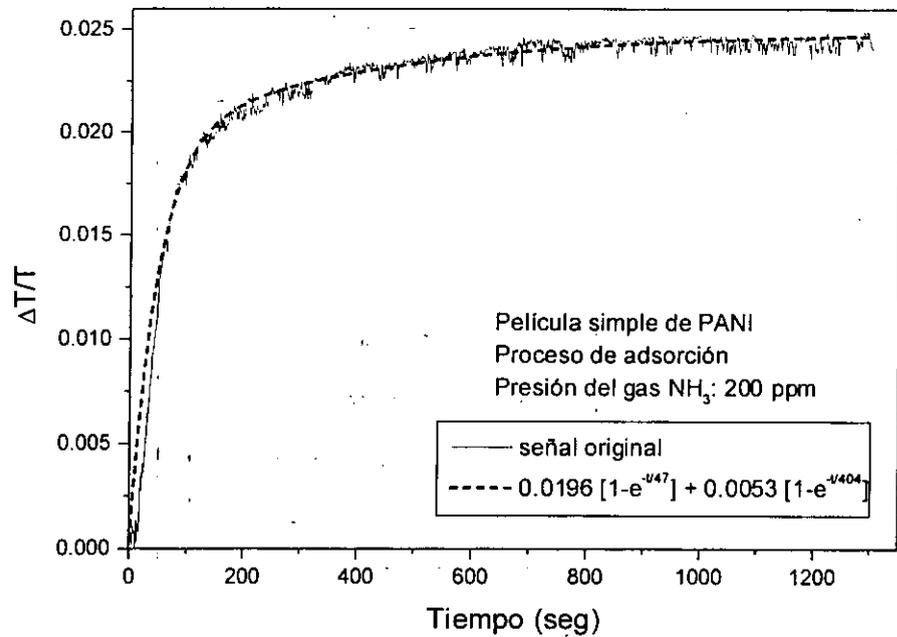


Fig 4.30 Sensado de 200 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

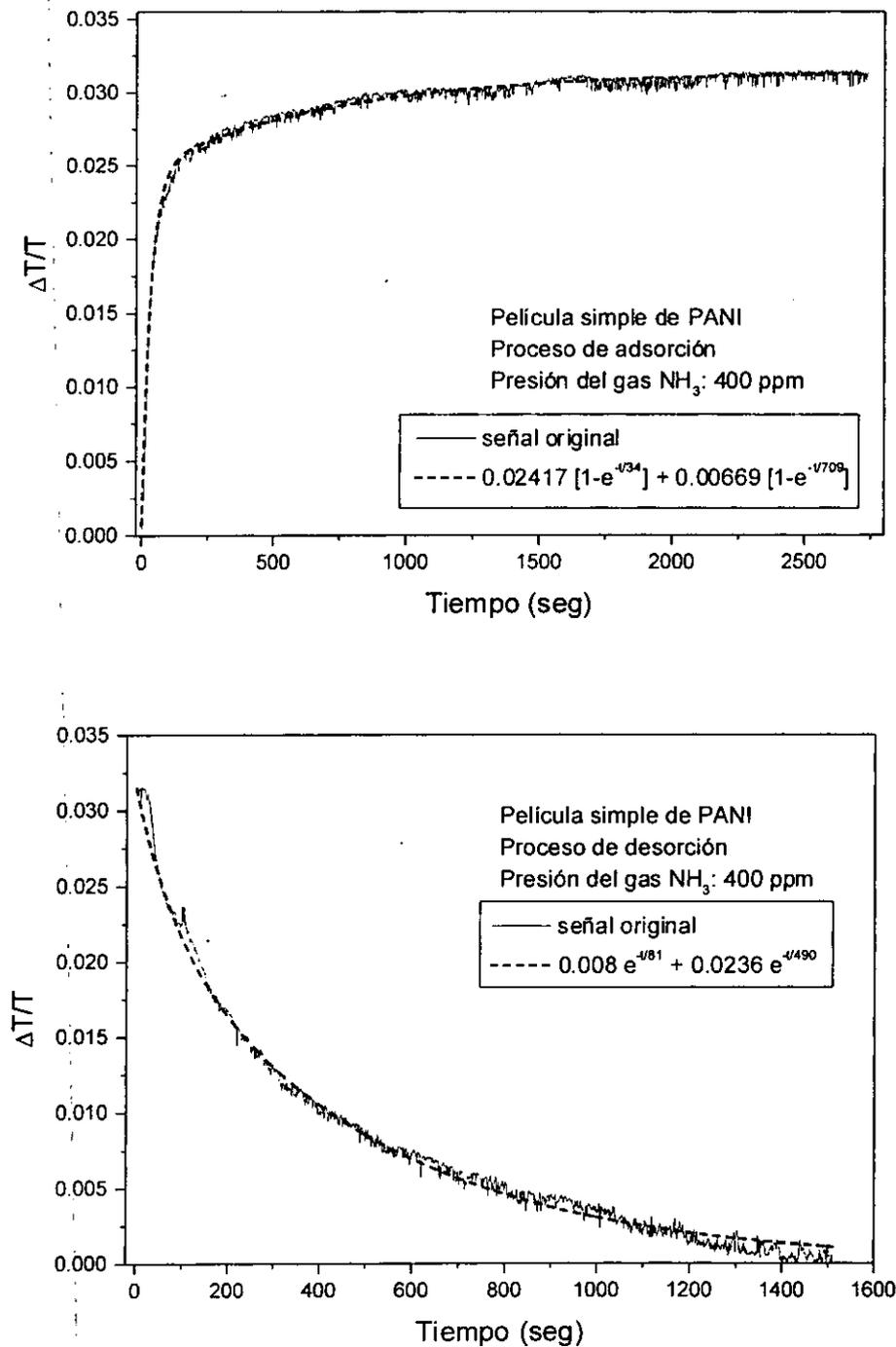


Fig 4.31 Sensado de 400 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

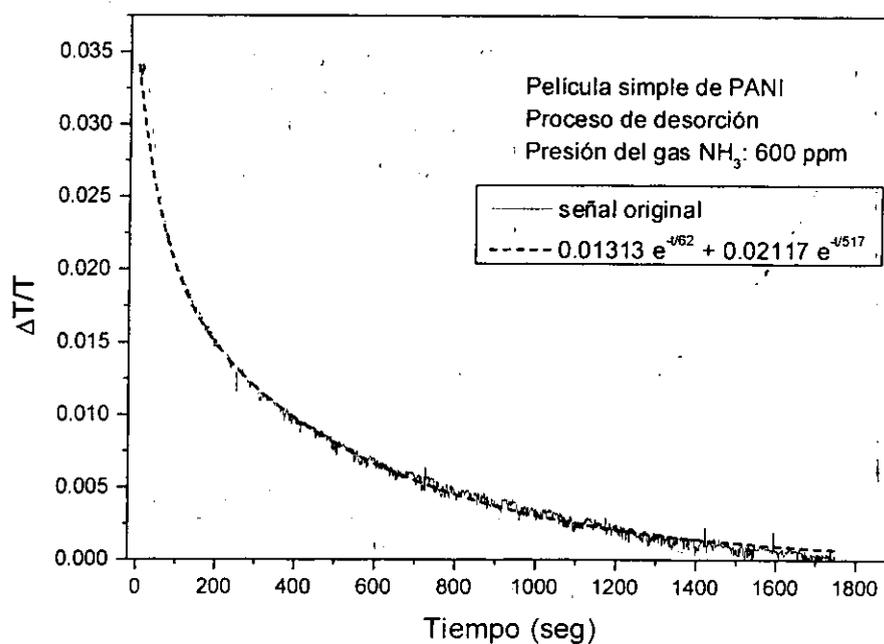
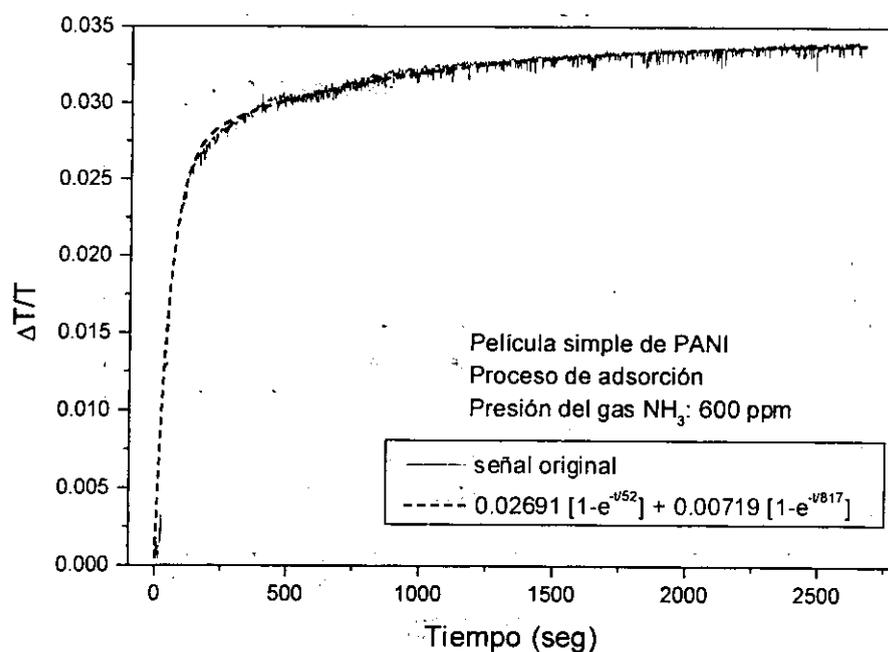


Fig 4.32 Sensado de 600 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

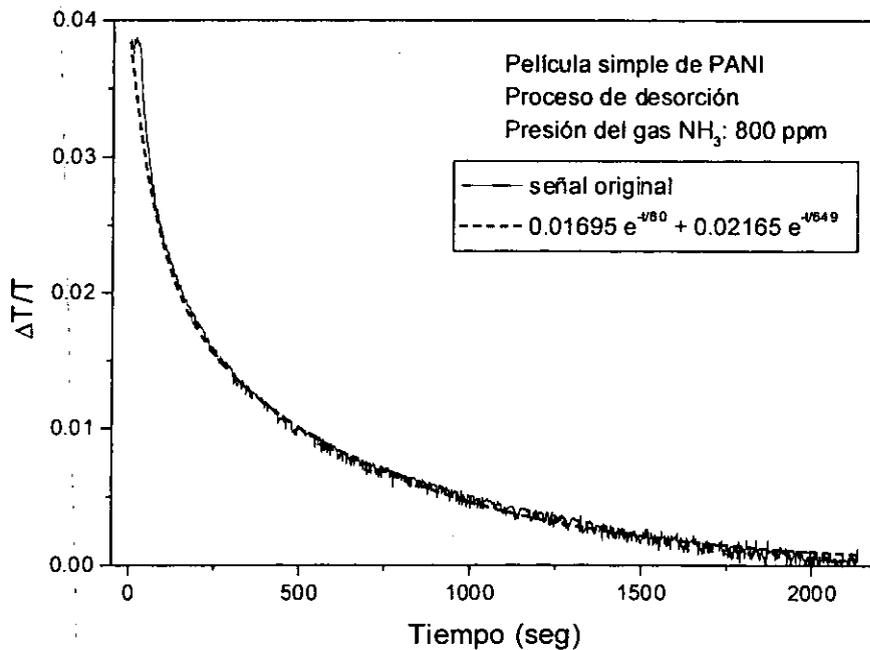
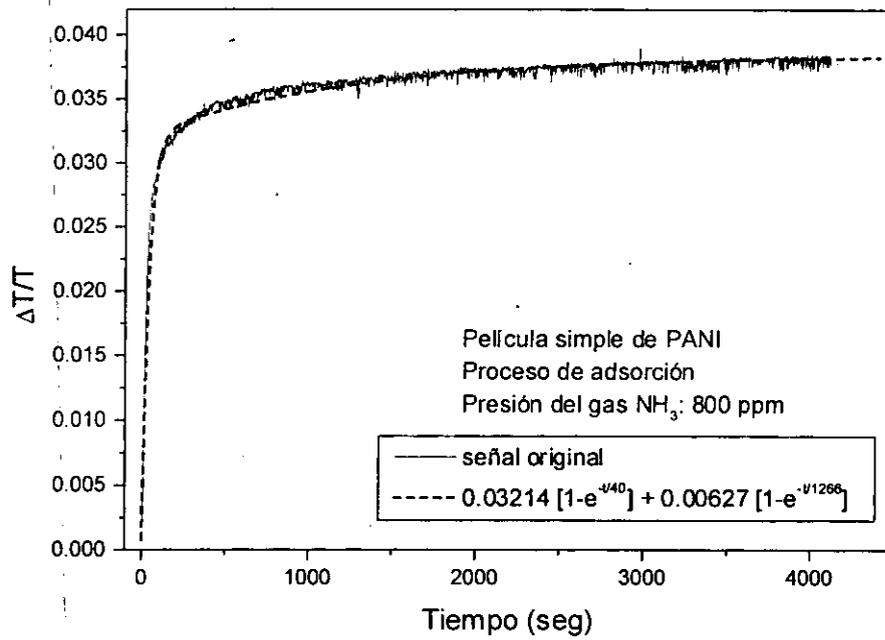


Fig 4.33 Sensado de 800 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

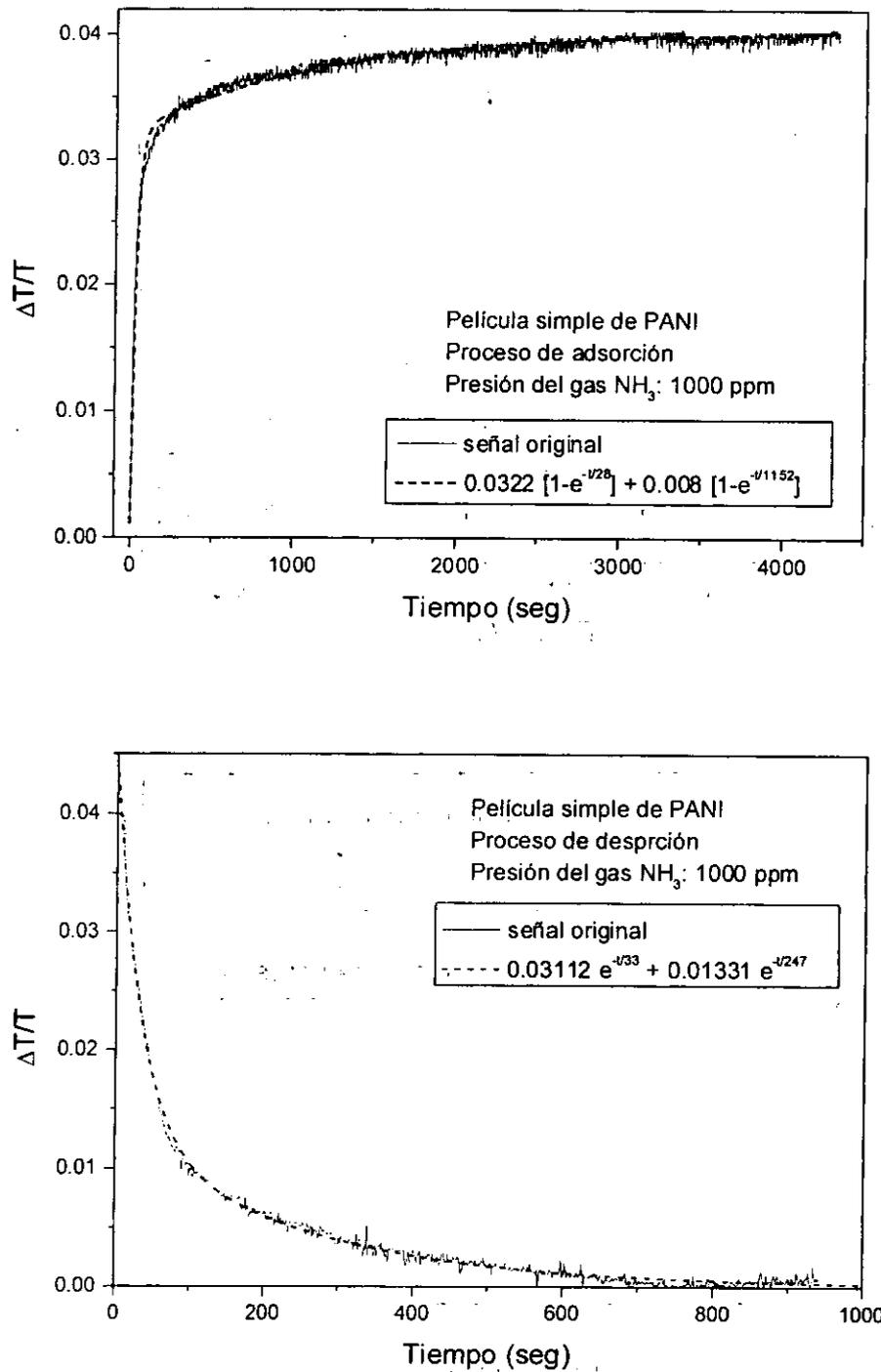


Fig 4.34 Sensado de 1000 ppm de NH_3 en películas simples de PANI obtenidas por depósito químico, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

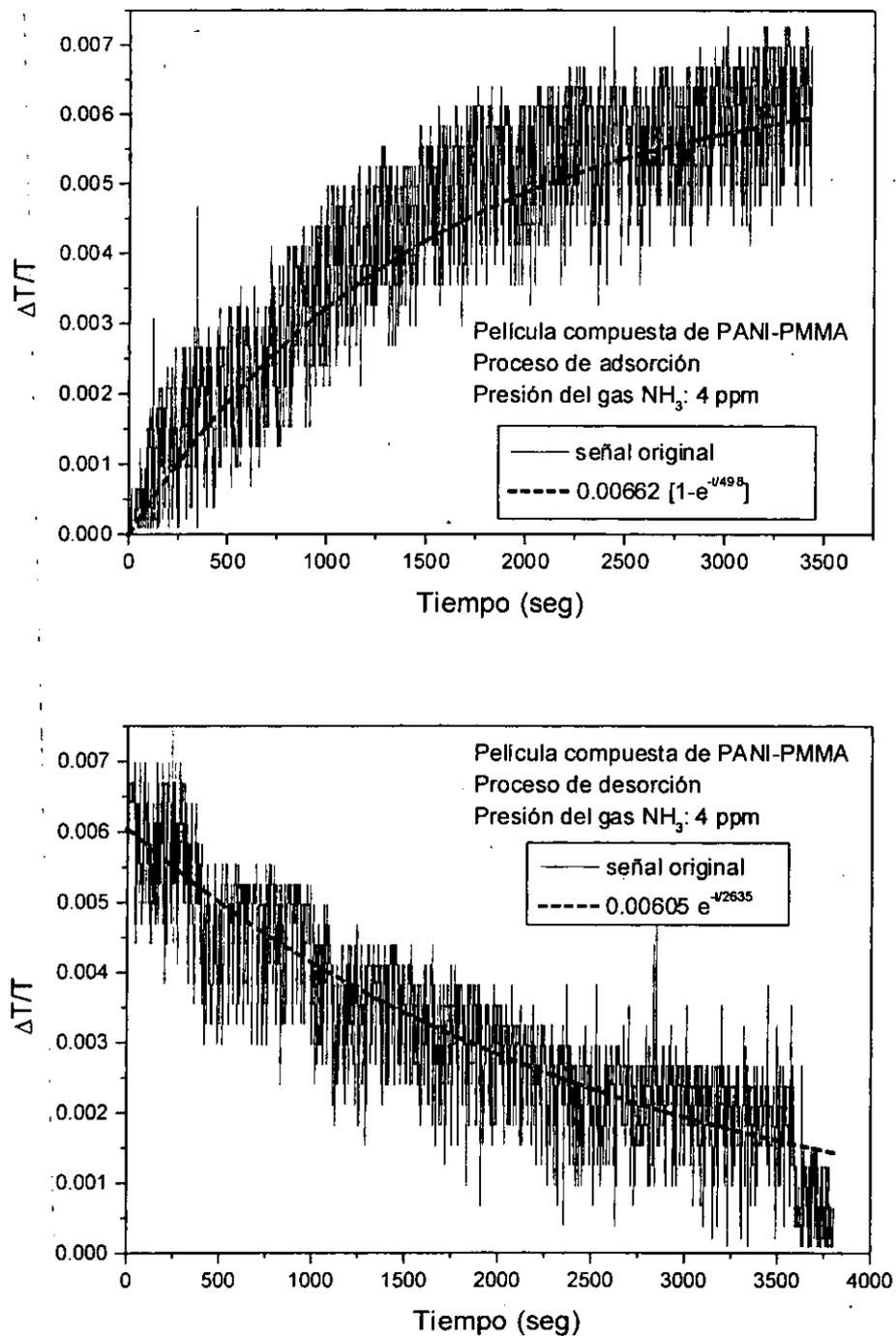


Fig 4.35 Sensado de 4 ppm de NH₃ en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

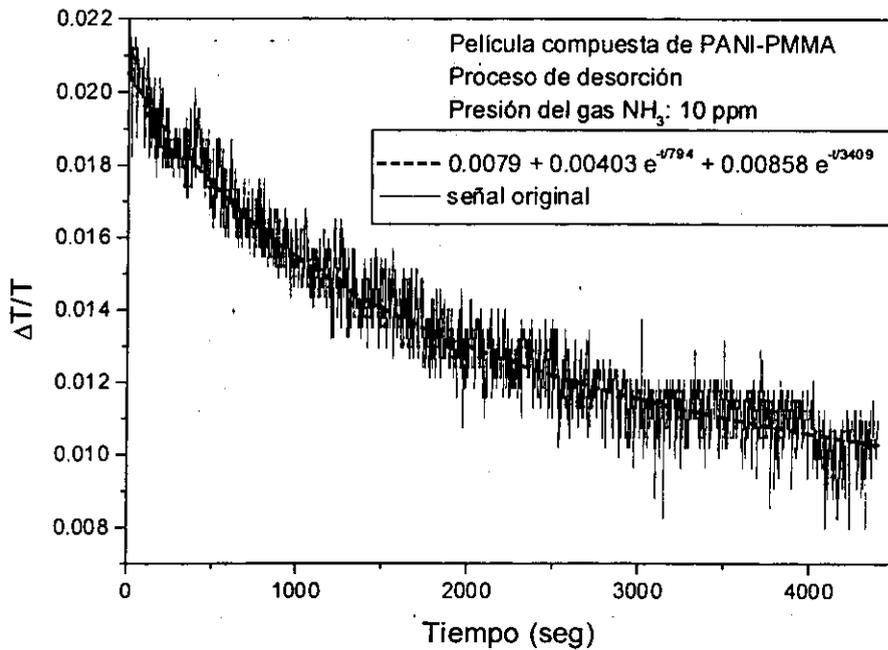
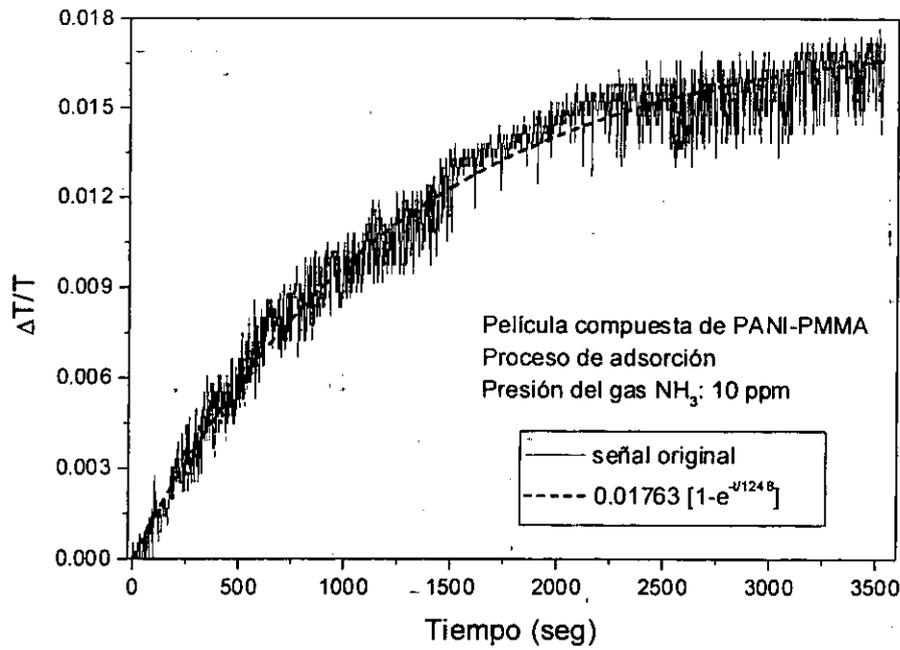


Fig 4.36 Sensado de 10 ppm de NH_3 en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

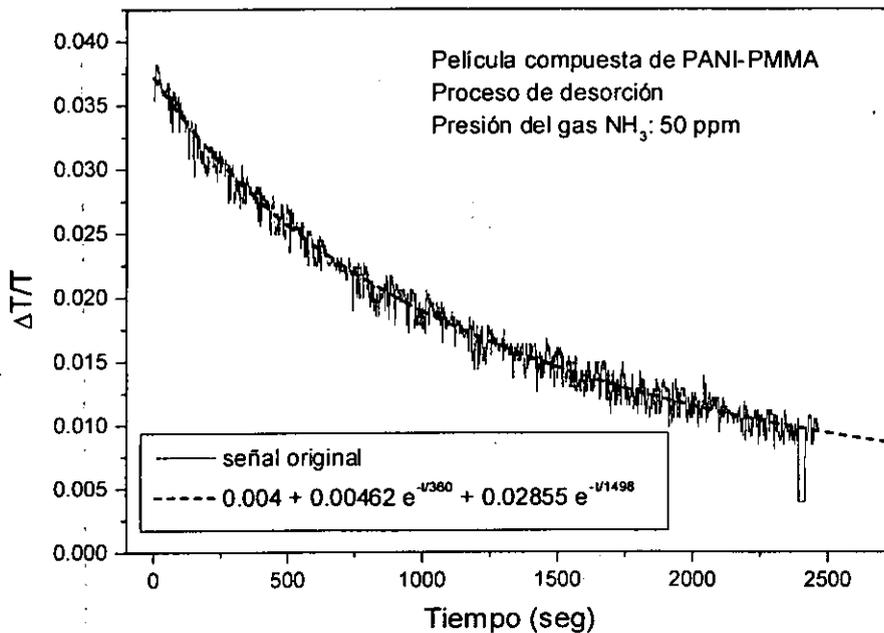
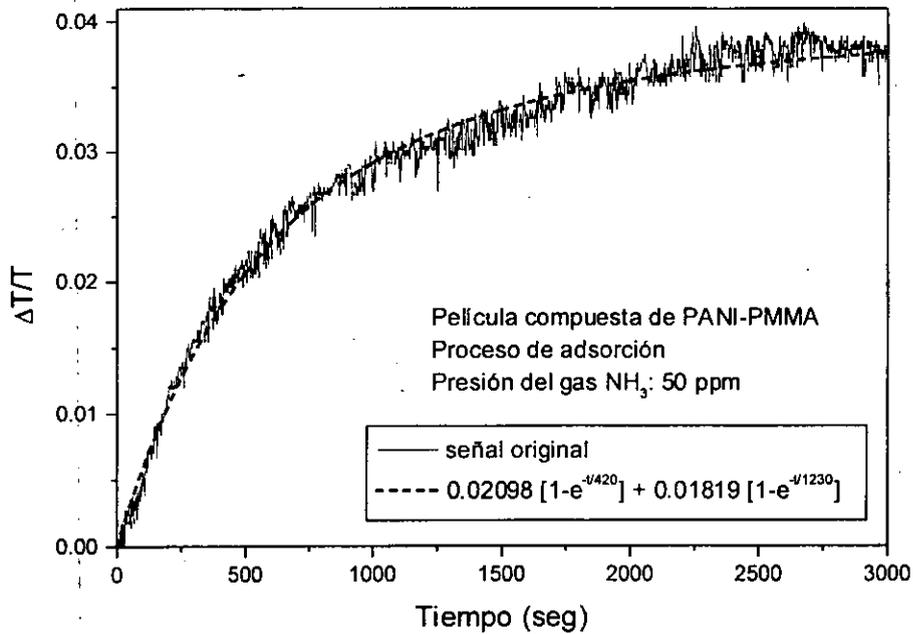


Fig 4.37 Sensado de 50 ppm de NH_3 en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

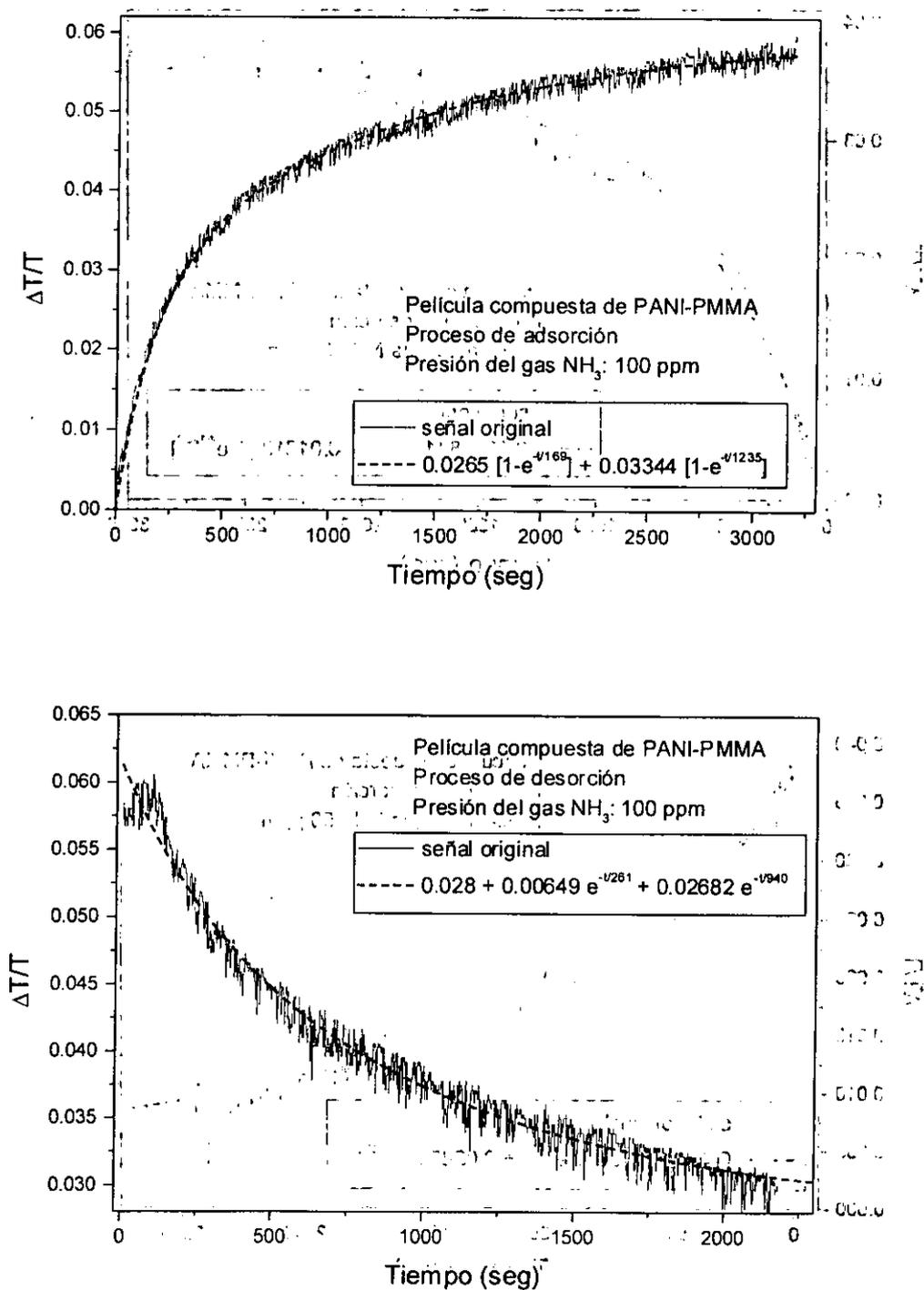


Fig 4.38 Sensado de 100 ppm de NH_3 en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

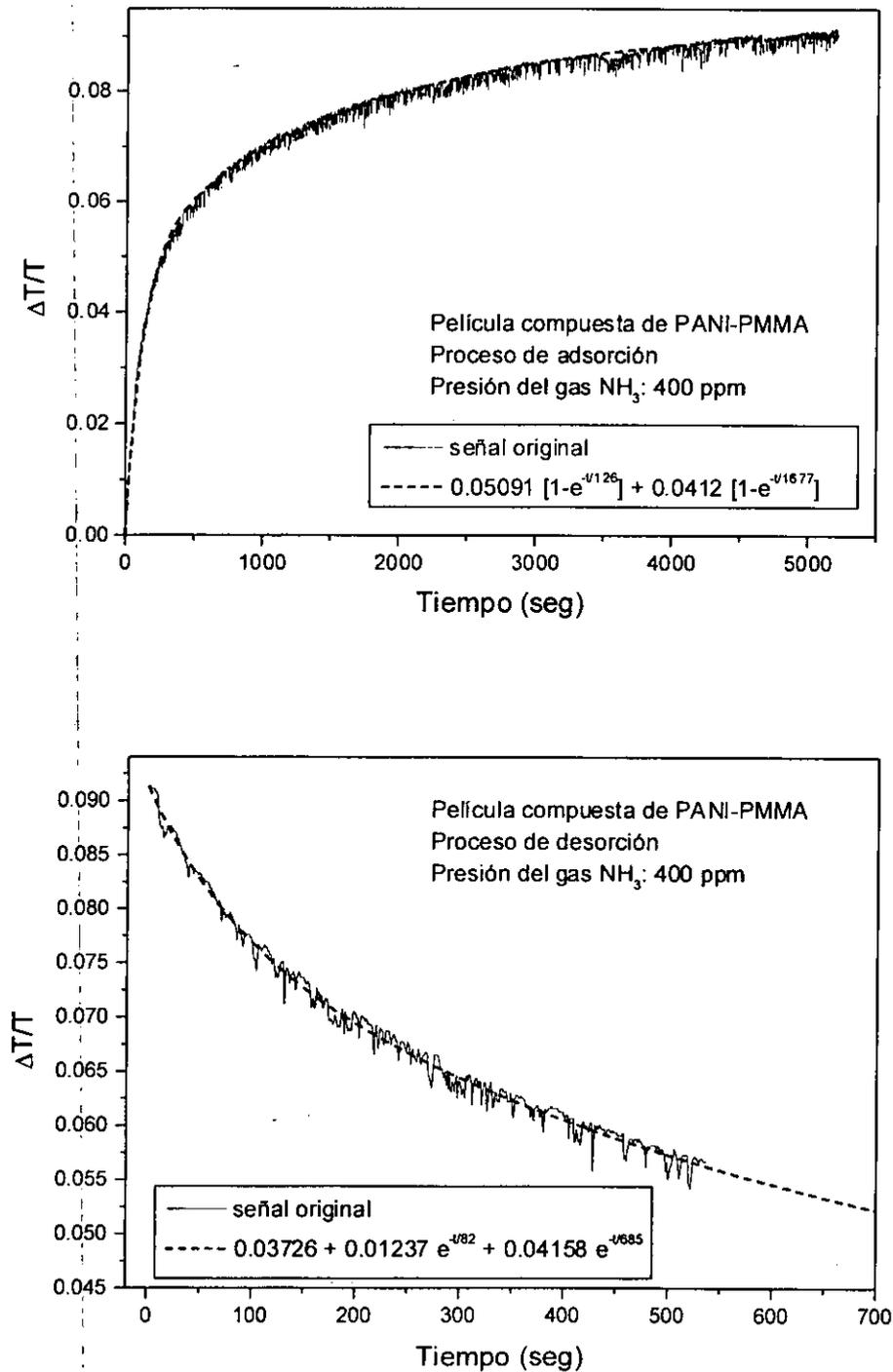


Fig 4.39 Sensado de 400 ppm de NH_3 en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating; empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

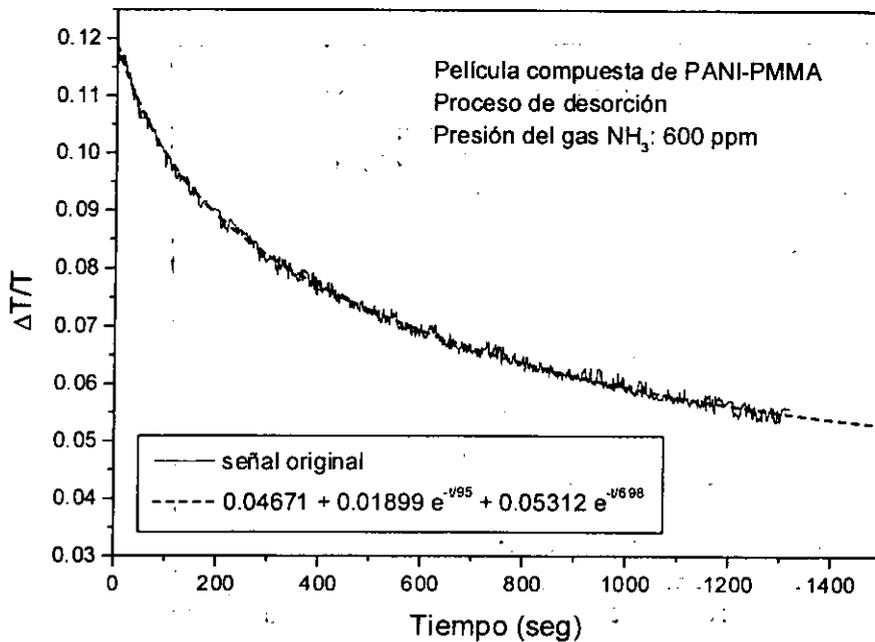
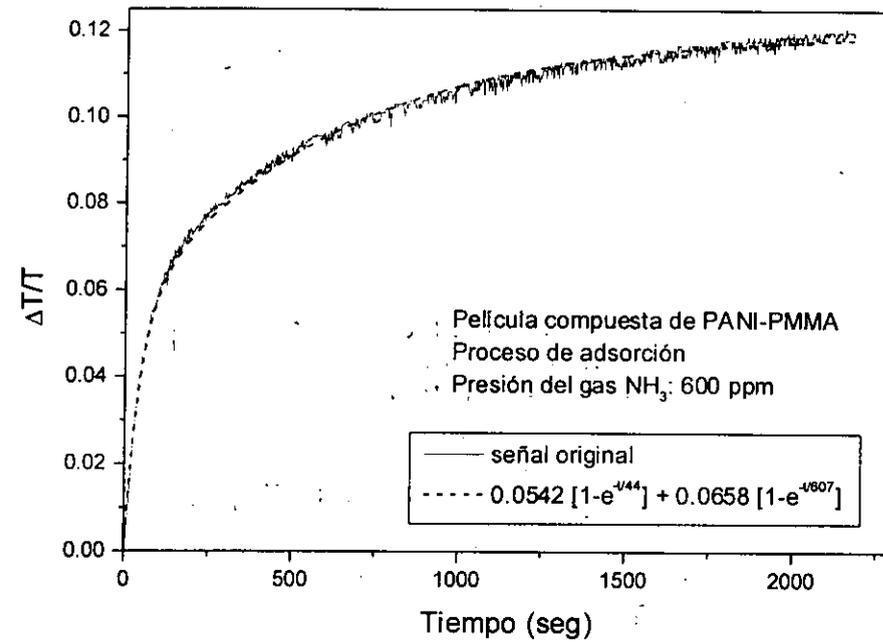


Fig 4.40 Sensado de 600 ppm de NH_3 en películas compuestas de PANI-PMMA obtenidas por spin-coating, empleando un puente óptico sw-OB con un método de flujo: a) curva experimental y ajustada del proceso de adsorción y b) curva experimental y ajustada del proceso de desorción.

4.4.4 Análisis de los parámetros en las ecuaciones cinéticas

El objetivo principal del análisis de los parámetros obtenidos en las ecuaciones cinéticas ajustadas es ver qué tanto son válidas las suposiciones que se hacen en el desarrollo de las cinéticas de adsorción y desorción de un gas ideal en una superficie sólida.

4.4.4.1 Análisis de t_1 y t_2

Primero se graficaron los parámetros de tiempo para cada película (Figuras 4.41 y 4.42). Se observa que para ambas películas, PANI simple y PANI-PMMA compuesta, el tiempo t_1 toma valores similares en la adsorción y en la desorción. Lo mismo se observa para el tiempo t_2 . Es decir, t_1 de adsorción es igual al t_1 de desorción, lo cual coincide con la predicción teórica bajo condiciones experimentales que se encuentra en nuestros experimentos (ecuación (4.14)). Lo mismo se concluye con t_2 .

$$t_{1A} \approx t_{1D} = v^{-1} \exp(E_{D1} / RT) = v^{-1} \exp((E_{A1} + Q) / RT) \quad (4.14b)$$

$$t_{2A} \approx t_{2D} = v^{-1} \exp(E_{D2} / RT) = v^{-1} \exp((E_{A2} + Q) / RT) \quad (4.14c)$$

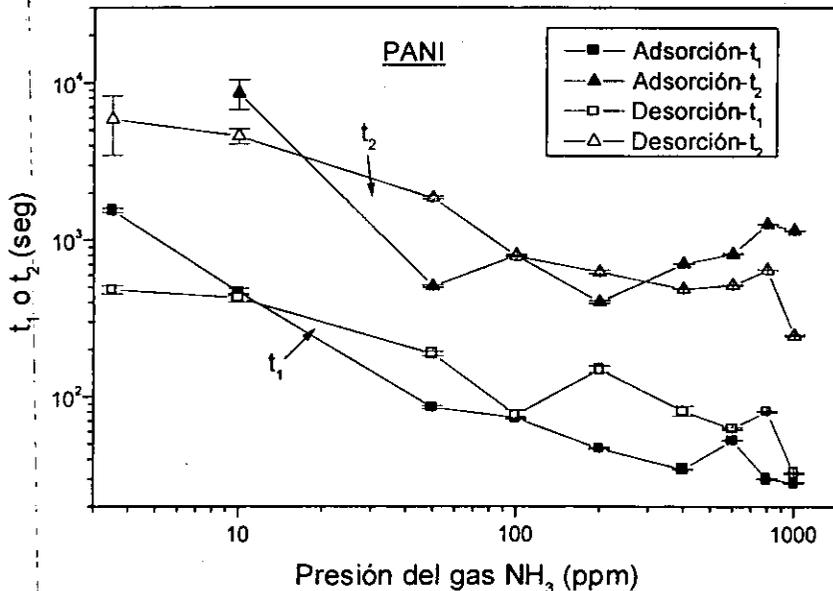


Fig. 4.41 Parámetros de tiempo t_1 y t_2 vs presión del gas NH_3 para la película simple de PANI, para el proceso de adsorción y desorción

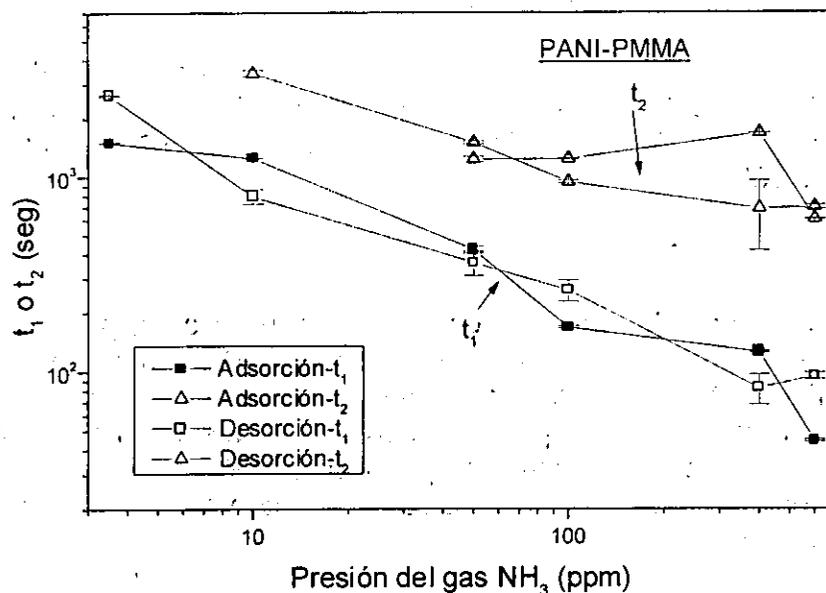


Fig. 4.42 Parámetros de tiempo t_1 y t_2 vs presión del gas NH_3 para la película PANI-PMMA compuesta, para el proceso de adsorción y desorción

Ahora para ver si la forma de película tiene algún efecto sobre los parámetros de tiempo. Se graficaron los mismos datos de t_1 y t_2 para los dos procesos cinéticos, adsorción y desorción (Figuras 4.43 y 4.44). En el primer proceso, se puede apreciar la semejante tendencia del parámetro t_1 para las dos distintas películas, mientras que la variación del t_2 es un poco irregular. En cambio, en el proceso de desorción, se ve claramente que t_1 y t_2 son independientes del tipo de película de polianilina, es decir, la energía de activación es la misma tanto para PANI sola como para PANI-PMMA compuesta.

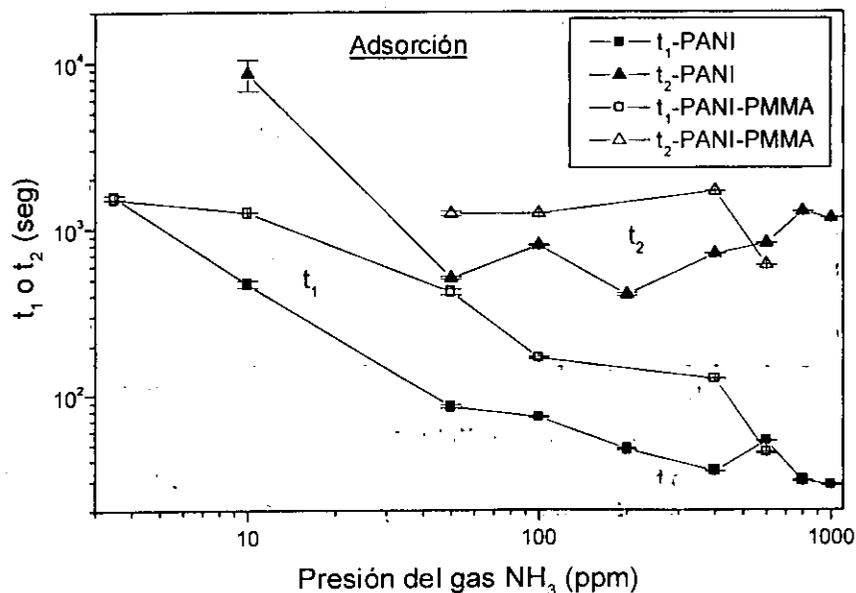


Fig. 4.43 Parámetros de tiempo t_1 y t_2 vs presión del gas NH_3 para la película PANI simple y PANI-PMMA compuesta en el proceso de adsorción.

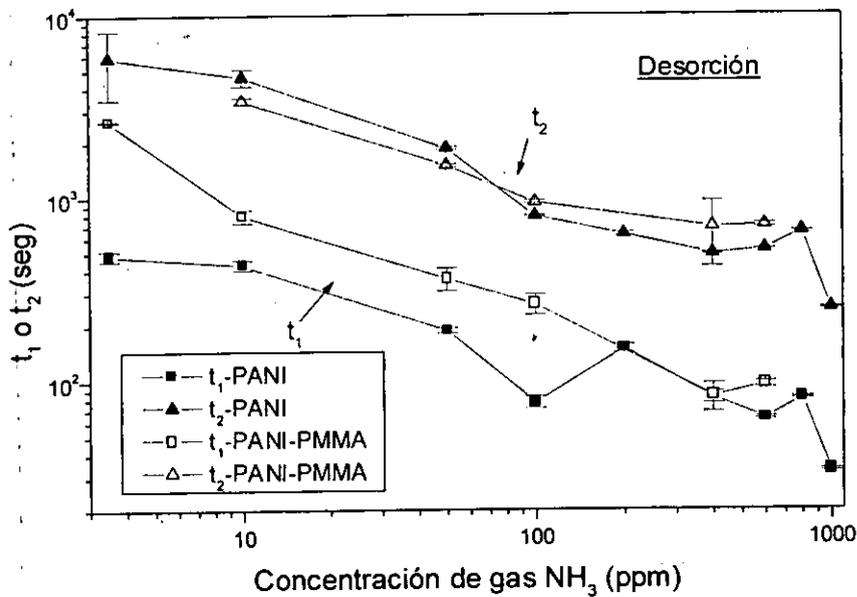


Fig. 4.44 Parámetros de tiempo t_1 y t_2 vs presión del gas NH_3 para la película PANI simple y PANI-PMMA compuesta en el proceso de desorción.

Para asegurarnos de que la variación irregular que se observa en t_2 en el proceso de adsorción se debe a la variación de muestras que se puede presentar en las pruebas experimentales, se graficó en la figura 4.45 t_1 y t_2 de las dos películas y de los dos procesos. Se puede apreciar la diferencia entre los dos grupos de datos de t_1 y t_2 , tomando en cuenta que la gráfica está en escala logarítmica. La variación irregular de t_2 en adsorción se enciende con la variación regular de t_2 en desorción, lo cual implica que efectivamente t_1 y t_2 son independientes tanto del proceso como del tipo de película.

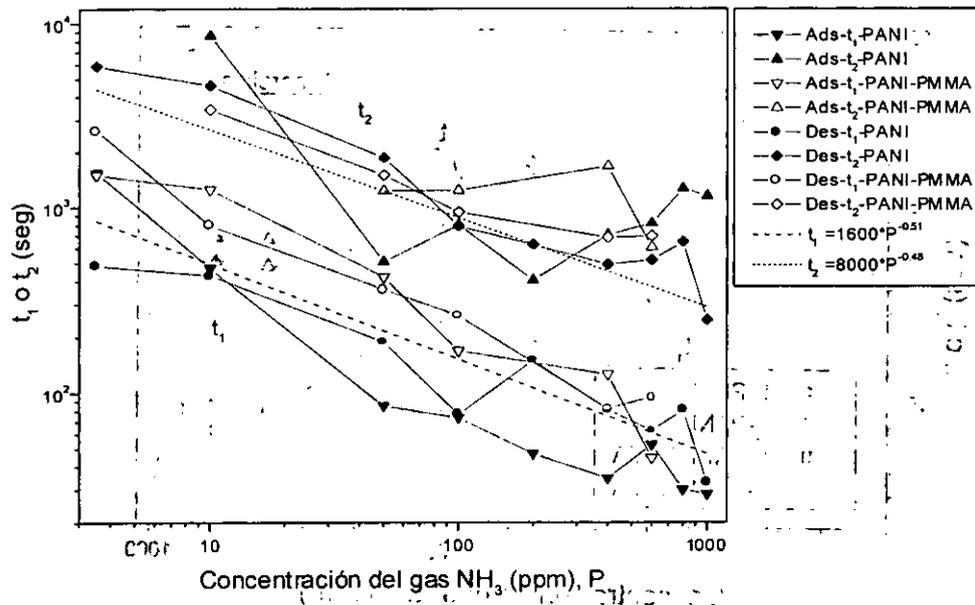


Fig. 4.45 Parámetros de tiempo t_1 y t_2 vs presión del gas NH_3 para la película PANI simple y PANI-PMMA compuesta en el proceso de adsorción y desorción

Lo importante que se concluye de la figura 4.45 es que los parámetros t_1 y t_2 varían con la presión del gas amoníaco. Es decir, si consideramos que ellos tienen la siguiente forma:

$$t_1 = 1600 P^{-0.51} \quad (4.13)$$

$$t_2 = 8000 P^{-0.48} \quad (4.14)$$

donde P es la presión del gas en unidades de partes por millón (ppm). Si las sustituimos en la ecuación (4.14b), entonces la energía de activación E_A y el calor de adsorción Q van a ser función de la presión del gas de la siguiente manera:

$$t_1 = 1600 P^{-0.51} = v^{-1} \exp((E_{A,1}+Q_1)/kT) \quad (4.13b)$$

$$t_2 = 8000 P^{-0.48} = v^{-1} \exp((E_{A,2}+Q_2)/kT) \quad (4.14b)$$

lo cual implica que estamos en una situación fuera de un gas ideal; las interacciones entre las moléculas de NH_3 son importantes desde la más baja concentración 4 ppm. Si tomamos $v^{-1} = 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$, entonces $kT \approx 0.025 \text{ eV}$, y obtenemos la siguiente tabla bajo estas condiciones:

P (ppm)	$E_{A_1} + Q_1$ (eV)	$E_{A_2} + Q_2$ (eV)
4	0.859	0.900
10	0.846	0.888
50	0.825	0.869
100	0.816	0.860
200	0.807	0.852
400	0.799	0.844
600	0.793	0.839
800	0.790	0.835
1000	0.787	0.833
Promedio	0.814	0.856

Se observa en esta tabla que en el intervalo de la presión del gas que se trabaja, la variación de E_A+Q varía en total por 7-8%, y la variación entre la energía 1 y la 2 es de 5%.

4.4.4.2 Análisis de A_1 y A_2

Recordando que en el proceso de adsorción,

$$A = P/(P + b) \quad (4.7c)$$

$$b = b_0 \exp(-Q/kT) \quad (4.9 b)$$

De la ecuación (4.7c) se obtiene:

$$A/(1-A) = (1/b) P \quad (4.7d)$$

En la Figura 4.46 se graficaron los valores de $A_1/(1-A_1)$ y $A_2/(1-A_2)$ contra la presión del gas amoníaco P en el proceso de adsorción para las dos películas de polianilina. Si la ecuación (4.7d) se cumple, las curvas deberían ser una líneas rectas con un pendiente constante de $1/b$. Sin embargo, se puede observar que los datos experimentales se aproximan a las siguientes curvas:

(i) Para la película de PANI sola,

$$A_1/(1-A_1) = 0.0035 P^{0.32} \quad (4.15)$$

$$A_2/(1-A_2) = 0.0022 P^{0.19} \quad (4.16)$$

(ii) Para la película compuesta de PANI-PMMA,

$$A_1/(1-A_1) \approx A_2/(1-A_2) = 0.0064 P^{0.34} \quad (4.17)$$

Por lo tanto para que la ecuación (4.7d) sea válida, tendríamos que suponer que el parámetro b es una función de la presión del gas de amoníaco,

$$A/(1-A) = (1/b) P = \alpha P^\beta$$

$$b = P/(\alpha P^\beta) = (1/\alpha) P^{1-\beta} = b_0 \exp(-Q/kT) \quad (4.7e)$$

$$Q = kT (\ln b_0 - \ln b) = kT [\ln b_0 + \ln \alpha - (1-\beta) \cdot \ln P] \quad (4.7f)$$

Tomando el valor de b_0 como $8.5836 \times 10^9 \text{ J m}^{-3}$, entonces tendremos la siguiente tabla:

P	PANI, Q_1 (eV)	PANI, Q_2 (eV)	PANI-PMMA, $Q_1 \approx Q_2 \equiv Q_{1,2}$ (eV)
4	0.294	0.278	0.310
10	0.276	0.257	0.292
50	0.249	0.225	0.266
100	0.237	0.210	0.254
200	0.225	0.196	0.243
400	0.214	0.182	0.232
600	0.207	0.174	0.225
800	0.202	0.168	0.220
1000	0.198	0.164	0.216

Se observa que

- La presión del gas amoníaco afecta considerablemente el valor del calor de adsorción Q ; la variación máxima alcanza a 50%.
- En comparación con los valores de $E_A + Q$, que no depende prácticamente del tipo de películas, el valor de Q sí es distinto para diferentes películas de polianilina: en el caso de PANI sola, tiene dos valores de Q_1 y Q_2 distinguibles, y son, a su vez, menores que el valor $Q_{1,2}$ de la PANI-PMMA.

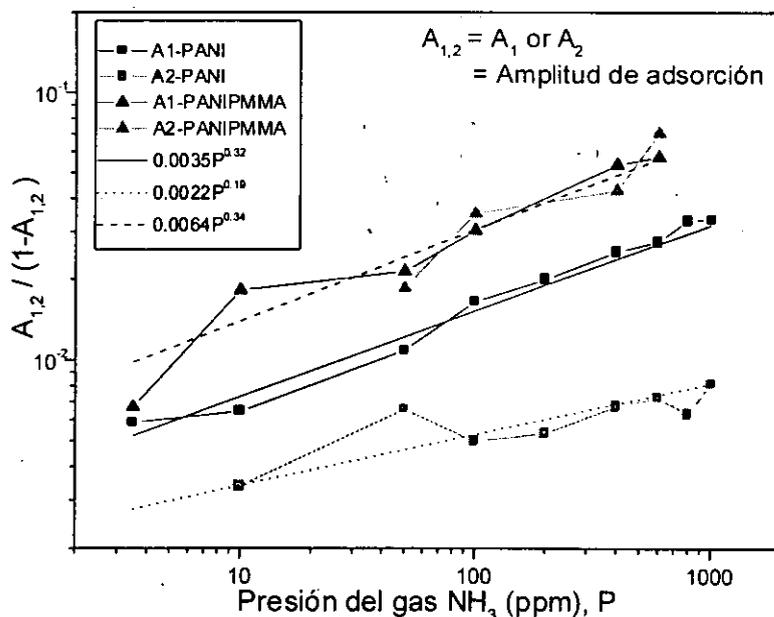


Fig. 4.46 Valores de $A_1/(1-A_1)$ y $A_2/(1-A_2)$ contra la presión del gas amoníaco P en el proceso de adsorción para las dos películas de polianilina

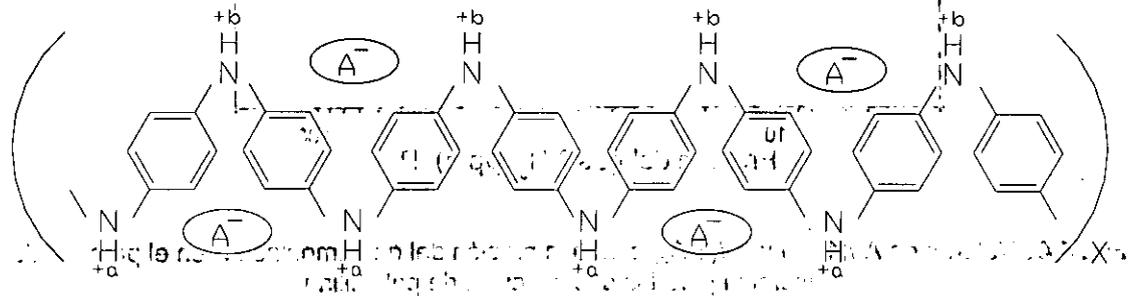
Hasta aquí se puede concluir que el modelo de la interacción de un gas ideal con una superficie sólida para describir las cinéticas de adsorción y desorción de las moléculas del gas NH_3 es una forma sencilla y de buena aproximación para ajustar las curvas experimentales obtenidas en este trabajo. Sin embargo, se observa que para un mejor ajuste de los parámetros de las mismas, se debería de introducir en el modelo los términos que incluyen las interacciones de las moléculas del gas NH_3 en vez de suponer un gas ideal.

4.5 Mecanismo propuesto para la interacción de PANI con NH_3 .

Como ya se mencionó en la sección 1.2, como un resultado de la reacción del dopado de PANI con HCl, las moléculas de PANI neutrales ganan protones, formando enlaces químicos $\text{N}^+ - \text{H}$. Por lo tanto se forman centros cargados positivamente localizados en los átomos de nitrógeno. Los electrones de valencia pueden brincar de uno a otro centro, dando aparición a la conducción. Cuando la PANI interacciona con amoníaco, las moléculas de amoníaco toman protones de PANI, formando amonio energéticamente más favorable, NH_4^+ . Esto da la reacción de desdopado (desprotonación) de PANI. Sin embargo al suspender la alimentación de amoníaco e introducir nitrógeno, el amonio se descompone en amoníaco y protones, donde los protones se adhieren a la PANI, y se restaura el

nivel inicial de dopado. En tal camino, se da la reversibilidad del efecto de la adsorción del amoníaco sobre las capas de PANI [101].

De las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción del gas NH_3 en películas semiconductoras de PANI, se sugiere que hay dos sitios activos diferentes al gas amoníaco, lo cual está de acuerdo con lo que se mencionó en la sección 1.2.3 del capítulo 1, de que la ES (estado oxidado de PANI) presenta dos tipos de carga positiva sobre los nitrógenos a y b diferentes (esquema 1.3 del capítulo 1), por lo tanto el mecanismo propuesto para el sensado de amoníaco con películas semiconductoras de PANI se presenta esquemáticamente en la figura 4.47:



El mecanismo propuesto para el sensado de amoníaco en películas semiconductoras de PANI, se ilustra en la figura 4.47. En el estado oxidado de PANI, los nitrógenos $+a$ y $+b$ actúan como sitios activos para la adsorción del gas amoníaco. El gas amoníaco se adsorbe en los sitios $+a$ y $+b$, formando un complejo de coordinación con los nitrógenos. Este proceso resulta en la neutralización de las cargas positivas de los nitrógenos, lo que provoca un cambio en la conductividad de la película de PANI.

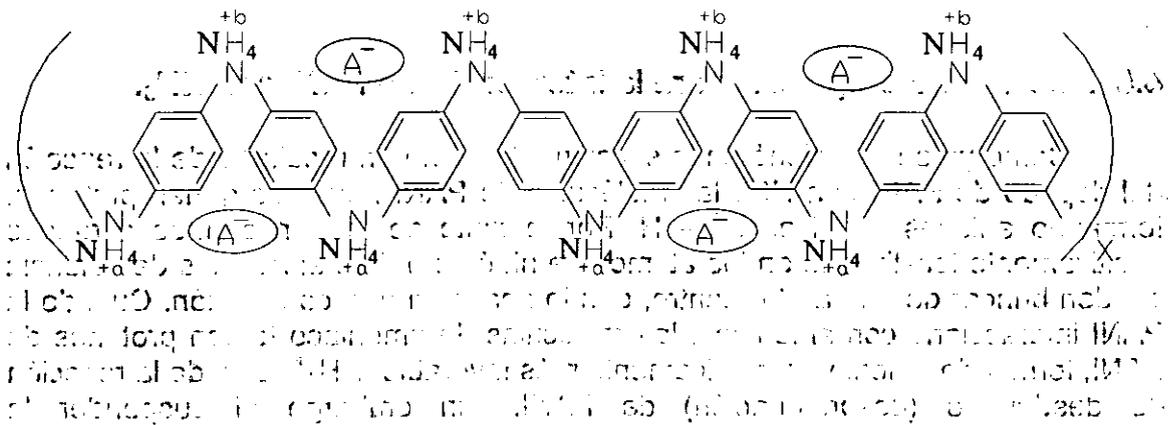


Fig. 4.47. Mecanismo propuesto para el sensado de amoníaco con películas semiconductoras de PANI.

Podemos suponer que el mecanismo que se lleva a cabo es uno de adsorción superficial de amoníaco. Físicamente, la causa principal del cambio en transmitancia óptica del elemento sensor, puede interpretarse en términos de la formación de una barrera eléctrica cargada positivamente de iones NH_3 cerca de la capa superficial del elemento. Los electrones del gas amoníaco actúan como donadores al semiconductor de PANI con la consecuencia de un decremento de densidad polarónica que disminuye la conductividad eléctrica y se da un cambio en transmitancia óptica. Dicho cambio es causado por la reacción redox y está cercanamente relacionado a las reacciones ácido-base en el proceso de síntesis. Sobre la superficie del elemento, el amoníaco libera electrones y es atado a la superficie vía adsorción positiva [102].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De los resultados que se obtuvieron en este trabajo de investigación, se puede concluir lo siguiente:

- Se logró polimerizar anilina por método químico, dentro de los polímeros matriz PMMA, PVK y PS en una atmósfera saturada con vapor oxidante. Así mismo, se logró polimerizar pirrol dentro de los polímeros matriz PVA y PVAc a través de métodos químicos. Esto fue corroborado por el estudio FTIR que reveló la incorporación del polímero conductor dentro del polímero matriz sin llevarse a cabo alguna reacción entre ellos (figuras 3.11 y 3.12 para PANI y 3.23 - 3.29 para PPy). Se obtuvieron películas de composites de PANI y PPy con propiedades ópticas y eléctricas similares a la PANI y PPy simples.
- Las propiedades eléctricas de las películas compuestas en estudio, dependen de la concentración del polímero conductor (figuras 3.1 - 3.3 para PANI y 3.17, 3.18 para PPy). La transición de aislante a conductor ocurre en el punto de percolación. Este varía dependiendo del polímero matriz empleado. Si la dispersión entre el polímero conductor y el polímero aislante no es buena, el punto de percolación depende también del área superficial de las muestras. Se demostró que la polimerización de anilina es superficial en las matrices PMMA y PS y volumétrica en la matriz PVK. En efecto, a través del estudio de microscopía electrónica de barrido, se determinó una microestructura granular de PANI en la superficie de las películas de PANI-PMMA, lo que sugiere una concentración superficial de PANI en dicha película. Sin embargo en las películas de PANI-PVK, no se encontró tal estructura, los granos de PANI se encuentra dentro de la matriz polimérica PVK. Por otro lado, la polimerización superficial y volumétrica fue corroborada por la medición de resistencia por cuadro por ambos lados de la película. En el caso de los materiales composites de PPy, la dispersión con los polímeros aislantes es bastante buena. Debido a la dispersión de los datos en las curvas de R_{\square} , no fue posible ajustarlos a una curva.
- Se determinó que la formación de composites de PANI y PPy a través de matrices poliméricas como PMMA, PVK, PS y PVAc, mejoraron la estabilidad química y térmica de los polímeros simples PANI y PPy (figuras 3.5 - 3.7 para PANI y 3.19 - 3.21 para PPy). Esto se obtiene porque los polímeros conductores se encuentran protegidos dentro de la matriz polimérica, evitándose así la pérdida rápida del dopado (protones). De las pruebas de estabilidad térmica (figuras 3.8 y 3.9) y química de las películas de composites de PANI, se demostró que entre las diferentes películas compuestas preparadas, PANI-PMMA, PANI-PS y PANI-PVK, la última es más estable. Esto se explica por los diferentes modos de polimerización que existen entre

ellas, ya que los protones de la película PANI-PVK, están más protegidos por la matriz polimérica al estar dispersos en todo el volumen. Por otro lado, las pruebas de estabilidad química y térmica de los composites de PPy, revelaron que los composites PPy-PVAc son más estables.

- Para composites de 2 polímeros, uno conductor (PANI, PPy) y otro aislante (PMMA, PVK, PS, PVA y PVAc), un porcentaje en peso pequeño del polímero conductor es suficiente para formar una red interconectada conductora en el composite (figuras 3.1 – 3.3 para PANI y 3.17 – 3.18 para PPy). Tomando en cuenta el hecho de que en los polímeros conductores la corriente eléctrica fluye básicamente a lo largo de sus cadenas conjugadas, el fenómeno de percolación bajo en estos recubrimientos composites, implica unas interacciones intermoleculares altas entre los 2 constituyentes de los composites, es decir la interacción entre los dos componentes es a nivel molecular.
- A través del estudio FTIR se pudo determinar que la buena dispersión entre PPy y los polímeros matriz (PVA y PVAc) se debe a las interacciones moleculares entre los grupos funcionales del PVA y el PVAc con los átomos Fe del oxidante del polipirrol (fuente de hierro). Por otro lado, los iones cloruro permiten la unión natural entre la fase conductora (PPy) y la matriz aislante (PVA(fuente de hierro) ó PVAc(fuente de hierro) de los recubrimientos composites. La buena dispersión del PPy en los polímeros matrices resulta de estas interacciones moleculares. Por otro lado, se determinó que la incorporación de PPy en las matrices PVA(Fuente de hierro) y PVAc(Fuente de hierro), no originó bandas nuevas que impliquen reacción entre el PPy y los polímeros matrices (figuras 3.23 – 3.31).
- Se logró obtener octil tiofeno por métodos químicos, lo que se corroboró por su caracterización por las técnicas IR (figura 3.35), RMN 1H (figura 3.37) y RMN 13C (figura 3.36). Así mismo, se llevó a cabo su polimerización (P3OT) por métodos químicos.
- La caracterización espectroscópica reveló la presencia de polarones para las películas de PANI (figuras 3.13 – 3.16) y bipolarones para las películas de PPy (figuras 3.32 – 3.34) y P3OT (figuras 3.42 – 3.43), como las estructuras electrónicas responsables de la conducción de dichos materiales.
- Los métodos de preparación de las películas de polianilina y polipirrol que se emplearon en este trabajo, no requieren de instrumentación cara y tienen facilidad de adaptarse para una producción a mayor escala.
- Se determinó que los métodos ópticos sw-OB (figura 4.4) y dc-OB (figura 4.21) son una buena alternativa para detección de gases en adición al método eléctrico. Se propuso el uso de un puente óptico dc-OB para usarse en adición

al puente óptico sw-OB en el sensado del gas NH_3 . El puente dc-OB tiene ventajas de costo y mayor facilidad de operación.

- Se observó que la respuesta óptica empleando el puente óptico dc-OB, es muy similar a la obtenida con el puente sw-OB. Sin embargo se demostró la disminución del ruido notablemente presente en los espectros de sensado del gas NH_3 , al emplear el puente dc-OB (figuras 4.33 y 4.23), lo que probablemente se debe a que se usó una fuente de luz no coherente, que no presenta speckle o moteado alrededor del detector. Esto abre la posibilidad de emplear un puente dc-OB en el sensado de gases en películas semiconductoras.
- Al sensar gas NH_3 en las películas de PANI, PPy y PT, este desprotona al polímero conductor y consecuentemente se obtiene una variación en la densidad polarónica o bipolarónica (responsables de la conducción), lo que se traduce en un cambio en el porcentaje de transmitancia en las longitudes de onda donde se encuentran las transiciones polarónica y bipolarónicas.
- El método de preparación y la composición de las películas de PANI tiene gran influencia en la respuesta sensora al gas NH_3 , porque determina su conductividad eléctrica y el espesor de la película. La sensibilidad de las películas es una función de su conductividad eléctrica: una película con conductividad relativamente alta puede detectar concentraciones más bajas de gas NH_3 , pero saturada con una concentración de gas mayor de varios cientos de ppm, mientras que una película conductiva más baja muestra un límite de detección de concentración de gas menor.
- La respuesta óptica es una función de la concentración del gas NH_3 . El cambio en transmitancia óptica se incrementa con la concentración del gas NH_3 . Se encontró la relación experimental que relaciona el máximo cambio en transmitancia ($\Delta T/T$) y la concentración del gas NH_3 (ver la ecuación 4.1). El tiempo de recuperación total de la señal óptica es también una función de la concentración del gas NH_3 .
- Se demostró que las películas de PANI son muy sensibles al gas NH_3 , aún para concentraciones bastante bajas del gas (desde 4 ppm), así mismo, se da una desorción completa del NH_3 a diferentes concentraciones. Esta es una sensibilidad competitiva cuando se comparó a trabajos previos basados en interrogación eléctrica. Por otro lado, la sensibilidad al gas NH_3 de las películas de P3OT fue 3 veces mayor que las películas de composites de PANI, sin embargo presentaron una reversibilidad de respuesta muy lenta. Este lento proceso de desorción de NH_3 podría derivarse de una reacción química irreversible entre el gas y la película polimérica, lo cual no es favorable para ser un elemento sensor de amoníaco de concentraciones mayores a 10 ppm. Sin embargo, cabe mencionar, que como la película es tan sensible al gas, esta podría ser muy útil para detectar concentraciones menores de 5 ppm.

- Los tiempos de respuesta de los sensores de PANI es del orden de segundos, los tiempos para llegar a la saturación son del orden de 0.55 – 7 min, los tiempos de recuperación son del orden de 4 – 25 min. Estos datos son para el sensado con puente óptico ac-OB y con el método de pulsos.
- En base a la sensibilidad, a la reversibilidad del proceso de sensado, la reversibilidad de las señales y a los tiempos de saturación y de recuperación de respuesta del sensado de gas amoniaco en películas de PANI, se concluye que son prometedoras para su uso como sensores de NH_3 . Pero cabe mencionar, que se propone como candidato idóneo a las películas de compositos de PANI en matriz de PMMA, las que presentaron una mayor sensibilidad.
- Se corroboró la reproducibilidad de las señales de sensado en las películas de PANI y PANI-PMMA.
- Se encontraron las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción del gas NH_3 en películas semiconductoras de PANI (ecuaciones 4.12 y 4.13). Estas ecuaciones indican que hay dos sitios activos, de diferentes energías de activación, para la adsorción de las moléculas de NH_3 en las películas de PANI. En base a esto, se propuso un mecanismo de sensado de NH_3 con películas semiconductoras de PANI (figura 4.47). Así mismo se demostró que la energía de activación es la misma para PANI sola como para el composito de PANI-PMMA (figura 4.43 y 4.44). Por otro lado, se demostró como los parámetros t_1 y t_2 de las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción, son independientes tanto del proceso como del tipo de película.
- El modelo de la interacción de un gas ideal con una superficie sólida para describir las cinéticas de adsorción y desorción de las moléculas del gas NH_3 es una forma sencilla y de buena aproximación para ajustar las curvas experimentales obtenidas en este trabajo.
- De las ecuaciones que describen las cinéticas de adsorción y desorción de NH_3 en películas de PANI, así como de la comparación del sensado entre películas simples de PANI y compositos de PANI-PMMA y PANI-PVK, se determinó que el sensado del gas amoniaco en películas de PANI se da a nivel superficial.

APORTACIONES:

- Se implementaron las técnicas de preparación para la obtención de películas poliméricas semiconductoras a base de PANI, PPy y P3OT.
- Se contribuyó a los conocimientos sobre dichos materiales en cuanto a sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales, además a través de diferentes técnicas de caracterización se conocieron las relaciones entre propiedades y estructuras de los materiales desarrollados.
- Se determinó la factibilidad de la aplicación de dichas películas en sensores de gases oxidantes contaminantes como NH_3 que implican riesgos ambientales o de seguridad. Esto es de gran importancia para beneficio de la humanidad ya que actualmente es de mucha preocupación la contaminación ambiental por gases nocivos. Además los sensores de gases son de mucha utilidad para el control de procesos, ya que a través de ellos se resuelve otra preocupación reciente sobre la eficiencia en una variedad de procesos.
- Cabe mencionar que el empleo de polímeros conductores o semiconductores como sensores de gases de estado sólido es un tema muy reciente (desde 1989), por lo cual se tiene poco conocimiento ya que se había restringido esta aplicación principalmente a óxidos metálicos, en cuanto a los polímeros PANI, PPy y P3OT es novedoso el empleo de un método óptico para el sensado de gases.
- Una de las ventajas de usar polímeros semiconductores como sensores de gases sobre los sensores, comúnmente usados que operan a altas temperaturas 300-1000°C, es que muestran alta sensibilidad a temperatura ambiente, son de fácil aplicación al sensor y son disponibles una amplia variedad de polímeros.
- El hecho de operar a temperatura ambiente el equipo de sensado que se empleó, contribuye a tener un dispositivo para sensado menos sofisticado y más económico por no usar un calentador como usualmente se usa, además es más seguro por los gases combustibles que pueden estar contenidos en la atmósfera que se vaya a sensar.
- Se demostró como las películas de composites de PANI son buenos sensores del gas NH_3 .
- Por último una contribución muy importante fue la obtención de un modelo matemático donde se determinaron las ecuaciones que describen la cinética de adsorción y desorción de gas NH_3 en películas semiconductoras de PANI.

PROPUESTA PARA TRABAJO FUTURO

Por el alcance que tuvo el presente trabajo, no se llevó a cabo toda la gama de caracterizaciones necesarias, por lo que recomendamos como un trabajo futuro las siguientes actividades:

a) Caracterización del producto:

- Determinación de los pesos moleculares de las películas semiconductoras, para ver su efecto sobre sus propiedades eléctricas y en el sensado de gases.
- Determinación del TGA de las películas simples y compositos de PANI y PPy. Esto permitirá comparar la temperatura de descomposición entre los polímeros simples y los compositos.
- Estudio de análisis térmico para determinar la temperatura de transición vítrea de los compositos y de los polímeros.
- Determinación de DSC y Rayos X, para ver el efecto de la cristalinidad en el polímero semiconductor en las pruebas de sensado. Cabe mencionar que con el método que empleamos para la preparación de los compositos, se obtienen los compositos amorfos, para ver el efecto de la cristalinidad, sería conveniente emplear otros métodos de preparación de los compositos.
- Se propone hacer un estudio del envejecimiento del sensor para obtener un modelo, ya que es un parámetro muy importante en sensores de gases.

b) Sensado de gases:

- En el desarrollo de este trabajo, se observó un proceso de desorción de 10-30 min dependiendo de la concentración de NH_3 para las películas de PANI. Considero que es posible obtener un proceso de desorción más rápido si por un lado, se incrementa la temperatura de sensado ($< 100^\circ\text{C}$) y por otro lado se disminuye el grosor de la película.
- Como ya se mencionó, las películas de P3OT obtenidas por método químico presentaron una muy buena sensibilidad al gas NH_3 (3 veces mayor que la respuesta de PANI), sin embargo su reversibilidad de respuesta es demasiado lenta cuando las concentraciones son de 50 ppm, sin embargo en concentraciones de 10 ppm su reversibilidad fué más rápida. Con base en esto, se propone sensar concentraciones de NH_3 muy pequeñas, digamos menores de 5 ppm.
- Por otro lado, para el caso de PPy, se propone llevar a cabo el sensado del gas NH_3 , empleando una longitud de onda de la fuente luminosa en el intervalo de 750-1250 nm, que corresponde al intervalo de longitud de onda donde se observa un cambio apreciable en el porcentaje de transmitancia (en este intervalo se encuentra una de las transiciones bipolarónicas) debido al cambio en la densidad bipolarónica.

- Para un mejor ajuste de los parámetros en las ecuaciones cinéticas de adsorción y desorción, se deberían de introducir en el modelo los términos que incluyen las interacciones de las moléculas del gas NH₃ en vez de suponer un gas ideal.
- Para reducir el tiempo de recuperación de la película, podría elevarse la temperatura del elemento sensor (menor a 100°C) y emplear películas compuestas más delgadas.

LISTA DE ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN:

Algunos resultados presentados en esta Tesis, han sido publicados en revistas de circulación internacional. A continuación se presenta la lista de estos artículos de investigación:

1. M.E. Nicho, L. Rivera and Hailin Hu; "Polyaniline Composite Coatings with Thermally Stable Electrical Properties"; *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **9**, 47-53 (1999).
2. M.E. Nicho and H. Hu; "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of Polypyrrole Composite Coatings"; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **63** 2000, 423-435.
3. M. E. Nicho, M. Trejo, A. García-Valenzuela, J. M. Saniger, J. Palacios and H. Hu; "Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia in air"; *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000 (en proceso de publicación).

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Ranby, in: "Conjugated Polymers and Related Materials: the interconnection of chemical and electronic structure", Proceedings of the eighty-first Nobel symposium, edited by W.R.Salaneck, I.Lundstrom and B.Ranby, Oxford University Press, 1993, Oxford, p. 15-26.
- [2] H.Shirakawa, C.K.Chiang, C.R.Fincher, Y.W.Park, A.J.Heeger, E.J.Louis, S.C.Gau and A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.Lett.*, **39** (1977) 1098.
- [3] H. Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.H.Chang and A.J.Heeger, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, (1977) 578.
- [4] W.R.Salaneck, I.Lundstrom and B.Ranby (Eds.), The Proceedings of the eighty-first Nobel symposium, Oxford University Press, 1993, Oxford.
- [5] Jin-Chih Chiang and Alan G. MacDiarmid; *Synthetic Metals*, **13**, (1986) 193-205.
- [6] J.H.Han, T. Motobe, Y.E. Whang and S. Miyata, *Synthetic Metals*, **45** (1991) 261-264.
- [7] Show-An Chen and Jui-Ming Ni, *Macromolecules* **25** (1992), 6081-6089.
- [8] S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh and A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **22**; (1987) 79-87.
- [9] Y. E. Wang and S. Miyata, in: "Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure", W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby (Eds.), Proceedings of the Eighty-first Nobel Symposium; Oxford University Press, (1993) 149-159.
- [10] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and K. S. Goto, , *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **139**, No. **12**, (1992), 3690-3704.
- [11] Fernando Musio, Maria Cristina Ferrara, *Sensors and Actuators*, B41, (1997) 97-103.
- [12] Le T. T. Tuyen, K. Potje-Kamloth, H. D. Liess, *Thin Solid Films*, 292, (1997) 293-298.
- [13] Mistutoshi Hirata and Liangyan Sun, *Sensors and Actuators A*, 40 (1994) 159-163.
- [14] Saraswati Koul, S. K. Dhawan and S. Chandra, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 36a, (1997) 901-904.

- [14a] C. W. Lin, B. J. Hwang and C. R. Lee, *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 114-120.
- [15] S. Roy Morrison, *Sensors and Actuators*, 2 (1982) 329-341.
- [16] S. Dogan, U. Akbulut, T. Yalcin and S. Suzer, *Synthetic Metals*, 60 (1993) 27-30.
- [17] P. Bruschi, F. Cacialli and A. Nannini, *Sensors and Actuators*, A-32, (1992) 313-317.
- [18] Fatma Selampinar, Levent Toppare, Ural Akbulut, Talat Yalcin, Sefik Süzer, *Synthetic Metals*, 68, (1995) 109-116.
- [19] Marc J. Madou, S. Roy Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press Inc., USA, (1989) capítulo 10 (pp. 419-435).
- [20] M. Huag, K.D. Schierbaum, G. Gauglitz, W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, 11 (1993) 383-391.
- [21] D.N. Simon, R. Czolk, H.J. Ache, *Thin Solid Films* 260 (1995) 107-110.
- [22] J. Watson, R. Tamadoni, N. McMurry, G.S.V. Coles, *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 323-327.
- [23] K. Spaeth, G. Gauglitz, *Materials Science and Engineering C* 5 (1998) 187-191.
- [24] C. Malins, M. Landl, P. Simon, B.D. MacCraith, *Sensors and Actuators B* 51(1998) 359-367.
- [25] T.E. Brook and R. Narayanaswamy, *Sensors and Actuators B*, 51(1998) 77-83.
- [26] A. Lobnik, O.S. Wolfbeis, *Sensors and Actuators B* 51 (1998) 203-207.
- [26a] N. E. Agbor, J. P. Cresswell, M. C. Petty, A. P. Monkman, *Sensors and Actuators B* 41 (1997) 137-141.
- [27] M. Aldissi, "Inherently Conducting Polymers. Processing, Fabrication, Applications, Limitations"; Noyes Data Corporation, 1989.
- [28] Terje A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Volume 2, Cap. 33, Marcel Dekker Inc., New York, ed. 1986, pp. 872-876 y 1192-1197.

- [29] Michael E. G. Lyons, " Electroactive Polymer Electrochemistry", Part 1 Fundamentals, Plenum Press, New York, (1994) 47-55.
- [30] Yong Soo Kang, Hyuck Jai Lee; Polymer, 40(1999) 2209-2213.
- [31] Shaolin Mu, Jinqing Kan, Juntao Lu, Lin Zhuang, Journal of Electroanalytical Chemistry 446 (1998) 107-112.
- [32] K.H. Lubert and L. Dunsch; Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 7, 1998 pp. 813-822.
- [33] A. G. Macdiarmid, J.C. Chiang and A. F. Richter, A. J. Epstein, Synthetic Metals, **18**, (1987) 285-290.
- [34] Alan G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, Faraday Discuss. Chem. Soc. **88**, (1989), pp. 317-332.
- [35] Yong Soo Kang, Hyuck Jai Lee, Jina Namgoong, Bumsuk Jung, Hoosung Lee, Polymer 40 (1999) 2209-2213.
- [36] J.-L.Brédas, in: "Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure", W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby (Eds.), Proceedings of the Eighty-first Nobel Suymposium; Oxford University Press, 1993, pp.187-221.
- [37] Hailin Hu, José M. Saniger and José G. Bañuelos, Thin Solid Films 347 (1999) 241-247.
- [37a] H. Hu, J. Campos and P. K. Nair, J. Mater. Res., Vol. 11, No.3, (1996) 739-745.
- [38] H.Hu, J.L. Cadenas, J.M. Saniger and P.K. Nair, Polymer International, 45 (1998) 262-270.
- [39] Jorge L. Cadenas and Hailin Hu; Solar Energy Materials and Solar Cells **55** (1998) 105-112.
- [40] L. Sun, S.C. Yang and J.M. Liu, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 328 (1994) 167
- [41] J.M. Liu and S.C. Yang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1529.
- [42] L. Sun, S.C. Yang and J.M. Liu, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 33 (1992) 379
- [43] M. Angelopoulos, N. Patel and J.M. Shaw, Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 328 (1994) 173.

- [44] Show-An Chen and Hsun-Tsing Lee, *Macromolecules*, **28** (1995) 2858-2866.
- [45] Liancai Lei, Haiyinh Li, Guofu Zhang, Hongmei Zhang and Yu Li, *Polymer Journal*, Vol. 27, No. 8 (1995) 867-870
- [46] Takeaki Ojio and Seizo Miyata; *Polymer Journal*, Vol. 18, No.1 (1986) 95-98.
- [47] M. Penza, E. Milella, F. Musio, M. B. Alba, G. Cassano, A. Quirini, *Materials Science and Engineering C5* (1998) 255-258.
- [48] Terje A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Volume 1, Cap. 8 y 9, Marcel Dekker Inc., New York, (1986) 265-349.
- [49] Richard B. Kaner; "Preparation and Properties of Electrochemically Synthesized Polymers"; *Electrochemical Science and Technology of Polymers - 2*; CAP. 3, 1990, 97-147.
- [49a] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen and R. Oboodi, *Synthetic Metals*, 15, (1986) 169-174.
- [50] R. G. Linford, "Electrochemical Science and Technology of Polymers-2", Elsevier Applied Science, New York, (1990), 97-147.
- [51] S. Machida and S. Miyata; *Synthetic Metals* 31 (1989) 311-318.
- [52] A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 183-200.
- [53] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger and F. Wudl, *Physical Review B* 30 (1984) pp. 702-710.
- [54] G. Schopf and G. Kobmehl, Springer, New York, (1977) pp. 36-127.
- [55] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, and J. M. André; *Physical Review B*, 29 (1984) 6761-6773.
- [56] Tohru Yoshikawa, Shigeru Machida, Takaaki Ikegami; *Polymer Journal*, 22 (1990) 1-6.
- [57] Y. E. Whang, J. H. Han, H. S. Nalwa, T. Watanabe and S. Miyata; *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 3043-3048.
- [58] J. K. Avlyanov, H. H. Kuřn, J. Y. José Fowrez and A. G. Mac Diarmid, *Synthetic Metals*, 84, (1997) 153-154.
- [59] Meng Ouyang and Chi Ming Chan, *Polymer*, 39 (1998) 1857-1862.

- [60] Haruki Okawa; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 214, 1991.
- [60a] Show-An Chen and Jui-Ming Ni, *Macromolecules*, 25 (1992) 6081-6089.
- [61] W. Göpel and K. D. Schierbaum; "Handbook of organic conductive molecules and polymers: Vol.4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications", Edited by H.S. Nalwa, John Wiley & Sons Ltd, (1997) pag. 621-659.
- [62] Michael J. Marsella, Patrick J. Carroll and Timothy M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995) 9832-9841.
- [63] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and K. S. Goto, *J. Electrochem. Soc.* 139, (1992) 3690-3704.
- [64] J. Mizsei; *Sensors and Actuators*; B23 (1995) 173-176.
- [65] Joseph R. Stetter, 65 (1978) 432-443.
- [66] Tomoki Maekawa, Jun Tamaki, Norio Miura and Noboru Yamazoe; *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1259-1262.
- [67] D. Kohl, *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 71-113.
- [68] C. W. Lin, B. J. Hwang, C.R. Lee; *Materials Chemistry and Physics* 55 (1998) 139-144.
- [69] M. Brie, R. Turcu, C. Neamtu, S. Pruneanu; *Sensors and Actuators B37* (1996) 119-122
- [70] M. Penza, E. Milella, M.B. Alba, A. Quirini, L. Vasanelli; *Sensors and Actuators B 40* (1997) 205-209.
- [71] M. J. Madou and S. R. Morrison, "Chemical Sensing with solid state devices", Academic Press, INC., Boston, 1989, p. 81.
- [72] D. M. Liu, J. Aguilar-Hernández, k. Potje-Kamloth, H.D. Liess; *Sensors and Actuators B41*(1997)203-206.
- [73] Paul. A. Tipler , "Física", tercera edición, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1995, p.496-505
- [74] R.J.Borg and G.J.Dines, "The physical Chemistry of Solids", Academic Press, INC., Boston , 1992, p456-458
- [75] W.C.Gardiner, Jr., "Rates and Mechanisms of Chemical Reactions", W.A.Benjamin, INC., Menlo Park, California, 1972

- [76] Arthur W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", Fourth Edition, John Wiley & Sons, 1982, pp.519-523.
- [77] L.Yu.Kupriyachov, "Handbook of sensors and actuators 4. Semiconductor sensors in physico-chemical studies", Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [78] Kemin Wang, Xiaohai Yang, Ronghua Yang, Sensors and actuators B66 (2000) 263-265.
- [79] M. Landl, P. Simon, F. Kvasnik, Sensors and Actuators B-51, (1998) 114-120.
- [80] C. Malins, M. Landl, P. Simon, B.D. MacCraith, Sensors and Actuators B 51 (1998) 359-367.
- [81] V. Argueta Díaz, M. Trejo Valdez and A. García Valenzuela, Review of Scientific Instruments, Vol. 71, No. 8 (2000) 1-9.
- [82] Yading Wang and M. F. Rubner; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 247, (1992) 759-764.
- [83] Nakanishi Koji and Solomon Philippa H., "Infrared Absorption Spectroscopy", Second Edition, Holden-Day, Inc. Tokyo (1969) pp.1-56.
- [84] Show-An Chen and Woei-Guwn Fang, Macromolecules 1991, 24, 1242-1248.
- [85] Kotaro Ogura, Takayuki Saino, Masaharu Nakayama and Hiroshi Shiigi; "The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite film", J. Mater. Chem., 7(12), 1997, 2363-2366.
- [86] Kazuo Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Fourth Edition, John Wiley & Sons, 1986, pp 226-326.
- [87] R. A. Nyquist and R.O.Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, 1971.
- [88] Hsing-Lin Wang and Jack E. Fernández, Macromolecules, 26, (1993), pp. 3336-3339.
- [89] A. A. Davydov, "Infrared Spectroscopy of Absorbed Species on the Surface of Transition metal Oxides", John Wiley & Sons, 1990, pp. 214.
- [90] D. Lin-Vien, N.B.Colthup, W.G.Fateley and J.G.Graselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, Inc., Boston, 1991.

- [91] N. B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Third Edition, Academic Press, Inc., Boston, 1990.
- [92] J. F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszti, B. Krische, B. J. Qu and W. F. Shi, *Synthetic Metals*, 45 (1991) pp. 335-351
- [93] Mária Omastová, Juraj Pavlinec, Jürgen Pionteck, Frank Simon and Stanislav Kosina; *Polymer*, vol. 39, No. 25, (1998) pp. 6559-6566.
- [93a] G. B. Street, in: "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, T. A. Skotheim, Ed. Marcel Dekker, Inc New York, 1986, p. 265-292.
- [94] Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd, "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, E.U.A., 1973, pp. 534-542.
- [95] John W. P. Lin, Lesley P. Dudek, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18 (1980) 2869-2873.
- [95a] M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner, "Química Física", volumen I, Ed. Alhambra S. A., España, (1989) 494-507.
- [95b] G. Peter Matthews, "Experimental Physical Chemistry", Oxford University Press, New York, (1985) 269-280.
- [96] Daimay Lin-Vien, Norman B. Colthup, William G. Fateley et al., "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules"; Academic Press Inc., 1991.
- [97] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"; Academic Press; Third edition, 1990.
- [98] Charles J. Pouchert; "The Aldrich Library of FT-IR Spectra"; volume 1,2 y 3; Edition 1 by Aldrich Chemical Company, Inc, 1985.
- [99] Sadtler Research Laboratories, division of Bio-Rad Laboratories, Inc.; Standard Infrared Grating Spectra, 1987.
- [100] M. Hirata, L. Sun, *Sensors and Actuators* 40 (1994) 159-163.
- [101] Shuizhu Wu, Fang Zeng, Fengxian Li and Yinlan Zhu, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 679-683.
- [102] Mistutoshi Hirata, Liangran Son, *Sensors and Actuators A*,40 (1994) 159-163.

- [103] D.C. Trivedi, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers": Vol.2. Conductive Polymers: Syntesis and Electrical Properties, Edited by H.S. Nalwa, John Wiley & Sons Ltd.(1997) 505-572.
- [104] M. Penza, E. Milella et.al; Materials Science and Engineering C5(1998)255-258.
- [105] G. Schopf and G. Kobmehl, "Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers", Springer, New York, 1977, pp. 36-127.
- [106] S.Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, Synthetic Metals 92(1998) 63-67.
- [107] D. M. Liu, J. Aguilar-Hernández, et al., Sensors and Actuators B 41 (1997) 203-206.
- [108] P. Chandrasekhar, "Conducting Polymers and Applications", Ashwin-Ushas Corporation, Inc. Freehold, NJ, USA; SPIE short course No. SC27, 11 julio, 1995, pp. 1-52.
- [109] R. V. Gregory, W. C. Kimbrell and H. H. Kuhn, Synthetic Metals, 28(1989)C823-C835.
- [110] Alan G. MacDiarmid. "Polyaniline and Polypyrrole: Selected Applications"; International Seminar on the Technology of Inherently Conductive Polymers; Clearwater Beach, Florida, March 1-3, 1999.
- [110a] Alan G. MacDiarmid, Synthetic Metals 84 (1997) 27-34.
- [111] M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, D. E. Rodríguez, M.E.Martínez, R. Olayo, F.A. Méndez-Velarde y N. Sarabia. "Mezclas Poliméricas Electroconductoras con: Uso Potencial en la Detección Temprana de Preeclamsia"; XII Congreso Nacional de Polímeros, Mérida Yucatán, (1999) 36-38.

LISTADO DE ABREVIACIONES

ABREVIACIÓN	SIGNIFICADO
PANI	Polianilina
PPy	Polipirrol
PT	Politiofeno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVK	Poli-9-vinilcarbazol
HCl	Ácido clorhídrico
PS	Poliestireno
PVA	Poli(vinil alcohol)
PVAc	Poli(vinil acetato)
UV-vis	Ultravioleta visible
3OT	3-octil tiofeno
P3OT	Poli.3-octil tiofeno
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
¹³ C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
NH ₃	Amoniaco
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
LUMO	Orbital molecular no ocupado más bajo
B	Anillo benzenoide
Q	Anillo quinoide
ES	Sal emeraldina
EB	Base emeraldina
PANI(ES)	Polianilina, sal emeraldina (en su estado oxidado)
PANI(EB)	Polianilina, base emeraldina (en su estado reducido)
VEH	Hamiltoniano efectivo de valencia
NMP	N-metil pirrolidona
APA	Ácido poliacrílico
ESR	Resonancia de spin electrónico
THF	Tetrahidrofurano
Pc	Punto de percolación
σ	Conductividad eléctrica
dc	Corriente directa
ac	Corriente alterna
PANI-PC	Polianilina-Policarbonato
P	Presión
V	Volúmen
T	Temperatura ó transmitancia en su caso
n	moles

R	Constante universal de los gases
N_0	Número de Avogadro
N	Número de moléculas del gas
k	Constante de Boltzmann
$E_{c.m}$	Energía cinética media
m	Masa
v	Velocidad
X_0	Fracción de átomos en el estado base
X	Fracción de átomos en el estado excitado
ΔG	Diferencia en la energía libre de Gibbs
ΔH	Diferencia en entalpía
ΔS	Diferencia en entropía
θ	Sitios con moléculas adsorbidas
$1-\theta$	Sitios vacíos
K_D	Constante de velocidad de desorción
K_A	Constante de velocidad de adsorción
τ	Tiempo promedio de permanencia de la molécula sobre la superficie
Q	Energía de interacción, calor de adsorción
M	Peso molecular
S	Área
c	Coefficiente de condensación
R_A	Velocidad de adsorción
R_D	Velocidad de desorción
E_A	Energía de activación de la adsorción
E_D	Energía de activación de la desorción
K	Coefficiente de adhesión
W	Watts
nm	Nanómetros
PVC	Poli(vinil cloruro)
OB	Puente óptico de punto nulo
PD	Fotodetector
dc-OB	Puente óptico de corriente directa
sw-OB	Puente óptico de switcheo
f	Frecuencia
Li	Longitud interna del puente
L	Longitud total
T_1, T_2	Transmitancias
OE	Elemento óptico
AFM	Microscopio de fuerza atómica
PM	Peso molecular
$Ni(dppp)Cl_2$	Cloruro de níquel II [1,3-bis(difenil-fosfino)propano]
R	Resistencia por cuadro
V	Voltaje
I	Corriente
S	Separación entre electrodos
SEM	Microscopía electrónica de barrido

v_s, v_{as}	Vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica
δ_s, δ_{as}	Vibraciones de deformación simétrica y asimétrica
α	Coefficiente de absorción
t	Espesor
eV	Electrón volt
ppm	Partes por millón
LOD	Límite de detección
$\Delta T/T$	Cambio de la transmitancia óptica
β	Constante de proporcionalidad
γ	Potencia
P^{γ}	Concentración del gas amoniaco elevado a una potencia
k_{ads}, k_{des}	Constantes cinéticas de adsorción y desorción