



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

## **Síntesis y caracterización de polianilina codopada nanofibrilada aplicando un sistema de oxidantes complementarios**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN

METALURGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A :

M. EN C. JORGE ENRIQUE OSORIO FUENTE

**DIRECTORES DE TESIS:**

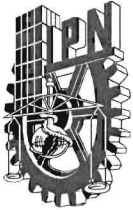
DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ



M É X I C O , D . F .

2 0 1 3



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 24 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

**“Síntesis y caracterización de polianilina codopada nanofibrilada aplicando un sistema de oxidantes complementarios”.**

Presentada por el alumno:

OSORIO

FUENTE

JORGE ENRIQUE

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro: 

|   |   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 0 | 9 | 1 | 6 | 0 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

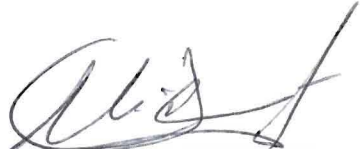
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


  
DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

  
DRA. MONICA DE LA LUZ COREA TELLEZ

  
DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

  
DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO

  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

  
DR. MARCELINO BECERRIL SILVA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERIA QUIMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 21 del mes de Mayo del año 2013, el que suscribe M. en C. Jorge Enrique Osorio Fuente alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, con número de registro B091608, adscrito al Centro de Procesos Metalúrgicos e Ingeniería de Materiales – E. S. I. Q. I. E., manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Carlos Gómez Yáñez y la Dra. Mónica Corea Téllez y cede los derechos del trabajo titulado “Síntesis y caracterización de polianilina codopada nanofibrilada aplicando un sistema de oxidantes complementarios”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones josorio@ipn.mx, cgomez@ipn.mx, mcorea@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

M. en C. Jorge Enrique Osorio Fuente

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero otorgado a través de la beca de estudios de posgrado (# 229127).

Al Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo financiero concedido a través de la beca tesis de doctorado y la beca del PIFI.

A los directores del trabajo de tesis: Prof. Dr. Carlos Gómez Yáñez y Prof.<sup>a</sup>. Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez por su constante guía y dirección durante el desarrollo del proyecto de tesis.

A los integrantes de la comisión revisora: Prof.<sup>a</sup>. Dra. Elsa Miriam Arce Estrada, Prof. Dr. Marcelino Becerril Silva (CINVESTAV-IPN), Prof.<sup>a</sup>. Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez y Prof.<sup>a</sup>. Dra. Lucía Téllez Jurado por conceder una fracción de su valioso tiempo en la evaluación del trabajo, sus oportunas sugerencias y valiosas aportaciones con el objeto de enriquecer el trabajo de tesis.

Al Prof. Dr. Benjamín Fuente Martínez (CEIEPAv-FMVZ-UNAM) por su gentil y desinteresado apoyo al permitir libre acceso al material bibliográfico en línea.



## Índice

---

|                   |      |
|-------------------|------|
| Índice            | i    |
| Índice de tablas  | iv   |
| Índice de figuras | v    |
| Resumen           | viii |
| Abstract          | ix   |

## Capítulo 1. Introducción

---

|   |   |
|---|---|
| 1.1 Introducción                                      | 1 |
| 1.2 Planteamiento del problema e hipótesis de trabajo | 3 |
| 1.3 Objetivos   | 6 |
| 1.3.1 Objetivo general                                | 6 |
| 1.3.2 Objetivos específicos                           | 6 |
| 1.4 Exposición de motivos                             | 6 |

## Capítulo 2. Antecedentes

---

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Introducción                                    | 8  |
| 2.2 Clasificación de los polímeros conductores      | 8  |
| 2.2.1 Polímeros y compósitos eléctricamente activos | 8  |
| 2.2.2 Polímeros conductores intrínsecos             | 10 |
| 2.3 La polianilina                                  | 12 |
| 2.3.1 Estructura                                    | 13 |
| 2.3.2 Métodos de síntesis                           | 14 |
| 2.3.3 Técnicas de polimerización química oxidativa  | 15 |
| 2.3.3.1 Polimerización en heterofase                | 15 |
| 2.3.3.2 Polimerización en solución                  | 16 |
| 2.3.3.3 Polimerización interfacial                  | 17 |
| 2.3.3.4 Polimerización por sembrado                 | 17 |
| 2.3.3.5 Polimerización por metátesis                | 18 |
| 2.3.3.6 Polimerización en fase vapor                | 18 |
| 2.3.3.7 Polimerización sonoquímica                  | 19 |
| 2.3.4 Mecanismo de polimerización                   | 19 |
| 2.4 Dopaje  | 23 |
| 2.4.1 El concepto de dopaje en los PCI              | 23 |
| 2.4.2 Tipos de dopaje                               | 24 |
| 2.4.2.1 Dopaje tipo "p"                             | 25 |
| 2.4.2.2 Dopaje tipo "n"                             | 26 |
| 2.4.3 Defectos de carga                             | 27 |
| 2.4.4 Dopantes utilizados en la PANi                | 28 |
| 2.4.4.1 Dopantes complementarios (codopantes)       | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 2.5 Oxidantes  | 29 |
| 2.5.1 Oxidantes complementarios (cooxidantes)                              | 30 |
| 2.6 Mecanismo de conducción  | 31 |
| 2.6.1 Factores que afectan la conductividad eléctrica de la PANi           | 35 |
| 2.7 Propiedades y aplicaciones   | 37 |
| 2.8 Estructuración de la PANi  | 40 |
| 2.8.1 Nanoestructuras unidimensionales discretas                           | 41 |
| 2.8.2 Nanoestructuras unidimensionales alineadas/orientadas                | 43 |
| 2.8.3 Nanotubos  | 45 |
| 2.8.4 Esferas sólidas, esferas huecas y estructura núcleo-coraza           | 46 |
| 2.8.5 Estructuras jerárquicas complejas                                    | 49 |
| 2.9 Nanofibras   | 50 |
| 2.9.1 Métodos y técnicas de producción                                     | 50 |
| 2.9.2 Mecanismo de formación   | 57 |
| 2.9.2.1 El rol del aumento en la velocidad de polimerización               | 61 |
| 2.9.3 Propiedades y aplicaciones   | 62 |
| 2.9.3.1 Procesabilidad en solución   | 62 |
| 2.9.3.2 Sensores químicos  | 63 |
| 2.9.3.3 Dispositivos de memoria nanofibra de PANi/nanopartícula metálica   | 64 |
| 2.9.3.4 Compósitos nanofibra de PANi/nanopartícula metálica para catálisis | 65 |
| 2.9.3.5 Otras aplicaciones   | 66 |
| 2.10 Resumen   | 66 |
| 2.11 Comentarios finales   | 67 |

### **Capítulo 3. Metodología experimental**

---

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Diagrama de bloques del desarrollo experimental        | 69 |
| 3.2 Reactivos  | 69 |
| 3.3 Síntesis de la PANi                                    | 69 |
| 3.4 Caracterización estructural y morfológica              | 71 |
| 3.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible                  | 71 |
| 3.4.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier | 72 |
| 3.4.3 Difracción de rayos X                                | 72 |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.4 Microscopia electrónica de barrido              | 72 |
| 3.4.5 Calorimetría diferencial de barrido             | 72 |
| 3.5 Características eléctricas y de energía           | 73 |
| 3.5.1 Conductividad                                   | 73 |
| 3.5.2 Energía de activación y mecanismo de conducción | 73 |

## **Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados**

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.1 Características morfológicas y estructurales                                     | 75  |
| 4.1.1 Espectros de absorción UV-Vis  | 75  |
| 4.1.2 Espectros de absorción infrarroja  | 78  |
| 4.1.3 Difractogramas de polvo de rayos X   | 84  |
| 4.1.4 Estudio de morfología  | 90  |
| 4.1.5 Comportamiento térmico   | 95  |
| 4.2 Características eléctricas y de energía  | 97  |
| 4.2.1 Resistencia, resistividad y conductividad a temperatura ambiente               | 97  |
| 4.2.1.1 Determinación del error aleatorio en las mediciones de conductividad         | 99  |
| 4.2.2 Energía de activación (Energía de Arrhenius)                                   | 101 |
| 4.2.3 Mecanismo de conducción  | 106 |
| <b>Conclusiones</b>  | 111 |
| <b>Referencias bibliográficas</b>  | 112 |
| <b>Artículo aceptado para publicación en Journal of the Mexican Chemical Society</b> | 134 |

## Índice de Tablas

---

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 2.1. Tamaño de gota en sistemas de polimerización en heterofase [21].   | 16  |
| Tabla 2.2. Estrategias para optimizar la capacidad de procesamiento de la PANi.                                       | 38  |
| Tabla 2.3. Algunas aplicaciones potenciales de la PANi.   | 39  |
| Tabla 3.1. Relaciones molares HCl/ACS (base de cálculo: $20 \times 10^{-3}$ mol (2.59 g) de $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ ). | 71  |
| Tabla 4.1. Valores calculados de la energía del ancho de banda.   | 78  |
| Tabla 4.2. Frecuencias observadas y sus asignaciones para PANi codopada.  | 81  |
| Tabla 4.3. Frecuencias observadas y sus asignaciones para PANi codopada – cooxidada.                                  | 81  |
| Tabla 4.4. Reflexiones observadas en los difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada.                         | 85  |
| Tabla 4.5. Reflexiones observadas en los difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada-cooxidada.               | 87  |
| Tabla 4.6. Distancias interplanares $d$ (Å) para PANi codopada-cooxidada.   | 88  |
| Tabla 4.7. Temperaturas de transición vítrea de PANi codopada   | 95  |
| Tabla 4.8. Temperaturas de transición vítrea de PANi codopada-cooxidada.  | 96  |
| Tabla 4.9. Resistencia, resistividad y conductividad para PANi codopada   | 97  |
| Tabla 4.10. Resistencia, resistividad y conductividad para PANi codopada-cooxidada                                    | 97  |
| Tabla 4.11. Características eléctricas de PANi codopada en la razón 0.6/0.4 ACS/HCl.                                  | 99  |
| Tabla 4.12. Características eléctricas de PANi codopada-cooxidada en la razón 0.6/0.4 ACS/HCl.                        | 100 |
| Tabla 4.13. Energías de activación para PANi codopada y PANi codopada-cooxidada.                                      | 103 |
| Tabla 4.14. Temperaturas características de Mott para PANi codopada y PANi codopada-cooxidada.                        | 109 |

## Índice de Figuras

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1. Estructuras neutras (sin carga) de polímeros conductores intrínsecos.  | 11 |
| Figura 2.2. Conductividad a temperatura ambiente de algunos PCI en relación al cobre y al mercurio.  | 12 |
| Figura 2.3. Estructuras de la PANi, (a) sal leucoesmeraldina base y sal leucoesmeraldina protonada; (b) sal esmeraldina base y sal esmeraldina protonada; (c) sal pernigranilina base y sal pernigranilina protonada. A <sup>+</sup> denota al ión que actúa como dopante.   | 13 |
| Figura 2.4. Secuencia de micrografías MEB mostrando el efecto de la variación en la concentración del monómero sobre la morfología de PANi obtenida mediante polimerización por sembrado (a) 0.025 M; (b) 0.05 M; (c) 0.1 M; (d) 0.2 M [24].   | 18 |
| Figura 2.5. Etapas primarias en la polimerización de la anilina (a) oxidación del monómero; (b) acople de radicales y rearomatización.   | 20 |
| Figura 2.6. (a) Propagación de cadena y (b) oxidación y dopado de la PANi en la polimerización electroquímica de la anilina.   | 22 |
| Figura 2.7. (a) Propagación de cadena y (b) reducción de sal prenigranilina a sal esmeraldina protonada en la polimerización química de la anilina.  | 23 |
| Figura 2.8. En el poliacetileno, el aumento en la deslocalización electrónica debida al dopaje produce un cambio drástico en la conductividad. La molécula de poliacetileno sin dopar (arriba) presenta enlaces dobles bien definidos que la hacen ser mala conductora, mientras que las bandas semillenas originadas al adicionar un agente dopante (abajo) convierten al polímero en un conductor de electricidad, con valores tan altos de conductividad como $1.7 \times 10^5$ S/cm. | 25 |
| Figura 2.9. (Arriba) Estructura de la PANi en forma de sal esmeraldina base y sal esmeraldina protonada. En la sal esmeraldina protonada se forman polarones localizados, responsables de la conducción eléctrica. (Abajo) Representación esquemática del sentido de conducción en la PANi. El símbolo + representa al catión radical actuando como hueco y el signo – representa al nitrógeno en estado neutro.   | 34 |
| Figura 2.10. Imágenes obtenidas mediante MEB de nanoalambres de polianisidina arreglados en forma de haz (izquierda) producidos al oxidar anisidina en presencia de un dímero de <i>p</i> -anilina durante un periodo de reacción extendido [108]. A la derecha se observan nanotubos de policloroanilina generados mediante la oxidación de 2-cloroanilina con persulfato de amonio en presencia de una pequeña cantidad de <i>o</i> -fenilendiamina [109].                             | 42 |
| Figura 2.11. Estructura de <i>resist</i> multicapa incorporando a la polianilina como una intercapa. Después de que el <i>resist</i> es expuesto y revelado, la polianilina permanece en las áreas abiertas. La polianilina expuesta es removida mediante grabado con ataque reactivo de ión ( <i>reactive ion etching, RIE</i> ) para transferir el patrón al sustrato subyacente (Adaptado de [118]).  | 44 |
| Figura 2.12. Imagen MEB de nanotubos de PANi (60-130 nm en diámetro) producidos por la oxidación de la anilina en presencia de azul negro de naftol [127].   | 46 |
| Figura 2.13. Imagen MEB de esferas huecas de PANi generadas por la oxidación de la anilina empleando el método de "pH descendente" [132].  | 47 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.14. Estructuras jerárquicas complejas de polianilina (a) Hojas de PANi compuestas de nanofibras producidas mediante el uso de un copolímero tribloque anfifílico, (b) Torres de PANi consistentes de discos apilados, (c) Estructuras helicoidales de polifluoroanilina. El monómero de 2-fluoroanilina fue oxidado en presencia de aditivo de anilina oligomérica, (d) estructuras semejantes a flores de poli(metil)anilina obtenidas mediante la oxidación de metiltioanilina con una pequeña cantidad de 1,2,3,4-tetraaminobenceno (Adaptado de [109]). | 50 |
| Figura 2.15. Secuencia de imágenes mostrando la polimerización interfacial de la anilina. La capa acuosa (capa superior) está formada por una solución acuosa de ácido clorhídrico y persulfato de amonio (dopante y oxidante, respectivamente). La capa orgánica (capa inferior) contiene anilina disuelta en un disolvente orgánico (hexano). Los tiempos de reacción son (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 90 s, (d) 120 s, (e) 180 s (Adaptado de [167]).   | 54 |
| Figura 2.16. Imagen MEB de las fibras de tamaño nanométrico (90 nm de diámetro promedio) producidas mediante el método de polimerización interfacial [168].  | 55 |
| Figura 2.17. El método de polimerización por mezclado rápido ( <i>rapid mixing polymerization</i> ) comprende el mezclado <i>instantáneo</i> y <i>sin agitación</i> del oxidante y el monómero de anilina. El agotamiento de las moléculas del iniciador permite la nucleación homogénea de la polianilina en forma de nanofibras, inhibiéndose el crecimiento secundario (nucleación heterogénea) que da lugar a la formación de gránulos de formas irregulares (Adaptado de [175]).  | 56 |
| Figura 2.18. Imágenes TEM mostrando la evolución morfológica de la PANi en el transcurso de una polimerización convencional. Es evidente que en las etapas primarias de la polimerización la morfología prevaleciente es la fibrilar. Conforme transcurre la reacción, el crecimiento secundario da origen a las estructuras granulares de formas irregulares observadas usualmente en la PANi [169,170].  | 58 |
| Figura 2.19. Modos de nucleación de la PANi. El modo I (nucleación heterogénea) corresponde a la polimerización convencional. La formación de estructuras irregulares granulares conduce a la precipitación macroscópica de la PANi. El modo II (nucleación homogénea) produce las estructuras fibrilares las que a su vez originan un coloide estable que, mediante la formulación adecuada, puede postprocesarse mediante técnicas flexográficas, vaciado o rociado [170].   | 60 |
| Figura 2.20. (a) Diagrama esquemático de sensor químico de gases basado en PANi nanofibrilada, (b) Detalle del arreglo de electrodos simples y electrodos interdigitados recubiertos de PANi del sensor (Adaptado de [175]).   | 64 |
| Figura 2.21. Imagen TEM de una nanofibra de PANi decorada con partículas de oro [191]. Los compósitos de PANi nanofibrilada y nanopartículas metálicas son materiales promisorios para la fabricación de memorias <i>flash</i> para dispositivos portátiles de almacenamiento y como catalizadores en síntesis química.  | 65 |
| Figura 3.1. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.   | 70 |
| Figura 4.1. Espectros de absorción UV-Vis de PANi codopada.  | 75 |
| Figura 4.2. Espectros de absorción UV-Vis de PANi codopada-cooxidada.  | 76 |
| Figura 4.3. Espectros de absorción infrarroja de PANi codopada.  | 79 |
| Figura 4.4. Espectros de absorción infrarroja de PANi codopada – cooxidada.  | 80 |
| Figura 4.5. Difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada.   | 84 |
| Figura 4.6. Difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada-cooxidada.   | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.7. Micrografías MEB de PANi codopada conteniendo a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8 y f) 10 mmol de ACS.   | 90  |
| Figura 4.8. Micrografías MEB de PANi codopada conteniendo a) 12; b) 14; c) 16; d) 18 y e) 20 mmol de ACS.   | 91  |
| Figura 4.9. Micrografías MEB de PANi codopada-cooxidada conteniendo a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8 y f) 10 mmol de ACS.   | 93  |
| Figura 4.10. Micrografías MEB de PANi codopada-cooxidada conteniendo a) 12; b) 14; c) 16; d) 18 y e) 20 mmol de ACS.  | 94  |
| Figura 4.11. Calorimetría diferencial de barrido de PANi codopada conteniendo 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 y 0 mol de ACS.   | 95  |
| Figura 4.12. Calorimetría diferencial de barrido de PANi codopada-cooxidada conteniendo 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 y 0 mol de ACS.   | 96  |
| Figura 4.13. Conductividad a temperatura ambiente de PANi codopada (línea roja) y PANi codopada-cooxidada (línea azul).   | 98  |
| Figura 4.14. Respuesta de la intensidad de corriente $i$ con respecto al incremento de temperatura $T$ , PANi codopada.   | 101 |
| Figura 4.15. Respuesta de la intensidad de corriente $i$ con respecto al incremento de temperatura $T$ , PANi codopada-cooxidada.   | 102 |
| Figura 4.16. $i$ contra $(1/k_B T)$ para PANi codopada.   | 104 |
| Figura 4.17. $i$ contra $(1/k_B T)$ para PANi codopada-cooxidada.   | 104 |
| Figura 4.18. Dependencia de la intensidad de corriente $i$ con respecto a la temperatura $T$ para el modelo de conducción VRH con $\gamma = \frac{1}{4}$ , PANi codopada.           | 107 |
| Figura 4.19. Dependencia de la intensidad de corriente $i$ con respecto a la temperatura $T$ para el modelo de conducción VRH con $\gamma = \frac{1}{4}$ , PANi codopada-cooxidada. | 107 |

## Resumen

Usando hidrocloreuro de anilina como precursor, se polimerizó de forma oxidativa a temperatura ambiente aplicando un sistema complementario de dopaje y oxidación compuesto por los ácidos clorhídrico-canfosulfónico y los oxidantes persulfato de amonio-hipoclorito de sodio. Se encontró que el uso del sistema de oxidación complementaria promueve la formación de una estructura fibrilar nanométrica en la PANi. En comparación, la PANi codopada sintetizada utilizando persulfato de amonio como oxidante único exhibe una morfología granular micrométrica de formas irregulares. El uso de hipoclorito de sodio amplía el ancho de banda energético  $E_g$ , desde 3.46 – 3.53 eV para PANi codopada hasta 3.70 – 3.86 eV para PANi codopada-cooxidada. La conductividad más alta alcanzada para la PANi codopada-cooxidada fue de  $9.1 \times 10^{-2}$  S/cm versus 12.2 S/cm para PANi codopada usando sólo el persulfato de amonio como oxidante. El decremento en la conductividad se atribuye a la formación de oligómeros de tipo fenazina y sobreoxidación de la sal esmeraldina originándose estos fenómenos en el aumento de la velocidad de la polimerización y provisión de oxígeno en exceso. Se encontró que la conductividad dependiente de la temperatura se encuentra en concordancia con el modelo de Mott para conducción por salto de rango variable en tres dimensiones. Las energías de activación de Arrhenius para PANi codopada fueron de 67 – 337 meV y de 24.5 – 55 meV para PANi codopada-cooxidada. Ambos sistemas poliméricos conductores fueron caracterizados a través de UV-Vis, IR, difracción de rayos X, MEB y calorimetría diferencial de barrido. La conductividad eléctrica a temperatura ambiente fue determinada aplicando el método Van der Pauw de dos puntos.



## **Abstract**

Using aniline hydrochloride as precursor, polyaniline (PANI) was produced by an oxidative reaction in aqueous medium incorporating a complementary doping and oxidizing system formed by hydrochloric-camphorsulfonic acids and ammonium peroxydisulfate-sodium hypochlorite, respectively. It was found that the complementary oxidation system induces a change in PANi's morphology from micrometric granules of irregular shapes (for codoped PANi with ammonium peroxydisulfate as single oxidant) to nanometric fiber-like structures (codoped-cooxidized PANi). The use of sodium hypochlorite widens energetic band gap  $E_g$ , from 3.46 – 3.53 eV for codoped PANi to 3.70 – 3.86 eV for codoped-cooxidized PANi. The codoped-cooxidized PANi reached a maximum conductivity of  $9.1 \times 10^{-2}$  S/cm versus 12.2 S/cm for codoped PANi using only one oxidant. This effect is explained in terms of phenazine-like oligomers formation and emeraldine salt overoxidation due to the increase of polymerization rate and an excess of oxygen. It was found that temperature dependent conductivity is in accordance with Mott's model for tridimensional variable range hopping (VRH) conduction mechanism. Arrhenius' activation energies for codoped PANi were 67 – 337 meV and 24.5 – 55 meV for codoped-cooxidized PANi. The polyanilines were characterized through UV-Vis, FTIR, DRX, scanning differential calorimetry and SEM imaging. Conductivity at room temperature was assessed using two-probe Van der Pauw.

# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

La polianilina (PANi) es un polímero conductor que ha logrado atraer fuertemente la atención tanto de la comunidad científica como técnica, debido a la sencillez en la síntesis, economía de los precursores, buena estabilidad medioambiental y una conductividad eléctrica aceptable en el estado dopado. Sin embargo, debido a que la PANi es infusible e insoluble en la mayoría de los solventes disponibles, es difícil transformarla a través de los métodos usuales (por ejemplo, inyección, extrusión, soplado, etc.) empleados en la mayoría de los plásticos comerciales, por tanto su uso y aplicación son muy limitados, a pesar del gran número de aplicaciones potenciales en las que se la puede utilizar.

Entre las técnicas dirigidas a enriquecer la capacidad de procesamiento del material, es de especial relevancia el dopado complementario, que involucra el uso simultáneo de un ácido sulfónico funcionalizado y un ácido mineral fácilmente ionizable, considerando que la PANi sintetizada mediante este método exhibe una procesabilidad aceptable en conjunto con una buena conductividad ( $\sim 2$  S/cm). Las características conductoras y de procesamiento del material semiconductor son susceptibles de optimizarse a través de la manipulación de la estructura y la microestructura, aplicando las técnicas adecuadas.

En el presente trabajo se aplicó la técnica de oxidación complementaria (sistema de oxidación persulfato de amonio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  + hipoclorito de sodio  $(\text{NaClO})$ ), con el objeto de transformar la microestructura de PANi codopada con los ácidos clorhídrico (HCl) y canforsulfónico (ACS). La síntesis se llevó a cabo mediante polimerización química oxidativa y la microestructura resultó organizada en gránulos micrométricos de estructura irregular y en formaciones fibrilares nanométricas con cierta orientación preferencial. Al mismo tiempo, se intentó enriquecer a través de la transformación morfológica la conductividad y procesabilidad del polímero conductor.

La aplicabilidad de la investigación se limita al efecto en las propiedades morfológicas, estructurales, eléctricas y de procesabilidad de PANi sintetizada empleando los sistemas de dopaje y oxidación complementaria HCl+ACS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8+\text{NaClO}$ , siendo la utilización del sistema de cooxidación extensible a PANi dopada con otros sistemas de dopaje complementarios (por ejemplo, HCl + ácido dodecibencensulfónico, HCl + ácido naftalensulfónico).

Este trabajo se encuentra organizado en cuatro capítulos. En el primer capítulo se plantea el problema, se definen los objetivos, tanto generales como específicos, y la justificación de la investigación. El segundo capítulo comprende la exposición de los antecedentes relacionados con la PANi y el establecimiento del marco teórico relacionado con la estructuración de la misma, haciendo especial énfasis en las nanofibras. En el tercer capítulo se describe la metodología experimental seguida durante el desarrollo del trabajo de investigación. En el cuarto capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos, contrastándolos con trabajos previamente publicados así como con las hipótesis formuladas al principio de la investigación. El trabajo finaliza con las conclusiones originadas a partir de la interpretación de resultados.

## 1.2 Planteamiento del problema e hipótesis de trabajo

La infusibilidad e insolubilidad de la PANi son factores determinantes que han limitado e incluso obstaculizado su uso práctico. A través del *compositing* [21], que involucra el uso de PANi como carga de relleno y un polímero de alta procesabilidad (polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, alcohol polivinílico, etc.) como matriz, se ha logrado procesar el polímero conductor en forma de compósitos, aplicables en, por ejemplo, blindaje contra descarga electrostática [92]. No obstante, el empleo de polímeros aislantes significa un decremento importante en la conductividad del producto final. Por otro lado, un aumento significativo del relleno de polímero conductor con respecto al polímero empleado como matriz aislante representa una disminución en las propiedades mecánicas de este último. Cao [41] descubrió que el dopaje de PANi con ácido canforsulfónico resultaba en el incremento de solubilidad de la PANi, siendo posible la disolución del polímero en *m*-cresol y procesable en forma de películas que exhibían alta conductividad ( $> 400$  S/cm). La implementación industrial de este método no se ha llevado a cabo debido al alto costo del ácido canforsulfónico (y en general, de los ácidos sulfónicos). La propuesta de Ruckenstein y Yin [54,55] de emplear, en forma simultánea, ácido clorhídrico en forma simultánea a un ácido sulfónico (ácido canforsulfónico, ácido dodecibencensulfónico) resultó en la síntesis de PANi exhibiendo una buena solubilidad en solventes orgánicos (xileno, tolueno, cloroformo, hexano) y una conductividad aceptable ( $\sim 2 - 15$  S/cm). Bajo este esquema, sería posible considerar una producción industrial, porque el ácido canforsulfónico se emplea en una cantidad mucho menor que cuando se lo emplea como dopante puro, lo que permite disminuir en forma significativa el costo de producción.

El orden de corto alcance juega un papel muy importante en la conductividad de la PANi, dado que un aumento en el orden de corto alcance (cristalinidad) incrementa la movilidad inter-molecular de los defectos de carga (polarones) a lo largo de la cadena principal, y en algún grado se incrementa también el salto

intermolecular de los portadores de carga mayoritarios (huecos). La disminución del espaciamiento interplanar y la separación entre cadenas, aumenta la posibilidad del salto de los huecos y con ello, se observa un aumento en la conductividad. La PANi obtenida de forma convencional exhibe una morfología granular de formas irregulares y baja cristalinidad [167,169]. Se ha encontrado que la estructuración de la PANi en diversas morfologías, especialmente en forma de fibras unidimensionales nanométricas aumenta en forma perceptible la conductividad del material, al incrementarse el orden de corto alcance mediante el ordenamiento a nivel molecular, siendo posible alcanzar conductividades tan altas como 112 S/cm [65]. Existen diversas estrategias para obtener estructuras fibrilares [108,109]. Rahy y Yang [65], Li y Li [68] encontraron que el uso de biyodato de potasio y clorito de sodio, respectivamente, en conjunto con el persulfato de amonio resultaba en la obtención de estructuras fibrilares de PANi, exhibiendo alta cristalinidad y conductividad. En específico, el sistema de oxidación complementario que hace uso de clorito de sodio ofrece adicionalmente ser de cierta manera ambientalmente amigable, porque los subproductos de la oxidación (cloruro de sodio y ácido clorhídrico) serían más fáciles de tratar y eliminar de las aguas residuales.

Bajo este concepto, el sistema de oxidación propuesto por Rahy y colaboradores [67] innova haciendo uso de hipoclorito de sodio como cooxidante, lo cual hace al método lo suficientemente robusto, económico, versátil y escalable, considerando que es posible emplear el hipoclorito de sodio disponible comercialmente como blanqueador para la síntesis de nanofibras de PANi en cantidades comercialmente viables. Además, el empleo de este sistema de oxidantes complementarios ofrece la ventaja de ser medioambientalmente amigable en forma similar al sistema persulfato de amonio-clorito de sodio.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, el enfoque del trabajo de investigación es entonces la síntesis de PANi a través de la polimerización química oxidativa, aplicando un sistema de dopaje complementario HCl-ACS y un sistema de

oxidación complementaria  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaClO}$ , formulándose las siguientes hipótesis de trabajo:

(a) La PANi sintetizada aplicando el sistema de codopaje HCl-ACS, exhibirá una mejor solubilidad en agua, tolueno, n-hexano, alcohol isopropílico y cloroformo (solventes más comunes empleados para procesamiento de polímeros) que la PANi dopada solamente con HCl.

Al adicionar el sistema de cooxidación  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaClO}$ , la solubilidad e insolubilidad de PANi codopada y dopada con HCl y ACS por separado, no se modificarán. Por tanto, la PANi codopada-cooxidada deberá ser soluble en los solventes mencionados en la hipótesis (a).

(b) Al adicionar el sistema de oxidación complementaria  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaClO}$ , tanto a PANi codopada como a PANi dopada con HCl y ACS en forma separada la morfología se transformará de granular micrométrica a fibrilar nanométrica.

(c) La conductividad eléctrica esperada de la PANi dopada con HCl será  $\leq 4$  S/cm y  $\leq 2$  S/cm para PANi codopada con ACS+HCl, considerando como referencia las conductividades reportadas por J. Stejskal y R. G. Gilbert [181] (PANi-HCl) y E. Ruckenstein y W. Yin (PANi-HCl+ACS) [54].

La conductividad esperada de la PANi codopada-cooxidada será mayor que en el caso de usar un solo oxidante porque la generación de una estructura ordenada favorece el transporte de carga eléctrica.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 Objetivo general

Sintetizar PANi a través de polimerización química oxidativa aplicando el sistema de dopaje complementario HCl-ACS y el sistema de oxidación complementaria  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -NaClO.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

Determinar el efecto del empleo del sistema de oxidación complementaria en la morfología, conductividad eléctrica y estructura de la PANi codopada.

Encontrar una relación entre las características estructurales y las propiedades del polímero conductor.

Obtener una PANi con estructuras fibrilares nanométricas, exhibiendo alta conductividad y buena solubilidad, a fin de ser utilizada como candidato potencial para la manufactura de una tinta conductora.

### 1.4 Exposición de motivos

El repunte de las tecnologías basadas en polímeros semiconductores ha crecido en forma notable en los últimos veinte años. En México, la investigación, desarrollo y utilización de los polímeros semiconductores de mayor interés científico y tecnológico (polipirrol, poli (*p*-fenileno vinileno) y PANi) se encuentra aún en una etapa incipiente. Por tanto, es necesario profundizar en la investigación básica y aplicada de estos materiales, a fin de generar tecnologías



propias orientadas a independizar tecnológicamente al País de las naciones “desarrolladas”. La PANi constituye un material, aparte de sumamente versátil, estratégico para un país como México, con una industria electrónica y de semiconductores en pleno florecimiento. Por tanto, la generación de metodologías y técnicas orientadas hacia el empleo del material en forma industrial, revisten gran importancia. Así, esta investigación se propone, (i) contribuir al cuerpo de conocimiento generado por los grupos de investigación enfocados a la PANi en México y la consolidación e impulso de la línea de investigación sobre polímeros conductores en el Grupo de Electromateriales del DIMM; (ii) proponer una técnica versátil, robusta y amigable con el ambiente orientada a la síntesis de PANi que puede ser aplicada en la industria electrónica; (iii) innovar en las técnicas de síntesis de PANi al emplear en forma simultánea un sistema complementario de oxidación y dopaje; (iv) aportar nuevo conocimiento mediante la comprensión de la relación estructura-propiedades de la PANi sintetizada por la técnica mencionada en el punto anterior.

## CAPÍTULO 2.

### ANTECEDENTES

## 2.1 Introducción

Los polímeros se conceptualizan tradicionalmente como excelentes aislantes eléctricos y la mayor parte de las aplicaciones en donde se los utiliza se fundamentan en sus propiedades aislantes. No obstante, hace tres décadas los investigadores demostraron que determinadas clases de polímeros mostraban propiedades semiconductoras. Shirakawa y colaboradores en 1977, fueron los primeros en reportar la síntesis de poliacetileno dopado [1], descubierto accidentalmente cuando uno de sus colaboradores adicionó en forma equivocada una excesiva cantidad de catalizador dentro del reactor para la polimerización de acetileno. Ello resultó en la formación de una película plateada en lugar del esperado polvo de color negro. El nuevo producto poseía propiedades ópticas diferentes en comparación con el producto esperado; por lo que emplearon vapor de yodo en un intento de oxidar el poliacetileno con el propósito de conseguir las propiedades ópticas normales. Sin embargo, ello resultó en un inesperado incremento de conductividad del polímero [1]. Este descubrimiento en conjunto con la exhaustiva investigación en el área, hizo acreedores a los investigadores (Shirakawa, Heeger y MacDiarmid) al premio Nobel en Química para el año 2000. A partir del descubrimiento reportado por Shirakawa y colaboradores, los polímeros conductores (PC) han llamado fuertemente la atención en diversos campos de la ciencia e ingeniería.

## 2.2 Clasificación de los polímeros conductores

### 2.2.1 Polímeros y compósitos eléctricamente activos

En forma general, existen cuatro tipos primarios de sistemas de polímero activos eléctricamente con diferentes grados de conductividad [2]. El primer grupo comprende sistemas poliméricos conductores que son compósitos en los cuales la matriz polimérica aislante se rellena con cargas conductoras fibrosas o particuladas tales como carbón o algún metal para proporcionar alta

conductividad. Estos materiales son ampliamente utilizados para interconexiones, placas de circuito impreso, encapsulados, disipadores de calor, adhesivos conductores, blindaje contra interferencia electromagnética e ingeniería aeroespacial [2].

El segundo grupo lo forma los polímeros iónicamente conductores. En este caso, el origen de la conductividad eléctrica es el resultado del movimiento de iones presentes en el sistema. Como ejemplo puede citarse el óxido de poliacetileno, en donde los iones de litio son móviles. Este tipo de polímeros encuentran aplicación en la industria de baterías recargables [2].

El tercer grupo se denomina polímeros redox. En este grupo el sistema polimérico contiene centros de óxido-reducción (redox) inmovilizados (centros electroactivos). Estos centros no tienen necesariamente contacto entre sí, por lo que conducen carga mediante transferencia de electrones desde un centro hacia otro mediante un mecanismo de conducción de tunelaje (“hopping”). Durante la conducción, los electrones crean “túneles” entre los centros electroactivos a través de la barrera aislante que les separa. Estos sistemas requieren tener un gran número de centros redox para incrementar la probabilidad de tal tunelaje [2].

El cuarto grupo está conformado por los polímeros conjugados. Estos polímeros poseen enlaces sencillos y dobles alternándose a lo largo de la cadena principal, lo que crea una red extendida de electrones  $\pi$  deslocalizados. El movimiento de los electrones  $\pi$  dentro de esta red es la fuente de origen de la conductividad. Sin embargo, se requiere de un dopante a fin de incrementar el nivel de conductividad para este tipo de polímeros.

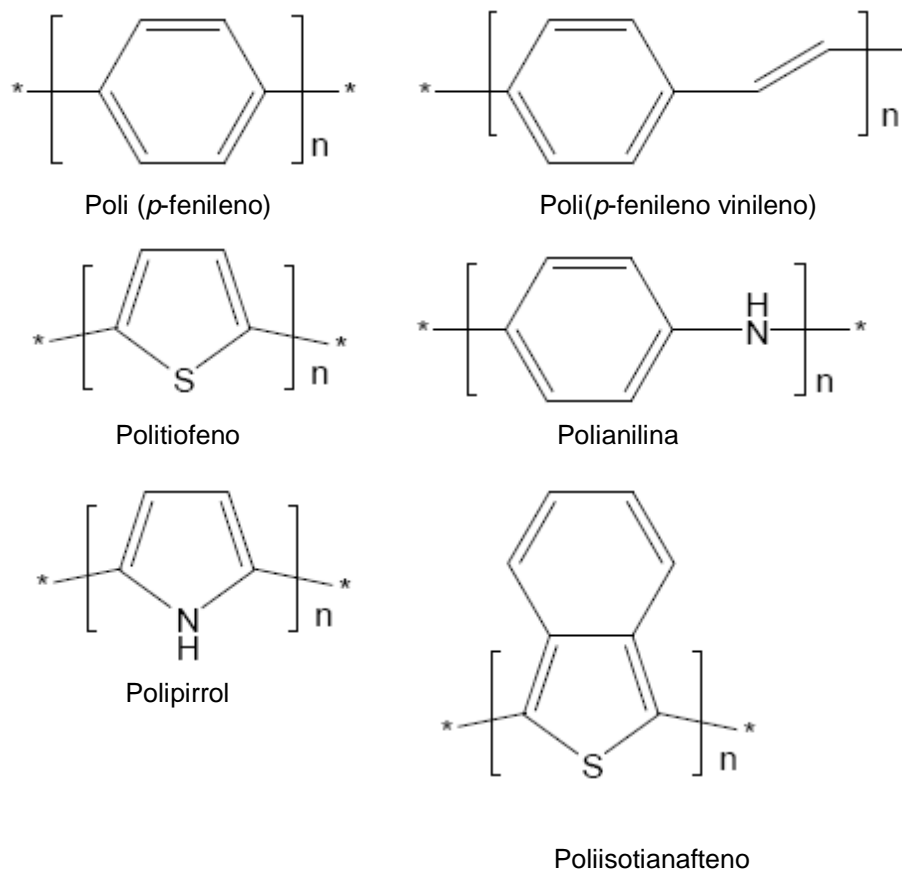
En un sistema polimérico con material conductor como relleno la conductividad dependerá de la concentración relativa de la carga con respecto a la matriz, el tipo de polímero, viscosidad del polímero, dispersión y distribución del material de relleno en la matriz polimérica [3-6]. Para alcanzar el límite de percolación, se

requiere de un alto contenido de partículas esféricas metálicas como material de relleno. En el caso de materiales de relleno estructurados, con cierta tendencia a la agregación, tales como el negro de humo, se necesita de una cantidad relativamente menor en comparación con el uso de cargas esféricas aisladas [7,8]. Se alcanza una conductividad más alta en el sistema polimérico si se emplean fibras cortas o nanotubos de carbono en lugar de negro de humo particulado, y con un nivel relativamente inferior de relleno conductor en la matriz polimérica. Existen limitaciones concernientes al empleo de rellenos metálicos en matrices de polímero aislante. Por ejemplo, imparten peso en exceso, pobre superficie de acabado, pobres propiedades mecánicas y predisposición a la degradación por oxidación en el producto final [9]. Los materiales compuestos basados en negro de humo no son adecuados en un ambiente con ciertos requerimientos de limpieza o áreas sensibles debido a la alta probabilidad de contaminación. Si se desea obtener un producto con un color determinado, ello no es posible si se emplea negro de humo como relleno conductor. En forma similar, estos materiales no pueden emplearse en aplicaciones optoelectrónicas debido a la alta opacidad de los compósitos rellenos ya sea con metal o carbón [9].

### 2.2.2 Polímeros conductores intrínsecos

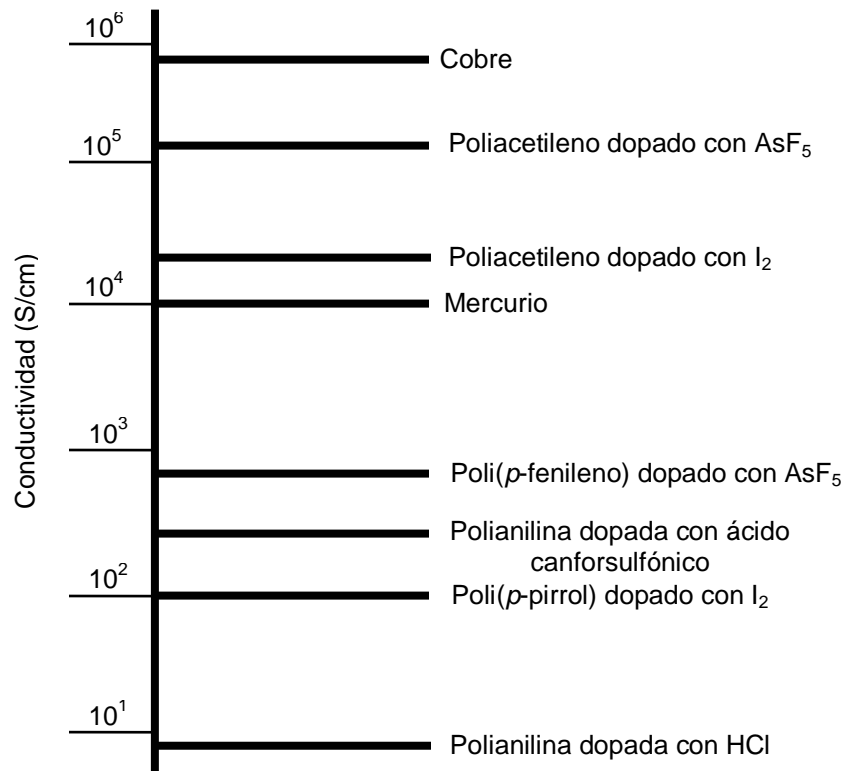
Los polímeros conductores intrínsecos (PCI) son inherentemente conductores en naturaleza debido a la presencia de un sistema conjugado de electrones  $\pi$  en su estructura. Los PCI poseen una transición óptica de baja energía, bajo potencial de ionización y una alta afinidad electrónica [10]. Es posible alcanzar altos niveles de conductividad (cerca de los metales) en los PCI mediante la oxidación-reducción y el empleo de un dopante adecuado. Shirakawa y colaboradores encontraron que la conductividad del poliacetileno podía incrementarse en varios órdenes de magnitud a través del dopaje químico y que el polímero se convertía de esta manera de aislante a un material con conductividad cuasi-metálica. La continuación de los estudios sobre poliacetileno ha dado como resultado la síntesis de otros PCI, tales como polipirrol (PPY), politiofeno, poli(*p*-fenileno

vinileno), poli(*p*-fenileno), poliisotianafteno y polianilina (PANI) así como sus derivados. En la fig. 2.1 se muestran las estructuras de estos polímeros.



**Figura 2.1.** Estructuras neutras (sin carga) de polímeros conductores intrínsecos.

La conductividad del poliacetileno dopado es comparable con la del cobre metálico (fig. 2.2) pero su capacidad de procesamiento y estabilidad son pobres cuando se compara con polímeros de uso común, inclusive con los PCI mencionados en el párrafo anterior. La conductividad de los polifenileno (*p*-fenileno y *p*-fenileno vinileno) es también muy alta sin embargo su estabilidad medioambiental es bastante pobre. En forma similar, la conductividad del polipirrol, politiofeno, poliisotianafteno y la polianilina es comparativamente menor, sin embargo, estos polímeros presentan una mejor estabilidad y capacidad de procesamiento con referencia al poliacetileno y al polifenileno.



**Figura 2.2.** Conductividad a temperatura ambiente de algunos PCI en relación al cobre y al mercurio.

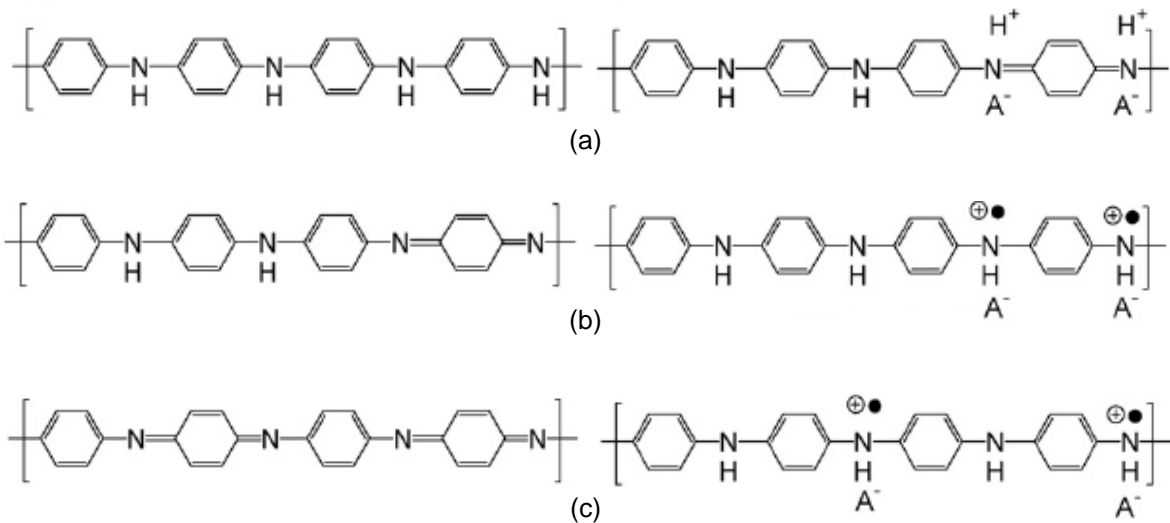
### 2.3 La polianilina

La polianilina (PANi) fue descubierta inicialmente en 1834 por Runge y mencionada como negro de anilina [11]. En 1840, J. Fritsche llevó a cabo un estudio más a detalle del nuevo producto [12]. H. Letheby realizó estudios orientados al análisis del material en 1862 [13]. Green y Woodhead [14] descubrieron que la PANi en forma de sal esmeraldina base (conocida en esa época como índigo y empleada como colorante para textiles) era un material con estado de oxidación mixto conformado de unidades bencenoides reducidas y unidades quinoides oxidadas. MacDiarmid y colaboradores hallaron que la PANi, bajo ciertas condiciones experimentales, tenía la habilidad de cambiar de conductor a aislante y viceversa [15]. La PANi presenta ventajas sobre otros PCI, entre las cuales pueden mencionarse una estabilidad térmica superior, facilidad de

procesamiento adecuada y buena conductividad eléctrica. Desde el punto de vista económico, el monómero de anilina es mucho más barato que otros monómeros empleados en la polimerización de PCI. La síntesis de la PANi es muy sencilla, sus propiedades pueden ajustarse fácilmente, y tiene numerosas posibilidades de aplicación. La suma de estos factores contribuye a considerar a la PANi sobre otros PCI.

### 2.3.1 Estructura

Como un polímero de estado de oxidación mixto consistente de unidades bencenoides reducidas y unidades quinoides oxidadas, el estado de oxidación promedio de la PANi se expresa como  $1-y$  donde  $y$  representa un conjunto de tres posibles valores de oxidación, relacionados a su vez con tres estructuras (octámeros) que adquiere la PANi debido a estos estados de oxidación (fig. 2.3).



**Figura 2.3.** Estructuras de la PANi, (a) sal leucoesmeraldina base y sal leucoesmeraldina protonada; (b) sal esmeraldina base y sal esmeraldina protonada; (c) sal pernigranilina base y sal pernigranilina protonada.  $A^-$  denota el ión que actúa como dopante.

Así, la PANi existe como *leucoesmeraldina (LE)* totalmente reducida donde el estado de oxidación promedio  $1-y = 0$ , *esmeraldina base (EB)* con un estado de



oxidación medio ( $1-y = 0.5$ ) y *pernigranilina* (PE) totalmente oxidada, donde  $1-y = 1$  [16]. La sal esmeraldina base es la forma más útil de la PANi por su alta estabilidad a temperatura ambiente. La EB está constituida de dos unidades bencenoides y una unidad quinoide alternantes y posee conductividad en el rango de los semiconductores [17].

La EB puede doparse mediante una reacción no oxidoreductiva en medio ácido lo que resulta en la formación de la *sal esmeraldina* (SE). Por otro lado, la LE es fácilmente oxidada y la PE, debido a su alto estado de oxidación, se degrada con facilidad [16,17].

### 2.3.2 Métodos de síntesis

La síntesis convencional de la PANi se lleva a cabo ya sea mediante la así llamada *polimerización química oxidativa* u oxidación electroquímica. El primer método involucra la oxidación directa del monómero de anilina usando un oxidante químico apropiado. A su vez, la polimerización química oxidativa se subdivide en diferentes técnicas: heterofase, solución, interfacial, sembrado, metátesis, auto-ensamblaje y sonoquímica, que serán detalladas en la sección siguiente. En el segundo método se emplea un arreglo de tres electrodos, denominados contra electrodo, electrodo de referencia (por ejemplo, electrodo de Ag/Ag) y electrodo de trabajo. El arreglo se encuentra inmerso en una solución acuosa del monómero de anilina [18]. El polímero conductor se deposita sobre la superficie del electrodo de trabajo y que puede estar hecho de una aleación de platino-oro, carbón vítreo u óxido de indio y estaño (ITO). El electrolito, generalmente un ácido inorgánico (HA) es requerido para la polimerización, cumpliendo además funciones adicionales como la provisión de iones  $H^+$  con el objeto de tener un pH lo suficientemente bajo que coadyuva en la solubilización del monómero en medio acuoso y evita una producción excesiva de productos no deseados, generando la SE en su forma dopada [18]. Las técnicas empleadas en la polimerización electroquímica de la PANi involucran la aplicación de (i) voltaje constante (técnica potencioestática), (ii)

corriente y voltaje variables (potenciodinámico) y corriente constante (galvanoestático) [19].

### 2.3.3 Técnicas de polimerización química oxidativa

#### 2.3.3.1 Polimerización en heterofase [20]

La polimerización en heterofase se emplea para la producción de polímeros de alta calidad con propiedades específicas desde volúmenes pequeños hasta volúmenes grandes. Esta técnica incluye métodos diferentes de polimerización tales como precipitación, suspensión, microsuspensión, emulsión, miniemulsión, microemulsión, dispersión, micela inversa y polimerización inversa. En el caso de la polimerización en suspensión, microsuspensión, miniemulsión y microemulsión el monómero debe dispersarse cuidadosamente en agua, de tal manera que se forme una fase separada, dando origen a pequeñas gotas esféricas cuyo tamaño será controlado por la apropiada selección de la técnica de dispersión (agitación mecánica, agitación ultrasónica, homogeneización). Estas gotas se estabilizan en el medio acuoso a través de la adición de un agente activo de superficie (estabilizante). El tamaño de las gotas varía de acuerdo al método de polimerización, en el siguiente orden: suspensión > microsuspensión > miniemulsión > microemulsión.

Las “recetas” para la polimerización deben diseñarse en tal forma que el iniciador deberá ser soluble en el monómero en lugar de la fase continua y la polimerización deberá llevarse a cabo principalmente dentro de las pequeñas gotas preformadas del monómero. En esta técnica, el estabilizante debe funcionar como soporte para el proceso de emulsificación y la estabilización de las gotas del monómero, en contraste la polimerización en emulsión requiere una fase separada libre del monómero. Las emulsiones se subdividen en dos tipos: “directa” o aceite en agua; e “inversa”, agua en aceite. La selección dependerá del emulsificante elegido, la relación agua a aceite, y la temperatura de la polimerización. La polimerización en

microemulsión se encuentra subdividida en microemulsión general y miniemulsión, dependiendo del tamaño de la gota y la estabilidad y cantidad del surfactante empleado. Para la preparación de la macroemulsión y la miniemulsión, se necesita de una fuerza de corte, a fin de que la microemulsión se forme de manera espontánea. La miniemulsión es estable frente a la difusión molecular, en cambio, la macroemulsión no lo es. En la tabla 2.1, se presentan los diferentes tamaños de gota para sistemas de polimerización en heterofase.

**Tabla 2.1.** Tamaño de gota en sistemas de polimerización en heterofase [21].

| Proceso de polimerización        | Tamaño de gota        |
|----------------------------------|-----------------------|
| Suspensión                       | 10-500 $\mu\text{m}$  |
| Dispersión                       | 1-20 $\mu\text{m}$    |
| Microsuspensión o minisuspensión | 1-10 $\mu\text{m}$    |
| Emulsión                         | 5 nm-10 $\mu\text{m}$ |
| Miniemulsión                     | 50-500 nm             |
| Microemulsión                    | 10-100 nm             |

### 2.3.3.2 Polimerización en solución [22]

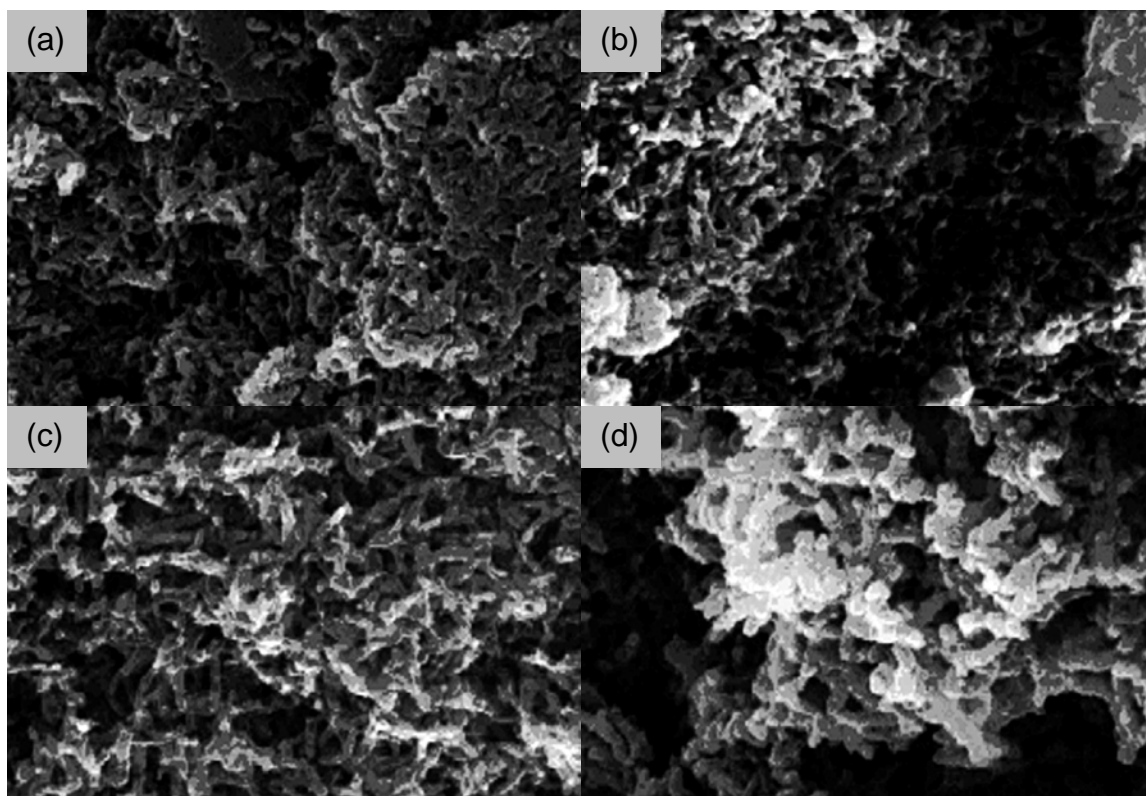
En esta técnica, la anilina es polimerizada inicialmente en cloroformo y posteriormente electropolimerizada en acrilonitrilo. Generalmente, la procesabilidad de la PANi es muy pobre debido a su pobre solubilidad en casi la totalidad de los sistemas de solventes disponibles. Por tanto, la PANi preparada mediante este método tiene una mejor capacidad de procesamiento dado que ya se encuentra en una solución lista para su empleo.

### 2.3.3.3 Polimerización interfacial [23]

En esta técnica la reacción de polimerización se lleva a cabo en la interfase de dos solventes inmiscibles entre sí. Se ha sintetizado PANi empleando el sistema de solventes agua-cloroformo en presencia de diversos ácidos actuando como dopantes. La reacción se inicia por la adición de un agente oxidante tales como persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), etc. a una temperatura previamente establecida, generalmente a temperatura ambiente, en presencia o ausencia de surfactante. El producto final se separa por centrifugación. A través de esta técnica se ha obtenido PANi con morfologías unidimensionales del tipo de nanofibras orientadas radialmente ó esferas con una distribución de tamaño estrecha, seleccionando adecuadamente los parámetros de reacción y los reactantes.

### 2.3.3.4 Polimerización por sembrado [24]

La polimerización por sembrado (*seeding polymerization*) es una estrategia característica donde un material externo es usado como “semilla” y la reacción de polimerización ocurre en presencia de ésta. A través de esta técnica se han sintetizado fibras nanométricas de PANi en presencia de polvo de PANi actuando como semilla, aplicado diferentes ácidos como dopantes así como diversos solventes. La PANi obtenida presenta alta conductividad. La morfología de la nanofibra depende del tipo y concentración del ácido dopante, tipo de semilla, solvente, y la cantidad relativa de semilla con respecto al solvente alimentado. Se ha encontrado que la influencia de la concentración del monómero y el solvente es determinante en la morfología de la PANi resultante (fig. 2.4), de tal manera que un incremento en la concentración de monómero resulta en un aumento del espesor de la nanofibra. Por otro lado, una mayor solubilidad de la PANi empleada como semilla en el solvente induce una estructura fibrilar pobre en el polímero final.



**Figura 2.4.** Secuencia de micrografías MEB mostrando el efecto de la variación en la concentración del monómero sobre la morfología de PANi obtenida mediante polimerización por sembrado (a) 0.025 M; (b) 0.05 M; (c) 0.1 M; (d) 0.2 M [24]

#### 2.3.3.5 Polimerización por metátesis [25]

En esta técnica se calienta *p*-diclorobenceno hasta 220 °C durante 12 h como amida de sodio en un medio orgánico, por ejemplo, benceno, lo que da lugar a una reacción de metátesis que origina la formación de la PANi. Esta técnica se utiliza cuando no se requiere o no se dispone del monómero de anilina.

#### 2.3.3.6 Polimerización en fase vapor [26]

En esta técnica es posible obtener PANi molecularmente ensamblada a partir de anilina y ácido *m*-aminobencensulfónico (MSA), empleando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como

oxidante y óxido de indio y estaño como sustrato. La polimerización de auto-ensamblaje se lleva cabo también en fase vapor, a fin de obtener películas ultradelgadas. En este caso se emplea una solución de alcohol metílico conteniendo  $\text{FeCl}_3$ , ácido canforsulfónico y tri (*p*-toluensulfonato) de hierro al 10% en peso para recubrir una película de polímero que actúa como sustrato (por ejemplo, polietilentereftalano (PET), poliimida (PI), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), etc.) ya sea por inmersión o *spin coating*, dejándose secar. La película polimérica recubierta es expuesta a vapor de anilina durante 5-60 minutos en una cámara de reacción cerrada a diferentes temperaturas. Al término de la reacción de polimerización, las películas de PANi que han crecido sobre el sustrato se lavan con metanol varias veces para eliminar el oxidante no reaccionado, monómero de anilina y subproductos de la reacción, y se secan durante 3 minutos a 80 °C. Esta técnica permite la producción de nanotubos con un diámetro externo de 80-200 nm y un diámetro interno de 20-40 nm [27].

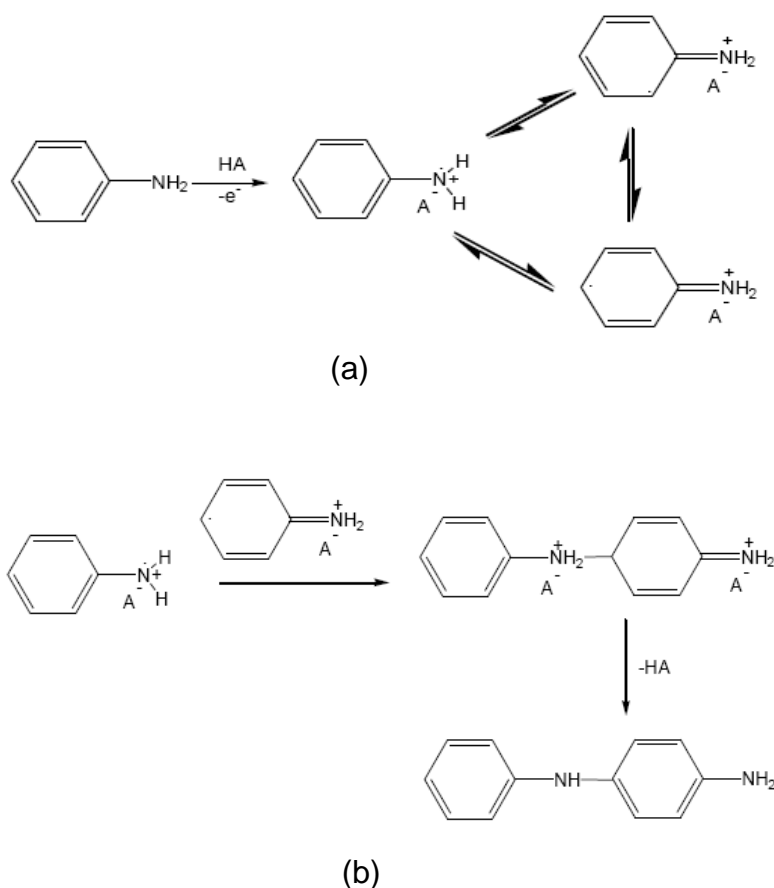
#### 2.3.3.7 Polimerización sonoquímica [28]

La polimerización sonoquímica inicia con la adición por goteo de una solución ácida del oxidante a una solución ácida del monómero de anilina, en forma similar a la polimerización convencional. La diferencia con respecto a ésta es el uso de radiación ultrasónica para llevar a cabo la polimerización. Esta técnica permite la producción del polímero conductor con altos rendimientos y morfología fibrilar, además de ser fácilmente escalable considerando una producción industrial, en comparación de otros métodos, por ejemplo, polimerización interfacial o polimerización por mezclado rápido. Las fibras de PANi obtenidas mediante este método tienen un diámetro ~50 nm y una longitud 1-2  $\mu\text{m}$ .

#### 2.3.4 Mecanismo de polimerización

El estudio de la PANi y sus derivados ha conducido a la propuesta de una diversidad de mecanismos de polimerización por diferentes investigadores. Sin

embargo, el consenso general ha establecido que la polimerización de la anilina en PANi es una reacción auto-catalítica [29] y que procede vía radicales libres. Se han identificado cuatro etapas en la reacción [30,32] (fig. 2.5), siendo las etapas 1 y 2 comunes para la polimerización química y electroquímica. Las diferencias entre ambos métodos de polimerización aparecen en las etapas 3 y 4 (propagación de cadena y formación del producto final). Por tanto, estas etapas serán descritas de forma separada.



**Figura 2.5.** Etapas primarias en la polimerización de la anilina (a) oxidación del monómero; (b) acople de radicales y rearomatización.

### *Etapa 1. Oxidación del monómero de anilina (figura 2.5 (a))*

En la etapa inicial, toma lugar la oxidación de la anilina a un radical catión, con tres formas resonantes. Este paso es el más lento en la reacción, siendo el determinante de la velocidad de la polimerización [31].

### *Etapa 2. Acople de radicales y rearomatización (figura 2.5 (b))*

En esta etapa toma lugar el acople cabeza a cola de los cationes radicales *N*- y *para*-, resultando en especies dicatiónicas [32]. Este dímero posteriormente experimenta un proceso de rearomatización que lo revierte a su estado neutral, originándose un intermedio conocido como *p*-aminodifenilamina (PADPA). Estos procesos son acompañados por la eliminación de dos protones [31].

### *Etapa 3. Propagación de cadena (polimerización electroquímica)*

El catión radical dímero (centrado en la posición *para*; átomo de nitrógeno) se oxida en la superficie del electrodo de trabajo [31]. La propagación de cadena resulta a partir del acople del catión radical dímero con un catión de anilina (ver figura 2.6 (a)).

### *Etapa 3. Propagación de cadena (polimerización química)*

En esta etapa, la propagación de cadena da como producto inicial la sal pernigranilina totalmente oxidada (ver figura 2.7 (a))

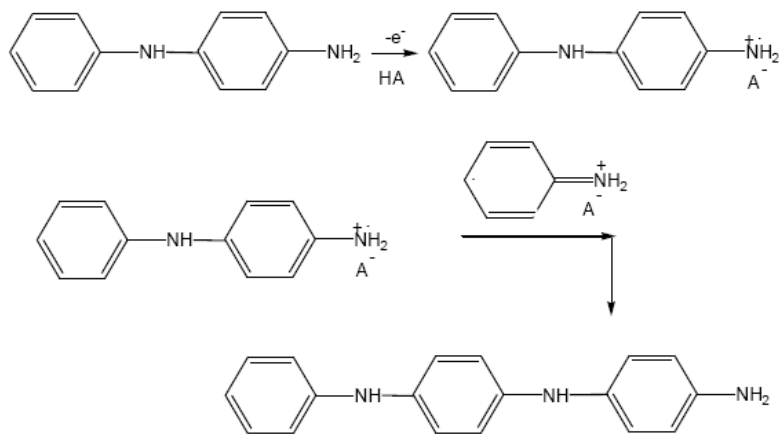
### *Etapa 4. Oxidación y dopado del polímero (polimerización electroquímica)*

La figura 2.6 (b) describe la oxidación y dopado del polímero en la reacción de polimerización electroquímica en solución ácida lo que resulta en la formación de la PANi dopada con el ácido [32].

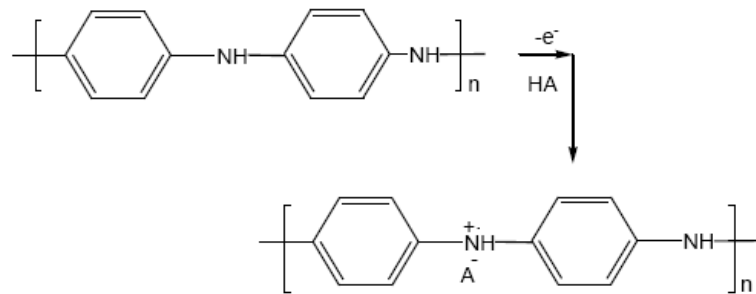


*Etapa 4. Reducción de la sal pernigranilina a sal esmeraldina (polimerización química)*

Cuando se consume totalmente el oxidante en el medio de reacción, la sal pernigranilina formada en la etapa 3 es reducida por el monómero de anilina sin reaccionar a la sal esmeraldina protonada, adquiriendo la solución un característico color verde (figura 2.7 (b)).

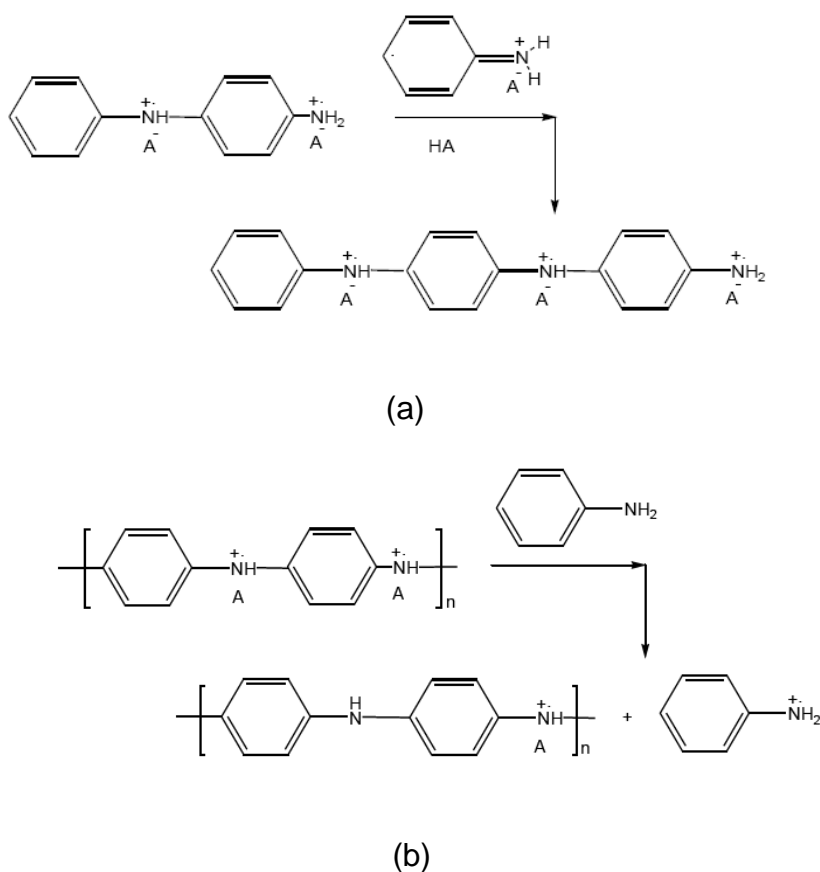


(a)



(b)

**Figura 2.6.** (a) Propagación de cadena y (b) oxidación y dopado de la PANi en la polimerización electroquímica de la anilina.



**Figura 2.7.** (a) Propagación de cadena y (b) reducción de sal prenigranilina a sal esmeraldina protonada en la polimerización química de la anilina.

## 2.4 Dopaje

### 2.4.1 El concepto de dopaje en los PCI

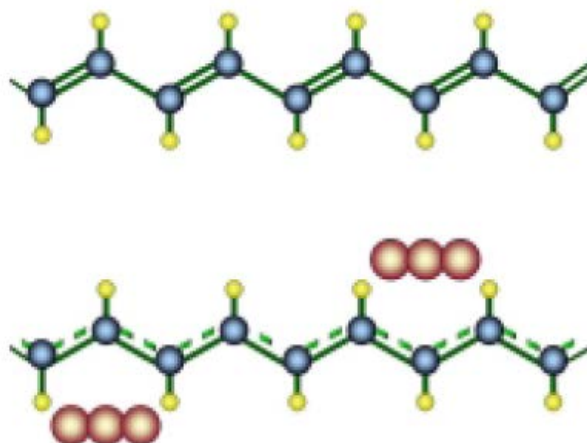
Es necesario abordar el fenómeno del dopaje en la PANi, y por extensión, en los PCI, antes de analizar las sustancias químicas empleadas como dopantes en la PANi. El concepto de dopaje es el tema “único, fundamental, central y unificador” [17,33] que distingue a los polímeros conductores de las demás clases de polímeros. A través del proceso de dopado, un polímero orgánico con una conductividad muy pequeña, típicamente en el rango de  $10^{-10} - 10^{-5}$  S/cm, es convertido en un material con una conductividad en el orden de los metales (1 –

$10^4$  S/cm) [33]. La adición controlada de pequeñas cantidades no estequiométricas de especies químicas conocidas resulta en cambios notorios en las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y estructurales del polímero. El dopaje es reversible, con lo que se obtiene el polímero original con poca o ninguna degradación de la cadena principal [15].

#### 2.4.2 Tipos de dopaje

En forma similar a los materiales semiconductores convencionales, los PCI pueden ser tipo “p” (con cargas positivas o *huecos* como portadores mayoritarios de la carga eléctrica) o tipo “n” (con cargas negativas o *electrones*, como portadores mayoritarios de la carga eléctrica). El dopante modifica la cantidad de electrones en la bandas  $\pi$  (HOMO o banda de valencia) y  $\pi^*$  (LUMO o banda de conducción). Así, los dopantes tipo “p” o receptores de electrones (por ejemplo, Iodo ( $I_2$ ), pentafluoruro de arsénico ( $AsF_5$ )) remueven electrones del orbital HOMO (con mayor ocupación), quedando la molécula cargada positivamente. Por otro lado, los dopantes tipo “n” o donadores de electrones (principalmente metales alcalinos y alcalinotérreos y sus sales orgánicos e hidruros) agregan electrones al orbital LUMO (con menor ocupación), adquiriendo la molécula carga negativa. La adición o sustracción de electrones de los orbitales HOMO y LUMO resulta en la producción de pares electrón-hueco, lo que a su vez da origen a cambios pequeños pero significativos en la posición de los átomos (deformación), lo que origina la formación de defectos de carga. Al incrementarse el nivel de dopado, estos defectos de carga se traslapan entre sí, apareciendo bandas semillenas a través de las que los electrones pueden moverse libremente (véase fig. 2.8). De esta manera, un polímero pobremente conductor se convierte en un material conductor de carga eléctrica. Los cambios en conductividad dependen primordialmente de a) tipo y concentración del dopante; b) orientación de las cadenas del polímero; c) pureza del polímero [34].

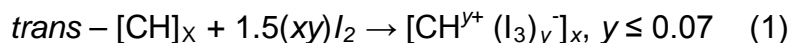
Los PCI son susceptibles de ser sometidos a procesos de dopaje que involucran métodos químicos o electroquímicos. A continuación, se explicará cómo se lleva a cabo el dopado “p” y “n”, considerando al *trans*-poliacetileno (*trans*-(CH)<sub>x</sub>) como ejemplo arquetípico.



**Figura 2.8.** En el poliacetileno, el aumento en la deslocalización electrónica debida al dopaje produce un cambio drástico en la conductividad. La molécula de poliacetileno sin dopar (arriba) presenta enlaces dobles bien definidos que la hacen ser mala conductora, mientras que las bandas semillenas originadas al adicionar un agente dopante (abajo) convierten al polímero en un conductor de electricidad, con valores tan altos de conductividad como  $1.7 \times 10^5$  S/cm.

#### 2.4.2.1 Dopaje tipo “p”

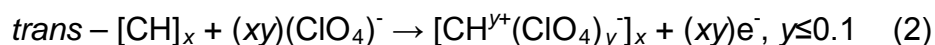
El dopaje “p” ocurre cuando se oxida parcialmente la cadena principal del polímero conjugado. Por ejemplo, oxidando químicamente el *trans* – (CH)<sub>x</sub> con I<sub>2</sub> [33], toma lugar la reacción:



Esta reacción de oxidación va acompañada con un incremento en conductividad desde  $\sim 10^{-5}$  S/cm hasta  $\sim 10^3$  S/cm. Aproximadamente, un 85% del total de la carga total positiva se deslocaliza en alrededor de 15 unidades CH, lo que da lugar a la formación de un radical catión conocido como *solitón*.

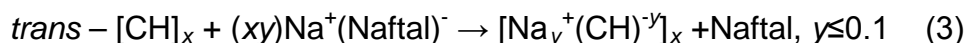
En el método electroquímico, se sumerge una película del polímero en estado no conductor en una solución electrolítica altamente oxidante, por ejemplo, perclorato de litio  $\text{LiClO}_4$  disuelto en carbonato de propileno [33]. Al material se le coloca la terminal positiva de una fuente de corriente directa de alto voltaje, mientras que la terminal negativa se conecta al electrodo de trabajo inmerso también en la solución.

La reacción en este caso es:



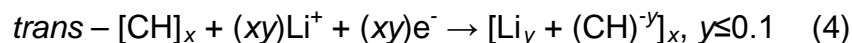
#### 2.4.2.2 Dopaje tipo “n”

El dopaje “n” involucra el uso de agentes fuertemente reductores, por ejemplo, hidruros, naftalidas y amalgamas de metales alcalinos y alcalinotérreos. Reduciendo químicamente el *trans*-(CH)<sub>x</sub> con naftalida de sodio [33], se tiene que:



insertándose electrones en la banda  $\pi^*$  (LUMO). La conductividad del *trans*-(CH)<sub>x</sub> se incrementa desde  $\sim 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$  hasta  $\sim 10^3 \text{ S/cm}^{-1}$ .

En el caso de la reducción electroquímica, el polímero en forma de película se sumerge en una solución electrolítica fuertemente reductora, por ejemplo,  $\text{LiClO}_4$  en tetrahidrofurano [33]. La terminal negativa de la fuente de corriente directa de alto voltaje se coloca a la película del polímero, y la terminal positiva se conecta al electrodo de trabajo, ocurriendo la reacción:



En la práctica, los polímeros conductores tipo “n” son medioambientalmente inestables, porque los carbaniones reaccionan fácilmente con el oxígeno presente en el aire o el agua, reduciéndose el material a su estado base o neutro [35]. Así, la reducción química o electroquímica debe realizarse en presencia de un gas inerte, por ejemplo, argón y en un recipiente sellado [36]. Ambos métodos son poco usados en la investigación, debido a la dificultad que implica la extracción de oxígeno del solvente contenido en el recipiente cerrado.

#### 2.4.3 Defectos de carga [37]

La adición de un electrón a la banda HOMO de un polímero conjugado termina llenándola parcialmente creándose una carga negativa o radical anión. En forma similar, la sustracción de electrón de la banda LUMO da origen a una carga positiva o radical catión. Ambas cargas se conocen como *polarones*. La formación de estos defectos de carga ocasiona la inyección de estados discretos de energía desde la parte inferior de la banda HOMO hacia la parte superior de la banda LUMO dentro de la banda prohibida. El *bipolarón* (dicatión) se origina cuando ocurre la adición o sustracción de un segundo electrón en una cadena en la que ya existen polarones o éstos se dimerizan. Este defecto de carga disminuye la energía total de la molécula al disociarse en dos estados degenerados de energía conocidos como *solitones*. Por tanto, se espera que se formen solitones en polímeros conductores que poseen estados de energía basal degenerados. Los PCI no los tienen, por lo que no hay formación de solitones en estos materiales. Al incrementarse el nivel de dopaje en un polímero conductor, aumenta la población de los defectos de carga. Al acercarse el nivel de dopaje a un valor crítico, los polarones, bipolarones o solitones cercanos a los iones individuales de la sustancia dopante se traslapan, dando lugar a la formación de bandas de energía dentro de la banda prohibida, a través de las cuales pueden fluir los electrones.

#### 2.4.4 Dopantes utilizados en la PANi

Chiang y MacDiarmid [38] encontraron que, oxidando químicamente la sal esmeraldina base en presencia de un ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, resultaba en la protonación completa de los átomos de nitrógeno imina y la producción de la PANi en forma de sal esmeraldina protonada (hidrocloruro de polianilina). Así, la polimerización de la anilina se lleva a cabo empleando un ácido inorgánico que actúa como dopante. Se han empleado diversos ácidos inorgánicos para dopar la PANi, además del HCl, por ejemplo, sulfúrico [39] y fosfórico [40], con la expectativa de mejorar la conductividad en la PANi. El uso de ácidos sulfónicos ha empezado a atraer gran interés a partir de que se encontró que las películas de PANi dopada con ácido canforsulfónico (ACS) alcanzaban una conductividad  $>400$  S/cm y la PANi obtenida era fácilmente procesable en solución [41]. En polimerizaciones en emulsión, el ácido dodecibencensulfónico (ADBS) ha encontrado aplicación dado que actúa como dopante y surfactante [42,43], obteniéndose la PANi como una suspensión coloidal de fácil procesamiento [22]. Incluso, se ha encontrado que el ADBS promueve la formación de PANi nanofibrilada exhibiendo alta conductividad [44]. El ácido naftalensulfónico origina la formación de nanoalambres y nanotubos de PANi [45,46], mientras que el ácido dinonilnaftalensulfónico se ha empleado para la preparación de nanopartículas coloidales [47] y en productos comerciales de PANi [48]. Otros autores han ensayado ácidos carboxílicos, tales como fórmico [49], acético [48], propiónico [49] y tartárico [50]. La baja conductividad del polímero obtenido se ha compensado con las mejoras en solubilidad y capacidad de procesamiento. En intereses más específicos se han utilizado, por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico para la síntesis de fibras en un intento de producir explosivos conductores [51]; ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) para la síntesis de PANi fácilmente soluble en dimetil sulfóxido (DMSO) [52].

El ACS o ácido de Reychler (ácido (7,7-dimetil-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-il) metansulfónico) es un ácido orgánico que se emplea en síntesis orgánica como

agente de resolución para la separación de aminas quirales y otros cationes. En la síntesis de la PANi, se lo emplea como dopante en sustitución del HCl, impartiendo al polímero conductor solubilidad en solventes orgánicos y compatibilidad con otros polímeros, por lo que la PANi dopada con ACS puede ser empleada en la formulación de compósitos [53].

#### 2.4.4.1 Dopantes complementarios (codopantes)

El alto costo de los ácidos sulfónicos de mayor empleo en la síntesis de la PANi, entre éstos, el ACS y el ADBS, ha conducido al diseño de estrategias orientadas a la obtención de PANi conservando las excelentes características de procesabilidad en conjunto con costos de producción razonables, considerando una producción a gran escala. Ruckenstein y Yin [54,55] introdujeron el método de co-dopaje o dopaje complementario, que involucra el dopado simultáneo de la PANi con ACS o ADBS y HCl. Las porciones del ácido sulfónico dopando a la PANi enriquecen la solubilidad de ésta, y por tanto, su capacidad de procesamiento, mientras que las porciones del ácido clorhídrico presentes como dopante en la cadena principal del polímero proporcionan la estructura conductora en el polímero co-dopado. El ACS es más soluble en agua que el ADBS, por lo que se emplea en polimerización en solución. Por otro lado, el ADBS se usa en polimerización en emulsión, debido a que su carácter anfifílico le hace actuar también como surfactante.

### 2.5 Oxidantes

La oxidación de la anilina se lleva a cabo empleando generalmente persulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , como iniciador u oxidante. Se ha reportado el uso de otros oxidantes, por ejemplo sulfato de cerio [56], sulfato cúprico [57], ácido aúrico [58], dicromato de potasio [59], yodato de potasio [60], peroxidasa del rábano (HRP) [61], agua oxigenada [62], peróxido de benzoílo [63] y sales de metales de transición tales como  $\text{MnO}_2$  y  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  [64]. El empleo de agentes oxidantes



alternativos al persulfato de amonio obedece a la búsqueda de mejoras en la cristalinidad, morfología y conductividad eléctrica de la PANi [65].

La oxidación de la anilina produce inicialmente el radical catión  $[(C_6H_5NH_2)^{\bullet+}]$  (anilinio) que puede reaccionar con otra molécula de anilina en la posición *para* para producir la PANi o en las posiciones *orto* y *meta* (aunque con menor probabilidad que la posición *para*). La reacción en la posición *orto* conduce a una posterior oxidación que da lugar a la producción de porciones de fenazina a lo largo de la cadena principal del polímero. Además, la anilina que reaccione a través de un acople cola a cola o cabeza a cabeza dará lugar a la producción de porciones de bencidina o azobenceno, respectivamente. Estos derivados de anilina son conocidos por aportar una baja conductividad en el polímero conductor [66]. El acoplamiento “ideal” del monómero de anilina es cabeza a cola (a través de las posiciones *N*- y *para*-), este acople es promovido por bajos valores de pH (debido a ello se emplean ácidos que provean fácilmente iones hidronio en solución) y bajas temperaturas (0-5 °C). Un aumento en la temperatura conduce a la sobreoxidación de la PANi (formación de pernigranilina) e hidrólisis inversa, con la formación de oligómeros solubles que disminuyen el rendimiento en el producto final [54].

### 2.5.1 Oxidantes complementarios (cooxidantes)

El uso de oxidantes complementarios (co-oxidantes) se aplica cuando se desea que el tiempo de polimerización de la PANi se reduzca significativamente, mejoras en propiedades morfológicas/eléctricas o se justifique su uso bajo argumentos de índole ecológica. En el primer caso, se ha encontrado que polimerizando la PANi en presencia de una mezcla de oxidantes formada por persulfato de amonio y biyodato de potasio [65], se obtiene un polímero exhibiendo alta cristalinidad, alta conductividad (112 S/cm) y estructurado en forma de fibras nanométricas. También se ha sintetizado PANi empleando NaClO como oxidante complementario del persulfato de amonio, obteniéndose resultados similares [67].

En ambos enfoques, se encontró que el tiempo de polimerización se redujo perceptiblemente, de 5 h con persulfato de amonio como oxidante único, a sólo 20 minutos. El uso de cloritos de sodio ( $\text{NaClO}$  y  $\text{NaClO}_2$ ) como cooxidantes en la polimerización de la anilina es ventajoso desde el punto de vista medioambiental, dado que los subproductos de la descomposición de estos oxidantes son ácido clorhídrico y cloruro de sodio, por lo que el tratamiento de aguas residuales sería más sencillo. Adicionalmente, estos oxidantes son más económicos y seguros en su empleo en comparación con el persulfato de amonio [67,68].

## 2.6 Mecanismo de conducción

Para el estudio del mecanismo de conducción de la PANi, se han propuesto diversos modelos. En el caso de la conductividad dependiente de la temperatura, los modelos propuestos son: salto de rango variable (1D VRH) cuasi unidimensional [69], salto de rango variable tridimensional (3D VRH) [70], una combinación de los dos anteriores (1D + 3D VRH) [71], tunelaje de carga de energía limitada (CELT) [72] y un modelo heterogéneo donde la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura muestra una transición de no metálico a metálico [72,73]. El modelo cuasi-1D VRH indica que la conductividad de la PANi es altamente anisotrópica, debido a que la conductividad es mayor a lo largo de las cadenas del polímero. La resistividad a bajas temperaturas es pequeña, aumentando exponencialmente a altas temperaturas. En los metales cristalinos convencionales, la resistividad a bajas temperaturas se incrementa conforme  $T^5$  disminuye y se incrementa en forma lineal con  $T$  a altas temperaturas conforme el número de fonones excitados se incrementa con el aumento de temperatura [74]. A medida que la resistividad aumenta, su dependencia de la temperatura tiende a mostrar un efecto de saturación a altas temperaturas y una ley de la potencia ( $T^2$ ) describe el comportamiento de la resistividad a bajas temperaturas. Para metales altamente desordenados (amorfos), existe una pequeña dependencia de la resistividad con respecto a la temperatura porque en este caso domina la dispersión estructural elástica [75].

En los metales amorfos, la resistividad ( $\rho$ ) exhibe un coeficiente de temperatura negativo (es decir,  $d\rho/dT < 0$ ) cuando la magnitud de la resistividad es mayor que  $150 \mu\Omega\text{cm}$  (siendo este valor aplicable solamente para metales convencionales con densidades normales de portadores). En los semiconductores desordenados con estados localizados dentro de la banda prohibida, la conducción eléctrica ocurre por salto (*hopping*), lo que involucra tunelaje asistido por fonones entre estados electrónicos localizados y ubicados en diferentes posiciones. La ley de Mott [76] para salto de rango variable describiendo este fenómeno y expresada en términos de la conductividad  $\sigma$  se encuentra dada por

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (5)$$

$$\sigma_0 = e^2 \nu R^2 N(E) \quad (6)$$

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^2}{k N(E)} \quad (7)$$

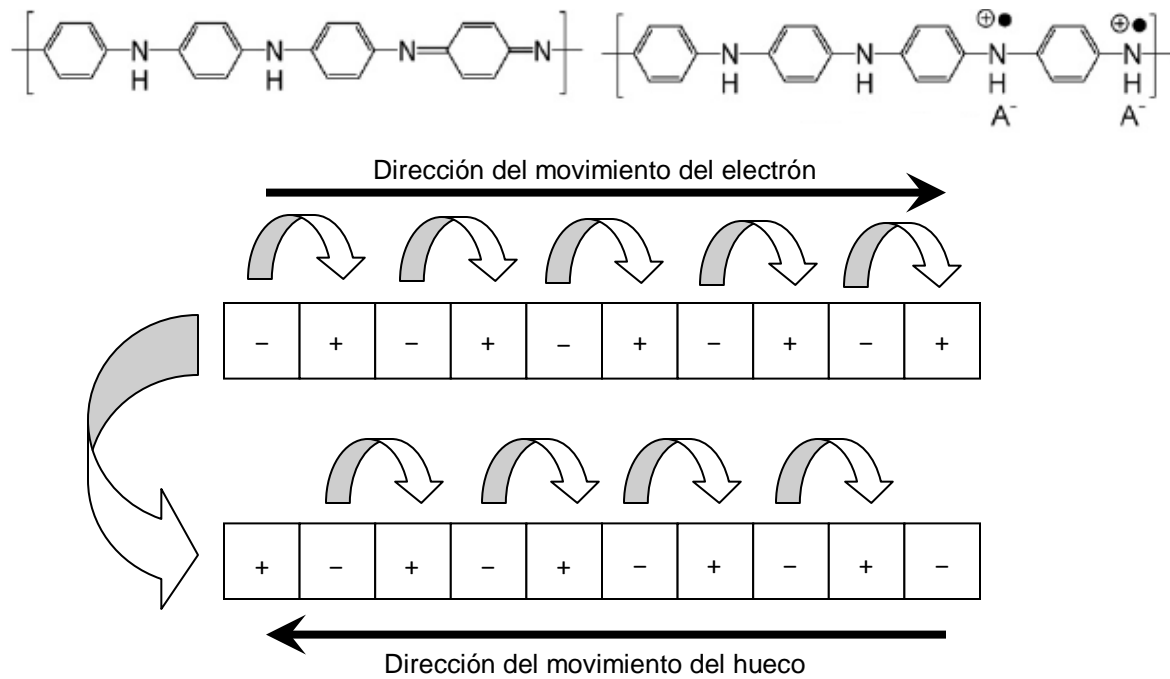
Donde  $e$  es la carga electrónica,  $\nu$  es la frecuencia de salto,  $\lambda$  es una constante adimensional con un valor  $\sim 18.1$ ,  $\alpha$  es la razón inversa de la caída de la función de onda,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $N(E)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi y  $R$  es la distancia de salto, determinada por

$$R = [9/8\pi\alpha k T N(E)]^{1/4} \quad (8)$$

Para el salto en tres dimensiones, el exponente  $\gamma = 1/4$ , para el salto en dos dimensiones  $\gamma = 1/3$ , y para una dimensión  $\gamma = 1/2$ . Cuando la conducción es mediante tunelaje electrónico a través de una zona aislante hacia una isla metálica,  $\gamma$  adquiere el mismo valor que para tunelaje en una dimensión, es decir,  $1/2$ .

La PANi es un sistema heterogéneo semicristalino conformado por regiones cristalinas (ordenadas) dispersas en una matriz amorfa [77], en forma similar a una isla cuasi metálica rodeada por una zona amorfa no metálica. Los dominios cristalinos son metálicos en naturaleza, y la conducción eléctrica ocurre a través de deslocalización electrónica o salto del portador de carga debido al orden en la estructura. Después de la protonación de la base esmeraldina, se forma un sistema de defectos de carga conformado por polarones [78]. La sección cristalina es responsable de la conductividad en la PANi. Sin embargo, como los granos metálicos se encuentran rodeados por una región desordenada no conductora constituida de cadenas dobladas o desordenadas, la conductividad total en la PANi dependerá del grado de interconexión entre las regiones conductoras. Así, el tunelaje de cargas ocurre entre las fases conductoras y las no conductoras [79], y la estructura de polarones es responsable de la conducción eléctrica a través del mecanismo de salto, siendo este mecanismo de salto posible dentro de las cadenas (intracadena) o de cadena a cadena (intercadena) del polímero conductor [78,80].

La PANi es un semiconductor orgánico tipo “p” porque en la estructura de polarones, el radical catión de un átomo de nitrógeno actúa como hueco y estos “huecos” son los portadores de carga mayoritarios. El electrón del nitrógeno adyacente (en estado neutro) salta hacia el hueco y entonces el hueco adquiere el estado neutro. En consecuencia, el hueco se mueve, teniendo como resultado la creación de otro hueco en el segundo nitrógeno, anteriormente neutro. En la estructura de polarones, un electrón comienza su movimiento a lo largo de la cadena del polímero en una dirección particular. Similarmente, el hueco correspondiente se mueve a lo largo de la cadena pero en dirección opuesta al electrón, resultando en la conducción eléctrica en la dirección longitudinal de la cadena principal (fig. 2.9).



**Figura 2.9.** (Arriba) Estructura de la PANi en forma de sal esmeraldina base y sal esmeraldina protonada. En la sal esmeraldina protonada se forman polarones localizados, responsables de la conducción eléctrica. (Abajo) Representación esquemática del sentido de conducción en la PANi. El símbolo + representa al catión radical actuando como hueco y el signo – representa al nitrógeno en estado neutro.

Las sales no conductoras de la PANi, leucoesmeraldina (forma totalmente reducida) y pernigranilina (forma totalmente oxidada) forman una estructura de bipolarones, en donde el movimiento del par electrón-hueco no es posible porque los radicales catión son adyacentes. El medio electrónico de los átomos de nitrógeno es similar a lo largo de la cadena del polímero, por tanto, los protones del dopante pueden ser atraídos por cualquier átomo de nitrógeno y solamente habrá algunos átomos de nitrógeno protonados o libres ubicados lado a lado a través de la cadena. Entonces, habrá poca oportunidad para la regularidad de cadena, lo que significa que hay poca probabilidad de formación de polarones, responsables de la conducción eléctrica.

### 2.6.1 Factores que afectan la conductividad eléctrica de la PANi

Los cinco factores que afectan en forma significativa la conductividad en la PANi son: (i) peso molecular; (ii) porcentaje de cristalinidad y separación intercadena; (iii) grado de oxidación y arreglo molecular; (iv) contenido y tipo de dopante; (v) cinética de la polimerización.

(i) *Peso molecular*: La conductividad de la PANi no se incrementa a menos y hasta que la molécula alcance un cierto tamaño. Esto se debe principalmente a que la deslocalización de largo alcance de una nube de electrones originada en la formación de un doble enlace conjugado no ocurre hasta que la molécula haya alcanzado un tamaño definido. No obstante, a altos pesos moleculares se desarrollan imperfecciones tales como una distorsión en la simetría de la cadena lo cual a su vez afecta en forma adversa el proceso continuo de deslocalización de carga en una cadena dada. Lo anterior conduce a una caída en la conductividad [81].

La conductividad total en la PANi es el resultado de la suma de las contribuciones individuales de conductividad intracadena ( $\sigma_{intra}$ ), intercadena ( $\sigma_{inter}$ ) y las contribuciones de las interdominios ( $\sigma_{dominio}$ ), es decir,

$$\sigma_{Total} = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} + \sigma_{dominio} \quad (9)$$

En efecto, los oligómeros que han alcanzado un pleno desarrollo y poseen una estructura de bandas similar al del polímero conductor contribuyen en forma significativa a la conductividad total a través de la conductividad inter-molecular dado que éstos son más fácilmente cristalizables. La transferencia de carga intra-molecular depende nuevamente de una buena definición en la estructura de bandas así como de los oligómeros formados durante la polimerización. Cualquier

defecto estructural conduce a la reducción en la conductividad intra-molecular. La conductividad inter-dominio, es decir, la conductividad entre clústeres de cadenas de polímero bien organizadas atrapadas en una matriz relativamente aislante, determina frecuentemente la magnitud de la conductividad total observable [82].

*(ii) Porcentaje de cristalinidad y separación intercadena:* Con el aumento en cristalinidad, se incrementa la movilidad intra-molecular de especies cargadas a lo largo de la cadena principal, y se incrementa en algún grado el salto intermolecular de los portadores de carga mayoritarios (debido a un empaquetamiento mejorado). Con la disminución del espaciamiento interplanar  $d$  y la separación entre cadenas, aumenta la probabilidad de salto de los portadores de carga y por tanto la conductividad se incrementa [81].

*(iii) Grado de oxidación y arreglo molecular:* El arreglo alternante de anillos bencenoides y quinooides en la PANI (estructura ideal de la sal esmeraldina base), con 50% de estas unidades conteniendo dopante en la región cristalina, pareciera ser el factor más importante requerido para alcanzar un alto valor de conductividad. Una forma en alcanzar tal condición es la reducción parcial de PANi que ha sido sobreoxidada [83].

*(iv) Contenido y tipo de dopante:* El dopaje es el segundo factor más importante a considerar cuando se trata de lograr una alta conductividad en la PANi. La protonación de la PANi coadyuva en la formación de una estructura del tipo polarón, donde la corriente es transportada por huecos. El dopaje de la PANi puede llevarse a cabo mediante a) mezclado químico de la sal esmeraldina base y el dopaje en medio acuoso o un solvente, empleando agitación simple; b) mezclado en seco de la sal esmeraldina base y el dopante; c) electroquímicamente; d) térmicamente y e) tratamiento por radiación. Cuando la PANi se encuentra en el arreglo “idealizado” descrito en el inciso anterior (nivel de oxidación de 50% con unidades bencenoides y quinooides alternantes), el dopaje al 50% resultará en la protonación de un anillo quinoide completo. Ello conducirá a la formación de un polarón perfecto y por tanto, se alcanzará una alta conductividad.

El dopaje al 50% de la estructura de sal esmeraldina base es el valor en donde se alcanza el máximo de conductividad eléctrica. El incremento en el dopaje más allá de este valor conducirá a la disminución en la conductividad debido a la formación de bipolarones [21,81,84]

(v) *Cinética de la polimerización:* La oxidación convencional de la anilina produce inicialmente el radical catión  $[(C_6H_5NH_2)^{*\cdot}]$  (anilinio) el cual reacciona con otra molécula de anilina ya sea en la posición *para* o en las posiciones *orto* o *meta* para la producción de la polianilina (la probabilidad de acople en las posiciones *orto* y *meta* es menor que en la posición *para*). La reacción en la posición *orto* conduce a una posterior oxidación con la producción de porciones de fenazina a lo largo de la cadena principal del polímero. La anilina que reacciona en acople cola a cola producirá porciones de bencidina o azobenceno, si el acople es cabeza a cabeza. La formación de porciones de fenazina –la polimerización del monómero de anilina tiene lugar en la posición *orto*- así como unidades constitucionales de quinona o semiquinona y la incorporación de éstas en la cadena en crecimiento del polímero, da lugar a un polímero con bajos valores de conductividad, porque los oligómeros de PANi son de naturaleza aislante, así que la PANi que posee porciones de polímero formadas en posiciones diferente a la *para* en cantidades significativas tiene, por tanto, una baja conductividad [30-32,66].

## 2.7 Propiedades y aplicaciones

La PANi sintetizada ya sea química o electroquímicamente es infusible, posee una escasa solubilidad en la mayoría de los solventes disponibles y una conductividad inferior comparada con los metales y otros PCI.

Existen diversas estrategias para mejorar la capacidad de procesamiento de la PANi, resumidas en la tabla 2.2.



La PANi tiene numerosas aplicaciones potenciales en diversos campos multidisciplinarios. Algunos de sus posibles usos se encuentran resumidos en la tabla 2.3.

**Tabla 2.2.** Estrategias para optimizar la capacidad de procesamiento de la PANi.

| Estrategia   | Resultado  | Notas   | Ref.    |
|--|--|---|---------|
| Introducción de sustituyentes alquilo en la cadena principal                                 | Solubilidad en solventes orgánicos comunes, incluso en agua.   |   | [85]    |
| Adición de sustituyentes aromáticos  | Solubilidad enriquecida.   | La presencia de sustituyentes disminuye la conductividad  | [86]    |
| Dopaje con poliestireno sulfonado (PSS)  | La PANi es procesable en forma de películas dimensionalmente estables. Dispersabilidad en agua.  |   | [87]    |
| Uso de surfactantes anfifílicos (dodecilsulfonato de sodio, dodecil sulfato de sodio)        | Obtención de PANi en forma de coloides, susceptibles de emplearse para la manufactura de recubrimientos mediante las técnicas de <i>drop coating</i> o <i>spin casting</i> . | La PANi es soluble en agua y solventes orgánicos comunes (tolueno, hexano, cloroformo, etc.)  | [88,89] |
| Dopaje con ácidos sulfónicos funcionalizados (ácido canforsulfónico, ácido dodecilsulfónico) | La PANi obtenida es compatible con xileno y <i>m</i> -cresol.  | El CSA y el DBSA imparten compatibilidad de la PANi con otros polímeros procesables (PVC, PS, PE, PVA, etc.)  | [54,55] |
| <i>Compositing</i>   | Compósitos conductores procesables mediante diversas técnicas.   | La PANi actúa como carga (filler) conductora en el compósito.<br><br>Se emplea un polímero de alta procesabilidad como matriz (policloruro de vinilo, poliestireno, polietileno, alcohol polivinílico, etc.)<br><br>La conductividad depende de la cantidad de PANi usada como carga en el compósito. | [21]    |

**Tabla 2.3.** Algunas aplicaciones potenciales de la PANi.

| Aplicación  | Ref.  |
|---|-------|
| Tinta conductora  | [90]  |
| Pintura anticorrosiva   | [91]  |
| Material de descarga electrostática                               | [92]  |
| Material electroreológico   | [93]  |
| Sensor químico  | [94]  |
| Membrana para separación de gases                                 | [95]  |
| Capacitor   | [96]  |
| Material para blindaje contra interferencia electromagnética      | [97]  |
| Músculo artificial  | [98]  |
| Electrodo para baterías recargables totalmente hechas de polímero | [99]  |
| Pantalla electrocrómica   | [100] |
| Ventana inteligente   | [101] |
| Celda solar orgánica  | [102] |
| Diodo rectificador  | [103] |
| Diodo orgánico emisor de luz (OLED)                               | [104] |

## 2.8 Estructuración de la PANi

Los materiales nanoestructurados han adquirido un rol de creciente importancia en años recientes, lo cual se debe en parte al redescubrimiento de materiales que se consideraban estudiados en detalle, y que presentan nuevas y asombrosas propiedades en la nanoescala. Asimismo, la formación de nanoestructuras enriquece y magnifica las propiedades existentes de un material. Se ha logrado emplear los materiales nanoestructurados en una amplia gama de aplicaciones, teniéndose resultados satisfactorios que hubieran sido difíciles de alcanzar en caso de haberse empleado los materiales usuales, sin estructurar. En el campo de la nanociencia y la nanotecnología, es de crucial importancia el entendimiento y la comprensión de la compleja relación estructura-propiedades de un determinado material, dado que muchas de las propiedades físicas pueden ajustarse de forma fina manipulando la forma y/o el tamaño de las nanopartículas.

La última década ha experimentado un interés creciente por parte de la comunidad científica dedicada al desarrollo y aplicación de materiales orgánicos eléctricamente activos, en la *nanoestructuración*, debido a las ventajas potenciales que ofrece un material orgánico (semi)conductor con dimensiones muy pequeñas. Sin embargo, el control sobre el tamaño y la forma de partículas nanométricas de materiales conductores orgánicos ha sido más difícil de alcanzar en comparación con sus contrapartes inorgánicas. Los materiales inorgánicos poseen estructuras cristalinas bien definidas, cinética- y termodinámicamente estables, las cuales pueden utilizarse para controlar la estructura a nivel nanométrico, en contraste, muchos materiales orgánicos (y especialmente los polímeros conductores) carecen de una estructura cristalina definida que pueda ser explotada de la misma forma. En cambio, la producción de nanoestructuras en los materiales orgánicos se basa en procesos de auto-ensamblaje gobernados por interacciones intermoleculares. Lo anterior es especialmente cierto en el caso de la PANi y el gran número de nanoestructuras observadas para este polímero.

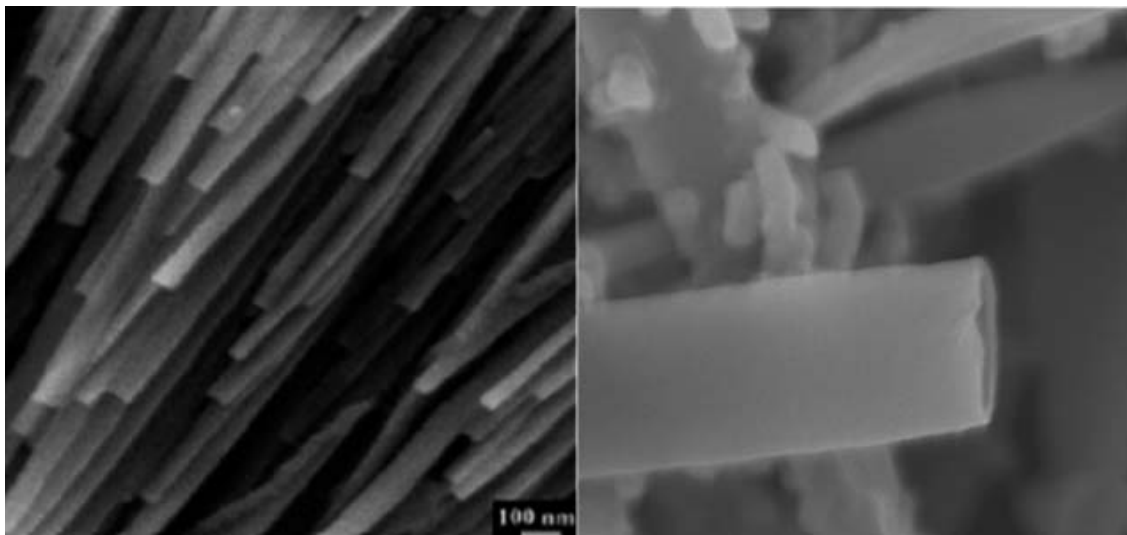
En general, los procesos de síntesis para producir nanoestructuras de PANi pueden clasificarse en dos categorías: aquellos que se basan en plantillas (patrones) o aditivos externos para direccionar el crecimiento estructural a nivel nanométrico y los que prescinden de éstos. En la primera categoría tiene lugar un proceso que puede involucrar ya sea el uso de una “plantilla dura”, insoluble en el medio de reacción, con estructuras características preformadas o de una “plantilla suave”, la cual consiste típicamente de un surfactante que guía el crecimiento del polímero dentro o alrededor de micelas auto-ensambladas. Las rutas que no se basan en el empleo de plantillas o agentes externos se aprovechan de la predisposición de la PANi a auto-agruparse en morfologías bien definidas. La naturaleza del mecanismo de auto-ensamble aún no se ha comprendido a profundidad, por lo que hay debate al respecto.

### 2.8.1 Nanoestructuras unidimensionales discretas

A esta clasificación pertenecen los nanoalambres de PANi y otras nanoestructuras unidimensionales (1-D) que es posible producir por medio de diferentes técnicas y rutas. La principal diferencia entre los *nanoalambres* y las *nanofibras* consiste en que los primeros poseen una estructura 1-D sin signos de enredos o marañas entre sí. Se ha reportado síntesis de nanoalambres de PANi empleando diferentes métodos que hacen uso de aditivos como plantillas, destacando entre ellos la síntesis de PANi empleando ácido desoxirribonucleico (ADN) [105]. Las plantillas basadas en ADN se usan como plataformas para la polimerización *in situ* de la PANi y la subsecuente formación de nanoalambres. Las nanoestructuras producidas mediante esta técnica tienen una semejanza más parecida a alambres moleculares cuando se comparan con nanoestructuras similares conseguidas mediante otros métodos, que podrían describirse más bien como haces de cadenas poliméricas enredadas entre sí para formar una superestructura. Se cree que en este proceso, los monómeros de anilina se absorben y acumulan sobre las hebras que conforman la doble hélice del ADN y polimerizan sobre su superficie.

Este proceso representa una de las pocas técnicas que existen actualmente para la obtención de alambres moleculares basados en PANi.

La polimerización de la PANi en presencia del ácido cólico-polietilenglicol, un agente hidrogelante, genera la formación de nanoestructuras discretas similares a mondadientes, con una longitud promedio entre 300 a 800 nm y 50-70 nm en diámetro [106]. En este caso, se considera que la estructura del hidrogel funciona como guía para el crecimiento de la PANi en nanoestructuras aisladas. También se ha observado la formación de nanoalambres cuando la PANi se polimeriza bajo luz UV a bajas temperaturas [107] y en presencia de una pequeña cantidad del dímero de *p*-anilina (fig. 2.10) [108,109]. En ambos casos, las condiciones de síntesis son promotoras de la nucleación homogénea, que minimiza el número de sitios de nucleación y, por lo tanto, proporciona a las estructuras 1-D formadas la oportunidad de tener una mayor longitud.



**Figura 2.10.** Imágenes obtenidas mediante MEB de nanoalambres de polianilina arreglados en forma de haz (izquierda) producidos al oxidar anisidina en presencia de un dímero de *p*-anilina durante un periodo de reacción extendido [108]. A la derecha se observan nanotubos de policloroanilina generados mediante la oxidación de 2-cloroanilina con persulfato de amonio en presencia de una pequeña cantidad de *o*-fenilendiamina [109].

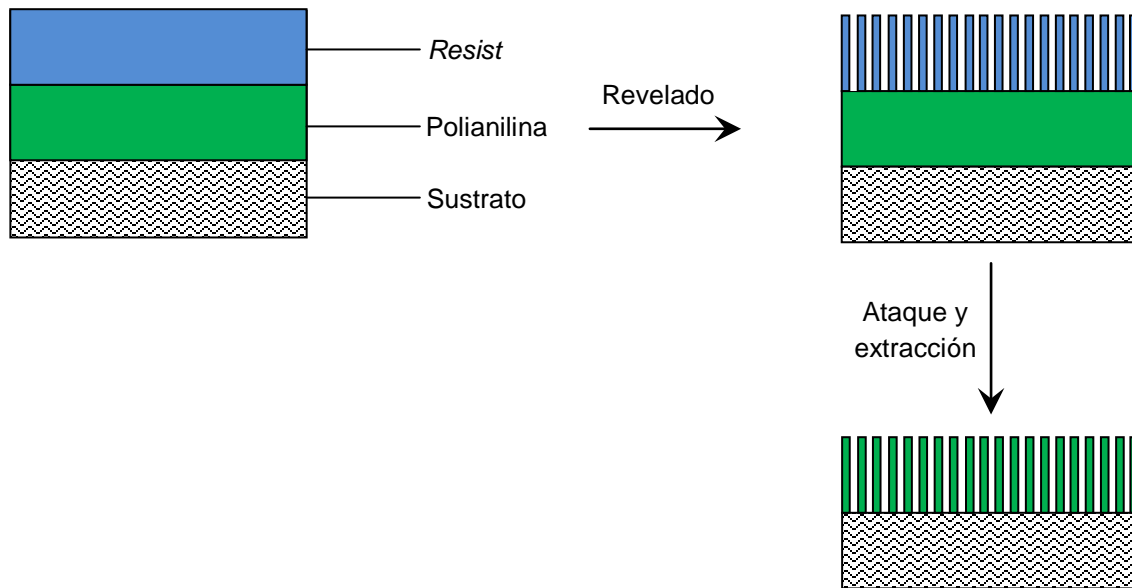
En los métodos anteriores se obtienen nanoalambres en “volumen”. Sin embargo, se han desarrollado métodos para producir *un solo nanoalambre*. Esto representa una ventaja porque permite el estudio y prueba de un alambre único en lugar de una colección de nanoalambres, habilitándose entonces perfiles verdaderos de difusión dimensional los cuales, a su vez, proporcionan una resolución temporal y espacial sin precedentes. Entre los métodos para su producción se encuentran el electrohilado [110] y el hilado directo a partir de polímeros solvatados [111]. Los nanoalambres se usan en la fabricación de sensores químicos de gases capaces de detectar concentraciones de partes por trillón [112].

### 2.8.2 Nanoestructuras unidimensionales alineadas/orientadas

En los arreglos alineados/orientados de PANI, las propiedades finales del material dependen no solamente del tamaño y la forma de la nanoestructuras, sino también del arreglo sobre el área macroscópica. Para producir estas formaciones se han utilizado plantillas duras [113], crecimiento de la PANi sobre una superficie sólida *ex profeso*, lo que involucra el tener un control cuidadoso de la nucleación y crecimiento de la PANi [114], o aprovechando la habilidad que tiene el platino de oxidar espontáneamente la anilina en presencia de oxígeno para producir PANI (*electroless polymerization*) [115].

También es posible producir nanoalambres de PANi como estructuras independientes sin la necesidad de nuclear a partir de una superficie. Por ejemplo, oxidando la anilina a una temperatura elevada y controlando subsecuentemente el crecimiento del cristal a 0° C, es posible producir formaciones ordenadas de PANi [116]. La formación de estas estructuras se debe a que bajas temperaturas, las sales sin reaccionar precipitan a partir de la solución en la que se está llevando a cabo la polimerización actuando como plantillas, guiando de esta manera el crecimiento ordenado de las cadenas del polímero.

Uno de los métodos de más reciente introducción, y que recién ha empezado a explorarse, es el uso de la litografía en la producción de arreglos ordenados/orientados de PANi. Esta técnica involucra una estrategia combinada de litografía, copolimerización y revelado (fig. 2.11) [117]. Para esta técnica, se desarrolló un copolímero de PANi y grupos silano, los cuales proporcionan al polímero una mejor adhesión del polímero con la superficie subyacente. Se hace uso de litografía de nanoimpresión estándar para crear un patrón de estructuras, depositando el polímero con adherencia mejorada sobre la superficie estructurada. En las ranuras del patrón, los grupos silano reaccionan con el sustrato y se adhieren, durante el proceso de revelado, la PANi depositada sobre la capa de material fotoresistivo (*resist*) se elimina, obteniéndose el patrón deseado de PANI sobre el sustrato.



**Figura 2.11.** Estructura de *resist* multicapa incorporando a la polianilina como una intercapa. Después de que el *resist* es expuesto y revelado, la polianilina permanece en las áreas abiertas. La polianilina expuesta es removida mediante grabado con ataque reactivo de ión (*reactive ion etching, RIE*) para transferir el patrón al sustrato subyacente (Adaptado de [118]).

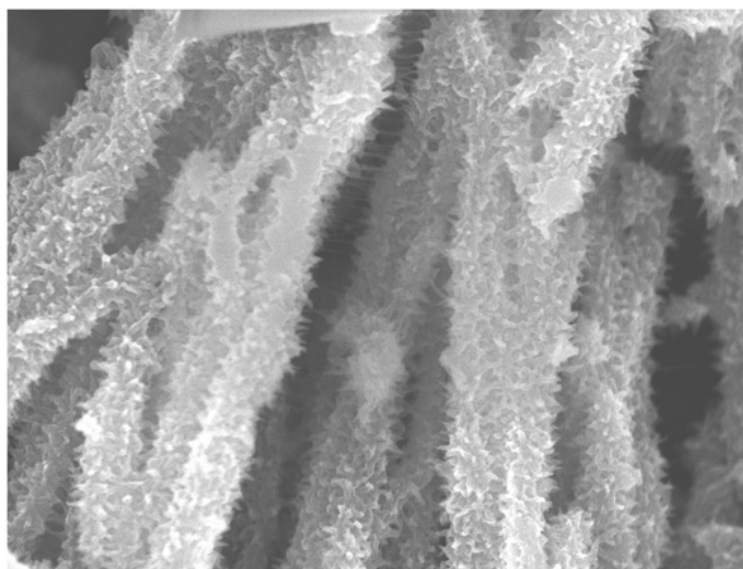
### 2.8.3 Nanotubos

Los primeros trabajos para la producción de nanotubos de PANi involucraban la oxidación del monómero de anilina dentro de una plantilla dura de alúmina porosa [113]. Sin embargo, en años recientes, los esfuerzos para la síntesis de nanotubos de PANi se han orientado hacia el uso de plantillas suaves, o prescindir totalmente del empleo de cualquier plantilla. Los dopantes funcionales, tales como el ácido  $\beta$ -naftalensulfónico [119], funcionan como plantillas suaves, produciéndose fácilmente nanotubos de PANi. El mecanismo de auto-ensamblaje involucra la agregación de complejos monómero de anilina/dopante en mesoestructuras que gobiernan el crecimiento de la PANi en forma de nanotubos. Se cree que el ácido tiene un doble papel, dopante y surfactante. Sin embargo, la morfología depende fuertemente de la relación dopante/monómero, por ejemplo, cuando la relación es alta (2/1) se observan, en lugar de nanotubos, hojuelas con diámetros de  $\sim 650$  nm. Cuando la relación disminuye a  $\frac{1}{2}$ , se obtienen nanotubos con un diámetro promedio de  $\sim 90$  nm mientras que a  $\frac{1}{4}$ , se obtienen nanofibras sólidas con un diámetro de 70-80 nm. También es posible producir nanotubos o morfologías similares con ácidos minerales (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), utilizando dodecibencensulfonato de sodio (DBSS) durante la polimerización [120]. De forma similar al ácido  $\beta$ -naftalensulfónico, la morfología depende de la relación monómero/dopante presente durante la polimerización. Un enfoque similar emplea ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>), con lo que se obtienen nanotubos de PANi decorados con nanopartículas del metal [121]. Los nanotubos de PANi pueden producirse también por polimerización en emulsión, empleando ácido *n*-dodecibencensulfónico como plantilla suave [122].

La producción de nanotubos de PANi también puede llevarse a cabo empleando superficies de plantillas preexistentes, tales como nanofibras electrohiladas de poli(L-lacturo) [123], fibrillas de naranja de metilo [124], nanotubos de halosita [125], nanotubos de sílice [126], azul negro de naftol (fig. 2.12) [127] e incluso de plantillas de naturaleza biológica como el virus mosaico del tabaco (VMT) [128].



Las partículas nativas del VMT poseen una estructura similar a un tubo con una longitud de 300 nm, 18 nm en diámetro y 4 nm de la cavidad cilíndrica a lo largo del núcleo central. La estructura del virus sirve como plataforma para la generación del nanotubo durante la polimerización de la anilina. Los nanotubos generados mediante este procedimiento poseen una distribución estrecha de tamaño y son altamente procesables.

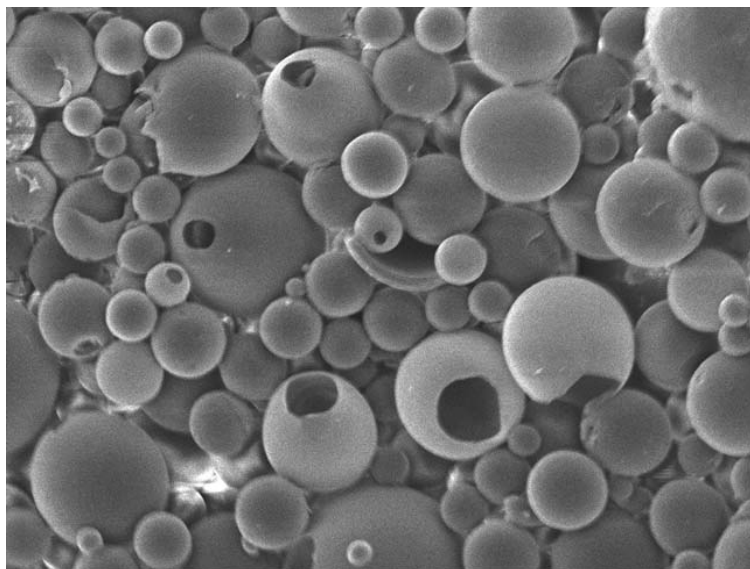


**Figura 2.12.** Imagen MEB de nanotubos de PANi (60-130 nm en diámetro) producidos por la oxidación de la anilina en presencia de azul negro de naftol [127].

#### *2.8.4 Esferas sólidas, esferas huecas y estructura núcleo-coraza*

La morfología de esfera hueca es de bastante utilidad desde el punto de vista de que puede aplicarse en una variedad de aplicaciones que involucran de la entrega y dosificación de medicamentos, encapsulamiento y/o protección de especies químicas o biológicas sensibles [129]. Esta estructura se genera mediante el uso de plantillas con características nano- o micrométricas preexistentes, sin embargo, se ha observado que la PANi adquiere esta estructura cuando se polimeriza la anilina en emulsión y/o con valores de pH  $\sim$ 3-4 (fig. 2.13) [130]. El diámetro

característico de estas esferas huecas se encuentra en micras, excepto las paredes de la esfera que se encuentran en el orden de decenas de nanómetro.



**Figura 2.13.** Imagen MEB de esferas huecas de PANi generadas por la oxidación de la anilina empleando el método de “pH descendente” [132].

Para la polimerización, se utiliza un dopante ácido funcional tal como el ácido naftalensulfónico y la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas. La morfología del material resultante comprende una mezcla de nanotubos y esferas huecas cuando la relación molar dopante:monómero:oxidante es 1:4:4 [129]. Se tiene la hipótesis que las sales de anilinio forman dos tipos de partículas en la emulsión – micelas y gotas de monómero. Las pequeñas gotas de anilina en la emulsión se componen del monómero de anilina y sales de anilina que se agregan para formar micelas; éstas, a su vez, actúan como el núcleo y la coraza del polímero, respectivamente. El ácido salicílico genera también la formación de esferas huecas de PANi [131], y en forma similar al ácido naftalensulfónico, la relación molar entre el dopante y monómero es crucial.

La producción de azanos, un precipitado amarillo/marrón, con estructura esférica hueca [132], se origina como primer producto de la reacción de la polimerización de la anilina en concentraciones diluidas y pH ~3-4. A medida que la reacción avanza el oxidante (persulfato de amonio) se degrada y da lugar a la formación de ácido sulfúrico y el pH del medio de reacción disminuye, lo que permite que la reacción proceda en forma “normal”. Eventualmente se forma la sal conductora de polianilina, con la morfología de los azanos precursores. Aunque el mecanismo no ha sido comprendido totalmente, la evidencia experimental indica que la morfología de esfera hueca probablemente sea altamente sensible a la naturaleza y distribución de cargas superficiales a lo largo del precipitado. Esta distribución de cargas depende del pH, así que el valor de pH de la solución juega un importante papel en la formación de esta estructura, dado que el pH determina la manera en que es oxidada inicialmente la anilina [132].

Además de los métodos mencionados para la generación de esferas huecas de PANi, éstas pueden generarse también a partir de estructuras preformadas empleando plantillas suaves tales como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [133] u otras estructuras con morfología predefinida [134]. El poliestireno (PS), en forma de esferas, es el polímero que se emplea más comúnmente para este propósito, y el procedimiento involucra la polimerización del monómero de anilina absorbida sobre la superficie de las esferas de PS. El método de deposición capa por capa (LBL) [135], hace uso de partículas coloidales cargadas (poliestireno sulfonado con carga negativa) para depositar electrostáticamente capas sucesivas de PANi. En la gran mayoría de los casos, el material empleado como plataforma para el crecimiento de la PANi puede disolverse y eliminarse, recuperándose el polímero conductor. En el caso de materiales inorgánicos, se emplea una variedad de partículas esféricas con el objeto de depositar PANi sobre su superficie, dando como resultado estructuras esféricas del tipo núcleo-coraza. Las esferas de sílice son las más empleadas para el método LBL [136], produciéndose una esfera núcleo-coraza de sílice y PANI. El ácido cloroaúrico, mencionado en el punto

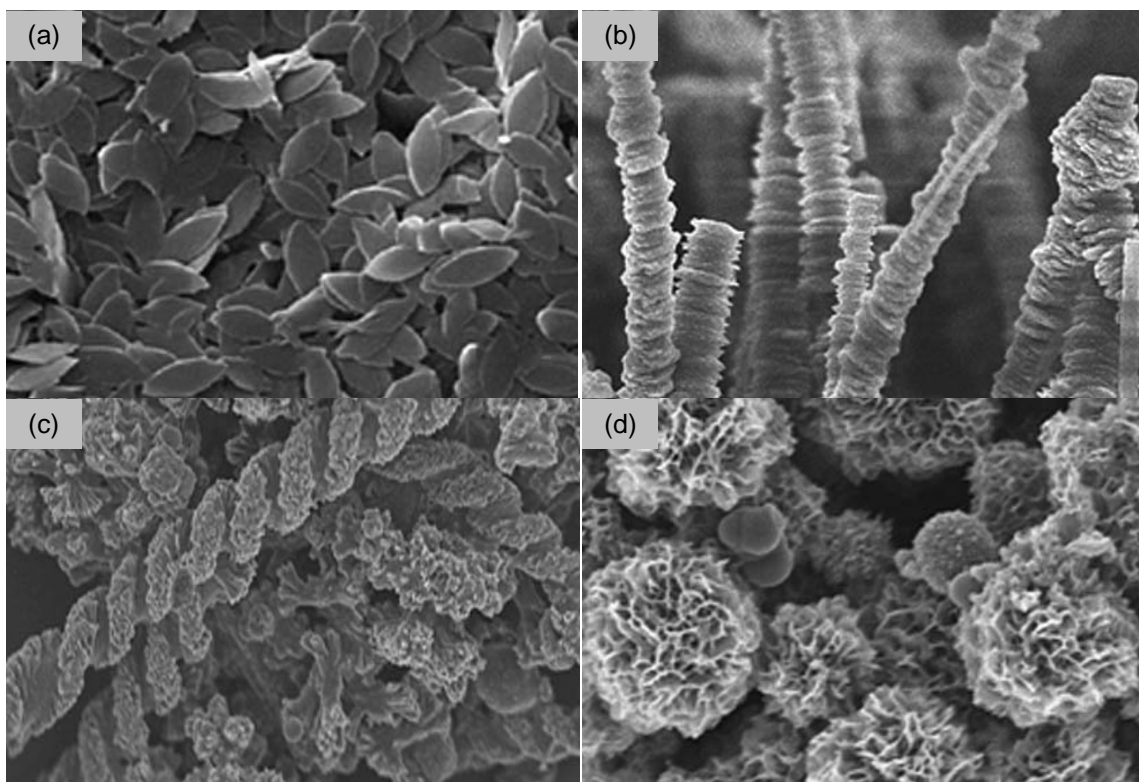
anterior, también es capaz, bajo ciertas condiciones, de producir PANi con estructura esférica decorada con nanopartículas de oro [137].

### 2.8.5 Estructuras jerárquicas complejas

La oxidación de anilina puede producir precipitados que poseen otros tipos de morfologías complejas micro- y nanoestructuradas, como estructuras dentro de estructuras. Por ejemplo, cuando la anilina se oxida en presencia de cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) y ácido perfluorooctansulfónico, se obtienen esferas huecas con cierta semejanza al fruto del rambután [138]. El polímero resultante es conductor e hidrofóbico debido al ácido fluorado usado como dopante.

En presencia de copolímero tribloque anfifílico (surfactante) como el poli(óxido de etileno)-poly(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) [139], la PANi adquiere la forma de hojas (fig. 2.14 (a)). Estas hojas están compuestas de nanofibras de PANi de 25 nm en diámetro. La dimensiones de las hojas son 3.3  $\mu\text{m}$  en longitud, 1.4  $\mu\text{m}$  de ancho y 150 nm de espesor. El tamaño y espesor de las hojas puede ajustarse cambiando la concentración del copolímero.

Se han reportado otras estructuras jerárquicas inusuales tales como: superestructuras en forma de torres compuestas de discos del polímero (fig. 2.14 (b)) [140], nanoestructuras rectangulares huecas [141], morfologías similares a erizos marinos [142] e incluso estructuras similares a un ciempiés [143], consistentes de dendritas creciendo a partir de una fibra. Los métodos descritos con anterioridad se basan en la propensión de la PANi a adquirir cierta estructura de auto-ensamblaje que da como resultado estructuras complejas. La morfología que adquiere la PANi obedece a los procesos de oxidación que tomen lugar durante la polimerización los cuales, a su vez, dependen de los parámetros de reacción presentes. La variación en los parámetros es muy probablemente el factor responsable de la producción de diversas morfologías en el polímero, sin embargo, el mecanismo de formación de estas estructuras es poco claro.



**Figura 2.14.** Estructuras jerárquicas complejas de polianilina (a) Hojas de PANi compuestas de nanofibras producidas mediante el uso de un copolímero tribloque anfifílico, (b) Torres de PANi consistentes de discos apilados, (c) Estructuras helicoidales de polifluoroanilina. El monómero de 2-fluoroanilina fue oxidado en presencia de aditivo de anilina oligomérica, (d) estructuras semejantes a flores de poli(metiltio)anilina obtenidas mediante la oxidación de metiltioanilina con una pequeña cantidad de 1,2,3,4-tetraaminobenceno (Adaptado de [109]).

## 2.9 Nanofibras

### 2.9.1 Métodos y técnicas de producción

La nanofibra es la morfología que se observa de forma más común en la PANi. El primer reporte de la observación de esta nanoestructura data de 1986, cuando una película de hidropélorato de polianilina fue hecha crecer electroquímicamente sobre un vidrio de óxido de indio y estaño a una corriente constante de  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 90 minutos [144]. Se encontró que las películas estaban compuestas de

pequeñas estructuras fibrilares compactas de 200 nm de diámetro y muy similares a las fibras de poliacetileno observadas algunos años antes [145]. En un experimento semejante, se utilizó hexafluoroborato como el contra anión y un electrodo de platino, lo que dio lugar a la producción de películas cuya morfología consistía de esferas de formas irregulares. Otros experimentos electroquímicos han confirmado que la formación de películas de polianilina con morfología fibrilar se producen bajo condiciones específicas de crecimiento [146].

La electroquímica es una técnica útil para el estudio del mecanismo de formación de las nanofibras de PANi porque el potencial redox del sistema puede controlarse de forma precisa, y en algunos casos es posible producir otro tipo de morfologías [147]. Los estudios han revelado que el nivel dendrítico de la nanofibras de PANi se encuentra relacionado con el dopante empleado durante la oxidación. La técnica electroquímica permite, además, el control del diámetro de la nanofibras producidas variando la velocidad de barrido durante la polimerización.

Además de las rutas físicas empleadas para la producción de nanofibras de PANi, tales como el electrohilado o el estiramiento mecánico, se hace uso también frecuentemente de rutas químicas. Los surfactantes conocidos como “plantillas suaves” se auto-ensamblan en estructuras de mesofase que inducen a la formación de nanofibras. La literatura se refiere a este proceso como método de auto-ensamble o “sin plantilla”. El término “sin plantilla” hace referencia a la generación de estructuras sin el empleo de las “plantillas duras” usuales, por ejemplo, óxido de aluminio anódico (AAO), primer material utilizado para la producción de nanoestructuras de PANi en la década de 1990, y que aún se usa de forma ocasional [148]. Gran parte del trabajo pionero en la producción de estructuras nanométricas de PANi involucraba la oxidación de la anilina dentro de poros de plantillas duras con lo que se lograba la generación de ya sea alambres alineados o nanotubos de PANi. Posteriormente, la disolución selectiva de la plantilla permitía obtener la nanoestructura del polímero conductor puro.



La aplicación de surfactantes es muy versátil y ha sido usada no solamente para la producción de nanofibras de PANi, sino de otros polímeros conductores [149]. Los surfactantes, tales como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o hexadeciltrimetilamonio ( $C_{16}$ TMA), son capaces de auto-ensamblarse en estructuras micelares transitorias cuando la concentración alcanza un nivel crítico. De la misma forma, es posible la formación de micelas cilíndricas unidimensionales si se alcanza una segunda concentración micelar crítica, bajo las condiciones apropiadas [150]. Estas estructuras nanométricas unidimensionales pueden en un momento posterior servir como sitios de nucleación y crecimiento para el monómero de anilina durante la polimerización, lo que resulta en la producción de nanofibras. El proceso es simple y se han usado diversos surfactantes para la generación de nanofibras: ácidos con grupos laterales voluminosos como el ácido canforsulfónico [151], ácidos grasos saturados [152], ácidos naftalensulfónicos y sus derivados [153], ácido toluensulfónico [151], ácido azobencensulfónico [154], ácido *p*-aminobencensulfónico (ABSA) [155], ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPSA) [156], dodecilbencensulfonato de sodio (SDBS) [120], y surfactantes de fuentes renovables como el ácido 4-[4-hidroxi-2((Z)-penta-dec-8-enil fenilazo]-bencensulfónico [157]. Es de notar que muchos de los surfactantes y ácidos que actúan como dopantes pueden formar también nanotubos de PANi, por lo que es común en la síntesis encontrar una morfología heterogénea constituida por nanofibras y nanotubos. En una síntesis típica empleando este procedimiento, se disuelven en medio acuoso el monómero de anilina y el dopante ácido conteniendo el grupo lateral voluminoso, en concentraciones diferentes. Esta solución monómero/surfactante puede ser sometida a enfriamiento, y se le añade una solución de oxidante (típicamente persulfato de amonio). Después de un periodo que varía desde horas hasta un día, el producto en crudo se recolecta y purifica para de esta forma obtener las nanofibras. Los estudios experimentales indican que la morfología nanofibrilar depende de varios factores entre los que se encuentran la concentración y relación molar monómero/oxidante, temperatura, solvente, y concentración y relación molar del surfactante [120, 151-157]. Se considera que el surfactante de

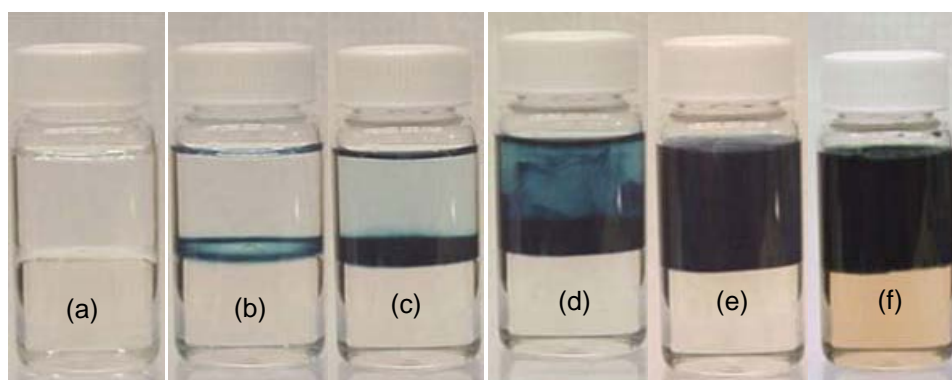
naturaleza ácida juega un doble papel: como guía de la morfología nanofibrilar del polímero y como anión dopante para producir la PANi en su estado conductor. El mecanismo propuesto tiene como hipótesis la formación de micelas resultado de la interacción entre el dopante y/o sus sales complejas con el monómero/oligómero. Estas micelas actúan como guías del crecimiento de la polianilina en estructuras anisotrópicas [149]. La modificación de las condiciones de reacción (tipo de dopante, concentración de reactivos) da lugar a la formación de estructuras micelares que dan lugar a la producción de diferentes morfologías en el polímero. Particularmente, la variación en la cantidad y/o fuerza del ácido que se introduce durante la oxidación de la anilina es aparentemente el parámetro clave que promueve el cambio de una morfología a otra. [151-153, 156]. Sumado a la agregación de los dopantes o sus sales complejas, se ha sugerido que el monómero de anilina y sus oligómeros por sí mismos constituyen una suerte de plantillas moleculares que guían el crecimiento de la nanofibras de PANi [158]

Es posible también dirigir el crecimiento de la anilina en estructuras fibrilares nanométricas utilizando estructuras con formas predeterminadas. Para este propósito se han empleado nanotubos de carbono [159], polielectrólitos [160], ciclodextrinas [161], porfirinas [162], y otros materiales de origen biológico [163]. En estos procesos, se considera que la anilina es absorbida dentro de la nanoestructura predefinida la cual, a su vez, guía el crecimiento de la PANi en forma de fibras. Esta técnica abre la posibilidad de producir diversas estructuras en la PANi tomando como base la plantilla. Uno de estos materiales con estructura predeterminada es el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) nanofibrilado [164]. Durante el proceso de nucleación y crecimiento del monómero de anilina, las nanofibras de  $V_2O_5$  transfieren su morfología al polímero en formación. Ello comprende la adición de una pequeña cantidad de  $V_2O_5$  al medio de reacción durante la oxidación de la anilina. Las nanofibras de PANi pura se obtienen al lavar el producto obtenido con una solución acuosa ácida que elimina el  $V_2O_5$  remanente. Los estudios del mecanismo involucrado en la técnica descrita anteriormente han llegado a la conclusión de que la plantilla a usar debe ser capaz de reaccionar



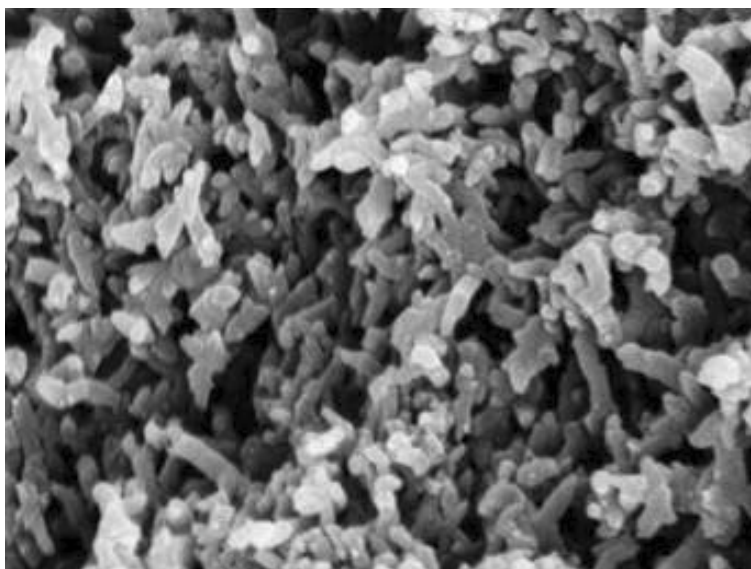
oxidativamente con el monómero para que ocurra el crecimiento fibrilar. Se tiene la hipótesis de que la anilina experimenta una reacción de “pre-polimerización” en la superficie de las nanofibras de  $V_2O_5$  lo que entonces facilita la evolución de la morfología fibrilar en el polímero, cuando se usa persulfato de amonio como oxidante. En contraste, cuando se utilizó  $V_2O_5$  granular, se obtuvo como resultado un polímero con morfología granular y aglomerada [164]. El factor clave es, entonces, que el material a usar como “semilla” para la generación de nanoestructuras posea el arreglo deseado.

Las nanofibras de PANi pueden sintetizarse también mediante polimerización interfacial (fig. 2.15) [165]. Este proceso es análogo a la síntesis de Nylon y se lleva a cabo en un sistema bifásico inmiscible orgánico/acuoso. Usualmente, se disuelve la anilina en un solvente inmiscible en agua, por ejemplo, cloroformo o tolueno. Mientras tanto, en un recipiente por separado, se disuelve el oxidante en una solución acuosa conteniendo el dopante, generalmente un ácido fuerte (HCl). Las dos soluciones se transfieren cuidadosamente a un reactor y los dos solventes inmiscibles se segregan entre sí, dando origen a una interface entre las dos capas así formadas [166].



**Figura 2.15.** Secuencia de imágenes mostrando la polimerización interfacial de la anilina. La capa acuosa (capa superior) está formada por una solución acuosa de ácido clorhídrico y persulfato de amonio (dopante y oxidante, respectivamente). La capa orgánica (capa inferior) contiene anilina disuelta en un disolvente orgánico (hexano). Los tiempos de reacción son (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 90 s, (d) 120 s, (e) 180 s (Adaptado de [167]).

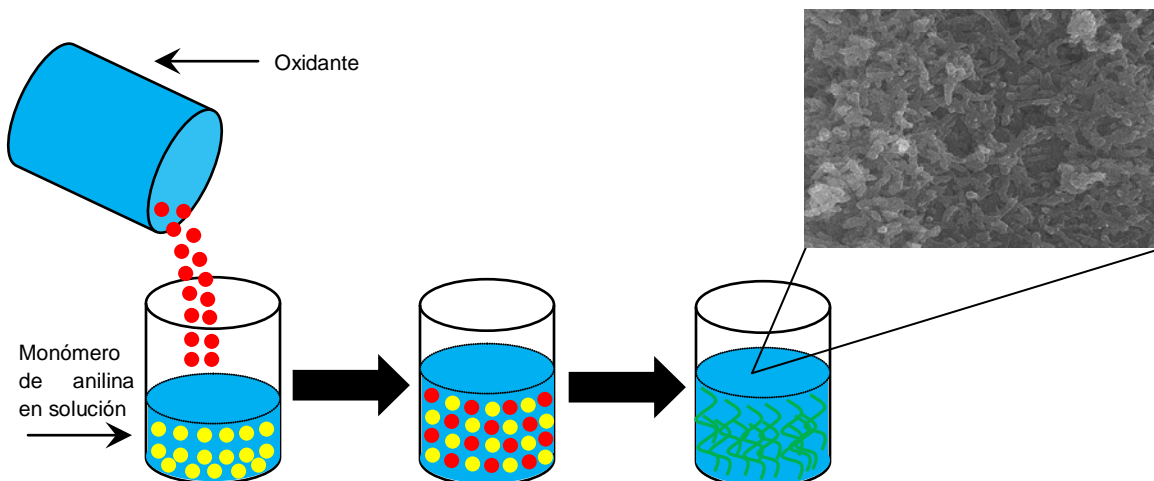
La oxidación de la anilina toma lugar en donde los dos líquidos se encuentran, esto es, en la interface, transcurridos algunos minutos se forman las nanofibras de PANi y el polímero migra hacia la fase acuosa. Después de la purificación, se observa que la morfología del polímero consiste de una alfombra de fibras enmarañadas (fig. 2.16), con un diámetro que puede ajustarse entre 30-120 nm, dependiendo del ácido usado durante la polimerización [165,166].



**Figura 2.16.** Imagen MEB de las fibras de tamaño nanométrico (90 nm de diámetro promedio) producidas mediante el método de polimerización interfacial [168].

La técnica de mezclado rápido, conocida también como polimerización de mezclado rápido (*rapid mixing polymerization*) involucra la incorporación instantánea de una solución acuosa conteniendo el monómero de anilina a una solución ácida del oxidante (persulfato de amonio) (fig. 2.17) [169]. Esto puede llevarse a cabo ya sea en concentraciones diluidas o en concentraciones “estándar”. Las nanofibras de PANi producidas mediante este método son muy similares a aquellas producidas mediante otras técnicas y, de forma similar al método interfacial, el diámetro puede ajustarse modificando el ácido empleado durante la polimerización. La principal diferencia con respecto a los métodos

convencionales es la rápida adición y mezclado de los reactivos en lugar de un goteo lento y controlado del oxidante a la solución del monómero.



**Figura 2.17.** El método de polimerización por mezclado rápido (*rapid mixing polymerization*) comprende el mezclado *instantáneo* y *sin agitación* del oxidante y el monómero de anilina. El agotamiento de las moléculas del iniciador permite la nucleación homogénea de la polianilina en forma de nanofibras, inhibiéndose el crecimiento secundario (nucleación heterogénea) que da lugar a la formación de gránulos de formas irregulares (Adaptado de [175]).

Otra característica es que la reacción ocurre a temperatura ambiente en lugar de 0-5 °C [167]. Otros factores que deben considerarse para la producción de nanofibras mediante esta técnica son la polaridad del solvente [170], concentración de los reactivos [171] y tipo de oxidante/dopante [172]. De hecho, se ha explorado un gran número de oxidantes y mezclas de oxidantes. Los efectos de éstos pueden, en algunos casos, ser muy dramáticos [173]. En algunos casos los oxidantes son responsables del diámetro de las nanofibras [174].

Se han desarrollado una serie de procesos mecánicos dirigidos a la obtención de nanofibras de PANi sin hacer uso de aditivos químicos externos, los que involucran la asistencia de una entrada de energía externa. Entre éstos pueden mencionarse las síntesis realizadas mediante el método radiolítico [176],

ultrasónico y sonoquímico [177], y asistido por microondas [178]. Por ejemplo, sometiendo la solución en la cual se lleva a cabo la polimerización convencional de anilina a radiación ultrasónica, se forman nanofibras de PANi en lugar de los característicos gránulos de formas irregulares [177]. Es posible que estos procesos aceleren la velocidad de polimerización de la anilina lo que se ha demostrado tiene un efecto benéfico en la formación de estructuras fibrilares sintetizadas por otros métodos [179].

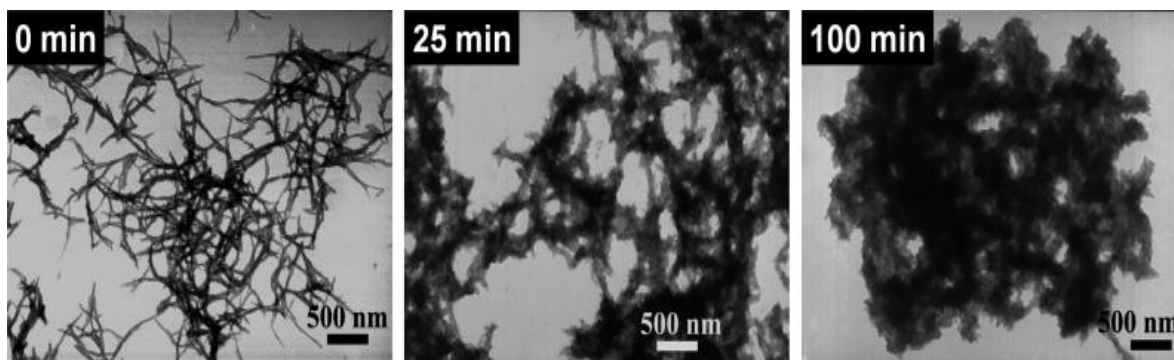
Recientemente se ha desarrollado un método que prescinde de solventes y sólo hace uso de molienda de alta energía [180]. En este proceso, las sales sólidas de anilina (hidrocloruro de anilina) se mezclan mediante molienda con el oxidante, en este caso tricloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ), durante varias horas. El bajo punto de fusión y la naturaleza higroscópica del  $\text{FeCl}_3$  causa la formación de una suspensión después de mezclar durante varios minutos el oxidante con las sales de anilina. Las nanofibras producidas en esta manera poseen una estructura similar a aquéllas obtenidas mediante los métodos tradicionales basados en solvente.

### 2.9.2 Mecanismo de formación

Se mencionó al inicio de este apartado que la nanofibra es la estructura más comúnmente encontrada en la PANi, y pareciera estar intrínsecamente relacionada con el polímero, sin embargo, no se ha encontrado una explicación satisfactoria al respecto. La formación espontánea de nanofibras de PANi bajo diversas condiciones de síntesis ha dado lugar a numerosas teorías.

La polimerización química oxidativa de la anilina es el método tradicional para la síntesis de PANi en cantidades apreciables. La PANi en su forma conductora (sal esmeraldina) se obtiene en forma sencilla al mezclar anilina con un oxidante apropiado, por ejemplo, el ya citado persulfato de amonio, en una solución ácida. Debido a que la polimerización de la anilina es un proceso exotérmico, se recomienda que la reacción se lleve a cabo a bajas temperaturas adicionando

lentamente un reactivo hacia el otro bajo agitación vigorosa [181]. La PANi sintetizada en esta forma tiene un alto grado de agregación y sedimenta rápidamente a partir de la solución. Se ha observado que las partículas son el resultado de fibras nanométricas bien dispersas formadas en las etapas iniciales de la polimerización, justo cuando ocurre un vire en la solución de azul a verde (signo de formación de la PANi) [169]. A medida que se adiciona la solución de oxidante, sin detener la agitación, las nanofibras engrosan y el producto de reacción final contiene aglomerados de formas irregulares. Lo anterior es evidencia de que las nanofibras se forman en el proceso de polimerización convencional, no obstante, la renucleación del polímero en formación sobre la superficie de éstas produce rápidamente aglomerados conforme la reacción avanza (fig. 2.18).



**Figura 2.18.** Imágenes TEM mostrando la evolución morfológica de la PANi en el transcurso de una polimerización convencional. Es evidente que en las etapas primarias de la polimerización la morfología prevaleciente es la fibrilar. Conforme transcurre la reacción, el crecimiento secundario da origen a las estructuras granulares de formas irregulares observadas usualmente en la PANi [169,170].

Empleando la teoría clásica de nucleación y crecimiento, Huang y Kaner [169] sugieren que, en forma similar a otros procesos de precipitación, la formación del polímero es iniciada por algunos núcleos, esto es, pequeños agregados moleculares que se forman cuando la concentración excede un nivel de sobresaturación específico de la solución. Los núcleos pueden formarse de forma espontánea (homogénea) en la fase original, o pueden crecer de forma

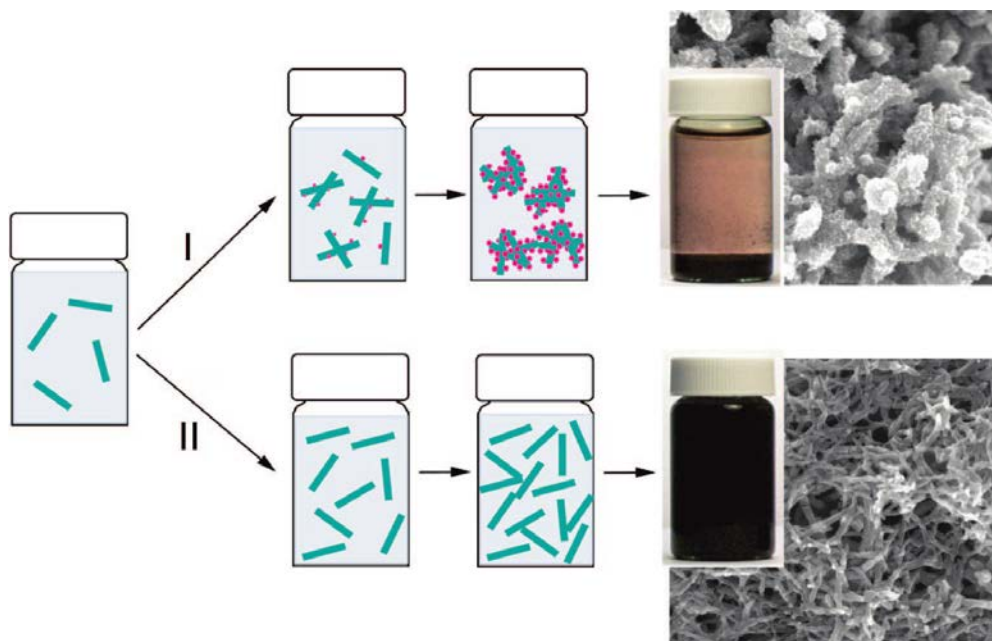
heterogénea sobre otras especies tales como las superficies del reactor o partículas preformadas [182]. En base a observaciones experimentales, se ha encontrado que las películas de PANi crecidas sobre las superficies del reactor están constituidas de particulados granulares mientras que los productos recolectados a partir de la solución en la etapa inicial de la polimerización son esencialmente nanofibras [182,183], por tanto, el modo de nucleación de la PANi puede correlacionarse directamente con la morfología: las nanofibras resultan de una nucleación homogénea, mientras que las partículas irregulares son el resultado de una nucleación heterogénea.

Otros investigadores han sugerido que, en base al evidente proceso de auto-ensamble que *debe* ocurrir durante la polimerización, es la naturaleza de dicho proceso de auto-ensamble la que debe de comprenderse. Se han propuesto diversos modelos con el propósito de explicar la base molecular para este fenómeno: la agregación de dímeros de anilina/oligómeros [158], tetrámeros de anilina [184], cationes de anilinio [154] en estructuras micelares, así como el papel de la interacción oxidante/oligómero [185] en dirigir el crecimiento de la PANi en estructuras fibrilares. De especial relevancia es el modelo dopante-micela que trata de dar una explicación a la formación de nanofibras de PANi cuando se polimeriza la anilina en presencia de ácidos dopantes voluminosos [149]. También se ha sugerido que la naturaleza anisotrópica de la PANi necesita precisamente de la formación de un clúster anisotrópico de oligómeros debido a los requerimientos de minimización de energía superficial cuando ocurre la nucleación homogénea lo que conduce a la formación de la estructura fibrilar nanométrica [108]. Se han observado fenómenos similares en otros sistemas poliméricos [186]. Es posible que este proceso sea promovido por la adición de oligómeros en la polimerización de la anilina [108,187], lo que da lugar a una nucleación que es, *de facto*, homogénea porque el sistema de solvente que se selecciona para la oxidación disuelve los oligómeros sólidos de bajo peso molecular [109].

Tanto la nucleación homogénea como la heterogénea ocurren de forma simultánea en la reacción convencional de síntesis de la PANi [182]. En la etapa



inicial de la polimerización, no hay heteronúcleos disponibles para la nucleación heterogénea y es por ello que sólo se forman nanofibras vía nucleación homogénea. Conforme transcurre la polimerización, las moléculas de PANi recién polimerizadas crecen ya sea en las partículas de PANi formada previamente vía nucleación heterogénea o forman nuevos núcleos vía nucleación homogénea (fig. 2.19).



**Figura 2.19.** Modos de nucleación de la PANi. El modo I (nucleación heterogénea) corresponde a la polimerización convencional. La formación de estructuras irregulares granulares conduce a la precipitación macroscópica de la PANi. El modo II (nucleación homogénea) produce las estructuras fibrilares las que a su vez originan un coloide estable que, mediante la formulación adecuada, puede postprocesarse mediante técnicas flexográficas, vaciado o rociado [170].

Se ha encontrado que la nucleación heterogénea es la que predomina en la etapa final de la polimerización [170], y que las moléculas de PANi nuevas tienen preferencia a crecer sobre partículas formadas previamente, lo que da como resultado una morfología con apariencia de coral. Adicionalmente, los heteronúcleos que se forman en los puntos de contacto de las partículas preformadas podrían actuar como un adhesivo (aglutinante) a nivel nanométrico,

manteniendo a las partículas unidas entre sí, lo que conduce a una aglomeración irreversible [182,183].

### *2.9.2.1 El rol del aumento en la velocidad de polimerización*

A pesar de que es posible obtener fibras de PANi terminando la polimerización de la anilina antes de que inicie el crecimiento secundario (nucleación heterogénea), el rendimiento de nanofibras es demasiado bajo para intentarse una producción a escala industrial. Si se elimina la nucleación heterogénea del proceso de polimerización, debería de obtenerse una síntesis más eficiente, la cual permita la producción de nanofibras de PANi en forma continua [170].

Una mayor velocidad de polimerización favorece la nucleación homogénea [182]. Dado que la nucleación homogénea solamente es posible en solución, una alta concentración transitoria de moléculas de PANi facilitará la formación de más núcleos homogéneos al principio de la precipitación. Además, si las moléculas de PANi se producen de forma rápida, entonces hay una mayor probabilidad de que los núcleos embrionarios evolucionarán y crearán núcleos homogéneos puesto que toma algún tiempo la difusión de éstos a heterositos. Experimentalmente, tanto el mezclado rápido de las soluciones reactantes y llevar a cabo la reacción de polimerización a temperaturas elevadas han resultado ser de beneficio para la formación de nanofibras ya que estos factores posibilitan la formación rápida de las moléculas de PANi [175]. Otro factor importante que tiene un efecto muy importante en el comportamiento de la nucleación es la agitación mecánica. Se ha encontrado que la agitación mecánica favorece fuertemente la nucleación heterogénea [182,183]. Por tanto, la reacción de polimerización de anilina con agitación siempre resultará en un alto porcentaje de partículas [182]. Por otro lado, si el medio de reacción se mantiene inmóvil, se promoverá la nucleación homogénea lo que da lugar a la producción de nanofibras en cantidades significativas [170,183].



### 2.9.3 Propiedades y aplicaciones

#### 2.9.3.1 Procesabilidad en solución

Como se mencionó anteriormente, la PANi sintetizada en la forma convencional resulta en la producción de estructuras granulares de formas irregulares, difíciles de dispersar y por tanto inadecuadas para la mayoría de las aplicaciones. Las estrategias para incrementar la solubilidad y dispersabilidad de la PANi involucran la funcionalización química, copolimerización, y polimerización en emulsión/dispersión en presencia de surfactantes externos, las cuales han tenido un éxito no exento de sacrificios en costo, pureza, escalabilidad, o conductividad del producto final.

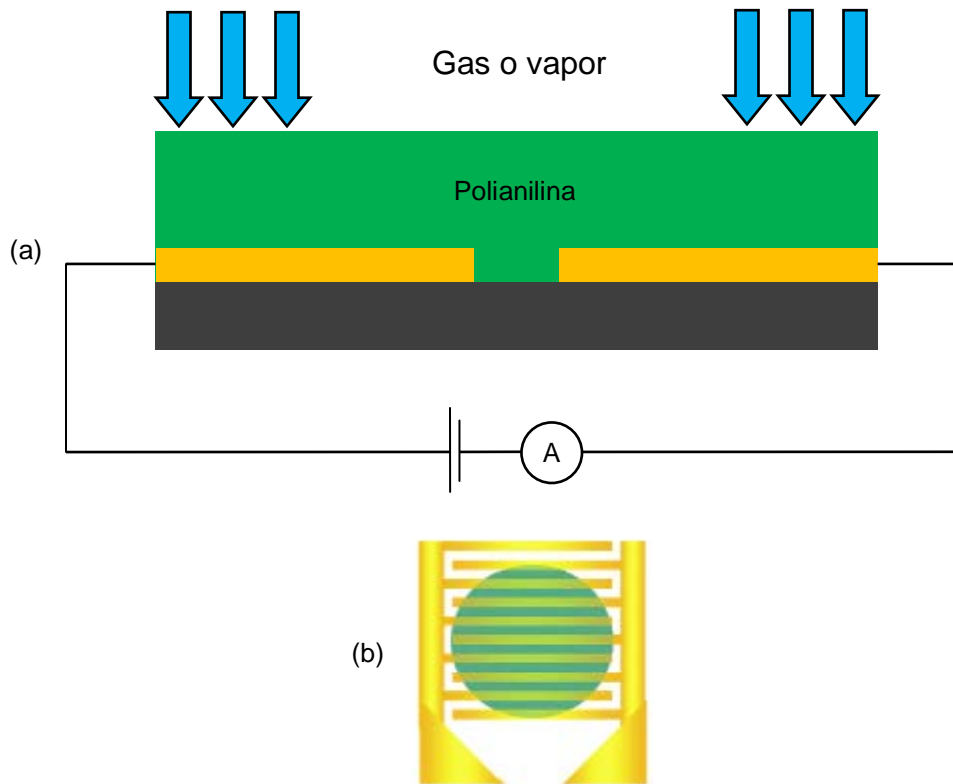
La producción exitosa de nanofibras de PANi habilita el desarrollo de estrategias convenientes y de bajo costo orientadas al mejoramiento de la capacidad de procesamiento de la PANi en solución. Las fibras de PANi sintetizadas mediante el método de mezclado rápido sin agitación mecánica son pequeñas en tamaño y forman redes interconectadas con segmentos bien diferenciados (debido a la nucleación homogénea), teniendo carga positiva en el estado dopado. Estas condiciones permiten la preparación de dispersiones coloidales mediante estabilización electrostática sin la necesidad de estabilizantes externos tales como surfactantes o polímeros. Es posible obtener de forma sencilla coloides acuosos estables de nanofibras de PANi tan pronto en cuanto se eliminen los electrólitos libres de la dispersión y se mantenga el pH en alrededor de 2.6 [188].

La capacidad de formar coloides estables de PANi hace posible el procesamiento del polímero mediante técnicas de procesamiento en solución convencionales, por ejemplo, vaciado o rociado, obteniéndose películas gruesas o recubrimientos, respectivamente. Tomando ventaja de la carga positiva de las nanofibras de PANi, es posible aplicar la epitaxia capa por capa, exponiendo en forma alternada una película de nanofibras de PANi a una solución que contiene nanopartículas

cargadas negativamente y entonces a una solución conteniendo nanopartículas de carga positiva [170].

### 2.9.3.2 Sensores químicos

La PANi es un material prometedor para la manufactura de sensores químicos ya que su conductividad es altamente sensible a una gran diversidad de vapores químicos a nivel de partes por millón e incluso menores a través de diferentes mecanismos que incluyen dopado/desdopado, reducción/oxidación, hinchamiento, y alteración de la conformación del polímero [189]. Por ejemplo, muchos químicos tóxicos son de naturaleza ácida o se hidrolizan rápidamente en ambientes húmedos y dan origen a gases ácidos, tales como HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, y BF<sub>3</sub>. Estos ácidos podrían detectarse mediante sensores basados en nanofibras de PANi (fig. 2.20) directamente porque dichos gases ácidos protonan la sal esmeraldina base de la PANi e incrementan su conductividad, por lo que serían de gran utilidad para la detección de agentes usados en la guerra química, los cuales desprenden ácidos fuertes al hidrolizarse [190]. Similarmente, la sal esmeraldina protonada de la PANi puede emplearse para la detección de vapores básicos, como amoníaco (NH<sub>3</sub>) o aminas orgánicas. Estos gases/vapores desprotonan la sal esmeraldina y decrementan la conductividad. En forma adicional a los gases mencionados, los químicos activos redox, entre éstos Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> causan cambios importantes en el estado de oxidación del material, lo que ocasiona cambios importantes en la conductividad.

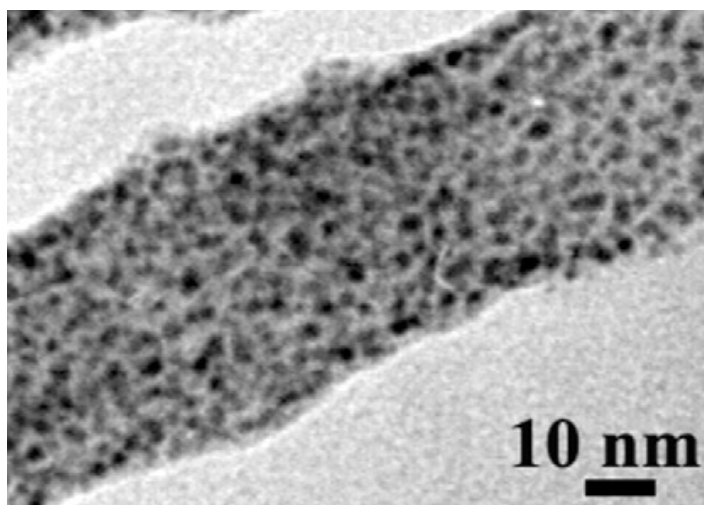


**Figura 2.20.** (a) Diagrama esquemático de sensor químico de gases basado en PANI nanofibrilada, (b) Detalle del arreglo de electrodos simples y electrodos interdigitados recubiertos de PANI del sensor (Adaptado de [175]).

### 2.9.3.3 Dispositivos de memoria nanofibra de PANi/nanopartícula metálica

La modificación de nanofibras de PANi con partículas nanométricas de metales proporciona un medio para no solamente enriquecer la funcionalidad existente del material, sino para crear nuevas. Por ejemplo, empleando nanofibras de PANi decoradas con nanopartículas de oro (fig. 2.21) como capa activa emparedada entre dos electrodos de aluminio, se ha descubierto que las nanofibras de PANi/oro poseen una notoria biestabilidad eléctricamente modificable, lo que es ideal para dispositivos de memoria *flash* no volátil [191]. Las pruebas experimentales de lectura/escritura de datos (lo que significa un cambio constante entre los estados de encendido y apagado) han resultado en un tiempo de escritura/lectura  $\leq 25$  ns sin ninguna degradación aparente del material. Los

análisis espectroscópicos de rayos X por fotoelectrones y espectroscopía Raman sugieren que las propiedades biestables del compuesto se basan en una transferencia de carga inducida por campo eléctrico entre las nanofibras de PANi y las nanopartículas de oro [191]. Tanto la transferencia de carga como la estabilidad del dispositivo se encuentran relacionadas con las dimensiones a nanoescala de los materiales y la interface entre las nanopartículas de oro y las nanofibras de PANi.



**Figura 2.21.** Imagen TEM de una nanofibra de PANi decorada con partículas de oro [191]. Los compósitos de PANi nanofibrilada y nanopartículas metálicas son materiales promisorios para la fabricación de memorias *flash* para dispositivos portátiles de almacenamiento y como catalizadores en síntesis química.

#### 2.9.3.4 Compósitos nanofibra de PANi/nanopartícula metálica para catálisis

Las nanofibras de PANi son un material relativamente económico que tiene la capacidad de incorporar partículas nanométricas metálicas, por lo que las nanofibras podrían actuar como un material de soporte a nanoescala potencialmente útil para catálisis. Se ha demostrado que las nanopartículas de paladio soportadas en nanofibras de PANi preparadas mediante la simple exposición de las fibras nanométricas de PANi a una sal de paladio se pueden

usar como un catalizador activo para el acople Suzuki entre, por ejemplo, cloruros de arilo y ácido fenilborónico en agua a temperaturas relativamente bajas [192].

Las nanofibras de PANi juegan un papel multifuncional en este sistema de catalizador: (a) agente reductor en la producción de nanopartículas de Pd, (b) estabilizante al evitar la aglomeración de las nanopartículas de Pd, (c) soporte para el catalizador con la capacidad de dispersarse en agua.

#### *2.9.3.5 Otras aplicaciones*

Las nanofibras de PANi son un material sumamente versátil, y sus aplicaciones potenciales recién han comenzado a explorarse. Se las ha empleado para la fabricación de quimioresistores [193], transductores de onda acústica de superficie (SAW) [194], actuadores monolíticos [195], supercapacitores [196], membranas [197] y nanocompuestos [198].

#### *2.10 Resumen*

La nanofibra de PANi es una estructura de gran utilidad con muchas características únicas, destacando las siguientes, (1) facilidad de síntesis: la síntesis de fibras nanométricas de PANi se lleva a cabo fácilmente bajo condiciones que no presentan alguna dificultad. La producción de nanofibras de PANi es reproducible, escalable y económica; (2) excepcional procesabilidad en solución: las nanofibras de PANi pueden dispersarse fácilmente en agua, lo que permite la fabricación de coloides para su aplicación mediante técnicas de procesamiento en solución convencionales mediante las cuales es posible obtener formas útiles tales como recubrimientos, películas o compósitos; (3) funcionalidad sobresaliente: las nanofibras de PANi poseen las mismas funcionalidades que la PANi con morfología convencional, tales como conductividad ajustable, actividad electroquímica, electrocromismo, dopado/desdopado empleando un ácido/base adecuados y comportamiento de óxido-reducción. En muchas aplicaciones, por

ejemplo la construcción de sensores químicos, membranas y supercapacitores, la estructura nanofibrilar de PANi se desempeña mucho mejor que su análogo granular. (4) Facilidad en formar nanocompósitos mediante reacciones químicas simples o mezclado físico los cuales presentan funcionalidades novedosas, con aplicaciones potenciales en electrónica y catálisis.

### *2.11 Comentarios finales*

La oxidación de la anilina y de anilinas sustituidas da lugar a la producción de un número casi ilimitado de micro y nanoestructuras de diferentes tamaños y formas. La modificación de las condiciones de síntesis tales como concentración de reactantes, pH, polimerización homogénea o heterogénea, velocidad de adición de los reactantes, o incluso la intensidad de agitación durante la polimerización tienen un efecto profundo en la morfología a nanoescala del polímero resultante. Por esta razón, la PANi tiene el potencial de contribuir substancialmente al campo de la macro y nanociencia como pocos materiales que poseen tal flexibilidad estructural. Ello permite el estudio a detalle de las relaciones estructura/propiedades a nivel de nanoescala y el diseño de aplicaciones potenciales adaptadas a los diferentes tipos de morfologías en función de las propiedades que se requieran. El entendimiento de los mecanismos que gobiernan la formación de las nanoestructuras es aún muy limitado, lo que se debe al hecho que muchos de los diferentes tipos de nanoestructuras de PANi tienen diferentes variaciones estructurales a nivel de la cadena polimérica, entonces, las diferentes propiedades ópticas y de transporte que se observan en los diversos tipos de nanoestructuras de PANi ¿son el resultado de las diversas morfologías o simplemente el resultado de la diversidad en pesos moleculares, estados de oxidación, grado de entrecruzamiento, o una combinación de todos estos factores? ¿Es posible proponer un mecanismo general para todas las nanoestructuras que son posibles de observar o las variaciones a nivel estructural de cada sistema constituyen la clave para comprender la razón de por qué la PANi muestra una excepcional facilidad para formar tal diversidad de estructuras a nivel micro y nanométrico? El

reciente aumento en la actividad de investigación dirigida a la comprensión de los procesos involucrados en la formación de nanoestructuras de PANi ha dado como resultado diferentes propuestas de mecanismos de formación, no necesariamente incompatibles entre sí. De hecho, muchos de ellos son complementarios y la “verdadera” respuesta a la interrogante podría estar formada por una combinación de los mecanismos sugeridos por los diferentes investigadores en el área. Se espera que el debate continúe en los años venideros, a medida que se siga descubriendo la vasta riqueza y diversidad de la PANi.

## CAPÍTULO 3.

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



### 3.1 Diagrama de bloques del desarrollo experimental

En la fig. 3.1 se muestra el diagrama de bloques del desarrollo experimental.

### 3.2 Reactivos

Se empleó hidrocloreuro de anilina (Fluka) como monómero. El persulfato de amonio (Sigma-Aldrich), hipoclorito de sodio (15% en peso, Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico (37.3% en peso, Fermont) y ácido canforsulfónico (Fluka) fueron grado analítico y se usaron sin ninguna purificación. En todos los experimentos se utilizó agua destilada.

### 3.3 Síntesis de la PANi

$20 \times 10^{-3}$  mol (2.59 g) de hidrocloreuro de anilina se disolvieron en 100 mL de agua destilada. A esta solución se alimentó ácido clorhídrico [1 M] y ácido canforsulfónico en cantidades predeterminadas (de tal manera que  $n\text{HCl} + n\text{ACS} = 1$  y  $(n\text{HCl} + n\text{ACS})/nC_6H_5NH_2 = 1$ ) (véase tabla 3.1) [54]. Para la oxidación del monómero se adicionó, sin agitar la mezcla y lentamente, una solución de  $25 \times 10^{-3}$  mol (5.71 g) de persulfato de amonio disueltos en 100 mL de agua destilada, seguida de una rápida adición de 25 mL de una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 5% en peso [67]. La relación molar  $C_6H_5NH_2/(NH_4)_2S_2O_8$  se estableció en 1/1.25 [181]. Habiéndose adicionado la solución de hipoclorito de sodio, se permitió que la reacción de polimerización continuara durante 25 minutos a temperatura ambiente.

En un experimento similar y con el procedimiento descrito en el párrafo anterior,  $20 \times 10^{-3}$  mol de hidrocloreuro de anilina se codoparon con HCl+ACS en las cantidades indicadas en la tabla, oxidándose con  $25 \times 10^{-3}$  mol de persulfato de amonio. En esta síntesis, el tiempo de polimerización fue de 60 minutos.

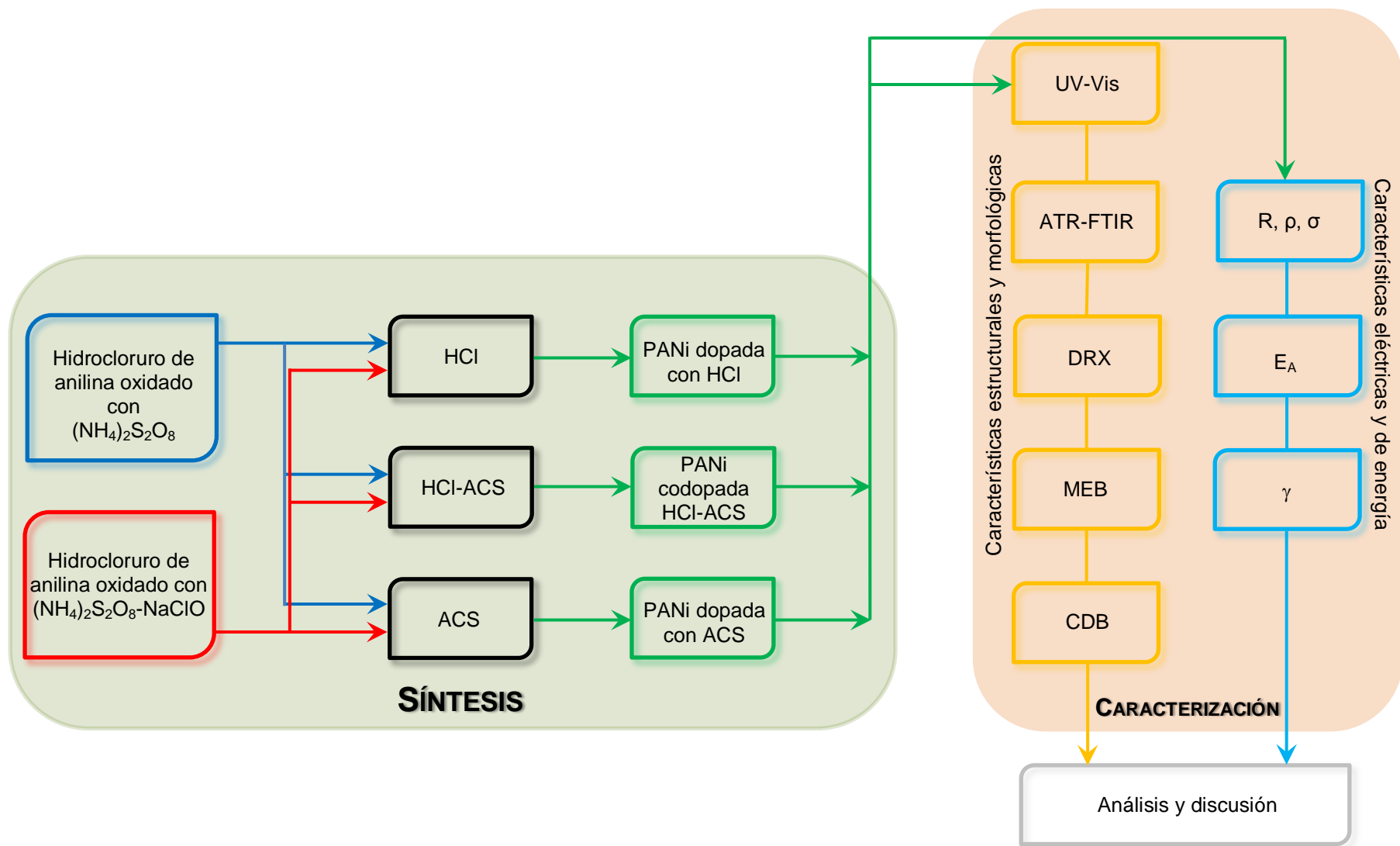


Figura 3.1. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

Transcurrido el tiempo de polimerización, la suspensión verdinegra resultante se filtró y el sólido obtenido se lavó con (1) 100 mL ácido clorhídrico [1 M] y (2) agua destilada en cantidad suficiente hasta obtener un efluente incoloro. La humedad del sólido se eliminó a través de secado en parrilla eléctrica a 80° C durante 12 horas. El polímero conductor se separó del papel filtro y se molió finamente en mortero de ágata.

**Tabla 3.1.** Relaciones molares HCl/ACS (base de cálculo:  $20 \times 10^{-3}$  mol (2.59 g) de  $C_6H_5NH_2 \bullet HCl$ ).

| ACS | HCl | ACS ( $\times 10^{-3}$ mol)[g] | HCl ( $\times 10^{-3}$ mol)[g] | mL equivalentes HCl [1 M] |
|-----|-----|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 0   | 1   | (0)[0]                         | (20)[0.73]                     | 20                        |
| 0.1 | 0.9 | (2)[0.46]                      | (18)[0.66]                     | 18                        |
| 0.2 | 0.8 | (4)[0.93]                      | (16)[0.58]                     | 16                        |
| 0.3 | 0.7 | (6)[1.39]                      | (14)[0.51]                     | 14                        |
| 0.4 | 0.6 | (8)[1.86]                      | (12)[0.44]                     | 12                        |
| 0.5 | 0.5 | (10)[2.32]                     | (10)[0.37]                     | 10                        |
| 0.6 | 0.4 | (12)[2.79]                     | (8)[0.29]                      | 8                         |
| 0.7 | 0.3 | (14)[3.25]                     | (6)[0.22]                      | 6                         |
| 0.8 | 0.2 | (16)[3.72]                     | (4)[0.15]                      | 4                         |
| 0.9 | 0.1 | (18)[4.18]                     | (2)[0.073]                     | 2                         |
| 1   | 0   | (20)[4.65]                     | (0)[0]                         | 0                         |

### 3.4 Caracterización estructural y morfológica

#### 3.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible

Los espectros UV-Vis en el modo de absorción se obtuvieron en base a soluciones acuosas del polímero conductor sin desdopar (1 mg PANi/50 mL H<sub>2</sub>O destilada) usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35, en el rango de 300 a 900 nm, empleando agua destilada como solvente de referencia y celdas apareadas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico.

### 3.4.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Los espectros de absorción de infrarrojo se determinaron directamente a partir de los polvos de PANi a través de un espectrofotómetro Perkin-Elmer System 2000 en conjunto con un accesorio ATR modelo GladiATR (Pike Technologies) en el rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  en el modo de transmitancia. Los espectros fueron corregidos por la absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en la ruta óptica del aparato.

### 3.4.3 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Focus y radiación  $\text{K}\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ) para la determinación de los difractogramas de cada una de las muestras de PANi en polvo para un rango  $2\theta = 6 - 70^\circ$ , a una velocidad de barrido de  $8^\circ/\text{min}$ .

### 3.4.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de cada una de las muestras en polvo del polímero conductor se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-6701F sin la aplicación de recubrimiento conductor, a un voltaje de aceleración de 15 kV.

### 3.4.5 Calorimetría diferencial de barrido

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo DSC 822e para la determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de muestras seleccionadas de PANi codopada y PANi codopada-cooxidada, en el rango de  $25 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire.

### 3.5 Características eléctricas y de energía

#### 3.5.1 Conductividad

Cada una de las muestras en polvo del polímero semiconductor se compactaron uniaxialmente bajo una presión de 1.47 MPa, empleando una prensa isostática (Daniels, Reino unido) y un dado de acero al carbón para formar pastillas (*pellets*) de 12.4 mm de diámetro. Estas muestras se enmascararon y recubrieron con una aleación oro-paladio (Au-Pd) utilizando un sistema de evaporación de alto voltaje (*sputtering*) Denton Desk V, con el propósito de obtener un contacto centrado de 5 mm de diámetro en ambos lados de la pastilla. Se adhirieron alambres de cobre a los contactos de Au-Pd usando tintura de plata. Las mediciones de resistencia eléctrica se determinaron mediante un multímetro digital común. La conductividad se evaluó a través del método Van der Pauw de dos puntos. Se efectuó un estudio estadístico basado en la distribución *t* de Student con 95% de confianza en dos grupos de 10 síntesis repetidas, a fin de establecer la magnitud del error aleatorio en las mediciones de conductividad.

#### 3.5.2 Energía de activación y mecanismo de conducción

Se estudió el comportamiento como semiconductor de muestras seleccionadas de PANi, efectuando las mediciones de la intensidad de corriente *i* en el rango *T* de 100 – 390 K (-173.15 – 116.85 °C) con una diferencia de potencial constante de 1 volt, determinándose la energía de activación  $E_A$  mediante la expresión:

$$i_{(T)} = i_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (10)$$

donde:

$i_{(T)}$  = Intensidad de corriente a la temperatura *T*, A

$i_0$  = Intensidad de corriente a temperatura ambiente, A

$E_A$  = Energía de activación, eV

$k_B = 8.62 \times 10^{-5}$  eV/K

T = Temperatura, K

Para el mecanismo de conducción dependiente de la temperatura, se empleó la ley de Mott para el modelo VRH (salto de rango variable) expresada en términos de  $i$  y  $T$ :

$$i_{(T)} = i_0 e \left[ -\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma \right] \quad (11)$$

donde:

$i_{(T)}$  = Intensidad de corriente a la temperatura T, A

$i_0$  = Intensidad de corriente a temperatura ambiente, A

$T_0$  = Temperatura característica de Mott, correspondiente a la magnitud de la barrera de salto para portadores de carga. También se la conoce como energía de pseudo activación.

T = Temperatura, K

$\gamma$  = Exponente que expresa la dimensionalidad del mecanismo de conducción;  $\gamma = 1/2$  cuando la conducción eléctrica por salto se lleva a cabo en una dimensión (1D);  $\gamma = 1/3$  si la conducción eléctrica es en dos dimensiones (2D); y  $\gamma = 1/4$  en caso que la conducción eléctrica ocurra en tres dimensiones (3D).

La ecuación (11) describe la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura para un material semiconductor orgánico semicristalino presentando dopaje moderado y válida en el rango 150 – 300 K.

## CAPÍTULO 4.

# ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Características morfológicas y estructurales

##### 4.1.1 Espectros de absorción UV-Vis

En la fig. 4.1 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de PANi codopada y en la fig. 4.2 los correspondientes a PANi codopada-cooxidada.

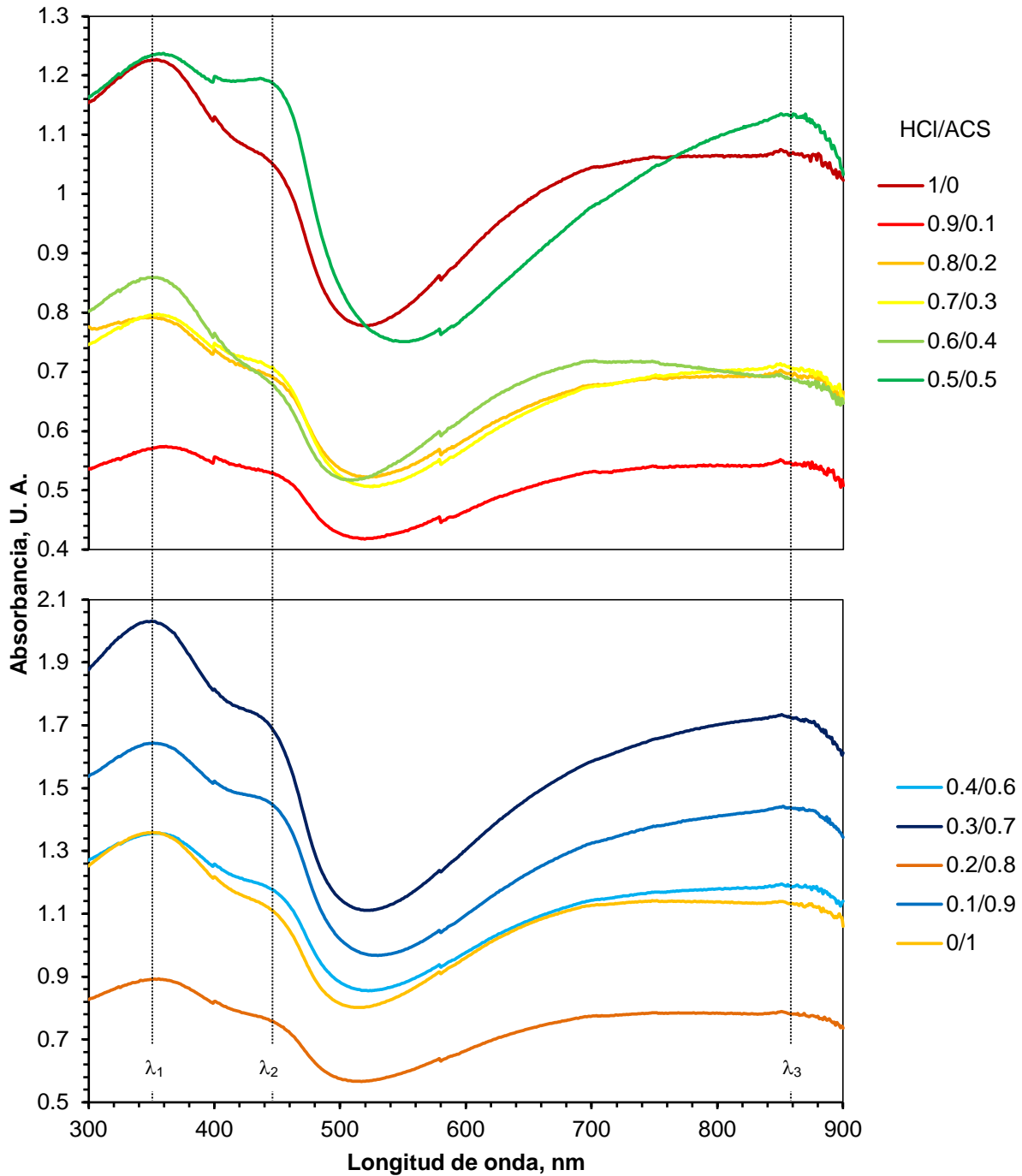


Figura 4.1. Espectros de absorción UV-Vis de PANi codopada.



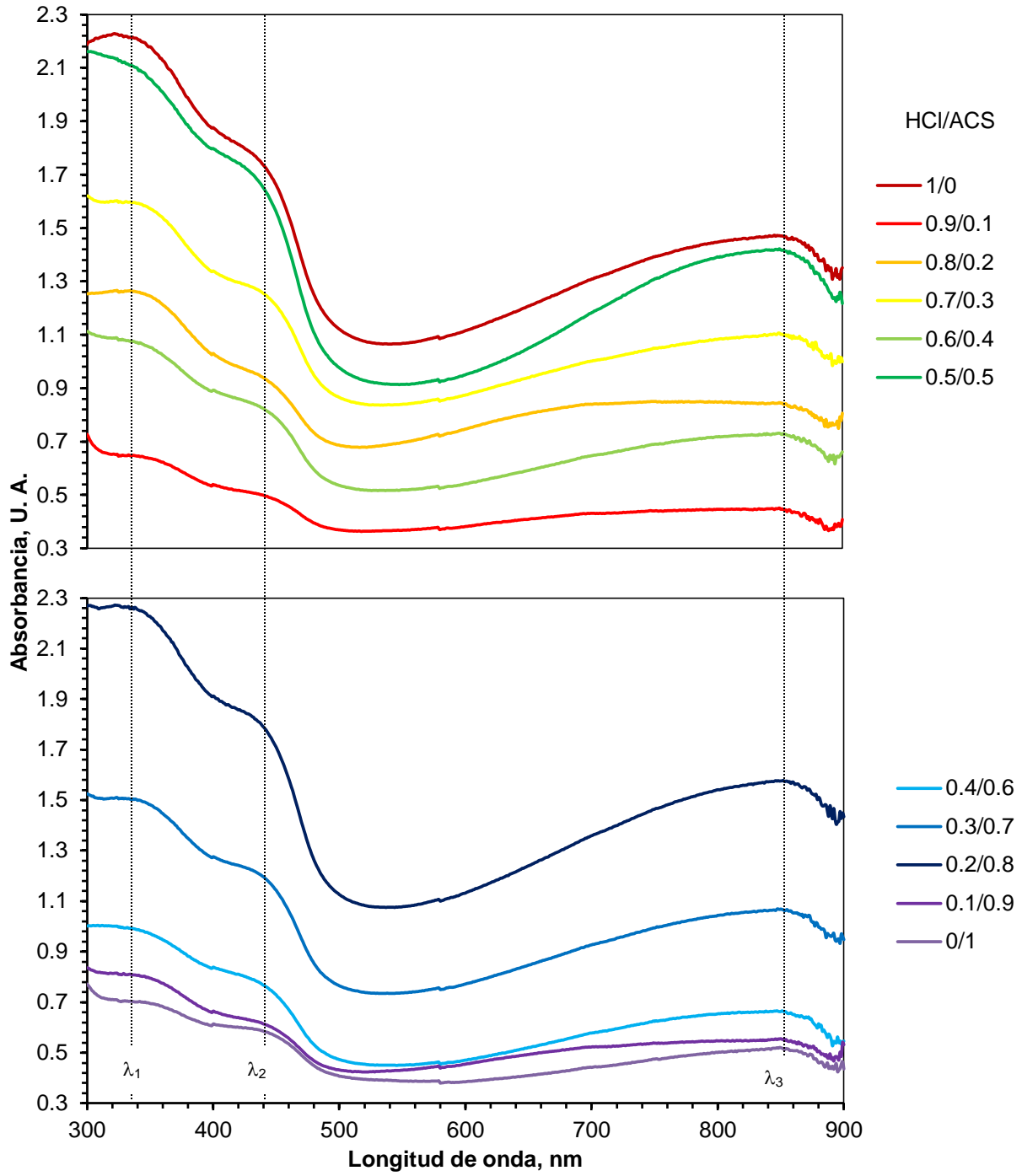


Figura 4.2. Espectros de absorción UV-Vis de PANi codopada-cooxidada

Para PANi codopada, se distinguen tres bandas en 350 – 360 nm, 470 – 480 nm y 845 – 850 nm. Para el caso de la PANi codopada – cooxidada, se observa el mismo número de bandas, ubicadas en 320 – 335 nm, 460 – 470 nm y 840 – 850 nm. La primera banda ( $\lambda_1$ ), comprendiendo la región de 320 – 360 nm, se ha atribuido a la transición de la banda de valencia ( $\pi$ ) a la banda de conducción ( $\pi^*$ ) en las estructuras bencenoides [199]; la segunda banda ( $\lambda_2$ ) se ha identificado con la transición de la banda del polarón (radical catión) [200]. Estas bandas se encuentran traslapadas, formando un hombro. La superposición de estas bandas es característico de la PANi en forma de sal esmeraldina conductora [54,55]. La tercera banda ( $\lambda_3$ ) corresponde a la transición de la banda de valencia ( $\pi$ ) a la banda localizada del polarón en PANi dopada [201]. La anchura de esta banda así como la ausencia de una cola extendiéndose hacia la región del IR cercano sugiere que el grado de dopaje en los polímeros sintetizados es parcial, lo que significa que los sitios disponibles para los iones dopantes a lo largo de la cadena principal del polímero se encuentran parcialmente ocupados [202]. La PANi con un grado de dopaje alto exhibe una banda intensa y definida en aproximadamente 850 nm en conjunto con una cola que se extiende hacia la región del infrarrojo cercano, asociada a los portadores libres [202].

El desplazamiento hipsocrómico (corrimiento hacia menores longitudes de onda) observado en las bandas de los espectros UV-Vis de PANi codopada – cooxidada representa un decremento en la conjugación electrónica, incrementándose por tanto el ancho de banda energético [203]. El valor del ancho de banda energético puede estimarse a partir de la primera banda ( $\lambda_1$ ) [204], aplicando la expresión:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

Donde  $\Delta E$  es la energía del ancho de banda,  $h$  es la constante de Planck ( $4.1356 \times 10^{-15}$  eV•s),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $\lambda$  es la longitud de onda de la absorción máxima de la primera banda ( $\lambda_1$ ) en 320 – 360 nm.

Los valores de energía del ancho de banda estimados a partir de la ecuación anterior se encuentran listados en la tabla 4.1. Se observa que en el caso de la PANi codopada-cooxidada, existe un aumento en  $\Delta E$  con respecto a la PANi codopada. Ello se encuentra en acuerdo con el desplazamiento hipsocrómico de los espectros UV-Vis de la PANi codopada-cooxidada, representando la pérdida de conjugación electrónica en la cadena principal del polímero conductor.

La pérdida de conjugación electrónica en PANi dopada con ácidos alquilsulfónicos ha sido atribuida al aumento del ángulo de torsión de anillos de fenilo adyacentes ocasionada por la presencia del ión masivo actuando como dopante así como en

la repulsión estérica entre dicho ión y los átomos de hidrógeno de los anillos de fenilo [203]. El sistema de oxidación complementaria promueve el acople cola-a-

**Tabla 4.1.** Valores calculados de la energía del ancho de banda.

| HCl/ACS | $\Delta E, \pi - \pi^*$ (eV)<br>PANi codopada | $\Delta E, \pi - \pi^*$ (eV)<br>PANi<br>codopada – cooxidada |
|---------|---|--|
| 0.0/1.0 | 3.53  | 3.77   |
| 0.1/0.9 | 3.54  | 3.72   |
| 0.2/0.8 | 3.49  | 3.71   |
| 0.3/0.7 | 3.54  | 3.70   |
| 0.4/0.6 | 3.52  | 3.74   |
| 0.5/0.5 | 3.46  | 3.70   |
| 0.6/0.4 | 3.54  | 3.85   |
| 0.7/0.3 | 3.50  | 3.76   |
| 0.8/0.2 | 3.54  | 3.72   |
| 0.9/0.1 | 3.46  | 3.73   |
| 1.0/0.0 | 3.51  | 3.86   |

cola y la reacción a través de la posición *orto* del catión radical  $[(C_6H_5NH_2)^{\bullet+}]$  durante la polimerización, incrementado el ángulo de torsión entre los anillos de fenilo y por tanto una mayor deformación en la cadena principal del polímero en comparación al acople cabeza-a-cola (posición *para*) que se produce en la polimerización de PANi codopada. El incremento en la deformación de la cadena principal del polímero conductor codopado – cooxidado (mayor ángulo de torsión entre anillos de fenilo adyacentes) sumado a la repulsión estérica, explica el aumento en el valor energético del ancho de banda.

En la literatura se han reportado diferentes valores de ancho de banda energético: la PANi dopada con HCl tiene un valor de ancho de banda energético  $\Delta E = 3.8$  eV [206]. Por otro lado, la PANi dopada con ACS presenta un valor de  $\Delta E = 3.42$  eV [207]. En el caso de PANi codopada con ACS y HCl, el valor de  $\Delta E = 3.54$  eV [54]. Otros investigadores [55, 203, 204, 205] indican valores de energía del ancho de banda en el rango de 3.88 – 4.51 eV, por lo tanto, los valores estimados en el presente trabajo de energía de ancho de banda para PANi codopada y PANi codopada – cooxidada se encuentran en buen acuerdo con reportes previos.

#### 4.1.2 Espectros de absorción infrarroja

En la fig. 4.3 se muestran los espectros de absorción ATR-FTIR en modo transmitancia de PANi codopada y en la fig. 4.4 los correspondientes a PANi codopada-cooxidada.

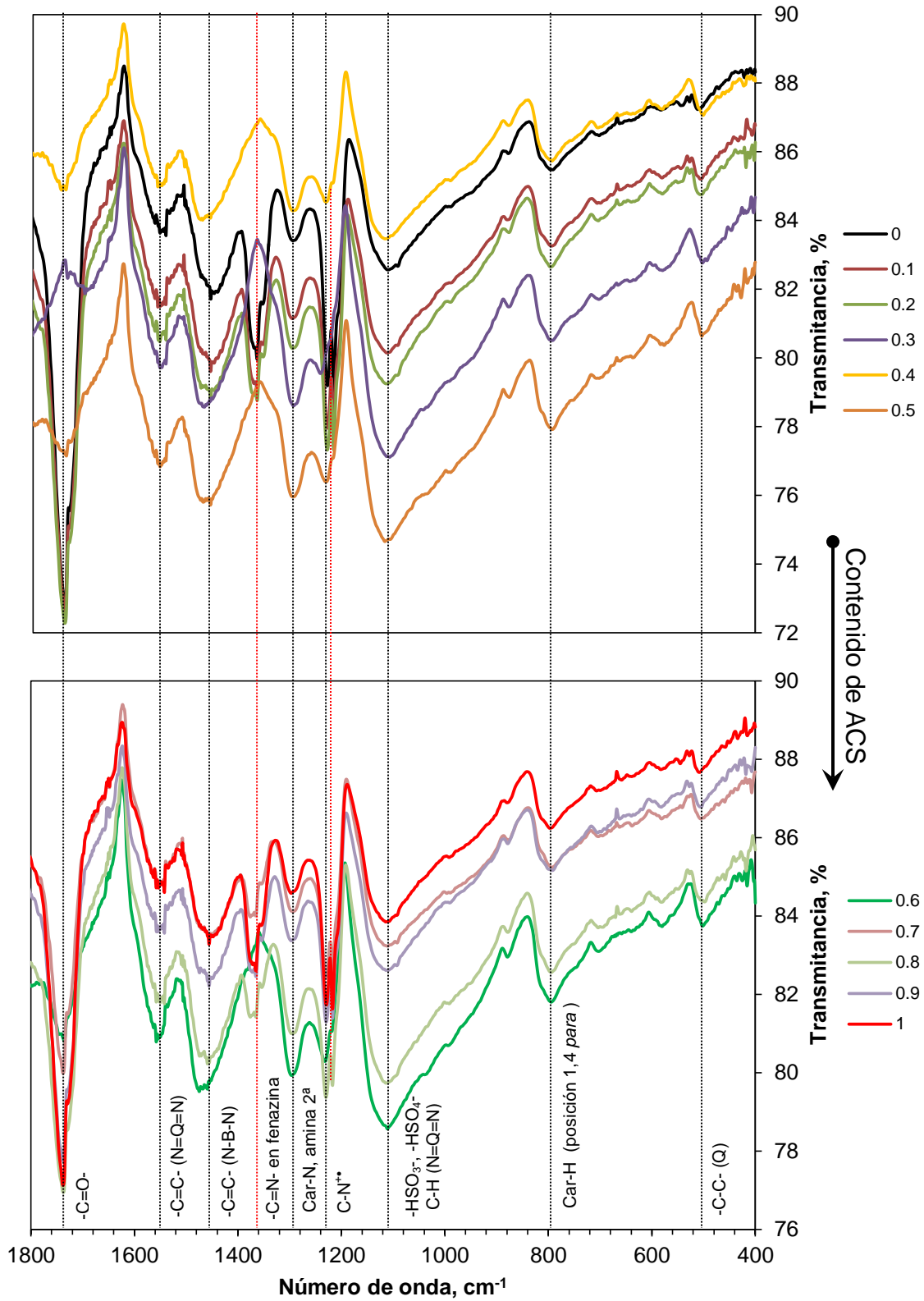


Figura 4.3. Espectros de absorción infrarroja de PANi codopada.

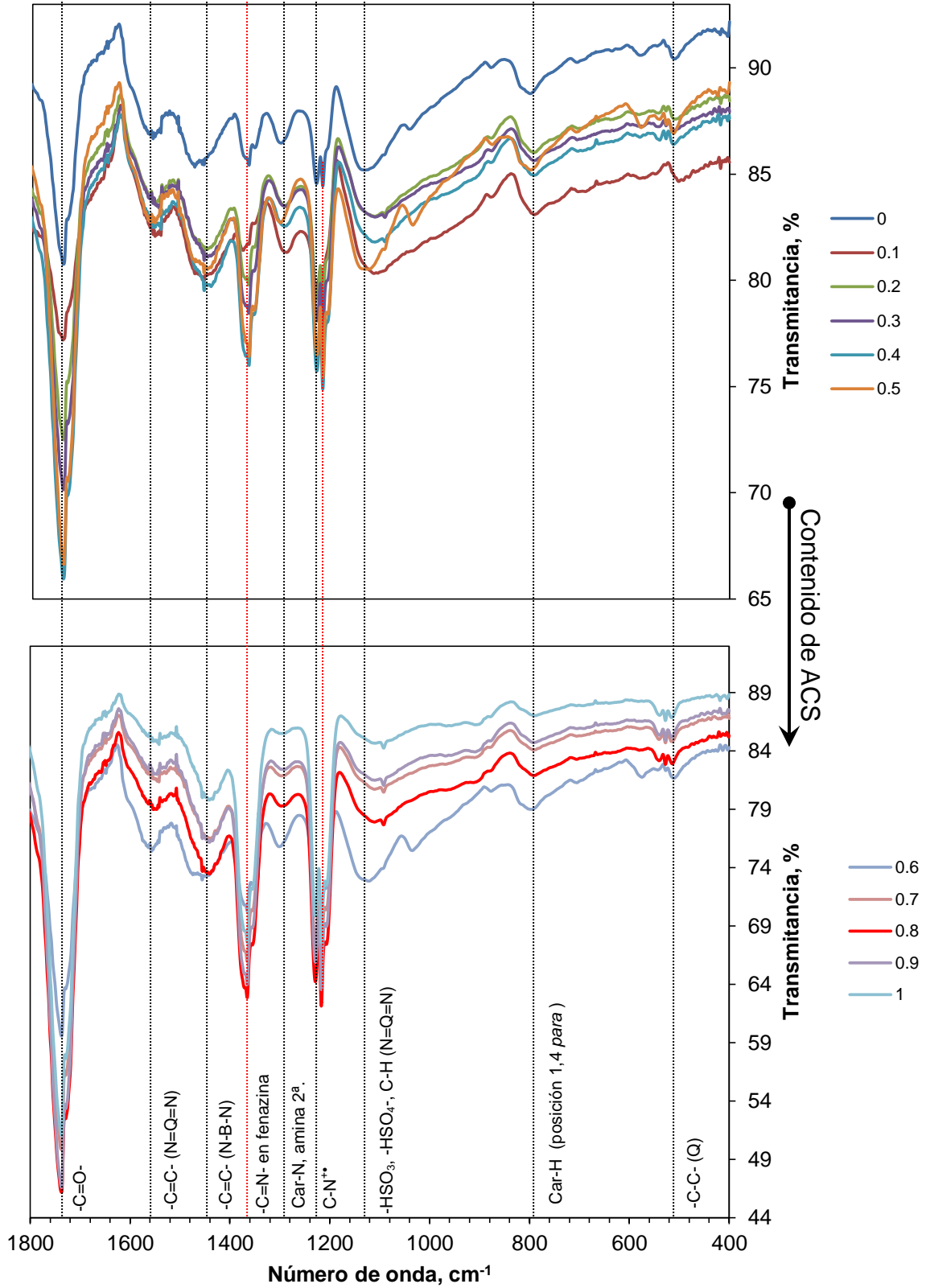


Figura 4.4. Espectros de absorción infrarroja de PANi codopada – cooxidada.

Las vibraciones observadas y sus asignaciones se encuentran condensadas en las tablas 4.2 y 4.3.

**Tabla 4.2.** Frecuencias observadas y sus asignaciones para PANi codopada.

| Posición en el espectro ( $\text{cm}^{-1}$ ) y grupo funcional asignado |           |                              |                                |                    |  |                                   |  |   |                 |
|---|-----------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--|-----------------------------------|--|---|-----------------|
| HCl/ACS   | Carbonilo | Quinoide<br>-C=C-<br>(N=Q=N) | Bencenoide<br>-C=C-<br>(N-B-N) | C=N en<br>fenazina | C <sub>ar</sub> -N,<br>amina<br>secundaria | C-N**<br>Polarón<br>(PANi-<br>ES) | C-H<br>(N=Q=N)<br>-HSO <sub>3</sub><br>-HSO <sub>4</sub> | C-H en<br>anillo<br>aromático<br>disustituido<br>1,4 (para) | Quinoide<br>C-C |
| 0.0/1.0   | 1740      | 1560                         | 1460                           | 1370               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.1/0.9   | 1740      | 1560                         | 1460                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.2/0.8   | 1740      | 1560                         | 1460                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.3/0.7   | 1740      | 1560                         | 1470                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.4/0.6   | 1740      | 1560                         | 1480                           | ----               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 0.5/0.5   | 1740      | 1560                         | 1480                           | ----               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 0.6/0.4   | 1740      | 1550                         | 1470                           | ----               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 0.7/0.3   | ----      | 1560                         | 1460                           | ----               | 1280                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 0.8/0.2   | 1740      | 1560                         | 1460                           | 1370               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 0.9/0.1   | 1740      | 1550                         | 1460                           | 1370               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |
| 1.0/0.0   | 1740      | 1550                         | 1460                           | 1370               | 1290                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 500             |

**Tabla 4.3.** Frecuencias observadas y sus asignaciones para PANi codopada – cooxidada.

| Posición en el espectro ( $\text{cm}^{-1}$ ) y grupo funcional asignado |           |                              |                                |                    |  |                                   |  |   |                 |
|---|-----------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--|-----------------------------------|--|---|-----------------|
| HCl/ACS   | Carbonilo | Quinoide<br>-C=C-<br>(N=Q=N) | Bencenoide<br>-C=C-<br>(N-B-N) | C=N en<br>fenazina | C <sub>ar</sub> -N,<br>amina<br>secundaria | C-N**<br>Polarón<br>(PANi-<br>ES) | C-H<br>(N=Q=N)<br>-HSO <sub>3</sub><br>-HSO <sub>4</sub> | C-H en<br>anillo<br>aromático<br>disustituido<br>1,4 (para) | Quinoide<br>C-C |
| 0.0/1.0   | 1730      | 1550                         | 1480                           | 1370               | 1310                                       | 1230                              | 1130   | 800   | 520             |
| 0.1/0.9   | 1730      | 1550                         | 1430                           | 1380               | 1300                                       | 1230                              | 1120   | 790   | 500             |
| 0.2/0.8   | 1730      | 1550                         | 1430                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1120   | 790   | 520             |
| 0.3/0.7   | 1730      | 1550                         | 1430                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1120   | 790   | 520             |
| 0.4/0.6   | 1730      | 1550                         | 1430                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1120   | 790   | 520             |
| 0.5/0.5   | 1730      | 1540                         | 1430                           | 1370               | 1310                                       | 1230                              | 1130   | 800   | 520             |
| 0.6/0.4   | 1730      | 1540                         | 1460                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1120   | 800   | 500             |
| 0.7/0.3   | 1730      | 1540                         | 1440                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.8/0.2   | 1730      | 1540                         | 1440                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 0.9/0.1   | 1730      | 1540                         | 1440                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |
| 1.0/0.0   | 1730      | 1530                         | 1440                           | 1370               | 1300                                       | 1230                              | 1110   | 790   | 510             |

Como se observa a partir de la tabla 4.2, la vibración en  $1740 \text{ cm}^{-1}$  no está presente para la muestra con la razón de dopantes 0.7/0.3. Una posible explicación asume que los grupos carbonilo que ocasionan la fuerte absorción infrarroja en  $1740 \text{ cm}^{-1}$  son los que están presentes en oligómeros conteniendo heterociclos tipo quinona (quinonaiminoide y quinonoide) producidos durante la polimerización [208].

Por una parte, cuando  $[\text{ACS}] < 0.3$ , la molécula de PANi está dopada con HCl y adquiere una conformación avillada. La molécula de ACS no puede enlazarse a la molécula de PANi debido a esta cerrada conformación y el voluminoso tamaño de la molécula del ión dopante. El sitio reactivo no está lo suficientemente

expuesto, ralentizándose la velocidad de polimerización [54]. El ACS es eliminado durante el filtraje y debido a la lenta polimerización se producen oligómeros.

Por otro lado, cuando  $[ACS] > 0.3$ , hay suficiente ACS para dopar la cadena principal del polímero conductor estirando, en esta forma, la molécula. Por tanto, las macromoléculas dopadas con ACS estarán menos aovilladas. No obstante, el voluminoso tamaño de los grupos funcionales del ACS enlazados a la cadena principal ejercen un impedimento estérico en el sistema que conduce a la producción de cadenas de bajo peso molecular por decremento en la velocidad de polimerización [54] lo que favorece, nuevamente, la formación de heterociclos tipo quinona.

Cuando  $[ACS] = 0.3$  las moléculas de PANi estarán menos aovilladas debido a las porciones de ACS y lo suficientemente reactivas al estar más expuestas y contener unidades dopadas con HCl que reaccionan con más facilidad [54,55]. Así, la velocidad de polimerización es lo suficientemente rápida para dar lugar a la producción de cadenas largas, evitando la producción de oligómeros conteniendo unidades tipo quinona. Por tanto, la vibración en  $1740\text{ cm}^{-1}$  está ausente.

Las vibraciones apareciendo en  $1730 - 1740\text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo cetona del ACS [209, 210]. La aparición de esta frecuencia en PANi dopada solamente con HCl, tanto en el polímero codopado como en el polímero codopado-cooxidado, sugiere, como se mencionó anteriormente, la formación de grupos carbonilo asociados a la formación de heterociclos quinonaiminoide y quinonoide, incrementándose notablemente la intensidad de esta vibración.

Otra característica notable de los espectros es la ausencia de la vibración en  $1370\text{ cm}^{-1}$  para muestras de PANi codopada en las razones  $0.7/0.3 - 0.4/0.6$  (véase tabla 4.2). El pico en  $1370\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración en modo de estiramiento del enlace  $C=N$  en anillo aromático tipo fenazina [215,216]. La ausencia de esta vibración sugiere que en estas razones de dopantes no hay producción de anillos aromáticos tipo fenazina durante la polimerización. Comparando los valores de longitud de onda entre las tablas 4.2 y 4.3, es evidente un ligero corrimiento al rojo de PANi codopada-cooxidada con respecto a PANi codopada. Este corrimiento está relacionado con la transformación de la estructura quinona diimina a cationes radical semiquinona [211].

El rango de frecuencias en  $1560 - 1440\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones del anillo aromático [212]. Las vibraciones observadas en  $1530 - 1560\text{ cm}^{-1}$  y  $1440 - 1480\text{ cm}^{-1}$  son relacionadas con el estiramiento del anillo de las unidades quinoides (Q) y bencenoides (B), respectivamente [212]. La presencia de estas dos bandas señala una estructura alternante amina bencenoide (-N-B-N-) – imina



quinoide (-N=Q=N-) [212,213] en PANi codopada y PANi codopada – cooxidada. Como se observó anteriormente, las vibraciones de esta última experimentaron un ligero corrimiento hacia el rojo, relacionado también con la formación de PANi de tamaño nanométrico y oligómeros de diferente longitud de cadena [214].

Las vibraciones en  $1370\text{ cm}^{-1}$  y  $1215\text{ cm}^{-1}$  (destacadas por líneas de color rojo en los espectros) apuntan a la formación de heterociclos de fenazina [212,215]. Ambas vibraciones están ausentes en PANi codopada conteniendo de 0.3 a 0.6 de mol de ACS en la alimentación, sugiriendo la ausencia de oligómeros en la cadena principal del polímero conductor, en estas composiciones. Esto coincide con la intensidad de la vibración en  $1740\text{ cm}^{-1}$ , que es comparativamente menor a la intensidad de esa vibración para PANi codopada conteniendo 0 – 0.2 y 0.7 – 1 de mol de ACS, y para PANi codopada – cooxidada en todo el rango de composiciones.

El estiramiento del enlace C – N de la amina secundaria aromática se atribuye a la vibración en  $1280 - 1310\text{ cm}^{-1}$  [216]. La absorción en  $1230\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C – N<sup>+</sup> y corresponde a la estructura de red del radical catión (polarón) [217]. Esta absorción confirma la formación de PANi como sal esmeraldina protonada.

La absorción en  $1110 - 1120\text{ cm}^{-1}$  ha sido atribuida a la flexión en el plano del enlace C – H en la imina quinoide -N=Q=N- [217]. Esta vibración se encuentra relacionada también con el grupo sulfónico –SO<sub>3</sub>H del ión canforsulfonato [217] y el grupo sulfato –SO<sub>4</sub>, siendo este ión dopante un subproducto de la descomposición del persulfato de amonio [217].

La vibración en  $790 - 800\text{ cm}^{-1}$  es característica de la flexión fuera del plano del enlace C – H de los anillos aromáticos disustituídos en la posición 1,4 (*para*) [213]. Las vibraciones en  $500 - 520\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con la flexión C – C de la unidad imina quinoide [217].

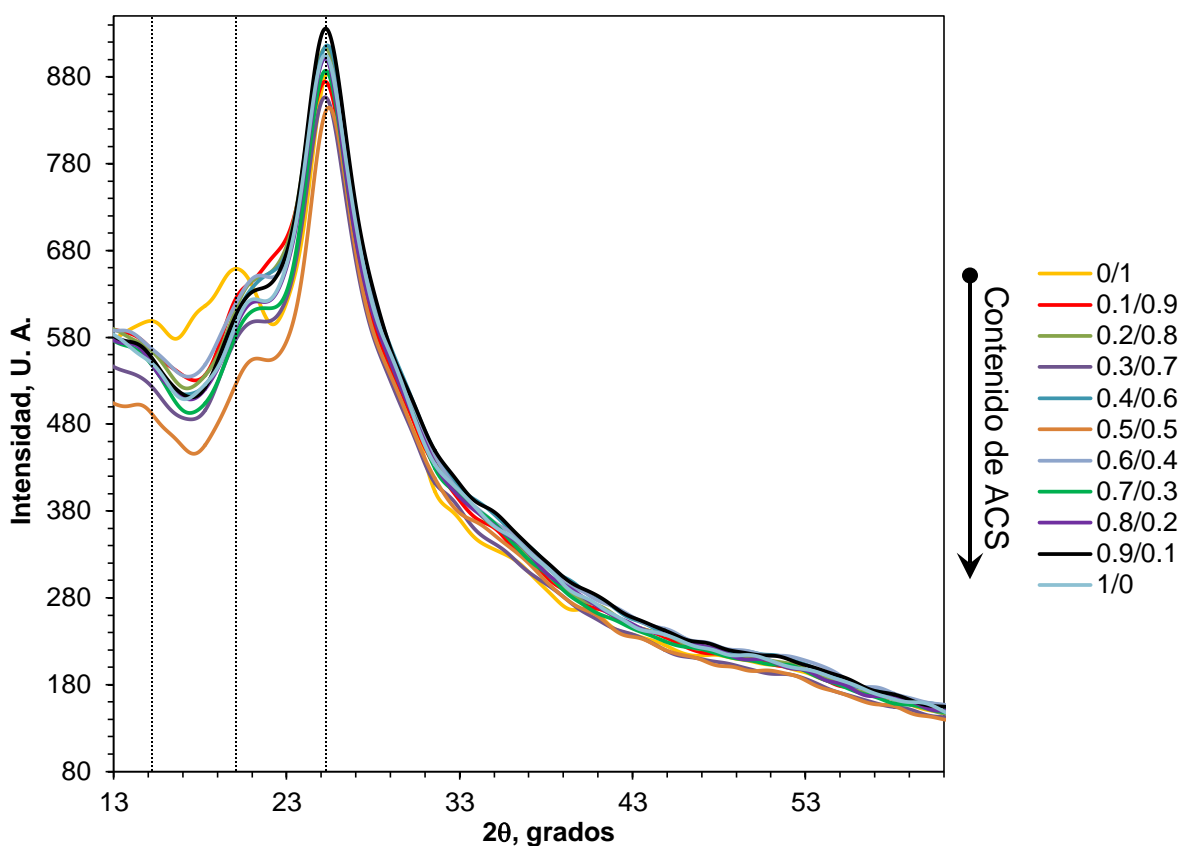
Las vibraciones relacionadas con la formación de oligómeros ( $1730$ ,  $1370$  y  $1215\text{ cm}^{-1}$ ) son particularmente intensas para PANi codopada – cooxidada, lo que sugiere que hay una mayor formación de heterociclos aromáticos tipo fenazina asociados a unidades heterocíclicas no aromáticas quinonaiminode y quinonoide. La disminución en la intensidad de las vibraciones asociadas con el enlace C – N de la amina secundaria aromática ( $1300 - 1310\text{ cm}^{-1}$ ) y anillo aromático disustituído en posición *para* apunta a un acople en una posición diferente de los monómeros de anilina. Se ha demostrado experimentalmente [218] que el acoplamiento del monómero de anilina en posición *para* es el que proporciona una PANi con una estructura con la mayor aproximación al estado de oxidación ideal



de la sal esmeraldina. El acoplamiento en posición *orto*, promovido por un aumento en la velocidad de polimerización y en el pH, conduce a una post-oxidación que produce porciones de heterociclos de fenazina a lo largo de la cadena principal del polímero conductor [109]. El marcado decremento en la intensidad de la absorción de las vibraciones relacionadas con las unidades imina quinoide  $-N=Q=N-$  ( $1530 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1110 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ ,  $500 - 520 \text{ cm}^{-1}$ ) involucra un mayor contenido de unidades bencenoides, predominando la fase reducida en las sales de PANi codopada – cooxidada.

#### 4.1.3 Difractogramas de polvo de rayos X

En la fig. 4.5 se exponen los difractogramas de polvo de rayos X para PANi codopada.



**Figura 4.5.** Difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada.

Las reflexiones observadas a partir de los difractogramas anteriores se encuentran condensadas en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Reflexiones observadas en los difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada.

| ACS/HCl | 2 $\theta$ , grados |       |      |
|---------|---------------------|-------|------|
| 0/1     | 15.2                | 20.2  | 25.2 |
| 0.1/0.9 | 14.3                | 20.3  | 25.2 |
| 0.2/0.8 | 14.3                | 20.9  | 25.2 |
| 0.3/0.7 | 14.3                | 20.8  | 25.2 |
| 0.4/0.6 | 14.3                | 21.25 | 25.2 |
| 0.5/0.5 | 14.3                | 20.98 | 25.2 |
| 0.6/0.4 | 14.3                | 21.19 | 25.2 |
| 0.7/0.3 | 14.3                | 21.26 | 25.2 |
| 0.8/0.2 | 14.3                | 21    | 25.2 |
| 0.9/0.1 | 14.3                | 20.9  | 25.2 |
| 1/0     | 14.3                | 21.28 | 25.2 |

Se observa que los patrones de difracción de rayos X de PANi codopada consisten de tres reflexiones sobreimpuestas en un fondo amplio de dispersión, característico de regiones cristalinas dispersas en un medio amorfo [219]. Estas reflexiones coinciden con las de una estructura ortorrómbica en la sal esmeraldina de los planos (001), (010) y (100) [220]. La predominancia del pico de 25.2° con respecto a las reflexiones en 14 – 15 ° y 20 – 21° se encuentra relacionado con el carácter metálico (conductor) de las muestras: en los especímenes sintetizados se observa la desaparición gradual de las reflexiones en 14 -15° y 20 – 21°, mientras que el pico de la reflexión en 25.2° se agudiza y aumenta en intensidad, a medida que aumenta el contenido de ACS en la relación molar ACS/HCl. Ello involucraría que, conforme hay un mayor contenido de ACS como dopante, la conductividad debería de incrementarse en forma correspondiente, sin embargo, experimentalmente sucede a la inversa. Esto se debería a la mayor fuerza del HCl (pKa = -7) como dopante ácido en comparación con el ACS (pKa = 1.2).

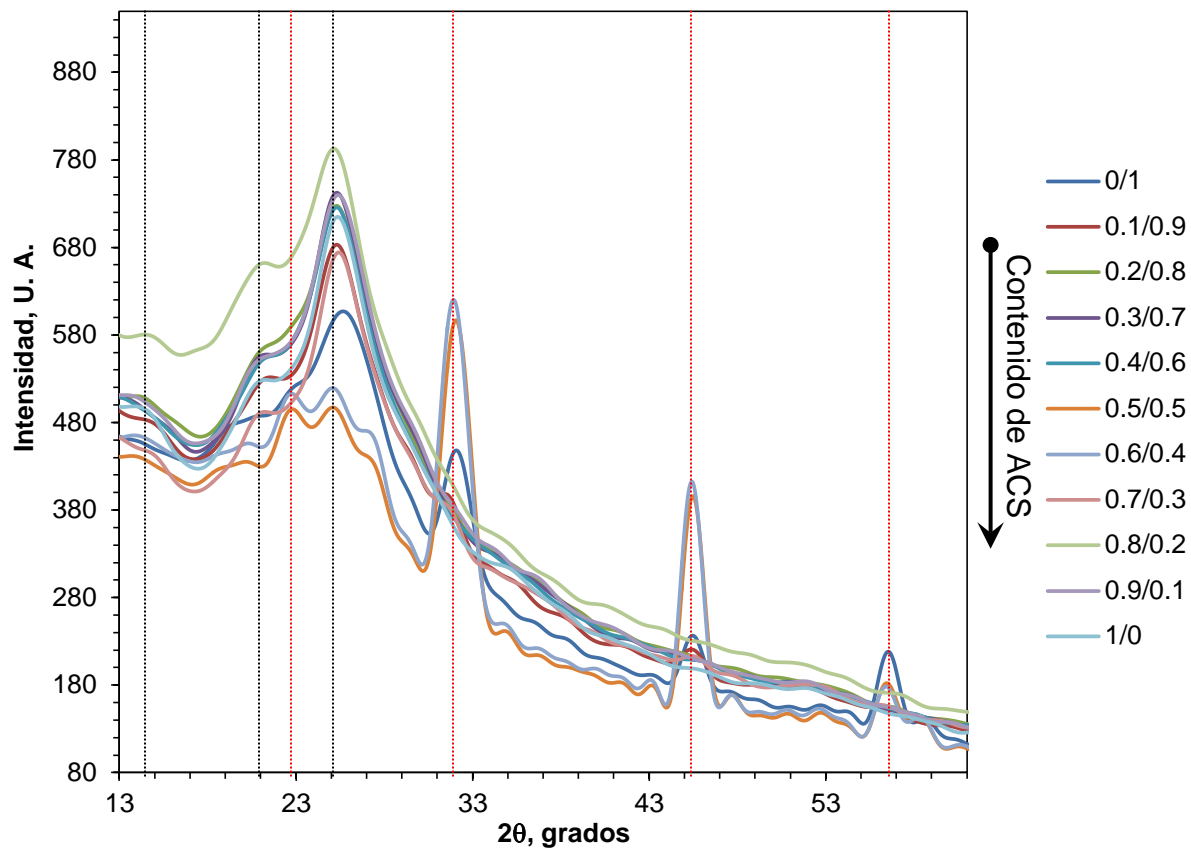
A partir de la ecuación de Bragg, y determinando el espaciamiento interplanar  $d$ :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (13)$$

donde  $n$  = número entero,  $\lambda$  = longitud de onda de la radiación  $K\alpha$  de la lámpara de cobre, 1.54 Å y  $\theta$  = ángulo entre el haz incidente y el haz reflejado, se tiene que el espaciamiento interplanar  $d$  asociado con la reflexión en  $2\theta = 25.2^\circ$  para las muestras de PANi codopada tiene un valor de  $d = 3.52$  Å, correspondiente a la distancia de apilamiento intercadena entre los anillos de fenilo [221]. Así, el

incremento observado en la intensidad del pico en  $25.2^\circ$  con la disminución en la intensidad de los picos relacionados con la fase amorfa implica un mejor apilamiento  $\pi - \pi$  intercadena. Ello sugiere una conformación más plana de la cadena del polímero con ángulos de torsión reducidos entre el anillo de fenilo con respecto al plano de la cadena principal, lo que resulta en un incremento de la longitud de conjugación efectiva [221]. Sin embargo, la pérdida de conjugación del sistema  $\pi$  se produce, no obstante el incremento en la cristalinidad, por la repulsión estérica debida a la presencia del voluminoso ión dopante [203]. Los patrones de difracción y el valor de distancia interplanar  $d$  se encuentran en buen acuerdo con reportes previos [54, 209] para PANi codopada y dopada con ACS.

En la fig. 4.6 se exponen los difractogramas de polvo de rayos X para PANi codopada – cooxidada.



**Figura 4.6.** Difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada-cooxidada.

En la tabla 4.5. se resumen las reflexiones observadas en los patrones de difracción de la fig. 4.6.

**Tabla 4.5.** Reflexiones observadas en los difractogramas de polvo de rayos X de PANi codopada-cooxidada.

| ACS/HCl | 2 $\theta$ , grados |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0/1     | -----               | ----- | 25.66 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.1/0.9 | 14.52               | 21.48 | 25.30 | ----- | 31.90 | 45.5  | 56.5  |
| 0.2/0.8 | 14.20               | 21.06 | 25.30 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.3/0.7 | 13.96               | 21.06 | 25.30 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.4/0.6 | -----               | 21.24 | 25.30 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.5/0.5 | 14.08               | 22.60 | 25.12 | ----- | 31.90 | 45.5  | 56.5  |
| 0.6/0.4 | 14.02               | 22.66 | 25.14 | ----- | 31.82 | 45.5  | 56.5  |
| 0.7/0.3 | -----               | 21.12 | 25.38 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.8/0.2 | 14.44               | 21.10 | 25.12 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 0.9/0.1 | 13.80               | 20.86 | 25.38 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 1/0     | 14.40               | 20.92 | 25.28 | ----- | ----- | ----- | ----- |

La disminución en la intensidad y el ensanchamiento de la reflexión relacionada con la fase cristalina conductora implica que las muestras de PANi codopada-cooxidada presentan una prevalencia de la fase amorfa. Cuando el contenido de ACS en la relación HCl/ACS alcanza 0.1, 0.5 y 0.6 mol, se observa una notable disminución de la intensidad del pico relacionado con la fase cristalina, alcanzando un valor de intensidad semejante al pico relacionado con la fase amorfa. A partir de 0.7 mol se observa nuevamente el aumento de la intensidad de la reflexión en  $\approx 25^\circ$ , suponiendo un aumento en el carácter metálico del polímero conductor.

En las muestras conteniendo 0.1, 0.5 y 0.6 mol de ACS en la alimentación se observan reflexiones adicionales a las ubicadas en  $14^\circ$ ,  $21^\circ$  y  $25^\circ$  (destacadas por líneas punteadas rojas en los difractogramas). Rahy y colaboradores [67] relacionan estas reflexiones con bajos pesos moleculares. La aparición de estos picos se atribuye a la presencia de oligoanilinas [223], sugiriendo que la polimerización con oxidantes complementarios y contenido molar de ACS intermedio (0.5, 0.6) o casi nulo (0.1) en la alimentación promueve la terminación abrupta de la cadena en crecimiento y la generación de PANi de cadena corta conteniendo un poco más de diez anillos [223]. Los oligómeros que poseen una estructura de bandas bien desarrollada (similar a la del polímero conductor) contribuyen en forma significativa a la conductividad total a través de la conductividad inter-molecular porque son más fácilmente cristalizables [21]. La PANi en su estado semioxidado ideal está constituida por unidades octaméricas alternantes oxidadas de imina quinoide (-N=Q=N-) y reducidas de amina bencenoide (-N-B-N-) [224]. Por tanto, los oligómeros de PANi poseyendo un número inferior a 16 anillos tendrán una estructura de bandas poco desarrollada, baja cristalinidad y conductividad reducida. En efecto, las bajas conductividades

observadas en todo el rango de composiciones de PANi codopada cooxidada, del orden de  $1 \times 10^{-2}$  S/cm, así como la marcada disminución en la intensidad del pico en  $25^\circ$ , son consistentes con lo anteriormente expuesto.

Las distancias interplanares  $d$  calculadas a partir de la reflexión en  $2\theta \approx 25^\circ$  empleando la ec. (13) para PANi codopada – cooxidada (ver tabla 4.6) sugieren un aumento no lineal de la distancia interplanar a medida que aumenta el contenido de ACS en el polímero conductor. La disminución en la cristalinidad y el aumento en la distancia interplanar  $d$  involucran una disminución importante en la conductividad, lo cual es consistente con las bajas conductividades observadas en estos especímenes. Sin embargo, se esperaría que la formación de estructuras organizadas (fibras), que en términos de cristalinidad representa un factor favorable para la movilidad intramolecular de especies cargadas a lo largo de la cadena principal y en algún grado para el salto intermolecular debido a un mejor y más cercano empaquetamiento de las cadenas [204], redundara en un incremento en la conductividad. No obstante, sucede justamente lo opuesto.

**Tabla 4.6.** Distancias interplanares  $d$  (Å) para PANi codopada-cooxidada.

| ACS/HCl | Distancia interplanar $d$ , Å |
|---------|-------------------------------|
| 0/1     | 3.47                          |
| 0.1/0.9 | 3.52                          |
| 0.2/0.8 | 3.52                          |
| 0.3/0.7 | 3.52                          |
| 0.4/0.6 | 3.52                          |
| 0.5/0.5 | 3.54                          |
| 0.6/0.4 | 3.54                          |
| 0.7/0.3 | 3.51                          |
| 0.8/0.2 | 3.54                          |
| 0.9/0.1 | 3.51                          |
| 1/0     | 3.52                          |

Cualitativamente, como puede inferirse a partir de la comparación entre las intensidades de los picos en  $25^\circ$ , la cristalinidad de la PANi codopada-cooxidada es menor que la de la PANi codopada, donde se empleó solamente PSA como oxidante. Ello implica, por tanto, que el aumento en la velocidad de polimerización tiene un efecto negativo sobre la cristalinidad, al favorecer la formación de la fase amorfa no conductora. Por otro lado, el acople anillo a anillo en posición *orto* (impulsado por la rápida polimerización) produce un aumento del ángulo de torsión de los anillos de fenilo, el entrecruzamiento y ramificación en la cadena del polímero, lo que reduce las propiedades eléctricas y la densidad de empaquetamiento [222]. Esto es consistente con los espectros de absorción UV-Vis e IR,

proporcionando sustento a la teoría de la formación de unidades oligoméricas heterocíclicas no conductoras de fenazina y quinona (iminoide y quinonoide) integradas a la cadena de los sistemas poliméricos bajo estudio, el favorecimiento de la formación de la fase no conductora (unidades bencenoides reducidas) en detrimento de la cristalinidad y las propiedades eléctricas, debido al aumento en la velocidad de polimerización promovido por el sistema de oxidación complementaria, en el caso de PANi codopada-cooxidada, y la sobreoxidación de las cadenas del polímero conductor originada en la relación monómero/oxidante empleada (1/1.25), en el caso de PANi codopada.

De acuerdo a Klug y Alexander [225], la distancia intercadena  $R$  está dada por:

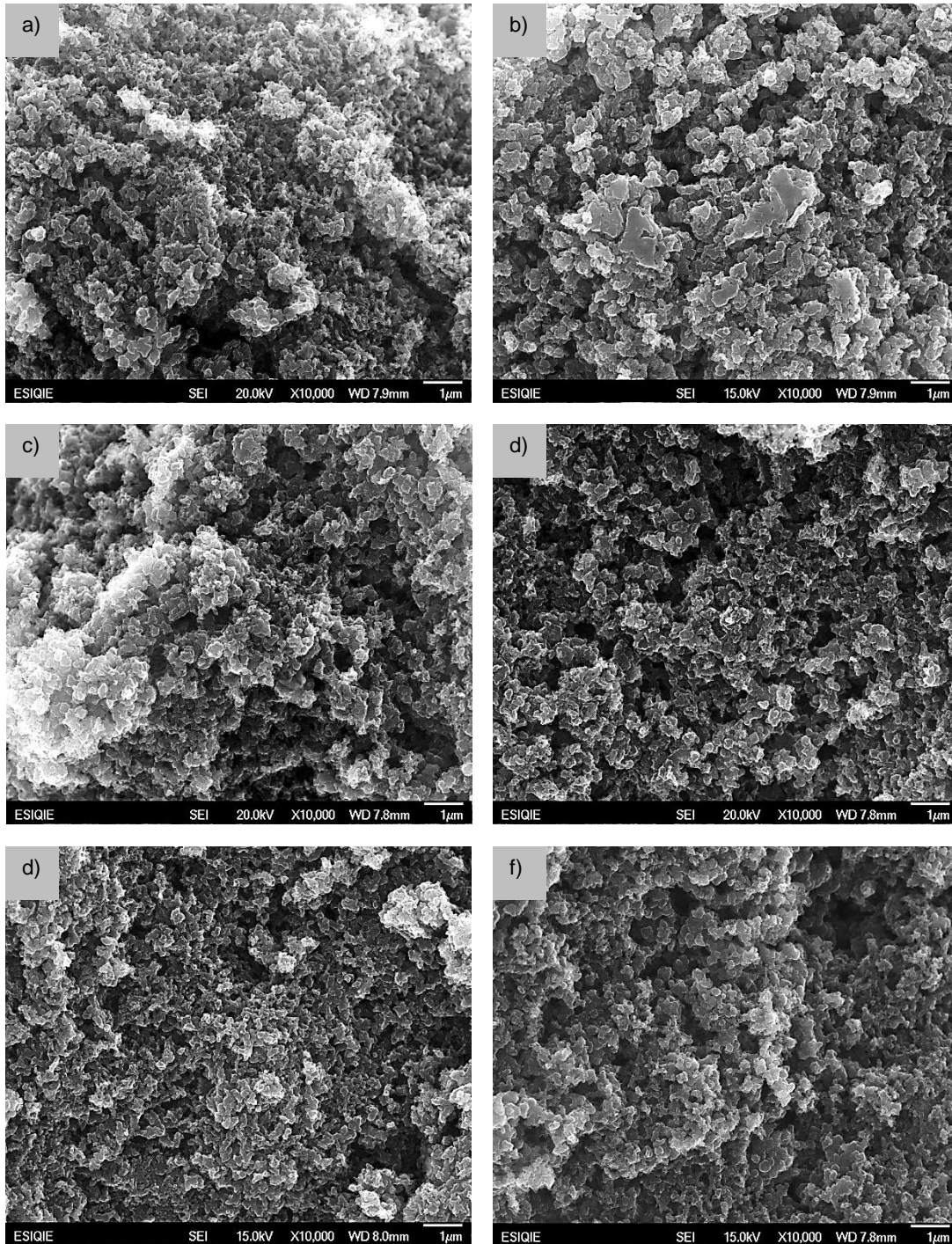
$$R = \frac{5\lambda}{8\sin\theta} \quad (14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos X y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. En el caso donde  $2\theta \approx 25^\circ$ , la distancia intercadena para ambos sistemas poliméricos se encuentra en el rango 4.33 – 4.43 Å, lo que está en buen acuerdo con los valores de distancia intercadena reportados en la literatura [203-205].



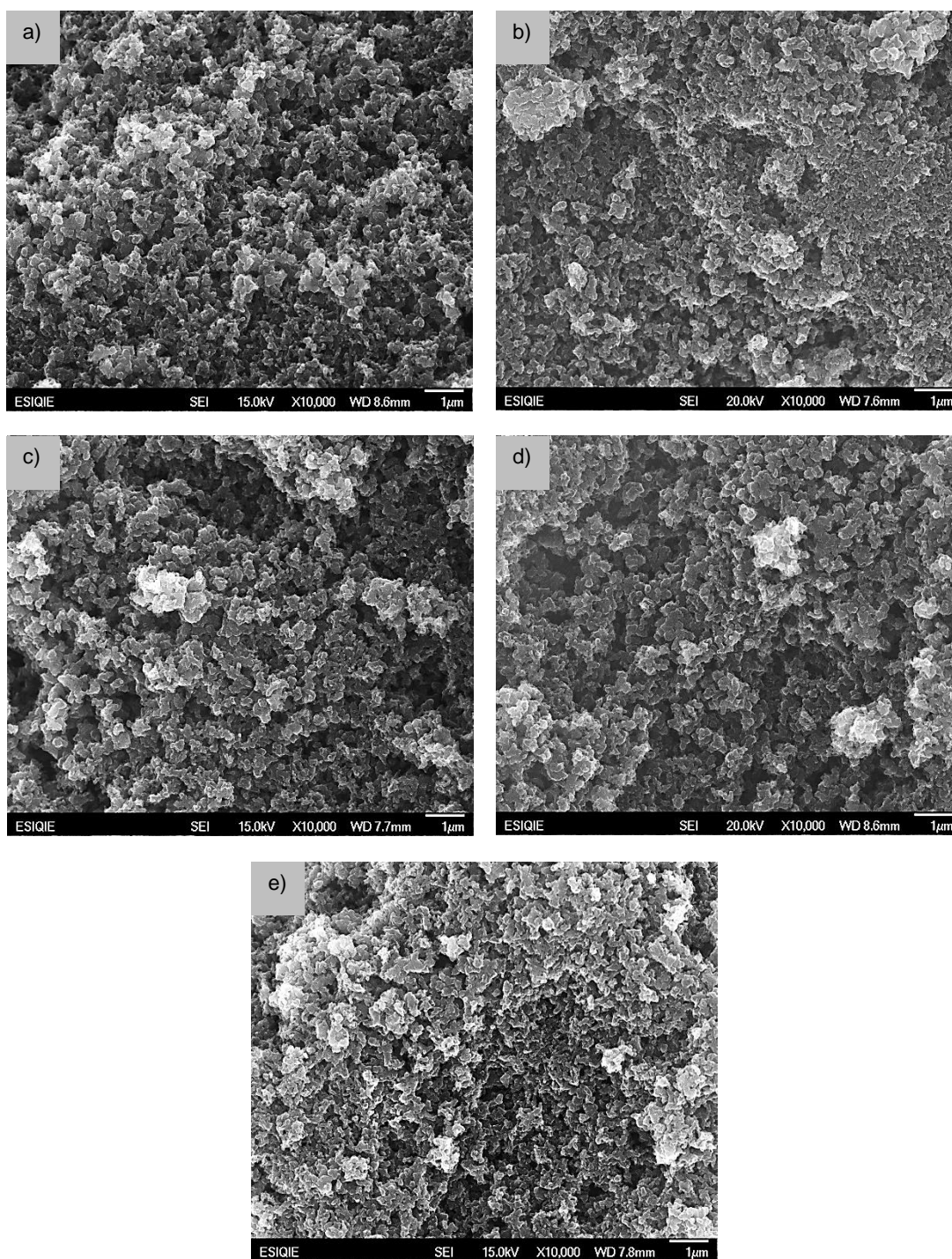
#### 4.1.4 Estudio de morfología

En las figs. 4.7 y 4.8 son mostradas las imágenes de MEB correspondientes a PANi codopada.



**Figura 4.7.** Micrografías MEB de PANi codopada conteniendo a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8 y f) 10 mmol de ACS.





**Figura 4.8.** Micrografías MEB de PANi codopada conteniendo a) 12; b) 14; c) 16; d) 18 y e) 20 mmol de ACS.

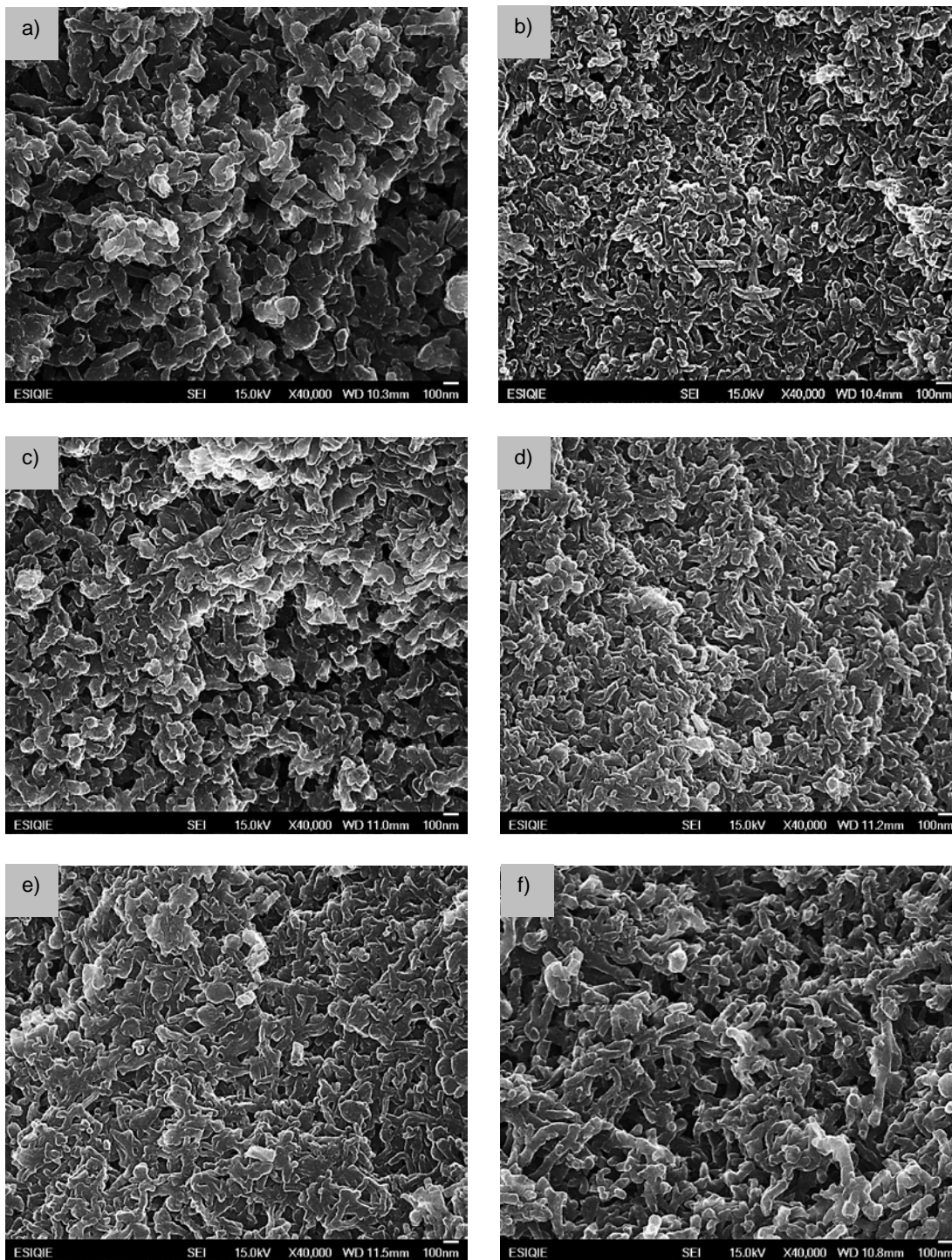
Morfológicamente la PANi codopada-cooxidada está constituida por gránulos de formas irregulares. J. Huang y R. B. Kaner [167,169] señalan que la nucleación heterogénea de cadenas de PANi durante la polimerización da lugar a un



crecimiento secundario que induce la formación de agregados, similares a los observados en las micrografías. A medida que se incrementa el contenido de ACS en la alimentación, el tamaño tanto de los agregados como de los granos individuales disminuye perceptiblemente, sin alcanzar una geometría definida, como puede observarse en la secuencia de micrografías de la fig. 4.8. Lo anterior sugiere que el ACS induce un incremento en el orden de corto alcance, y por tanto, en la cristalinidad del polímero conductor. Esto está en buen acuerdo con el aumento en la intensidad de la reflexión en  $\approx 25^\circ$  observada en los difractogramas de rayos X, a medida que aumenta el contenido de ACS en la alimentación.

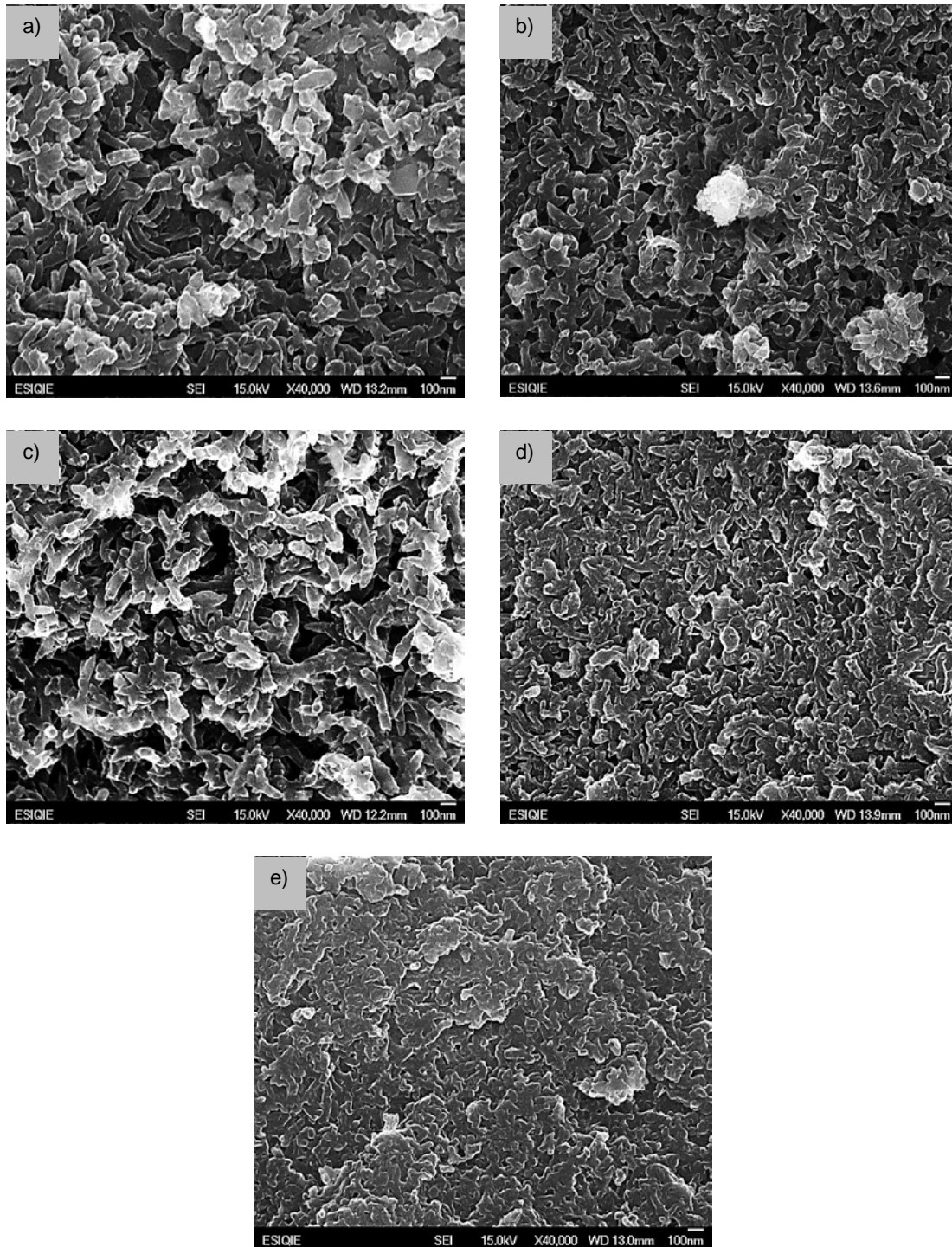
Por otro lado, la morfología de la PANi codopada-cooxidada observada en las secuencias de micrografías mostradas en la fig. 4.9 y fig. 4.10 es fundamentalmente fibrosa. Las estructuras fibrilares son de apariencia ramosa y enmarañada, sin la presencia de fibras individuales. Al aumentar el contenido de ACS, el arreglo fibrilar se pierde en forma gradual, hasta alcanzar la apariencia semejante a hojuelas que se observa en la fig. 4.10 e). La presencia de ramificaciones en las estructuras fibrilares, los espacios intersticiales entre éstas y la irregularidad observada en las “fibras” implica estructuralmente un empaquetamiento menos efectivo, mayor distancia interplanar y menor orden de corto alcance, lo que explica la pérdida de cristalinidad observada en los difractogramas de rayos X de PANi codopada-cooxidada.

Lo anterior apunta a que el NaClO promueve la nucleación homogénea de las cadenas de PANi en estructuras fibrilares, suprimiendo la formación de agregados por crecimiento secundario, a través del aumento en la velocidad de polimerización. Por otro lado, la ralentización en la velocidad de polimerización originada en la repulsión estérica del voluminoso ión canforsulfonato contrarresta el efecto anterior, promoviendo: a) la aparición de agregados (figs. 4.10 a), 4.10 b), 4.10 c) y 4.10 d)) en concentraciones altas de ACS en la alimentación, involucrando el crecimiento secundario (nucleación heterogénea) de la PANi en forma local; b) la gradual pérdida de la estructura fibrilar, generándose las agrupaciones morfológicas con apariencia de hojuelas observadas en la fig. 4.10 e) y c) ramificación de la cadena en crecimiento.



**Figura 4.9.** Micrografías MEB de PANi codopada-cooxidada conteniendo a) 0; b) 2; c) 4; d) 6; e) 8 y f) 10 mmol de ACS.

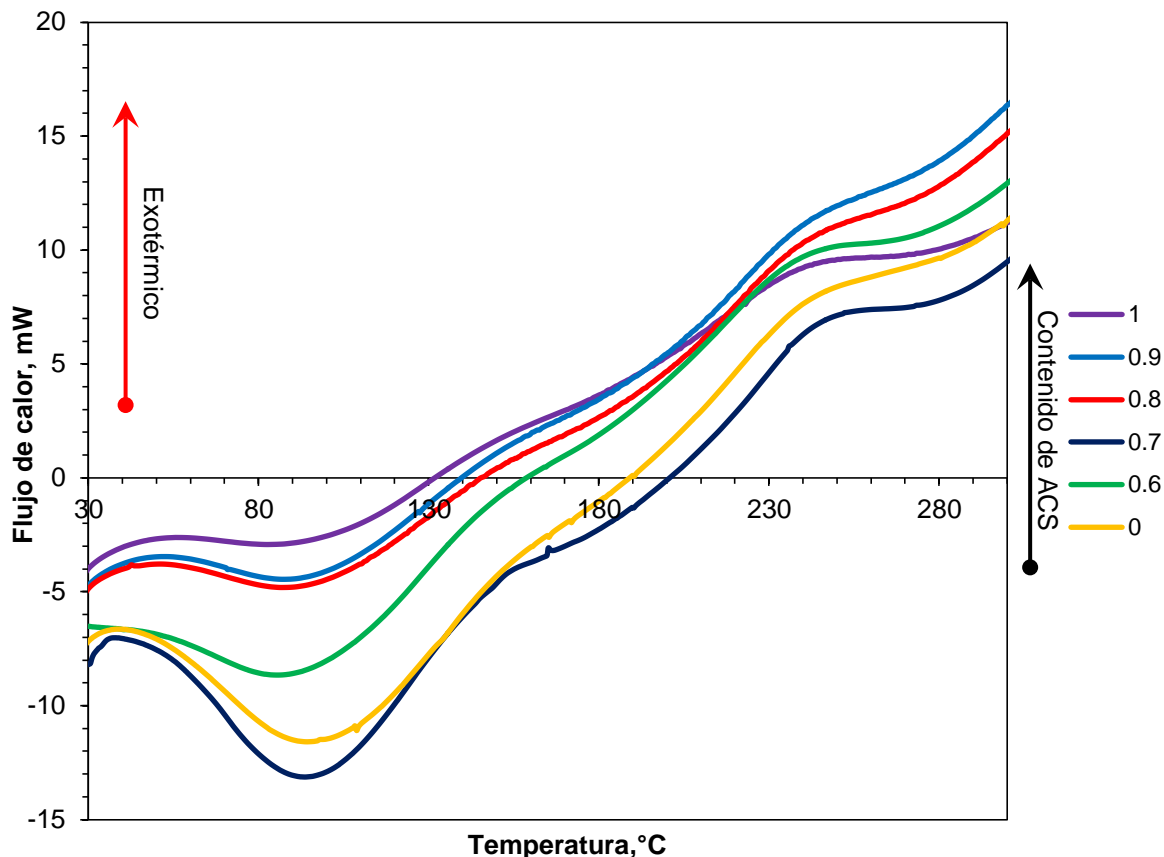




**Figura 4.10.** Micrografías MEB de PANi codopada-cooxidada conteniendo a) 12; b) 14; c) 16; d) 18 y e) 20 mmol de ACS.

### 4.1.5 Comportamiento térmico

En la fig. 4.11 se expone la calorimetría diferencial de barrido correspondiente a PANi codopada.



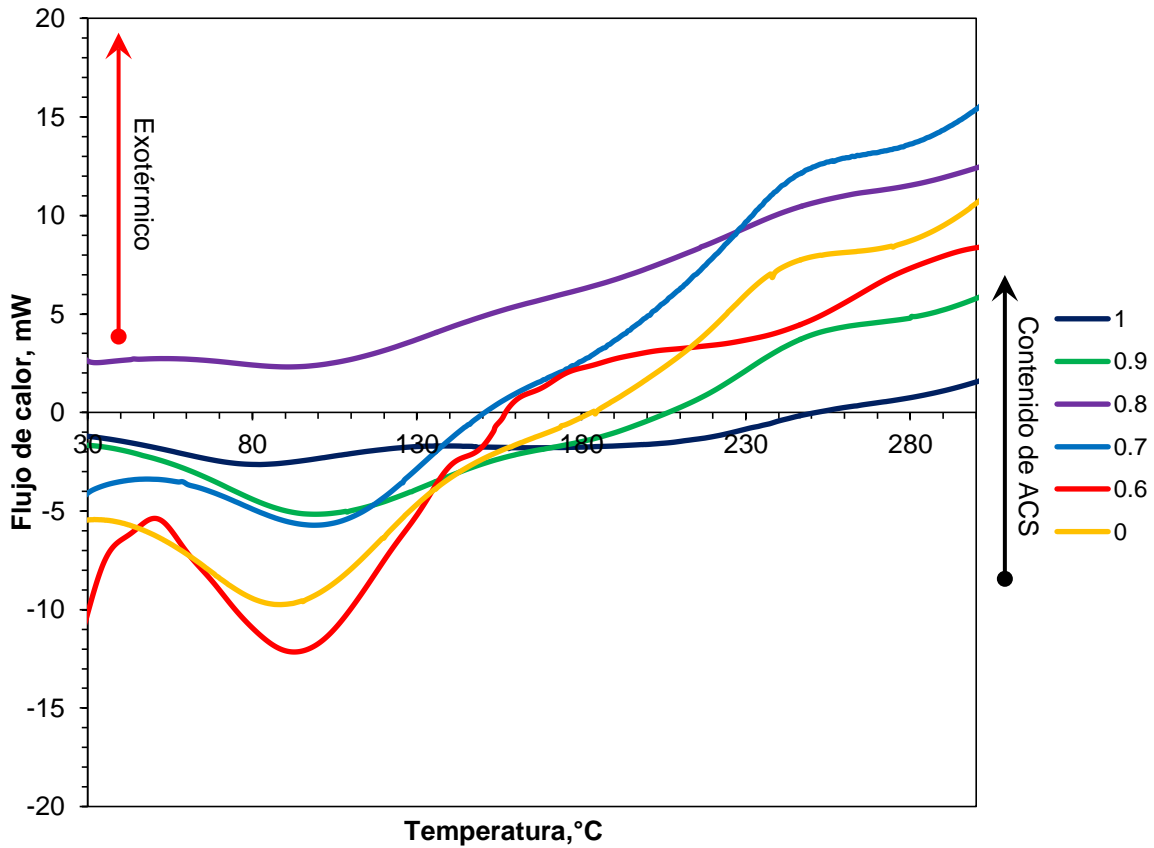
**Figura 4.11.** Calorimetría diferencial de barrido de PANi codopada conteniendo 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 y 0 mol de ACS.

Las endotermas comprendidas entre 96-102.5 °C corresponden a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero conductor (ver tabla 4.7). La exoterma en 240 – 250 °C se atribuye a la degradación y descomposición de la cadena principal [204].

**Tabla 4.7.** Temperaturas de transición vítrea de PANi codopada

| HCl/ACS | $T_g$ , °C |
|---------|------------|
| 0.0/1.0 | 96.0       |
| 0.1/0.9 | 91.0       |
| 0.2/0.8 | 93.0       |
| 0.3/0.7 | 97.5       |
| 0.6/0.4 | 92.5       |
| 1.0/0.0 | 102.5      |

En la fig. 4.12 se muestra la calorimetría diferencial de barrido correspondiente a PANi codopada-cooxidada.



**Figura 4.12.** Calorimetría diferencial de barrido de PANi codopada-cooxidada conteniendo 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 y 0 mol de ACS

En la tabla 4.8 se resumen las temperaturas de transición vítrea observadas a partir de la figura 4.12 para PANi codopada-cooxidada.

**Tabla 4.8.** Temperaturas de transición vítrea de PANi codopada-cooxidada.

| HCl/ACS | T <sub>g</sub> , °C |
|---------|---------------------|
| 0.0/1.0 | 81.0                |
| 0.1/0.9 | 95.0                |
| 0.2/0.8 | 99.0                |
| 0.3/0.7 | 99.0                |
| 0.6/0.4 | 93.0                |
| 1.0/0.0 | 89.0                |

## 4.2 Características eléctricas y de energía

### 4.2.1 Resistencia, resistividad y conductividad a temperatura ambiente

En la tablas 4.9 y 4.10 se encuentran condensados los valores de resistencia, resistividad y conductividad de PANi codopada y PANi codopada-cooxidada, respectivamente.

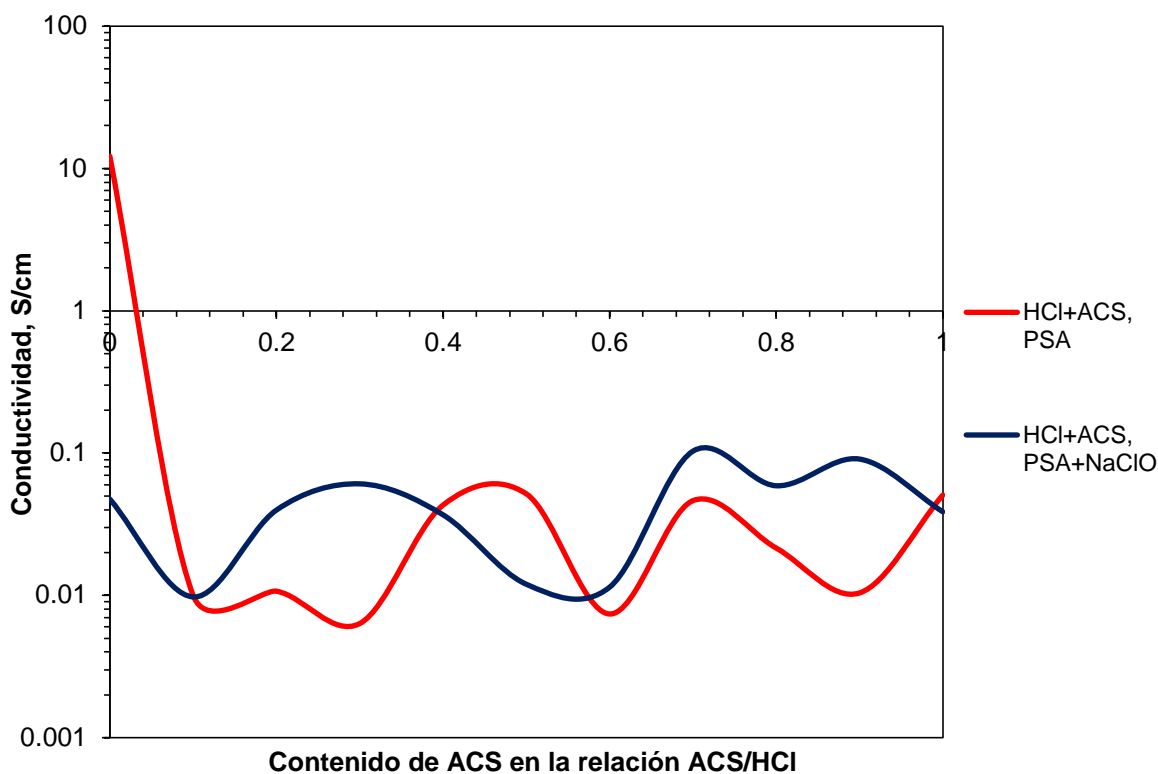
**Tabla 4.9.** Resistencia, resistividad y conductividad para PANi codopada

| ACS/HCl | $R, \Omega$ | $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | $\sigma, \text{S/cm}$ |
|---------|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| 0/1     | 0.1         | 0.082                          | 12.2                  |
| 0.1/0.9 | 97.42       | 79.68                          | $1 \times 10^{-2}$    |
| 0.2/0.8 | 114.56      | 74.96                          | $1.07 \times 10^{-2}$ |
| 0.3/0.7 | 128.58      | 126.2                          | $6.3 \times 10^{-3}$  |
| 0.4/0.6 | 24.57       | 18.55                          | $4.3 \times 10^{-2}$  |
| 0.5/0.5 | 16.57       | 15.49                          | $5.1 \times 10^{-2}$  |
| 0.6/0.4 | 110.1       | 108.06                         | $7.4 \times 10^{-3}$  |
| 0.7/0.3 | 26.41       | 17.28                          | $4.6 \times 10^{-2}$  |
| 0.8/0.2 | 41.76       | 37.27                          | $2.1 \times 10^{-2}$  |
| 0.9/0.1 | 66.42       | 76.7                           | $1.04 \times 10^{-2}$ |
| 1/0     | 19.29       | 15.78                          | $5.07 \times 10^{-2}$ |

**Tabla 4.10.** Resistencia, resistividad y conductividad para PANi codopada-cooxidada

| ACS/HCl | $R, \Omega$ | $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | $\sigma, \text{S/cm}$ |
|---------|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| 0/1     | 28.98       | 21.07                          | $4.8 \times 10^{-2}$  |
| 0.1/0.9 | 156.67      | 102.51                         | $9.8 \times 10^{-3}$  |
| 0.2/0.8 | 34.59       | 25.15                          | $4 \times 10^{-2}$    |
| 0.3/0.7 | 25.15       | 16.45                          | $6.1 \times 10^{-2}$  |
| 0.4/0.6 | 41.49       | 27.15                          | $3.7 \times 10^{-2}$  |
| 0.5/0.5 | 106.39      | 83.53                          | $1.2 \times 10^{-2}$  |
| 0.6/0.4 | 116         | 87.58                          | $1.1 \times 10^{-2}$  |
| 0.7/0.3 | 15.81       | 9.7                            | $1 \times 10^{-1}$    |
| 0.8/0.2 | 24.21       | 16.98                          | $5.9 \times 10^{-2}$  |
| 0.9/0.1 | 22.45       | 11.02                          | $9.1 \times 10^{-2}$  |
| 1/0     | 43.48       | 25.86                          | $2.6 \times 10^{-2}$  |

En la fig. 4.13 se muestra la gráfica describiendo el comportamiento conductivo a temperatura ambiente de los sistemas poliméricos conductores bajo estudio.



**Figura 4.13.** Conductividad a temperatura ambiente de PANi codopada (línea roja) y PANi codopada-cooxidada (línea azul).

El marcado decremento de conductividad observado en PANi codopada a medida que se incrementa el contenido de ACS en la alimentación representa la pérdida de la longitud de conjugación efectiva conforme aumenta el ángulo de torsión en los anillos de fenilo adyacentes al ión canforsulfonato por la repulsión estérica introducida por éste último, no obstante el aumento en la cristalinidad observada en los especímenes.

Por otro lado, se esperaba que la manipulación de las características microestructurales y el arreglo molecular ejercieran un efecto positivo sobre la conductividad. Así, las muestras de PANi codopada-cooxidada presentando estructura fibrilar debieran exhibir una mejora notable en la conductividad con respecto a las muestras de PANi codopada. Experimentalmente es a la inversa. Los especímenes del polímero conductor codopado-cooxidado tienen un ancho de banda energético mayor, prevalencia de la fase amorfa no conductora sobre la fase cristalina conductora, involucrando una mayor presencia de unidades bencenoides reducidas así como anillos heterocíclicos quinonoides y anillos aromáticos tipo fenazina integrados a la macromolécula. El conjunto de características enumeradas anteriormente representa un detrimento significativo



de la conductividad exhibida por el polímero y ofrecen una posible explicación a las similitudes en el comportamiento de la conductividad observado en la fig. 4.13 para ambos sistemas poliméricos. La conductividad máxima alcanzada para PANi codopada-cooxidada ( $1 \times 10^{-1}$  S/cm en ACS/HCl 0.7/0.3) es comparativamente menor a la reportada por Rahy y colaboradores (24.4 S/cm) [67], Li y Li (2.76 S/cm) [68] para PANi sintetizada con el uso de NaClO y NaClO<sub>2</sub>, respectivamente e incluso para PANi codopada con ACS (2 S/cm) [54]. Aparentemente, la adición de ACS o el empleo de NaClO influyen negativamente en la conductividad porque la muestra oxidada solamente con PSA y dopada con HCl como dopante único presentó, por mucho, la conductividad más alta (12.2 S/cm). Estos resultados sugieren que el factor controlando a la conductividad es el dopaje efectivo. Esto es, las reacciones secundarias están, de alguna manera, impidiendo la incorporación del ión dopante en los sitios imina de la cadena principal. Se ha reportado que la producción colateral de oligómeros durante la oxidación de la anilina [208,226], entre éstos, especies conteniendo radicales carbonilo, tales como heterociclos quinonoides, impiden el dopaje por iones ácidos en la PANi [227].

#### 4.2.1.1 Determinación del error aleatorio las mediciones de conductividad

En las tablas 4.11 y 4.12 aparecen las características eléctricas de PANi codopada y PANi codopada-cooxidada en la razón 0.6/0.4 ACS/HCl, elegida de forma aleatoria. Cada medición es el promedio de 10 mediciones distintas. Se hicieron 10 reacciones de polimerización para cada sistema polimérico en la composición indicada en condiciones similares de síntesis.

**Tabla 4.11.** Características eléctricas de PANi codopada en la razón 0.6/0.4 ACS/HCl.

| Síntesis | $R, \Omega$ | $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | $\sigma, \text{S/cm}$ |
|----------|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1        | 137.6       | 135.05                         | $7.4 \times 10^{-3}$  |
| 2        | 19.07       | 16.28                          | $6.1 \times 10^{-2}$  |
| 3        | 11.09       | 9.07                           | 0.11                  |
| 4        | 12.69       | 13.83                          | $7.2 \times 10^{-2}$  |
| 5        | 14.64       | 13.68                          | $7.3 \times 10^{-2}$  |
| 6        | 12.55       | 10.26                          | $9.7 \times 10^{-2}$  |
| 7        | 20.18       | 18                             | $5.6 \times 10^{-2}$  |
| 8        | 25.31       | 24.84                          | $4 \times 10^{-2}$    |
| 9        | 19.82       | 16.21                          | $6.2 \times 10^{-2}$  |
| 10       | 12.49       | 9.81                           | 0.11                  |



**Tabla 4.12** Características eléctricas de PANi codopada-cooxidada en la razón 0.6/0.4 ACS/HCl.

| Síntesis | $R, \Omega$ | $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$ | $\sigma, \text{S/cm}$ |
|----------|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1        | 171         | 129                            | $7.8 \times 10^{-3}$  |
| 2        | 91.4        | 74.8                           | $1.3 \times 10^{-2}$  |
| 3        | 49.7        | 48.8                           | $2.1 \times 10^{-2}$  |
| 4        | 50          | 49.1                           | $2 \times 10^{-2}$    |
| 5        | 56.3        | 55.2                           | $1.8 \times 10^{-2}$  |
| 6        | 52.1        | 56.8                           | $1.8 \times 10^{-2}$  |
| 7        | 75.8        | 64.7                           | $1.6 \times 10^{-2}$  |
| 8        | 99.6        | 85                             | $1.2 \times 10^{-2}$  |
| 9        | 59.9        | 58.8                           | $1.7 \times 10^{-2}$  |
| 10       | 69.5        | 68.2                           | $1.5 \times 10^{-2}$  |

Considerando la distribución  $t$  de Student, aplicable cuando el número de observaciones  $n \leq 30$ , para PANi codopada, se tiene:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{10} \sigma_i}{n_i} = \frac{6.809 \times 10^{-1}}{10} = 6.81 \times 10^{-2} \text{ S/cm} \quad (15)$$

La desviación estándar de la población muestral está dada por:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n_i-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \left( 8.52 \times 10^{-3} \frac{\text{S}^2}{\text{cm}^2} \right)} = 3.08 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}} \quad (16)$$

Para un nivel de confianza del 95% ( $\alpha = 0.05$ ) y g. l. = 9, la función  $t(0.025, 9) = 2.2621$ , considerando una distribución  $t$  de dos colas.

El valor  $\mu$  está definido por:

$$\begin{aligned} \mu &= \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} = 6.81 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}} \pm \left[ 2.262 \left( \frac{3.08 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}}}{\sqrt{10}} \right) \right] \\ &= 6.81 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}} \pm 2.2 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}} \quad (17) \end{aligned}$$

Por tanto, la conductividad de la PANi codopada en la razón 0.6/0.4 se encuentra en  $(4.609 \times 10^{-2} < \sigma < 9.009 \times 10^{-2}) \text{ S/cm}$ .

Aplicando el mismo razonamiento para PANi codopada-cooxidada, se tiene que:

$$\bar{x} = 1.57 \times 10^{-2} \frac{S}{cm}$$

$$s = 3.94 \times 10^{-3} \frac{S}{cm}$$

Para  $t(0.025, 9)$ ,  $t = 2.2621$ , y

$$\mu = 1.57 \times 10^{-2} \frac{S}{cm} \pm 2.82 \times 10^{-3} \frac{S}{cm}$$

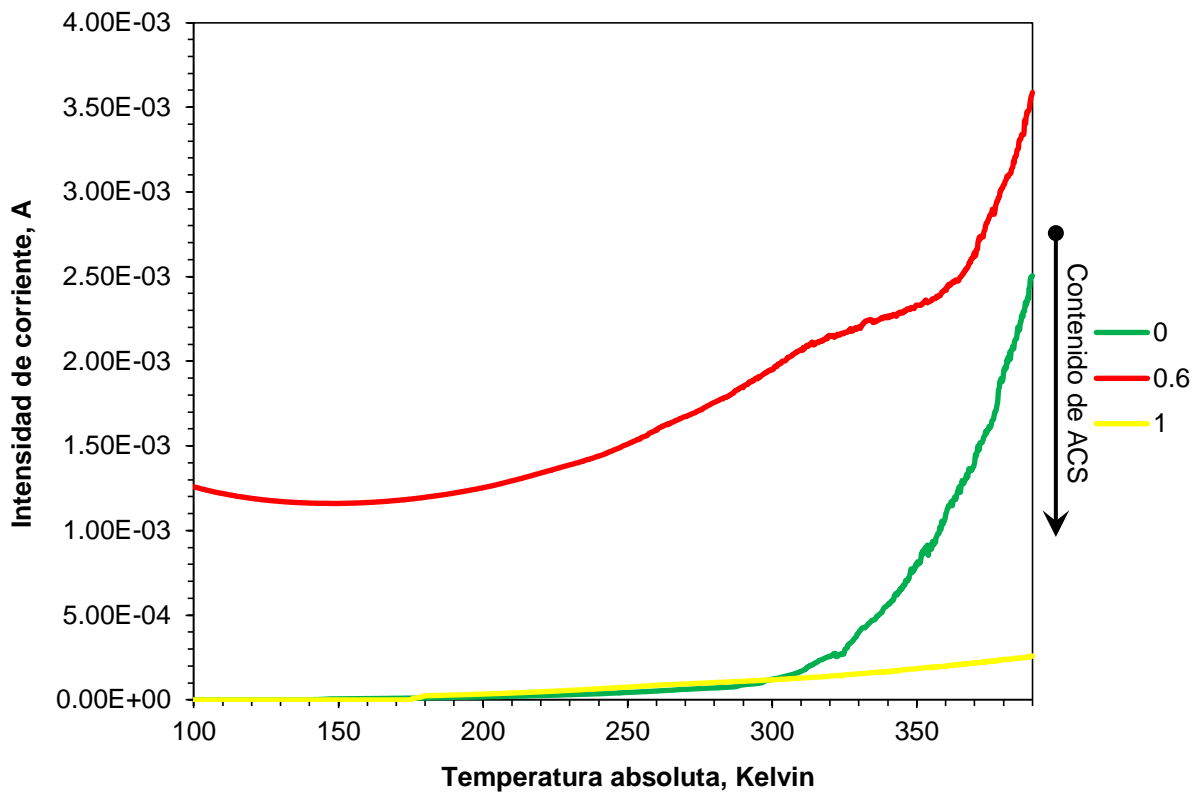
Teniéndose entonces que

$$(1.29 \times 10^{-2} < \sigma < 1.85 \times 10^{-2}) S/cm$$

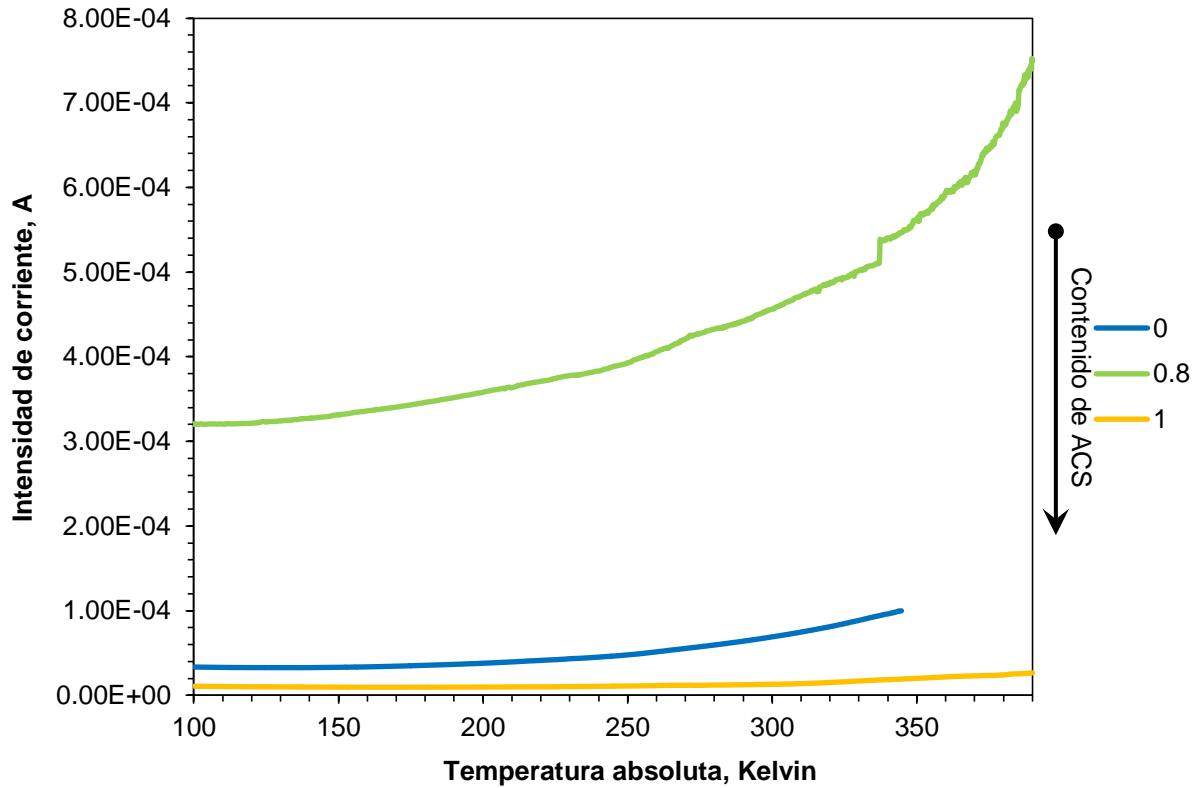
Por tanto, el error aleatorio experimental ( $2.2 \times 10^{-2} S/cm$  y  $2.82 \times 10^{-3} S/cm$ ) proporciona cierta confianza en las tendencias de conductividad observadas en la fig. 4.13.

#### 4.2.2 Energía de activación (Energía de Arrhenius)

En las siguientes figuras se muestran las curvas describiendo la respuesta de la intensidad de corriente en el espécimen, bajo una diferencia de potencial constante de 1 volt, en el rango de temperatura absoluta de 100 – 390 K.



**Figura 4.14.** Respuesta de la intensidad de corriente  $i$  con respecto al incremento de temperatura  $T$ , PANi codopada.



**Figura 4.15.** Respuesta de la intensidad de corriente  $i$  con respecto al incremento de temperatura  $T$ , PANi codopada-cooxidada.

La PANi codopada exhibe un comportamiento semiconductor, es decir, un incremento exponencial en la intensidad de corriente con el aumento de la temperatura. A medida que se incrementa el contenido de ACS, la PANi muestra un comportamiento más metálico. Por otro lado, en la PANi codopada-cooxidada el comportamiento semiconductor es más evidente en la relación 0.2/0.8 HCl/ACS; en los puntos extremos (HCl = 1 y ACS = 1), se hace evidente la prevalencia del comportamiento metálico en estas muestras.

A partir de la expresión relacionando la intensidad de corriente con la energía de activación, se obtiene el valor de esta última al calcular la pendiente de la derivada al graficar la intensidad de corriente  $i$  contra el cociente inverso ( $1/k_B T$ ). Lo anterior surge de la siguiente consideración:

$$i_{(T)} = i_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad (18)$$

$$\log(i_{(T)}) = \log(i_0) \log(e) \left( \frac{-E_A}{k_B T} \right) \quad (19)$$

$$\frac{\log(i_{(T)})}{\log(i_0)} = \frac{-E_A}{k_B t} \quad (20)$$

De acuerdo a las propiedades de los logaritmos, el cociente  $\log(i_{(T)})/\log(i_0)$  puede expresarse como la diferencia  $\log(i_{(T)}) - \log(i_0)$ .

$$\log(i_{(T)}) - \log(i_0) = \frac{-E_A}{k_B t} \quad (21)$$

Dado que el cociente inverso  $(1/k_B T)$  puede expresarse como la diferencia  $(1/k_B T) = [(1/k_B T) - (1/k_B T_0)]$  se tiene:

$$\log(i_{(T)}) - \log(i_0) = -E_A \left( \frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right) \quad (22)$$

$$\frac{\log(i_{(T)}) - \log(i_0)}{\left( \frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right)} = -E_A \quad (23)$$

Donde el cociente  $[\log(i_{(T)}) - \log(i_0)] / [(1/k_B T) - (1/k_B T_0)]$  es la pendiente  $m$  de la derivada en la parte lineal de la curva  $i$  contra  $(1/k_B T)$  y corresponde a la energía de activación de Arrhenius ( $E_A$ ) en eV.

En las figs. 4.16 y 4.17 se presentan las curvas  $i$  versus  $(1/k_B T)$  para PANi codopada y PANi codopada-cooxidada, respectivamente.

En la tabla 4.13, se condensan los valores de energía de activación para los polímeros conductores bajo estudio.

**Tabla 4.13.** Energías de activación para PANi codopada y PANi codopada-cooxidada.

| HCl/ACS | $E_A$ , PANi codopada ( $\times 10^{-3}$ eV) | $E_A$ , PANi codopada-cooxidada ( $\times 10^{-3}$ eV) |
|---------|--|--|
| 1/0     | 336.98                                       | 55.41  |
| 0.4/0.6 | 136.87                                       |  |
| 0.2/0.8 |  | 67.73  |
| 0/1     | 67.42  | 24.48  |

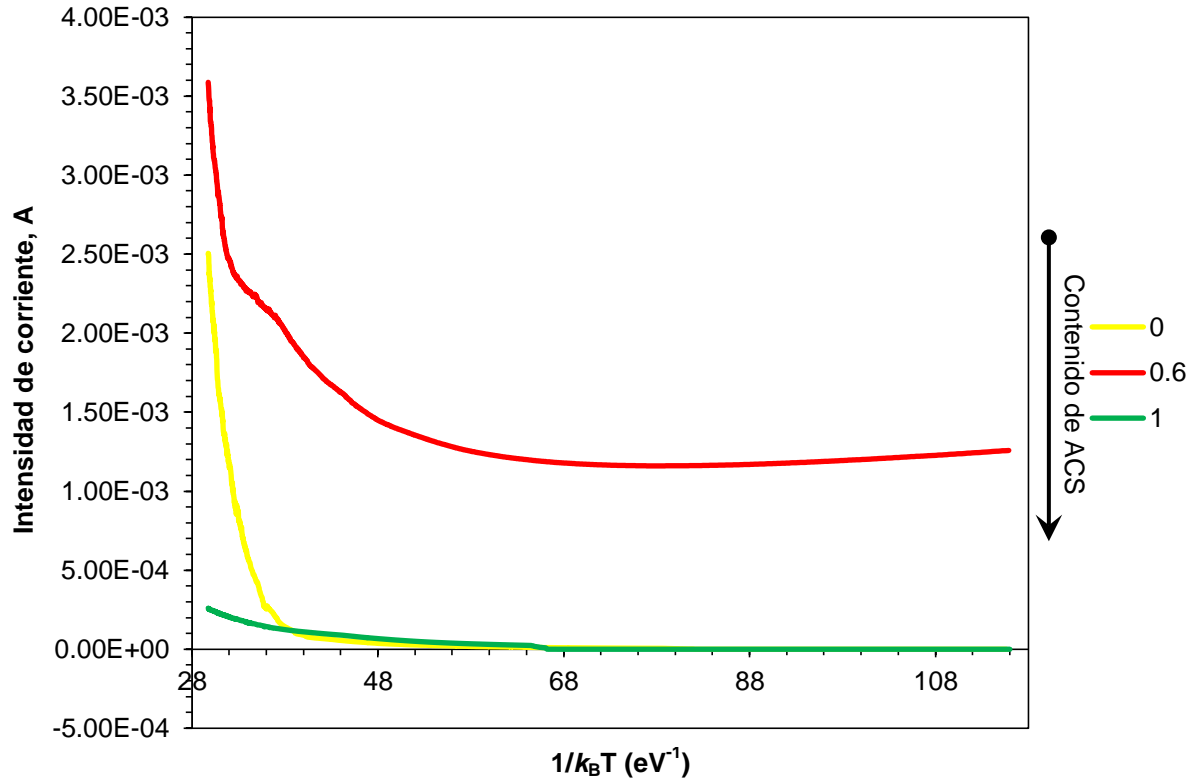


Figura 4.16.  $i$  contra  $(1/k_B T)$  para PANi codopada.

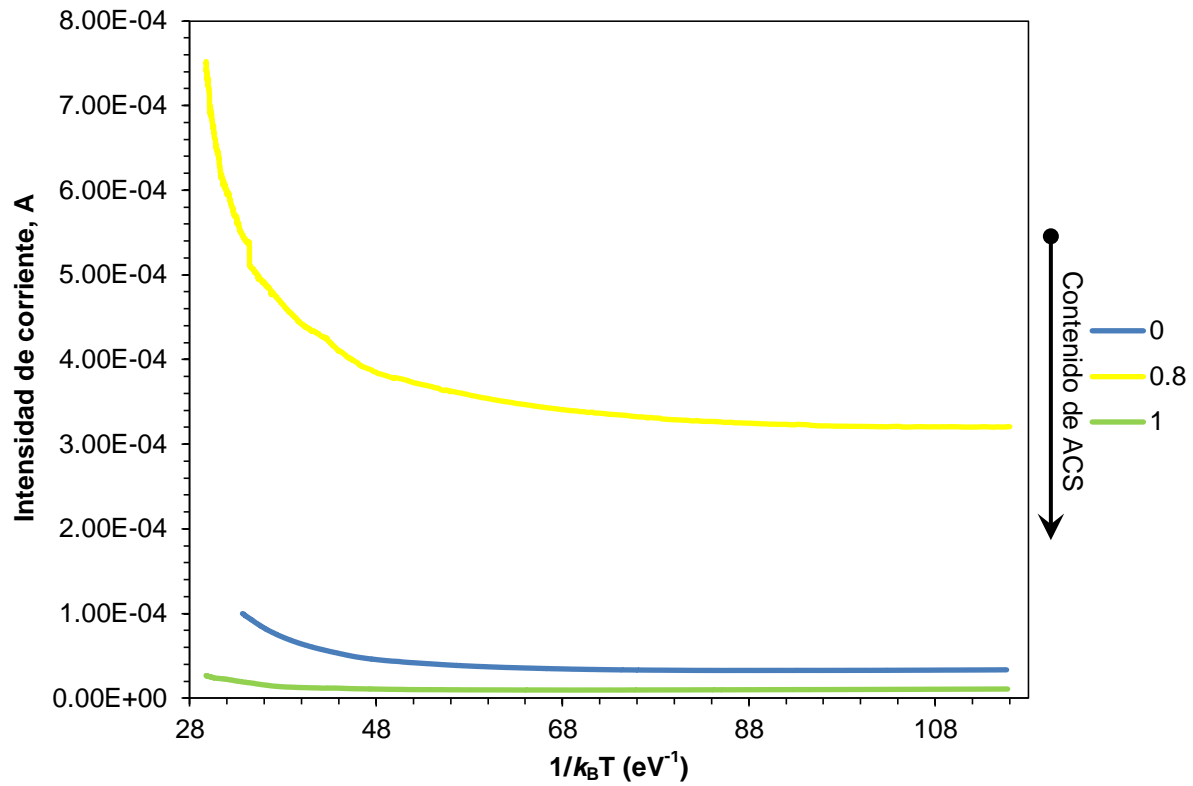


Figura 4.17.  $i$  contra  $(1/k_B T)$  para PANi codopada-cooxidada.

En la PANi codopada se observa una disminución en la energía de activación, a medida que se incrementa el contenido de ACS en la alimentación. La energía de activación disminuye conforme aumenta el nivel de dopado en el polímero conductor debido a la formación de nuevos estados entre la banda de valencia (HOMO) y la de conducción (LUMO) [228]. El decremento en la  $E_A$  también se asocia con un aumento en la conductividad [229], no obstante, la tendencia observada en la conductividad es inversa, de tal manera que  $\sigma_{1/0} > \sigma_{0.4/0.6} > \sigma_{0/1}$ .

La PANi es un semiconductor orgánico tipo p. Para un semiconductor tipo p, la conductividad se encuentra definida por:

$$\sigma = pe\mu_h \quad (24)$$

Donde  $p$  es la densidad de huecos ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $e$  es el valor de la carga del electrón ( $1.6021 \times 10^{-19}$  C) y  $\mu$  es la velocidad de los portadores mayoritarios en  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

La movilidad de portadores mayoritarios en la polianilina dopada con ACS es baja. E. R. Holland y colaboradores [230] reportan movilidades desde  $0.0045 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (10% de sitios imina protonados por el ión canforsulfonato) hasta  $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (50% de protonación). El incremento en la protonación de la PANi por ACS más allá del 50% resultó en la reducción de la movilidad de los portadores, hasta alcanzar un valor de  $\mu = 0.09 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  con 100% de protonación.

Lo anterior explica por qué, no obstante el decremento observado en la EA, se observa una disminución en la conductividad. El aumento en el contenido de ACS protona la PANi de tal manera que se aumenta la densidad de portadores de carga, sin embargo la baja movilidad de éstos produce una limitada capacidad en el transporte de carga eléctrica.

En la PANi codopada-cooxidada se observa un decremento de la energía de activación en comparación con los valores de  $E_A$  de PANi codopada, sugiriendo que hay una mucho mayor densidad de estados localizados en el ancho de banda energético con respecto a la PANi codopada. Sin embargo, los bajos valores de conductividad observados apuntan a un dopado menos eficiente y, por tanto, una población menor de portadores de carga. Se ha reportado [231] que los átomos de nitrógeno sin dopar en los sitios imina y los grupos quinoideos asociados actúan como barreras para la conducción electrónica a lo largo de la cadena así como entre cadenas del polímero conductor. Asimismo, las moléculas de ACS sin reaccionar podrían obstaculizar el transporte de carga [232] Ello proporciona sustento a la tesis de que el factor controlando la conductividad es el dopaje efectivo de los sitios imina en la cadena principal del polímero.

Otros factores involucrados en la drástica reducción de la conductividad de estos polímeros serían: i) el aumento adicional en el ángulo de torsión en los anillos de fenilo adyacentes inducido por el acople en posición *orto*, con la consecuente pérdida de conjugación y longitud efectiva; ii) la presencia de unidades sobreoxidadas electroattractoras no conductoras (heterociclos quinonoides y anillos aromáticos tipo fenazina); iii) el favorecimiento de la formación de una estructura constituida mayoritariamente por unidades bencenoides reducidas, involucrando el aumento de la fase amorfa con respecto a la fase cristalina.

#### 4.2.3 Mecanismo de conducción

N. F. Mott y E. A. Davis [233] desarrollaron el modelo de salto de rango variable (*variable range hopping, VRH*) para describir la conductividad en corriente directa (dc) y su dependencia de la temperatura para semiconductores inorgánicos granulares amorfos. El modelo VRH se ha aplicado exitosamente para conductores/semiconductores orgánicos. De acuerdo al VRH, la dependencia de la conductividad en corriente directa con respecto a la temperatura es descrita por:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\gamma \quad (25)$$

Donde el parámetro  $\sigma_0$  es el valor limitante de conductividad a temperatura infinita,  $T_0$  es la temperatura característica de Mott y el exponente  $\gamma$  se encuentra relacionado con la dimensionalidad  $d$  del proceso de transporte a través de la ecuación  $\gamma = 1/(1+d)$ , donde  $d = 1, 2$  y  $3$  para el proceso de conducción en una, dos y tres dimensiones, respectivamente. Expresando la ecuación del modelo VRH en términos de corriente, se tiene:

$$i_{(T)} = i_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\gamma \quad (26)$$

Se encontró que los datos experimentales se ajustan de forma aproximada al modelo VRH con un proceso de conducción en tres dimensiones, es decir,  $\gamma = 1/4$ , en el rango 150 – 300 K, para ambos sistemas poliméricos conductores, como puede observarse a partir de las figuras 4.18 y 4.19.

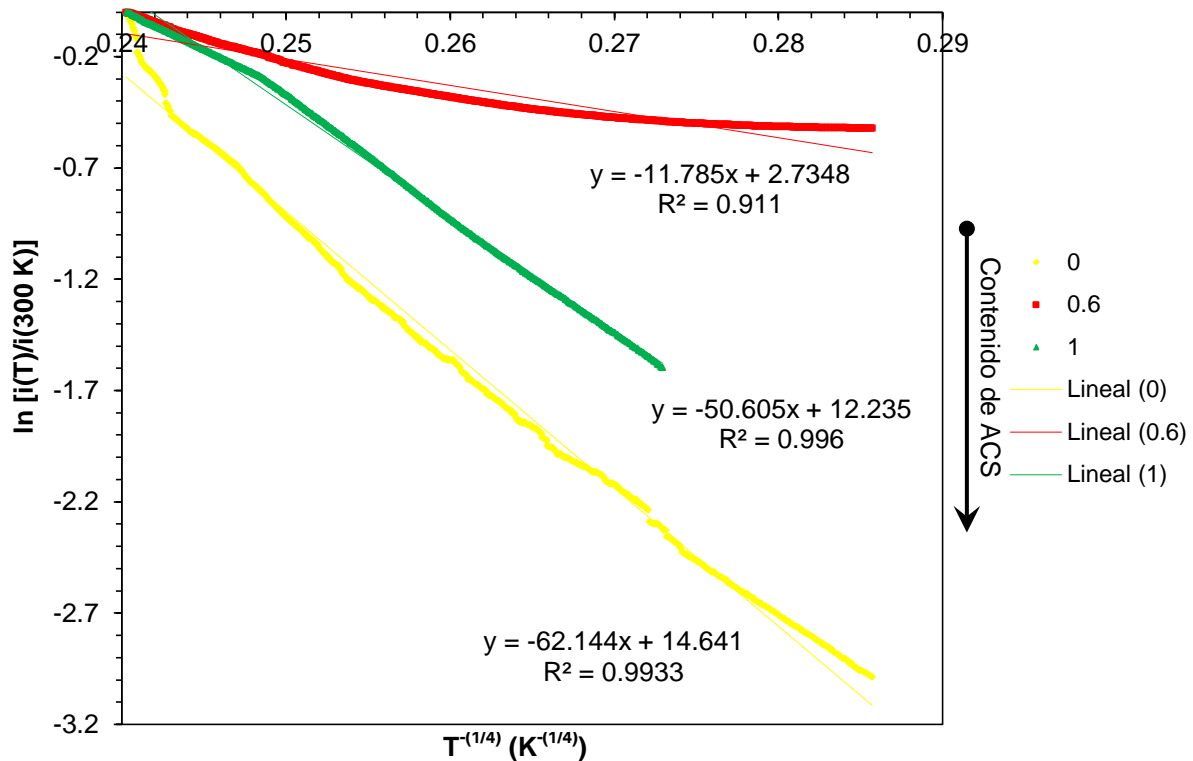


Figura 4.18. Dependencia de la intensidad de corriente  $i$  con respecto a la temperatura  $T$  para el modelo de conducción VRH con  $\gamma = 1/4$ , PANi codopada.

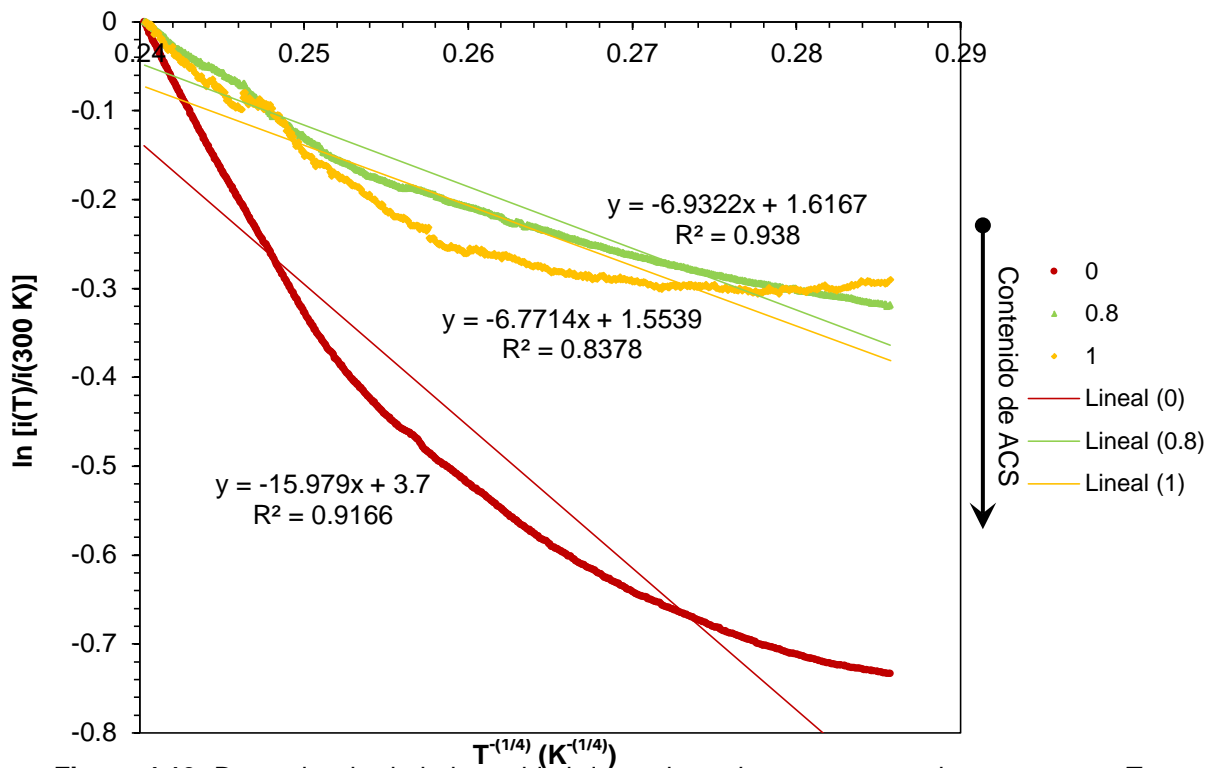


Figura 4.19. Dependencia de la intensidad de corriente  $i$  con respecto a la temperatura  $T$  para el modelo de conducción VRH con  $\gamma = 1/4$ , PANi codopada-cooxidada.



En temperaturas inferiores a 150 K, se observó que los datos se desvían del modelo VRH, por tanto dicho modelo es aplicable solamente a temperaturas superiores a 150 K. En la zona debajo de los 150 K ocurre un cambio en el proceso de transporte de carga. Se ha reportado que a bajas temperaturas, comprendiendo el rango desde 30 a 130 K, la conductividad en PANi dopada con ácidos alquil o aril sulfónicos sigue el modelo de Kivelson, también conocido como comportamiento de ley de la potencia [234]. Este modelo indica que la tasa en el incremento de la conductividad al aumentar la temperatura disminuye al aumentar la concentración de dopante. Esto significa que para concentraciones altas de dopante, el incremento en la temperatura produce un impedimento a los polarones y así la tasa de crecimiento en la conductividad disminuye

En PANi codopada se observa una desviación del modelo VRH a medida que se incrementa el contenido de ACS (razones 0.4/0.6 y 0/1 HCl/ACS). Esta desviación sugiere que el mecanismo de conducción en PANi codopada no se debe solamente a un proceso activado térmicamente. E. R. Holland y colaboradores [230] proponen que el mecanismo de conducción de PANi dopada con CSA puede ser descrito por el tunelaje inducido por fluctuación (*fluctuation induced tunnelling, FIT*), el cual tiene la forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ \frac{-T_1}{T+T_0} \right] \quad (27)$$

en donde la temperatura  $T_1$  depende de la altura promedio de la barrera potencial y  $T_0$  representa la temperatura en la cual las fluctuaciones térmicas producen una contribución significativa a la corriente de tunelaje comparada con la temperatura independiente del tunelaje elástico.

Así, es evidente que el codopaje produce un polímero conductor cercano a la frontera metal-aislante. Conforme se incrementa el contenido de ACS en la alimentación, hay una transición en la naturaleza del transporte de carga desde salto (PANi dopada con HCl) → salto/tunelaje (PANi 0.4/0.6) → tunelaje (PANi dopada con ACS), involucrando un aumento en el carácter “metálico” (transporte por difusión) del polímero conductor, lo que es consistente con lo observado en las curvas  $i$  versus  $(1/k_B T)$ .

En el caso de PANi codopada-cooxidada, se observa una mayor desviación del modelo VRH con respecto a la PANi codopada, representado por la disminución en el coeficiente de correlación  $R^2$ , a medida que se incrementa el contenido de ACS. Ello sugiere que el tunelaje se convierte en el mecanismo de transporte de

carga predominante entre las regiones cristalinas y las regiones amorfas del polímero conductor. Esto se encuentra en buen acuerdo con el mayor comportamiento metálico de estas muestras en comparación con PANi codopada, no obstante, las heterogeneidades estructurales introducidas en el polímero, involucrando la presencia de entrecruzamientos y ramificaciones, dan lugar a una dispersión múltiple que causa que los estados electrónicos cercanos al nivel de energía de Fermi ( $E_F$ ) lleguen a estar localizados ocasionando por lo tanto una transición de metal a aislante [221,235].

A partir del ajuste lineal de la curva de  $[\ln((i(T)/i(300\text{ K})))]$  versus  $T^{-1/4}$ , puede obtenerse el valor del parámetro  $T_0$  de la ec. (26) a partir de la pendiente. Los valores de la temperatura característica de Mott se encuentran condensados en la tabla 4.14.

**Tabla 4.14.** Temperaturas características de Mott para PANi codopada y PANi codopada-cooxidada.

| HCl/ACS | $T_0$ , PANi codopada (K) | $T_0$ , PANi codopada-cooxidada (K) |
|---------|---------------------------|-------------------------------------|
| 1/0     | 62.14                     | 15.98                               |
| 0.4/0.6 | 11.79                     |                                     |
| 0.2/0.8 |                           | 6.93                                |
| 0/1     | 53.74                     | 6.77                                |

La temperatura característica de Mott corresponde a la magnitud de la barrera potencial para el salto de los portadores de carga [236]. En la PANi codopada, la reducción en el tamaño de la barrera al incrementar el contenido de ACS apunta a un enriquecimiento en la tasa de salto del portador de carga entre estados localizados adyacentes [233] y el aumento en la densidad electrónica de estados en la banda del polarón [228], lo que resulta en un aumento en la concentración de portadores, sin embargo, la tendencia observada en la conductividad indica que la introducción de ACS disminuye la movilidad lo que resulta en un intercambio de carga intercadena menos eficiente. Así, el incremento en  $T_0$  observado para ACS dopando a la PANi involucra una reducción drástica en la movilidad de los portadores, disminuyendo por tanto, la conductividad.

En el caso de PANi codopada-cooxidada, la magnitud de la barrera potencial disminuye conforme aumenta el contenido de ACS, sugiriendo un notable aumento en la densidad de estados con respecto a la PANi codopada, lo cual es consistente con lo observado en las energías de activación. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, estos estados se encuentran localizados cerca del nivel de energía de Fermi  $E_F$ , lo que produce una transición de metal a aislante en

estos materiales. Similarmente, la reducción en la población de portadores de carga debido al dopado deficiente y la pobre movilidad de éstos influyen negativamente en la conductividad total observable.

## Conclusiones

(i) Se logró sintetizar con éxito polianilina codopada con ACS y HCl, exhibiendo una morfología nanométrica de apariencia fibrilar, mediante polimerización química oxidativa *in-situ* usando el sistema de oxidación complementaria persulfato de amonio + hipoclorito de sodio. (ii) La morfología de PANi codopada cambia de granular micrométrica a fibrilar nanométrica cuando se emplea el hipoclorito de sodio. (iii) La aplicación de hipoclorito de sodio resultó en la síntesis de PANi con un ancho de banda energético más amplio, menor cristalinidad y menor conductividad que la PANi sintetizada empleando un solo oxidante. (iv) Los resultados sugieren que el sistema de oxidantes complementarios promueve defectos estructurales que disminuyen la conjugación del polímero conductor a través de: (a) aumento en el ángulo diedro de torsión de los anillos de fenilo adyacentes por polimerización en posición *orto*; (b) entrecruzamiento y ramificación de cadenas. (v) El exceso en la provisión de oxígeno suministrado por el sistema de coiniciadores impulsa la generación de oligoanilinas conteniendo heterociclos quinonoides y anillos aromáticos tipo fenazina que impiden el dopaje efectivo de los sitios imina disponibles, promoviéndose además la predominancia de la fase amorfa sobre la fase cristalina, en detrimento de la conductividad. (vi) La conductividad dependiente de la temperatura se encuentra en buen acuerdo con el modelo de Mott para conducción por salto de rango variable en tres dimensiones, para PANi codopada. En el caso de PANi codopada-cooxidada, hay dos mecanismos involucrados en el transporte de carga eléctrica: salto por rango variable y tunelaje inducido por fluctuación.

## Referencias bibliográficas

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ " *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 16, 578-580, 1977; C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, "Conducting polymers: halogen doped polyacetylene" *J. Chem. Phys.* 69, 11, 5098-5104, 1978.
- [2] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser, "Electrical and optical polymer systems", Marcel Dekker, Nueva York, p. 23, 1997.
- [3] Y. Agari, T. Uno, "Thermal conductivity of polymer filled with carbon materials: effect of conductive particle chains on thermal conductivity" *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 5, 2225-2235, 1985.
- [4] L. E. Nielsen, "The thermal and electrical conductivity of two-phase systems" *Ind. Eng. Chem. Fund.* 13, 1, 17-20, 1974.
- [5] B. Nysten, J. P. Issi, "Composites based on thermally hyperconductive carbon fibres" *Composites* 21, 4, 339-343, 1990.
- [6] P. K. Pramanik, D. Khastgir, T. N. Saha, "Conductive nitrile rubber composite containing carbon fillers: studies on mechanical properties and electrical conductivity" *Composites* 23, 3, 183-191, 1992.
- [7] S. Bhattacharya, "Metal filled polymers", Marcel Dekker, Nueva York, p. 172, 1986.
- [8] E. Sichel, "Carbon black- polymer composites", Marcel Dekker, Nueva York, p. 53, 1982.
- [9] D. M. Bigg, D. E. Stutz, "Plastic composites for electromagnetic interference shielding applications" *Polymer Composites* 4, 1, 40-46, 2004.
- [10] J. Unsworth, B. A. Lunn, P. C. Innis, Z. Jin, A. Kaynak, N. G. Booth, "Technical review: conducting polymer electronics" *J. Intel. Mat. Syst. Str.* 3, 3, 380-395, 1992.
- [11] F. F. Runge, *Poggendorfs Ann. Physik u. Chemie* 31, 513-524, 1834.
- [12] J. Fritsche "Über das Anilin, ein neues Zersetzungsprodukt des Indigo", *J. Prakt. Chem.* 20,1, 453-459, 1840.

- [13] H. Letheby, "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline" *J. Chem. Soc.* 15, 0, 161-163, 1862.
- [14] A. G. Green, A. E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds. Part I" *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, 0, 2388-2403, 1910.
- [15] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W. Huang, A. G. MacDiarmid, "Insulator-to-metal transition in polyaniline" *Synth. Met.* 18, 1-3, 303-309, 1987.
- [16] J. Y. Shimano, A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity?" *Synth. Met.* 123, 2, 252-262, 2001.
- [17] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "Polyanilines: a novel class of conducting polymers" *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 0, 317-322, 1989.
- [18] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: the role of anions in the polymerization mechanism" *J. Electroanal. Chem.* 239, 1-2, 387-396, 1988.
- [19] G. G. Wallace, G. M. Spinks, P. R. Teasdale, "Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems" CRC Press, Londres, 2009.
- [20] H. G. Yuan, G. Kalfas, W. H. Ray, "Suspension polymerization" *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 31, 2-3, 215-299, 1991; E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, A. Penlidis, "An updated review on suspension polymerization" *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4, 939-965, 1997.
- [21] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline" *Prog. Polym. Sci.* 34, 8, 783-810, 2009.
- [22] N. Kuramoto, A. Tomita, "Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform" *Synth. Met.* 88, 2, 147-151, 1997.
- [23] P. Dallas, D. Stamopoulos, N. Boukos, V. Tzitzios, D. Niarchos, D. Petridis, "Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization" *Polymer* 48, 11, 3162-3169, 2007.

- [24] S. Xing, C. Zhao, S. Jing, Z. Wang, "Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by 'seeding' polymerization" *Polymer* 47, 7, 2305-2313, 2006.
- [25] Q. Guo, C. Yi, L. Zhu, Q. Yang, Y. Xie, "Chemical synthesis of crosslinked polyaniline by a novel solvothermal metathesis reaction of p-dichlorobenzene with sodium amide" *Polymer* 46, 9, 3185-3189, 2005.
- [26] J. Y. Kim, J. H. Lee, S. J. Kwon, "The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization" *Synth. Met.* 157, 8-9, 336-342, 2007.
- [27] L. Zhang, M. Wan, "Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process" *Thin Solid Films* 477, 1-2, 24-31, 2005.
- [28] X. L. Jing, Y. Y. Wang, D. Wu, L. She, Y. Guo, "Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation" *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 44, 2, 1014-1019, 2006.
- [29] Y. B. Shim, S. M. Park, "Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth" *Synth. Met.* 29, 1, 169-174, 1989.
- [30] K. M. Molapo, P. M. Ndagili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. I. Iwuoha, "Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline" *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 12, 11859-11875, 2012.
- [31] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline" *Prog. Polym. Sci.* 23, 8, 1443-1484, 1998.
- [32] I. Sapurina, J. Stejskal, "The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures" *Polym. Int.* 57, 12, 1295-1325, 2008.
- [33] A. G. MacDiarmid, "'Synthetic metals': A novel role for organic polymers (Nobel lecture)" *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 14, 2581-2590, 2001.
- [34] M. D. Carbajal-Tinoco, "Plásticos que conducen electricidad", *Avance y Perspectiva* 20, 43 – 46, 2001.

- [35] M. -Y. Hua, G. -W. Hwang, Y. -H. Chuang, S. -A. Chen, "Soluble n-doped polyaniline: synthesis and characterization" *Macromol.* 33, 17, 6235-6238, 2000.
- [36] K. H. Chmil, D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. J. W. Tol, "Synthesis and properties of n-type doped semiconducting materials" *Synth. Met.* 84, 1-3, 387-388, 1997.
- [37] J. L. Brédas, G. B. Street, "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers" *Acc. Chem. Res.* 18, 10, 309-315, 1985.
- [38] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, "Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime" *Synth. Met.* 13, 1-3, 193-205, 1986.
- [39] K. G. Neoh, K. L. Tan, T. C. Tan, E. T. Kang, "Effects of protonic acids on polyaniline structure and characteristics" *J. Macromol. Sci. Chem.* 27, 3, 347-360, 1990.
- [40] C. O. Yoon, J. H. Kim, H. K. Sung, J. H. Kim, K. Lee, H. Lee, "Transport studies of emeraldine salts protonated by phosphoric acids" *Synth. Met.* 81, 1, 75-80, 1996.
- [41] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, "Counter-ion induced processability of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers" *Synth. Met.* 48, 1, 91-97, 1992.
- [42] G. M. O. Barra, M. E. Leyva, B. G. Soares, M. Sens, "Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers" *Synth. Met.* 130, 3, 239-245, 2002.
- [43] S. -J. Su, N. Kuramoto, "Synthesis of procesable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system" *Synth. Met.* 108, 2, 121-126, 2000.
- [44] J. E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline" *Synth. Met.* 55, 2-3, 1034-1039, 1993.
- [45] P. A. McCarthy, J. Huang, S. -C. Yang, H. -L. Wang, "Synthesis and characterization of water-soluble chiral conducting polymer nanocomposites" *Langmuir* 18, 1, 259-263, 2002.



- [46] L. Zhang, M. Wan, "Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid" *Nanotechnology* 13, 6, 750-755, 2002.
- [47] P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, E. E. Remsen, "Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline" *Macromolecules* 31, 6, 1735-1744, 1998.
- [48] G. M. Spinks, A. J. Dominis, G. G. Wallace, "Comparison of emeraldine salt, emeraldine base, and epoxy coatings for corrosion protection of steel during immersion in a saline solution" *Corrosion* 59, 1, 22-31, 2003.
- [49] A. Gök, B. Sari, "Chemical synthesis and characterization of some conducting polyaniline derivatives: Investigation of the effect of protonation medium" *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 11, 1993-2000, 2002.
- [50] S. Palaniappan, "Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid" *Eur. Polym. J.* 37, 5, 975-981, 2001.
- [51] S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, A. P. Monkman, "Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one-step wet spinning process" *Polymer* 41, 6, 2265-2269, 2000.
- [52] S. M. Ahmed, "Preparation and degradation of highly conducting polyaniline doped with picric acid" *Eur. Polym. J.* 38, 6, 1151-1158, 2002.
- [53] R. Echevarría, M. C. Miras, C. Barbero, "Síntesis y propiedades de películas compuestas de polianilina y polímeros dieléctricos" *Materia* 10, 874-877, 2003.
- [54] E. Ruckenstein, W. Yin, "Polyaniline co-doped with camphor sulfonic and hydrochloric acids by chemical oxidation in aqueous solution" *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 1, 80-85, 2001.
- [55] W. Yin, E. Ruckenstein, "Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid" *Synth. Met.* 108, 1, 39-46, 2000.
- [56] H. Yan, N. Toshima, "Chemical preparation of polyaniline and its derivatives by using cerium (IV) sulfate" *Synth. Met.* 69, 1-3, 151-152, 1995.

- [57] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrall, "Polymerization of aniline by cupric sulfate: A facile synthetic route for producing polyaniline" *J. Polym. Res.* 13, 5, 397-401, 2006.
- [58] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrall, "Polymerization of aniline by auric acid: Formation of gold decorated polyaniline nanoballs" *Macromol. Rapid Commun.* 26, 4, 232-235, 2005.
- [59] M. M. Arad, M. A. Shenashin, "Potassium dichromate initiated polymerization of aniline" *Indian J. Chem. Tech.* 12, 6, 671-675, 2005.
- [60] S. P. Armes, M. Aldissi, "Potassium iodate oxidation route to polyaniline: an optimization study" *Polymer* 32, 11, 2043-2048, 1991.
- [61] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, "A novel method for polyaniline synthesis with the immobilized horseradish peroxidase enzyme" *Synth. Met.* 122, 2, 237-242, 2001.
- [62] Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang, "Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant" *Synth. Met.* 84, 1-3, 99-100, 1997.
- [63] M. Sai Ram, S. Palaniappan, "A process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide" *J. Mat. Sci.* 39, 9, 3069-3077, 2004.
- [64] N. Ballav, "High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  and  $NH_4VO_3$ " *Mater. Lett.* 58, 26, 3257-3260, 2004.
- [65] A. Rahy, D. J. Yang, "Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers" *Mater. Lett.* 62, 28, 4311-4314, 2008.
- [66] J. Stejskal, M. Trchová, "Aniline oligomers versus polyaniline", *Polym. Int.* 61, 2, 240-251, 2012; J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, "Polyaniline structures and the role of aniline oligomers in their formation" *Prog. Polym. Sci.* 35, 12, 1420-1481, 2010.
- [67] A. Rahy, M. Sakrout, S. Manohar, S. J. Cho, J. Ferraris, D. J. Yang, "Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxydisulfate and sodium hypochlorite" *Chem. Mater.* 20, 15, 4808-4814, 2008.
- [68] X. Li, X. Li, "Oxidative polymerization of aniline using  $NaClO_2$  as an oxidant" *Mater. Lett.* 61, 10, 2011-2014, 2007.

- [69] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "Transport and EPR studies of polyaniline: a quasi-one dimensional conductor with three-dimensional 'metallic' states" *Phys. Rev. B* 45, 8, 4190-4202, 1992.
- [70] Q. Li, L. Cruz, P. Phillips, "Granular-rod model for electronic conduction in polyaniline" *Phys. Rev. B* 47, 4, 1840-1845, 1993.
- [71] J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, "Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines" *Synth. Met.* 142, 1-3, 107-111, 2004.
- [72] P. Sheng, B. Abeles, "Voltage-induced tunneling conduction in granular metals at low temperatures" *Phys. Rev. Lett.* 28, 1, 34-37, 1972; H. H. S. Javadi, K. R. Cromack, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "Microwave transport in the emeraldine form of polyaniline" *Phys. Rev. B* 39, 6, 3579-3584, 1989.
- [73] J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines" *Phys. Rev. B* 57, 16, 9567-9580, 1998.
- [74] N. W. Ashcroft, D. Mermin, "Solid state physics" Holt-Saunders, Nueva York, p. 523, 1976.
- [75] J. S. Dugdale "The electrical properties of disordered metals" Cambridge University Press, Cambridge, p. 57, 1995.
- [76] N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials" Clarendon, Oxford, p. 34, 1979.
- [77] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C. -W. Lee, S. -H. Lee, "Metallic transport in polyaniline" *Nature* 441, 4, 65-68, 2006.
- [78] S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, "Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties" *Polym. Int.* 56, 7, 919-927, 2007.
- [79] V. N. Prigodin, A. J. Epstein, "Quantum hopping in metallic polymers" *Physica B* 338, 1-4, 310-317, 2003.

- [80] A. P. Monkman, D. Bloor, G. C. Stevens, J. C. H. Stevens, P. Wilson, "Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline" *Synth. Met.* 29, 1, 277-284, 1989.
- [81] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, D. Khastgir, "Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters through regression analysis" *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 45, 15 2046-2059, 2007.
- [82] A. Wolter, P. Rannou, J. P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, "Model for aging in HCl-protonated polyaniline: structure, conductivity, and composition studies" *Phys. Rev. B* 58, 12, 7637-7647, 1998.
- [83] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, D. Khastgir, "Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline" *J. Appl. Polym. Sci.* 108, 1, 57-64, 2008.
- [84] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, "Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films" *Synth. Met.* 84, 1-3, 777-778, 1997.
- [85] J. W. Chevalier, J. Y. Bergeron, L. H. Dao, "Synthesis, characterization and properties of poly (N-alkylanilines)" *Macromolecules* 25, 13, 3325-3331, 1992.
- [86] S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, "Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline" *Eur. Polym. J.* 44, 6, 1763-1770, 2008.
- [87] J. Jang, J. Ha, K. Kim, "Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer" *Thin Solid Films* 516, 10, 3152-3156, 2008.
- [88] N. Kuramoto, A. Tomita, "Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt" *Polymer* 38, 12, 3055-3058, 1997.
- [89] B. -J. Kim, S. -G. Oh, M. -G. Han, S. -S. Im, "Preparation of polyaniline nanoparticles in micellar solutions as polymerization medium" *Langmuir* 16, 14, 5841-5845, 2000.

- [90] Y. Yoshioka, G. E. Jabbour "Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers" *Synth. Met.* 156, 11-13, 779-783, 2006.
- [91] A. B. Samui, A. S. Patankar, J. Rangarajan, P. C. Deb, "Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention" *Prog. Org. Coat.* 47, 1, 1-7, 2003.
- [92] M. Hosoda, T. Hino, N. Kuramoto, "Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methyl methacrylate)" *Polym. Int.* 56, 11, 1448-1455, 2007.
- [93] H. J. Choi, T. W. Kim, M. S. Cho, S. G. Kim, M. S. Jhon, "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions" *Eur. Polym. J.* 33, 5, 699-703, 1997.
- [94] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors" *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2, 314-315, 2003.
- [95] S. Kuwabata, C. R. Martin, "Investigation of gas-transport properties of polyaniline" *J. Membrane. Sci.* 91, 1-2, 1-12, 1994.
- [96] V. Gupta, N. Miura, "Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors" *Electrochim. Acta* 42, 4, 1721-1726, 2006.
- [97] S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, "Semi-conductive composites from ethylene 1-octene copolymer and coated coated nylon 6: studies on mechanical, thermal, processability, electrical and EMI shielding properties" *Polym. Eng. Sci.* 48, 5, 995-1006, 2008.
- [98] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A. G. MacDiarmid, "'Artificial muscle': electromechanical actuators using polyaniline films" *Synth. Met.* 71, 1-3, 2211-2212, 1995.
- [99] J. Y. Lee, L. H. Ong, G. K. Chuah, "Rechargeable thin film batteries of polypyrrole and polyaniline" *J. Appl. Electrochem.* 22, 8, 738-742, 1992.
- [100] A. Watanabe, K. mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma, "Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization" *Macromolecules* 20, 8, 1793-1796, 1987.

- [101] B. P. Jelle, G. Hagen, S. M. Hesjevik, R. Odegard, "Transmission through an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte" *Mater. Sci. Eng. B* 13, 3, 239-241, 1992.
- [102] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, "Polyaniline/TiO<sub>2</sub> solar cells" *Synth. Met.* 156, 9-10, 721-723, 2006.
- [103] C. Zhao, S. Xing, Y. Yu, W. Zhang, W. Wang, "A novel all-plastic diode based upon pure polyaniline material" *Microelectron. J.* 38, 3, 316-320, 2007.
- [104] N. P. Gaponik, D. V. Talapina, A. L. Rogach, "A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 8, 1787-1789, 1999.
- [105] B. Datta, G. B. Schuster, "DNA-directed synthesis of aniline and 4-aminobiphenyl oligomers: programmed transfer of sequence information to a conjoined polymer nanowire" *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10, 2965-2973, 2002.
- [106] L. Meng, Y. Lu, X. Wang, J. Zhang, Y. Duan, C. Li, "Facile synthesis of straight polyaniline nanostick in hydrogel" *Macromolecules* 40, 9, 2981-2983, 2007.
- [107] J. Li, H. Tang, A. Zhang, X. Shen, L. Zhu, "A new strategy for the synthesis of polyaniline structures: from nanofibers to nanowires" *Macromol. Rapid Commun.* 28, 6, 740-745, 2007.
- [108] H. D. Tran, Y. Wang, J. M. D'Arcy, R. B. Kaner, "Toward an understanding of the formation of conducting polymer nanofibers" *ACS Nano* 2, 9, 1841-1848, 2008.
- [109] H. D. Tran, J. M. D'Arcy, Y. Wang, P. J. Beltramo, V. A. Strong, R. B. Kaner, "The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures" *J. Mater. Chem.* 21, 11, 3534-3550, 2011.
- [110] H. X. He, C. Z. Li, N. J. Tao, "Conductance of polymer nanowires fabricated by a combined electrodeposition and mechanical break junction method" *Appl. Phys. Lett.* 78, 6, 811-813, 2001.
- [111] F. Gu, L. Zhang, X. Yin, L. Tong, "Polymer single-nanowire optical sensors" *Nano Lett.* 8, 9, 2757-2761, 2008.

- [112] M. D. Shirsat, M. A. Bangar, M. A. Deshusses, N. V. Myung, A. Mulchandani, "Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor" *Appl. Phys. Lett.* 94, 8, 083502-083502-3, 2009.
- [113] C. R. Martin "Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures" *Acc. Chem. Res.* 28, 2, 61-68, 1995.
- [114] J. Liu, Y. Lin, L. Liang, J. A. Voigt, D. L. Huber, Z. R. Tian, E. Coker, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, "Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: a new approach for oriented nanostructures" *Chem. Eur. J.* 9, 3, 604-611, 2003.
- [115] A. Vlad, S. Yunus, A. Attout, D. A. Serban, L. Gence, S. Faniel, J. -F. Gohy, P. Bertrand, S. Melinte, "Femtogram-controlled synthesis and self-aligned fabrication of polyaniline micro- and nanostructures" *Small* 6, 5, 627-632, 2010.
- [116] Q. Tang, J. Wu, X. Sun, Q. Li, J. Lin, "Shape and size control of oriented polyaniline microstructure by a self-assembly method" *Langmuir* 25, 9, 5253-5257, 2009.
- [117] B. Dong, N. Lu, M. Zelsmann, N. Kehagias, H. Fuchs, C. M. Sotomayor-Torres, L. F. Chi, "Fabrication of high-density, large-area conducting-polymer nanostructures" *Adv. Funct. Mater.* 16, 15, 1937-1942, 2006.
- [118] M. Angelopoulos "Conducting polymers in microelectronics" *IBM J. Res. & Dev.* 45, 1, 57-75, 2001.
- [119] L. Zhang, M Wan, "Self-assembly of polyaniline – from nanotubes to hollow microspheres" *Adv. Funct. Mater.* 13, 10, 815-820, 2003.
- [120] Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan, "Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids" *Macromolecules* 35, 15, 5937-5942, 2002.
- [121] X. Feng, G. Yang, Q. Xu, W. Hou, J. -J. Zhu, "Self-assembly of polyaniline/Au composites: from nanotubes to nanofibers" *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1, 31-36, 2006.
- [122] B. -Z. Hsieh, H. -Y. Chuang, L. Chao, Y. -J. Li, Y. -J. Huang, P. -H. Tseng, T. -H Hsieh, K. -S. Ho, "Formation mechanism of a nanotubular polyanilines prepared by an emulsion polymerization without organic solvent" *Polymer* 49, 19, 4218-4225, 2008.



- [123] H. Dong, S. Prasad, V. Nyame, W. E. Jones Jr., "Sub-micrometer conducting polyaniline tubes prepared from polymer fiber templates" *Chem. Mater.* 16, 3, 371-373, 2004.
- [124] T. Y. Dai, Y. Lu, "Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the fabrication of conducting polymer microtubules" *Macromol. Rapid Commun.* 28, 5, 629-633, 2007.
- [125] L. Zhang, P. Liu, "Facile fabrication of uniform polyaniline nanotubes with tubular aluminosilicates as templates" *Nanoscale Res. Lett.* 3, 8, 299-302, 2008.
- [126] T. H. Kim, Y. Kim, S. J. Lee, W. S. Han, J. H. Jung, "Fabrication of polyaniline silica nanotubes and closed polyaniline nanotubes using a template of silica nanotube" *Chem. Lett.* 37, 6, 598-599, 2008.
- [127] H. Xia, H. S. O. Chan, C. Xiao, D. Cheng, "Self-assembled oriented conducting polyaniline nanotubes" *Nanotechnology* 15, 12, 1807-1811, 2004.
- [128] Z. Niu, J. Liu, L. A. Lee, B. Lee, S. V. Pingali, P. Thiyagajaran, Q. Wang, "Assembly of tobacco mosaic virus into fibrous and macroscopic bundled arrays mediated by surface aniline polymerization" *Langmuir* 23, 12, 6719-6724, 2007.
- [129] P. Liu, L. Zhang, "Hollow nanostructured polyaniline: preparation, properties and applications" *Crit. Rev. Solid State Mater Sci.* 34, 1, 75-87, 2009.
- [130] Y. Tan, F. Bai, D. Wang, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, "Template-free synthesis and characterization of single-phase voided poly (o-anisidine) and polyaniline colloidal spheres" *Chem. Mater.* 19, 23, 5773-5778, 2007.
- [131] L. Zhang, Y. Long, Z. Chen, M. Wan, "The effect of hydrogen bonding on self-assembled polyaniline nanostructures" *Adv. Funct. Mater.* 14, 7, 693-698, 2004.
- [132] E. C. Venancio, P. -C. Wang, A. G. MacDiarmid "The azanes: a class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline" *Synth. Met.* 156, 5, 357-369, 2006.
- [133] J. Li, Q. Jia, J. Zhu, M. Zheng "Interfacial polymerization of morphologically modified polyaniline: from hollow microspheres to nanowires" *Polym. Int.* 57, 2, 337-341, 2008.



- [134] Q. Wu, Z. Wang, G. Xue, "Controlling the structure and morphology of monodisperse polystyrene/polyaniline composite particles" *Adv. Funct. Mater.* 17, 11, 1784-1789, 2007.
- [135] M. -K. Park, K. Onishi, J. Locklin, F. Caruso, R. C. Advincula, "Self-assembly and characterization of polyaniline and sulfonated polystyrene multilayer-coated colloidal particles and hollow shells" *Langmuir* 19, 20, 8550-8554, 2003.
- [136] G. D. Fu, J. P. Zhao, Y. M. Sun, E. T. Kang, K. G. Neoh, "Conductive hollow nanospheres of polyaniline via surface-initiated atom transfer radical polymerization of 4-vinylaniline and oxidative graft copolymerization of aniline" *Macromolecules* 40, 6, 2271-2275, 2007.
- [137] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrall, "Polymerization of aniline by auric acid: formation of gold decorated polyaniline nanoballs" *Macromol. Rapid Commun.* 26, 4, 232-235, 2005.
- [138] Y. Zhu, D. Hu, M. X. Wan, L. Jiang, Y. Wei, "Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline" *Adv. Mater.* 19, 16, 2092-2096, 2007.
- [139] J. Han, G. Song, R. Guo, "Nanostructure-based leaf-like polyaniline in the presence of an amphiphilic triblock copolymer" *Adv. Mater.* 19, 19, 2993-2999, 2007.
- [140] J. Fei, Y. Cui, X. Yan, Y. Yang, Y. Su, J. Li, "Formation of PANI tower-shaped hierarchical nanostructures by a limited hydrothermal reaction" *J. Mater. Chem.* 19, 20, 3263-3267, 2009.
- [141] C. Zhou, J. Han, R. Guo, "Controllable synthesis of polyaniline multidimensional architectures: from plate-like structures to flower-like superstructures" *Macromolecules* 41, 17, 6473-6479, 2008.
- [142] Y. Li, B. Wang, W. Feng, "Chiral polyaniline with flaky, spherical and urchin-like morphologies synthesized in the L-phenylalanine saturated solutions" *Synth. Met.* 159, 15-16, 1597-, 2009.
- [143] J. Molina, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, "Influence of the scan rate on the morphology of polyaniline grown on conducting fabrics. Centipede-like morphology" *Synth. Met.* 160, 1-2, 99-107, 2010.

- [144] W. -S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82, 8, 2385-2400, 1986.
- [145] C. R. Fincher Jr., D. Moses, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, "Structure, morphology and electronic properties of *trans*-(CH)<sub>x</sub>" *Synth. Met.* 6, 243-263, 1983.
- [146] (a) S. H. Weng, Z. H. Lin, L. X. Chen, J. Z. Zhou, "Electrochemical synthesis and optical properties of helical polyaniline nanofibers" *Electrochim. Acta* 55,8, 2727-2733, 2010 (b) Y. Guo, Y. Zhou "Polyaniline nanofibers fabricated by electrochemical polymerization: a mechanistic study" *Eur. Polym. J.* 43, 6, 2292-2297, 2007.
- [147] G. -R. Li, Z. -P. Feng, J. -H. Zhong, Z. -L. Wang, Y. -X. Tong, "Electrochemical synthesis of polyaniline nanobelts with predominant electrochemical performances" *Macromolecules* 43, 5, 2178-2183, 2010.
- [148] R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, "Template-synthesized polyaniline microtubules" *Chem. Mater.* 6, 10, 1627-1632, 1994.
- [149] M. Wan, "A template-free method towards conducting polymer nanostructures" *Adv. Mater.* 20, 15, 2926-2932, 2008.
- [150] B. Lindman, H. Wennerstrom, "Micelles: Amphiphile aggregation in aqueous solution" Springer-Verlag, Berlín-Nueva York, 1980.
- [151] L. Zhang, M. Wan, Y. Wei, "Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant" *Macromol. Rapid Commun.* 27, 5, 366-371, 2006.
- [152] L. Zhang, L. Zhang, M. Wan, Y. Wei "Polyaniline micro/nanofibers doped with saturation fatty acids" *Synth. Met.* 156, 5-6, 454-458, 2006.
- [153] K. Huang, X. -H. Meng, M. Wan, "Polyaniline hollow microspheres constructed with their own self-assembled nanofibers" *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 4, 3050-3054, 2006.
- [154] K. Huang, M. Wan, "Self-assembled polyaniline nanostructures with photoisomerization function" *Chem. Mater.* 14, 8, 3486-3492, 2002.

- [155] X. Yu, Y. Li, K. Kalantar-zadeh, "Synthesis and electrochemical properties of template-based polyaniline nanowires and template-free nanofibril arrays: two potential nanostructures for gas sensors" *Sensors and Actuators B*, 136, 1, 1-7, 2009.
- [156] Z. Zhang, S. K. Manohar, "Polyaniline nanofibers: chemical synthesis using surfactants" *Chem. Commun.* 20, 2360-2361, 2004.
- [157] P. Anilkumar, M. Jayakannan, "Divergent nanostructures from identical ingredients: unique amphiphilic micelle template for polyaniline nanofibers, tubes, rods, and spheres" *Macromolecules* 41, 20, 7706-7715, 2008.
- [158] N. -R. Chiou, L. J. Lee, A. J. Epstein "Self-assembled polyaniline nanofibers/nanotubes" *Chem. Mater.* 19, 15, 3589-3591, 2007.
- [159] Z. Wei, L. J. Zhang, M. Yu, Y. S. Yang, M. Wan "Self-assembling sub-micrometer-sized tube junctions and dendrites of conducting polymers" *Adv. Mater.* 15, 16, 1382-1385, 2003.
- [160] J. M. Liu, S. C. Yang, "Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 21, 1529-1531, 1991.
- [161] S. J. Choi, S. M. Park, "Electrochemical growth of nanosized conducting polymer wires on gold using molecular templates" *Adv. Mater.* 12, 20, 1547-1549, 2000.
- [162] T. Hatano, M. Takeuchi, A. Ikeda, S. Shinkai "New morphology-controlled poly (aniline) synthesis using anionic porphyrin aggregate as a template" *Chem. Lett.* 32, 4, 314-315, 2003.
- [163] P. Nickels, W. U. Dittmer, S. Beyer, J. P. Kotthaus, F. C. Simmel, "Polyaniline nanowire synthesis templated by DNA" *Nanotechnology* 15, 1524-1529, 2004.
- [164] X. Zhang, W. J. Goux, S. K. Manohar "Synthesis of polyaniline nanofibers by "nanofiber seeding" *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14, 4502-4503, 2004.
- [165] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors" *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2, 314-315, 2003.

- [166] S. Xing, H. Zheng, G. Zhao, "Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method" *Synth. Met.* 158, 1-2, 59-63, 2008.
- [167] J. Huang, R. B. Kaner, "The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline" *Chem. Commun.* 4, 367-376, 2006.
- [168] A. Abdolahi, E. Hamzah, Z. Ibrahim, S. Hashim, "Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through interfacial polymerization" *Materials* 5, 8, 1487-1494, 2012.
- [169] J. Huang, R. B. Kaner, "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study" *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 43, 5817-5821, 2004.
- [170] D. Li, J. Huang, R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications" *Acc. Chem. Res.* 42, 1, 135-145, 2009.
- [171] Y. Wang, X. Jing, "Formation of polyaniline nanofibers: a morphological study" *J. Phys. Chem. B* 112, 4, 1157-1162, 2008.
- [172] N. T. Tung, H. Lee, Y. Song, N. D. Nghia, D. Sohn "Structure and properties of selenious acid doped polyaniline with varied dopant content" *Synth. Met.* 160, 11-12, 1303-1306, 2010.
- [173] D. Zhang, Y. Wang, "Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: an overview" *Mater. Sci. Eng. B* 134, 1, 9-19, 2006.
- [174] H. Ding, M. Wan, Y. Wei, "Controlling the diameter of polyaniline nanofibers by adjusting the oxidant redox potential" *Adv. Mater.* 19, 3, 465-469, 2007.
- [175] J. Huang "Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers" *Pure Appl. Chem.* 78, 1, 15-27, 2006.
- [176] S. K. Pillalamarri, F. D. Blum, A. T. Tokuhito, J. G. Story, M. F. Bertino, "Radiolytic synthesis of polyaniline nanofibers: a new templateless pathway" *Chem. Mater.* 17, 2, 227-229, 2005.
- [177] X. Jing, Y. Wang, D. Wu, J. Qiang, "Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers" *Ultrason. Sonochem.* 14, 1, 75-80, 2007.

- [178] M. R. Gizdavic-Nikolaidis, D. R. Stanisavljev, A. J. Easteal, Z. D. Zujovic, "A rapid and facile synthesis of nanofibrillar polyaniline using microwave radiation" *Macromol. Rapid Commun.* 31, 7, 657-661, 2010.
- [179] Y. Li, Y. Wang, D. Wu, X. Jing, "Effects of ultrasonic irradiation on the morphology of chemically prepared polyaniline nanofibers" *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 2, 868-875, 2009.
- [180] C. -F. Zhou, X. -S. Du, Z. Liu, S. P. Ringer, Y. -W. Mai, "Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers" *Synth. Met.* 159, 13, 1302-1307, 2009.
- [181] J. Stejskal, R. G. Gilbert, "Polyaniline: Preparation of a conducting polymer" *Pure Appl. Chem.* 74, 5, 857-867, 2002.
- [182] D. Li, R. B. Kaner, "Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred" *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3, 968-975, 2006.
- [183] D. Li, R. B. Kaner, "How nucleation affects the aggregation of nanoparticles" *J. Mater. Chem.* 17, 22, 2279-2282, 2007.
- [184] S. P. Surwade, S. R. Agnihotra, V. Dua, N. Manohar, S. Jain, S. Ammu, S. K. Manohar, "Catalyst-free synthesis of oligoanilines and polyaniline nanofibers using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" *J. Am. Chem. Soc.* 131, 35, 12528-12529, 2009.
- [185] X. Zhang, H. S. Kolla, X. Wang, K. Raja, S. K. Manohar, "Fibrillar growth in polyaniline" *Adv. Funct. Mater.* 16, 9, 1145-1152, 2006.
- [186] B. Wunderlich, "Crystal structure, morphology, defects" Academic Press, Nueva York, 1973.
- [187] Y. Wang, H. D. Tran, R. B. Kaner, "Applications of oligomers for nanostructured conducting polymers" *Macromol. Rapid Commun* 32, 1, 35-49, 2011.
- [188] D. Li, R. B. Kaner "Processable stabilizer-free polyaniline aqueous colloids" *Chem. Commun.* 26, 3286-3288, 2005.
- [189] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, "Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms" *Nano Lett.* 4, 3, 491-496, 2004.

- [190] Y. C. Yang, J. A. Baker, J. R. Ward, "Decontamination of chemical warfare agents" *Chem. Rev.* 92, 8, 1729-1743, 1992.
- [191] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, Y. Yang, "Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory" *Nano Lett.* 5, 6, 1077-1080, 2005.
- [192] B. J. Gallon, R. W. Kojima, R. B. Kaner, P. L. Diaconescu, "Palladium nanoparticles supported on polyaniline nanofibers as a semi-heterogeneous catalyst in water" *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 38, 7251-7254, 2007.
- [193] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, R. B. Kaner, "Nanostructured polyaniline sensors" *Chem. Eur. J.* 10, 6, 1314-1319, 2004.
- [194] A. Z. Sadek, C. O. Baker, D. A. Powell, W. Wlodarski, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, "Polyaniline nanofiber based surface acoustic wave gas sensors – effect of nanofiber diameter on H<sub>2</sub> response" *IEEE Sens. J.* 7, 2, 213-218, 2007.
- [195] C. O. Baker, B. Shedd, P. C. Innis, P. G. Whitten, G. M. Spinks, G. G. Wallace, R. B. Kaner, "Monolithic actuators from flash-welded polyaniline nanofibers" *Adv. Mater.* 20, 1, 155-158, 2008.
- [196] Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, G. Shi, "Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films" *ACS Nano* 4, 4, 1963-1970, 2010.
- [197] Z. Fan, Z. Wang, M. Duan, J. Wang, S. Wang, "Preparation and characterization of polyaniline/polysulfone nanocomposite ultrafiltration membrane" *J. Membr. Sci.* 310, 1-2, 402-408, 2008.
- [198] F. Masdarolomoor, P. C. Innis, S. Ashraf, R. B. Kaner, G. G. Wallace, "Nanocomposites of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)" *Macromol. Rapid. Commun.* 27, 23, 1995-2000, 2006.
- [199] R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, H. J. Ye, S. K. Manohar, J. G. Masters, G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "Spectroscopy and defect states in polyaniline" *Phys. Rev. B*, 41, 8, 5202-5213, 1990.
- [200] H. Yu, C. Wang, J. Zhang, H. Li, S. Liu, Y. Ran, H. Xia, "Cyclodextrin-assisted synthesis of water-dispersible polyaniline nanofibers by controlling secondary growth" *Mater. Chem. Phys.* 133, 1, 459-464, 2012.

- [201] G. Li, C. Zhang, Y. Li, H. Peng, K. Chen, "Rapid polymerization initiated by redox initiator for the synthesis of polyaniline nanofibers" *Polymer* 51, 9, 1934-1939, 2010.
- [202] L. J. Pan, L. Pu, Y. Shi, T. Sun, R. Zhang, Y. O. Zheng, "Hydrothermal synthesis of polyaniline mesostructures" *Adv. Funct. Mater.* 16, 10, 1279-1288, 2006.
- [203] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, "Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone" *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7, 2665-2671, 1991.
- [204] S. Sinha, S. Bhadra, D. Khastgir, "Effect of dopant type on the properties of polyaniline" *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 5, 3135-3140, 2009.
- [205] S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, "Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties" *Polym. Int.* 56, 7, 919-927, 2007.
- [206] D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, J. L. Brédas, B. Thémans, J. M. andré, R. Silbey, "Theoretical studies on polyaniline" *J. Chem. Phys.* 85, 8, 4584-4590, 1986.
- [207] Y. Xia, J. M. Wiesinger, A. G. MacDiarmid, "Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: Conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method" *Chem. Mater.* 7, 3, 443-445, 1995.
- [208] J. Stejskal, M. Trchová, "Aniline oligomers versus polyaniline" *Polym. Int.* 61, 2, 240-251, 2012.
- [209] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, J. Prokeš, I. Křivka, E. Tobolková, "Solid-state protonation and electrical conductivity of polyaniline" *Macromolecules* 31, 7, 2218-2222, 1998.
- [210] S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, P. V. Prabhakaran, "Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid" *J. Phys. Chem. Sol.* 67, 7, 1496-1501, 2006.



- [211] C. –T. Kuo, C. –H. Chen, “Characterization of polyaniline doped with diphenyl phosphate” *Synth. Met.* 99, 2, 163-167, 1999.
- [212] A. Kellenberger, E. Dmitrieva, L. Dunsch, “The stabilization of charged states at phenazine-like units in polyaniline under p-doping: an *in situ* ATR-FTIR spectroelectrochemical study” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 3411-3420, 2011.
- [213] A. Kapil, M. Taunk, S. Chand, “Preparation and charge transport studies of chemically synthesized polyaniline” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 21, 4, 399-404, 2010.
- [214] P. Singh, R. A. Singh, “Preparation and characterization of polyaniline structures via a interfacial polymerization method” *Synth. Met.* 162, 24, 2193-2200, 2012.
- [215] M. Trchová, J. Stejskal, “Polyaniline: the infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)” *Pure Appl. Chem.* 83, 10, 1803-1817, 2011.
- [216] E. Dmitrieva, L. Dunsch, “How linear is ‘linear’ polyaniline?” *J. Phys. Chem. B.* 115, 20, 6401-6411, 2011.
- [217] M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokeš, “Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline” *Synth. Met.* 101, 1-3, 840-841, 1999.
- [218] F. Wudl, R. O. Angus Jr., F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, A. J. Heeger, “Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline” *J. Am. Chem. Soc.* 109, 12, 3677-3684, 1987.
- [219] H. Yan, T. Ohta, N. Toshima, “Stretched polyaniline films doped by ( $\pm$ )-10-camphorsulfonic acid: anisotropy and improvement of thermoelectric properties” *Macromol. Mater. Eng.* 286, 3, 139-142, 2001.
- [220] J. P. Pouget, M. E. Józefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, “X-ray structure of polyaniline” *Macromolecules* 24, 3, 779-789, 1991.
- [221] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C-H. Lee, S-H. Lee, “Metallic transport in polyaniline” *Nature* 441, 4, 65-68, 2006.



- [222] K. S. Alva, K. A. Marx, S. K. Tripathy, J. A. Akkara, D. L. Kaplan, "Mechanistic study of enzyme catalyzed polymerization of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate using nuclear magnetic resonance spectroscopy" *Macromol. Rapid Commun.* 18, 2,133-137, 1997.
- [223] J. Laska, J. Widlarz, "Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight fractions of polyaniline" *Polymer* 46, 5, 1485-1495, 2005.
- [224] F. Lux, "Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings" *Polymer* 35, 14, 2915-2936, 1994.
- [225] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray diffraction procedures, Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, Estados Unidos de América, 1974.
- [226] M. R. Gizdavic-Nikolaidis, J. Bennett, Z. Zujovic, S. Swift, G. A. Bowmaker, "Characterization and antimicrobial efficacy of acetone extracted aniline oligomers" *Synth. Met.* 162, 13-14, 1114-1119, 2012.
- [227] S. A. Chen, H. T. Lee, "Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: structure and doping behavior" *Macromolecules* 26, 13, 3254-3261, 1993.
- [228] V. Luthra, R. Singh, S. K. Gupta, "Mechanism of dc conduction in polyaniline doped with sulfuric acid" *Curr. Appl. Phys.* 3, 219-222, 2003.
- [229] R. Singh, V. Arora, R. P. Tandon, S. Chandra, A. Mansingh, "Charge transport and structural morphology of HCl-doped polyaniline" *J. Mater. Sci.* 33, 2067-2072, 1998.
- [230] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, A. P. Monkman, "Conductivity studies of polyaniline doped with CSA" *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 8, 2991-3002, 1996.
- [231] W. W. Focke, G. E. Wnek, Y. Wei, "Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline" *J. Phys. Chem.* 91, 22, 5813-5818, 1987.
- [232] N. J. Pinto, P. L. Carrión, A. M. Ayala, M. Ortiz-Marciales, "Temperature dependence of the resistance of self-assembled polyaniline nanotubes doped with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid" *Synth. Met.* 148, 271-274, 2005.

[233] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Second edition, Ed. Clarendon Press, Oxford, Reino Unido, 34, 157, 1979.

[234] M. Ghosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee, "Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline" *Phys. Lett. A* 260, 1-2, 138-148, 1999.

[235] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions*, Ed. Taylor & Francis, Londres, Reino Unido, 1990.

[236] S. Roth, D. Carroll, *One-dimensional metals*, Second edition, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 141, 2004.



# SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO, A.C.

Barranca del Muerto No. 26 ( esq. Hércules), Col. Crédito Constructor, Del Benito Juárez. C. P. 03940 México, D. F.  
Tels. / Fax: 5662- 6823 y 5662- 6837. [www.sqm.org.mx](http://www.sqm.org.mx) [soquimex@prodigy.net.mx](mailto:soquimex@prodigy.net.mx)  
A. P. 19-376. Del. Benito Juárez. C. P. 03901, México, D. F.

México, D. F., a 03 de Junio de 2013.

**M. EN C. JORGE ENRIQUE OSORIO FUENTE**  
Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales  
ESIQIE-IPN  
[josorio@ipn.mx](mailto:josorio@ipn.mx)

Apreciado maestro Osorio Fuente:

Me es grato informarle que su trabajo intitulado “**Submicrometric fibrillar structures of codoped polyaniline obtained by cooxidation using the NaClO / ammonium peroxydisulfate system: synthesis and characterization**”, cuyos autores son: Jorge Enrique Osorio-Fuente,\* Carlos Gómez-Yáñez, María de los Ángeles Hernández-Pérez, and Mónica de la Luz Corea-Téllez (JMCS13034), ha sido aceptado para su publicación en el *Journal of the Mexican Chemical Society*.

Agradezco a usted haber considerado al *Journal of the Mexican Chemical Society* como órgano de difusión de su interesante trabajo.

Reciba un saludo cordial.

Atentamente,

Dr. Juvencio Robles García  
Editor del Journal of the  
Mexican Chemical Society



2009 = 21  
 2008 = 51  
 2007 = 28  
 Sum: 123

2009 = 37  
 2008 = 38  
 2007 = 42  
 Sum: 199

Calculation:  $\frac{\text{Cites to recent items}}{\text{Number of recent items}} = \frac{123}{199} = 0.618$

### Journal Self Cites ▲

The tables show the contribution of the journal's self cites to its impact factor. This information is also represented in the [cited journal graph](#).

|   |       |  |                |
|---|-------|--|----------------|
| <b>Total Cites</b>                                      | 183   | <b>Self Cites</b>  | 15 (8% of 183) |
| <b>Cites to Years Used in Impact Factor Calculation</b> | 23    | <b>Self Cites to Years Used in Impact Factor Calculation</b> | 1 (4% of 23)   |
| <b>Impact Factor</b>                                    | 0.280 | <b>Impact Factor without Self Cites</b>                      | 0.268          |

### Journal Immediacy Index ▲

Cites in 2012 to items published in 2012 = 9  
 Number of items published in 2012 = 67  
 Calculation:  $\frac{\text{Cites to current items}}{\text{Number of current items}} = \frac{9}{67} = 0.134$

### Journal Cited Half-Life ▲

The cited half-life for the journal is the median age of its items cited in the current JCR year. Half of the citations to the journal are to items published within the cited half-life.

**Cited Half-Life: 4.8 years**

Breakdown of the citations *to the journal* by the cumulative percent of 2012 cites to items published in the following years:

| Cited Year        | 2012 | 2011 | 2010  | 2009  | 2008  | 2007  | 2006  | 2005  | 2004  | 2003  | 2002-all |
|-------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| # Cites from 2012 | 9    | 7    | 16    | 21    | 51    | 28    | 27    | 8     | 3     | 0     | 13       |
| Cumulative %      | 4.92 | 8.74 | 17.49 | 28.96 | 56.83 | 72.13 | 86.89 | 91.26 | 92.90 | 92.90 | 100      |

#### Cited Half-Life Calculations:

The cited half-life calculation finds the number of publication years from the current JCR year that account for 50% of citations received by the journal. Read help for more information on the calculation.

### Cited Journal Graph ▲

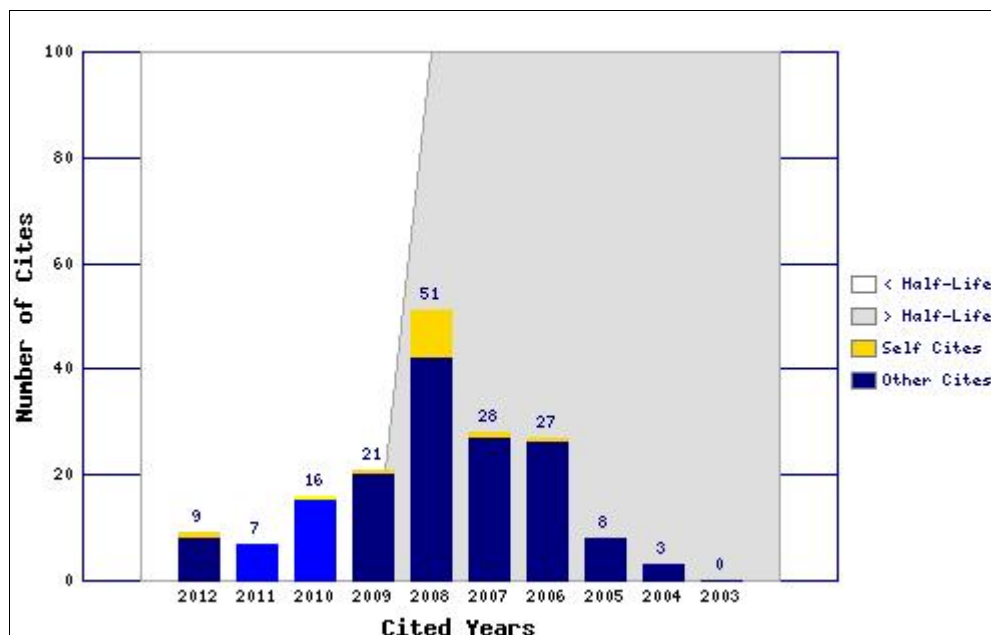
[Click here for Cited Journal data table](#)

This graph shows the distribution by cited year of citations to items published in the journal J MEX CHEM SOC.

#### Citations to the journal (per cited year)

- The white/grey division indicates the cited half-life (if < 10.0). Half of the journal's cited items were published more recently than the cited half-life.

- The top (gold) portion of each column indicates Journal Self Citations: citations to items in the journal from items in the same journal.



- The bottom (blue) portion of each column indicates Non-Self Citations: citations to the journal from items in other journals.

- The two lighter columns indicate citations used to calculate the Impact Factor (always the 2nd and 3rd columns).

### Journal Citing Half-Life ▲

The citing half-life for the journal is the median age of the items the journal cited in the current JCR year. Half of the citations in the journal are to items published within the citing half-life.

#### Citing Half-Life: >10.0 years

Breakdown of the citations *from the journal* by the cumulative percent of 2012 cites to items published in the following years:

| Cited Year        | 2012 | 2011 | 2010  | 2009  | 2008  | 2007  | 2006  | 2005  | 2004  | 2003  | 2002-all |
|-------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| # Cites from 2012 | 17   | 93   | 153   | 175   | 151   | 134   | 115   | 126   | 117   | 116   | 1211     |
| Cumulative %      | 0.71 | 4.57 | 10.92 | 18.19 | 24.46 | 30.02 | 34.80 | 40.03 | 44.89 | 49.71 | 100      |

#### Citing Half-Life Calculations:

The citing half-life calculation finds the number of publication years from the current JCR year that account for 50% of citations in the journal. Read help for more information on the calculation.

### Citing Journal Graph ▲

[Click here for Citing Journal data table](#)

This graph shows the distribution by cited year of citations from current-year items in the journal J MEX CHEM SOC.

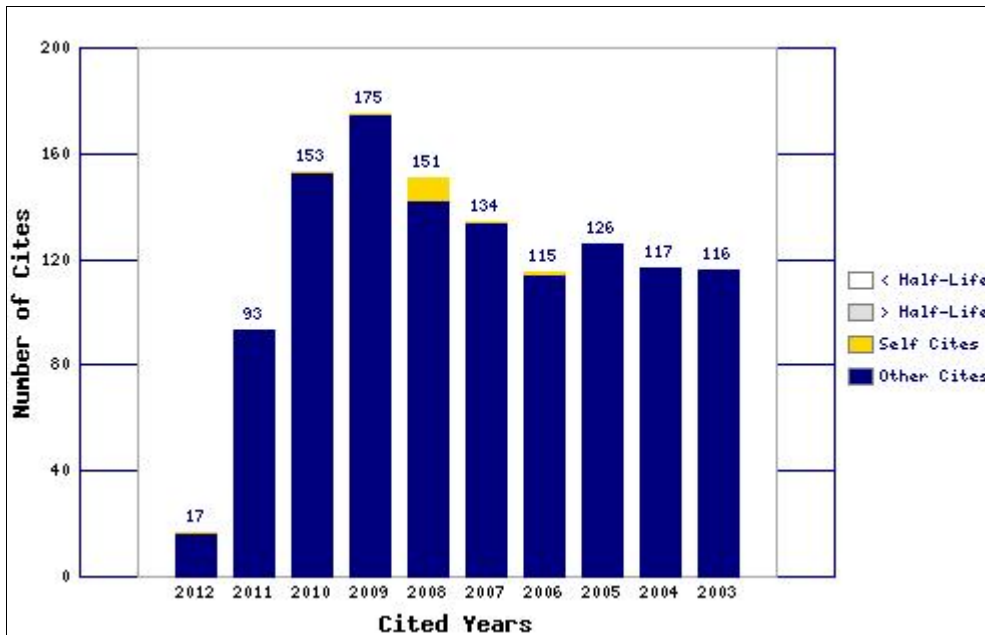
#### Citations from the journal (per cited year)

- The white/grey division indicates the citing half-life (if < 10.0). Half of the citations from the journal's current items are to items published more recently than the citing half-life.

- The top (gold) portion of each column indicates Journal Self-Citations: citations from items in the journal to items in the same journal.

- The bottom (blue) portion of each column indicates Non-Self Citations: citations from the

journal to items in other journals.



### Journal Source Data ▲

|                             | Citable items |         |          | Other items |
|-----------------------------|---------------|---------|----------|-------------|
|                             | Articles      | Reviews | Combined |             |
| Number in JCR year 2012 (A) | 66            | 1       | 67       | 3           |
| Number of references (B)    | 2347          | 60      | 2407     | 1.00        |
| Ratio (B/A)                 | 35.6          | 60.0    | 35.9     | 0.3         |

[Acceptable Use Policy](#)  
Copyright © 2013 [Thomson Reuters](#).



Published by Thomson Reuters

**Submicrometric fibrillar structures of codoped polyaniline obtained by co-oxidation using the NaClO / ammonium peroxydisulfate system: synthesis and characterization**

Jorge Enrique Osorio-Fuente,<sup>1\*</sup> Carlos Gómez-Yáñez,<sup>1</sup> María de los Ángeles Hernández-Pérez,<sup>1</sup> and Mónica de la Luz Corea-Téllez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738, México, D. F. josorio@ipn.mx

<sup>2</sup>Departamento de Formación Básica, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, CP 07738, México D. F.



**Abstract:** A mixture of ammonium peroxydisulfate and sodium hypochlorite (NaClO) (co-oxidating system) were used to obtain polyaniline (PANi) doped with HCl and camphorsulfonic acid (CSA) (co-doping). The effect of HCl/CSA ratio added during polymerization on structure, morphology and electrical conductivity of the conducting polymer was investigated. When NaClO is used, the polymerization rate is substantially increased and the morphology changes from micrometric granular to nanometric fibrillar. CSA was used as complementary dopant but also to improve the solubility of PANi in common solvents. However, results suggest that quinone-like heterocycles containing carbonyl radicals as well as phenazine-type aromatic rings might be impeding an efficient doping in detriment of the conductivity.

**Keywords:** Polyaniline, Nanofibers, Codoping, Co-oxidant.

**Resumen:** El sistema de oxidación complementaria persulfato de amonio-hipoclorito de sodio (NaClO) se utilizó en la síntesis de polianilina (PANi) codopada con ácido clorhídrico y ácido canforsulfónico (ACS). Se investigó el efecto de la relación HCl/ACS presente durante la polimerización en la estructura, morfología y conductividad eléctrica del polímero conductor. Cuando se adiciona NaClO, la velocidad de polimerización aumenta notablemente y la morfología cambia de gránulos micrométricos a fibras en el rango de nanómetros. El ACS se empleó como dopante complementario y también para optimizar la solubilidad de la PANi en solventes comunes. No obstante, los resultados sugieren que los heterociclos quinonoides conteniendo radicales carbonilo así como anillos aromáticos tipo fenazina podrían obstaculizar un dopaje eficiente en detrimento de la conductividad.

**Palabras clave:** Polianilina, Nanofibras, Codopaje, Co-oxidante.

## Introduction

Among semiconducting polymers, polyaniline (PANi) has attracted special interest due to its ease of synthesis, low cost, good optical and electrical properties added to its excellent environmental stability [1]. PANi was synthesized for the first time in 1862 [2] and it has been extensively studied since 1980 [3,4]. This polymer has potential applications for electronic and optical devices such as LEDs, diodes, solar cells, sensors, rechargeable batteries and fuel cells [5-10]. Synthesis can be accomplished either by electrochemical or chemical oxidative techniques [11]. In the last case, polymerization is carried out in an aqueous solution of an oxidant and a strong acid that acts as dopant [12]. The final product of polymerization is the protonated emeraldine salt (ES) which is insoluble in common solvents as well as infusible, therefore, it is difficult to process by the techniques commonly applied to commercial polymers.

Several techniques [13] have been proposed in order to improve PANi solubility and hence, processability. One of these methods is the use of alkyl sulfonic acids, like dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) or camphorsulfonic acid (CSA) [14,15]. The use of these acids has resulted in PANi with high conductivities, up to  $10^2$  S/cm. Also, the introduction of alkyl sulfonic acid groups in the main chain of the polymer enhances the solubility in common solvents such as benzene, chloroform, toluene or even in water [16]. However alkyl sulfonic acids are expensive reagents. Ruckenstein and Yin [17,18] introduced codoping, i. e. simultaneous use of either DBSA or CSA along with a cheap acid like HCl showing that it is possible to obtain PANi with good conductivity and good solubility.

PANi conductivity can be improved even more by the manipulation of microstructural features. One-dimensional submicrometric PANi such as rods, wires, tubes, belts and fibers present better conductivities [19] when compared to particles showing irregular shapes which are commonly seen in PANi [20]. Moreover, fibrillar microstructures have potential applications as conducting polymeric molecular wires [21], superhydrophilic and superhydrophobic devices [22], chemical sensors [23], actuators [24] and biosensors [25]. It has been observed that nanofibers are produced during the first stage of polymerization, even during the conventional synthesis [26]. However, when polymerization goes on, initial fibers evolve to form granules with an irregular morphology. The abundance of nanofibers is then, determined by polymerization kinetics [27]. Based on this idea, Li and Li [28] obtained PANi nanofibers, using sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ ) instead ammonium peroxydisulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (APS) as initiator in order to speed up the process suppressing the granule formation stage. Polymerization takes less of an hour, achieving conductivities up to 2.76 S/cm. In comparison, 5 hours were necessary to achieve the same value of conductivity by using APS as oxidant. Employing a mixture of sodium hypochlorite ( $\text{NaClO}$ ) and APS, Rahy et al. [29] synthesized PANi nanofibers of few micrometers in length, and 40 nm or less in diameter, showing high conductivity (24.4 S/cm) and a narrow molecular weight distribution. This method has the advantage that it is possible to use commercial bleach instead of  $\text{NaClO}$  reagent grade to obtain PANi nanofibers.

The intention of this work was to produce PANi combining the advantages provided by CSA and HCl as dopants, and the mixtures of oxidants ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{NaClO}$ ). The combination of dopants could control the morphology of PANi, besides the conductivity, whereas the polymerization rate could be controlled with the mixture of oxidants.

## Results and discussion

UV-VIS spectra of the polyaniline samples are shown in figure 1. In all cases, three peaks were observed; the first in the range of 350 – 360 nm, the second in 470 – 480 nm, and the third one in 845 – 850 nm for codoped PANi samples (figures 1a and 1b). For codoped – co-oxidized PANi samples the peaks are in 320 – 335 nm, 460 – 470 nm, and 840 – 850 nm (figures 1c and 1d). The region from 350 to 360

nm has been assigned to  $\pi - \pi^*$  transition in the benzenoid structures [31] and the peak in the medium region has been assigned to polaron band transition of the PANi main chain [32]. These two peaks are overlapped in all cases, forming a shoulder, which is characteristic of PANi with HCl+CSA codoping [18]. The peak at the highest wavelength value has been attributed to the  $\pi$  to the localized polaron band transition of doped PANi [33]. As it is observed in figure 1 this peak is wide and suggests that the sites, along the main chain where dopant ions can be allocated, are not saturated, that means there is a partial doping situation [34]. Highly doped PANi would show a very well defined and intense peak around 850 nm along with a free-carrier tail extending into the near-infrared region [34].

To determine the band gap, the following expression was used

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Where  $\Delta E$  is band gap energy,  $h$  is Planck's constant,  $c$  is velocity of light and  $\lambda$  is the wavelength corresponding to the  $\pi - \pi^*$  transition [35]. The computed band gap values are listed in table

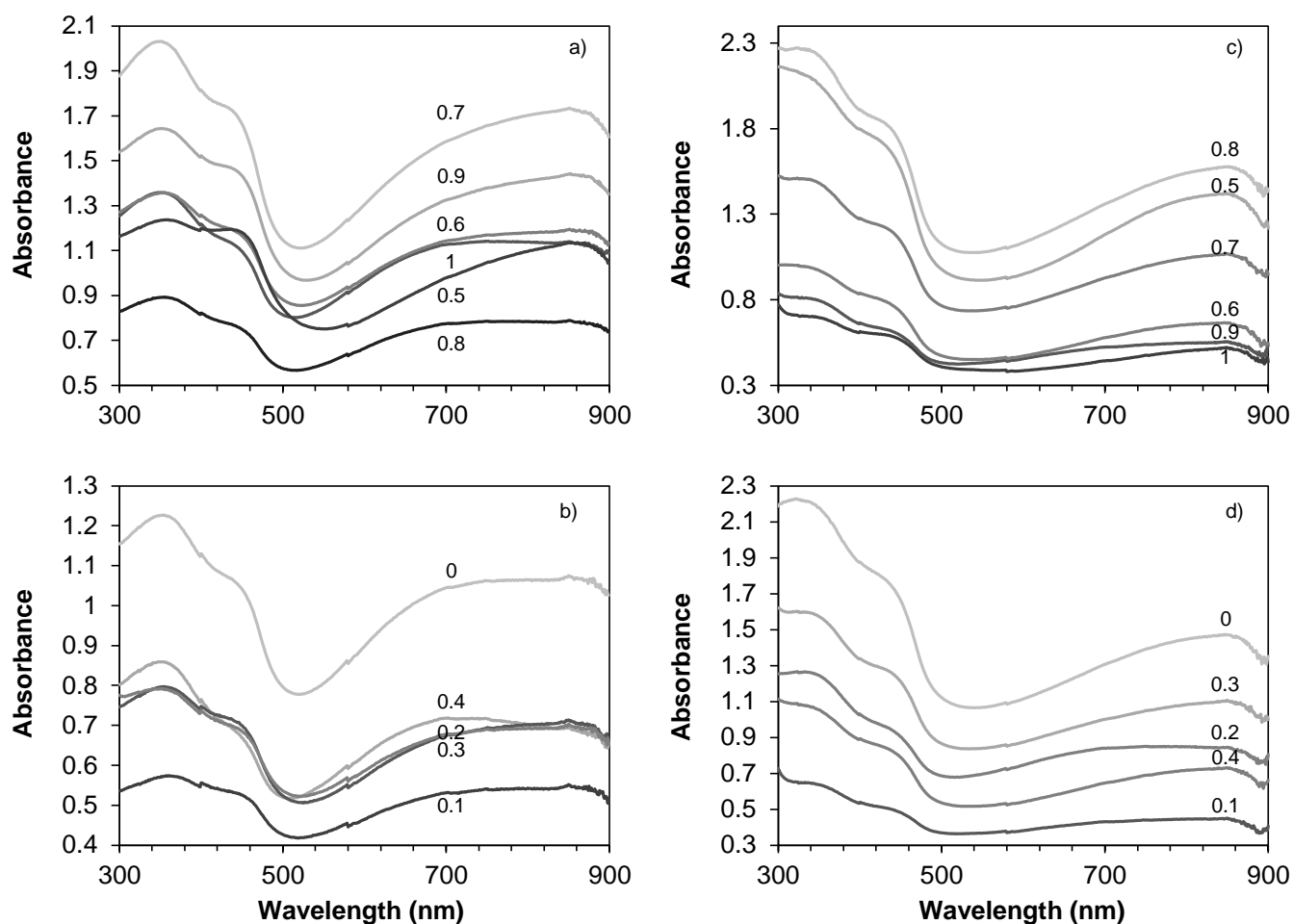
**Table 1.** Calculated energy band gap values.

| HCl/CSA | $\Delta E, \pi - \pi^*$ (eV)<br>codoped PANi | $\Delta E, \pi - \pi^*$ (eV)<br>codoped – co-oxidized<br>PANi |
|---------|--|---|
| 0.0/1.0 | 3.53   | 3.77  |
| 0.1/0.9 | 3.54   | 3.72  |
| 0.2/0.8 | 3.49   | 3.71  |
| 0.3/0.7 | 3.54   | 3.70  |
| 0.4/0.6 | 3.52   | 3.74  |
| 0.5/0.5 | 3.46   | 3.70  |
| 0.6/0.4 | 3.54   | 3.85  |
| 0.7/0.3 | 3.50   | 3.76  |
| 0.8/0.2 | 3.54   | 3.72  |
| 0.9/0.1 | 3.46   | 3.73  |
| 1.0/0.0 | 3.51   | 3.86  |

For PANi doped with alkyl sulfonic acids values of band gap are in the range of 3.88 - 4.51 eV [36] so the values shown in table 1 are in good agreement with those previously reported. There is not a simple relationship between the  $E_g$  values and the HCl/CSA ratios in either the codoped or codoped-cooxidated groups. However, when NaClO is used a clear increment in the  $E_g$  is observed in table 1 which indicates that the effective conjugation  $\pi - \pi^*$  decreases [36]. This increment has been related to a stretching in the atomic bonds along the PANi molecule [37]. NaClO is not only increasing the polymerization rate, it is

promoting, possibly, the tail-to-tail coupling between the aniline radical cations during polymerization [38]. This kind of polymerization produces an increase in the torsion angle between the adjacent phenyl rings [36,37] by stretching the atomic bonds due to reaction through *ortho* position [38,39] leading to further oxidation with eventual production of phenazine-type moieties along the backbone of the conducting polymer [40].

In sake of clarity figure 2 shows some ATR-FTIR spectra of the as-synthesized PANi samples which were selected to show the main features. The wavenumbers of the observed peaks are listed in detail in tables 2 and 3 and they also show the molecular structures that have been associated to the different peaks.



**Fig. 1** UV-Vis spectra of PANi samples: codoped (a and b), codoped – co-oxidized (c and d). Fractional number refers to CSA content (mol fraction) in HCl/CSA ratio.

As observed in table 2, the peak at  $1740\text{ cm}^{-1}$  is not present for the sample with dopant ratio of 0.7/0.3. One possible explanation assumes that the carbonyl species causing the strong infrared absorption at  $1740\text{ cm}^{-1}$  are those present in oligomers containing quinone-like heterocycles produced during polymerization [51].

On one side, when  $[\text{CSA}] < 0.3$ , the PANi molecule is doped with HCl and acquires a coiled conformation. CSA molecule cannot be attached to the former PANi molecule because closely conformation and bulky size of CSA molecule. The reactive site is not sufficiently exposed, slowing polymerization rate [18]. CSA is discarded during filtering process and due to the slow polymerization quinone-like oligomers are produced.

On the other side, when  $[\text{CSA}] > 0.3$ , there is enough CSA to dope the polymer main chain stretching, in this way, the molecule and making the CSA-doped macromolecules less coiled. However, these bulky CSA functional groups attached in the main chain impose a steric hindrance to the system also producing low weight chains by slowing polymerization rate [18] which favors, again, the quinone-like oligomer formation.

At  $[\text{CSA}] = 0.3$  the molecules will be less coiled because CSA moieties, but enough reactive because they are more exposed and contain HCl-doped units which react more easily [17,18]. Thus, polymerization rate is fast enough to produce long chains, preventing the production of oligomers containing quinone-like units. So the peak at  $1740\text{ cm}^{-1}$  does not appear.

The peak at  $1370\text{ cm}^{-1}$  has been assigned to the C=N stretching vibration mode in phenazine-type ring [41] and this peak is not present in the 0.7/0.3 – 0.4/0.6 codoped PANi samples (see table 2). This absence suggests that in the former HCl/CSA ratios there is not phenazine-type aromatic ring production during polymerization. When values of wavelength are compared between table 2 and 3, it is evident a slight red-shift of the peaks of one group with respect to the other. This red shift is related with transformation of quinone diimine structure to semiquinone radical cations [42].

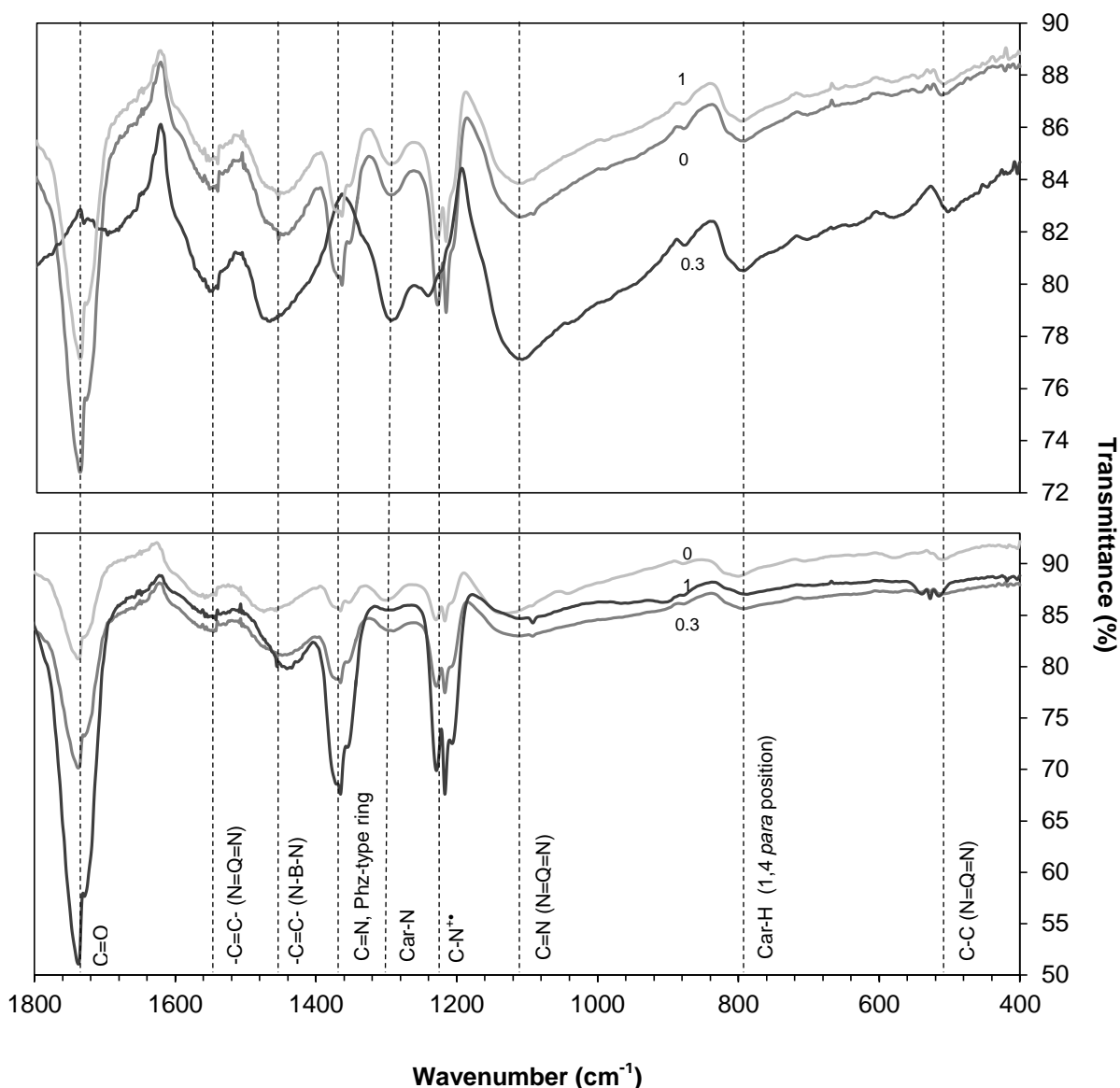
**Table 2.** Main peaks observed in codoped PANi samples and assignments.

| HCl/ACS | Carbonyl | -C=C-<br>(N=Q=N) | -C=C-<br>(N-B-N) | C=N in<br>Phz-type<br>ring | C <sub>ar</sub> -N,<br>secondary<br>aromatic<br>amine | C-N** in<br>polaron<br>lattice | C=N<br>(N=Q=N)<br>-SO <sub>3</sub> H,<br>-SO <sub>4</sub> H | C <sub>ar</sub> -H,<br>disubstituted<br>benzene<br>(1,4) | C-C,<br>Quinoid |
|---------|----------|------------------|------------------|----------------------------|---|--------------------------------|---|--|-----------------|
| 0.0/1.0 | 1740     | 1560             | 1460             | 1370                       | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 510             |
| 0.1/0.9 | 1740     | 1560             | 1460             | 1370                       | 1300  | 1230                           | 1110  | 790  | 510             |
| 0.2/0.8 | 1740     | 1560             | 1460             | 1370                       | 1300  | 1230                           | 1110  | 790  | 510             |
| 0.3/0.7 | 1740     | 1560             | 1470             | 1370                       | 1300  | 1230                           | 1110  | 790  | 510             |
| 0.4/0.6 | 1740     | 1560             | 1480             | -----                      | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 0.5/0.5 | 1740     | 1560             | 1480             | -----                      | 1300  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 0.6/0.4 | 1740     | 1550             | 1470             | -----                      | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 0.7/0.3 | -----    | 1560             | 1460             | -----                      | 1280  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 0.8/0.2 | 1740     | 1560             | 1460             | 1370                       | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 0.9/0.1 | 1740     | 1550             | 1460             | 1370                       | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |
| 1.0/0.0 | 1740     | 1550             | 1460             | 1370                       | 1290  | 1230                           | 1110  | 790  | 500             |

**Table 3.** Main peaks observed in codoped – co-oxidized PANi samples and assignments.

| HCl/ACS | Carbonyl | -C=C-<br>(N=Q=N) | -C=C-<br>(N-B-N) | C=N in<br>Phz-<br>type<br>ring | C <sub>ar</sub> -N,<br>secondary<br>aromatic<br>amine | C-N** in<br>polaron<br>lattice | C=N<br>(N=Q=N)<br>-SO <sub>3</sub> H | C <sub>ar</sub> -H,<br>disubstituted<br>benzene<br>(1,4) | C-C,<br>Quinoid |
|---------|----------|------------------|------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|
| 0.0/1.0 | 1730     | 1550             | 1480             | 1370                           | 1310  | 1230                           | 1130                                 | 800  | 520             |
| 0.1/0.9 | 1730     | 1550             | 1430             | 1380                           | 1300  | 1230                           | 1120                                 | 790  | 500             |
| 0.2/0.8 | 1730     | 1550             | 1430             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1120                                 | 790  | 520             |
| 0.3/0.7 | 1730     | 1550             | 1430             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1120                                 | 790  | 520             |
| 0.4/0.6 | 1730     | 1550             | 1430             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1120                                 | 790  | 520             |
| 0.5/0.5 | 1730     | 1540             | 1430             | 1370                           | 1310  | 1230                           | 1130                                 | 800  | 520             |
| 0.6/0.4 | 1730     | 1540             | 1460             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1120                                 | 800  | 500             |
| 0.7/0.3 | 1730     | 1540             | 1440             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1110                                 | 790  | 510             |
| 0.8/0.2 | 1730     | 1540             | 1440             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1110                                 | 790  | 510             |
| 0.9/0.1 | 1730     | 1540             | 1440             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1110                                 | 790  | 510             |
| 1.0/0.0 | 1730     | 1530             | 1440             | 1370                           | 1300  | 1230                           | 1110                                 | 790  | 510             |

Selected X-ray diffraction patterns are shown in figures 3 and 4. The patterns in figure 3 present the peak at around  $2\theta=25^\circ$  which has been widely reported and it is assigned to the periodicity due to the stacking of polymer chains in the perpendicular direction of the chain axis [43]. According to Klug and Alexander [44] the interchain distance, R, is given by  $R=5\lambda/8\sin\theta$ , where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation and  $\theta$  is the Bragg angle. In this case where  $2\theta=25^\circ$ , the interchain distance is in the range 4.33 – 4.43 Å, which is in agreement with values previously reported [36,45].



**Fig. 2** ATR-FTIR spectra of PANi samples, fingerprint region: codoped (above), codoped – co-oxidized (below). Fractional number refers to CSA content (mol fraction) in HCl/CSA ratio.

Two more peaks can be observed; one at around  $15.4^\circ$  and other at around  $21.4^\circ$ . These peaks along with that in  $25^\circ$  match with the pattern of an orthorhombic structure [46] reflecting in the planes (001), (010) and (100). Some codoped–co-oxidized PANi diffraction plots (figure 4) show three additional peaks: at around  $32^\circ$ , at  $45.5^\circ$  and  $56.5^\circ$  which coincide with those peaks observed by Rahy



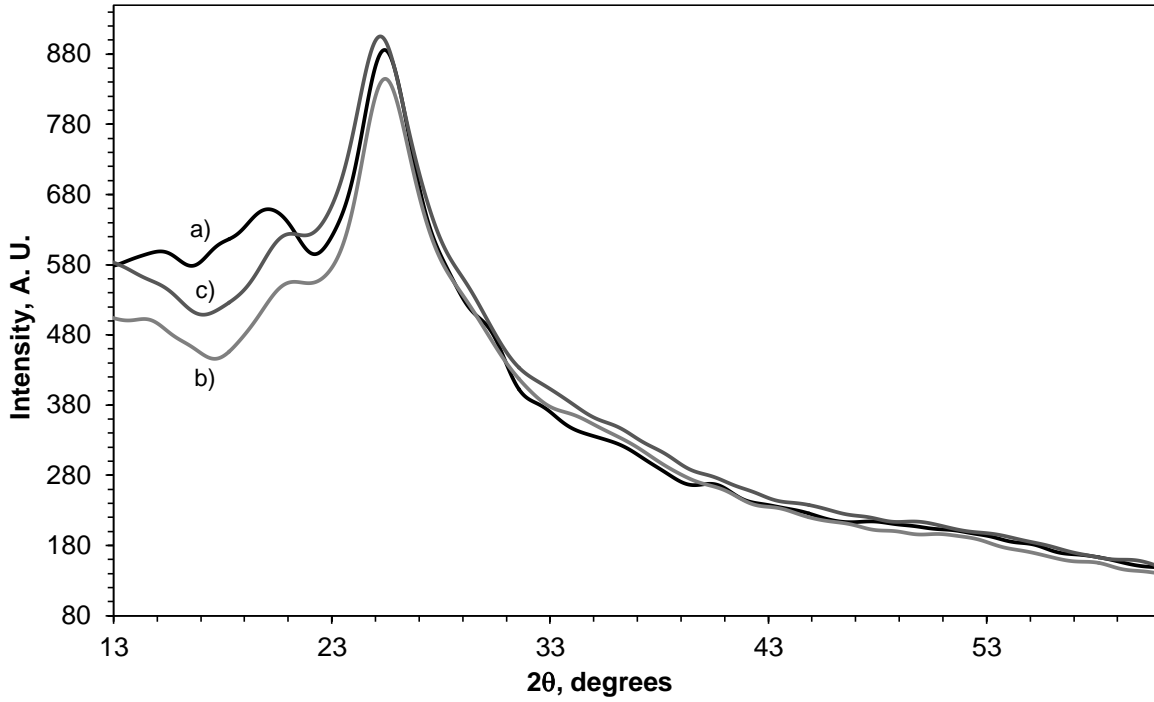
et al. [29]. When these additional reflections appear in the diffractogram, the intensity of the peak at  $25^\circ$  diminishes and other two peaks are observed at around  $22.5$  and  $28^\circ$ . Former is related with loss of crystallinity, involving predominance of insulating amorphous phase over crystalline conducting phase [47] and suggests that these polymers are constituted by low molecular weight, short chain oligoanilines [48].

SEM micrographs of codoped and codoped-cooxidized PANi are shown in figure 5. The figure 5a shows a micrometric flake-like morphology, while in figure 5b can be seen a morphology essentially formed by small aggregates. The aggregate size is  $\sim 0.35 \mu\text{m}$ . When coinitiators along codopants are used, morphology acquires a fiber-like structure, as can be seen on figures 5c and 5d. From these pictures, one can find that the average diameter of the fibers in the two HCl/CSA ratios is  $\sim 80 - 100 \text{ nm}$  for 0.4/0.6 ratio and  $\sim 60 - 90 \text{ nm}$  for 0.2/0.8 ratio. In both cases, the average length of the fibrillar structures is found to be between  $300 \text{ nm}$  and  $500 \text{ nm}$ . Thus, higher CSA content promotes thinner fibers and a more uniform morphology. This can be attributed to the secondary growth of the initially formed nanofibers [47]. Average diameters of the fibers are wider than those reported previously in literature [28, 49, 50].

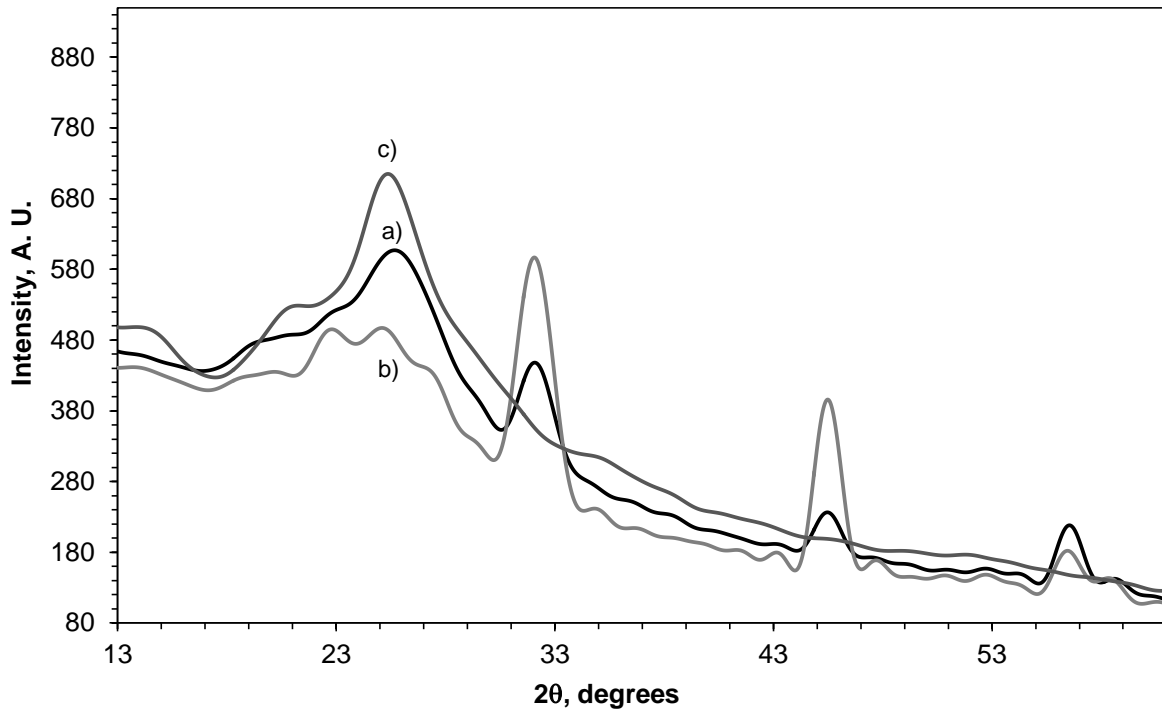
Figure 6 presents curves of conductivity as a function of HCl/CSA ratio for codoped PANi and codoped – cooxidized PANi pellets. Experimental error was determined to be of around  $\pm 0.022 \text{ S/cm}$  (see experimental section), this value suggests that the trend in the conductivity measurements shown in figure 6 is repeatable.

It was expected that some molecular and microstructural characteristics of PANi samples should influence strongly the conductivity. Codoped-cooxidized samples have a wider band gap, higher oxidation value and lower crystallinity as compared to the codoped samples which suggests that codoped-cooxidized samples should exhibit lower conductivity. However, these last samples also present fibrillar structure that should have some improvement on the conductivity with respect to the codoped samples.

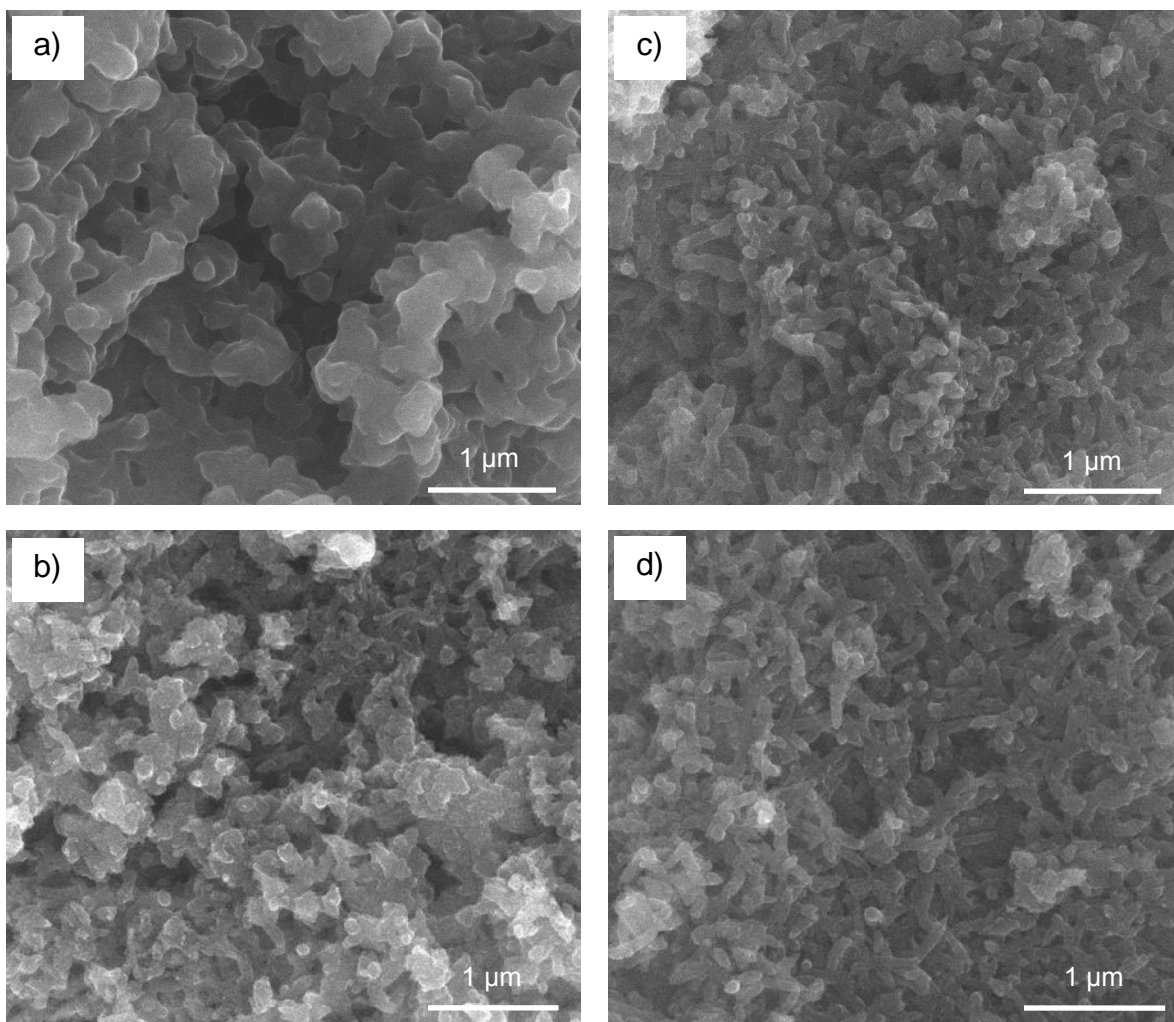




**Fig. 3** X-ray diffraction patterns of codoped PANi: a) HCl-doped; b) 0.5/0.5 HCl/CSA ratio; c) CSA-doped.



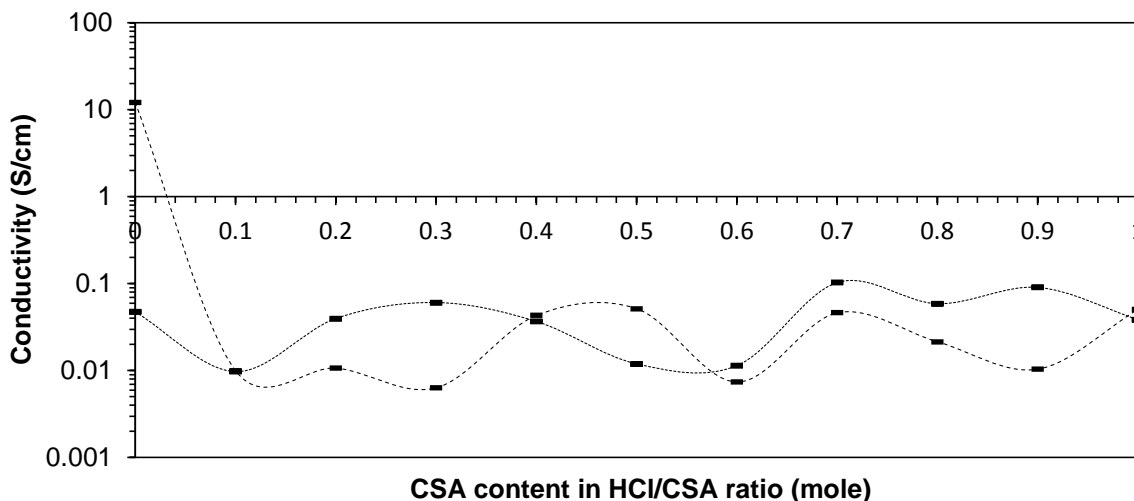
**Fig. 4** X-ray diffraction patterns of codoped-cooxidized PANi: a) HCl-doped; b) 0.5/0.5 HCl/CSA ratio; c) CSA-doped.



**Fig. 5** SEM images of a) codoped PANi with 0.4/0.6 HCl/CSA ratio and b) 0.2/0.8 ratio; c) codoped – co-oxidized PANi with 0.4/0.6 and d) 0.2/0.8, respectively.

These two contrary trends presented in codoped-cooxidized samples could explain why conductivity in both groups of samples is quite similar as observed in figure 6. Still, conductivity values are rather lower than expected according to some reports [28, 29, 50]. It seems that additions of CSA or the use of NaClO are in detriment of conductivity because the sample oxidized only with APS and doped with HCl presented, by far, the highest conductivity. These results suggest that the factor controlling conductivity is the effective doping. That is, secondary reactions are, somehow, impeding the incorporation of dopant into the main chain. The production of different oligomers during polymerization of PANi has been observed

[51,52]. Among these oligomers, species containing carbonyl radicals, such as quinone-like heterocycles, have been reported to prevent acid doping [53].



**Fig. 6** Conductivity at room temperature versus CSA content in HCl/CSA ratio. Codoped PANi (dashed line), codoped – cooxidized PANi (dotted line).

## Conclusions

(1) Polyaniline codoped with CSA and HCl, showing a nano fiber-like structure could be synthesized by the *in situ* chemical polymerization of aniline hydrochloride, using ammonium peroxydisulfate and sodium hydrochloride as coiniciators. (2) The morphology of codoped PANi changes from micrometric granular to nanometric fibrillar when sodium hypochlorite is used. (3) The use of sodium hypochlorite resulted in PANi samples with wider band gap as compared to the samples oxidized only with APS. (4) The results suggest that dopants are not incorporated into the main chain in efficient way in detrimental of conductivity due probably, to the presence of oligomers containing quinone-like heterocycles and phenazine-type aromatic rings.

## Experimental

### Reagents

Aniline hydrochloride (Fluka) was used as received. Ammonium peroxydisulfate (Sigma-Aldrich), sodium hypochlorite 15% (Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (Fermont) and camphorsulfonic acid (Fluka) were analytical grade and used without further purification. Distilled water was used in all experiments.

### Synthesis

Polyaniline was synthesized according to the procedure described by Stejskal and Gilbert [30]: aniline hydrochloride (2.59 g, 20 mmol) was dissolved in 100 mL distilled water by magnetic stirring in a 250 mL beaker. Hydrochloric acid and camphorsulfonic acid in selected HCl/CSA ratios (in such a way that moles (CSA+HCl) / moles aniline hydrochloride = 1) were added, while stirring, to previous solution [18] (see table 4). A solution of ammonium peroxydisulfate (APS) (5.71 g, 25 mmol) in 100 mL distilled water was added slowly, without stirring, to the former aniline mixture, followed by quick addition of 25 mL of an aqueous sodium hypochlorite (5 wt%) solution [29], being APS to NaClO molar ratio equivalent to 1.18:1. It was considered that polymerization started at this point and it was allowed to continue for 25 minutes at room temperature. Aniline monomer to ammonium peroxydisulfate molar ratio was kept to 1:1.25 [30]. Alternatively, codoped PANi without NaClO was synthesized. Polymerization was carried out in 60 minutes and the HCl/CSA ratios in table 4 were used. In each case, the resulting dark-green solids were filtered and washed with hydrochloric acid [1 M] and distilled water until the filtrate became colorless. Finally, powders were dried in an oven at 80 °C overnight.

**Table 4.** HCl/CSA molar ratios in the feed. Round brackets are for moles and square brackets refer to mass in grams.

| HCl | CSA | CSA ( $\times 10^{-3}$ mol)[g] | HCl ( $\times 10^{-3}$ mol)[g] |
|-----|-----|--------------------------------|--------------------------------|
| 1   | 0   | (0) [0]                        | (20) [0.73]                    |
| 0.9 | 0.1 | (2) [0.46]                     | (18) [0.66]                    |
| 0.8 | 0.2 | (4) [0.93]                     | (16) [0.58]                    |
| 0.7 | 0.3 | (6) [1.39]                     | (14) [0.51]                    |
| 0.6 | 0.4 | (8) [1.86]                     | (12) [0.44]                    |
| 0.5 | 0.5 | (10) [2.32]                    | (10) [0.37]                    |
| 0.4 | 0.6 | (12) [2.79]                    | (8) [0.29]                     |
| 0.3 | 0.7 | (14) [3.25]                    | (6) [0.22]                     |
| 0.2 | 0.8 | (16) [3.72]                    | (4) [0.15]                     |
| 0.1 | 0.9 | (18) [4.18]                    | (2) [0.073]                    |
| 0   | 1   | (20) [4.65]                    | (0) [0]                        |

## Characterization

### UV-Visible spectroscopy

Absorbance spectra from 300 to 900 nm were obtained by a Perkin-Elmer Lambda 35 spectrometer using a set of paired cells of 1 cm of optical path length made of quartz glass. Each sample (0.001 g) was dissolved in 20 mL of distilled water in an ultrasonic bath.

### FTIR-ATR (attenuated total reflection) spectroscopy

Transmission FTIR spectra of PANi powder samples were directly examined in an ATR accessory attached to a Perkin-Elmer System 2000 spectrometer. Spectra were recorded in the 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  region and were corrected for  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  content in the optical path.

### XRD analysis

Measurements were carried out in a Bruker Focus D8 X-Ray diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. X-Ray diffraction patterns were recorded from  $5^\circ$  to  $70^\circ$  at the speed of  $8^\circ/\text{min}$ .

### Scanning electron microscopy

The morphology of the powders was observed using a field emission SEM JEOL JSM-6701F without conductive coating on samples at a 15 kV acceleration voltage.

### Conductivity measurements

PANi powders were uniaxially pressed (1.47 MPa) by using a steel die to form pellets of 12.4 mm in diameter. The samples were masked and coated with a Au-Pd coating by using a Denton Vacuum Desk V sputtering system, in order to obtain a centered contact of 5 mm in diameter on both sides. Cooper leads were attached to Au-Pd contact employing silver paste. Resistance measurements were done using a common digital multimeter. Conductivity was determined by standard Van der Pauw two-probe method. A statistical study based on Student's  $t$ -distribution with 95% of confidence was conducted to establish the experimental error in the conductivity measurements. This study consisted in the manufacture of 10 samples synthesized independently one of the other, and the ratio 0.6/0.4 HCl/CSA was arbitrarily chosen without NaClO, that is, all samples nominally had the same composition. Then, conductivity measurements were carried out and the values statistically treated. The result was  $\sigma = 6.8 \times 10^{-2} \pm 2.2 \times 10^{-2}$  S/cm. The same exactly procedure was done on 10 samples with 0.6/0.4 HCl/CSA ratio but in this case using NaClO (co-oxidated) and the result was  $\sigma = 1.6 \times 10^{-2} \pm 2.8 \times 10^{-3}$  S/cm.

## Acknowledgements

J. E. O. F. is grateful for scholarships granted by CONACyT (229127) and IPN. Authors thank to Mr. Víctor Ramos and Mr. Gerardo González from Metallurgical and Materials Engineering Department – ESIQIE for DRX measurements and SEM micrographs, respectively.

## References

- [1] Ameen, S.; Akhtar, M. S.; Husain, M. *Sci. Adv. Mater.* **2010**, *2*, 441-462.
- [2] Letheby, H. *J. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 161-163.
- [3] Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *111*, 111-114.
- [4] Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139-182.
- [5] Gaponik, N. P.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1787-1789.
- [6] Zhao, C.; Xing, S.; Yu, Y.; Zhang, W.; Wang, C. *Microelectron. J.* **2007**, *38*, 316-320.
- [7] Liu, Z.; Zhou, J.; Xue, H.; Shen, L.; Zang, H.; Chen, W. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 721-723.
- [8] Kim, J. S.; Sohn, S. O.; Huh, J. S. *Sensor Actuator B* **2005**, *108*, 409-413; Hosseini, S. H.; Entezami, A. A. *Polym. Advan. Technol.* **2001**, *12*, 482-493; Joshi, S. S.; Lokhande, C. D.; Han, S. H. *Sensor Actuator B* **2007**, *123*, 240-245; Muthukumar, C.; Kesarkar, S. D.; Srivastava, D. N. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *602*, 172-180.
- [9] Desilvestro, J.; Scheifele, W.; Haas, O. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2727-2736.
- [10] Qiao, Y.; Li, C. M.; Bao, S. J.; Bao, Q. L. *J. Power Sources* **2007**, *170*, 79-84.
- [11] Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, *82*, 2385-2400.
- [12] Shirakawa, H. *Synth. Met.* **2001**, *125*, 3-10.
- [13] Gustafsson, G.; Cao, Y.; Tracy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477-479; Bay, R. F. C.; Armes, S. P.; Pickett, C. J.; Ryder, K. S. *Polymer* **1991**, *32*, 2456-2460; Samuelson, L. A.; Anagnostopoulos, A.; Alva, K. S.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4376-4378; Chevalier, J. W.;



Bergeron, J. Y.; Dao, L. H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3325-3331 ; Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7939-7940.

[14] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1992**, *48*, 91-97.

[15] Cao, Y.; Smith, P. *Polymer* **1993**, *34*, 3139-3143.

[16] Chen, S. A.; Hwang, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7939-7940.

[17] Yin, W.; Ruckenstein, E.; *Synth. Met.* **2000**, *108*, 39-46.

[18] Ruckenstein, E.; Yin, W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 80-85.

[19] Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, Nikhil K.; Lee, J. H.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 783-810.

[20] Avlyanov, J. K.; Josefowicz, J. Y.; MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* **1995**, *73*, 205-208. Huang, J.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 851-855.

[21] Wu, C. G.; Bein T. *Science* **1994**, *264*, 1757-1759.

[22] Chiou N. R.; Lu C.; Guan J.; Lee L. J.; Epstein A. *J. Nat. Nanotech.* **2007**, *2*, 354-357.

[23] Virji S.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 491-496.

[24] Baker, C. O.; Shedd, B.; Innis, P. C.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace G. G.; Kaner, R. B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 155-158.

[25] Sukeerthi S.; Contractor A. Q. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2231-2236.

[26] Huang, J. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 15-27.

[27] Chien, J. C. W.; Yamashita, Y.; Hirsch, J. A.; Fan, J. L.; Schen, M. A.; Karasz, F. E. *Nature* **1982**, *299*, 608-611.

[28] Li, X.; Li, X. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2011-2014.

[29] Rahy, A.; Sakrout, M.; Manohar, S.; Cho, S. J.; Ferraris, J.; Yang, D. *J. Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4808-4814.

[30] Stejskal, J.; Gilbert, R. G. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 857-867.

[31] McCall, R. P.; Ginder, J. M.; Leng, J. M.; Ye, H. J.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Asturias, G. E.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 5202-5213.

[32] Yu, H.; Wang, C.; Zhang, J.; Li, H.; Liu, S.; Ran, Y.; Xia, H. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 459-464.

[33] Li, G.; Zhang, C.; Li, Y.; Peng, H.; Chen, K. *Polymer* **2010**, *51*, 1934-1939.

- [34] Pan, L. J.; Pu, L.; Shi, Y.; Sun, T.; Zhang, R.; Zheng, Y. D. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1279-1288.
- [35] Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1763-1770.
- [36] Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. H.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2665-2671; Sinha, S.; Bhadra, S.; Khastgir, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3135-3140.
- [37] Ginder, J. M.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 10674-10685.
- [38] Lux, F. *Polymer* **1994**, *35*, 2915-2936.
- [39] Wudl, F.; Angus, R. O. Jr.; Lu, F. L.; Allemand, P. M.; Vachon, D. J.; Nowak, M.; Liu, Z. X.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3677-3684.
- [40] Tran, H. D.; D'Arcy, J. M.; Wang, Y.; Beltramo, P. J.; Strong, V. A.; Kaner, R. B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3534-3550.
- [41] Stejskal, J.; Trchová, M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1803-1817.
- [42] Kuo, C.-T.; Chen, C.-H. *Synth. Met.* **1999**, *99*, 163-167.
- [43] Moon, Y. B.; Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Polymer Commun.* **1989**, *30*, 196-199.
- [44] Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*. Wiley-Interscience, Ed. New York, **1974**.
- [45] Bhadra, S.; Singha N. K.; Khastgir, D. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 919-927.
- [46] Pouget, J. P.; Józefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 779-789.
- [47] Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A. J.; Lee, C.-H.; Lee, S.-H. *Nature* **2006**, *441*, 65-68.
- [48] Laska, J.; Widlarz, J. *Polymer* **2005**, *46*, 1485-1495
- [49] Xing, S.; Zheng, H.; Zhao, G. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 59-63.
- [50] Rahy, A.; Yang, D. J. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4311-4314.
- [51] Stejskal, J.; Trchová, M. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 240-251.
- [52] Gizdavic-Nikolaidis, M. R., Bennett J., Zujovic Z., Swift S., Bowmaker G. A., *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1114-1119.
- [53] Chen S. A., Lee H. T., *Macromolecules* **1993**, *26*, 3254-3261.