



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**ELECTROPOLIMERIZACIÓN IN-SITU DE ANILINA SOBRE
ÓXIDO DE INDIO-ESTAÑO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ALAN FUENTES CERVANTES



Cd. Mx.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor Pedro Roquero Tejeda**

VOCAL: **Profesor Miquel Gimeno Seco**

SECRETARIO: **Profesor Alberto Rosas Aburto**

1er. SUPLENTE: **Profesor José Esteban López Aguilar**

2° SUPLENTE: **Profesor Camiel Herman Cornelis Janssen**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 107. INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA. EDIFICIO F, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA _____

SUSTENTANTE:

ALAN FUENTES CERVANTES _____

INDICE

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. MARCO TEORICO.....	6
2.1. GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES	6
2.2. POLIANILINA.....	11
<i>Generalidades sobre la polianilina.....</i>	<i>11</i>
2.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA	14
<i>Contraión, el anión dopante.....</i>	<i>17</i>
<i>Influencia de la hidrólisis durante la polimerización oxidativa</i>	<i>19</i>
<i>Óxido de indio-estaño (ITO) como ánodo en dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVd).....</i>	<i>20</i>
3. MATERIALES Y METODOLOGIA	24
CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	24
DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	24
SELECCIÓN DE ELECTROLITO SOPORTE.....	26
ELECTROSÍNTESIS	26
CARACTERIZACIÓN	27
4. RESULTADOS Y DISCUSION	28
4.1. SELECCIÓN DE ELECTROLITO SOPORTE	28
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS.....	30
<i>Muestra 1001. (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, 100 mV/s).....</i>	<i>31</i>
<i>Muestra 1002. (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, 100 mV/s).....</i>	<i>34</i>
<i>Muestra 1003 (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, 100 mV/s).....</i>	<i>37</i>
<i>Muestra 1004 (HCl 0.25 M, anilina 0.25 M, 100 mV/s).....</i>	<i>39</i>
<i>Muestra 301 (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, 30 mV/s).....</i>	<i>41</i>
<i>Muestra 302 (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, 30 mV/s)</i>	<i>46</i>
<i>Muestra 303 (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, 30 mV/s)</i>	<i>48</i>
<i>Muestra 301PSS (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s).....</i>	<i>52</i>
<i>Muestra 302PSS (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s)</i>	<i>55</i>
<i>Muestra 303PSS (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s)</i>	<i>57</i>
5. CONCLUSIONES.....	60
6. REFERENCIAS	62

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio del electrodepósito de polianilina (PANI) sobre electrodos de polietilentereftalato recubiertos con óxidos de indio-estaño (PET-ITO). El electrolito empleado fue una disolución acuosa de ácido clorhídrico. Se usó una celda de tres electrodos en la que se aplicó un método potenciodinámico, haciendo barridos cíclicos del potencial de electrodo. Al oxidar al monómero, anilina, se inicia la reacción de polimerización para obtener PANI.

Se estudiaron diferentes composiciones (relaciones anilina/HCl) y dos valores de la rapidez de barrido de potencial (30 y 100 mV/s). Los depósitos obtenidos fueron analizados mediante microscopías óptica y electrónica de barrido, esta última acoplada con un sistema de análisis elemental.

Se encontró que el aspecto general, la morfología y la distribución de tamaño partícula de los depósitos obtenidos, presentan una alta sensibilidad con respecto de todos los parámetros de síntesis: un electrolito con amplio exceso de anilina con respecto de HCl conduce a depósitos amarillos, aparentemente de PANI en estado reducido (leucoemeraldina), con un patrón de nucleación poco común. Por otra parte, relaciones equimolares anilina/HCl conducen a un depósito verde, de PANI con características de emeraldina. En este caso, la velocidad de barrido permite controlar el grado de crecimiento, la morfología y la respuesta electroquímica de este material.

Por último, se estudió el efecto de una especie iónica que pudiera tener alguna influencia en la formación y crecimiento de la película de polímero. Se realizaron pruebas adicionando para-estirensulfonato de sodio como tensoactivo y modificador del medio y del depósito. Se encontró que los depósitos y las respuestas voltamperométricas no cambian mucho debido a la presencia de PSS (Poli (p-estiren sulfonato de sodio)), pero durante la caracterización de esta serie ocurrió un desprendimiento o disolución del depósito obtenido.

1. INTRODUCCIÓN

La polianilina (PANI) es un material que puede presentar relativamente altos valores de conductividad eléctrica (entre 1×10^2 y 1×10^3 S cm⁻²) dependiendo principalmente de las condiciones de síntesis. Por la vía electroquímica, la polianilina es obtenida fácilmente por oxidación anódica en fase acuosa. Por estas razones, y por sus importantes posibilidades de aplicación como material electroactivo, la polianilina es un material ampliamente estudiado.

Debido a la diferencia en color que exhiben los distintos estados de oxidación de la polianilina, una de sus aplicaciones más interesantes es en dispositivos electrocrómicos. Actualmente, en la Facultad de Química de la UNAM, se realizan trabajos sobre el desarrollo de celdas electroquímicas que funcionen como dispositivos electrocrómicos, potencialmente como capacitores o baterías y, en general, en aplicaciones de electrónica flexible. Estos dispositivos emplean electrodos de tereftalato de polietileno (PET) recubiertos de óxidos de indio-estaño (PET-ITO). Ambos materiales presentan una alta transmisión a la luz visible (transparencia). Su recubrimiento con un polímero conductor y electrocrómico permite obtener electrodos con una coloración que es controlable mediante el establecimiento de su potencial eléctrico.

La polianilina es insoluble en agua, pero es posible obtener dispersiones acuosas estables de polianilina, mediante el uso de otros polímeros, como el Poli (p-estiren sulfonato de sodio) (PSS), que actúan como soportes o plantillas de las cadenas de PANI. De esta manera se pueden preparar formulaciones de tintas conteniendo PANI. Estas tintas son usualmente aplicadas sobre los sustratos de PET-ITO con un aerógrafo, seguido de un proceso de secado. Esta técnica para obtener electrodos PET-ITO-PANI no tiene reproducibilidad. El espesor y cobertura de la superficie no son usualmente homogéneos, la carga de polímero suele variar con cada aplicación, y la reproducibilidad de la fabricación de electrodos es complicada.

En el marco de un proyecto amplio sobre el desarrollo de celdas electroquímicas flexibles, en este trabajo se estudió la síntesis electroquímica directa de polianilina sobre electrodos recubiertos con ITO. Dado que la PANI no es soluble en agua, pero su monómero, la anilina, lo es parcialmente, debe ser posible obtenerla por electropolimerización a partir de un electrolito acuoso.

En una celda de tres electrodos se estudiaron dos variables principales: la formulación del electrolito y la velocidad de barrido en la aplicación de ciclos de potencial. En este primer estudio se emplearon condiciones cercanas a los límites realistas de estas variables, por ejemplo, el uso de altas concentraciones de ácido clorhídrico o de monómero. Esta exploración deberá ser base para estudios detallados sobre concentraciones, aditivos, rapidez de barrido, y número de ciclos que permitan obtener los electrodos con las mejores características para la aplicación que se busca.

2. MARCO TEORICO

2.1. Generalidades de los polímeros conductores

La mayoría de los polímeros con aplicaciones tecnológicas no conducen la electricidad porque no tienen electrones libres que transporten carga eléctrica; la mayoría de ellos consiste en moléculas grandes con largas cadenas de átomos de carbono, y cada carbono tiene ocupados sus cuatro electrones de valencia, resultando en un polímero inerte, estable y sin ninguna propiedad como conductor eléctrico [1]. Por lo tanto al oír hablar de polímeros siempre surge la imagen clásica de plástico aislante. Y un polímero conductor de electricidad se antoja como un plástico cargado (conductor extrínseco).

Los plásticos cargados son formados por un polímero (generalmente termoplástico) al que se le adicionan partículas metálicas (o grafito conductor), esto les da su capacidad conductora. En cambio los polímeros inherentemente conductores de la electricidad (llamados también metales sintéticos) (ICP por sus siglas en ingles) son materiales avanzados y se diferencian de los plásticos cargados en que son intrínsecamente conductores. Los polímeros inherentemente conductores son especies orgánicas que poseen en la estructura de sus moléculas un sistema π conjugado en la estructura de sus moléculas. Las cargas deslocalizadas pueden moverse entre los elementos de la estructura (Figura 2.1); los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces $C = C$ (π) alternados con enlaces $C - C$ (σ) a lo largo de las cadenas [2] [3] [4].

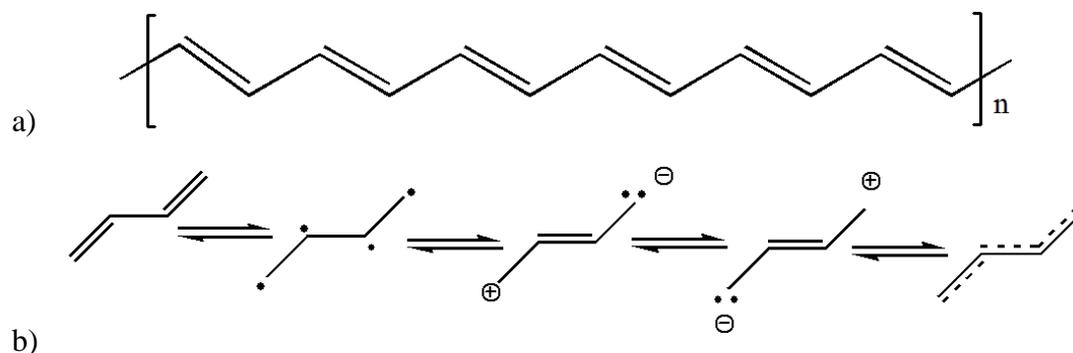


Figura 2.1 a) Estructura química del Poliacetileno b) Deslocalización de electrones en la molécula

En la década de los setenta Heeger, MacDiarmid (USA) y Shirakawa (Japón) [5] [6] descubren y desarrollan los polímeros conductores, principalmente el poliacetileno (figura 2.1.a), logro por el que se les otorga el Premio Nobel de química en el 2000 [6]. Desde entonces se ha encontrado que varios monómeros pueden formar polímeros conductores, comercialmente se encuentran tres importantes familias de metales sintéticos en el mercado: Polipirrol, Polianilina y Politiofeno: (figura 2.2)

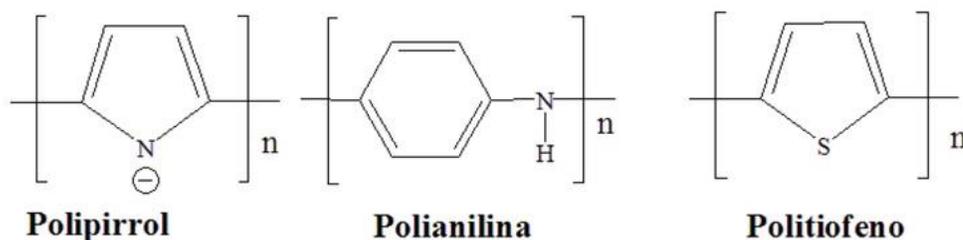


Figura 2.2 Tres unidades monoméricas que forman Polímeros Conductores

El descubrimiento, en 1973, del carácter metálico del polinitruro de azufre, polímero inorgánico, fue un primer paso esencial en el desarrollo de materiales poliméricos conductores. Otro descubrimiento de gran importancia fue anunciado por el grupo del profesor Friend, y se trata de desarrollo del primer diodo electroluminiscente basado en un polímero conductor [7].

Por polímero conjugado se entiende una macromolécula cuyo esqueleto está constituido de átomos de carbono, o de heteroátomos, cada uno de los cuales es poseedor de un

orbital atómico de carácter π . Estos orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares π deslocalizados a lo largo de las cadenas. En el caso hipotético de cadenas infinitas de átomos, las energías de los orbitales moleculares estarían muy cercanas entre sí y formarían una banda electrónica continua. La banda electrónica desocupada en mayor energía es llamada banda de valencia; la banda de menor energía ocupada por electrones es llamada banda de conducción. Ambas están separadas por un intervalo de energía inaccesible a los electrones, conocido como banda prohibida. En un polímero conjugado en estado neutro, la banda prohibida tiene una energía que varía comúnmente entre 2 y 3 electrón-volt (eV) lo que los ubica en la categoría de los aislantes o en la de los semi-conductores. De aquí se puede comprender la facilidad con que los polímeros conjugados pueden ser oxidados o reducidos. Mediante reacciones químicas o electroquímicas se puede convertir un material neutro aislante, en uno cargado, o dopado, conductor de la electricidad. Como se puede fácilmente agregar o remover electrones π a cadenas de polímeros conjugados, estos presentan bajos potenciales de ionización y afinidades electrónicas elevadas. Las reacciones de dopaje no afectan la cohesión de la estructura química que es mantenida esencialmente por electrones σ [7].

El interés en el desarrollo de estos materiales ha alcanzado gran auge, en un principio debido a su potencial, y con el avance de su estudio varias aplicaciones específicas surgieron en el campo de la microelectrónica. Ejemplos de ello son la fabricación de Circuitos impresos (ELASBERG- Alemania, ORMECON – Francia, ATOTECH- Francia) [2], Pantallas poliméricas electroluminiscentes (UNIAX – USA, CDT – Inglaterra) y condensadores (NEX – Japón, MATSUSHITA/PANASONIC – Japón) [2] [5], Conectores y ensamblaje de equipos (CIDETEC - España) [2]; la fabricación de películas o recubrimientos de protección antiestáticos o disipación electrostática (PANIPOL – Finlandia, BAYER – Alemania, DSM – Holanda, ORMECON – Alemania) [2]; recubrimientos anticorrosivos para la protección de sustratos metálicos, estos materiales pasivan y ennoblecen metales no nobles (ORMECON – Alemania, DMS – Holanda) [2] [5]; tejidos y fibras conductoras (MILLIKEN – USA, ONERA – Francia) [2] o TEI “Textiles Electrónicos Interactivos” (AITEK- España) [8] [9]. Otras aplicaciones técnicas implican su uso en electrodos de baterías, pantallas electrocrómicas y en electrocatálisis [5];

también sobresalientes son sus buenas propiedades de absorción de radiación electromagnética (especialmente IR y microondas) lo que favorece su empleo en telecomunicaciones, informática y electrónica.

Sumando a sus aplicaciones se encuentran algunas ventajas agregadas como su ligereza, menor costo y fácil manufactura. El rango de utilidad de estos materiales puede contemplarse mediante el amplio espectro de conductividad ajustable que los polímeros conductores cubren (figura 2.3).

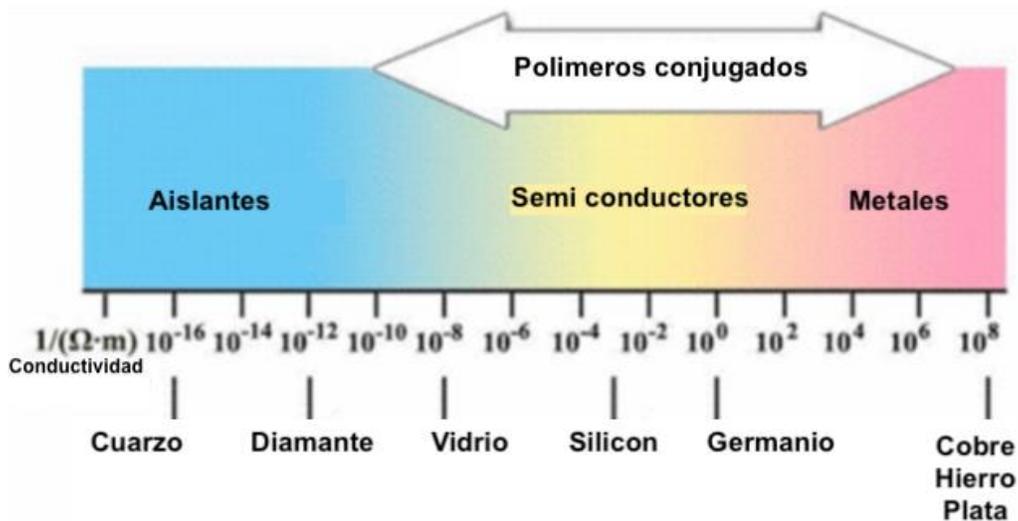


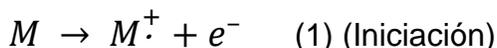
Figura 2.3 Comparación de la conductividad de los polímeros conjugados con otros materiales [10] [11]

El descubrimiento de los Premios Nobel de Química del 2000, se basa en que ellos observaron que, al oxidar el poliacetileno con cloro, bromo o yodo en fase vapor se dotaba a este con propiedades metálicas, incluyendo un incremento de 10^9 veces en su conductividad eléctrica original. Al tratamiento con halógenos se le llamo “dopado” por analogía con el dopado de semiconductores. La conjugación de enlaces π no es suficiente para que el polímero tenga una alta conductividad eléctrica. Es necesario incluir acarreadores de carga en la forma de electrones extra o “huecos” en el material; esto es lo que el dopante hace, remover o adicionar electrones al polímero [10].

La conductividad del polímero varía con el estado de oxidación. La oxidación supone la formación de radicales catión también llamados polarones o de dicaciones (bipolarones) a lo largo de la cadena del polímero. El principio de electroneutralidad se mantiene por la incorporación de contraiones (aniones), el “anión dopante” [3] [10].

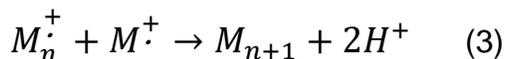
Existen dos principales formas de sintetizar polímeros conductores, la ruta química y la electroquímica. Casi todas las síntesis electroquímicas son polimerizaciones radical-radical por oxidación aniónica, y varias síntesis químicas son polimerizaciones por condensación o por la ruta oxidativa [11]. En muchos casos se prefiere la electropolimerización a la oxidación química, porque la oxidación anódica es un proceso rápido aunque no necesariamente más sencillo, se necesita el monómero y un disolvente adecuado. Se puede trabajar a temperatura y presión ambiente, condiciones nada restrictivas. Aunque para aplicaciones específicas, una atmósfera inerte y control de temperatura son útiles. Además de que con la síntesis electroquímica el polímero queda adherido al sustrato deseado y el dopaje se realiza de manera simultánea a la polimerización.

La electrosíntesis de un polímero implica la formación de un depósito en la superficie de un electrodo, lo que involucra nucleación y diferentes etapas de crecimiento. El mecanismo de electropolimerización aún no es completamente entendido, pero se sabe con certeza que el primer paso es la oxidación del monómero a un radical catión que da inicio a la propagación del proceso de polimerización:

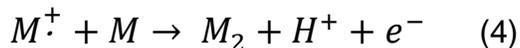


En la literatura se encuentran 2 vías propuestas para el inicio de la polimerización:

1. Policondensación de radicales-catión [3] [12] [13]:



2. Radical catión con monómero [3] [14]:



El potencial necesario para oxidar el monómero siempre es mayor que el requerido para oxidar el polímero, así como los dos procesos (formación de la película y su oxidación) ocurren simultáneamente. Pero la oxidación monomérica tiene lugar a sobrepotenciales más bajos sobre el polímero que sobre el metal [12].

2.2. Polianilina

La polianilina (PANI) es conocida desde 1862 [15], en ese entonces se empleaba en tintes e impresiones y se le llamaba “anilina negra”. Hoy en día la PANI es uno de los polímeros conductores más importantes y más ampliamente estudiados [16]; junto con el polipirrol ha recibido atención considerable como escudo ante radiación electromagnética y en recubrimientos anticorrosivos [17]. Al contrario de la mayoría de los polímeros conductores, la PANI puede prepararse en solución acuosa [18], puede sintetizarse fácilmente mediante métodos electroquímicos o químicos [19]. La síntesis por vía química es útil cuando se desea lograr una alta producción pero para ciertas aplicaciones se ha preferido la preparación electroquímica, entre otras ventajas debido a lo sencillo (relativamente) del control que se puede tener en las condiciones experimentales, las cuales afectan la estabilidad tanto como las propiedades químicas, eléctricas y electroquímicas del polímero [20]. De entre todos los polímeros conductores, la PANI es el único en el cual sus propiedades no solo dependen del estado de oxidación sino también de su estado de protonación / nivel de dopaje y de la naturaleza del dopante [21].

Generalidades sobre la polianilina

La PANI puede considerarse como un término general que describe diferentes materiales obtenidos de la polimerización oxidativa de la anilina [22]. La PANI puede existir en 4 diferentes estados de oxidación [15] que pueden diferenciarse unos de otros por el número de anillos quinoide o benzenoide que contienen [23] y por el color que adquiere en cada estado. Las tres formas bien definidas como poco conductoras son la leucoemeraldina base, que es la forma totalmente reducida; la emeraldina base, forma parcialmente oxidada y la pernigranilina base forma totalmente oxidada (Figura 2.4). La

emeraldina sal es también una forma parcialmente oxidada y es la única altamente conductora, de aquí el origen del interés por este material [15] [23] [24].

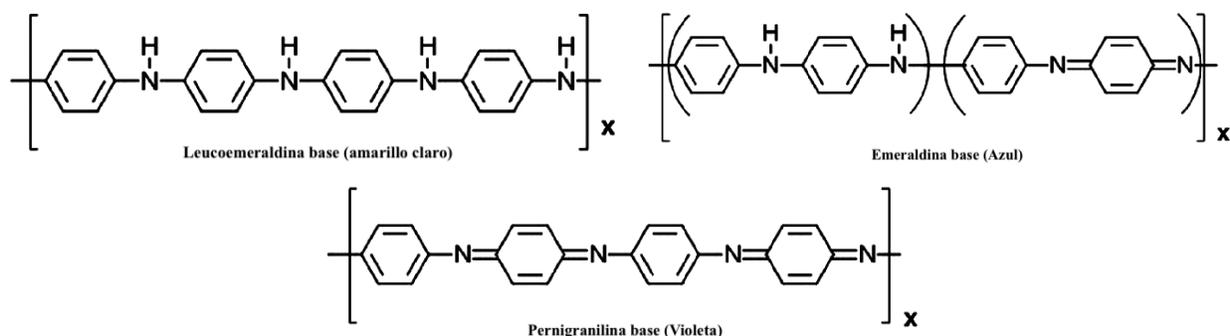


Figura 2.4 Formas no conductoras de la PANI

Como se mencionó en la sección 2.1, al oxidar el polímero se pueden formar ya sea radicales catión o bien dicaciones, por lo que la emeraldina sal puede presentar dos posibles organizaciones como polarón o como bipolarón [23] (Figura 2.5).

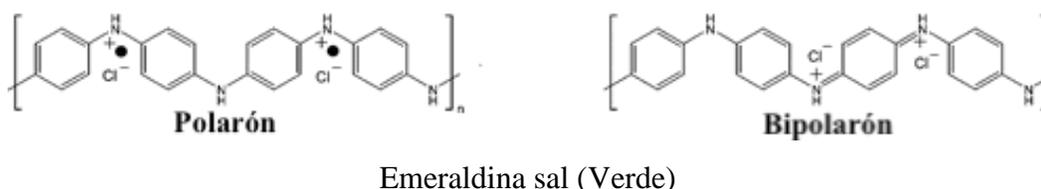


Figura 2.5 Forma conductora de la PANI, Emeraldina sal.

Como polaron, el polímero posee cargas deslocalizadas, lo que le permite alcanzar valores de conductividad metálicos. Al aumentar el grado de oxidación, se forman bipolarones, lográndose valores de conductividad máximos, pero el aumento de la presencia de bipolarones también puede ser indicio de una disminución de conductividad ya que indicaría el inicio de una desprotonación hasta alcanzar la forma de emeraldina base.

La emeraldina sal es fácilmente obtenida (Figura 2.6) por la protonación de la emeraldina base o por la oxidación de la leucoemeraldina base [24], lo que se puede conseguir por la exposición a ácidos o por dopado oxidativo, respectivamente [25]. En medios ácido u

oxidante los sitios amina son fácilmente protonados; la forma conductora se sintetiza mejor en medio ácido [26].

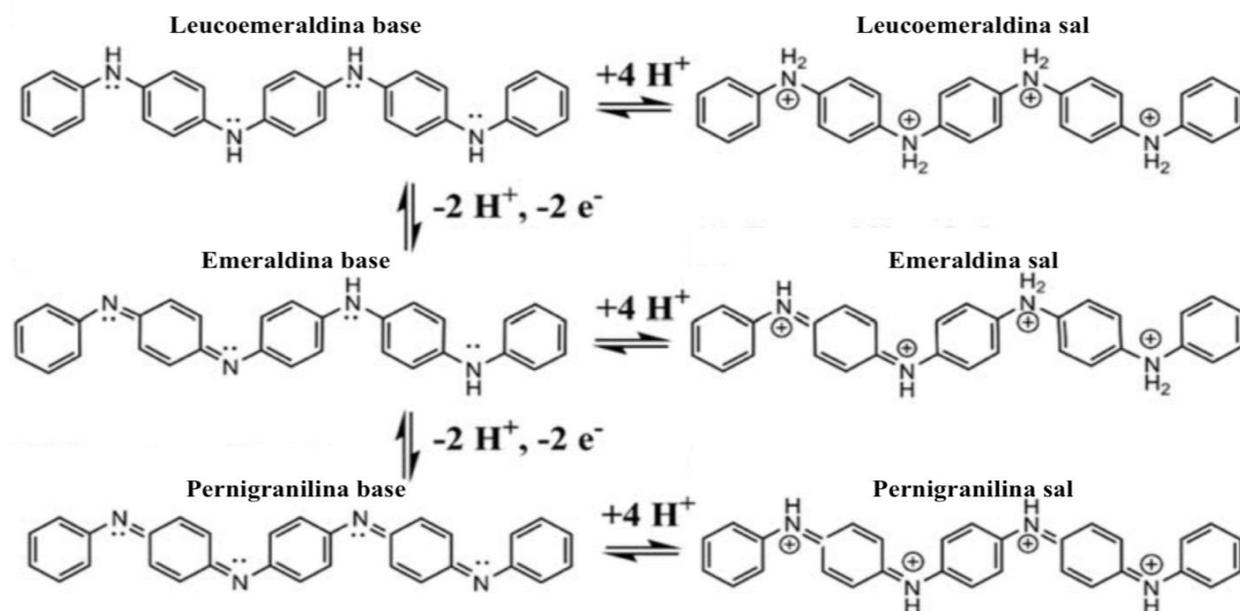


Figura 2.6 PANI, equilibrio redox.

La PANI protonada con ácidos inorgánicos (Tabla 2.1) es difícil de procesar. En el estado conductor no puede ser disuelta o fundida por debajo de su temperatura de descomposición [16], pero la emeraldina base sí puede serlo.

Tabla 2.1 Solubilidad de PANI-SO ₄ ²⁻ en varios solventes (27)		
Solvente	Esmeraldina sal	Esmeraldina base
Agua	Insoluble	Insoluble
Acetona	Insoluble	Insoluble
Formaldehído	Insoluble	Insoluble
Benceno	Insoluble	Insoluble
Acetonitrilo (ACN)	Insoluble	Insoluble
Etano (95%)	Insoluble	Insoluble
Propileno carbonato	Insoluble	Insoluble
Acido acético glacial	Muy ligeramente soluble	Ligeramente soluble
Acido acético (80%)	Muy ligeramente soluble	Ligeramente soluble
Dimetilformamida	Insoluble	Soluble
Dimetilsulfoxido	N/A	Soluble
Piridina	Insoluble	Soluble
Acido nítrico (conc)	Se descompone	Se descompone

Vailčnik et al., [27] determinaron que para fines de análisis (peso molecular promedio), el mejor solvente para la PANI (base) es una mezcla de NMP (1-metil-2-pirrolidinona),

TEA (triethylamina) y LiCl. En cambio Echeverría et al [28] comentan que empleando ácidos protónicos funcionalizados en lugar de dopar con ácidos inorgánicos comunes se mejora la solubilidad en solventes orgánicos y la miscibilidad con diferentes polímeros dieléctricos de la sal PANI. Por otro lado Shannon y Fernández [29] prepararon un material soluble en agua dopando a la PANI con pSS, lo cual ya había sido realizado anteriormente pero el material obtenido se reportó como soluble en solventes orgánicos [30] [31].

2.3. Síntesis electroquímica

Los métodos químicos de preparación carecen de un control preciso en las condiciones de reacción [32] y el problema de solubilidad podría causar inconvenientes al desear aplicar el polímero como película sobre un sustrato. Sin embargo, no es el caso de las técnicas electroquímicas de preparación, donde sobre un electrodo inerte (regularmente Pt, Au, Ni) que sirve como agente oxidante [15], el polímero queda adherido a la superficie del electrodo como resultado de su síntesis.

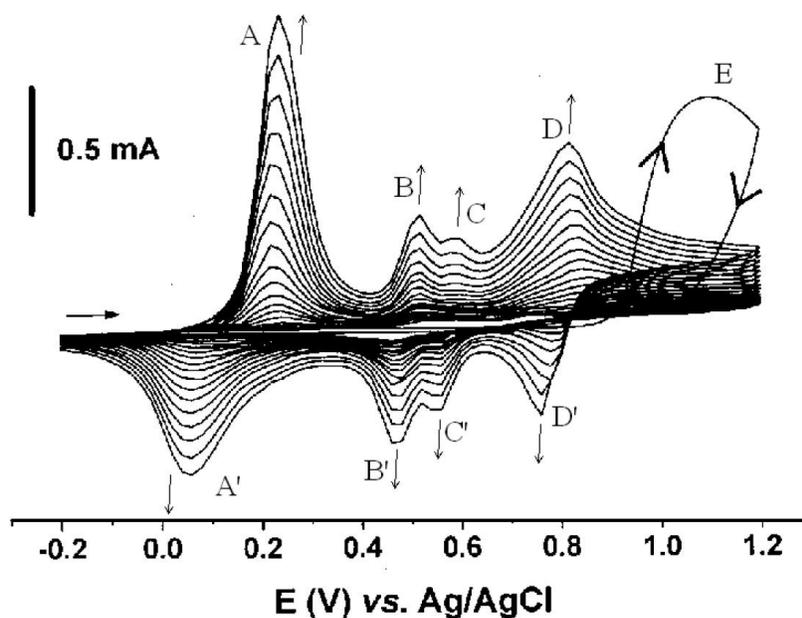


Figura 2.7 Voltamperograma cíclico típico del crecimiento de una película de PANI.

(Oro como sustrato, sol. Acuosa de anilina y H_2SO_4) [18]

Las técnicas electroquímicas comprenden métodos potenciodinámicos, potenciostáticos y galvanostáticos; de entre ellos se considera que con la aplicación de ciclos de potencial

(método potenciodinámico) se pueden conseguir películas de adhesión, uniformidad y propiedades ópticas superiores [18] [32]. La figura 2.7 muestra un típico voltamperograma cíclico del crecimiento de una película PANI, donde el incremento en la corriente con cada ciclo es una medida directa del incremento de la superficie del polímero y una medida de su rapidez de crecimiento [6].

El pico anódico “E” se presenta durante el primer ciclo de potencial aproximadamente en 1V vs ECS (Electrodo de Calomel Saturado) y corresponde a la oxidación de la anilina [33], que forman radicales cationes (Figura 2.8); conforme avanza el ciclado, este pico disminuye y finalmente desaparece.

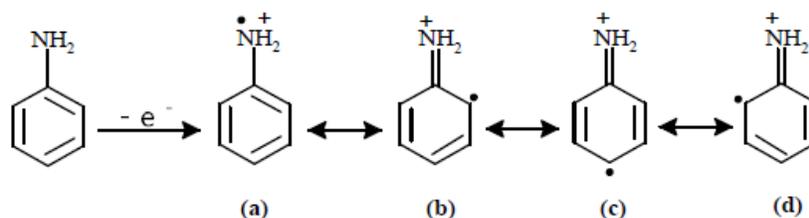


Figura 2.8 Oxidación de la anilina a radical catión

La polimerización de la anilina podría llevarse a cabo conforme a la ecuación 2 de la forma siguiente. Después de la formación del radical-catión, ocurren reacciones de acoplado, desprotonación y oxidación de un electrón, que regenera el sistema radical-catión:

En la figura 2.7, también pueden apreciarse 2 pares de picos principales (A/A' y D/D') y dos pares menores intermedios (B/B' y C/C'). El primer pico anódico “A” es asignado al paso a la forma conductora (leucoemeraldina / emeraldina) con la formación de polarones. Ya que la organización bipolarónica no involucra transferencia de carga no puede verse en el voltamperograma [34]. El pico “D” corresponde al paso a la forma totalmente oxidada o completamente desprotonada (emeraldina / pernigranilina) [34] [35], aunque también se cree que en esta zona se encuentra la formación del bipolaron [32] [33]; no menos importante es el hecho de que se ha observado que a potenciales más altos que el pico D (sin la oxidación de anilina), hay un incremento del peso del depósito y que el polímero crece tanto como la especie oxidada que se produce en el pico D se genere [18]. También Lund et al. [5] mencionan que no se observa depósito

fuera del rango donde el monómero y pequeños oligómeros son oxidados. En general la forma y la posición de los picos depende de varias variables experimentales como las condiciones de preparación, rapidez de barrido de potencial, la composición del electrolito soporte, etc.

Los pares de picos pequeños (B/B' y C/C') localizados entre los dos pares principales corresponden a productos de degradación formados durante la electrólisis, que usualmente se identifican como los pares redox p-quinona / p-hidroquinona y p-quinoinmina /p-aminofenol [33] [36]. Sin embargo, más recientemente S-Y Hong et al. [37], asignaron estos picos a la oxidación de especies diméricas, entre ellas p-aminodifenilamina (B/B') y bencidina (C/C'), identificándose como los mayores intermediarios en la reacción de polimerización de la anilina en medio ácido (70).

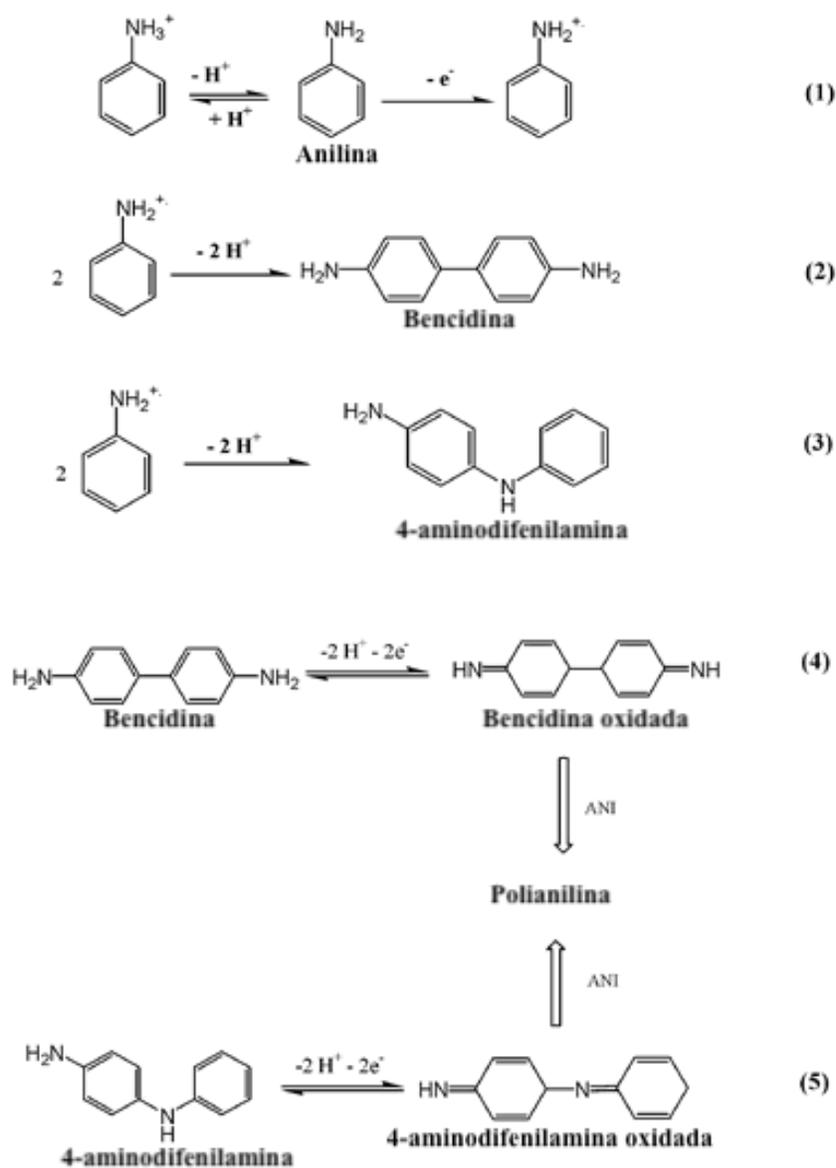
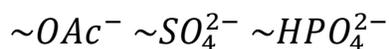
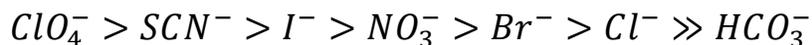


Figura 2.10 Mecanismo de oxidación, dimerización y polimerización de la anilina [24]

Contraión, el anión dopante

El contraión puede ser desde un ion inorgánico simple, hasta moléculas orgánicas de tamaño considerable. Se pueden usar solventes orgánicos como acetonitrilo, nitrobenzeno o nitrometano; pero también es usual agua, disoluciones de H_2PO_4 o CF_3SO_3H (ácido trifluorometanosulfónico) o sales fundidas [14].

Aunque la calidad del polímero es grandemente influenciada por factores como impurezas, material del electrodo, presión, concentración, temperatura, y co - monómeros; el punto crítico es la densidad de corriente, la formulación del electrolito, y especialmente el anión dopante. Las propiedades del contraión influyen de manera importante las propiedades del polímero Pauliukaite et al [26] observaron que se conseguían mayores corrientes en el pico “A” cuando empleaban soluciones de HCl o HNO_3 y corrientes más bajas al emplear H_3PO_4 , por lo que la carga del anión refleja un efecto mayor que el tamaño del contraión ($NO_3^- < PO_4^{3-} < ClO_4^- < SO_4^{2-}$). La movilidad del anión es el factor más importante. Choi y Park [18] atribuyeron las diferencias de comportamiento de crecimiento de PANI al efecto hidrofóbico de los diferentes electrolitos y que puede explicarse por la serie de Hofmeister de los aniones:



La serie representa la liofilidad, la afinidad que tienen los aniones para permanecer en solución, por lo que la rapidez de la reacción de polimerización será $H_2SO_4 > HClO_4$, obteniéndose diferentes morfologías. El crecimiento lento también puede conseguirse disminuyendo la concentración de anilina [13] y disminuyendo la temperatura [39]. Un crecimiento lento genera una película con estructura más compacta, lisa, distribución uniforme y mejor adherida a la superficie del electrodo. Por lo tanto, un crecimiento acelerado acarrea una superficie rugosa (escamosa) y adhesión pobre. Cuando más compacta es la película de polímero la conductividad de la PANI mejora [39].

La selección de un ácido en particular influye las propiedades de la PANI. Algunas aplicaciones requieren un método específico de protonación. Si no hay ácido, la conductividad es baja. Alta concentración de un ácido reduce la conductividad de la PANI, y si es mayor a 5M, el polímero no tiene conductividad.

Influencia de la hidrólisis durante la polimerización oxidativa

Se ha descrito en la literatura, que bajo ciertas condiciones experimentales, el proceso de crecimiento de los polímeros de anilina, compite con un proceso de degradación o hidrólisis del polímero, produciendo p-benzoquinona como uno de los principales productos de la hidrólisis (figura 2.11). La influencia de esta reacción de degradación depende en gran manera del nivel de acidez en el que se sintetiza el polímero [24], por lo que el control de pH es un aspecto fundamental para la obtención de polímeros de anilina, ya que se ha observado que cuando la hidrólisis compite con la polimerización, la conductividad del polímero se ve muy afectada.

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

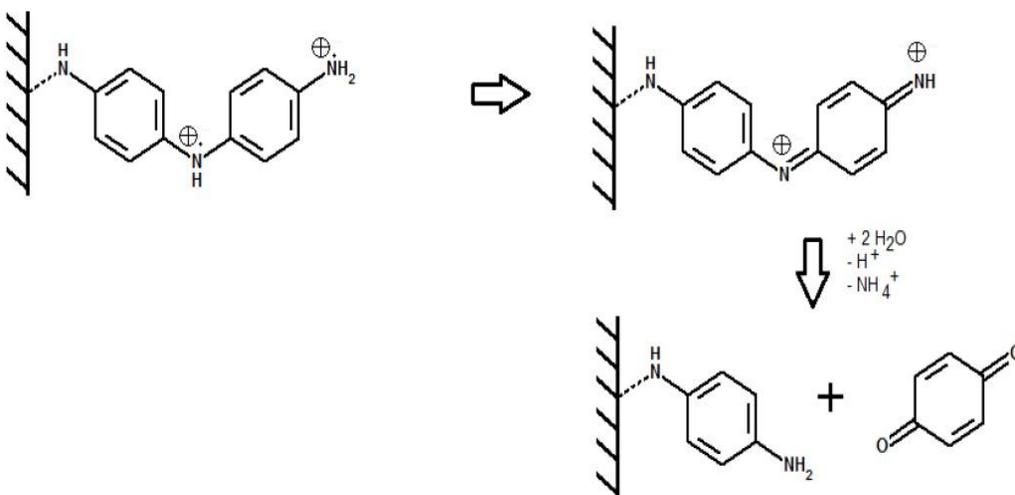


Figura 2.11 Esquema de la hidrólisis de PANI

Óxido de indio-estaño (ITO) como ánodo en dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVd)

En los últimos años el campo de los óxidos conductores transparentes (TCOs, por sus siglas en inglés) ha tenido incremento dramático en el interés de la comunidad científica. Existen diversos motivos, uno de los más importantes es el incremento en la producción de los electrónicos portables, pantallas, electrónicos flexibles, ventanas multifuncionales, celdas solares y transmisores; que utilizan para su funcionamiento TCOs [26].

Los TCOs no son ni 100% ópticamente transparentes ni presentan conductividad metálica. La transparencia óptica requiere band gaps mayores a 3.3 eV por lo que, en el contexto de la teoría de bandas, sería un material aislante. En este sentido, los TCOs son materiales excepcionales, ya que estos hallan su utilidad en un compromiso entre una superficie de transmisión dentro del intervalo del espectro UV-vis/NIR y una moderada conductividad eléctrica (semiconductores). Esta combinación se logra en varios óxidos de uso común – In_2O_3 , SnO_2 , ZnO y CdO . En el estado estequiométrico no dopado, estos materiales se comportan como aislantes con un band gap óptico de alrededor de 3 eV.

El dopado por sustitución con iones de distinta valencia es el enfoque más utilizado para generar portadores de carga en TCO. Esto permite un mejor control sobre las propiedades ópticas y de transporte tanto como una mejor estabilidad ambiental de las películas de TCO. Tradicionalmente elementos del mismo periodo y del siguiente grupo, e.g. $Sn^{4+} - In^{3+}$, e $In^{3+} - Cd^{2+}$, se piensa proporcionan una mejor compatibilidad y, por lo tanto, menor perturbación en el cristal huésped y la estructura electrónica. Además, remover un átomo de oxígeno de un óxido metálico deja dos electrones extra en el cristal; si uno o ambos de estos electrones se convierten en portadores libres, aumentará la conductividad [27].

Dentro de los TCOs, el óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV), (ITO) es muy utilizado debido a que ofrece la más alta transmisividad disponible para luz visible

combinada con la menor resistencia eléctrica. El ITO es un conductor tipo n, altamente degenerado, semiconductor de amplio band gap que debe su relativamente baja resistividad eléctrica a su alta densidad de portadores libres. La densidad de portadores de carga del ITO puede ser de hasta 2×10^{21} unidades/cm³ por dopaje con SnO_2 10%. Las películas delgadas de mejor calidad de ITO normalmente se producen vía “magnetron sputtering” o evaporación de haz de electrones activada, y tienen una resistividad cercana a $2.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [26].

Una importante aplicación del ITO es como electrodo en dispositivos semiconductores, tales como celdas solares o en OLEDs [28] [29]. Para lo cual es útil tomar en cuenta los valores de función trabajo de cada uno de los materiales, Φ . Es interesante observar en la figura 2.12 que la banda de conducción mínima del In_2O_3 está por debajo del nivel Fermi del metal puro. Este comportamiento distingue a los mejores TCOs tipo n de los óxidos normales.

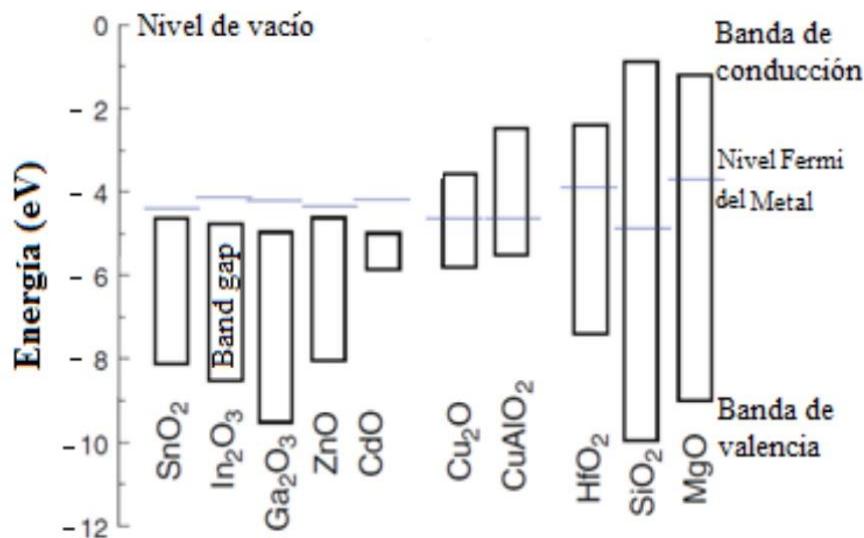


Figura 2.12 Band gap de varios óxidos y nivel fermi de sus respectivos metales puros

En el pasar de los últimos años se han utilizado diversos tratamientos superficiales para generar grupos hidroxilo superficiales anclados a la estructura del TCO [30] [31] [32].

Estos grupos se emplean como sitios para unir covalentemente monocapas de pequeñas moléculas tiónicas o ferropénicas a electrodos de ITO con el fin de mejorar el contacto entre el TCO con la capa extractora de huecos (figura 2.13) y así incrementar las eficiencias de conversión obtenidas en OPVs [33].

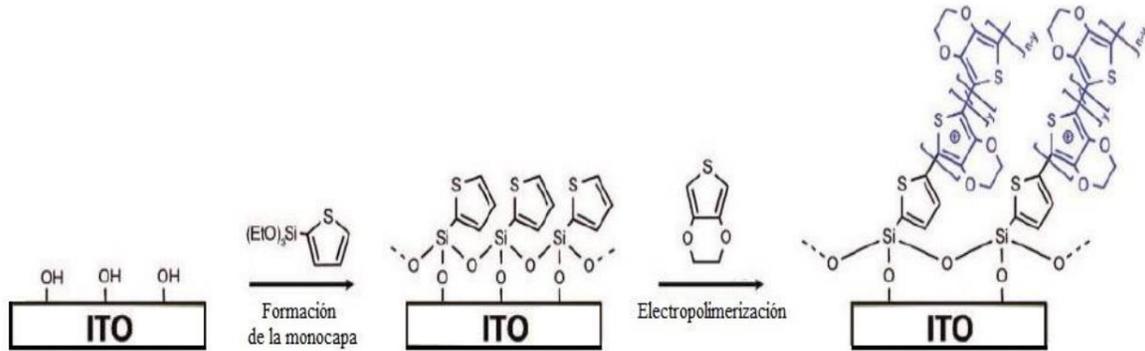


Figura 2.13 Esquema de la modificación superficial de ITO con una monocapa de trietoxi-2-tienilsilano y posterior electrodeposición de PEDOT

Los estudios realizados con XPS ayudaron a dilucidar la estructura superficial de los electrodos de ITO, su composición y cambios con los tratamientos descritos (Figura 2.14) [34]. Se observó que las mejores propiedades (energía superficial, polaridad, rugosidad, resistencia lámina, función trabajo, eficiencia de conversión energética en OPVs) se presentan con el tratamiento dado al ITO con plasma de oxígeno o aire, debido a que este tratamiento genera gran cantidad de hidroxilos superficiales enlazados a la fase ITO (InOOH), mas no de hidróxidos superficiales libres ($\text{In}(\text{OH})_3$) que disminuyen la conductividad superficial del electrodo.

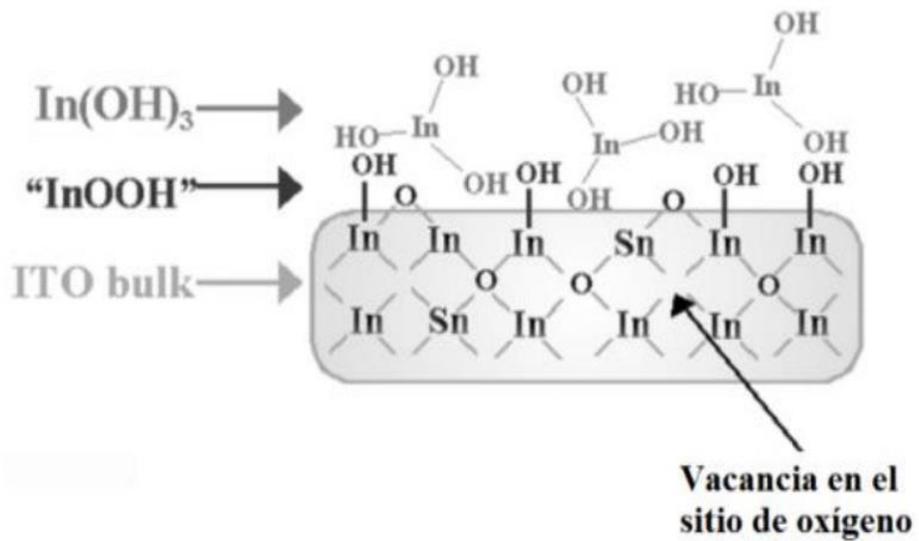


Figura 2.14 Vista esquemática de la superficie de ITO con generación de grupos hidroxilos superficiales

3. MATERIALES Y METODOLOGIA

Condiciones experimentales

Se empleó anilina (99%, grado reactivo, Sigma-Aldrich) como monómero, $HClO_4$ (70%, Fluka), HCl (37%, Reoproquifin), PET recubierto por óxido de indio-estaño (PET-ITO) (resistividad de $100 \Omega/cm^2$, Aldrich) y agua desionizada.

Un potenciostato VoltaLab PST050 se utilizó en todos los experimentos, con una celda de tres electrodos, la celda electroquímica conteniendo una lámina de PET-ITO con una longitud de 45 mm y 10 mm de ancho, como electrodo de trabajo; como electrodo auxiliar una barra de carbono de 5 mm de diámetro, y un electrodo de referencia de Calomel Saturado. Los valores de potencial se reportan referidos a este electrodo.

Diseño de la celda electroquímica

Con un tapón horadado, un vaso de precipitados de 100 mL, una barra de carbono, un electrodo de referencia de Calomel saturado (ECS), una lámina de 10mm x 45 mm de PET-ITO y 3 cables caimanes, se elaboró una celda electroquímica estándar para las pruebas electroquímicas correspondientes a este estudio, esta se muestra en la figura 3.1. La distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo fueron constantes, al igual que la posición del electrodo auxiliar.

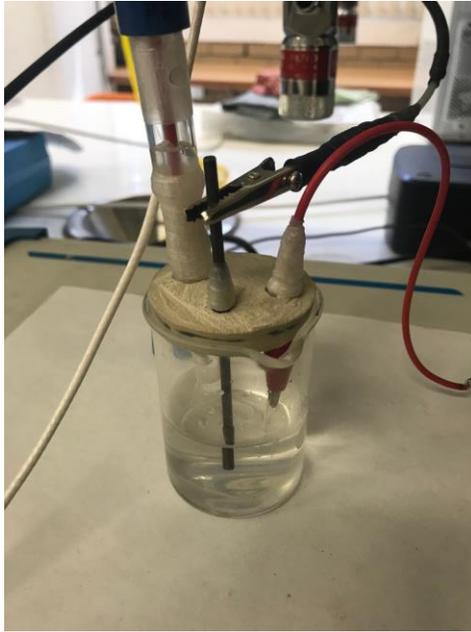


Figura 3.1 Celda electroquímica montada

Las celdas de PET-ITO fueron cortadas en tiras de 45mm x 10 mm y se adhirió una cinta de cobre doblada a ambos lados del PET-ITO de 10 mm x 20 mm en la parte superior, como se muestra en la figura 3.2 para, de esta forma, favorecer el contacto de la celda con el cable caimán y evitar errores por falta de contacto entre los mismos.

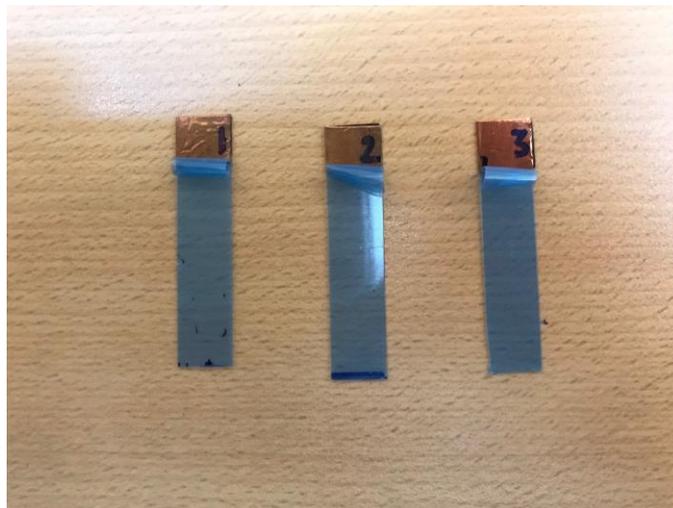


Figura 3.2 Preparación de electrodos PET-ITO

Selección de electrolito soporte

Se hicieron pruebas de voltamperometría para diferentes concentraciones (0.5 M y 0.25 M) de 2 electrolitos soporte (HCl y $HClO_4$), para elegir el electrolito de trabajo, y su concentración en el medio.

Electrosíntesis

Se diseñaron diferentes sistemas variando las combinaciones de concentraciones pero manteniendo una relación equimolar entre ellas en la disolución así como el electrolito soporte en ella:

- Anilina 0.5M y HCl 0.5M
- Anilina 0.25M y HCl 0.25M

Se diseñaron diferentes sistemas variando las combinaciones de concentraciones en la disolución así como el electrolito soporte en ella:

- Anilina 0.5M y HCl 0.5M
- Anilina 0.25M y HCl 0.5M
- Anilina 0.5M y HCl 0.25M

Para todos los sistemas primero se adicionó la solución de HCl en el interior y posteriormente la anilina. La polianilina fue sintetizada por medio de la aplicación de ciclos de potencial, con rapidez de barrido de 100 mV/s y 30 mV/s, entre -300 y 1200 mV vs. ECS. Se aplicaron 50 ciclos.

Se compararon las capas de PANI sintetizadas a diferentes velocidades de barrido para determinar cuál de ellas es óptima, tomando en cuenta el aspecto general de la capa depositada.

Después de esto, con la velocidad de barrido óptima, se diseñaron 3 nuevos sistemas con la adición de PSS 0.01 molar para analizar su influencia en la síntesis de PANI. Siendo estas las que se muestran:

- Anilina 0.5M, HCl 0.5M y PSS 0.01M
- Anilina 0.25M, HCl 0.5M y PSS 0.01M
- Anilina 0.5M, HCl 0.25M y PSS 0.01M

En la siguiente tabla se muestran las configuraciones, y se da un nombre clave a estas:

Muestra	Anilina (M)	HCl (M)	PSS (M)	Velocidad de barrido (mV/s)
1001	0.5	0.5	0	100
1002	0.25	0.5	0	100
1003	0.5	0.25	0	100
1004	0.25	0.25	0	100
301	0.5	0.5	0	30
302	0.25	0.5	0	30
303	0.5	0.25	0	30
301PSS	0.5	0.5	0.01	30
302PSS	0.25	0.5	0.01	30
303PSS	0.5	0.25	0.01	30

Tabla 3.3 Descripción de muestras y su configuración en el sistema

Caracterización

Una vez que las placas están listas en la electrólisis, estas son enjuagadas con agua desionizada y secadas. Fueron caracterizadas en una disolución de HCl 0.5 M, aplicando 10 ciclos y velocidades de barrido de 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s.

También se llevó a cabo una caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) en algunas muestras de interés, así como un mapeo elemental en las que se observó que este fuera de utilidad.

El microscopio electrónico de barrido utilizado es un modelo JEOL JSM-5900-LV, con un voltaje de aceleración de 0.3 a 3 kV (pasos de 100V), 3 a 30 kV (pasos de 1kV) y una capacidad de amplificación de 18X a 300,000X.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Selección de electrolito soporte

Se estudiaron dos posibles ácidos como electrolito soporte, los cuales fueron HCl y $HClO_4$ con el fin de que los aniones (Cl^- y ClO_4^-) sirvan como dopantes del polímero. Primero se prepararon disoluciones de $HClO_4$ 0.5 M y 1 M para establecer la ventana electroquímica de este electrolito. Se midió el potencial de circuito abierto para después iniciar los barridos de potencial.

Se encontró, como se puede ver en la figura 4.1.1 que, en la disolución $HClO_4$ 0.5 M, a potenciales debajo de -0.53 V y arriba de 1.94 V vs. ECS, ocurren reacciones de reducción y oxidación respectivamente, que delimitan la ventana electroquímica. Por otra parte, se observó que el electrodo se degrada en este medio posiblemente por disolución de alguno de los óxidos metálicos.

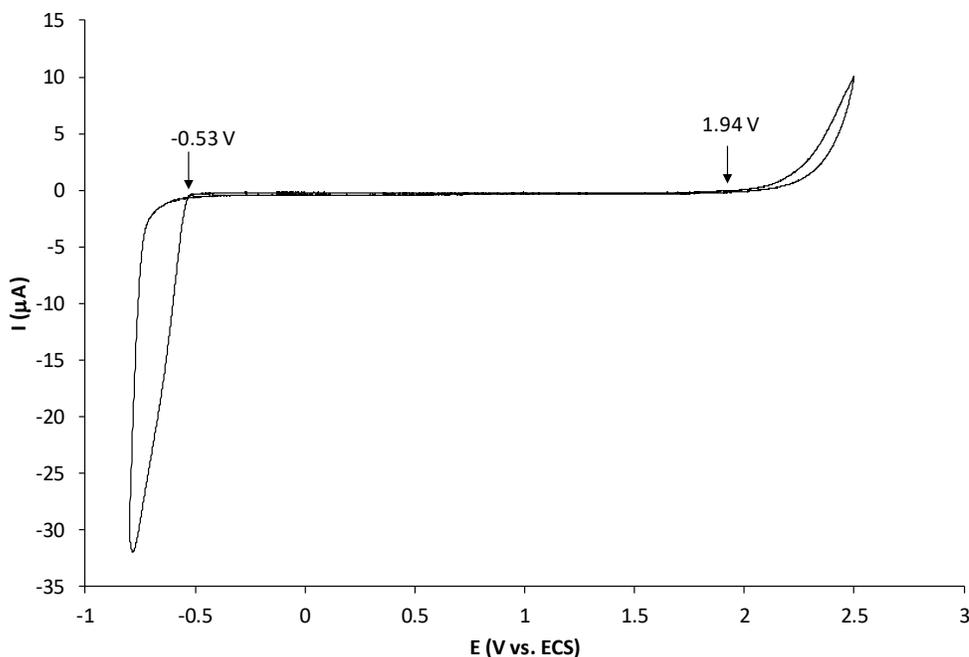


Figura 4.1.1. Ventana electroquímica del PET-ITO en $HClO_4$ 0.5 M.

Posteriormente, se procedió a la síntesis de la polianilina en este medio. Primero se hizo una prueba de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés: Open Circuit

Potencial) para saber en qué valor empezarían los barridos de potencial, que se llevaron a cabo de -39, a 800, a -300 mV vs ECS. Se aplicaron 50 ciclos con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Se presentan picos de oxidación y reducción que pueden ser atribuidos a la polianilina (figura 4.1.2), pero durante el experimento, después del ciclo 2 se notó que el electrodo de trabajo se pasivó: no hubo más crecimiento de la densidad de corriente. Al examinar el electrodo este se encontraba degradado, por lo que se concluyó que el $HClO_4$ no era el electrolito soporte indicado para este estudio. Se decidió cambiar el electrolito soporte a HCl ya que Pauliukaite et al [26] observaron que se conseguían mayores densidades de corriente (i) cuando empleaban soluciones de HCl.

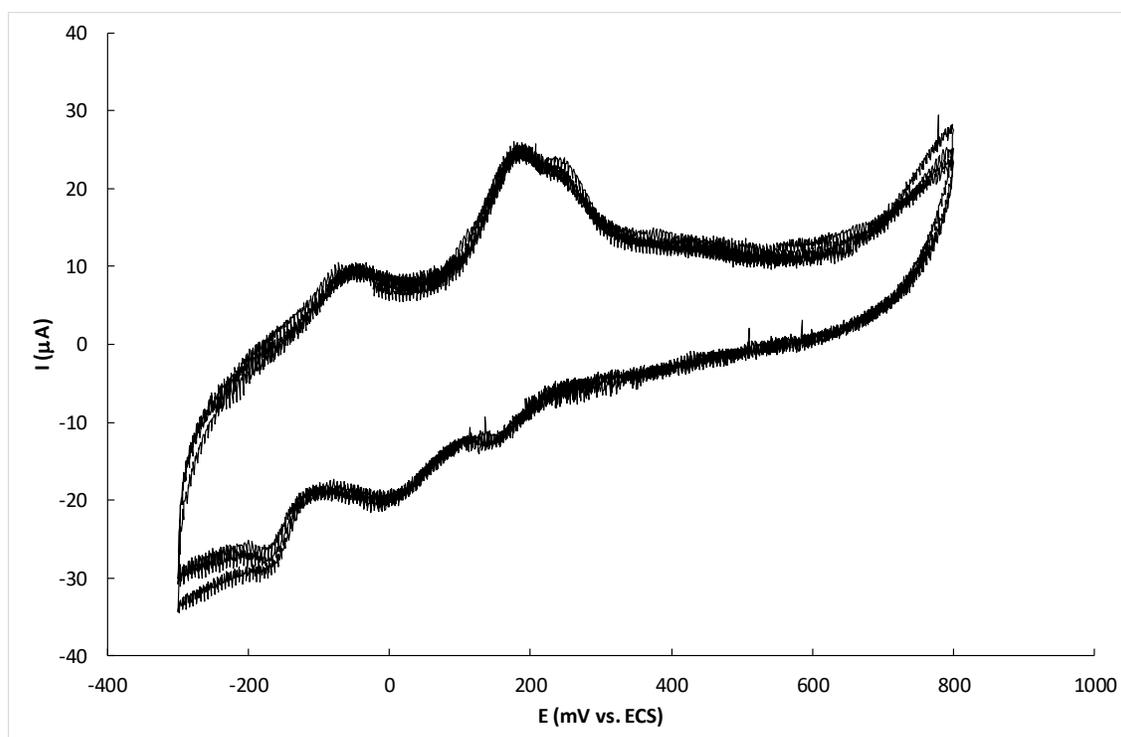


Figura 4.1.2 Síntesis PANI en $HClO_4$ 0.5 M, anilina 0.1 M con barrido de -300 a 800 mV

Se encontró, como se puede ver en la figura 4.1.3, que para la disolución HCl 0.5 M, a potenciales por debajo de -0.5 V y por encima de 1.8 V vs. ECS, ocurren reacciones de reducción y oxidación respectivamente, que delimitan la ventana electroquímica. Por otra parte, se observó que el electrodo no se degrada en este medio, como ocurrió con el ácido perclórico. Esta ventana electroquímica no es tan amplia como la del $HClO_4$ pero permite trabajar dentro de los límites establecidos en la figura 2.7 para la polimerización

de anilina, por lo que se decidió escoger HCl como el electrolito soporte, además de que este no ataca al soporte de PET-ITO. Todos los resultados a partir de aquí se obtuvieron en electrolitos acuosos con HCl.

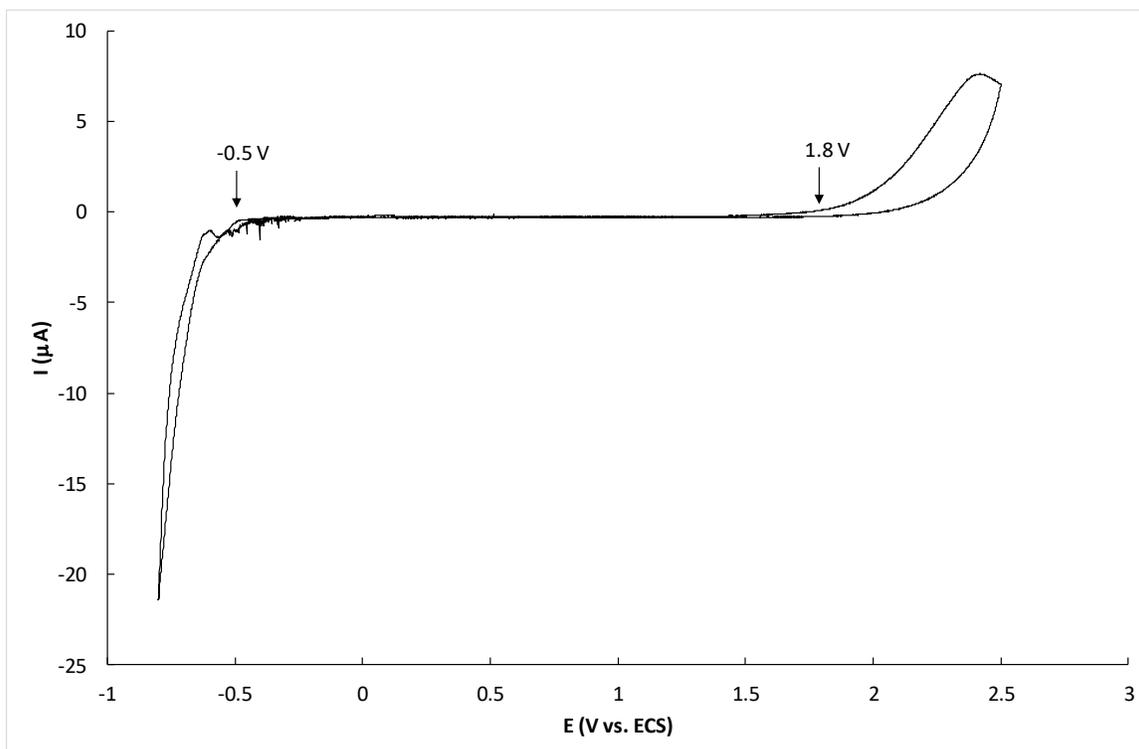


Figura 4.1.3 Ventana electroquímica del PET-ITO en HCl 0.5 M

4.2. Síntesis y caracterización de electrodos

Los resultados se encuentran en el orden de la tabla 4.2.0. Para cada muestra, primero se presentan las curvas voltamperométricas (corriente-potencial) de la síntesis; después las imágenes de microscopía y finalmente las caracterizaciones voltamperométricas de cada electrodo en un electrolito HCl 0.5 M, después de ser enjuagado y secado.

Muestra	Anilina (M)	HCl (M)	PSS (M)	Velocidad de barrido (mV/s)	Descripción
1001	0.5	0.5	0	100	Película gris-verde
1002	0.25	0.5	0	100	Polimerización en interface
1003	0.5	0.25	0	100	Deposito amarillo
1004	0.25	0.25	0	100	Película gris-verde
301	0.5	0.5	0	30	Deposito verde
302	0.25	0.5	0	30	Polimerización en interface
303	0.5	0.25	0	30	Deposito amarillo
301PSS	0.5	0.5	0.01	30	Película verde
302PSS	0.25	0.5	0.01	30	Polimerización en interface
303PSS	0.5	0.25	0.01	30	Deposito amarillo

Figura 4.2.0 Descripción de muestras y su configuración en el sistema

Muestra 1001. (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, 100 mV/s)

Las curvas corriente-potencial obtenidas durante la síntesis de la película son presentadas en la figura 4.2.1. En los primeros dos ciclos se observan dos picos de oxidación y dos de reducción. Al avanzar la aplicación del barrido cíclico, los procesos de oxidación y reducción son englobados en una onda anódica y una catódica, respectivamente, cuyos potenciales de pico se desplazan, el anódico hacia valores más altos, y el catódico hacia más bajos. Se alcanza un máximo en ambas corrientes y en los últimos ciclos la corriente decae, posiblemente porque el área del depósito poroso alcanza un límite, o porque la película se pasiva y pierde conductividad.

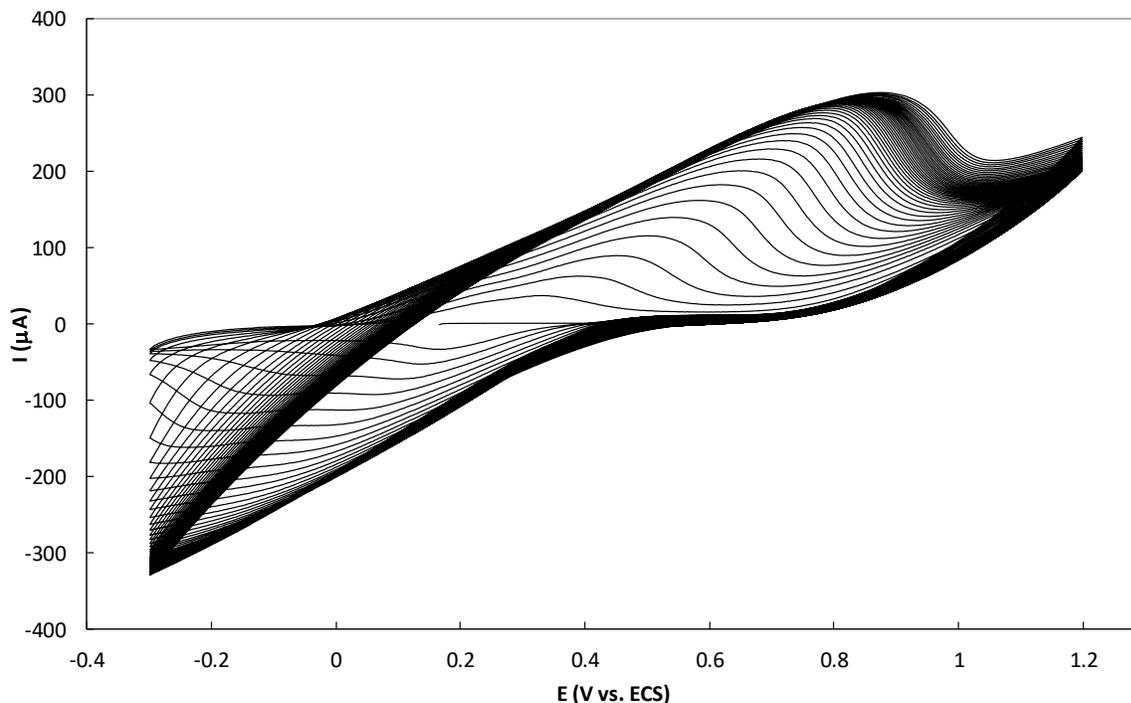
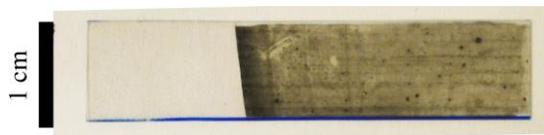


Figura 4.2.1 Voltamperograma de la síntesis de polianilina en la muestra 1001

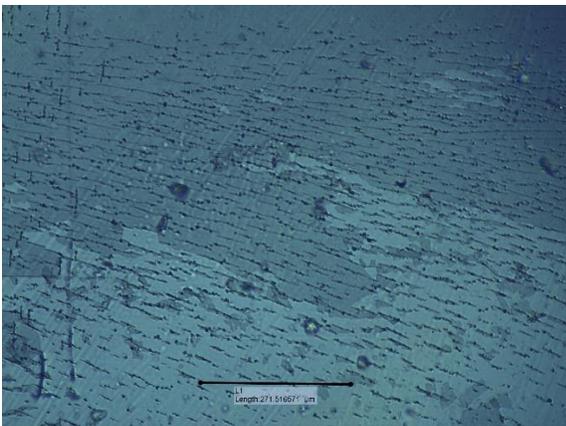
En la figura 4.2.2. se presentan imágenes del electrodo obtenido. Una película gris-verde se observa a simple vista y en el microscopio óptico. Sin embargo, en el microscopio electrónico la estructura que se observa es la del óxido de indio-estaño.

La caracterización del electrodo en un medio HCl 0.5 M, sin monómero, presentada en la figura 4.2.3, revela un material de muy pobre conductividad y sin actividad redox, con corriente eléctrica en magnitud de nano-amperes para un intervalo de potencial de 1.5 V y muy baja dependencia de la rapidez de barrido. Este electrodo no tiene las características adecuadas para la aplicación buscada.

a)



b)



c)

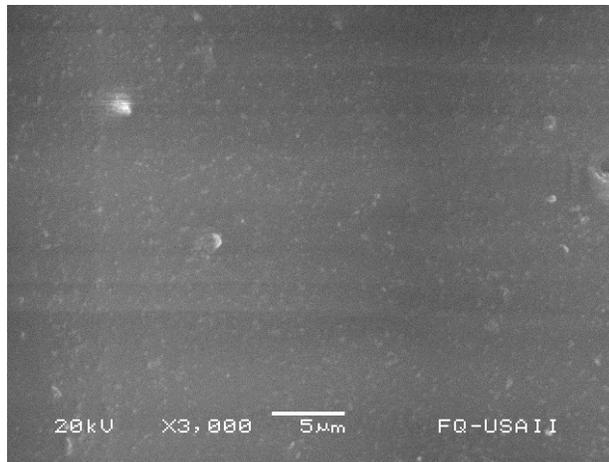


Figura 4.2.2. Imágenes del electrodo 1001. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) microscopía electrónica de barrido de electrones retro dispersados

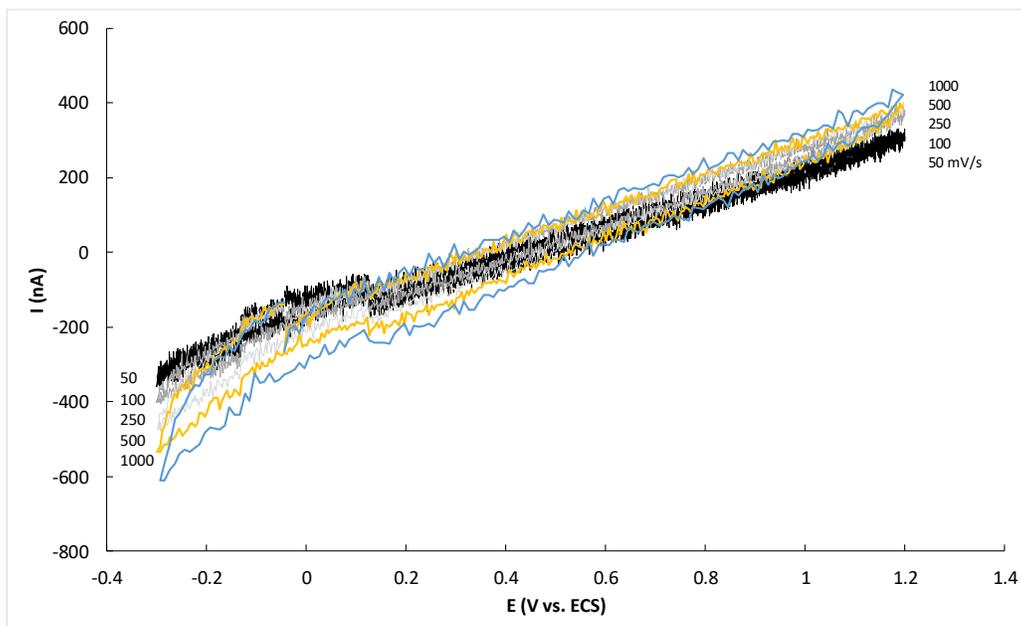


Figura 4.2.3. Caracterización voltamperométrica del electrodo 1001, en HCl 0.5 M, con rapidezces de barrido 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s

Muestra 1002. (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, 100 mV/s)

En la figura 4.2.4. se muestran los primeros tres ciclos de la síntesis, donde se observa la oxidación del monómero en altos potenciales ($E > 0.8$ V vs. ECS) y, en el barrido hacia potenciales negativos, las ondas catódicas de las transiciones pernigranilina \rightarrow emeraldina (0.39 V vs. ECS), emeraldina \rightarrow leucoemeraldina (0.06 V vs. ECS), y las correspondientes anódicas (0.17 y 0.5 V vs. ECS) en el barrido siguiente hacia potenciales positivos. En estas etapas ocurre la formación de núcleos de polímero. A partir del 3er ciclo, la nueva fase sólida crece a partir de estos primeros núcleos (figura 4.2.5.) mostrando una onda anódica amplia, cuyo potencial de pico se desplaza de 0.17 a 0.43 V durante el transcurso de los barridos, así como dos ondas catódicas en 0.4 y 0.1 V. Este comportamiento (picos bien definidos que se desplazan poco con el ciclado, crecimiento constante de la corriente) corresponde al de un electrodo de pequeñas dimensiones, como se verá a continuación.

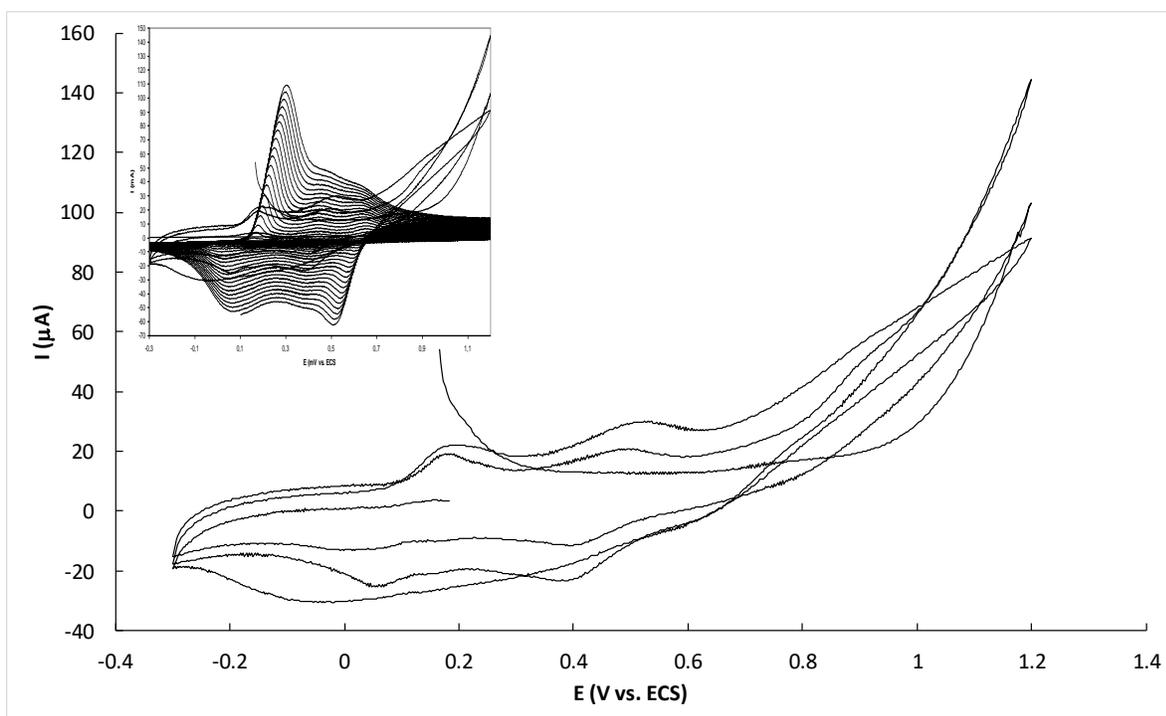


Figura 4.2.4. Voltamperograma de la síntesis de polianilina en la muestra 1002. Primeros 3 ciclos en la síntesis.
Inserto: los 50 ciclos de la síntesis completa.

Por una razón todavía desconocida, el depósito de PANI en este electrodo ocurrió solamente en una línea, en la parte superior, correspondiente a la zona en contacto con la interfase aire-electrolito (figura 4.2.6.). En los microscopios óptico y electrónico se observan estructuras de este depósito similares a las reportadas para la polianilina y el depósito es de color verde. El experimento fue repetido con los mismos resultados. Esta composición de electrolito (anilina 0.25, HCl 0.5) hace que el depósito ocurra únicamente cerca de la interfase ITO / electrolito / aire. Además, todas las muestras estudiadas con esta proporción monómero/ácido (302 y 302PSS) presentaron el mismo comportamiento. Dos hipótesis se plantean hasta ahora: que exista un fenómeno de segregación de anilina, asociado con esta relación monómero/ácido particular, que la lleva a concentrarse en la superficie del líquido, y la segunda, que tras los primeros ciclos se pasive la mayor parte del electrodo, dejando una pequeña zona donde nucleación y crecimiento se vean favorecidas. Cabe mencionar que todos los experimentos se llevaron a cabo sin agitación.

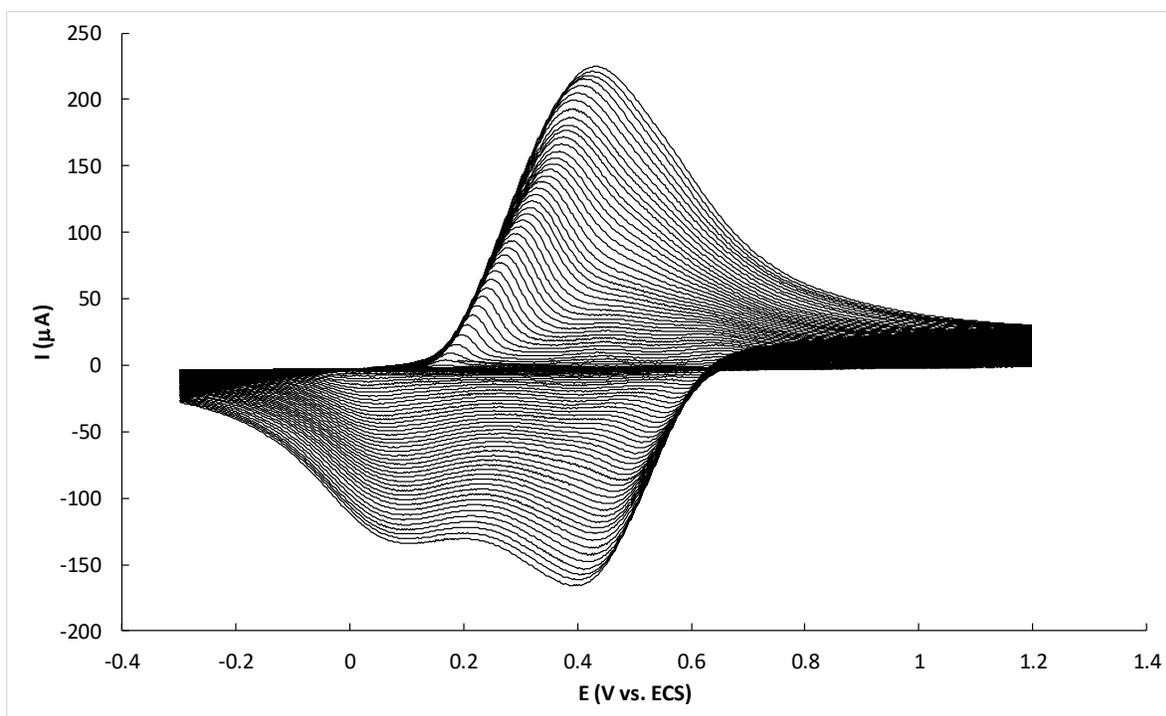


Figura 4.2.5. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 1002. Ciclos 4 a 50

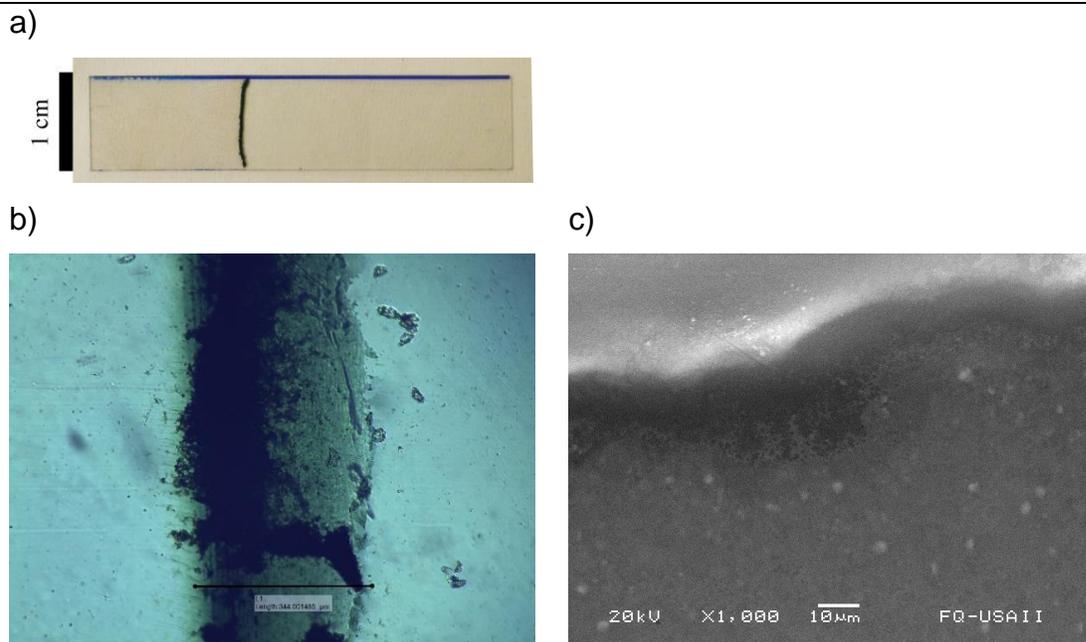


Figura 4.2.6. Imágenes del electrodo 1002. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) MEB de electrones retro dispersados

La caracterización del electrodo (figura 4.2.7.) no arroja información relevante. La corriente siempre está por debajo de $1 \mu\text{A}$, no se observan procesos redox y no cambia mucho con la rapidez de barrido. Esta es la respuesta del ITO en toda la superficie que no fue cubierta por el depósito.

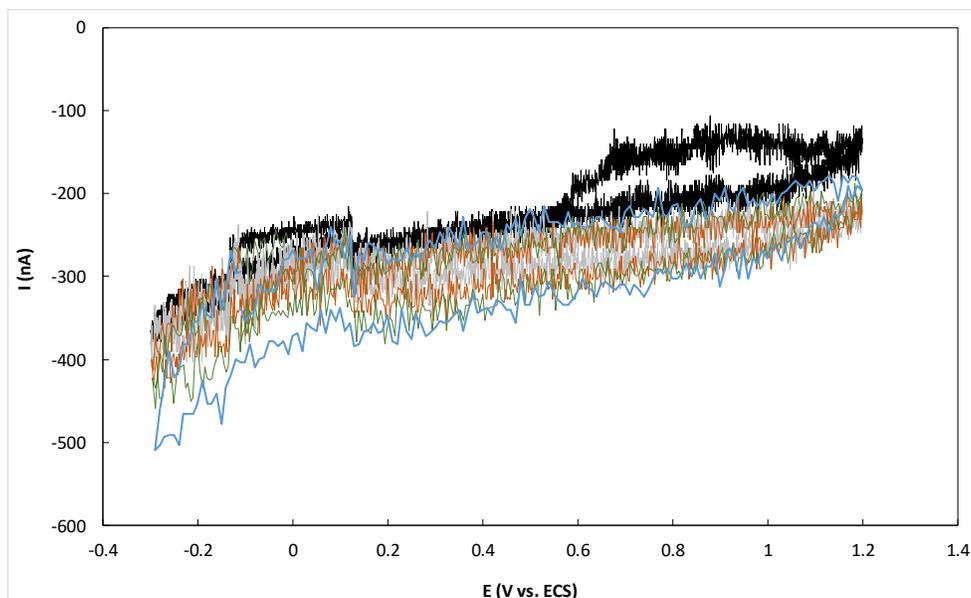


Figura 4.2.7. Caracterización voltamperométrica del electrodo 1002, en HCl 0.5 M, con rapidez de barrido de 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s

Muestra 1003 (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, 100 mV/s)

En la síntesis de la muestra 1003 (figura 4.2.8.) la corriente eléctrica más alta corresponde a la oxidación del monómero, en potenciales mayores a 0.8 V vs. ECS. Las ondas correspondientes al crecimiento del depósito polimérico, entre 0.2 y 0.75 V presentan bajas corrientes eléctricas. Las ondas asociadas con procesos catódicos son prácticamente inexistentes. La corriente aumenta con la aplicación sucesiva de ciclos de potencial, alcanza un máximo y luego disminuye en los últimos ciclos, como ocurrió con la muestra 1001.

Las imágenes de este electrodo, presentadas en la figura 4.2.9., muestran un depósito amarillo, que atribuimos a la formación de PANI predominantemente en forma de leucoemeraldina. En las imágenes de los microscopios óptico y electrónico se ven patrones poco usuales, de un depósito irregular con zonas que parecen “islas” de polímero con bordes aparentemente transparentes. Este aspecto se abordará con más detalle para el caso de la muestra 303, que presentó características similares.

El primer ciclo de cada rapidez de barrido aplicada para la caracterización electroquímica del electrodo se puede ver en la figura 4.2.10. Esta muestra presenta actividad redox, con una onda catódica con máximo en 0.045 V vs. ECS (para la curva de 1000 mV/s). Este pico se desplaza poco en función de la rapidez de barrido (0.068 para el barrido de 50 mV/s). El polímero se reduce en potenciales por debajo de 0.2 V. En el inserto de la figura se presentan los 10 ciclos realizados a 1000 mV/s y se puede ver que, en el primer ciclo, en el barrido hacia potenciales positivos, hay un pequeño pico anódico en 1 V. A partir del segundo ciclo aparece un pico anódico con máximo en 0.6 V y la corriente de la señal catódica disminuye con cada ciclo, por lo que este material posiblemente no sea estable en una aplicación con inversión periódica de potenciales.

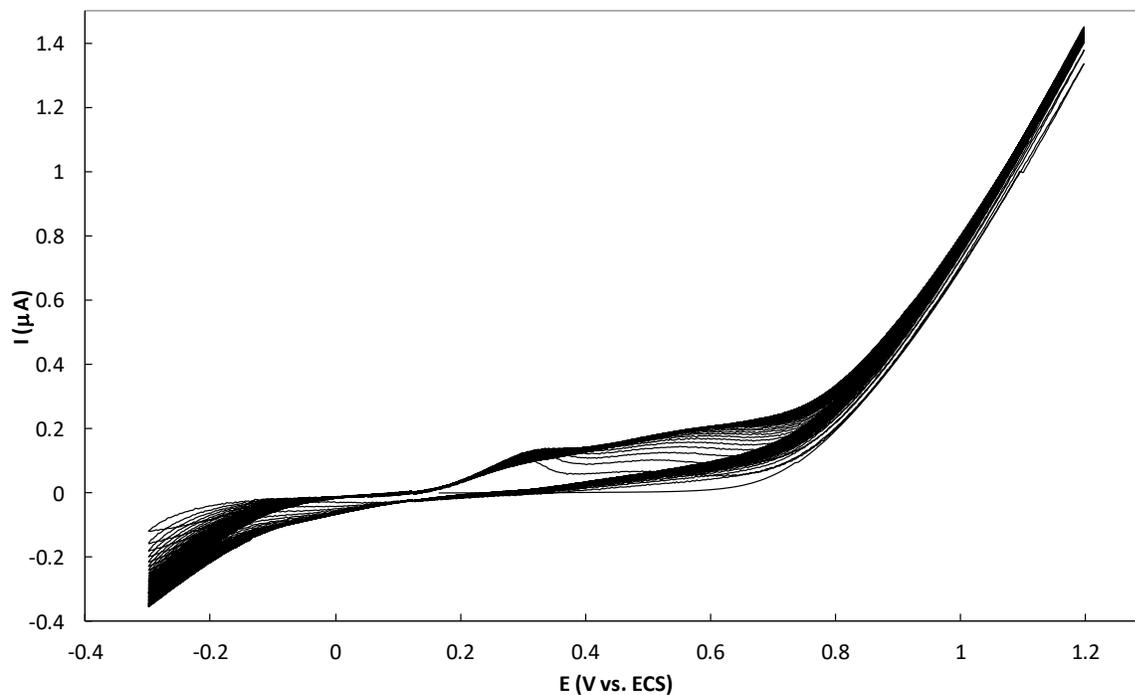


Figura 4.2.8. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 1003

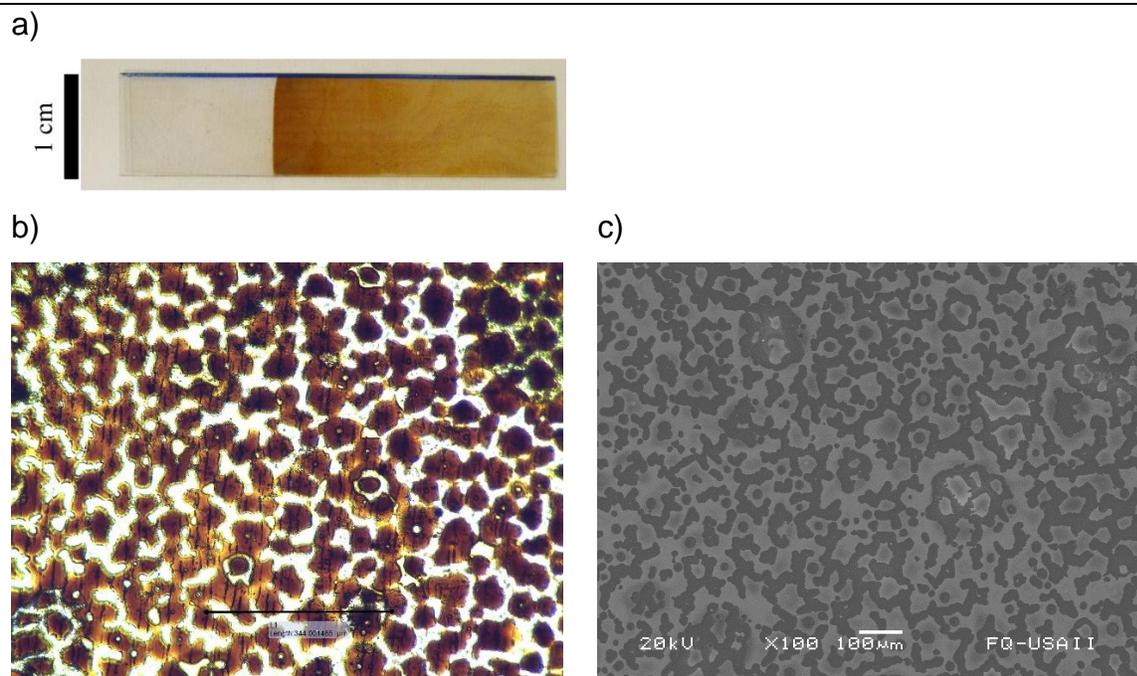


Figura 4.2.9. Imágenes del electrodo 1003. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) MEB de electrones retro dispersados

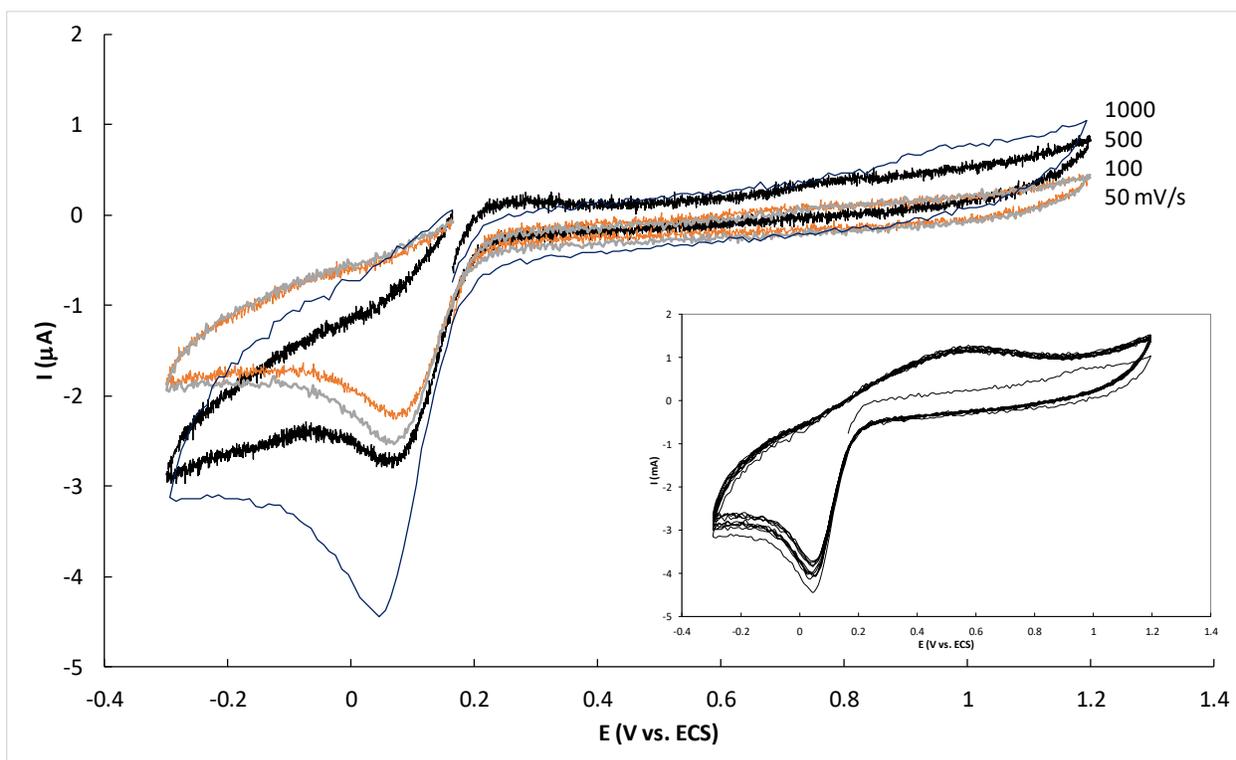


Figura 4.2.10. Caracterización voltamperométrica del electrodo 1003, en HCl 0.5 M, con rapidez de barrido de 50, 100, 500 y 1000 mV/s. En el inserto: 10 ciclos de barrido a 1000 mV/s.

Muestra 1004 (HCl 0.25 M, anilina 0.25 M, 100 mV/s)

La muestra 1004 presenta similitudes muy importantes con la 1001. Ambas muestras se obtuvieron de electrolitos con relaciones equimolares anilina/HCl. El comportamiento de la curva corriente – potencial (figura 4.2.11.) es igual que el de la muestra 1001 (figura 4.2.1.): una onda amplia anódica, y la correspondiente catódica. La corriente alcanza un máximo y luego disminuye en los últimos ciclos.

Las imágenes en la figura 4.2.12. también revelan un depósito irregular, con huecos y algunas áreas transparentes.

La caracterización de este electrodo (figura 4.2.13.) presenta corrientes eléctricas muy bajas para cualquier rapidez de barrido. En esto es similar a las muestras 1001 y 1002, pero en este caso se puede notar un sistema redox con una onda anódica de máximo en

0.5 V vs. ECS y una catódica con máximo en 0.37 V (para el barrido a 1000 mV/s). En el inserto de la figura 4.2.13. se presentan los 10 ciclos consecutivos obtenidos a 1000 mV/s. El sistema parece ser estable y reversible, pero aun así, este electrodo no tiene las características buscadas.

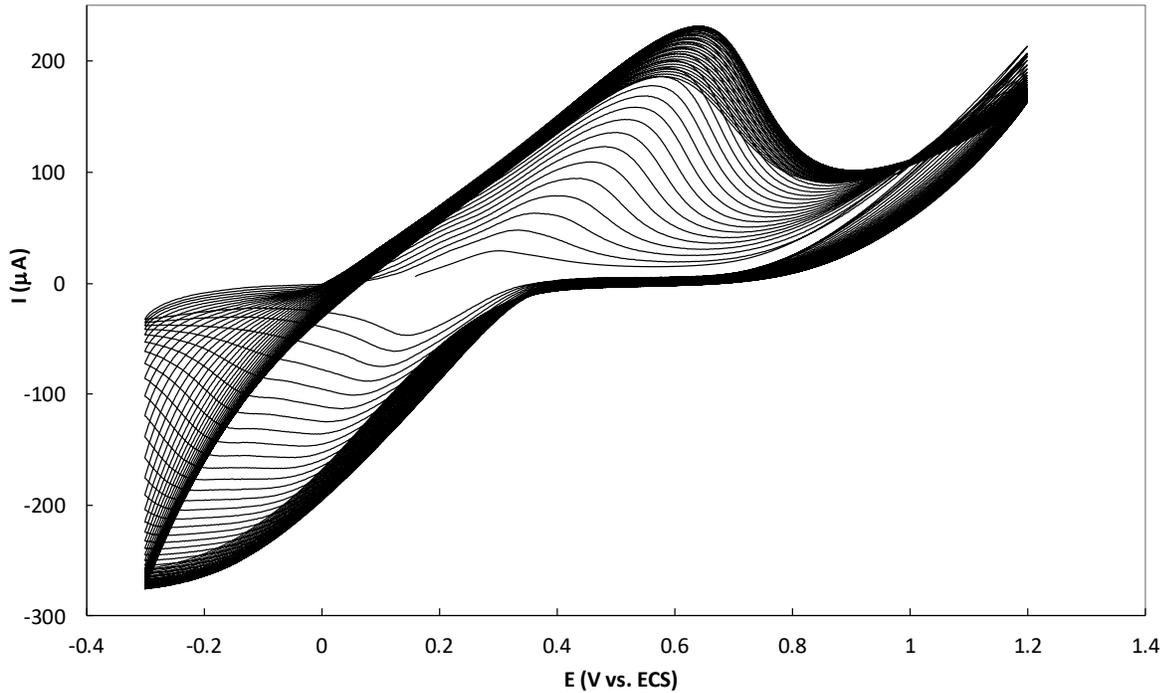


Figura 4.2.11. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 1004

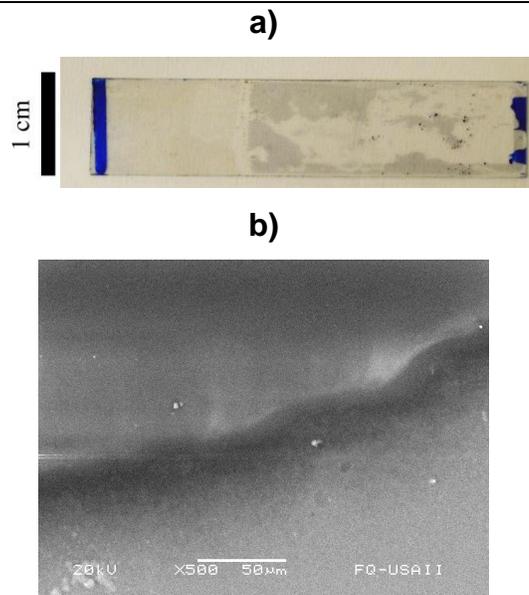


Figura 4.2.12. Imágenes del electrodo 1004. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) MEB de electrones retro dispersados

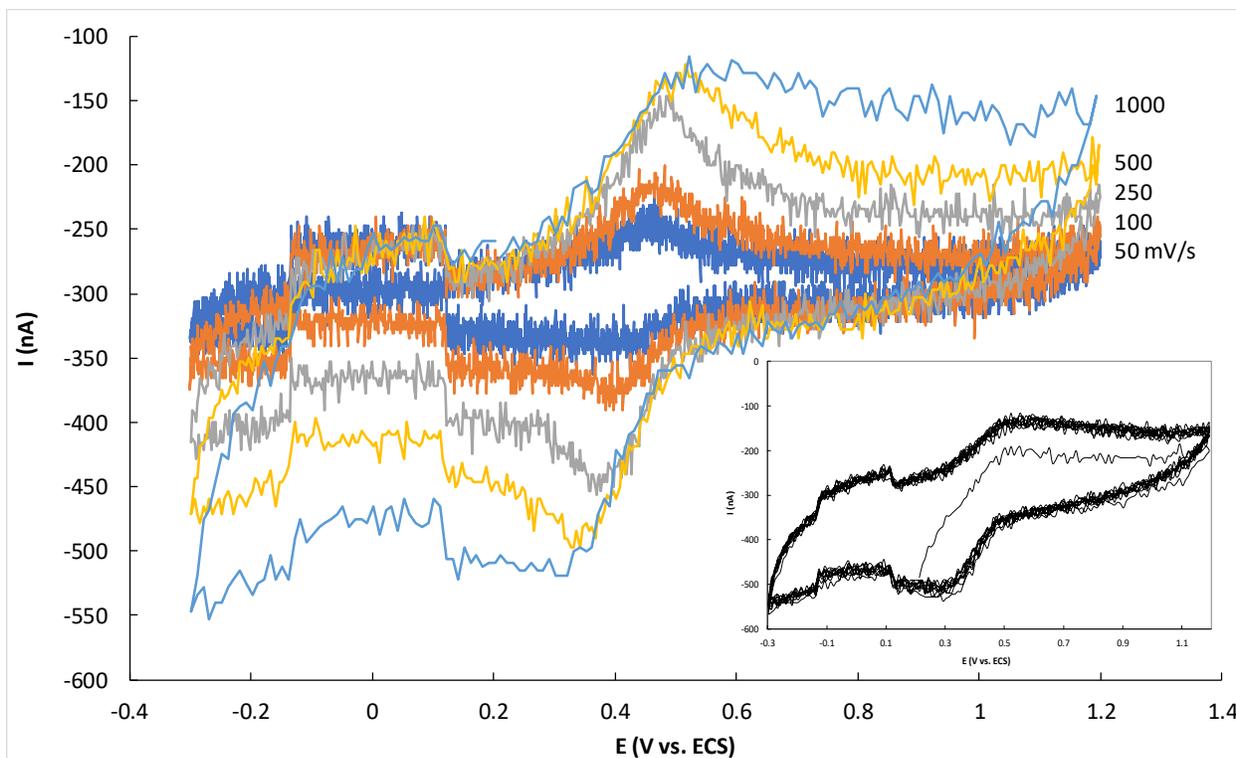


Figura 4.2.13. Caracterización voltamperométrica del electrodo 1004, en HCl 0.5 M. Segundo ciclo obtenido con rapidez de barrido de 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s. En el inserto: 10 ciclos de barrido a 1000 mV/s.

Muestra 301 (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, 30 mV/s)

El electrolito con que se obtuvo la muestra 301 tiene la misma composición que el de la muestra 1001, pero los ciclos de potencial se realizaron con una rapidez de 30 mV/s. El resultado es completamente diferente.

En la figura 4.2.14. se presentan las curvas corriente-potencial obtenidas durante la síntesis. En esta figura se puede observar que la respuesta voltamperométrica es compleja, y se han separado los ciclos de diferentes etapas de oxidación, nucleación y crecimiento en la figura 4.2.15.

En el primer barrido hacia potenciales positivos no se aprecia corriente eléctrica por debajo de 0.8 V vs. ECS, potencial a partir del que es activada la oxidación del monómero (figura 4.2.15a). A potenciales por encima de este valor la corriente crece de manera lineal. En el barrido hacia potenciales negativos se aprecian dos ondas catódicas en 0.2 y 0 V. Al iniciar el segundo barrido hacia potenciales positivos se aprecian los dos picos

anódicos correspondientes en 0.1 y 0.31 V, debidos a la oxidación del polímero (en el primer barrido no había aún polímero, por lo que estos picos no existían).

En la figura 4.2.15.b se muestran los primeros 8 ciclos de la síntesis. Se ve que los dos picos anódicos son englobados en una sola onda a partir del 4º ciclo, y los dos catódicos en una onda de reducción a partir del 5º ciclo. La corriente de ambas ondas crece con el paso de los ciclos, pues el área efectiva del electrodo aumenta al formarse un polímero poroso, mientras la corriente de oxidación del monómero decrece.

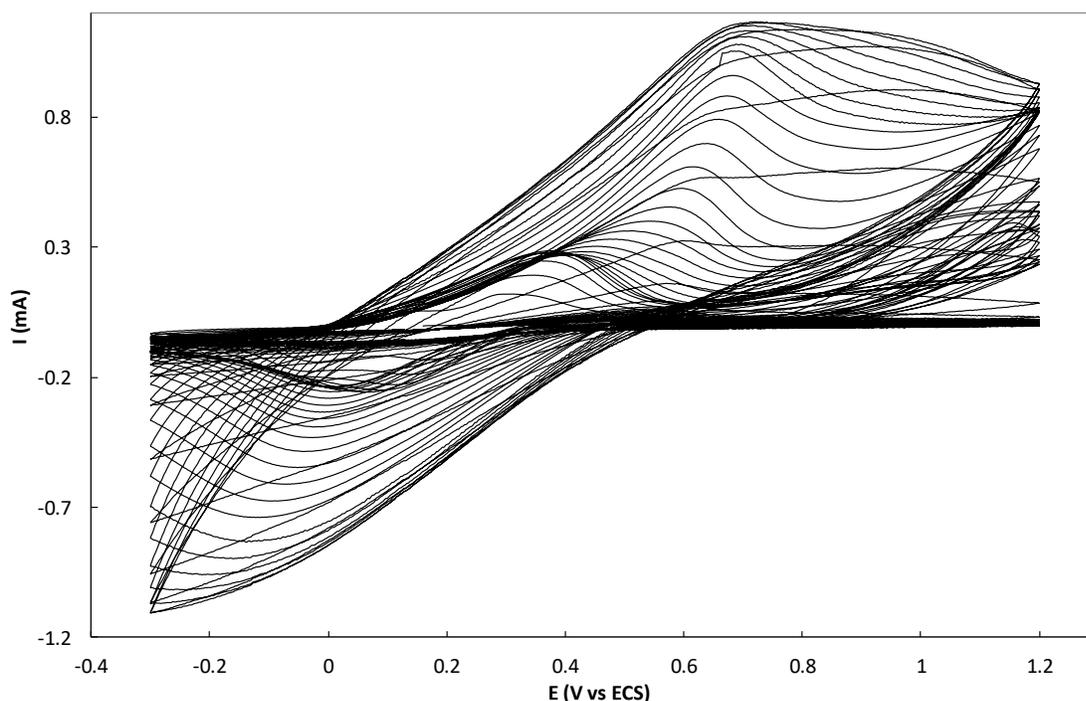
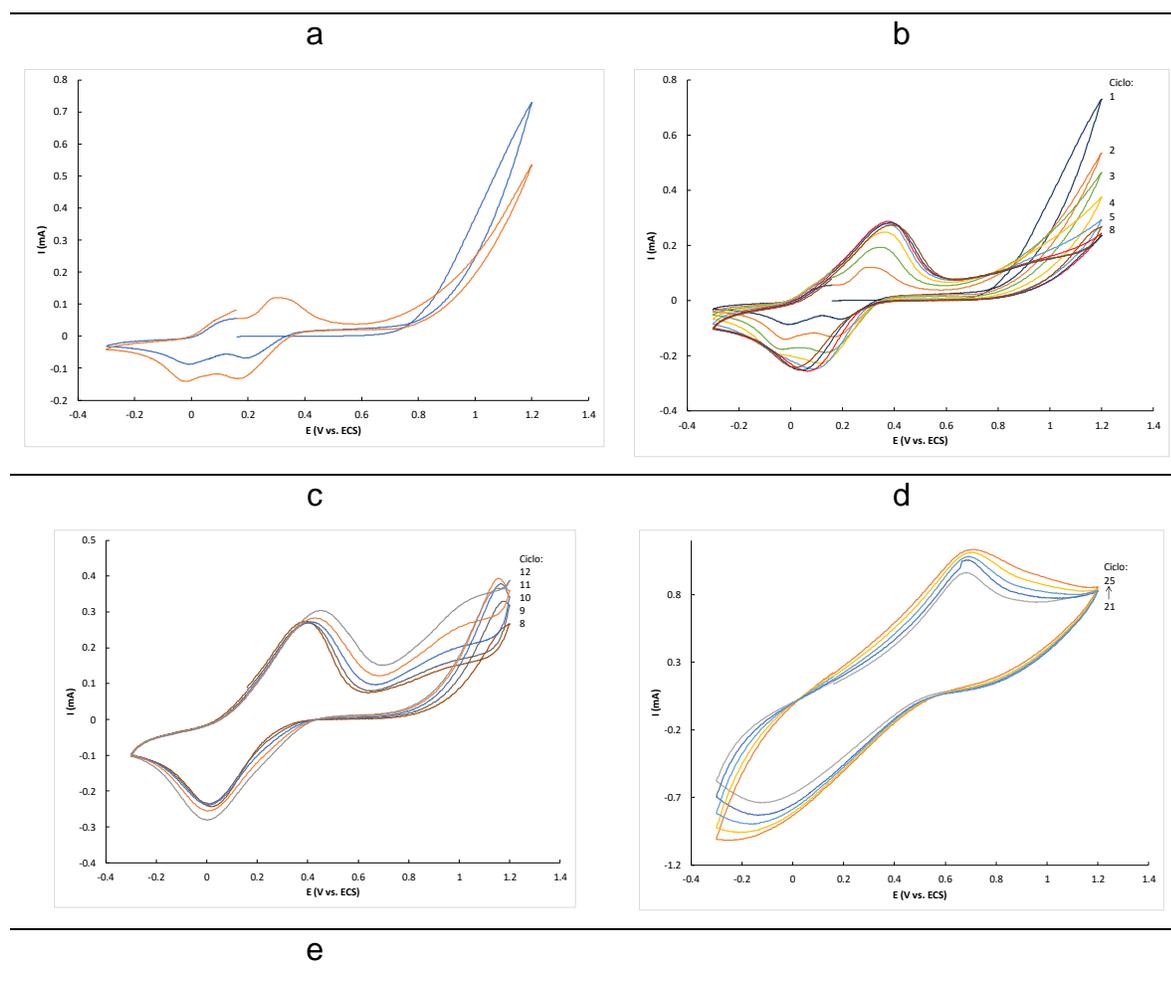


Figura 4.2.14. Voltamperograma de la síntesis de polianilina en la muestra 301

A partir del octavo ciclo (figura 4.2.15.c) la corriente en potenciales superiores a 0.8 V vuelve a crecer, presentando un cruce en las trayectorias de ida y de vuelta del ciclo. Este comportamiento puede deberse a la formación de polianilina dentro de los poros del polímero previamente obtenido, llenando espacios en el depósito. La corriente de las ondas anódica y catódica en 0.37 y 0.07 V respectivamente aumenta ligeramente, y los máximos se desplazan también en unos pocos milivolts, la onda anódica hacia valores más positivos y la catódica hacia negativos.

El cruce de corriente desaparece en el ciclo 13 y, a partir del ciclo 20, nuevamente los procesos de oxidación son englobados en una sola onda, al igual que los catódicos (figura 4.2.15.d). La corriente en esta etapa crece de manera continua. La forma del voltamperograma en esta etapa es similar a la de las muestras 1001 y 1004.

En el ciclo 27 las corrientes anódica y catódica alcanzan un máximo y comienzan a disminuir (figura 4.2.15.e). Se ha obtenido un depósito compacto que no crece más. La corriente disminuye y para el ciclo 50 es ya muy pequeña.



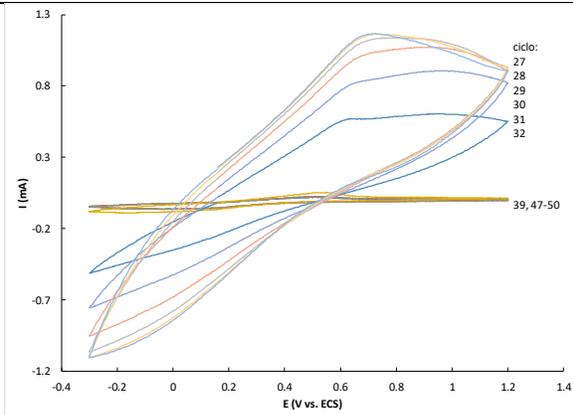


Figura 4.2.15 Voltamperogramas de diferentes etapas de crecimiento del depósito de polianilina en la muestra 301.
 a) ciclos 1 y 2; b) ciclos 1 a 8; c) ciclos 8 a 12; d) ciclos 21 a 25; e) ciclos 27 a 50

Las imágenes de este electrodo muestran un depósito importante de polímero, formando una capa no transparente de color verde oscuro (figura 4.2.16.a). Las imágenes de microscopios óptico y electrónico muestran la estructura globular característica de muchos polímeros electro-conductores.

La caracterización voltamperométrica (figura 4.2.17.) muestra un pico anódico con máximo en 0.52 V y dos señales catódicas en 0.07 y 0.39 V. Las corrientes están en el orden de 5 μ A, y el electrodo presenta estabilidad en los 10 ciclos de caracterización. Este material, en principio, puede ser útil en el diseño de celdas electroquímicas o sensores.

a



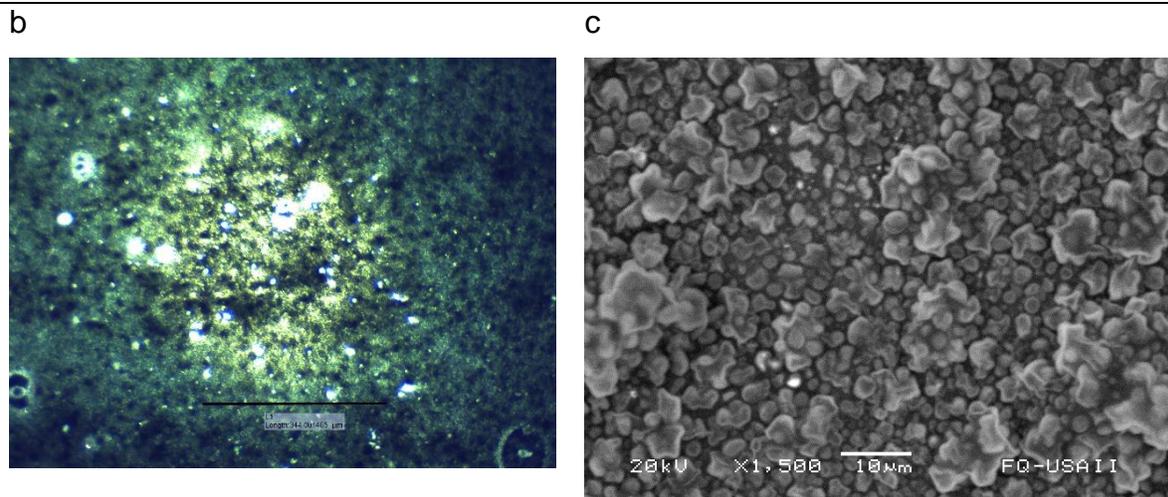


Figura 4.2.16. Imágenes del electrodo 301. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) microscopía electrónica de barrido de electrones retro dispersados

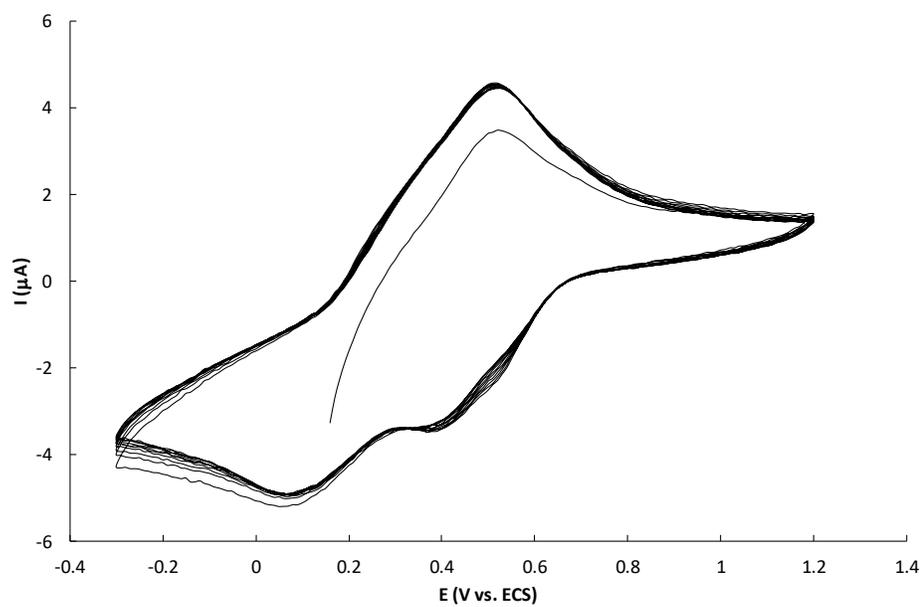


Figura 4.2.17. Caracterización voltamperométrica del electrodo 301, en HCl 0.5 M. 10 ciclos con rapidez de barrido de 1000 mV/s

Muestra 302 (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, 30 mV/s)

La muestra 302, igual que la 1002, presentó depósito solamente en una franja en la parte superior del electrodo, cerca de la interfase triple PET-ITO/electrolito/aire. Las curvas corriente-potencial de la síntesis (figura 4.2.18.) son muy similares para ambas muestras. Las imágenes del depósito (figura 4.2.19.) también revelan características similares. Las curvas de la caracterización (figura 4.2.20.), en este caso muestran un comportamiento óhmico predominante, con algunos cambios de pendiente que podrían corresponder a dos procesos redox. Sin embargo, es difícil determinar la naturaleza de esta respuesta a partir de estos resultados. La corriente eléctrica no es despreciable y la respuesta en 10 ciclos es estable, pero la actividad electroquímica no es importante.

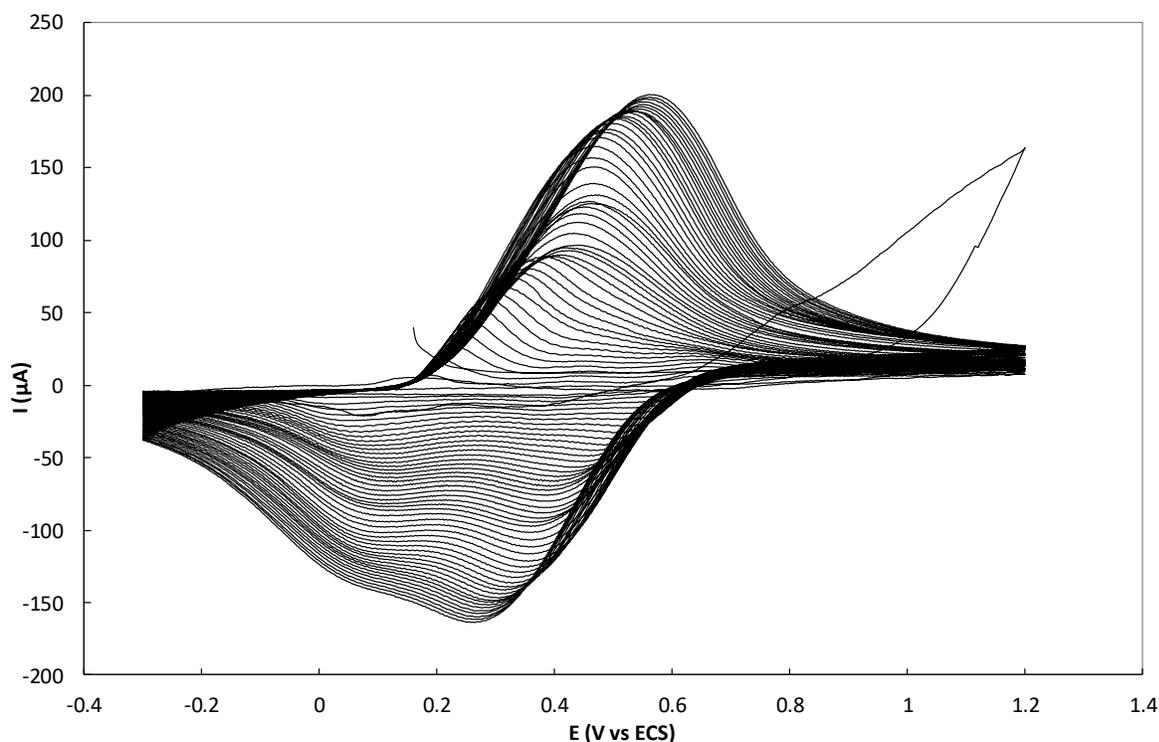
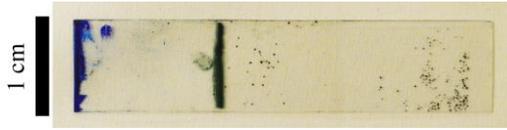
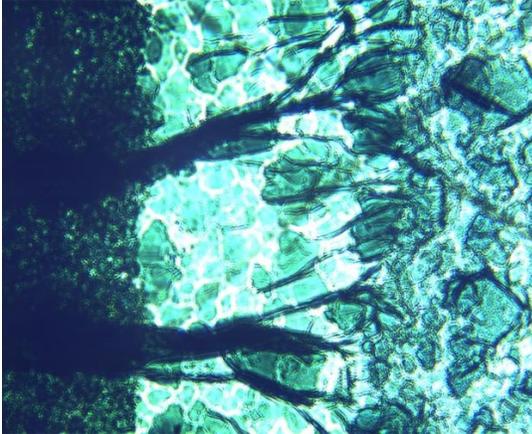


Figura 4.2.18. Voltamperograma de la síntesis de polianilina en la muestra 302

a)



b)



c)

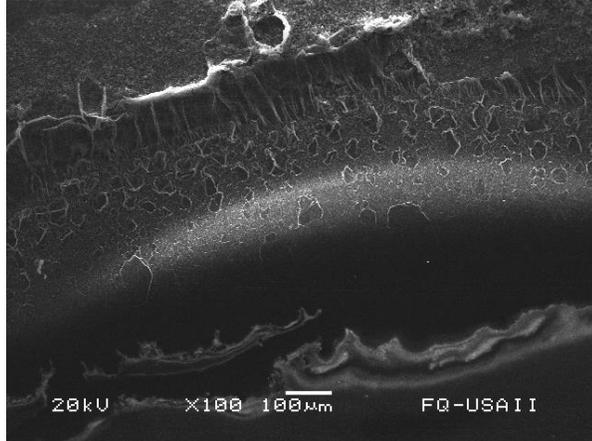


Figura 4.2.19. Imágenes del electrodo 302. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) microscopía electrónica de barrido de electrones retro dispersados

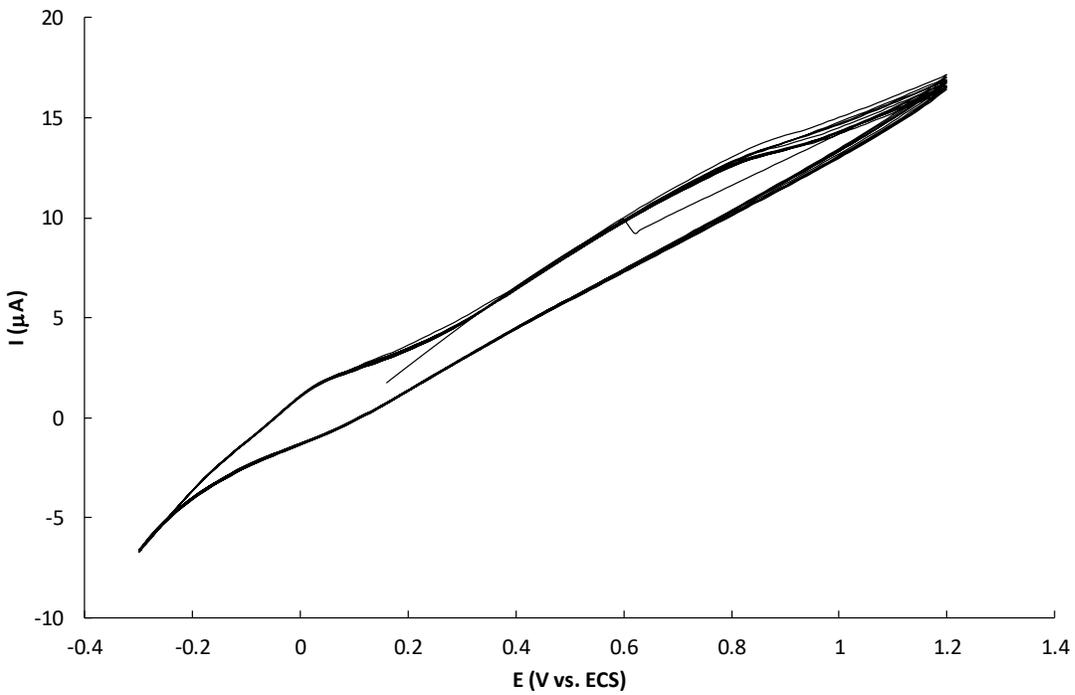


Figura 4.2.20. Caracterización voltamperométrica del electrodo 302, en HCl 0.5 M. 10 ciclos con rapidez de barrido de 1000 mV/s

Muestra 303 (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, 30 mV/s)

Esta muestra presenta características similares a las de la 1003: un depósito amarillo en que las curvas corriente-potencial de la síntesis presentan una corriente eléctrica alta para la oxidación del monómero, pero corrientes bajas asociadas con la oxidación y el crecimiento del polímero (figura 4.2.21.). En este caso, las características principales de este electrodo dependen de la proporción anilina/HCl y no de la rapidez de barrido.

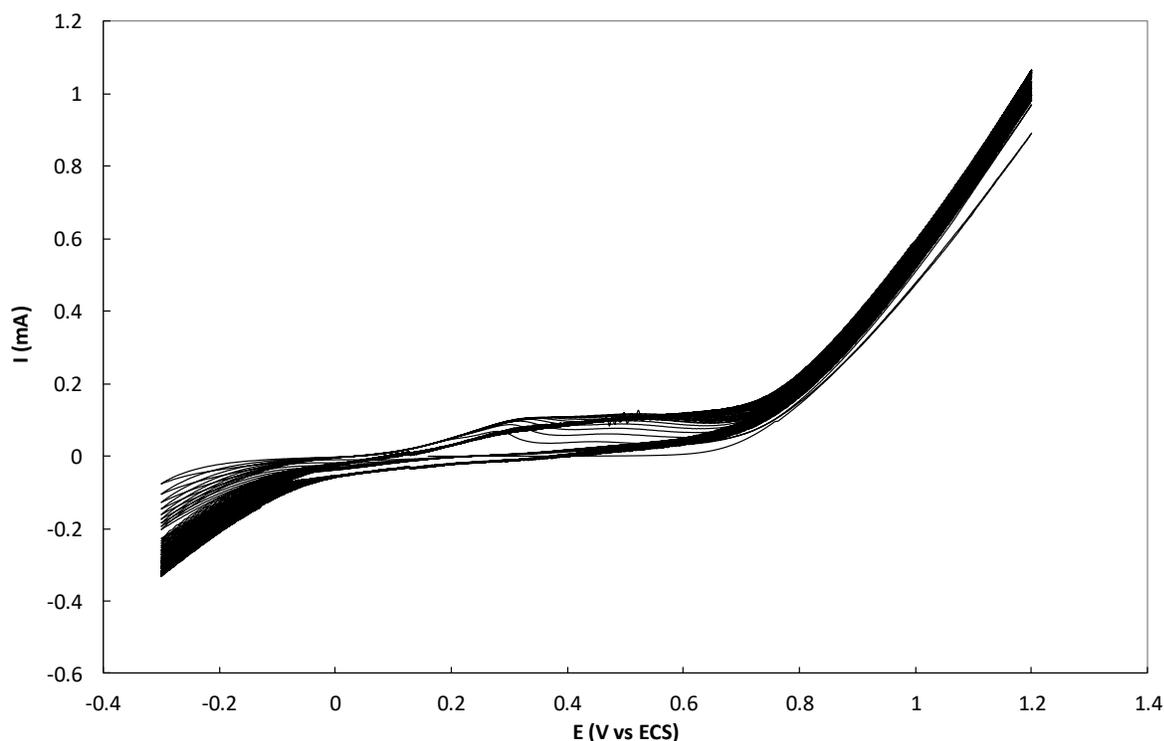


Figura 4.2.21. Voltamperograma de la síntesis de polianilina en la muestra 303

La imagen por fotografía convencional muestra un depósito amarillo y las microscopías óptica y electrónica (figura 4.2.22.) permiten apreciar la morfología de “islas” que se encontró para la muestra 1003. Para este caso se pueden ver algunos detalles importantes del depósito: se formaron celdas de tamaño similar, cada una definida dentro de un perímetro, con una estructura que la delimita, y prácticamente todas con un centro circular. Estas estructuras (“islas”) tienen diámetros entre 60 y 80 μm . El perímetro de cada una, en algunos casos no está completamente cerrado, y en algunas zonas se

traslapan los perímetros de varias celdas. El centro circular de cada celda presenta zonas del mismo aspecto que la periferia.

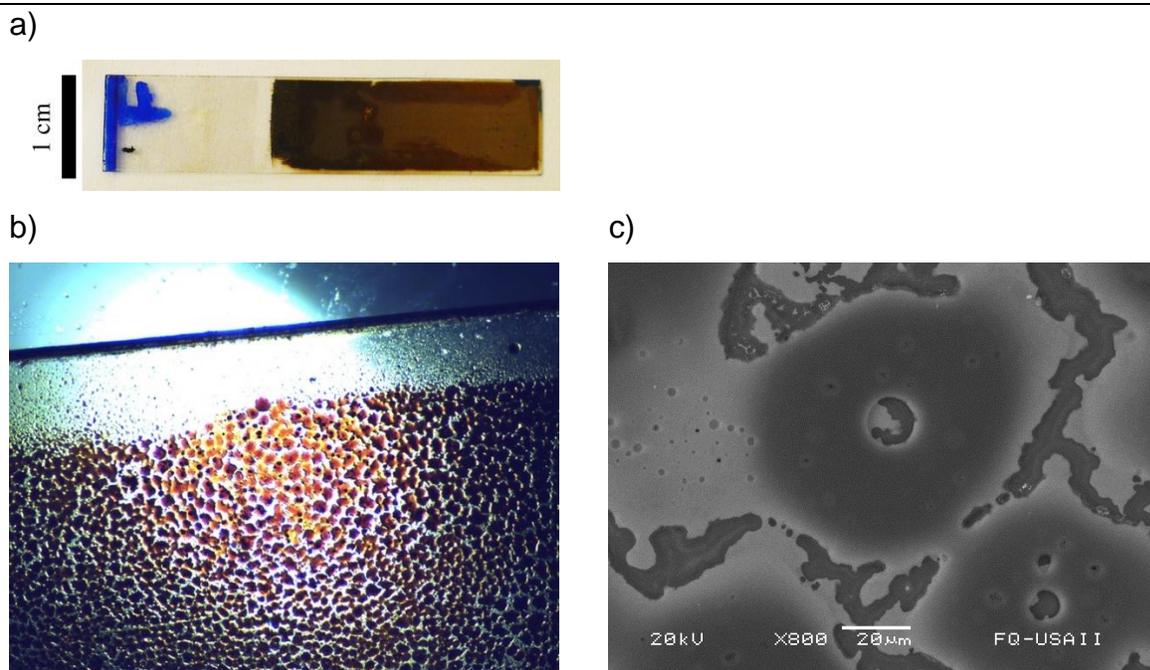


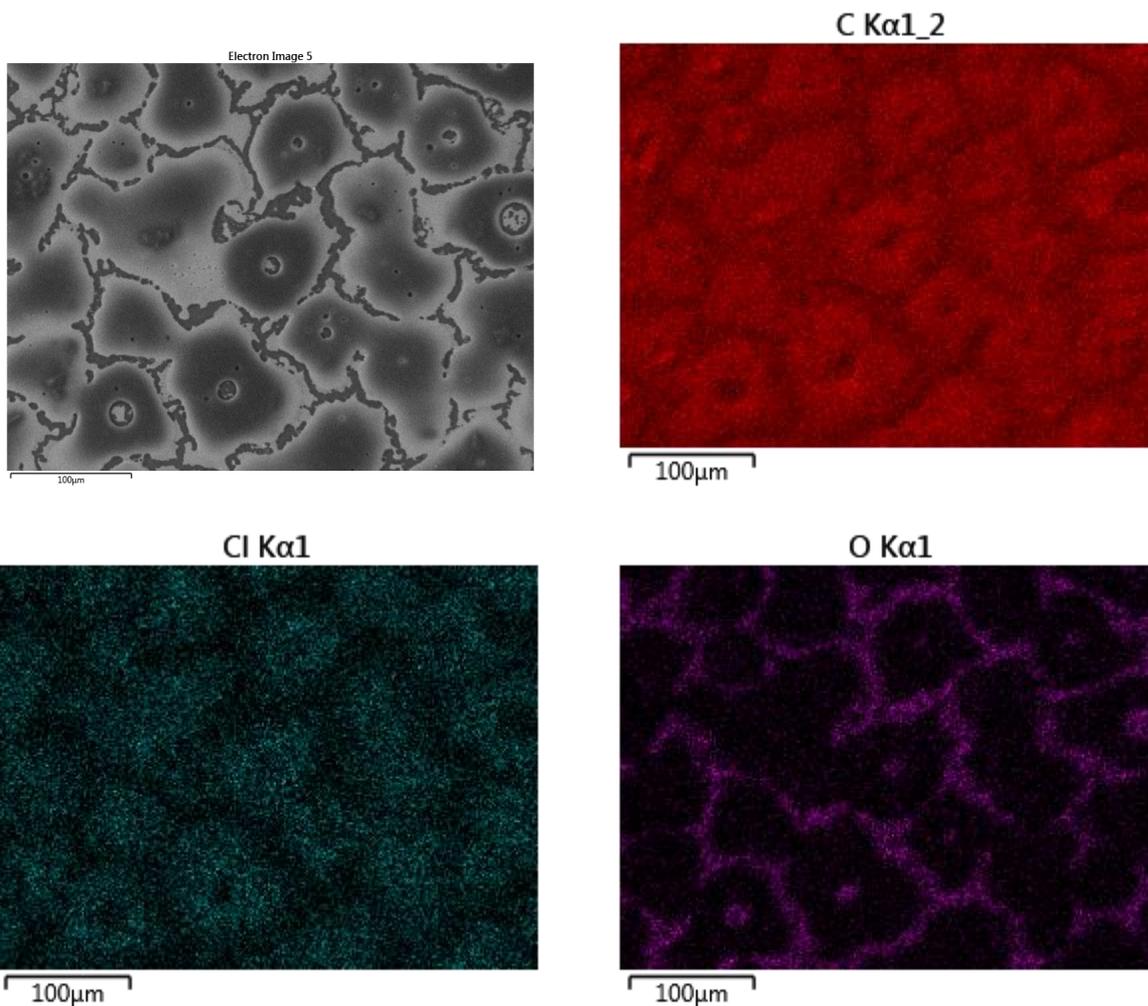
Figura 4.2.22. Imágenes del electrodo 303. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) microscopía óptica; c) microscopía electrónica de barrido de electrones retro dispersados

En esta muestra se realizó un mapeo de análisis de elementos, mediante espectrometría de dispersión de electrones (EDS por sus siglas en inglés). Los resultados del mapeo para los elementos relevantes son presentados en la figura 4.2.23. Carbón y cloro se encuentran en estas islas, mientras que, tanto el centro circular, como la periferia, son zonas ricas en oxígeno. El indio parece estar también confinado dentro de cada celda, mientras que para el estaño es difícil determinar una ubicación predominante.

No se conocen reportes de una morfología de este tipo en la literatura y es difícil, dentro del alcance de este estudio, proponer una explicación de cómo se formaron estas celdas. Algunas posibilidades que hemos planteado son: 1) la existencia de algún patrón previo en el electrodo original PET-ITO, que condiciona la formación del polímero; 2) la disolución rápida de ITO en la periferia y centro de cada celda, dejando una zona limitada para el crecimiento de polianilina; 3) una secuencia que involucre nucleación instantánea

seguida de un crecimiento lento hacia la periferia, a partir de núcleos estables, hasta alcanzar un límite cuando el polímero se encuentra con otra celda en crecimiento.

Otros factores que pueden tener influencia en esta morfología son los procesos de enjuagado y secado, y las posibles interacciones y reacciones del ITO con anilina y HCl. La caracterización voltamperométrica de este electrodo (figura 4.2.24.) tiene las mismas características que el electrodo 1003: las ondas catódicas y anódicas están en las mismas posiciones, y la forma del voltamperograma es la misma. Sin embargo, al aplicar ciclos sucesivos la corriente disminuye, primero poco y luego drásticamente. En el ciclo 10 la corriente es casi cero. Este electrodo no es estable y tendría una vida útil muy limitada en una celda electroquímica. Aún así, merece estudios futuros sobre la formación y composición química del polímero obtenido.



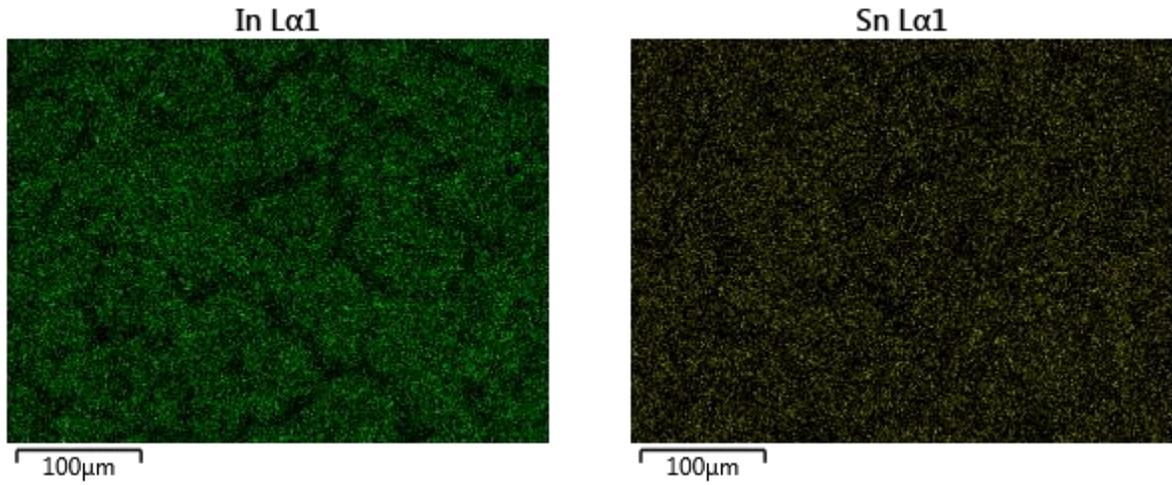


Figura 4.2.23. Mapeos de elementos en un área del electrodo 303. Imagen de electrones retro dispersados y mapeos para carbono, cloro, oxígeno, indio y estaño.

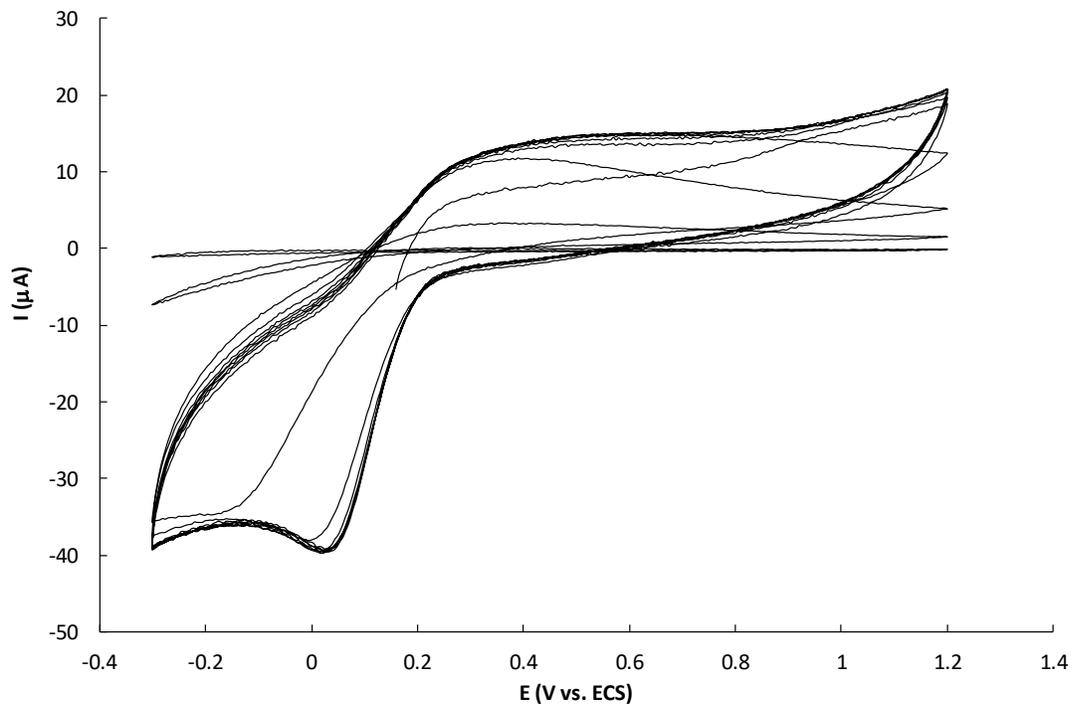


Figura 4.2.24. Caracterización voltamperométrica del electrodo 303, en HCl 0.5 M. 10 ciclos con rapidez de barrido de 1000 mV/s

Muestra 301PSS (HCl 0.5 M, anilina 0.5 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s)

Este electrodo fue sintetizado con las mismas condiciones que el 301, pero se adicionó para-estirensulfonato de sodio (pSS) en concentración 0.01 M. Esto con el propósito de observar posibles modificaciones en la estructura del electrodo debidas a la presencia de una especie iónica, con propiedades como tensoactivo. El pSS es el monómero a partir del cual se produce poli(estirensulfonato), y este polímero es utilizado para dispersar polianilina en agua y obtener coloides estables para ser procesados a partir de una fase acuosa.

Los resultados de la síntesis (figura 4.2.25.) son muy similares a los obtenidos para la muestra 301, presentan las mismas etapas de crecimiento descritas en la figura 4.2.15., con la única diferencia que las corrientes eléctricas son menores para 301PSS.

El electrodo obtenido (figura 4.2.26.) también es similar a la muestra 301: un depósito verde oscuro, opaco, con una estructura microscópica globular, sólo que, en este caso, los glóbulos formados son de menor tamaño y el depósito parece más compacto. Esto es un efecto esperado de la adición de un tensoactivo.

La principal diferencia entre las muestras 301 y 301PSS consiste en que la primera llevó a un material muy estable, mientras que, en el caso de 301PSS, durante la caracterización en HCl el depósito se fue desprendiendo gradualmente del soporte PET-ITO (figura 4.2.26.b). El polímero obtenido se solubiliza en HCl acuoso, lo que lo hace inviable para las aplicaciones deseadas.

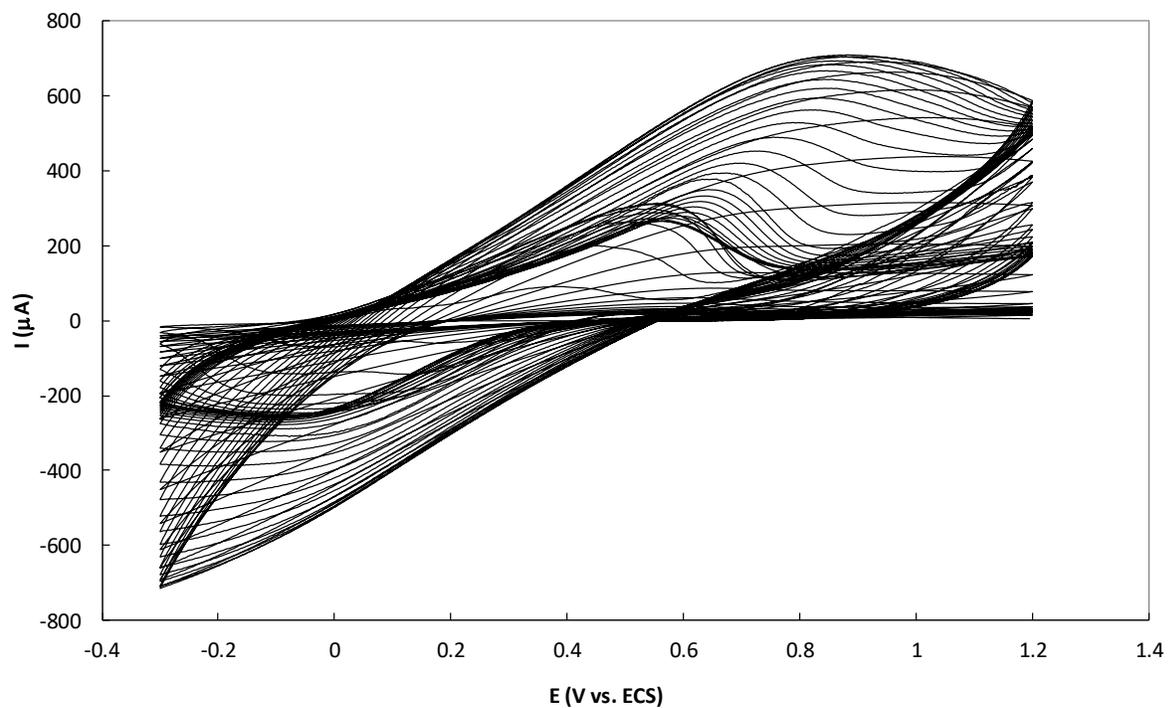


Figura 4.2.25. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 301PSS

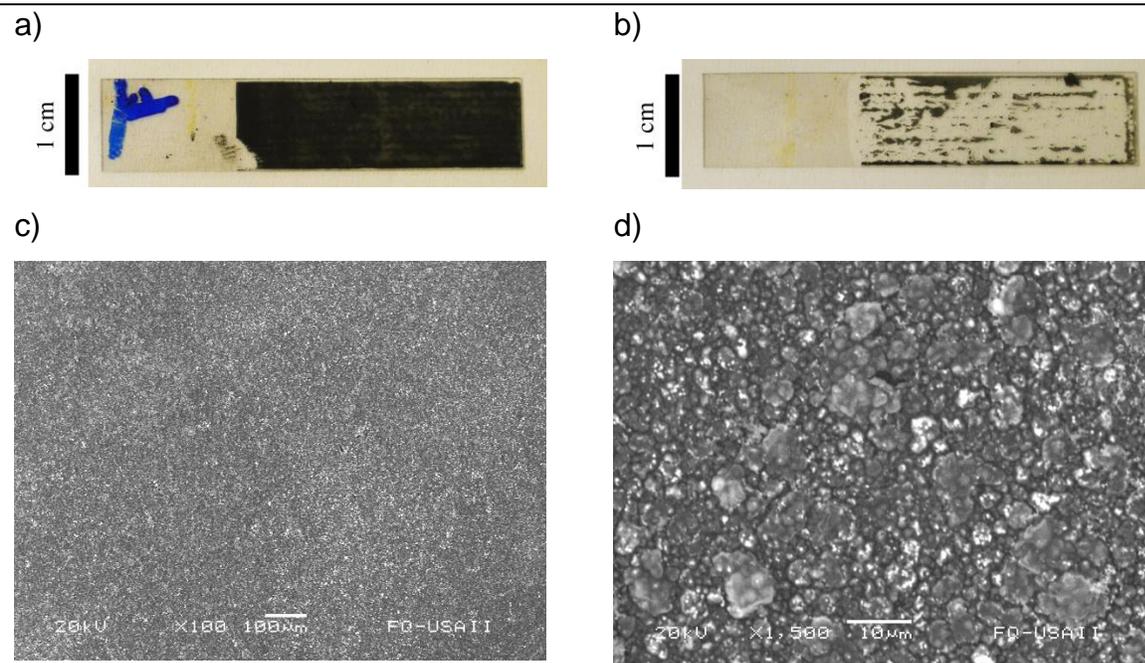


Figura 4.2.26. Imágenes del electrodo 301PSS. a) fotografía, aspecto general del electrodo después de la síntesis; b) fotografía del electrodo después de la caracterización c) MEB de electrones retro dispersados d) MEB de electrones retro dispersados

A pesar de haberse disuelto una parte importante del depósito, durante la caracterización se pudo observar que este electrodo tiene una respuesta voltamperométrica particular. Esta respuesta difiere de la obtenida para el electrodo 301, pues presenta un par redox principal con pico anódico en 0.52 V y el correspondiente catódico en 0.44 V, además de un segundo par redox en 0.28 V (anódico) y 0.11 V (catódico). Estos procesos son similares a los observados para la muestra 301 (figura 4.2.17.) y los potenciales de pico en ambos electrodos coinciden bien. Sin embargo, para el electrodo 301PSS se pueden apreciar otros dos sistemas redox: en 0.65 V (anódico) y 0.6 (catódico), y en 0.93 un pico anódico. Se desconoce la naturaleza de estas transferencias electrónicas, pero es evidente que la adición de pSS modifica la composición química del depósito y su respuesta voltamperométrica.

Con la aplicación sucesiva de 10 ciclos (inserto de la figura 4.2.27., para 1000 mV/s) se observa un decaimiento de corriente con los ciclos sucesivos, pero de magnitud no muy importante, de lo que se concluye que el desprendimiento o redisolución del depósito no se debe a la oxidación del mismo.

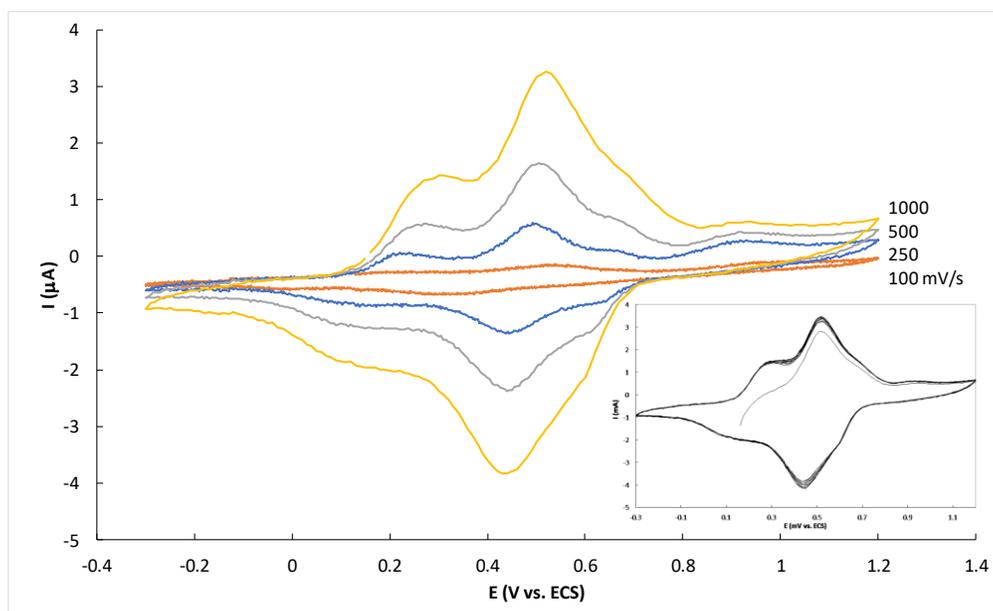


Figura 4.2.27. Caracterización voltamperométrica del electrodo 301PSS, en HCl 0.5 M, con rapidez de barrido de 100, 250, 500 y 1000 mV/s. Inserto: los 10 ciclos de la caracterización a 1000 mV/s.

Muestra 302PSS (HCl 0.5 M, anilina 0.25 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s)

La muestra 302PSS muestra comportamiento similar que la 1002 y la 302: depósito de emeraldina en una franja, con curvas corriente – potencial muy parecidas (figura 4.2.28.). Este depósito también resulta deslavado durante la caracterización voltamperométrica (figura 4.2.29.b), y los resultados de esta caracterización (figura 4.2.30.) muestran un par redox, pero con corrientes eléctricas muy bajas.

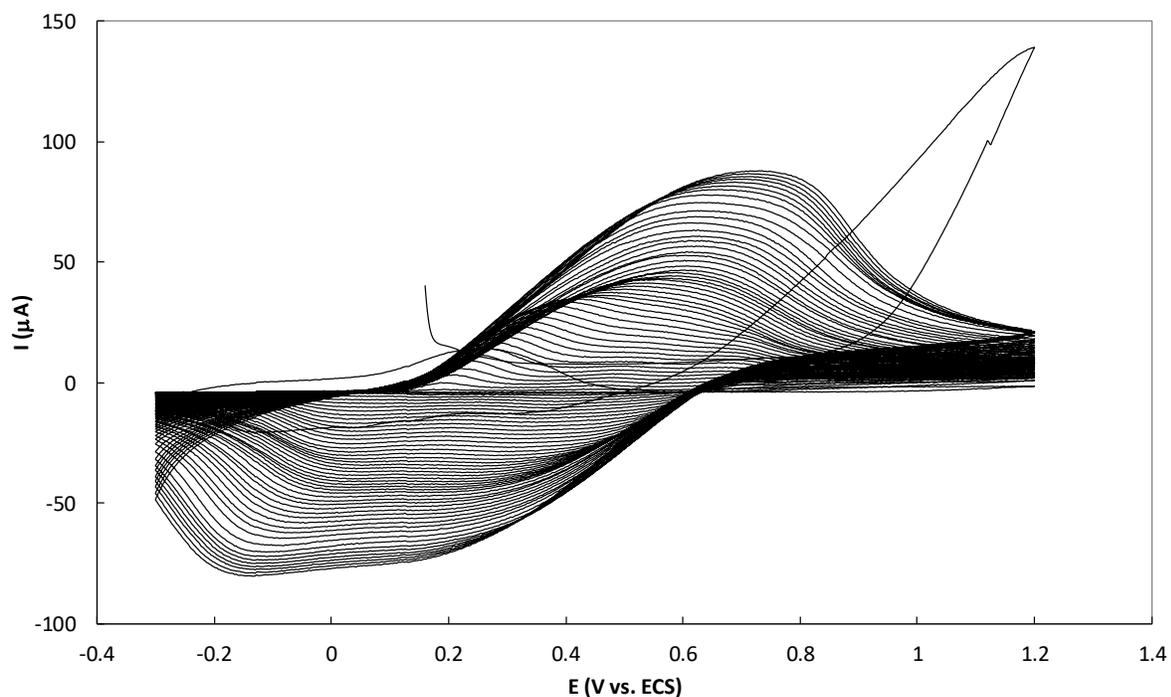


Figura 4.2.28. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 302PSS

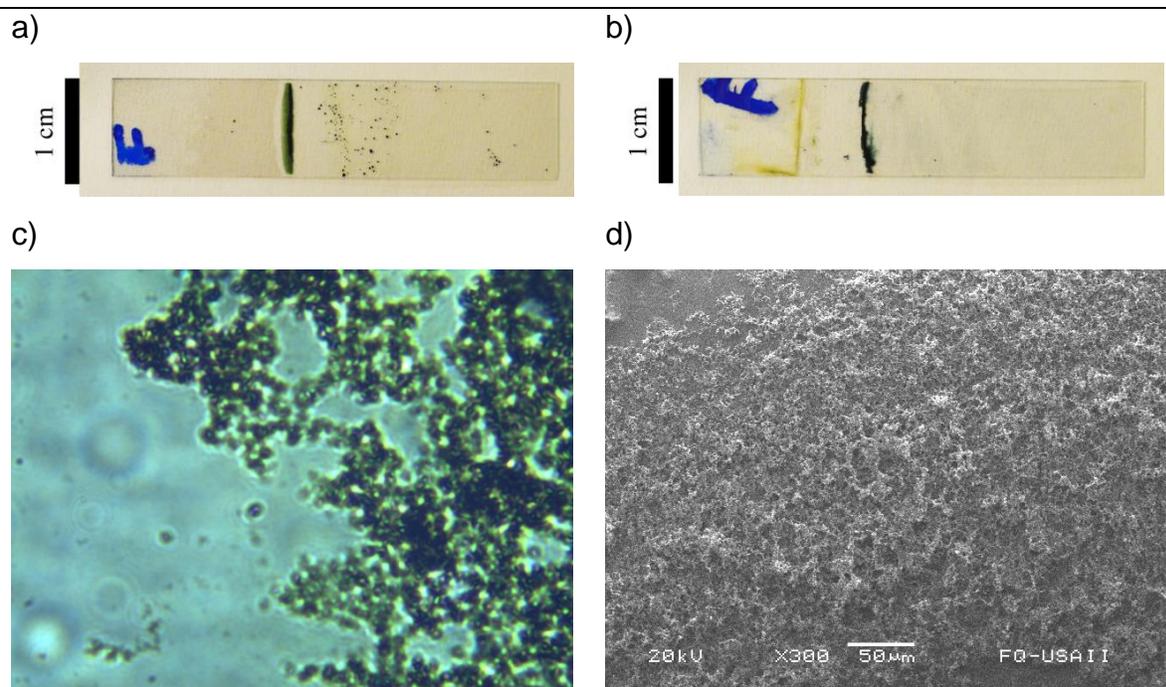


Figura 4.2.29. Imágenes del electrodo 302PSS. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) fotografía aspecto general del electrodo después de caracterización; c) microscopía óptica; d) MEB de electrones retro dispersados

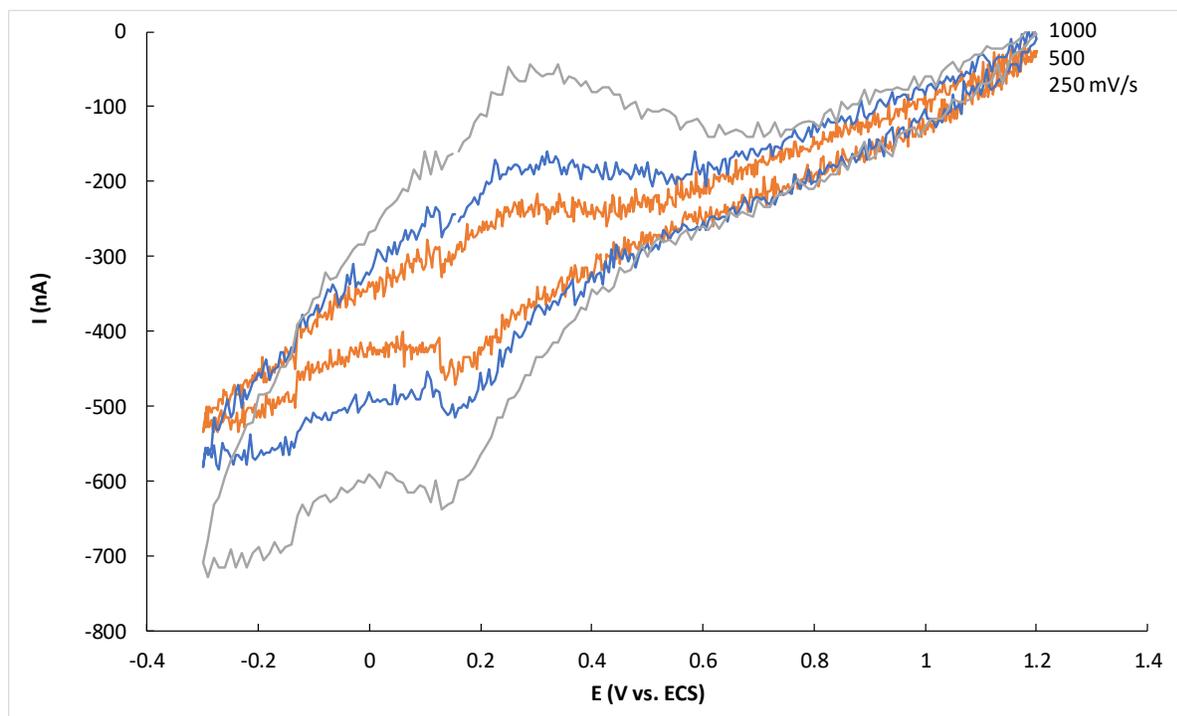


Figura 4.2.30. Caracterización voltamperométrica del electrodo 302PSS, en HCl 0.5 M, con rapidezces de barrido de 250, 500 y 1000 mV/s.

Muestra 303PSS (HCl 0.25 M, anilina 0.5 M, pSS 0.01 M, 30 mV/s)

La muestra 303PSS presenta características similares a las de 1003 y 303, que ya han sido discutidas: síntesis con altas corrientes de oxidación del monómero, pero bajas corrientes para la oxidación-crecimiento del polímero (figura 4.2.31.); depósito amarillo con un patrón de crecimiento que lleva a la obtención de celdas contiguas, de tamaño similar (figura 4.2.32.).

Este electrodo, igual que los otros obtenidos en presencia de pSS, resulta deteriorado durante la caracterización en HCl (figura 4.2.32.b). Pero en este caso, la respuesta voltamperométrica (figura 4.2.33.) es muy similar a la obtenida para la muestra 301, sólo con algunas diferencias en la magnitud de algunos picos, a pesar de que ambos electrodos tienen características muy diferentes.

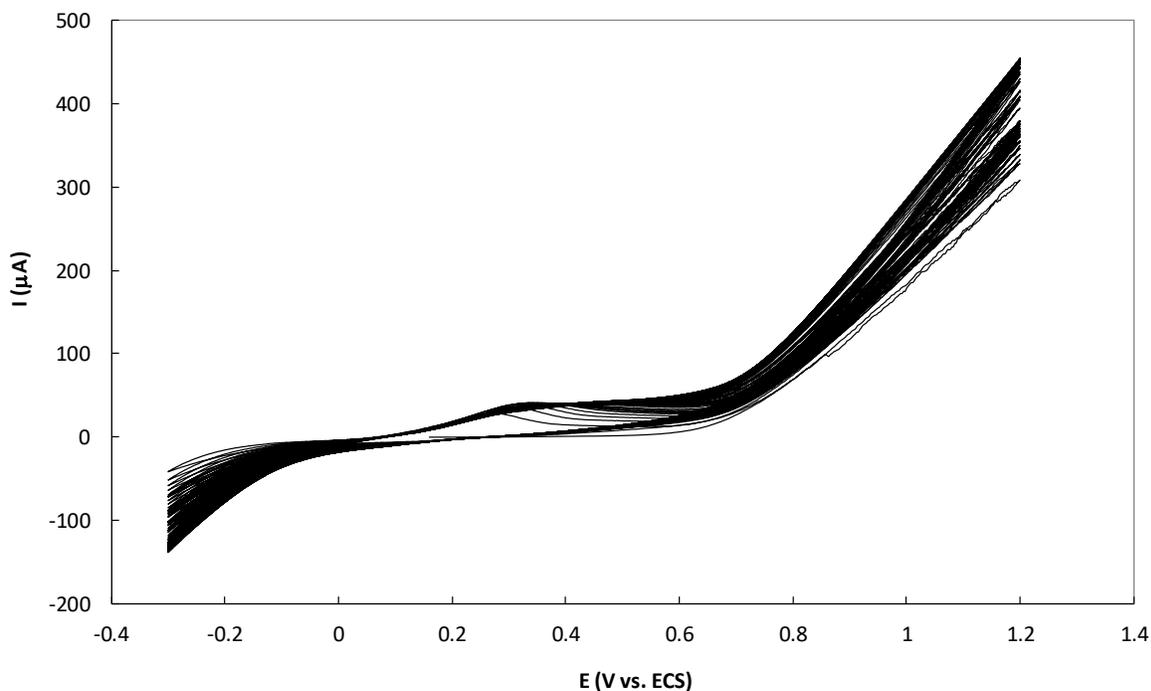


Figura 4.2.31. Voltamperograma de la síntesis de PANI en la muestra 303PSS

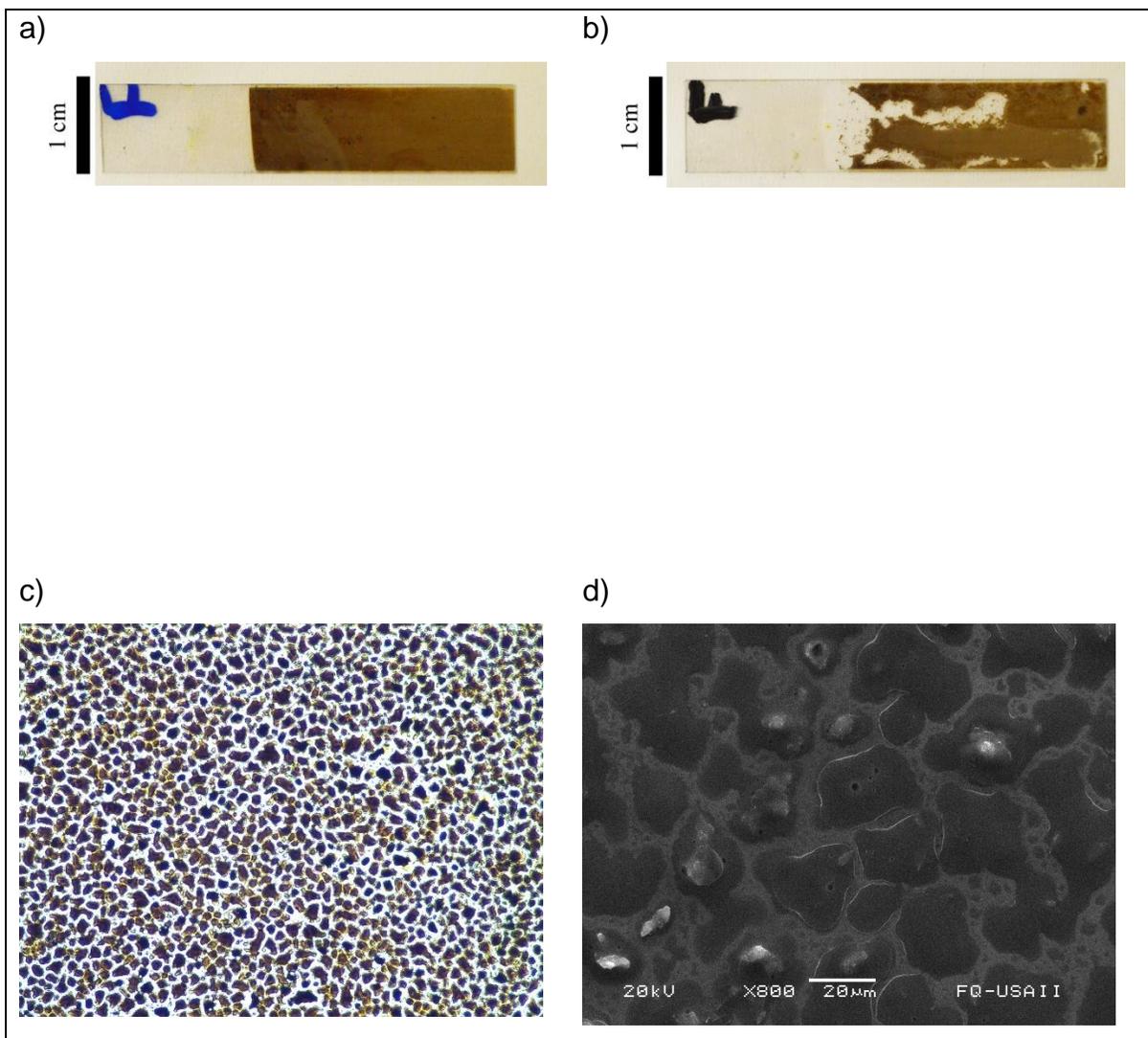


Figura 4.2.32. Imágenes del electrodo 303PSS. a) fotografía, aspecto general del electrodo; b) fotografía aspecto general del electrodo después de caracterización; c) microscopía óptica; d) MEB de electrones secundarios

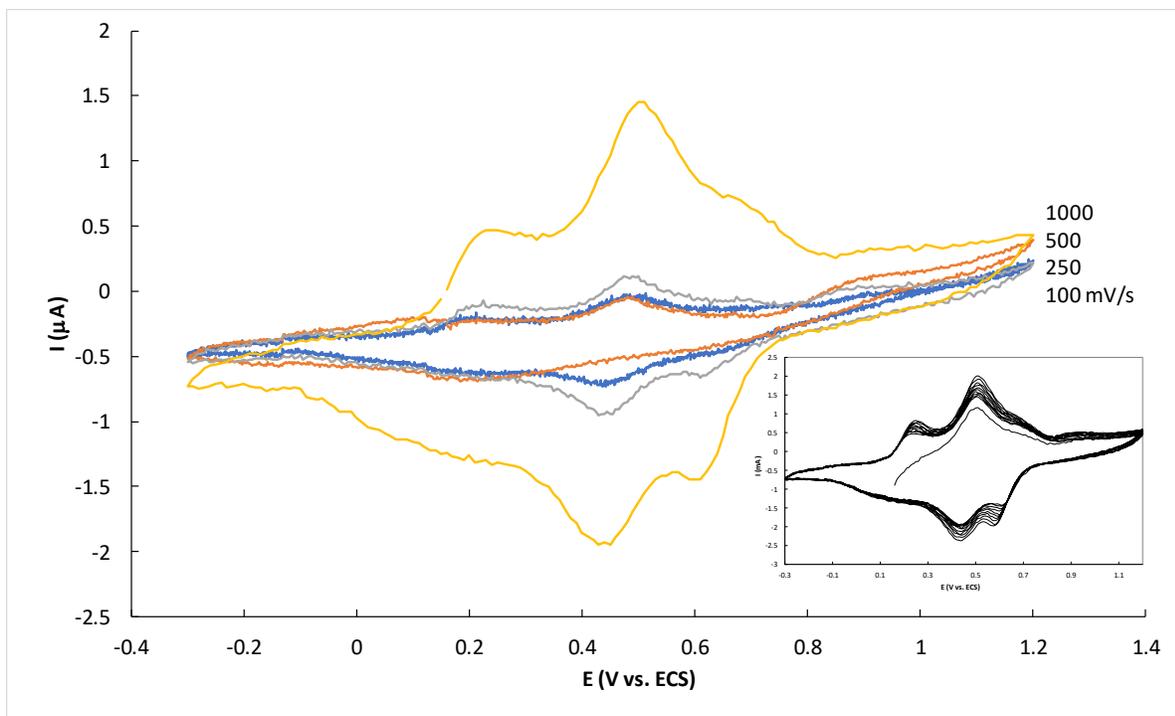


Figura 4.2.33. Caracterización voltamperométrica del electrodo 303PSS, en HCl 0.5 M, con rapidez de barrido de 100, 250, 500 y 1000 mV/s. Inserto: los 10 ciclos de la caracterización a 1000 mV/s.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se confirmó que, dado que la PANI no es soluble en agua, pero su monómero, la anilina, sí lo es, es posible obtenerla por electro-polimerización a partir de un electrolito acuoso.

Se encontró que el aspecto general, la morfología y el tamaño de los depósitos obtenidos, presentan una alta sensibilidad con respecto de todos los parámetros de síntesis. Muchas de las observaciones realizadas quedan por ahora sin una explicación completa, pero los resultados presentados fueron reproducibles en todos los casos.

Un electrolito con amplio exceso de anilina con respecto de HCl conduce a depósitos amarillos, aparentemente de PANI en estado reducido (leucoemeraldina), con un patrón de nucleación poco común (muestras 1003, 303 y 303PSS). Esto se observó para los electrodos obtenidos a diferentes rapidezces de barrido, y para el electrolito en que se añadió para-estirensulfonato de sodio. Se concluye que el parámetro principal en este caso es la relación anilina/HCl. Parece ser que sólo una fracción de la anilina puede formar cloruro de anilinio previo a la reacción de polimerización, y esto lleva a obtener electrodos con las características mencionadas, que a pesar de todo tienen actividad electroquímica.

Los electrolitos con un exceso de ácido con respecto del monómero produjeron electrodos en que sólo se depositó PANI, aparentemente en forma de emeraldina, en una franja cercana a la interfaz con el aire (muestras 1002, 302 y 302PSS). Este comportamiento se reprodujo en todos los casos, y es independiente de la rapidez de barrido o de la presencia de pSS. No se tiene una explicación del fenómeno.

Por otra parte, relaciones equimolares anilina/HCl conducen a un depósito verde, de PANI con características de emeraldina. En este caso, la rapidez de barrido permite controlar el grado de crecimiento, la morfología y la respuesta electroquímica de este material. A mayor rapidez de barrido, menor es la rapidez de polimerización. Por estas

razones, y analizando las características antes mencionadas, la mejor polimerización se llevó a cabo en la celda de la muestra 301 que corresponde a las concentraciones 0.5 M Anilina y 0.5 M HCl con una rapidez de barrido de 30 mV/s. Además de que se comprobó que este electrodo es estable y reversible, como se mostró en su caracterización (figura 4.2.17) ya que los picos coinciden en cada uno de los ciclos.

Por último, se estudió el efecto de una especie iónica que tuvo una gran influencia en la solubilidad y comportamiento del electrodo en la caracterización. Ya que provocó el deslavado del electrodo, y el desprendimiento de PANI en la disolución acuosa, además de la presencia de nuevos picos durante la caracterización, lo que sugiere la existencia de otros procesos redox asociados con la incorporación de pSS en el depósito.

Quedan varios aspectos a explorar en trabajos futuros. Por una parte, dado que el electrodo 301 es el que mejores características presenta para ser usado en celdas electroquímicas, convendría profundizar en los detalles de su procedimiento de preparación: ¿Existe un número de ciclos óptimo para obtener características mejores? ¿rapideces de barrido menores o ligeramente superiores a 30 mV/s pueden mejorar el depósito? ¿proporciones ligeramente diferentes de anilina/HCl pueden mejorar el depósito? ¿la aplicación de métodos potencioestático o galvanostático puede llevar a depósitos con mejores características?

Además de esto, y de algunos otros aspectos interesantes, quedan dos preguntas muy relevantes: ¿por qué se forma polianilina sólo en una franja al emplear un exceso de ácido considerable? Y ¿cómo ocurre el depósito obtenido en forma de "islas" o celdas, cuando hay exceso de anilina? ¿a qué se debe esta morfología?.

6. REFERENCIAS

- [1] «ICC,» [En línea]. Available:
http://icc.ucv.cl/materiales/trabajos_investigacion/polimeros/infofut.htm. [Último acceso: 28 Agosto 2018].
- [2] J. Pomposo, *Polimeros Conductores de Electricidad*, España: GAIA, CIDETEC, ACT, 2004.
- [3] T. Fernandez Otero, "Polimeros," *Revista Iberoamericana de Polimeros*, vol. 4, 2003.
- [4] N. Alonso-Vante, "Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones," in *Electroquímica y Electrocatalisis. Vol 1a.*, Buenos Aires, e-libro.net, 2003.
- [5] O. Hammerich, H. Lund and (ed), in *Organic electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., 4a Ed, 2001, p. 1309.
- [6] "Nobel Prize," [Online]. Available:
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/illpres/. [Accessed 28 Agosto 2018].
- [7] D. Belionne, J. Brédas, R. Lazzaroni, J. Comil and P. Leclère, *Les Nanotechnologies*, Paris: m. Wautelet. Dunot, 2006.
- [8] J. Gomis, *Textiles Inteligentes para Alfrombras "Proyecto Aladin"*, España: UNIFAN & AITEX, 2004.
- [9] F. Carpi and D. De Rossi, in *IEEE Transactions on Information Technology in Medicine*, 2005, p. 295.
- [10] B. Nordén and E. Krutmeijer, *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: COnductive Polymers (Advanced Information)*, no. The Royal Swedish Academy of Sciences, Information Department., 2000.

- [11] D. Wei, "Electropolymerization of N-substituted Aniline Derivates in Organic Media and Their Spectroscopic Characterization.," Process Chemistry Center, c/o Laboratory of Analytical Chemistry, Abo Akademi University, 2003.
- [12] M. Stevens, in *Polymer Chemistry (an introduction) 3a*, U.S.A., Oxford University Press, 1999, pp. 1309-1333.
- [13] A. Pharhad Hussain and A. Kumar, *Bull. Mater. Sci.*, p. 329, 2003.
- [14] J. Salamone, in *Polymeric Materials Encyclopedia. Vol 6.*, USA, CRC Press, 1996, pp. 4852-4863.
- [15] H. Mark, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3a. Vol 6.*, USA, Wiley Interscience, 2003, pp. 103-105.
- [16] I. J. Stejskal, "5," in *Pure Appl. Chem, Vol 77*, 2005, p. 815.
- [17] Y. Long, Z. Chen, J. Duvail, Z. Zhang and M. Wan, in *Physica B*, 307, 2005, p. 121.
- [18] S.-J. Choi and S.-M. Park, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. E26, p. 149, 2002.
- [19] N. Plesu, G. Iliu, G. Bandur and S. Popa, *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 1169, p. 70, 2005.
- [20] S.-J. Choi and S.-M. Park, "Advanced Materials," vol. 1547, p. 12, 2000.
- [21] R. Murugesan and E. Subramanian, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 529, p. 26, 2003.
- [22] A. Gruger, A. Regis, A. El Khalki and P. Colombari, *Synthetic Metals*, vol. 139, p. 175, 2003.
- [23] M. Bernand, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff and P. Phong, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. B12, p. 148, 2001.
- [24] M. Can, N. Pekmez and A. Yildiz, "Polymer," vol. 2585, p. 44, 2003.
- [25] M. Campos and B. J. Bello, *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 1531, p. 30, 1997.
- [26] R. Pauliukaite, C. Bree and A. Monkman, *Electrochimica Acta*, no. 159, p. 50, 2004.

- [27] M. Vilcnik, M. Zigon, M. Zupan and A. Sebenik, *Acta chim Slov*, vol. 2491, p. 135, 1998.
- [28] R. Echeverria, M. Miras and C. Barbero, *Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA*, vol. 874, pp. 10-14, 2003.
- [29] K. Shannon and J. Fernandez, *J. Chem., Chem. Commun*, vol. 643, 1994.
- [30] S. Li, Y. Cao and ZXue, *Synthetic Metals*, vol. 141, p. 20, 1987.
- [31] Y. Kang, M.-L. Lee and S. Rhee, *Synthetic Metals*, vol. 319, p. 52, 1992.
- [32] D. Stilwell and S. Park, *Jurnal of Electrochemical Society*, vol. 2254, p. 135, 1988.
- [33] H. Yang and A. Bard, *Jorunal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 423, p. 339, 1992.
- [34] M. Bernard, S. Cordoba de Torresi and A. Hugot-Le Goff, *Electrochimica Acta*, vol. 1989, p. 44, 1999.
- [35] D. Sazou and D. Kosseoglou, *Electrochimica Acta*, vol. 2503, p. 51, 2006.
- [36] R. Mazeikiene and A. Malinauskas, *European Polymer Journal*, vol. 1947, p. 38, 2002.
- [37] S.-Y. Hong, Y. Jung, S. Kim and S.-M. Park, *J. Phys. Chem B*, vol. 3844, p. 109, 2005.
- [38] B. Wang, J. Tang and F. Wang, "Synth. Met.," in *Electrochemical polymerisation of aniline.*, 1987, p. 323.
- [39] M. Gholamian and A. Contractor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 291, p. 252, 1988.
- [40] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 1443, p. 23, 1998.
- [41] D. Ginley and J. Perkins, *Handbook of transparent conductors*, New York: Springer, 2010.
- [42] J. Medvedeva, *Transparent electronics: From synthesis to applications*, Wiley, 2010.
- [43] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip and T. Nguyen, *Journal of applied physics*, vol. 5442, p. 89, 2001.

- [44] C. Liu, S. Xiao, X. Shu, Y. Li, L. Xu, T. Liu, Y. Yu, L. Zhang, H. Liu and Y. Li, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 1065, p. 4, 2012.
- [45] N. Armstrong, C. Cartes, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq and S. Yoo, "Thin solid films," 2003, pp. 342, 445..
- [46] J. Kim, F. Cacialli, M. Granstroem, R. Friend, N. Johansson, W. Salaneck, R. Daik and W. Feast, "Synthetic Metals," 1999, pp. 101-111.
- [47] Y. Liao, N. Scherer and K. Rhodes, *The journal of physical chemistry B.*, vol. 3282, p. 105, 2001.
- [48] D. Rider, K. Harris, D. Wang, J. Bruce, M. Fleischauer, R. Tucker, M. Brett and J. Buriak, *Applied materials & interfaces*, vol. 1, p. 279, 2008.
- [49] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway and N. Armstrong, *Langmuir*, vol. 450, p. 18, 2001.
- [50] D. Skoog and West D.M., "Cap 8 y 21," in *Analisis instrumental. 2da.*, Interamericana, 1984, p. 221 y 663.
- [51] M. Kraljic, Z. Mandic and L. Duic, *Corrosion Science*, vol. 181, p. 45, 2003.