

2011

TESIS DOCTORAL
Universidad Zaragoza

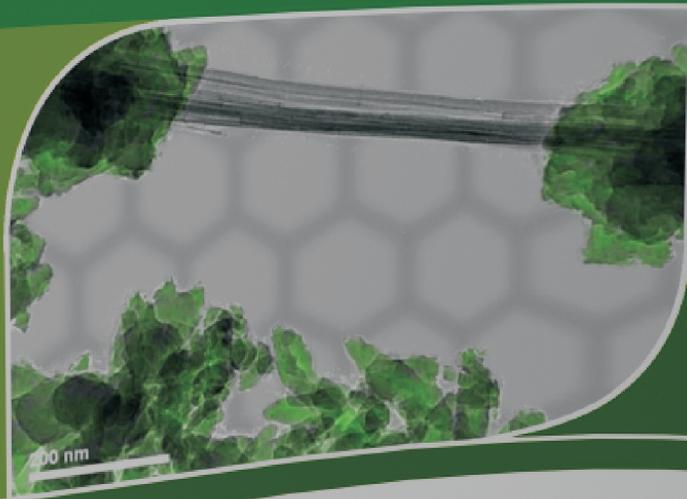
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN POLIANILINA, NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO

Pablo Jiménez Manero

ZARAGOZA 2011

MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN
POLIANILINA, NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO

TESIS DOCTORAL
Pablo Jiménez Manero



icb
INSTITUTO DE
CARBOQUIMICA

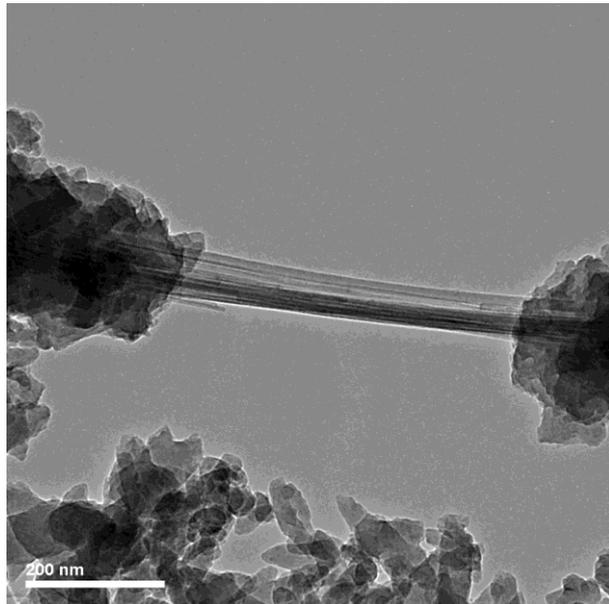
CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

icb
INSTITUTO DE
CARBOQUIMICA

Instituto de Carboquímica (CSIC)

Universidad de Zaragoza

MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS BASADOS
EN POLIANILINA, NANOTUBOS DE
CARBONO Y GRAFENO



Pablo Jiménez Manero

Tesis Doctoral

Zaragoza 2011

Instituto de Carboquímica (CSIC)

Miguel Luesma Castán 4

50018-Zaragoza

TEL: 34-976-733977

FAX: 34-976-733318

Ana María Benito y Wolfgang Maser,
Investigadores Científicos del Consejo Superior
de Investigaciones Científicas

CERTIFICAN

Que la presente Memoria, titulada

**“Materiales nanoestructurados basados en polianilina,
nanotubos de carbono y grafeno”**

Ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de
Carboquímica de Zaragoza (CSIC) por Don Pablo Jiménez
Manero, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en
Zaragoza, a 11 de Febrero de 2011.

Dr. D. Wolfgang Maser

Dra. Dña. Ana María Benito Moraleja

AGRADECIMIENTOS

Desearía expresar mi agradecimiento, en primer lugar a mis directores de tesis Ana y Wolfgang, por su esfuerzo, dedicación, y por haberme permitido trabajar bajo su supervisión y conseguir que esta tesis sea escrita y defendida.

Esto ha sido posible gracias también al resto de la gente del grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología por su ayuda y compañerismo: M^a Teresa, Alejandro, Pere, Cristina, Javier, Mónica, Manoli, Jose Miguel, Silvia, David, Mercedes, Araceli; y también a los ex-miembros y adjuntos: Raquel, Edgar, Isabel, Esperanza, Ana, Eva, Iñaki.

Gracias a la buena gente del ICB (Instituto de Carboquímica), a todos los niveles (dirección, personal investigador, compañeros becarios y pseudobecarios de investigación, personal del servicio de análisis y de mantenimiento, personal de administración y de conserjería, limpiadoras, y a todo el que no encaje en las categorías mencionadas).

Estoy en deuda con los miembros y colaboradores del Linz Institut für Organische Solarzellen (LIOS) y gente de la Johannes Kepler Universität de Linz, Austria por su hospitalidad durante mi breve estancia allí: Prof. Sariciftci, Helmut, Birendra, Robert, Martin, Almantas, Sandro, Ayse, Nimet, Philip, Mateusz, Giorgio, Doris, Jilian, etc.

Agradecer también a los otros investigadores y grupos con los que he podido realizar colaboraciones fructíferas o en camino de serlo: Dr. Marc in het Panhuis en Wollongong (Australia), Dr. Rhegu Menon en Bangalore (India), Dra. Ayse Celik Bedeloglu en Izmir (Turquía), Prof. Francesc Xavier Rius y Dr. Jordi Riu (Tarragona).

La beca predoctoral que he disfrutado en el periodo de desarrollo de esta tesis provino de la Fundación Ramón Areces, dentro de su "X convocatoria de Becas en Ciencias de la Naturaleza".

Durante estos años he tenido la suerte de compartir buenos y malos momentos con muchas personas que me han mejorado la 'calidad de vida' con su compañía:

- La gente con la que compartí mi primera etapa investigadora, sufridores profesionales como Juan, Vanni, Isabel, Santi, Paco, Alvaro, Edurne, Teresa, y todos los Erasums que realizaron estancias cortas en el grupo de Síntesis Asimétrica. También a la generación de TADs de aquella época en el Depto. de Orgánica.

- Las personas y 'personajes' no relacionados con el mundo de la química con los que he vivido y disfrutado de la vida estos años, tanto a los de Zaragoza como los de Ebro arriba: Paco, Fernando, Sergio, Javi, Sergio, Boro, María, Bea, Jorge, Alberto, Juan, Andrea, Miren, Mariajo, José Luis, Fran, y tantos otros.

- A la gente que aun siendo del mundillo de la investigación que han conseguido hacer que me olvidara de la química: Patricia, Laura, Unzu, Alberto, Luiz, Bárbara, Silvia, Ana, Miguel, Jordi, Edu, Ramón, Oscar, Ana, Miguel Ángel, Elisabetta, Guti, Elena, Belén, Eduardo, y los que se me olvide poner, también a los compañeros de piso de estos años que han tenido el valor y la paciencia de convivir conmigo estos últimos años: Jota, André, Jesús y Jorge.

A todos ellos mis mejores deseos para el futuro, y un fuerte abrazo.

Por último mil gracias a mi familia, a mis hermanos Marta, Eva, Enrique, Marisa y Fernando, y por supuesto a mi Madre y a mi Padre, que en paz descansen.

RESUMEN

En esta tesis se han sintetizado, caracterizado y procesado materiales compuestos de un polímero conductor (polianilina) con dos materiales carbonosos nanoestructurados: nanotubos de carbono y grafeno. En ambos casos se empleó la polimerización *in situ* de anilina con éxito para producir composites con una morfología controlada a escala nanométrica, los cuales además presentan una combinación de las interesantes propiedades intrínsecas de sus componentes.

En lo que respecta a los nanotubos de carbono su presencia modifica la morfología fibrilar de la polianilina que se origina durante la polimerización *in situ* de anilina. La caracterización de los composites producidos reveló por una parte, la ausencia de interacciones especiales entre los componentes, y por otra parte la influencia de la morfología en determinadas propiedades de los composites, como su conductividad eléctrica o absorción óptica. La principal ventaja derivada de la morfología nanoestructurada de estos composites es su procesamiento mejorado en disoluciones acuosas. La excelente dispersabilidad en agua permite la preparación de películas, fibras, geles de los composites o sus mezclas con polímeros hidrosolubles, y su incorporación en dispositivos tales como células solares o supercondensadores.

Por otra parte el empleo de un derivado hidrofílico del grafeno, el óxido de grafeno (GO) facilitó la síntesis de composites de polianilina con GO con una morfología laminar. Al intentar recuperar las mejorar las propiedades eléctricas del GO presente en el composite mediante su reducción química, se observó la formación de un estado anómalo de la polianilina, debido a la formación de un complejo de transferencia de carga con el GO reducido. La caracterización del composite reveló la presencia de esta interacción entre los componentes, que también es la causa de algunas propiedades inesperadas como su estabilidad y buena dispersabilidad en agua.

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

El campo de la 'nanociencia' se encuentra en plena expansión desde hace aproximadamente 20 años debido a la creciente importancia de la miniaturización en numerosas áreas de desarrollo tecnológico como la computación, almacenamiento de energía, biomedicina, sensores, etc. Los avances en estas disciplinas dependen en gran medida de la capacidad para sintetizar nanopartículas de diversos materiales con determinados tamaños y formas de un modo controlado. La investigación de estas nanoestructuras se ve además estimulada por las especiales, en muchos casos superiores, propiedades de los materiales que poseen una estructura o morfología definida a escala nanométrica*. Ejemplos arquetípicos de estos materiales nanoestructurados son los nanotubos de carbono y el grafeno, con una serie de muy destacables propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Asimismo el desarrollo de nanoestructuras de los polímeros conductores ha abierto nuevas vías para explotar sus interesantes propiedades eléctricas, ópticas y químicas. Las mencionadas propiedades resultan muy prometedoras para el desarrollo de aplicaciones prácticas de estos materiales y de las combinaciones de los mismos (materiales compuestos). Para alcanzar este fin el mayor escollo se encuentra en los problemas inherentes a la transformación de un nanomaterial recién sintetizado a un producto conformado en la configuración deseada, el denominado 'procesado'.

El trabajo presentado en esta tesis se centró en la síntesis de materiales compuestos (composites) formados por la combinación de un polímero conductor, la polianilina, y de materiales carbonosos nanoestructurados: nanotubos de carbono y grafeno. Tomando como base los trabajos realizados en nuestro grupo de investigación en este tipo de composites, el principal objetivo de esta tesis fue la mejora del procesado de los composites, a través del control de la nanoestructuración de la morfología de la polianilina. Estos composites nanoestructurados, es decir, con una morfología a escala nanométrica, ofrecen diversas ventajas frente a composites con otros tipos de morfología entre las que destaca una excelente dispersabilidad en agua.

En el capítulo I se introducen los materiales empleados: polianilina, nanotubos de carbono y grafeno. En primer lugar se trata la polianilina, un polímero conductor con una

* Se suele considerar, aunque esto no constituye una definición estricta, que un material es un 'nanomaterial' si alguna de sus dimensiones espaciales tiene un tamaño menor de 100 nm.

estructura y características de especial interés. Se comentan las particularidades de su síntesis, las propiedades físicas y químicas de sus diferentes estados de oxidación y protonación, y las aplicaciones potenciales de este polímero. En segundo lugar se introducen los nanotubos de carbono, uno de los materiales de mayor relevancia y más prometedores en campo de la nanociencia, comentando también su síntesis, propiedades y aplicaciones. En tercer lugar se presenta el grafeno, material con unas extraordinarias propiedades físicas, cuya investigación se encuentra actualmente en auge. En este apartado se comentan los derivados del grafeno, centrándose en el óxido de grafeno que fue el material empleado como producto de partida en los composites. Tanto en el caso de los nanotubos como en el del grafeno se hace hincapié en las dificultades de procesado que presentan ambos materiales y en los aspectos relacionados con la preparación de composites con polímeros orgánicos.

El capítulo II se centra en la síntesis mediante polimerización *in situ* de composites nanoestructurados de polianilina y nanotubos de carbono, concretamente de capa múltiple (MWCNT) producidos por el método de arco eléctrico. Se detalla la optimización de las condiciones de reacción con el objeto de producir composites con la máxima dispersabilidad en agua, en el mayor intervalo posible de proporciones de polianilina/MWCNT. La caracterización de los composites se realizó con el fin de detectar las posibles interacciones entre los dos componentes, y la influencia de la composición en las propiedades de los composites. También se analizan los factores que determinan la morfología de los composites durante la síntesis, y el efecto que tiene la morfología concreta de cada composite sobre sus propiedades.

El procesado de estos composites a partir de dispersiones acuosas se describe en el capítulo III. Se describen diversos ejemplos que demuestran las facilidades que ofrece este tipo de procesado, y se demuestra la compatibilidad de los composites con otros polímeros solubles en agua que facilita la preparación de películas, fibras o geles. También se muestran algunos ejemplos de la aplicación práctica de estos materiales procesados en dispositivos electrónicos.

En el capítulo IV se investiga la síntesis de composites nanoestructurados de polianilina y óxido de grafeno. El óxido de grafeno es un nanomaterial dispersable en agua sintetizado a partir del grafito, y que puede considerarse precursor del grafeno. Se describen las condiciones de síntesis que conducen a la formación de un recubrimiento delgado de

polianilina sobre las láminas de óxido de grafeno, obteniéndose un composite dispersable en agua. Introduciendo una etapa posterior de reducción se consigue un composite, igualmente dispersable en agua, en el que tanto la polianilina como el óxido de grafeno han sufrido cambios estructurales que son analizados en la caracterización del material. Se aprecian indicios que apuntan a una interacción donador-aceptor entre la polianilina y el óxido de grafeno reducido, que se establece en la interfase entre los dos materiales. Se analizan las causas de la formación de este complejo de transferencia de carga, y su efecto sobre las propiedades del composite.

A modo de resumen, en el capítulo V se comentará cómo los materiales producidos y descritos en esta tesis resultan de interés no sólo por la relevancia y especiales propiedades de los nanomateriales que lo componen (polianilina, nanotubos de carbono, grafeno), sino también por las novedades que presentan tanto en su procedimiento de síntesis, propiedades y posibilidades de procesado.

Finalmente los anexos introducidos al final de la memoria complementan algunos aspectos puntuales de las caracterizaciones efectuadas en los materiales y los resultados obtenidos, también se incluyen los artículos relacionados con el trabajo de esta tesis que han sido publicados hasta el momento.

ABREVIATURAS

AFM: microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*).

APS: peroxodisulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (*ammonium peroxodisulphate*).

CNT: nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*).

CP: polímero conductor (*conducting polymer*).

CSA: ácido canforsulfónico.^[1]

CV: voltametría cíclica (*cyclic voltammetry*).

CVD: deposición de especies químicas en fase vapor (*chemical vapour deposition*).

DMF: *N,N*-dimetilformamida.^[2]

DMPU: 1,3-Dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona, *N,N'*-dimetilpropilenurea.^[3]

DMSO: dimetilsulfóxido.^[4]

DNA: ácido desoxirribonucleico (*deoxyribonucleic acid*).

DSC: calorimetría diferencial de barrido (*differential scanning calorimetry*).

EDLC: condensador electroquímico de doble capa (*electrochemical double-layer capacitor*).

EB: emeraldina base (polianilina).^[5]

EPR: resonancia paramagnética de electrones, también denominada ESR.

ES: emeraldina sal (polianilina).^[6]

ESR: resonancia de spin electrónica, también denominada EPR.

FET: transistor de efecto campo (*field effect transistor*).

FTIR: espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

GO: óxido de grafeno (*graphene oxide*).

IFSS: tensión de cizalladura en la interfase (*interfacial shear stress*).

IR: infrarrojo, normalmente referido a la espectroscopia de absorción.

ITO: óxido de indio y estaño (*indium tin oxide*).

LE: leucoemeraldina (polianilina).^[7]

LED: diodo emisor de luz (*light emitting diode*).

MWCNT: nanotubos de carbono de capa múltiple (*multi-wall carbon nanotubes*).

NIR: infrarrojo cercano (*near infrared*).

NMP: *N*-metilpirrolidona.^[8]

P3HT: poli(3-hexiltiofeno).^[9]

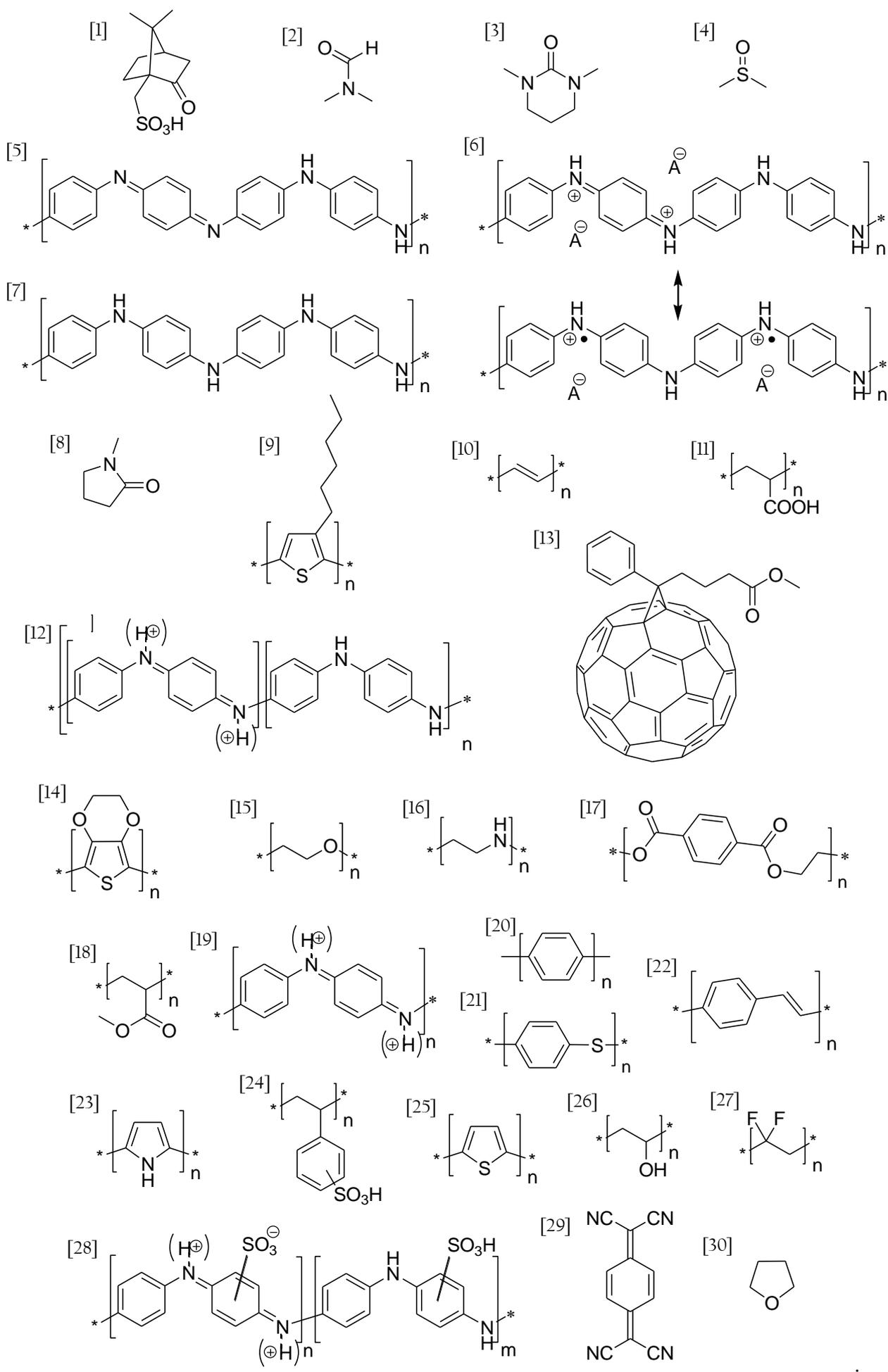
PA: poli(acetileno).^[10]

PAA: poli(ácido acrílico).^[11]

PANI: polianilina.^[12]

PCBM: 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil[6,6]C₆₁.^[13]

PEDOT: poli(3,4-etilendioxi-tiofeno).^[14]
PEG: poli(etilenglicol). También conocido como PEO, poli(óxido de etileno).^[15]
PEI: poli(etilenimina).^[16]
PET: poli(etilentereftalato).^[17]
PMMA: poli(metacrilato de metilo).^[18]
PN: pernegranilina (polianilina).^[19]
PPP: poli(*p*-fenileno).^[20]
PPS: poli(fenilsulfuro).^[21]
PPV: poli(*p*-fenilenvinileno).^[22]
PPy: polipirrol.^[23]
PSS: poli(ácido estirensulfónico).^[24]
PT: politiofeno.^[25]
PVA: poli(alcohol vinílico).^[26]
PVDF: poli(fluoruro de vinilideno).^[27]
RGO: óxido de grafeno reducido (*reduced graphene oxide*).
SEM: microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*).
SCE: electrodo estándar de calomelanos (*standard calomel electrode*).
SPANI: polianilina sulfonada (*sulfonated polyaniline*).^[28]
SWCNT: nanotubos de carbono de capa única (*single-wall carbon nanotubes*).
TCNQ:7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, (2,5-ciclohexadien-1,4-diiliden)dimalononitrilo^[29]
TEM: microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*).
TGA: análisis termogravimétrico.
THF: tetrahidrofurano.^[30]
UV-Vis: ultravioleta-visible, normalmente referido a la espectroscopia de absorción.
XPS: espectroscopia de rayos-X fotoelectrónica (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
XRD: difracción de rayos-X. (*X-ray diffraction*).



INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCION	1
1. LA POLIANILINA.....	1
1.1. Los Polímeros conductores.....	2
1.2. Origen de la polianilina.....	6
1.3 Síntesis y propiedades de la polianilina	14
1.3.1 Síntesis de polianilina	14
1.3.1.1 Mecanismo de polimerización de anilina para dar PANI.....	14
1.3.1.2 Aspectos prácticos de la síntesis de polianilina	21
1.3.2 Propiedades de la polianilina.....	21
1.3.2.1 Estructura de la PANI.....	21
1.3.2.2 Cristalinidad de la polianilina.....	24
1.3.2.3 Propiedades ópticas y espectroscópicas	26
1.3.2.4 Propiedades eléctricas y magnéticas.....	30
1.3.2.5 Propiedades mecánicas	35
1.3.2.6 Propiedades térmicas	36
1.3.2.8 Solubilidad.....	37
1.3.2.9 Propiedades electroquímicas	39
1.3.2.10 Propiedades ácido-base.....	41
1.3.2.11 Morfología de la polianilina	43
1.4 Aplicaciones de la polianilina	53
1.4.1 Conductividad eléctrica	53
1.4.2 Propiedades redox (dinámicas)	54
1.4.3 Propiedades redox (estáticas)	56
1.4.4 Propiedades ácido base.....	57
1.4.5 Propiedades ópticas.....	58
1.4.6 Otras propiedades	58
2. NANOTUBOS DE CARBONO.....	60
2.1 Introducción.....	60
2.2 Propiedades	61
2.2.1 Propiedades eléctricas.....	62
2.2.2 Propiedades térmicas.....	63
2.2.3 Propiedades mecánicas.....	63
2.2.4 Otras propiedades	64
2.3 Métodos de producción	65
2.3.1 Producción mediante descarga en arco eléctrico.....	66
2.3.2 Producción mediante ablación láser.....	67
2.3.3 Producción mediante CVD.....	67
2.4 Purificación y derivatización.....	69
2.4.1 Métodos de purificación química de CNT.....	69
2.4.2 Métodos de purificación física de CNT	71
2.5 Procesado de los diferentes tipos de CNT	73

2.5.1 Nanotubos crecidos sobre sustratos	73
2.5.2 Dispersiones de CNT	74
2.5.2.1 Métodos de dispersión de CNT	75
2.6 Composites polímero-CNT	78
2.6.1 Mezcla en disolución	78
2.6.2 Mezcla en fundido	79
2.6.3 Polimerización <i>in situ</i>	79
3. GRAFENO.....	81
3.1 Preparación de grafeno	83
3.2 Oxido de grafeno.....	85
3.3 Dispersiones y composites de GO y RGO.....	87
3.3.1 Dispersiones de RGO por reducción en medio estabilizante.....	87
3.3.2 Funcionalización covalente de GO y RGO	87
3.3.3 Funcionalización no covalente de RGO.....	88
3.3.4 Preparación de composites con GO y derivados de GO.....	89
4. BIBLIOGRAFIA.....	91

CAPITULO II: MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE POLIANILINA Y NANOTUBOS DE CARBONO.....	122
1. ANTECEDENTES	122
1.1 Composites de nanotubos de carbono con polímeros conductores.....	122
1.1.1 Materiales compuestos PANI/CNT	123
2. OBJETIVOS.....	128
3. PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	130
3.1 Síntesis	130
3.1.1 Producción de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT) por el método de arco eléctrico	130
3.1.2 Síntesis de <i>nf</i> -PANI y los composites <i>nf</i> -PANI/MWCNT	132
3.2 Caracterización.....	145
3.2.1 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo	145
3.2.2 Espectroscopia Raman	149
3.2.3 Difracción de Rayos X.....	153
3.2.4 Análisis elemental	156
3.2.5 Análisis termogravimétrico	157
3.2.6 Microscopía electrónica	158
3.2.7 Espectroscopia de absorción UV-Vis	160
3.2.8 Conductividad eléctrica	167
3.2.9 Voltametría cíclica	170
4. DISCUSIÓN	172
4.1 Dispersión y segregación de los MWCNT en el composite	172
4.2 Formación de la morfología de la polianilina	174
4.3 Procedimiento de síntesis	177
4.4 Propiedades de los composites <i>nf</i> -PANI/MWCNT	178

4.5 Ventajas y desventajas de los materiales nf-PANI/MWCNT respecto a otros composites PANI / MWCNT.....	180
5. CONCLUSIONES	181
6. BIBLIOGRAFÍA.....	184

CAPITULO III: PROCESADO EN AGUA DE LOS COMPOSITOS POLIANILINA / NANOTUBOS DE CARBONO: PELÍCULAS, FIBRAS E HIDROGELES. 196

1. OBJETIVOS	196
2. DISPERSIONES ACUOSAS DE nf-PANI/MWNT	196
2.1 Drop-casting.....	199
2.2 Spin-coating.....	202
2.3 Inkjet printing.....	206
3. MEZCLAS CON POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA	209
3.1 Mezclas de nf-PANI/MWCNT con PEDOT/PSS.....	210
3.1.1 Mezclas y películas	210
3.1.2 Dispositivos fotovoltaicos	214
3.2 Mezclas de nf-PANI/MWCNT con poli(ácido acrílico).....	216
3.2.1 Preparación de mezclas y películas por deposición.....	216
3.2.2 Preparación de fibras por <i>wet spinning</i>	218
3.2.3 Preparación de fibras por <i>electrospinning</i>	221
3.2.4 Preparación de hidrogeles	224
3.2.5 Preparación de supercondensadores.....	226
4. CONCLUSIONES	228
5. BIBLIOGRAFIA.....	231

CAPITULO IV: MATERIALES COMPUESTOS DE POLIANILINA Y GRAFENO...233

1. ANTECEDENTES	233
1.1 Composites de polianilina y grafeno.....	233
2. OBJETIVOS	235
3. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	236
3.1 Síntesis de los compuestos.....	236
3.1.1 Síntesis de GO	236
3.1.2 Reducción de GO (síntesis de RGO).....	237
3.1.3 Síntesis de PANI-GO	237
3.1.4 Reducción de PANI-GO (síntesis de R(PANI-GO))	238
3.2 Caracterización de los compuestos	240
3.2.1 Dispersiones de los composites y estabilidad de la PANI en R(PANI-GO) .	240
3.2.2 Espectrometría de absorción UV-Vis.....	241
3.2.3 Espectrometría de absorción infrarroja.	243
3.2.4 Espectrometría Raman.....	245
3.2.5 Microscopía electrónica.....	247
3.2.6 Análisis elemental	249

3.2.7 Análisis termogravimétrico	250
3.2.8 Conductividad eléctrica	251
3.2.9 Voltametría cíclica	251
4. DISCUSION DE RESULTADOS	253
5. CONCLUSIONES	257
6. BIBLIOGRAFIA	259
CAPITULO V: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	261
ANEXO I: COMPOSITES PANI-CNT CON OTROS NANOTUBOS	264
ANEXO II: ESTUDIOS DE ABSORBANCIA DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN DE DIFERENTES TAMAÑOS	279
ANEXO III: CONDUCTIVIDAD A BAJA TEMPERATURA EN LOS COMPOSITES nf-PANI/MWCNT	283
ANEXO IV: SUPERCONDENSADORES	287
ANEXO V: CELULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS SOBRE SUSTRATO TEXTIL	296
ANEXO VI: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS	304

CAPITULO I: INTRODUCCION

En este capítulo se comentarán a modo de introducción general los componentes de los materiales compuestos preparados y estudiados en el trabajo de esta tesis: polianilina, nanotubos de carbono y grafeno. Si bien mucha de la información contenida en este capítulo no es indispensable para la comprensión de los capítulos posteriores, en los que se comentan los composites preparados, se ofrece una perspectiva del conocimiento actual sobre los materiales empleados. El apartado dedicado a la polianilina es relativamente más extenso y en él se profundiza sobre algunos de los aspectos de mayor relevancia para la preparación, caracterización y aplicación de este polímero. En los apartados referentes a nanotubos de carbono y grafeno se comentan las características más importantes de dichos materiales, haciendo hincapié en las relacionadas con la preparación de materiales compuestos.

1. LA POLIANILINA

Se denomina genéricamente polianilina al polímero derivado de la polimerización oxidativa de la anilina. Desde el punto de vista de su estructura se podría definir como la macromolécula en la que la cadena principal está formada por la repetición consecutiva de unidades con la estructura de la anilina, es decir, un anillo de seis átomos de carbono con configuración sp^2 y un átomo de nitrógeno. Como es de esperar existen múltiples polímeros cuyas estructuras responden a esta definición, por lo que como se comentará se pueden encontrar una gran variedad de 'polianilinas' que difieren en aspectos como la composición de su cadena principal, el estado de oxidación o el grado de protonación.

La polianilina (PANI) es un ejemplo de *polímero conductor* o *polímero intrínsecamente conductor*, así que en el siguiente apartado se expondrán brevemente las características generales de este tipo de polímeros. En el apartado 1.2 llamado 'origen de la polianilina' se resumirá el origen y desarrollo del conocimiento sobre la polianilina hasta el momento en el que quedaron establecidas su estructura y sus propiedades como polímero conductor. La siguiente sección 1.3 titulada 'síntesis y propiedades de la polianilina' tratará de compendiar tanto la preparación como las principales características físicas y químicas de

este polímero; en este apartado también se introducirán los distintos tipos de morfología, con especial atención a las nanoestructuras de PANI.

1.1. Los Polímeros conductores

Los polímeros conductores (*conductive polymers* o *conducting polymers*, CP)¹ son un grupo de polímeros que comparten la propiedad de poder comportarse como conductores de la corriente eléctrica, al contrario que los polímeros 'clásicos' que se comportan como aislantes eléctricos. Por esta especial combinación de propiedades (conductividad eléctrica y estructura polimérica) en ocasiones también son denominados 'metales sintéticos' o 'metales plásticos', y la investigación de sus propiedades y aplicaciones ha experimentado un aumento progresivo desde su descubrimiento en los años 70. El premio Nobel de química del año 2000 fue otorgado al estadounidense Alan J. Heeger, el neozelandés Alan G. MacDiarmid y el japonés Hideki Shirakawa por "el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores".²⁻⁴

En realidad el comportamiento de los CP con respecto a la conducción eléctrica es más próximo al de los materiales semiconductores que al de los metales, dado que sólo presentan altos valores de conductividad eléctrica (conductividad metálica) en determinados estados de oxidación. De hecho, por analogía con el caso de los semiconductores inorgánicos se habla de estados 'dopado' y 'no dopado' del polímero, y de procesos de 'dopado' y 'desdopado' cuando se pasa de un estado a otro.⁵ El dopado de un polímero supone la aparición de cargas eléctricas en la cadena principal de éste, lo cual modifica las propiedades eléctricas del polímero y asimismo conlleva la introducción de especies iónicas de carga opuesta (contraiones). Las cargas en el CP pueden ser electrones 'libres' o cargas positivas denominadas 'huecos', empleando de nuevo la nomenclatura de semiconductores inorgánicos. En la Figura la se ilustra la analogía del dopado de polímeros conductores (politiofeno) con el de los semiconductores inorgánicos (silicio). Una diferencia radical entre estos dos tipos de 'semiconductores' es que los procesos de dopado y desdopado en los CP se producen mediante reacciones rápidas, en muchas ocasiones reversibles, debido a que implican interacciones entre moléculas discretas (aunque se traten de macromoléculas) y no reacciones en estado sólido en cristales inorgánicos. Esto implica que el grado de dopado de un CP es fácilmente modificable, lo cual aumenta su versatilidad, si bien esto generalmente repercute negativamente en la estabilidad de dichos

estados dopados. Al igual que los semiconductores orgánicos en los CP se pueden generar huecos y electrones simultáneamente mediante absorción de radiación electromagnética (generalmente luz UV-visible, Figura 1b), fenómeno que permite por ejemplo la fabricación de células fotovoltaicas y fotodiodos. Asimismo la combinación de huecos y electrones puede producir la emisión de fotones que se aprovecha en la fabricación de diodos emisores de luz (LED). Los huecos o electrones son los transportadores de carga (*charge carriers*) responsables de la conducción eléctrica en los CP. El mecanismo aceptado implica a grandes rasgos que los huecos o electrones son transportados a lo largo de una cadena de átomos que contienen electrones deslocalizados en un sistema π -conjugado. Los denominados ‘polímeros conjugados’ poseen la estructura que mejor se adapta a este tipo de mecanismo de transporte al estar constituidos por una sucesión continua de enlaces π conjugados en su cadena principal, lo cual facilita la movilidad de los transportadores de carga.

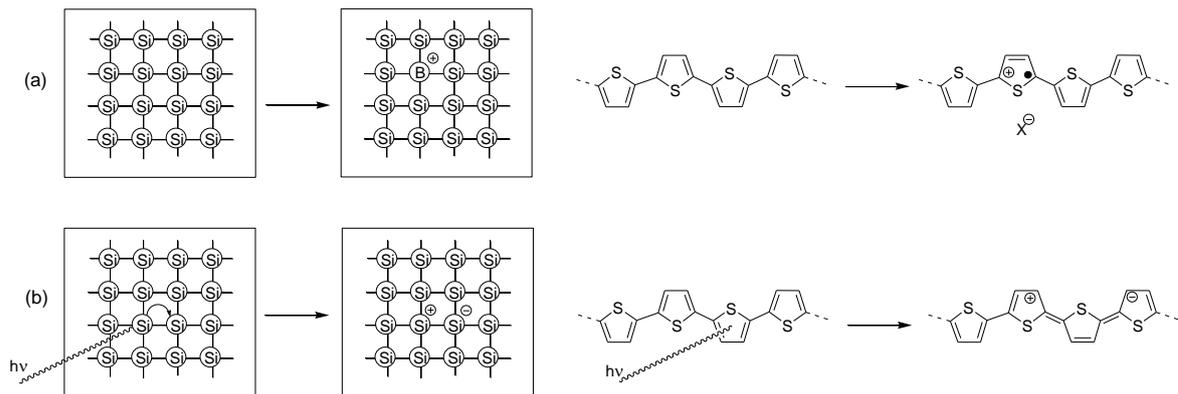


Figura 1.(a): ejemplo esquemático de introducción de carga mediante dopado en un semiconductor inorgánico (izquierda) y en un polímero conductor (derecha). (b): ejemplo de generación de una separación de cargas por absorción de un fotón en un semiconductor inorgánico (izquierda) y en un polímero conductor (derecha).

En la Figura 2 se muestran las estructuras de los principales CP, en las que se puede observar la profusión de enlaces C=C y C-C alternados. Cada uno de estos polímeros tiene una gran cantidad de derivados, en forma de copolímeros y/o por introducción de diversos sustituyentes en la cadena principal. En la Tabla 1 se representa una comparativa de algunas características representativas de las principales familias de CP.

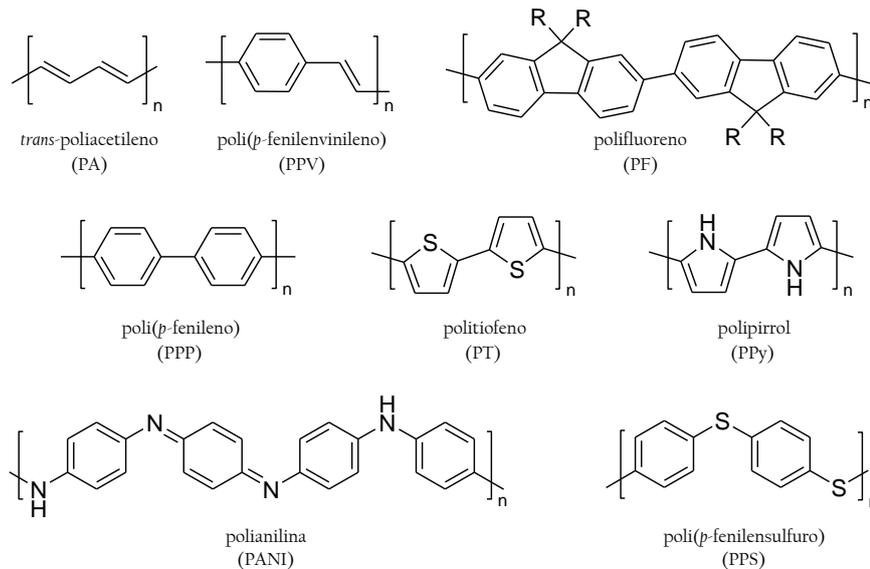


Figura 2: Estructuras de algunos de los principales polímeros conductores.

Tabla 1: principales familias de polímeros conductores y algunas de sus características y aplicaciones

Polímeros	Cond. (S/cm)*	Procesabilidad	Estabilidad*	Principales aplicaciones
PA	10^3-10^5	mala	mala	-
PPP	10^3	mala	mala	LED
PPV	10^3	regular	mala	LED, fotovoltaica,
PF	$10^{-2}-10^0$	regular-mala	regular	LED, fotodiodos
PT	10^2	buena	regular	fotovoltaica, LED, fotodiodos, electrocromismo, FET, sensores
PPy	10^2	regular	buena	Baterías, supercondensadores, electrocromismo, actuadores, apantallamiento EM
PANI	$10-10^2$	regular	buena	Baterías, supercondensadores, electrocromismo, actuadores, apantallamiento EM, sensores, catálisis
PPS	10^2	buena	mala	Termoplástico de altas prestaciones, apantallamiento EM.

Los CP han adquirido creciente importancia debido a las especiales propiedades que pueden presentar, en muchos casos no disponibles en otros tipos de materiales. Entre éstas se pueden destacar:

- Conductividades eléctricas del orden de los metales y semiconductores en materiales que resultan fácilmente procesables en disolventes como en el caso de los polímeros clásicos.
- Alta transparencia en combinación con alta conductividad eléctrica.
- Posibilidad de modificación reversible de las propiedades del CP mediante procesos de dopado/desdopado ya sea químico, electroquímico o fotoquímico.

- Mayor ligereza y flexibilidad, y menor coste de producción que muchos materiales semiconductores o metálicos con propiedades equivalentes.
- Alta anisotropía en sus propiedades eléctricas y ópticas (generalmente en la dirección paralela a la cadena frente a las perpendiculares a ella), en materiales adecuadamente procesados para ello.
- Posibilidad de un diseño racional y dirigido de la estructura de nuevos CP, sacando partido de las relaciones entre estructura y propiedades (ópticas, eléctricas, mecánicas) y aprovechando las ventajas y versatilidad de la síntesis orgánica.

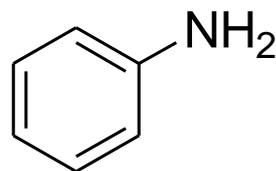
Gracias a estas propiedades los CP tienen actualmente gran cantidad de aplicaciones, algunas de ellas enumeradas en la Tabla 1. Una gran parte de la investigación actual sobre los CP se encarga de mejorar su rendimiento práctico, con objeto de complementar y/o sustituir a los materiales ‘clásicos’ inorgánicos en las aplicaciones mencionadas. Por otra parte se siguen investigando en posibles nuevas aplicaciones potenciales de los CP. En resumen se puede decir que los polímeros conductores constituyen un relativamente nuevo tipo de materiales cuya sorprendente combinación de propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas, unido a su versatilidad y económica producción justifican su creciente importancia en diversos campos de investigación.

Dentro del conjunto de los polímeros conductores la polianilina presenta una serie de características que la diferencian de la mayoría de CP, entre las que se cuentan:

- Su cadena principal no presenta una sucesión ininterrumpida de enlaces C–C π -conjugados, sino una alternancia de anillos aromáticos y átomos de nitrógeno entre ellos.
- Debido a la presencia de átomos de nitrógeno en la cadena principal presenta un tipo de dopado químico especial por protonación, esto es, la PANI es dopada con ácidos próticos y desdopada mediante bases.
- El estado dopado de mayor conductividad eléctrica (llamado emeraldina sal) es altamente estable en condiciones ambientales normales (en presencia de aire, humedad, CO₂, etc.) al contrario de lo que sucede con los estados dopados de la mayoría de CP.
- La síntesis convencional de PANI es comparativamente mucho más económica y sencilla que la del resto de CP, lo cual supone una ventaja con vistas a la aplicación práctica de este CP.

1.2. Origen de la polianilina

En 1826 el químico alemán Otto Unverdorben separó una nueva sustancia líquida oleosa por destilación seca del índigo, un colorante de origen vegetal.⁶ Llamó a esta sustancia *Crystallin*, por formar cristales incoloros al reaccionar con ácidos como el sulfúrico o el fosfórico. En



los años siguientes este mismo compuesto fue aislado de diversas fuentes: por el alemán Friedrich Runge a partir del alquitrán de hulla,⁷⁻⁸ por el ruso Nikolai N. Zinin mediante la reducción de nitrobenzeno⁹ y por el alemán C. J. Fritzsche al tratar con potasa el índigo y separar un producto en forma de aceite que denominó *Anilin*,¹⁰ nombre derivado del nombre específico de la planta *Indigofera anil*^{*}, de la cual se extrae el colorante índigo[†]. Poco tiempo después August Wilhelm von Hoffmann determinó que todas esas sustancias correspondían a un único compuesto,¹¹ que permaneció con el nombre asignado por Fritzsche. En la segunda mitad del siglo XIX la anilina se convirtió en un compuesto disponible en cantidades industriales gracias al desarrollo de una ruta sintética a partir del benceno¹² y debido a la gran demanda que generó su uso como producto de partida en la preparación de los llamados colorantes de anilina. De hecho, el primer colorante sintético, llamado malva (*mauve*) o púrpura de anilina, fue sintetizado por el inglés William Henry Perkin¹³ (discípulo de Hoffmann) en 1856 por oxidación directa con dicromato potásico en medio ácido de anilina, que contenía impurezas de *o*-toluidina y *p*-toluidina. Curiosamente la oxidación en medio ácido es el método general de producción de polianilina a partir de anilina (polimerización oxidativa), en este caso la presencia de las impurezas de toluidina condujo a la producción de cierta cantidad del colorante malva, soluble en alcohol, y por lo tanto separable del oscuro precipitado insoluble llamado 'negro de anilina' (*aniline black*).¹⁴ Por esa época se conocía que la oxidación de anilina en medio ácido, con determinados oxidantes y en determinadas circunstancias conducía a un precipitado oscuro con tonalidades púrpuras, azuladas o verdosas insoluble tanto en agua como en los disolventes orgánicos entonces conocidos, que ahora se sabe está compuesto

* El nombre de la especie '*anil*' proveniente del portugués *anil* o el castellano 'añil' (palabra a su vez de origen árabe), nombre tanto de la planta del índigo como del color del colorante extraído de ésta.

† En el trabajo de presentación de la sustancia descubierta, Fritzsche comenta la rápida reacción de la anilina con ácido crómico que conduce a la formación de un producto de color primeramente verde oscuro, luego azul muy oscuro. Esta parece ser la primera mención escrita de la síntesis de polianilina (1840), aunque otros autores la atribuyen a Runge (1834) que describió la formación de una sustancia azulada en la presunta reacción de anilina con hipoclorito de calcio. Casualmente también de esa época son las referencias a las primeras síntesis también accidentales de polímeros orgánicos sintéticos: el poli(cloruro de vinilo) (1838) y el poliestireno (1839).

principalmente por polianilina y otros compuestos poliméricos u oligoméricos relacionados con la polianilina. Sin embargo esta sustancia no se identificó como un compuesto propiamente dicho, debido a su insolubilidad, sus cambios de color, y su aspecto ‘impuro’ (y por supuesto por el desconocimiento de la existencia de los polímeros orgánicos como compuestos químicos).¹⁵ A mediados del siglo XIX también se dio a conocer la síntesis de polianilina, tampoco identificada como tal, por la vía electroquímica: en 1862 Henry Letheby describió por primera vez la formación de una sustancia oscura en forma de depósito en el ánodo durante la electrólisis del sulfato de anilina,¹⁶ este producto de la oxidación electroquímica de la anilina fue posteriormente descrito como químicamente idéntico al negro de anilina.¹⁷ Aun así fue la formación de polianilina (negro de anilina) por la reacción de la anilina con oxidantes químicos el método que fue ampliamente estudiado y desarrollado debido a la gran importancia que adquirió como producto industrial.

Pese al desconocimiento científico acerca de la identidad química de esta sustancia, el negro de anilina fue de hecho el primer pigmento orgánico sintético producido y empleado en cantidades industriales. Su uso práctico fue descrito en 1859, y patentado por primera vez en 1863 por el inglés John Lightfoot de Accrington*, en forma de pigmento para impresión preparado en forma de pasta de almidón o para su uso como tinte sobre textiles. En este caso se sumergía el tejido en un baño ácido de anilina sobre el que se añadía clorato potásico, produciéndose la reacción (polimerización oxidativa) y deposición directa del pigmento oscuro–negro sobre la fibra. Debido a la gran estabilidad y poder colorante de este pigmento, su resistencia a la exposición a la luz y al ataque de ácidos o bases el uso del negro de anilina aumentó continuamente durante el resto del siglo XIX, llegando a ser por su bajo coste prácticamente el único tinte negro empleado en la industria textil. El método de tinción de Lightfoot a partir de anilina se mantuvo vigente, siendo perfeccionado gracias a ciertas modificaciones relacionadas los oxidantes, como las introducidas por Lauth en 1864 y Guyard y Witz en 1876.¹⁸ El principal país productor de colorantes y pigmentos hasta la primera guerra mundial fue Alemania, en el caso de la anilina por ejemplo la exportación de Alemania al resto del mundo de ésta (en forma líquida o como sales, para su uso en la tinción con negro de anilina) ascendió de 1713 toneladas en el año

* En realidad una patente de 1860 (English Patent No. 1426, 1860) de los ingleses Crace–Calvert, Clift y Lowe describe la tinción de algodón con anilina y clorato potásico para dar una coloración verde (aquí aparece por primera vez el término *emeraldine*, emeraldina) que puede ser convertida en coloración azulada (*azurine*) por la acción del jabón o productos básicos. Esta patente no fue aplicada industrialmente como la de Lightfoot de 1863, pero al ser de una fecha anterior la preeminencia de ambas fue objeto de litigio varios años después en los Estados Unidos [Referencia 19].

1885 a 7135 toneladas en 1895. La mayor compañía alemana de la época, por producción y capital, era la *Badische Anilin und Soda Fabrik* (BASF) de Ludwigshafen am Rhein, que se fundó y prosperó fundamentalmente gracias a la producción de tintes y colorantes derivados de la anilina.

Un hecho que fue constatado en los primeros estudios del negro de anilina es que este compuesto puede estar presente en varios 'estados', que se caracterizan por diferentes colores y a los que se podía llegar siguiendo tratamientos de oxidación, reducción y adición de ácidos o bases. Se acuñaron para estos diferentes estados términos como emeraldina¹⁹ (*emeraldine*, por su color verde esmeralda), leucoemeraldina (el prefijo *leuco-*, del griego *λευκός*– para transparente o incoloro, por su color claro) o negranilina (*nigraniline*, por su color muy oscuro, casi negro) para diferentes 'estados' de oxidación de la sustancia, con el problema de que a su vez las formas tratadas con ácidos presentaban diferentes colores que las tratadas con bases, y que en algunos casos los estados de oxidación no resultaban estables en las condiciones ambientales. Esto unido a la gran variedad de otros productos que surgen de oxidación de la anilina en diferentes condiciones²⁰⁻²¹ dificultó la asignación de una estructura para la sustancia.

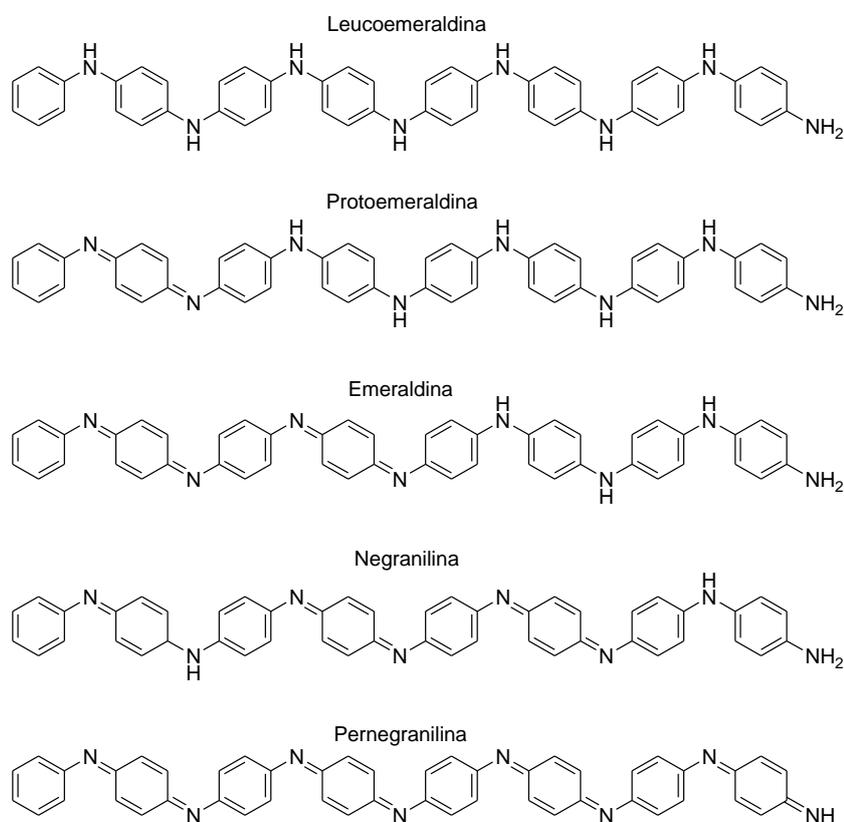


Figura 3: Estructuras de los octámeros propuestos por Green para explicar los diferentes compuestos derivados de la preparación del negro de anilina.

Una serie de trabajos de principios del siglo XX en los grupos de investigación liderados por Richard Willstätter²²⁻²⁶ en Zurich y Arthur G. Green²⁷⁻³⁴ en Leeds propusieron no sólo diferentes composiciones elementales sino diferentes fórmulas moleculares. En todos los casos aparecía clara una relación atómica 6:1 de carbono:nitrógeno pero la proporción atómica de hidrógeno más ajustada a la realidad fue descrita por Willstätter y Moore²² en 1907 con la fórmula $C_{48}H_{36}N_8$, que hoy sabemos se correspondería a la polianilina en su forma emeraldina base. Por entonces se consideraba también que el negro de anilina era un compuesto polimérico, sólo que hasta la aparición del concepto de macromolécula introducido por Staudinger, se daba por supuesto que los llamados 'polímeros' eran asociaciones no covalentes de moléculas discretas. Pese a esta limitación una estructura cercana a la de la polianilina real fue la propuesta por primera vez por Willstätter y Moore, presentando anillos bencénicos en forma bencenoide o quinoide, enlazados por nitrógenos en posición *para*.

En sucesivos trabajos de Green y colaboradores se propusieron diversos octámeros de esta estructura (Figura 3) para explicar las numerosas formas de 'negro de anilina',^{27, 30} aunque consideraron estos compuestos como meros intermedios de la síntesis del negro de anilina, para el que propusieron estructuras oligoméricas con ciclos condensados^{33*} (Figura 4). Durante el resto del siglo, hasta el 'renacimiento' de la polianilina en los años 80, el número de publicaciones sobre los productos poliméricos de la oxidación de anilina fue escaso.

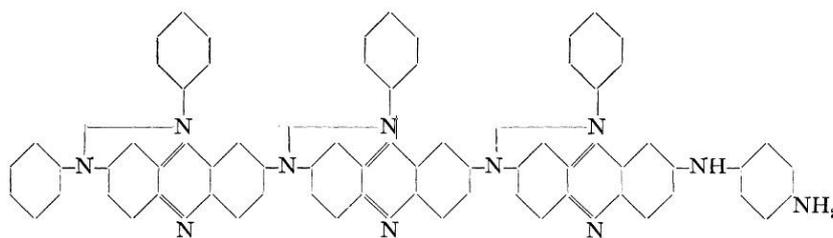


Figura 4: Una de las estructuras propuesta por Green para el negro de anilina, tal y como aparece en la ref. 33.

* Por aquella época se hacía distinción entre dos tipos de 'negro de anilina', el llamado *greenable* (convertible en verde) y el *ungreenable* (no convertible en verde). Hoy se sabe que el compuesto *greenable* (polianilina, generalmente en forma emeraldina) es químicamente más puro que el *ungreenable* (consistente en diversos productos de la oxidación básica o neutra de anilina, también obtenibles por reoxidación de la polianilina en presencia de anilina), sin embargo en aquella época la apreciación era la opuesta, se intentaba asignar una estructura al compuesto *ungreenable* mientras que se consideraba al *greenable* un precursor no completamente oxidado, menos puro y sin una composición definida. Es por esto que A. G. Green y colaboradores finalmente propusieron oligómeros con ciclos condensados, de tipo fenacina, como estructuras definitivas del negro de anilina. Paradójicamente las estructuras octaméricas propuestas para los compuestos *greenable* son los análogos oligoméricos de las auténticas estructuras poliméricas de las cadenas de polianilina,

En las décadas de los 50, 60 y 70 se publicaron algunos trabajos relacionados con la electroquímica de la anilina,³⁵⁻³⁹ en los que se describía el comportamiento redox del polímero producido y depositado en el ánodo, y también se realizaron algunas medidas de conductividad (con resultados muy dispares, desde 10^{-13} hasta 3 S/cm) del material depositado que ya se consideraba un auténtico polímero producto de la polimerización oxidativa de la anilina.

En algunas publicaciones de la época se empleaba ya el término 'polianilina' para denominar a algunas moléculas formadas por la repetición de unidades con estructura de la anilina,⁴⁰⁻⁴² aunque este nombre todavía no se asociaba al producto de la oxidación anódica de la anilina. Paradójicamente no fue durante los años 70, considerados como los años del nacimiento de los polímeros conductores, sino en la década de los 80 cuando la polianilina fue estudiada y caracterizada apropiadamente a pesar de ser el polímero conductor sintético producido desde más antiguo.

De 1980 a 1985 una serie de trabajos⁴³⁻⁵² arrojaron luz sobre las propiedades de los diferentes estados de oxidación del polímero que empezó a ser llamado 'polianilina' (*polyaniline*), se realizaron medidas de espectrometría de absorción UV-Vis e IR y se constató que el polímero tenía dos estados de oxidación límite (el más reducido, de color amarillo claro y el más oxidado, de color prácticamente negro) pudiendo existir en estados de oxidación intermedios. Esta propiedad hizo que se estudiara su aplicación en pantallas electrocrómicas,⁴⁵⁻⁴⁶ esto es, dispositivos transparentes en los que la aplicación de un potencial eléctrico cambia su color y opacidad. El hecho de que la conductividad eléctrica del polímero fuera muy diferente dependiendo del estado de oxidación hizo que se empezara a emplear los términos de 'dopado' y 'estado dopado' de la PANI.⁵⁰ También se describió el comportamiento de protección ante la corrosión que tiene la polianilina depositada sobre metales como el hierro.⁵³⁻⁵⁴ Finalmente en 1985 y 1986, Alan G. MacDiarmid y sus colaboradores en la Universidad de Pennsylvania publicaron sus descubrimientos sobre las propiedades y estructura de la polianilina,⁵⁵⁻⁵⁸ que sentaron las bases del conocimiento actual e hicieron que éste polímero entrara de lleno en el floreciente campo de los polímeros conductores.

El descubrimiento más llamativo de MacDiarmid y colaboradores fue el llamado dopado mediante protonación de la polianilina. Realizaron un estudio que comparaba la conductividad eléctrica de una misma muestra de polianilina (en el estado de oxidación más estable, llamado emeraldina) sometida a diferentes soluciones de diferente concentración de ácido clorhídrico, y se observó un ascenso de la conductividad del orden de 10^{10} veces al variar el pH de 4 a 1 (es decir, al aumentar la concentración de ácido

solamente 1000 veces). La polianilina pasaba de un estado eléctrico aislante a un estado de conductividad metálica, en lo que constituía el primer ejemplo de dopado no redox dentro de los polímeros conductores. Los polímeros conductores conocidos hasta el momento eran dopados desde el estado aislante/semiconductor al llamado 'régimen metálico' mediante reacciones redox (habitualmente de oxidación) químicas o electroquímicas, mediante las que se introducen cargas (generalmente positivas) en la cadena conjugada del polímero. Estos estados dopados o metálicos de estos CP no resultan muy estables en condiciones ambientales ya que resultan muy reactivos y tienden a perder el estado dopado por reacciones redox o por descomposición, mientras que la PANI en estado dopado resulta incluso más estable que los estados no dopados y no es degradada en las condiciones ambientales habituales. La explicación para la existencia y estabilidad de este estado de la PANI, alcanzable por dos vías: el dopado electroquímico y el dopado por ácidos próticos, viene dada por la estructura química propia del polímero, que fue finalmente establecida por MacDiarmid y colaboradores.

Para explicar la variedad de estados de oxidación y protonación de la polianilina MacDiarmid propuso que la estructura de la PANI podía estar esencialmente formada por cualquier combinación de las siguientes unidades estructurales (Figura 5):

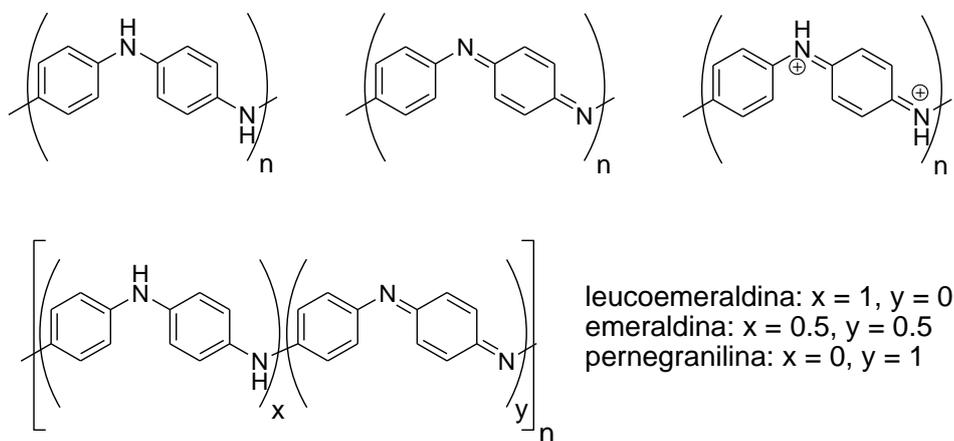


Figura 5: estructuras de las posibles unidades repetitivas (arriba) y fórmula general de la PANI (abajo) en forma base según MacDiarmid.

Y que estas unidades podían fácilmente transformarse unas en otras por reacciones de oxidación, reducción, protonación o deprotonación. También estableció que los polímeros formados por estas unidades estructurales se les llamará 'bases' si están formados por unidades neutras y 'sales' si contienen unidades protonadas ya que deberán estar acompañados por aniones que compensen su carga positiva. Para las polianilinas base la

estructura resulta clara (Figura 5), empleando una nomenclatura similar a la de Green la PANI completamente reducida se denominó 'leucoemeraldina' o 'leucoemeraldina base' (LE), la completamente oxidada 'pernegranilina base' (PNB) y al estado intermedio de oxidación 'emeraldina base (EB)'.
 Para el caso de las polianilinas protonadas, en la transición de emeraldina base a emeraldina sal (ES) existen dos tipos de nitrógeno susceptibles de ser protonados: los nitrógenos tipo 'amina' o los tipo 'imina'. En principio podrían tener mayor basicidad los nitrógenos de amina secundaria, lo cual conduciría a la estructura del tipo A de la Figura 6. Sin embargo la estructura propuesta por MacDiarmid fue la B, en la que están protonados los nitrógenos tipo imina, ya que esta estructura explica la alta conductividad eléctrica de la emeraldina protonada. La estructura B tiene varias formas de resonancia en las que la carga positiva puede localizarse en cualquiera de los nitrógenos, lo cual explica la estabilización energética de esta forma de emeraldina protonada y la deslocalización de las cargas positivas a lo largo de la cadena* que favorece la movilidad de las cargas.

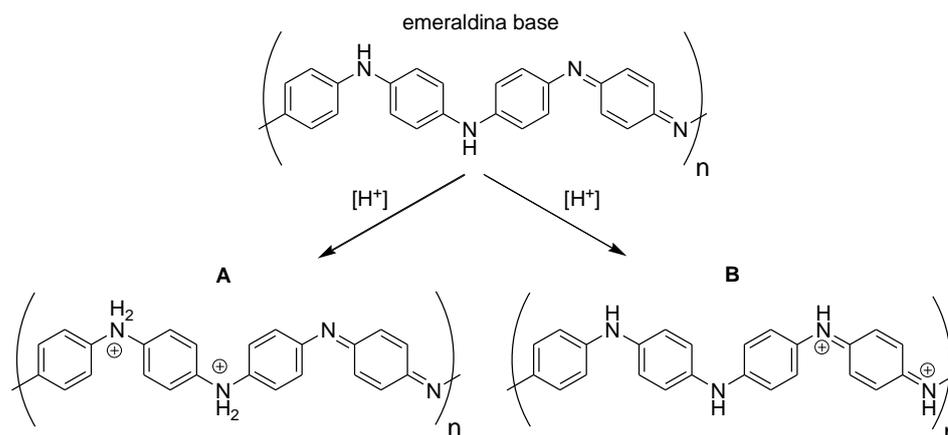


Figura 6: posibles estructuras de los productos de la protonación de la emeraldina base.

La estructura de la emeraldina sal mostrada en la Figura 6B también puede representarse mediante otras formas de resonancia que implican cationes radicales⁵⁹⁻⁶² (denominados polarones en las teorías de conducción de los semiconductores orgánicos) como la que se muestra en la Figura 7, que supone mayor movilidad de las cargas en la cadena (al no tener que estar las cargas positivas 'en parejas', llamadas bipolarones). Se suelen denominar 'radicales semiquinona' a estas estructuras con un número de electrones intermedio entre la estructura oxidada, denominada 'quinoide' (Figura 7) y la unidad repetitiva reducida llamada 'bencenoide'. La estructura con radicales semiquinona o 'polarónica' es la que más

* Está claro que la estructura A no admite ningún tipo de forma de resonancia que implique desplazamiento de la carga positiva por la presencia de nitrógenos cuaternarios (nitrógenos protonados, con hibridación sp³).

comúnmente se representa, puesto que explica diversas observaciones experimentales como la existencia de electrones desapareados⁶³ o el espectro de absorción electrónica^{59, 64} en la PANI en el estado emeraldina sal.

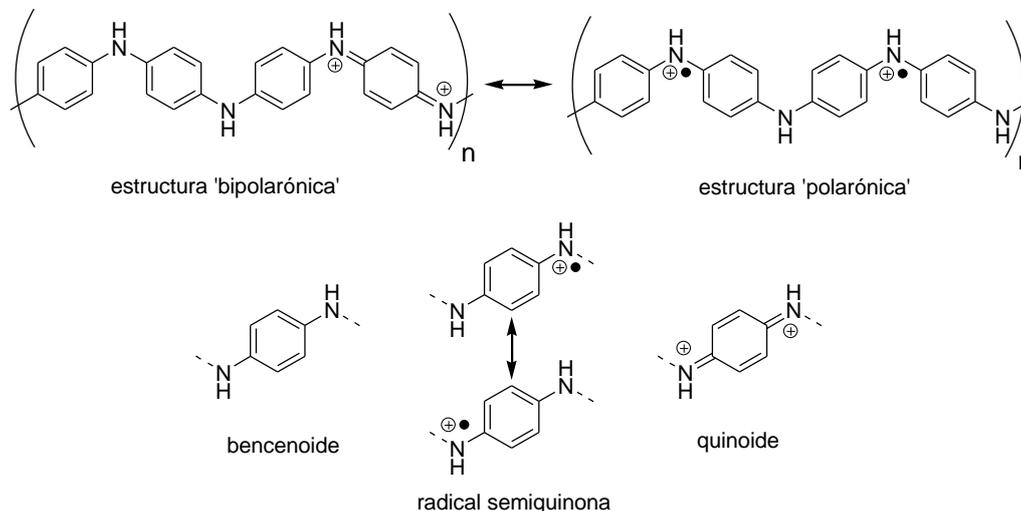


Figura 7: Dos formas canónicas que representan la PANI en estado emeraldina sal (arriba). Posibles unidades repetitivas presentes en la emeraldina sal (abajo).

Desde 1986 hasta la actualidad la PANI se ha sometido a un estudio exhaustivo por parte de numerosos grupos de investigación en todo el mundo, algunos de los más destacados son el ya mencionado de Alan G. MacDiarmid en la Universidad de Pennsylvania, el de Arthur J. Epstein en la Universidad de Ohio, los de Alan J. Heeger (Santa Barbara) y Richard B. Kaner (Los Angeles) en la Universidad de California, el de Jaroslav Stejskal en el Instituto de Química Macromolecular en Praga, el de Luiz H. C. Mattoso en la Universidad de Sao Paulo, el de Andy P. Monkman en la Universidad de Durham o el de Meixiang Wan en la Academia China de Ciencias en Pekin por citar algunos. La gran cantidad de descubrimientos y aplicaciones relativos a la polianilina no podrían ser resumidos en pocas páginas, por el contrario en los siguientes apartados de la introducción se describirán algunas de las características y propiedades más relevantes de la PANI, empezando por su síntesis.

1.3 Síntesis y propiedades de la polianilina

1.3.1 Síntesis de polianilina

La polianilina es sintetizada casi exclusivamente a partir de anilina o de alguna sal de anilinio por medio de una reacción en cadena de polimerización oxidativa.⁶⁵ En general se distinguen dos métodos dependiendo del tipo de oxidación llevada a cabo: la ‘polimerización electroquímica’, en la que la anilina es oxidada en el ánodo de una celda electroquímica gracias a la corriente eléctrica, y la ‘polimerización química’, en la que la anilina es oxidada mediante algún compuesto oxidante presente en cantidad suficiente. Debido a que la química de la oxidación de la anilina no es sencilla, y a que la PANI es un producto de oxidación de ésta sólo en determinadas condiciones, en la siguiente sección se pasará a comentar la formación de PANI desde un punto de vista mecanístico.

1.3.1.1 Mecanismo de polimerización de anilina para dar PANI

Pese a haber sido profusamente estudiada la síntesis de PANI, a día de hoy no existe un único mecanismo completamente aceptado que explique su formación. Antes de comentar las diferentes propuestas de mecanismos se comentarán los diversos hechos experimentales conocidos sobre la síntesis oxidativa de polianilina, que hacen que ésta reacción no sea fácilmente abordable desde un punto de vista teórico.

Se puede representar la oxidación de anilina ya sea en forma de anilina o sal de anilinio para dar polianilina según esta semireacción electroquímica (Figura 8).

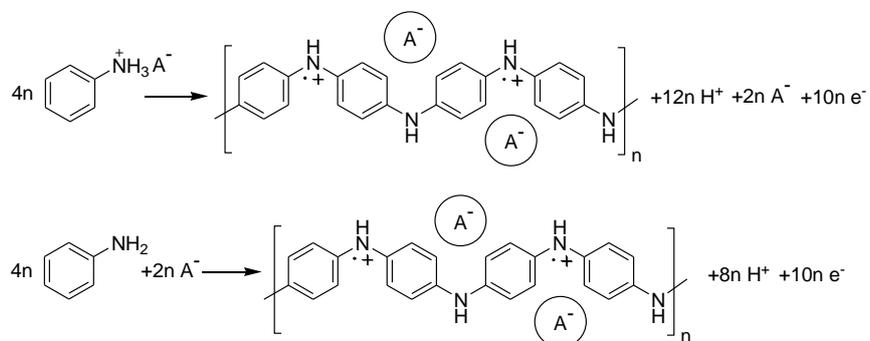


Figura 8: Semireacción redox de oxidación de anilina o de una sal de anilinio a PANI (ES).

Como se ve producto de la reacción es PANI en el estado emeraldina sal, y el número exacto de moles de electrones involucrados por mol de anilina sería de 2,5 mol, captados por un oxidante químico o por el ánodo en una celda electroquímica. Algunas particularidades de esta reacción son:

- La reacción de polimerización se ve favorecida por disolventes polares, muy especialmente en agua (recientemente también se han desarrollado procedimientos de síntesis en estado sólido, en ausencia de disolvente⁶⁶⁻⁶⁸).
- La reacción de polimerización es efectiva a pHs ácidos, en pHs básicos se producen oligómeros de anilina⁶⁹, que reaccionan produciendo diversos heterociclos condensados⁷⁰⁻⁷¹.
- La reacción de polimerización química admite una gran variedad de tipos de agentes oxidantes, pero no todo tipo de oxidantes ya que muchos de ellos conducen a otros productos de oxidación de anilina.⁷² El oxidante más común con diferencia es el peroxodisulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS), se trata del oxidante 'clásico' empleado desde los trabajos originales de MacDiarmid⁵⁶ por su relativa estabilidad química y bajo coste. En la Tabla 2 listan algunos de los otros muchos oxidantes empleados.

Tabla 2: algunos de los agentes oxidantes empleados en la síntesis de PANI como alternativa al APS.

Oxidante	Fórmula	Observaciones	Refs.
Yodato de potasio	KIO_3	El producto aparece contaminado con I ₂ y otros subproductos de la reducción del anión yodato	72-76
Cloruro de hierro (III)	FeCl_3	Alternativa común al APS, en algunos ejemplos el hierro(III) permanece como dopante de la ES.	72, 77-82
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Se emplea siempre en presencia de alguna especie catalizadora como Fe(II) o enzimas como la HRP.	83-85
Dicromato potásico	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Las especies de Cr(VI) son altamente tóxicas, por lo que este método es poco empleado.	72, 86-89
Hipoclorito de sodio	NaClO_2	Parece influir en la morfología de la PANI producida	90-91
Sulfato de cerio(IV)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	Efectivo, también empleado en la polimerización de derivados de anilina. Parece acelerar la reacción.	92-94
Ozono	O_3	Reactivo gaseoso, empleado en combinación con Fe(II) como catalizador.	95-96
Perclorato de cobre (II)	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	Parece tener efecto en el peso molecular y solubilidad de la PANI producida.	97-98
Biyodato de potasio	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	Alternativa reciente y relativamente económica al APS.	99
Peryodato de tetrabutilamonio	$(\text{NBu}_4)\text{IO}_4$	Permite realizar la polimerización en disolvente orgánico.	100
Ácido cloroáurico	HAuCl_4	Se forman nanopartículas de Oro(0) decorando la PANI formada.	101

- El o los tipos de ácidos próticos presentes en el medio de reacción, y que aparecen en el polímero final como contraiones, no influyen en principio en la cinética y rendimiento de la reacción⁷² (aunque como se verá, influyen en la morfología y propiedades del polímero).
- Desde un punto de vista cinético, la reacción tiene dos periodos principales: un periodo inicial llamado ‘de inducción’,¹⁰²⁻¹⁰⁴ endotérmico y lento, en el que no se produce polimerización y un periodo exotérmico de polimerización rápida para dar la polianilina en forma de emeraldina sal.
- El pH del medio de reacción desciende al avanzar la polimerización, ya que se producen H^+ en la oxidación de la anilina.¹⁰³
- En el caso de la ‘polimerización química’ diversos aditivos presentes en pequeñas cantidades en el medio de reacción pueden acelerar la reacción de polimerización: trazas de PANI, oligómeros de anilina¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ o compuestos derivados de la anilina^{105, 107} u otras aminas aromáticas, cationes de algunos metales de transición,^{105, 108} nanotubos de carbono,¹⁰⁹ etc.
- La reacción es efectiva (produce PANI de alta pureza como producto mayoritario) en general a temperaturas no mayores de 40°C (en agua)¹¹⁰⁻¹¹¹ y transcurre correctamente a bajas temperaturas,^{86, 112-115} incluso por debajo del punto de congelación de la mezcla de reacción.¹¹⁶ En general cuanto menor es la temperatura, mayor es tanto el peso molecular promedio, cristalinidad y conductividad del polímero obtenido.¹¹⁴⁻¹¹⁵
- El producto de la polimerización, emeraldina sal, es extremadamente regioregular. A pesar de ser una reacción relativamente rápida, en la cadena principal de la PANI sólo se observan acoplamientos de tipo ‘cabeza–cola’,¹¹⁷⁻¹¹⁹ es decir, con una estructura final con los nitrógenos en disposición para, no se observan acoplamientos en orto o formación de enlaces carbono–carbono o nitrógeno–nitrógeno, lo cual se podría esperar de una reacción rápida, que se supone transcurre con la participación de intermedios radicalarios y con ausencia de catalizadores.

Teniendo en cuenta estos hechos, se pueden desarrollar algunas suposiciones sobre esta reacción. Durante el llamado periodo de inducción, se deben estar formando unas especies intermedias que luego aceleren la propia reacción de polimerización de la anilina. Existe cierto consenso en que estas especies han de ser oligómeros de anilina,^{103, 120} probablemente unidades con estructura de fenacina generadas por oxidación y condensación de moléculas de anilina. Estos oligómeros resultan mucho más fácilmente oxidables (tienen menor potencial de oxidación en el medio ácido) que las moléculas individuales de anilina, por lo que el crecimiento de la cadena comienza con la adición de

moléculas de anilina a los oligómeros oxidados de anilina. También se da por supuesto que primeramente la adición de monómeros de anilina conduce al crecimiento de polianilina en un estado de oxidación alto (pernegranilina),^{107, 121-122} ya que la cadena en crecimiento es oxidada por el oxidante a mayor velocidad que sucede la adición de monómeros a la cadena. Esto sucede hasta que se consume todo el oxidante disponible (en el caso de la polimerización química), a partir de entonces siguen añadiéndose unidades de anilina de modo que la cadena oxidada crece a la vez que va siendo reducida por la anilina entrante hasta llegar al estado de oxidación emeraldina, cuyo potencial deja de ser lo suficientemente oxidante para incorporar más unidades de anilina. A continuación se comenta con un poco más de detalle lo que se conoce del mecanismo de reacción, puesto que la morfología y otras propiedades de la PANI sintetizada vienen determinadas por lo que sucede en las primeras etapas de la reacción.

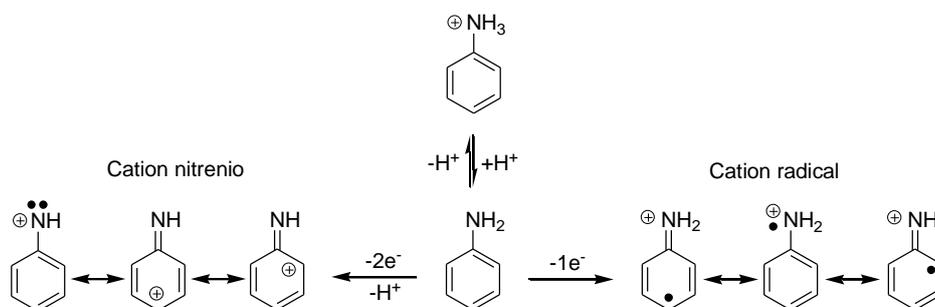


Figura 9: los dos productos más probables del primer paso de oxidación de la molécula de anilina: el catión radical anilinio y el correspondiente catión nitrenio derivado de la anilina.

Las condiciones habituales de reacción son ácidas, por lo que la anilina se encuentra protonada en su mayor parte ($pK_a = 4,6$), o lo que es lo mismo, sólo una pequeña parte de la anilina se encuentra desprotonada. Esta es la especie que es oxidada en primera instancia, ya que el catión anilinio tiene un potencial de oxidación demasiado alto, y esto hace que la cinética de reacción sea en un principio lenta, al haber baja concentración de sustrato oxidable. Existe controversia sobre cuál es la especie generada en primer lugar, si se trata de un catión radical¹²³ (producto de la pérdida de 1 electrón) o de un catión nitrenio^{63, 71, 124-126} (producto de la pérdida de 2 electrones, Figura 9). Hay algunas evidencias que apoyan la presencia de cationes radicales anilinio, como la inhibición de la reacción por parte de captadores de radicales (*radical scavengers*), y otras que sustentan la teoría de cationes nitrenio, como la ausencia de especies paramagnéticas en el periodo de inducción según estudios EPR de la reacción.

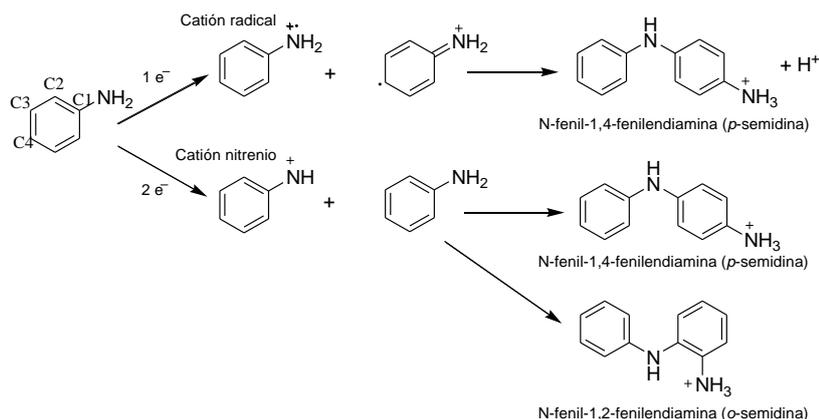


Figura 10: las dos vías posibles para la primera etapa de oxidación de la molécula de anilina.

De cualquiera de los dos modos, esta especie intermedia en el siguiente paso reacciona con una segunda molécula de anilina para dar un dímero. Según la teoría que apoya la existencia de un catión radical el catión radical debería reaccionar con otro catión radical de modo ‘cabeza–cola’ (enlace N–C4, del nitrógeno con el carbono 4 de la anilina)*; y según la teoría del catión nitrenio éste habría de reaccionar con una molécula neutra de anilina pudiendo dar una adición tipo ‘para’ u ‘orto’ (Figura 10). Se ha demostrado por medio de cálculos computacionales que ambos mecanismos son posibles, y que ambas especies, el catión radical y el catión nitrenio pueden formarse y existir en el medio de reacción. No obstante algunos estudios parecen indicar que la concentración de cationes radicales anilinio no sería lo suficientemente alta al comienzo de la reacción salvo que se introduzcan especies que los estabilicen, como es el caso de algunos cationes metálicos, que a su vez tienen como efecto acelerar en gran medida la reacción.

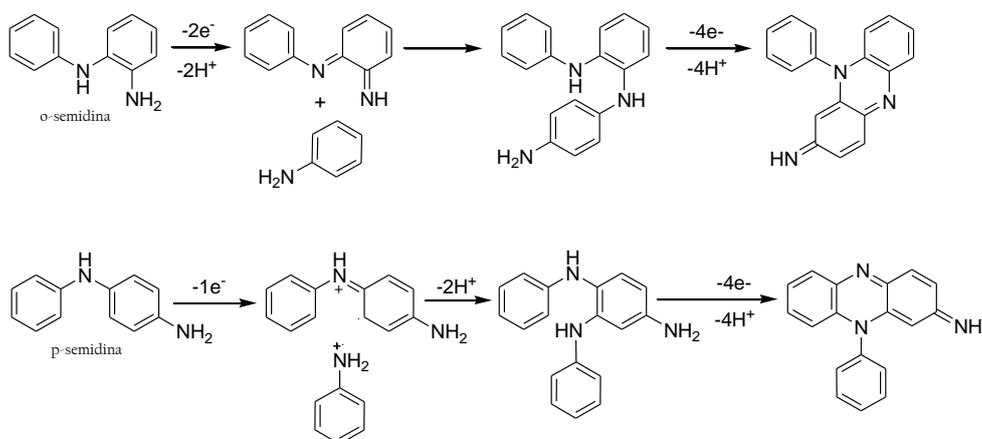


Figura 11: posibles reacciones de formación de oligómeros de tipo fenacina.

* El mecanismo de catión radical aquí no explicaría por qué en las condiciones habituales de reacción nunca han sido observadas trazas de bencidina, que sería el producto de acoplamiento de dos radicales anilinio en modo ‘cola–cola’ (enlace a través de los C4 de las anilinas)

La siguiente etapa que implicaría la formación de oligómeros condensados de tipo fenacina, se adapta mejor al mecanismo 'tipo nitrenio'. La presencia de anillos de fenacina en la polianilina en las primeras etapas de la reacción se ha confirmado por medidas electroquímicas, de absorción UV-Vis y por espectroscopias FTIR y Raman, y su presencia en el polímero final ha sido deducida mediante espectroscopia de masas. En la Figura 11 se muestra simplificada la posible¹²⁷ secuencia de reacciones que conduciría a la formación de anillos de fenacina, las moléculas representadas son sólo unas de los posibles fenacinas que pueden producirse en esta etapa. La aparición de estas especies tiene una gran relevancia ya que sobre ellas transcurre el crecimiento de las cadenas de PANI, con lo que la morfología del polímero vendrá determinada por la disposición y agregación de las moléculas de fenacina en el medio de reacción.

En la propagación o crecimiento de la cadena se producen dos tipos de reacciones: las sucesivas adiciones de anilina sobre la cadena en crecimiento y las reacciones de oxidación de la cadena en crecimiento, como se muestra en la Figura 12. es decir, primero de las moléculas de fenacina y posteriormente de los oligómeros y polímeros que resultan de la adición de moléculas de anilina. En esta especie de ciclo la etapa de oxidación es más rápida que la de adición, por lo que como se ha dicho la cadena se mantiene en un estado de oxidación alto hasta que se agota el oxidante, momento el que se pueden seguir produciendo reacciones de adición hasta que la cadena adquiere un estado de oxidación estable en el medio (ES). Cada ciclo de crecimiento de la cadena transcurren con la pérdida de 2 electrones y 2 protones, y las reacciones son altamente exotérmicas. La adición de monómeros de anilina realmente sucede en varias etapas, una primera en la que se transfiere un electrón de la anilina a la cadena, formándose un catión radical anilinio que inmediatamente se acopla a la cadena en crecimiento mediante una unión N-C4, 'cabeza-cola', que explica la alta regularidad estructural del polímero ya que prácticamente no se detecta ningún otro tipo de acoplamiento (N-N o N-C2). La participación de cationes radicales anilinio en este mecanismo también explica el incremento de la velocidad de reacción producido por la presencia de cationes metálicos que catalizan la formación por oxidación de este tipo de especies. Tras la formación del enlace C-N se pierde el protón enlazado a carbono (C4) recuperándose la aromaticidad del anillo. El ciclo oxidación-adición se mantiene hasta que se agota el oxidante o el monómero, si la reacción se lleva a cabo con una cantidad estequiométrica o exceso de monómero* el polímero es obtenido tras la reacción se encuentra en la forma emeraldina sal.

* Es lo habitual, si se emplea exceso de oxidante el producto final es PANI en forma de pernegranilina, que resulta inestable y se descompone gradualmente (hidrólisis) en el propio medio de reacción.

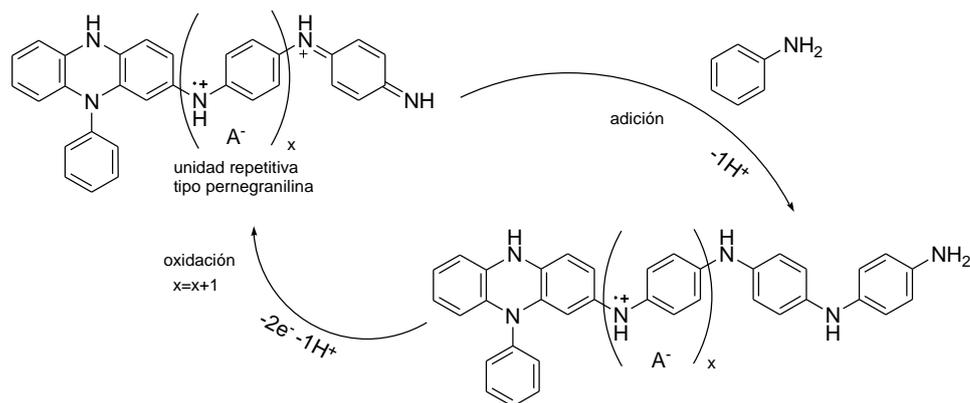


Figura 12: Crecimiento de la cadena de PANI. La estructura de pernegránilina sal se ha representado como una secuencia de unidades repetitivas semiquinona por razones de claridad.

La PANI-ES no es soluble en el medio de reacción acuoso, por lo que la purificación del producto suele realizarse por filtración y lavado del precipitado obtenido. En el caso de la síntesis electroquímica el polímero se obtiene depositado en forma de película sobre el ánodo.

Teniendo en cuenta las condiciones de reacción, se puede decir que el transcurso de la polimerización constituye una situación de compromiso entre la acidez del medio, y la concentración y potenciales de oxidación de las distintas especies presentes. Si se realiza la misma reacción de oxidación en condiciones básicas o poco ácidas ($\text{pH} > 4$) la concentración de anilina desprotonada es notablemente mayor por lo que la mayor parte de la anilina se consume en las primeras fases de la oxidación (formación de oligómeros), y el producto de reacción no es polianilina sino una mezcla de oligómeros oxidados con gran profusión de ciclos de tipo fenacina. En el intervalo de acidez correspondiente a valores de pH entre 2,5 y 4 la reacción fue estudiada por Stejskal y colaboradores,¹⁰³ y se observó que la reacción comenzaba con un periodo de inducción más largo que el habitual, en el que el pH iba descendiendo lentamente hasta alcanzar un valor de $\text{pH} \approx 2,5$ momento en el que la reacción se aceleraba pasando a la fase exotérmica de crecimiento de la cadena de polianilina. Esto parece indicar que los oligómeros tipo fenacina, que constituyen el germen de crecimiento de las cadenas de polianilina, deben encontrarse protonados para empezar el ciclo autocatalítico de oxidación / adición de moléculas de anilina que genera una polianilina estructuralmente regular y de alto peso molecular. La importancia de la generación de estas especies oligoméricas en esta reacción también se demuestra por el hecho de que la polimerización oxidativa de la molécula que se puede considerar 'dímero' de la anilina, la N-fenil-4-fenilendiamina o p-semidina, resulta mucho menos eficiente

(transcurre a menor velocidad y con menor rendimiento) que la de la anilina, y transcurre sin periodo de inducción, a pesar de que conduce a un polímero estructuralmente similar a la PANI pero de mucho menor peso molecular.¹²⁸

1.3.1.2 Aspectos prácticos de la síntesis de polianilina

Una de las mayores ventajas de la PANI frente a otros polímeros conductores reside en su síntesis comparativamente mucho más sencilla y económica. Tanto los productos de partida (la anilina y el oxidante, típicamente peroxodisulfato de amonio) como el disolvente (agua, con cierta cantidad de ácido) tienen precios realmente asequibles. Además la reacción normalmente no requiere procedimientos especiales ni gasto de energía en forma de calefacción, el producto se obtiene con alta pureza y la separación se efectúa simplemente por filtración y lavado del producto. La síntesis oxidativa de PANI también exhibe una gran versatilidad, no sólo permite una gran variedad de agentes oxidantes ya sean químicos o electroquímicos, sino que admite amplias variaciones en las condiciones de reacción (temperatura, concentraciones), la adición de diversos elementos al medio de reacción (sustratos a recubrir, o polímeros, nanopartículas y otras especies para la producción de composites) y la introducción de condiciones de reacción especiales (sistemas bifásicos, ultrasonidos, campos magnéticos, catalizadores enzimáticos). Todas estas modificaciones tienen efecto en las propiedades y morfología de la PANI, por lo que se detallarán en los correspondientes apartados dedicados a las propiedades y morfología del polímero.

1.3.2 Propiedades de la polianilina

1.3.2.1 Estructura de la PANI

La polianilina sintetizada por polimerización oxidativa en medio ácido presenta una regularidad estructural sorprendentemente alta para tratarse de una reacción radicalaria sin catalizador específico. Como se ha visto esto es debido al complejo mecanismo de autoensamblaje que propicia el crecimiento regular de la cadena polimérica. En un principio no hay cantidades apreciables de ramificaciones, ni de acoplamientos que no sean 'cabeza-cola', se puede decir que el polímero tiene una estructura homogénea a lo largo de la cadena, exceptuando el extremo de la cadena que contendría oligómeros de tipo

fenacina. Así pues la cadena de polianilina estaría formada por una alternancia regular de anillos aromáticos de carbono con nitrógenos, en distintos estados de oxidación y protonación. En el caso de haber nitrógenos ácidos, la carga positiva introducida en la cadena es compensada por aniones (llamados contraiones) que se sitúan próximos a la cadena polimérica por atracción coulombica. En este apartado se tratará la que podría denominarse ‘estructura primaria’ de la polianilina, es decir, la estructura y conformación de las macromoléculas aisladas.

La mayor parte de la información estructural de la polianilina que se presenta está basada en cálculos computacionales, y se ve corroborada por la concordancia con datos experimentales. La cadena de polianilina, sea cual sea su estado de oxidación, se puede modelar como una secuencia de unidades repetitivas cada una de ellas con seis carbonos, un nitrógeno y los correspondientes átomos de hidrógeno (unidad repetitiva en rojo en la Figura 13). La geometría de la cadena viene determinada esencialmente por los valores de tres tipos de ángulos, θ , φ y ψ para cada unidad repetitiva, los cuales se esbozan en la Figura 13. El primero es el ángulo θ que forma la sucesión de enlaces C–N–C, que suele ser próximo a los 120° correspondiente a una hibridación sp^2 del nitrógeno. El segundo es el ángulo diedro de torsión φ , entre el plano formado por el anillo aromático y el plano formado por la mencionada sucesión de enlaces C–N–C ($C_1-N_1-C_2$ en la figura). El tercero es el ángulo diedro ψ que forman dos planos C–N–C consecutivos de la cadena ($C_1-N_1-C_2$ y $C_3-N_2-C_4$ en la figura).

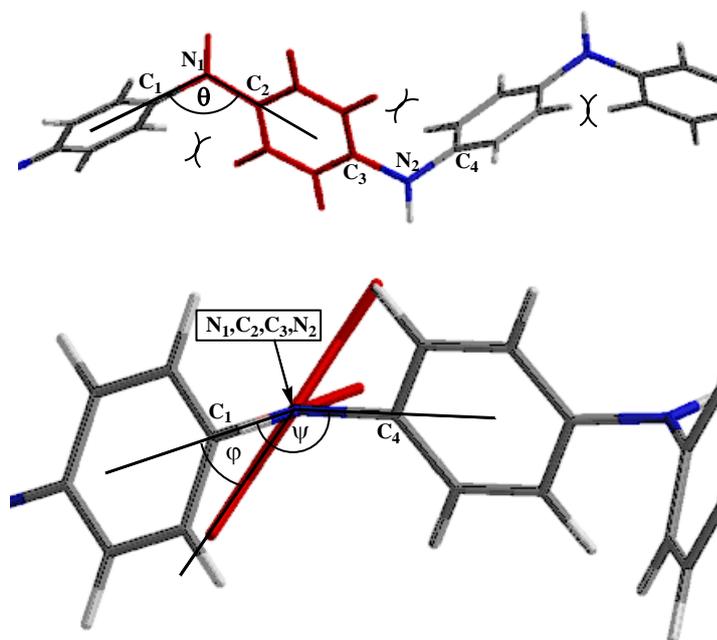


Figura 13: representación de los ángulos característicos de una unidad repetitiva de PANI sobre dos vistas de la estructura de la cadena.

En la descripción completa de la estructura también hay que tener en cuenta las distancias de enlace de la estructura (distancias entre átomos enlazados), para las que se observan pequeñas variaciones dependiendo del estado de oxidación del polímero.

A la polianilina se la clasifica como un polímero de ‘barra semirrígida’*, esto quiere decir que la disposición general de las macromoléculas es recta pero no totalmente rígida. En los CP dicha rigidez viene dada por la restricción sobre la rotación de los enlaces propia los enlaces π que preponderan en los polímeros conductores, en caso de la PANI la presencia de heteroátomos (nitrógenos) en la cadena principal del polímero otorga a la estructura de cierta libertad de giro que se manifiesta en los mencionados ángulos diedros ϕ y ψ . Como para todo polímero π -conjugado la máxima deslocalización electrónica se alcanzaría idealmente con ángulos diedros de torsión ϕ lo más cercanos 0° ,¹²⁹⁻¹³¹ para los que se produciría una máxima conjugación (que se puede visualizar como un solapamiento máximo de los orbitales p de los átomos implicados) entre los sistemas π de los anillos aromáticos y los orbitales p de los nitrógenos, pero en este caso esta conformación no resulta estable debido al impedimento estérico entre átomos de hidrógeno de anillos aromáticos adyacentes. Existe cierta libertad de rotación de los anillos respecto al eje formado por dos nitrógenos en *para*, de hecho se emplea el término ‘librón’ (en inglés *libron*, análogo al término fonón, *phonon*, referido a las vibraciones) para designar a los grados de libertad rotacional que aparecen debidos a estas torsiones entre anillos.¹³²⁻¹³⁴ De todos modos los ángulos de torsión ϕ presentan ciertos valores de mínima energía y máxima estabilidad de la macromolécula, aunque existe disparidad en los valores mínimos calculados, dependiendo de qué modelo molecular y tipo, base y parámetros de cálculo hayan sido empleados. Se han predicho valores absolutos[†] de ϕ en torno 15° a 30° para las unidades repetitivas quinooides de EB y PN, y valores en torno a 40° - 65° para unidades repetitivas bencenoides o semiquinooides, curiosamente con pocas desviaciones dependientes del estado de oxidación de la polianilina (ES, EB, LE).¹³⁵⁻¹³⁸

El ángulo diedro ψ tiene clara influencia en la longitud y rectitud total de la macromolécula, la mayor elongación de la cadena se correspondería con una estructura tipo zigzag en la que todos los ángulos $\psi = 180^\circ$. Una cadena de PANI en la que los ángulos

* Por contraposición a los denominados polímeros de ‘barra rígida’ del inglés *rigid-rod polymers*. La mayor parte de polímeros conductores son de este último tipo, en los que la conjugación de enlaces π se extiende a lo largo de una cadena de átomos de carbono, como por ejemplo el *para*(*p*-fenileno). Otros ejemplos de polímeros de ‘barra semirrígida’ son el poli(sulfuro de *p*-fenileno) y el poli(óxido de *p*-fenileno), análogos estructurales de la polianilina con azufre y oxígeno respectivamente en lugar de nitrógeno.

[†] Debido al mencionado impedimento estérico los anillos consecutivos estarían girados en sentido opuesto, es decir, se alternan valores positivos y negativos de ϕ a lo largo de la cadena.

ψ sean siempre menores que 180° , o siempre mayores que 180° forma una hélice (dextrógira para $\psi < 180^\circ$ y levógira para $\psi > 180^\circ$). Esta hélice será más compacta cuanto más alejados sean los valores de ψ a 180° , y más extendida cuanto más próximos a 180° . Esta quiralidad o 'helicidad' se ha observado para polianilinas que contienen contraiones quirales, el caso prototípico es el ácido canforsulfónico (CSA) que aparece en multitud de publicaciones como 'dopante quiral' de la PANI,¹³⁹⁻¹⁴² siendo generalmente comprobada la helicidad de la cadena por medidas de dicroísmo circular. La PANI sintetizada en ausencia de ningún inductor de quiralidad no presenta ninguna helicidad preferente, es decir, se tendrían ángulos ψ mayores, menores o iguales a 180° indistintamente, cuyos valores determinarán la conformación de la macromolécula y dependerán principalmente del entorno que rodea a ésta (disolvente, contraiones, otras cadenas de PANI u otras matrices). De hecho algunos autores hablan de 'dopado secundario'¹⁴³ de la polianilina, un fenómeno por el que un disolvente u otra sustancia que rodee a la PANI (en este caso PANI en forma ES, es decir, ya protonada o con 'dopado primario') induce un cambio conformacional en la cadena, pasando de una hélice compacta a una hélice 'expandida' o extendida, lo cual se manifiesta principalmente en cambios en la conductividad eléctrica y en el espectro de absorbancia UV-Vis.¹⁴⁴

1.3.2.2 Cristalinidad de la polianilina.

En estado sólido, las interacciones atractivas entre las cadenas de polianilina son especialmente intensas, sobre todo si se comparan con las de los polímeros convencionales, lo cual explica la poca solubilidad e infusibilidad de la PANI. Sin embargo esto no se traduce aparentemente en un orden cristalino del polímero en ninguno de sus múltiples estados. En principio la PANI, por su estructura química bien definida y por las fuertes interacciones entre cadenas, que incluyen interacciones de apilamiento π - π , puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y de dispersión de London, e interacciones coulombicas en el caso del estado emeraldina sal, se podría esperar un alto grado de cristalinidad en el estado sólido. Sin embargo los estudios de difracción de rayos X revelan que la polianilina es un polímero semicristalino, se suelen observar reflexiones características pero de baja intensidad y gran anchura que indican que la PANI es un polímero no completamente amorfo pero muy poco cristalino, siendo el estado con mayor ordenamiento de todos el estado ES.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Es más por difracción de rayos X se observan cambios en el ordenamiento y empaquetamiento de las cadenas dependiendo de la

'historia' de procesado (protonación y deprotonación, disolución) de la PANI.¹⁴⁸⁻¹⁵² Por ejemplo el procesado en disolución de diferentes tipos de polianilina (EB en NMP o ES en *m*-cresol) parece incrementar en cierto grado la cristalinidad del polímero en comparación con el producto recién sintetizado, si bien los cambios observados en los difractogramas muchas veces pueden ser atribuidos a la incorporación más o menos ordenada y empaquetada de moléculas de disolvente en el material sólido.¹⁵³ Existe cierta controversia sobre el grado máximo de cristalinidad que puede alcanzarse en la polianilina. En un extremo estarían los investigadores que pretenden conseguir,¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ y en algunos casos han notificado encontrar, una estructura completamente cristalina de la polianilina. En este sentido se han descubierto diversas modificaciones sobre los métodos de síntesis que indudablemente mejoran la cristalinidad de la PANI-ES obtenida por la síntesis tradicional, pero algunas propuestas más ambiciosas que han anunciado el descubrimiento de una polianilina de 'alta cristalinidad' están todavía pendientes de ser corroboradas*. En el otro extremo se ha llegado a proponer que la polianilina en estado sólido tiene un 'desorden' intrínseco que implica un grado mínimo de aleatoriedad en la estructura del material,¹⁵⁸ y que por lo tanto no tiene sentido hablar de grado de cristalinidad en la polianilina (dado que nunca se podría alcanzar un estado 100% cristalino[†]), y se proponen parámetros alternativos para evaluar el 'grado de desorden' del polímero.

La cristalinidad o grado de orden de la PANI-ES recién sintetizada depende en gran medida de las condiciones de reacción, dado que el polímero 'precipita' durante el propio crecimiento de sus cadenas y la conformación queda fijada en ese momento, normalmente incorporando moléculas de agua que interaccionan con la ES por medio de puentes de hidrógeno.¹⁵⁹ De los factores estudiados el que afecta más claramente a dicha cristalinidad es la temperatura de reacción,^{110, 114} en las mismas condiciones de reacción cuanto más baja es la temperatura de reacción más regular resulta el empaquetamiento de las cadenas. Otros factores que también influyen en la regularidad del polímero son el tipo de contraíón y la concentración del mismo, así como la fuerza iónica del medio de reacción.^{144, 160-161}

* En casi todos los casos la comparación del grado de cristalinidad del polímero entre artículos es difícil y nada fiable, puesto que se emplean diferentes fórmulas y métodos de cálculo del mismo, y a menudo se realizan correcciones y ajustes en el difractograma que no son reproducibles entre las publicaciones.

† El grado de cristalinidad, que muchas veces se denota como X_c , toma como referencia un $X_c=0$ ó 0% para una estructura completamente amorfa y $X_c=1$ ó 100% para una estructura completamente cristalina (es decir, un difractograma constituido por líneas correspondientes a reflexiones discretas).

1.3.2.3 Propiedades ópticas y espectroscópicas

La variedad de estados de oxidación y protonación de la polianilina se refleja en diferencias en las propiedades detectables por medio de los diferentes tipos de espectroscopia, derivadas de las transiciones entre estados energéticos en la PANI. Esta sección se divide en apartados según el tipo transición energética detectada: entre estados electrónicos (absorción UV-Vis y fotoluminiscencia) o vibracionales (IR y Raman). En esta sección no se comentarán otros tipos de espectroscopia, también útiles en la caracterización de la PANI, al no haber sido aplicadas en el trabajo de esta tesis. Entre estas se cuentan la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS),¹⁶² espectroscopia de resonancia paramagnética (EPR o ESR)¹⁶³⁻¹⁶⁶ o la de resonancia magnética nuclear (NMR).¹⁶⁷⁻¹⁷⁰

1.3.2.3.1 Absorción UV-Vis y fotoluminiscencia

Como se puede deducir de los vistosos cambios de color que se observan durante los cambios de estado de oxidación y/o protonación de la PANI, estos distintos tipos de PANI deben presentar diferentes niveles de energía de sus estados electrónicos, con lo que fotones de diferentes longitudes de onda son absorbidos produciendo las transiciones energéticas entre dichos estados, resultando en diferentes espectros de absorción. La transiciones energéticas observadas en UV-Vis en la polianilina se producen entre orbitales moleculares π ocupados, semiocupados y no ocupados¹⁷¹⁻¹⁷² (Figura 14).

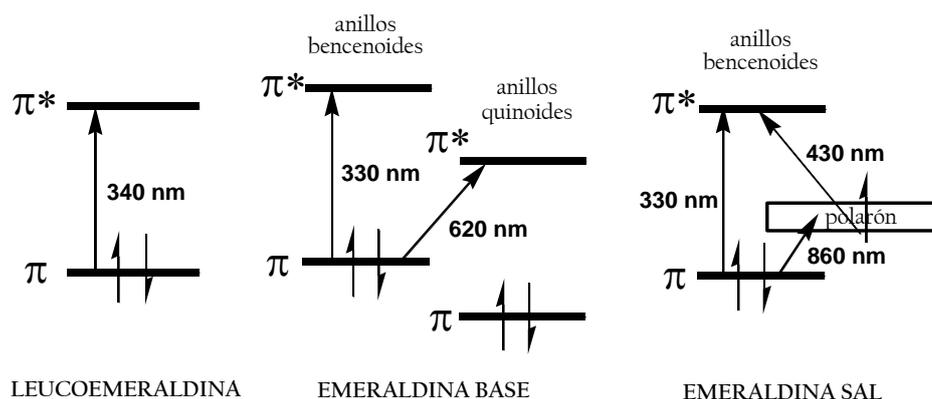


Figura 14: diagramas representando las principales transiciones entre estados electrónicos que dan lugar a bandas de absorción en los espectros UV-Vis de tres de los estados de PANI.

La leucoemeraldina, el estado de oxidación más bajo, presenta una única banda de absorción en esta región del espectro, centrada a 340 nm, correspondiente a una diferencia

de energía de 3,7 eV entre los orbitales π (enlazante, ocupado) y π^* (antienlazante, desocupado) correspondientes los anillos bencénicos. Esta única absorción es la causa del color amarillo pálido de la leucoemeraldina.

En el estado emeraldina base (estado de oxidación intermedio) se observan dos bandas definidas: una centrada en 330 nm (3,8 eV) y otra más ancha centrada en 620 nm (2,0 eV). La banda de 330 nm se asigna como en la leucoemeraldina a una transición π - π^* en los anillos bencenoides, mientras que la banda a 620 nm sería originada por una transición del orbital molecular π ocupado de los anillos bencenoides al orbital π^* desocupado de los anillos quinooides (transferencia de carga intramolecular). Esta transición crea un excitón (una separación de cargas localizada y transitoria) ya que el electrón se ‘desplaza’ de un anillo bencenoide a uno quinoide dejando un hueco cargado positivamente. Entre estas dos bandas del espectro aparece un mínimo de absorción que causa el color azul característico de la PANI-EB.

En el estado emeraldina sal (PANI-ES) normalmente se encuentran tres bandas de absorción*, una centrada en 330 nm, otra centrada en 430 nm, y una tercera banda más ancha, con un máximo alrededor de 850–900 nm y que puede presentar una cola que se extiende hacia longitudes de onda propias del infrarrojo cercano. La primera banda a 330 nm se asigna a una transición π - π^* en anillos bencenoides, y coincide con la observada en la emeraldina base. Las restantes bandas se explican por la existencia de polarones en la PANI-ES. En la teoría de orbitales moleculares un polarón se identifica con un estado electrónico semiocupado (es decir, ocupado por un electrón que queda con spin desapareado) que en este caso se extiende por una parte de la cadena correspondiente a varios anillos aromáticos†. Como se muestra en la Figura 14 la banda ancha en torno a 860 se asigna a una transición electrónica desde un orbital π ocupado ‘bencenoide’ al estado semiocupado ‘polarón’. La banda de 430 nm correspondería a una transición de un electrón del polarón al orbital molecular antienlazante desocupado π^* . La cola de absorción que se extiende hacia el infrarrojo cercano se puede interpretar como el resultado de transiciones electrónicas entre el conjunto de polarones, que tienen niveles energéticos no idénticos pero muy próximos, lo que se traduce en la absorción de fotones de baja energía. Esta cola

* En el caso de que el contraión que compensa las cargas de la emeraldina sal presente alguna absorción en la región UV-Vis, esta también aparecerá en el espectro del polímero.

† En la emeraldina sal existen (al ser un estado de oxidación intermedio como la emeraldina base) nitrógenos oxidados y reducidos. Pero al encontrarse los nitrógenos oxidados protonados, tanto los nitrógenos oxidados como los reducidos se encuentran enlazados a un átomo de hidrógeno y son ‘equivalentes’ (tienen el mismo entorno químico). Esto causa que los niveles energéticos de los anillos colindantes se encuentren en cierto modo degenerados (con la misma energía), por lo que un polarón cargado puede extenderse a lo largo de varios anillos de la cadena.

se suele tomar como indicativo de una alta conductividad de la PANI-ES, debido a que es indicativa de una alta movilidad de los electrones a lo largo de la cadena.

En el estado pernegránilina base, de color azul oscuro, se vuelven a observar dos tipos de transiciones que aparecen como bandas a 340 nm y 580 nm, la primera asignable a una transición $\pi-\pi^*$ en anillos bencenoides y la segunda a una transición $\pi(\text{bencenoide})-\pi^*(\text{quinoide})$.

En los procesos de fotoluminiscencia se observa la emisión de fotones inducida por la absorción de fotones de distinta longitud de onda. La diferencia de energía entre los fotones absorbidos y emitidos proviene de diferentes fenómenos de relajación energética intramolecular. Dependiendo de la multiplicidad de spin del estado electrónico desde el que se produce la emisión de fotones se habla de fluorescencia (implica normalmente procesos de relajación rápidos, emisión desde un estado singlete) o fosforescencia (implica procesos de relajación más lentos, emisión desde un estado triplete).

La fotoluminiscencia en la polianilina se observa con más intensidad en el estado leucoemeraldina, mientras que los estados emeraldina (ES y EB) o PN presentan una fluorescencia muy débil.¹⁷³ De hecho se asume que el fenómeno de fluorescencia se localiza en los segmentos 'reducidos' o bencenoides de la cadena, mientras que los segmentos oxidados disminuyen o producen un *quenching** de la fluorescencia. Estudios realizados sobre análogos oligoméricos de PANI corroboran esta suposición. Debido a la inestabilidad ambiental de la PANI-LE se aprecia un decaimiento gradual de la intensidad de la fluorescencia por oxidación del polímero.¹⁷⁴ Curiosamente en el estado emeraldina base se observa un incremento muy paulatino de la intensidad de fluorescencia, que se ha atribuido a un reagrupamiento de los anillos bencenoides y quinooides en un lento proceso de desproporciónación redox que convertiría la cadena de emeraldina base en una sucesión de segmentos de leucoemeraldina y pernegránilina,¹⁷⁵ siendo los nuevos segmentos de LE serían los responsables de la fluorescencia registrada.

1.3.2.3.2 Absorción IR y Raman

En el intervalo de frecuencias correspondiente a la radiación infrarroja se producen las transiciones energéticas entre estados vibracionales de las moléculas orgánicas. Los modos vibracionales de una molécula, que se pueden asignar a estiramientos y deformaciones de los enlaces y ángulos de enlace de determinadas partes de la molécula, pueden ser

* Del verbo inglés *to quench*, que se puede traducir por cancelar o neutralizar.

simétricos o antisimétricos^{*}. Los modos antisimétricos se reflejan en la espectroscopia de absorción infrarroja, debido a que son los modos en los que las transiciones energéticas inducidas por la absorción directa de fotones son permitidas. Mediante la espectroscopia Raman se detectan las transiciones energéticas de los modos simétricos de modo indirecto. Un láser monocromático es empleado para irradiar el material a estudiar, y se detecta la luz dispersada. La mayor parte de la luz es dispersada elásticamente, es decir, tiene la misma longitud de onda que la de excitación. No obstante parte de la luz es dispersada inelásticamente: existe una transferencia de parte de la energía del fotón a la molécula que causa transiciones energéticas entre sus estados vibracionales, en este caso correspondientes a los modos vibracionales simétricos. Midiendo la radiación dispersada se detectan fotones de determinadas frecuencias cuyas diferencias respecto a la frecuencia del láser excitación corresponden a las energías de esas transiciones.

Como es de presumir los distintos estados de la polianilina presentan espectros Raman e IR desemejantes. Si bien la mayor parte de los modos vibracionales se conservan en los diversos estados de la PANI (ya que el ‘esqueleto’ de la cadena principal se mantiene) se observan desplazamientos en las frecuencias de las absorciones de dichos modos, debido a las diferentes fuerzas, distancias y ángulos de enlace que presenta cada estado de la PANI¹⁷⁶⁻¹⁸¹. En general la espectroscopia de IR es una sencilla pero potente herramienta para distinguir los distintos estados de la PANI y para evaluar su pureza. Además ambas espectroscopias ofrecen la comodidad de poder trabajar con muestras en estado sólido, lo cual es una gran ventaja ya que como se ha comentado en disolución solamente se puede trabajar con determinados tipos de PANI en determinadas condiciones.[†]

Un fenómeno particular del estado emeraldina sal es el llamado ‘efecto Fano’. Este fenómeno se aprecia en los espectros de IR en la forma asimétrica de las bandas de absorción,¹⁸² como se observa en la Figura 15. El efecto se debe a la coincidencia en el espacio y en energía de dos tipos de absorción de fotones, una absorción discreta (centrada en una determinada frecuencia, en este caso aparece como una banda de IR) y una absorción continua (en realidad es una absorción electrónica, que abarca un intervalo mayor longitud de onda, esta absorción en el caso de la PANI-ES es debida al continuo de estados electrónicos de tipo polarón, y aparece como una cola de absorción en los espectros de UV-Vis hacia el NIR-IR). Esta coincidencia se traduce en una ‘interferencia

^{*} Simplificando se puede decir que los modos antisimétricos son los que corresponden a vibraciones en las que se modifica el momento dipolar neto de los átomos implicados y los modos simétricos corresponden a vibraciones en las que no se modifica dicho momento dipolar.

[†] Las características de los espectros típicos de IR y Raman se comentan en detalle en el capítulo II, secciones 3.2.1 y 3.2.2.

de bandas' que resulta por una parte en un desplazamiento del máximo de la absorción discreta y por otra parte en un aumento de la intensidad de la banda discreta y una reducción localizada de la intensidad de la absorción continua, de modo que las bandas afectadas del espectro tienen una apariencia escalonada. El efecto es especialmente pronunciado cuando la PANI-ES tiene una alta conductividad, ya que es cuando es más manifiesta la absorción debida al continuo de estados electrónicos.

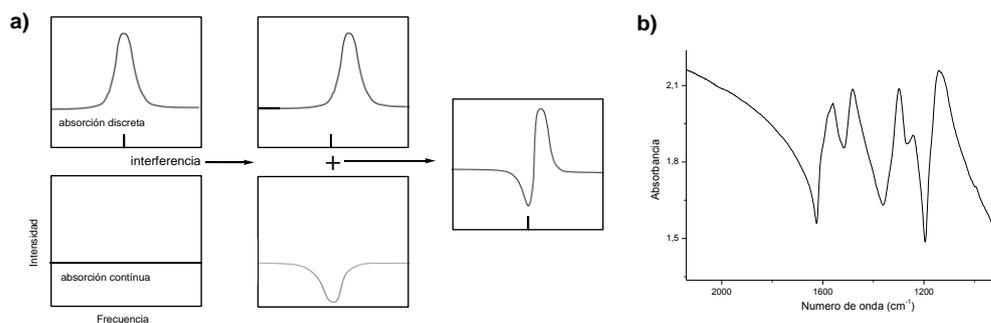


Figura 15 (a): representación esquemática del denominado 'efecto Fano' que lleva a la aparición de bandas espectrales asimétricas. (b): ejemplo de este efecto en el espectro de absorción IR de la PANI-ES.

1.3.2.4 Propiedades eléctricas y magnéticas

1.3.2.4.1 Los transportadores de carga en la PANI

De todos los estados de la polianilina, solamente el estado emeraldina sal presenta una alta conductividad eléctrica y por lo tanto se considera el estado dopado de la PANI. El resto de estados (leucoemeraldina, emeraldina base, pernegránilina base y sal) son aislantes eléctricos. La conductividad eléctrica de la PANI-ES se debe a la alta movilidad de los transportadores de carga, en este caso huecos, en la cadena de polianilina. La naturaleza positiva de carga los transportadores ha sido confirmada directamente por medidas de efecto Hall*, comportándose la PANI-ES como un semiconductor tipo p¹⁸³ (transportador de huecos)†. La ES puede concebirse como el producto de dos tipos de dopaje: el dopaje clásico por oxidación a partir de leucoemeraldina, o el dopaje por protonación a partir de

* En una placa de material conductor a través de la cual está circulando una corriente eléctrica y se encuentra bajo un campo magnético perpendicular a su superficie aparece una diferencia de potencial eléctrico en la dirección perpendicular a la corriente eléctrica y al campo magnético, este fenómeno se denomina efecto Hall. La diferencia de potencial medida se llama 'voltaje Hall' y su signo viene determinado por la carga de los transportadores de corriente en el material.

† El transporte de huecos se puede visualizar como el movimiento concertado de los electrones que rodean al hueco en sí, desplazándose este en la dirección del campo eléctrico como una partícula positiva 'virtual'.

emeraldina base fenómeno que es específico de la PANI. En el primer caso las cargas positivas aparecen por abstracción directa de electrones de la cadena de polianilina en un proceso redox, en el segundo caso la PANI se encuentra en un estado semioxidado neutro y es la protonación de los nitrógenos imínicos la que crea las cargas positivas. Este último proceso conduce directamente a la formación de bipolarones (cargas positivas emparejadas). En la ES sin embargo se ha demostrado la presencia de polarones (cationes radicales) aislados, que se originarían por la reorganización electrónica esbozada en la Figura 16.

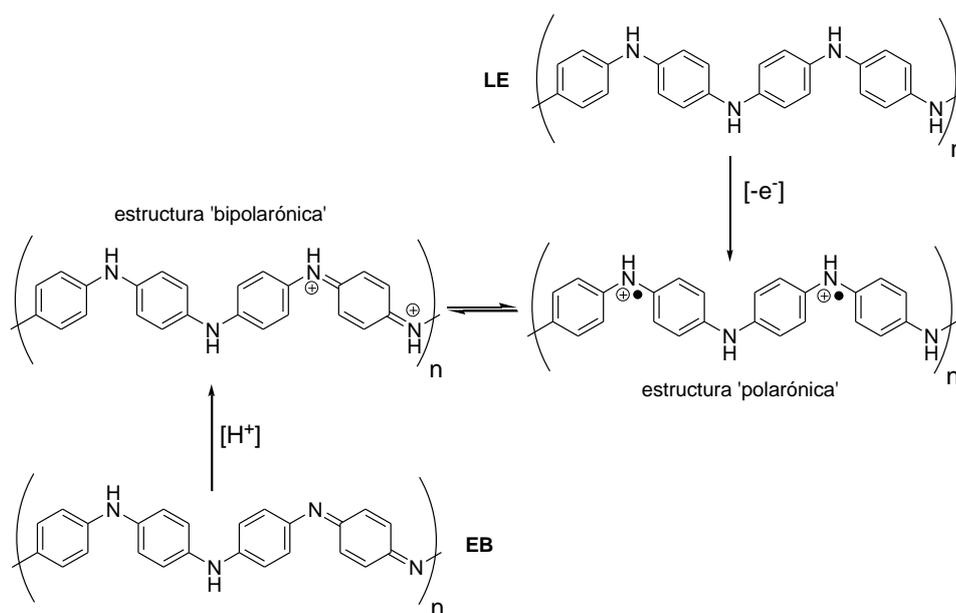


Figura 16: procesos de dopado prótico y oxidativo que conducen al estado ES. Se muestra el equilibrio entre polarones y bipolarones en ES.

Estas dos especies (polarones y bipolarones) se encuentran en un equilibrio termodinámico, y todavía no ha sido resuelta la controversia sobre qué especie es la predominante en la ES, y cuál es la contribución concreta de cada una de ellas en el fenómeno de conducción eléctrica. Estos transportadores de carga presentes en la ES también son los responsables de sus propiedades magnéticas.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ La emeraldina sal tiene un comportamiento paramagnético, esto es, un campo magnético externo induce un campo magnético alineado momentáneo en el material que provoca una fuerza neta de atracción. Para evaluar las propiedades magnéticas de la PANI se han realizado medidas de susceptibilidad magnética,¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ resonancia paramagnética de electrones (EPR)^{164, 184, 190} y resonancia magnética nuclear¹⁹¹ (NMR). Se ha comprobado la existencia de dos tipos de paramagnetismo en la PANI-ES, uno predominante a bajas temperaturas dependiente de la temperatura (llamado de tipo Curie por seguir la ley de Curie) y otro predominante a

temperaturas altas e independiente de la temperatura (llamado paramagnetismo de tipo Pauli)¹⁹². Se sabe que al paramagnetismo de la PANI-ES pueden contribuir tanto los polarones como los bipolarones presentes en la cadena*, pero aún no existe un modelo definitivo que explique cuál es la contribución de ambos al comportamiento magnético del polímero y como en el caso del transporte de cargas algunos de los resultados experimentales resultan aparentemente contradictorios. Por otra parte el resto de estados de polianilina presenta un comportamiento diamagnético (leucoemeraldina) o ligeramente paramagnético (emeraldina base, pernegránilina).¹⁹³⁻¹⁹⁵ Se han estudiado los cambios producidos en las transiciones entre estados,^{166, 187, 196-197} por ejemplo al pasar de emeraldina base a emeraldina sal se observa un aumento gradual de la susceptibilidad de tipo Pauli que concuerda con la introducción de transportadores de carga. Un efecto interesante se aprecia en las transiciones entre estados de oxidación, por ejemplo al pasar del estado emeraldina sal a leucoemeraldina se observa un aumento transitorio de la concentración de espines desapareados durante la reducción, y luego un descenso hasta llegar al estado diamagnético de LE. Esto se explica si en el estado ES la mayor parte de los espines se encuentran apareados en 'parejas' de transportadores de cargas, ya sea en forma de bipolarones o de parejas de polarones con espines de signo opuesto. Si en el proceso de reducción la eliminación de cargas positivas sucede aleatoriamente, aumentará en un principio el número de espines desapareados, provenientes de la eliminación de una carga positiva de cada una de las 'parejas' de transportadores de carga apareados. Algo parecido sucede en el proceso inverso, al pasar de leucoemeraldina a emeraldina se introducen polarones que en un principio no tienen porqué tener espines apareados (aumento de la señal EPR), al seguir oxidándose la cadena y aumentar su concentración los polarones pasarán a encontrarse mayoritariamente apareados o acabarán formando bipolarones (disminución de la señal EPR).

1.3.2.4.2 Conductividad eléctrica del estado emeraldina sal

Las medidas de conductividad eléctrica (de corriente continua) publicadas para la PANI en estado ES ofrecen valores que varían desde los $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, propios de materiales semiconductores, hasta más de $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores más propios de conductores metálicos.¹⁹⁸ La disparidad de resultados hay que buscarla en los factores que determinan

* La densidad de espines desapareados, que se suele determinar por ESR, parece indicar que los espines de los transportadores de carga están en su mayor parte apareados a lo largo de la cadena.

la conductividad en estado sólido de la PANI-ES, que por orden de relevancia son la morfología, la naturaleza del contraíón dopante y el grado de cristalinidad.

En la PANI-ES aparece una gran resistencia al paso de corriente eléctrica en las superficies de contacto entre partículas. Debido a esto el material tendrá una resistencia intrínseca que dependerá de lo particulado que esté, es decir, en un material que esté compuesto de partículas de menor tamaño la corriente eléctrica tendrá que atravesar un mayor número de contactos partícula-partícula altamente resistivos.¹⁹⁹ Así pues en general los valores más bajos en el mencionado intervalo de conductividades corresponden a PANI-ES nanoestructurada,¹⁹⁹ los valores intermedios (en torno a $1\text{--}20\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) corresponden PANI-ES con la morfología ‘clásica’ granular²⁰⁰ y los valores más altos suelen provenir de muestras sometidas a un proceso de disolución homogénea y posterior evaporación del disolvente,²⁰¹ con lo que se consiguen materiales no particulados (es el caso del procesado de disoluciones de PANI-ES dopada con ácido canforsulfónico en *m*-cresol). Un modo de obtener medidas de la conductividad intrínseca de la polianilina, independiente de la morfología, es situar los contactos de medida* lo suficientemente próximos como para que recaigan sobre una única partícula.²⁰²⁻²⁰³

En cuanto a la influencia del contraíón dopante se puede distinguir entre el efecto de éste en la morfología y cristalinidad del polímero, el efecto sobre la conformación y configuración electrónica de la cadena de ES y el efecto de la acidez del dopante (o basicidad de la base conjugada, que es el anión presente como contraíón de la cadena). Como se comentará en la sección que trata sobre la morfología el contraíón dopante puede determinar el tamaño y forma de partícula obtenidos en la síntesis de PANI, así como el grado de cristalinidad de ésta.

El contraíón también puede alterar la conformación de la sucesión de anillos de la cadena de PANI, a causa de las interacciones no covalentes y posibles impedimentos estéricos entre el contraíón y la cadena. Diversos autores proponen que una conformación extendida de la cadena de PANI (con ángulos diedros más cercanos a 180°) resulta en un incremento de la movilidad de los transportadores de carga y por lo tanto en una mayor conductividad, sería el caso de nuevo de la PANI-ES dopada con CSA en *m*-cresol.^{139, 204} Las interacciones entre cadena y contraiones también pueden modificar el equilibrio existente entre

* Preferentemente las medidas se realizan por el método de ‘cuatro puntos’, contactando la muestra mediante cuatro electrodos en una disposición geométrica determinada, aplicando través de dos electrodos corriente eléctrica y midiendo el voltaje entre los otros dos electrodos. Hasta el momento se han realizado medidas de dos contactos sobre partículas individuales, con lo cual no se evita el efecto de la resistencia de contacto.

polarones y bipolarones, por ejemplo los contraiones con 2 electrones de carga negativa tienden a aumentar la cantidad relativa de bipolarones.²⁰⁵

El grado de protonación tiene una influencia directa en la conductividad de la PANI-ES, dado que la protonación de los nitrógenos es la que introduce las cargas en la cadena.¹¹⁵ En el caso de que la constante de disociación del ácido dopante sea baja parte de los contraiones no se encontraran como aniones sino en la forma neutra protonada, dejando nitrógenos de la cadena de PANI sin protonar. Esto sucede por ejemplo con los ácidos carboxílicos (R-COOH), cuyas constantes de disociación pK_a tienen valores de 10^{-4} - 10^{-6} , mientras que los ácidos fuertes inorgánicos se consideran completamente disociados y por lo tanto 'protonan' completamente el estado emeraldina. Los ácidos sulfónicos orgánicos (R-SO₃H) tienen constantes bajas que también producen la protonación completa.²⁰⁶

Se puede decir que el efecto de la cristalinidad sobre la conductividad de la PANI-ES es positivo, ya que un mejor empaquetamiento de las cadenas en el material favorecería el transporte de carga entre cadenas.¹⁴⁴ Los estudios comparativos entre PANI sintetizada en diversas condiciones parecen confirmar esta tendencia, aunque hay que tener en cuenta que las muestras comparadas suelen presentar diferencias en la morfología y/o naturaleza del dopante que pueden tener una mayor influencia en la conductividad eléctrica.^{115, 207}

El denominado 'post-procesado' del material también puede incrementar la conductividad del material; el estiramiento de films o de fibras de PANI-ES conduce a una marcada anisotropía siendo los valores de conductividad en la dirección de estiramiento varias veces mayores que los valores medidos en la dirección paralela a dicho estiramiento.^{149, 208-}

²⁰⁹ Curiosamente, y al contrario de lo que se podría suponer, el peso molecular de la PANI no parece ser un factor determinante en la conductividad del material.^{210*} De hecho los valores de conductividad medidos para el octámero de PANI en un 'estado' de protonación y oxidación equivalente al de emeraldina sal están en torno a $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, es decir, en el mismo orden de magnitud que la propia PANI-ES.²¹¹

1.3.2.4.3 Modulación de la conductividad de la PANI

El estado emeraldina sal posee una conductividad en torno a 10^8 - 10^{10} veces más alta que el resto de estados de PANI. Evidentemente, cualquier alteración del estado de oxidación o de protonación de la PANI-ES conduce a notables cambios en las medidas de

* Aunque resulta difícil preparar muestras de PANI con diferente peso molecular sin cambios en la morfología entre muestras, que como se ha mencionado es un factor determinante la conductividad del material.

conductividad, este fenómeno se aprovecha en el empleo de la polianilina en dispositivos sensores químicos o electroquímicos.²¹² Por ejemplo, estos sensores son especialmente sensibles a trazas de gases nitrogenados básicos, como amoníaco y diversas aminas. La conductividad de la PANI-ES también han demostrado ser altamente sensibles a la humedad ambiental o el grado de hidratación del material,^{159, 213-214} aunque en este caso no se modifica el estado de oxidación o protonación de la ES. En los dispositivos sensores de gases o humedad la morfología óptima de la PANI-ES es altamente nanoestructurada aprovechándose la mayor área superficial de estos materiales. Para la PANI nanoestructurada el aumento de conductividad observado con la exposición a la humedad ambiental se debe mayormente a la reducción de la resistencia eléctrica entre partículas de PANI que se produce por adsorción en las superficies de contacto entre dichas partículas. En este caso el efecto de la humedad sobre la conductividad se multiplica al existir un gran número de contactos partícula-partícula en estos materiales nanoestructurados.²¹⁵⁻²¹⁷

1.3.2.5 Propiedades mecánicas

Existen relativamente pocas medidas de la propiedades mecánicas de muestras de polianilina pura. Esto se debe a las dificultades intrínsecas que presenta el procesado de la PANI, ya sea en forma de fibras o probetas para las que se puedan realizar los típicos ensayos mecánicos. Descartado el procesado en fundido, el procesado en disolución presenta numerosos problemas como la baja solubilidad de la PANI (que aumenta con el peso molecular) y la formación de geles incluso a bajas concentraciones de PANI. Estos problemas son causa directa de las fuertes interacciones entre las cadenas de polímero, que son más intensas si cabe en los estados más estables de PANI (ES y EB). En parte debido a esto las propiedades mecánicas conseguidas para la PANI no son nada alentadoras,²¹⁸⁻²²¹ razón por la cual hay muchos más estudios sobre composites en los que la PANI se encuentra dispersada en matrices poliméricas.²²²⁻²²⁷ En general se observa la tendencia esperada de una mejora de propiedades al aumentar el peso molecular de la PANI.

1.3.2.6 Propiedades térmicas

1.3.2.6.1 Estabilidad térmica

Una de las características más destacables de los estados ambientalmente estables de la PANI (emeraldina sal y emeraldina base) es la alta resistencia a la degradación térmica.²²⁸⁻²²⁹ Tanto en atmósfera inerte u oxidante, su estabilidad térmica es mayor que cualquier otro tipo de polímero conductor. Esta estabilidad ha sido demostrada mediante estudios de calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). En ambas técnicas se suelen realizar barridos a un ritmo de incremento de temperatura controlado, y en casi todo tipo de muestras de emeraldina se observa la pérdida de una cantidad notable de agua en torno a 70 – 160 °C, en DSC como calor de evaporación y en TGA como pérdida de peso.²³⁰ Esto indica que la PANI normalmente contiene una cantidad apreciable de agua absorbida en su estructura (hasta un 15 % en peso en el caso de ES). Además esta cantidad de agua es difícil de eliminar, ya que parte de ella se elimina ‘reversiblemente’ calentando (con la exposición a humedad ambiental se recupera) pero parte se elimina ‘irreversiblemente’ (se postula que el agua reacciona con la cadena de PANI produciendo la hidrólisis de los enlace C=N). En atmósfera inerte, ambos estados de polianilina presentan poca o ninguna degradación hasta los 400°C, y en atmósfera oxidante hasta los 300 °C, aunque en el caso de la emeraldina sal la situación depende del contraión dopante, cuya degradación puede producirse a temperaturas más bajas que la de la degradación de la cadena polimérica.²²⁸⁻²²⁹ En algunos casos en los estudios calorimétricos o termogravimétricos de PANI-ES se aprecia la degradación completa de la especie que actúa como contraión (esto es más común en el caso de dopantes orgánicos) antes de que empiece la de la propia cadena de PANI.²³¹

1.3.2.6.2 Conductividad térmica

El estado emeraldina de la polianilina presenta una conductividad térmica muy baja²³²⁻²³³ (0,1 – 0,2 W / m · K), lo cual es sorprendente para el estado conductor PANI-ES, ya que normalmente un aumento en la conductividad eléctrica conlleva un aumento en la conductividad térmica. La conductividad térmica de un material κ es directamente proporcional a capacidad calorífica específica C_p , a su densidad ρ y a su coeficiente de difusividad térmica α . La capacidad calorífica y la densidad de la PANI son similares a las de la mayoría de polímeros orgánicos. Son los valores de difusividad térmica α los que resultan excepcionalmente bajos, que implican por una parte la ausencia de participación de transportadores de carga en la conducción térmica y por otra parte la baja movilidad* de

* La baja movilidad de los fonones puede ser causa de: a) una baja movilidad de los fonones entre cadenas (lo cual sucedería en un material muy amorfo) y/o b) una baja movilidad de fonones dentro de las cadenas, que

los fonones en el material. La PANI-ES, al presentar altas conductividades eléctricas y bajas conductividades térmicas, resulta interesante como material termoelectrico*, por ejemplo en dispositivos para la refrigeración electrónica.²³³⁻²³⁵

1.3.2.8 Solubilidad

Uno de los inconvenientes tradicionales de la polianilina es la baja solubilidad, especialmente del estado conductor, emeraldina sal. El otro estado ambientalmente estable, la emeraldina base, resulta soluble solamente determinados disolventes²³⁶ como *N,N*-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), *N-N'*-dimetilpropilenurea (DMPU) o *N*-metilpirrolidona (NMP). Está claro que estos disolventes establecen interacciones especiales con la cadena de emeraldina base, ya que al procesarse la PANI-EB a partir de estas disoluciones siempre quedan moléculas del disolvente (esto se observa claramente en los espectros de IR) incorporadas en el material procesado que no pueden ser retiradas por evaporación o lavado. Este tipo de disolventes suelen ser buenos disolventes de moléculas conjugadas polares, que tienden a ser insolubles en la mayoría de disolventes debido a la alta estabilidad de las interacciones entre sus moléculas[†]. Las moléculas de estos disolventes presentan cierta deslocalización de electrones π , polaridad intrínseca[‡], y la capacidad de formación de puentes de hidrógeno que favorecen la solvatación de las cadenas de PANI-EB. El procesado a partir de estos disolventes presenta el inconveniente de su baja presión de vapor, que se une a la dificultad de la eliminación de restos de disolvente. En algunos casos la cantidad de disolvente que permanece asociado al polímero es suficiente como para actuar de plastificante. La emeraldina base como tal es un material rígido y quebradizo, pero tras la disolución en NMP u otros disolventes y posterior evaporación se pueden obtener films flexibles, incluso fibras como se ha comentado en el apartado de propiedades mecánicas (1.3.2.5). En concentraciones relativamente bajas (en torno al 5-6% en peso) la EB tiende a formar geles²¹⁹ con este tipo

sería indicativo de defectos estructurales (poco probable) o de una muy efectiva transferencia de energía fonón-librón, el material tendería a acumular la energía térmica en las rotaciones de los anillos aromáticos.

* Los dispositivos termoelectricos se basan en el contacto entre dos tipos de conductores eléctricos, uno de huecos y otro de electrones, en los que un gradiente de temperatura se transforma directamente en corriente eléctrica o viceversa, corriente eléctrica es transformada en un gradiente de temperatura.

† Cuando una molécula presenta cierta cantidad de enlaces π extendidos a través de la cual se puede deslocalizar la carga eléctrica confluyen dos circunstancias que favorecen las interacciones molécula-molécula: la planaridad del sistema π conjugado que favorece el apilamiento, y la deslocalización de los electrones π que incrementa la polarizabilidad de la molécula (fuerzas de dispersión de London). Si además la molécula presenta cierta separación de cargas se establecen interacciones atractivas dipolo-dipolo.

‡ Las constantes dieléctricas (a 20 °C) de dichos disolventes son altas dentro del conjunto de disolventes orgánicos: 32,2 para NMP, 36,1 para DMPU, 38,2 para DMF y 47,2 para DMSO.

de disolventes polares apróticos, para obtener disoluciones de mayor concentración y viscosidad son necesarios aditivos (a lo que hay que añadir el problema de que este tipo de disolventes son difíciles de eliminar tras el procesado de la disolución debido a su baja presión de vapor y a las interacciones PANI–disolvente por puente de hidrógeno).

En el caso de la PANI–ES la solubilidad depende casi totalmente del contraión dopante. La emeraldina sal dopada con ácidos inorgánicos fuertes (clorhídrico, sulfúrico, nítrico, etc.) resulta prácticamente insoluble. Este tipo de PANI sólo ha conseguido solubilizar en ácido sulfúrico concentrado, de modo que en estas disoluciones la PANI–ES se encuentra con el anión hidrogenosulfato (HSO_4^-) como contraión. Las concentraciones de estas disoluciones son sorprendentemente altas (hasta 20% en peso) y sin observarse degradación aparente del polímero.²³⁷ Huelga decir lo problemático que resulta el trabajo con ácido sulfúrico concentrado, a pesar de ello algunos grupos de investigación han conseguido obtener films e incluso fibras de PANI–ES.²³⁸⁻²³⁹

Determinados contraiones orgánicos confieren a la PANI–ES cierta solubilidad en disolventes orgánicos.²⁴⁰ Los ácidos orgánicos dopantes más empleados son ácidos sulfónicos, ya que son lo suficientemente fuertes como para asegurar la protonación completa de la PANI en disolución. Se puede descomponer el efecto de los contraiones en la solubilidad en disolventes orgánicos en dos tipos de mecanismo. Uno de los mecanismos se podría llamar ‘pasivo’ en el que los contraiones actúan como una especie de surfactante de las cadenas individuales de PANI, la parte aniónica de las moléculas de contraión interacciona electrostáticamente con la cadena cargada positivamente y la parte apolar (en la mayoría de los casos cadenas alifáticas) interacciona con el disolvente orgánico favoreciendo la solubilidad del polímero. En el otro mecanismo ‘activo’ el contraión modifica la conformación de la cadena de PANI, siendo la nueva conformación de la cadena más propensa a mantenerse solvatada y en suspensión estable*. Estos cambios en la conformacionales se aprecian en los espectros de absorción UV–Vis de las correspondientes disoluciones, como es el caso típico de las disoluciones de PANI–ES dopada con CSA en *m*-cresol. En este caso el cambio conformacional no es producido solamente por el contraión CSA^- , sino por la combinación de éste con el disolvente (*m*-cresol y algunos otros disolventes) ya que disoluciones de PANI–ES/HCSA en cloroformo y otros disolventes presentan un espectro UV–Vis bastante diferente.²⁴¹

Las disoluciones orgánicas de PANI–ES tienen la ventaja de permitir el procesado más ‘fino’ del material, en forma de films delgados de grosor uniforme por ejemplo, lo cual es útil en la fabricación de dispositivos electroópticos. La presencia de contraiones orgánicos

* O menos propensa a empaquetarse con cadenas adyacentes y precipitar, según se quiera ver.

también puede mejorar las propiedades mecánicas del material una vez eliminado el disolvente, ya que pueden actuar como plastificantes de la de otro modo normalmente quebradiza PANI-ES.²⁴² A partir de este tipo de disoluciones orgánicas de PANI-ES con ácidos dopantes sulfónicos, en determinadas condiciones se pueden preparar también geles, que presentan la ventaja de ser termoreversibles (pasan de estado líquido a gel reversiblemente en cierta temperatura de transición).²⁴³⁻²⁴⁹ La mayor desventaja que presentan estas disoluciones para su procesado en materiales con cierta robustez es su baja concentración, lo cual limita su uso en aplicaciones a escala mayor que la de laboratorio.

Una alternativa a la solubilización de la PANI la constituyen las dispersiones de PANI sintetizada en presencia de estabilizantes. En estas dispersiones la PANI se encuentra en forma de partículas de pequeño tamaño que se mantienen en suspensión gracias a la interacción con un estabilizante soluble en el medio. Los estabilizantes para dispersiones acuosas suelen ser polímeros orgánicos solubles en agua,²⁵⁰⁻²⁵¹ también se han producido dispersiones en disolventes orgánicos con la ayuda de líquidos iónicos poliméricos.²⁵²

Por último para solventar los problemas asociados a la pobre solubilidad intrínseca de la PANI-ES se han preparado diversos derivados estructurales de la PANI siguiendo alguna de las siguientes estrategias:

– Síntesis de polianilinas sustituidas con grupos funcionales orgánicos, principalmente grupos alquilo y alcoxilo²⁵³⁻²⁶⁰ en el anillo aromático para mejorar la solubilidad en disolventes orgánicos. También se han sintetizado polianilinas con procesado mejorado con sustituyentes alquilo en el nitrógeno.^{259, 261-265}

– Síntesis de polianilinas con grupos sustituyentes sulfónicos, fosfónicos o borónicos, tanto en los anillo²⁶⁶⁻²⁸² como en los nitrógenos,²⁸³⁻²⁸⁵ que mejoran la compatibilidad con agua, además de producir polímeros ‘auto-dopados’, por contener grupos ácidos que pueden pasar a actuar como contraiones dopantes unidos covalentemente a la cadena de PANI.

– Síntesis de copolímeros de PANI con monómeros no derivados de anilina, o el injerto de cadenas de polímeros hidrofílicos, inducen solubilidad en determinados disolventes.²⁸⁶⁻²⁹⁰

Si bien estos derivados presentan una mejor solubilidad y procesabilidad (en disolución, fundido o mediante mezclas con otros polímeros) cuanto mayores son dichas mejoras más difieren sus propiedades de la PANI-ES. Esto se hace notar sobre todo en la pérdida de conductividad eléctrica de estos materiales.

1.3.2.9 Propiedades electroquímicas

Debido a la variada química redox de la polianilina, es uno de los polímeros más interesantes desde el punto de vista electroquímico. El estado redox de la PANI más estable ambientalmente es un estado semioxidado (emeraldina) que por lo tanto es susceptible a ser oxidado (a pernegránilina) o reducido (a leucoemeraldina), teniendo 3 'estados redox' definidos frente a los 2 estados típicos (oxidado y reducido) del resto de polímeros conductores y semiconductores inorgánicos.^{49, 162, 291} Además los potenciales para los procesos de oxidación y reducción son especialmente bajos, por lo que estos procesos redox se pueden realizar en disolventes acuosos, y lo que es más importante, de un modo reversible y un gran número de veces (la PANI resulta estable a un número muy elevado de ciclos de oxidación-reducción).

El estudio básico de las propiedades redox de la PANI se realiza habitualmente mediante estudios de voltametría (voltamperometría) cíclica (CV, *cyclic voltammetry*). Mediante esta técnica el material bajo estudio sumergido en un electrolito se somete a un barrido de potencial eléctrico a velocidad* controlada por un aparato comúnmente denominado potenciostato. Normalmente los barridos son lineales (velocidad de incremento de potencial constante) entre dos valores de potencial, realizando barridos alternantes, de menor a mayor potencial y viceversa. Normalmente se representan los resultados en gráficas de intensidad vs. potencial, en los barridos de incremento de potencial se observan picos de oxidación (debidos a procesos de oxidación del material) y en los barridos de decremento de potencial los picos de reducción. La polianilina, al ser un material poco soluble, se encuentra normalmente depositada en el llamado electrodo de trabajo, sobre el que se aplica la diferencia de potencial variable con respecto al llamado electrodo de referencia (por el cual no circula corriente). Además se necesita de la presencia del llamado contraelectrodo, cuyo potencial es controlado por el potenciostato y a través de él circula la corriente que compensa la carga de los procesos redox que suceden en el electrodo de trabajo y cierra el circuito.

Un aspecto esencial de los procesos redox de la polianilina es que son dependientes del pH del medio. A pH básicos la actividad redox de la PANI se pierde (en realidad el potencial al que sucede la transición EB-LE se desplaza a valores muy negativos y el estado PN se hidroliza en medio básico), mientras que en medio ácido los valores de potencial de los picos redox en CV dependen del valor concreto de pH.^{†292-293} En medios acuosos ácidos la

* Velocidad aquí se refiere a la tasa de incremento o decremento de potencial por unidad de tiempo.

† Como los distintos estados de oxidación de PANI tienen diferente acidez (a un mismo pH se encuentran protonados en distinto grado), la conversión de un estado a otro estará más o menos favorecida energéticamente (menor o mayor diferencia de potencial) dependiendo de lo que difieran los estados en su grado de protonación a un determinado pH.

transición emeraldina sal–leucoemeraldina sucede normalmente en la ventana de 0 V a 0,2 V (vs. SCE*). La transición emeraldina–pernegranilina suele suceder en torno a los 0,7 V. Además de tener procesos redox reversibles, la polianilina puede transportar carga (huecos) de modo efectivo si se encuentra en un estado de protonación y oxidación cercano al de emeraldina sal, así que puede actuar como 'puente redox' acumulando cierta cantidad de carga pero siendo capaz de transportarla a su través. Esta propiedad de la PANI de actuar como puente redox es una de las razones del denominado efecto autocatalítico de la polianilina durante su síntesis.²⁹⁴⁻²⁹⁵ Como ya se ha comentado, la presencia de polianilina en el medio oxidante de polimerización de anilina, ya sea PANI añadida al medio o la generada en el propio proceso, acelera la velocidad de producción de PANI. En el crecimiento de las cadenas la propia polianilina actúa como un catalizador redox, participando en un ciclo catalítico en el que se oxida gracias al agente oxidante y vuelve a reducirse gracias a la anilina. Este fenómeno se pone de manifiesto claramente en la polimerización de anilina en estado sólido, que sucede a velocidades y con rendimientos mayores de lo esperado. En una mezcla de reacción congelada¹¹⁶ la difusión de los reactivos debería ralentizarse enormemente en comparación con la misma mezcla en estado líquido, sin embargo la polianilina actúa como 'puente redox' haciendo reaccionar indirectamente (transportando carga a su través) a oxidante y anilina, de modo que la polianilina puede 'crecer' rápidamente dentro de la mezcla congelada. También se ha comprobado que una membrana impermeable de PANI–ES actúa como un puente redox cuando se encuentra separando dos disoluciones de oxidante (FeCl_3) y reductor (ácido ascórbico) que acaban reaccionando por completo.²⁹⁶

Las propiedades redox de la PANI son de gran relevancia en su aplicación en dispositivos de almacenamiento y conversión de energía (baterías, condensadores, celdas de combustible),²⁹⁷⁻²⁹⁹ aquí la PANI ofrece la ventaja de poder acumular carga eléctrica por medio de cambios en su estado de oxidación, pudiendo ser devuelta cuando sea necesaria. Estos ciclos de carga y descarga se pueden repetir gran número de veces gracias por la mencionada reversibilidad de estos procesos redox de la PANI, lo cual es de gran importancia para la fiabilidad y duración de este tipo de dispositivos.

1.3.2.10 Propiedades ácido–base

* Tomando como referencia el electrodo saturado de calomelanos (SCE, *standard calomel electrode*).

Las particulares propiedades ácido-base de la PANI provienen de los nitrógenos presentes en la cadena. Además estos nitrógenos dependiendo del estado de oxidación pueden ser de tipo amina u imina, siendo en el intervalo habitual de pH los nitrógenos imínicos los que participan en reacciones de protonación y deprotonación. Los nitrógenos secundarios tipo amina de la PANI sólo se protonan a pH ácido muy fuerte y no se deprotonan, al menos en medio acuoso. La acidez o basicidad de cada estado de oxidación dependerá de la estabilidad relativa del estado protonado frente al estado deprotonado. Así por ejemplo, el estado emeraldina sal que resulta especialmente estable debido a la deslocalización de la carga a lo largo de la cadena, tiene una acidez menor que los estados protonados de pernegránilina o leucoemeraldina. Tal y como se ha comentado en la sección de propiedades redox (1.3.2.9), las propiedades redox y de acidez están íntimamente relacionadas por lo que la acidez de cada estado de polianilina también depende del valor concreto del potencial redox de la PANI.³⁰⁰⁻³⁰¹ En la Figura 17 se muestran los estados de polianilina con las 'zonas' de estabilidad según su composición en un diagrama orientativo.

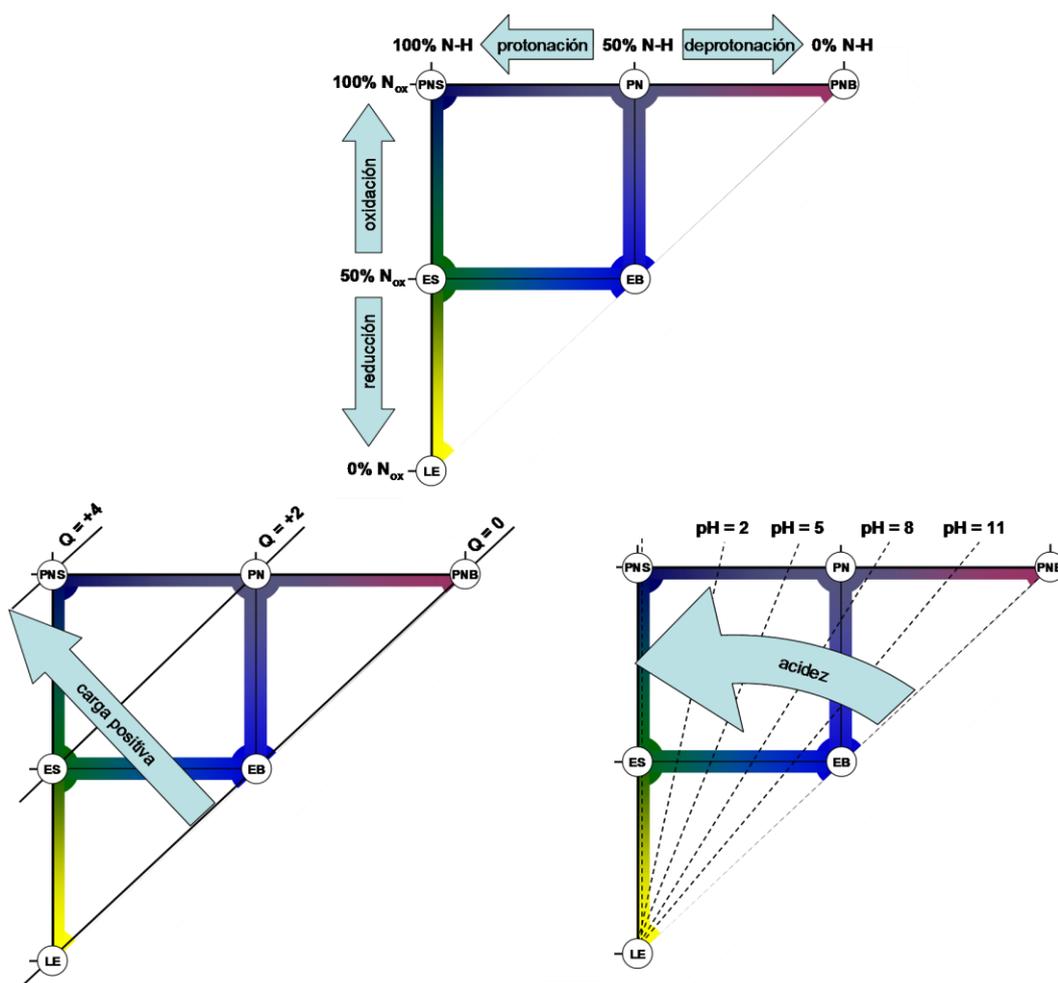


Figura 17: Representación esquemática de los estados estables de polianilina, según la cantidad relativa de átomos de nitrógeno protonados (eje de ordenadas) y la cantidad relativa de átomos de nitrógeno oxidados (eje de abscisas). Abajo izquierda: variación de la carga Q por unidad repetitiva de PANI en el mismo diagrama. Abajo derecha: representación simplificada de las zonas de estabilidad de los estados de PANI según el pH en el mismo diagrama.

La transición ácido-base más interesante desde el punto de vista práctico es la de emeraldina base-emeraldina sal, debido a la estabilidad ambiental de ambos estados. El principal factor que influye en esta transición es la acidez del ácido dopante. Cuanto mayor sea la pK_a del ácido dopante a mayor pH sucede la transición ácido-base, o por decirlo de otro modo, los ácidos débiles 'desestabilizan' el estado PANI-ES frente a la PANI-EB. También resulta determinante el disolvente o medio de reacción, favoreciendo los disolventes más polares la estabilidad del estado emeraldina sal, al ser un estado iónico. Los drásticos cambios de conductividad que suceden durante este cambio de estado son por ejemplo de gran utilidad en la elaboración de dispositivos de detección química de gran sensibilidad. Las especies químicas pueden ser detectadas directamente por poseer propiedades ácido-base o bien indirectamente por medio de algún intermedio que reaccione de forma específica con la especie a detectar cambiando su pK_a .

1.3.2.11 Morfología de la polianilina

Se puede definir la morfología de un material como la propiedad que comprende su forma, tamaño, textura y separación de fases. La polianilina adquiere una morfología característica durante el proceso de síntesis oxidativa, ya que el polímero precipita en el medio de reacción al mismo tiempo que es formado por polimerización. El posterior procesado de la PANI conlleva normalmente un cambio de morfología, sin embargo en esta sección se tratará solamente de la morfología producida en la síntesis de PANI. Dependiendo de las condiciones de reacción se producirán diferentes tipos de morfología, siendo el control preciso de la morfología esencial para el aprovechamiento de las propiedades de la PANI en aplicaciones prácticas.

1.3.2.11.1 La morfología clásica de la polianilina

En esta tesis se denomina morfología ‘clásica’ de la PANI al tipo de morfología producida por las metodologías de MacDiarmid y colaboradores en sus publicaciones de los años 80. Este tipo de síntesis estuvo vigente durante la década de los 90, puesto que era el mejor modo de producir polianilina de forma reproducible, con buen rendimiento y con una alta conductividad eléctrica ($1\text{--}20\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), lo cual se asociaba a unos altos valores de pureza, cristalinidad y peso molecular. Por aquel entonces no se solía tener en cuenta el efecto de la morfología de la PANI en la conductividad en estado sólido, que como ya se ha comentado es un factor determinante, por lo que las polianilinas de menor conductividad se consideraban de menor pureza o de menor calidad que el ‘material de referencia’ de alta conductividad.

Las condiciones de la polimerización química ‘clásica’ conllevan el empleo de un medio de reacción acuoso ácido (pH en torno a 1–0, ácidos inorgánicos fuertes), temperaturas bajas ($0\text{--}10^\circ\text{C}$), agitación intensa y adición lenta del oxidante (peroxodisulfato de amonio) en disolución ácida, con objeto de controlar el aumento de temperatura que se produce en la reacción exotérmica de polimerización. La morfología producida consiste en fases parcialmente cristalinas³⁰² en forma de gránulos de varias micras de envergadura y sin una forma definida, generalmente bien empaquetados entre sí.³⁰³ Son principalmente el gran tamaño y buen empaquetamiento de estos gránulos semicristalinos lo que confiere a este material su alta conductividad eléctrica frente a otras morfologías de PANI–ES. Esta morfología no se produce exclusivamente en las condiciones mencionadas, simplemente en dichas condiciones se produce una PANI de mayor pureza y peso molecular. Por ejemplo prácticamente cualquier método de polimerización que implique la adición lenta de oxidante conduce a esta morfología granular. En realidad se puede decir que las morfologías ‘no-clásicas’ se producen sólo en unas particulares condiciones de reacción y que la mayor parte de ‘combinaciones aleatorias’ de condiciones experimentales conducen a la morfología clásica granular, también en el caso de la síntesis electroquímica de PANI,³⁰⁴ en la que la PANI–ES depositada en el ánodo suele tener una morfología básicamente granular.

La mayor parte de los ‘nuevos’ tipos de morfología se caracterizan por estar estructurados a escala nanométrica, pudiéndose denominar PANI ‘nanoestructurada’ y la morfología clásica o granular por oposición denominarse PANI ‘macrocrystalina’. Antes de tratar estos tipos de morfología, en el siguiente apartado se comentará de un modo general los mecanismos de formación de las morfologías de PANI.

1.3.2.11.2 Génesis de la morfología de la polianilina durante la polimerización oxidativa

Como se ha comentado el producto de la polimerización de anilina, la emeraldina sal, es insoluble en el medio de reacción de modo que las cadenas de PANI producidas ya se encuentran íntimamente asociadas unas con otras mientras se están formando. Para entender el origen de la morfología producida es preciso conocer qué transformaciones suceden desde la mezcla homogénea de reactivos hasta la mezcla heterogénea final de PANI-ES/disolución acuosa. El paso determinante que gobierna la formación de diferentes estructuras en la PANI es el momento en que la reacción deja de ser homogénea. En ese momento ciertas especies intermedias producidas en la reacción se segregan del medio homogéneo formando unas 'partículas o puntos de nucleación'.³⁰⁵ La mezcla pasa a ser heterogénea, existiendo interfases entre el medio homogéneo (que todavía contiene la mayor parte de los reactivos) y dichas 'partículas'. Se asume que el crecimiento de las cadenas de polianilina sucede preferentemente en estas interfases, y que este crecimiento es más rápido que el proceso de formación de los agregados de nucleación.

En la bibliografía existe cierta discrepancia sobre la naturaleza de las especies químicas que forman las partículas de nucleación. Está claro que deben ser productos derivados de la oxidación y acoplamiento de varias moléculas de anilina. Se han propuesto diversos tipos de compuestos químicos como dímeros o tetrámeros *p*-sustituidos de anilina,³⁰⁶ derivados de fenacina¹⁰³ u oligómeros para y orto-sustituidos.³⁰⁷ Hay varios indicios que sustentan la tesis de los derivados oligoméricos de fenacina, principalmente el hecho de que estos compuestos serían más fácilmente oxidables (y propensos a adicionar moléculas de anilina) y también la tendencia de la PANI a polimerizar preferentemente sobre superficies hidrofóbicas sumergidas en el medio de reacción sería explicada por alta la hidrofobicidad del anillo de fenacina. Las evidencias experimentales sugieren que los puntos de nucleación tienden a adsorberse en cualquier superficie disponible, por ejemplo las paredes del recipiente de reacción o en la misma interfase entre la mezcla de reacción y el aire.

Por otra parte este mecanismo encaja también con las observaciones experimentales de la cinética de la reacción.³⁰⁸ la primera fase lenta (periodo de inducción) coincidiría con la formación de los oligómeros¹⁰³ (por oxidación y acoplamiento de unas pocas moléculas de anilina, que resulta lenta debido al bajo pH como se comentó en la sección 1.3.1.1) que inician la nucleación y la segunda fase rápida y exotérmica coincidiría con el crecimiento de las cadenas de PANI por adición de unidades de anilina (rápida por ser autocatalítica). Según este mecanismo propuesto, el número, distribución, tamaño y forma de estos puntos

de nucleación determinarán la morfología del polímero. Las condiciones clásicas de reacción conducen inicialmente a la formación de pocas partículas de nucleación debido a la baja concentración de oxidante (el oxidante se adiciona lentamente), creciendo cadenas de polianilina sobre dichos puntos de nucleación. El que haya mayor cantidad de monómero por punto de nucleación favorece la formación de cadenas de mayor peso molecular. En el transcurso de la reacción la adición gradual de oxidante causa la formación de nuevos puntos de nucleación que tenderán a situarse en la superficie de las partículas de polianilina ya formadas. Además la agitación intensa del medio de reacción también favorece la adsorción de las partículas de nucleación formadas en suspensión sobre la superficie de las partículas de PANI recién formada. Al final de la polimerización se obtienen partículas de PANI-ES de un tamaño relativamente grande formadas por la asociación de gránulos de polímero que han crecido unos sobre otros.³⁰⁹

1.3.2.11.3 Nanoestructuras de polianilina

En los últimos años se han realizado grandes avances en la preparación de PANI con una morfología ‘a la carta’. Con diferencia las morfologías con estructura a escala nanométrica son las de mayor importancia, y el interés en su investigación se engloba dentro del actual desarrollo del campo de la llamada ‘nanociencia’. Las nanoestructuras de PANI se pueden clasificar según su modo de producción, usando la nomenclatura en inglés, en métodos *hard-template*, *soft-template* y *template-free**. Los métodos *hard-template* implican el uso de materiales sólidos previamente nanoestructurados, que actúan como un molde sobre el que deposita la PANI durante la polimerización. Un ejemplo típico de este método son el uso de plantillas nanoporosas de alúmina para producir nanotubos de PANI en dichos poros, pudiéndose eliminarse posteriormente la alúmina por disolución con ácido. En las estrategias *soft-template* se introduce en el medio de reacción una especie en disolución o suspensión que de algún modo se autoensambla o autoorganiza formando determinadas nanoestructuras sobre las que se deposita la PANI. Es el caso por ejemplo de la síntesis de PANI en presencia de micelas de surfactante. En los métodos *template-free* la nanoestructura se origina por autoensamblaje de los intermedios de reacción, sin presencia de nanoestructuras externas, siendo entonces las condiciones de reacción las que determinan la formación y características de estas nanoestructuras.

* La traducción equivalente en español sería algo así como ‘plantilla dura’, ‘plantilla blanda’ y ‘sin plantilla’.

La nanoestructura puede manifestarse en el tamaño, textura y/u ordenación de las estructuras de PANI. Una posible clasificación de las estructuras las diferenciaría según su forma en nanoestructuras 2D (bidimensionales), 1D (monodimensionales) o 0D (de ‘dimensión cero’). Un compuesto para denominarse nanoestructurado debe tener alguna de sus dimensiones en la escala de nanómetros. Si esa ‘dimensión nanométrica’ se extiende a lo largo de dos dimensiones se tienen nanoestructuras 2D (capas delgadas, láminas, placas), si la dimensión nanométrica se prolonga a lo largo de una dimensión se habla de nanoestructuras 1D (nanofibras, nanocables, nanotubos), y si la dimensión nanométrica está confinada y no se extiende en el espacio se tienen nanoestructuras 0D (nanoesferas, nanopartículas).

Hay un tipo de nanoestructura de PANI que destaca por la gran cantidad de alternativas de síntesis disponibles para su producción. Las denominadas ‘nanofibras de polianilina’ fueron las primeras nanoestructuras de PANI estudiadas en profundidad y son con diferencia las estructuras más difundidas en la bibliografía reciente sobre polianilina. En el siguiente apartado se comentarán las principales características de esta clase de PANI, ya que es precisamente el tipo de morfología producida en el trabajo descrito en esta tesis.

1.3.2.11.4 Polianilina nanofibrilar

Las nanofibras de polianilina son estructuras individuales y compactas de polianilina que se caracterizan por tener una forma elongada y un grosor nanométrico. Esta denominación genérica engloba a una diversidad de formas nanofibrilares de PANI que difieren en su longitud, rectitud, grosor, textura de las paredes, etc. Como se ha dicho anteriormente se puede llegar a esta morfología de PANI siguiendo diversas estrategias, algunas de las cuales se enumeran a continuación.

– Síntesis de tipo *hard template*. La síntesis de polianilina se realiza en presencia de sustratos con poros de tamaño nanométrico, tales como zeolitas, ópalo, alúmina o membranas nanoporosas.³¹⁰⁻³¹³

– Síntesis con ‘sembrado’ de nanofibras u oligómeros. La adición al medio de reacción de pequeñas cantidades de determinadas especies de tamaño nanométrico, o especies oligoméricas de anilina inducen la formación de nanofibras de PANI. Se dice que estas especies actúan como ‘semilla’ para el crecimiento de las nanofibras.^{109, 314-315}

– Síntesis en presencia de surfactantes. En este caso el autoensamblaje del surfactante en el medio de reacción acuoso sirve de *soft template*.³¹⁶⁻³¹⁷ Dicho surfactante puede estar presente

como aditivo al medio de reacción o añadirse como ácido dopante, quedando como contraión tras la purificación de las nanofibras de PANI-ES.

– Síntesis electroquímica. En determinadas condiciones de reacción, y controlando la intensidad de corriente (normalmente programando una serie de etapas a diferentes intensidades) que circula en la celda electrolítica, se consiguen deposiciones anódicas de PANI nanofibrilar.³¹⁸ Se puede considerar un método *template free*, mediante el cual se pueden obtener nanofibras orientadas perpendicularmente a diversos sustratos, tanto lisos como texturados. Las variaciones de este método que implican la participación de algún aditivo como ciclodextrinas³¹⁹⁻³²⁰ o porfirinas³²¹ se considerarían como métodos *soft template*, y originan estructuras más largas y orientadas que suelen denominarse nanocables (*nanowires*).

– Síntesis interfacial. El oxidante se encuentra disuelto en fase acuosa ácida y la anilina en una fase orgánica inmiscible de diferente densidad. La reacción se mantiene sin agitación, y en las inmediaciones de la interfase se forman nanofibras de PANI-ES que difunden lentamente a la fase acuosa.³²²⁻³²⁵

– Síntesis ‘mecanoquímica’. Se trata de un método de oxidación de anilina (en forma de cloruro de anilinio) con cloruro férrico hexahidratado en fase sólida, por molienda directa de ambos productos cristalinos.⁶⁷ Tras el lavado exhaustivo de la mezcla de reacción se obtienen nanofibras de PANI-ES delgadas (15–40 nm) y con presencia de ramificaciones.

– Síntesis por adición rápida de oxidante. La mezcla inicial rápida de disoluciones de anilina y oxidante conduce a una morfología nanofibrilar, si las concentraciones de los reactivos son suficientemente bajas. El tipo de oxidante y ácido dopante, así como sus concentraciones, influyen en la longitud y grosor de las nanofibras producidas.³²⁶

– Síntesis en presencia de ultrasonidos. Si se efectúa la síntesis oxidativa en condiciones clásicas diluídas pero se mantiene la mezcla de reacción bajo irradiación continua de ultrasonidos (sonicación) en vez de una morfología macrocristalina se obtienen nanofibras de PANI.³²⁷

Las últimas cuatro estrategias sintéticas se pueden considerar de tipo *template-free* y aunque no lo parezca, las nanofibras de PANI se originan por un mismo mecanismo. Se dice que la morfología nanofibrilar es un tipo de morfología intrínseca de la síntesis oxidativa de polianilina, como se puede deducir por la gran variedad de estrategias sintéticas que conducen a su formación. En el apartado anterior se comentó cómo en la polimerización de PANI aparecen los puntos de nucleación en cuyas interfases se produce el crecimiento de cadenas de polianilina. También se ha comentado que las cadenas de

polianilina que crecen a partir de esas interfases tienden a asociarse con cadenas adyacentes para dar agregados insolubles PANI-ES al final de la reacción. En la mayor parte de síntesis las partículas de nucleación se encuentran aisladas en suspensión. El tamaño de estas partículas, si la concentración de reactivos no es muy alta y la acidez es alta, será pequeño*, del orden de nanómetros. Sobre estas partículas empieza a crecer un número limitado de cadenas de PANI (el número de cadenas iniciadas depende del tamaño de dichas partículas). Mientras crecen, estas cadenas 'ancladas' al punto de nucleación tienen una tendencia a agruparse (interacciones π - π), y a apilarse paralelamente. Llega un momento en que todas las moléculas de la partícula de nucleación han reaccionado, quedando un conjunto de cadenas de PANI más o menos paralelas en forma de fardo, que constituyen la nanofibra. De este mecanismo se deduce que cuanto más pequeña sea la partícula de nucleación, menos gruesa (menos cadenas paralelas) será la nanofibra formada. También este mecanismo explica porqué si se detiene la polimerización prematuramente se obtienen 'nanofibrillas' delgadas y no muy largas de PANI, y deteniéndose la reacción a tiempos más largos se observan fibras de mayor grosor y longitud. La formación de nanofibras en la polimerización interfacial se explicaría por la formación de una capa de cierta concentración de cationes anilinio (provenientes de la fase orgánica en forma de anilina y protonados en la fase acuosa oxidante) en la zona próxima a la interfase, en la que se formarían pequeñas partículas de nucleación por oxidación de dichos cationes. Aquí también la falta de agitación del medio favorecería la formación de partículas pequeñas.

Un requisito para la obtención de nanofibras puras en la polimerización de PANI es lo que se ha denominado 'supresión del crecimiento secundario de la polianilina'. El mecanismo descrito explica la formación espontánea de las nanofibras pero una vez obtenidas estas nanofibras es necesario impedir cualquier fenómeno que provoque el crecimiento de más cadenas de PANI sobre las estructuras ya formadas³²⁶ (esto es válido para la obtención de cualquier nanoestructura de PANI). Por ejemplo, la agitación intensa del medio de reacción promovería la adsorción de partículas de nucleación (y posterior crecimiento de PANI) sobre las nanofibras recién formadas. Otro factor desfavorable para la producción de nanofibras es la adición lenta de oxidante. Esta adición gradual de oxidante causa la formación inicial de poca cantidad de nanofibras, con lo que los puntos de nucleación generados con la adición de más oxidante tenderán a encontrarse adsorbidos en las nanofibras formadas inicialmente, tal y como se explicó en la sección 1.3.2.11.2. Asimismo

* Una agitación intensa del medio contribuye a la agregación de las partículas de nucleación (por colisión) y por lo tanto a la formación de partículas de mayor tamaño.

una alta concentración de reactivos también resulta desfavorable para la formación de nanofibras, en estas condiciones se produce mayor concentración de partículas de nucleación lo cual aumenta la probabilidad de agregación de éstas formando puntos de nucleación de mayor tamaño.

La PANI nanofibrilar tiene algunas propiedades destacables como su alta superficie específica, alta dispersabilidad en agua y algunas matrices poliméricas, alta resistividad térmica, alta absorptividad óptica, aparte de la capacidad de modulación química y redox intrínseca a la PANI.^{320, 328-329} La gran área superficial que exhibe este material se aprovecha en dispositivos de detección química,³³⁰⁻³³⁴ pero también en condensadores electroquímicos de doble capa.^{317, 335-336} La combinación de la alta absorptividad óptica con la alta resistividad térmica, unida con el tamaño nanométrico de las nanofibras se emplea en el calentamiento localizado por irradiación de luz visible o microondas.³³⁷ La polianilina en forma nanofibrilar presenta una muy alta eficiencia en la conversión de radiación tanto visible como microondas en energía térmica. El tamaño nanométrico y la baja conductividad térmica hace que esta energía térmica se encuentre muy confinada provocando un intenso aumento localizado de la temperatura. Se puede sacar partido a este fenómeno, por ejemplo composites de nanofibras de PANI en termoplásticos al irradiarse con microondas en una zona el calentamiento local se puede aprovechar para moldear, extruir o incluso soldar dos superficies de composite. En otro ejemplo PANI nanofibrilar es iluminada con un flash de cámara fotográfica provocando la fusión de las nanofibras expuestas al flash, creando un entrecruzamiento de las fibras individuales.³³⁸ Con este procedimiento se pueden crear materiales asimétricos (con superficies de diferente porosidad) con los que se pueden fabricar actuadores electroquímicos.³³⁹

La PANI nanofibrilar exhibe una gran área superficial mediante la cual puede establecer interacciones con el entorno (la atmósfera, disolventes, o matrices poliméricas). Es por esto que con esta forma de PANI pueden obtenerse fácilmente dispersiones homogéneas y estables. Al ser la PANI-ES un compuesto iónico presenta afinidad por disolventes polares, especialmente agua,³²⁸ siendo las dispersiones acuosas de este material de gran interés por ser el disolvente preferido desde el punto de vista medioambiental. Las nanofibras de PANI también se incorporan como 'relleno' en polímeros, con buenos resultados en cuanto a dispersión y homogeneidad.³⁴⁰⁻³⁴¹ La incorporación de nanofibras otorga a los composites diversas propiedades especiales como conductividad eléctrica o altos valores de apantallamiento electromagnético. También se han depositado con éxito nanopartículas metálicas en la gran superficie que ofrecen las nanofibras de PANI, que han sido empleadas

en la fabricación de memorias digitales no volátiles³⁴² o en la catálisis efectiva de reacciones orgánicas de acoplamiento carbono-carbono.³⁴³

1.3.2.11.5 Otras nanoestructuras de PANI

1.3.2.11.5.1 Nanoestructuras 2D

La polimerización de anilina en condiciones oxidativas conduce normalmente a la formación de depósitos de PANI sobre las paredes del recipiente de reacción en forma de capas delgadas, que presentan una considerable adherencia al sustrato*. En determinadas condiciones de reacción se pueden conseguir recubrimientos uniformes sobre una gran variedad de sustratos.^{87, 344} Estas películas o *films* tienen un grosor nanométrico (50–200 nm) y son muy homogéneas.³⁰⁵ Las películas delgadas formados en el estado emeraldina sal pueden deprotonarse y volverse a protonar indefinidamente manteniendo su adherencia al sustrato. Probablemente estos films se originan por una adsorción preferencial de especies oligoméricas que actúan como puntos de nucleación anclados al sustrato sobre los que crecen de las cadenas de polianilina. Se supone que las cadenas crecen preferencialmente en una dirección perpendicular a la superficie del sustrato, quedando las cadenas de PANI dispuestas de un modo similar a la hierba que crece en un césped.³⁴⁵⁻³⁴⁶

Mediante la síntesis electroquímica también pueden crearse *films* de grosor controlado sobre los electrodos mediante diversos métodos potencioestáticos o galvanostáticos. La adherencia del film formado también es bastante alta, aunque sólo puede ser depositado sobre sustratos conductores.³⁴⁷⁻³⁵⁰ La superficie de estos depósitos sin embargo tiende a ser más rugosa que en el caso de films polimerizados químicamente.³⁵¹

Se ha descrito la síntesis de estructuras con forma de placa, de grosor nanométrico (100–200 nm) y dimensiones laterales de varias micras, mediante un método *template free*. Sin embargo, esta morfología se genera en condiciones de reacción originariamente neutras o ligeramente ácidas,³⁵² en las que se no se forma la PANI en estado emeraldina sal sino especies de bajo peso molecular aislantes que no se corresponden a la estructura de la PANI (y presuntamente contienen acoplamiento orto, ciclos condensados, ramificaciones, etc.). Estructuras con forma de placa también se han obtenido en determinadas condiciones mediante la síntesis hidrotérmica de PANI, pero su estructura química tampoco parece corresponderse con la de la ES.³⁵³ En algunos artículos se muestran este

* Lo cual supone un inconveniente a la hora de limpiar el matraz de reacción.

tipo de placas aglomeradas en unas estructuras denominadas 'flores', en las que dichas placas hacen las veces de 'pétalos'.³⁵⁴

1.3.2.11.5.2 Nanoestructuras 1D

La morfología de polianilina en forma de nanotubos surge espontáneamente en determinadas condiciones de reacción y a valores de pH ligeramente ácidos (entre 2 y 4).^{103, 355} Los tubos formados tienen diámetros externos desde 80 a 500 nm, diámetros internos variables y longitudes que pueden llegar a las varias micras. El origen de esta morfología no ha sido esclarecido, ya que los nanotubos se producen por un método *template free*. Una posible explicación implicaría la formación en el medio de reacción de 'nanogotas' de anilina, que en ese intervalo de pH se encontraría parcialmente deprotonada. Alrededor de esas 'nanogotas' se concentrarían los puntos de nucleación y en su superficie crecerían las cadenas de PANI. Las cadenas de PANI, debido a su tendencia a asociarse disponiéndose paralelamente, y al estar todavía 'ancladas' a una nanogota líquida de anilina, podrían difundir por la superficie de la gota y formar estructuras en forma de disco, con una mayor rigidez estructural en las que la PANI dispondría sus cadenas en paralelo. Al formarse la estructura 'rígida' en forma de disco se produciría un estrangulamiento de la gota de anilina de modo que más superficie de la gota se expondría a la disolución acuosa. En esas superficies crecerían más cadenas de PANI que tenderían a difundir y disponerse paralelamente a las cadenas existentes del disco, que actuaría como plantilla para acabarse generando una estructura tubular.

Estructuras nanotubulares también se han producido por métodos *hard template*, empleando como plantillas los poros de membranas o canales de óxido de aluminio anódico, la polianilina se crece durante la síntesis (química o electroquímica) en las paredes internas de los poros o canales, para posteriormente eliminar químicamente el material de la plantilla y obtener nanotubos de PANI aislados.³¹² Mediante este mismo método también se han producido nanotubos de PANI encapsulando nanocables (*nanowires*) de níquel, nanoestructuras interesantes por las propiedades eléctricas y magnéticas del níquel, quedando además el metal protegido frente a la corrosión por el nanotubo de PANI.³⁵⁶

La adición de determinados surfactantes en determinadas concentraciones (ya sea como ácido dopante o como mero aditivo) induce la formación de nanotubos de PANI.^{161, 357} En estas síntesis de tipo, que se consideran *soft template*, se suele observar que cambiando la concentración de monómero y ácido dopante cambia el tipo de nanoestructura de PANI

formada. Normalmente se producen nanotubos a bajas proporciones de ácido dopante / anilina y nanofibras a mayores proporciones, lo cual concuerda con la mencionada observación de que la acidez del medio influye en el tipo de nanoestructura formada.³⁵²

1.3.2.11.5.3 Nanoestructuras 0D

Se observa la formación de esferas de diámetro variable (de 100 nm a más de 1 μm) si la oxidación de anilina se realiza en condiciones básicas.^{103, 352, 358-359} Estas esferas están compuestas por productos oligoméricos de anilina (pocas decenas de unidades de anilina) con gran cantidad de defectos estructurales* por lo que el producto resultante no puede ser dopado por ácidos próticos al estado ES y en ningún caso es conductor eléctrico. Estas microesferas o nanoesferas se originarían por oxidación de la superficie de microgotas o nanogotas de anilina (que a pH básico se encuentra deprotonada y por lo tanto es menos miscible en el medio de reacción acuoso) en suspensión.

También se han producido microesferas de PANI realizando la polimerización en microemulsión (lo que se puede considerar que es un tipo de polimerización interfacial) y con ácidos dopantes anfifílicos, capaces de formar micelas en el medio de reacción.³⁶⁰⁻³⁶⁴

Otros ejemplos de nanoestructuras-0D están realmente formadas por la agregación radial de nanoestructuras fibrilares de PANI. La formación de estructuras de tipo 'flor de crisantemo' se induce con la simple adición de cierta concentración sales inorgánicas al medio de reacción,³⁶⁵ mientras que las estructura tipo 'erizo de mar' se generan con la adición de una determinada proporción de etanol al medio de reacción.³⁶⁶

1.4 Aplicaciones de la polianilina

Las particulares propiedades de la PANI pueden ser aprovechadas en un ingente número de posibles aplicaciones. Posiblemente las complicaciones inherentes al procesado de la PANI son la única razón de que no se encuentre en más productos comerciales, porque el precio de la polianilina es ciertamente competitivo en comparación con materiales análogos. A continuación se enumeran algunas de las aplicaciones de este polímero

* Defectos estructurales que se apartan de la estructura de la PANI, claramente apreciables en los espectros de IR o de absorción UV-Vis (de hecho el producto es de color marrón)

conductor, agrupadas según la propiedad de la PANI de más relevancia en cada aplicación.*

1.4.1 Conductividad eléctrica

La alta conductividad eléctrica del estado emeraldina sal de la PANI, combinada con su buena estabilidad ambiental hace que pueda emplearse como material sustitutivo de los metales, con la ventaja añadida de una menor densidad. En este campo compite con materiales carbonosos conductores, como grafito, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, etc.

La PANI se ha incorporado exitosamente en diversas formulaciones con el objeto de incorporar las propiedades conductoras de ésta. Ejemplos de estas formulaciones incluyen pinturas,³⁶⁷ tintas³⁶⁸ y adhesivos³⁶⁹ conductores, también materiales plásticos³⁷⁰ y tejidos³⁷¹ con propiedades antiestáticas (para aplicaciones de eliminación de electricidad estática se necesitan valores de conductividad no tan altos como los de los metales).

También se ha experimentado con PANI como material conductor para la producción de circuitos electrónicos.³⁷² La técnica más prometedora para la fabricación de estos circuitos es el *inkjet printing* (impresión de chorro de tinta).³⁷³ Las tintas empleadas contienen PANI-ES suspendida o disuelta, con o sin aditivos, que puede ser impresa formando patrones de gran precisión en gran cantidad de sustratos rígidos o flexibles. Esta tecnología es muy versátil y permitiría producir circuitos microelectrónicos de muy bajo coste. Nanofibras de PANI alineadas han sido empleadas como material emisor de electrones por efecto campo.³⁷⁴ La alta conductividad de la PANI-ES unida a la forma casi monodimensional de estas nanofibras producidas por el método de *hard template* con alúmina, hace que los dispositivos presenten unas buenas características que los hacen interesantes por el bajo coste del material de partida.

1.4.2 Propiedades redox (dinámicas)

En este apartado se comentan las aplicaciones que requieren una respuesta (un cambio en sus propiedades a algún estímulo externo a través de reacciones redox) rápida o casi instantánea de la PANI. Un ejemplo son las llamadas ventanas electrocromáticas, en las que

* Esta clasificación es solamente un intento de organizar y compendiar la larga lista de aplicaciones desarrolladas para la PANI, en realidad muchas de las aplicaciones mencionadas se podrían inscribir en más de una categoría.

al aplicar diferentes potenciales se regula el color y transparencia de una capa uniforme de PANI aprovechando la reversibilidad de sus reacciones redox.^{368, 375-377} La polianilina presenta cambios marcados de absorptividad con el cambio de su estado de oxidación, una capa delgada de PANI en estado leucoemeraldina resulta casi transparente mientras que esa misma capa en estado emeraldina o pernegranilina es prácticamente opaca. Las ventanas electrocrómicas pueden usarse como obturadores no mecánicos en instrumentos ópticos, como pantallas protectoras de la luz solar o con fines decorativos entre otros usos. El comportamiento redox también se aprovecha en dispositivos sensores químicos en los que la polianilina reacciona reversiblemente con sustancias oxidantes o reductoras, se han fabricado detectores sensibles a NO_2 ,³³³ O_3 ,³⁷⁸ Cl_2 ,³⁷⁹ Hg^{2+} ,³⁸⁰ NH_2NH_2 ,³⁸¹ CO ,³⁸² H_2 ,³³¹ Ca^{2+} ,³⁸³ o NO_2^- .³⁸⁴ Las señales medidas en estos detectores suele ser cambios de resistencia eléctrica, aunque también pueden ser los visibles cambios de color de la PANI, funcionando estos sensores entonces como indicadores.

Los cambios de estado de oxidación en la PANI también pueden producir esfuerzo mecánico funcionando como actuadores mecánicos (*mechanical actuators*) también conocidos como músculos artificiales (*artificial muscles*). Se han producido fibras y films de PANI dopada con ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-1-sulfónico (AMPS) que sumergidas en una disolución ácida, y sometidas a barridos de potencial sufren una deformación dependiente del potencial aplicado.³⁸⁵ Se postula que estos estiramientos y contracciones del material se deben a cambios conformacionales en la cadena de PANI, al cargarse la cadena adquiriría una conformación más extendida por repulsión electrostática.³⁸⁶ Estos cambios también se aprovechan en los actuadores de PANI basados en cambios de pH.³⁸⁷

Se ha aprovechado el carácter intrínsecamente semiconductor de la PANI en la producción de transistores de efecto campo en diversas configuraciones.³⁸⁸⁻³⁹⁰ En estos dispositivos los cambios de conductividad inducidos por el campo eléctrico son también debidos a cambios en el estado de oxidación de la PANI. La PANI se ha empleado como semiconductor de tipo p (transportador de huecos) en células solares fotovoltaicas³⁹¹⁻³⁹² y en diodos emisores de luz orgánicos (OLED, *organic light-emitting diode*).³⁹³⁻³⁹⁶ En estos dispositivos los cambios 'redox' producidos en la PANI implican transferencias de carga muy rápidas y transitorias por lo que sólo hay cambios muy localizados (en las interfases) del estado de oxidación de la PANI. En una célula solar la absorción de luz produce una transferencia de carga de la PANI a un material semiconductor tipo n contiguo, las cargas y huecos producidos acaban en electrodos opuestos generando corriente eléctrica. La polianilina presenta la ventaja de absorber la luz solar en un intervalo de longitudes de

onda (a partir de 600 nm) que no suelen absorber los compuestos o polímeros orgánicos empleados en células solares orgánicas y que por tanto suele quedar 'desaprovechado'. En un OLED se produce el fenómeno contrario del de las células fotovoltaicas, el dispositivo se somete a una diferencia de potencial, la PANI actúa como transportador de huecos y un metal activo (aluminio o magnesio generalmente) actúa como transportador de electrones. La combinación o neutralización de los huecos con los electrones genera fotones en la región del visible. La combinación de la PANI como transportador de huecos con un relleno de nanopartículas semiconductoras inorgánicas emisoras de luz permite la fabricación de OLEDs con mejor eficiencia en la conversión de electricidad en luz y que funciona a voltajes más bajos.³⁹⁷

1.4.3 Propiedades redox (estáticas)

En este apartado se mencionan las aplicaciones que aprovechan las propiedades redox que no se trataron en el apartado anterior*. Una aplicación directa del comportamiento redox reversible de la PANI es el almacenamiento de energía eléctrica. La polianilina ha demostrado ser un buen material para electrodos en baterías electroquímicas recargables, mostrando alta densidad energética† y gran estabilidad durante los ciclos de carga y descarga. En la mayor parte de ejemplos la PANI ha sido usada como cátodo en estas baterías, en los que se produce la reacción reversible entre los estados emeraldina y pernegránilina. En los últimos años los estudios referentes a PANI en baterías se han dirigido hacia los composites con materiales carbonosos (nanotubos de carbono, grafeno, aerogeles de carbono, etc.) que presentan un comportamiento mejorado como electrodos. La PANI también se ha empleado como electrodo, generalmente en combinación con algún otro material conductor en condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC, *electrical double layer capacitors*), también llamados supercondensadores.³⁹⁸⁻⁴⁰¹ En los EDLC la PANI contribuye a la capacidad del condensador almacenando reversiblemente carga eléctrica mediante los cambios en su estado de oxidación (esta contribución se denomina pseudocapacidad), del mismo modo que en los electrodos de las baterías.

* Por lo tanto las denominaciones de propiedades redox 'dinámicas' y 'estáticas' son orientativas y no intentan definir estrictamente estos tipos de aplicaciones.

† La densidad energética de una batería se define como el trabajo que puede realizar en una descarga completa (normalmente dada en W·h) dividida por su peso (normalmente en kg).

Los drásticos cambios de conductividad que se observan con los cambios de estado de oxidación en la PANI se pueden aplicar en la fabricación de memorias* digitales.^{342, 402} Estas memorias funcionan con un sistema binario en el que en cada 'bit' de información la polianilina tiene dos estados posibles bien definidos, conductor o no conductor, pudiéndose intercambiar con la aplicación de un bajo voltaje, y siendo cada estado estable durante largos periodos de tiempo (este tipo de memorias se denominan 'no volátiles').

La polianilina en forma de recubrimiento proporciona una muy efectiva protección frente a la corrosión en superficies metálicas.^{54, 403-405} Al parecer la polianilina en contacto con el metal (el efecto anticorrosivo ha sido estudiado sobre hierro, acero, aluminio y cobre) induce la formación y estabilización de una fina capa protectora de óxido metálico (la denominada pasivación) que protege la superficie de las reacciones redox propias de la corrosión ambiental. El efecto protector de la PANI (en estado emeraldina sal) es notable incluso en entornos altamente corrosivos, y se extiende incluso a las partes de la superficie metálicas que no están recubiertas por PANI. Actualmente se desconoce el mecanismo preciso por el que la PANI-ES es capaz de proteger las superficies metálicas de un modo tan efectivo.⁴⁰⁶

Se han descrito varios ejemplos en los que la PANI ha mostrado una buena actividad catalítica, ya sea por sí misma o en combinación con otros catalizadores.⁴⁰⁷⁻⁴¹⁰ Las reacciones catalizadas son en todo caso reducciones u oxidaciones en las que la PANI actúa como catalizador redox haciendo de intermediario en la transferencia de electrones entre oxidante y reductor, aprovechando que puede soportar un número indefinido de ciclos de oxidación-reducción. El efecto catalítico de la PANI puede venir dado por su capacidad de actuar como 'puente redox' (sección 1.3.2.9) y/o por rebajar la barrera energética de las reacciones redox entre oxidante y reductor a través de un ciclo catalítico.

1.4.4 Propiedades ácido base

Dado que la transición entre el estado protonado (sal) y deprotonado (base) de la emeraldina conlleva cambios tan marcados en sus propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas, es lógico que se hayan desarrollado numerosas aplicaciones basadas en este fenómeno. De modo análogo a los sensores redox de los que se habló en la sección 1.4.2 se han producido sensores químicos, basados tanto en los cambios de conductividad eléctrica como en los cambios de color (indicadores) para un gran número de sustancias, y también

* Dispositivos de almacenamiento de información.

se ha utilizado la PANI como indicador genérico de pH.⁴¹¹ Entre las sustancias detectables se encuentran CO₂,⁴¹² NH₃,⁴¹³⁻⁴¹⁴ HCl,⁴¹⁵ H₂S⁴¹⁶ o aminas⁴¹⁷ (sustancias con propiedades ácido-base), presentando unos bajos límites de detección y una respuesta muy rápida en el caso de nanoestructuras de PANI. También se han desarrollado ‘biosensores’ sensibles a determinadas sustancias biológicas⁴¹⁸⁻⁴²² e incluso sistemas de detección de poblaciones de bacterias.⁴²³

La polianilina sufre cambios reversibles en su morfología durante los procesos de dopado prótico. En general el estado emeraldina sal se encuentra comparativamente más ‘hinchado’ que el estado emeraldina base, aunque este aumento de volumen depende del tipo de contraíón dopante, y del disolvente y su tendencia a intercalarse entre las cadenas de polianilina. Se pueden fabricar actuadores en los que un cambio de pH cause una contracción o expansión de la polianilina, dependiendo del conformado del polímero en forma de fibra, película, o membrana se producen deformaciones en determinadas direcciones.^{385, 424-425} Se han producido membranas porosas para la separación de gases y solutos en las que el dopado de la PANI provoca una disminución del tamaño de poro, reduciéndose la permeabilidad pero aumentando la selectividad.⁴²⁶⁻⁴²⁹

1.4.5 Propiedades ópticas

Como se ha comentado una de las propiedades de la polianilina es su gran absorptividad, que no se limita al espectro visible, por ejemplo se emplea en el apantallamiento de interferencias electromagnéticas (microondas, ondas de radio),⁴³⁰⁻⁴³¹ siendo necesarias pequeñas cantidades de PANI-ES, generalmente dispersas en una matriz polimérica. La capacidad de apantallamiento electromagnético de la PANI resulta de especial utilidad para la protección de circuitos electrónicos frente a interferencias, aquí de nuevo el bajo coste de producción de la PANI representa una gran ventaja. La dispersión de PANI en una matriz de polímero termoplástico permite la fusión localizada del composite con la irradiación de microondas⁴³² es una de las aplicaciones de su alta absorptividad en la región de microondas.

Los estados emeraldina base y pernegranilina base sufren excitaciones fotoinducidas (que aparecen en la región de 800–900 nm) que perduran durante horas a baja temperatura. La persistencia de estos estados excitados se puede emplear en el almacenamiento transitorio de información por medios ópticos.⁴³³ También se han estudiado las propiedades ópticas no lineales de la PANI,⁴³⁴⁻⁴³⁵ que pueden explotarse en la fabricación de dispositivos fotónicos (*photonic devices*).

La anisotropía óptica de la PANI se puede utilizar en la fabricación de polarizadores para radiación infrarroja.⁴³⁶ En este caso las cadenas de polímero deben estar muy bien orientadas en una dirección preferente, funcionando de modo similar a los polarizadores de rejilla metálica del visible.

1.4.6 Otras propiedades

Determinadas dispersiones de polianilina muestran cambios reversibles de viscosidad dependientes del campo eléctrico. Los fluidos con este comportamiento se denominan fluidos electroreológicos*.⁴³⁷ Estos fluidos tienen diversas aplicaciones como la absorción de impactos u otros dispositivos electromecánicos en los que se pretende controlar la rigidez del fluido modulando el campo eléctrico. Por ejemplo la viscosidad de diversas dispersiones de PANI-ES particulada en aceite de silicona aumenta notablemente al aplicar un campo eléctrico.⁴³⁷ Se han preparado fluidos electroreológicos tanto de partículas de PANI como de partículas compuestas de PANI con PMMA,⁴³⁸ dióxido de titanio,⁴³⁹ sílice,⁴⁴⁰ arcillas,⁴⁴¹ etc.

* Estos fluidos suelen ser suspensiones estables de partículas conductoras en un líquido aislante, en los que al aplicar un campo eléctrico las partículas distribuidas por el líquido contribuyen a polarizar intensivamente moléculas del fluido en todo su volumen, aumentando la viscosidad de éste.

2. NANOTUBOS DE CARBONO

2.1 Introducción

Los nanotubos de carbono (CNT, *carbon nanotubes*) son estructuras tubulares de diámetro nanométrico cuyas paredes o capas son cilindros formados por una red de átomos de carbono en un ordenamiento hexagonal. Su descubrimiento en 1991, por parte de Sumio Iijima,⁴⁴² sucedió 6 años después del descubrimiento de la tercera forma alotrópica del carbono, los buckminsterfullerenos o fullerenos por Kroto, Heath, O'Brian, Curl, y Smalley.⁴⁴³ Los fullerenos son estructuras cerradas formadas por átomos de carbono sp^2 , de los cuales el más conocido es la molécula de C_{60} con su estructura de icosaedro truncado que se asemeja a la que conforman las costuras de un balón de fútbol. Un nanotubo de carbono de una única capa (SWCNT, *single-wall carbon nanotube*) es también una estructura cerrada que se puede considerar derivada de la elongación de un fullereno en una dirección hasta alcanzar una longitud muchas veces mayor que su diámetro. La 'pared' de un SWCNT se puede también visualizar como producto del enrollamiento en forma de cilindro de una de capa individual de grafito (denominada grafeno).

Las estructuras descubiertas por Iijima en 1991 en el residuo carbonoso de un reactor de descarga de arco eléctrico (empleado para producción de fullerenos) correspondían a nanotubos formados por varios SWCNT concéntricos, denominados nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT). Los SWCNT fueron producidos y descritos por primera vez dos años más tarde por Ichihashi e Iijima⁴⁴⁴ y por Bethune et al.⁴⁴⁵

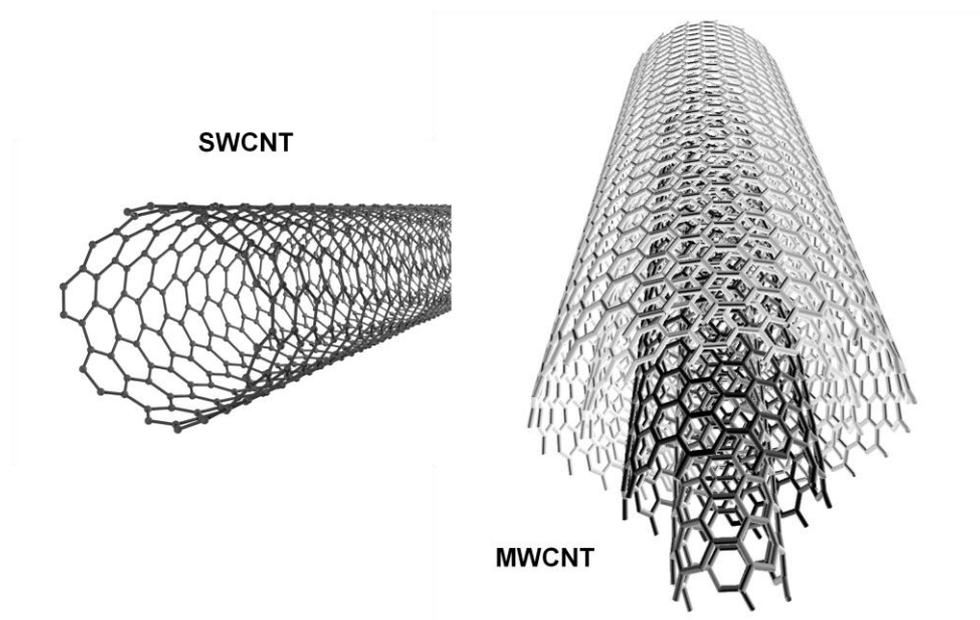


Figura 18: estructuras modelo de un SWCNT (izquierda) y de un MWCNT (4 capas; derecha).

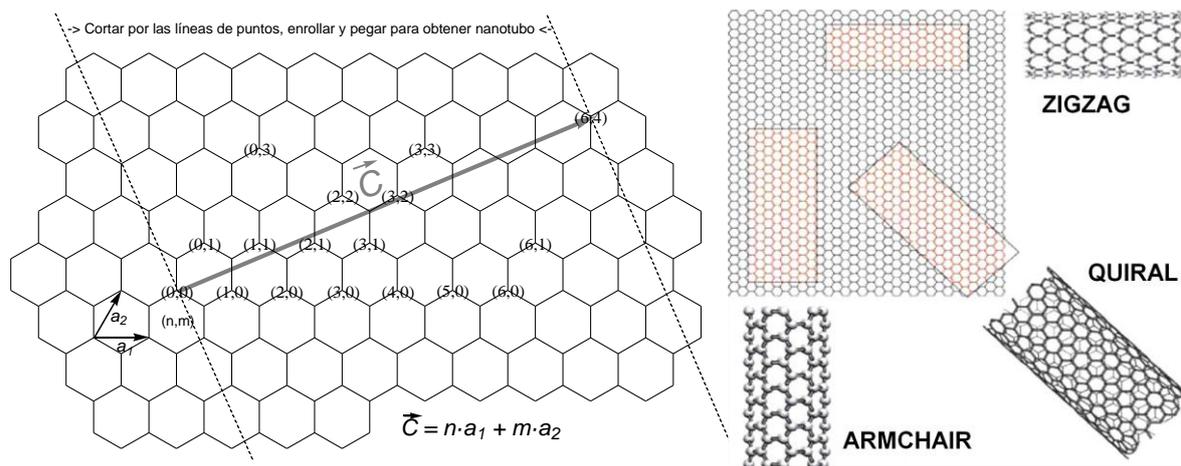


Figura 19: representación del vector quiral por el que se define la estructura de un SWCNT (izquierda). Estructuras de los SWCNT de tipo armchair, zigzag y quirales (derecha).

La estructura de un SWCNT puede ser definida por el denominado vector quiral, representado sobre una lámina de grafeno que por enrollamiento produciría el nanotubo.⁴⁴⁶ Este vector \vec{C} , combinación lineal de los vectores base a_1 y a_2 representados en la Figura 19, conecta dos los átomos de carbono que coinciden sobre un mismo punto tras el enrollamiento de lámina de grafeno. Según el valor de los índices m y n los nanotubos pueden ser *armchair* si $m = n$, *zigzag* si m ó $n = 0$, o *quirales* en el resto de los casos. La quiralidad del SWCNT también determina sus propiedades electrónicas: los nanotubos *armchair* son conductores metálicos, los nanotubos *quirales* que tienen un valor de $|n - m|$ múltiplo de 3 son semiconductores con un *band gap* muy pequeño y el resto de SWCNT son semiconductores con un valor de *band gap* inversamente proporcional al diámetro del nanotubo. En los CNT aparecen defectos estructurales en la red hexagonal, comúnmente de tipo pentagonal o heptagonal, que suelen causar el arqueamiento del nanotubo y alteran las propiedades electrónicas del mismo. (En los extremos cerrados de los CNT también se encuentran defectos pentagonales que crean la concavidad necesaria para cerrar la pared del nanotubo.)

2.2 Propiedades

Como material, los nanotubos de carbono destacan por una serie de excelentes propiedades físicas, derivadas de su particular estructura. Los CNT combinan unos formidables propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas con una muy baja densidad

(1,33–1,4 g/cm³ para SWCNT) y un tamaño nanométrico. Estas propiedades, y la gran variedad de aplicaciones potenciales derivadas de las mismas,⁴⁴⁷ son las responsables del interés despertado por los CNT.

2.2.1 Propiedades eléctricas

Para los SWCNT metálicos se ha calculado una capacidad de conducción de la corriente eléctrica mayor que la de cualquier material conocido,⁴⁴⁸ con valores de densidad de corriente en torno a $4 \cdot 10^9$ A/cm², siendo el valor de densidad máxima de corriente de los metales del orden de los 10^5 A/cm². Los CNT metálicos son conductores eléctricos casi perfectos en su dirección axial, en los que el transporte de corriente se produce idealmente de modo balístico,⁴⁴⁹ es decir, sin pérdidas por difusión térmica. Este transporte balístico es válido para un nanotubo individual, mientras que el transporte de electrones de un CNT a otro implica la superación de una barrera energética que se traduce en calentamiento al paso de corriente. Por otra parte hay que tener en cuenta que actualmente las muestras de CNT disponibles no contienen solamente nanotubos metálicos, sino una mezcla de CNT metálicos y semiconductores. A pesar de esto los CNT son unos excelentes candidatos como material ligero, resistente y de alta conductividad eléctrica, siendo empleados como relleno conductor en composites⁴⁵⁰ (con muy bajos niveles de percolación debido a su forma casi monodimensional) o como material constitutivo de electrodos en baterías,⁴⁵¹ condensadores,⁴⁵²⁻⁴⁵⁴ celdas de combustible,⁴⁵⁵ etc. La forma alargada y alta conductividad de los nanotubos también favorece la emisión de electrones (emisión por efecto campo o *field emission*) desde sus extremos en presencia de un campo eléctrico (paralelo a la dirección del CNT).⁴⁵⁶ De este modo los CNT actúan como emisores o 'cañones' de electrones a voltajes relativamente bajos, esta propiedad se ha aprovechado en pantallas planas,⁴⁵⁷ emisores de electrones para microscopía electrónica o puntas de AFM o STM.⁴⁵⁸ También merece la pena reseñar que se ha observado el fenómeno de superconductividad, aunque a muy baja temperatura, en *bundles* de SWCNT⁴⁵⁹ y MWCNT individuales.

El carácter semiconductor de los CNT también es explotado en la producción de dispositivos electrónicos. El transporte eléctrico en un nanotubo semiconductor conectado a dos electrodos puede ser modulado con la aplicación de un campo eléctrico, esto se aprovecha para la fabricación de transistores de efecto campo (FET, *field effect transistors*) con nanotubos individuales.⁴⁶⁰ Cambiando el *gate voltage* (voltaje del electrodo 'puerta', que no se encuentra contactado al nanotubo, pero crea el campo eléctrico que 'dopa' el CNT semiconductor) el CNT puede pasar de comportarse como aislante eléctrico

a conductor metálico, ofreciendo unas excelentes propiedades como transistor (bajos voltajes de operación, poca pérdida de corriente, reversibilidad), incluso se ha demostrado la viabilidad de la fabricación de circuitos capaces de realizar operaciones lógicas basados en este tipo de FET.⁴⁶¹ El grado de 'dopado' del CNT en este tipo de FET se puede ver alterado por la presencia de especies que interaccionen con la pared del nanotubo, hecho que se aprovecha en la fabricación de sensores químicos y 'biosensores'.⁴⁶²⁻⁴⁶⁴

También se pueden aprovechar las propiedades eléctricas de nanotubos individuales en los que, gracias a la presencia de defectos, existan partes con diferente quiralidad y por tanto diferentes propiedades de conducción. Por ejemplo se ha demostrado que la zona de contacto entre una parte del CNT metálica y otra semiconductor se comporta como un diodo rectificador.⁴⁶⁵ Se puede concluir que debido a sus particulares propiedades eléctricas, térmicas y tamaño nanométrico los CNT pueden contribuir en el futuro a grandes avances en la miniaturización de componentes de circuitos actualmente fabricados a partir de metales o semiconductores inorgánicos.

2.2.2 Propiedades térmicas

Debido a la estructura de los CNT, la propagación de los modos normales de vibración (fonones en terminología de mecánica cuántica) a lo largo del eje longitudinal del nanotubo ocurre prácticamente sin dispersión. Esto se traduce en una alta conductividad térmica, se han predicho valores (a temperatura ambiente) de hasta de 6000 W/m·K para SWCNT individuales,⁴⁶⁶ y medido valores superiores a 3000 W/m·K para MWCNT⁴⁶⁷ y SWCNT.⁴⁶⁸ Como en el caso de la conductividad eléctrica, la conductividad térmica es reducida por la presencia de defectos estructurales en los nanotubos.

Los CNT también tienen una muy alta estabilidad térmica, normalmente resisten temperaturas de hasta 1000 °C en atmósfera oxidante y de 2800 °C en vacío.⁴⁶⁹ No obstante, la presencia de impurezas tales como catalizadores metálicos rebaja esta temperatura de descomposición.

2.2.3 Propiedades mecánicas

Las excelentes propiedades mecánicas de los CNTs fueron predichas teóricamente poco después de su descubrimiento. La medida de estas propiedades en nanotubos individuales resulta complicada, se realiza normalmente por técnicas de microscopía (AFM, TEM) que

permiten aplicar una tensión o someter a vibración a nanotubos individuales. Se han publicados valores en torno a 1–2 TPa para el módulo de elasticidad,⁴⁷⁰⁻⁴⁷² comparable al módulo de elasticidad del grafito en su plano basal (1,06 TPa). Por ejemplo el acero tiene un módulo próximo a los 200 GPa, siendo un material de mucha más densidad que los CNTs. La resistencia a la tracción de los CNT también es excepcionalmente alta (del orden de varios GPa tras deformaciones mayores del 10%, al menos un orden de magnitud mayor que las mejores fibras de carbono),⁴⁷³ pese a que hay una gran disparidad de valores en la bibliografía, que pueden deberse a la disparidad entre las muestras analizadas o a las diferencias entre las técnicas y condiciones empleadas en la medida. Los MWNTs además suelen ceder a la tracción deslizando sus capas concéntricas por el mecanismo llamado de ‘vaina y espada’ (*sheath and sword*) antes que rompiendo el nanotubo en dos partes, manteniendo la estructura de las capas individuales.⁴⁷⁴

Los CNTs pueden ser procesados, no sin cierta dificultad, en forma de fibras (con nanotubos preferentemente alineados en la dirección de hilado) o en forma de hojas, llamadas *buckypapers*⁴⁷⁵⁻⁴⁷⁶ (en los que los nanotubos forman una red entrelazada de forma parecida a como las fibras de celulosa en las hojas de papel). Estos materiales fabricados a partir de nanotubos actualmente presentan propiedades mecánicas peores que los de los CNTs individuales a la espera de mejoras en la purificación y procesado de los CNTs. Por el momento el campo donde las propiedades mecánicas de los CNTs han encontrado aplicación es en la fabricación de composites polímero/CNT en los que los CNTs se encuentran como relleno en pequeñas cantidades embebidos en una matriz polimérica.⁴⁵⁰ En estos composites se observa una multiplicación del módulo de elasticidad con la adición de bajos porcentajes de carga de nanotubos. Las propiedades mecánicas de los CNTs son marcadamente anisotrópicas, siendo mucho mejores en la dirección axial, por lo que en este tipo de composites se observa una mejora en estas propiedades si se consigue un alineamiento de los nanotubos en una dirección determinada.

2.2.4 Otras propiedades

Además de las propiedades mencionadas, los CNTs también destacan por su gran área superficial, al ser estructuras de tamaño nanométrico. No obstante esta área superficial es accesible sólo si los nanotubos se encuentran bien dispersos. Un fenómeno común en los CNT es su gran tendencia a empaquetarse durante el crecimiento y formar agrupaciones de nanotubos paralelos, y esta tendencia es más marcada cuanto más cristalinos son los nanotubos. Los SWNTs, particularmente los de arco eléctrico, se encuentran formando

haces (*bundles*) de nanotubos del mismo diámetro que son especialmente difíciles de disgregar. La gran área superficial disponible de los CNT es un factor de gran importancia en dispositivos como supercondensadores⁴⁵³ o detectores de especies químicas,⁴⁷⁷⁻⁴⁷⁸ y se ha aprovechado en la producción de baterías de litio⁴⁷⁹ y para el almacenamiento de hidrógeno.⁴⁸⁰ En el refuerzo mecánico de composites, una mayor área superficial también favorece una mejor transferencia de las propiedades mecánicas de los CNTs a la matriz polimérica.⁴⁸¹

Otra de las características especiales de los CNTs es su resistencia a la degradación química o térmica.⁴⁸² Esta propiedad se aprovecha para purificar los CNTs eliminando las impurezas, ya sean metálicas o formas no grafiticas de carbono, normalmente mediante medios de reacción oxidante. En principio la reactividad de los CNTs debería ser la de una lámina de grafeno en sus paredes (aunque algo incrementada por la curvatura que reduciría el solapamiento electrónico en el sistema π) y la del fullereno en sus extremos. En la práctica la reactividad química viene determinada por la presencia de defectos estructurales en las paredes, que se convierten en los 'puntos' reactivos preferentes de los CNTs. De este modo se observa que los nanotubos bien grafitizados resultan mucho menos reactivos químicamente, tal y como sucedía con la resistencia a la oxidación térmica. La mayor parte de las reacciones dirigidas a la funcionalización covalente de CNTs suceden en estos defectos, aunque se han descrito métodos sintéticos para hacer reaccionar (y establecer enlaces covalentes con) las paredes grafiticas de los CNTs.

2.3 Métodos de producción

En la actualidad la producción de CNT se realiza a través de dos vías: a partir de grafito, mediante su sublimación a muy altas temperaturas (>3000 °C, entre los que se cuentan los métodos de descarga en arco eléctrico,⁴⁸⁷ la ablación láser y el método solar⁴⁹⁰), y a partir de especies gaseosas mediante la denominada deposición de especies químicas en fase vapor (CVD, *chemical vapour deposition*).⁴⁸³

2.3.1 Producción mediante descarga en arco eléctrico

En la producción por arco eléctrico normalmente someten dos electrodos, al menos uno de ellos de grafito, a una alta diferencia de potencial eléctrico en corriente continua. Los

electrodos están bajo una atmósfera inerte, y entre ambos se establece un arco eléctrico, de modo que se alcanzan temperaturas locales muy altas que conducen a la formación de un plasma entre los electrodos de descarga. En estas condiciones de alta temperatura e intenso campo eléctrico el material grafitico del ánodo es sublimado y parte de él se autoensambla formando CNT. Si el ánodo está compuesto por grafito puro se obtienen MWCNT, mientras que para producir SWCNT es necesario introducir catalizadores (normalmente metales) en el ánodo, que permanecerán como impureza en los nanotubos formados. En el caso de los SWCNT lo común es encontrarlos en forma de haces o fardos de varios nanotubos estrechamente agrupados en paralelo, lo cual resulta un inconveniente para la separación de los SWCNT individuales.⁴⁸⁴ La síntesis de MWCNT y sobre todo de SWCNT ha sido optimizada para la obtención de nanotubos con un mayor rendimiento, pureza y perfección estructural.⁴⁸⁴⁻⁴⁸⁵

El mayor inconveniente del método de arco eléctrico es el bajo volumen de producción alcanzable, se trata de un modo de producción discontinuo que resulta difícilmente escalable. Se han desarrollado diversas variantes del método, en general dirigidos a mejorar el rendimiento y la pureza del material, pero ninguna resulta económica a escala industrial. Es por esto que el precio comercial de este tipo de nanotubos resulta de momento poco competitivo frente a los CNT producidos por CVD. Los nanotubos de arco eléctrico sin embargo tienen una menor cantidad de defectos estructurales que los nanotubos producidos por otros métodos, y un aspecto destacablemente recto y alargado, por lo que son los que más se aproximan a la estructura ideal de los CNT (y por lo tanto sus propiedades se aproximarían más a las predichas teóricamente).

2.3.2 Producción mediante ablación láser

En este método, aplicado por primera vez por Smalley y colaboradores en 1996,⁴⁸⁶ se vaporiza grafito que incorpora catalizadores metálicos a alta temperatura bajo atmósfera inerte mediante un láser de alta intensidad.⁴⁸⁷⁻⁴⁸⁸ Como en el caso de la producción por descarga de arco eléctrico el material carbonoso grafitico se reorganiza para formar SWCNT. Los SWCNT producidos se suelen encontrar agrupados en haces, también se producen como subproducto partículas recubiertas de catalizador y carbón amorfo, aunque generalmente en menor proporción que en los SWCNT producidos por arco eléctrico. Por este método también se pueden producir MWCNT en ausencia de catalizador metálico.⁴⁸³ La calidad de los nanotubos producidos (tanto MWCNT como

SWCNT) es comparable a la de los nanotubos de arco eléctrico en cuanto a su longitud y perfección estructural.

2.3.3 Producción mediante CVD

El proceso de descomposición catalítica de hidrocarburos en fase vapor ha sido empleado durante más de un siglo para la producción de fibras de carbono.⁴⁸⁹ Para producir CNT mediante CVD es necesaria la presencia de partículas de catalizador de tamaño nanométrico. Típicamente en el proceso de CVD las nanopartículas (normalmente metálicas*) son formadas por reducción a partir de un precursor en un paso previo (por tratamiento químico y/o térmico en el propio horno de reacción). La especie carbonosa en fase vapor es introducida en el horno y calentada a cierta temperatura controlada. Al contacto con las nanopartículas de catalizador las moléculas se descomponen produciendo carbono elemental que acaba depositándose alrededor de, y/o disolviéndose en, las nanopartículas. El mecanismo normalmente aceptado implica la saturación de las partículas metálicas con carbono de modo que en el proceso de 'precipitación' de carbono alrededor de la partícula genera la estructura del CNT.⁴⁹⁰ Mientras este proceso de descomposición-deposición se mantenga el 'depósito' de carbono crece con estructura grafitica en forma de cilindro (o cilindros) hueco(s), es decir, se acaba formando un nanotubo por cada nanopartícula activa de catalizador.⁴⁹¹⁻⁴⁹⁴

Mediante CVD se pueden producir MWCNT a temperaturas no muy altas (entre 300 y 800 °C) a partir de una gran variedad de especies orgánicas volátiles, mientras que la producción de SWCNT requiere temperaturas más altas (entre 900 y 1200 °C), y nanopartículas de catalizador más pequeñas. La elección del catalizador y de las condiciones de reacción permite cierto control sobre las características de los nanotubos producidos, tales como el número de paredes (se pueden producir por ejemplo DWCNT, nanotubos de carbono de doble capa⁴⁹⁵) o la morfología de los mismos (se han conseguido producir nanotubos helicoidales⁴⁹⁶ o con bifurcaciones en forma de Y⁴⁹⁷). Se han desarrollado además gran cantidad de variantes del método de CVD, que se diferencian del CVD térmico por las especiales condiciones de reacción o las características del sustrato catalítico. Entre estas variantes se cuentan el CVD asistido por plasma (PECVD de *plasma enhanced CVD*),⁴⁹⁸⁻⁵⁰⁰ el CVD catalítico con alcoholes (ACCVD, *alcohol catalytic CVD*),⁵⁰¹⁻⁵⁰² el CVD asistido por láser (LCVD, *laser assisted CVD*),⁵⁰³ el CVD con soporte aero-gel,⁵⁰⁴⁻⁵⁰⁵

* suelen contener metales del grupo del hierro: Fe, Co, Ni.

el proceso de desproporción de CO con catalizador Co–Mo (CoMoCat)⁵⁰⁶⁻⁵⁰⁷ o el proceso de desproporción de CO a alta presión (HiPCO, *high pressure CO disproportionation process*).⁵⁰⁸

Mediante CVD se pueden producir los denominados ‘bosques’ de nanotubos, tanto MWCNT como SWCNT, alineados en perpendicular a la superficie de diversos sustratos como níquel, acero, silicio, sílice o vidrio. La longitud de los CNT producidos es controlable ajustando el tiempo de reacción, se han llegado a producir bosques de nanotubos de varios milímetros de espesor. La versatilidad del método de CVD también permite producir nanotubos ‘dopados’ con nitrógeno o boro empleando determinados gases de alimentación.

Los CNT producidos por CVD tienen una mayor cantidad de defectos que los CNT producidos por arco eléctrico o ablación láser, es decir, son menos rectos y tienen las paredes menos grafitizadas. Un tratamiento típico de los CNT de CVD es el llamado *annealing* (tratamiento a alta temperatura en atmósfera inerte) que incrementa la grafitización de las paredes, también es habitual la eliminación de las partículas metálicas de catalizador mediante algún tratamiento oxidativo como se comentará en la siguiente sección.

2.4 Purificación y derivatización

El concepto de pureza de una muestra de CNT tiene dos posibles interpretaciones: por una parte se puede referir a la cantidad de nanotubos presentes respecto a otras especies consideradas impurezas (partículas metálicas de catalizador, carbón amorfo, nanopartículas de carbono) y por otra parte puede referirse al grado de perfección estructural de los CNT, es decir, a la ausencia de defectos estructurales, grupos funcionales, etc. en las paredes de los mismos. A la hora de evaluar la pureza de los CNT no existe una única técnica que abarque la detección y cuantificación de todos los tipos de impurezas.⁵⁰⁹ Las técnicas de microscopía electrónica permiten detectar la presencia de impurezas carbonosas y metálicas, y la existencia de defectos estructurales en las paredes de los CNT (aunque no la presencia de grupos funcionales), siendo el mayor inconveniente la pequeña cantidad de muestra analizable. Mediante espectroscopia Raman se puede evaluar la cantidad de defectos estructurales presente en los CNT y la presencia de formas amorfas de carbono, y en el caso de SWCNT es posible determinar el diámetro de los mismos a través de las bandas RBM (*radial breathing modes*).⁵¹⁰ Mediante espectroscopia UV-Vis-NIR se puede evaluar la cantidad relativa de SWCNT metálicos y semiconductores⁵¹¹ e incluso los índices quirales de los mismos.⁵¹²⁻⁵¹³ El análisis termogravimétrico (TGA) es útil para conocer la proporción de impurezas metálicas y/o carbón amorfo, y el análisis elemental por ICP-masas permite identificar y cuantificar los metales presentes en los CNT. La identificación de grupos funcionales puede llevarse a cabo mediante XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), o espectroscopia IR.

Existen diversos métodos de purificación de CNT, que pueden clasificarse en métodos químicos (si la eliminación de impurezas se consigue por medio de una reacción química) o métodos físicos. Generalmente para realizar una purificación lo más completa posible de los nanotubos es necesario aplicar una combinación de los métodos que se comentan a continuación.

2.4.1 Métodos de purificación química de CNT.

Debido a la estabilidad química de los CNT, se pueden realizar tratamientos oxidativos a las muestras de CNT que destruyan selectivamente las impurezas metálicas o carbonosas. Un método es la oxidación a alta temperatura en atmósfera oxidante (generalmente aire⁵¹⁴ u otras mezclas de gases con oxígeno,⁵¹⁵ también vapor de agua,⁵¹⁶ cloro⁵¹⁷ o bromo⁵¹⁸ entre otros), mediante el cual se consigue eliminar gran parte de las impurezas carbonosas. En

este tipo de purificación se produce la oxidación preferencial de los defectos estructurales de las diferentes formas de carbono, que se encuentran en mayor proporción en las impurezas. Los extremos de los CNT suelen quedar 'abiertos' por la presencia de defectos pentagonales en los mismos.⁵¹⁹ El mayor inconveniente de este método es que no se eliminan las impurezas metálicas, que permanecen en la muestra en forma de óxidos, los cuales en ocasiones (y dependiendo de las condiciones del tratamiento) catalizan la oxidación de los propios CNT reduciendo el rendimiento de CNT en la purificación.⁵²⁰⁻⁵²¹ En general la oxidación en fase gas es un buen método para eliminar impurezas carbonosas sin afectar en exceso a las paredes de los CNT.

La oxidación en fase líquida resulta por el contrario efectiva en la eliminación de partículas metálicas, aunque dependiendo del tratamiento se producen defectos por introducción de grupos oxigenados en las paredes de los CNT o la intercalación de moléculas de oxidante entre los CNT.⁵²² Para la disolución de los metales se emplean medios ácidos, entre los más empleados está el ácido nítrico por su capacidad de oxidar y disolver los metales comúnmente presentes como impureza.⁵²³⁻⁵²⁵ En muchas ocasiones las partículas metálicas del catalizador se encuentran recubiertas por una o varias capas de carbono parcialmente grafitizado, y en muchos casos en el interior mismo de los nanotubos, lo cual dificulta la disolución de las mismas por parte de ácidos. En estos casos se suelen emplear combinaciones de ácidos (H_2SO_4 / HNO_3)⁵²⁶⁻⁵²⁸ y ácidos con agentes oxidantes como KMnO_4 ⁵²⁹⁻⁵³⁰ o H_2O_2 ,⁵³¹⁻⁵³³ aunque estos tratamientos pueden resultar no sólo en la oxidación sino también en la fragmentación y destrucción de CNT, sobre todo de SWCNT de pequeño diámetro.⁵²⁷ También se ha demostrado la eficacia de la irradiación con microondas durante el proceso de oxidación, que se traduce en tiempos más cortos de tratamiento.⁵³⁴ La oxidación de los CNT crea grupos funcionales oxigenados (presuntamente $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) que otorgan un carácter hidrofílico y mejoran la dispersabilidad en agua de los nanotubos. Esto supone una mejora para el procesado de los CNT, a expensas de una pérdida de las propiedades electrónicas y mecánicas propia de las paredes grafitizadas de los CNT sin oxidar.

Una variante de la oxidación en fase líquida es la oxidación electroquímica, en la que también se elimina el contenido en metales de forma efectiva y puede aplicarse a sustratos con los CNT inmovilizados en una disposición concreta como es el caso de los bosques de nanotubos alineados crecidos por CVD.⁵³⁵

2.4.2 Métodos de purificación física de CNT

En la purificación de nanotubos se suelen emplear, en conjunción con los tratamientos oxidativos anteriormente mencionados, tratamientos de sonicación, centrifugación y filtración. La sonicación tiene como objeto producir dispersiones de CNT en un líquido favoreciendo la segregación y suspensión de nanotubos individuales y la separación de los CNT de sus impurezas. Para facilitar la tarea se suelen emplear agentes surfactantes u otras especies que interaccionen con las paredes del nanotubo manteniéndolo en suspensión estable: polímeros conductores como poli(*m*-fenileno-co-2,5-dioctiloxi-*p*-fenilenvinileno) (PmPV),⁵³⁶⁻⁵³⁷ polímeros termoplásticos como poli(metacrilato de metilo) (PMMA),⁵³⁸ polímeros de origen biológico como DNA⁵³⁹ y RNA,⁵⁴⁰ etc. Esto no resulta necesario si el nanotubo ha sido funcionalizado covalentemente como es el caso de los CNT oxidados mencionados en el anterior apartado* que contienen grupos funcionales que los hacen dispersables en agua y disoluciones acuosas.

La filtración y centrifugación de las dispersiones de CNT son métodos no destructivos de eliminar impurezas. Mediante la filtración los CNT pueden ser separados de impurezas de menor tamaño (como fullerenos o nanopartículas de carbono), que atraviesan los poros del filtro.⁵⁴¹ El mayor problema de las filtraciones de dispersiones de CNT es el normalmente largo tiempo de filtrado, situación que normalmente se ve empeorada por fenómeno de colmatación por el cual los CNT y/u otras especies en dispersión obstruyen los poros del filtro. El proceso de centrifugación aplicado a nanotubos en dispersión (dispersiones estables, se sobreentiende) permite separarlos de especies con menor estabilidad en dispersión, como es el caso del carbón amorfo que queda depositado tras la centrifugación pudiéndose recoger los CNT dispersados en el sobrenadante.⁵⁴² Mediante la llamada ultracentrifugación los SWCNT pueden ser no sólo purificados sino separados (por su diámetro y helicidad) en forma de suspensión en un medio en el que se establece un gradiente de densidad.⁵⁴³ En los procesos de centrifugación se obtiene generalmente un bajo rendimiento de CNT purificados, y como es de esperar cuanto mayor es la pureza deseada (número de pasos de centrifugación) menor es este rendimiento. Tanto filtración como centrifugación tienen la ventaja de ser procesos no destructivos que no alteran la estructura de los CNT.

El tratamiento térmico en vacío o atmósfera inerte (conocido como *annealing*) a alta temperatura, es efectivo en la eliminación de partículas metálicas (por evaporación del

* Otros métodos de funcionalización covalente y no covalente de CNT se comentarán en el apartado 2.5.2 de este capítulo.

metal) y además consigue la eliminación de defectos estructurales existentes en los nanotubos (grafitización).⁵⁴⁴⁻⁵⁴⁷ En algunos casos el *annealing* a alta temperatura produce cambios estructurales de mayor entidad: aumentos del diámetro de los CNT⁵⁴⁸ o transformaciones en el número de capas del CNT.⁵⁴⁹ Como contrapartida el *annealing* causa la grafitización de impurezas carbonosas, las cuales resultan más difíciles de eliminar tras el tratamiento. Otros métodos de eliminación de partículas metálicas en los CNT implican el uso de campos magnéticos intensos (separación magnetoforética)⁵⁵⁰ o de fluidos supercríticos (CO₂).⁵⁵¹

Por último se están desarrollando métodos de purificación que pueden considerarse realmente métodos de separación, ya que no solamente consiguen separar los nanotubos de sus impurezas sino realizar una separación selectiva de los propios CNT según alguna de sus propiedades, generalmente la longitud.⁵⁵² La separación por cromatografía se ha demostrado moderadamente efectiva para la discriminación por tamaño sólo de SWCNT cortos (< 300 nm),⁵⁵³⁻⁵⁵⁴ mientras que la electroforesis capilar⁵⁵⁵ o el método FFF (*field-flow fractionation*)⁵⁵⁶⁻⁵⁵⁷ se han aplicado a nanotubos de mayor longitud. Estas técnicas de separación necesitan partir de dispersiones de nanotubos individuales, lo cual como ya se ha comentado requiere de pasos previos de funcionalización covalente o no covalente.

Como se ha comentado los CNT provenientes de diferentes métodos de producción tienen diferentes características e impurezas, por lo que requieren de distintos métodos de purificación. A modo de resumen en la Tabla 3 se muestran los tratamientos más típicos para la purificación de los principales tipos de CNT, y los efectos que estos tratamientos producen en los mismos, que resultan de importancia en el posterior procesado y aplicación de los CNT.

Tabla 3: principales tipos de CNT y los métodos de purificación comúnmente aplicados.

Método y tipo de CNT*	Características	Método de purificación	Efectos de la purificación
SWCNT Arco SWCNT Láser	Rectos, diámetro pequeño (-1nm), agrupados en <i>bundles</i> , con patriculas de catalizador.	Oxidación en fase líquida (medio ácido)	Eliminación de metales, apertura de las puntas, oxidación de las paredes, fragmentación de los tubos, y/o oxidación de los SWCNT de menor diámetro.
		Oxidación en fase gas	Eliminación del carbón amorfo y otras impurezas carbonosas.
MWCNT Arco	Rectos, diámetro y longitud variables, sin partículas metálicas	Filtración-centrifugación	Eliminación de fullerenos, hidrocarburos aromáticos condensados.
		Oxidación en fase gas	Eliminación del carbón amorfo y otras impurezas carbonosas
SWCNT CVD	Curvados (defectos en paredes), largos, con impurezas metálicas.	Oxidación en fase líquida	Eliminación de metales, apertura de las puntas, introducción de grupos oxigenados en defectos estructurales.
		<i>Annealing</i>	Grafitización de las paredes de los CNT. Transformaciones en el diámetro o estructura de los tubos.
MWCNT CVD	Curvados (defectos en paredes), largos, diámetro controlable, con impurezas metálicas.	Oxidación en fase líquida	Eliminación de metales, apertura de las puntas, oxidación de carbón amorfo, introducción de grupos oxigenados en defectos estructurales.
		<i>Annealing</i>	Grafitización de las paredes de los CNT, nanotubos más rectos.

2.5 Procesado de los diferentes tipos de CNT

2.5.1 Nanotubos alineados crecidos sobre sustratos

Este tipo de CNT representa una excepción puesto que tras su producción no requieren un procesado para su aplicación directa, mientras que en el resto de los casos se suele trabajar con los nanotubos en forma de dispersión (sección 2.5.2). Mediante CVD es posible conseguir muestras de nanotubos alineados, crecidos sobre un sustrato que contenga el catalizador apropiado. Los CNT dispuestos en esta configuración ('bosques' de CNT) resultan apropiados diversas aplicaciones. Los CNT alineados son por su conductividad, forma y estabilidad química unos materiales óptimos para la emisión de electrones por efecto campo (*field emission*),⁵⁵⁸ que encuentra aplicación en la fabricación de pantallas planas, lámparas fosforescentes, generadores de microondas y rayos-X, emisores de electrones en microscopía electrónica, etc. Estos bosques de CNT también resultan interesantes como electrodos en dispositivos electroquímicos como baterías o celdas de

combustible, y en nuevos tipos de aplicaciones como altavoces que funcionan por efecto termoacústico.⁵⁵⁹

2.5.2 Dispersiones de CNT

La obtención de dispersiones de CNT constituye un reto dada la tendencia de los nanotubos a formar agregados fuertemente estabilizados por fuerzas de Van der Waals entre las paredes. El procesado en forma de dispersión de los CNT abre innumerables posibilidades de aplicación de estos materiales, razón por la cual gran parte de la investigación actual en el campo de los CNT persigue la mejora de la dispersabilidad de los mismos. En primer lugar y como se ha comentado, la preparación de dispersiones de CNT resulta crucial para la separación de impurezas y para la propia separación de los CNT según sus características (longitud, diámetro, propiedades electrónicas) un área de investigación en la que se están consiguiendo los primeros avances. La dispersión de CNT también permite la separación, selección y manipulación de nanotubos individuales para la fabricación de dispositivos microelectrónicos como los FET.

A partir de dispersiones se pueden preparar depósitos, recubrimientos, films, etc. de nanotubos para la preparación de electrodos en dispositivos optoelectrónicos o de almacenamiento y conversión de energía. La introducción de CNT en diversas matrices (preparación de composites) se ve facilitada mediante el procesado en estado líquido partiendo de dispersiones homogéneas de CNT. Actualmente se están estudiando diversas aplicaciones biomédicas de los CNT (como biomarcadores, para la detección y terapia localizada de enfermedades, como portadores de fármacos) cuyo éxito depende de una buena dispersabilidad en agua de los CNT empleados.

Partiendo de dispersiones de CNT se producen los denominados *buckypapers* (*bucky* por estar hechos de nanotubos, en ocasiones llamados *buckytubes*^{*}; y *paper* por su aspecto similar al papel, con el que comparten su estructura de fibras entrecruzadas), depósitos apelmazados delgados pero consistentes de CNT entrelazados.^{475, 560} Los *buckypapers* se obtienen por filtración de dispersiones de CNT, y la calidad de dichas dispersiones tiene relación directa con la homogeneidad y propiedades mecánicas de los *buckypapers* formados. Por su robustez, ligereza, y capacidad de respuesta electromecánica se está investigando el uso de estos materiales como actuadores (músculos artificiales). Además

* Nombre a su vez derivado de la denominación original dada a los fullerenos, *buckminsterfullerenes*, en homenaje al diseñador e inventor estadounidense Richard Buckminster Fuller, apodado 'Bucky' y conocido por sus cúpulas geodésicas poligonales de aspecto similar a las estructura de los fullerenos.

pueden efectuarse diversos tipos de post-procesado sobre los mismos: impregnación (son materiales muy porosos),⁵⁶¹ oxidación para modificar su hidrofobicidad,⁵⁶² funcionalización⁵⁶³ y polimerización *in situ* sobre los mismos,⁵⁶⁴ etc.

2.5.2.1 Métodos de dispersión de CNT

2.5.2.1.1 Funcionalización covalente

Un modo de reducir las interacciones de Van der Waals entre los CNT, aumentar la afinidad de los mismos por los disolventes y así conseguir una buena dispersabilidad es la introducción de grupos funcionales en estructura del CNT. Evidentemente la formación de enlaces con la superficie del CNT provoca la conversión de átomos de carbono sp^2 en sp^3 , con la consiguiente interrupción de la estructura conjugada de los CNT. Esta introducción deliberada de defectos estructurales en los CNT causa una merma en las propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas, etc. características de los nanotubos. Por esta razón el grado de funcionalización covalente de los CNT constituye una situación de compromiso entre la mejora del procesado de los CNT y la pérdida de propiedades intrínsecas de los CNT. A pesar de que algunos tipos de funcionalizaciones según se argumenta solamente crean enlaces sobre los defectos ya presentes en los CNT, normalmente el número de defectos en un CNT no resulta el suficiente como para que los grupos funcionales introducidos causen una buena dispersabilidad.

Existen multitud de reacciones químicas que se han aplicado para la funcionalización de CNT. La oxidación en medio ácido, que crea principalmente grupos ácido carboxílico en los defectos estructurales, convierte a los CNT en hidrofílicos mejorando su dispersabilidad en agua. Además aprovechando la reactividad de estos grupos carboxílicos se han desarrollado múltiples secuencias de reacción mediante las que se pueden introducir especies químicas de todo tipo.⁵⁶⁵ La halogenación de los CNT,⁵⁶⁶⁻⁵⁶⁹ concretamente la reacción de adición de F_2 a las paredes de los CNT, se ha demostrado mejora la dispersabilidad en alcoholes. Esta reacción resulta útil para la introducción de grupos funcionales alquilo en las paredes de los CNT, haciendo reaccionar los CNT fluorados con compuestos organolitados⁵⁷⁰ u organomagnesianos⁵⁷¹ (reacción de Grignard). Los CNT alquilados presentan la ventaja de ser dispersables en disolventes orgánicos y de que mediante un tratamiento de *annealing* (atmósfera inerte, 500 °C) se produce una reacción de desalquilación recuperándose la estructura original de los CNT.

Los CNT fluorados también se han hecho reaccionar con diaminas⁵⁷² o dioles,⁵⁷³ mediante la sustitución del enlace C-F.

Otro tipo de reacciones bastante estudiado son las cicloadiciones sobre las paredes del CNT. Entre éstas destacan las reacciones [1+2] con carbenos (reacción de Bingel,⁵⁷⁴ reacción con diclorocarbano⁵⁷⁵) o nitrenos,⁵⁷⁶⁻⁵⁷⁸ y las reacciones [3+2] de cicloadición 1,3-dipolar (con iluros de azometina,⁵⁷⁹⁻⁵⁸¹ nitriliminas⁵⁸²). La reacción de los CNT con ozono también puede considerarse una cicloadición 1,3-dipolar en la cual se generan ozónidos que son convertidos en grupos funcionales oxigenados (ozonólisis) susceptibles de ser a su vez funcionalizados.⁵⁸³⁻⁵⁸⁵ Asimismo se ha demostrado que los CNT pueden comportarse como dienófilos en reacciones [4+2] de Diels-Alder⁵⁸⁶ y reaccionar con intermedios de tipo bencino en cicloadiciones [4+2] y [2+2].⁵⁸⁷ Las paredes de los CNT son susceptibles de reaccionar con especies radicalarias, entre los grupos funcionales introducidos de este modo se cuentan anillos aromáticos (reacción con sales de arildiazonio^{563, 588-590}) y grupos alquilo o derivados (mediante reducción con Li seguida de reacción con halogenuros de alquilo,⁵⁹¹ o por reacción con peróxidos de alquilo⁵⁹²). También se han efectuado reacciones de adición electrófila (con cloruros de acilo, reacción tipo Friedel-Crafts⁵⁹³) y de adición nucleófila (sobre CO₂ en presencia de BuLi, para acabar dando grupos carboxilo y butilo enlazados al nanotubo⁵⁹⁴).

2.5.2.1.2 Funcionalización no covalente

Para conseguir dispersiones de CNT sin alterar la estructura de los CNT, se necesita de una especie que 'actúe de intermediaria' estableciendo interacciones por una parte con la superficie de los CNT y por otra parte con las moléculas de disolvente, estabilizando los nanotubos en suspensión. De este modo la estructura y por tanto las propiedades electrónicas, mecánicas, etc. de los nanotubos no son alteradas, y se evita el empleo de la funcionalización covalente, que implica condiciones de reacción bastante agresivas (debido a la estabilidad química intrínseca de los nanotubos).

Los surfactantes son una opción generalmente empleada para la dispersión de CNT en agua o medios acuosos. Las moléculas de surfactante son anfifílicas, con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica, y forman dispersiones estables organizándose en forma de micelas en cuya parte interna se acumulan las partes hidrofóbicas de dichas moléculas. El carácter hidrofóbico de los CNT hace que las moléculas de surfactante se organicen recubriendo la superficie de los CNT formando estructuras micelares, con las partes hidrofílicas del surfactante en contacto con el disolvente y las partes hidrofóbicas en

contacto con los CNT. Diversos tipos de surfactantes han tenido éxito en la obtención de dispersiones acuosas de CNT, tanto aniónicos (SDS, SDBS)⁵⁹⁵⁻⁵⁹⁷, catiónicos (CTAB)⁵⁹⁸ como no iónicos (Triton).⁵⁹⁹⁻⁶⁰⁰ La participación de ultrasonidos favorece la segregación de los nanotubos, que en una dispersión ideal se encontrarían suspendidos individualmente.

Las interacciones no covalentes, principalmente interacciones π - π , de los CNT con determinados polímeros favorecen la dispersión de los mismos tanto en medios acuosos como orgánicos. Se han preparado dispersiones acuosas de CNT empleando DNA^{539, 601}, RNA⁵⁴⁰ y polisacáridos⁶⁰² y dispersiones en disolventes orgánicos empleando polímeros conjugados derivados del PPV^{536, 603} y del poli(fenilacetileno).⁶⁰⁴ En estos casos la estabilidad de los CNT en suspensión se explica por un mecanismo de envoltura o *wrapping* de las cadenas del polímero alrededor de los nanotubos causado por las interacciones de tipo π - π entre la superficie del CNT y determinados grupos funcionales de la cadena del polímero. El polímero en cuestión, que resulta soluble en el disolvente, ofrece mediante este *wrapping* o recubrimiento una superficie de mayor afinidad con el disolvente (hidrofílica si se trata de agua, hidrofóbica si se trata de disolventes orgánicos) que estabiliza al CNT en suspensión. Otra estrategia implica el uso de copolímeros anfifílicos como estabilizantes de la suspensión, de modo que una parte de las cadenas del polímero interactúe preferentemente con los CNT mientras que la otra parte del polímero interactúa con el disolvente. En este caso el polímero se auto-organiza englobando a los CNT por su parte 'solfofóbica' y la parte 'solfofílica' más alejada de los CNT actúa como barrera que impide la agregación de los CNT y estabiliza la suspensión.

El mayor inconveniente del método de funcionalización no covalente, que permite obtener dispersiones de CNT que conservan su estructura y propiedades originales, es el débil carácter de las interacciones no covalentes (π - π , Van der Waals, etc.) que constituyen esta funcionalización. Esto hace en que una dispersión que resulte estable en unas condiciones, al ser sometida a ciertos cambios (cambios de concentración, fuerza iónica, temperatura, introducción de aditivos, etc.) puedan desestabilizarse o romperse estas interacciones causando la agregación de los CNT. Esto supone una desventaja en lo que respecta al procesado frente a las dispersiones de CNT funcionalizados que resultan más robustas y en las que se evitan los problemas de agregación.

2.6 Composites polímero–CNT

La producción de materiales compuestos de polímeros y nanotubos de carbono es una de las aplicaciones más prometedoras de los CNT.* En estos composites se pretenden aprovechar las ventajas económicas y facilidades de procesado que ofrecen los polímeros orgánicos con las excepcionales propiedades físicas de los CNT.^{450, 605} Al contener un componente nanoestructurado a estos materiales en ocasiones se les clasifica como ‘nanocomposites’ para diferenciarlos de los composites más ‘tradicionales’ en los que los componentes no presentan una morfología definida a escala nanométrica.

La dispersión de los CNT en el polímero es sin duda el factor de mayor importancia a tener en cuenta en la preparación de estos composites. Salvo contadas excepciones en una situación ideal los CNT se deberían encontrar segregados individualmente y distribuidos homogéneamente en la matriz polimérica. Una mejor dispersión de los CNT en la matriz polimérica no sólo se traduce en una mayor homogeneidad del composite, sino que también maximiza la superficie de contacto efectiva entre CNT y polímero, y además minimiza la cantidad de CNT necesaria añadir al composite para alcanzar determinadas propiedades. Aumentando el área de contacto de CNT con el polímero se mejora la transferencia de propiedades de los CNT a la matriz, tales como conductividad eléctrica o térmica, resistencia mecánica, estabilidad térmica, etc. Por otra parte una mejor dispersión de CNT suele conducir a niveles de percolación de los mismos en el polímero más bajos, lo cual se traduce en un menor coste del composite al ser necesaria una menor cantidad de CNT (componente cuyo valor es bastante mayor que el del polímero).

A continuación se comentan las diversas estrategias de preparación de composites CNT–polímero

2.6.1 Mezcla en disolución

En este método se dispersan CNT en una disolución de polímero, obteniéndose el composite por secado del disolvente o precipitación del polímero por adición de un precipitante (normalmente otro disolvente en el que el polímero no es soluble y es miscible en el disolvente inicial). Normalmente se emplean ultrasonidos para disgregar los CNT y favorecer la formación de una suspensión estable los mismos. La homogeneidad del componente resultante depende de la calidad de esta dispersión, razón por la cual en

* De hecho el mercado potencial que representan las aplicaciones de los composites con CNT es el principal acicate para el desarrollo industrial de la producción en gran escala de CNT.

ocasiones se emplean nanotubos funcionalizados, o se añaden surfactantes o aditivos que faciliten la dispersión. Mediante la mezcla de CNT en diferentes disolventes se han preparado composites de una gran variedad de polímeros: policarbonato, poliestireno,⁶⁰⁶⁻⁶⁰⁷ poliuretano,⁶⁰⁸ PVA,⁶⁰⁹ copolímeros de PMMA,⁶¹⁰ P3OT,⁶¹¹ poli(acrilonitrilo)⁶¹² entre otros. Este método no es aplicable para polímeros insolubles y se ve limitado por la baja dispersabilidad intrínseca de los nanotubos y por la posible agregación de los mismos durante el procesado por secado o precipitación. Es por esta razón que en la mayoría de los casos este método solamente resulta efectivo para preparar composites con baja proporción de CNT.

2.6.2 Mezcla en fundido

La mezcla en fundido es uno de los métodos más empleados a escala industrial para la preparación de composites en el que el polímero (normalmente un termoplástico) es fundido y mezclado mecánicamente con la carga. Se requieren altas temperaturas y grandes fuerzas de agitación mecánica debido a la alta viscosidad del estado fundido de los polímeros. A pesar de que se han producido con éxito diversos composites de CNT con polímeros mediante este método, la dispersión de los CNT en la matriz suele ser más pobre que en el caso de la mezcla en disolución. Además la introducción de CNT en la mezcla fundida aumenta notablemente la viscosidad de la misma, lo cual limita la cantidad de CNT que puede incorporarse al composite. Por este método se han producido composites de CNT con polímeros como polietileno de baja⁶¹³ y alta densidad,⁶¹⁴ polipropileno,⁶¹⁵⁻⁶¹⁶ PMMA,⁶¹⁷⁻⁶²⁰ policarbonatos,⁶²¹⁻⁶²² poliéteres⁶²³ y poliamidas,⁶²⁴ entre otros.

2.6.3 Polimerización *in situ*.

En este método los CNT son dispersados junto con un monómero (o varios monómeros), para luego efectuar la reacción de polimerización. De este modo el polímero es formado en presencia de CNT (de ahí el uso de la expresión latina *in situ*), lo cual favorece la interacción de los CNT con el polímero. Una de las ventajas de este método es que puede ser aplicado a polímeros para los cuales el método de mezcla en disolución o en fundido resulta problemático o inviable (por ejemplo polímeros insolubles o térmicamente inestables). Además la polimerización *in situ* permite producir composites con altas proporciones de CNT respecto al polímero.

Mediante este método se han producido composites de CNT con diferentes tipos de polímeros como poliolefinas⁶²⁵⁻⁶²⁷ (polimerización radicalaria), poliimidas,⁶²⁸⁻⁶²⁹ poliamidas,⁶³⁰⁻⁶³¹ poliésteres⁶³² y poliuretanos⁶³³⁻⁶³⁴ (policondensación). En muchas ocasiones para estas polimerizaciones *in situ* se emplean nanotubos funcionalizados, con algún grupo funcional reactivo para formar enlaces covalentes con moléculas de monómero o de iniciador, a partir de las cuales crecerán las cadenas de polímero formando una especie de copolímeros de injerto sobre los CNT. También se han producido composites de CNT con polímeros dendríticos⁶³⁵⁻⁶³⁸ (tanto dendrímeros como polímeros hiperramificados) con las consiguientes ventajas en el control de la nanoestructura que ofrecen este tipo de composites.

La polimerización *in situ* es especialmente práctica y efectiva en la preparación de composites de CNT con polímeros conductores. Las interacciones π - π entre las moléculas de monómero y las paredes de los CNT por una parte facilitan la dispersión de los mismos en el medio de reacción y por otra parte favorecen la reacción de polimerización en las inmediaciones de la superficie de los CNT. El polímero recién formado también suele establecer interacciones π - π con la superficie de los CNT; es común que se forme un recubrimiento de polímero envolviendo los CNT. Esta estrategia se emplea comúnmente en la preparación de composites de CNT con diferentes tipos de CP como polipirrol,⁶³⁹⁻⁶⁴⁰ politiofeno,⁶⁴¹ polianilina,* etc. La polimerización *in situ* es precisamente la estrategia empleada en la preparación de los composites de PANI y CNT comentados en el capítulo II de esta tesis.

* La bibliografía de los composites de polianilina con nanotubos de carbono se comenta en el capítulo II.

3. GRAFENO

Se denomina grafeno a la lámina bidimensional constituida por átomos de carbono con hibridación sp^2 , separados por una distancia de $1,42\text{\AA}$ y ordenados formando una red hexagonal. La red hexagonal del grafeno se puede considerar como la estructura base de los otros alótropos de carbono con hibridación sp^2 : la estructura del grafito estaría formada por apilamiento de láminas de grafeno, los CNT estarían formados por el enrollamiento cilíndrico de las mismas y los fullerenos por su cerramiento (Figura 20).⁶⁴²

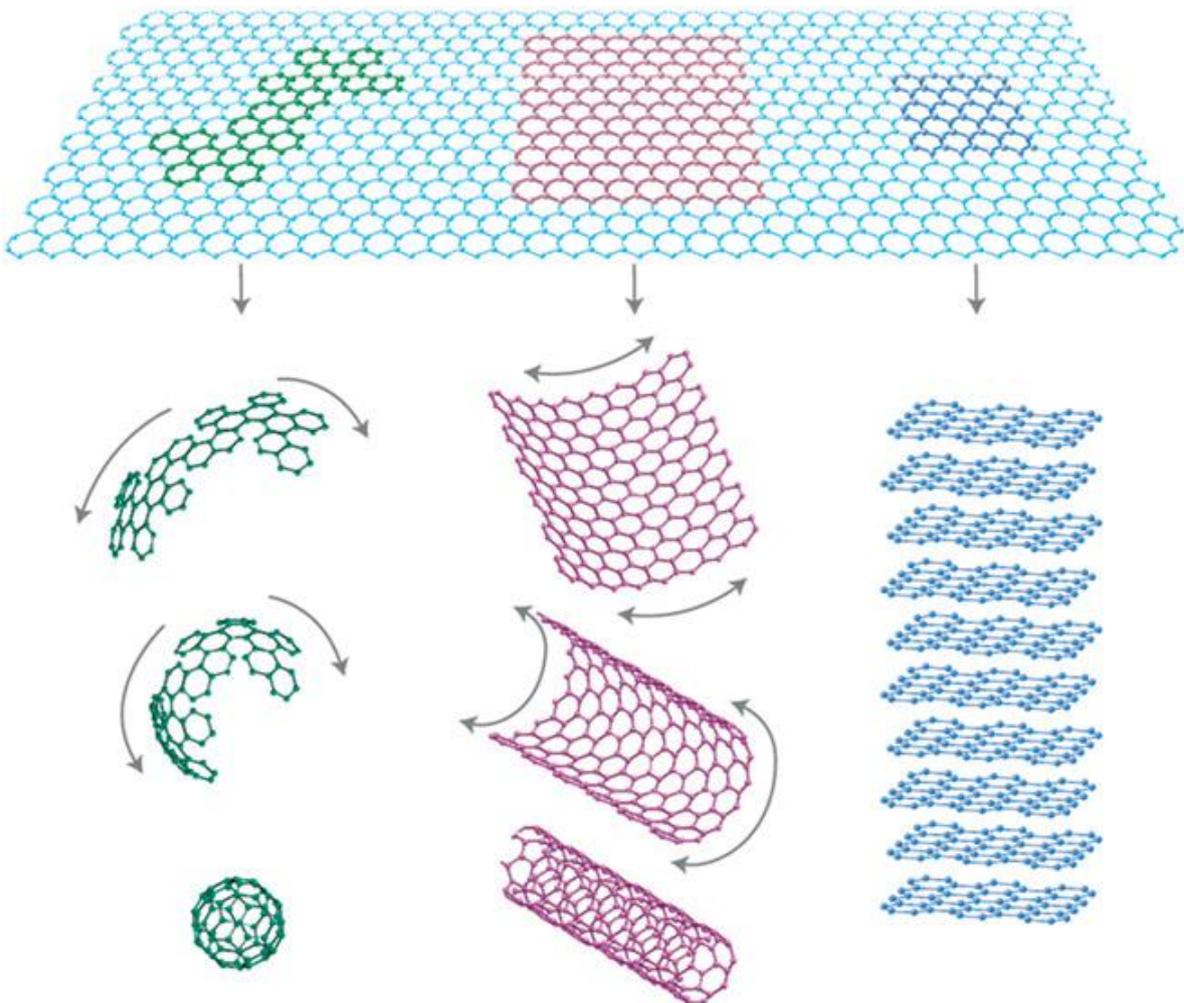


Figura 20: representación esquemática del grafeno como estructura 'base' de los fullerenos (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito (derecha). Imagen tomada de la referencia 642.

El sistema π -conjugado del grafeno, extendido a lo largo de dos dimensiones, le confiere unas destacables propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas interesantes tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Además se trata del primer ejemplo de material

auténticamente bidimensional, con solo un átomo de espesor^{*}. Hasta el año 2004 sólo se concebía su existencia desde el punto de vista teórico, aunque algunas de sus propiedades electrónicas fueron acertadamente predichas en diversos trabajos.⁶⁴³⁻⁶⁴⁵ De modo inesperado, en 2004 Andre Geim, Konstantin Novoselov y colaboradores, en la Universidad de Manchester (Reino Unido) y el Instituto de Tecnología en Microelectrónica de Chernogolovka (Rusia), consiguieron aislar láminas de grafeno,⁶⁴⁶ que demostraron ser estables y pudieron ser caracterizadas. El método empleado, aparentemente trivial, consistió en la separación mecánica de láminas individuales de grafeno del grafito mediante cinta adhesiva, y su posterior transferencia a un sustrato de silicio. Demostraron que el material exfoliado estaba constituido por una única capa de grafeno, y verificaron algunas de las particulares propiedades electrónicas del mismo que habían sido predichas teóricamente. Por la relevancia de este descubrimiento, y por las propiedades únicas de este nuevo material, Geim y Novoselov fueron galardonados con el premio Nobel de física en el año 2010.

Este descubrimiento ha provocado una avalancha de publicaciones concernientes a las propiedades, producción y aplicaciones potenciales del grafeno. Muchos de los trabajos publicados sobre el grafeno se han centrado en las fascinantes propiedades derivadas de su particular estructura electrónica:⁶⁴⁷ el hecho de que transportadores de carga se comporten como partículas relativistas (concretamente como ‘cuasipartículas’ denominadas fermiones de Dirac sin masa, –con carga, espín semientero[†] y sin masa en reposo– y su comportamiento se puede describir adecuadamente por la ecuación de Dirac), el efecto de campo ambipolar (campos eléctricos de la misma intensidad pero signo opuesto inducen la formación del mismo número de huecos o electrones en el grafeno), el efecto Hall cuántico anómalo⁶⁴⁸ a baja e incluso alta temperatura (las medidas de conductividad frente a campo del grafeno en medidas de efecto Hall siguen un patrón de escalones desplazado respecto al de materiales normales), la excepcionalmente alta movilidad de los transportadores de carga,⁶⁴⁹ etc. Estos resultados han sido particularmente satisfactorios desde el punto de vista de la física teórica, puesto que han confirmado muchas de las propiedades calculadas para el grafeno. Desde el punto de vista de la ciencia de materiales el grafeno presenta una llamativa combinación de propiedades, entre las que se cuentan:

^{*} Entre los materiales bidimensionales aislados y caracterizados después del grafeno están las láminas de disulfuro de molibdeno (MoS₂) o de nitruro de boro (BN).

[†] en realidad es un pseudoespín, una magnitud cuantizada análoga al espín propia de la cuasipartícula.

- El grafeno es un material cuasi–bidimensional, de muy baja densidad ($0,77 \text{ mg/m}^2$) y por tanto una gran área superficial específica (máximo teórico de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Presenta una alta transparencia óptica, una lámina de grafeno deja pasar el 97,7% de la luz a su través. Este valor de opacidad del 2,3% es concretamente igual a $\pi\alpha$ (siendo α la constante de estructura fina $\alpha = 2\pi e^2 / hc$) y es independiente de la longitud de onda incidente (en la región visible del espectro, razón por la que el grafeno no tiene color), otra consecuencia de las especiales propiedades electrónicas del grafeno.⁶⁵⁰
- Debido a la muy alta movilidad de transportadores de carga el grafeno (se han medido valores de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) es un material con una alta conductividad eléctrica ($31 \text{ } \Omega/\square$, al ser un material cuasi–bidimensional es más realista dar valores de resistencia laminar que de resistividad o conductividad).⁶⁴⁹
- El grafeno se caracteriza por una muy alta conductividad térmica, comparable incluso superior a la de los CNT. Se han determinado valores de conductividad térmica en torno a o superiores a $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente.⁶⁵¹
- Las propiedades mecánicas del grafeno son también extraordinarias con valores de módulo de elasticidad en torno a 1 TPa y de resistencia a la tensión de 130 GPa, no superados por ningún material conocido.⁶⁵² Las láminas de grafeno son flexibles, elásticas (puede ser estirado elásticamente hasta en un 20 %) y muy resistentes teniendo en cuenta su ligereza.

3.1 Preparación de grafeno

A pesar del interés despertado por este nuevo material, todavía existen muchas dificultades a superar para conseguir la producción, en grandes cantidades y de modo reproducible, de muestras de material grafénico de alta calidad. La calidad del material producido depende tanto del número de láminas individuales de grafeno* (llamadas 'monocapas', en una muestra ideal sólo habría monocapas de grafeno) como de la ausencia de defectos estructurales e impurezas en las láminas de grafeno.

Actualmente la producción de grafeno se lleva a cabo principalmente por tres vías. La primera de ellas es la exfoliación mecánica a partir de grafito, consistente en la separación mecánica de capas individuales de grafito, fue la empleada por Geim y Novoselov en 2004 para obtener las primeras muestras que demostraron contener láminas de grafeno.⁶⁴⁶ Este

* El material formado por pocas capas de grafeno (hasta unas 10) es conocido como *few layered graphene* y presenta unas propiedades más próximas al grafeno que a las del grafito.

método, a pesar de ser el que ha producido láminas de grafeno de mayor calidad y tamaño hasta el momento, es prácticamente artesanal* y sólo permite obtener una muy pequeña cantidad de grafeno lo cual ha resultado útil para la medida de las propiedades intrínsecas del grafeno, pero lo convierte en un método inviable para la producción a media o gran escala.

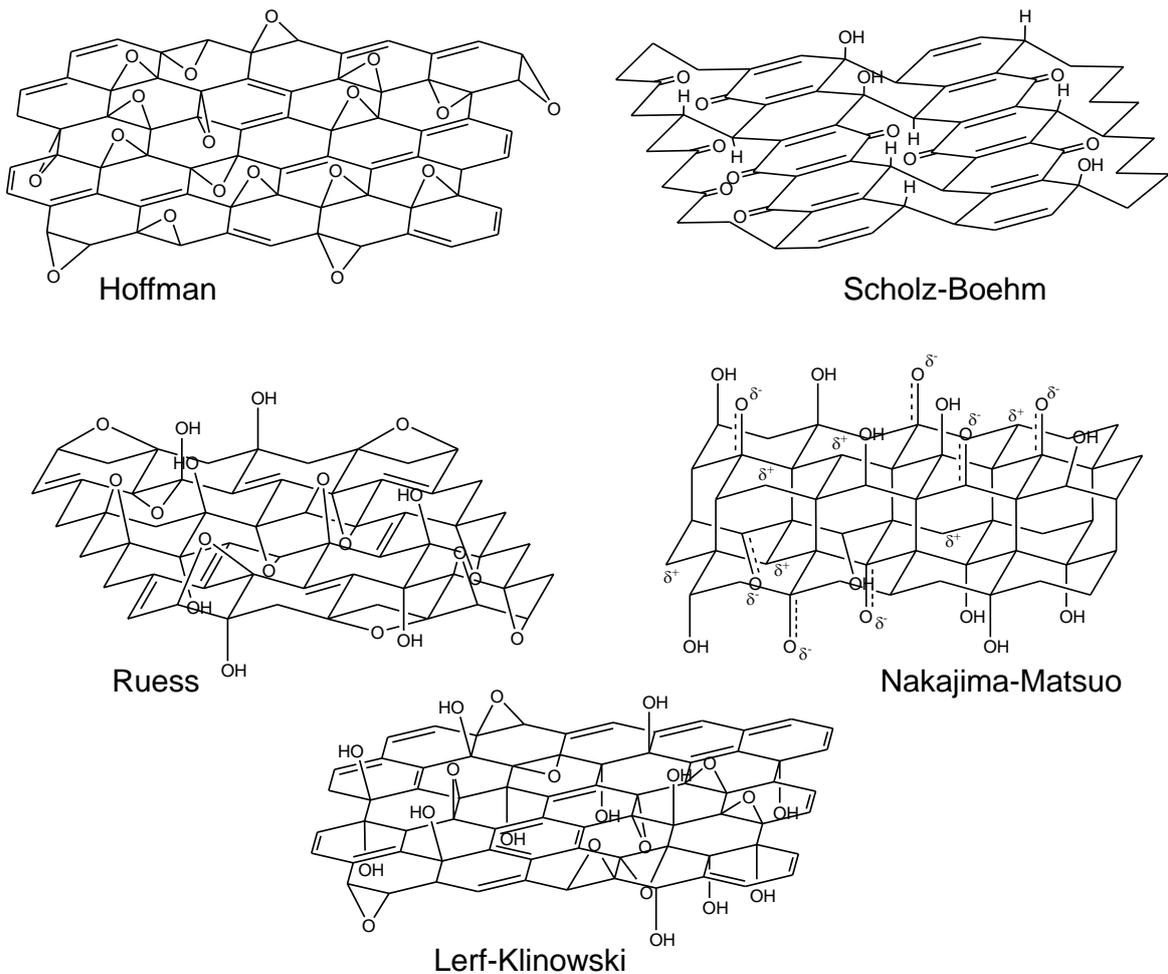
Existen diversos métodos que se pueden clasificar como de crecimiento epitaxial, en los que se intenta formar una capa de grafeno sobre una superficie plana de algún material. Se ha empleado CVD para la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos en carbono sobre sustratos metálicos como níquel o cobre.⁶⁵³⁻⁶⁵⁴ El carbono producido por la descomposición de los hidrocarburos, parcialmente soluble en el metal, se reorganiza y combina en la superficie del metal produciendo láminas de grafeno de una o varias capas de espesor. Otra aproximación implica el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, que causa la evaporación de los átomos superficiales de silicio en una de las caras del cristal de modo que los átomos de carbono a los que estos átomos estaban enlazados se reorganizan formando una única lámina de grafeno.⁶⁵⁵⁻⁶⁵⁶ Estos métodos de crecimiento epitaxial aún han de ser desarrollados (también introduciendo mejoras en la separación de las láminas grafeno depositadas y su transferencia o otros sustratos) y perfeccionados para plantearse la producción a gran escala.

Un tercer tipo de estrategia implica la exfoliación de grafito o derivados del grafito en fase líquida para obtener dispersiones de láminas de grafeno. Empleando disolventes polares apróticos como NMP se han conseguido dispersar láminas individuales de grafeno a partir de grafito⁶⁵⁷ (con la ayuda de sonicación) o compuestos de intercalación de grafito con potasio.⁶⁵⁸ También se ha empleado grafito expandido (que es un tipo de compuesto de intercalación de grafito que 'se expande' por tratamiento térmico al separarse las capas entre sí) para producir dispersiones de grafeno con la ayuda de polímeros (PmPV)⁶⁵⁹ o moléculas orgánicas (TCNQ).⁶⁶⁰ El derivado de grafito más empleado para la obtención de dispersiones de grafeno es el óxido de grafito. Se trata de un producto de oxidación del grafito a partir del cual se obtienen dispersiones acuosas de láminas de 'óxido de grafeno' (GO), que puede considerarse un derivado químico del grafeno (a veces los derivados del grafeno son denominados como CMG o *chemically modified graphene*). En el siguiente apartado se comentará con más profundidad las características del óxido de grafeno.

* en cada exfoliación se obtiene una mezcla de monocapas y multicapas.

3.2 Oxido de grafeno

Desde mediados del siglo XIX se conoce que la oxidación en medio ácido del grafito conduce a un material aislante, higroscópico y con un alto contenido en oxígeno: el óxido de grafito.⁶⁶¹⁻⁶⁶² Este material tiene una estequiometría variable que depende de las condiciones de oxidación, grado de hidratación; y de hecho no existe consenso sobre cuál es la estructura del óxido de grafito, ni sobre cuáles son los grupos funcionales oxigenados, ni en qué proporción se encuentran. En la Figura 21 se muestran algunas de las estructuras propuestas,⁶⁶³⁻⁶⁷⁰ en ellas aparecen grupos funcionales hidróxido, epóxido o carbonilo en la superficie del grafeno, mientras que en los bordes de las láminas pueden aparecer grupos funcionales de tipo ácido carboxílico, carbonilo, lactona, lactol, etc. Actualmente la estructura más aceptada sigue el modelo de Lerf-Klinowski, con grupos epóxido e hidróxido en la superficie del grafeno, apoyado por estudios de NMR en estado sólido realizados sobre muestras de óxido de grafito enriquecido en ^{13}C .



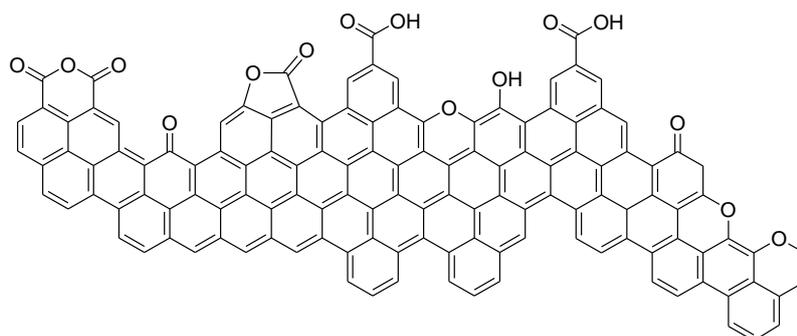


Figura 21: diferentes propuestas para la estructura de las láminas de óxido de grafito (arriba, referencias 663-670). Posibles grupos funcionales existentes en los bordes de una lámina de óxido de grafito (abajo).

El óxido de grafito ha recobrado importancia debido a la facilidad con que puede ser exfoliado en medio acuoso por simple sonicación, para producir dispersiones de láminas individuales de lo que se denomina óxido de grafeno (GO). La fácil exfoliación del óxido de grafito, si bien ya se conocía desde mediados del siglo pasado,⁶⁷¹⁻⁶⁷² se ha convertido en una de las vías más empleadas para la producción de derivados del grafeno, puesto que el GO es susceptible de ser reducido y/o funcionalizado. Empleando GO como producto de partida se puede obtener el denominado 'óxido de grafeno reducido' (RGO, *reduced graphene oxide*), que se caracteriza por su mucho menor contenido en oxígeno y la recuperación de la estructura conjugada 'grafítica' propia del grafeno, razón por la cual el RGO por ejemplo presenta una mucha mayor conductividad eléctrica que el GO y un carácter hidrofóbico en lugar del carácter hidrofílico del GO.⁶⁷³ El RGO es una alternativa muy empleada frente a las muestras de grafeno producidas por otros métodos, que si bien son de una mayor calidad 'estructural' de momento tienen un coste excesivamente alto y su producción se limita a pequeñas cantidades.

El RGO es obtenido a partir de GO por diversas vías como la reducción química (empleando agentes reductores como hidracina, dimetilhidracina,⁶⁷⁴ borohidruro de sodio,⁶⁷⁵ ácido ascórbico,⁶⁷⁶ etc.), el tratamiento térmico⁶⁷⁷⁻⁶⁷⁹ (la pérdida de grupos oxigenados del GO se produce espontáneamente a temperaturas moderadamente altas), o la reducción fotocatalítica.⁶⁸⁰⁻⁶⁸¹ Al contrario que el GO, las láminas de RGO tienen una gran tendencia a aglomerarse, formando agregados en los que las láminas de RGO se encuentran apiladas. Estos agregados son muy difíciles de redispersar (especialmente en medio acuoso por el carácter hidrofóbico del RGO) debido a las interacciones π - π que se establecen entre los sistemas conjugados de las láminas de RGO.⁶⁷³ Por esta razón en muchas ocasiones se realiza el procesado del GO en la forma deseada (películas, deposiciones, laminillas, pastillas) y posteriormente se realiza la reducción a RGO. Debido al interés del

RGO como sucedáneo del grafeno se han desarrollado diversos métodos para facilitar el procesado en dispersión del RGO y la preparación de nanocomposites.

3.3 Dispersiones y composites de GO y RGO.

Como se ha comentado, la reducción directa de dispersiones estables de GO conduce a la formación de agregados de RGO que no resultan dispersables. Dado que un factor determinante en la preparación de nanocomposites es la calidad de la dispersión del relleno (en este caso láminas de grafeno) en la matriz, cualquier mejora en la dispersabilidad del RGO facilita la preparación de dichos composites*.

3.3.1 Dispersiones de RGO por reducción en medio estabilizante

En este sencillo método se parte de una dispersión de GO en medio básico (la base empleada es KOH) a la que se añade hidracina (monohidrato de hidracina). El resultado es una dispersión homogénea y estable de láminas de RGO, estabilizada por la presencia de cargas negativas en estas láminas, generadas por la deprotonación de determinados grupos funcionales.⁶⁸² Estos grupos funcionales con carácter ácido[†] presentes en el GO no se pierden tras este tratamiento con hidracina en medio básico. La conductividad eléctrica del RGO producido es sin embargo bastante alta lo cual hace suponer que se han perdido la mayor parte de los grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas (restaurándose así el sistema π -conjugado), pero permanece cierta cantidad de grupos funcionales ácidos (presuntamente localizados en los bordes de las láminas) que estabilizan a las láminas de RGO en suspensión coloidal por repulsión electrostática. Este método permite producir dispersiones acuosas y en determinados disolventes orgánicos de RGO sin la ayuda de surfactantes o estabilizantes.⁶⁸³

3.3.2 Funcionalización covalente de GO y RGO

La presencia de grupos funcionales reactivos en el GO permite llevar a cabo la funcionalización covalente de las láminas de GO de modo similar a la funcionalización

* aquí se hablará de los composites de grafeno con polímeros orgánicos.

[†] típicamente asignados a grupos ácido carboxílico

covalente realizada en los CNT oxidados (apartado 2.5.2.1.1 de este capítulo). En muchos casos esta funcionalización permite cambiar el carácter hidrofílico del GO y conseguir dispersiones estables en disolventes orgánicos (ésta dispersabilidad se suele mantener tras la reducción a RGO, puesto que los grupos funcionales evitan la reagregación de las láminas), lo cual facilita la preparación de composites con muchos tipos de polímeros orgánicos. Por ejemplo la activación de los grupos ácido carboxílico con cloruro de tionilo permite la creación de enlaces amida por reacción con aminas como la octadecilamina, siendo el compuesto resultante dispersable en disolventes orgánicos como THF, CCl₄ o 1,2-dicloroetano.⁶⁸⁴ Esta estrategia también se ha empleado para crear enlaces amida e introducir grupos porfirina en las láminas de GO.⁶⁸⁵ La reacción con isocianatos genera enlaces amida por reacción con grupos carboxílicos y enlaces carbamato con los grupos hidroxilo del GO. El GO funcionalizado con isocianatos orgánicos forma dispersiones estables en una serie de disolventes polares apróticos (NMP, DMF, DMSO).⁶⁸⁶

El GO también reacciona con aminas primarias (reacciones de sustitución nucleófila en los grupos epóxido de la superficie del GO), de este modo se ha podido funcionalizar óxido de grafito observándose una separación entre las láminas de GO funcionalizado con aminas alifáticas y aminoácidos.⁶⁸⁷ Por último también la funcionalización con sales de arildiazonio de láminas de GO previamente reducidas produce láminas de RGO dispersables en disolventes orgánicos apolares u acuosos dependiendo del carácter de la sal de diazonio introducida.⁶⁸⁸

3.3.3 Funcionalización no covalente de RGO

Mediante interacciones no covalentes también se puede evitar la agregación de las láminas de grafeno y favorecer su dispersión en determinados disolventes. Para conseguir dispersiones acuosas estables la estrategia empleada suele partir de una dispersión acuosa de GO a la que se añade un agente 'estabilizante' para luego realizar la reducción de GO a RGO normalmente con hidracina. Este agente estabilizante tiene un cierto carácter anfifílico al ser un compuesto con cierta afinidad por el agua y por la superficie de las láminas de RGO (normalmente estableciendo interacciones π - π). Las láminas de RGO en esta situación se encuentran recubiertas con moléculas de dicho compuesto ancladas en su superficie, que gracias a su carácter parcialmente hidrofílico estabilizan a las láminas en suspensión. Algunos de los compuestos empleados para este fin son el poli(estiren-4-sulfonato) (PSS) de sodio,⁶⁸⁹ el ácido 1-pirenobutírico,⁶⁹⁰ o la polianilina sulfonada (SPANI).⁶⁹¹

3.3.4 Preparación de composites con GO y derivados de GO

En la mayor parte de los casos la motivación detrás de la preparación de nanocomposites es la de conseguir la mayor mejora posible de propiedades introduciendo la menor cantidad posible de carga (en este caso grafeno). Como sucede con los composites polímero-CNT en la preparación de composites de grafeno y polímero orgánico se pretende maximizar la interacción entre ambos componentes, con el objeto de obtener una máxima transferencia de propiedades (eléctricas, mecánicas, térmicas, etc.) del grafeno al composite. Esto depende tanto de la compatibilidad entre el polímero y el tipo de grafeno (las funcionalizaciones comentadas en los apartados anteriores sirven para aumentar la 'miscibilidad' del grafeno en el polímero) como del grado de dispersión de las láminas de grafeno en el composite que se traduce en una mayor área disponible para las interacciones polímero-grafeno. Los métodos más empleados para conseguir la formación de composites con una buena homogeneidad y dispersión del grafeno son la mezcla en estado líquido (ya sea en un disolvente o en el propio polímero fundido) y la polimerización *in situ*.

Mediante el método de mezcla en disolución se pueden producir fácilmente composites a partir de dispersiones de GO o RGO en un disolvente en el que el polímero sea soluble. Una vez conseguida una dispersión homogénea de la mezcla el composite se obtiene por secado o por coagulación con un disolvente en el que precipite la mezcla. La interacción existente entre las láminas de grafeno y el polímero, así como la viscosidad de éste, dificultan la reagregación de las láminas durante el proceso de eliminación del disolvente. Se trata de un método muy versátil que ha permitido producir composites con una gran variedad de polímeros como poliestireno (PS),⁶⁷⁴ polianilina sulfonada (SPANI),⁶⁹¹ nafion,⁶⁹² poli(alcohol vinílico) (PVA),⁶⁹³ poliuretano (PU)⁶⁹⁴ o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).⁶⁹⁵

La mezcla en fundido, que requiere altas temperaturas y un sistema de agitación mecánica de gran potencia, se ha aplicado a la preparación de composites con polímeros termoplásticos como polietilentereftalato (PET),⁶⁹⁶ policarbonato (PC)⁶⁹⁷ o PVDF.⁶⁹⁵

En el método de polimerización *in situ* el GO o derivado de GO es mezclado con un monómero, bien sea en forma de dispersión en algún disolvente o por impregnación. Posteriormente se inicia la polimerización (por adición de un iniciador y/o activación térmica o fotoquímica) de modo que el monómero que se encuentra en íntimo contacto con las láminas de grafeno forme las cadenas de polímero. El método puede ser aplicado a una gran variedad de polímeros, incluyendo aquellos que resultan poco solubles y no

pueden ser fundidos. Se ha descrito la síntesis de composites de derivados del grafeno preparados por polimerización *in situ* de polímeros como PS,⁶⁹⁸ PANI,⁶⁹⁹⁻⁷⁰¹ PU,⁷⁰² PET,⁷⁰³ PEDOT⁷⁰⁴ y resinas epoxi.⁷⁰⁵ Como en el caso de los composites PANI-CNT la polimerización *in situ* es la estrategia escogida para la preparación de los composites PANI-grafeno descritos en el capítulo IV de esta tesis doctoral.

4. BIBLIOGRAFIA

1. Horie, K.; Barón, M.; Fox, R. B.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. J., "Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials: (IUPAC Recommendations 2003)". *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76 (4), 889-906
2. Heeger, A. J., "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture)". *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, 40 (14), 2591-2611
3. MacDiarmid, A. G. J., ""Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture)". *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, 40 (14), 2581-2590
4. Shirakawa, H., "The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)". *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, 40 (14), 2575-2580
5. Heeger, A. J., *Conducting Polymers: New Materials and Concepts*. 1985; Vol. 26, p 307-335.
6. Unverdorben, O., "Ueber das Verhalten der organischen Körper in höheren Temperaturen". *Annalen der Physik* **1826**, 84 (11), 397-410
7. Runge, F. F., "Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation". *Annalen der Physik und Chemie* **1834**, 107 (5), 65-78
8. Runge, F. F., "Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation". *Annalen der Physik und Chemie* **1834**, 108 (20-25), 328-333
9. Zinin, N., "Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure". *Journal für Praktische Chemie* **1842**, 27 (1), 140-153
10. Fritsche, J., "Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo". *Journal für Praktische Chemie* **1840**, 20 (1), 453-459
11. Hofmann, A. W., "Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl". *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1843**, 47 (1), 37-87
12. Hofmann, A. W., "Contributions to the History of Aniline, Azobenzole and Benzidine". *Proceedings of the Royal Society of London* **1854**, 7, 444-445
13. Travis, A. S., "Mauve 1856: Perkin's purple and where it led". *AATCC Review* **2006**, 6 (10), 28-31
14. Cohen, J. B., "Aniline Black; its History and its Application in Dyeing and Printing". *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1887**, 3 (7), 104-112
15. Inzelt, G., Historical Background (Or: There Is Nothing New Under the Sun). In *Conducting Polymers*, Springer Berlin Heidelberg: 2008; pp 265-269.
16. Letheby, H., "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline". *Journal of the Chemical Society* **1862**, 15, 161-163
17. Gilchrist, L., "The electrolysis of acid solutions of aniline". *Journal of Physical Chemistry* **1904**, 8 (8), 539-547
18. Wahl, A.; Atack, F. W., *The Manufacture Of Organic Dyestuffs*. G. Bell And Sons, Limited: 1919.
19. Travis, A. S., "From Manchester to Massachusetts via Mulhouse: The Transatlantic Voyage of Aniline Black". *Technology and Culture* **1994**, 35 (1), 70-99
20. Majima, R., "Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. II". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, (1), 229-234
21. Willstätter, R.; Majima, R., "Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, 43 (2), 2588-2593
22. Willstätter, R.; Moore, C. W., "Über Anilinschwarz. I". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, 40 (2), 2665-2689
23. Willstätter, R.; Dorogi, S., "Über Anilinschwarz. II". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, 42 (2), 2147-2168
24. Willstätter, R.; Dorogi, S., "Über Anilinschwarz. III". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, 42 (3), 4118-4135
25. Willstätter, R.; Cramer, C., "Über Anilinschwarz. IV". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, 43 (3), 2976-2988
26. Willstätter, R.; Cramer, C., "Über Anilinschwarz. V". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, 44 (3), 2162-2171

27. Green, A. G.; Woodhead, A. E., "CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I". *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1910**, 97, 2388-2403
28. Green, A. G.; Wolff, S., "Anilinschwarz und seine Zwischenkörper". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1911**, 44 (3), 2570-2582
29. Green, A. G.; Woodhead, A. E., "Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. II". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1912**, 45 (2), 1955-1958
30. Green, A. G.; Woodhead, A. E., "CXVII. - Aniline-black and allied compounds. Part II". *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1912**, 101, 1117-1123
31. Green, A. G.; Wolff, S., "Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. III". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1913**, 46 (1), 33-49
32. Green, A. G.; Wolff, S., "The Constitution of Aniline Black". *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1913**, 29 (4), 105-109
33. Green, A. G.; Johnson, W., "The Constitution of "Aged" and of "Bichromate" Aniline Blacks. Part II". *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1913**, 29 (12), 338-344
34. Green, A. G.; Johnson, W., "Anilinschwarz und seine Zwischenstufen IV". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1913**, 46 (3), 3769-3779
35. Khomutov, N. E., "Kinetika Elektrokhimicheskogo Okisleniya Anilina v Vodnykh Rastvorakh .2". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1951**, 25 (5), 607-611
36. Mohilner, D. M.; Argersinger, W. J.; Adams, R. N., "Investigation of Kinetics and Mechanism of Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode". *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84 (19), 3618
37. Desurville, R.; Jozefowicz, M.; Buvet, R., "PRODUITS OLIGOMERES ET POLYMERES DOXYDATION DES AMINES AROMATIQUES". *Annales De Chimie France* **1967**, 2 (1), 5-&
38. Breitenbach, M.; Heckner, K. H., "STUDIES ON KINETICS OF ANODIC OXIDATION OF ANILINE IN ACETONITRILE AND WATER ON ROTATING DISK RING ELECTRODE". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1971**, 33 (1), 45-&
39. Breitenbach, M.; Heckner, K. H., "Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmen auf platin- und kohleelektroden". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1973**, 43 (2), 267-286
40. Honzl, J.; Metalová, M., "Polyaniline compounds-III. Reaction of phenyl- and methylithium with N,N'-diphenyl-p-quinone diimine". *Tetrahedron* **1969**, 25 (17), 3641-3652
41. Zach, P., "BAND STRUCTURE AND LIMITING BEHAVIOR OF LINEAR POLYANILINES". *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* **1972**, 10 (12), 2379-2390
42. Costantini, P.; Jozefowicz, M.; Buvet, R.; Belorgey, G., "PREPARATION PROPRIETES ACIDES ET FORMATION DE COMPLEXES ANIONIQUES DE POLYANILINES OLIGOMERES". *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **1964**, 258 (26), 6421-&
43. Kitani, A.; Izumi, J.; Yano, J.; Hiromoto, Y.; Sasaki, K., "BASIC BEHAVIORS AND PROPERTIES OF THE ELECTRODEPOSITED POLYANILINE". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57 (8), 2254-2257
44. Diaz, A. F.; Logan, J. A., "Electroactive polyaniline films". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, 111 (1), 111-114
45. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H., "Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 177 (1-2), 281-291
46. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H., "Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 161 (2), 419-423
47. Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, G.; Kamisako, K., "Ir absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 161 (2), 399-406
48. Carlin, C. M.; Kepley, L. J.; Bard, A. J., "POLYMER FILMS ON ELECTRODES: XVI. IN-SITU ELLIPSOMETRIC MEASUREMENTS OF POLYBIPYRAZINE, POLYANILINE, AND POLYVINYLFERROCENE FILMS". *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, 132 (2), 353-359
49. Genies, E. M.; Tsintavis, C., "Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, 195 (1), 109-128

50. McManus, P. M.; Yang, S. C.; Cushman, R. J., "Electrochemical doping of polyaniline: Effects on conductivity and optical spectra". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (22), 1556-1557
51. Kaneko, M.; Nakamura, H., "Photoresponse of a liquid junction polyaniline film". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (6), 346-347
52. Paul, E. W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S., "Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices". *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89 (8), 1441-1447
53. Mengoli, G.; Munari, M. T.; Bianco, P.; Musiani, M. M., "ANODIC SYNTHESIS OF POLYANILINE COATINGS ONTO Fe SHEETS". *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (12), 4247-4257
54. DeBerry, D. W., "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating". *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, 132 (5), 1022-1026
55. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; Somasiri, N. L. D., "POLYANILINE - PROTONIC ACID DOPING TO THE METALLIC REGIME". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 125 (1-4), 309-318
56. Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G., "'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime". *Synthetic Metals* **1986**, 13 (1-3), 193-205
57. Huang, W.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. J., "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, 82 (8), 2385-2400
58. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, W. S.; Mu, S. L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W. Q.; Yaniger, S. I., "POLYANILINE - INTERCONVERSION OF METALLIC AND INSULATING FORMS". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, 121 (1-4), 173-180
59. Stafström, S.; Brédas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., "Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies". *Physical Review Letters* **1987**, 59 (13), 1464-1467
60. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Angelopoulos, M.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., "Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine". *Synthetic Metals* **1987**, 21 (1-3), 63-70
61. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Bigelow, R. W.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., "Insulator-to-metal transition in polyaniline". *Synthetic Metals* **1987**, 18 (1-3), 303-309
62. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J., "Polyaniline: a new concept in conducting polymers". *Synthetic Metals* **1987**, 18 (1-3), 285-290
63. Genies, E. M.; Lapkowski, M., "Electrochemical in situ epr evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, 236 (1-2), 199-208
64. Monkman, A. P.; Bloor, D.; Stevens, G. C.; Stevens, J. C. H.; Wilson, P., "Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline". *Synthetic Metals* **1989**, 29 (1), 277-284
65. Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. J., "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline". *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2009**, 34 (8), 783-810
66. Huang, J.; Moore, J. A.; Acquaye, J. H.; Kaner, R. B., "Mechanochemical route to the conducting polymer polyaniline". *Macromolecules* **2005**, 38 (2), 317-321
67. Zhou, C. F.; Du, X. S.; Liu, Z.; Ringer, S. P.; Mai, Y. W., "Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers". *Synthetic Metals* **2009**, 159 (13), 1302-1307
68. Du, X. S.; Zhou, C. F.; Wang, G. T.; Mai, Y. W., "Novel solid-state and template-free synthesis of branched polyaniline nanofibers". *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (12), 3806-3808
69. Cao, Y.; Li, S.; Xue, Z.; Guo, D., "Spectroscopic and electrical characterization of some aniline oligomers and polyaniline". *Synthetic Metals* **1986**, 16 (3), 305-315
70. Ahmed, S. M., "Mechanistic investigation of the oxidative polymerization of aniline hydrochloride in different media". *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85 (1), 605-614
71. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Stejskal, J. J., "Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation". *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, 108 (2), 318-333
72. Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. J., "Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline". *Polymer* **1989**, 30 (12), 2305-2311

73. Armes, S. P.; Aldissi, M., "Potassium iodate oxidation route to polyaniline: an optimization study". *Polymer* **1991**, 32 (11), 2043-2048
74. Zeng, X.; Yang, W.; Wu, Z.; Wu, C.; Gong, K., "Chemical synthesis and property of polyaniline with potassium iodate as oxidant". *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering* **1993**, 9 (5), 21-25
75. Hirase, R.; Shikata, T.; Shirai, M., "Selective formation of polyaniline on wool by chemical polymerization, using potassium iodate". *Synthetic Metals* **2004**, 146 (1), 73-77
76. Chowdhury, P.; Saha, B., "Potassium iodate-initiated polymerization of aniline". *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103 (3), 1626-1631
77. Yasuda, A.; Shimidzu, T., "Chemical oxidative polymerization of aniline with ferric chloride". *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **1993**, 25 (4), 329-338
78. David, S.; Nicolau, Y. F.; Melis, F.; Revillon, A., "Molecular weight of polyaniline synthesized by oxidation of aniline with ammonium persulfate and with ferric chloride". *Synthetic Metals* **1995**, 69 (1-3), 125-126
79. Zhang, L.; Wan, M.; Wei, Y., "Nanoscaled polyaniline fibers prepared by ferric chloride as an oxidant". *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27 (5), 366-371
80. Ding, H.; Zhu, C.; Zhou, Z.; Wan, M., "Polyaniline nanofibers prepared by using ferric chloride as both oxidant and dopant". *Acta Polymerica Sinica* **2007**, (5), 462-466
81. Ayad, M. M.; Whdan, M., "The effect of HCl on the polymerization of aniline with ferric chloride". *Colloid Journal* **2008**, 70 (5), 549-554
82. Zhang, Z.; Deng, J.; Wan, M., "Highly crystalline and thin polyaniline nanofibers oxidized by ferric chloride". *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115 (1), 275-279
83. Sun, Z.; Geng, Y.; Li, J.; Jing, X.; Wang, F., "Chemical polymerization of aniline with hydrogen peroxide as oxidant". *Synthetic Metals* **1997**, 84 (1-3), 99-100
84. Wang, Y.; Jing, X.; Kong, J., "Polyaniline nanofibers prepared with hydrogen peroxide as oxidant". *Synthetic Metals* **2007**, 157 (6-7), 269-275
85. Rumbau, V.; Marcilla, R.; Ochoteco, E.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D., "Ionic liquid immobilized enzyme for biocatalytic synthesis of conducting polyaniline". *Macromolecules* **2006**, 39 (25), 8547-8549
86. Adams, P. N.; Abell, L.; Middleton, A.; Monkman, A. P., "Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant". *Synthetic Metals* **1997**, 84 (1-3), 61-62
87. Mažeikienė, R.; Malinauskas, A., "Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate". *Synthetic Metals* **2000**, 108 (1), 9-14
88. Liao, C. P.; Gu, M. Y., "Mechanism for the reduction of dichromate in the polymerization of aniline". *Acta Physico - Chimica Sinica* **2003**, 19 (7), 580-583
89. Chowdhury, P.; Saha, B., "Potassium dichromate initiated polymerization of aniline". *Indian Journal of Chemical Technology* **2005**, 12 (6), 671-675
90. Li, X., "Oxidative polymerization of aniline using NaClO₂ as an oxidant". *Materials Letters* **2007**, 61 (10), 2011-2014
91. Rahy, A.; Sakrout, M.; Manohar, S.; Cho, S. J.; Ferraris, J.; Yang, D. J., "Polyaniline nanofiber synthesis by co-use of ammonium peroxydisulfate and sodium hypochlorite". *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (15), 4808-4814
92. Fong, Y.; Schlenoff, J. B., "Polymerization of aniline using mixed oxidizers". *Polymer* **1995**, 36 (3), 639-643
93. Yan, H.; Toshima, N., "Chemical preparation of polyaniline and its derivatives by using cerium(IV) sulfate". *Synthetic Metals* **1995**, 69 (1-3), 151-152
94. Omastová, M.; Mosnáčková, K.; Trchová, M.; Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Fedorko, P.; Prokeš, J., "Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant". *Synthetic Metals* **2010**, 160 (7-8), 701-707
95. Toshima, N.; Yan, H.; Kajita, M.; Honda, Y.; Ohno, N., "Novel synthesis of polyaniline using iron(III) catalyst and ozone". *Chemistry Letters* **2000**, (12), 1428-1429
96. Yan, H.; Kajita, M.; Toshima, N., "Polymerization of aniline using iron(III) catalyst and ozone, and kinetics of oxidation reactions in the catalytic system". *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, 287 (8), 503-508
97. Inoue, M.; Brown, F.; Muñoz, I. C.; Muñoz, F. O., "Polymerization of anilines by the use of copper(II) perchlorate as an oxidative coupling agent". *Polymer Bulletin (Berlin)* **1991**, 26 (4), 403-408

98. Inoue, M.; Navarro, R. E.; Inoue, M. B., "New soluble polyaniline: Synthesis, electrical properties and solution electronic spectrum". *Synthetic Metals* **1989**, *30* (2), 199-207
99. Rahy, A.; Yang, D. J., "Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers". *Materials Letters* **2008**, *62* (28), 4311-4314
100. Klavetter, F. L.; Cao, Y., "Homogeneous route to polyaniline". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (2-3 pt 2), 989-994
101. Wang, Y.; Liu, Z.; Han, B.; Sun, Z.; Huang, Y.; Yang, G., "Facile synthesis of polyaniline nanofibers using chloroaurate acid as the oxidant". *Langmuir* **2005**, *21* (3), 833-836
102. Tzou, K.; Gregory, R. V., "Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions". *Synthetic Metals* **1992**, *47* (3), 267-277
103. Sapurina, I.; Stejskal, J., "The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures". *Polymer International* **2008**, *57* (12), 1295-1325
104. Fu, Y.; Elsenbaumer, R. L., "Thermochemistry and kinetics of chemical polymerization of aniline determined by solution calorimetry". *Chemistry of Materials* **1994**, *6* (5), 671-677
105. Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Spirkova, M., "Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline". *Polymer* **1995**, *36* (21), 4135-4140
106. Ayad, M. M.; Rehab, A. F.; El-Hallag, I. S.; Amer, W. A. J., "Preparation and characterization of polyaniline films in the presence of N-phenyl-1,4-phenylenediamine". *European Polymer Journal* **2007**, *43* (6), 2540-2549
107. Wei, Y.; Hsueh, K. F.; Jang, G. W., "Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements". *Polymer* **1994**, *35* (16), 3572-3575
108. Sulimenko, T.; Stejskal, J.; Krivka, I.; Prokes, J., "Conductivity of colloidal polyaniline dispersions". *European Polymer Journal* **2001**, *37* (2), 219-226
109. Ma, X.; Zhang, X.; Li, Y.; Li, G.; Wang, M.; Chen, H.; Mi, Y., "Preparation of nano-structured polyaniline composite film via "carbon nanotubes seeding" approach and its gas-response studies". *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291* (1), 75-82
110. Plesu, N.; Kellenberger, A.; Mihali, M.; Vaszilcsin, N., "Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films". *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, *356* (20-22), 1081-1088
111. Gholamian, M.; Contractor, A. Q., "Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *252* (2), 291-301
112. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P.; Kenwright, A. M., "Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline". *Polymer* **1996**, *37* (15), 3411-3417
113. Beadle, P. M.; Nicolau, Y. F.; Banka, E.; Rannou, P.; Djurado, D., "Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures". *Synthetic Metals* **1998**, *95* (1), 29-45
114. Stejskal, J.; Riede, A.; Hlavata, D.; Prokes, J.; Helmstedt, M.; Holler, P., "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline". *Synthetic Metals* **1998**, *96* (1), 55-61
115. Stejskal, J.; Hlavata, D.; Holler, P.; Trchova, M.; Prokes, J.; Sapurina, I., "Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study". *Polymer International* **2004**, *53* (3), 294-300
116. Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Trchova, M.; Blinova, N. V.; Holler, P. J., "Polymerization of aniline in ice". *Synthetic Metals* **2008**, *158* (21-24), 927-933
117. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I., "Vibrational spectra of polyaniline and its 15N- and 2H-substituted derivatives in as-polymerized, alkali-treated and reduced states". *Synthetic Metals* **1986**, *16* (2), 189-198
118. Vachon, D.; Angus Jr, R. O.; Lu, F. L.; Nowak, M.; Liu, Z. X.; Schaffer, H.; Wudl, F.; Heeger, A. J., "Polyaniline is poly-para-phenyleneamineimine: proof of structure by synthesis". *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1-3), 297-302
119. Wudl, F.; Angus Jr, R. O.; Lu, F. L.; Allemand, P. M.; Vachon, D. J.; Nowak, M.; Liu, Z. X.; Heeger, A. J., "Poly(p-phenyleneamineimine): Synthesis and comparison to polyaniline". *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (12), 3677-3684
120. Wei, Y.; Tang, X.; Sun, Y.; Focke, W. W., "Study of mechanism of aniline polymerization". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *27* (7), 2385-2396
121. Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (1-2), 711-714

122. MacDiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Sun, Y.; Weiss, H.; Epstein, A. J., "Polyaniline: Synthesis and properties of pernigraniline base". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (1-2), 621-626
123. Ding, Y.; Radias, A. B.; Hall Jr, H. K., "Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (14), 2569-2579
124. Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; Penneau, J. F., "Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *249* (1-2), 97-107
125. Lapkowski, M., "Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions". *Synthetic Metals* **1990**, *35* (1-2), 169-182
126. Wei, Y.; Yang, C.; Wei, G.; Feng, G., "A new synthesis of aniline oligomers with three to eight amine units". *Synthetic Metals* **1997**, *84* (1-3), 289-291
127. Kriz, J.; Starovoytova, L.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Stejskal, J. J., "NMR Investigation of Aniline Oligomers Produced in the Early Stages of Oxidative Polymerization of Aniline". *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (19), 6666-6673
128. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Holler, P.; Stejskal, J., "Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines". *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (23), 6976-6987
129. Harigaya, K., "Long-range excitons in conjugated polymers with ring torsions". *Chemical Physics Letters* **1997**, *281* (4-6), 319-324
130. Gao, Y. L.; Liu, J.; Huang, D. H., "Reduction of ring-torsion angles and band gap of polyaniline under high pressure". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (14), 1450-1453
131. Harigaya, K., "Long-range excitons in conjugated polymers with ring torsions: Poly(paraphenylene) and polyaniline". *Journal of Physics Condensed Matter* **1998**, *10* (34), 7679-7690
132. Baranowski, D.; Buttner, H.; Voit, J., "Breakdown of the spin-Peierls state in a one-dimensional model for electron-libron coupling". *Physical Review B* **1993**, *47* (23), 15472-15475
133. Baranowski, D.; Büttner, H.; Voit, J., "Influence of libronic degrees of freedom on electronic properties of polyaniline". *Physical Review B* **1992**, *45* (19), 10990-11003
134. Baranowski, D.; Büttner, H.; Voit, J., "Electron-libron coupling in polyaniline". *Synthetic Metals* **1993**, *57* (2-3), 4608-4613
135. Casanovas, J.; Canales, M.; Ferreira, C. A.; Alemán, C., "A first principle analysis of the structure of oligoanilines doped with alkylsulfonic acids". *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (30), 8795-8800
136. Ginder, J. M.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G. J., "Phenyl ring rotations, structural order and electronic states in polyaniline". *Synthetic Metals* **1990**, *37* (1-3), 45-55
137. Alemán, C.; Ferreira, C. A.; Torras, J.; Meneguzzi, A.; Canales, M.; Rodrigues, M. A. S.; Casanovas, J., "On the molecular properties of polyaniline: A comprehensive theoretical study". *Polymer* **2008**, *49* (23), 5169-5176
138. Baughman, R. H.; Wolf, J. F.; Eckhardt, H.; Shacklette, L. W., "The structure of a novel polymeric metal: Acceptor-doped polyaniline". *Synthetic Metals* **1988**, *25* (2), 121-137
139. Tigelaar, D. M.; Lee, W.; Bates, K. A.; Saprigin, A.; Prigodin, V. N.; Cao, X.; Nafie, L. A.; Platz, M. S.; Epstein, A. J., "Role of solvent and secondary doping in polyaniline films doped with chiral camphorsulfonic acid: Preparation of a chiral metal". *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (3), 1430-1438
140. Guo, H.; Egan, V.; Bernstein, R.; Knobler, C. M.; Kaner, R. B., "Synthesis of chiral polyaniline and its memory effects". *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **2000**, *41* (1), 898-899
141. Egan, V.; Bernstein, R.; Hohmann, L.; Tran, T.; Kaner, R. B., "Influence of water on the chirality of camphorsulfonic acid-doped polyaniline". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, (9), 801-802
142. Lee, K.; Heeger, A. J.; Cao, Y., "Reflectance of polyaniline protonated with camphor sulfonic acid: Disordered metal on the metal-insulator boundary". *Physical Review B* **1993**, *48* (20), 14884-14891
143. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "The concept of secondary doping as applied to polyaniline". *Synthetic Metals* **1994**, *65* (2-3), 103-116
144. Luzny, W.; Baňka, E., "Relations between the structure and electric conductivity of polyaniline protonated with camphorsulfonic acid". *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 425-429
145. Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Pouget, J. P.; Masters, J. G.; Ray, A.; Sun, Y.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G., "X-ray structure of polyanilines". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (1-2), 723-726

146. Pouget, J. P.; Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G., "X-ray structure of polyaniline". *Macromolecules* **1991**, *24* (3), 779-789
147. Pouget, J. P.; Laridjani, M.; Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G. J., "Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers". *Synthetic Metals* **1992**, *51* (1-3), 95-101
148. Wessling, B.; Volk, H., "Thermoplastic conversion of 'doped' polyaniline from the amorphous to a partially crystalline state". *Synthetic Metals* **1986**, *16* (1), 127-131
149. Fischer, J. E.; Tang, X.; Scherr, E. M.; Cajipe, V. B.; MacDiarmid, A. G. J., "Polyaniline fibers and films: Stretch-induced orientation and crystallization, morphology, and the nature of the amorphous phase". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (1-2), 661-664
150. Laridjani, M.; Pouget, J. P.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J., "Amorphography - The relationship between amorphous and crystalline order. 1. The structural origin of memory effects in polyaniline". *Macromolecules* **1992**, *25* (16), 4106-4113
151. Winokur, M. J.; Mattes, B. R., "Polyaniline as viewed from a structural perspective". *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **1999**, *18* (10), 875-884
152. Maron, J.; Winokur, M. J.; Mattes, B. R., "Processing-induced changes in the local structure of amorphous polyaniline by radial distribution function analysis of X-ray scattering data". *Macromolecules* **1995**, *28* (13), 4475-4486
153. Vilenskii, V. A.; Keivan, I. B.; Shtompel, V. I., "Effect of the solvent nature on the structure and properties of polyaniline". *Polymer Science - Series A* **1999**, *41* (4), 434-438
154. Sutar, D. S.; Padma, N.; Aswal, D. K.; Deshpande, S. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V., "Growth of highly oriented crystalline polyaniline films by self-organization". *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *313* (1), 353-358
155. Selvan, S. T.; Mani, A.; Athinarayanasamy, K.; Phani, K. L. N.; Pitchumani, S., "Synthesis of crystalline polyaniline". *Materials Research Bulletin* **1995**, *30* (6), 699-705
156. Sutar, D. S.; Tewari, R.; Dey, G. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V., "Morphology and structure of highly crystalline polyaniline films". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (11), 1067-1071
157. Gospodinova, N.; Ivanov, D. A.; Anokhin, D. V.; Mihai, I.; Vidal, L.; Brun, S.; Romanova, J.; Tadjer, A., "Unprecedented route to ordered polyaniline: Direct synthesis of highly crystalline fibrillar films with strong π - π stacking alignment". *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30* (1), 29-33
158. Laridjani, M.; Epstein, A. J., "Edge of disorder: Analysis of disordered polymers: Polyaniline". *European Physical Journal B* **1999**, *7* (4), 585-597
159. Winokur, M. J.; Mattes, B. R., "Structural studies of halogen acid doped polyaniline and the role of water hydration". *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8183-8191
160. Raghunathan, A.; Rangarajan, G.; Trivedi, D. C., "¹³C CP/MAS NMR, XRD, d.c. and a.c. electrical conductivity of aromatic acids doped polyaniline". *Synthetic Metals* **1996**, *81* (1), 39-47
161. Zhang, Z.; Wei, Z.; Wan, M., "Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids". *Macromolecules* **2002**, *35* (15), 5937-5942
162. Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L., "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states". *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1998**, *23* (2), 277-324
163. Neudeck, A.; Petr, A.; Dunsch, L., "Redox mechanism of polyaniline studied by simultaneous ESR-UV-vis spectroelectrochemistry". *Synthetic Metals* **1999**, *107* (3), 143-158
164. Yang, S. M.; Li, C. P., "EPR studies of polyaniline". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (1), 636-641
165. Wang, Z. H.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional metallic states". *Physical Review B* **1992**, *45* (8), 4190-4202
166. Neudeck, A.; Petr, A.; Dunsch, L., "Separation of the ultraviolet-visible spectra of the redox states of conducting polymers by simultaneous use of electron-spin resonance and ultraviolet-visible spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (6), 912-919
167. Kaplan, S.; Conwell, E. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G., "Solid-state ¹³C NMR characterization of polyanilines". *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (23), 7647-7651
168. Richter, A. F.; Ray, A.; Ramanathan, K. V.; Manohar, S. K.; Furst, G. T.; Opella, S. J.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "¹⁵N NMR of polyaniline". *Synthetic Metals* **1989**, *29* (1), 243-249
169. Kolbert, A. C.; Caldarelli, S.; Thier, K. F.; Sariciftci, N. S.; Cao, Y.; Heeger, A. J., "NMR evidence for the metallic nature of highly conducting polyaniline". *Physical Review B* **1995**, *51* (3), 1541-1545
170. Zujovic, Z. D.; Bowmaker, G. A.; Tran, H. D.; Kaner, R. B., "Solid-state NMR of polyaniline nanofibers". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (7-8), 710-714

171. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. J., "Optical properties of polyaniline". *Polymer* **1993**, *34* (9), 1833-1845
172. De Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G. J., "Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy". *Synthetic Metals* **2004**, *146* (1), 1-10
173. Ram, M. K.; Mascetti, G.; Paddeu, S.; Maccioni, E.; Nicolini, C., "Optical, structural and fluorescence microscopic studies on reduced form of polyaniline: The leucoemeraldine base". *Synthetic Metals* **1997**, *89* (1), 63-69
174. Yano, J.; Terayama, K.; Yamasaki, S., "White polyaniline as a time display: Reaction of polyaniline with gaseous oxygen". *Synthetic Metals* **1997**, *85* (1-3), 1381-1382
175. Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G., "Phase segregation in polyaniline: A dynamic block copolymer". *Synthetic Metals* **2001**, *119* (1-3), 365-366
176. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T., "Vibrational spectra and structure of polyaniline". *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1297-1305
177. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F., "Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds". *Synthetic Metals* **1989**, *29* (1), 303-312
178. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid, A. G. J., "Vibrational analysis of reduced and oxidized forms of polyaniline". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (1), 475-480
179. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Boyer, M.; Lapkowski, M.; Pron, A.; Lefrant, S., "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline". *Synthetic Metals* **1997**, *84* (1-3), 805-806
180. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S., "Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach". *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (38), 7382-7392
181. Colomban, P.; Folch, S.; Gruger, A., "Vibrational study of short-range order and structure of polyaniline bases and salts". *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 3080-3092
182. Ginder, J. M.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G., "Electronic phenomena in polyaniline". *Synthetic Metals* **1989**, *29* (1), 395-400
183. Ghosh, P.; Sarkar, A.; Ghosh, M.; Meikap, A. K.; Chattopadhyay, S. K.; Chatterjee, S. K.; Chowdhury, P.; Saha, B., "A study on Hall voltage and electrical resistivity of doped conducting polyaniline". *Czechoslovak Journal of Physics* **2003**, *53* (12), 1219-1227
184. Lux, F.; Hinrichsen, G.; Krinichnyi, V. I.; Nazarova, I. B.; Cheremisow, S. D.; Pohl, M. M., "Conducting islands concept for highly conductive polyaniline - recent results of TEM -, X-ray-diffraction-, EPR-, D.C. conductivity- and magnetic susceptibility-measurements". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (1), 347-352
185. Raghunathan, A.; Natarajan, T. S.; Rangarajan, G.; Dhawan, S. K.; Trivedi, D. C., "Charge transport and optical and magnetic properties of polyaniline synthesized with use of organic acids". *Physical Review B* **1993**, *47* (20), 13189-13196
186. Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Cao, Y., "Paramagnetic susceptibility of highly conducting polyaniline: Disordered metal with weak electron-electron interactions (Fermi glass)". *Physical Review B* **1994**, *49* (9), 5988-5992
187. Genoud, F.; Nechtschein, M.; Santier, C., "Spin susceptibility in polyaniline: Temperature and doping dependence". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (1), 642-647
188. Long, Y.; Luo, J.; Xu, J.; Chen, Z.; Zhang, L.; Li, J.; Wan, M., "Specific heat and magnetic susceptibility of polyaniline nanotubes: Inhomogeneous disorder". *Journal of Physics Condensed Matter* **2004**, *16* (7), 1123-1130
189. Kahol, P. K.; Ho, J. C.; Chen, Y. Y.; Wang, C. R.; Neeleshwar, S.; Tsai, C. B.; Wessling, B., "On metallic characteristics in some conducting polymers". *Synthetic Metals* **2005**, *151* (1), 65-72
190. Brenneman, K. R.; Feng, J.; Zhou, Y.; MacDiarmid, A. G.; Kahol, P. K.; Epstein, A. J. J., "EPR of mesoscale polyanilines". *Synthetic Metals* **1999**, *101* (1), 785-786
191. Kahol, P. K.; Mehring, M., "Exchange-coupled pair model for the non-curie-like susceptibility in conducting polymers". *Synthetic Metals* **1986**, *16* (2), 257-264
192. Long, Y.; Chen, Z.; Shen, J.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Xiao, H.; Wan, M.; Duvail, J. L., "Magnetic properties of conducting polymer nanostructures". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (46), 23228-23233
193. Kahol, P. K.; Raghunathan, A.; McCormick, B. J., "A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline". *Synthetic Metals* **2004**, *140* (2-3), 261-267

194. Pinto, N. J.; Kahol, P. K., "A magnetic susceptibility investigation of emeraldine base polyaniline". *Synthetic Metals* **2001**, *119* (1-3), 317-318
195. Long, S. M.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G., "ESR of permigraniline base solutions revisited". *Synthetic Metals* **1994**, *62* (3), 287-289
196. Tang, J.; Allendoerfer, R. D.; Osteryoung, R. A., "Simultaneous EPR and electrochemical measurements on polyaniline in ambient temperature molten salts". *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (8), 3531-3536
197. Odin, C.; Nechtschein, M., "Memory effect in conducting polymers: Electrochemical and ESR studies on polyaniline". *Synthetic Metals* **1991**, *43* (1-2), 2943-2946
198. Stejskal, J.; Bogomolova, O. E.; Blinova, N. V.; Trchová, M.; Šeděnková, I.; Prokeš, J.; Sapurina, I., "Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: Beyond the 1000 S cm⁻¹ limit". *Polymer International* **2009**, *58* (8), 872-879
199. Yoo, J. E.; Kregelberg, W. P.; Sun, Y.; Tarver, J. D.; Truskett, T. M.; Loo, Y. L., "Polymer conductivity through particle connectivity". *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (9), 1948-1954
200. Zuo, F.; Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "ac conductivity of emeraldine polymer". *Physical Review B* **1989**, *39* (6), 3570-3578
201. Angelopoulos, M.; Dipietro, R.; Zheng, W. G.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. J., "Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity". *Synthetic Metals* **1997**, *84* (1-3), 35-39
202. Long, Y.; Chen, Z.; Wang, N.; Ma, Y.; Zhang, Z.; Zhang, L.; Wan, M., "Electrical conductivity of a single conducting polyaniline nanotube". *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (9), 1863-1865
203. Yin, Z. H.; Long, Y. Z.; Gu, C. Z.; Wan, M. X.; Duvail, J. L., "Current-voltage characteristics in individual polypyrrole nanotube, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowire, polyaniline nanotube, and CdS nanorope". *Nanoscale Research Letters* **2009**, *4* (1), 63-69
204. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "Secondary doping in polyaniline". *Synthetic Metals* **1995**, *69* (1-3), 85-92
205. Joo, J.; Chung, Y. C.; Song, H. G.; Baek, J. S.; Lee, W. P.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Jeong, S. K.; Oh, E. J., "Charge transport studies of doped polyanilines with various dopants and their mixtures". *Synthetic Metals* **1997**, *84* (1-3), 739-740
206. Sinha, S.; Bhadra, S.; Khastgir, D., "Effect of dopant type on the properties of polyaniline". *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112* (5), 3135-3140
207. Prokes, J.; Stejskal, J. J., "Polyaniline prepared in the presence of various acids - 2. Thermal stability of conductivity". *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *86* (1), 187-195
208. Annis, B. K.; Lin, J. S.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G. J., "Evidence for the development of a one-dimensional array of crystallites in stretched polyaniline and the effect of Cl⁻ doping". *Macromolecules* **1992**, *25* (1), 429-433
209. Wang, Y. Z.; Joo, J.; Hsu, C. H.; Epstein, A. J., "Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly(o-toluidine) fibers: role of processing". *Synthetic Metals* **1995**, *68* (3), 207-211
210. Oh, E. J.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Manohar, S. K.; Scherr, E. M.; Prest, P. J.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "Polyaniline: Dependency of selected properties on molecular weight". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (2-3 pt 2), 977-982
211. Lu, F. L.; Wudl, F.; Nowak, M.; Heeger, A. J., "Phenyl-capped octaaniline (COA): An excellent model for polyaniline". *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (26), 8311-8313
212. MacDiarmid, A. G.; Zhang, W. J.; Huang, Z.; Wang, P. C.; Huang, F.; Xie, S. J., "Thin films of conjugated polymers: Application in sensors for hydrocarbon vapors, microcontact-printed liquid crystal displays and light emitting devices". *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1997**, *38* (1), 333-334
213. Angelopoulos, M.; Ray, A.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. J., "Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity". *Synthetic Metals* **1987**, *21* (1-3), 21-30
214. Javadi, H. H. S.; Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., "Conduction mechanism of polyaniline: Effect of moisture". *Synthetic Metals* **1988**, *26* (1), 1-8
215. Nohria, R.; Khillan, R. K.; Su, Y.; Dikshit, R.; Lvov, Y.; Varahramyan, K., "Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2006**, *114* (1), 218-222
216. Li, Y.; Ying, B.; Hong, L.; Yang, M., "Water-soluble polyaniline and its composite with poly(vinyl alcohol) for humidity sensing". *Synthetic Metals* **2010**, *160* (5-6), 455-461

217. Zhou, Y.; Long, Y. Z.; Chen, Z. J.; Zhang, Z. M.; Wan, M. X., "Resistivity of polyaniline nanotubes doped with naphthalene sulfonic acid: Dependence on moisture and ethanol". *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica* **2005**, *54* (1), 228-232
218. Macdiarmid, A. G.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Oh, E. J.; Scherr, E. M.; Epstein, A. J., "Towards optimization of electrical and mechanical properties of polyaniline: Is crosslinking between chains the key?". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (2 -3 pt 2), 753-760
219. Tzou, K.; Gregory, R. V., "Mechanically strong, flexible highly conducting polyaniline structures formed from polyaniline gels". *Synthetic Metals* **1993**, *55* (2 -3 pt 2), 983-988
220. Pomfret, S. J.; Adams, P. N.; Comfort, N. P.; Monkman, A. P., "Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one-step wet spinning process". *Polymer* **2000**, *41* (6), 2265-2269
221. Tzou, K. T.; Gregory, R. V., "Improved solution stability and spinnability of concentrated polyaniline solutions using N,N'-dimethyl propylene urea as the spin bath solvent". *Synthetic Metals* **1995**, *69* (1-3), 109-112
222. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. J., "Semiconductive composites from ethylene 1-octene copolymer and polyaniline coated nylon 6: Studies on mechanical, thermal, processability, electrical, and EMI shielding properties". *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48* (5), 995-1006
223. Liu, Z.; Luo, Y.; Zhang, K., "P(AAm-co-MAA) semi-IPN hybrid hydrogels in the presence of PANI and MWNTs-COOH: Improved swelling behavior and mechanical properties". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2008**, *19* (11), 1503-1520
224. Lee, W. P.; Brenneman, K. R.; Hsu, C. H.; Shih, H.; Epstein, A. J. J., "Charge transport properties of high-strength, high-modulus sulfonated polyaniline/poly(p-phenylene terephthalamide) fibers". *Macromolecules* **2001**, *34* (8), 2648-2652
225. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D., "Mechanical, dynamic mechanical, morphological, thermal behavior and processability of polyaniline and ethylene 1-octene based semi-conducting composites". *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107* (4), 2486-2493
226. Hsu, C. H.; Shih, H.; Subramoney, S.; Epstein, A. J., "High tenacity, high modulus conducting polyaniline composite fibers". *Synthetic Metals* **1999**, *101* (1), 677-680
227. Elyashevich, G. K.; Sidorovich, A. V.; Smirnov, M. A.; Kuryndin, I. S.; Bobrova, N. V.; Trchová, M.; Stejskal, J., "Thermal and structural stability of composite systems based on polyaniline deposited on porous polyethylene films". *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91* (11), 2786-2792
228. Wei, Y.; Hsueh, K. F., "Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *27* (13), 4351-4363
229. Yue, J.; Epstein, A. J.; Zhong, Z.; Gallagher, P. K.; Macdiarmid, A. G., "Thermal stabilities of polyanilines". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (1-2), 765-768
230. Matveeva, E. S.; Diaz Calleja, R.; Parkhutik, V. P., "Thermogravimetric and calorimetric studies of water absorbed in polyaniline". *Synthetic Metals* **1995**, *72* (2), 105-110
231. Prokeš, J.; Stejskal, J., "Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity". *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *86* (1), 187-195
232. Yan, H.; Ohno, N.; Toshima, N., "Low thermal conductivities of undoped and various protonic acid-doped polyaniline films". *Chemistry Letters* **2000**, (4), 392-393
233. Yan, H.; Sada, N.; Toshima, N., "Thermal transporting properties of electrically conductive polyaniline films as organic thermoelectric materials". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2002**, *69* (3), 881-887
234. Jin, J.; Wang, Q.; Haque, M. A., "Doping dependence of electrical and thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films". *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43* (20),
235. Li, J.; Tang, X.; Li, H.; Yan, Y.; Zhang, Q., "Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline". *Synthetic Metals* **2010**, *160* (11-12), 1153-1158
236. Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Akhtar, M.; Kiss, Z.; Epstein, A. J., "Polyaniline: Solutions, Films and Oxidation State". *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *160*, 151 - 163
237. Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. J., "Polyaniline. Solubility in sulfuric acid, solution properties and processing". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (3), 1063
238. Andreatta, A.; Cao, Y.; Chiang, J. C.; Heeger, A. J.; Smith, P. J., "Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid". *Synthetic Metals* **1988**, *26* (4), 383-389

239. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. J., "Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films". *Synthetic Metals* **1989**, *32* (3), 263-281
240. Davies, S. J.; Ryan, T. G.; Wilde, C. J.; Beyer, G., "Processable forms of conductive polyaniline". *Synthetic Metals* **1995**, *69* (1-3), 209-210
241. Xia, Y.; Wiesinger, J. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. J., "Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: Conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/ near-infrared spectroscopic method". *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (3), 443-445
242. Olinga, T. E.; Fraysse, J.; Travers, J. P.; Dufresne, A.; Pron, A., "Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups". *Macromolecules* **2000**, *33* (6), 2107-2113
243. Vikki, T.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O. T.; Passiniemi, P.; Isotalo, H.; Torkkeli, M.; Serimaa, R., "Thermoreversible gels of polyaniline: Viscoelastic and electrical evidence on fusible network structures". *Macromolecules* **1997**, *30* (14), 4064-4072
244. Vikki, T.; Isotalo, H.; Ruokolainen, J.; Passiniemi, P.; Ikkala, O., "Thermoreversible gels of acid doped polyaniline: electrical switching based on network transitions". *Synthetic Metals* **1999**, *101* (1), 742-745
245. Jana, T.; Nandi, A. K., "Sulfonic acid-doped thermoreversible polyaniline gels: Morphological, structural, and thermodynamical investigations". *Langmuir* **2000**, *16* (7), 3141-3147
246. Jana, T.; Nandi, A. K., "Sulfonic acid doped thermoreversible polyaniline gels. 2: Influence of sulfonic acid content on morphological, thermodynamical, and conductivity properties". *Langmuir* **2001**, *17* (19), 5768-5774
247. Jana, T.; Chatterjee, J.; Nandi, A. K., "Sulfonic acid doped thermoreversible polyaniline gels. 3 - Structural investigations". *Langmuir* **2002**, *18* (15), 5720-5727
248. Jana, T.; Roy, S.; Nandi, A. K., "High temperature d.c. conductivity of sulfonic acid doped thermoreversible polyaniline gels". *Synthetic Metals* **2003**, *132* (3), 257-264
249. Garai, A.; Chatterjee, S.; Nandi, A. K., "Viscoelastic and conductivity properties of thermoreversible polyaniline-DNNSA gel in m-cresol". *Synthetic Metals* **2010**, *160* (15-16), 1733-1739
250. Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Helmstedt, M., "Polyaniline dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and poly(N-vinylpyrrolidone) as steric stabilizers". *Langmuir* **1996**, *12* (14), 3389-3392
251. Stejskal, J., "Colloidal dispersions of conducting polymers". *Journal of Polymer Materials* **2001**, *18* (3), 225-258
252. Marcilla, R.; Ochoteco, E.; Pozo-Gonzalo, C.; Grande, H.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D., "New organic dispersions of conducting polymers using polymeric ionic liquids as stabilizers". *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26* (14), 1122-1126
253. Wei, Y.; Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Ray, A.; MacDiarmid, A. G., "Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines". *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93* (1), 495-499
254. Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L. H., "Synthesis and characterization of poly(alkylanilines)". *Macromolecules* **1989**, *22* (2), 649-653
255. Wei, Y.; Hariharan, R.; Patel, S. A., "Chemical and electrochemical copolymerization of aniline with alkyl ring-substituted anilines". *Macromolecules* **1990**, *23* (3), 758-764
256. Wei, Y.; Jang, G. W.; Chan, C. C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K., "Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives". *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (19), 7716-7721
257. D'Aprano, G.; Leclerc, M.; Zotti, G.; Schiavon, G., "Synthesis and characterization of polyaniline derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and poly(2,5-dialkoxyanilines)". *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (1), 33-42
258. Paike, V. V.; Balakumar, R.; Chen, H. Y.; Shih, H. P.; Han, C. C., "A serendipitous C-C bond formation reaction between michael donors and diiminoquinoid ring assisted by quaternary ammonium fluoride". *Organic Letters* **2009**, *11* (24), 5586-5589
259. Cataldo, F.; Maltese, P., "Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines: A study on their spectral properties and thermal stability". *European Polymer Journal* **2002**, *38* (9), 1791-1803
260. Geniès, E. M.; Noël, P., "Synthesis and polymerization of o-hexylaniline. Characterization of the corresponding polyaniline". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, *310* (1-2), 89-111
261. Zheng, W. Y.; Levon, K.; Laakso, J.; Österholm, J. E., "Characterization and solid-state properties of processable N-alkylated polyanilines in the neutral state". *Macromolecules* **1994**, *27* (26), 7754-7768

262. Zheng, W. Y.; Levon, K.; Taka, T.; Laakso, J.; Österholm, J. E., "Doping-induced layered structure in N-Alkylated Polyanilines". *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **1996**, *28* (5), 412-418
263. Stassen, I.; Hambitzer, G., "Anodic oxidation of aniline and N-alkylanilines in aqueous sulphuric acid studied by electrochemical thermospray mass spectrometry". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *440* (1-2), 219-228
264. Mikhael, M. G.; Padias, A. B.; Hall Jr, H. K., "N-alkylation and N-acylation of polyaniline and its effect on solubility and electrical conductivity". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35* (9), 1673-1679
265. Zhao, B.; Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L., "Concurrent N-alkylation and doping of polyaniline by alkyl halides". *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (6), 1800-1806
266. Nguyen, M. T.; Kasai, P.; Miller, J. L.; Diaz, A. F., "Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers". *Macromolecules* **1994**, *27* (13), 3625-3631
267. Deore, B. A.; Yu, I.; Aguiar, P. M.; Recksiedler, C.; Kroeker, S.; Freund, M. S., "Highly cross-linked, self-doped polyaniline exhibiting unprecedented hardness". *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (15), 3803-3805
268. Ma, Y.; Li, N.; Yang, C.; Yang, X., "One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/polyaniline composite and its application in glucose sensing". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *269* (1-3), 1-6
269. Shoji, E.; Freund, M. S., "Potentiometric saccharide detection based on the pKa changes of poly(aniline boronic acid)". *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (42), 12486-12493
270. Recksiedler, C. L.; Deore, B. A.; Freund, M. S., "Substitution and condensation reactions with poly(anilineboronic acid): Reactivity and characterization of thin films". *Langmuir* **2005**, *21* (8), 3670-3674
271. Chan, H. S. O.; Ho, P. K. H.; Ng, S. C.; Tan, B. T. G.; Tan, K. L., "A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly(o-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts: Synthesis and characterization". *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (33), 8517-8523
272. Kim, E.; Lee, M.; Lee, M. H.; Rhee, S. B., "Liquid crystalline assemblies from self-doped polyanilines". *Synthetic Metals* **1995**, *69* (1-3), 101-104
273. Lin, H. K.; Chen, S. A., "Synthesis of new water-soluble self-doped polyaniline". *Macromolecules* **2000**, *33* (22), 8117-8118
274. Prévost, V.; Petit, A.; Pla, F., "Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: I. Synthesis and characterization of novel self-doped polyanilines". *Synthetic Metals* **1999**, *104* (2), 79-87
275. Roy, B. C.; Gupta, M. D.; Bhoumik, L.; Ray, J. K., "Spectroscopic investigation of water-soluble polyaniline copolymers". *Synthetic Metals* **2002**, *130* (1), 27-33
276. Shimizu, S.; Saitoh, T.; Uzawa, M.; Yuasa, M.; Yano, K.; Maruyama, T.; Watanabe, K., "Synthesis and applications of sulfonated polyaniline". *Synthetic Metals* **1997**, *85* (1-3), 1337-1338
277. Tang, H.; Kitani, A.; Yamashita, T.; Ito, S., "Highly sulfonated polyaniline electrochemically synthesized by polymerizing aniline-2,5-disulfonic acid and copolymerizing it with aniline". *Synthetic Metals* **1998**, *96* (1), 43-48
278. Wei, X. L.; Wang, Y. Z.; Long, S. M.; Bobeczko, C.; Epstein, A. J., "Synthesis and physical properties of highly sulfonated polyaniline". *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (11), 2545-2555
279. Yue, J.; Epstein, A. J., "Synthesis of self-doped conducting polyaniline". *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (7), 2800-2801
280. Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. B.; Epstein, A. J.; MacDiarmid, A. G., "Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone". *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (7), 2665-2671
281. Masdarolomoor, F.; Innis, P. C.; Ashraf, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., "Nanocomposites of polyaniline/poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)". *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (23), 1995-2000
282. Ng, S. C.; Chan, H. S. O.; Huang, H. H.; Ho, P. K. H., "Poly(o-aminobenzylphosphonic acid): A novel water soluble, self-doped functionalized polyaniline". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, (13), 1327-1328
283. Hua, M. Y.; Su, Y. N.; Chen, S. A., "Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: poly(aniline-co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline)". *Polymer* **2000**, *41* (2), 813-815
284. Huguenin, F.; Do Prado Gambardella, M. T.; Torresi, R. M.; Córdoba De Torresi, S. I.; Buttry, D. A., "Chemical and electrochemical characterization of a novel nanocomposite formed from V2O5 and

- poly(N-propane sulfonic acid aniline), a self-doped polyaniline". *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147* (7), 2437-2444
285. Varela, H.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A., "Study of Charge Compensation during the Redox Process of Self-Doped Polyaniline in Aqueous Media". *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11* (1), 32-38
286. Bae, W. J.; Kim, K. H.; Park, Y. H.; Jo, W. H., "A novel water-soluble and self-doped conducting polyaniline graft copolymer". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2003**, *9* (22), 2768-2769
287. Wang, P.; Tan, K. L.; Zhang, F.; Kang, E. T.; Neoh, K. G., "Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)-grafted polyaniline". *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (2), 581-587
288. Tiwari, A., "Gum arabic-graft-polyaniline: An electrically active redox biomaterial for sensor applications". *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2007**, *44* (7), 735-745
289. Hua, F.; Ruckenstein, E., "Copolymers of aniline and 3-aminophenol derivatives with oligo(oxyethylene) side chains as novel water-soluble conducting polymers". *Macromolecules* **2004**, *37* (16), 6104-6112
290. Yin, W.; Ruckenstein, E., "Water-soluble self-doped conducting polyaniline copolymer". *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1129-1131
291. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L., "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline". *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1998**, *23* (8), 1443-1484
292. Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Wei, Y., "Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline". *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91* (22), 5813-5818
293. Shaolin, M.; Jincui, L., "Electrochemical activity and electrochromism of polyaniline in the buffer solutions". *Chemical Journal on Internet* **1999**, *1* (1), 1-9
294. Stilwell, D. E.; Park, S.-M., "Electrochemistry of conductive polymers. II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline". *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, *135* (9), 2254-2262
295. Shim, Y. B.; Park, S. M., "Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth". *Synthetic Metals* **1989**, *29* (1), 169-174
296. Kocherginsky, N. M.; Lei, W.; Wang, Z., "Redox reactions without direct contact of the reactants. Electron and ion coupled transport through polyaniline membrane". *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (17), 4010-4016
297. MacDiarmid, A. G.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphrey, B. D., "Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries". *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1-3), 393-398
298. Laborde, H.; Léger, J. M.; Lamy, C., "Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part 1: Platinum in polyaniline". *Journal of Applied Electrochemistry* **1994**, *24* (3), 219-226
299. Fusalba, F.; Gouérec, P.; Villers, D.; Belanger, D., "Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical supercapacitors". *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148* (1), A1-A6
300. Genies, E. M.; Vieil, E., "Theoretical charge and conductivity 'state - diagrams' for polyaniline versus potential and pH". *Synthetic Metals* **1987**, *20* (1), 97-108
301. Salaneck, W. R.; Lundstrom, I.; Huang, W. S.; Macdiarmid, A. G. J., "A two-dimensional-surface 'state diagram' for polyaniline". *Synthetic Metals* **1986**, *13* (4), 291-297
302. Mazerolles, L.; Folch, S.; Colombar, P., "Study of polyanilines by high-resolution electron microscopy". *Macromolecules* **1999**, *32* (25), 8504-8508
303. Huang, W.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G., "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82* (8), 2385-2400
304. Lu, Y.; Li, J.; Wu, W., "Morphological investigation of polyaniline". *Synthetic Metals* **1989**, *30* (1), 87-95
305. Stejskal, J.; Sapurina, I. J., "Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC technical report)". *Pure and Applied Chemistry* **2005**, *77* (5), 815-826
306. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Stejskal, J., "Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation". *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108* (2), 318-333
307. Surwade, S. P.; Dua, V.; Manohar, N.; Manohar, S. K.; Beck, E.; Ferraris, J. P., "Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (5-6), 445-455

308. Gospodinova, N.; Mokreva, P.; Terlemezyan, L., "Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization". *Polymer* **1995**, *36* (18), 3585-3587
309. Huang, J.; Kaner, R. B., "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study". *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, *43* (43), 5817-5821
310. Ciric-Marjanovic, G.; Dondur, V.; Milojevic, M.; Mojovic, M.; Mentus, S.; Radulovic, A.; Vukovic, Z.; Stejskal, J. J., "Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite". *Langmuir* **2009**, *25* (5), 3122-3131
311. Rahman, F.; Khokhar, A. Z., "Thermochromic effect in synthetic opal/polyaniline composite structures". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2009**, *94* (2), 405-410
312. Choi, J.; Kim, S. J.; Lee, J.; Lim, J. H.; Lee, S. C.; Kim, K. J., "Controlled self-assembly of nanoporous alumina for the self-templating synthesis of polyaniline nanowires". *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (5), 971-975
313. Chiou, N. R.; Lee, L. J.; Epstein, A. J. J., "Porous membrane controlled polymerization of nanofibers of polyaniline and its derivatives". *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (18), 2085-2089
314. Zhang, X.; Goux, W. J.; Manohar, S. K., "Synthesis of Polyaniline Nanofibers by "Nanofiber Seeding"". *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (14), 4502-4503
315. Xing, S.; Zhao, C.; Jing, S.; Wang, Z., "Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by 'seeding' polymerization". *Polymer* **2006**, *47* (7), 2305-2313
316. Stejskal, J.; Omastova, M.; Fedorova, S.; Prokes, J.; Trchova, M., "Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: A comparative conductivity study". *Polymer* **2003**, *44* (5), 1353-1358
317. Subramania, A.; Devi, S. L., "Polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications". *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (7), 725-727
318. Xavier, M. G.; Venancio, E. C.; Pereira, E. C.; Leite, F. L.; Leite, E. R.; MacDiarmid, A. G.; Mattoso, L. H. C., "Synthesis of nanoparticles and nanofibers of polyaniline by potentiodynamic electrochemical polymerization". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9* (3), 2169-2172
319. Li, X.; Zhao, Y.; Zhuang, T.; Wang, G.; Gu, Q., "Self-dispersible conducting polyaniline nanofibers synthesized in the presence of β -cyclodextrin". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *295* (1-3), 146-151
320. Li, X.; Zhuang, T.; Wang, G.; Zhao, Y., "Stabilizer-free conducting polyaniline nanofiber aqueous colloids and their stability". *Materials Letters* **2008**, *62* (8-9), 1431-1434
321. Nabid, M. R.; Sedghi, R.; Jamaat, P. R.; Safari, N.; Entezami, A. A., "Synthesis of conducting water-soluble polyaniline with iron(III) porphyrin". *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102* (3), 2929-2934
322. Chen, J.; Chao, D.; Lu, X.; Zhang, W., "Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers". *Materials Letters* **2007**, *61* (6), 1419-1423
323. Dallas, P.; Stamopoulos, D.; Boukos, N.; Tzitzios, V.; Niarchos, D.; Petridis, D., "Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization". *Polymer* **2007**, *48* (11), 3162-3169
324. Do Nascimento, G. M.; Kobata, P. Y. G.; Temperini, M. L. A. J., "Structural and vibrational characterization of polyaniline nanofibers prepared from interfacial polymerization". *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (37), 11551-11557
325. Huang, J.; Kaner, R. B. J., "A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers". *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (3), 851-855
326. Huang, J.; Kaner, R. B. J., "The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2006**, (4), 367-376
327. Jing, X.; Wang, Y.; Wu, D.; She, L.; Guo, Y., "Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (2), 1014-1019
328. Li, D.; Kaner, R. B., "Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, (26), 3286-3288
329. Sarno, D. M.; Manohar, S. K.; MacDiarmid, A. G., "Controlled interconversion of semiconducting and metallic forms of polyaniline nanofibers". *Synthetic Metals* **2005**, *148* (3), 237-243
330. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B., "Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors". *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (2), 314-315
331. Virji, S.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., "Hydrogen sensors based on conductivity changes in polyaniline nanofibers". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (44), 22266-22270

332. Sadek, A. Z.; Wlodarski, W.; Kalantar-Zadeh, K.; Baker, C.; Kaner, R. B., "Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors". *Sensors and Actuators, A: Physical* **2007**, *139* (1-2 SPEC. ISS), 53-57
333. Yan, X. B.; Han, Z. J.; Yang, Y.; Tay, B. K., "NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, *123* (1), 107-113
334. Virji, S.; Weiller, B. H.; Huang, J.; Blair, R.; Shepherd, H.; Faltens, T.; Haussmann, P. C.; Kaner, R. B.; Tolbert, S. H., "Construction of a polyaniline nanofiber gas sensor". *Journal of Chemical Education* **2008**, *85* (8), 1102-1104
335. Hung, P. J.; Chang, K. H.; Lee, Y. F.; Hu, C. C.; Lin, K. M., "Ideal asymmetric supercapacitors consisting of polyaniline nanofibers and graphene nanosheets with proper complementary potential windows". *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (20), 6015-6021
336. Kuila, B. K.; Nandan, B.; Böhme, M.; Janke, A.; Stamm, M., "Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties". *Chemical Communications* **2009**, (38), 5749-5751
337. Dan, L. I.; Huang, J.; Kaner, R. B. J., "Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications". *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42* (1), 135-145
338. Huang, J.; Kaner, R. B., "Flash welding of conducting polymer nanofibres". *Nature Materials* **2004**, *3* (11), 783-786
339. Baker, C. O.; Shedd, B.; Innis, P. C.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Kaner, R. B., "Monolithic actuators from flash-welded polyaniline nanofibers". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2008**, *20* (1), 155-158
340. Kim, H. S.; Hobbs, H. L.; Wang, L.; Rutten, M. J.; Wamser, C. C., "Biocompatible composites of polyaniline nanofibers and collagen". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (13), 1313-1318
341. Lindfors, T.; Aarnio, H.; Ivaska, A., "Potassium-selective electrodes with stable and geometrically well-defined internal solid contact based on nanoparticles of polyaniline and plasticized poly(vinyl chloride)". *Analytical Chemistry* **2007**, *79* (22), 8571-8577
342. Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B.; Yang, Y., "Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory". *Nano Letters* **2005**, *5* (6), 1077-1080
343. Gallon, B. J.; Kojima, R. W.; Kaner, R. B.; Diaconescu, P. L., "Palladium nanoparticles supported on polyaniline nanofibers as a semi-heterogeneous catalyst in water". *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46* (38), 7251-7254
344. Malinauskas, A., "Chemical deposition of conducting polymers". *Polymer* **2001**, *42* (9), 3957-3972
345. Sapurina, I.; Osadchev, A. Y.; Volchek, B. Z.; Trchová, M.; Riede, A.; Stejskal, J., "In-situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering". *Synthetic Metals* **2002**, *129* (1), 29-37
346. Sapurina, I.; Riede, A.; Stejskal, J., "In-situ polymerized polyaniline films - 3. Film formation". *Synthetic Metals* **2001**, *123* (3), 503-507
347. Sazou, D.; Georgolios, C., "Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *429* (1-2), 81-93
348. Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N., "Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, *235* (1-2), 259-273
349. Boschi, T.; Montesperelli, G.; Nunziante, P.; Pistoia, G.; Fiordiponti, P., "Some aspects of the electrochemical growth of polyaniline films". *Solid State Ionics* **1989**, *31* (4), 281-286
350. Andreev, V. N., "Electrochemical synthesis and properties of polyaniline films on various substrates". *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokimiya)* **1999**, *35* (7), 735-739
351. Choi, S. J.; Park, S. M., "Electrochemistry of conductive polymers: XXVI. Effects of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology". *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149* (2), E26-E34
352. Laslau, C.; Zujovic, Z. D.; Zhang, L.; Bowmaker, G. A.; Travas-Sejdic, J., "Morphological evolution of self-assembled polyaniline nanostructures obtained by pH-stat chemical oxidation". *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (5), 954-962
353. Pan, L.; Pu, L.; Shi, Y.; Sun, T.; Zhang, R.; Zheng, Y., "Hydrothermal synthesis of polyaniline mesostructures". *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (10), 1279-1288

354. Zhou, C.; Han, J.; Guo, R. J., "Controllable synthesis of polyaniline multidimensional architectures: From plate-like structures to flower-like superstructures". *Macromolecules* **2008**, *41* (17), 6473-6479
355. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Holler, P., "The genesis of polyaniline nanotubes". *Polymer* **2006**, *47* (25), 8253-8262
356. Cao, H.; Tie, C.; Xu, Z.; Hong, J.; Sang, H., "Array of nickel nanowires enveloped in polyaniline nanotubules and its magnetic behavior". *Applied Physics Letters* **2001**, *78* (11), 1592-1594
357. Wei, Z.; Zhang, Z.; Wan, M., "Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes". *Langmuir* **2002**, *18* (3), 917-921
358. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N. J., "Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres". *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3530-3536
359. Wang, X.; Liu, N.; Yan, X.; Zhang, W.; Wei, Y., "Alkali-guided synthesis of polyaniline hollow microspheres". *Chemistry Letters* **2005**, *34* (1), 42-43
360. Zhang, L.; Wan, M., "Self-Assembly of Polyaniline - From Nanotubes to Hollow Microspheres". *Advanced Functional Materials* **2003**, *13* (10), 815-820
361. Ding, H.; Zhu, C.; Zhou, Z.; Wan, M.; Wei, Y., "Monodispersed and oriented microspheres of polyaniline". *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207* (13), 1159-1165
362. Zhang, L.; Wan, M.; Wei, Y., "Hollow polyaniline microspheres with conductive and fluorescent function". *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (11), 888-893
363. Li, J.; Jia, Q.; Zhu, J.; Zheng, M., "Interfacial polymerization of morphologically modified polyaniline: From hollow microspheres to nanowires". *Polymer International* **2008**, *57* (2), 337-341
364. Wei, Z.; Wan, M., "Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2002**, *14* (18), 1314-1317
365. Zhang, Z.; Deng, J.; Yu, L.; Wan, M., "Chrysanthemum flower-like constructed polyaniline nanofibers synthesized by adding inorganic salts as additives". *Synthetic Metals* **2008**, *158* (17-18), 712-716
366. Wang, J.; Wang, Z.; Zhang, F., "A template-free method toward urchin-like polyaniline microspheres". *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30* (8), 604-608
367. Hosoda, M.; Hino, T.; Kuramoto, N., "Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methyl methacrylate)". *Polymer International* **2007**, *56* (11), 1448-1455
368. Shim, G. H.; Han, M. G.; Sharp-Norton, J. C.; Creager, S. E.; Foulger, S. H., "Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline-silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica colloidal composite particles". *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (5), 594-601
369. Hino, T.; Taniguchi, S.; Kuramoto, N., "Syntheses of conductive adhesives based on epoxy resin and polyanilines by using N-tert-butyl-5-methylisoxazolium perchlorate as a thermally latent curing reagent". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (2), 718-726
370. Juvin, P.; Hasik, M.; Fraysse, J.; Planeis, J.; Pron, A.; Kulszewicz-Bajer, I., "Conductive blends of polyaniline with plasticized poly(methyl methacrylate)". *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74* (3), 471-479
371. Oh, K. W.; Hong, K. H.; Kim, S. H., "Electrically conductive textiles by in situ polymerization of aniline". *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74* (8), 2094-2101
372. Matveeva, E. S.; Diaz Calleja, R.; Parkhutik, V., "Equivalent circuit analysis of the electrical properties of conducting polymers: Electrical relaxation mechanisms in polyaniline under dry and wet conditions". *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *235-237*, 772-780
373. Chen, B.; Cui, T.; Liu, Y.; Varahramyan, K., "All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology". *Solid-State Electronics* **2003**, *47* (5), 841-847
374. Wang, C.; Wang, Z.; Li, M.; Li, H., "Well-aligned polyaniline nano-fibril array membrane and its field emission property". *Chemical Physics Letters* **2001**, *341* (5-6), 431-434
375. Jelle, B. P.; Hagen, G.; Hesjevik, S. M.; Ødegård, R., "Transmission through an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte". *Materials Science and Engineering B* **1992**, *13* (3), 239-241
376. Somani, P.; Mandale, A. B.; Radhakrishnan, S., "Study and development of conducting polymer-based electrochromic display devices". *Acta Materialia* **2000**, *48* (11), 2859-2871
377. Argun, A. A.; Aubert, P. H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. J., "Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices". *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4401-4412

378. Ando, M.; Swart, C.; Pringsheim, E.; Mirsky, V. M.; Wolfbeis, O. S., "Optical ozone-sensing properties of poly(2-chloroaniline), poly(N-methylaniline) and polyaniline films". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *108* (1-2 SPEC. ISS.), 528-534
379. Jain, S.; Samui, A. B.; Patri, M.; Hande, V. R.; Bhoraskar, S. V., "FEP/polyaniline based multilayered chlorine sensor". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *106* (2), 609-613
380. Muthukumar, C.; Kesarkar, S. D.; Srivastava, D. N., "Conductometric mercury [III] sensor based on polyaniline-cryptand-222 hybrid". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *602* (2), 172-180
381. Virji, S.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., "Hydrazine detection by polyaniline using fluorinated alcohol additives". *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (5), 1256-1260
382. Dixit, V.; Misra, S. C. K.; Sharma, B. S., "Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *104* (1), 90-93
383. Lindfors, T.; Ivaska, A., "All-solid-state calcium-selective electrode prepared of soluble electrically conducting polyaniline and di(2-ethylhexyl)phosphate with tetraoctylammonium chloride as cationic additive". *Analytica Chimica Acta* **2000**, *404* (1), 111-119
384. Dhaoui, W.; Bouzitoun, M.; Zarrouk, H.; Ouada, H. B.; Pron, A., "Electrochemical sensor for nitrite determination based on thin films of sulfamic acid doped polyaniline deposited on Si/SiO₂ structures in electrolyte/insulator/semiconductor (E.I.S.) configuration". *Synthetic Metals* **2008**, *158* (17-18), 722-726
385. Smela, E.; Lu, W.; Mattes, B. R., "Polyaniline actuators: Part 1. PANI(AMPS) in HCl". *Synthetic Metals* **2005**, *151* (1), 25-42
386. Herod, T. E.; Schlenoff, J. B., "Doping-induced strain in polyaniline: Stretchoelectrochemistry". *Chemistry of Materials* **1993**, *5* (7), 951-955
387. Kim, S. J.; Kim, M. S.; Kim, S. I.; Spinks, G. M.; Kim, B. C.; Wallace, G. G., "Self-oscillatory actuation at constant DC voltage with pH-sensitive chitosan/polyaniline hydrogel blend". *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (24), 5805-5809
388. Pinto, N. J.; Johnson Jr, A. T.; MacDiarmid, A. G.; Mueller, C. H.; Theofylaktos, N.; Robinson, D. C.; Miranda, F. A., "Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor". *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (20), 4244-4246
389. Bhadra, J.; Sarkar, D. J., "Field effect transistor from dispersion polymerized aniline". *Indian Journal of Physics* **2008**, *82* (6), 795-799
390. Irimia-Vladu, M.; Marjanovic, N.; Vlad, A.; Ramil, A. M.; Hernandez-Sosa, G.; Schwuadiauer, R.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S., "Vacuum-processed polyaniline-C60 organic field effect transistors". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2008**, *20* (20), 3887-3892
391. Tan, S. X.; Zhai, J.; Wan, M. X.; Jiang, L.; Zhu, D. B., "Polyaniline as a hole transport material to prepare solid solar cells". *Synthetic Metals* **2003**, *137* (1-3), 1511-1512
392. Liu, Z.; Zhou, J.; Xue, H.; Shen, L.; Zang, H.; Chen, W., "Polyaniline/TiO₂ solar cells". *Synthetic Metals* **2006**, *156* (9-10), 721-723
393. Yang, Y.; Heeger, A. J., "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency". *Applied Physics Letters* **1994**, *64* (10), 1245-1247
394. Yang, Y.; Westerweele, E.; Zhang, C.; Smith, P.; Heeger, A. J., "Enhanced performance of polymer light-emitting diodes using high-surface area polyaniline network electrodes". *Journal of Applied Physics* **1995**, *77* (2), 694-698
395. Chen, S. A.; Chuang, K. R.; Chao, C. I.; Lee, H. T., "White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer". *Synthetic Metals* **1996**, *82* (3), 207-210
396. Huang, F.; Wang, H. L.; Feldstein, M.; MacDiarmid, A. G.; Hsieh, B. R.; Epstein, A. J., "Application of thin films of conjugated polymers in electrochemical and conventional light-emitting devices and in related photovoltaic devices". *Synthetic Metals* **1997**, *85* (1-3), 1283-1284
397. P. Gaponik, N.; V. Talapin, D.; L. Rogach, A., "A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite". *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (8), 1787-1789
398. Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P., "Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors". *Journal of Power Sources* **1994**, *47* (1-2), 89-107
399. Zhou, H.; Chen, H.; Luo, S.; Lu, G.; Wei, W.; Kuang, Y., "The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors". *Journal of Solid State Electrochemistry* **2005**, *9* (8), 574-580
400. Amarnath, C. A.; Chang, J. H.; Kim, D.; Mane, R. S.; Han, S. H.; Sohn, D. J., "Electrochemical supercapacitor application of electroless surface polymerization of polyaniline nanostructures". *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113* (1), 14-17

401. Jamadade, V. S.; Dhawale, D. S.; Lokhande, C. D., "Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior". *Synthetic Metals* **2010**, *160* (9-10), 955-960
402. Tseng, R. J.; Baker, C. O.; Shedd, B.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Ouyang, J.; Yang, Y., "Charge transfer effect in the polyaniline-gold nanoparticle memory system". *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (5),
403. Epstein, A. J.; Smallfield, J. A. O.; Guan, H.; Fahlman, M., "Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: a potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study". *Synthetic Metals* **1999**, *102* (1-3), 1374-1376
404. Bernard, M. C.; Hugot -Lee Goff, A.; Joiret, S.; Phong, P. V., "Polyaniline films for protection against corrosion". *Synthetic Metals* **2001**, *119* (1-3), 283-284
405. Rout, T. K.; Jha, G.; Singh, A. K.; Bandyopadhyay, N.; Mohanty, O. N., "Development of conducting polyaniline coating: A novel approach to superior corrosion resistance". *Surface and Coatings Technology* **2003**, *167* (1), 16-24
406. Nguyen, T. D.; Nguyen, T. A.; Pham, M. C.; Piro, B.; Normand, B.; Takenouti, H., "Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *572* (2), 225-234
407. Cooper, J. C.; Hall, E. A. H., "Catalytic reduction of benzoquinone at polyaniline and polyaniline/enzyme films". *Electroanalysis* **1993**, *5* (5-6), 385-397
408. Raitman, O. A.; Katz, E.; Bückmann, A. F.; Willner, I., "Integration of polyaniline/poly(acrylic acid) films and redox enzymes on electrode supports: An in situ electrochemical/surface plasmon resonance study of the bioelectrocatalyzed oxidation of glucose or lactate in the integrated bioelectrocatalytic systems". *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (22), 6487-6496
409. Drelinkiewicz, A.; Waksmondzka-Gora, A.; Sobczak, J. W.; Stejskal, J., "Hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on Pd-polyaniline(SiO₂) composite catalyst. The effect of humidity". *Applied Catalysis A: General* **2007**, *333* (2), 219-228
410. Gao, M.; Yang, F.; Wang, X.; Zhang, G.; Liu, L., "Anthraquinonedisulfonate doped polyaniline as an acceptor-donor system for electrocatalysis of oxygen reduction". *Electroanalysis* **2009**, *21* (9), 1035-1040
411. Syed, A. A.; Dinesan, M. K., "Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator". *Synthetic Metals* **1990**, *36* (2), 209-215
412. Irimia-Vladu, M.; Fergus, J. W., "Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing". *Synthetic Metals* **2006**, *156* (21-24), 1401-1407
413. Gonçalves Laranjeira, J. M.; De Azevedo, W. M.; Ugulino De Araújo, M. C., "A conductimetric system based on polyaniline for determination of ammonia in fertilizers". *Analytical Letters* **1997**, *30* (12), 2189-2209
414. Clark, N. B.; Maher, L. J., "Non-contact, radio frequency detection of ammonia with a printed polyaniline sensor". *Reactive and Functional Polymers* **2009**, *69* (8), 594-600
415. Hosseini, S. H.; Entezami, A. A., "Preparation and characterization of polyaniline blends with polyvinyl acetate, polystyrene and polyvinyl chloride for toxic gas sensors". *Polymers for Advanced Technologies* **2001**, *12* (8), 482-493
416. Virji, S.; Fowler, J. D.; Baker, C. O.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., "Polyaniline nanofiber composites with metal salts: Chemical sensors for hydrogen sulfide". *Small* **2005**, *1* (6), 624-627
417. Li, Y.; Wang, H.; Cao, X.; Yuan, M.; Yang, M., "A composite of polyelectrolyte-grafted multi-walled carbon nanotubes and in situ polymerized polyaniline for the detection of low concentration triethylamine vapor". *Nanotechnology* **2008**, *19* (1),
418. Parente, A. H.; Marques, E. T. A.; Azevedo, W. M.; Diniz, F. B.; Melo, E. H. M.; Filho, J. L. L., "Glucose Biosensor Using Glucose Oxidase Immobilized in Polyaniline". *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1992**, *37* (3), 267-273
419. Arora, K.; Sumana, G.; Saxena, V.; Gupta, R. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V.; Pandey, M. K.; Chand, S.; Malhotra, B. D., "Improved performance of polyaniline-uricase biosensor". *Analytica Chimica Acta* **2007**, *594* (1), 17-23
420. Andreu, Y.; De Marcos, S.; Castillo, J. R.; Galbán, J., "Sensor film for Vitamin C determination based on absorption properties of polyaniline". *Talanta* **2005**, *65* (4), 1045-1051
421. Ali, S. R.; Parajuli, R. R.; Ma, Y.; Balogun, Y.; He, H., "Interference of ascorbic acid in the sensitive detection of dopamine by a nonoxidative sensing approach". *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (42), 12275-12281

422. Ramanathan, K.; Bangar, M. A.; Yun, M.; Chen, W.; Myung, N. V.; Mulchandani, A., "Bioaffinity sensing using biologically functionalized conducting-polymer nanowire". *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (2), 496-497
423. Ren, J.; He, F.; Zhang, L.; Su, C.; Liu, Z., "A new B-PAn-P system for the detection of bacteria population". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, *125* (2), 510-516
424. Spinks, G. M.; Shin, S. R.; Wallace, G. G.; Whitten, P. G.; Kim, I. Y.; Kim, S. I.; Kim, S. J., "A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, *121* (2), 616-621
425. Baker, C. O.; Shedd, B.; Innis, P. C.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Kaner, R. B. J., "Monolithic actuators from flash-welded polyaniline nanofibers". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2008**, *20* (1), 155-158
426. Schmidt, V. M.; Tegtmeier, D.; Heitbaum, J., "Conducting polymers as membranes with variable permeabilities for neutral compounds: Polypyrrole and polyaniline in aqueous electrolytes". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1992**, *4* (6), 428-431
427. Pile, D. L.; Hillier, A. C., "Electrochemically modulated transport through a conducting polymer membrane". *Journal of Membrane Science* **2002**, *208* (1-2), 119-131
428. Anderson, M. R.; Mattes, B. R.; Reiss, H.; Kaner, R. B., "Conjugated polymer films for gas separations". *Science* **1991**, *252* (5011), 1412-1415
429. Tishchenko, G. A.; Dybal, J.; Stejskal, J.; Kuřšdelá, V.; Bleha, M.; Rosova, E.; Elyashevich, G. K., "Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes". *Journal of Membrane Science* **2002**, *196* (2), 279-287
430. Lee, C. Y.; Song, H. G.; Jang, K. S.; Oh, E. J.; Epstein, A. J.; Joo, J., "Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer films". *Synthetic Metals* **1999**, *102* (1-3), 1346-1349
431. Soto-Oviedo, M. A.; Araújo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M. A., "Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber". *Synthetic Metals* **2006**, *156* (18-20), 1249-1255
432. Wu, C.-Y.; Benatar, A., "Microwave welding of high density polyethylene using intrinsically conductive polyaniline". *Polymer Engineering and Science* **1997**, *37* (4), 738-743
433. McCall, R. P.; Ginder, J. M.; Leng, J. M.; Coplin, K. A.; Ye, H. J.; Epstein, A. J.; Asturias, G. E.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Scherr, E. M.; Sun, Y.; Macdiarmid, A. G., "Photoinduced absorption and erasable optical information storage in polyanilines". *Synthetic Metals* **1991**, *41* (3), 1329-1332
434. McBranch, D. W.; Maniloff, E. S.; Vacar, D.; Heeger, A. J., "Ultrafast nonlinear optical properties of charge-transfer polymers: Transient holography and transient absorption studies". *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **1998**, *7* (3), 313-330
435. Chen, W. C.; Jenekhe, S. A.; Meth, J. S.; Vanherzeele, H., "Refractive index and nonlinear optical properties of polyaniline derivatives". *J Polym Sci Polym Phys* **2003**, *32*, 195-200
436. Cao, Y.; Colaneri, N.; Heeger, A. J.; Smith, P. J., "Plastic" infrared polarizers from uniaxially oriented polyaniline blends". *Applied Physics Letters* **1994**, *65* (16), 2001-2003
437. Quadrat, O.; Stejskal, J. J., "Polyaniline in electrorheology". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, *12* (3), 352-361
438. Cho, M. S.; Cho, Y. H.; Choi, H. J.; Jhon, M. S., "Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) microsphere: Size effect". *Langmuir* **2003**, *19* (14), 5875-5881
439. Lee, I. S.; Lee, J. Y.; Sung, J. H.; Choi, H. J., "Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension". *Synthetic Metals* **2005**, *152* (1-3), 173-176
440. Trlica, J.; Saha, P.; Quadrat, O.; Stejskal, J., "Electrorheology of polyaniline-coated silica particles in silicone oil". *Journal of Physics D: Applied Physics* **2000**, *33* (15), 1773-1780
441. Kim, J. W.; Kim, S. G.; Choi, H. J.; Jhon, M. S., "Synthesis and electrorheological properties of polyaniline-Na⁺-montmorillonite suspensions". *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, *20* (8), 450-452
442. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58
443. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., "C₆₀: Buckminsterfullerene". *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163
444. Iijima, S.; Ichihashi, T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". *Nature* **1993**, *363* (6430), 603-605

445. Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; De Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". *Nature* **1993**, *363* (6430), 605-607
446. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R., "Physics of carbon nanotubes". *Carbon* **1995**, *33* (7), 883-891
447. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A., "Carbon nanotubes - The route toward applications". *Science* **2002**, *297* (5582), 787-792
448. Collins, P. G.; Avouris, P., "Nanotubes for electronics". *Scientific American* **2000**, *283* (6), 62-69
449. Bockrath, M.; Cobden, D. H.; Lu, J.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Balents, L.; McEuen, P. L., "Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes". *Nature* **1999**, *397* (6720), 598-607
450. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K., "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites". *Carbon* **2006**, *44* (9), 1624-1652
451. Gao, B.; Kleinhammes, A.; Tang, X. P.; Bower, C.; Fleming, L.; Wu, Y.; Zhou, O., "Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium". *Chemical Physics Letters* **1999**, *307* (3-4), 153-157
452. Che, G.; Lakshmi, B. B.; Fisher, E. R.; Martin, C. R., "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production". *Nature* **1998**, *393* (6683), 346-349
453. Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Delpeux, S.; Béguin, F., "Nanotubular materials for supercapacitors". *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 822-825
454. Niu, C.; Sichel, E. K.; Hoch, R.; Moy, D.; Tennent, H., "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes". *Applied Physics Letters* **1997**, *70* (11), 1480-1482
455. Thomassin, J. M.; Kollar, J.; Caldarella, G.; Germain, A.; Jérôme, R.; Detrembleur, C., "Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications". *Journal of Membrane Science* **2007**, *303* (1-2), 252-257
456. Rinzler, A. G.; Hafner, J. H.; Nikolaev, P.; Lou, L.; Kim, S. G.; Tománek, D.; Nordlander, P.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., "Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire". *Science* **1995**, *269* (5230), 1550-1553
457. Lee, N. S.; Chung, D. S.; Han, I. T.; Kang, J. H.; Choi, Y. S.; Kim, H. Y.; Park, S. H.; Jin, Y. W.; Yi, W. K.; Yun, M. J.; Jung, J. E.; Lee, C. J.; You, J. H.; Jo, S. H.; Lee, C. G.; Kim, J. M., "Application of carbon nanotubes to field emission displays". *Diamond and Related Materials* **2001**, *10* (2), 265-270
458. Hafner, J. H.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M., "Growth of nanotubes for probe microscopy tips". *Nature* **1999**, *398* (6730), 761-762
459. Tang, Z. K.; Zhang, L.; Wang, N.; Zhang, X. X.; Wen, G. H.; Li, G. D.; Wang, J. N.; Chan, C. T.; Sheng, P., "Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes". *Science* **2001**, *292* (5526), 2462-2465
460. Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube". *Nature* **1998**, *49*, 393
461. Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C., "Logic circuits with carbon nanotube transistors". *Science* **2001**, *294* (5545), 1317-1320
462. Byon, H. R.; Choi, H. C., "Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (7), 2188-2189
463. Allen, B. L.; Kichambare, P. D.; Star, A., "Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors". *Advanced Materials* **2007**, *19* (11), 1439-1451
464. Maehashi, K.; Katsura, T.; Kerman, K.; Takamura, Y.; Matsumoto, K.; Tamiya, E., "Label-free protein biosensor based on aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors". *Analytical Chemistry* **2007**, *79* (2), 782-787
465. Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents, L.; Dekker, C., "Carbon nanotube intramolecular junctions". *Nature* **1999**, *402*, 273
466. Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tománek, D., "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters* **2000**, *84* (20), 4613-4616
467. Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes". *Physical Review Letters* **2001**, *87* (21), 2155021-2155024
468. Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H., "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature". *Nano Letters* **2006**, *6* (1), 96-100

469. Bom, D.; Andrews, R.; Jacques, D.; Anthony, J.; Chen, B.; Meier, M. S.; Selegue, J. P., "Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry". *Nano Letters* **2002**, *2* (6), 615-619
470. Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M., "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes". *Nature* **1996**, *381* (6584), 678-680
471. Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M., "Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes". *Science* **1997**, *277* (5334), 1971-1975
472. Hernández, E.; Goze, C.; Bernier, P.; Rubio, A., "Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes". *Physical Review Letters* **1998**, *80* (20), 4502-4505
473. Yu, M. F.; Files, B. S.; Arepalli, S.; Ruoff, R. S., "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties". *Physical Review Letters* **2000**, *84* (24), 5552-5555
474. Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S., "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science* **2000**, *287* (5453), 637-640
475. Endo, M.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S., "Nanotechnology: 'Buckypaper' from coaxial nanotubes". *Nature* **2005**, *433* (7025), 476
476. Wang, D.; Song, P.; Liu, C.; Wu, W.; Fan, S., "Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes". *Nanotechnology* **2008**, *19* (7),
477. Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H., "Nanotube molecular wires as chemical sensors". *Science* **2000**, *287* (5453), 622-625
478. Zhao, Q.; Gan, Z.; Zhuang, Q., "Electrochemical sensors based on carbon nanotubes". *Electroanalysis* **2002**, *14* (23), 1609-1613
479. Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R., "Carbon anode materials for lithium ion batteries". *Journal of Power Sources* **2003**, *114* (2), 228-236
480. Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S., "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature". *Science* **1999**, *286* (5442), 1127-1129
481. Coleman, J. N.; Cadek, M.; Blake, R.; Nicolosi, V.; Ryan, K. P.; Belton, C.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Gun'ko, Y. K.; Blau, W. J., "High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase". *Advanced Functional Materials* **2004**, *14* (8), 791-798
482. Sun, C. Q.; Bai, H. L.; Tay, B. K.; Li, S.; Jiang, E. Y., "Dimension, strength, and chemical and thermal stability of a single C-C bond in carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (31), 7544-7546
483. Journet, C.; Bernier, P., "Production of carbon nanotubes". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1998**, *67* (1), 1-9
484. Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E., "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique". *Nature* **1997**, *388* (6644), 756-758
485. Benito, A. M.; Maser, W. K.; Martínez, M. T., "Carbon nanotubes: From production to functional composites". *International Journal of Nanotechnology* **2005**, *2* (1-2), 71-89
486. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes". *Science* **1996**, *273* (5274), 483-487
487. Maser, W. K.; Benito, A. M.; Martínez, M. T., "Production of carbon nanotubes: The light approach". *Carbon* **2002**, *40* (10), 1685-1695
488. Maser, W. K.; Muñoz, E.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; De La Fuente, G. F.; Maniette, Y.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L., "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method". *Chemical Physics Letters* **1998**, *292* (4-6), 587-593
489. Tibbetts, G. G., "Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects". *Carbon* **1989**, *27* (5), 745-747
490. Dai, H., "Carbon nanotubes: Opportunities and challenges". *Surface Science* **2002**, *500* (1-3), 218-241
491. Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Wang, D. Z.; Wen, J. G.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Calvet, L. E.; Chen, J.; Klemic, J. F.; Reed, M. A., "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot". *Applied Physics Letters* **1999**, *75* (8), 1086-1088
492. Huang, S.; Woodson, M.; Smalley, R.; Liu, J., "Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using "fast-heating" chemical vapor deposition process". *Nano Letters* **2004**, *4* (6), 1025-1028

493. Du, G.; Feng, S.; Zhao, J.; Song, C.; Bai, S.; Zhu, Z., "Particle-wire-tube mechanism for carbon nanotube evolution". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (48), 15405-15414
494. Little, R. B., "Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth". *Journal of Cluster Science* **2003**, *14* (2), 135-185
495. Vallés, C.; Pérez-Mendoza, M.; Martínez, M. T.; Maser, W. K.; Benito, A. M., "CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes". *Diamond and Related Materials* **16** (4-7), 1087-1090
496. Vallés, C.; et al., "Towards helical and Y-shaped carbon nanotubes: the role of sulfur in CVD processes". *Nanotechnology* **2006**, *17* (17), 4292
497. Biró, L. P.; Horváth, Z. E.; Márk, G. I.; Osváth, Z.; Koós, A. A.; Benito, A. M.; Maser, W.; Lambin, P., "Carbon nanotube Y junctions: growth and properties". *Diamond and Related Materials* **2004**, *13* (2), 241
498. Chhowalla, M.; Teo, K. B. K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N. L.; Amaratunga, G. A. J.; Ferrari, A. C.; Roy, D.; Robertson, J.; Milne, W. I., "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition". *Journal of Applied Physics* **2001**, *90* (10), 5308-5317
499. Hofmann, S.; Ducati, C.; Robertson, J.; Kleinsorge, B., "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition". *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (1), 135-137
500. Li, Y.; Mann, D.; Rolandi, M.; Kim, W.; Ural, A.; Hung, S.; Javey, A.; Cao, J.; Wang, D.; Yenilmez, E.; Wang, Q.; Gibbons, J. F.; Nishi, Y.; Dai, H., "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method". *Nano Letters* **2004**, *4* (2), 317-321
501. Maruyama, S.; Kojima, R.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Kohno, M., "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol". *Chemical Physics Letters* **2002**, *360* (3-4), 229-234
502. Murakami, Y.; Miyauchi, Y.; Chiashi, S.; Maruyama, S., "Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol". *Chemical Physics Letters* **2003**, *374* (1-2), 53-58
503. Kanzow, H.; Schmalz, A.; Ding, A., "Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene". *Chemical Physics Letters* **1998**, *295* (5-6), 525-530
504. Piao, L.; Li, Y.; Chen, J.; Chang, L.; Lin, J. Y. S., "Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst". *Catalysis Today* **2002**, *74* (1-2), 145-155
505. Zheng, B.; Li, Y.; Liu, J., "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2002**, *74* (3), 345-348
506. Kitiyanan, B.; Alvarez, W. E.; Harwell, J. H.; Resasco, D. E., "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts". *Chemical Physics Letters* **2000**, *317* (3-5), 497-503
507. Herrera, J. E.; Balzano, L.; Borgna, A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E., "Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation". *Journal of Catalysis* **2001**, *204* (1), 129-145
508. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E., "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide". *Chemical Physics Letters* **1999**, *313* (1-2), 91-97
509. Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C., "Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (10), 3439-3448
510. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R., "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes". *Carbon* **2002**, *40* (12), 2043-2061
511. Park, T. J.; Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S., "Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes". *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (2), 141-154
512. Zheng, M.; Semke, E. D., "Enrichment of single chirality carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (19), 6084-6085
513. Wei, L.; Wang, B.; Goh, T. H.; Li, L. J.; Yang, Y.; Chan-Park, M. B.; Chen, Y., "Selective enrichment of (6,5) and (8,3) single-walled carbon nanotubes via cosurfactant extraction from narrow (n,m) distribution samples". *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (10), 2771-2774
514. Park, Y. S.; Choi, Y. C.; Kim, K. S.; Chung, D. C.; Bae, D. J.; An, K. H.; Lim, S. C.; Zhu, X. Y.; Lee, Y. H., "High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing". *Carbon* **2001**, *39* (5), 655-661
515. Jeong, T.; Kim, W. Y.; Hahn, Y. B., "A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas". *Chemical Physics Letters* **2001**, *344* (1-2), 18-22

516. Tobias, G.; Shao, L.; Salzmann, C. G.; Huh, Y.; Green, M. L. H., "Purification and opening of carbon nanotubes using steam". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (45), 22318-22322
517. Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., "Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes". *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (5), 1361-1366
518. Chen, Y. K.; Green, M. L. H.; Griffin, J. L.; Hammer, J.; Logo, R. M.; Tsang, S. C., "Purification and opening of carbon nanotubes via bromination". *Advanced Materials* **1996**, *8* (12), 1012-1015
519. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H., "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling". *Nature* **1993**, *362* (6420), 522-525
520. Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H., "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)". *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (35), 8297-8301
521. Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H., "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (6), 1157-1161
522. Martínez, M. T.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Ansón, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; Maser, W. K., "Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments". *Nanotechnology* **2003**, *14* (7), 691-695
523. Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. J., "Purification of single-shell nanotubes". *Advanced Materials* **1998**, *10* (8), 611-613
524. Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., "Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (50), 13838-13842
525. Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F. J.; Boul, P. J.; Lu, A. H.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; Lee, R. S.; Fischer, J. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E., "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1998**, *67* (1), 29-37
526. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Kelley Bradley, R.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y. S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., "Fullerene pipes". *Science* **1998**, *280* (5367), 1253-1256
527. Wiltshire, J. G.; Khlobystov, A. N.; Li, L. J.; Lyapin, S. G.; Briggs, G. A. D.; Nicholas, R. J., "Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters* **2004**, *386* (4-6), 239-243
528. Li, Y.; Zhang, X.; Luo, J.; Huang, W.; Cheng, J.; Luo, Z.; Li, T.; Liu, F.; Xu, G.; Ke, X.; Lin, L.; Geise, H. J., "Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments". *Nanotechnology* **2004**, *15* (11), 1645-1649
529. Colomer, J. F.; Piedigrosso, P.; Fonseca, A.; Nagy, J. B., "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis". *Synthetic Metals* **1999**, *103* (1-3), 2482-2483
530. Hernadi, K.; Siska, A.; Thiên-Nga, L.; Forró, L.; Kiricsi, I., "Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes". *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 203-209
531. Suzuki, T.; Suhama, K.; Zhao, X.; Inoue, S.; Nishikawa, N.; Ando, Y., "Purification of single-wall carbon nanotubes produced by arc plasma jet method". *Diamond and Related Materials* **2007**, *16* (4-7 SPEC. ISS.), 1116-1120
532. Zhao, X.; Ohkohchi, M.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Kadoya, T.; Ando, Y., "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge". *Diamond and Related Materials* **2006**, *15* (4-8), 1098-1102
533. Wang, Y.; Shan, H.; Hauge, R. H.; Pasquali, M.; Smalley, R. E., "A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (6), 1249-1252
534. Martínez, M. T.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Cochet, M.; Andrés, J. M.; Schreiber, J.; Chauvet, O.; Fierro, J. L. G., "Microwave single walled carbon nanotubes purification". *Chemical Communications* **2002**, (9), 1000-1001
535. Ye, X. R.; Chen, L. H.; Wang, C.; Aubuchon, J. F.; Chen, I. C.; Gaping, A. I.; Talbot, J. B.; Jin, S., "Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (26), 12938-12942
536. Coleman, J. N.; Dalton, A. B.; Curran, S.; Rubio, A.; Davey, A. P.; Drury, A.; McCarthy, B.; Lahr, B.; Ajayan, P. M.; Roth, S.; Barklie, R. C.; Blau, W. J., "Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer". *Advanced Materials* **2000**, *12* (3), 213-216

537. Murphy, R.; Coleman, J. N.; Cadek, M.; McCarthy, B.; Bent, M.; Drury, A.; Barklie, R. C.; Blau, W. J., "High-yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (12), 3087-3091
538. Yudasaka, M.; Zhang, M.; Jabs, C.; Iijima, S., "Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2000**, *71* (4), 449-451
539. Sánchez-Pomales, G.; Santiago-Rodríguez, L.; Rivera-Vélez, N. E.; Cabrera, C. R., "Characterization of the DNA-assisted purification of single-walled carbon nanotubes". *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* **2007**, *204* (6), 1791-1796
540. Jeynes, J. C. G.; Mendoza, E.; Chow, D. C. S.; Watts, P. C. P.; McFadden, J.; Silva, S. R. P., "Generation of chemically unmodified pure single-walled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease A". *Advanced Materials* **2006**, *18* (12), 1598-1602
541. Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C., "Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration". *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (44), 8839-8842
542. Yu, A.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Fakhruddinov, D.; Webster, R.; Haddon, R. C., "Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (30), 9902-9908
543. Martel, R., "Sorting carbon nanotubes for electronics". *ACS Nano* **2008**, *2* (11), 2195-2199
544. Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C., "Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures". *Carbon* **2001**, *39* (11), 1681-1687
545. Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F., "99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing". *Carbon* **2003**, *41* (13), 2585-2590
546. Wang, Y.; Wu, J.; Wei, F., "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio". *Carbon* **2003**, *41* (15), 2939-2948
547. Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S., "Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment". *Chemical Physics Letters* **2004**, *398* (1-3), 87-92
548. Yudasaka, M.; Kataura, H.; Ichihashi, T.; Qin, L. C.; Kar, S.; Iijima, S., "Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment". *Nano Letters* **2001**, *1* (9), 487-489
549. Koshio, A.; Yudasaka, M.; Iijima, S., "Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment". *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (1), 10-12
550. Kang, J. H.; Park, J. K., "Magnetophoretic continuous purification of single-walled carbon nanotubes from catalytic impurities in a microfluidic device". *Small* **2007**, *3* (10), 1784-1791
551. Wang, J. S.; Wai, C. M.; Shimizu, K.; Cheng, F.; Boeckl, J. J.; Maruyama, B.; Brown, G., "Purification of single-walled carbon nanotubes using a supercritical fluid extraction method". *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (35), 13007-13012
552. Duesberg, G. S.; Muster, J.; Krstic, V.; Burghard, M.; Roth, S., "Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1998**, *67* (1), 117-119
553. Huang, X.; McLean, R. S.; Zheng, M., "High-resolution length sorting and purification of DNA-wrapped carbon nanotubes by size-exclusion chromatography". *Analytical Chemistry* **2005**, *77* (19), 6225-6228
554. Yang, Y.; Xie, L.; Chen, Z.; Liu, M.; Zhu, T.; Liu, Z., "Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method". *Synthetic Metals* **2005**, *155* (3), 455-460
555. Doorn, S. K.; Fields Iii, R. E.; Hu, H.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C.; Selegue, J. P.; Majidi, V., "High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (12), 3169-3174
556. Chen, B.; Selegue, J. P., "Separation and characterization of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by using flow field-flow fractionation". *Analytical Chemistry* **2002**, *74* (18), 4774-4780
557. Chun, J.; Fagan, J. A.; Hobbie, E. K.; Bauer, B. J., "Size separation of single-wall carbon nanotubes by flow-field flow fractionation". *Analytical Chemistry* **2008**, *80* (7), 2514-2523
558. Bonard, J. M.; Kind, H.; Stöckli, T.; Nilsson, L. O., "Field emission from carbon nanotubes: The first five years". *Solid-State Electronics* **2001**, *45* (6), 893-914

559. Xiao, L.; Chen, Z.; Feng, C.; Liu, L.; Bai, Z. Q.; Wang, Y.; Qian, L.; Zhang, Y.; Li, Q.; Jiang, K.; Fan, S., "Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers". *Nano Letters* **2008**, *8* (12), 4539-4545
560. Whitby, R. L. D.; Fukuda, T.; Maekawa, T.; James, S. L.; Mikhailovsky, S. V., "Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs". *Carbon* **2008**, *46* (6), 949-956
561. Byrne, M. T.; Hernandez, Y. R.; Conaty, T.; Blighe, F. M.; Coleman, J. N.; Gun'ko, Y. K., "Preparation of buckypaper-copper composites and investigation of their conductivity and mechanical properties". *ChemPhysChem* **2009**, *10* (5), 774-777
562. Vohrer, U.; Zschoerper, N. P.; Koehne, Y.; Langowski, S.; Oehr, C., "Plasma modification of carbon nanotubes and bucky papers". *Plasma Processes and Polymers* **2007**, *4* (SUPPL.1),
563. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., "Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode". *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (27), 6536-6542
564. Wang, Z.; Liang, Z.; Wang, B.; Zhang, C.; Kramer, L., "Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, *35* (10), 1225-1232
565. Sun, Y. P.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W., "Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications". *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35* (12), 1096-1104
566. Hamwi, A.; Alvergnat, H.; Bonnamy, S.; Béguin, F., "Fluorination of carbon nanotubes". *Carbon* **1997**, *35* (6), 723-728
567. Kudin, K. N.; Bettinger, H. F.; Scuseria, G. E., "Fluorinated single-wall carbon nanotubes". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *63* (4), 454131-454138
568. Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., "Fluorination of single-wall carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters* **1998**, *296* (1-2), 188-194
569. Nakajima, T.; Kasamatsu, S.; Matsuo, Y., "Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotube". *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1996**, *33* (9), 831-840
570. Saini, R. K.; Chiang, I. W.; Peng, H.; Smalley, R. E.; Billups, W. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., "Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (12), 3617-3621
571. Boul, P. J.; Liu, J.; Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Ericson, L. M.; Chiang, I. W.; Smith, K. A.; Colbert, D. T.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E., "Reversible sidewall functionalization of buckytubes". *Chemical Physics Letters* **1999**, *310* (3-4), 367-372
572. Stevens, J. L.; Huang, A. Y.; Peng, H.; Chiang, I. W.; Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L., "Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines". *Nano Letters* **2003**, *3* (3), 331-336
573. Zhang, L.; Kiny, V. U.; Peng, H.; Zhu, J.; Lobo, R. F. M.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N., "Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with hydroxyl group-terminated moieties". *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (11), 2055-2061
574. Coleman, K. S.; Bailey, S. R.; Fogden, S.; Green, M. L. H., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction". *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8722-8723
575. Chen, Y.; Haddon, R. C.; Fang, S.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Lee, W. H.; Dickey, E. C.; Grulke, E. A.; Pendergrass, J. C.; Chavan, A.; Haley, B. E.; Smalley, R. E., "Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material". *Journal of Materials Research* **1998**, *13* (9), 2423-2431
576. Holzinger, M.; Abraham, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes". *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (28), 8566-8580
577. Holzinger, M.; Steinmetz, J.; Samaille, D.; Glerup, M.; Paillet, M.; Bernier, P.; Ley, L.; Graupner, R., "[2+1] Cycloaddition for cross-linking SWCNTs". *Carbon* **2004**, *42* (5-6), 941-947
578. Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F., "Sidewall functionalization of carbon nanotubes". *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, *40* (21), 4002-4005
579. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., "Organic functionalization of carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (5), 760-761

580. Georgakilas, V.; Tagmatarchis, N.; Pantarotto, D.; Bianco, A.; Briand, J. P.; Prato, M., "Amino acid functionalisation of water soluble carbon nanotubes". *Chemical communications (Cambridge, England)* **2002**, (24), 3050-3051
581. Tagmatarchis, N.; Prato, M., "Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions". *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (4), 437-439
582. Alvaro, M.; Atienzar, P.; De La Cruz, P.; Delgado, J. L.; Garcia, H.; Langa, F., "Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with nitrile imines. Electron transfer from the substituent to the carbon nanotube". *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (34), 12691-12697
583. Banerjee, S.; Wong, S. S., "Demonstration of diameter-selective reactivity in the sidewall ozonation of SWNTs by resonance raman spectroscopy". *Nano Letters* **2004**, *4* (8), 1445-1450
584. Banerjee, S.; Wong, S. S., "Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis". *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (47), 12144-12151
585. Cataldo, F., "A study on the action of ozone on multiwall carbon nanotubes". *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2008**, *16* (1), 1-17
586. Delgado, J. L.; De La Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; López Navarrete, J. T., "Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition". *Chemical Communications* **2004**, *10* (15), 1734-1735
587. Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F., "Cycloaddition of benzyne to SWCNT: Towards CNT-based paddle wheels". *Chemical Communications* **2010**, *46* (37), 7028-7030
588. Dyke, C. A.; Stewart, M. P.; Maya, F.; Tour, J. M., "Diazonium-Based Functionalization of Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications". *Synlett* **2004**, (1), 155-160
589. Bahr, J. L.; Tour, J. M., "Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds". *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 3823-3824
590. Pandurangappa, M.; Ramakrishna, T., "Spectroscopic and thermal characterization of carbon nanotubes functionalized through diazonium salt reduction". *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *122* (2-3), 567-573
591. Liang, F.; Sadana, A. K.; Peera, A.; Chattopadhyay, J.; Gu, Z.; Hauge, R. H.; Billups, W. E., "A convenient route to functionalized carbon nanotubes". *Nano Letters* **2004**, *4* (7), 1257-1260
592. Umek, P.; Seo, J. W.; Hernadi, K.; Mrzel, A.; Pechy, P.; Mihailovic, D. D.; Forró, L., "Addition of Carbon Radicals Generated from Organic Peroxides to Single Wall Carbon Nanotubes". *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (25), 4751-4755
593. Balaban, T. S.; Balaban, M. C.; Malik, S.; Hennrich, F.; Fischer, R.; Rösner, H.; Kappes, M. M., "Polyacylation of single-walled carbon nanotubes under friedel-crafts conditions: An efficient method for functionalizing, purifying, decorating, and linking carbon allotropes". *Advanced Materials* **2006**, *18* (20), 2763-2767
594. Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M., "A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups". *Chemical Physics Letters* **2005**, *402* (4-6), 312-317
595. Paredes, J. I.; Burghard, M., "Dispersions of individual single-walled carbon nanotubes of high length". *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5149-5152
596. Tummala, N. R.; Striolo, A., "SDS Surfactants on carbon nanotubes: Aggregate morphology". *ACS Nano* **2009**, *3* (3), 595-602
597. Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Schmidt, J.; Talmon, Y., "Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants". *Nano Letters* **2003**, *3* (10), 1379-1382
598. Xiao, Q.; Wang, P. H.; Ji, L. L.; Tan, X. K.; Ouyang, L. L., "Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB". *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials* **2007**, *22* (6), 1122-1126
599. Lisunova, M. O.; Lebovka, N. I.; Melezhyk, O. V.; Boiko, Y. P., "Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant". *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *299* (2), 740-746
600. Wang, H.; Zhou, W.; Ho, D. L.; Winey, K. I.; Fischer, J. E.; Glinka, C. J.; Hobbie, E. K., "Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: A small angle neutron scattering study". *Nano Letters* **2004**, *4* (9), 1789-1793

601. Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; McLean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G., "DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes". *Nature Materials* **2003**, 2 (5), 338-342
602. Yan, L. Y.; Poon, Y. F.; Chan-Park, M. B.; Chen, Y.; Zhang, Q., "Individually dispersing single-walled carbon nanotubes with novel neutral pH water-soluble chitosan derivatives". *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (20), 7579-7587
603. Curran, S. A.; Ajayan, P. M.; Blau, W. J.; Carroll, D. L.; Coleman, J. N.; Dalton, A. B.; Davey, A. P.; Drury, A.; McCarthy, B.; Maier, S.; Strevens, A., "A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics". *Advanced Materials* **1998**, 10 (14), 1091-1093
604. Yuan, W. Z.; Sun, J. Z.; Dong, Y.; Häussler, M.; Yang, F.; Xu, H. P.; Qin, A.; Lam, J. W. Y.; Zheng, Q.; Tang, B. Z., "Wrapping carbon nanotubes in pyrene-containing poly(phenylacetylene) chains: Solubility, stability, light emission, and surface photovoltaic properties". *Macromolecules* **2006**, 39 (23), 8011-8020
605. Moniruzzaman, M.; Winey, K. I., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes". *Macromolecules* **2006**, 39 (16), 5194-5205
606. Qian, D.; Dickey, E. C.; Andrews, R.; Rantell, T., "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites". *Applied Physics Letters* **2000**, 76 (20), 2868-2870
607. Kota, A. K.; Cipriano, B. H.; Duesterberg, M. K.; Gershon, A. L.; Powell, D.; Raghavan, S. R.; Bruck, H. A., "Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites". *Macromolecules* **2007**, 40 (20), 7400-7406
608. Chen, W.; Tao, X., "Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane". *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26 (22), 1763-1767
609. Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H., "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites". *Advanced Materials* **1999**, 11 (11), 937-941
610. Yang, J.; Hu, J.; Wang, C.; Qin, Y.; Guo, Z., "Fabrication and characterization of soluble multi-walled carbon nanotubes reinforced P(MMA-co-EMA) composites". *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289 (9), 828-832
611. Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J., "Optical properties of polymer-nanotube composites". *Synthetic Metals* **2004**, 142 (1-3), 161-167
612. Chae, H. G.; Sreekumar, T. V.; Uchida, T.; Kumar, S., "A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber". *Polymer* **2005**, 46 (24), 10925-10935
613. McNally, T.; Pötschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S. E. J.; Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Quinn, J. P., "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites". *Polymer* **2005**, 46 (19 SPEC. ISS.), 8222-8232
614. Tang, W.; Santare, M. H.; Advani, S. G., "Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films". *Carbon* **2003**, 41 (14), 2779-2785
615. Machado, M. A. L.; Valentini, L.; Biagiotti, J.; Kenny, J. M., "Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing". *Carbon* **2005**, 43 (7), 1499-1505
616. Zhang, H.; Zhang, Z., "Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes". *European Polymer Journal* **2007**, 43 (8), 3197-3207
617. Jin, Z.; Pramoda, K. P.; Xu, G.; Goh, S. H., "Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites". *Chemical Physics Letters* **2001**, 337 (1-3), 43-47
618. Gorga, R. E.; Cohen, R. E., "Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (14), 2690-2702
619. Zeng, J.; Saltysiak, B.; Johnson, W. S.; Schiraldi, D. A.; Kumar, S., "Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composites". *Composites Part B: Engineering* **2004**, 35 (3), 245-249
620. Haggenueller, R.; Gommans, H. H.; Rinzler, A. G.; Fischer, J. E.; Winey, K. I., "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods". *Chemical Physics Letters* **2000**, 330 (3-4), 219-225
621. Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R., "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites". *Polymer* **2002**, 43 (11), 3247-3255

622. Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A., "Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: Microscopic studies on the state of dispersion". *European Polymer Journal* **2004**, *40* (1), 137-148
623. Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M.; González-Domínguez, J. M.; Ansón, A.; Martínez-Rubi, Y.; Martínez, M. T.; Simard, B.; Gómez, M. A., "High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties". *Carbon* **2010**, *48* (12), 3500-3511
624. Meincke, O.; Kaempfer, D.; Weickmann, H.; Friedrich, C.; Vathauer, M.; Warth, H., "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene". *Polymer* **2004**, *45* (3), 739-748
625. Jia, Z.; Wang, Z.; Xu, C.; Liang, J.; Wei, B.; Wu, D.; Zhu, S., "Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites". *Materials Science and Engineering A* **1999**, *271* (1-2), 395-400
626. Putz, K. W.; Mitchell, C. A.; Krishnamoorti, R.; Green, P. F., "Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2004**, *42* (12), 2286-2293
627. Sung, J. H.; Kim, H. S.; Jin, H. J.; Choi, H. J.; Chin, I. J., "Nanofibrous membranes prepared by multiwalled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites". *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 9899-9902
628. Hu, N.; Zhou, H.; Dang, G.; Rao, X.; Chen, C.; Zhang, W., "Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization". *Polymer International* **2007**, *56* (5), 655-659
629. So, H. H.; Cho, J. W.; Sahoo, N. G., "Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites". *European Polymer Journal* **2007**, *43* (9), 3750-3756
630. Gao, J.; Itkis, M. E.; Yu, A.; Bekyarova, E.; Zhao, B.; Haddon, R. C., "Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber". *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (11), 3847-3854
631. Qu, L.; Veca, L. M.; Lin, Y.; Kitaygorodskiy, A.; Chen, B.; McCall, A. M.; Connell, J. W.; Sun, Y. P., "Soluble nylon-functionalized carbon nanotubes from anionic ring-opening polymerization from nanotube surface". *Macromolecules* **2005**, *38* (24), 10328-10331
632. González-Vidal, N.; de Ilarduya, A. M.; Muñoz-Guerra, S.; Castell, P.; Martínez, M. T., "Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites". *Composites Science and Technology* **2010**, *70* (5), 789-796
633. Xia, H.; Song, M., "Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites". *Soft Matter* **2005**, *1* (5), 386-394
634. Yoo, H. J.; Jung, Y. C.; Sahoo, N. G.; Cho, J. W., "Polyurethane-carbon nanotube nanocomposites prepared by in-situ polymerization with electroactive shape memory". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2006**, *45 B* (4), 441-451
635. Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Wang, P.; Jeong, K. U.; Cheng, S. Z. D.; Kotta, K. K.; Newkome, G. R., "Dendron-tethered and templated Cds quantum dots on single-walled carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (23), 7505-7509
636. Yang, Y.; Xie, X.; Wu, J.; Yang, Z.; Wang, X.; Mai, Y. W., "Multiwalled carbon nanotubes functionalized by hyperbranched poly(urea-urethane)s by a one-pot polycondensation". *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (19), 1695-1701
637. Hong, C. Y.; You, Y. Z.; Wu, D.; Liu, Y.; Pan, C. Y., "Multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched polymer shell via SCVP". *Macromolecules* **2005**, *38* (7), 2606-2611
638. Xu, Y.; Gao, C.; Kong, H.; Yan, D.; Jin, Y. Z.; Watts, P. C. P., "Growing multihydroxyl hyperbranched polymers on the surfaces of carbon nanotubes by in situ ring-opening polymerization". *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 8846-8853
639. Fan, J.; Wan, M.; Zhu, D.; Chang, B.; Pan, Z.; Xie, S., "Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole". *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74* (11), 2605-2610
640. Sahoo, N. G.; Jung, Y. C.; So, H. H.; Cho, J. W., "Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties". *Synthetic Metals* **2007**, *157* (8-9), 374-379
641. Guo, H.; Zhu, H.; Lin, H.; Zhang, J.; Yu, L., "Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotube/polythiophene composites". *Journal of Dispersion Science and Technology* **2008**, *29* (5), 706-710
642. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., "The rise of graphene". *Nature Materials* **2007**, *6* (3), 183-191
643. Wallace, P. R., "The band theory of graphite". *Physical Review* **1947**, *71* (9), 622-634

644. McClure, J. W., "Diamagnetism of graphite". *Physical Review* **1956**, *104* (3), 666-671
645. Semenoff, G. W., "Condensed-Matter simulation of a three-Dimensional anomaly". *Physical Review Letters* **1984**, *53* (26), 2449-2452
646. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., "Electric field in atomically thin carbon films". *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669
647. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., "The electronic properties of graphene". *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81* (1), 109-162
648. Bolotin, K. I.; Ghahari, F.; Shulman, M. D.; Stormer, H. L.; Kim, P., "Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene". *Nature* **2009**, *462* (7270), 196-199
649. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene". *Solid State Communications* **2008**, *146* (9-10), 351-355
650. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K., "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science* **2008**, *320* (5881), 1308
651. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene". *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 902-907
652. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388
653. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils". *Science* **2009**, *324* (5932), 1312-1314
654. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Jing, K., "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition". *Nano Letters* **2009**, *9* (1), 30-35
655. de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X.; Li, T.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Martinez, G., "Epitaxial graphene". *Solid State Communications* **2007**, *143* (1-2), 92-100
656. Huang, H.; Chen, W.; Chen, S.; Wee, A. T. S., "Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)". *ACS Nano* **2008**, *2* (12), 2513-2518
657. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite". *Nature Nanotechnology* **2008**, *3* (9), 563-568
658. Vallés, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Pénicaud, A., "Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons". *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (47), 15802-15804
659. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors". *Science* **2008**, *319* (5867), 1229-1232
660. Hao, R.; Qian, W.; Zhang, L.; Hou, Y., "Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets". *Chemical Communications* **2008**, (48), 6576-6578
661. Staudenmaier, L., "Verfahren zur darstellung der graphitsaure". *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1898**, *31*, 1481-1487
662. Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1859**, *149*, 249-259
663. Ruess, G., "Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)". *Monatshefte für Chemie* **1947**, *76* (3-5), 381-417
664. Scholz, W.; Boehm, H. P., "Betrachtungen zur struktur des graphitoxids". *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *369* (3-6), 327-340
665. Nakajima, T.; Mabuchi, A.; Hagiwara, R., "A new structure model of graphite oxide". *Carbon* **1988**, *26* (3), 357-361
666. Nakajima, T.; Matsuo, Y., "Formation process and structure of graphite oxide". *Carbon* **1994**, *32* (3), 469-475
667. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J., "Structure of graphite oxide revisited". *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (23), 4477-4482
668. Hofmann, U.; Holst, R., *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1939**, *72*, 754-771

669. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I., "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides". *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (11), 2740-2749
670. Langley, L. A.; Villanueva, D. E.; Fairbrother, D. H., "Quantification of surface oxides on carbonaceous materials". *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (1), 169-178
671. Dobelle, W. H.; Beer, M., "Chemically cleaved graphite support films for electron microscopy". *Journal of Cell Biology* **1968**, *39* (3), 733-735
672. Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U., "Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien". *Z Anorg Allgem Chem* **1962**, *316*, 119-127
673. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". *Carbon* **2007**, *45* (7), 1558-1565
674. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Graphene-based composite materials". *Nature* **2006**, *442* (7100), 282-286
675. Shin, H. J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S. M.; Park, H. K.; Jung, I. S.; Jin, M. H.; Jeong, H. K.; Kim, J. M.; Choi, J. Y.; Lee, Y. H., "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance". *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (12), 1987-1992
676. Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions". *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (14), 6426-6432
677. Jung, I.; Vaupel, M.; Pelton, M.; Pinery, R.; Dikin, D. A.; Stankovich, S.; An, J.; Ruoff, R. S., "Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry". *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (23), 8499-8506
678. Zhu, Y.; Stoller, M. D.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Chen, D.; Ruoff, R. S., "Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets". *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 1227-1233
679. Ju, H. M.; Huh, S. H.; Choi, S. H.; Lee, H. L., "Structures of thermally and chemically reduced graphene". *Materials Letters* **2010**, *64* (3), 357-360
680. Akhavan, O.; Ghaderi, E., "Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation". *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (47), 20214-20220
681. Akhavan, O., "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol". *Carbon* **2011**, *49* (1), 11-18
682. Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets". *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (21), 6592-6594
683. Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S., "Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents". *Nano Letters* **2009**, *9* (4), 1593-1597
684. Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; McWilliams, J. L.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C., "Solution properties of graphite and graphene". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (24), 7720-7721
685. Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Chen, Y., "A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property". *Advanced Materials* **2009**, *21* (12), 1275-1279
686. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets". *Carbon* **2006**, *44* (15), 3342-3347
687. Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I., "Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids". *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6050-6055
688. Lomeda, J. R.; Doyle, C. D.; Kosynkin, D. V.; Hwang, W. F.; Tour, J. M., "Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets". *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (48), 16201-16206
689. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)". *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (2), 155-158

690. Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G., "Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets". *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (18), 5856-5857
691. Bai, H.; Xu, Y.; Zhao, L.; Li, C.; Shi, G., "Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline". *Chemical Communications* **2009**, (13), 1667-1669
692. Li, H.; Chen, J.; Han, S.; Niu, W.; Liu, X.; Xu, G., "Electrochemiluminescence from tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-graphene-Nafion modified electrode". *Talanta* **2009**, *79* (2), 165-170
693. Liang, J.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Cuo, T.; Chen, Y., "Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites". *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (14), 2297-2302
694. Liang, J.; Xu, Y.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Li, F.; Guo, T.; Chen, Y., "Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites". *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (22), 9921-9927
695. Ansari, S.; Giannelis, E. P., "Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2009**, *47* (9), 888-897
696. Zhang, H. B.; Zheng, W. G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J. W.; Lu, Z. H.; Ji, G. Y.; Yu, Z. Z., "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding". *Polymer* **2010**, *51* (5), 1191-1196
697. Kim, H.; Macosko, C. W., "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites". *Polymer* **2009**, *50* (15), 3797-3809
698. Hu, H.; Wang, X.; Wang, J.; Wan, L.; Liu, F.; Zheng, H.; Chen, R.; Xu, C., "Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization". *Chemical Physics Letters* **2010**, *484* (4-6), 247-253
699. Wang, D. W.; Li, F.; Zhao, J.; Ren, W.; Chen, Z. G.; Tan, J.; Wu, Z. S.; Gentle, I.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., "Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode". *ACS Nano* **2009**, *3* (7), 1745-1752
700. Yan, J.; Wei, T.; Fan, Z.; Qian, W.; Zhang, M.; Shen, X.; Wei, F., "Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors". *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (9), 3041-3045
701. Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J., "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes". *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (4), 1392-1401
702. Lee, Y. R.; Raghu, A. V.; Jeong, H. M.; Kim, B. K., "Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method". *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210* (15), 1247-1254
703. Lee, W. D.; Im, S. S., "Thermomechanical properties and crystallization behavior of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites prepared by In-situ polymerization". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2007**, *45* (1), 28-40
704. Xu, Y.; Wang, Y.; Liang, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wan, X.; Chen, Y., "A hybrid material of graphene and poly(3,4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency". *Nano Research* **2009**, *2* (4), 343-348
705. Liang, J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Ma, Y.; Liu, Z.; Cai, J.; Zhang, C.; Gao, H.; Chen, Y., "Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites". *Carbon* **2009**, *47* (3), 922-925

CAPITULO II: MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE POLIANILINA Y NANOTUBOS DE CARBONO

I. ANTECEDENTES

I.1 Composites de nanotubos de carbono con polímeros conductores

Desde el punto de vista de los materiales compuestos, la combinación de nanotubos de carbono con polímeros conductores resulta interesante debido a las llamativas propiedades de ambos materiales. Por otra parte ambos son materiales relativamente novedosos, y la preparación y estudio de sus composites es un campo de investigación en desarrollo, con un número de publicaciones científicas en continuo incremento y una cada vez mayor cantidad de posibles aplicaciones. En teoría los materiales compuestos de CNT y polímeros conductores deberían poseer las propiedades más ventajosas de sus componentes:¹ la alta conductividad, eléctrica y térmica, y la resistencia mecánica de los CNT, así como la procesabilidad, propiedades electroópticas y posibilidades de modulación químicas y redox de los polímeros conductores.²

La preparación de este tipo de composites se ve en principio facilitada por las interacciones π - π entre el sistema π -conjugado de la cadena principal del CP y las paredes de los nanotubos (que también son sistemas π -conjugados). Debido a esto no suele ser necesaria la funcionalización de los CNT para asegurar la fijación del polímero a las paredes del nanotubo. En estos casos se puede considerar que los CNT se encuentran funcionalizados 'no covalentemente', lo cual en ocasiones se puede aprovechar para el procesado de los propios CNT, mejorando la solubilidad y dispersabilidad de los mismos. Esta interacción π - π en ocasiones es lo suficientemente fuerte como para cambiar las propiedades intrínsecas del polímero conductor, tales como el comportamiento eléctrico, la absorción óptica y fotoluminiscencia, la estabilidad térmica, etc. Otro efecto introducido por los nanotubos de carbono es el de 'nanoestructuración' del composite. Los CNT presentan una gran superficie específica disponible para la interacción con el polímero conductor y en algunos casos también contribuyen a aumentar la superficie específica del propio composite, y generar una morfología específica del mismo a escala nanométrica.³

Se han producido composites de CNT con casi todo tipo de polímeros conductores: entre otros polipirroles,⁴⁻⁸ politiofenos,⁹⁻¹⁵ poli(p-fenilenvinilenos)¹⁶⁻²³ y por supuesto

polianilinas. Las ya mencionadas características específicas de la PANI hacen que los materiales compuestos PANI/CNT sean particularmente interesantes y constituyan un caso aparte dentro de los composites poliméricos de nanotubos de carbono por su preparación y propiedades especiales.

En el siguiente apartado se hará una revisión de los aspectos más relevantes de los composites PANI/CNT, basándose en los ejemplos existentes en la literatura.

1.1.1 Materiales compuestos PANI/CNT

El primer ejemplo de composite formado por nanotubos de carbono y polianilina data del año 1999,²⁴ coincidiendo con los primeros ejemplos de composites con otros polímeros conductores como poli(3-octiltiofeno),⁹ poli(*p*-fenilenvinileno)¹⁶ o polipirrol.⁴ Desde entonces hasta la actualidad el número anual de publicaciones acerca de los materiales PANI/CNT ha ido en continua progresión, superando con creces al número de publicaciones sobre composites de CNT con el resto de polímeros conductores. Este hecho pone de manifiesto las ventajas de la polianilina respecto a otros CPs, sobre todo en lo relativo a la facilidad y versatilidad de preparación y alta estabilidad ambiental, que son factores determinantes en las aplicaciones tecnológicas de los materiales compuestos. Entre las aplicaciones potenciales en las que los composites PANI/CNT podrían destacar se han planteado muchas de las ya mencionadas en el capítulo de introducción para CNT y PANI: actuadores electromecánicos, apantallamiento electromagnético, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, sensores químicos, microelectrónica, etc.

La gran variedad de tipos de nanotubos disponibles, junto con las múltiples estrategias de polimerización de la PANI, son la causa de la gran diversidad de composites PANI/CNT. Los CNT empleados pueden ser SWCNT o MWCNT, producidos por CVD, arco eléctrico u otros métodos, y pueden haber sufrido o no un tratamiento tras la producción, desde una simple oxidación hasta una funcionalización compleja. El método de preparación preferido de los composites es la denominada polimerización *in situ* en la que el monómero (anilina) polimeriza en presencia de los CNT, de modo que en teoría se favorece un mejor acoplamiento e interacción de las cadenas de polímero a los CNT, en comparación el método '*ex situ*' que implica la mezcla *a posteriori* de los CNT y la polianilina*. Este método *in situ* además es sencillo y versátil, por ejemplo resulta aplicable en situaciones

* El método de mezcla después de la polimerización se ve dificultado en el caso de la PANI por los problemas que presenta su procesado en estado líquido (es poco soluble y no puede fundirse).

incompatibles con la mezcla homogénea (como por ejemplo la polimerización sobre CNT soportados en un sustrato). En la bibliografía se encuentra una gran diversidad de posibles combinaciones de estrategias sintéticas para estas polimerizaciones de anilina: síntesis por oxidación química o electroquímica, en presencia o ausencia de surfactantes, con ácidos dopantes orgánicos o inorgánicos, diferentes condiciones de reacción, etc. En la Tabla 1 se intenta mostrar la amplia variedad de composites PANI/CNT existentes, en la que las publicaciones sobre el tema han intentado ser agrupadas de un modo simplificado.

Tabla I: Clasificación de los composites PANI/MWCNT presentes en la bibliografía (número de referencia) según el tipo de nanotubo empleado y método de síntesis*

		Sin oxidar	oxidados	funcionalizados
SWCNT	arco	25, 26, 27, 28, 29	30, <u>31</u> , 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40	41
	CVD	8, 42, <u>43</u> , 44, 45, 46, 47, <u>48</u> , <u>49</u> , 50, <u>51</u> , 52, <u>53</u> , <u>54</u> , <u>55</u> , 56, <u>57</u> , 58, 59, <u>60</u> , 61, <u>62</u> , <u>63</u> , 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77	78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88	71, 89
MWCNT	arco	24, 28, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100	101	-
	CVD	44, 50, 95, <u>102</u> , <u>103</u> , <u>104</u> , 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, <u>121</u> , <u>122</u> , 123, <u>124</u> , <u>125</u> , 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, <u>137</u> , 138, <u>139</u> , <u>140</u> , 141, <u>142</u> , <u>143</u> , 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156	157, <u>158</u> , 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, <u>167</u> , 168, 169, <u>170</u> , 171, 172, <u>173</u> , <u>174</u> , 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, <u>188</u> , <u>189</u> , 190, <u>191</u> , 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, <u>203</u> , <u>204</u> , 205, <u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u> , 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, <u>216</u> , 217	218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238

*: Color negro: polimerización in situ química; color rojo: polimerización in situ electroquímica; color azul: mezcla ex situ de PANI y CNT. Si el número tiene dos colores en el artículo referenciado se sintetizaron composites según dos métodos distintos. Letra **negrita**: polimerización en presencia de surfactante; letra subrayada: polimerización en presencia de aditivos (no surfactantes), ya sean polímeros, sales metálicas, biomoléculas, etc.; *letra cursiva*: composites de CNT con derivados de PANI.

El tipo de nanotubo más empleado es con diferencia el MWCNT de CVD frente a los SWCNT o los nanotubos producidos por el método de arco eléctrico. Los MWCNT de CVD se producen y comercializan a gran escala, y su precio es comparativamente mucho

más bajo que el de los SWCNT. En el caso de nanotubos producidos por arco eléctrico la escasez relativa de ejemplos de composites con PANI se explica por la limitada distribución comercial de los mismos, en la mayor parte de los casos los nanotubos de arco son producidos en centros de investigación. A pesar de esto los CNT de arco eléctrico son empleados por presentar la ventaja de una mayor perfección estructural, máxime en el caso de los MWCNT de arco que no contienen impurezas metálicas. Dado que ningún productor comercial asegura la distribución continuada de un producto homogéneo y de pureza constante, los MWCNT de arco empleados en esta tesis fueron producidos en nuestro propio reactor aprovechando la experiencia existente en el grupo de investigación con este método de producción.

En los casos en los que la oxidación se realiza por la vía electroquímica *in situ* los CNT se depositan o inmovilizan sobre un electrodo de un material conductor e inerte, de modo que la PANI polimerice en la superficie de los CNT. Esto constituye una ventaja al no ser necesaria la dispersión de los CNT en el medio de reacción y permite la fabricación de algunos dispositivos tales como sensores. Las principales limitaciones de la polimerización electroquímica son la baja cantidad de material producido y la necesidad de separar el producto del electrodo para llevar a cabo algunos tipos de caracterización.

En gran parte de los ejemplos el composite PANI/CNT se prepara con nanotubos previamente oxidados, lo cual suele favorecer la separación y dispersión de los mismos en el medio acuoso de polimerización a expensas de una degradación, muchas veces no cuantificada, de las propiedades intrínsecas de los nanotubos. Además esta oxidación habitualmente no se limita a una purificación para la eliminación de metales sino que se puede considerar una funcionalización para crear grupos hidrofílicos en toda la estructura de los CNT, lo cual afecta negativamente a propiedades como su conductividad eléctrica o resistencia mecánica. En los composites en los que no se emplean nanotubos oxidados se suelen introducir modificaciones a la polimerización *in situ* que favorezcan la dispersión de los CNT en el medio de reacción tales como el participación de surfactantes u otros aditivos.

En algunos ejemplos emplean CNT funcionalizados covalentemente (con grupos funcionales diferentes a los ácidos carboxílicos introducidos por simple oxidación) para mejorar la compatibilidad de los CNT con la polianilina o con el disolvente, en el caso de producirse el composite por mezcla '*ex situ*'. Mediante estos grupos funcionales también se ha abordado la formación de enlaces covalentes con las cadenas de polianilina, formando una especie de copolímero de injerto MWCNT-graft-PANI.

Otra estrategia implica la combinación de los CNT con derivados de PANI, polímeros en los que en la cadena de polianilina se han sustituido hidrógenos (bien del anillo aromático, bien del nitrógeno) por grupos funcionales en muchos casos hidrofílicos para promover la solubilidad en agua. Estos polímeros pueden prepararse por polimerización oxidativa (química o electroquímica) de derivados de anilina o por modificación química de la propia polianilina. En muchas ocasiones se trata realmente de copolímeros de PANI, puesto que en su estructura se alternan unidades repetitivas de anilina y del derivado de anilina. La introducción de grupos funcionales específicos también se ha aprovechado para la fabricación de sensores químicos.

Asimismo se puede distinguir entre los trabajos publicados que en los composites producidos tienen una baja o alta proporción de CNT. En el caso de los composites con baja proporción de CNT normalmente se pretende dispersar homogéneamente una cantidad relativamente pequeña de nanotubos en la matriz de polianilina. Cuando se producen composites con una alta proporción de CNT el objetivo suele ser el de añadir a los nanotubos un recubrimiento de polianilina de espesor variable. Desde un punto de vista práctico se podría decir que en los composites del primer grupo se producen con la finalidad de modificar las propiedades de la PANI como material y en los composites del segundo grupo las de los CNT. Existen excepciones que no encajarían en ninguno de estos grupos, como es el caso de los materiales que se exponen en el trabajo de esta tesis, los cuales abarcan un amplio intervalo de composiciones.

A pesar de las diferencias, la motivación detrás de la producción de composites PANI/CNT ha sido casi siempre la combinación de las propiedades 'estáticas' de los CNT con las propiedades 'dinámicas' de la PANI. Por propiedades 'estáticas' de los CNT se entienden las excepcionales propiedades físicas de los mismos (conductividad eléctrica y térmica, resistencia mecánica, estabilidad térmica, etc.) que no suelen verse afectadas en las condiciones de trabajo habituales. Por el contrario las propiedades de la PANI serían 'dinámicas' por verse notablemente afectadas por factores ambientales como la acidez del medio, potencial electroquímico, temperatura, luz, etc. Esta capacidad de modulación de las propiedades de la PANI se suele mantener en los composites, por ejemplo de un mismo composite PANI/CNT se pueden obtener composites de PANI-ES conductora, PANI-EB soluble, PANI-LE fluorescente, etc. Se puede decir que estas propiedades 'dinámicas' complementan a las ya de por sí excepcionales propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbono, así pues los composites PANI/CNT constituyen un paso más en el desarrollo del campo de los nanomateriales.

Evidentemente no todo son ventajas y existen ciertos problemas que dificultan la preparación y el procesado de estos materiales compuestos. El primer problema afecta a la preparación de los composites PANI/CNT, y viene dado por la mala dispersabilidad de los CNT en disolventes acuosos, ya que precisamente el medio de reacción para la polimerización de PANI es una disolución acuosa. Esto afecta sobre todo a los composites en los que se pretende conseguir una distribución homogénea de los CNT en la matriz polimérica. Esta es la razón por la cual en muchas ocasiones se emplean CNT oxidados o funcionalizados, con el fin de hacerlos menos hidrofóbicos, facilitar la dispersión previa de los mismos en el medio de reacción y evitar su agregación en el transcurso de la polimerización. Como se ha dicho esta funcionalización en principio no es deseable ya que supone la alteración de la estructura de las paredes de los CNT (lo cual conlleva un empeoramiento de las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los CNT) y no es estrictamente necesaria para asegurar la interacción de la polianilina con los CNT, que ya es lo suficientemente buena con las paredes de los nanotubos sin funcionalizar. Sin recurrir a la funcionalización la dispersión de los CNT también puede ser mejorada con la adición de surfactantes al medio de reacción, así como con mediante la aplicación de ultrasonidos.

Sin embargo el principal problema de estos materiales es el procesado de los mismos, que tiene su origen en las propias dificultades de procesado que presentan tanto la PANI como los CNT. Como ya se ha comentado los CNT son materiales con los que es difícil trabajar, con una gran tendencia a la agregación causada por las fuertes interacciones atractivas no covalentes. Las interacciones no covalentes de las paredes de los CNT con las cadenas de polímero conductor en principio favorecen la ruptura de las interacciones CNT-CNT y facilita su procesado, el inconveniente en este caso es que la polianilina también presenta unas fuertes interacciones entre las cadenas de polímero en estado sólido, que son el motivo de su baja solubilidad y fusibilidad. La incorporación de CNT en la PANI no mejora el procesado de la misma, puesto que éstos tienden a aglomerar polianilina a su alrededor. Existen diversas estrategias para mejorar el procesado de los composites, dirigidos principalmente a mejorar la solubilidad o la dispersabilidad, ya que el procesado en fundido es descartable a efectos prácticos*. En el capítulo de introducción a la polianilina se han comentado las vías para mejorar la solubilidad de la polianilina, ya sea en disolventes orgánicos o acuosos. Algunas de las estrategias implican la participación de

* Para procesar los composites PANI/CNT en fundido habría que incorporar algún polímero termoplástico en proporción mayoritaria, con lo que el material pasaría a ser un composite ternario.

dopantes orgánicos, o la preparación de derivados solubles de polianilina y copolímeros de polianilina, en la literatura se encuentran describen composites de CNT con este tipo de polímeros que resultan solubles en agua o disolventes orgánicos.

Se puede considerar que las soluciones de estos composites de polímeros solubles son en realidad mezclas ternarias disolvente–polímero–CNT, en las que se podrían distinguir tres fases: fase líquida homogénea con polímero en disolución, fase sólida (o al menos agregada) de polímero alrededor de los nanotubos y la fase sólida formada por los nanotubos. En esta mezcla, si resulta estable y no se observa agregación, se establecería un delicado equilibrio entre la fase líquida y la fase polimérica unida a los nanotubos (idealmente separados en forma de nanotubos individuales), del que dependería la estabilidad de los nanotubos en suspensión. Así pues lo correcto es denominar a estas 'soluciones' de composite suspensiones, puesto que son mezclas heterogéneas que contienen partículas completamente insolubles en el medio (los CNT).

Por el contrario en las usualmente denominadas 'suspensiones' de composite el polímero no resulta soluble en el disolvente que lo rodea. Para asegurar la estabilidad y homogeneidad de la suspensión el material debe estar dividido en partículas del menor tamaño posible. Además la interacción entre el composite y el disolvente debe de ser mayor o comparable a la interacción existente entre partículas de composite, en caso contrario se favorece la agregación de dichas partículas con la consiguiente aglomeración y precipitación del material. La polianilina, en el estado emeraldina sal con aniones dopantes inorgánicos, tiene la ventaja de ser un polímero hidrofílico pero insoluble en agua, por lo que es un polímero candidato ideal para este tipo de procesado en dispersión. La limitación de la PANI viene dada por la necesidad de reducir el tamaño de sus partículas, dada la tendencia de la misma a formar agregados de gran tamaño durante su síntesis. El descubrimiento durante los últimos años de diversos métodos para controlar la morfología de la polianilina, consiguiendo estructuras de tamaño nanométrico, hace posible pensar en aplicar esta estrategia de procesado en dispersión para los composites PANI/CNT.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo correspondiente a esta parte del trabajo es la preparación de composites polianilina/nanotubo de carbono con un procesado mejorado en disoluciones acuosas respecto a los materiales compuestos descritos en la bibliografía existente. Como

estrategia de partida se tomó el ejemplo ofrecido por las recientemente desarrolladas nanofibras de PANI (comentadas en la sección 1.3.2.11.4 del capítulo I), cuya alta dispersabilidad en agua es debida a la morfología nanoestructurada del polímero. En la preparación de los composites aquí descritos se ha intentado combinar la experiencia existente en el grupo de investigación en la polimerización *in situ* de PANI en presencia de CNT con las posibilidades de control de la nanoestructura que se han descrito recientemente en la síntesis de PANI nanofibrilar. En el planteamiento de este trabajo se supuso que si se conseguía producir un composite en el que la PANI conservara una morfología nanofibrilar dicho material preservaría las interesantes propiedades de ese tipo de PANI, especialmente la alta dispersabilidad en medio acuoso.

Primeramente se optimizaron las condiciones experimentales de preparación de los composites teniendo en cuenta dos criterios: por una parte obtener la máxima dispersabilidad en agua y por otra parte conseguir un método de síntesis aplicable al mayor intervalo posible de composiciones (es decir, un método que sea válido sin modificaciones para producir composites con la mayor cantidad posible de CNT).

Una vez optimizado el método de síntesis se prepararon composites de diferentes composiciones con el objeto de caracterizarlos y estudiar los posibles efectos que la introducción de diferentes cantidades de CNT tienen en los mismos. La caracterización fue dirigida al estudio de las posibles modificaciones en la estructura y propiedades de ambos componentes, PANI y CNT, en los materiales compuestos. La alta dispersabilidad de estos materiales permite realizar su caracterización en estado líquido, en forma de dispersión acuosa, y no solamente en estado sólido, como es el caso habitual de los composites PANI/CNT descritos en bibliografía.

3. PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Síntesis

3.1.1 Producción de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNT) por el método de arco eléctrico

Se escogió este tipo de CNT por su alta calidad estructural y ausencia de catalizadores metálicos, y por la experiencia existente en el grupo de investigación en la producción y caracterización, así como en la fabricación de composites con los mismos. Los MWCNT de arco eléctrico se caracterizan por ser especialmente rectos, con las paredes de los nanotubos concéntricos que lo forman muy grafitizadas (con muy pocos defectos estructurales). Además en la producción de este tipo de nanotubos no es necesaria la participación de catalizadores de ningún tipo. Pese a la calidad de estos MWCNT el método de producción no permite alcanzar un control preciso de las características de los mismos, dado que se pueden modificar unos pocos parámetros experimentales. De hecho los MWCNT producidos presentan generalmente una amplia distribución de tamaños (tanto longitud como diámetro) y número de capas. Para la producción se empleó el reactor de descarga de arco eléctrico existente en el *Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología* del Instituto de Carboquímica, mostrado en la Figura 1.

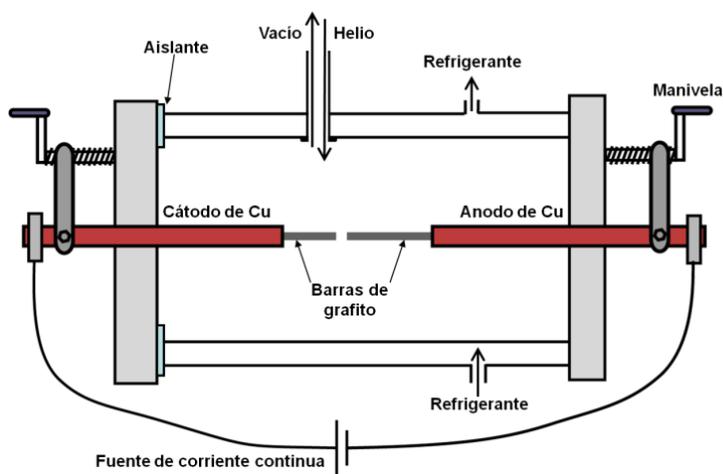


Figura 1: Representación esquemática del aparato para la producción de nanotubos de carbono por el método de arco eléctrico.

El reactor es básicamente un cilindro hueco que consta de dos partes aisladas eléctricamente, que son conectadas a los dos electrodos opuestos de una fuente de corriente continua de alta intensidad. En la parte interior de los dos extremos del reactor existen barras de cobre alineadas que pueden deslizarse horizontalmente aproximando o alejando sus extremos. En esas dos barras de cobre se acoplan barras cilíndricas de grafito puro, de 13 mm de diámetro. El interior del reactor se purga creando una atmósfera inerte de helio manteniendo una presión de 660 mbar. Tanto las paredes del reactor como las barras de cobre están huecas y a través de ellas se hace circular agua corriente que actúa como refrigerante durante el proceso de descarga. La fuente de corriente continua se conecta, y a continuación se aproximan las barras de cobre de modo que los electrodos de grafito entren en contacto directo, momento en el que se establece la descarga de arco eléctrico, que se mantiene cuando los electrodos se vuelven a alejar a cierta distancia. Entre los electrodos, debido a la alta temperatura que produce el arco eléctrico se genera un plasma localizado que puede observarse a través de una pequeña ventana del reactor*. En las condiciones de producción de MWCNT se establece entre los electrodos una diferencia de potencial de unos 25 V, y circula una corriente de 60 A, por lo que en ningún momento se establece el contacto eléctrico entre los dos barras en los extremos del reactor. Controlando la distancia entre electrodos y la potencia suministrada por la fuente de corriente se consigue estabilizar el plasma y el proceso continuo de sublimación del grafito en el ánodo y deposición de material carbonoso en el cátodo. Se intenta mantener durante el máximo tiempo posible esta situación de plasma estable y sublimación continua, hasta que se consume todo el grafito del ánodo posible o hasta que se desestabiliza el sistema. Las causas de esta 'desestabilización del sistema' suelen ser un desalineamiento de los electrodos durante el proceso o un crecimiento irregular o asimétrico del depósito en el cátodo, en ambos casos se pierde la disposición vertical y paralela de las superficies enfrentadas de los electrodos lo cual hace muy difícil controlar el proceso de sublimación-deposición por lo que se recomienda interrumpir el experimento desconectando la corriente eléctrica.

Tras dejar enfriar el sistema se procede a recoger el depósito formado en el cátodo, que debería tener un aspecto similar al de un cigarrillo de un diámetro parecido al electrodo de grafito en el que se ha depositado. El exterior del 'cigarrillo' está formado por un material grafitico duro mientras que el interior es un material blando formado mayoritariamente por nanotubos de carbono de capa múltiple. En la zona central del depósito en ocasiones

* La ventana del reactor es de vidrio ahumado, ya que la intensidad de la luz del plasma es excesivamente alta. Además por precaución es necesario protegerse los ojos con vidrio de soldador.

también se encuentran partículas duras material grafitico que son fácilmente separables del material blando. Extrayendo con cuidado el material blando del interior del depósito se obtiene el material de partida que en esta sección, a no ser que se especifique lo contrario, se denominará MWCNT. El material MWCNT está formado principalmente por nanotubos de carbono de capa múltiple, con las características habituales de los MWCNT producidos por arco eléctrico (rectos, paredes sin defectos, longitud de micras y número de capas variable) sin prácticamente nada de impurezas en forma de carbono amorfo y con pequeñas cantidades de nanopartículas poliédricas grafiticas.

3.1.2 Síntesis de nf-PANI y los composites nf-PANI/MWCNT.

3.1.2.1 Elección del método de síntesis

Como se comentó en la sección 1.3.2.11.4 del capítulo I, existen diversas estrategias sintéticas para conseguir la morfología nanofibrilar de la PANI. De entre éstas se eligieron las tres que presentaban menos dificultades sintéticas y parecían más compatibles con la introducción de MWCNT en el proceso de polimerización *in situ*: la polimerización con adición rápida de oxidante, la polimerización bajo ultrasonidos y la polimerización interfacial. Se ensayaron diferentes polimerizaciones tanto como para la producción de polianilina como composites polianilina-MWCNT. En estas polimerizaciones se partió de la misma cantidad de anilina, oxidante y MWCNT (un 5% en peso respecto a la anilina), las condiciones experimentales de detallan a continuación*.

Método 01: polimerización en presencia de ultrasonidos

Para PANI-01:

Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de una disolución de HCl 1M en un matraz de 50 ml en un baño de ultrasonidos.

* Para cada método el procedimiento difiere en los primeros pasos según se produzca PANI (materiales PANI-OX) o composites con MWCNT (materiales PANI-OX/5M), mientras que la segunda parte es común.

Para PANI-01/5M:

Se dispersaron 15 mg de MWCNT en 10 ml de una disolución acuosa de HCl 1 M en un matraz de 50 ml en un baño de ultrasonidos. Manteniendo el matraz en dicho baño se añadieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) a la dispersión.

Se preparó una disolución de 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Aldrich) en 10 ml de disolución HCl 1M. La disolución de oxidante se añadió lentamente por goteo sobre la dispersión en el matraz mediante un embudo de adición durante el periodo de 20 minutos, manteniendo la sonicación. Al cabo de 2 horas contadas desde el inicio de la adición se filtró la mezcla de reacción, lavándola posteriormente primero con disolución de HCl 1M y luego con etanol y acetona. El producto filtrado, con el color verde característico de la PANI-ES, se secó a vacío durante un día a temperatura ambiente.

Método 02: polimerización en presencia de ultrasonidos con adición rápida de oxidante

Para PANI-02:

Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de una disolución de HCl 1M en un matraz de 50 ml en un baño de ultrasonidos.

Para PANI-02/5M:

Se dispersaron 15 mg de MWCNT en 10 ml de una disolución de HCl 1 M en un matraz de 50 ml en un baño de ultrasonidos. Manteniendo el matraz en dicho baño se añadieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) a la dispersión.

Se preparó una disolución de 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Aldrich) en 10 ml de disolución HCl 1M. La disolución de oxidante se añadió de una sola vez asegurando la mezcla completa de la disolución añadida en la dispersión. La mezcla de reacción se mantuvo bajo sonicación y al cabo de 2 horas se filtró la mezcla de reacción, lavándola posteriormente primero con disolución de HCl 1M y luego con etanol y acetona. El producto filtrado, con el color verde característico de la PANI-ES, se secó a vacío durante un día a temperatura ambiente.

Método 03: polimerización con adición rápida de oxidante

Para PANI-03:

Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de una disolución de HCl 1M en un matraz de 50 ml.

Para PANI-03/5M:

Se dispersaron 15 mg de MWCNT en 10 ml de una disolución de HCl 1 M en un matraz de 50 ml en un baño de ultrasonidos. Se añadieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) a la dispersión y a continuación se extrajo el matraz del baño de ultrasonidos.

Se preparó una disolución de 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈, Aldrich) en 10 ml de disolución HCl 1M. Se añadió la disolución de oxidante de una sola vez asegurando la mezcla completa de la disolución añadida en la dispersión. La mezcla de reacción se mantuvo en reposo y al cabo de 2 horas se filtró la mezcla de reacción, lavándola posteriormente primero con disolución de HCl 1M y luego con etanol y acetona. El producto filtrado, con el color verde característico de la PANI-ES, se secó a vacío durante un día a temperatura ambiente.

Método 04: polimerización interfacial

Para PANI-04:

Se preparó una disolución de 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈, Aldrich) en 10 ml de disolución acuosa de HCl 1M en un vaso de precipitados de 50 ml. Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de tolueno, esta disolución se vertió cuidadosamente sobre la anterior, formando un sistema bifásico con la disolución orgánica en la parte superior.

Para PANI-04/5M:

Se dispersaron 15 mg de MWCNT en 10 ml de una disolución de HCl 1 M en un vaso de precipitados de 50 ml en un baño de ultrasonidos. En esta dispersión disolvieron 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈, Aldrich). Se preparó una disolución de 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de tolueno. La dispersión con MWCNT se extrajo del baño de ultrasonidos, y en reposo a ésta se le añadió la disolución de anilina en tolueno vertiéndola cuidadosamente sobre la anterior, de modo que se forme un sistema bifásico con la disolución orgánica en la parte superior.

El sistema bifásico se dejó en reposo, observándose como la polianilina formada en la interfase difunde gradualmente descendiendo hacia la fase acuosa. Al cabo de 2 horas se filtró la mezcla de reacción, lavándola posteriormente primero con disolución de HCl 1M y luego con etanol y acetona. El producto filtrado, con el color verde característico de la PANI-ES, se secó a vacío durante un día a temperatura ambiente.

Método 05: polimerización interfacial 'inversa'

Para PANI-05:

Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de cloroformo en un vaso de precipitados de 50 ml. Se preparó una disolución de 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)S₂O₈, Aldrich) en 10 ml de disolución acuosa de HCl 1M, esta disolución se vertió cuidadosamente sobre la anterior, formando un sistema bifásico con la disolución acuosa en la parte superior.

Para PANI-05/5M:

Se disolvieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich) en 10 ml de cloroformo en un vaso de precipitados de 50 ml. Se preparó una dispersión de 15 mg de MWCNT en 10 ml de una disolución de HCl 1 M con la ayuda de sonicación. A esta dispersión se añadieron 256 mg (1,12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)S₂O₈, Aldrich). Esta dispersión se vertió cuidadosamente sobre la disolución de anilina, formando un sistema bifásico con la disolución acuosa en la parte superior.

El sistema bifásico se dejó en reposo, observándose como la polianilina formada en la interfase difunde gradualmente ascendiendo hacia la fase acuosa. Al cabo de 2 horas se filtró la mezcla de reacción, lavándola posteriormente primero con disolución de HCl 1M y luego con etanol y acetona. El producto filtrado, con el color verde característico de la PANI-ES, se secó a vacío durante un día a temperatura ambiente.

En todas las reacciones se obtuvo polianilina de alta pureza en forma de emeraldina sal con cloruro como contraión. Los análisis elementales descartaron la presencia de azufre en los materiales y por lo tanto la posible persistencia de aniones sulfato o peroxodisulfato en la PANI-ES que no hubieran sido eliminados en el lavado. Se realizaron dispersiones acuosas de los materiales obtenidos en forma de polvo para comparar la calidad y homogeneidad de las dispersiones. Para ello los materiales fueron simplemente añadidos a cierta cantidad de agua y la mezcla se sumergió en un baño de ultrasonidos. Todos los métodos produjeron polianilinas aceptablemente dispersables en agua, sin embargo sólo con el método 02 se consiguió un material compuesto (PANI-02/5M) que diera dispersiones estables y homogéneas en agua. A continuación se comentan los casos particulares de cada dispersión:

Método 01: la polianilina PANI-01 resultó parcialmente dispersable en agua, dando dispersiones de color verde con sonicación pero de poca estabilidad observándose la deposición rápida de parte del material. La imagen de SEM muestra que el material contiene partículas fibrilares de tamaño nanométrico, pero también partículas de mayor tamaño y aspecto liso. El material compuesto PANI-01/5M no resultó dispersable en agua tras sonicación, solamente una parte del material parece dispersarse homogéneamente mientras el resto permanece en forma de partículas visibles en suspensión, que no se disgregan aparentemente con el tiempo. La imagen SEM muestra que la morfología del PANI-01/5M difiere de PANI-01, no sólo se aprecia la presencia de MWCNT sino que la PANI no parece estar igualmente nanoestructurada. Al parecer la polianilina forma partículas más grandes que engloban y aglomeran a los nanotubos, estas partículas en dispersión no se disgregan fácilmente y no resultan estables en suspensión.

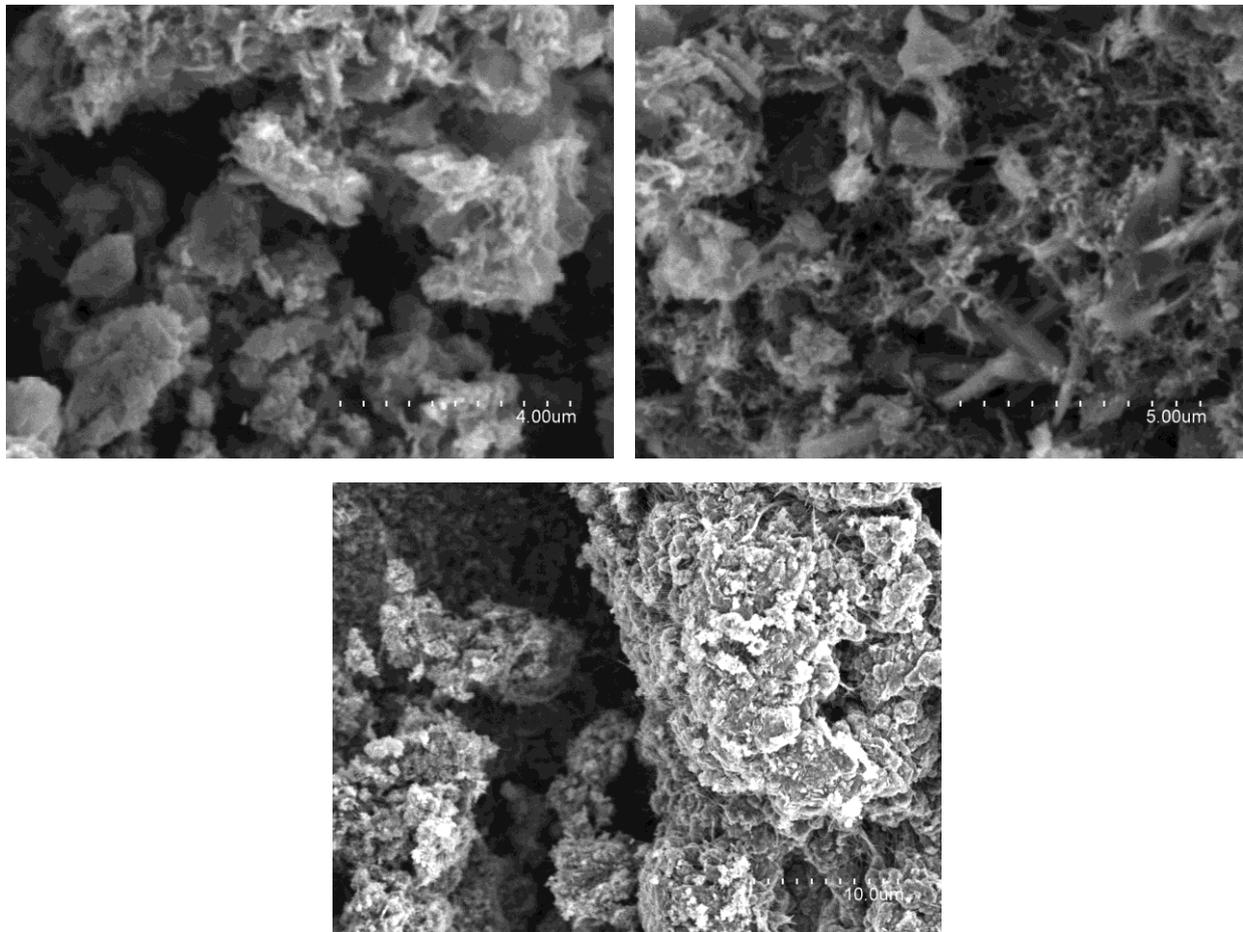


Figura 2: Imágenes de SEM de PANI-01 (arriba) y PANI-01/5M (abajo).

Método 02: el material PANI-02 es fácilmente dispersable en agua, forma dispersiones verdes homogéneas tras poco tiempo de sonicación. La morfología es claramente nanoestructurada y fibrilar como se muestra en la imagen de SEM. El composite PANI-

02/5M resulta prácticamente igual de dispersable que PANI-02, dando una dispersión homogénea de color verde intenso, en la que no se aprecian partículas visibles, ni en suspensión ni en forma de precipitado. En la imagen de SEM se aprecia la morfología general observada en PANI-02 con la aparición esporádica de algún MWCNT recubierto parcialmente de polímero. No se observan grandes partículas o bloques de PANI nanoestructurada, o zonas de MWCNT aglomerados. Como se comentará en la discusión de resultados, es concretamente esta morfología la que permite que las dispersiones del material sean homogéneas y estables.

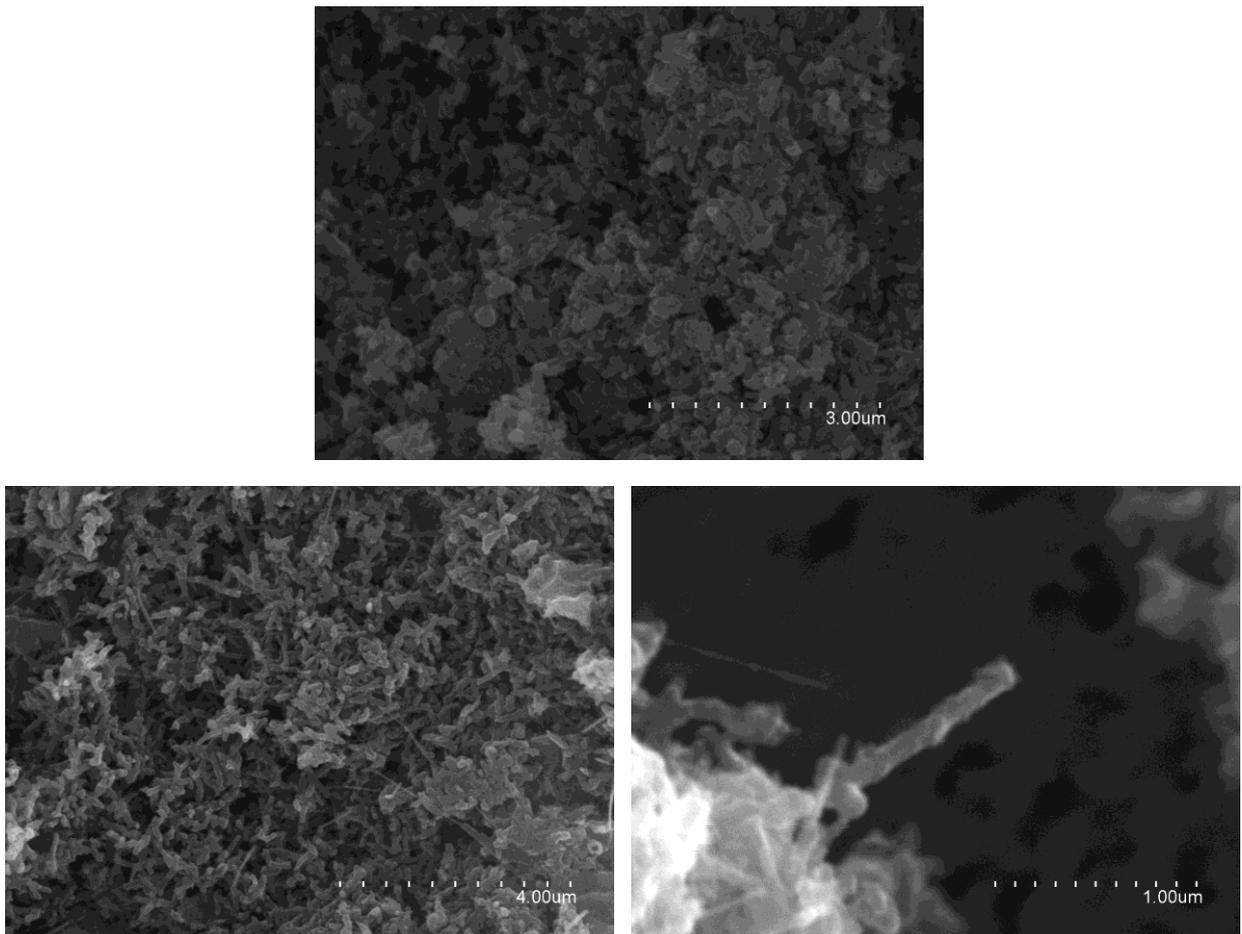


Figura 3: Imágenes de SEM de PANI-02 (arriba) y PANI-02/5M (abajo).

Método 03: la polianilina (PANI-03) resulta fácilmente dispersable en agua como PANI-02. Asimismo la morfología de PANI-03 recuerda la de PANI-02, mostrando una morfología nanoestructurada, aunque con aspecto más globular que fibrilar. En las dispersiones de PANI-03/5M, aunque se dispersa la mayor parte del material en forma de dispersión verde, se observan cierta cantidad de partículas que quedan como precipitado no dispersable. Estas partículas tenían un color más oscuro que el resto del material. Las

imágenes de microscopía electrónica revelaron que los MWCNT en este material no están homogéneamente distribuidos. Existen regiones en las que se encuentran aglomeraciones de MWCNT con PANI depositada y regiones en las que sólo se detecta PANI nanoestructurada. Estos aglomerados de MWCNT que no se han disgregado durante la polimerización *in situ* son los que no se observan como precipitado en la dispersión.

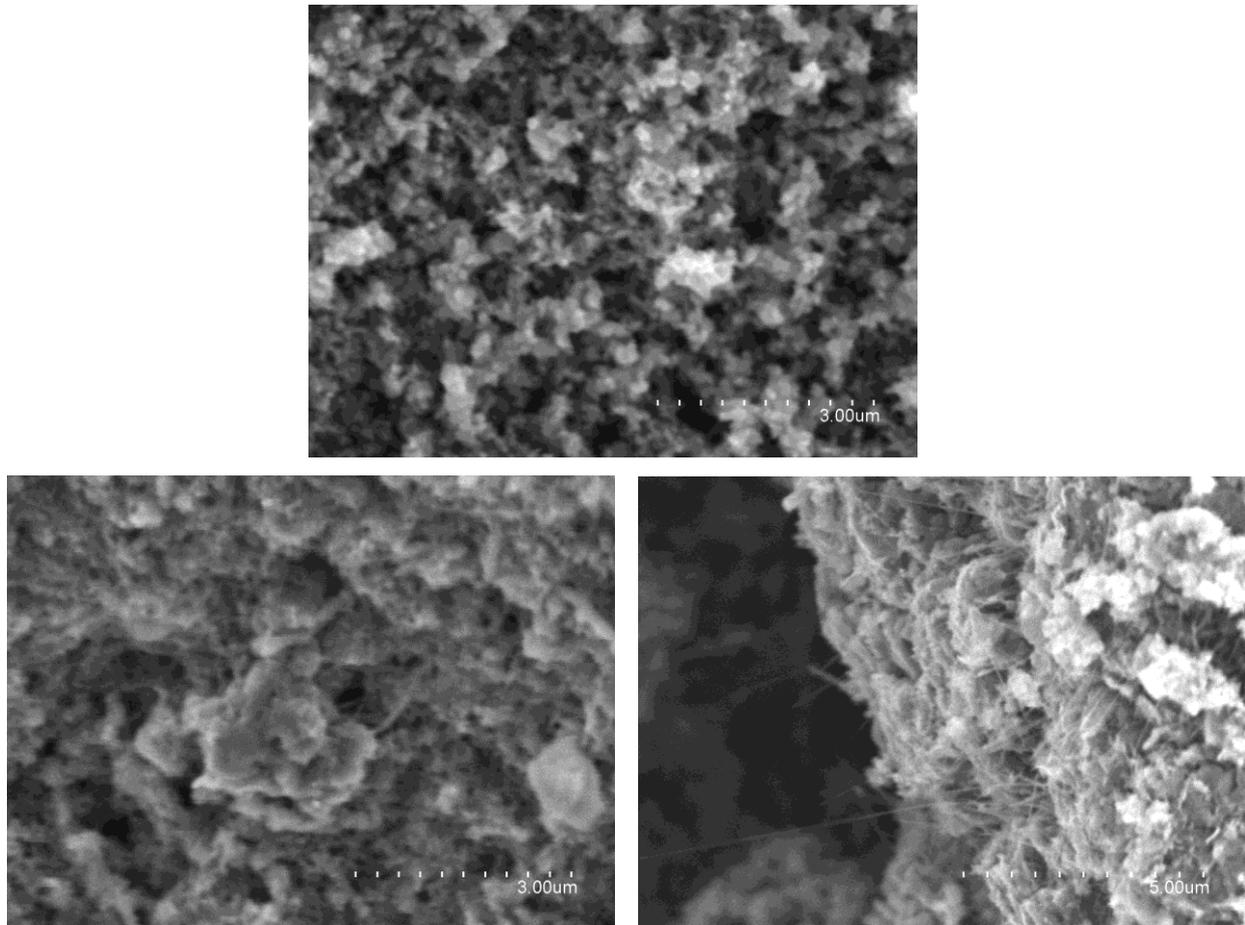


Figura 4: Imágenes de SEM de PANI-03 (arriba) y PANI-03/5M (abajo).

Método 04: las dispersiones del material sin nanotubos (PANI-04) resultan notablemente estables y homogéneas. La morfología en este caso también es nanofibrilar, las estructuras que aparecen parecen más delgadas (o filamentosas) que en los métodos anteriores, lo cual explica la estabilidad de las dispersiones. El material PANI-04/5M sin embargo no conduce a dispersiones homogéneas, se observan agregados que no se disgregan incluso con largos tiempos de sonicación. En las imágenes de SEM se aprecian estos agregados en ocasiones de muy gran tamaño correspondientes a material compacto de MWCNT, con algunos nanotubos sobresaliendo, y también aparece PANI nanofibrilar recubriendo dichos agregados. Aun así esta PANI nanofibrilar se dispersa bien en agua, separándose de los agregados macroscópicos de MWCNT y dando una coloración verde a las dispersiones.

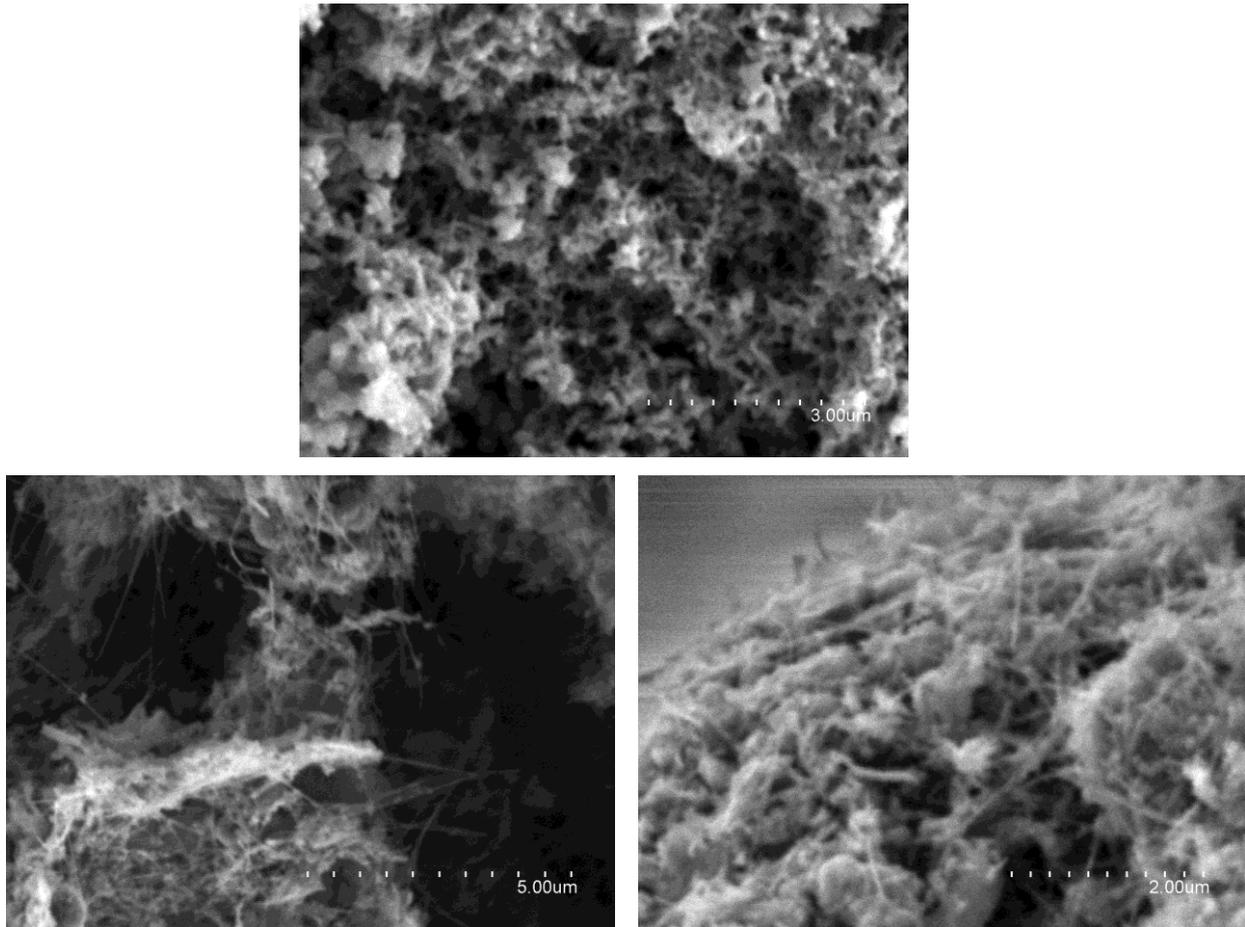
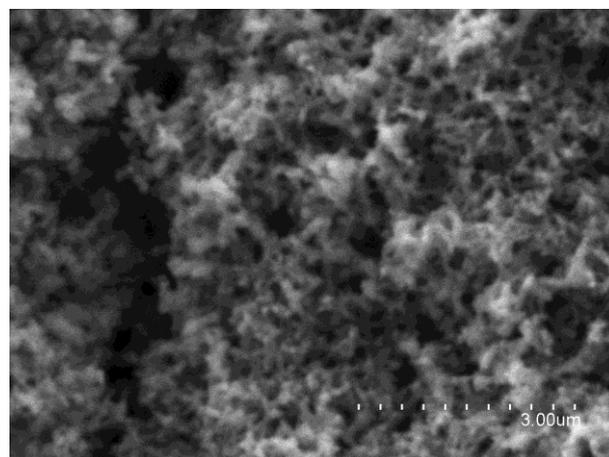


Figura 5: Imágenes de SEM de PANI-04 (arriba) y PANI-04/5M (abajo).

Método 05: la situación es parecida a la encontrada en el método 04, la polianilina (PANI-05) tiene una morfología fibrilar y es fácilmente dispersable en agua, mientras que en PANI-05/5M aparecen agregados no dispersables de MWCNT. En este caso el material compuesto es incluso menos homogéneo, los agregados no suelen aparecer recubiertos de PANI nanofibrilar sino segregados en zonas separadas del material sólido.



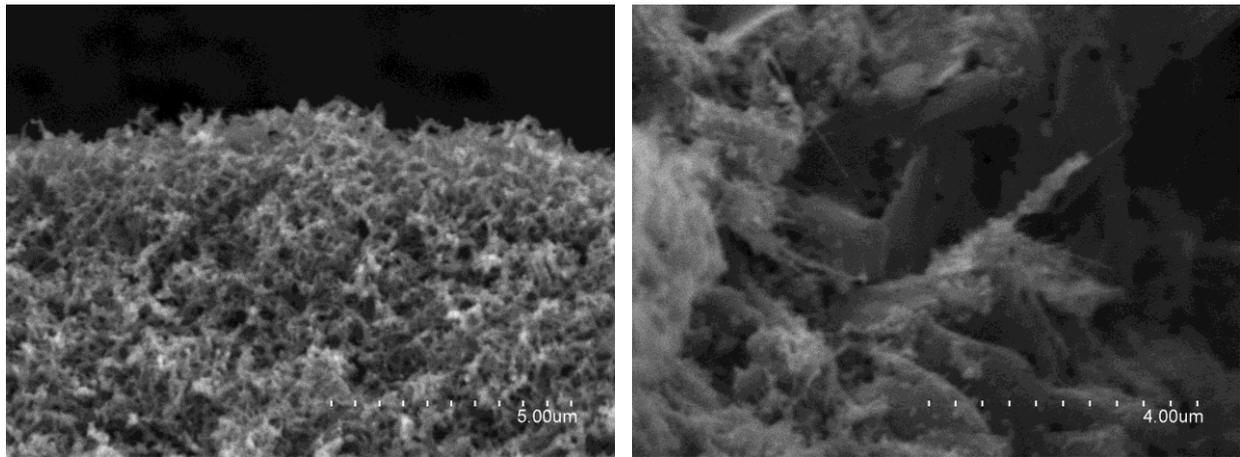


Figura 6: Imágenes de SEM de PANI-05 (arriba) y PANI-05/5M (abajo).

De estos resultados se puede concluir que es necesaria la participación de ultrasonidos durante la polimerización para asegurar la homogeneidad de los composites. Gracias a los ultrasonidos los MWCNT se disgrega y distribuye por el material, cosa que no sucede cuando la polimerización se efectúa en un medio estático, aunque los nanotubos se ‘predispersen’ en el medio de reacción. Aun así los ultrasonidos por sí solos sólo aseguran la buena distribución de los MWCNT en el composite, para conseguir que el material sea dispersable en agua además es necesario que la morfología del material sea nanoestructurada, para que éste pueda disgregarse en partículas de tamaño nanométrico que sean estables en suspensión acuosa. En este caso este tipo de morfología sólo se consigue efectuando la llamada ‘adición rápida’ del oxidante. En el método 01 la adición de oxidante se efectúa lentamente, esto afecta a la cinética de la reacción al haber menor concentración de oxidante. Esto conduciría a la formación de un menor número de puntos de nucleación, que se situarían preferentemente en la superficie de los nanotubos. La adición rápida de oxidante por su parte provoca la formación simultánea de gran cantidad de puntos de nucleación y evita el crecimiento secundario de PANI que es la causa de la morfología granular no nanoestructurada. El método denominado 02, que combina la adición rápida con la sonicación durante la polimerización, fue el elegido para producir los composites PANI/MWCNT dispersables en agua de los que se hablará de ahora en adelante.

3.2.1.2 Elección de las condiciones de reacción

Una vez escogido el método de síntesis se realizó un estudio para afinar las condiciones de reacción óptimas para que los composites producidos cumplan los requisitos ya

comentados: máxima dispersabilidad y máxima carga posible de nanotubos. Entre las condiciones de reacción que pueden ser modificadas se cuentan la temperatura, concentración de reactivos, tiempo y volumen de reacción y potencia de sonicación. También se puede introducir un tratamiento previo de los reactivos, o variar el orden de adición de éstos.

Se encontró que se obtenía una mejor segregación de los MWCNT en el composite si se efectúa un paso de dispersión previa de los MWCNT en la disolución acuosa de anilina en medio ácido. Algunos trabajos publicados aseguran que los cationes anilinio existentes en medio ácido actúan como surfactantes (el anillo aromático actuando como parte hidrofóbica y el grupo amonio como parte hidrofílica) ayudando a dispersar los nanotubos de carbono. Por comodidad se mantiene la mezcla anilina/MWCNT en el matraz de reacción bajo ultrasonidos, y a ésta mezcla se añade la disolución de oxidante, momento que se toma como inicio de la reacción.

La reacción de polimerización oxidativa de anilina es intrínsecamente exotérmica, si la mezcla de reacción es mantenida sin refrigeración externa la temperatura asciende después del periodo de iniciación. Además si la reacción es mantenida en un baño de ultrasonidos la temperatura asciende progresivamente como es de esperar al transformarse las vibraciones inducidas por ultrasonidos en calor. Dado que la temperatura de polimerización es uno de los factores que pueden afectar a la morfología del material, se ensayaron tentativamente polimerizaciones en distintas temperaturas de reacción. Por motivos de comodidad en el montaje y control de la reacción se escogieron estas tres condiciones experimentales: reacción con refrigeración en baño de agua y hielo (0° C aproximadamente), con refrigeración en agua corriente (15–18 °C aprox.) y sin refrigeración (la temperatura asciende progresivamente hasta unos 45 °C por los efectos ya comentados). En estas tres condiciones se intentaron sintetizar composites con una carga de nanotubos del 30% en peso respecto a la anilina. Los productos en esas tres condiciones se purificaron según lo expuesto en el método 02, y se comprobó la dispersabilidad de los materiales en polvo. Se comprobó que la dispersabilidad en estas tres condiciones aumentaba al aumentar la temperatura de reacción. Esto se puede correlacionar con la morfología del material, se forman nanofibras de menor tamaño al aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo, el producto de la reacción que se mantuvo sin refrigeración presentaba muchas más impurezas (esto se observaba al lavar el material en el filtrado) y el rendimiento de la reacción era menor. También se observaron cambios en el espectro de infrarrojo que hacían sospechar que el producto no se había purificado por completo, o bien que la polianilina sintetizada presentaba más defectos estructurales. La polimerización realizada en torno a

0°C condujo a un mayor rendimiento de reacción pero dado que el composite resultaba menos dispersable se acabó escogiendo la temperatura de reacción de 15–18 °C como temperatura de compromiso.

Se probó a realizar la reacción en dos baños de sonicación distintos de diferente potencia nominal (80 W y 120 W). No se apreciaron cambios en la dispersabilidad ni morfología del material. Sí que se observó que si el volumen de reacción se aumentaba (se cambiaba de un matraz de 100 ml a uno de 250 ml) tanto la dispersión inicial de MWCNT en anilina, como la distribución de MWCNT en el producto final era menos homogénea.

La reacción se detuvo a diferentes tiempos de reacción, comprobándose que a partir de una hora y cuarto de reacción el rendimiento no aumenta apreciablemente, razón por la que la cual se escogió un tiempo de hora y media para todas las polimerizaciones.

La concentración de los reactivos tiene influencia principalmente en la morfología, rendimiento y dispersabilidad final del producto. En principio se pueden modificar las concentraciones de ácido dopante (en este caso HCl), de oxidante (en este caso persulfato de amonio) y de anilina.

La concentración de ácido debe ser lo suficientemente alta como para considerarse presente en exceso respecto a la anilina, de modo que ésta se encuentre en el medio de reacción en forma de cationes anilinio. Tal y como se comentó en el capítulo I, sección 1.3.1.1 las polimerizaciones realizadas a pH más altos que 4 conducen a productos de reacción cuya estructura se aleja de la emeraldina sal, son especies de menor peso molecular que presentan gran cantidad de anillos condensados y una baja conductividad eléctrica. Por otra parte también se ha observado que las polimerizaciones realizadas en las condiciones de producción de nanofibras pero en medios no muy ácidos, en torno a pH=2–3 como sucede con el empleo de ácidos orgánicos débiles, conduce a estructuras de mayor tamaño que las nanofibras, como es el caso de los nanotubos de PANI. Para comprobar este posible efecto se realizó la polimerización de anilina, en las condiciones ya comentadas, en una concentración 0,01M de HCl, que conduce a un pH inicial en la mezcla de reacción ligeramente superior a 2, y se comprobó la formación de estructuras de mayor tamaño que las nanofibras, posiblemente nanotubos de PANI. Las altas concentraciones de ácido dopante además aseguran la presencia de las correspondientes bases conjugadas (Cl^-) como aniones dopantes en la emeraldina sal formada, minimizando la posible ‘contaminación’ con los aniones residuo de la descomposición del oxidante (HSO_4^- , SO_4^{2-}). Por todo esto se mantuvo una concentración inicial de 1M HCl en todas las polimerizaciones comentadas a partir de este momento. La elección de ácido clorhídrico tampoco es gratuita, es un ácido fuerte con lo que se asegura la completa protonación de la

emeraldina, y además resulta lo suficientemente volátil como para que cualquier posible exceso presente en el material sólido pueda ser eliminado fácilmente mediante secado a vacío.

Otro factor crítico en la polimerización de anilina es la relación molar entre oxidante y anilina. En general el rendimiento de reacción tiene un máximo para la relación molar oxidante/anilina que cumple la relación de 2,5 equivalentes redox de oxidante / moles de anilina, en el caso del APS corresponde a una relación molar de 1,25 moles APS / moles anilina. Relaciones menores conducen a un menor rendimiento siendo el oxidante el reactivo limitante y relaciones mayores suelen conducir a menores rendimientos por degradación de la PANI formada, debida a la formación del estado oxidado pernegránilina más susceptible a la hidrólisis que el estado de oxidación intermedio emeraldina. Si se analizan en detalle los procedimientos experimentales de la bibliografía existente sobre la producción de PANI nanofibrilar, se observa que las relaciones molares oxidante/anilina son bastante bajas, casi siempre en el intervalo de 0,25 a 0,5 sin depender del método empleado. En estas condiciones el rendimiento está limitado por la cantidad de oxidante, sin embargo las propiedades de la PANI-ES formada son prácticamente idénticas a las de la PANI formada con relaciones molares más altas. También se ha demostrado que al contrario de lo que se pudiera esperar, el peso molecular promedio del polímero formado es alto y comparable al de la PANI obtenida con mayores rendimientos. Además concentraciones relativamente bajas de oxidante hacen que el ascenso de temperatura producido por la polimerización (en la fase 'autocatalítica' de la reacción que es marcadamente exotérmica) sea menor y se pueda controlar mejor la temperatura de reacción, razón por la que estas condiciones han sido las preferidas en la polimerización 'clásica' de PANI a bajas temperaturas. Para la formación de nanofibras de PANI parece esencial la existencia de un exceso de anilina relativo al oxidante, en la sección de discusión se comentará alguna de las posibles explicaciones. En cualquier caso, por mor del bajo precio de la anilina el sacrificio en el rendimiento de polimerización se compensa con el valor añadido de las nanoestructuras formadas. Se tomó una relación de 0,31 moles de oxidante/moles de anilina que se observó producía un material de las mismas características que el producido en una relación de 0,25, y evidentemente con mayor rendimiento que este.

Por último la concentración de anilina en el medio de reacción parece no afectar a la morfología fibrilar del material formado, siempre que la concentración relativa con respecto al ácido se mantenga baja para no modificar el pH del medio neutralizando dicho ácido. La concentración de anilina empleada en las polimerizaciones fue de 0,16 M, como

compromiso entre una máxima cantidad posible de anilina y una baja concentración respecto al ácido (1 M HCl).

3.1.2.3 Síntesis y purificación de polianilina nanofibrilar y composites con MWCNT

Aquí se describen a continuación las condiciones típicas de reacción, que fueron aplicadas a la síntesis de polianilina nanofibrilar (nf-PANI) y de una serie de composites de PANI nanofibrilar con MWCNT (nf-PANI/XM).

Se añadieron 10 ml de una disolución acuosa de HCl 1 M a un matraz redondo de 50 ml, que se colocó en un baño de ultrasonidos termostatzado* (Bandelin Sonorex Super RK 102H, de 3 litros de capacidad, 120 W de potencia nominal sonicando a 35 KHz). A esta disolución se añadió la cantidad de MWCNT correspondiente, que se especifica en la siguiente tabla:

Tabla 2: cantidad de MWCNT empleada en la polimerización in situ con 0,3 ml de anilina.

Material producido	Cantidad de MWCNT añadida
nf-PANI	0 mg
nf-PANI/1M	3 mg
nf-PANI/5M	15 mg
nf-PANI/10M	30 mg
nf-PANI/20M	60 mg
nf-PANI/30M	90 mg

A la dispersión resultante se le añadieron 0,3 ml (3,29 mmol) de anilina (Aldrich). Tras 5 minutos (en los que se mantuvo la sonicación/refrigeración, como durante todo el tiempo de reacción) se añadieron de golpe 10 ml de una disolución preparada con 256 mg (1.12 mmol) de peroxodisulfato de amonio ((NH₄)S₂O₈, Aldrich) en HCl 1M. La mezcla de reacción (inicialmente incolora, o grisácea en el caso de contener nanotubos) experimenta los cambios de color esperados en la polimerización química de la anilina: primeramente se aprecia una tonalidad azul cian que se oscurece hacia un azul muy oscuro, seguidamente

* Más que termostatzado el baño se puede considerar refrigerado. A través del baño se hacía circular agua corriente (del grifo) de forma continua, consiguiéndose una medida de temperatura estable entre 15 y 18 °C.

aparece un reflejo púrpura metálico en la superficie de la mezcla y en las paredes del matraz y finalmente surge el color verde esmeralda característico de la PANI-ES. Transcurridas 1,5 horas la mezcla de reacción se filtró por succión, el precipitado se lavó sucesivamente con 100 ml de disolución acuosa de HCl 1M, 50 ml de etanol (96%) y 50 ml de acetona. El producto fue secado a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

Deprotonación de los materiales producidos (obtención del estado emeraldina base de PANI).

Se prepararon dispersiones de nf-PANI y los composites nf-PANI/MWNT en agua sonicando 50 mg de material en polvo en 10 ml de agua destilada. Separadamente se preparó una disolución básica disolviendo 10 ml de amoníaco concentrado en agua (al 30%, Aldrich) en 90 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. La dispersión anterior se añadió sobre la disolución básica manteniendo agitación continua, el cambio de color de verde esmeralda a azul oscuro. Transcurridos 10 minutos se procedió a filtrar el sólido, lavándolo abundantemente con agua destilada y luego con etanol. El producto recogido fue secado a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

3.2 Caracterización

3.2.1 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

Las muestras de los materiales en estado sólido fueron pulverizadas con bromuro de potasio (1 mg de muestra en 100 mg de KBr) para la preparación por compresión de pastillas que fueron empleadas en el registro del espectro de absorción en el intervalo de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . El espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) fue un Bruker Vertex 70.

El espectro de absorción en el infrarrojo de los MWCNT en estado sólido muestra una absorción de radiación continua, no aparece ninguna banda de absorción característica en el intervalo de frecuencias medido lo cual concuerda con la ausencia de grupos funcionales en las paredes de los nanotubos. El espectro de nf-PANI es característico del estado emeraldina sal (Figura 7 y Figura 8). En los espectros de los composites nf-

PANI/MWCNT se aprecian las mismas bandas que en *nf*-PANI, sin desplazamientos apreciables en los máximos de absorción. Se hace notar el efecto de la absorción de fondo de los MWCNT en el intervalo de frecuencias medido, pero la intensidad relativa de las bandas correspondientes a la PANI descontando este efecto es idéntica a la de *nf*-PANI. Aparentemente tanto en *nf*-PANI como en los composites existe el mismo tipo de PANI, claramente en el estado emeraldina sal.

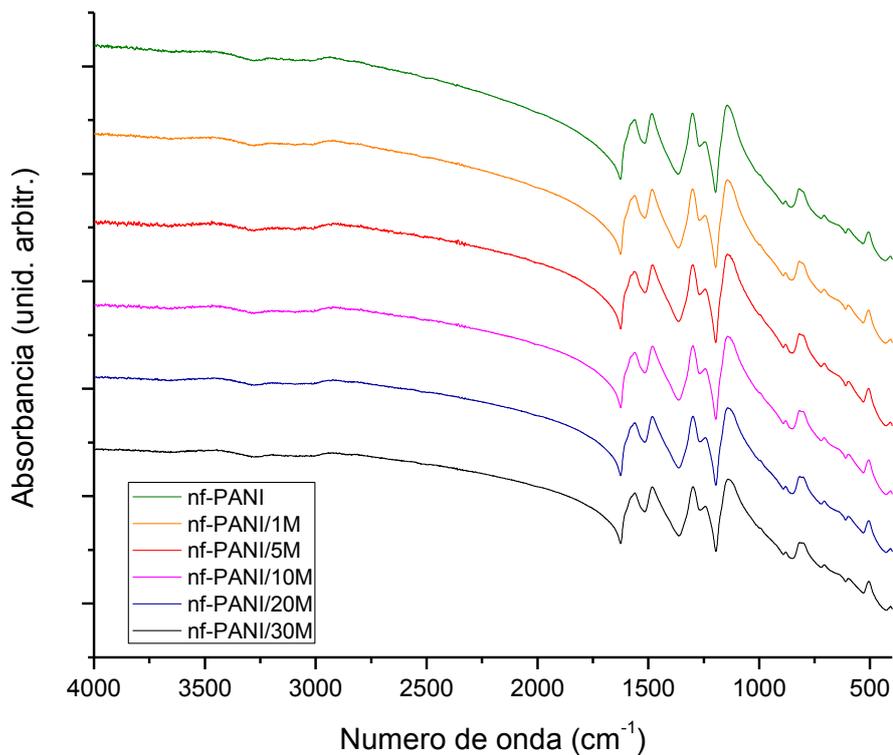


Figura 7: espectros FTIR de los materiales, apilados para mayor claridad.

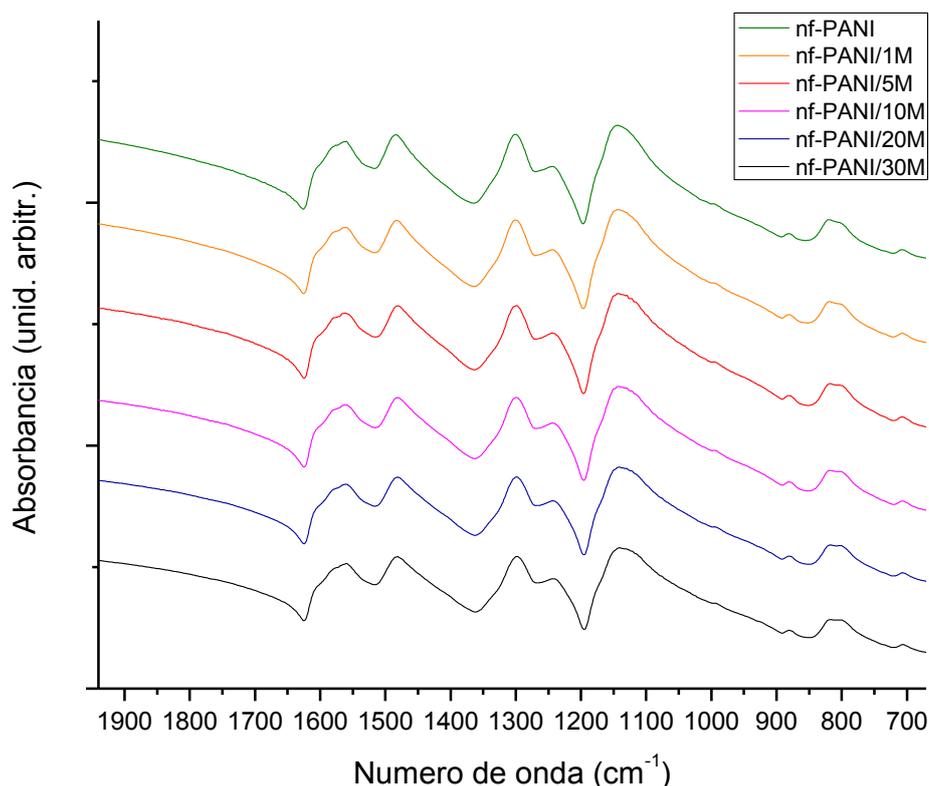


Figura 8: ampliación de la región de 1900 a 700 cm^{-1} de los espectros FTIR de los materiales.

Tabla 3: Asignación de las principales bandas del espectro infrarrojo de ES a modos vibracionales de la estructura de PANI.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación
1608 (hombro)	Tensión C–C anillo(B) –> Activa en Raman ^{*239}
1563	Tensión C–C anillo(Q, SQ)
1482	Tensión C–C anillo(B)
1300	Tensión C–N (B)
1240	Tensión C–N (SQ)
1141 (int)	Deformación $-\text{N}^+(\text{H})=$ y/o def. C–H (en el plano)
879 (muy débil)	Deformaciones C–H (fuera de plano)
818	
801	
706 (muy débil)	Deformación angular C–N–C + def. del anillo
507 (débil)	Deformación C–H (fuera de plano)

Notas: B: anillo bencenoide, Q: anillo quinoide, SQ: anillo semiquinoide. Las expresiones fuera del plano y en el plano se refieren a las oscilaciones de los enlaces según sean perpendiculares o paralelas al plano formado por los 6 átomos de carbono del anillo.

En la Tabla 3 se listan las bandas que aparecen en dichos espectros junto con las correspondientes asignaciones a modos vibracionales de la estructura de la PANI–ES. En general se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión C–C en los anillos,

* Esta absorción aparece en ocasiones en los espectros de infrarrojo de la PANI–ES, y se atribuye a un modo vibracional simétrico de tensión de los anillos en principio activo en Raman pero que se vuelve 'activo' en infrarrojo debido a la anisotropía del entorno de las cadenas en estado sólido.

de tensión C–N, y de deformación de los enlaces, la única banda cuya asignación sigue siendo controvertida es la aquí centrada en 1141 cm^{-1} . Esta absorción, normalmente intensa, se ha asignado bien a un modo de deformación propio de los enlaces circundantes a los nitrógenos cargado positivamente, o bien a un modo de deformación realizado de los enlaces C–H oscilando en el plano del anillo, propio de una estructura en la que la deslocalización de carga en la cadena haya convertido en equivalentes a los enlaces C–H de múltiples anillos. En cualquier caso esta banda es característica del estado emeraldina sal y representativa del dopado del polímero, bien porque implica la introducción de carga positiva en la estructura, o bien porque implica la deslocalización electrónica, y por tanto alta conductividad, en dicha estructura. También se aprecia claramente en los espectros el efecto Fano indicativo del solapamiento con el continuo de absorción de los estados polarónicos, y también indicativo del dopado de la PANI.

Los materiales nf-PANI/MWCNT deprotonados también presentan las mismas bandas características que nf-PANI tras la deprotonación, que corresponden a un estado EB de la PANI (Figura 9 y Figura 10). En la Tabla 4 se muestran las bandas características con sus correspondientes asignaciones.

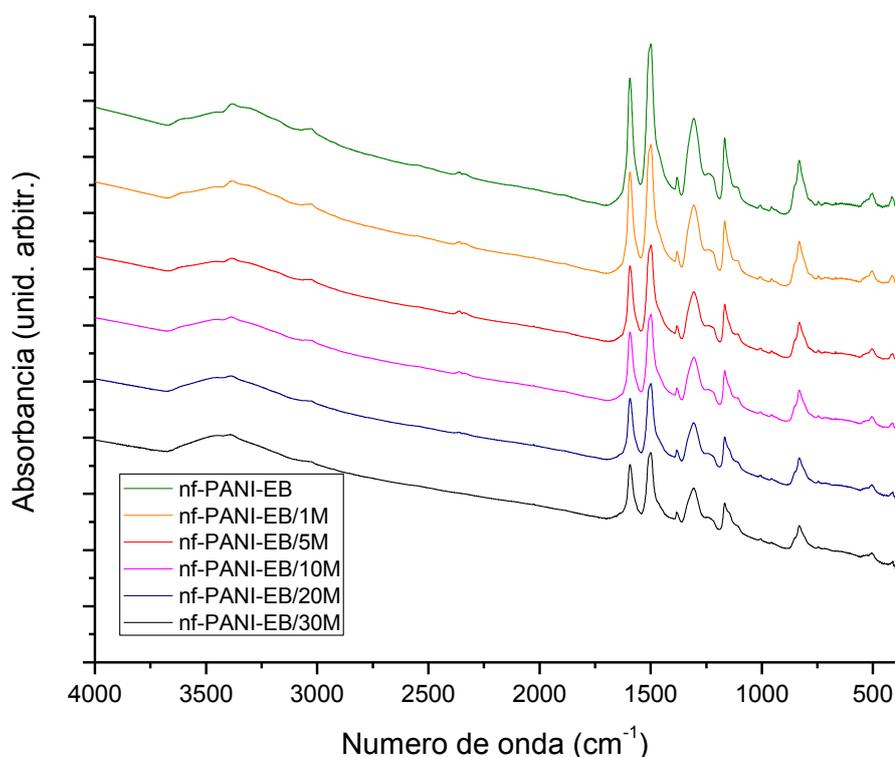


Figura 9: espectros FTIR de los materiales deprotonados, apilados para mayor claridad.

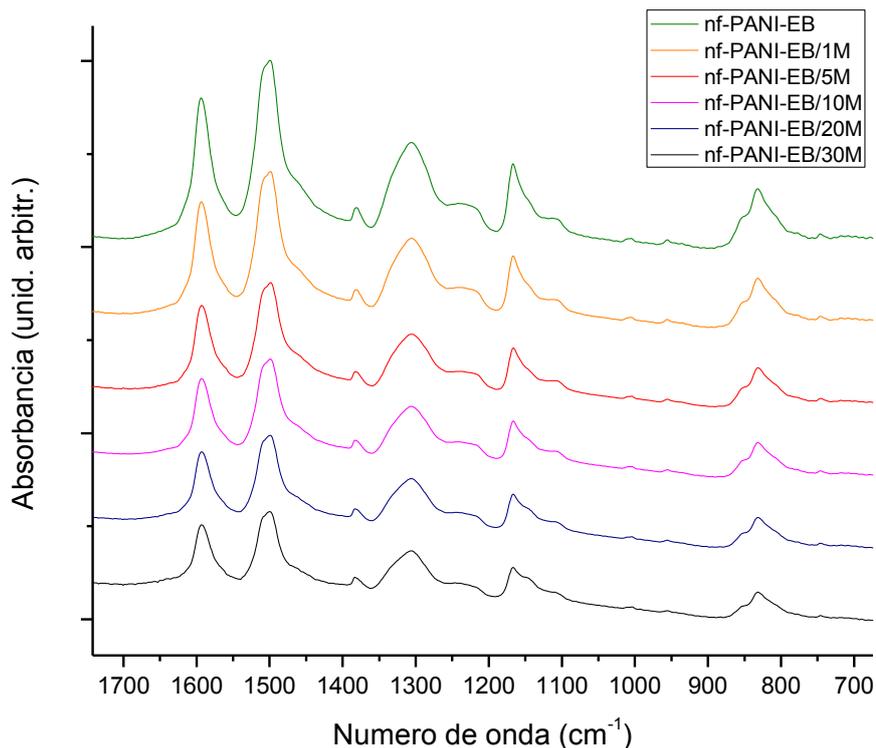


Figura 10: ampliación de la región de 1900 – 700 cm^{-1} de los espectros FTIR de materiales deprotonados.

Tabla 4: Asignación de las principales bandas del espectro infrarrojo de ES a modos vibracionales de la estructura de PANI.

Número de Onda (cm^{-1})	Asignación
1593	Tensión C–C (Q)
1500	Tensión C–C (B)
1382 (débil)	Tensión C–N (Q)
1306	Tensión C–N (B)
1167	Deformaciones C–H (en el plano)
1111 (hombro)	
1005 (muy débil)	
955 (muy débil)	Deformación de anillo (Q)
853 (hombro)	Deformaciones C–H (fuera de plano)
832	
746 (muy débil)	Deformación C–N–C + def. del anillo
504 (débil)	Deformación C–H (fuera de plano)
412 (muy débil)	Deformación C–C–C (fuera de plano)

3.2.2 Espectroscopia Raman

Los MWCNT empleados en la preparación de los composites presentaron un espectro Raman característico de nanotubos altamente grafitizados con poca presencia de defectos

estructurales. Se observan tres bandas principales, la denominada banda D centrada en 1348 cm^{-1} , la banda G a 1581 cm^{-1} y la banda 2D también llamada G' a 2698 cm^{-1} . La banda D se asocia a la presencia de defectos estructurales en estructuras gráficas (se llama D por la palabra *disorder*) mientras que la banda G es propia de un modo de vibración característico del plano gráfico (por ello se llama G, esta nomenclatura se empleó por primera vez en la caracterización del grafito). La intensidad relativa de estas dos bandas se ha empleado extensivamente como indicador del grado de grafitización de los nanotubos. Una relación de intensidades G/D alta es propia de nanotubos altamente grafitizados, como es el caso de estos MWCNT producidos por arco eléctrico (Figura 11). La banda denominada 2D o G' es un sobretono de la banda D, sin embargo no está necesariamente asociado a la presencia de defectos y aparece en estructuras completamente grafitizadas*. La intensidad de esta banda además depende de la frecuencia del laser de excitación, de esta banda no se puede obtener aparentemente más información para este tipo de nanotubos. Además se observa una banda de pequeña intensidad centrada en 2440 cm^{-1} , que aparece en ocasiones en estructuras gráficas (grafito, CNT, grafeno), y se asigna a una combinación de modos de vibracionales y cuya significancia en el caso de los nanotubos no ha sido del todo esclarecida.

La polianilina nanofibrilar presentó ciertas dificultades en el registro de la dispersión Raman debido a la baja conductividad térmica del material. La PANI, que ya de por sí es un pésimo conductor térmico, al encontrarse en forma de partículas de tamaño nanométrico disipa comparativamente mucho peor al reducirse la sección efectiva para la transmisión de calor por unidad de volumen. Dicho de otro modo en este material el calor tiene que transferirse cruzando el material saltando entre las nanofibras individuales a través de las superficies de contacto entre las mismas, con lo que en comparación con un material continuo se reduce la sección y se aumenta el recorrido efectivo para la conducción térmica, lo que equivale a aumentar la resistencia térmica del material†. A pesar de emplear un láser de una longitud de onda (532 nm) cercana al mínimo de absorción de la PANI-ES se comprobó que con las muestras en polvo de nf-PANI no se podía registrar un espectro Raman reproducible a lo largo del tiempo. En los sucesivos espectros se observaba un incremento de la línea base asociado en un principio a un ensanchamiento de las bandas

* Se acepta que esta señal Raman proviene de un proceso de doble resonancia implicando dos fonones independiente de la presencia de defectos en la estructura gráfica.

† También hay que tener en cuenta que al ser un material con alta resistividad térmica y fibroso se dificulta la transferencia de calor al aire circundante (se impide la convección), por el mismo efecto que convierte en excelentes aislantes térmicos a otros materiales altamente porosos y/o fibrosos como el asbesto o la espuma de poliuretano.

Raman, y posteriormente a una evolución del patrón de bandas hasta llegar a un espectro similar al de algunas especies de carbón amorfo. Probablemente al mantener enfocado el láser sobre un punto fijo del material, éste se calentaba de modo que en un principio se observaba la termalización del material como un aumento de la línea base, y el calor acumulado acababa por degradar térmicamente el material. Para evitar este fenómeno se probó a reducir la intensidad del láser con los filtros incorporados en el aparato, pero se comprobó que para evitar la termalización en este tipo de muestras la intensidad del láser no era la suficiente para registrar espectros 'decentes' de polianilina con una relación señal/ruido aceptable. El único modo encontrado de paliar este calentamiento localizado consistió en cambiar la disposición de la muestra, produciendo deposiciones muy finas y en íntimo contacto con el soporte de medida (en este caso portaobjetos de vidrio) para que la favorezca la disipación de calor hacia el sustrato. De este modo se pudo ajustar la intensidad incidente y enfoque del láser para obtener espectros reproducibles con señales Raman inequívocamente propias del material. La deposición fue realizada dispersando cierta cantidad de material en una disolución acuosa ácida y realizando *drop casting* de la misma, los detalles de la preparación y procesamiento de dispersiones se comentarán en la sección 1.1 del capítulo III.

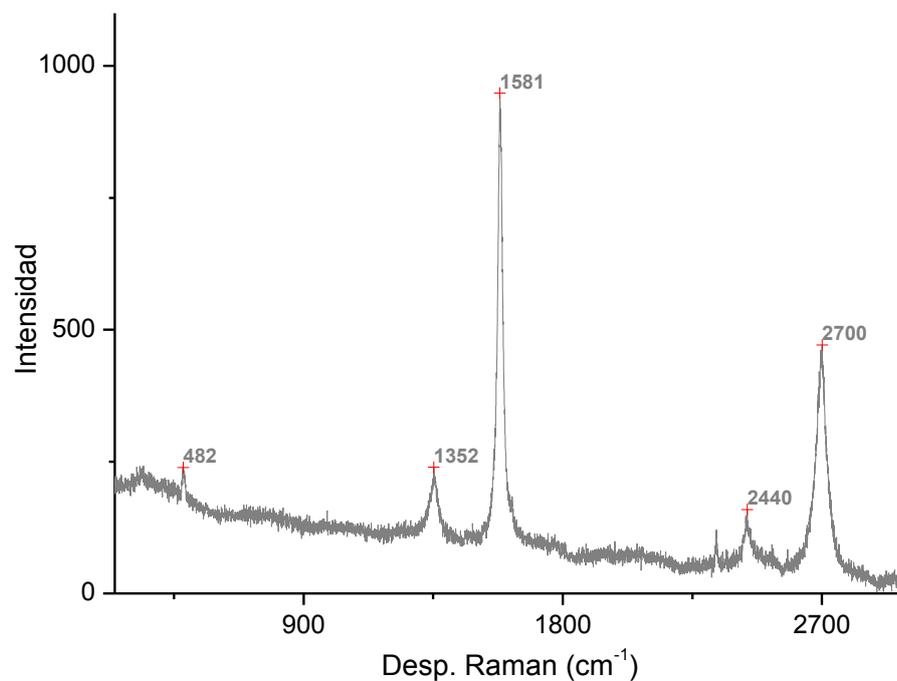


Figura 11: espectro Raman de los MWCNT de arco.

La intensidad relativa de las bandas Raman de la polianilina varían notablemente dependiendo de la frecuencia del láser empleado en la excitación, bandas que a una frecuencia son las más intensas pueden desaparecer en un espectro registrado con un láser de otra frecuencia. En la práctica no existe ninguna frecuencia de excitación láser a la que se puedan obtener espectros con todas las bandas correspondientes a transiciones energéticas de los múltiples modos vibracionales simétricos de la polianilina (en ninguno de sus estados). La longitud de onda de excitación empleada (532,23 nm) no está entre empleadas más habitualmente en los trabajos publicados en la bibliografía sobre el tema, con lo que el patrón de bandas no resulta asimilable al de los espectros allí mostrados. Aun así las bandas que aparecen en los espectros registrados para **nf**-PANI pueden asignarse fielmente a modos vibracionales activos en Raman propios de la polianilina en estado emeraldina sal. En la Tabla 5 se listan los números de onda correspondientes a los desplazamientos Raman del espectro con las consiguientes asignaciones a vibraciones o deformaciones de la polianilina según los artículos publicados con anterioridad.

Tabla 5: asignación de las principales bandas Raman a modos vibracionales de la PANI.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Asignación
1589	Tensión C-C (Q)
1488	Tensión C-N (Q)
1218	Deformación C-N-C
1168	Deformación C-H (en el plano)
776	Deformación anillo (Q)
749	Deformación C-N-C
529	Deformación anillo (Q)
416	Deformación C-H (fuera de plano)

Los composites **nf**-PANI/MWCNT se analizaron en forma de deposición como el material **nf**-PANI, si bien el efecto de termalización de las muestras en polvo se atenuaba con la presencia de MWCNT. La alta conductividad térmica propia de los MWCNT explica la mejor disipación térmica de las muestras con mayor proporción de nanotubos. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 12. La intensidad de la dispersión Raman de la polianilina en estas condiciones es bastante más intensa que la de los MWCNT, como se aprecia en los espectros las señales propias de los MWCNT apenas aparecen, y se ven camufladas por el espectro propio de la emeraldina sal, que es prácticamente idéntico en todos los composites al de **nf**-PANI. Además la señal de mayor intensidad de los MWCNT (la banda G) se solapa con las señales de polianilina en torno a 1550-1600 cm⁻¹,

de modo que en los composites con mayor carga de MWCNT se observa una leve deformación de las bandas de PANI en esa zona. En la región del espectro en torno a 2700 cm^{-1} sobresale modestamente la banda G' de los MWCNT sobre la señal de fondo de la polianilina, de nuevo esto sólo se aprecia en los composites con mayor carga de nanotubos. Analizando detalladamente los espectros Raman de los composites se puede afirmar que no hay cambios relevantes en las bandas características de los dos componentes: PANI-ES y MWCNT.

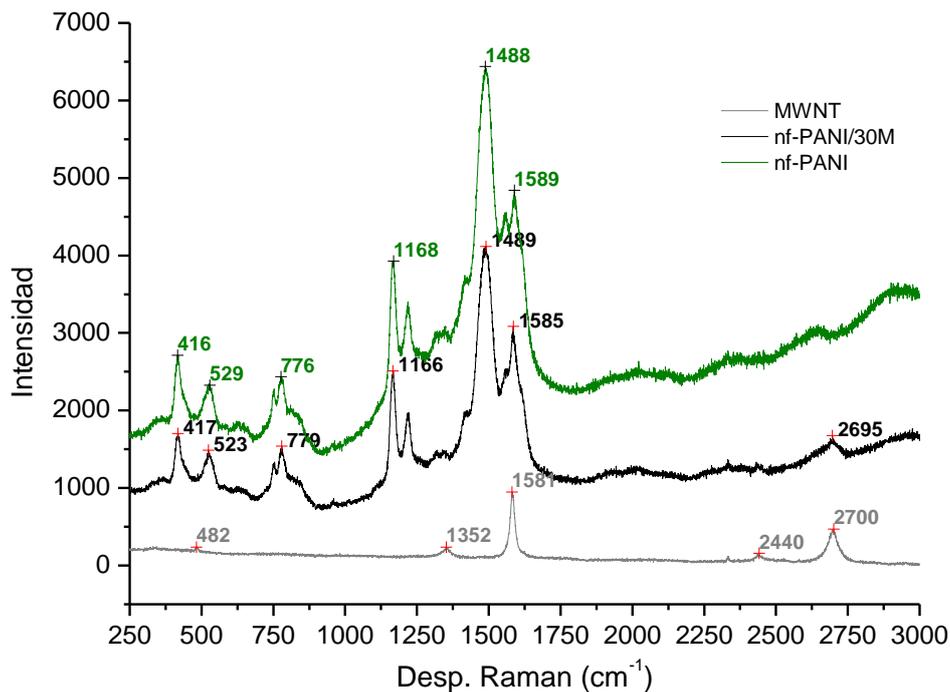


Figura 12: espectros Raman de nf-PANI, MWCNT y el composite con mayor proporción de nanotubos: nf-PANI/30M.

3.2.3 Difracción de Rayos X

Se registraron difractogramas de reflexión de los materiales en polvo, observándose difracciones propias de los nanotubos y de la polianilina. Los MWCNT de arco eléctrico presentan un patrón de difracción característico, con una reflexión de intensidad destacada que aparece a $2\theta \approx 26^\circ$ y reflexiones de menor intensidad a 42° , 53° y 78° . Estas reflexiones son causadas por la ordenación existente entre las capas de los MWCNT, que se asemejan a la ordenación entre capas de grafeno en el grafito, por ejemplo la reflexión con un valor de 2θ de 26° se corresponde a la separación entre planos con índices de Miller (002) propios de la celda unidad del grafito y equivale a una distancia de

aproximadamente 3,45 Å entre capas gráficas. Las reflexiones características de la polianilina en estado emeraldina sal (cloruro) y emeraldina base aparecen como picos bastante anchos lo cual indica el relativamente bajo ordenamiento 'cristalino' de este polímero. En los materiales compuestos no se aprecian ni nuevas reflexiones ni desplazamientos significativos en los valores de los ángulos de los picos propios de los MWCNT o del polímero (Figura 13 y Figura 14). Los difractogramas de los composites se pueden visualizar como la superposición de los difractogramas de MWCNT y nf-PANI, de modo que la intensidad relativa de los picos propios de ambos componentes depende y es reflejo directo de la proporción de PANI y MWCNT existente en los composites.

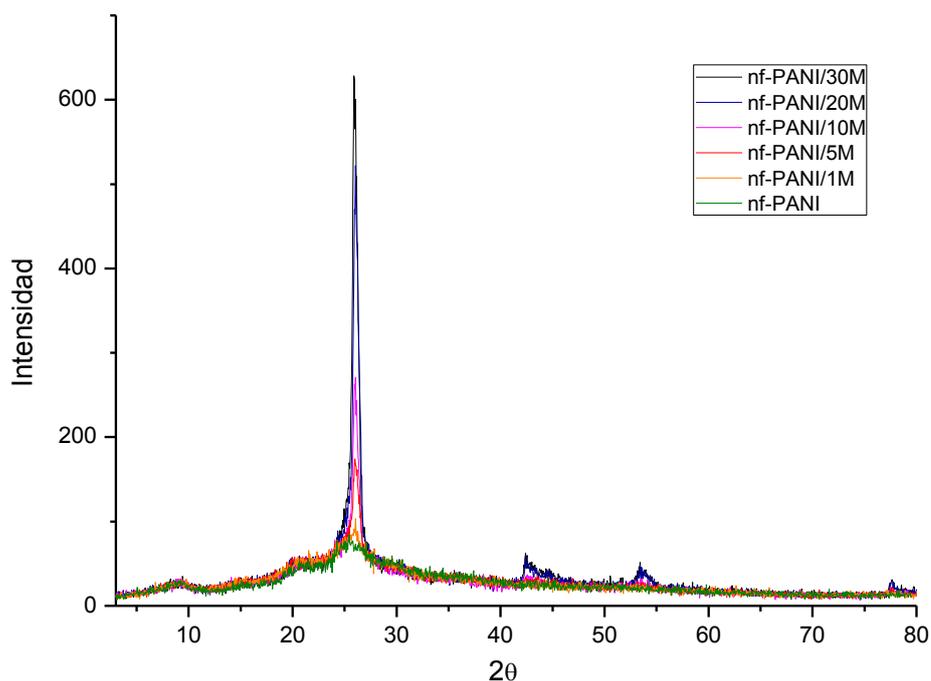


Figura 13: difractogramas de los materiales.

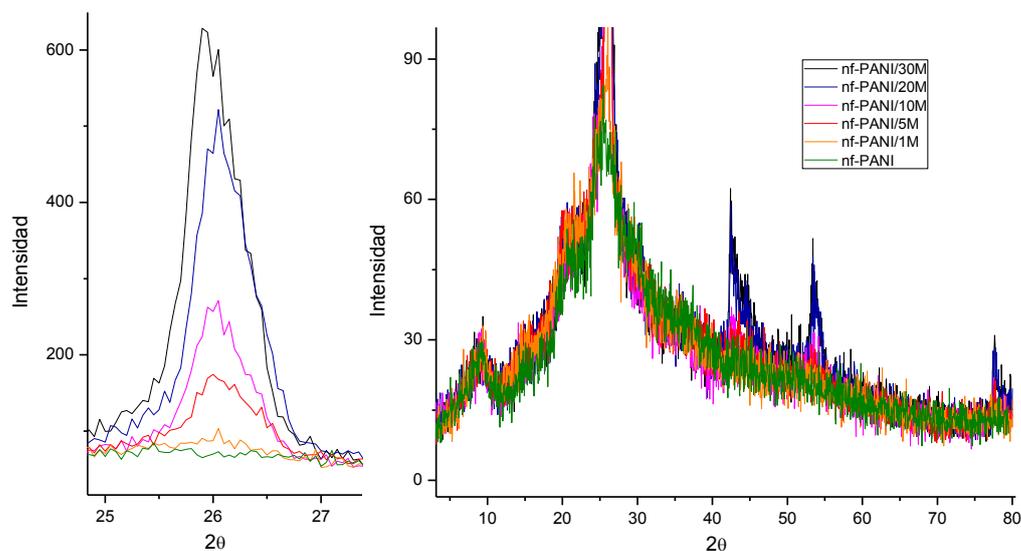


Figura 14: ampliaciones de los difractogramas de los materiales para resaltar el pico de difracción más intenso de MWCNT (izquierda) y el patrón de difracción de la PANI (derecha).

Se analizaron por difracción de rayos X muestras de los correspondientes materiales en estado sólido. La polianilina en estado EB resulta menos cristalina incluso que la ES, como se puede apreciar en los difractogramas (Figura 15 y Figura 16), con un patrón de difracción más suave.

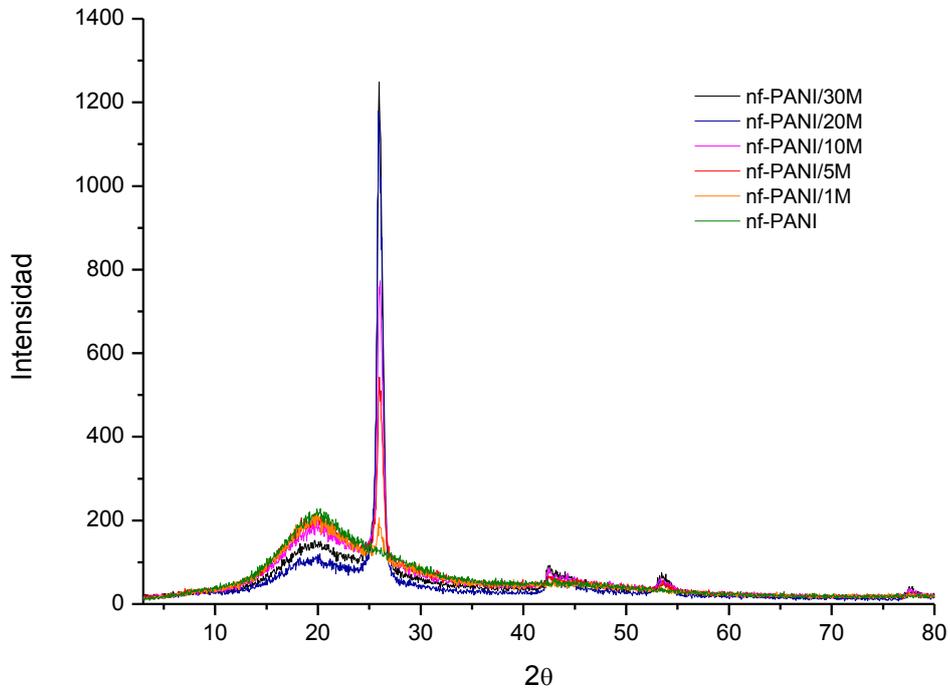


Figura 15: difractogramas de los materiales en estado deprotonado.

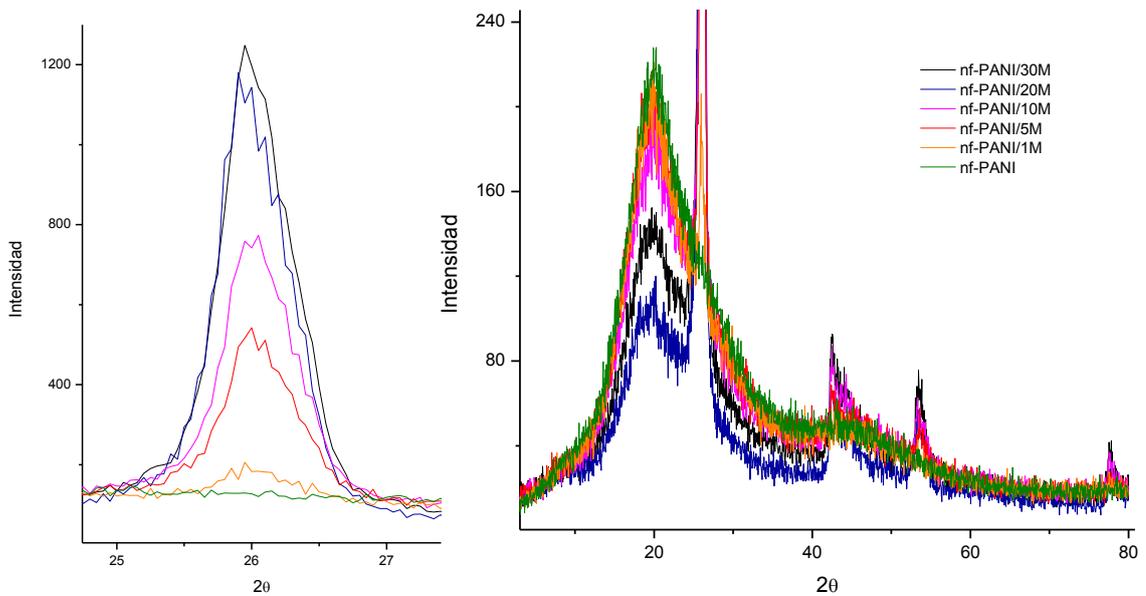


Figura 16: ampliaciones de los difractogramas de los materiales deprotonados para resaltar el pico de difracción más intenso de MWCNT (izquierda) y el patrón de difracción de la PANI (derecha).

3.2.4 Análisis elemental

El análisis elemental (Thermo Flash EA 1112) de las muestras reveló las proporciones en masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, y adicionalmente se realizó una determinación del contenido oxígeno. Los resultados para nf-PANI y los composites nf-PANI/MWCNT se muestran en la Tabla 6. Destaca la cantidad de oxígeno presente en todas las muestras, debida al agua incluida en la PANI-ES. Parte de esta cantidad de agua es una especie de agua de cristalización incorporada a la PANI durante la síntesis, y parte es agua que ha quedado adsorbida a la superficie de la PANI-ES o de los MWCNT proveniente de la humedad ambiental. La ausencia de azufre en los análisis elementales prueba la completa eliminación durante el lavado de los posibles restos de aniones provenientes de oxidante ($S_2O_8^{2-}$ o el producto de la reducción de éste: SO_4^{2-}). El análisis elemental de los MWCNT de arco eléctrico reveló que tal y como se esperaba están compuestos exclusivamente por carbono. Se puede asumir pues que en los composites la cantidad presente de nitrógeno proviene exclusivamente de la polianilina en estado ES, dopada con HCl. La masa en PANI fue calculado así a partir del contenido en nitrógeno, mientras que el peso en MWCNT fue tomado de la diferencia entre la cantidad de carbono total y la calculada para el peso de PANI. En la séptima columna de la Tabla 6 se encuentran las proporciones en peso PANI / MWCNT obtenidas como resultado de estos cálculos.

Tabla 6: Resultados de los análisis elementales de los materiales. Porcentajes de MWCNT calculados por los datos de análisis elemental y determinados por análisis termogravimétrico.

compuesto	%C	%H	%N	%S	%O	%MWCNT _(A.E)	%MWCNT _(TGA)
nf-PANI	60,90	4,98	12,48	0,00	7,77	0,0	0
nf-PANI/1M	61,70	4,89	12,09	0,00	8,06	5,0	4,5
nf-PANI/5M	66,20	4,24	10,71	0,00	8,05	13,9	13,6
nf-PANI/10M	65,94	3,94	8,98	0,00	7,27	22,1	23,5
nf-PANI/20M	71,80	3,00	7,60	0,00	6,03	34,7	34,3
nf-PANI/30M	80,38	2,44	6,85	0,00	5,64	47,0	47,1
MWCNT	100,0	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0	100,0

3.2.5 Análisis termogravimétrico

Los materiales nf-PANI y MWCNT demostraron ser especialmente resistentes a la oxidación, el análisis termogravimétrico (TGA) realizado en corriente de aire (flujo de aire 50 ml/min, rampa lineal de temperatura de 3°C /min) reveló que la polianilina se descompone entre los 350–650 °C, mientras que la pérdida de peso correspondiente a los MWCNT se produce entre los 700–900 °C. Los análisis realizados en las mismas condiciones a los materiales compuestos nf-PANI/MWCNT muestran que la PANI-ES presente se oxida en el mismo intervalo de temperatura que en nf-PANI. Las temperaturas de oxidación de los MWCNT sin embargo son menores en el caso de los composites, como se aprecia en la Figura 17 la tendencia es la de un descenso en las temperaturas de oxidación al disminuir la proporción de MWCNT. Dado que la oxidación de los MWCNT sucede a temperaturas bastante más altas que la PANI-ES la pérdida en peso correspondiente a los dos componentes se empleó para determinar directamente la composición en peso de los materiales nf-PANI/MWCNT (Tabla 6), y comparar los resultados con las composiciones calculadas por análisis elemental.

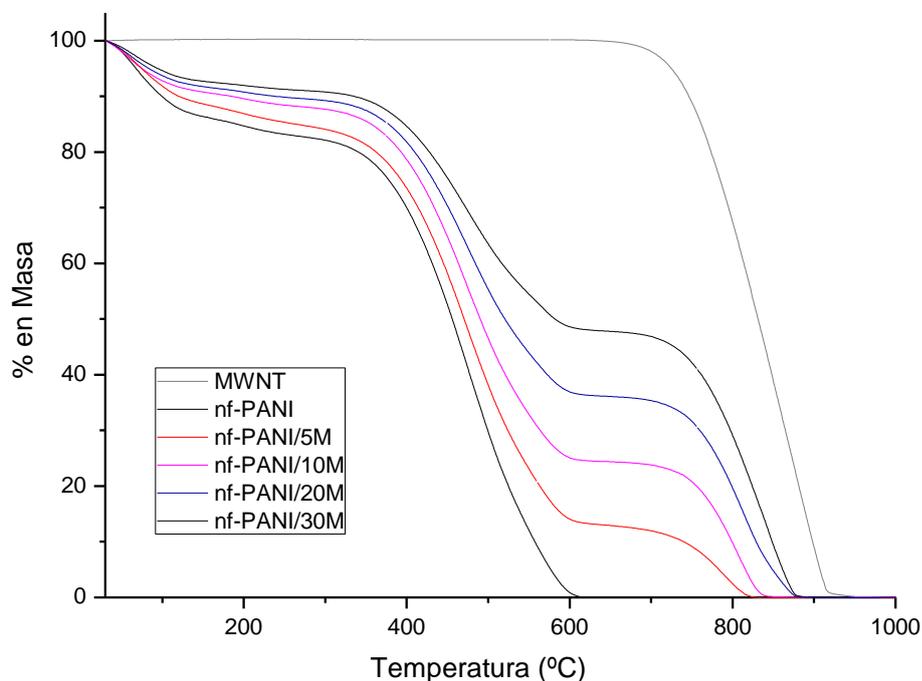
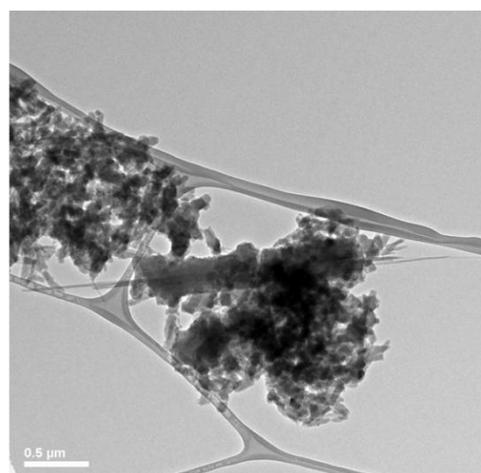
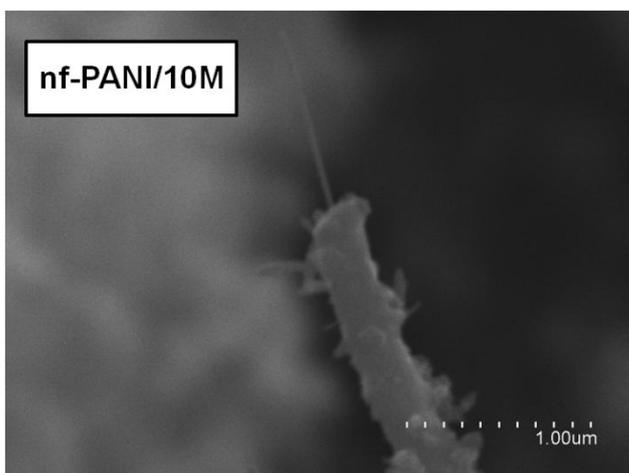
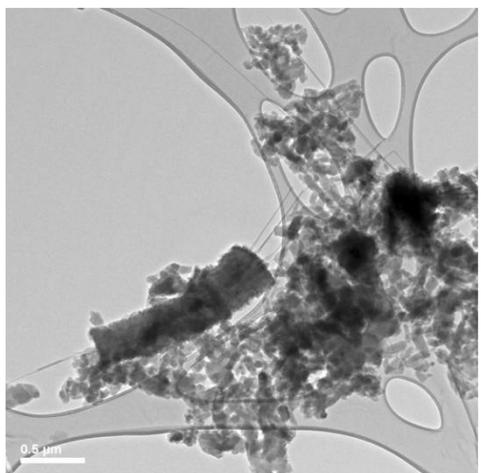
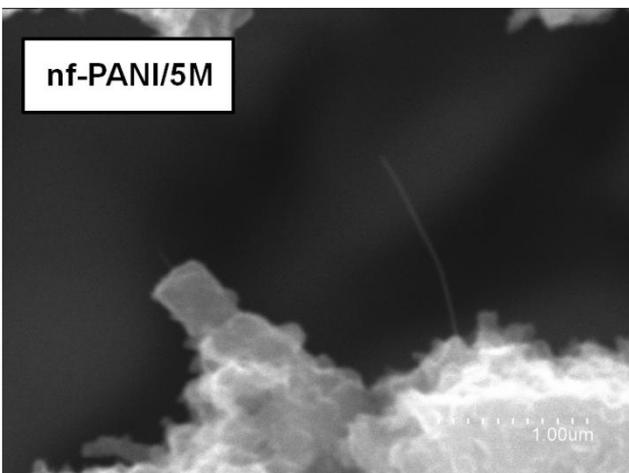
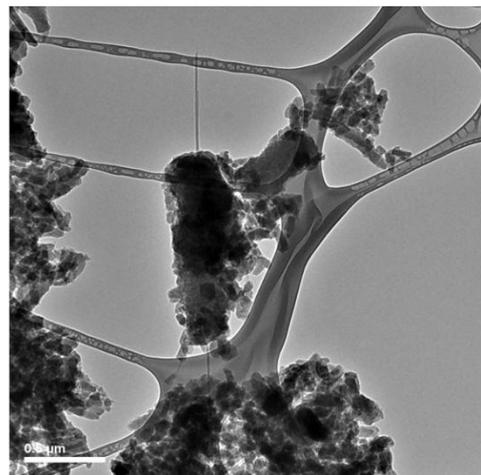
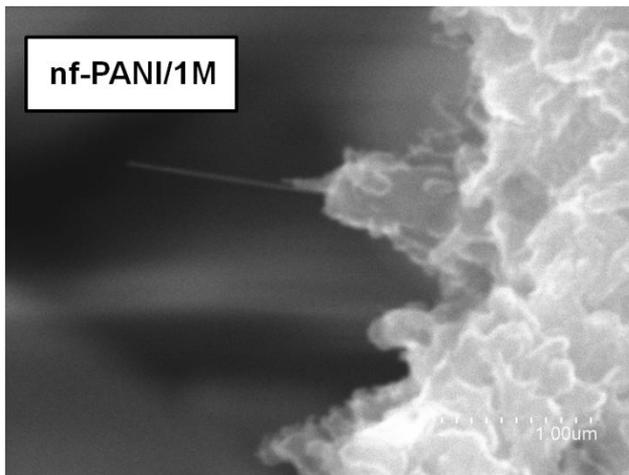
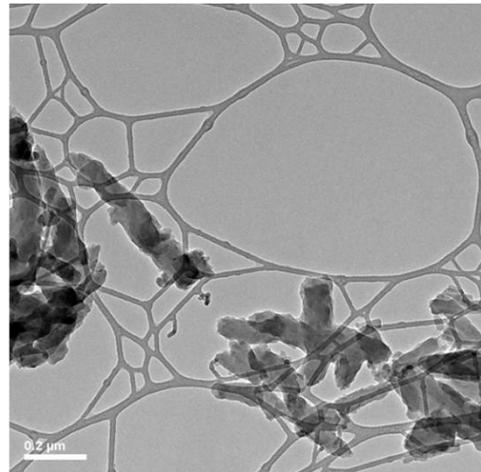
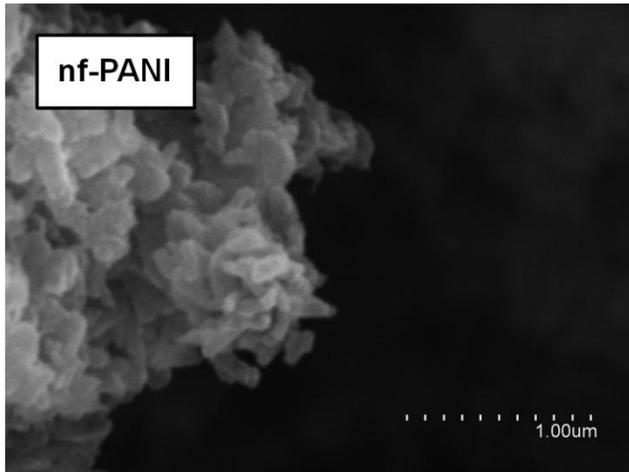


Figura 17: termogramas de los materiales.

3.2.6 Microscopía electrónica

La naturaleza nanoestructurada de los composites de PANI y MWCNT se hace patente en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica. Tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM, imágenes tomadas en un microscopio Hitachi S-3400N) como la microscopía electrónica de transmisión (TEM, se empleó un microscopio JEOL JSM-6400, depositando los materiales a partir de dispersiones acuosas en rejillas de cobre recubiertas de carbón amorfo) muestran que los materiales están formados por entidades discretas de tamaño nanométrico. La polianilina nanofibrilar producida en esta tesis, **nf-PANI**, presenta un aspecto homogéneo (Figura 18), aparecen solamente nanoestructuras alargadas de PANI-ES. La forma de estas nanofibrillas parece ser más o menos cilíndrica y su superficie es irregular y rugosa dándoles la apariencia de croquetas caseras. Su anchura promedio es de 80 nm y tienen unos 300 nm de longitud. Estas nanofibrillas también se encuentran en los composites **nf-PANI/MWCNT**, si bien su tamaño es ligeramente menor. En las imágenes de SEM de los composites aparecen nuevas estructuras cilíndricas alargadas y rectas de mayor tamaño que las nanofibrillas. La proporción de estos cilindros aumenta con la carga de MWCNT en el composite, por lo que parecen estar directamente relacionados con la presencia de nanotubos. De hecho en alguna de las imágenes de SEM se llegan a ver partes de los MWCNT de arco como líneas claras y rectas, si bien no se distingue si son nanotubos individuales o agrupaciones de los mismos. En muchos casos se observa que la parte visible de los MWCNT sobresale de las mencionadas estructuras cilíndricas. Las imágenes de SEM sugieren que estos cilindros consisten en un recubrimiento de PANI alrededor de los MWCNT, lo cual explicaría su rectitud y forma. Las imágenes de TEM aquí confirman estos indicios, los MWCNT se encuentran parcialmente o totalmente recubiertos por una capa de grosor uniforme de PANI. Al aumentar la proporción de nanotubos en los composites, dentro de estos recubrimientos se encuentran con mayor frecuencia MWCNT emparejados o agrupados en paralelo. Asimismo el grosor del recubrimiento de PANI disminuye gradualmente al aumentar la proporción de MWCNT, de aproximadamente 400 nm en **nf-PANI/1M** hasta cerca de los 150 nm en **nf-PANI/30M**.



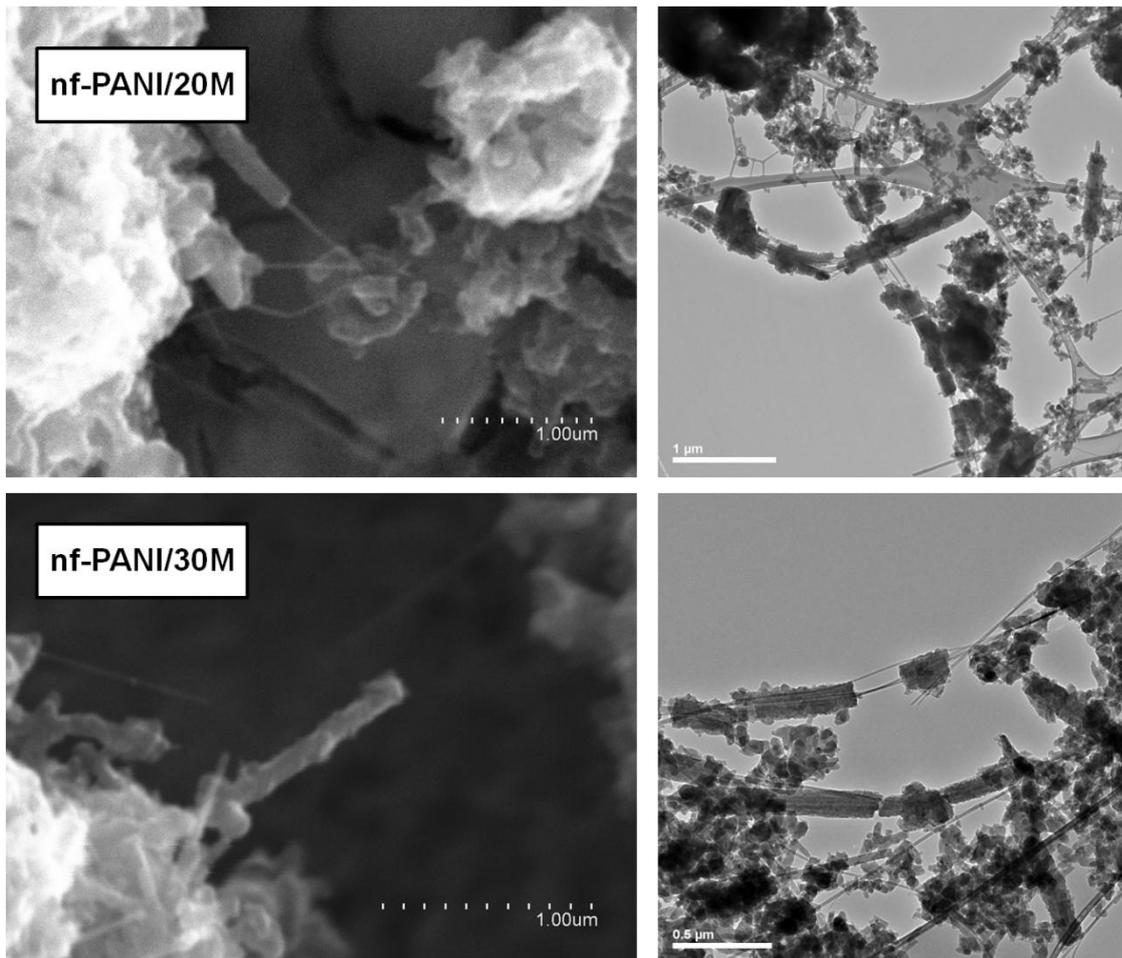


Figura 18: Imágenes obtenidas por SEM (izquierda) y TEM (derecha) de los materiales.

3.2.7 Espectroscopia de absorción UV-Vis

3.2.7.1 Dispersiones acuosas

Dada la estabilidad y homogeneidad de las dispersiones acuosas de nf-PANI y los composites nf-PANI/MWCNT, éstas se pudieron caracterizar de modo fiable mediante espectroscopía de absorción ultravioleta visible. El espectro UV-Vis de los materiales depende del pH de la dispersión, comportamiento típico de la polianilina en el estado emeraldina, a pH básico se encuentra como PANI-EB (azul) y a pH ácido como PANI-ES (verde). El pH óptimo para la estabilidad de las dispersiones de estos materiales es de 2,7, aun así dispersiones a pH más ácido y más básico presentaron la estabilidad suficiente como para registrar los espectros UV-Vis de las mismas. A continuación se muestran los materiales dispersados en una disolución ácida de pH 2,7 (Figura 19).

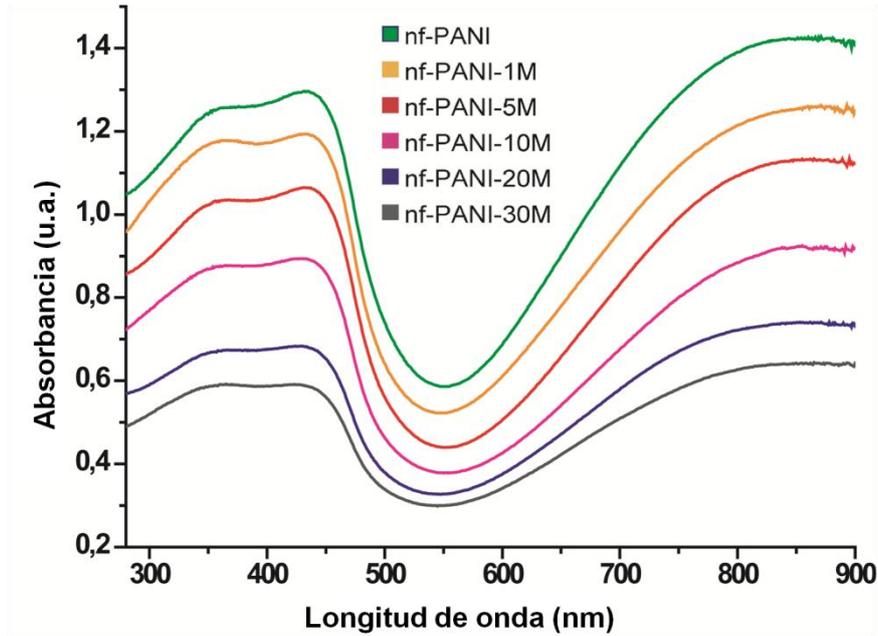


Figura 19: Espectros de absorción UV-Vis de dispersiones de los materiales

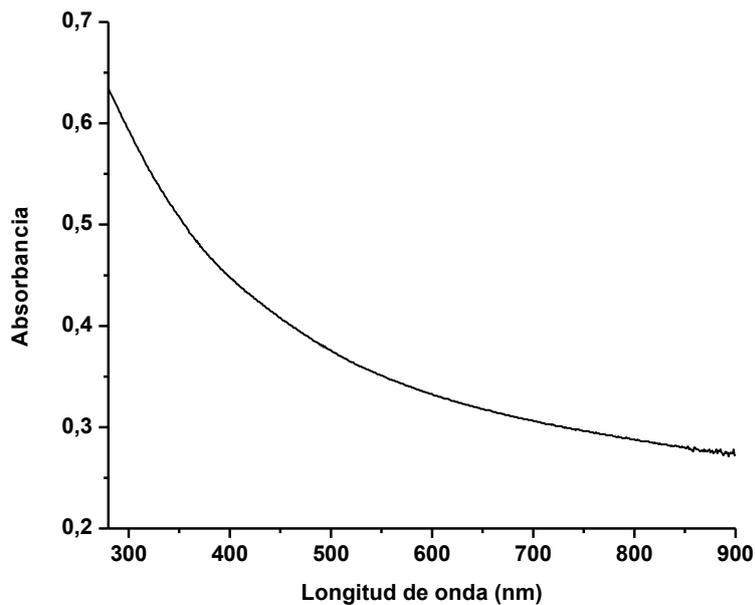


Figura 20: espectro de absorción UV-Vis de una dispersión acuosa de MWCNT

Lo primero que se aprecia en esta serie de espectros es la ausencia de desplazamientos significativos en los máximos de las tres bandas de absorción correspondientes a la polianilina en estado emeraldina sal. La presencia de una mayor carga de nanotubos induce cambios de menor relevancia, como es el de 'suavizar' el perfil del espectro. Los MWCNT presentan un espectro en esa región del UV-Vis sin ninguna absorción específica, tal y como se muestra en la Figura 20. Este espectro no sólo se debe a la absorción, también a la dispersión de la luz por parte de los MWCNT, que si se asume que están idealmente

dispersados sin formar agregados grandes sería una dispersión tipo Rayleigh. De cualquier manera se puede decir que este espectro de absorción se añade al propio de la emeraldina sal para dar los espectros de los composites, lo cual explica que las bandas de absorción de la PANI aparezcan sobre un fondo de absorción inespecífica, y también explica el aumento gradual de la absorbancia en el mínimo de absorción en torno a 550 nm. No se observan cambios en los máximos de las bandas de absorción, si cambios en la intensidades relativas de las mismas inducidos por la mayor o menor presencia de MWCNT en los composites. Las absorciones son las esperadas para un estado ES de la PANI: la banda de ~360 nm (transición $\pi-\pi^*$) y la banda de 430 nm (transición polarón- π^*) que se encuentran parcialmente solapadas, junto con la banda ancha con máximo en torno a 850 nm (π -polarón). En las Figuras 21 y 22 se muestran los espectros de absorción de dispersiones a un pH más ácido (1,7) y a un pH más básico (3,7) respectivamente. En éstos aparecen las mismas bandas de absorción, con cambios en la intensidad relativa de las bandas que implican la presencia de polarones (430 y 850 nm) respecto a la banda de 360 nm. Estos cambios son indicio del aumento o decremento del número de polarones en la estructura de la PANI con el grado de protonación del estado emeraldina.

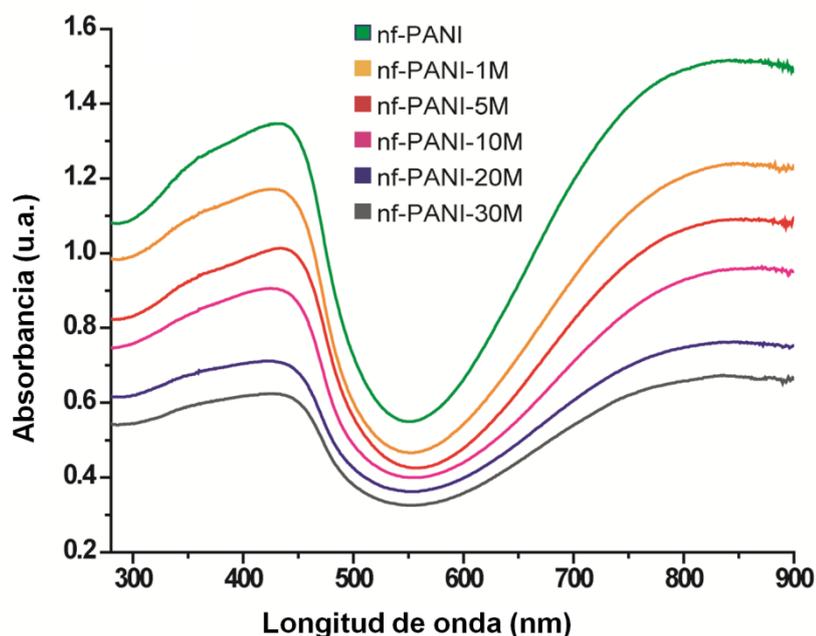


Figura 21: espectros de absorción UV-Vis de dispersiones de los materiales a pH = 1,7.

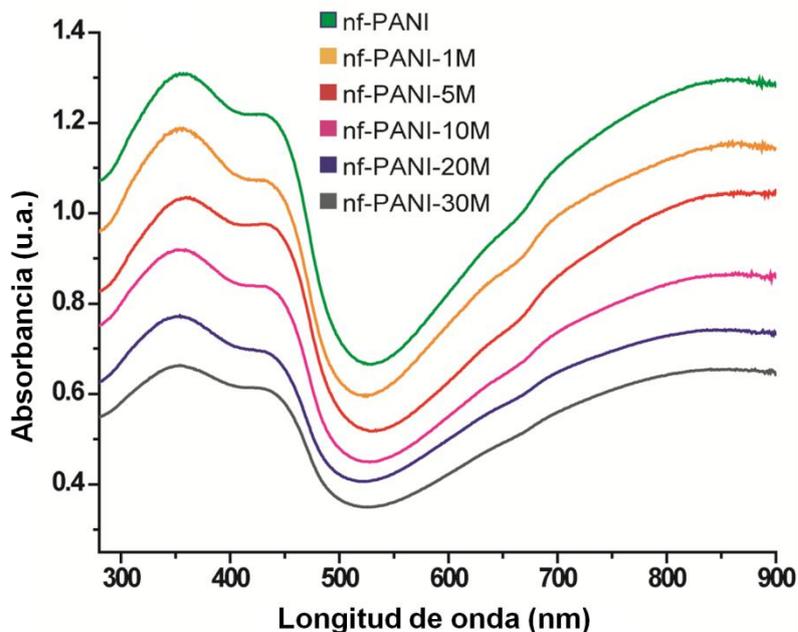


Figura 22: espectros de absorción UV-Vis de dispersiones de los materiales a pH = 3,7.

3.2.7.2 Estudios de absorción UV-Vis a concentración variable

Vista la excelente dispersabilidad de los composites en dispersiones acuosas, se procedió a realizar un estudio comparativo de dichas dispersiones a diferentes concentraciones. Para ello se prepararon dispersiones de nf-PANI y composites nf-PANI/MWCNT a cuatro concentraciones diferentes de material, todas ellas a un pH de 2.7 ajustado mediante la adición de ácido clorhídrico. Se registraron los espectros de dichas dispersiones para cada concentración. De los datos obtenidos se colige que todos los materiales en dispersión cumplen la ley de Beer-Lambert*, puesto que se observa una dependencia lineal de la absorbancia con respecto a la concentración de muestra, al menos en el intervalo medido de concentraciones. Este comportamiento lineal es indicativo de la alta homogeneidad de estas dispersiones y de la ausencia aparente de fenómenos de agregación con en el aumento de concentración. En la Figura 23 se muestran los valores de absorbancia a 431 nm (longitud de onda correspondiente a uno de los máximos de absorción de nf-PANI) frente a la concentración de muestra, con las rectas provenientes del ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados. Como se aprecia claramente por los valores mostrados de desviación estándar las rectas de calibrado tienen un buen ajuste, este ajuste lineal se verifica para el resto de longitudes de onda a las que se registraron valores de absorbancia.

* O Lambert-Beer, o Lambert-Beer-Lambert, según se prefiera.

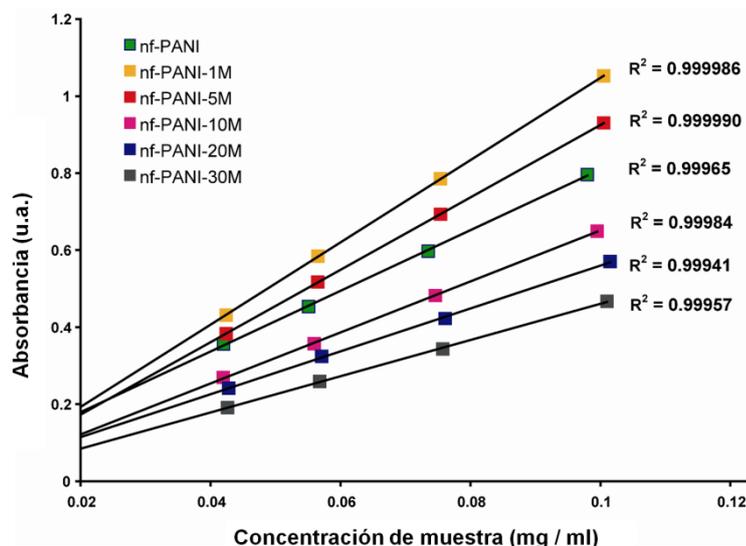


Figura 23: Representación gráfica de los valores de absorbancia a 431 nm de las dispersiones de las muestras frente a la concentración, y las rectas de los correspondientes ajustes lineales.

El ajuste lineal permite hablar, dada una longitud de onda, de la absorptividad de los materiales en dispersión siendo esta absorptividad el cociente de la absorbancia, a una determinada longitud de onda, respecto a la concentración*. Los composites con mayor carga de MWCNT tienen menor absorptividad que la propia *nf-PANI*, de lo cual se deduce que la absorptividad propia de los MWCNT es menor que la de la polianilina (es decir los MWCNT absorben menos luz por unidad de masa que la PANI). Sin embargo, en la Figura 23 se muestra que la absorptividad de las muestras con menor cantidad de nanotubos (*nf-PANI/5M* y *nf-PANI/10M*) es mayor que la de la propia polianilina (*nf-PANI*), lo cual no se ajusta a la tendencia esperada. Esto indica que la influencia de la carga MWCNT en la absorptividad de los composites no es tan simple como podría parecer, y que ha de tenerse en cuenta algún factor más que la proporción entre los componentes de los composites para explicarla.

En dispersiones homogéneas de partículas la absorptividad depende del tamaño de las dichas partículas. En general, para una misma cantidad de masa en suspensión y en las mismas condiciones, cuanto más pequeñas son las partículas de la dispersión mayor es la absorptividad de la dispersión. El tamaño de las partículas en los diferentes composites *nf-PANI-MWCNT* es diferente tal y como se mostró en las imágenes de microscopía electrónica. Estos cambios de tamaño en las partículas se deben a los cambios en la morfología de la PANI entre composites (se asume que los MWCNT son del mismo tamaño en todos los composites). En los materiales compuestos la polianilina se puede encontrar en forma de nanofibras, de un tamaño bastante uniforme, o en forma de

* En este caso la concentración en unidades de masa (de muestra) por unidad de volumen (de dispersión).

recubrimiento más o menos cilíndrico alrededor de los MWCNT. Las dimensiones de estos dos tipos de estructuras varían dependiendo de la proporción de MWCNT presente en el composite.

Para modelizar la absorción de las dispersiones se parte de la premisa de que las partículas de los composites, tanto las nanofibras de PANI como los MWCNT recubiertos por PANI, se encuentran suspendidas de forma individual sin formar agregados. En esta situación se puede tomar como válida la ley de Beer–Lambert, que relaciona la absorbancia con la concentración de especies absorbentes, tal y como sugieren los estudios de la absorción de los materiales dispersados a diferentes concentraciones.

La expresión de la ley de Beer–Lambert empleada habitualmente que relaciona absorbancia con concentración (1) se deriva de una expresión más general que relaciona absorbancia con concentración de especies absorbentes, sección aparente de las especies absorbentes y longitud del camino óptico (2)*.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot L \quad (1)$$

$$A(\lambda) = N \cdot \sigma(\lambda) \cdot L \quad (2)$$

En las dispersiones de los composites existen dos especies absorbentes, la PANI y los MWCNT. La PANI está a su vez presente en dos formas: libre (nanofibras) y asociada a nanotubos. Por los resultados obtenidos en los estudios espectroscópicos se puede asumir que la polianilina libre y asociada tienen esencialmente la misma estructura y propiedades, y que ambas sólo se diferencian por la morfología. A su vez los nanotubos en principio tienen el mismo tamaño, forma y propiedades en todos los materiales compuestos. En el anexo II se detalla el desarrollo de la ecuación 2 aplicada a las dispersiones de los materiales para llegar a la siguiente expresión:

$$A(\lambda) = C \cdot \left[\frac{x_p \cdot \varepsilon'_p(\lambda)}{z_p} + x_m \cdot \varepsilon'_m(\lambda) \right] \quad (3)$$

Esta ecuación relaciona la absorbancia a una longitud de onda con la concentración de composite y una serie de parámetros, algunos de los cuales son ya conocidos *a priori* (x_p y x_m , las proporciones de PANI y MWCNT respectivamente) y otros han de ser calculados a partir de datos experimentales. Los parámetros $\varepsilon'_p(\lambda)$ y $\varepsilon'_m(\lambda)$ son los coeficientes de extinción corregidos para la PANI y los MWCNT respectivamente, y z_p es un parámetro

* Una explicación de la deducción de esta ecuación se encuentra al inicio del anexo II.

que expresa el tamaño relativo promedio de las partículas (de ambos tipos: libres y asociadas) de PANI. En el anexo II se explica el sentido matemático y la interpretación física de este parámetro z_p . Se asigna un valor arbitrario de $z_p = 1$ para el material **nf-PANI**, que se toma como material de referencia. Para el cálculo de todos estos parámetros se necesitan datos experimentales de los valores de absorbancia de todos los composites, a diferentes longitudes de onda. Para **nf-PANI**, en el que se toma un valor de z_p de 1 el cálculo de $\varepsilon'_p(\lambda)$ resulta simple, y estos valores son empleados para el cálculo de resto de parámetros en los composites. Para ello se empleó una estrategia de aproximación iterativa*, en la que en primer lugar se escogen unos valores arbitrarios de $\varepsilon'_m(\lambda)$ a diferentes longitudes de onda para calcular valores de z_p para cada composite por el método de aproximación por mínimos cuadrados. Dichos valores de z_p se toman como parámetros para calcular valores de $\varepsilon'_m(\lambda)$ para cada longitud de onda, de nuevo por aproximación por mínimos cuadrados. Se vuelve a realizar el cálculo de valores de z_p empleando los valores obtenidos para $\varepsilon'_m(\lambda)$, y se siguen realizando iteraciones repitiendo estos dos pasos. A lo largo de las sucesivas iteraciones los valores de estos parámetros convergen hasta el momento que ulteriores iteraciones no modifican significativamente dichos valores, que se toman como los valores correctos. Para comprobar la validez y consistencia del método de cálculo, se realizaron iteraciones en las que además de calcular valores de $\varepsilon'_m(\lambda)$ y z_p se introduce como incógnita a calcular x_m ($x_p = 1 - x_m$), comprobándose que los valores finales calculados para x_m son satisfactoriamente similares a los valores determinados por TGA y análisis elemental.

Tabla 7: Izquierda: valores optimizados de los parámetros z_p y x_m según el método iterativo. Derecha: valores calculados de los coeficientes de extinción corregidos de MWCNT y PANI a diversas longitudes de onda.

	z_p	x_m	Coeficientes de extinción	
nf-PANI	1	0	$\varepsilon'_m (\lambda = 363 \text{ nm})$	1,389
nf-PANI-1M	0,764	0,042	$\varepsilon'_m (\lambda = 431 \text{ nm})$	0,987
nf-PANI-5M	0,786	0,148	$\varepsilon'_m (\lambda = 869 \text{ nm})$	0,782
nf-PANI-10M	1,013	0,244	$\varepsilon'_p (\lambda = 363 \text{ nm})$	8,095
nf-PANI-20M	1,009	0,346	$\varepsilon'_p (\lambda = 431 \text{ nm})$	8,236
nf-PANI-30M	1,067	0,470	$\varepsilon'_p (\lambda = 869 \text{ nm})$	8,986

* Para encontrar todos los detalles de estos cálculos, véase el anexo II.

En la Tabla 7 se muestran los valores optimizados de los parámetros mencionados a tres diferentes longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción de la PANI-ES. El factor de tamaño z_p representa el promedio ponderado de la distribución de tamaños de los dos tipos de estructuras de PANI: nanofibras y cilindros. Como se apreciaba en las imágenes de microscopía electrónica el tamaño de las nanofibras de PANI es menor en los composites respecto a las de nf-PANI. Por otra parte tamaño de los cilindros que recubren los MWCNT disminuye gradualmente al aumentar la proporción de nanotubos en los composites. Asimismo, el número de estructuras cilíndricas aumenta gradualmente con la proporción de MWCNT. El factor de tamaño z_p refleja todos estos cambios morfológicos: en los composites con menor cantidad de MWCNT (1M y 5M) $z_p < 1$, debido a la reducción de tamaño de las nanofibras de PANI (los cilindros de PANI, a pesar de ser más voluminosos están presentes en muy poca cantidad). Los valores calculados para este factor de tamaño a grandes rasgos concuerdan con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica: el tamaño de las nanofibrillas de PANI y del recubrimiento de PANI alrededor de los nanotubos es menor para los composites de mayor carga de MWCNT.

3.2.8 Conductividad eléctrica

3.2.8.1 Medidas de conductividad a temperatura ambiente.

Para realizar las medidas de conductividad eléctrica se prepararon pastillas prensando 90 mg de material, cuyas dimensiones fueron 13 mm de diámetro y 0.8 mm de grosor. Los contactos se realizaron por presión vertical empleando agujas de wolframio ajustando su posición con ayuda de un microposicionador. La presión ejercida por las agujas no debe ser excesiva debido a la fragilidad de las pastillas prensadas. Las medidas de intensidad y voltaje se realizaron en un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS. Se empleó una disposición lineal de contactos equidistantes, tradicionalmente usada para la medida de conductores en obleas de silicio, por razones de comodidad y precisión en la colocación de las puntas de wolframio^{*}. En este método entre los contactos exteriores

^{*} También se puede emplear una disposición con los contactos en forma de cruz y realizar las medidas según el método de Van der Pauw. De hecho se hicieron medidas de prueba en algunas pastillas con este método y

se aplica una corriente de intensidad conocida, mientras que entre los dos contactos centrales se mide la diferencia de voltaje (Figura 24). La fórmula para el cálculo de la conductividad está simplificada para muestras con forma de disco, se introduce un factor de corrección que tiene en cuenta las dimensiones del disco y cuyo valor se encuentra tabulado. Las medidas se efectuaron a temperatura ambiente (rondando los 20 – 25 °C) empleando intensidades de corriente no superiores a 1 mA para evitar el calentamiento de la muestra. Los valores de conductividad obtenidos para los materiales se muestran en la siguiente tabla.

Material	Conductividad (S / cm)
nf-PANI	$2,1 \cdot 10^0$
nf-PANI/IM	$3,2 \cdot 10^{-1}$
nf-PANI/5M	$4,8 \cdot 10^{-2}$
nf-PANI/10M	$1,1 \cdot 10^{-1}$
nf-PANI/20M	$2,5 \cdot 10^{-1}$
nf-PANI/30M	$5,0 \cdot 10^{-1}$

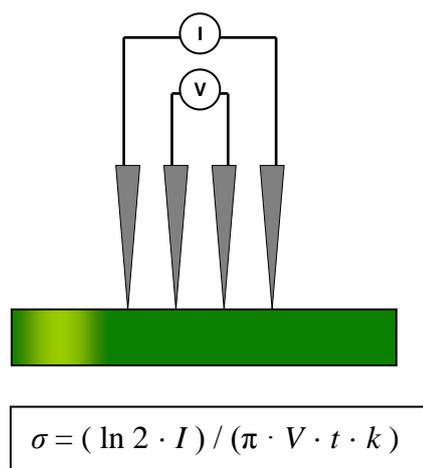


Figura 24: Izquierda: tabla con los valores de conductividad obtenidos en pastillas de los materiales comprimidos. Derecha: representación del método de medida por cuatro puntas en disposición lineal. σ : conductividad; t : espesor de la pastilla; k : factor de corrección dependiente del diámetro de pastilla y de la separación entre puntas.

Inesperadamente los valores de conductividad eléctrica de los composites son más bajos que el material de PANI nanoestructurada, **nf-PANI**. Esto se debe a que la conductividad de los materiales de la PANI-ES y MWCNT de arco están dentro del mismo orden de magnitud (la conductividad intrínseca de ambos materiales en realidad es mayor que la medida de los materiales), y a que en estos materiales altamente nanoestructurados la resistencia de contacto entre partículas (que es mayor que la resistencia entre contactos a través de la partícula) determina el valor de medido de conductividad. Como se comentará en el apartado de discusión la morfología del material es el factor determinante en los valores de conductividad.

los valores de conductividad obtenidos concordaban con los valores mostrados. Estas medidas tipo Van der Pauw requerían, en el sistema de medida empleado, la conexión y desconexión de electrodos para completar las series de 8 medidas necesarias para obtener los datos necesarios para el cálculo de la conductividad, razón por la cual se optó por realizar las medidas para la serie de composites en la configuración 'lineal'.

3.2.8.2 Estudios de conductividad a baja temperatura.

Estas medidas fueron realizadas por colaboradores (C. S. Suchand Sangeeth y Rhegu Menon) en el departamento de física del *Indian Institute of Science* en Bangalore (India). Se enviaron muestras de los materiales comprimidos en forma de pastilla (idénticas a las descritas en el apartado anterior). Las muestras se contactaron con pintura de plata en una configuración Van der Pauw, y la temperatura de las mismas fue controlada en un criostato Janis de flujo continuo. Como fuente de corriente se empleó una fuente Keithley 224 y un Keithley 6514 para la medida del voltaje.

Las medidas de conductividad a baja temperatura permiten discernir la contribución a la conducción eléctrica de los dos componentes en los composites: los nanotubos son conductores de tipo metálico, en los que la conductividad varía relativamente poco con la temperatura, mientras que la PANI-ES es un semiconductor cuya conductividad desciende varios órdenes de magnitud al descender la temperatura. Esto se aprecia claramente en la Figura 25, en el material *nf-PANI* la conductividad desciende de modo exponencial frente a la temperatura y para *MWCNT* el valor de conductividad aumenta suave y linealmente. Para los composites *nf-PANI/MWCNT* se observa un descenso exponencial de la conductividad con la temperatura, que resulta menos marcado al aumentar la proporción de *MWCNT* en el composite. Aunque la cantidad de *MWCNT* determina la conductividad absoluta, al parecer la contribución de la PANI-ES a la conducción eléctrica en los composites sigue siendo importante incluso a bajas temperaturas. En el anexo III se desarrolla una interpretación razonable de estos resultados según el modelo VRH (*variable range hopping*) que encaja con la suposición de que la conducción en estos materiales nanoestructurados está gobernada por la presencia de contactos resistivos entre partículas. En este mismo anexo se muestran también las medidas de conductividad con corriente alterna a bajas temperaturas, realizadas para intentar elucidar la contribución de ambos componentes (PANI y *MWCNT*) en el mecanismo de conducción y las implicaciones derivadas de la morfología nanoestructurada de los materiales.

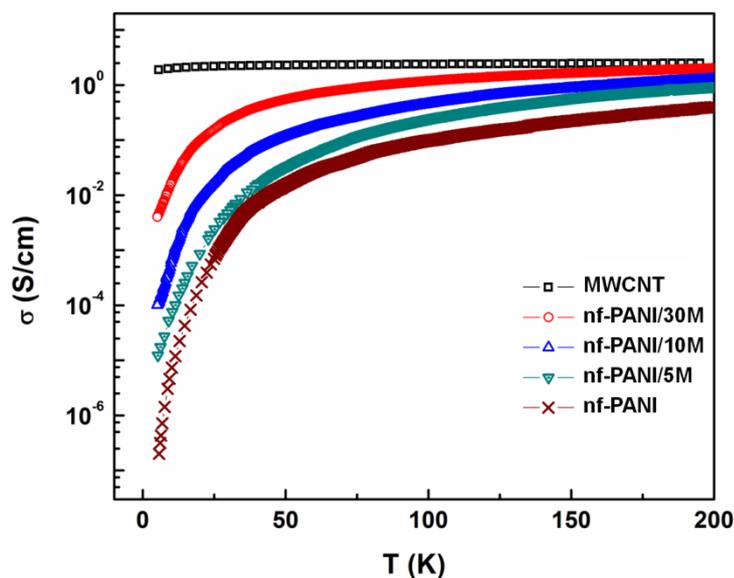


Figura 25: representación de la conductividad eléctrica frente a la temperatura.

3.2.9 Voltametría cíclica.

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica de los materiales depositados en un electrolito ácido (1M HCl). Se empleó un potenciostato Gamry Reference 600 conectado a un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata saturado (Ag/AgCl, $E = +0,197$ V respecto al potencial del electrodo de hidrógeno estándar) y un contraelectrodo de platino. En el electrodo de trabajo se depositaron los materiales a estudio (nf-PANI y nf-PANI/MWCNT) desde dispersión acuosa. Se emplearon electrodos de trabajo de platino e ITO sobre vidrio (*Indium tin oxide*, óxido de indio y estaño, material conductor de la electricidad profusamente empleado en dispositivos electroópticos que presenta la ventaja de ser transparente en la región del visible). Se efectuaron barridos de potencial entre $-0,2$ V y $0,85$ V (respecto al potencial del electrodo de referencia Ag/AgCl).

Los MWCNT de arco no experimentan ninguna reacción redox en esta ventana de potencial, así que en principio sólo se esperan ver transiciones redox correspondientes a la PANI. En este medio la polianilina puede existir en tres estados redox, de menor a mayor grado de oxidación: leucoemeraldina, emeraldina sal y pernigranilina sal. En el voltamograma de nf-PANI (Figura 26) se aprecia claramente la transición de leucoemeraldina a emeraldina sal ($E_{1/2}^0 = 0,09$ V vs. Ag/AgCl), y la transición de emeraldina a pernigranilina aparece, de forma menos clara, próxima al límite derecho (valores positivos de potencial) del barrido de potencial, en torno a $E_{1/2}^0 = 0,67$ Voltios. En el

voltamograma del composite con mayor cantidad de nanotubos, **nf-PANI/30M**, se observan transiciones propia de la PANI, tal y como era de esperar no se observa ninguna transición asignable a la presencia de MWCNT. En el composite los potenciales de media onda de las transiciones LE-ES y ES-PN tienen los mismos valores que en **nf-PANI**, pero la separación entre los picos en los barridos en sentido de oxidación y reducción es menor. Los valores de potencial idénticos indica la similitud entre la PANI presente en los composites y la PANI 'libre' del material **nf-PANI**. Los picos de oxidación y reducción que aparecen en el voltamograma de **nf-PANI/30M** no sólo están menos separados respecto al potencial de media onda sino que se tienen un aspecto menos ensanchado que los de **nf-PANI**. Ambas diferencias se atribuyen a la presencia de MWCNT que actúan como un relleno altamente conductor del composite, facilitando y acelerando la transferencia de electrones entre la PANI y el electrodo. El efecto resultante es que desaparece o se atenúa el ensanchamiento de los picos redox observado en **nf-PANI**, causado por la lentitud con la que transcurren los procesos redox a lo largo y ancho del material*. En el voltamograma de **nf-PANI**, durante los barridos este 'retraso' en los procesos redox también se aprecia como una separación de los picos respecto al potencial de media onda. En **nf-PANI-30M** los MWCNT constituyen un camino conductor dentro del material y dado que los MWCNT no sufren ninguna reacción redox, su efecto es el de facilitar el transporte de carga desde el electrodo a la PANI y viceversa.

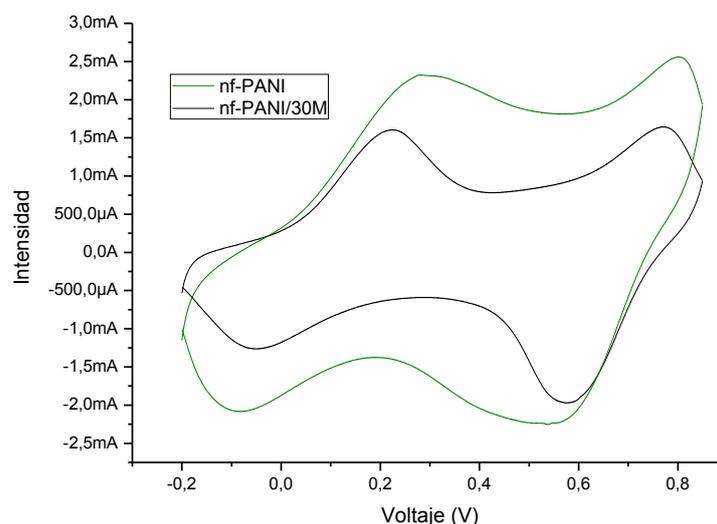


Figura 26: voltamogramas de **nf-PANI** y **nf-PANI/30M**

* Cuando el material depositado en un electrodo tiene cierto grosor los procesos de reducción u oxidación del material se ralentizan debido a que dichas reacciones han de avanzar gradualmente desde la zona del material en contacto con la superficie del electrodo hasta la zona en contacto con el electrolito. Esto causa una resistencia extra al paso de corriente y en algunos casos a la movilidad de iones que hace que los procesos redox tarden en completarse en el material depositado en los tiempos de trabajo de la voltametría cíclica.

4. DISCUSIÓN

El método de polimerización escogido que condujo a la producción de los materiales nf-PANI/MWCNT tuvo éxito a grandes rasgos, consiguiéndose composites dispersables en agua en un amplio intervalo de composiciones. La principal ventaja del método de polimerización es su simplicidad: no se requieren aditivos tales como surfactantes, y la purificación se limita a la filtración y lavado de los materiales, y como condiciones especiales solamente requiere un control de la temperatura de reacción y la participación de ultrasonidos.

Lo que caracteriza a los composites nf-PANI/MWCNT es su especial morfología con MWCNT segregados parcialmente recubiertos por una capa de PANI, que explica la alta estabilidad en suspensión acuosa de estas nanopartículas compuestas. El origen de esta particular morfología se debe a dos fenómenos que suceden durante la polimerización in situ: la separación y dispersión de los nanotubos en el medio de reacción y el crecimiento de PANI sobre la superficie de los MWCNT formando un recubrimiento de espesor definido.

4.1 Dispersión y segregación de los MWCNT en el composite

En cuanto a la separación y dispersión de los MWCNT en el medio acuoso de reacción resulta sorprendente el grado de dispersión de los mismos en los composites, teniendo en cuenta el carácter hidrofóbico de los nanotubos sin funcionalizar y la ausencia de aditivos surfactantes o estabilizantes de la dispersión en el medio de reacción. Está claro que la dispersión de los MWCNT tiene que ser favorecida por alguna especie en el medio de reacción que haga las veces de surfactante, de hecho se ha demostrado que los cationes anilinio tienen cierto carácter anfifílico y muestran una tendencia a adsorberse sobre superficies hidrofóbicas como es el caso de los MWCNT. Las especies intermedias de reacción, esto es, los oligómeros oxidados de anilina, también presentan esta afinidad por las superficies hidrofóbicas, lo cual explica el crecimiento preferencial de polianilina en tales superficies al actuar como puntos de nucleación de la polimerización.

Al comienzo de la polimerización, los MWCNT de arco se encuentran formando agregados (se aprecian partículas visibles de color gris de los MWCNT en suspensión), que durante la polimerización van disgregándose hasta producir una dispersión de apariencia homogénea. Esta disgregación no es causa solamente del efecto surfactante de

los cationes anilinio ayudado por la sonicación constante de la mezcla de la reacción, puesto que la mezcla de anilina y MWCNT en medio ácido no llega a formar una dispersión homogénea aplicando largos tiempos de sonicación. Se puede concebir que los agregados de MWCNT de arco tienen una consistencia intermedia entre los *bundles* de SWNTs y los agregados de MWCNT de CVD. Los SWNTs, sobre todo los producidos por arco eléctrico, forman haces o *bundles* muy bien empaquetados y extremadamente difíciles de disgregar. Los MWCNT de arco, por su estructura recta también tienen esta tendencia a formar fardos de nanotubos en paralelo. Sin embargo, la diversidad de diámetros y longitudes de estos MWCNT hace que el empaquetamiento no sea tan perfecto como en el caso de los SWNTs, existiendo más huecos y de mayor tamaño, por lo que las interacciones de atracción entre los nanotubos que mantienen unido el agregado son menores. Los MWCNT de CVD, por su forma poco recta e irregular, no suelen agregarse en forma de fardos, lo cual en principio es positivo para la dispersión de los mismos.

La separación de los MWCNT es concurrente con el crecimiento de las cadenas de PANI, de modo que en el producto de reacción todos los MWCNT, incluso los que en un principio estuvieran rodeados de otros nanotubos, aparecen parcialmente recubiertos por PANI. En el escenario más probable los oligómeros que actúan como puntos de nucleación se adsorberían preferentemente en la superficie disponible de los MWCNT, incluyendo los huecos que existieran en los fardos de nanotubos. El crecimiento simultáneo de las cadenas de PANI a partir de la superficie de los MWCNT causa un progresivo engrosamiento radial del recubrimiento de los MWCNT que provocaría la separación de unos nanotubos respecto a otros, favorecido por una parte por el carácter hidrofílico de la PANI-ES y por otra parte por el efecto mecánico de la irradiación ultrasónica. La forma recta y alargada de los MWCNT de arco aquí representa una ventaja: la separación de nanotubos causada por el crecimiento de PANI en una zona serviría para 'hacer de cuña' y separarlos a lo largo de toda su área de contacto. Asimismo los nanotubos de arco por su forma recta se separan más fácilmente que otros tipos de nanotubo de forma más retorcida que pueden 'engancharse' unos con otros formando marañas más difíciles de disgregar.

4.2 Formación de la morfología de la polianilina

Como se comentó en el capítulo de introducción la formación de PANI-ES durante la polimerización oxidativa consta de dos etapas principales: una lenta, denominada de inducción en la que se forman los oligómeros que actúan como iniciadores de la adición de monómeros y una etapa rápida de crecimiento de la cadena de polianilina. En nuestro caso los oligómeros formados en la primera etapa, debido a su carácter hidrofóbico, tienden a formar agregados en suspensión o bien a depositarse en la superficie de los MWCNT. La ausencia de agitación mecánica en el medio de reacción consigue minimizar las colisiones entre agregados de oligómeros en suspensión y por lo tanto favorece la formación de nanofibras de PANI nucleadas a partir de dichos agregados de tamaño nanométrico. En ausencia de agitación los agregados de oligómeros se generan homogéneamente en todo el volumen de la mezcla de reacción, permaneciendo estables en suspensión y sirviendo de puntos de nucleación para el crecimiento de cadenas de PANI.* No parece que la sonicación continua durante la reacción afecte negativamente a la estabilidad de estos agregados, dado que se forman nanofibras de tamaño uniforme en todos los composites.

Los oligómeros adsorbidos en la superficie de los MWCNT sirven a su vez de puntos de nucleación para el crecimiento de cadenas de PANI, generando el recubrimiento cilíndrico. El aspecto cilíndrico y el tamaño uniforme de este recubrimiento parecen indicar un crecimiento radial y simultáneo de las cadenas de PANI desde la superficie de los MWCNT hacia el exterior de modo que las cadenas quedarían en una disposición radial al finalizar la polimerización tal y como se muestra en la Figura 27. El diámetro del recubrimiento y el tamaño de las nanofibras tienden a disminuir al aumentar la proporción de MWCNT en el composite. La explicación más probable implica la presencia de cadenas de menor peso molecular en los composites con mayor proporción MWCNT. Al parecer los MWCNT catalizan la producción de oligómeros de anilina en su superficie, lo cual se traduce en un mayor número de puntos de nucleación. Dado que la cantidad de anilina presente en la mezcla de reacción es la misma en todas las polimerizaciones, en los composites con mayor cantidad de MWCNT los monómeros de anilina han de repartirse entre un mayor número de puntos de nucleación resultando en cadenas más cortas de PANI al final de la reacción.

* Por el contrario con la agitación mecánica los agregados colisionan con otros agregados formándose agregados de mayor tamaño o bien colisionan con nanofibras ya formadas adhiriéndose a éstas, el resultado en cualquier caso es el crecimiento PANI-ES con morfología no nanoestructurada.

Hay una serie de factores que confluyen en la génesis de esta particular morfología de polianilina. Por una parte, la sonicación de la mezcla de reacción favorece la separación de los MWCNT y mantiene en suspensión estable las nanofibras de PANI durante su formación.

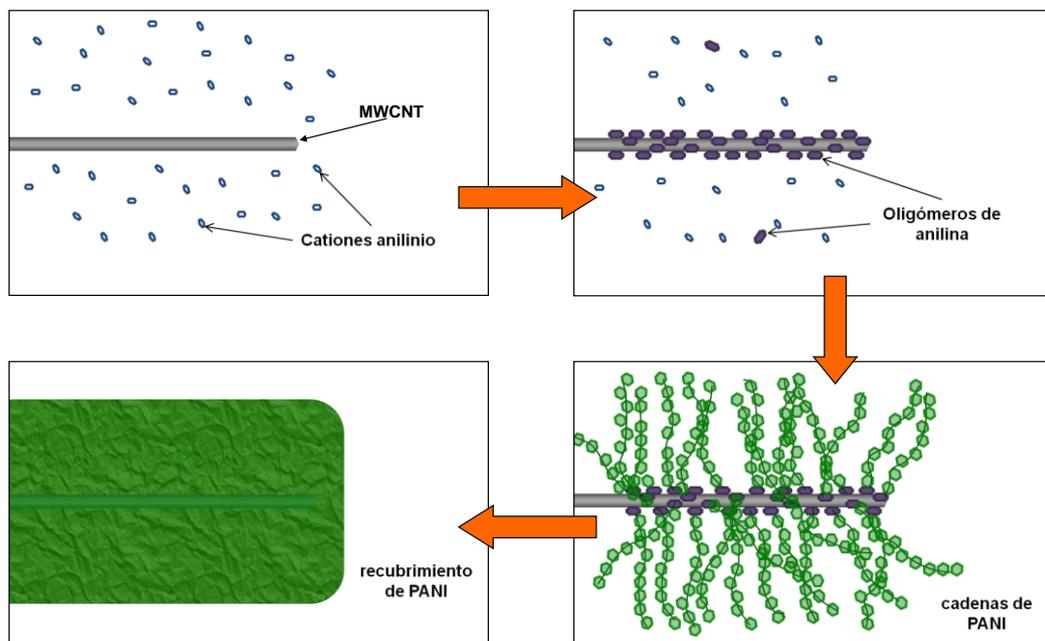


Figura 27: representación esquemática de la nucleación y polimerización en la superficie de los MWCNTs.

La presencia de ultrasonidos además contribuye a homogeneizar la mezcla de reacción sin necesidad de agitación mecánica que como se ha dicho inhibe la formación de PANI nanoestructurada. Para conseguir un crecimiento controlado de las estructuras de PANI (nanofibras y recubrimiento) es importante el control sobre la conversión de anilina en PANI, razón por la cual las polimerizaciones se efectuaron en defecto de oxidante (o exceso de anilina) para que éste actuara como reactivo limitante. El control de la temperatura de reacción y la elección de un pH ácido a su vez son esenciales para asegurar la síntesis de polianilina de la mayor pureza posible.

Es sin embargo la propia naturaleza de los MWCNT de arco eléctrico la que resulta clave para la formación de esta morfología de PANI. De hecho los intentos de obtener composites PANI/CNT nanoestructurados con otros tipos de nanotubos de capa múltiple no tuvieron éxito a la hora de producir composites dispersables en agua, especialmente cuando la proporción de CNT era alta. La mayor parte de estos CNT habían sido producidos por métodos de CVD, y fueron adquiridos a distribuidores comerciales (ver anexo I). No se consiguió en ningún caso la síntesis de recubrimientos nanoestructurados

y uniformes de PANI sobre los CNT, incluso introduciendo variaciones de las condiciones experimentales o en la proporción de reactivos. La PANI polimerizada sobre estos CNT* tiende a formar estructuras irregulares que engloban gran cantidad de CNT, que por su tamaño resultan poco estables en suspensión acuosa. Asimismo la presencia de estos CNT parece inhibir la formación de nanofibras de PANI libres, que no se aprecian claramente en las imágenes de microscopía electrónica de los correspondientes materiales compuestos. Todos estos CNT de CVD se caracterizan por presentar defectos estructurales en sus paredes y por contener cierta cantidad de metales provenientes del catalizador empleado en su crecimiento. Se conoce que la presencia de cationes de metales de transición en el medio de reacción cataliza la polimerización de PANI y conduce a mayores velocidades y rendimientos de reacción. Un crecimiento notablemente más rápido y desordenado de PANI, catalizado por la presencia de MWCNT de CVD, explicaría la morfología irregular y no nanoestructurada de los composites. Este efecto catalítico de los MWCNT de CVD puede deberse a la presencia de defectos, de impurezas metálicas (ausentes en los MWCNT de arco) o a la combinación de ambos. Asimismo se intentó realizar la síntesis de composites con SWCNT de arco (producidos por nosotros mismos), que contienen impurezas metálicas y añadiendo cierta cantidad de metal a los MWCNT de arco (ver anexo I). Los composites producidos no mostraron ni la morfología ni la dispersabilidad de los composites nf-PANI/MWCNT. Este hecho parece indicar que el efecto catalítico sobre el crecimiento de la PANI de las impurezas metálicas resulta claramente negativo a la hora de controlar el tamaño y morfología de las estructuras de PANI en los composites. Resumiendo tanto las condiciones de reacción como los nanotubos de partida resultan esenciales para la formación de la particular morfología de los materiales nf-PANI-MWNT. La formación de esta morfología nanoestructurada repercute positivamente en el proceso de síntesis, el lavado de impurezas por filtración resulta mucho más efectivo y rápido que para otros composites PANI/MWCNT sin esta morfología. Asimismo la reacción de deprotonación en disolución amoniacal para dar los composites con la PANI en forma EB es casi instantánea, así como la reacción inversa de protonación. Evidentemente la 'nanoestructuración' tiene el efecto de reducir la distancia del centro de una partícula a su superficie por lo que se facilitan los fenómenos de difusión hacia o desde la partícula, ya sea de protones, aniones o impurezas.

* En estas condiciones se sobreentiende. Se han conseguido recubrimientos uniformes de PANI sobre MWCNT de CVD empleando otras estrategias que implican el uso de surfactantes o la funcionalización de los nanotubos.

4.3 Procedimiento de síntesis

El procedimiento elegido para la síntesis de los composites *nf*-PANI/MWCNT demostró ser reproducible y fiable puesto que las múltiples repeticiones del mismo rindieron materiales con idénticas características, a pesar de las pequeñas alteraciones las condiciones de reacción que resultaban inevitables (variaciones estacionales en la temperatura de refrigeración, variaciones en la concentración de reactivos por falta de precisión, etc.). La principal ventaja de este procedimiento es su flexibilidad a la hora de poder ser aplicado a la producción de materiales con composiciones muy diversas, desde PANI nanofibrilar pura hasta composites *nf*-PANI/MWCNT con una carga del 50% en peso de nanotubos. En realidad el método de síntesis también es útil para la preparación de composites con mayor carga de nanotubos, si bien dichos composites no resultan completamente dispersables en agua, lo cual constituía el principal objetivo de este trabajo.

Los MWCNT tienen cierto papel catalítico en la reacción al reducir el periodo de inducción previo a la polimerización. Como se ha comentado probablemente la condensación de moléculas de anilina para dar lugar a los heterociclos condensados que actúan como iniciadores se ve favorecida en la superficie de los MWCNT. El rendimiento de la reacción respecto a la formación de polianilina, también aumenta ligeramente con la participación de los MWCNT en la reacción. El rendimiento de polianilina respecto a la anilina es de un 25% en peso para *nf*-PANI y aumenta hasta un 30% en peso para *nf*-PANI/30M. Teniendo en cuenta que en las condiciones de polimerización elegidas el reactivo limitante es el APS, el rendimiento máximo de polianilina (tomada como cloruro de ES) en peso en este caso es precisamente un 30% correspondiente a una conversión del 100% de equivalentes redox del oxidante. La explicación más probable es que en las polimerizaciones con MWCNT se reduce la cantidad de subproductos de oxidación de anilina: gracias al mayor número de núcleos de iniciación la reacción de crecimiento de las cadenas de PANI se ve favorecida frente al resto de reacciones que darían lugar a subproductos*.

* La reacción de crecimiento de las cadenas de PANI de por sí tiene una cinética más rápida que el resto de reacción de oxidación de anilina en medio ácido, razón por la cual el producto de reacción mayoritario siempre es PANI-ES. De los subproductos encontrados en la polimerización oxidativa de la anilina el mayoritario es la *p*-benzoquinona, que es fácilmente eliminada en el lavado del producto.

4.4 Propiedades de los composites nf-PANI/MWCNT

La caracterización espectroscópica de los composites revela la presencia de MWCNT de arco y de emeraldina sal (cloruro) sin indicios que apunten a la existencia de ninguna interacción especial entre ambos componentes. En los espectros de IR, Raman y UV-Vis de los materiales nf-PANI/MWCNT las marcas espectrales de polianilina no difieren de las que aparecen en los correspondientes espectros de nf-PANI. La presencia de MWCNT no parece afectar al mecanismo de polimerización de la PANI puesto que la estructura del polímero no difiere a la de nf-PANI producida en ausencia de MWCNT. Tampoco se aprecia ninguna modificación estructural en los propios MWCNT que son lo suficientemente resistentes para no ser afectados por las condiciones oxidantes del medio de reacción. El papel de los MWCNT en el transcurso de la polimerización se limita al periodo de inducción en el que se generan los oligómeros a partir de los cuales crecen las cadenas de PANI. En la superficie de los MWCNT en principio existe una mayor concentración de cationes anilinio (los cationes anilinio actuarían como moléculas anfifílicas interaccionando con los MWCNT por su parte hidrofóbica) lo cual promueve las reacciones acoplamiento que generan los oligómeros de anilina. Estos oligómeros por su carácter hidrofóbico quedan 'anclados' a la superficie de los MWCNT, y éstos a partir de ese momento sólo actúan como 'molde' para el crecimiento de las cadenas de PANI.

En algunos artículos se describen interacciones específicas entre la PANI y las paredes de los CNT, que se manifiestan en la caracterización espectroscópica de la PANI. En estos artículos se asume una disposición de las cadenas de PANI paralela a las paredes del MWCNT, que en teoría maximiza las interacciones no covalentes entre ambos. En el caso de los composites aquí presentados no existe ningún indicio de tales interacciones, una de las posibles causas sería precisamente la disposición perpendicular de las cadenas de PANI respecto a la superficie del MWCNT*. En esta disposición la interacción entre la PANI y los MWCNT es mínima, la mayor parte de la estructura de polianilina se encuentra rodeada de otras cadenas de polímero. Esta situación también explica la similitud de los difractogramas de rayos X de nf-PANI y nf-PANI/MWCNT en lo que respecta a las bandas propias de la PANI-ES, ya que el empaquetamiento de cadenas y contraiones será semejante en ambos casos.

La polianilina presente en los composites difiere pues de la presente en nf-PANI solamente en su morfología. Se puede concluir y demostrar que las principales diferencias en las

* Otra posible explicación sería que la PANI interacciona preferentemente con los defectos estructurales de los CNTs, ausentes o prácticamente ausentes en las paredes de los MWCNT de arco.

propiedades entre la serie de composites nf-PANI/MWCNT se deben a dos factores: la proporción relativa de nanotubos/PANI y a la morfología de las estructuras de PANI. En las condiciones de síntesis aplicadas la morfología de la PANI es determinada por la proporción de MWCNT añadida a la mezcla de reacción, los principales cambios se refieren al tamaño de las nanofibras 'libres' y al grosor del recubrimiento de los MWCNT. La tendencia al aumentar el contenido en MWCNT es la de una reducción del tamaño de las nanofibras de PANI (tanto en grosor como en longitud) junto con una reducción del grosor del recubrimiento de los MWCNT. A su vez la cantidad de PANI presente en forma de recubrimiento aumenta frente a la PANI en forma de nanofibras libres. La explicación a esta tendencia en la serie de composites resulta evidente si se consideran los siguientes hechos:

- La cantidad total de oligómeros de anilina producida en el periodo de inducción es mayor cuanto mayor es la cantidad de MWCNT, debido al efecto catalítico comentado anteriormente. A su vez la cantidad relativa de oligómeros en suspensión disminuye al aumentar la cantidad de MWCNT.
- La concentración de anilina en forma de cationes anilinio se puede considerar idéntica para todos los composites al finalizar el periodo de inducción, dado que la concentración de oligómeros producidos es relativamente muy baja respecto a la concentración inicial de anilina.
- Dicha cantidad de anilina se reparte entre los puntos de nucleación disponibles, que es mayor en los composites con mayor proporción de MWCNT, con lo que las estructuras formadas contendrán menor cantidad de anilina polimerizada en forma de PANI-ES, o lo que es lo mismo, cadenas de PANI de menor peso molecular.

Estos cambios se reflejan en la absorptividad de la PANI, como ponen de manifiesto las medidas de absorción UV-Vis en las dispersiones acuosas (apartado 3.2.5.2). Las dispersiones acuosas de nf-PANI y de los composites nf-PANI/MWCNT son lo suficientemente estables y homogéneas como para realizar este tipo de medidas, en las que se asume que las partículas de material están segregadas y dispersadas homogéneamente en el disolvente. De este estudio se colige que la absorptividad de la PANI-ES es mucho mayor que la de los MWCNT de arco (en torno a 10 veces mayor si se toma absorptividad por peso).

La buena segregación de los nanotubos en el composite explica las diferencias en la temperatura de oxidación de los mismos observada en TGA. El material MWCNT presenta la temperatura de oxidación más alta debido al estado empaquetado de los

nanotubos y a su excelente conductividad térmica. En los materiales nf-PANI/MWNT los nanotubos se encuentran segregados (tanto mejor segregados cuanto menor es su proporción en el composite), situación que se mantiene tras la oxidación de la PANI en el ensayo de TGA. En un estado disgregado es de esperar que estos nanochuches se oxiden con mayor facilidad que en un estado agregado, lo cual explica la tendencia encontrada en los termogramas.

Los cambios en la morfología de los composites también influyen en otras propiedades macroscópicas como la conductividad eléctrica. A temperatura ambiente la conductividad de PANI-ES y MWCNT de arco es similar, por lo que la morfología determina la conductividad eléctrica de cada composite. Comparando con nf-PANI, la conductividad a temperatura ambiente en un principio disminuye en principio al aumentar la proporción de MWCNT para luego aumentar hasta llegar al composite con ~50% de nanotubos. La resistencia de contacto entre las nanopartículas (de polianilina o MWCNT) es mayor que la resistencia que ofrece cada partícula a su través. De esto se deduce que los valores de conductividad en el caso de materiales particulados dependen de la densidad de contactos resistivos existente en el camino que tiene que atravesar la corriente eléctrica. En un material constituido por partículas pequeñas aumenta la tortuosidad del camino conductor lo cual se traduce en una menor conductividad eléctrica. La menor conductividad de los composites con menor carga de nanotubos es indicativa del menor tamaño de las nanofibras de PANI en estos materiales; y de que en estos materiales los nanotubos recubiertos de PANI (de mucho mayor tamaño que las nanofibras) están presentes en una proporción relativamente baja. Al aumentar la cantidad de MWCNT recubiertos en el material se compensa el efecto del progresivamente menor tamaño de las nanofibras resultando en un incremento en la conductividad.

4.5 Ventajas y desventajas de los materiales nf-PANI/MWCNT respecto a otros composites PANI / MWCNT.

Los materiales nf-PANI/MWCNT descritos en este trabajo emplean como material de partida MWCNT de arco eléctrico, lo cual supone una desventaja desde el punto de vista económico frente a otros composites que emplean MWCNT de CVD. Los MWCNT de arco, a pesar de tener una estructura y propiedades más próximas a las de un nanotubo ideal, son producidos en pequeña escala y de modo discontinuo mientras que los MWCNT de CVD actualmente se producen en grandes cantidades y de modo continuo, se encuentran disponibles comercialmente y su precio es cada vez más bajo. Sin embargo los

intentos realizados en esta tesis para la obtención de composites nanoestructurados y dispersables con otros tipos de CNT no han sido satisfactorios, y el principal motivo del éxito en la síntesis de composites dispersables se debe a las especiales características de los MWCNT de arco.

La principal diferencia de los materiales nf-PANI/MWCNT con respecto a otros composites PANI/MWCNT radica en su morfología nanoestructurada y en la propiedad más importante que se deriva de esta: la excelente dispersabilidad en agua. Si bien en algunos artículos publicados se describen recubrimientos nanométricos de CNT con PANI, los materiales nf-PANI/MWCNT destacan por dos aspectos: su método de síntesis es sencillo y directo (no requiere la participación de aditivos, surfactantes o el uso de nanotubos funcionalizados), y la morfología es nanoestructurada en un amplio intervalo de composiciones PANI / MWCNT (lo cual se traduce en una buena dispersabilidad en agua). Lo novedoso de estos materiales es que están compuestos exclusivamente por partículas de tamaño nanométrico, las nanofibras de PANI y las estructuras de MWCNT recubiertos de PANI, y la cantidad relativa entre estas nanoestructuras viene determinada por la proporción en MWCNT en los composites. Estas partículas, gracias a la polianilina en estado ES, tienen un carácter hidrofílico que permite conseguir dispersiones acuosas estables de altas concentraciones de composite. La PANI conforma un recubrimiento firme e hidrofílico de los nanotubos, consiguiéndose así una funcionalización no covalente idónea para la dispersión y el procesado de los MWCNT en matrices hidrofílicas. De hecho con los materiales nf-PANI/MWCNT se consiguen dispersiones acuosas y estables con concentraciones de nanotubos por unidad de volumen comparables a las de las dispersiones de mayor concentración obtenidas hasta el momento. Estos nuevos materiales abren una nueva vía para el procesado de nanotubos en disolución, en el siguiente capítulo dedicado al procesado de materiales (Capítulo III) se desarrollan algunas de las posibilidades de procesado de los composites nf-PANI/MWCNT mediante las dispersiones acuosas de los mismos.

5. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este trabajo, la síntesis de materiales compuestos de polianilina y nanotubos de carbono con un procesado mejorado en agua, fue cumplido mediante un proceso sintético sencillo y directo tras la optimización de las condiciones de reacción. La mezcla directa de reactivos, junto con el control de las condiciones de reacción y la

participación de ultrasonidos conducen a un material completamente nanoestructurado y de fácil purificación. Este método de polimerización *in situ* no precisa de múltiples pasos de reacción, de aditivos o surfactantes para facilitar la dispersión o actuar como molde para la polimerización, y no necesita emplear como productos de partida nanotubos funcionalizados o derivados de anilina. La principal limitación al método surge del empleo de MWCNT de arco eléctrico, que hubieron de ser producidos en nuestro propio reactor, puesto que con otros tipos de nanotubo este método no condujo a la formación de materiales dispersables en agua. No obstante los MWCNT de arco eléctrico son uno de los tipos de CNT más cercano a la estructura ideal del nanotubo de capa múltiple: paredes altamente grafitizadas y ausencia de impurezas metálicas. Por esto quizá este tipo de composites sea un reflejo más fiel de las verdaderas interacciones PANI–nanotubo, y las interacciones más intensas observadas en otros composites, si bien interesantes en principio, sean debidas a los defectos estructurales o impurezas de los otros tipos de CNT. La caracterización de los composites demuestra que en el amplio intervalo de composiciones estudiado la introducción de proporción de nanotubos no afecta a la composición y estructura del polímero, como sería de esperar en el caso de existir fuertes interacciones específicas PANI–MWCNT. El hecho de que las propiedades de ambos componentes permanezcan intactas, unido a la alta dispersabilidad en agua de los composites en un amplio intervalo de composiciones convierten a los materiales n_f -PANI/MWCNT en unos candidatos prometedores para la elaboración y desarrollo de dispositivos electrónicos.

También se ha demostrado que los cambios observados en las propiedades de los composites n_f -PANI/MWCNT según su composición tienen su origen en cambios en la morfología a escala nanométrica. Si bien todos los composites producidos comparten la característica de una morfología altamente nanoestructurada (que es la razón de su alta dispersabilidad en agua), los cambios en el tamaño y distribución de las estructuras de PANI afectan a propiedades macroscópicas como la absorción óptica o conductividad eléctrica. En este trabajo se pone de manifiesto la relevancia de los cambios en la morfología al nivel nanométrico, y la importancia de la detección y control de dicha morfología para la optimización del procesado y propiedades macroscópicas de los materiales nanoestructurados.

La exhaustiva caracterización de estos materiales, si bien no reveló la existencia de ninguna interacción especial entre PANI y MWCNT, sienta las bases para la detección de posibles interacciones de la PANI con otros materiales carbonosos como es el caso de los

composites de polianilina con grafeno que se comentarán en el capítulo IV. Desde el punto de vista práctico, la excelente dispersabilidad en agua de los materiales nf-PANI/MWCNT puede ser explotada para su procesado, algunos ejemplos de la utilidad, comodidad y versatilidad del procesado a partir de dispersiones acuosas serán expuestos en el capítulo III.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Baibarac, M.; Gómez-Romero, P., "Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: From fancy materials to functional applications". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6 (2), 289-302
2. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. 3^o ed.; CRC Press: 2007.
3. Lahiff, E.; Lynam, C.; Gilmartin, N.; O'Kennedy, R.; Diamond, D., "The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 398 (4), 1575-1589
4. Fan, J.; Wan, M.; Zhu, D.; Chang, B.; Pan, Z.; Xie, S., "Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole". *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74 (11), 2605-2610
5. Chen, G. Z.; Shaffer, M. S. P.; Coleby, D.; Dixon, G.; Zhou, W.; Fray, D. J.; Windle, A. H., "Carbon nanotube and polypyrrole composites: coating and doping". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2000**, 12 (7), 522-526
6. Jurewicz, K.; Delpeux, S.; Bertagna, V.; Béguin, F.; Frackowiak, E., "Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites". *Chemical Physics Letters* **2001**, 347 (1-3), 36-40
7. Zhou, C.; Kumar, S.; Doyle, C. D.; Tour, J. M., "Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes". *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (8), 1997-2002
8. Ferrer-Anglada, N.; Kaempgen, M.; Roth, S., "Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors". *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2006**, 243 (13), 3519-3523
9. Musa, I.; Baxendale, M.; Amaratunga, G. A. J.; Eccleston, W., "Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites". *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1250
10. Landi, B. J.; Raffaele, R. P.; Castro, S. L.; Bailey, S. G., "Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2005**, 13 (2), 165-172
11. Karim, M. R.; Lee, C. J.; Lee, M. S., "Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44 (18), 5283-5290
12. Kymakis, E.; Koudoumas, E.; Franghiadakis, I.; Amaratunga, G. A. J., "Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells". *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, 39 (6), 1058-1062
13. Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S.; Joussetme, B., "Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells". *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (16), 3363-3370
14. Kuila, B. K.; Malik, S.; Batabyal, S. K.; Nandi, A. K., "In-situ synthesis of soluble poly(3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube composite: Morphology, structure, and conductivity". *Macromolecules* **2007**, 40 (2), 278-287
15. Musumeci, A. W.; Silva, G. G.; Liu, J. W.; Martens, W. N.; Waclawik, E. R., "Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films". *Polymer* **2007**, 48 (6), 1667-1678
16. Ago, H.; Petritsch, K.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; Friend, R. H., "Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1999**, 11 (15), 1281-1285
17. Ago, H.; Shaffer, M. S. P.; Ginger, D. S.; Windle, A. H.; Friend, R. H., "Electronic interaction between photoexcited poly(p-phenylene vinylene) and carbon nanotubes". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, 61 (3), 2286-2290
18. Wéry, J.; Aarab, H.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Mulazzi, E.; Perego, R., "Photoexcitations in composites of poly(paraphenylene vinylene) and single-walled carbon nanotubes". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2003**, 67 (11), 1152021-1152026

19. Aarab, H.; Baïtoul, M.; Wéry, J.; Almairac, R.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Duvail, J. L.; Hamedoun, M., "Electrical and optical properties of PPV and single-walled carbon nanotubes composite films". *Synthetic Metals* **2005**, *155* (1), 63-67
20. Ha, Y. G.; You, E. A.; Kim, B. J.; Choi, J. H., "Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites". *Synthetic Metals* **2005**, *153* (1-3), 205-208
21. Wang, Z.; Liu, C.; Liu, Z.; Xiang, H.; Li, Z.; Gong, Q., " π - π Interaction enhancement on the ultrafast third-order optical nonlinearity of carbon nanotubes/polymer composites". *Chemical Physics Letters* **2005**, *407* (1-3), 35-39
22. Yun, D.; Feng, W.; Wu, H.; Li, B.; Liu, X.; Yi, W.; Qiang, J.; Gao, S.; Yan, S., "Controllable functionalization of single-wall carbon nanotubes by in situ polymerization method for organic photovoltaic devices". *Synthetic Metals* **2008**, *158* (21-24), 977-983
23. Ferrance, J. P.; Meissner, K. E.; Pettit, J. W., "Solvent effects on the electrical and optical properties of composite carbon nanotube/MEH-PPV films". *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, *12* (2), 405-415
24. Downs, C.; Nugent, J.; Ajayan, P. M.; Duquette, D. J.; Santhanam, K. S. V., "Efficient polymerization of aniline at carbon nanotube electrodes". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1999**, *11* (12), 1028-1031
25. Gupta, V.; Miura, N., "Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors". *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (4), 1721-1726
26. Gupta, V.; Miura, N., "Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites". *Journal of Power Sources* **2006**, *157* (1), 616-620
27. Do Nascimento, G. M.; Corio, P.; Novickis, R. W.; Temperini, M. L. A.; Dresselhaus, M. S., "Synthesis and characterization of single-wall-carbon-nanotube-doped emeraldine salt and base polyaniline nanocomposites". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (4), 815-822
28. Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M. A.; Seeger, T.; Martínez, M. T.; Schreiber, J.; Muszynski, J.; Chauvet, O.; Osváth, Z.; Koós, A. A.; Biró, L. P., "Synthesis and characterization of new polyaniline/nanotube composites". *Materials Science and Engineering C* **2003**, *23* (1-2), 87-91
29. Tchmutin, I. A.; Ponomarenko, A. T.; Krinichnaya, E. P.; Kozub, G. I.; Efimov, O. N., "Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers". *Carbon* **2003**, *41* (7), 1391-1395
30. Flavel, B. S.; Yu, J.; Shapter, J. G.; Quinton, J. S., "Patterned polyaniline & carbon nanotube-polyaniline composites on silicon". *Soft Matter* **2009**, *5* (1), 164-172
31. Guo, L.; Peng, Z., "One-pot synthesis of carbon nanotube-polyaniline-gold nanoparticle and carbon nanotube-gold nanoparticle composites by using aromatic amine chemistry". *Langmuir* **2008**, *24* (16), 8971-8975
32. Lefrant, S.; Baïbarac, M.; Baltog, I., "Spectroscopic studies on nanocomposites obtained by functionalization of carbon nanotubes with conducting polymers". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2006**, *447*, 75/[393]-85/[403]
33. Lefrant, S.; Baïbarac, M.; Baltog, I.; Godon, C.; Mevellec, J. Y.; Wéry, J.; Faulques, E.; Mihut, L.; Aarab, H.; Chauvet, O., "SERS, FT-IR and photoluminescence studies on single-walled carbon nanotubes/conducting polymers composites". *Synthetic Metals* **2005**, *155* (3), 666-669
34. Lefrant, S.; Baïbarac, M.; Baltog, I.; Mevellec, J. Y.; Godon, C.; Chauvet, O., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes with conducting polymers evidenced by Raman and FTIR spectroscopy". *Diamond and Related Materials* **2005**, *14* (3-7), 867-872
35. Baïbarac, M.; Baltog, I.; Godon, C.; Lefrant, S.; Chauvet, O., "Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aniline electrochemical polymerization". *Carbon* **2004**, *42* (15), 3143-3152
36. Baïbarac, M.; Baltog, I.; Lefrant, S.; Mevellec, J. Y.; Chauvet, O., "SERS spectra of polyaniline/carbon nanotubes and polyaniline/fullerene composites". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2004**, *415*, 141-155
37. In Het Panhuis, M.; Kane-Maguire, L. A. P.; Moulton, S. E.; Innis, P. C.; Wallace, G. G., "Stabilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Fully Sulfonated Polyaniline". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, *4* (8), 976-981
38. Ramamurthy, P. C.; Malshe, A. M.; Harrell, W. R.; Gregory, R. V.; McGuire, K.; Rao, A. M., "Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices". *Solid-State Electronics* **2004**, *48* (10-11 SPEC. ISS.), 2019-2024

39. Ryabenko, A. G.; Fokeeva, L. S.; Dorofeeva, T. V., "Spectroscopic study of suspensions of single-wall carbon nanotubes in polyaniline solutions in N-methylpyrrolidone in UV-Vis-NIR regions". *Russian Chemical Bulletin (Translation of Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya)* **2004**, 53 (12), 2695-2699
40. Baibarac, M.; Baltog, I.; Lefrant, S.; Mevellec, J. Y.; Chauvet, O., "Polyaniline and Carbon Nanotubes Based Composites Containing Whole Units and Fragments of Nanotubes". *Chemistry of Materials* **2003**, 15 (21), 4149-4156
41. Lafuente, E.; Callejas, M. A.; Sainz, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Sanjuán, M. L.; Saurel, D.; de Teresa, J. M.; Martínez, M. T., "The influence of single-walled carbon nanotube functionalization on the electronic properties of their polyaniline composites". *Carbon* **2008**, 46 (14), 1909-1917
42. Ando, K.; Shinke, K.; Yamada, S.; Koyama, T.; Takai, T.; Nakaji, S.; Ogino, T., "Fabrication of carbon nanotube sheets and their bilirubin adsorption capacity". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, 71 (2), 255-259
43. Kang, M. S.; Shin, M. K.; Ismail, Y. A.; Shin, S. R.; Kim, S. I.; Kim, H.; Lee, H.; Kim, S. J., "The fabrication of polyaniline/single-walled carbon nanotube fibers containing a highly-oriented filler". *Nanotechnology* **2009**, 20 (8),
44. Nair, R.; Premalal, B.; Das, A.; Sood, A. K., "Enhanced field emission from carbon nanotube-conducting polymer composites with low loading". *Solid State Communications* **2009**, 149 (3-4), 150-152
45. Sugino, T.; Kiyohara, K.; Takeuchi, I.; Mukai, K.; Asaka, K., "Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: The effects of additives". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2009**, 141 (1), 179-186
46. Wang, Q.; Yun, Y.; Zheng, J., "Nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on a polyaniline-single walled carbon nanotubes composite in a room temperature ionic liquid". *Microchimica Acta* **2009**, 167 (3), 153-157
47. Zhang, T.; Mubeen, S.; Yoo, B.; Myung, N. V.; Deshusses, M. A., "A gas nanosensor unaffected by humidity". *Nanotechnology* **2009**, 20 (25),
48. Ma, Y.; Cheung, W.; Wei, D.; Bogozi, A.; Chiu, P. L.; Wang, L.; Pontoriero, F.; Mendelsohn, R.; He, H., "Improved conductivity of carbon nanotube networks by in situ polymerization of a thin skin of conducting polymer". *ACS Nano* **2008**, 2 (6), 1197-1204
49. Ma, Y.; Pui, L. C.; Serrano, A.; Ali, S. R.; Chen, A. M.; He, H., "The electronic role of DNA-functionalized carbon nanotubes: Efficacy for in situ polymerization of conducting polymer nanocomposites". *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (25), 7921-7928
50. Phang, S. W.; Tadokoro, M.; Watanabe, J.; Kuramoto, N., "Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes". *Synthetic Metals* **2008**, 158 (6), 251-258
51. Taylor, A. D.; Michel, M.; Sekol, R. C.; Kizuka, J. M.; Kotov, N. A.; Thompson, L. T., "Fuel cell membrane electrode assemblies fabricated by layer-by-layer electrostatic self-assembly techniques". *Advanced Functional Materials* **2008**, 18 (19), 3003-3009
52. Xie, X.; Gao, L.; Sun, J.; Liu, Y.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K., "The effect of electro-degradation processing on microstructure of polyaniline/single-wall carbon nanotube composite films". *Carbon* **2008**, 46 (8), 1145-1151
53. Ali, S. R.; Ma, Y.; Parajuli, R. R.; Balogun, Y.; Lai, W. Y. C.; He, H., "A nonoxidative sensor based on a self-doped polyaniline/carbon nanotube composite for sensitive and selective detection of the neurotransmitter dopamine". *Analytical Chemistry* **2007**, 79 (6), 2583-2587
54. Ali, S. R.; Parajuli, R. R.; Ma, Y.; Balogun, Y.; He, H., "Interference of ascorbic acid in the sensitive detection of dopamine by a nonoxidative sensing approach". *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (42), 12275-12281
55. Lee, K. P.; Gopalan, A. I.; Santhosh, P.; Lee, S. H.; Nho, Y. C., "Gamma radiation induced distribution of gold nanoparticles into carbon nanotube-polyaniline composite". *Composites Science and Technology* **2007**, 67 (5), 811-816
56. Panhuis, M. i. h.; Wu, J.; Ashraf, S. A.; Wallace, G. G., "Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes". *Synthetic Metals* **2007**, 157 (8-9), 358-362
57. Spinks, G. M.; Shin, S. R.; Wallace, G. G.; Whitten, P. G.; Kim, I. Y.; Kim, S. I.; Kim, S. J., "A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, 121 (2), 616-621

58. Wang, C. Y.; Mottaghitalab, V.; Too, C. O.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G., "Polyaniline and polyaniline-carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte". *Journal of Power Sources* **2007**, *163* (2), 1105-1109
59. Ferrer-Anglada, N.; Gomis, V.; El-Hachemi, Z.; Weglikovska, U. D.; Kaempgen, M.; Roth, S., "Carbon nanotube based composites for electronic applications: CNT-conducting polymers, CNT-Cu". *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* **2006**, *203* (6), 1082-1087
60. Granot, E.; Basnar, B.; Cheglakov, Z.; Katz, E.; Willner, I., "Enhanced bioelectrocatalysis using single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)/polyaniline hybrid systems in thin-film and microrod structures associated with electrodes". *Electroanalysis* **2006**, *18* (1), 26-34
61. Kaempgen, M.; Roth, S., "Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *586* (1), 72-76
62. Ma, Y.; Ali, S. R.; Dodoo, A. S.; He, H., "Enhanced sensitivity for biosensors: Multiple functions of DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes in self-doped polyaniline nanocomposites". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (33), 16359-16365
63. Ma, Y.; Ali, S. R.; Wang, L.; Chiu, P. L.; Mendelsohn, R.; He, H., "In situ fabrication of a water-soluble, self-doped polyaniline nanocomposite: The unique role of DNA functionalized single-walled carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (37), 12064-12065
64. Mottaghitalab, V.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G., "The development and characterisation of polyaniline-single walled carbon nanotube composite fibres using 2-acrylamido-2 methyl-1-propane sulfonic acid (AMPSA) through one step wet spinning process". *Polymer* **2006**, *47* (14), 4996-5002
65. Mottaghitalab, V.; Xi, B.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G., "Polyaniline fibres containing single walled carbon nanotubes: Enhanced performance artificial muscles". *Synthetic Metals* **2006**, *156* (11-13), 796-803
66. Nastase, C.; Nastase, F.; Vaseashta, A.; Stamatina, I., "Nanocomposites based on functionalized nanotubes in polyaniline matrix by plasma polymerization". *Progress in Solid State Chemistry* **2006**, *34* (2-4), 181-189
67. Spinks, G. M.; Mottaghitalab, V.; Bahrami-Samani, M.; Whitten, P. G.; Wallace, G. G., "Carbon-nanotube-reinforced polyaniline fibers for high-strength artificial muscles". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2006**, *18* (5), 637-640
68. Yun, S.; Kim, J.; Ounaies, Z., "Single-walled carbon nanotube/polyaniline coated cellulose based electro-active paper (EAPap) as hybrid actuator". *Smart Materials and Structures* **2006**, *15* (3), N61-N65
69. Karim, M. R.; Lee, C. J.; Park, Y. T.; Lee, M. S., "SWNTs coated by conducting polyaniline: Synthesis and modified properties". *Synthetic Metals* **2005**, *151* (2), 131-135
70. Spinks, G. M.; Xi, B.; Truong, V. T.; Wallace, G. G., "Actuation behaviour of layered composites of polyaniline, carbon nanotubes and polypyrrole". *Synthetic Metals* **2005**, *151* (1), 85-91
71. Ferrer-Anglada, N.; Kaempgen, M.; Skákalová, V.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Roth, S., "Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films". *Diamond and Related Materials* **2004**, *13* (2), 256-260
72. Valentini, L.; Bavastrello, V.; Stura, E.; Armentano, I.; Nicolini, C.; Kenny, J. M., "Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(o-anisidine) nanocomposite material". *Chemical Physics Letters* **2004**, *383* (5-6), 617-622
73. Zhang, X.; Goux, W. J.; Manohar, S. K., "Synthesis of Polyaniline Nanofibers by "Nanofiber Seeding"". *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (14), 4502-4503
74. Blanchet, G. B.; Fincher, C. R.; Gao, F., "Polyaniline nanotube composites: A high-resolution printable conductor". *Applied Physics Letters* **2003**, *82* (8), 1290-1292
75. Lefenfeld, M.; Blanchet, G.; Rogers, J. A., "High-performance contacts in plastic transistors and logic gates that use printed electrodes of DNNSA-PANI doped with single-walled carbon nanotubes". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2003**, *15* (14), 1188-1191
76. Li, X. H.; Wu, B.; Huang, J. E.; Zhang, J.; Liu, Z. F.; Li, H. L., "Fabrication and characterization of well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composites [9]". *Carbon* **2003**, *41* (8), 1670-1673
77. Tahhan, M.; Truong, V. T.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G., "Carbon nanotube and polyaniline composite actuators". *Smart Materials and Structures* **2003**, *12* (4), 626-632
78. Zhou, H.; Lin, Y.; Yu, P.; Su, L.; Mao, L., "Doping polyaniline with pristine carbon nanotubes into electroactive nanocomposite in neutral and alkaline media". *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (5), 965-968

79. Nakamatsu, H.; Itoh, E.; Miyairi, K., "Improvement of electrical property in laterally aligned CNT/Polyaniline composite thin film by rubbing technique". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, 472 (1), 95-103
80. Wang, Z.; Zhu, Z. Z.; Shi, J.; Li, H. L., "Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on platinum well-dispersed into single-wall carbon nanotube/polyaniline composite film". *Applied Surface Science* **2007**, 253 (22), 8811-8817
81. Wei, D.; Kvarnström, C.; Lindfors, T.; Ivaska, A., "Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids". *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (2), 206-210
82. Wu, G.; Li, L.; Li, J. H.; Xu, B. Q., "Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films". *Journal of Power Sources* **2006**, 155 (2), 118-127
83. Zhang, T.; Nix, M. B.; Yoo, B. Y.; Deshusses, M. A.; Myung, N. V., "Electrochemically functionalized single-walled carbon nanotube gas sensor". *Electroanalysis* **2006**, 18 (12), 1153-1158
84. Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E., "Nanowire p-n heterojunction diodes made by templated assembly of multilayer carbon-nanotube/polymer/semiconductor-particle shells around metal nanowires". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2005**, 17 (2), 187-192
85. Zhang, X.; Lü, Z.; Wen, M.; Liang, H.; Zhang, J.; Liu, Z., "Single-walled carbon nanotube-based coaxial nanowires: Synthesis, characterization, and electrical properties". *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (3), 1101-1107
86. Zhou, Y. K.; He, B. L.; Zhou, W. J.; Huang, J.; Li, X. H.; Wu, B.; Li, H. L., "Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites". *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (2), 257-262
87. Zhou, Y. K.; He, B. L.; Zhou, W. J.; Li, H. L., "Preparation and electrochemistry of SWNT/PANI composite films for electrochemical capacitors". *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151 (7), A1052-A1057
88. Huang, J. E.; Li, X. H.; Xu, J. C.; Li, H. L., "Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films". *Carbon* **2003**, 41 (14), 2731-2736
89. Liu, J.; Tian, S.; Knoll, W., "Properties of polyaniline/carbon nanotube multilayer films in neutral solution and their application for stable low-potential detection of reduced β -nicotinamide adenine dinucleotide". *Langmuir* **2005**, 21 (12), 5596-5599
90. Jiménez, P.; Maser, W. K.; Castell, P.; Martínez, M. T.; Benito, A. M., "Nanofibrillar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration". *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30 (6), 418-422
91. Maser, W. K.; Jiménez, P.; Payne, N. O.; Shepherd, R. L.; Castell, P.; Panhuis, M. I. H.; Benito, A. M., "Nanofibrillar-polyaniline/carbon nanotube composites: Aqueous dispersions and films". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, 9 (10), 6157-6163
92. Manisankar, P.; Abirama Sundari, P. L.; Sasikumar, R.; Jestin Roy, D., "Voltammetric determination of phenoxybenzyl-type insecticides at chemically modified conducting polymer-carbon nanotubes coated electrodes". *Electroanalysis* **2008**, 20 (19), 2076-2083
93. Manisankar, P.; Sundari, P. A.; Sasikumar, R.; Palaniappan, S. P., "Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode". *Talanta* **2008**, 76 (5), 1022-1028
94. Panhuis, M. I. H.; Doherty, K. J.; Sainz, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K., "Carbon nanotube mediated reduction in optical activity in polyaniline composite materials". *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (5), 1441-1445
95. Sainz, R.; Small, W. R.; Young, N. A.; Vallés, C.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Panhuis, M. I. H., "Synthesis and properties of optically active polyaniline carbon nanotube composites". *Macromolecules* **2006**, 39 (21), 7324-7332
96. In Het Panhuis, M.; Sainz, R.; Innis, P. C.; Kane-Maguire, L. A. P.; Benito, A. M.; Teresa Martínez, M.; Moulton, S. E.; Wallace, G. G.; Maser, W. K., "Optically active polymer carbon nanotube composite". *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (48), 22725-22729
97. Sainz, R.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; Galindo, J. F.; Sotres, J.; Baró, A. M.; Corraze, B.; Chauvet, O.; Dalton, A. B.; Baughman, R. H.; Maser, W. K., "A soluble and highly functional polyaniline-carbon nanotube composite". *Nanotechnology* **2005**, 16 (5), S150-S154

98. Sainz, R.; Benito, A. M.; Martínez, M. T.; Galindo, J. F.; Sotres, J.; Baró, A. M.; Corraze, B.; Chauvet, O.; Maser, W. K., "Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2005**, *17* (3), 278-281
99. Cochet, M.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Callejas, M. A.; Martínez, M. T.; Benoit, J. M.; Schreiber, J.; Chauvet, O., "Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "In-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, (16), 1450-1451
100. Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith Jr, D. W.; Echegoyen, L.; Carroll, D. L.; Foulger, S. H.; Ballato, J., "Carbon nanotube doped polyaniline". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2002**, *14* (20), 1480-1483
101. Ginic-Markovic, M.; Matisons, J. G.; Cervini, R.; Simon, G. P.; Fredericks, P. M., "Synthesis of new polyaniline/nanotube composites using ultrasonically initiated emulsion polymerization". *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (26), 6258-6265
102. Dong, J. Q.; Shen, Q., "Enhancement in solubility and conductivity of polyaniline with lignosulfonate modified carbon nanotube". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2009**, *47* (20), 2036-2046
103. Garai, A.; Nandi, A. K., "Multiwalled carbon nanotube/polyaniline thermoreversible gel composites". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (17-18), 1710-1716
104. Immonen, K.; Nättinen, K.; Sarlin, J.; Hartikainen, J., "Conductive plastics with hybrid materials". *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114* (3), 1494-1502
105. Ko, J. M.; Ryu, K. S.; Kim, S.; Kim, K. M., "Supercapacitive properties of composite electrodes consisting of polyaniline, carbon nanotube, and RuO₂". *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39* (8), 1331-1337
106. Komathi, S.; Gopalan, A. I.; Lee, K. P., "Fabrication of a novel layer-by-layer film based glucose biosensor with compact arrangement of multi-components and glucose oxidase". *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24* (10), 3131-3134
107. Koysuren, O.; Du, C.; Pan, N.; Bayram, G., "Preparation and comparison of two electrodes for supercapacitors: Pani/CNT/Ni and Pani/alizarin-treated nickel". *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *113* (2), 1070-1081
108. Li, L.; Qin, Z. Y.; Liang, X.; Fan, Q. Q.; Lu, Y. Q.; Wu, W. H.; Zhu, M. F., "Facile fabrication of uniform core-shell structured carbon nanotube-polyaniline nanocomposites". *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (14), 5502-5507
109. Li, Y.; Umasankar, Y.; Chen, S. M., "Polyaniline and poly(flavin adenine dinucleotide) doped multi-walled carbon nanotubes for p-acetamidophenol sensor". *Talanta* **2009**, *79* (2), 486-492
110. Meng, C.; Liu, C.; Fan, S., "Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties". *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (1), 186-189
111. Peng, Q.; Wen, Z.; Zeng, G.; Zou, J.; Lu, S., "Aligned coaxial nanowires of carbon nanotubes partially sheathed with polyaniline for chemical sensors". *Chemistry Letters* **2009**, *38* (4), 380-381
112. Rakhi, R. B.; Sethupathi, K.; Ramaprabhu, S., "Electron field emitters based on multi-walled carbon nanotubes coated with conducting polymer/metal/metal-oxide composites". *Journal of Experimental Nanoscience* **2009**, *4* (1), 67-76
113. Saini, P.; Choudhary, V.; Singh, B. P.; Mathur, R. B.; Dhawan, S. K., "Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding". *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113* (2-3), 919-926
114. Shi, S. L.; Zhang, L. Z.; Li, J. S., "Electrical and dielectric properties of multiwall carbon nanotube/polyaniline composites". *Journal of Polymer Research* **2009**, *16* (4), 395-399
115. Wisitsoraat, A.; Karuwan, C.; Wong-ek, K.; Phokharatkul, D.; Sritongkham, P.; Tuantranont, A., "High sensitivity electrochemical cholesterol sensor utilizing a vertically aligned carbon nanotube electrode with electropolymerized enzyme immobilization". *Sensors* **2009**, *9* (11), 8658-8668
116. Yilmaz, F.; Küçükyavuz, Z., "Conducting polymer composites of multiwalled carbon nanotube filled doped polyaniline". *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111* (2), 680-684
117. Zhou, N.; Yang, T.; Jiang, C.; Du, M.; Jiao, K., "Highly sensitive electrochemical impedance spectroscopic detection of DNA hybridization based on Aunano-CNT/PANnano films". *Talanta* **2009**, *77* (3), 1021-1026

118. Abalyaeva, V. V.; Nikolaeva, G. V.; Efimov, O. N., "Preparation and study of polyaniline- and multiwall-carbon-nanotube-based composite materials". *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **2008**, *44* (7), 828-834
119. Guo, H.; Zhu, H.; Lin, H.; Zhang, J., "Synthesis of polyaniline/multi-walled carbon nanotube nanocomposites in water/oil microemulsion". *Materials Letters* **2008**, *62* (24), 3919-3921
120. Konyushenko, E. N.; Kazantseva, N. E.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Kovářová, J.; Sapurina, I.; Tomishko, M. M.; Demicheva, O. V.; Prokeš, J., "Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, *320* (3-4), 231-240
121. Long, Y. Z.; Yin, Z. H.; Chen, Z. J., "Low-temperature magnetoresistance studies on composite films of conducting polymer and multiwalled carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (30), 11507-11512
122. Shin, M. K.; Kim, Y. J.; Kim, S. I.; Kim, S. K.; Lee, H.; Spinks, G. M.; Kim, S. J., "Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2008**, *134* (1), 122-126
123. Wang, G.; Ding, Y.; Wang, F.; Li, X.; Li, C., "Poly(aniline-2-sulfonic acid) modified multiwalled carbon nanotubes with good aqueous dispersibility". *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *317* (1), 199-205
124. Yakuphanoglu, F.; Şenkal, B. F., "Thermoelectrical and optical properties of double wall carbon nanotubes: Polyaniline containing boron n-type organic semiconductors". *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (7), 905-908
125. Zelikman, E.; Narkis, M.; Siegmann, A.; Valentini, L.; Kenny, J. M., "Polyaniline/multiwalled carbon nanotube systems: dispersion of CNT and CNT/PANI interaction". *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48* (10), 1872-1877
126. Zeng, J. L.; Liu, Y. Y.; Cao, Z. X.; Zhang, J.; Zhang, Z. H.; Sun, L. X.; Xu, F., "Thermal conductivity enhancement of MWNTs on the PANI/tetradecanol form-stable PCM". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *91* (2), 443-446
127. Zhang, H.; Cao, G.; Wang, Z.; Yang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z., "High-rate lithium-ion battery cathodes using nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composites". *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11* (12), A223-A225
128. Zhang, H.; Cao, G.; Wang, Z.; Yang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z., "Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability". *Electrochemistry Communications* **2008**, *10* (7), 1056-1059
129. Lim, J. Y.; Kim, S. T.; Park, B. J.; Choi, H. J., "Preparation and electrorheological characteristics of PANI/MWNT nanocomposite". *International Journal of Modern Physics B* **2007**, *21* (28-29), 5003-5009
130. Sapurina, I. Y.; Kompan, M. E.; Zabrodskii, A. G.; Stejskal, J.; Trchova, M., "Nanocomposites with mixed electronic and protonic conduction for electrocatalysis". *Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)* **2007**, *43* (5), 528-536
131. Shi, J.; Wang, Z.; Li, H. L., "Electrochemical fabrication of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite films for electrooxidation of methanol". *Journal of Materials Science* **2007**, *42* (2), 539-544
132. Silva, G. R.; Matsubara, E. Y.; Corio, P.; Rosolen, J. M.; Mulato, M. In *Carbon felt/carbon nanotubes/pani as pH sensor*, 2007; pp 174-179.
133. Sivakkumar, S. R.; Kim, D. W., "Polyaniline/carbon nanotube composite cathode for rechargeable lithium polymer batteries assembled with gel polymer electrolyte". *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154* (2), A134-A139
134. Sivakkumar, S. R.; Kim, W. J.; Choi, J. A.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Kim, D. W., "Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors". *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (2), 1062-1068
135. Sivakkumar, S. R.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Kim, D. W., "Ionic liquid-based rechargeable lithium metal-polymer cells assembled with polyaniline/carbon nanotube composite cathode". *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154* (9), A834-A838
136. Small, W. R.; Masdarolomoor, F.; Wallace, G. G.; In Het Panhuis, M., "Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction". *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (41), 4359-4361

137. Yun, S.; Kim, J., "Sonication time effect on MWNT/PANI-EB composite for hybrid electro-active paper actuator". *Synthetic Metals* **2007**, *157* (13-15), 523-528
138. Frackowiak, E.; Khomenko, V.; Jurewicz, K.; Lota, K.; Béguin, F., "Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites". *Journal of Power Sources* **2006**, *153* (2), 413-418
139. Kim, J.; Yun, S.; Song, C., "Performance of electro-active papers made with cellulose and multi-walled carbon nanotubes". *Key Engineering Materials* **2006**, *321-323 I*, 166-169
140. Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Hradil, J.; Kovářová, J.; Prokeš, J.; Cieslar, M.; Hwang, J. Y.; Chen, K. H.; Sapurina, I., "Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline". *Polymer* **2006**, *47* (16), 5715-5723
141. Kulesza, P. J.; Skunik, M.; Baranowska, B.; Miecznikowski, K.; Chojak, M.; Karnicka, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F.; Kuhn, A.; Delville, M. H.; Starobrzynska, B.; Ernst, A., "Fabrication of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures". *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (11), 2373-2379
142. Lin, Y.; Cui, X., "Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites". *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (6), 585-592
143. Luo, X.; Killard, A. J.; Morrin, A.; Smyth, M. R., "Enhancement of a conducting polymer-based biosensor using carbon nanotube-doped polyaniline". *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575* (1), 39-44
144. Makeiff, D. A.; Huber, T., "Microwave absorption by polyaniline-carbon nanotube composites". *Synthetic Metals* **2006**, *156* (7-8), 497-505
145. Wanna, Y.; Srisukhumbowornchai, N.; Tuantranont, A.; Wisitsoraat, A.; Thavarungkul, N.; Singjai, P., "The effect of carbon nanotube dispersion on CO gas sensing characteristics of polyaniline gas sensor". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6* (12), 3893-3896
146. Yun, S.; Kim, J., "Multiwalled-carbon nanotubes and polyaniline coating on electro-active paper for bending actuator". *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, *39* (12), 2580-2586
147. Yun, S.; Zhao, L.; Wang, N.; Kim, J., "Hybrid Electro-Active Papers of cellulose and carbon nanotubes for bio-mimetic actuators". *Key Engineering Materials* **2006**, *324-325 II*, 843-846
148. Zhang, H.; Li, H. X.; Cheng, H. M., "Water-soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline". *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (18), 9095-9099
149. Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Béguin, F., "Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations". *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (12), 2499-2506
150. Lin, Y.; Cui, X., "Novel hybrid materials with high stability for electrically switched ion exchange: Carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, (17), 2226-2228
151. Ramamurthy, P. C.; Harrell, W. R.; Gregory, R. V.; Sadanadan, B.; Rao, A. M., "Mechanical and electrical properties of solution-processed polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite films". *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151* (8), G502-G506
152. Ramamurthy, P. C.; Harrell, W. R.; Gregory, R. V.; Sadanadan, B.; Rao, A. M., "Polyaniline/carbon nanotube composite Schottky contacts". *Polymer Engineering and Science* **2004**, *44* (1), 28-33
153. Zhang, X.; Zhang, J.; Wang, R.; Liu, Z., "Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties". *Carbon* **2004**, *42* (8-9), 1455-1461
154. Hassanién, A.; Gao, M.; Tokumoto, M.; Dai, L., "Scanning tunneling microscopy of aligned coaxial nanowires of polyaniline passivated carbon nanotubes". *Chemical Physics Letters* **2001**, *342* (5-6), 479-484
155. Feng, W.; Bai, X. D.; Lian, Y. Q.; Liang, J.; Wang, X. G.; Yoshino, K., "Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization". *Carbon* **2003**, *41* (8), 1551-1557
156. Ramamurthy, P. C.; Harrell, W. R.; Gregory, R. V.; Sadanadan, B.; Rao, A. M., "Electronic properties of polyaniline/carbon nanotube composites". *Synthetic Metals* **2003**, *137* (1-3), 1497-1498
157. Dhand, C.; Arya, S. K.; Singh, S. P.; Singh, B. P.; Datta, M.; Malhotra, B. D., "Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophoretic route". *Carbon* **2008**, *46* (13), 1727-1735
158. Canobre, S. C.; Almeida, D. A. L.; Polo Fonseca, C.; Neves, S., "Synthesis and characterization of hybrid composites based on carbon nanotubes". *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (26), 6383-6388

159. Du, W.; Zhao, F.; Zeng, B., "Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds". *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216* (18), 3751-3757
160. He, B. L.; Dong, B.; Wang, W.; Li, H. L., "Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries". *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114* (1), 371-375
161. He, L.; Jia, Y.; Meng, F.; Li, M.; Liu, J., "Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes". *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2009**, *163* (2), 76-81
162. Hermas, A. E. A.; Salam, M. A.; Al-Juaid, S. S.; Al-Thabaiti, S. A., "Electrochemical coating of stainless steel with multi-walled carbon nanotubes/polyaniline composite layer". *International Journal of Nanomanufacturing* **2009**, *4* (1-4), 166-174
163. Jin, G. P.; Li, J.; Peng, X., "Preparation of platinum nanoparticles on polyaniline-coat multi-walled carbon nanotubes for adsorptive stripping voltammetric determination of formaldehyde in aqueous solution". *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39* (10), 1889-1895
164. Jin, G. P.; Peng, X.; Ding, Y. F.; Liu, W. Q.; Ye, J. M., "Electrodeposition of platinum-nickel alloy nanocomposites on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes for carbon monoxide redox". *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, *13* (6), 967-973
165. Lin, Y. W.; Wu, T. M., "Synthesis and characterization of externally doped sulfonated polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites". *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (15-16), 2559-2565
166. Park, O. K.; Jeevananda, T.; Kim, N. H.; Kim, S. i.; Lee, J. H., "Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites". *Scripta Materialia* **2009**, *60* (7), 551-554
167. Razak, S. I. A.; Ahmad, A. L.; Zein, S. H. S.; Boccaccini, A. R., "MnO₂-filled multiwalled carbon nanotube/polyaniline nanocomposites with enhanced interfacial interaction and electronic properties". *Scripta Materialia* **2009**, *61* (6), 592-595
168. Reddy, K. R.; Sin, B. C.; Yoo, C. H.; Sohn, D.; Lee, Y., "Coating of multiwalled carbon nanotubes with polymer nanospheres through microemulsion polymerization". *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *340* (2), 160-165
169. Sharma, B. K.; Khare, N.; Sharma, R.; Dhawan, S. K.; Vankar, V. D.; Gupta, H. C., "Dielectric behavior of polyaniline-CNTs composite in microwave region". *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (11-12), 1932-1935
170. Sheng, Q.; Zheng, J., "Bienzyme system for the biocatalyzed deposition of polyaniline templated by multiwalled carbon nanotubes: A biosensor design". *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24* (6), 1621-1628
171. Srivastava, R. K.; Srivastava, A.; Singh, V. N.; Mehta, B. R.; Prakash, R., "Improved thermal stability and electrochemical behavior of cnts/polyaniline nanocomposite". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9* (9), 5382-5388
172. Xu, L.; Zhu, Y.; Yang, X.; Li, C., "Amperometric biosensor based on carbon nanotubes coated with polyaniline/dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles for glucose detection". *Materials Science and Engineering C* **2009**, *29* (4), 1306-1310
173. Yang, T.; Zhou, N.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Jiao, K.; Li, G., "Synergistically improved sensitivity for the detection of specific DNA sequences using polyaniline nanofibers and multi-walled carbon nanotubes composites". *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24* (7), 2165-2170
174. Yoo, K. P.; Kwon, K. H.; Min, N. K.; Lee, M. J.; Lee, C. J., "Effects of O₂ plasma treatment on NH₃ sensing characteristics of multiwall carbon nanotube/polyaniline composite films". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2009**, *143* (1), 333-340
175. Dhand, C.; Arya, S. K.; Datta, M.; Malhotra, B. D., "Polyaniline-carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor". *Analytical Biochemistry* **2008**, *383* (2), 194-199
176. Jeevananda, T.; Siddaramaiah; Kim, N. H.; Heo, S. B.; Lee, J. H., "Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presense of sodium dodecyl sulfate". *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (12), 1754-1762
177. Jeevananda, T.; Siddaramaiah; Lee, T. S.; Lee, J. H.; Samir, O. M.; Somashekar, R., "Polyaniline-multiwalled carbon nanotube composites: Characterization by WAXS and TGA". *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109* (1), 200-210

178. Kim, D. K.; Oh, K. W.; Kim, S. H., "Synthesis of polyaniline/multiwall carbon nanotube composite via inverse emulsion polymerization". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2008**, *46* (20), 2255-2266
179. Kong, L.; Lu, X.; Zhang, W., "Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes/Fe₃O₄ nanoparticles/polyaniline composite nanotubes". *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181* (3), 628-636
180. Kong, L. B.; Zhang, J.; An, J. J.; Luo, Y. C.; Kang, L., "MWNTs/PANI composite materials prepared by in-situ chemical oxidative polymerization for supercapacitor electrode". *Journal of Materials Science* **2008**, *43* (10), 3664-3669
181. Li, L.; Sheng, Q.; Zheng, J.; Zhang, H., "Facile and controllable preparation of glucose biosensor based on Prussian blue nanoparticles hybrid composites". *Bioelectrochemistry* **2008**, *74* (1), 170-175
182. Liu, Z.; Luo, Y.; Zhang, K., "P(AAm-co-MAA) semi-IPN hybrid hydrogels in the presence of PANI and MWNTs-COOH: Improved swelling behavior and mechanical properties". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2008**, *19* (11), 1503-1520
183. Liu, Z.; Wang, J.; Xie, D.; Chen, G., "Polyaniline-coated Fe₃O₄ nanoparticle-carbon-nanotube composite and its application in electrochemical biosensing". *Small* **2008**, *4* (4), 462-466
184. Qi, Y. N.; Xu, F.; Sun, L. X., "Thermal stability and glass transition behavior of PANI/MWNT composites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *94* (1), 137-141
185. Rakhi, R. B.; Sethupathi, K.; Ramaprabhu, S., "Electron field emission properties of conducting polymer coated multi walled carbon nanotubes". *Applied Surface Science* **2008**, *254* (21), 6770-6774
186. Wang, S.; Bao, H.; Yang, P.; Chen, G., "Immobilization of trypsin in polyaniline-coated nano-Fe₃O₄/carbon nanotube composite for protein digestion". *Analytica Chimica Acta* **2008**, *612* (2), 182-189
187. Xing, W.; Zhuo, S.; Cui, H.; Si, W.; Gao, X.; Yan, Z., "Enhanced electrochemical properties of polyaniline-coated multiwall carbon nanotubes". *Journal of Porous Materials* **2008**, *15* (6), 647-651
188. Yuan, C.; Su, L.; Gao, B.; Zhang, X., "Enhanced electrochemical stability and charge storage of MnO₂/carbon nanotubes composite modified by polyaniline coating layer in acidic electrolytes". *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (24), 7039-7047
189. Zhang, X., "Comparison of chiral polyaniline carbon nanotube nanocomposites synthesized by aniline dimer-assisted chemistry and electrochemistry methods". *Synthetic Metals* **2008**, *158* (8-9), 336-344
190. Zhu, Z. Z.; Wang, Z.; Li, H. L., "Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation". *Applied Surface Science* **2008**, *254* (10), 2934-2940
191. Choi, C. S.; Park, S. J.; Choi, H. J., "Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites and their electrorheological characteristics under an applied electric field". *Current Applied Physics* **2007**, *7* (4), 352-355
192. Dong, B.; He, B. L.; Xu, C. L.; Li, H. L., "Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor". *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2007**, *143* (1-3), 7-13
193. Jurczyk, M. U.; Kumar, A.; Srinivasan, S.; Stefanakos, E., "Polyaniline-based nanocomposite materials for hydrogen storage". *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (8), 1010-1015
194. Li, M.; Jing, L., "Electrochemical behavior of acetaminophen and its detection on the PANI-MWCNTs composite modified electrode". *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (9), 3250-3257
195. Mi, H.; Zhang, X.; An, S.; Ye, X.; Yang, S., "Microwave-assisted synthesis and electrochemical capacitance of polyaniline/multi-wall carbon nanotubes composite". *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (12), 2859-2862
196. Peng, C.; Jin, J.; Chen, G. Z., "A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes". *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (2), 525-537
197. Qiao, Y.; Li, C. M.; Bao, S. J.; Bao, Q. L., "Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells". *Journal of Power Sources* **2007**, *170* (1), 79-84
198. Su, C.; Wang, G.; Huang, F., "Preparation and characterization of composites of polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes coated with polyaniline". *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106* (6), 4241-4247
199. Wang, Z.; Yuan, J.; Li, M.; Han, D.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Niu, L.; Ivaska, A., "Electropolymerization and catalysis of well-dispersed polyaniline/carbon nanotube/gold composite". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *599* (1), 121-126

200. Wu, M.; Zhang, L.; Wang, D.; Gao, J.; Zhang, S., "Electrochemical capacitance of MWCNT/polyaniline composite coatings grown in acidic MWCNT suspensions by microwave-assisted hydrothermal digestion". *Nanotechnology* **2007**, *18* (38),
201. Yan, X. B.; Han, Z. J.; Yang, Y.; Tay, B. K., "Fabrication of carbon nanotube-polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids". *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (11), 4125-4131
202. Zhang, X.; Song, W.; Harris, P. J. F.; Mitchell, G. R., "Electrodeposition of chiral polymer-carbon nanotube composite films". *ChemPhysChem* **2007**, *8* (12), 1766-1769
203. Zhang, X.; Song, W.; Harris, P. J. F.; Mitchell, G. R.; Bui, T. T. T.; Drake, A. F., "Chiral polymer-carbon-nanotube composite nanofibers". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2007**, *19* (8), 1079-1083
204. Zou, Y.; Sun, L. X.; Xu, F., "Biosensor based on polyaniline-Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites". *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, *22* (11), 2669-2674
205. Ma, X.; Zhang, X.; Li, Y.; Li, G.; Wang, M.; Chen, H.; Mi, Y., "Preparation of nano-structured polyaniline composite film via "carbon nanotubes seeding" approach and its gas-response studies". *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291* (1), 75-82
206. Reddy, K. R.; Lee, K. P.; Gopalan, A. I.; Kim, M. S.; Showkat, A. M.; Nho, Y. C., "Synthesis of metal (Fe or Pd)/Alloy (Fe-Pd)-nanoparticles-embedded multiwall carbon nanotube/sulfonated polyaniline composites by γ irradiation". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (10), 3355-3364
207. Yin, T.; Wei, W.; Zeng, J., "Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid by use of glassy-carbon electrodes modified with both polyaniline film and multi-walled carbon nanotubes with incorporated β -cyclodextrin". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, *386* (7-8), 2087-2094
208. Choi, H. J.; Park, S. J.; Kim, S. T.; Jhon, M. S., "Electrorheological application of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites". *Diamond and Related Materials* **2005**, *14* (3-7), 766-769
209. Deng, M.; Yang, B.; Hu, Y., "Polyaniline deposition to enhance the specific capacitance of carbon nanotubes for supercapacitors". *Journal of Materials Science* **2005**, *40* (18), 5021-5023
210. Deng, M. G.; Yang, B. C.; Hu, Y. D.; Wang, B. H., "Study of supercapacitor based on carbon nanotube-polyaniline nanocomposite". *Acta Chimica Sinica* **2005**, *63* (12), 1127-1130
211. Guo, D. J.; Li, H. L., "Well-dispersed multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films". *Journal of Solid State Electrochemistry* **2005**, *9* (6), 445-449
212. Guo, M.; Chen, J.; Li, J.; Tao, B.; Yao, S., "Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite". *Analytica Chimica Acta* **2005**, *532* (1), 71-77
213. Wu, T. M.; Lin, Y. W.; Liao, C. S., "Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites". *Carbon* **2005**, *43* (4), 734-740
214. Yu, Y.; Che, B.; Si, Z.; Li, L.; Chen, W.; Xue, G., "Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion". *Synthetic Metals* **2005**, *150* (3), 271-277
215. Zhang, X.; Zhang, J.; Liu, Z., "Tubular composite of doped polyaniline with multi-walled carbon nanotubes". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2005**, *80* (8), 1813-1817
216. Park, S. J.; Park, S. Y.; Cho, M. S.; Choi, H. J.; Joo, J., "Synthesis and characterization of nanocomposite of multi-walled carbon nanotube and polyaniline nanoparticle". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2004**, *425*, 21-26
217. Deng, J.; Ding, X.; Zhang, W.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P.; Chan, A. S. C., "Carbon nanotube-polyaniline hybrid materials". *European Polymer Journal* **2002**, *38* (12), 2497-2501
218. Gopalan, A. I.; Lee, K. P.; Ragupathy, D.; Lee, S. H.; Lee, J. W., "An electrochemical glucose biosensor exploiting a polyaniline grafted multiwalled carbon nanotube/perfluorosulfonate ionomer-silica nanocomposite". *Biomaterials* **2009**, *30* (30), 5999-6005
219. Kim, D. K.; Oh, K. W.; Kim, S. H., "Synthesis of conducting composite of polyaniline and multi wall carbon nanotube grafted with sulfonated polystyrene". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2009**, *510*, 51-59
220. Komathi, S.; Gopalan, A. I.; Lee, K. P., "Covalently linked silica-multiwall carbon nanotube-polyaniline network: An electroactive matrix for ultrasensitive biosensor". *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *25* (4), 944-947
221. Lee, K. P.; Gopalan, A. I.; Komathi, S., "Direct electrochemistry of cytochrome c and biosensing for hydrogen peroxide on polyaniline grafted multi-walled carbon nanotube electrode". *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2009**, *141* (2), 518-525

222. Lee, K. P.; Komathi, S.; Nam, N. J.; Gopalan, A. I., "Sulfonated polyaniline network grafted multi-wall carbon nanotubes for enzyme immobilization, direct electrochemistry and biosensing of glucose". *Microchemical Journal* **2009**,
223. Reddy, K. R.; Sin, B. C.; Ryu, K. S.; Kim, J. C.; Chung, H.; Lee, Y., "Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (7-8), 595-603
224. Xu, J.; Yao, P.; Wang, Y.; He, F.; Wu, Y., "Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2009**, *20* (6), 517-527
225. Yao, P.; Xu, J.; Wang, Y.; Zhu, C., "Preparation and characterization of soluble and DBSA doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes nano-composite". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2009**, *20* (9), 891-898
226. Yuan, C. L.; Chang, C. P.; Hong, Y. S.; Sung, Y., "Fabrication of mwnts-pani composite - A chemiresistive sensor material for the detection of explosive gases". *Materials Science- Poland* **2009**, *27* (2), 509-520
227. Li, Y.; Wang, H.; Cao, X.; Yuan, M.; Yang, M., "A composite of polyelectrolyte-grafted multi-walled carbon nanotubes and in situ polymerized polyaniline for the detection of low concentration triethylamine vapor". *Nanotechnology* **2008**, *19* (1),
228. Manesh, K. M.; Santhosh, P.; Komathi, S.; Kim, N. H.; Park, J. W.; Gopalan, A. I.; Lee, K. P., "Electrochemical detection of celecoxib at a polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes modified electrode". *Analytica Chimica Acta* **2008**, *626* (1), 1-9
229. Wang, F.; Wang, G.; Du, H. L.; Li, C., "Poly(aniline-co-o-anisidine)/sulfonated carbon nanotubes composites prepared by surface adsorption method". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2008**, *47* (4), 743-753
230. Xu, J.; Yao, P.; Li, X.; He, F., "Synthesis and characterization of water-soluble and conducting sulfonated polyaniline/para-phenylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes nano-composite". *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2008**, *151* (3), 210-219
231. Gopalan, A. I.; Lee, K. P.; Santhosh, P.; Kim, K. S.; Nho, Y. C., "Different types of molecular interactions in carbon nanotube/conducting polymer composites - A close analysis". *Composites Science and Technology* **2007**, *67* (5), 900-905
232. Manesh, K. M.; Santhosh, P.; Gopalan, A. I.; Lee, K. P., "Electrocatalytic dioxygen reduction at glassy carbon electrode modified with polyaniline grafted multiwall carbon nanotube film". *Electroanalysis* **2006**, *18* (16), 1564-1571
233. Santhosh, P.; Gopalan, A.; Lee, K. P., "Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation". *Journal of Catalysis* **2006**, *238* (1), 177-185
234. Santhosh, P.; Manesh, K. M.; Gopalan, A.; Lee, K. P., "Fabrication of a new polyaniline grafted multi-wall carbon nanotube modified electrode and its application for electrochemical detection of hydrogen peroxide". *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575* (1), 32-38
235. Wu, T. M.; Lin, Y. W., "Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties". *Polymer* **2006**, *47* (10), 3576-3582
236. Philip, B.; Xie, J.; Abraham, J. K.; Varadan, V. K., "Polyaniline/carbon nanotube composites: Starting with phenylamino functionalized carbon nanotubes". *Polymer Bulletin (Berlin)* **2005**, *53* (2), 127-138
237. Philip, B.; Xie, J.; Abraham, J. K.; Varadan, V. K., "A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites". *Smart Materials and Structures* **2004**, *13* (6), N105-N108
238. Wei, Z.; Wan, M.; Lin, T.; Dai, L., "Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly process". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2003**, *15* (2), 136-139
239. Ping, Z., "In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline. Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline". *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1996**, *92* (17), 3063-3067

CAPITULO III: PROCESADO EN AGUA DE LOS COMPOSITES POLIANILINA / NANOTUBOS DE CARBONO: PELÍCULAS, FIBRAS E HIDROGELES.

1. OBJETIVOS

En este capítulo se exponen diversos ejemplos de procesado que sacan partido a la propiedad más destacable de los composites descritos en el capítulo anterior, la dispersabilidad en agua. Estos ejemplos sirven de muestra de la versatilidad del procesado en agua de los materiales nf-PANI/MWCNT , que puede ser dirigido a la producción de materiales de utilidad en multitud de campos de aplicación, teniendo en cuenta que algunos de los métodos de procesado aquí comentados todavía están siendo optimizados en nuestro grupo de investigación.

Partiendo de la preparación de dispersiones de los materiales nf-PANI-MWCNT en condiciones óptimas de homogeneidad y estabilidad se comentan varios métodos de procesado de las mismas empleando las técnicas de *drop-casting*, *spin-coating* e *inkjet-printing*, que conducen a la formación de deposiciones con diferentes características. La naturaleza nanoestructurada de los composites permite la dispersión de los mismos en otros tipos de matrices, en este caso se estudia la introducción de los materiales nf-PANI/MWCNT en polímeros solubles en agua. La combinación con PEDOT/PSS posibilita la preparación de películas delgadas de las mezclas con este polímero conductor de gran relevancia en el campo de la optoelectrónica. Se analizan los efectos que tiene la introducción de los composites en las propiedades de las películas de PEDOT/PSS. También se llevó a cabo la combinación de nf-PANI/MWCNT con PAA en forma de dispersiones acuosas. En este caso se aprovecha la viscosidad de estas mezclas para realizar el procesado en forma de fibras (mediante *wet-spinning* y *electrospinning*) y para la preparación de hidrogeles.

2. DISPERSIONES ACUOSAS DE nf-PANI/MWNT

La preparación de dispersiones homogéneas de los materiales sintetizados en el capítulo anterior resulta rápida y sencilla gracias a la participación de ultrasonidos. Cualquiera de los composites en forma de polvo y sumergido en un recipiente con cierta cantidad de agua, en cuanto éste es colocado en un baño de ultrasonidos (de relativamente baja potencia) sufre una vistosa disgregación que conduce a la formación en pocos segundos de

una dispersión verdosa en la que no se aprecian partículas en suspensión a simple vista. La estabilidad de estas dispersiones en agua destilada se ve mermada por el fenómeno de deprotonación de la PANI-ES. Las dispersiones en un principio del color verde esmeralda propio del estado ES, sufren un cambio de color hacia coloraciones azuladas propias del estado EB, siendo este cambio de color más marcado cuanto más diluida es la dispersión. En la Figura 1 se muestran los espectros de absorción en el UV-Vis-NIR de dispersiones de nf-PANI y nf-PANI/30M dispersados en agua en diferentes concentraciones.

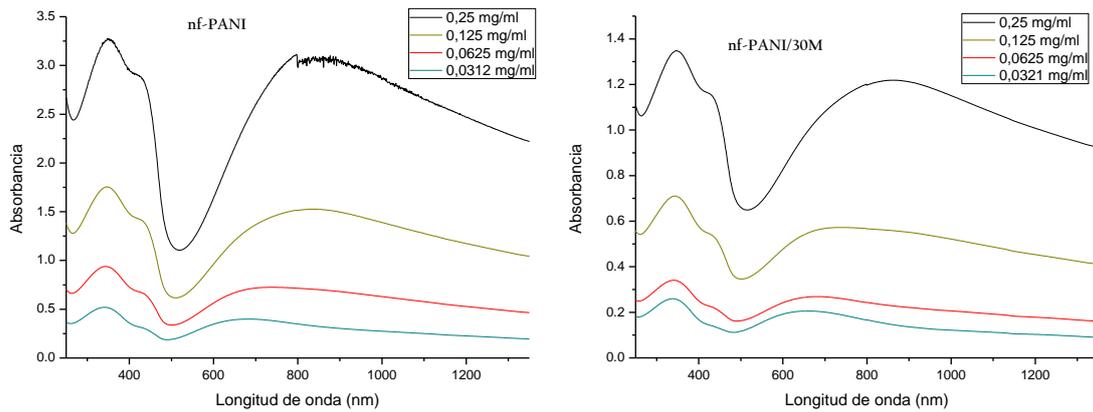


Figura 1: espectros de absorción UV-Vis-NIR de dispersiones de nf-PANI y nf-PANI/30M en diferentes concentraciones en agua.

Este efecto pone de manifiesto el carácter ácido de la PANI-ES, que al ser dispersada en agua se disocia liberando protones y transformándose en EB. Evidentemente la ES es un ácido débil, que en agua se disocia parcialmente alcanzando un equilibrio entre la especie protonada ES y la deprotonada EB, en este caso la proporción de EB respecto a ES disminuye al aumentar la concentración total en la dispersión tal y como se observa en la serie de espectros de la Figura 1. En estos espectros, registrados en el intervalo de 250 a 1350 nm (utilizando un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR) se aprecia la cola de absorción de la banda polarónica indicativa de la alta conductividad del estado conductor ES, que se extiende hacia el infrarrojo, la cual no podía apreciarse en las medidas mostradas en el capítulo anterior y realizadas en el espectrofotómetro de absorción UV-Vis (mediciones realizadas hasta los 900 nm).

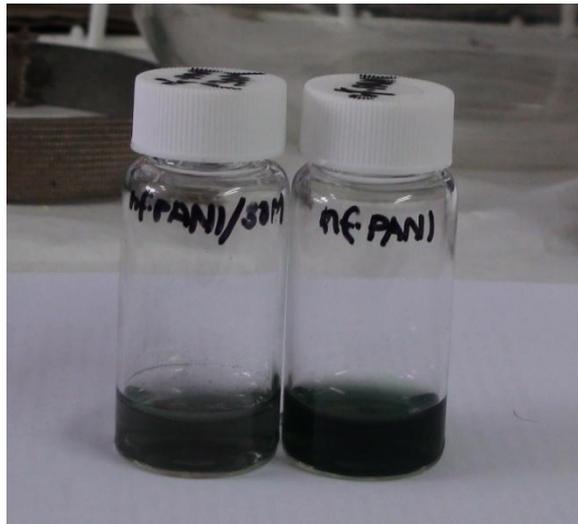


Figura 2: fotografías de dispersiones acuosas de nf-PANI (derecha) y nf-PANI/30M (izquierda).

Este fenómeno de deprotonación afecta negativamente a la estabilidad de las dispersiones en el tiempo. Las partículas en dispersión de ES no sólo liberan protones, también aniones cloruro que ejercen el papel de contraiones de la ES, con lo que se forman especies neutras e hidrofóbicas en la partícula (EB) que disminuyen la estabilidad de la partícula en suspensión y favorecen la agregación y precipitación de dichas partículas. Tal y como se comentó en el capítulo de introducción, estas dispersiones son coloides estabilizados por repulsión electrostática. El mecanismo resumido es el siguiente: las cadenas de ES cargadas positivamente son insolubles en el medio acuoso, mientras que los contraiones cloruro son especies solubles en agua, una partícula de ES-Cl al ser sumergida en agua se desprende de cierta cantidad de aniones cloruro que pasan a la disolución por puro efecto entrópico quedando la cadena del polímero con una carga parcial positiva que impide la agregación con otras partículas cargadas con el mismo signo. Para asegurar la estabilidad de la suspensión entran en juego dos factores que dependen de la acidez del medio. En primer lugar la acidez del medio de dispersión tiene que ser lo suficientemente alta para asegurar que la polianilina se encuentre en estado ES y por lo tanto cargada positivamente. En segundo lugar la concentración de aniones en el medio de dispersión tiene que ser lo suficientemente baja para favorecer la difusión de contraiones de la partícula a la disolución y permitir la formación de una carga positiva neta en las partículas de ES. Resumiendo la estabilidad óptima para las suspensiones tanto de nf-PANI como de nf-PANI/MWCNT es máxima a un pH intermedio en el que la PANI se encuentre protonada pero la concentración de aniones provenientes del ácido añadido es lo suficientemente baja. Para dispersiones de PANI nanofibrilar se ha descrito un pH óptimo de 2,7¹ y en nuestro caso se verificó que las dispersiones de composites nf-PANI/MWCNT en

disoluciones 0,002M de HCl en agua² (cuyo pH es muy cercano a 2,7) tenían una estabilidad mayor que dispersiones realizadas en disoluciones de mayor y menor acidez. En estas dispersiones se asegura una completa protonación de la PANI, como demuestra el hecho de que dispersiones con diferentes concentraciones de composite presentan el mismo patrón de absorción en el UV-Vis. De hecho para cada composite se puede establecer una relación lineal entre la concentración y la absorbancia (fig. 23, apartado 3.2.7.2, capítulo II), lo cual confirma la existencia de una sola especie (ES) hecho que es aprovechado en el estudio desarrollado en el apartado 3.2.7.2 del capítulo anterior.

La absorptividad óptica, en todo el intervalo de frecuencias de la luz visible, de estas dispersiones es muy alta debido a la presencia de PANI. Esto representa un problema a la hora de caracterizar las dispersiones por técnicas habituales como DLS (*Dynamic Light Scattering*), basados en fenómenos de dispersión elástica de la luz que en este caso se ven neutralizados por los fenómenos de absorción. De hecho a partir de cierta concentración en torno a 1 mg/ml las dispersiones resultan tan oscuras que no pueden ser diferenciadas por su concentración a simple vista. Para detectar la posible presencia de agregados en las dispersiones de alta concentración se tuvieron que tomar alícuotas de dichas dispersiones y verterlas sobre disolución acuosa (0,002M HCl) para diluir su concentración y poder así apreciar la homogeneidad de las muestras.

La concentración más alta para la que se prepararon dispersiones estables y homogéneas de todos los composites fue de 10 mg/ml, en la disolución 0,002M HCl y con un tiempo de sonicación de 5 minutos (en baño de ultrasonidos de baja potencia). En el caso del composite *nf-PANI/30M* estas dispersiones representan una concentración total de nanotubos en agua en torno a 5 mg/ml. Esta concentración es excepcionalmente alta, más aún teniendo en cuenta el carácter hidrofóbico de los nanotubos empleados y la ausencia de surfactantes o estabilizantes adicionales. En los siguientes apartados se comentarán algunas de las posibilidades de procesado que ofrecen estas dispersiones acuosas, para luego comentar la preparación de mezclas a partir de estas dispersiones con otros polímeros hidrofílicos y algunos ejemplos de procesado de las mismas.

2.1 Drop-casting

El método más sencillo de procesar las dispersiones de los composites es la deposición directa de las dispersiones por secado sobre un sustrato, procedimiento también conocido

como *drop casting**. Mediante este método no se consigue un control muy preciso de las dimensiones y homogeneidad del depósito producido. En el caso de los materiales nf-PANI/MWNT los depósitos producidos por drop casting presentaban una acumulación de material en el borde del depósito (el denominado efecto mancha de café, típico de los depósitos producidos por el secado de gotas con cierta tensión superficial) y un agrietamiento de la superficie. En las imágenes de SEM y microscopio óptico de la Figura 3 se muestra un depósito característico, realizado a partir de una dispersión de 5 mg/ml de nf-PANI/30M.

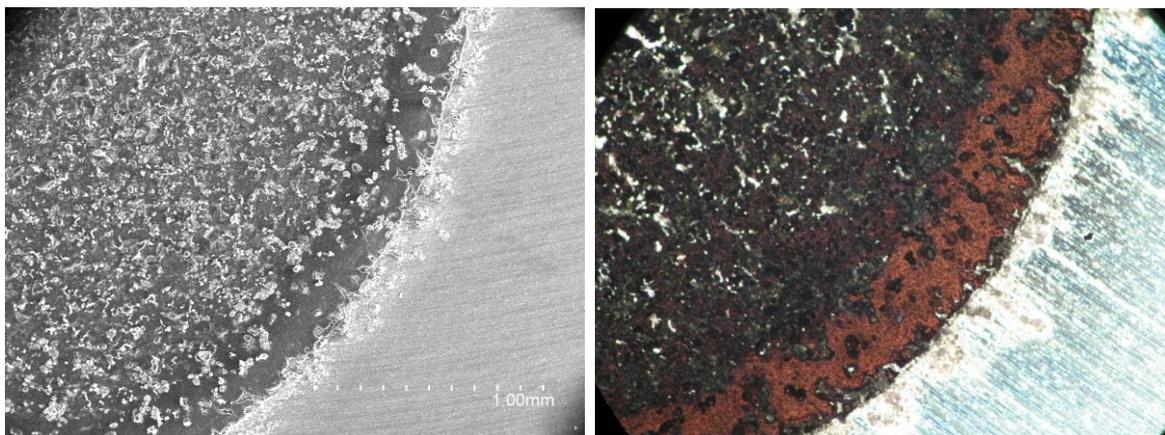


Figura 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (izquierda) y microscopía óptica (derecha) de una deposición por drop-casting de nf-PANI/30M.

Estos depósitos a pesar de sus imperfecciones pueden ser útiles en algunas aplicaciones, por ejemplo pueden servir como electrodos en dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía, electrocrómicos o sensores. Realizando *drop casting* de dispersiones de los materiales sobre un material conductor y transparente (ITO en este caso) se pudo evaluar su comportamiento redox y electrocrómico. Estos depósitos sobre ITO se emplearon como electrodos de trabajo en medidas de voltametría cíclica (platino como contraelectrodo, electrodo saturado de Ag/AgCl como electrodo de referencia y disolución de HCl 1M como electrolito). En las siguientes figuras se muestran los voltamogramas de nf-PANI y nf-PANI/30M junto imágenes tomadas en distintos momentos del barrido de potencial (de -0.2 V a 0.85 V vs. Ag/AgCl, a 100 mV/s). Estas medidas fueron realizadas en colaboración con el Dr. Marc in het Panhuis del Intelligent Polymer Research Institute en la University of Wollongong, Australia.³

* Es un modo de denominar al proceso de deposición a partir de disolución por evaporación para formar films o depósitos delgados de material.

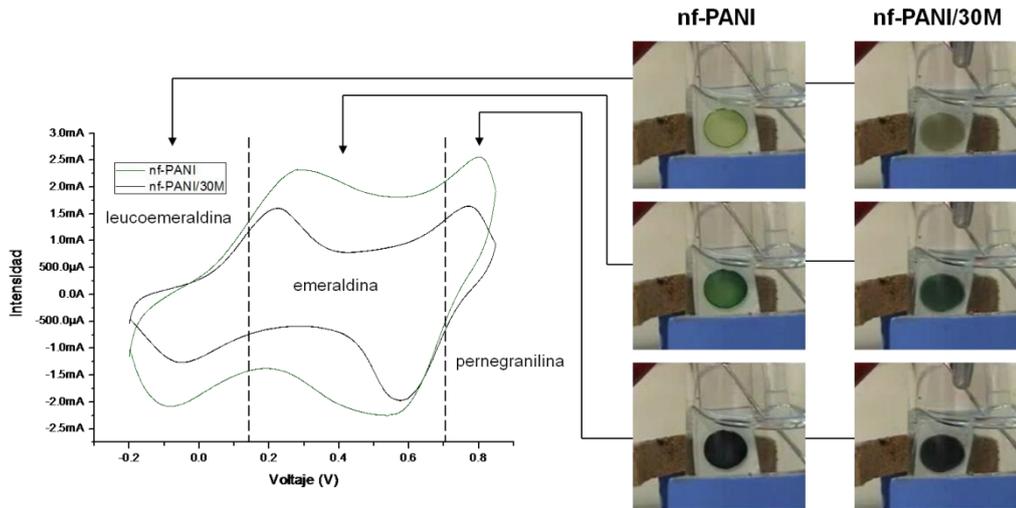


Figura 4: voltamogramas de **nf-PANI** y **nf-PANI/30M** depositados por *drop-casting* (izquierda) e imágenes de las deposiciones en diferentes momentos del barrido de potencial mostrando los colores característicos de los estados de oxidación de la PANI (efecto electrocrómico).

Ambos voltamogramas reflejan los cambios en el estado de oxidación de la PANI que se aprecian a simple vista como cambios de color del material depositado. El efecto electrocrómico en la PANI es muy vistoso, el estado LE es casi transparente con una tonalidad amarillenta, mientras que el estado PNS es muy oscuro con tonalidades azul-violeta. La presencia de MWCNT en **nf-PANI/30M** se manifiesta como una tonalidad grisácea que sólo se aprecia claramente a potenciales bajos cuando la PANI se encuentra en estado LE, dado que la absorptividad del estado ES y PNS es bastante mayor que la de los MWCNT de arco tal y como se comprobó en los estudios de absorción UV-Vis. Una de las cualidades más destacables de estos compuestos es la estabilidad de su respuesta redox frente a numerosos ciclos de oxidación-reducción. Tanto los voltamogramas como el efecto electrocrómico de los materiales no presentan variaciones apreciables a partir del segundo ciclo, al menos durante 50 ciclos de (lo cual supone más de un cuarto de hora de medida continuada). En estos voltamogramas se aprecia el efecto mencionado en el apartado 3.2.9 del capítulo II, la disminución de la separación entre picos redox en el composite frente al material **nf-PANI**, debida a la existencia de un camino conductor ofrecido por los MWCNTs que facilita la transferencia de electrones en las reacciones redox.

Las deposiciones de los materiales compuestos realizadas por simple *drop-casting* están lejos de ser homogéneas y uniformes, pero pueden resultar de utilidad en la fabricación de dispositivos en los que el grosor y aspecto de la deposición no sea un factor esencial de su funcionamiento (por ejemplo, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía).

2.2 Spin-coating

Mediante la técnica del *spin-coating** se pueden producir deposiciones y películas a partir de disoluciones o dispersiones con un control más preciso del grosor y la homogeneidad. En general esta técnica se emplea cuando se necesita producir films delgados y uniformes sobre sustratos de pequeñas dimensiones. A grandes rasgos en esta técnica el sustrato se hace girar a gran velocidad sobre si mismo manteniendo su superficie horizontal, de modo que el líquido depositado experimente una gran fuerza centrífuga. Esta fuerza centrífuga produce dos efectos, crea un flujo laminar muy rápido del líquido sobre la superficie del sustrato y acelera la evaporación del disolvente. Controlando los parámetros de la técnica como la velocidad de giro, el modo y ritmo de deposición de la disolución, etc. se pueden conseguir deposiciones casi perfectas, delgadas y con un grosor uniforme, a partir de disoluciones o dispersiones.[†] El mayor inconveniente de la técnica es que la mayor parte de la disolución que contiene el material a depositar es eyectada por el borde del sustrato, lo cual supone un desperdicio y restringe el uso de la técnica a gran escala.

Los resultados presentados en esta sección, así como los de la sección 3.1 son producto de una estancia realizada en el Linz Institute for Organic Solar cells (LIOS) en la Johannes Kepler Universität en Linz, Austria, bajo la supervisión del profesor Niyaz Serdar Sariciftci. Las medidas de conductividad fueron realizadas en colaboración con el Dr. Rhegu Menon del Indian Institute of Science, en Bangalore, India que se encontraba en LIOS como investigador visitante.

Se intentaron realizar deposiciones delgadas y homogéneas a partir de las dispersiones acuosas de nuestros materiales mediante la técnica de *spin-coating*. Se escogieron sustratos de vidrio e ITO sobre vidrio (cuadrados de 1 cm² de área), los primeros para evaluar la transparencia y conductividad de las deposiciones (y por lo tanto su potencial como electrodos transparentes) y los segundos por ser un tipo de sustrato típico en la fabricación de dispositivos como células fotovoltaicas o LEDs. Hubo que optimizar las condiciones de deposición para las dispersiones de nuestros materiales nanoestructurados, que presentan como inconvenientes su baja viscosidad y la alta tensión superficial y baja volatilidad del disolvente (agua)[†]. Las deposiciones que presentaron una mejor homogeneidad, tanto en vidrio como en ITO, fueron conseguidas en las siguientes condiciones: partiendo de dispersiones acuosas de 5 mg/ml depositadas sobre los sustratos

* *spin*: giro; *coating*: recubrimiento.

† En general las propiedades óptimas de una disolución o dispersión para la técnica de *spin-coating* serían una baja tensión superficial, y una viscosidad y presión de vapor del disolvente intermedias.

se aplicó un programa de giro, comenzando con 20 segundos a 900 rpm y siguiendo con 40 segundos a 2300 rpm. La transmitancia óptica de los depósitos sobre vidrio fue registrada en la región de la luz visible y se muestra en la Figura 5.

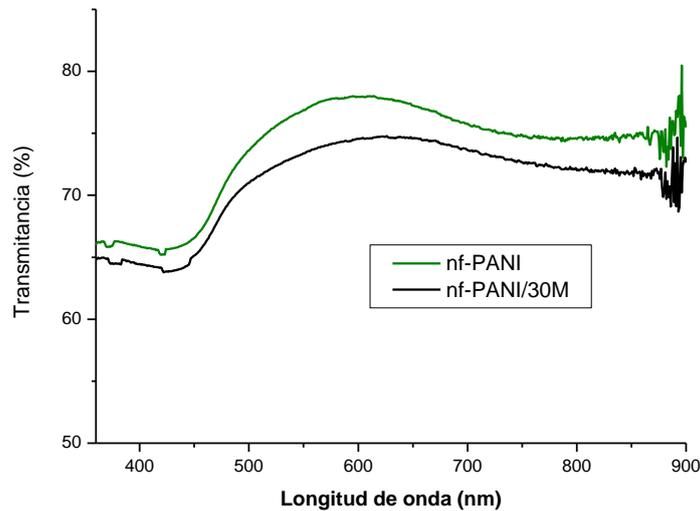


Figura 5: transmitancia óptica de los depósitos realizados por *spin-coating* en la región del visible.

Se comprobó que la transparencia de los depósitos de **nf-PANI** era mayor que la de los depósitos de **nf-PANI/30M**. Esto es indicio de que en la deposición de **nf-PANI/30M** se ha depositado más cantidad de material (sea porque la deposición tiene mayor grosor o por una mayor densidad de material depositado), dado que la absorptividad de **nf-PANI** es mayor. Probablemente las dispersiones concentradas de composite tienen mayor viscosidad que las de polianilina nanofibrilar, lo cual en idénticas condiciones de deposición (a la misma velocidad de rotación del sustrato) se traduce en un mayor grosor de deposición. También se midió la resistencia laminar de las deposiciones de **nf-PANI/30M** y **nf-PANI**, por dos métodos diferentes. Se prepararon dos tipos de sustrato de vidrio con dos configuraciones diferentes de contactos eléctricos planos: unos con dos electrodos de oro y los otros con cuatro electrodos de ITO (Figura 6)*. Los valores de resistencia laminar calculados mediante la fórmula mostrada en la Figura 6 se muestran en la Tabla 1. Los valores de resistencia laminar, mayores para **nf-PANI**, se explican teniendo en cuenta el menor grosor de estas deposiciones†.

* Los electrodos de oro fueron depositados por evaporación térmica y los electrodos paralelos de ITO se prepararon tomando un vidrio completamente recubierto por ITO y retirando por ataque ácido (*etching*) franjas intercaladas de ITO con la ayuda de una máscara de celofán.

† La resistencia laminar (*sheet resistance*) es una magnitud que representa la resistencia que ofrece al paso de corriente eléctrica una sección cuadrada de un film entre dos lados opuestos de la sección. El valor de

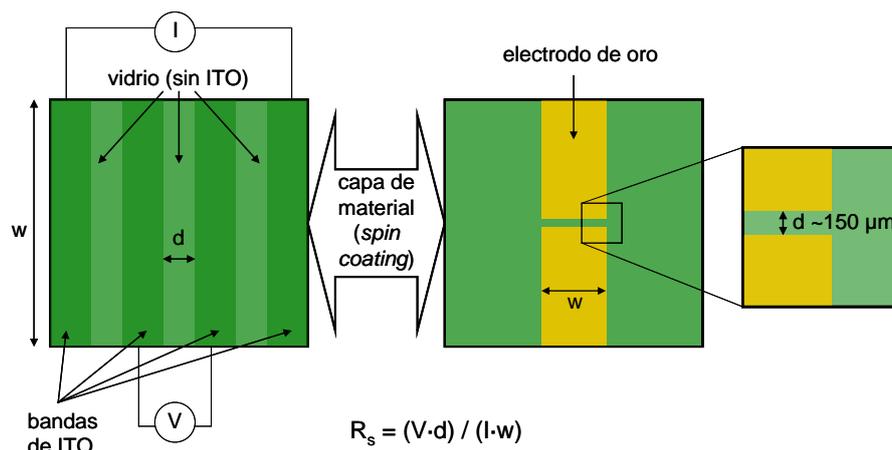


Figura 6: Izquierda: deposición sobre cuatro franjas de ITO para la medida de conductividad por el método de 4 puntas. La corriente con una determinada intensidad (I) se hace pasar por las franjas exteriores, la diferencia de potencial (V) se mide entre las dos franjas interiores. Derecha: deposición sobre dos electrodos de oro situados a una pequeña distancia para la medida de conductividad por el método de 2 puntas. La aplicación de corriente y la medida de diferencia de potencial se efectúan entre ambos electrodos. En este método, al contrario que en el anterior, no se elimina el efecto de la resistencia de contacto electrodo-material.

Tabla 1: valores de resistencia laminar obtenidos en las dos configuraciones de medida de las deposiciones de loa materiales realizadas por *spin-coating*.

	Resistencia laminar (4 pts.)	Resistencia laminar (2 pts.)
nf-PANI	163 kΩ/□	198 kΩ/□
nf-PANI/30M	97 kΩ/□	126 kΩ/□

Los depósitos producidos por *spin coating*, tanto de nf-PANI como de nf-PANI/30M tienen una morfología rugosa e irregular a escala nanométrica, pese a la apariencia homogénea de los mismos a simple vista. Los depósitos están formados por partículas de tamaño nanométrico repartidas de forma desordenada sobre la superficie del sustrato. En las imágenes obtenidas por microscopía AFM (Figura 7, imágenes tomadas en un microscopio Veeco Nanoscope DI 3100 en *tapping mode*) se aprecia claramente la estructura irregular de los depósitos.

Las deposiciones de nf-PANI y nf-PANI/30M sobre ITO son muy porosas y no recubren completamente la superficie del sustrato. Se intentaron realizar dispositivos de tipo LED o célula fotovoltaica, fabricando estructuras de tipo sándwich en las que la superficie de ITO tiene el papel de electrodo inferior y una deposición de aluminio u oro actúa como

resistencia laminar para una serie de films con la misma conductividad es menor cuanto mayor es el grosor del film.

electrodo superior. La deposición de una capa delgada de aluminio realizada mediante evaporación térmica a vacío resultó en la inmediata oxidación del mismo por parte de la PANI-ES, formándose una capa aislante de cloruro de aluminio.

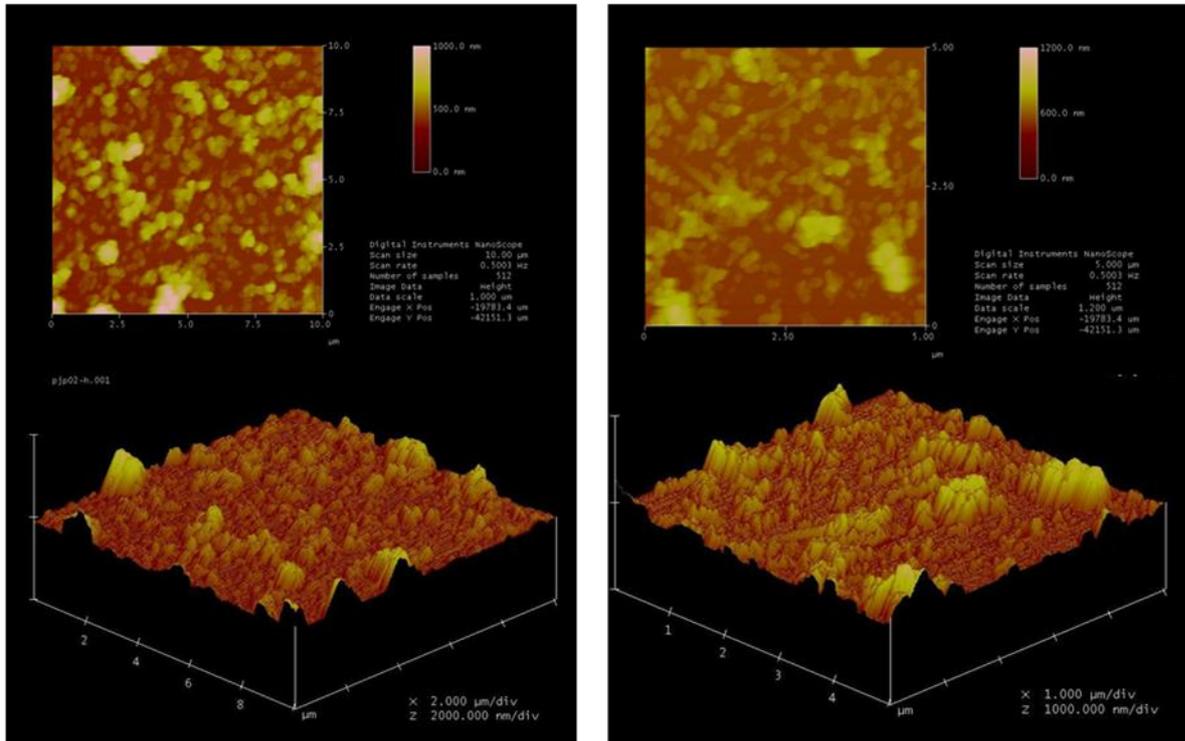


Figura 7: imágenes de AFM de las deposiciones realizadas por *spin-coating* de los materiales sobre vidrio recubierto de ITO. A la izquierda deposición de nf-PANI y a la derecha deposición de nf-PANI/30M.

La deposición de oro, también realizada por evaporación térmica, no presentó este problema, sin embargo la propia deposición de nf-PANI o nf-PANI/30M resultó demasiado porosa, por lo que parte de la deposición de oro entraba en contacto directo con el ITO cortocircuitando el dispositivo. También se intentó depositar una capa intermedia adicional, concretamente de PEDOT/PSS, mediante *spin coating*. Lamentablemente tras la deposición de oro se volvió a observar el cortocircuito del dispositivo, probablemente el procedimiento de deposición de PEDOT/PSS no consiguió rellenar todos los poros de la deposición de nf-PANI y nf-PANI/30M. Se puede concluir que estas las deposiciones obtenidas mediante *spin-coating*, a pesar de ser homogéneas a escala macroscópica, no forman capas suficientemente homogéneas para su empleo directo en dispositivos electroópticos en la configuración de sándwich, ni como electrodos ni como capa activa. Una alternativa, que se explora en la sección 2.1, es la de introducir los composites nf-

PANI/30M en mezclas con otros polímeros solubles que pueden ser procesados más fácilmente en forma de films delgados.

2.3 Inkjet printing

El *inkjet printing*, o impresión por chorro de tinta, es un sistema de impresión en el que pequeñas gotas de una tinta líquida son proyectadas a gran velocidad sobre el sustrato a imprimir.⁵⁻⁶ Mediante este método se consigue una buena resolución de impresión, y el sistema es lo suficientemente económico para ser uno de los sistemas de impresión más extendido a escala industrial y doméstica. Uno de los problemas más comunes de este método de impresión es la obstrucción (*clogging*) de los conductos a través de los que se eyecta la tinta. Esta obstrucción normalmente es consecuencia de la presencia de grandes partículas o agregados de partículas en la suspensión empleada como tinta. En este trabajo se emplearon dispersiones de 1 mg/ml de *nf-PANI* y *nf-PANI/30M* en agua, obtenidas por sonicación directa. Estas dispersiones se cargaron en cartuchos de una impresora Fujifilm Dimatix para su impresión en dos tipos de sustrato diferentes: láminas flexibles de poli(etilentereftalato) (PET)* y vidrio recubierto de ITO platinizado. Esta impresora permite un control preciso del volumen de microgota depositado y la distribución espacial de las mismas, de modo que se puede controlar la cantidad y densidad de material depositada en una determinada superficie de sustrato.

El trabajo presentado en esta sección es resultado de una colaboración con el Dr. Marc in het Panhuis, del Intelligent Polymer Research Institute en la University of Wollongong, Australia. El grupo de investigación del doctor in het Panhuis tiene amplia experiencia e instrumental adecuado para la deposición de materiales por el método de *inkjet printing*.

Las dispersiones de *nf-PANI* y *nf-PANI/30M* funcionaron perfectamente como tintas en este sistema de impresión, sin producirse obstrucciones en los conductos de los cartuchos. Esto es indicativo de la estabilidad, homogeneidad de estas dispersiones y la poca tendencia de las mismas a formar agregados, posiblemente por el fenómeno de estabilización de la suspensión por repulsión electrostática entre las nanoestructuras de PANI. Es destacable que estas dispersiones fueron preparadas simplemente con un paso de sonicación, sin realizar ningún paso adicional de centrifugación, esto demuestra la alta dispersabilidad de los materiales que se disgregan fácil y completamente en partículas de tamaño nanométrico estabilizadas por la presencia de PANI-ES. También es notable que

* El típico papel de transparencia.

las dispersiones no hayan funcionado tal cual, sin la necesidad de aditivos para modificar la viscosidad o rebajar la tensión superficial.

Como ejemplo se realizó una impresión en un área de 2 cm² de PET, con un volumen de gota de 10 pl y un espaciamiento de 40 μm entre gotas, de modo que en cada barrido se imprimen 125751 gotas (501 en horizontal x 251 en vertical). En la siguiente figura (Figura 8) se muestra la transmitancia óptica en la región del visible de las impresiones de 5, 10 y 15 barridos (con densidades de recubrimiento de 3,14, 6,29 y 9,43 μg/cm²) de nf-PANI y nf-PANI/30M. Como se puede apreciar, al aumentar el número de barridos se reduce la transparencia proporcionalmente. Comparando ambos materiales, con nf-PANI/30M se producen impresiones de mayor transparencia para una misma densidad de recubrimiento debido a la relativamente baja absorptividad óptica de los MWCNT de arco.

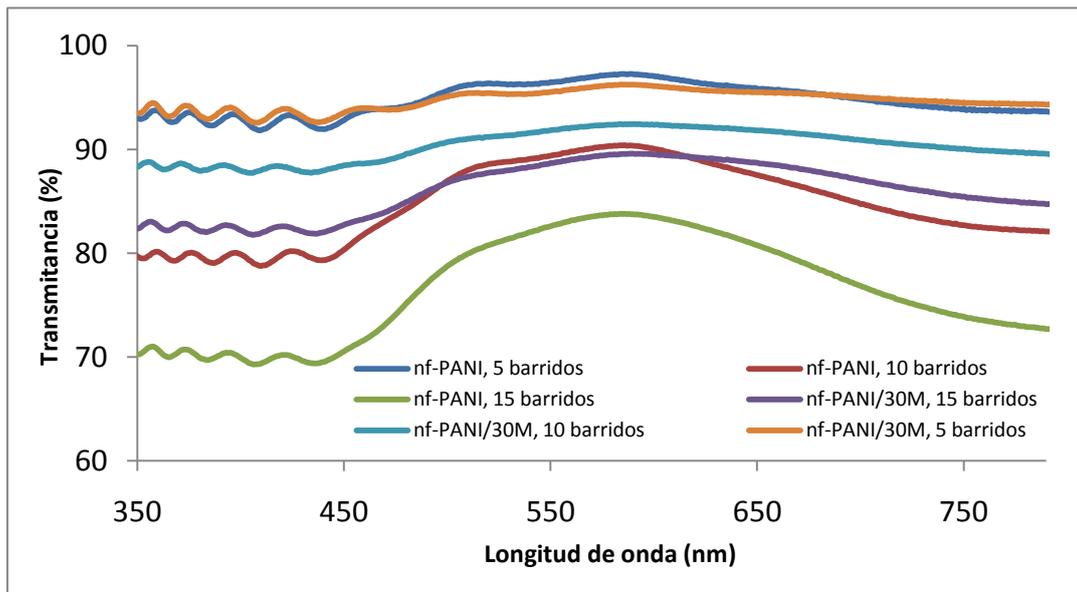


Figura 8: transmitancia óptica en la región del visible de las deposiciones realizadas por *inkjet printing* sobre sustratos transparentes de PET.

También se hicieron pruebas de impresión de dispersiones del composite con mayor carga de nanotubos (nf-PANI/30M, 1 mg/ml) en sustratos conductores de ITO platinizado sobre vidrio. Este tipo de sustratos permitió realizar medidas de voltametría cíclica de los materiales impresos en una configuración similar a la descrita en la sección 1.1. Se realizaron impresiones de 40 barridos con diferente espaciado entre gotas de 10 pl (20, 40 y 60 μm) que resultaron en distintas densidades de recubrimiento (101, 25 y 11 mg/cm² respectivamente). También se realizó una impresión (de 40 barridos, con un espaciado

entre gotas de 40 μm) en la que el sustrato era rotado cada 5 barridos para conseguir un recubrimiento más homogéneo. Las correspondientes voltamogramas se muestran en la Figura 9. En las imágenes de microscopía (Figura 10) se muestra que las gotas de 10 μl una vez depositadas forman unos corronchos de unos 40 μm de diámetro, de modo que en las impresiones realizadas con un espaciado de 60 μm las gotas impresas no se encuentran conectadas entre sí. En los voltamogramas se aprecian las transiciones redox típicas de la PANI en medio ácido.

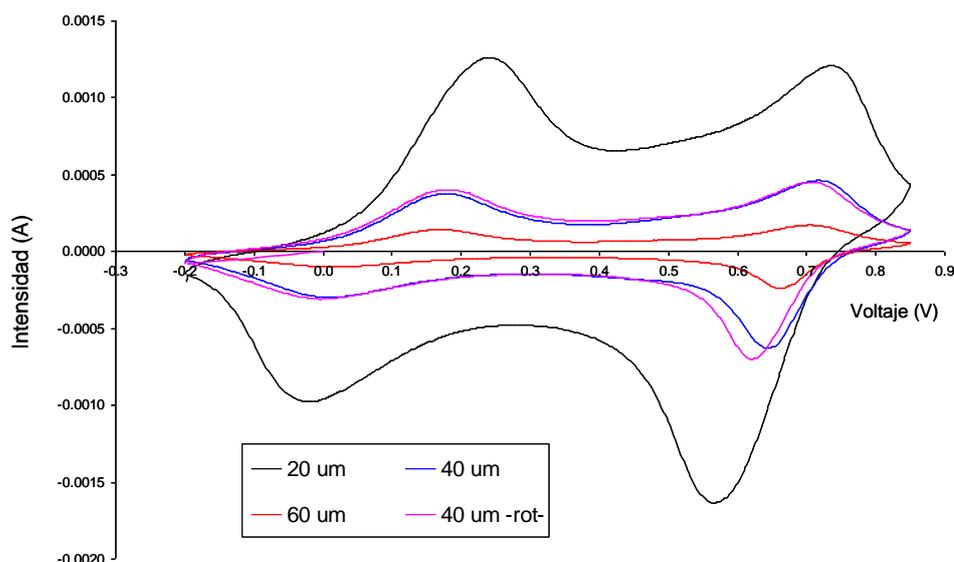


Figura 9: voltamogramas de deposiciones de nf-PANI/30M realizadas por *inkjet printing* sobre ITO sobre vidrio

Las diferencias en intensidad se correlacionan con la mayor o menor cantidad de material depositado en las impresiones, mientras que las diferencias en los valores máximos de potencial de los picos redox (picos más separados en las impresiones con mayor densidad de material) reflejan las diferencias en el grosor de material depositado sobre el sustrato. En las impresiones con mayor densidad superficial de composite el mayor grosor de material sobre el sustrato conductor se traduce en una cinética más lenta de los procesos redox lo cual se manifiesta en picos redox ‘retrasados’, a mayores potenciales en los barridos de oxidación y a menores en los barridos de reducción, manteniéndose eso sí el mismo valor de los potenciales de onda media para cada transición redox.

Entre las ventajas del *inkjet printing* está el control de la densidad de material depositado, la rapidez de la deposición y la posibilidad de realizar patrones en diversos sustratos rígidos o flexibles.

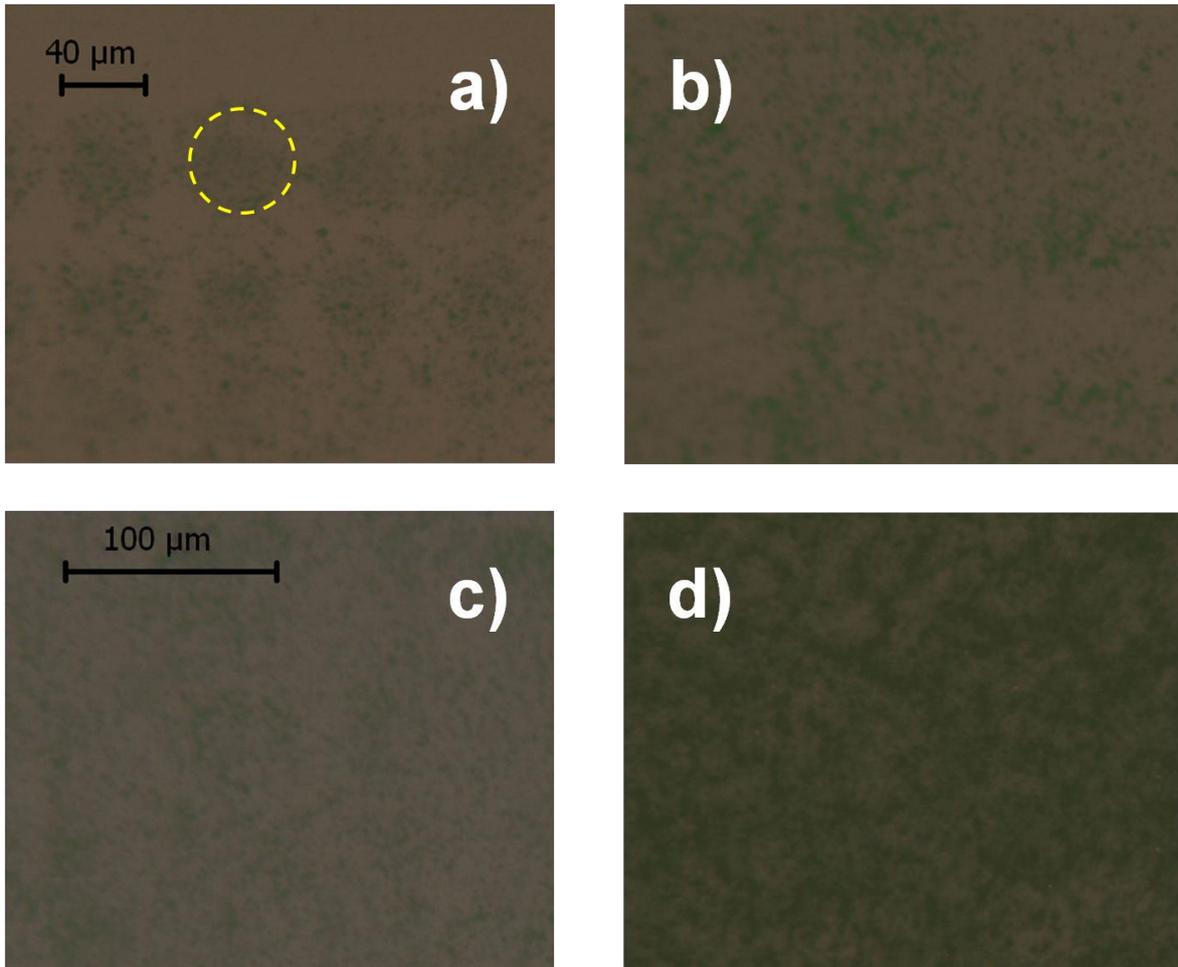


Figura 10: imágenes de microscopía óptica de las deposiciones por inkjet printing de nf-PANI/30M, con diferente espaciado entre gotas: a) espaciado de 60 μm (el círculo marca el contorno aproximado del corroncho); b) espaciado de 40 μm ; c) espaciado de 40 μm rotando cada 5 barridos; d) espaciado de 20 μm .

3. MEZCLAS CON POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA

Las dispersiones acuosas de los composites nanoestructurados son suspensiones de nanopartículas, tras el procesado los materiales siguen estando formados por nanopartículas (nanofibrillas de PANI y MWCNT cubiertos de PANI) en un estado de mayor o menor agregación. Estos materiales procesados resultan muy porosos, y no tienen la consistencia necesaria para ser empleados sin estar unidos a un sustrato. Incluso comprimiendo estos materiales en forma de pastillas, (para las medidas de conductividad comentadas en la sección 3.2.8.1 capítulo II) éstas resultan frágiles y deben ser

manipuladas con cuidado. La alta rugosidad de las deposiciones de los composites también resulta un inconveniente tal y como se comentó en el apartado 1.2 de este capítulo.

La introducción de estos composites en una matriz polimérica solventaría estos dos problemas: el material procesado presentaría una resistencia mecánica mejorada junto con una mayor homogeneidad y menor porosidad. Dado que el medio óptimo de dispersión de los composites nf-PANI/MWCNT es el agua, los polímeros solubles en agua son la elección lógica para intentar realizar mezclas en disolución y realizar el posterior procesado de las mismas desde el estado líquido. Como ventaja adicional estas mezclas con polímeros solubles tienen una mayor viscosidad que las dispersiones acuosas de composites, lo cual posibilita algunos tipos de procesado como es el *wet-spinning* o el *electrospinning* de fibras.

El factor crítico que determina la elección del polímero para su mezcla con los composites, es la calidad de la dispersión de los mismos en la mezcla acuosa. Con varios de los polímeros solubles en agua al realizar la mezcla con el composite se produce la agregación de las nanopartículas de composite y PANI en forma de partículas macroscópicas. Cuando se forman, estas partículas se aprecian a simple vista suspendidas en la mezcla y aplicando sonicación no se consigue disgregarlas apropiadamente. Entre los polímeros solubles en agua que produjeron estas pobres dispersiones se encuentran el poli(alcohol vinílico), el poli(etilenglicol) o poli(etilendiimina). En los siguientes apartados se comentarán las mezclas realizadas con éxito con la sal del polication poli(3,4-etilendioxitiofeno) con poli(estirensulfonato) (PEDOT/PSS) y con poli(ácido acrílico) (PAA).

3.1 Mezclas de nf-PANI/MWCNT con PEDOT/PSS

3.1.1 Mezclas y películas

A partir del derivado de tiofeno 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) se produce un polímero conductor (PEDOT, a veces denominado PEDT) análogo al politiofeno por acoplamiento de los anillos de tiofeno en las posiciones 2 y 5. Este polímero presenta una serie de ventajas frente a otros miembros de la

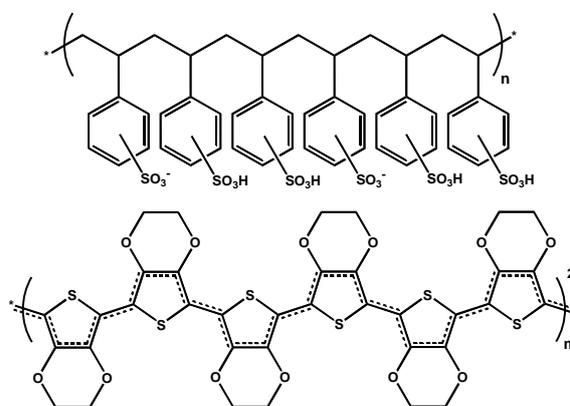


Figura II: estructura del poli(estirensulfonato) de poli(3,4-dioxiethylentiofeno), PEDOT/PSS.

familia de los politiofenos: puede ser dopado fácilmente por oxidación, el estado dopado es relativamente estable, presenta una buena conductividad eléctrica y tiene una alta transparencia óptica en la región del visible en su estado dopado⁷. Una desventaja del PEDOT es su pobre solubilidad, afortunadamente combinando o derivatizando el estado dopado del PEDOT se consiguen materiales solubles como es el caso de la mezcla iónica PEDOT/PSS, dispersable en agua. En esta mezcla los dos componentes son ionómeros: las cargas negativas del PSS se encuentran en los grupos sulfonato, mientras que las cargas positivas del PEDOT se encuentran deslocalizadas a lo largo de la cadena conjugada, otorgando a la mezcla su alta conductividad eléctrica (Figura II)⁸. Esta mezcla PEDOT/PSS presenta la ventaja de ser transparente, conductora y fácilmente procesable en forma de dispersión acuosa. Actualmente estas dispersiones acuosas de PEDOT/PSS (normalmente en forma de dispersión concentrada de partículas gelificadas) se comercializan a gran escala y han encontrado múltiples usos: agente antiestático,⁹ electrodo delgado en dispositivos,¹⁰⁻¹¹ tinta conductora,¹²⁻¹³ material activo en fotodiodos,¹⁴ etc; en la mayor parte de los casos sacando partido de la buena transparencia óptica del material.

Se escogió una dispersión acuosa comercial de PEDOT/PSS (BAYTRON PH PEKA) para intentar dispersar en ella el composite nf-PANI/30M^* . En una primera aproximación se intentó dispersar directamente el composite en polvo en las dispersiones de PEDOT/PSS, para alterar lo menos posible la concentración y viscosidad de la dispersión comercial, dado que ésta ofrecía la ventaja de poder ser fácilmente procesada en forma de films mediante *spin coating*. Sorprendentemente el composite añadido directamente a la mezcla viscosa de PEDOT/PSS se dispersaba rápidamente sonicando la mezcla en un baño de ultrasonidos. La homogeneidad aparente de la mezcla era excelente, así como su estabilidad a lo largo del tiempo. Debido al carácter ligeramente ácido de la dispersión comercial de PEDOT/PSS, la PANI presente en nf-PANI/30M no resultó deprotonada, hecho que afecta positivamente a la estabilidad de la mezcla.

Con este simple procedimiento se prepararon mezclas de nf-PANI/30M y PEDOT/PSS en dispersión acuosa con diferentes proporciones en peso de ambos compuestos: 50:1, 10:1 y 2:1 (peso de PEDOT/PSS : peso de nf-PANI/30M). Todas estas dispersiones presentaban una buena estabilidad y homogeneidad, y pudieron ser procesadas en forma de films en idénticas condiciones. Se realizó el *spin-coating* de dichas dispersiones y de la dispersión

* La dispersión comercial de PEDOT/PSS contenía teóricamente un 1% en peso de mezcla polimérica en agua, se comprobó mediante secado exhaustivo de alícuotas de la dispersión que el residuo sólido equivalía a un 1,18% en peso. Teniendo en cuenta la posible presencia de sodio y otras impurezas o aditivos no revelados por el fabricante se tomo como válida la mencionada proporción en peso de 1%.

comercial de PEDOT/PSS sobre sustratos de vidrio recubierto de ITO (2500 rpm durante 40 segundos) y posteriormente se realizó un secado de los films a 110°C durante 15 minutos (el PEDOT/PSS es un material moderadamente higroscópico). Ninguna de las dispersiones fue filtrada antes de la deposición por *spin-coating*, un paso que normalmente se realiza con las dispersiones de PEDOT/PSS pero que en este caso no resulta viable porque eliminaría las partículas de composite nf-PANI/30M. Los films producidos solamente con la dispersión comercial de PEDOT/PSS tenían una apariencia menos homogénea a simple vista (número apreciable manchas) que los producidos con las mezclas. En la Figura 12 se muestra la transparencia óptica de los films en la región del visible, al aumentar la proporción de nf-PANI/30M se aprecia más marcadamente el patrón de bandas típico de la ES. La transparencia del film de la mezcla 50:1 es mayor que la del film de PEDOT/PSS, a pesar de ser la PANI-ES un material con mucha mayor absortividad en el visible que el PEDOT/PSS. Los films formados se observaron por AFM, y su grosor nanométrico pudo ser determinado retirando parte del film y registrando la topografía del escalón formado. En la figura siguiente (Figura 13) se muestran las imágenes obtenidas, la rugosidad de las muestras aumenta al incrementarse la proporción de composite en la mezcla. El menor grosor del film obtenido con la mezcla 50:1 explica la mayor transparencia de éste respecto al film de PEDOT/PSS. La adición de una pequeña cantidad de composite nanoestructurado a la dispersión de PEDOT/PSS reduce su viscosidad de modo que durante el *spin-coating* se producen films de menor grosor.

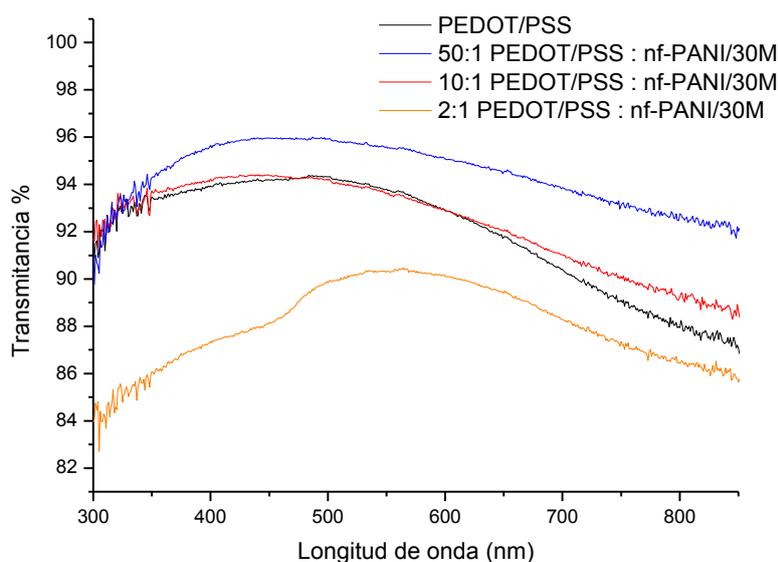


Figura 12: transmitancia de las películas sobre vidrio recubierto de ITO en la región del visible.

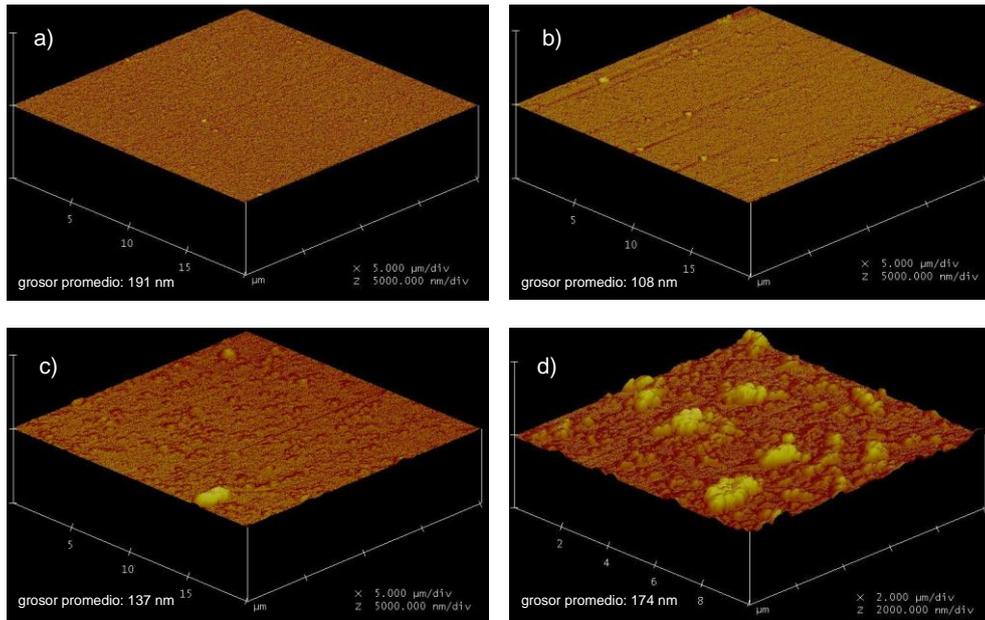


Figura 13: imágenes de AFM de las películas realizadas por *spin-coating* sobre vidrio recubierto de ITO.

Esta reducción de la viscosidad debe estar relacionada con la mayor homogeneidad aparente de los films de las mezclas, al parecer la adición de nf-PANI/30M facilita la disgregación o disolución parcial de las partículas de gel de PEDOT/PSS presentes en las dispersiones. La resistencia laminar de los films fue medida empleando los dos métodos descritos en la sección 1.2 de este capítulo (el de las cuatro franjas de ITO y el de los dos contactos de oro). Los resultados se muestran en la Tabla 2. La resistencia laminar se reduce al aumentar la proporción de nf-PANI/30M, este efecto se debe a una combinación de varios factores: el aumento del grosor y la mayor homogeneidad de los films, y la introducción de las propias partículas de nf-PANI/30M (que de por sí ya poseen alta conductividad).

Tabla 2: resultados de las medidas de conductividad de las películas producidas por *spin-coating*.

	Resistencia laminar, 4 pts.	Resistencia laminar, 2 pts.
PEDOT/PSS	No pudo ser medida	95,7 MΩ/□
50:1 PEDOT/PSS : nf-PANI/30M	3,72 MΩ/□	56,3 MΩ/□
10:1 PEDOT/PSS : nf-PANI/30M	2,57 MΩ/□	24,2 MΩ/□
2:1 PEDOT/PSS : nf-PANI/30M	1,60 MΩ/□	16,7 MΩ/□

La mezcla de PEDOT/PSS y nf-PANI/30M en proporción 50:1 fue empleada en la fabricación de células fotovoltaicas sustituyendo al PEDOT/PSS en su papel de film conductor y transparente en el electrodo colector de huecos.

3.1.2 Dispositivos fotovoltaicos

El trabajo presentado en este apartado fue realizado en colaboración con la Dra. Ayse Bedeloglu del Textile Engineering Department de la Dokuz Eylul University en Izmir, Turquía, que por aquel entonces se encontraba realizando una estancia predoctoral en el LIOS. Puesto que los films producidos con la mezcla 50:1 de PEDOT/PSS y *nf*-PANI/30M mediante *spin coating* tenían una buena homogeneidad, poca rugosidad y alta transparencia se incorporó dicha mezcla como capa en células solares. El sustrato típico de este tipo de dispositivos es transparente (en este caso vidrio), aunque también se pueden fabricar sobre sustratos no transparentes permitiendo el paso de la luz a través del electrodo superior del dispositivo. Las fibras poliméricas empleadas como fibra textil pertenecen a este tipo de sustratos no transparentes, con la particularidad de que la forma alargada de las mismas hace inevitable la aplicación de técnicas especiales para la deposición de las capas necesarias en la fabricación de un dispositivo fotovoltaico. Este tipo de procesado abre una vía para la elaboración de tejidos incluso prendas de vestir con capacidad fotovoltaica,¹⁵⁻¹⁸ lo cual constituiría un gran avance en el campo de energía solar. Se llevó a cabo la fabricación de dispositivos fotovoltaicos soportados sobre tiras de polipropileno opaco empleando la técnica del *dip coating*. También se fabricaron dispositivos sobre vidrio recubierto de ITO, empleando la técnica del *spin coating*, aunque las medidas se efectuaron iluminando el dispositivo a través del electrodo superior (capa fina de aluminio depositado) para comparar el rendimiento con las células soportadas sobre polipropileno. En los dispositivos plásticos el PEDOT/PSS presenta la ventaja de que la deposición de material es más económica, y la capa resultante mucho más flexible, que la deposición de una capa delgada de ITO*. Los detalles de la fabricación y caracterización eléctrica de los diferentes dispositivos se muestran en el anexo V.

Se demostró la viabilidad de la técnica del *dip coating* para la fabricación de células fotovoltaicas en sustratos opacos flexibles (de polipropileno, PP), ya que se pudo aplicar sucesivamente una capa de mezcla de PEDOT/PSS : *nf*-PANI/MWCNT (que actúa como electrodo transparente), encima de ésta una capa de mezcla P3HT : PCBM y posteriormente depositar por evaporación térmica una capa de fluoruro de litio y por último una de aluminio. Los parámetros obtenidos de las medidas de intensidad-voltaje en estos dispositivos, junto con los de dispositivos ‘clásicos’ preparados sobre vidrio recubierto de ITO (más detalles en el anexo V) se muestran en la Tabla 3:

* Como ventaja el ITO presenta mayor conductividad intrínseca, por lo que las capas delgadas del mismo son lo suficientemente conductoras y transparentes, razón por la cual el ITO es el material habitual en este tipo de células fotovoltaicas.

Tabla 3: resultados de medidas de intensidad-voltaje en los dispositivos fotovoltaicos.

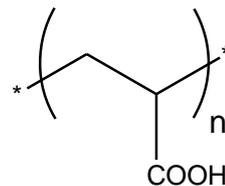
dispositivo	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
A	580	1,04	27,2	0,160
B	220	0,43	24,3	0,023
C	620	1,12	36,1	0,250
D	240	0,72	25,2	0,040

Dispositivo A: sustrato de PP, capa de PEDOT/PSS; Dispositivo B: sustrato de PP, capa de PEDOT/PSS; Dispositivo C: sustrato de vidrio/ITO, capa de PEDOT/PSS:nf-PANI/30M; Dispositivo D: sustrato de ITO/vidrio, capa de PEDOT/PSS:nf-PANI/30M; V_{oc} : voltaje de circuito abierto; I_{sc} : intensidad en cortocircuito. FF: fill factor; η : eficiencia de conversión de la energía fotovoltaica.

De estos resultados se puede concluir que la presencia del composite nf-PANI/30M en la capa de PEDOT/PSS no resulta en una mejora de las propiedades de los dispositivos fabricados, siendo la explicación más lógica la alta rugosidad que causa la presencia del composite en la superficie de esas capas (imágenes AFM en anexo V). La rugosidad de esta capa de mezcla (PEDOT/PSS : nf-PANI/30M) probablemente causa una deposición defectuosa (no uniforme) de la capa activa (P3HT:PCBM) y del electrodo superior de LiF/Al que se traduce en la presencia de contactos eléctricos entre capas no consecutivas que causan pequeños cortocircuitos en el dispositivo. Esto se aprecia en los valores comparativamente bajos de los potenciales de circuito abierto bajo iluminación (V_{oc}) de los dispositivos que incorporan nf-PANI/30M. La presencia de estos contactos o 'cortocircuitos' se puede deber a la gran longitud relativa de los nanotubos empleados (los MWCNT de arco tienen longitudes generalmente superiores a 1 μm y por tanto superiores al grosor de las capas depositadas). Estos MWCNT probablemente sobresalgan de la superficie de la capa depositada atravesando una o más capas superiores causando contacto eléctrico entre capas no consecutivas, lo cual podría evitarse en el caso de conseguir orientar los nanotubos paralelamente a la superficie del sustrato.

3.2 Mezclas de nf-PANI/MWCNT con poli(ácido acrílico)

El poli(ácido acrílico) (PAA) es un polímero soluble en agua obtenido por polimerización radicalaria de ácido acrílico o por hidrólisis de poli(acrilatos de alquilo).¹⁹ Presenta un grupo ácido carboxílico por unidad repetitiva que le otorga una alta solubilidad en agua. Las disoluciones de PAA en agua presentan una acidez débil, pueden



hacerse reaccionar con bases para formar sales, muchas de las cuales son también solubles en agua. El PAA y algunas de sus sales resultan biocompatibles, es decir, presentan una buena integración con tejidos y células vivas, y una muy baja o nula toxicidad. Existen aplicaciones del PAA y de derivados de PAA (copolímeros de bloque, injerto, entrecruzados, etc.)²⁰, la mayor parte de ellas relacionadas con la biocompatibilidad: absorbente en pañales, agente espesante o emulsificante en medicamentos y cosméticos, secuestrante de cationes en formulaciones de detergentes, material estructural en prótesis dentales, etc.

Se estudió la preparación de dispersiones acuosas homogéneas y estables de mezclas de PAA y los composites nf-PANI/MWCNT. Se intentaron tres estrategias: adición de nf-PANI/MWCNT en polvo sobre una dispersión de PAA en agua, adición de PAA en polvo sobre una dispersión acuosa de nf-PANI/MWCNT, y mezcla de una dispersión de PAA con una de nf-PANI/MWNT. Las dispersiones de PAA en agua son notablemente viscosas, lo cual resulta un problema a la hora de dispersar el material nf-PANI/MWNT en polvo. Se consigue la dispersión total de los composites en este medio viscoso, pero son necesarios varios pasos de agitación y sonicación consecutivos. Por otra parte la disolución de PAA en polvo en agua es un proceso lento, que puede ser acelerado con el calentamiento y agitación rápida. La opción más cómoda para la preparación de las mezclas PAA / nf-PANI/MWCNT es la mezcla de dos dispersiones homogéneas de nf-PANI/MWCNT y PAA. Las dispersiones de nf-PANI/MWCNT pueden ser preparadas fácil y rápidamente, en el caso del PAA se preparó un gran volumen de dispersión con el objeto de tenerla disponible para la toma de alícuotas y la preparación de las mezclas.

3.2.1 Preparación de mezclas y películas por deposición.

Distintas cantidades del material compuesto con mayor carga de nanotubos, nf-PANI/30M, fueron dispersadas con la ayuda de ultrasonidos en 5 ml de una disolución

acuosa de HCl 2mM. Estas cantidades fueron 2,5, 5, 10, 25 y 50 mg de nf-PANI/30M que tras dispersarse se mezclaron con la ayuda de agitación con 5 ml de una disolución de PAA al 1% (previamente preparada disolviendo 1 g de PAA - Aldrich, peso molecular promedio ~400.000 - en 100 ml de agua) para dar mezclas con unas proporciones PAA:composite de 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 Y 1:1 respectivamente. Todas las mezclas resultaron viscosas, homogéneas y estables indefinidamente, además el medio ácido de dispersión asegura la protonación de la PANI presente en el composite.

Estas dispersiones pueden ser procesadas por simple *drop-casting* en forma de films, que al contrario de lo que sucedía con las dispersiones de los composites en agua tienen la integridad suficiente como para ser separados del sustrato de deposición*. Debido al carácter hidrofílico del PAA estos films pueden contener una cantidad variable de agua, de hecho se comprobó que el agua actúa como plastificante del film. Los films recién producidos, si no son sometidos a un secado exhaustivo resultan flexibles y maleables (hecho que facilita la separación del sustrato y también el post-procesado: el film puede ser cortado con tijeras en la forma deseada o deformado consiguiendo formas no planas) y tras la eliminación del agua se convierten en láminas completamente rígidas. El proceso es reversible, puesto que estas láminas se transforman en films flexibles en un entorno húmedo sin perder su integridad estructural.

La resistencia laminar de los films pudo ser medida, con la precaución de someter a todos los films al mismo proceso de secado, dado que el agua presente puede tener una contribución importante a la conductividad eléctrica del material favoreciendo la movilidad iónica. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, tal y como se espera los films con mayor cantidad de composite tienen menor resistencia laminar.

Tabla 4: valores de resistencia laminar de las películas de PAA:composite obtenidos por el método de cuatro puntas alineadas.

Prop. PAA:composite (en peso)	% de peso en MWNT	Resistencia laminar
20:1	2,3 %	$9.40 \cdot 10^4 \Omega/\square$
10:1	4,5 %	$2,55 \cdot 10^3 \Omega/\square$
5:1	8,3 %	938 Ω/\square
2:1	16,5 %	309 Ω/\square
1:1	24,8 %	120 Ω/\square

* Este tipo de films que pueden separarse del sustrato de deposición sin desmenuzarse se suelen denominar *free standing* films.

3.2.2 Preparación de fibras por *wet spinning*.

El procesado de polímeros en forma de fibras se conoce con la palabra inglesa *spinning*, en el caso del hilado por coagulación, o *wet spinning*, se parte de una disolución de polímero que es precipitada al entrar en contacto con otra disolución, denominada baño coagulante, siendo los disolventes de ambas disoluciones miscibles. En el momento de la coagulación la disolución de polímero ha de ser deformada (extruida y/o estirada) para que adquiera la forma de fibra.²¹ La disolución de polímero tiene que tener una cierta viscosidad, además la tensión superficial de ésta en el entorno del coagulante debe de ser adecuada para facilitar la deformación manteniendo la consistencia. El método de *wet spinning* es usado a escala industrial en la producción de algunas fibras textiles (rayón, elastano, aramida).

El principal problema que presenta el PAA en este tipo de procesado es su alta solubilidad en disolventes orgánicos polares, que en principio serían la elección lógica para la coagulación del polímero por su miscibilidad en agua. En disolventes de baja polaridad (por ejemplo 1,4-dioxano, apolar pero miscible en agua) se consiguió la coagulación, pero la tensión superficial de la disolución acuosa de polímero hace que ésta tienda a formar glóbulos resistentes a la deformación. Al intentar coagular una disolución acuosa de PAA en THF, un disolvente orgánico de polaridad intermedia y miscible en agua, se observó una buena tendencia a la formación de fibras por estiramiento, pero con el inconveniente de que el PAA de estas fibras recién formadas se disolvía lentamente en el THF. Considerando que el THF resultaba con diferencia el mejor disolvente coagulante para la formación de fibras, se consideró la opción de añadir algún aditivo que redujera la solubilidad del PAA en THF. Gracias a las propiedades ácidas del PAA se pueden formar sales por reacción con bases, estas sales generalmente resultan menos solubles en disolventes orgánicos al tratarse de compuestos iónicos. Esta estratagema fue empleada en la coagulación del PAA, teniendo en cuenta que la precipitación del polímero en este caso no sólo se debe a diferencias de solubilidad sino que es asistida por una reacción ácido-base.

En la elección de la base a emplear como aditivo hay que tener en cuenta dos factores: la base debe ser soluble en el disolvente de coagulación (THF), y debe ser lo suficientemente básica para capturar los protones del PAA formando un compuesto iónico insoluble en THF. Teniendo en cuenta estos requisitos ensayó la coagulación con diversas aminas orgánicas completamente solubles en THF. Resumiendo, gracias a estos ensayos se determinó que la coagulación era muy lenta empleando aminas primarias* (anilina,

* En realidad las fibras estiradas de PAA se disolvían más rápidamente de lo que se coagulaban y se acababa formando un batiburrillo de fibras hinchadas a medio coagular.

etilendiamina, octadecilamina), mejor pero lenta con aminas secundarias (diisopropilamina, poli(etilenimina), piperidina) y excelente con aminas terciarias (triethylamina, trietanolamina). Estos resultados concuerdan con la tendencia de basicidad de las aminas (terciarias > secundarias > primarias), de modo que las aminas terciarias reaccionan con más rapidez formando la correspondiente sal de amonio de PAA gracias a lo cual la fibra es insoluble en THF. Finalmente se escogió la triethylamina como aditivo*, por ser un compuesto líquido y relativamente económico, en una concentración del 5% en volumen respecto al THF.

El sistema de procesado para la formación de fibras, que fue construido artesanalmente, consta de:

- Un inyector programable acoplado a una jeringa de 10 ml que contiene la mezcla a coagular, conectada a una aguja de 0,5 mm de diámetro interno. La punta de la aguja se encuentra sumergida en el baño de coagulación.
- Una placa petri de grandes dimensiones como recipiente para el baño de coagulación.
- Un motor de velocidad de giro constante acoplado a un carrete de fabricación casera.

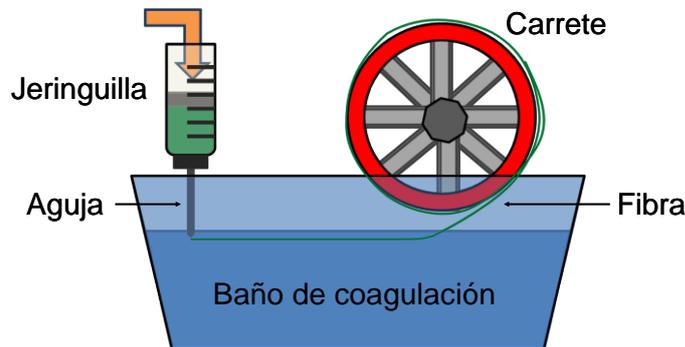


Figura 14: representación esquemática del montaje para la producción de fibras mediante *wet spinning*.

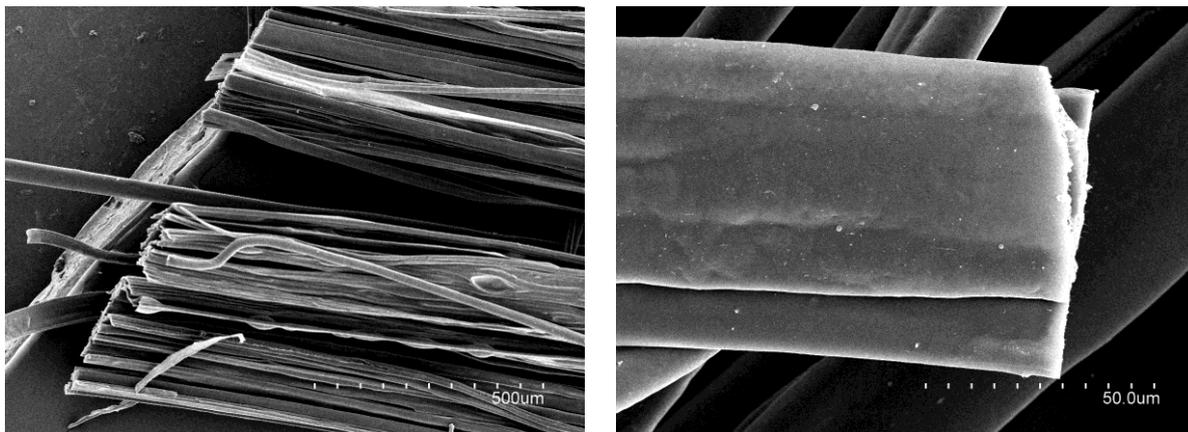
El inyector proporciona mediante el giro de un tornillo sin fin un impulso constante al émbolo de la jeringa, de modo que el flujo de dispersión a través de la aguja se mantiene constante. En un primer momento se toma la primera gota sale por la aguja con unas pinzas y estirando se consigue formar una fibra que se arrastra hasta enrollarla en el carrete giratorio. Una vez enrollado el primer tramo de fibra el giro del carrete proporciona el impulso necesario para estirar la fibra a partir de la mezcla que va saliendo por la punta de la aguja. El flujo de mezcla a través de la jeringa, que es controlado por la velocidad de empuje del inyector, se ajusta para que el sistema pueda funcionar en continuo: si el flujo es reducido la fibra se corta al estirarse demasiado, y si el flujo es excesivo se acumula

* Inconveniente: apesta.

mezcla alrededor de la punta de la aguja que coagula en forma de glóbulos. La fibra formada se va enrollando y acumulándose alrededor del carrete* hasta que se detiene la inyección de mezcla.

Empleando mezclas de PAA y *nf*-PANI/30M se pueden producir fibras de prácticamente las mismas características que a partir de disoluciones acuosas. Curiosamente a pesar de emplear una base para la coagulación de las mezclas la PANI presente en las fibras no resulta deprotonada. Esto es debido a que la reacción de neutralización del PAA con trietilamina sólo sucede en la superficie de la fibra, en cuanto se forma la sal de amonio ésta forma un recubrimiento impermeable, de modo que en el interior de la fibra tanto el PAA como la PANI se encuentran en forma protonada. La formación de este recubrimiento también se deduce de las imágenes de microscopía electrónica de las fibras (Figura 15). En las imágenes se aprecia una textura homogénea en el exterior de las fibras y un interior poroso con un hueco central. Cuando se forma el recubrimiento en el baño la fibra formada todavía contiene gran cantidad de agua que cuando se pierde por evaporación deja el hueco central observado en las imágenes de microscopía, al depositarse la mezcla de PAA y *nf*-PANI/30M en el interior de la 'pared' formada por el recubrimiento.

Las fibras producidas tienen un diámetro promedio de 40 μm , muchas de las fibras tienen un aspecto de cinta. Este aspecto es causado por la deformación de las fibras durante el secado en el carrete debido al aplastamiento de la oquedad existente en el interior de las mismas.



* Lamentablemente la velocidad de giro del carrete no pudo ser modificada (el carrete estaba impulsado por un motor con una única velocidad de giro), lo cual hubiera permitido probablemente obtener fibras de diferentes diámetros cambiando dicho parámetro.

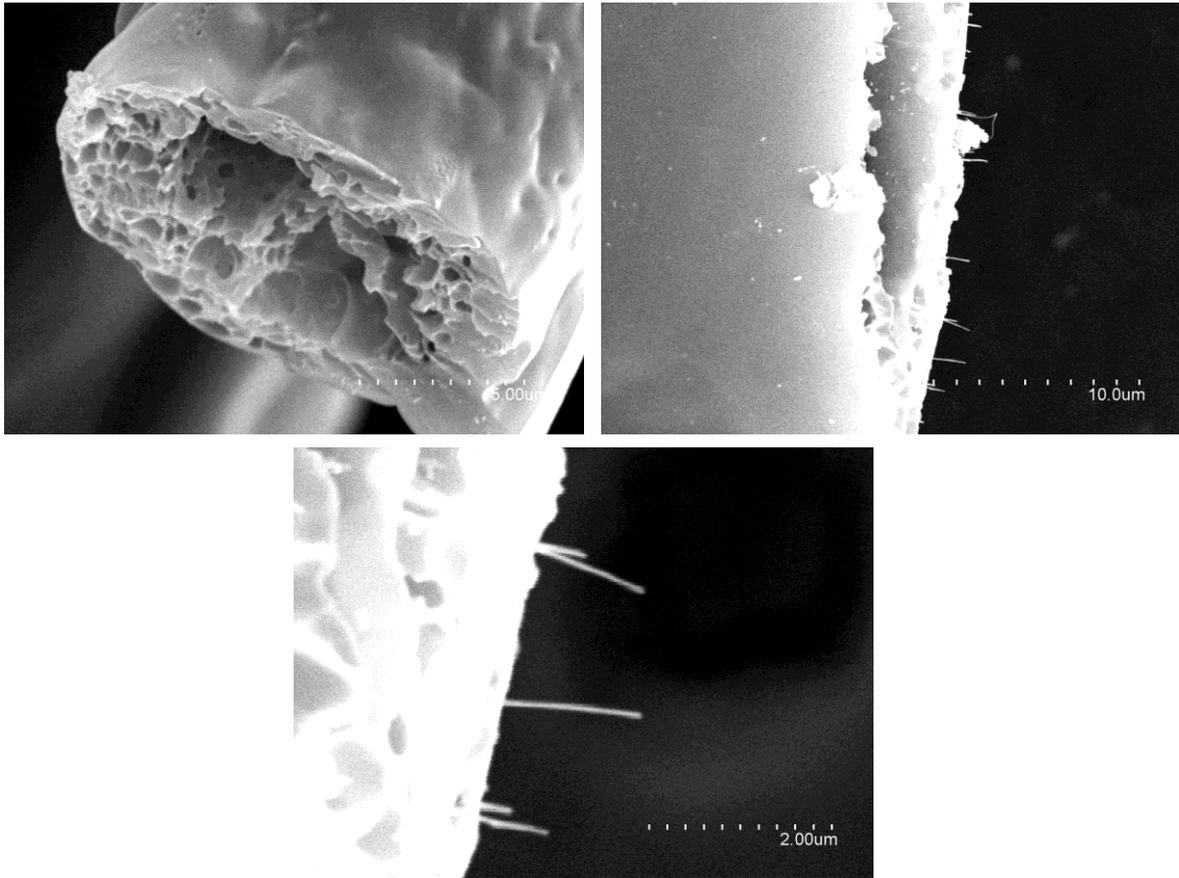


Figura 15: imágenes de SEM de las fibras producidas mediante wet spinning.

3.2.3 Preparación de fibras por *electrospinning*

El método de procesado denominado *electrospinning*²²⁻²⁵ se basa producción de fibras durante la proyección de una disolución de polímero provocada por una diferencia de potencial. La disolución de polímero es eyectada desde una aguja metálica, conectada a un terminal de una fuente de potencial de alto voltaje, hacia una malla metálica situada a cierta distancia que actúa de colector que se encuentra conectada a tierra. La alta diferencia de potencial causa la acumulación de cargas en la disolución de polímero, que por repulsión electrostática se disgrega de modo que salen proyectadas fibras de polímero atraídas por la carga opuesta existente en el colector. La presencia de un intenso campo eléctrico deforma la superficie del líquido en la punta de la aguja, formando un estrechamiento (cono de Taylor) a partir del cual, por repulsión electrostática se forma un spray de la dispersión polimérica. La repulsión electrostática también causa el

estiramiento longitudinal de las fibras* en el trayecto hacia el colector, y durante este trayecto también se produce la evaporación rápida del disolvente.

La principal ventaja del método de *electrospinning* respecto a otros métodos de *spinning* es el pequeño diámetro de las fibras producidas (se pueden conseguir fibras de diámetros menores que 1 μm), especialmente difícil de conseguir procesando el polímero desde disolución. En teoría las fibras de pequeño diámetro presentan una mayor resistencia mecánica por unidad de peso y pueden transformarse (mediante hilado, tejido) en materiales con mejores prestaciones que los producidos con fibras de mayor diámetro.

Se intentó el procesado por *electrospinning* de dispersiones acuosas de PAA y mezclas de PAA y nf-PANI/30M. Las mezclas con PAA presentan la viscosidad suficiente para realizar este tipo de procesado²⁶, que no podría ser conseguido con las dispersiones acuosas de nf-PANI/MWCNT. Se empleó una fuente de alto voltaje (HCL 35-35000, FuG Elektronik GmbH) y un inyector programable acoplado a una jeringuilla de 2 ml. El terminal de la fuente se conectó a la aguja metálica de la jeringa y el terminal conectado a tierra a una malla (formada por papel de aluminio con agujeros recortados en forma rectangular) posicionada verticalmente frente a la punta de la aguja. Por seguridad cuando se aplica la diferencia de potencial el montaje se cubre con una jaula de metacrilato. Entre los parámetros a optimizar en el proceso se encuentran la diferencia de potencial aplicada, el flujo de dispersión a través de la aguja, la concentración de la propia dispersión y la distancia entre el colector y la punta de la aguja. La concentración de la dispersión en nuestro caso determina la viscosidad de la misma que debe ser lo suficientemente alta para que se formen fibras. Si la viscosidad de la dispersión es baja las gotas que se forman en un principio por repulsión electrostática no tienen la consistencia suficiente y estallan a su vez en más gotas de modo que produce una especie de electrospray, formándose en el colector una deposición de microgotas y no de fibras. Durante un experimento de *electrospinning* puede suceder el caso opuesto, que se formen gotas demasiado grandes y/o consistentes que son proyectadas hacia el colector formando un patrón irregular de salpicaduras. Esto último puede suceder por varios factores: un campo eléctrico poco intenso (la intensidad del campo se ajusta mediante la diferencia de potencial y la distancia aguja-colector), un flujo demasiado rápido de dispersión o una dispersión demasiado viscosa. Así pues las condiciones concretas en las que se produce el *electrospinning* constituyen una situación de compromiso que abarca todos los factores anteriormente mencionados.

* El estiramiento se produce por un efecto látigo causado por la repulsión de cargas localizadas existentes a lo largo de la fibra.

Se optimizaron los parámetros mencionados para la producción continua de fibras de PAA + nf-PANI/30M del menor diámetro posible, las condiciones encontradas se enumeran a continuación:

- Diferencia de potencial aplicada: 18 kV.
- Distancia aguja-colector: 30 cm.
- Concentración de la dispersión: 1 mg/ml (proporción composite:PAA de 1:20).
- Caudal de dispersión a través de la aguja: 50 ul/min.
- Diámetro interno de la aguja: 0.5 mm.

En la siguiente figura se muestran imágenes de SEM y microscopía óptica de las fibras producidas en estas condiciones.

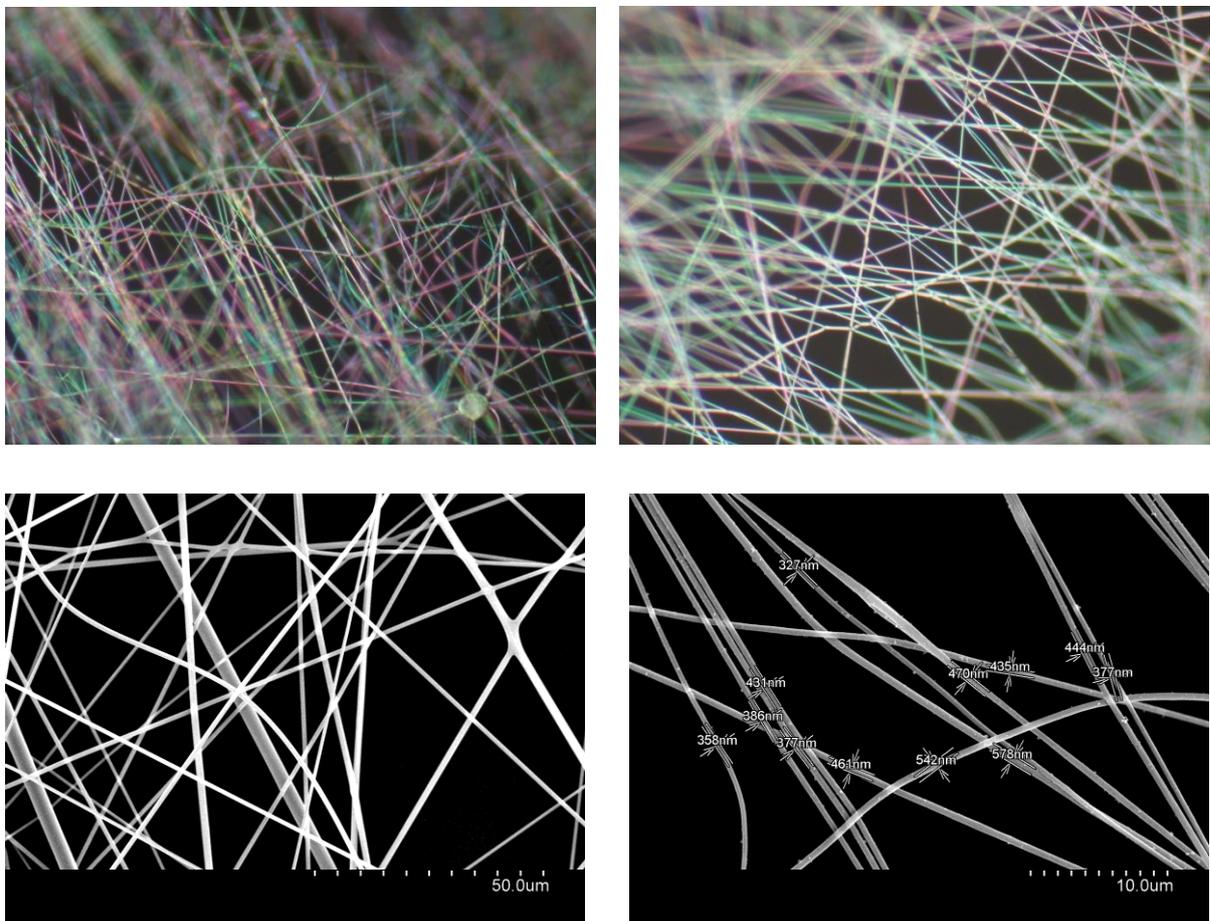


Figura 16: imágenes de microscopía óptica (arriba) y SEM (abajo) de las fibras producidas mediante *electrospinning*.

Como se aprecia en estas imágenes las fibras producidas por *electrospinning* resultan más finas y de aspecto más homogéneo que las producidas por el método de *wet spinning*. La principal desventaja del *electrospinning* proviene de la dificultad de recoger las fibras producidas de un modo continuo que permita el hilado de las mismas, razón por la cual

este método no se aplica en la industria textil. La deposición de la maraña de fibras delgadas que se produce en el *electrospinning* sin embargo puede ser útil en otras aplicaciones como la fabricación de sensores.

3.2.4 Preparación de hidrogeles

Se pueden preparar hidrogeles a partir de PAA mediante el entrecruzamiento de las cadenas de polímero gracias a la alta hidrofiliidad de este polímero. En estas estructuras la red tridimensional de cadenas de PAA es capaz de albergar una gran cantidad de moléculas de agua, alcanzando un volumen muchas veces mayor que el del polímero 'seco'. En algunos casos este entrecruzamiento se consigue mediante enlaces covalentes, obteniéndose materiales superabsorbentes con aplicaciones comerciales. También puede crearse este entrecruzamiento mediante interacciones no covalentes, como es el caso de la formación de complejos metálicos. Los grupos carboxílicos tienen afinidad por ciertos cationes metálicos coordinándose a ellos formando quelatos mediante los átomos de oxígeno. Al coordinarse dos o más grupos carboxílicos provenientes de distintas cadenas de PAA a un mismo catión se produce el entrecruzamiento. Con cierto número de entrecruzamientos se origina la red tridimensional que da coherencia al gel cuando éste se encuentra hinchado. En la literatura se encuentran ejemplos de formación de geles con sales y óxidos metálicos²⁷⁻²⁹. Estos geles han encontrado aplicaciones en odontología (adhesivos de tipo ionómero vítreo para diversos tipos de prótesis dentales), como geles hemostáticos y antimicrobianos de uso tópico y como agentes fertilizantes para la liberación lenta de hierro.

Se comprobó que la adición de sales de cationes trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+}) a una disolución acuosa de PAA era un método rápido y sencillo de producir hidrogeles. Añadiendo una pequeña cantidad de disolución concentrada de FeCl_3 o AlCl_3 a disoluciones de PAA al 1% en peso se forman en pocos segundos geles bastante consistentes que pueden ser recogidos y manipulados fácilmente. Esta metodología se aplicó a la preparación de hidrogeles a partir de mezclas acuosas de PAA y nf-PANI/30M. Las mezclas empleadas tenían proporciones PAA : nf-PANI/30M de 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 y 1:1, preparadas añadiendo dispersiones de nf-PANI/30M a disoluciones de PAA al 1 % tal y como se comentó en la sección 3.2.1. En todos los casos la adición de 1 ml de una disolución 0,5 M de cloruro hierro (III) hexahidratado o cloruro de aluminio hexahidratado (Aldrich) a 10 ml de las mezclas acuosas de PAA y nf-PANI/30M condujo a la formación de hidrogeles. Para

comprobar el grado de hinchamiento de los geles se sumergieron en agua destilada (comprobándose la insolubilidad de los mismos) hasta estabilizar el volumen de los mismos. Estos geles fueron extraídos con unas pinzas, trasvasados y pesados en este estado hinchado, y posteriormente fueron secados concienzudamente para eliminar el agua (en estufa a vacío durante 24 horas a 80°C).

Tabla 5: grado de hinchamiento (*swelling degree*) de los geles producidos con diferentes composiciones.

Proporción PAA:composite	Grado de hinchamiento
20:1	160
10:1	153
5:1	133
2:1	99
1:1	45

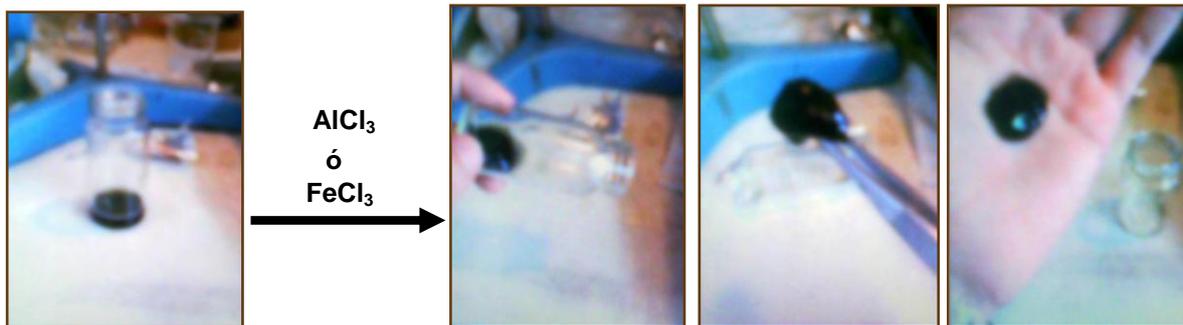


Figura 17: Imágenes fotográficas de la mezcla antes y después de ser transformada en hidrogel.

El cociente entre el peso de los hidrogeles hinchados y el peso de los mismos hidrogeles secos se muestra en la Tabla 5 (grado de hinchamiento). La proporción de *nf*-PANI/30M respecto al PAA en las mezclas afecta al grado de hinchamiento de los geles, siendo éste menor al aumentar la cantidad de composite. La cantidad de PAA y cationes metálicos es la misma en todas las mezclas, por lo que el número de grupos hidrofílicos (ácido carboxílico) y puntos de entrecruzamiento (cationes metálicos). La polianilina presente en el composite tiene una buena afinidad por los grupos ácido carboxílico del PAA, por lo que es razonable pensar que la PANI ‘secuestra’ grupos carboxílicos de las cadenas de PAA, que en el gel son los responsables del hinchamiento gracias a su interacción con las moléculas de agua. Cuanto mayor es la cantidad de composite, mayor será la cantidad de cadenas PAA total o parcialmente asociadas a las partículas de composite y por lo tanto no

disponibles para la interacción con moléculas de agua^{*}. Esta competencia entre la PANI y las moléculas de agua por los grupos carboxílico del PAA explica el diferente grado de hinchamiento de los hidrogeles.

3.2.5 Preparación de supercondensadores.

Las dispersiones de nf-PANI/MWCNT con PAA pueden ofrecer ventajas no sólo relativas al procesado de los composites, sino que demuestran mejorar algunas propiedades respecto al propio composite. Tal es el caso de la capacidad eléctrica de los materiales nf-PANI/MWCNT, que fue demostrada mediante la preparación de condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC, también conocidos como supercondensadores) detallada en el anexo IV. En este tipo de condensadores las propiedades del electrodo que conducen a una mayor capacidad eléctrica son una buena conductividad eléctrica, una alta área superficial específica y la capacidad de experimentar reacciones redox reversibles (pseudocapacidad). Los materiales nf-PANI/MWCNT cumplen en principio estos requisitos: tienen la alta conductividad eléctrica propia de los MWCNT, una alta área superficial específica debida a su morfología nanoestructurada y la presencia de PANI con sus propiedades redox características. La capacidad de los supercondensadores viene dada por una parte por la formación de una doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito y por otra parte por la carga almacenada durante las transiciones redox de, en este caso, un polímero conductor. Los resultados promedio obtenidos mediante voltametría cíclica y cronopotenciometría (Anexo IV) para condensadores preparados con los materiales compuestos, nf-PANI, MWCNT y mezclas de éstos con PAA se muestran en la siguiente tabla:

Material del electrodo	Capacidad
nf-PANI	39 μF
MWCNT	10 μF
nf-PANI/30M	36 μF
nf-PANI + PAA	50 μF
MWCNT + PAA	19 μF
nf-PANI/30M + PAA	59 μF

^{*} La interacción entre las moléculas de agua y los grupos carboxílicos se establece por puentes de hidrógeno, mientras que en las interacciones PANI - PAA hay un componente de atracción electrostática al actuar los grupos carboxilato como contraiones de las cadenas de ES.

La caracterización electroquímica (Anexo IV) que arrojó estos resultados fue realizada en el departamento de Química Orgánica, en colaboración con el grupo de investigación de Óptica no lineal del Prof. Javier Garín.

Para los tres materiales capacidad de los condensadores preparados con PAA es mayor que la de los respectivos condensadores preparados sin PAA. El aumento de capacidad en el caso de MWCNT es posiblemente debido a un mejor 'mojado' de los nanotubos con el electrolito inducido por el PAA. Los MWCNT de arco eléctrico tienen un carácter hidrofóbico que resulta en principio resulta negativo para maximizar el área de contacto entre electrodo-electrolito (los MWCNT tenderán a agregarse y exponer una menor superficie al electrolito acuoso*) Puesto que el PAA no produce ninguna modificación química en los MWCNT, el aumento de capacidad se debe a que el PAA actúa como un agente anfílico aumentando la superficie efectiva de contacto entre los MWCNT y el electrolito. El aumento de capacidad observado para *nf*-PANI con PAA no se podría explicar por este fenómeno, dado que el estado ES de la PANI es hidrofílico. La presencia de PAA sin embargo puede afectar químicamente a la PANI dado su carácter ácido. En los carga y descarga en uno de los electrodos (el cargado positivamente en ese momento) se produce, además de la oxidación de la PANI, una disminución transitoria del pH en el entorno del electrodo. Esta disminución del pH causa la deprotonación parcial de la PANI, y por lo tanto una disminución de la conductividad de la misma. El PAA al ser una macromolécula de mucha menos movilidad que los protones o el resto de aniones presentes en el medio puede actuar como un agente tampón ácido suavizando el descenso local del pH, asegurando que la PANI del electrodo tenga la conductividad suficiente para participar en los dos procesos que contribuyen a la capacidad del condensador: la formación de la doble capa eléctrica y la transferencia de carga en las reacciones redox.

Estos dos efectos positivos del PAA se manifiestan combinados en el mayor aumento de capacidad de los condensadores con *nf*-PANI/30M. Por una parte la PANI presente adquiere mayor capacidad al encontrarse en un entorno más ácido. Por otra parte hay que tener en cuenta que en *nf*-PANI/30M parte de la superficie de los MWCNT no se encuentra recubierta por PANI, por lo que resulta hidrofóbica y la introducción de PAA favorecería la formación de la doble capa eléctrica en esas superficies.

Estos resultados muestran cómo el PAA puede resultar un buen agente compatibilizante de los composites PANI/MWCNT y de los propios MWCNT con medios acuosos, con efectos positivos que no sólo afectan al propio procesado de los materiales.

* Y también los MWCNT tenderán a retener las posibles burbujas de gas presentes en el condensador.

4. CONCLUSIONES

La excelente dispersabilidad en agua de los materiales compuestos nanoestructurados de PANI y MWCNT (nf-PANI/MWCNT) abre algunas vías de procesado desde el estado líquido que no podían ser aplicadas a composites con morfología no nanoestructurada. La presencia de PANI en estado ES (cloruro) permite la formación de dispersiones estables y homogéneas incluso con composites con alta proporción de MWCNT. Se puede considerar que la PANI-ES es un vector óptimo para el procesado de los MWCNT, inherentemente hidrofóbicos, en medios acuosos. También merece la pena destacar que esta compatibilización con medios acuosos se consigue mediante una funcionalización no covalente de los MWCNT, con lo cual se preservan las propiedades intrínsecas de los mismos. La denominada nanoestructuración en los composites se traduce en una alta estabilidad de las nanopartículas en suspensión, aunque esta morfología también es la responsable del aspecto irregular y de la fragilidad mecánica de los depósitos de los composites producidos directamente a partir de dispersiones acuosas. Si bien se consiguen producir films delgados y deposiciones a partir de las dispersiones de nf-PANI/MWCNT empleando múltiples estrategias (*drop casting*, *spin coating*, *inkjet printing*) la rugosidad y porosidad de los mismos es muy alta, al estar formados por una aglomeración desordenada de partículas de tamaño nanométrico y forma irregular (nanofibras de PANI y MWCNT parcialmente recubiertos por PANI). En este aspecto la mayor ventaja de las dispersiones acuosas de nf-PANI/MWCNT radica en su versatilidad a la hora de producir de un modo sencillo films y recubrimientos que presentan una buena conductividad eléctrica y unas interesantes propiedades químicas y electroquímicas.

Para producir materiales con una mayor integridad estructural hubo que recurrir a la introducción de los composites en otras matrices poliméricas. Se consiguieron mezclas estables y homogéneas de nf-PANI/MWCNT en agua con dos polímeros: un polímero conductor (PEDOT/PSS) y un polímero biocompatible (PAA). Ambos polímeros presentan cierto carácter ácido, lo cual parece necesario para la estabilización de las partículas de nf-PANI/MWCNT en dispersión. Por el contrario las mezclas con otros polímeros hidrofílicos no iónicos (PEG, PEI, PVA) no resultan homogéneas, observándose la agregación del composite. La disolución de polímeros orgánicos no iónicos reduce la constante dieléctrica del agua, lo cual probablemente afecta a la solubilidad de los aniones cloruro de la emeraldina sal reduciendo la carga neta de las partículas de nf-PANI/MWCNT y haciendo desaparecer la repulsión electrostática entre las mismas. Por otra parte el carácter ácido prótico del PEDOT/PSS (proveniente de los grupos ácido

sulfónico del PSS) y del PAA (proveniente de los grupos $-\text{COOH}$) hace que estas macromoléculas puedan actuar en cierto grado como dopantes poliméricos de la ES. Esta interacción entre las cadenas de PSS y PAA con las cadenas de ES favorece la dispersión de las partículas en la mezcla acuosa, tal y como sucede en las propias mezclas de PEDOT y PSS, en las que se establece una interacción electrostática entre las cadenas de PEDOT cargadas positivamente y las de PSS cargadas negativamente.

Las mezclas con PEDOT/PSS, que en estado líquido mostraron una excelente homogeneidad y estabilidad, pudieron ser procesadas fácilmente en forma de films delgados y continuos. La adición de nf-PANI/MWCNT a las dispersiones comerciales de PEDOT:PSS en agua parece reducir la viscosidad de las mismas, lo cual permite preparar films de menor grosor mediante *spin-coating*. Los films preparados presentaban una buena conductividad eléctrica, alta transparencia y una buena dispersión de las partículas de nf-PANI/MWCNT en la matriz continua de PEDOT:PSS. La presencia de estas partículas sin embargo incrementa la rugosidad superficial de los films, principalmente debido a las partículas que contienen MWCNT y a que éstas se encuentran dispuestas en orientaciones aleatorias en la matriz de PEDOT:PSS. Esto explica el menor rendimiento de las células solares preparadas con la mezclas de ($\text{nf-PANI/30M} + \text{PEDOT:PSS}$) sustituyendo a una capa de PEDOT:PSS, al producirse contactos eléctricos entre capas.

Las mezclas acuosas de nf-PANI/MWCNT con PAA también presentaban una buena homogeneidad y estabilidad, en un amplio intervalo de composiciones. Estas mezclas tienen una alta viscosidad que permite producir no solamente films sino fibras por métodos como el *wet-spinning* o el *electrospinning*. A las propiedades características de los composites nf-PANI/MWCNT (eléctricas, redox, ácido base) se añaden las propiedades mecánicas del PAA de alto peso molecular, y sobre todo su carácter de polímero biocompatible. Además el PAA ofrece la posibilidad de producir hidrogeles de las mezclas con nf-PANI/MWCNT de un modo directo y sencillo mediante la complejación de cationes metálicos. La introducción de PAA también parece mejorar la dispersión de los composites en agua, incluso este polímero parece ser efectivo a la hora de mejorar la interacción de la superficie de los MWCNT con el agua, como se colige de los resultados obtenidos en la caracterización de supercondensadores.

Todos los ejemplos de procesado mostrados en este capítulo dan una idea de la amplia gama de materiales disponibles a partir de las dispersiones acuosas de los materiales compuestos nanoestructurados de PANI y MWCNT. El procesado puede dirigirse a la producción de diferentes tipos de films y recubrimientos, fibras, geles u otras configuraciones aquí no detalladas, todo ello a partir de las mismas dispersiones acuosas.

El empleo de agua como disolvente además presenta una gran ventaja desde el punto de vista medioambiental, a lo que también contribuye la ausencia de aditivos surfactantes o estabilizantes. La gran versatilidad de procesado de las dispersiones acuosas de nf-PANI/MWCNT enriquece y amplía el campo de potenciales aplicaciones de los materiales compuestos de PANI y CNT, que se encontraba limitado por los problemas inherentes del procesado en disolución de estos composites.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Li, D.; Kaner, R. B., "Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids". *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, (26), 3286-3288
2. Jimenez, P.; Castell, P.; Sainz, R.; Ansón, A.; Martínez, M. T.; Benito, A. M.; Maser, W. K., "Carbon nanotube effect on polyaniline morphology in water dispersible composites". *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *7*
3. Maser, W. K.; Jiménez, P.; Payne, N. O.; Shepherd, R. L.; Castell, P.; Panhuis, M. I. H.; Benito, A. M., "Nanofibrillar polyaniline/carbon nanotube composites: Aqueous dispersions and films". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9* (10), 6157-6163
4. Schubert, D. W.; Dunkel, T., "Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution". *Materials Research Innovations* **2003**, *7* (5), 314-321
5. Calvert, P., "Inkjet printing for materials and devices". *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (10), 3299-3305
6. De Gans, B. J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S., "Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2004**, *16* (3), 203-213
7. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O., "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue". *Polymer* **1994**, *35* (7), 1347-1351
8. Louwet, F.; Groenendaal, L.; Dhaen, J.; Manca, J.; Van Luppen, J.; Verdonck, E.; Leenders, L., "PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications". *Synthetic Metals* **2003**, *135-136*, 115-117
9. Sun, D. C.; Sun, D. S., "The synthesis of PEDOT/PSS and its application in antistatic coating". *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering* **2009**, *25* (7), 111-113+117
10. Van Dijken, A.; Perro, A.; Meulenkaamp, E. A.; Brunner, K., "The influence of a PEDOT:PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode". *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2003**, *4* (2-3), 131-141
11. De Kok, M. M.; Buechel, M.; Vulto, S. I. E.; Van De Weyer, P.; Meulenkaamp, E. A.; De Winter, S. H. P. M.; Mank, A. J. G.; Vorstenbosch, H. J. M.; Weijtens, C. H. L.; Van Elsbergen, V., "Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs". *Physica Status Solidi (A) Applied Research* **2004**, *201* (6), 1342-1359
12. Eom, S. H.; Senthilarasu, S.; Uthirakumar, P.; Yoon, S. C.; Lim, J.; Lee, C.; Lim, H. S.; Lee, J.; Lee, S. H., "Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer". *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2009**, *10* (3), 536-542
13. Eom, S. H.; Park, H.; Mujawar, S. H.; Yoon, S. C.; Kim, S. S.; Na, S. I.; Kang, S. J.; Khim, D.; Kim, D. Y.; Lee, S. H., "High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives". *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2010**, *11* (9), 1516-1522
14. Meskers, S. C. J.; Van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Louwet, F.; Groenendaal, L. B., "Infrared detectors with poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT/PSS) as the active material". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2003**, *15* (7-8), 613-616
15. Bedeloglu, A.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N. S., "A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (19-20), 2043-2048
16. Bedeloglu, A. C.; Koeppe, R.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N. S., "Development of energy generating photovoltaic textile structures for smart applications". *Fibers and Polymers* **2010**, *11* (3), 378-383
17. Krebs, F. C.; Biancardo, M.; Winther-Jensen, B.; Spanggaard, H.; Alstrup, J., "Strategies for incorporation of polymer photovoltaics into garments and textiles". *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90* (7-8), 1058-1067
18. O'Connor, B.; Pipe, K. P.; Shtein, M., "Fiber based organic photovoltaic devices". *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (19),
19. Molyneaux, P., *Water Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior* **1982**, *1*,
20. Abzaeva, K. A.; Voronkov, M. G.; Lopyrev, V. A., "Biologically active derivatives of polyacrylic acid: A review". *Polymer Science - Series B* **1997**, *39* (11-12), 409-428
21. Paul, D. R., "SPIN ORIENTATION DURING ACRYLIC FIBER FORMATION BY WET-SPINNING". *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13* (5), 817-826

22. Doshi, J.; Reneker, D. H., "Electrospinning process and applications of electrospun fibers". *Journal of Electrostatics* **1995**, 35 (2-3), 151-160
23. Reneker, D. H.; Chun, I., "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning". *Nanotechnology* **1996**, 7 (3), 216-223
24. Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites". *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (15), 2223-2253
25. Li, D.; Xia, Y., "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?". *Advanced Materials* **2004**, 16 (14), 1151-1170
26. Li, L.; Hsieh, Y. L., "Ultra-fine polyelectrolyte fibers from electrospinning of poly(acrylic acid)". *Polymer* **2005**, 46 (14), 5133-5139
27. Yokoi, H.; Nomoto, E.; Ikoma, S., "Reversible formation of iron(III) ion clusters in the poly(acrylic acid)-Fe³⁺ complex gel with changes in the water content". *Journal of Materials Chemistry* **1993**, 3 (4), 389-392
28. Spychaj, T.; Schmidt, B., "Polymeric systems based on poly(acrylic acid) and trivalent metal cations". *Macromolecular Symposia* **2000**, 152, 173-189
29. Crisp, S.; Prosser, H. J.; Wilson, A. D., "An infra-red spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solutions of poly(acrylic acid)". *Journal of Materials Science* **1976**, 11 (1), 36-48

CAPITULO IV: MATERIALES COMPUESTOS DE POLIANILINA Y GRAFENO

I. ANTECEDENTES

1.1 Composites de polianilina y grafeno

Debido a las excepcionales propiedades del grafeno (capítulo I, sección 3) la preparación de materiales compuestos con polímeros conductores es un prometedor campo de investigación que puede rendir iguales o mejores resultados que los ofrecidos por los composites basados en nanotubos de carbono. La polianilina, por su facilidad de preparación, estabilidad ambiental y propiedades químicas y redox modulables, es un interesante candidato para la síntesis de composites con grafeno. El estudio de las posibles interacciones entre PANI y grafeno, y la caracterización de las propiedades de estos materiales compuestos resultan esenciales para llevar a avances significativos en cualquiera de los múltiples campos de aplicación potenciales, entre los que se cuentan el almacenamiento y conversión de energía (electrodos para supercondensadores, baterías o celdas de combustible), sensores químicos, dispositivos electrocrómicos (aprovechando la transparencia y conductividad del grafeno), electrocatálisis, actuadores electromecánicos, protección contra la corrosión, etc. Como en el caso de los composites PANI-CNT nanoestructurados los composites PANI-grafeno también pueden considerarse como un vector de introducción y dispersión del grafeno en agua y matrices hidrofílicas, gracias a las propiedades anfifílicas de la PANI-ES.

Hasta la fecha existen varios ejemplos de composites de PANI y grafeno en la literatura, que en la práctica totalidad de los casos emplean óxido de grafeno (GO) como material de partida. Aparte de las ventajas que ofrece el GO por poder ser fácilmente preparado en grandes cantidades, su carácter hidrofílico es compatible con el medio de polimerización típico de la PANI, lo cual facilita la preparación de composites PANI-GO mediante polimerización *in situ* de anilina en dispersiones de GO.¹⁻³ La buena dispersabilidad en agua del GO también permite realizar la mezcla directa con polianilina sulfonada⁴ (SPANI, soluble en agua) y con dispersiones de PANI nanofibrilar (dispersable en agua).⁵ Asimismo el GO también resulta dispersable en otros disolventes (por ejemplo mezclas de *m*-cresol/etanol⁶) en los que puede ser mezclado directamente con el estado EB de la PANI.

En los composites PANI–GO las laminas de GO ofrecen una alta superficie específica, lo cual aumenta la capacidad de los materiales con vistas a su empleo como electrodos en supercondensadores, aunque no se aprovecha la superior conductividad eléctrica del óxido de grafeno reducido (RGO) frente al GO. Para la preparación de composites de PANI con RGO a partir de GO existen dos alternativas lógicas: la reducción previa del GO a RGO seguida de la incorporación de la PANI (mediante polimerización *in situ* o por mezcla directa) o la preparación de un composite PANI–GO seguida de la reducción del GO presente en el mismo.

Siguiendo la primera estrategia se han producido composites de PANI y RGO por polimerización electroquímica de anilina empleando como ánodo un electrodo sólido de RGO,⁷ o por polimerización química *in situ* en presencia de RGO⁸ o de una mezcla de RGO y CNT.⁹ Estos materiales presentaron un buen comportamiento electroquímico como electrodos, con el aumento de capacidad debido a la presencia de polianilina (pseudocapacidad) y a la gran superficie específica del RGO, así como un comportamiento estable al ser sometidos a repetidos ciclos redox. Mediante la polimerización química *in situ* de anilina en una dispersión de RGO en etilenglicol se han sintetizado un composite PANI/RGO con el que se produjeron sensores de hidrógeno con una sensibilidad mejor que la de sensores basados en PANI o RGO por separado.¹⁰ También se han preparado composites por deposición de una disolución de EB en NMP sobre una película de RGO obtenida por reducción térmica de una deposición de GO.¹¹ Estas películas delgadas de composite demostraron tener un comportamiento electrocrómico más estable a largo plazo (múltiples ciclos de oxidación–reducción) que películas de PANI depositada sobre ITO.

La segunda estrategia implica la reducción del GO en presencia de PANI. Esta reducción de GO a RGO se puede llevar a cabo por tratamiento con una disolución básica en caliente, esto causa la deprotonación de la PANI en el composite (formación del estado EB) que puede ser vuelto a protonar al estado ES, conservándose la morfología del composite PANI–GO original. El composite PANI–RGO producido por este método exhibe unas buenas propiedades de capacidad y estabilidad electroquímica.¹² En los otros dos de los ejemplos existentes hasta el momento en la literatura esto se ha llevado a cabo empleando hidracina como agente reductor, el cual también reduce la PANI en estado ES a LE. El tratamiento con hidracina de una dispersión acuosa de GO y SPANI condujo a la formación de una dispersión estable en la que las láminas de RGO se encuentran estabilizadas en suspensión gracias a la presencia de SPANI.⁴ La SPANI es reducida a un estado equivalente al LE de la PANI (es decir, con sus nitrógenos protonados y sin carga

netamente en la estructura, aunque esta forma de SPANI es soluble en agua al contrario que la forma LE de PANI). Este efecto estabilizador se atribuye a una interacción no covalente de apilamiento π - π entre las cadenas de SPANI y la superficie conjugada de las láminas de RGO. La existencia de esta interacción se ve confirmada por el hecho de que tras la filtración de esta dispersión parte de la SPANI (soluble en agua) queda retenida en el filtrado junto con el RGO. En otro reciente artículo se describe la reducción con hidracina de un composite PANI-GO previamente preparado por polimerización *in situ*.¹³ Si bien los autores argumentan que tras este tratamiento se produce la reducción de GO a RGO y de ES a LE, esto no es objetivamente verificado puesto que el producto de la reacción no es caracterizado sino tratado inmediatamente con peroxodisulfato de amonio, con la intención de oxidar el estado LE y recuperar el estado ES de la PANI, obteniendo un composite PANI-RGO. Aunque en dicho artículo se afirma que el producto de esta 'reoxidación' está formado por ES y RGO, la caracterización de este material revela ciertos indicios que apuntan a la degradación (presumiblemente por oxidación e hidrólisis) de la PANI en este composite PANI-RGO. Por otra parte la presencia de RGO tras el tratamiento de reducción-reoxidación es confirmada por el análisis espectroscópico y las medidas de conductividad.

2. OBJETIVOS

El objetivo de esta parte del trabajo fue la síntesis de materiales compuestos de polianilina con derivados del grafeno. La estrategia escogida fue la polimerización *in situ* de anilina en presencia de dispersiones de óxido de grafeno. Las condiciones de reacción se optimizaron para conseguir una morfología nanoestructurada como en el caso de la síntesis de los composites de PANI y CNT comentados en el capítulo 2. Los materiales compuestos (PANI-GO) resultantes fueron caracterizados, tanto en estado sólido como en dispersión acuosa, mediante diversas técnicas espectroscópicas y de microscopía.

A continuación se abordó la reducción química del GO presente en dichos composites, con el objeto de restaurar las propiedades intrínsecas de las láminas de grafeno. Las condiciones para la síntesis de estos composites de polianilina y óxido de grafeno reducido fueron optimizadas intentando conseguir que el producto final mantuviera la morfología nanoestructurada de PANI-GO evitando la degradación de la PANI pero alcanzando un alto grado de reducción de GO a RGO. Los composites obtenidos fueron asimismo

caracterizados para determinar las propiedades de los mismos, así como la naturaleza de sus componentes y las posibles diferencias con los materiales PANI-GO.

3. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1 Síntesis de los compuestos

3.1.1 Síntesis de GO

El método más empleado para la oxidación de grafito está basado en un artículo de Hummers y Offeman de 1958,¹⁴ el producto obtenido se denomina genéricamente óxido de grafito. Aplicando unos pasos de sonicación y centrifugación de este óxido de grafito se obtienen dispersiones acuosas de óxido de grafito exfoliado, siendo éste el material denominado óxido de grafeno (GO). A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido:

Se añadieron 20 g de grafito en forma de copos (Aldrich) y 10 g de nitrato de sodio (NaNO_3 , Aldrich) a un matraz redondo de 5 l que contiene 460 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 98%, Scharlau) previamente enfriado a 0°C. Se añadieron 60 g de permanganato potásico (KMnO_4 , Acros) gradualmente mientras se refrigera el matraz con un baño de hielo y se mantiene una agitación constante en la mezcla, con la precaución de que la temperatura no sobrepase los 20°C. Después de la adición se mantuvo la mezcla de reacción en torno a los 35 °C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se añadieron con precaución 900 ml de agua destilada para diluir la mezcla de reacción. 15 minutos después se añadieron 2,8 l más de agua destilada junto con 50 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2 , Panreac) para reducir el exceso de permanganato. Esta mezcla se filtró en un embudo Buchner y el precipitado fue lavado con una disolución HCl 1M para eliminar cualquier traza de cationes u óxidos metálicos. El producto obtenido, óxido de grafito, fue secado a vacío. Alícuotas del mismo fueron dispersadas en agua destilada en una concentración del 2% en peso mediante un baño de ultrasonidos de media potencia durante 20 minutos. Estas dispersiones marrones y viscosas fueron centrifugadas a 4000 rpm durante 15 minutos, recogiendo el líquido sobrenadante, cuyo contenido en peso ronda el 0,5%. Estas dispersiones se diluyeron de nuevo con agua destilada (25 veces en

volumen) para conseguir la exfoliación final del GO en láminas mediante sonicación en baño de ultrasonidos (15 minutos) y posterior centrifugación a 4000 rpm durante 15 minutos. El sobrenadante resultó ser una dispersión estable de color marrón-amarillento que contenía láminas de GO de una única o pocas capas en una concentración de 0,2 a 0,3 mg/ml. La concentración exacta en peso de estas dispersiones tuvo que ser determinada por secado y pesado de una alícuota de las mismas.

3.1.2 Reducción de GO (síntesis de RGO)

Las dispersiones de GO anteriormente mencionadas pudieron ser fácilmente reducidas empleando hidracina. Se escogió hidracina por ser de los reactivos más efectivos en la reducción de GO y por su 'limpieza' al no generar subproductos en su oxidación (sólo N_2 y protones).¹⁵⁻¹⁶ A 25 ml de una dispersión de 0,25 mg/ml de GO se añadieron 10 μ l de hidrato de hidracina ($NH_2NH_2 \cdot H_2O$, Aldrich) manteniéndose la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos. La mezcla de reacción fue filtrada y el precipitado resultante fue lavado con agua destilada y etanol, posteriormente secado a vacío durante 24 horas.

3.1.3 Síntesis de PANI-GO

Las condiciones de la polimerización *in situ* de anilina intentaron asimilarse lo máximo posible a las que tuvieron éxito en la producción de composites de PANI-ES y CNT nanoestructurados (Capítulo 2). Por esta razón se escogieron condiciones como la adición directa de oxidante, la aplicación continua de ultrasonidos o el control de la temperatura de reacción, que se había comprobado resultaban favorables para el control de la morfología de la PANI. Asimismo la polimerización se realizó en medio ácido (aproximadamente 0,55 M HCl) y con una proporción molar anilina:oxidante de 3:1. Se observó que al contrario de lo que sucedía con los MWCNT de arco en los composites nf-PANI/MWCNT, la PANI recubre las láminas de GO casi completamente ocultando su presencia en los composites con gran proporción de PANI. La morfología de los composites depende de la proporción anilina:GO en la polimerización, pero en todos los casos la PANI tiende a formar recubrimientos de aspecto laminar sobre el GO. En los composites con mayor proporción de PANI se aprecia mayor cantidad de PANI nanofibrilar y recubrimientos más gruesos sobre las láminas de GO. También se observó

que la dispersabilidad en agua de los composites producidos era mejor (y también la estabilidad de las dispersiones formadas) cuanto menor era la proporción de anilina frente a la de GO. Las láminas de GO en este caso se encuentran recubiertas por una fina capa de PANI, lo cual favorecería su estabilidad en suspensión acuosa frente a láminas de GO con un recubrimiento grueso de PANI. Finalmente se escogió una proporción inicial de anilina:GO de 1:1 en peso, para la cual en las imágenes de microscopía del producto no se observan nanofibras de PANI, solamente GO recubierto de PANI. Esta proporción fue la finalmente escogida no solamente por la buena dispersabilidad del composite producido, sino por las inesperadas propiedades que se revelaron tras la reducción del mismo. A continuación se detalla el procedimiento experimental empleado en la síntesis de PANI-GO tras la optimización de condiciones:

50 ml de una dispersión de GO (aprox. 0,25 mg/ml) se añadieron a un matraz de 250 ml situado en un baño de ultrasonidos. Se disolvió una cantidad de anilina (Aldrich), equivalente en peso a la cantidad de GO en la dispersión previa, en 50 ml de disolución acuosa de HCl 1 M. Se añadió la disolución de anilina al matraz y la mezcla se mantuvo en sonicación controlando la temperatura entre el intervalo de 15–20 °C. Se preparó una disolución de peroxodisulfato de amonio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Aldrich) en 10 ml de disolución HCl 1M, manteniendo una proporción molar 1:3 de APS:anilina. Esta disolución se añadió de golpe sobre la mezcla del matraz, manteniendo la sonicación y el control de temperatura durante 2 horas. La formación de ES se aprecia al cambiar la coloración de la mezcla de un marrón pálido a un verde esmeralda. La mezcla de reacción fue filtrada, lavada primeramente con disolución 0,002 M de HCl y posteriormente con etanol y acetona. El producto filtrado fue secado a vacío durante 24 horas, y conservado con el nombre de PANI-GO.

3.1.4 Reducción de PANI-GO (síntesis de R(PANI-GO))

La reacción de GO con hidracina es sin duda el método más cómodo y rápido para conseguir la eliminación de la mayor parte de grupos oxigenados del GO y la restauración del sistema π -conjugado característico del grafeno. La hidracina también es un reductor efectivo de la PANI-ES, que es transformada al estado LE. El estado LE es inestable en las condiciones ambientales habituales (atmósfera de oxígeno, humedad) y se oxida lentamente hacia el estado de oxidación intermedio ambientalmente estable, ES. La reducción simultánea con hidracina de PANI y GO en un composite ha sido previamente

reportada en el mencionado artículo de K. Zhang et al;¹³ pero el producto de dicha reacción no es caracterizado sino que es directamente oxidado con peroxodisulfato de amonio con el objeto de regenerar el estado ES de la PANI. Según este trabajo después de la reoxidación la PANI recupera el estado de oxidación ES, sin embargo la caracterización espectroscópica insuficiente del material no confirma la presencia de un estado ES de PANI y se aprecian indicios que apuntan a una degradación oxidativa del polímero.

Un método rápido y directo de apreciar la reducción de GO es el desplazamiento al rojo en el espectro UV-Vis del máximo de absorción en torno a 230 nm hacia 260 nm. Esta absorción corresponde a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ en el sistema conjugado en estos compuestos, y el mencionado desplazamiento es indicativo del mayor grado de conjugación existente en RGO respecto a GO. Tomando este desplazamiento espectral como indicador se ensayaron diferentes condiciones de reducción del composite PANI-GO: temperatura, concentración de hidracina y tiempo de reacción. Una vez optimizadas las condiciones de reacción se intentó el acoplamiento de esta reacción de reducción con la reacción de producción de PANI-GO, es decir, convertir la adición de hidracina en el segundo paso de una síntesis *one pot** para producir, a partir de GO, un composite reducido: R(PANI-GO). Para ello al final de las dos horas de polimerización in situ, en lugar de separar el material PANI-GO se efectúa la adición de hidracina a la mezcla de reacción, y transcurrido el tiempo de reducción se separa y purifica el producto R(PANI-GO). El procedimiento experimental de esta síntesis *one pot* (cuya primera parte es idéntica a la primera parte de la síntesis de PANI-GO) se detalla a continuación.

50 ml de una dispersión de GO (aprox. 0,25 mg/ml) se añadieron a un matraz de 250 ml situado en un baño de ultrasonidos. Se disolvió una cantidad de anilina (Aldrich), equivalente en peso a la cantidad de GO en la dispersión previa, en 50 ml de disolución acuosa de HCl 1 M. Se añadió la disolución de anilina al matraz y la mezcla se mantuvo en sonicación controlando la temperatura entre el intervalo de 15–20 °C. Se preparó una disolución de peroxodisulfato de amonio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Aldrich) en 10 ml de disolución HCl 1M, manteniendo una proporción molar 1:3 de APS:anilina. Esta disolución se añadió de golpe sobre la mezcla del matraz, manteniendo la sonicación y el control de temperatura durante 2 horas. A continuación se añadieron 300 μl de hidrato de hidracina ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y el matraz de reacción se retiró del baño de ultrasonidos y se colocó sobre un sistema de agitación magnética dentro de un baño de aceite a la temperatura de 90°C. Se mantuvieron dicha agitación y temperatura durante 4 horas y media, transcurridas las cuales enfrió la mezcla de reacción hasta alcanzar temperatura

* En un sólo paso.

ambiente. El contenido del matraz fue filtrado y el precipitado lavado con disolución 0,002 M de HCl y posteriormente con etanol, para luego ser secado a vacío en estufa a 80 °C durante una noche.

3.2 Caracterización de los compuestos

3.2.1 Dispersiones de los composites y estabilidad de la PANI en R(PANI-GO)

Se prepararon dispersiones de los composites en disolución acuosa, escogiéndose el medio de dispersión que resultó óptimo para la dispersión de los composites nf-PANI/MWCNT, es decir, una disolución de ácido clorhídrico 2 mM. La sonicación del composite PANI-GO en esta disolución conduce a dispersiones de color verdoso, estables y aparentemente homogéneas. Estas dispersiones tienden a depositarse parcialmente con largos tiempos de reposo, no obstante la aplicación de ultrasonidos restablece el estado original estas dispersiones rápidamente. En el caso de R(PANI-GO) la sonicación del material en polvo también condujo a la formación de dispersiones estables y aparentemente homogéneas, pero de un color grisáceo pálido (Figura 1). Este color indica la presencia de un estado reducido de la PANI (LE), ya que no se aprecia el color verde propio del estado de oxidación intermedio (ES) en medio ácido. Inesperadamente el color de estas dispersiones no variaba con el tiempo, como sería de esperar si se produjera la oxidación del estado LE. En teoría el estado LE es oxidado al aire, en estado sólido y más rápidamente en estado 'húmedo', lo cual se traduciría en un cambio gradual en las características espectroscópicas. En el material R(PANI-GO) sin embargo no se aprecian cambios con el tiempo, ni en la caracterización realizada en estado sólido (IR, Raman, XRD) como en estado húmedo (UV-Vis, CV). Teniendo en cuenta que la PANI en R(PANI-GO) no se encuentra en estado ES, también resulta sorprendente la buena dispersabilidad de este compuesto. Tras la reducción con hidracina se puede suponer que los dos componentes del composite han pasado a un estado reducido, y tanto RGO como LE son materiales intrínsecamente hidrofóbicos que es sabido tienden a agregarse y precipitar en medio acuoso*. A pesar del carácter hidrofóbico de ambos componentes la calidad y facilidad de

* El tratamiento con hidracina de una dispersión de GO o de una dispersión de nanofibras de PANI conduce a la formación de precipitados de RGO y LE respectivamente. Estos productos no pueden ser redispersados satisfactoriamente en medio acuoso.

preparación de las dispersiones acuosas de R(PANI-GO) no son muy diferentes de las de PANI-GO, cuyos dos componentes, ES y GO, son intrínsecamente hidrofílicos.

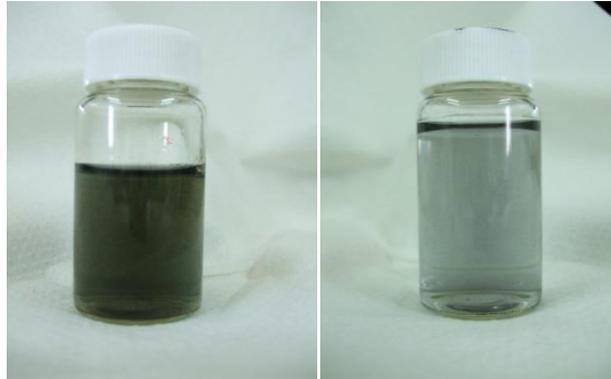


Figura 1: Fotografías de las dispersiones acuosas de PANI-GO (izquierda) y R(PANI-GO) (derecha).

3.2.2 Espectrometría de absorción UV-Vis

La estabilidad y homogeneidad de las dispersiones acuosas de los composites permitió el registro de los espectros de absorción electrónica, tal y como sucedía con los composites nf-PANI/MWCNT. Se empleó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC, midiéndose la absorbancia de las dispersiones (en cubetas de cuarzo de 1 cm de lado) en el intervalo de longitudes de onda entre los 210-900 nm. También se prepararon dispersiones de los mate-riales GO y RGO en disolución HCl 2 mM, cuyos espectros se muestran en la Figura 3.

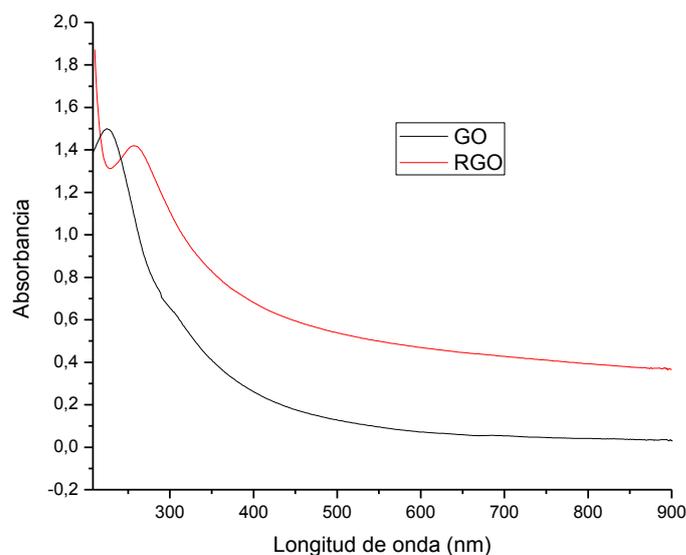


Figura 2: Espectros de absorción de las dispersiones acuosas de GO y RGO.

Comparando los espectros de GO y RGO se aprecia el desplazamiento al rojo de la banda correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ (C=C) en RGO (-220 nm \rightarrow -260 nm) y la desaparición del hombro en torno a 320 nm correspondiente a transiciones $n-\pi^*$ de grupos carbonílicos (C=O) presentes en GO. En el espectro de absorción de PANI-GO se aprecia un hombro en torno a 230 nm, otro hombro hacia 420 nm y una banda ancha con un máximo en torno a 800 nm. El hombro de 230 nm se debe a la presencia de GO, mientras que las otras dos absorciones son características de la PANI. Comparando el espectro de PANI-GO con el de nf-PANI mostrado también en la Figura 3, se aprecia que la banda polarón (π -polarón) característica de ES se encuentra desplazada hacia el azul en PANI-GO, de en torno a 860 nm a aproximadamente 800 nm. Este fenómeno es característico de una deprotonación parcial de la ES, es decir, un estado intermedio entre ES y EB. Esta tendencia al desplazamiento al azul* con la deprotonación se observaba en los espectros de dispersiones cada vez más diluidas de nf-PANI (Capítulo 3, sección 1). En este caso, dado que el medio de dispersión ácido determina el pH, la deprotonación no es un efecto del disolvente, sino del GO que se encuentra en íntimo contacto con la PANI en el composite. Las láminas de GO contienen grupos ácidos débiles (grupos ácido carboxílico) que en medio acuoso pueden disociarse fácilmente formando aniones carboxilato, que pueden sustituir a los aniones cloruro (que migrarían a la disolución al ser solubles) de la ES sintetizada como contraiones de las cadenas de ES. Los aniones carboxilato tienen un carácter más básico que los aniones cloruro lo cual explicaría la deprotonación parcial de la ES por encontrarse en un entorno más básico.

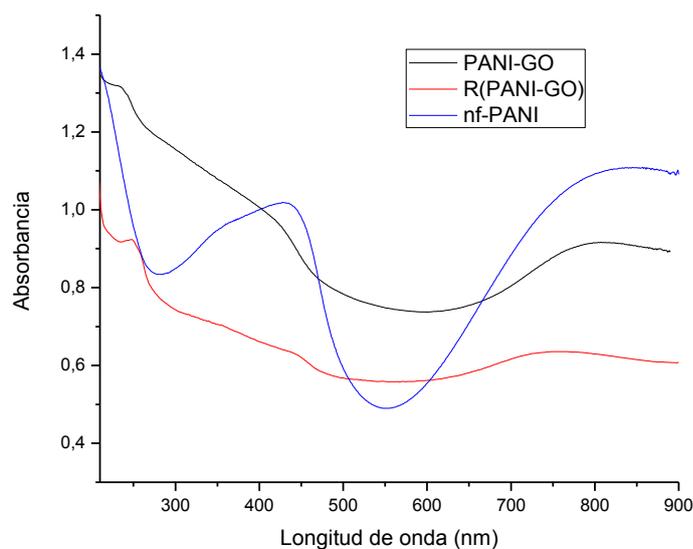


Figura 3: espectros de absorción de PANI-GO, R(PANI-GO) y nf-PANI.

* Azul en el sentido habitual de desplazamiento a menor longitud de onda y en el sentido literal de que la transición ES \rightarrow EB conlleva un cambio de color de la PANI del verde al azul.

En el espectro de R(PANI-GO) se aprecia la banda propia de RGO (250–260 nm), desplazada al rojo respecto a la que aparece en PANI-GO indicando la reducción efectiva del GO. También se aprecian las bandas propias de la PANI-ES que aparecen en el espectro de PANI-GO, pero su intensidad relativa respecto ha descendido bastante lo cual causa el color grisáceo de las dispersiones de R(PANI-GO). Además se distingue un hombro de absorción en torno a 350 nm, que correspondería a transición $\pi-\pi^*$ en PANI, y que es precisamente la única banda de absorción intensa en el espectro UV-Vis de LE. El espectro de R(PANI-GO) sugiere que la PANI ha sido parcialmente, no totalmente, reducida de ES a LE después del tratamiento de hidracina. A pesar de ello y tal y como se ha comentado, no se observa la reoxidación gradual de la PANI hasta recuperar el estado de oxidación teóricamente estable, el ES. El espectro de absorción UV-Vis de las dispersiones de R(PANI-GO), así como su color, permanece invariable por tiempo indefinido.

3.2.3 Espectrometría de absorción infrarroja.

La adquisición de los espectros de absorción en la región del infrarrojo fue realizada en un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR) Bruker Vertex 70. Se prepararon pastillas de los materiales en polvo con KBr y se tomaron medidas en la región espectral entre 400 y 4000 cm^{-1} .

En el espectro de GO (Figura 4) aparecen las siguientes bandas características: una banda ancha centrada en 3240 cm^{-1} propia de vibraciones de tensión en grupos (O-H) de hidroxilos o ácidos carboxílicos; dos bandas a 2850 y 2920 cm^{-1} de tensión C-H; una banda a 1724 cm^{-1} propia de vibraciones de tensión de grupos carbonilo (posiblemente de grupos carboxilo pero también de lactonas o carbonilos); una banda sobre 1620 cm^{-1} que ha sido asignada a una vibración de deformación (H-O-H) del agua, pero también a vibraciones propias de estructuras heterocíclicas oxigenadas; una banda a 1583 cm^{-1} de vibraciones de tensión (C=C); y una serie de bandas desde 1300 a 900 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de tensión (C-O) de los múltiples grupos oxigenados que pueden estar presentes en la estructura del GO (epóxidos, hidróxidos, ácidos carboxílicos, etc). Por su parte el espectro de RGO muestra esencialmente las mismas bandas, pero con cambios en las intensidades relativas de las mismas: descienden en intensidad las bandas

de alrededor de 1724 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} y las bandas entre 1300 y 900 cm^{-1} , y aumenta la intensidad relativa de la banda en torno a 1540 cm^{-1} , lo cual es indicativo de la pérdida de grupos funcionales oxigenados y de la restauración del sistema π -conjugado de enlaces C=C.

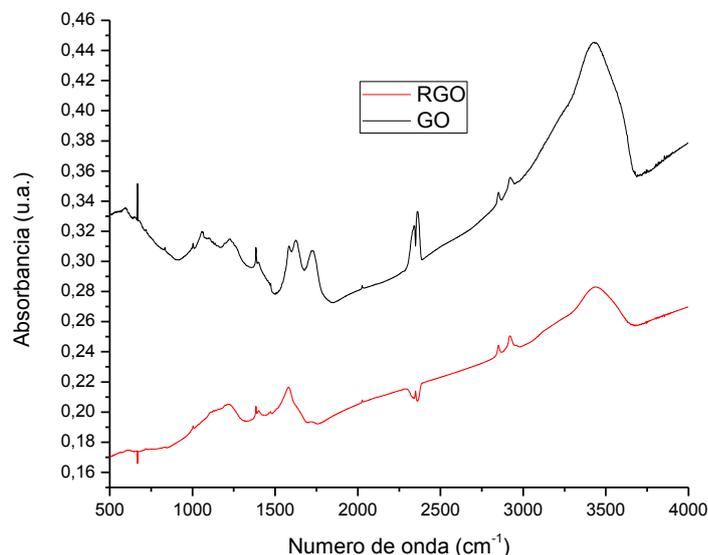
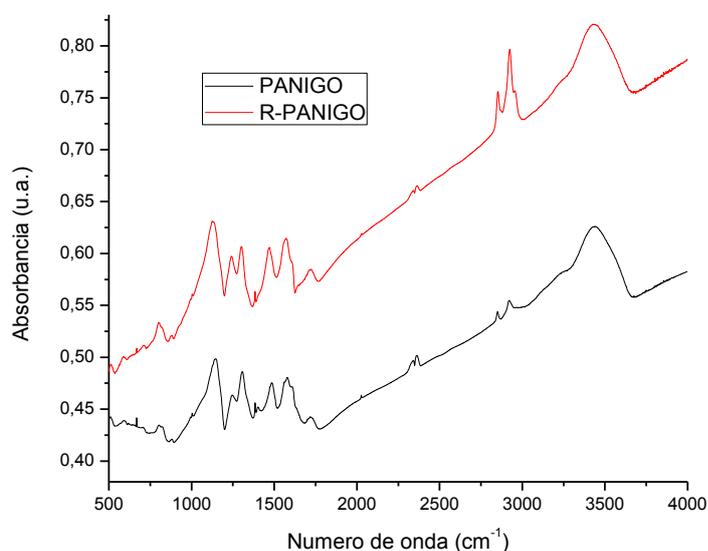


Figura 4: Espectro FTIR de GO y RGO.

El espectro de PANI-GO (Figura 5) contiene bandas de absorción correspondientes a sus dos componentes, ES y GO. Las bandas típicas de mayor intensidad de la PANI-ES (comentadas en detalle en la sección 3.4.1 del capítulo 2) aparecen a 1141 , 1245 , 1305 , 1485 and 1560 cm^{-1} , con un hombro a 1605 cm^{-1} . Además se aprecian bandas propias del GO a 1724 , 1625 y 1581 cm^{-1} . Este espectro es el que sería esperable de una combinación de GO y ES en el caso de no existir ninguna interacción especial entre ambos.



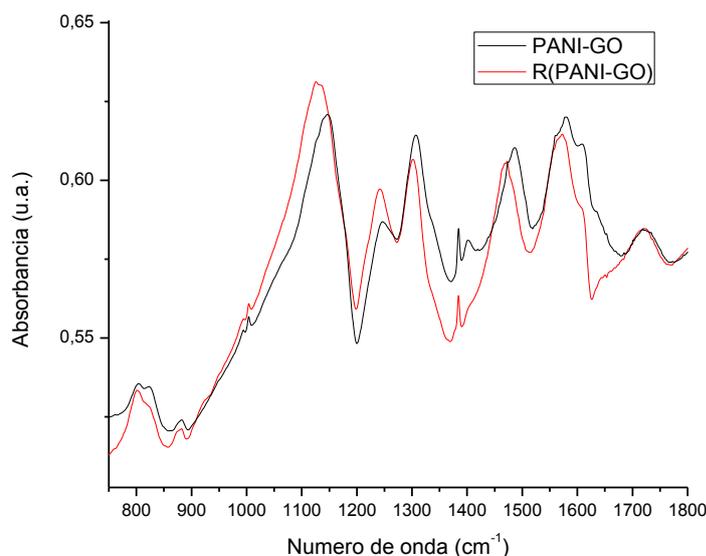


Figura 5: Espectro FTIR de PANI-GO y R(PANI-GO) (arriba). Ampliación de la región de 800–1800 cm^{-1} (abajo).

Para R(PANI-GO) se aprecian los cambios de intensidades relativas en bandas que indicarían la presencia de GO en forma reducida (RGO), con la salvedad de la banda de absorción de 1724 cm^{-1} puesto que su intensidad relativa es mayor que en la del material RGO. En las bandas correspondientes a la PANI muestran ciertos cambios respecto a las que aparecen en el espectro de PANI-GO. Estas diferencias son: un desplazamiento de la banda de vibración de tensión (C=C) propia de anillos quinoídes, de 1486 cm^{-1} en PANI-GO a 1470 cm^{-1} en R(PANI-GO); una reducción en la intensidad relativa de la banda de tensión (C-N) centrada en 1305 cm^{-1} ; y un desplazamiento de la banda asignada a la vibración del grupo $-\text{N}^+(\text{H})-$ de 1140 a 1130 cm^{-1} . Estos cambios coinciden con los observados durante la reducción de la PANI-ES a LE en experimentos electroquímicos.¹⁷⁻²⁰ De nuevo esto parece indicar la existencia de un estado de oxidación intermedio entre ES y LE en R(PANI-GO), que no suele ser observado en condiciones normales debido a la inestabilidad ambiental del estado LE.

3.2.4 Espectrometría Raman

Para la adquisición de los espectros Raman se empleó un aparato Horiba Jovin-Yvon HRLAB HR 800 UV, empleándose un láser de 532 nm de longitud de onda. El láser se enfocó mediante un sistema óptico sobre muestras de los materiales depositados en

portaobjetos de vidrio. Las medidas de espectroscopia Raman sobre estos materiales adolecieron de los mismos problemas comentados en la sección 3.4.2 del capítulo 2, al tratarse de materiales altamente nanoestructurados existe el peligro de degradarlos térmicamente. Por esta razón se realizaron deposiciones delgadas de los compuestos a analizar.

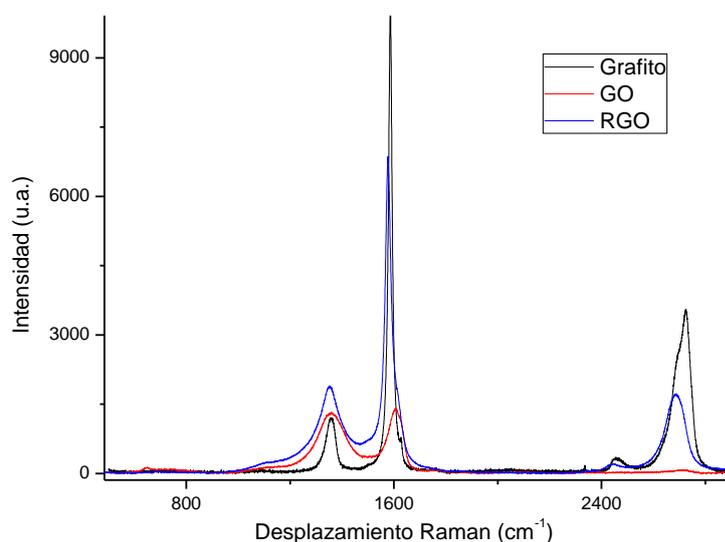


Figura 6: Espectro Raman de grafito, GO y RGO.

Los espectros Raman de GO, RGO y el grafito de partida se muestran en la Figura 6. Aparecen las principales bandas características de sistemas Csp^2 conjugados: la banda D en torno a 1350 cm^{-1} , característica de la presencia de defectos estructurales en la estructura gráfitica; la banda G centrada alrededor de los $1570\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ propia de la red gráfitica hexagonal; y la banda G' o 2D entre los 2680 y 2740 cm^{-1} , sobretono de la banda D y cuya intensidad en general aumenta al aumentar la banda G. La intensidad relativa de las bandas G y D es claro reflejo del grado de 'grafitización' de estos compuestos, se confirma que la reducción de GO a RGO reduce la proporción de defectos estructurales en la red gráfitica. También se aprecian desplazamientos en la banda G, que en GO tiene un desplazamiento Raman de 1604 cm^{-1} frente a los 1585 cm^{-1} en el grafito y tras la reducción a RGO esta banda se desplaza a los 1575 cm^{-1} .

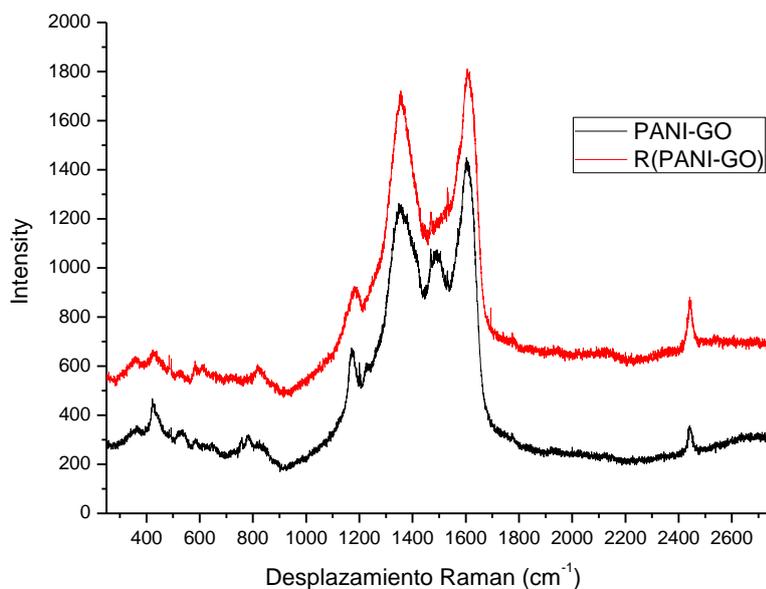


Figura 7: Espectro Raman de PANI-GO y R(PANI-GO).

Los espectros Raman de PANI-GO y R(PANI-GO) se muestran en la Figura 7, en los que aparecen bandas propias de polianilina superpuestas sobre las de grafeno. Analizando en detalle las bandas propias de PANI en ambos espectros las diferencias más notables son: un desplazamiento de la banda centrada en 1172 cm^{-1} en PANI-GO hacia 1185 cm^{-1} en R(PANI-GO) (vibraciones de deformación de enlaces C-H en los anillos); un descenso en R(PANI-GO) de la intensidad relativa de la banda de 1225 cm^{-1} (vibraciones de tensión de enlaces C-N); y un descenso relativo en R(PANI-GO) de la intensidad en la banda en torno a 1490 cm^{-1} (vibraciones de tensión C-C y C-N). De nuevo el espectro Raman de R(PANI-GO) parece corresponder a un estado de PANI parcialmente reducido, es decir, entre el estado ES presente en PANI-GO y el estado LE. La existencia de este estado 'intermedio' de oxidación se colige de la comparación entre los espectros de Raman de ES y LE,²¹⁻²³ y de los resultados de experimentos espectroelectroquímicos (reducción electroquímica de ES a LE con registro simultáneo del espectro Raman) existentes en la literatura.²⁴

3.2.5 Microscopía electrónica

La morfología predominantemente laminar de los materiales se aprecia claramente en las imágenes de microscopía SEM (obtenidas en un microscopio Hitachi S-3400N) y TEM (obtenidas en un microscopio JEOL JSM-6400, depositando los materiales a partir de

dispersiones acuosas en rejillas de cobre recubiertas de carbón amorfo). Se puede afirmar que en la secuencia de reacciones que lleva de GO a PANI-GO y luego de PANI-GO a R(PANI-GO) se preserva la estructura laminar del material de partida. Por otra parte, el hecho de no encontrar estructuras de PANI separadas de las láminas gráficas demuestra que la mayor parte del polímero se encuentra recubriendo las láminas de GO o RGO. Además este recubrimiento debe ser bastante delgado, puesto que resulta difícil distinguir la presencia de polímero (excepto en algunas pequeñas aglomeraciones) en las imágenes de TEM y SEM (Figura 8).

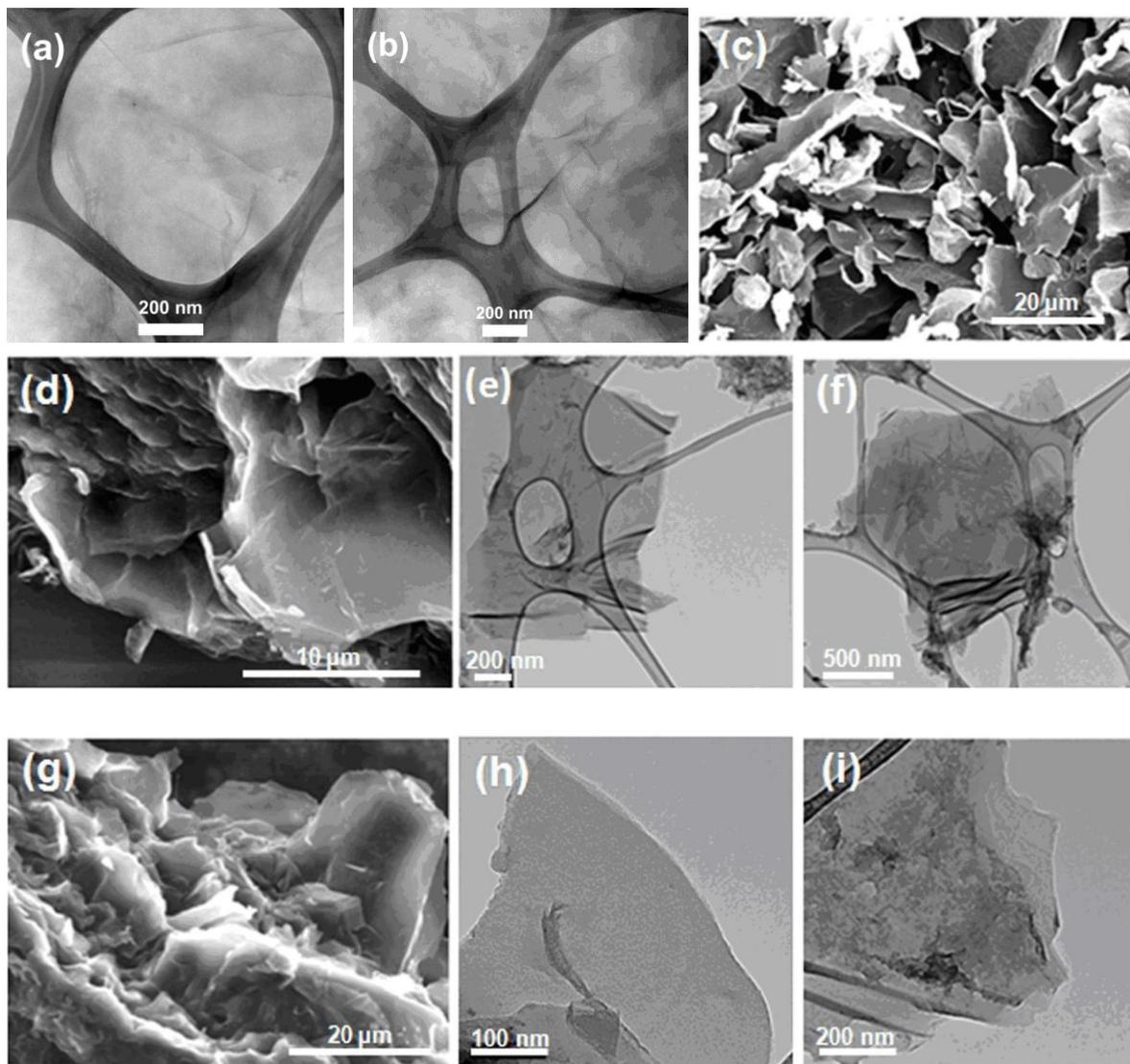


Figura 8: Imágenes de microscopía electrónica: GO (a, b, TEM; c, SEM), PANI-GO (d, SEM; e, f, TEM), R(PANI-GO) (g, SEM; h, f, TEM).

3.2.6 Análisis elemental

Los resultados de los análisis de composición elemental (realizados en un aparato Thermo Flash EA 1112 con aproximadamente 3 mg de muestra) de PANI-GO y R(PANI-GO) se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Análisis elemental de PANI-GO y R(PANI-GO).

	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre
R(GO-PANI)	60,09 %	3,26 %	5,18 %	0,06 %
GO-PANI	54,64 %	2,88 %	4,26 %	0,06 %

La composición elemental de GO y RGO resulta demasiado imprecisa (cantidades variables de grupos oxigenados y agua) para realizar cálculos sobre la proporción de estos compuestos en los composites. No obstante se puede estimar la cantidad de carbono proveniente de las estructuras grafénicas en los composites, tomando los siguientes supuestos:

- El contenido en nitrógeno en los composites proviene exclusivamente de las cadenas de PANI*.
- La proporción molar C/N en las cadenas de polianilina es de 6:1, sea cual sea el estado de oxidación. Con el dato de contenido de nitrógeno se calcula la cantidad de carbono perteneciente a cadenas de PANI.
- Todo el carbono que no pertenece a PANI debe encontrarse en la estructura de GO o RGO, con lo cual puede calcularse por diferencia con el contenido total de carbono.

El contenido de carbono 'grafénico' estimado es de 32,73% para PANI-GO y de 33,45% para R(PANI-GO). También se puede calcular el peso de cadenas de PANI (sin contar contraiones) a partir de la cantidad de nitrógeno, y compararse con el peso de carbono 'grafénico'. La proporciones resultantes en peso de (cadenas de PANI/carbono 'grafénico') son de 0,85 para PANI-GO y 1,01 para R(PANI-GO), lo cual explica el fino grosor del recubrimiento de PANI sobre GO o RGO, si se asume una distribución homogénea del polímero en la superficie grafénica.

* En realidad tras el tratamiento con hidracina es posible que en la estructura de RGO se hayan incorporado cierta cantidad de átomos de nitrógeno, con lo cual esta suposición no sería del todo cierta. Este efecto conduciría en los cálculos posteriores a una sobreestimación de la proporción de PANI en el composite R(PANI-GO).

3.2.7 Análisis termogravimétrico

Se realizó el análisis termogravimétrico de los composites en una termobalanza Setaram TG-DTA 92, empleando un flujo de aire de 100 ml/min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas resultantes se muestran en la Figura 9.

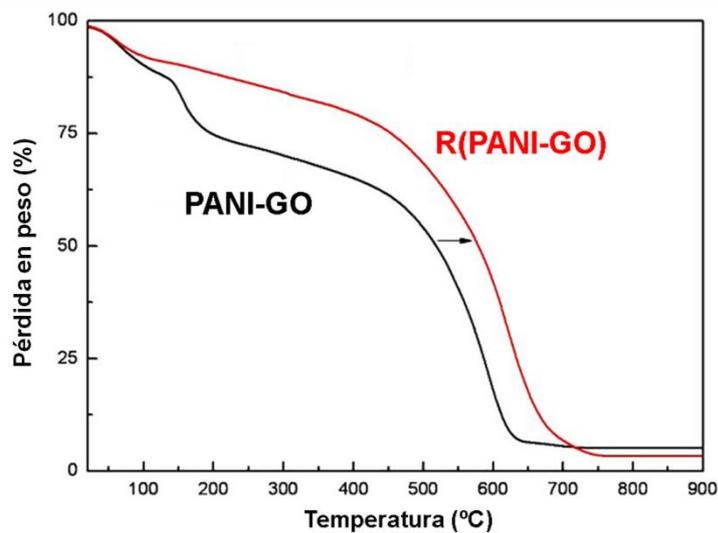


Figura 9: termogramas de los materiales PANI-GO y R(PANI-GO)

La pérdida en peso del material R(PANI-GO) anterior a los 200 °C resulta mucho menor que la observada en PANI-GO. Dado que la PANI no se espera que sufra ningún tipo de descomposición a esas temperaturas la pérdida de peso en PANI-GO ha de atribuirse a la pérdida de agua y grupos funcionales oxigenados en GO. La descomposición de PANI, que suele ocurrir entre los 350–650 °C, en estos composites se solapa con la descomposición del material grafénico, y se puede considerar que en ese intervalo de temperaturas se produce la oxidación simultánea de ambos componentes. En R(PANI-GO) esta descomposición conjunta de PANI y RGO se produce a mayor temperatura que en PANI-GO, lo cual por una parte se podría esperar dada la mayor estabilidad térmica del RGO frente a GO, pero por otra parte resultaría inesperado si se asume que la PANI en R(PANI-GO) se encuentra en un estado reducido (menos estable que ES). Esta mayor estabilidad térmica en R(PANI-GO) se puede explicar por el íntimo contacto entre los dos componentes, y sugiere la existencia de una interacción entre los mismos que no sucedería en el composite PANI-GO.

3.2.8 Conductividad eléctrica

Con aproximadamente 90 mg de los composites PANI-GO y R(PANI-GO) se prepararon pastillas de 13 mm de diámetro por compresión en una prensa hidráulica. Un dispositivo con 4 electrodos en disposición cuadrangular se contactó por presión con la superficie de las pastillas para realizar las medidas de conductividad en una configuración de Van der Pauw. Los cuatro electrodos se conectaron alternativamente a 2 canales (uno para la aplicación de corriente, otro para la medida de voltaje) de una fuente Keithley 2602, realizando todas las medidas de intensidad y voltaje necesarias para el cálculo de los valores de conductividad de los materiales según el método de Van der Pauw. Los valores de conductividad obtenidos fueron de 3 S/cm para PANI-GO y de 26 S/cm para R(PANI-GO). Estos resultados por una parte indican el carácter conductor de la PANI presente en PANI-GO (dado que el material GO es un aislante eléctrico) y por otra parte la mayor conductividad de R(PANI-GO) confirma la reducción efectiva del GO.

3.2.9 Voltametría cíclica

Las medidas de voltametría cíclica se realizaron en una celda electroquímica conectada a un potenciostato-galvanostato Gamry Reference 600, empleando un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, un contraelectrodo de platino y como electrodo de trabajo depósitos de los materiales (realizados por drop casting) sobre láminas de platino. Una disolución de HCl 0,002M fue usada como electrolito. Se realizaron barridos lineales entre -0,2 V y 0,85 V a una velocidad de 100 mV/s. Los composites mostraron un comportamiento electroquímico estable en dicha ventana de potencial, como demuestra el hecho de que los voltamogramas registrados son idénticos a partir del segundo y sucesivos ciclos de oxidación-reducción. En la Figura 11 se muestran los voltamogramas de PANI-GO y R(PANI-GO) junto con el de *nf*-PANI realizado en las mismas condiciones experimentales como referencia.

La transición redox entre los estados LE y ES de PANI, que sucede entre 0,1 y 0,3 V, revela algunas diferencias interesantes entre los composites y la polianilina nanofibrilar. Para esta transición los potenciales de onda media son de 0,178 V para *nf*-PANI; 0,160 V para PANI-GO y 0,198 V para R(PANI-GO). Comparando PANI-GO con *nf*-PANI (Figura

10) el valor más bajo de potencial para la transición LE-ES se puede justificar empleando el mismo argumento que se usó en el apartado 3.2.2. En este electrolito, tal y como sucedía en las dispersiones estudiadas por espectroscopia UV-Vis, la PANI presente en PANI-GO se encuentra más deprotonada que la PANI-ES de *nf*-PANI, a causa de los grupos ácido carboxílico del GO. El grado de protonación de la PANI afecta notablemente al valor de potencial de la transición entre los estados leucoemeraldina y emeraldina* siendo más bajo cuanto mayor es el pH y por tanto el carácter de EB de la PANI.

Comparando R(PANI-GO) con *nf*-PANI la situación es la contraria, pero en este caso el mayor valor de potencial en la transición LE-ES no se puede justificar en términos de un mayor grado de protonación de la PANI en R(PANI-GO) frente a *nf*-PANI (en estado de cloruro de ES). Este desplazamiento de potencial de la transición LE-ES se explica si la estabilidad relativa del estado LE respecto al ES en el composite R(PANI-GO) fuera mayor que en la polianilina 'clásica' presente en el material *nf*-PANI. Puesto que en R(PANI-GO), debido a su morfología, la mayor parte PANI se encuentra en contacto directo con las láminas de RGO la razón más probable para justificar esta mayor estabilidad relativa del estado LE sería la existencia de una interacción específica entre RGO y PANI. El origen, características y consecuencias de la existencia de esta interacción se discuten en el siguiente apartado.

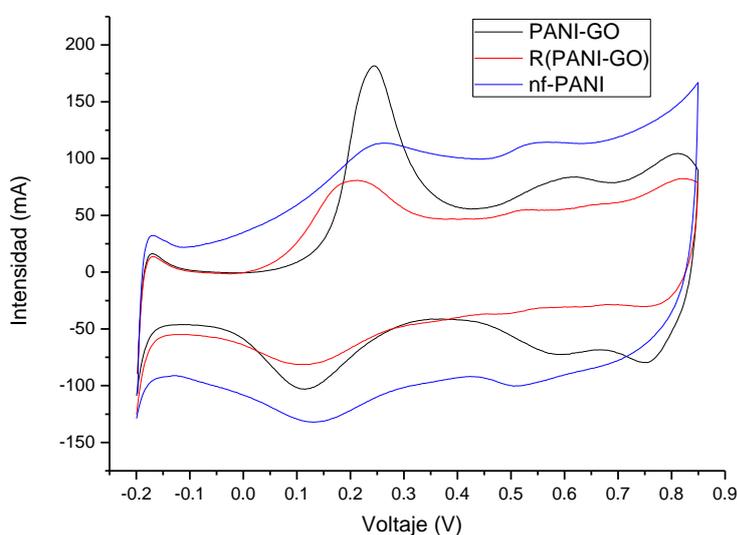


Figura 10: voltamogramas de PANI-GO, R(PANI-GO) y *nf*-PANI

* Si la emeraldina se encuentra totalmente protonada la transición hacia LE sólo supone una transferencia de electrones, mientras que si no se encuentra totalmente protonada (estado entre ES y EB) la transición a LE conlleva la transferencia de electrones y la protonación de nitrógenos, razón por la cual la estabilidad relativa de EB respecto a LE es mayor que la de ES respecto a LE (y por lo tanto la reducción de EB resulta más desfavorable energéticamente).

4. DISCUSION DE RESULTADOS

La polimerización *in situ* de anilina en presencia de GO dispersado demuestra ser una estrategia especialmente adecuada para la síntesis de composites nanoestructurados de PANI y GO. En este método de síntesis se aprovecha el alto grado de dispersión y exfoliación del GO en agua. Controlando las condiciones de reacción y la proporción inicial de reactivos se consigue formar un recubrimiento uniforme y delgado de PANI sobre las láminas de GO, lo cual confirma el fenómeno de nucleación preferencial que conduce al crecimiento de las cadenas de PANI en la superficie del GO. La buena dispersabilidad de PANI-GO es el resultado de la especial morfología del material, formado por láminas de GO recubiertas de PANI, y del carácter hidrofílico de ambos componentes.

El tratamiento con hidracina de PANI-GO conduce a la reducción simultánea de ambos componentes tal y como sucede con ambos componentes por separado. No obstante el producto obtenido, R(PANI-GO), presenta algunas propiedades que no pueden explicarse si se considera que este composite está formado por la simple combinación de LE y RGO:

- En el material recién producido no se observa la oxidación gradual de la PANI reducida hacia el estado ES por parte del oxígeno del aire, ni en estado sólido ni (lo cual resulta más sorprendente) en forma de dispersión acuosa.
- La buena dispersabilidad en agua de R(PANI-GO) no se explica si el composite estuviera formado por las especies reducidas LE y RGO, intrínsecamente hidrofóbicas.
- Los resultados espectroscópicos indican que la PANI en R(PANI-GO) se encuentra en un estado de oxidación intermedio entre ES y LE.
- Este estado parcialmente reducido de la PANI presente en R(PANI-GO) no sólo presenta estabilidad ambiental a la oxidación, también estabilidad redox en múltiples ciclos de oxidación-reducción y una alta estabilidad térmica.

Todos estos indicios apuntan a la existencia de una interacción especial entre la PANI y el RGO que modifique las propiedades intrínsecas de la PANI. A pesar de que esta interacción se establece con los dos materiales en estado sólido (también en forma de dispersión acuosa, ya que ambos componentes insolubles en agua), su efecto se hace patente gracias a la enorme área interfacial de contacto entre PANI y RGO. En cuanto a la naturaleza de la interacción la explicación más razonable implica la formación de un complejo de transferencia de carga entre la PANI y el RGO, establecida durante la reducción de PANI-GO.

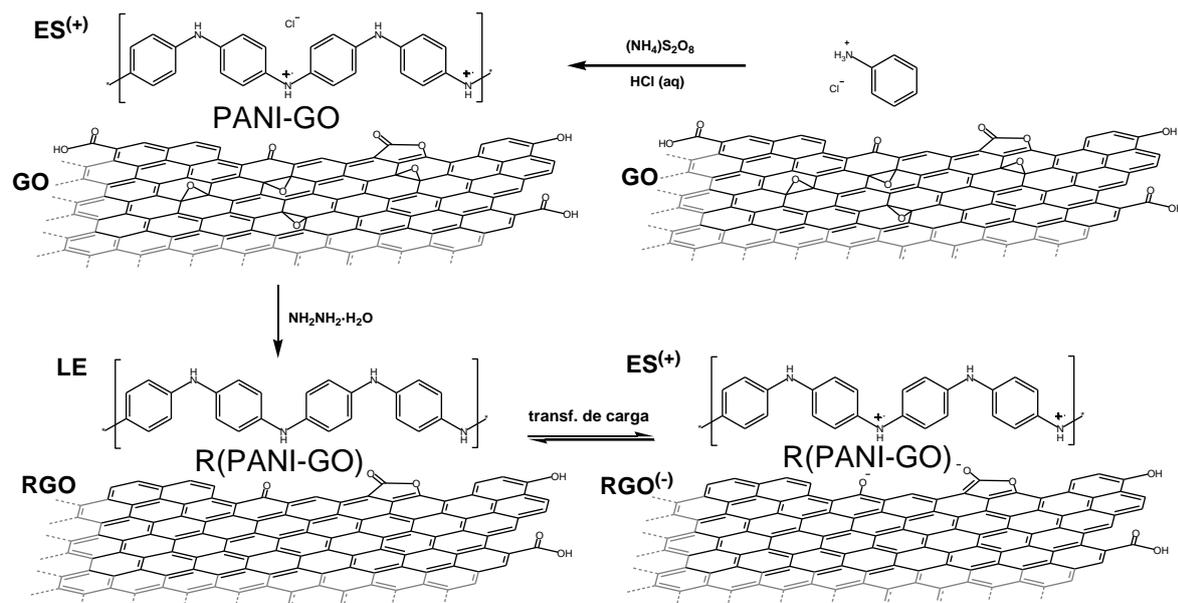


Figura 11: representación esquemática de los pasos de reacción que conducen a R(PANI-GO) y del complejo de transferencia de carga formado entre PANI y RGO.

En este complejo de transferencia de carga la especie que actúa como donador formal es la PANI en estado LE y al receptor formal serían las láminas de RGO (Figura 12). Se establece entre ellos una interacción donador-aceptor que resulta en una transferencia de carga, pudiéndose representar el complejo formado como un estado intermedio entre el estado neutro y el estado dativo (con separación de cargas). Como se muestra en la Figura 11 en el estado dativo la PANI se encuentra en un estado ES, en el que tiene como contraión una lámina de RGO cargada negativamente. La existencia de este complejo de transferencia de carga explica estado de oxidación intermedio de la PANI entre ES y LE, así como su inusual estabilidad. La formación de este complejo de transferencia de carga se debe al comportamiento de RGO como receptor electrónico, capaz de albergar cargas negativas deslocalizadas en el sistema π conjugado extendido a lo largo de su superficie. Es un hecho conocido que las láminas de grafeno son capaces de almacenar una gran cantidad de carga negativa deslocalizada (actuando como aceptores) al reaccionar con compuestos con gran poder reductor (donores), como en el caso de los compuestos de intercalación de grafito con metales alcalinos²⁵. En este caso el carácter receptor propio de las láminas de grafeno probablemente se ve reforzado por la presencia de grupos funcionales atractores de electrones (carboxilos, carbonilos, lactonas) conjugados con el sistema π extendido del RGO. La presencia de estos grupos se intuye en la señal en torno a 1724 cm^{-1} que aparece en el espectro IR de R(PANI-GO), señal que no aparece en el espectro del producto de la reacción de GO con hidracina (RGO). Se puede asumir que en la reducción 'simultánea'

con hidracina de PANI–GO dichos grupos atractores no se eliminan, aunque sí se eliminan el resto de grupos funcionales oxigenados de la superficie del GO restaurándose el sistema π conjugado. La formación del complejo de transferencia de carga durante la reducción simultánea de PANI y GO explica esta persistencia de los grupos electroattractores: primeramente la eliminación de algunos grupos oxigenados superficiales comienza la restauración del sistema π conjugado. Al producirse la transferencia de carga el RGO queda cargado negativamente, los electrones se deslocalizan en todo el sistema π conjugado, que incluye a los grupos electroattractores. Estos grupos tienden a retirar carga del sistema conjugado, siendo la reducción (y la subsiguiente eliminación) de dichos grupos impedida por el hecho de encontrarse éstos con carga parcial negativa. Por el contrario la eliminación de los grupos oxigenados que no se encuentran conjugados no se ve afectada por la carga negativa resultante de la formación del complejo. De este modo la formación del complejo de transferencia de carga es un proceso espontáneo que sucede al generarse simultáneamente las especies LE y RGO, que se encuentran en íntimo contacto, puesto que LE tiene la capacidad de actuar como donador de electrones y RGO como aceptor.

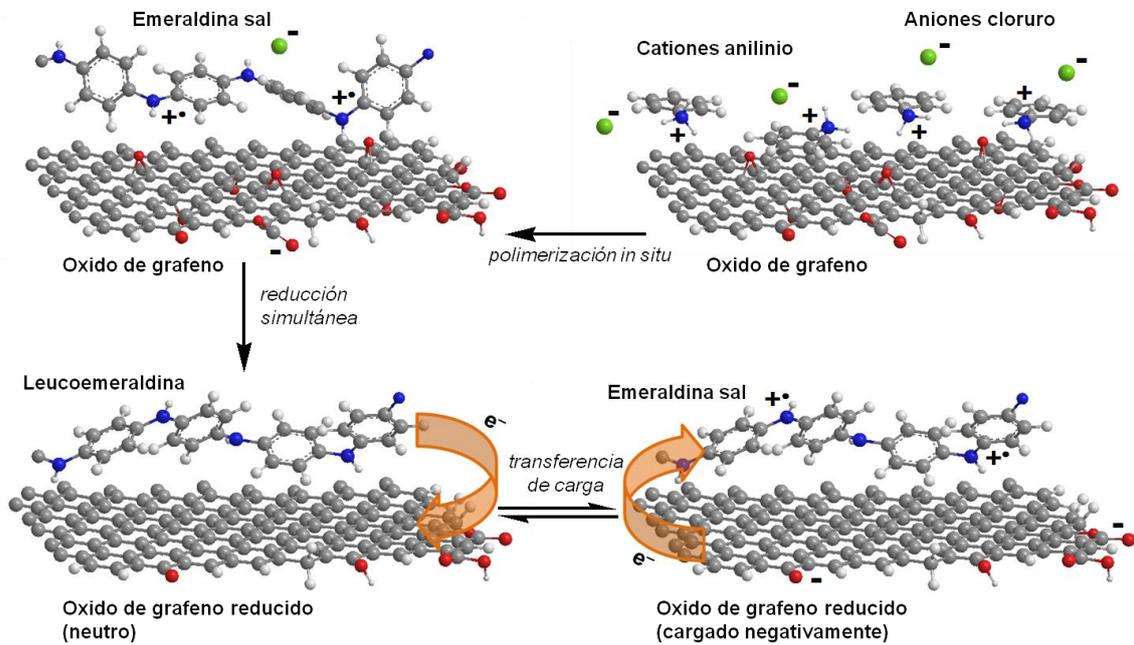


Figura 12: representación pictórica de los pasos de reacción que conducen a R(PANI–GO) y del complejo de transferencia de carga formado entre PANI y RGO.

Desde el punto de vista de la PANI el complejo de transferencia de carga formado se puede visualizar como una emeraldina sal con láminas de RGO cargadas negativamente como contraiones*, o como una leucoemeraldina que ha sufrido un dopado redox por parte de las láminas de RGO actuando como oxidante. El que la transferencia de carga se produzca tan fácilmente se entiende teniendo en cuenta que las estructuras de ES y LE sólo difieren en su carga neta y la conversión de un estado a otro implica la mera transferencia de electrones²⁶. La PANI en R(PANI-GO) por tanto tiene un carácter intermedio entre ES y LE, hecho que se observa en espectroscopía de IR, Raman y UV-Vis, con la particularidad de que este estado está particularmente estabilizado por la interacción donador-aceptor con el RGO. Esta interacción modifica las propiedades electrónicas de la PANI 'clásica', porque en este caso la PANI tiene un contraión especial (RGO) con el que las cadenas de PANI pueden intercambiar electrones, con el añadido de que ambas especies son capaces de deslocalizar la carga a lo largo de su estructura. La voltametría cíclica de R(PANI-GO) revela este cambio en las propiedades de la PANI: en la PANI en contacto directo con RGO el estado reducido (LE) tiene una estabilidad relativa frente a ES mayor que en la PANI 'normal'. La estabilidad del estado de oxidación intermedio de PANI se manifiesta en la inesperada resistencia de R(PANI-GO) a la oxidación tanto en condiciones ambientales como a altas temperaturas.

Otro efecto de la formación del complejo de transferencia de carga entre PANI y RGO es la buena dispersabilidad en agua del composite. Si no existiera esta transferencia de carga los componentes de R(PANI-GO) serían LE y RGO, neutros e hidrofóbicos. Sin embargo la interacción donador-aceptor hace que ambos componentes queden parcialmente cargados, hasta el punto de convertirlos en especies lo suficientemente hidrofílicas como para permanecer en suspensión en forma de dispersiones acuosas estables.

La especial morfología del composite R(PANI-GO) es una de las principales causas que promueven el establecimiento del complejo de transferencia de carga. Como es lógico la transferencia de carga entre ambas especies en estado sólido solo puede suceder en la interfase entre ambas. Precisamente el recubrimiento de las láminas de grafeno (que de por sí ya tienen un área superficial muy grande) por una fina capa de PANI es la morfología óptima para maximizar la interfase, y por ende las interacciones donador-aceptor.

Resumiendo en R(PANI-GO) concurren una serie de circunstancias que resultan en la formación de un complejo de transferencia de carga entre LE y RGO (reducción simultánea de ambos componentes, morfología laminar y recubrimiento fino de PANI). A consecuencia de estas interacciones donador-aceptor en el composite R(PANI-GO) surgen

* Los cuales tienen la capacidad de intercambiar electrones con las cadenas de ES.

una serie de propiedades inesperadas tales como la buena dispersabilidad en agua y la alta estabilidad frente a la oxidación. A esto hay que añadir otras ventajas como la alta conductividad (ofrecida por el RGO) y la morfología altamente nanoestructurada del material.

5. CONCLUSIONES

Mediante la aplicación de las condiciones que tuvieron éxito en la producción de composites nanoestructurados de PANI y MWCNT, con alguna modificaciones pertinentes, se ha conseguido producir materiales compuestos de PANI y derivados del grafeno que presentan las dos principales ventajas de los materiales nf-PANI/MWCNT : morfología controlada a escala nanométrica y excelente dispersabilidad en medio acuoso. A partir de dispersiones acuosas de GO, un material de fácil y económica producción, se obtiene el composite PANI-GO por polimerización *in situ* de anilina. PANI-GO está formado por láminas bien exfoliadas de óxido de grafeno recubiertas por una capa delgada pero continua de PANI en estado ES. Este material presenta la esperada combinación de propiedades de sus dos componentes, PANI y GO, incluida una buena dispersabilidad en agua lo cual resulta una ventaja en el procesado con vistas a posibles aplicaciones.

La reacción de PANI-GO con hidracina, agente reductor capaz de reducir tanto la PANI como el GO, rinde un material denominado R(PANI-GO) con algunas características previamente no observadas en PANI-GO o en otros composites de PANI con materiales carbonosos. Por una parte el GO se reduce efectivamente a RGO tal y como confirman los resultados espectroscópicos y las medidas de conductividad. La PANI se esperaba que sufriera una reducción al estado LE que fuera reversible al ser el estado LE espontáneamente oxidado a ES por exposición directa al aire. Sin embargo se observó que la PANI resultaba particularmente estable en un estado de oxidación intermedio entre LE y ES, como confirman los resultados de espectroscopias y voltametría cíclica. Esto unido al hecho de que R(PANI-GO) rindiera buenas dispersiones en agua hizo pensar en la existencia de una interacción de tipo donador-aceptor en estado sólido, que tendría lugar en la interfase de contacto entre PANI y RGO. El complejo de transferencia de carga resultante se forma durante la reducción gracias a las especiales características de la polianilina y el óxido de grafeno reducido. Ambos compuestos pueden albergar una cantidad variable de carga neta, positiva en el caso de la PANI y negativa en el caso del

RGO. Además esta carga se encuentra deslocalizada a la estructura (de la cadena en el caso de la PANI y de la lámina en el caso del RGO). Un factor clave para maximizar esta interacción en estado sólido es la gran superficie de la interfase de contacto entre PANI y RGO debido a la especial morfología del composite. Tanto la morfología como la separación de cargas establecida gracias a la interacción donador-aceptor son responsables de la estabilidad y homogeneidad de las dispersiones acuosas de **R(PANI-GO)**.

El composite **R(PANI-GO)**, que puede ser preparado de un modo sencillo y directo a partir de GO, presenta una interesante e inesperada combinación de propiedades tales como estabilidad, conductividad eléctrica, morfología nanoestructurada e hidrofiliidad. Un estudio más detallado del fenómeno de transferencia de carga puede llevar al descubrimiento de nuevas propiedades en relacionadas con los campos de la electrónica, y óptoelectrónica entre otros. Se puede concluir pues que este composite, por sus propiedades y ventajas de procesado, resulta un prometedor candidato como material derivado del grafeno en múltiples campos de aplicación.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Zhang, W. L.; Park, B. J.; Choi, H. J., "Colloidal graphene oxide/polyaniline nanocomposite and its electrorheology". *Chemical Communications* **2010**, 46 (30), 5596-5598
2. Zhou, X.; Wu, T.; Hu, B.; Yang, G.; Han, B., "Synthesis of graphene/polyaniline composite nanosheets mediated by polymerized ionic liquid". *Chemical Communications* **2010**, 46 (21), 3663-3665
3. Xu, J.; Wang, K.; Zu, S. Z.; Han, B. H.; Wei, Z., "Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage". *ACS Nano* **2010**, 4 (9), 5019-5026
4. Bai, H.; Xu, Y.; Zhao, L.; Li, C.; Shi, G., "Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline". *Chemical Communications* **2009**, (13), 1667-1669
5. Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G., "Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films". *ACS Nano* **2010**, 4 (4), 1963-1970
6. Yang, N.; Zhai, J.; Wan, M.; Wang, D.; Jiang, L., "Layered nanostructures of polyaniline with graphene oxide as the dopant and template". *Synthetic Metals* **2010**, 160 (15-16), 1617-1622
7. Wang, D.-W.; Li, F.; Zhao, J.; Ren, W.; Chen, Z.-G.; Tan, J.; Wu, Z.-S.; Gentle, I.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., "Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode". *ACS Nano* **2009**, 3 (7), 1745-1752
8. Yan, J.; Wei, T.; Shao, B.; Fan, Z.; Qian, W.; Zhang, M.; Wei, F., "Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance". *Carbon* **2010**, 48 (2), 487-493
9. Yan, J.; Wei, T.; Fan, Z. J.; Qian, W. Z.; Zhang, M. L.; Shen, X. D.; Wei, F., "Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors". *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (9), 3041-3045
10. Al-Mashat, L.; Shin, K.; Kalantar-Zadeh, K.; Plessis, J. D.; Han, S. H.; Kojima, R. W.; Kaner, R. B.; Li, D.; Gou, X.; Ippolito, S. J.; Wlodarski, W., "Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing". *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (39), 16168-16173
11. Zhao, L.; Xu, Y.; Qiu, T.; Zhi, L.; Shi, G., "Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes". *Electrochimica Acta* **2009**, 55 (2), 491-497
12. Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X., "A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors". *Nanoscale* **2010**, 2 (10), 2164-2170
13. Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J. S., "Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes". *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (4), 1392-1401
14. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide". *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (6), 1339
15. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". *Carbon* **2007**, 45 (7), 1558-1565
16. Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions". *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (14), 6426-6432
17. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F., "Vibrational spectra and structure of polyaniline and related compounds". *Synthetic Metals* **1989**, 29 (1), 303-312
18. Sariciftci, N. S.; Bartonek, M.; Kuzmany, H.; Neugebauer, H.; Neckel, A., "Analysis of various doping mechanisms in polyaniline by optical, FTIR and Raman spectroscopy". *Synthetic Metals* **1989**, 29 (1), 193-202
19. Kertesz, M.; Ho Choi, C.; Hong, S. Y., "Conformational information from vibrational spectra of polyaniline". *Synthetic Metals* **1997**, 85 (1-3), 1073-1076
20. Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Kuzmany, H.; Neckel, A., "Insitu FTIR Spectro-Electrochemistry of Polyaniline". *Mikrochimica Acta* **1988**, 1 (1-6), 265-268
21. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid, A. G., "Vibrational analysis of reduced and oxidized forms of polyaniline". *Synthetic Metals* **1993**, 55 (1), 475-480

22. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S., "Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach". *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (38), 7382-7392
23. Ohira, M.; Sakai, T.; Takeuchi, M.; Kobayashi, Y.; Tsuji, M., "Raman and infrared spectra of polyaniline". *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1-3), 347-352
24. Bernard, M. C.; Hugot-Le Goff, A., "Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy. I: Polaron lattice and bipolaron". *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (2), 595-603
25. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., "Intercalation compounds of graphite". *Advances in Physics* **2002**, *51* (1), 1-186
26. Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Jenkins, A. D., "The formation of polyaniline and the nature of its structures". *Polymer* **1996**, *37* (2), 367-369

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La polimerización *in situ* de anilina ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de composites con una morfología controlada a escala nanométrica. Se aprovecharon las particulares características de la polimerización oxidativa de anilina en medio acuoso para, mediante una adecuada selección de las condiciones de reacción, generar recubrimientos de PANI de grosor nanométrico sobre dos tipos de nanomateriales carbonosos: MWCNT y óxido de grafeno. El método de síntesis para ambos tipos de composites resulta directo (consistente en un sólo paso de reacción), sencillo (no requiere de la participación de surfactantes u otros aditivos) y versátil (permite producir composites en un amplio intervalo de composiciones). La característica más destacable de estos composites es su excelente dispersabilidad en agua, que es consecuencia directa de la morfología nanoestructurada de los mismos. Las dispersiones acuosas de los composites son estables en forma de coloides electrostáticos gracias a la presencia de PANI en estado emeraldina sal y al tamaño nanométrico de las partículas de composite en suspensión.

En lo que se refiere a materiales compuestos de PANI con CNT se comprobó que solamente con un tipo de nanotubo, los MWCNT de arco eléctrico, se conseguían producir composites nanoestructurados en un amplio intervalo de proporciones PANI / CNT (materiales nf-PANI/MWCNT). Esto resalta la diferente naturaleza de los MWCNT de arco frente a otros tipos de nanotubo (ausencia de defectos estructurales) con una estructura más alejada de la del nanotubo ideal. Los MWCNT de arco actúan como plantilla para la polimerización de anilina ofreciendo su superficie externa para la nucleación de cadenas de PANI, y a su vez el crecimiento de cadenas de PANI facilita la dispersión y segregación de los MWCNT en el composite. La ausencia de interacciones específicas entre los MWCNT y PANI se demostró mediante la caracterización espectroscópica de los composites. Los cambios observados en los composites al variar la proporción de MWCNT son debidos a cambios en la morfología nanoestructurada. Los composites nf-PANI/MWCNT están formados por nanofibras de PANI y MWCNT recubiertos de PANI, y los cambios en el tamaño y proporción relativa de estas especies se manifiestan en cambios en las propiedades macroscópicas como la conductividad eléctrica y la absorptividad óptica de las dispersiones.

La propiedad más notable de los composites nf-PANI/MWCNT es sin duda la estabilidad y facilidad de preparación de las dispersiones acuosas. Esta dispersabilidad permite el

procesado directo en agua de los composites, una nueva vía de procesado que hasta el momento no estaba disponible para los materiales compuestos de PANI y CNT. En el capítulo III se muestran algunos ejemplos del procesado a partir de dispersiones acuosas, ya sea de modo directo o mediante mezclas con polímeros solubles en agua, obteniéndose deposiciones, películas, fibras o geles. Asimismo se demuestra la aplicación práctica del procesado a partir de dispersiones acuosas en la preparación de dispositivos tales como células solares fotovoltaicas y supercondensadores. Los ejemplos descritos en esta tesis son sólo una muestra del potencial de estos composites nanoestructurados de PANI y MWCNTs en los que se puede sacar partido a las propiedades de mayor interés de ambos componentes: la alta conductividad y resistencia de los MWCNT y las propiedades redox y ácido-base de la PANI.

Por otra parte también se tuvo éxito en la polimerización *in situ* de anilina en presencia de óxido de grafeno. Ajustando las condiciones de reacción y las proporciones de los reactivos se consiguió un composite PANI-GO con un recubrimiento delgado sobre las láminas de GO. Las propiedades de PANI-GO son reflejo de la presencia de los dos componentes: PANI-ES y GO, además debido a la morfología nanoestructurada del composite éste presenta una buena dispersabilidad en agua. El tratamiento con hidracina de PANI-GO conduce a la reducción simultánea de GO para dar RGO y de ES para dar LE. En el composite resultante, R(PANI-GO), se aprecian ciertas peculiaridades que apuntan a la existencia de un complejo de transferencia de carga en estado sólido en la interfase entre PANI y RGO. Una interacción donador-aceptor que resultara en una transferencia parcial de carga entre LE y RGO explicaría la estabilización observada de un estado de oxidación de PANI intermedio entre LE y ES. Tanto la morfología del composite (recubrimiento delgado de PANI) como el método de síntesis (reducción simultánea de PANI y GO en estado sólido) son esenciales para el establecimiento de este complejo de transferencia de carga. Este complejo se forma no sólo por el carácter de donador electrónico de LE y de aceptador electrónico de RGO, sino también por la capacidad de PANI y de RGO para albergar una cantidad variable de carga en su estructura, ya sea cambiando su estado de oxidación entre ES y LE (PANI, cargas positivas) o en forma de electrones deslocalizados en el sistema π conjugado (RGO, cargas negativas).

El composite R(PANI-GO) presenta una serie de propiedades de interés: alta conductividad eléctrica, alta estabilidad ambiental, redox y térmica, y una buena dispersabilidad en agua, estas última propiedad consecuencia de la separación de cargas inherente a la formación del complejo de transferencia de carga. Esta combinación de propiedades, junto a otras posibles propiedades derivadas de la transferencia de carga,

motivan el ulterior estudio de la formación, características y procesado este composite. Además la sencillez de la síntesis, el bajo coste de los materiales de partida y las facilidades del procesado en agua convierten a este composite en un prometedor candidato para su incorporación en el desarrollo de aplicaciones prácticas.

Se puede concluir que la preparación de composites de PANI y nanomateriales carbonosos constituye una prometedora estrategia para la introducción de mejoras en propiedades y procesado. Esto se consigue mediante el control de la morfología a escala nanométrica de la PANI a través de la selección de las condiciones de la polimerización *in situ* de anilina. La presencia de PANI nanoestructurada otorga a los composites preparados su principal ventaja, la dispersabilidad en agua, incluso en materiales que contienen una gran proporción de componente hidrofóbico (MWCNT, RGO). Además estos composites presentan una interesante combinación de propiedades provenientes de sus componentes (nf-PANI/MWCNT, PANI-GO) y nuevas propiedades provenientes de la interacción de sus componentes (R(PANI-GO)). El trabajo presentado en esta tesis sólo muestra una parte de las posibilidades que ofrece el campo de los composites nanoestructurados de PANI, entre las opciones a explorar se contarían: introducción de métodos de síntesis alternativos, generación de nuevas morfologías, procesado en disolventes diferentes al agua, mezclas con otros tipos de matrices orgánicas o inorgánicas, combinación con nanopartículas metálicas, etc. que ampliarían el horizonte de aplicaciones de este tipo de materiales.

ANEXO I: COMPOSITES PANI–CNT CON OTROS NANOTUBOS

Se prepararon composites de PANI con diferentes tipos de nanotubos que se enumeran en la siguiente tabla:

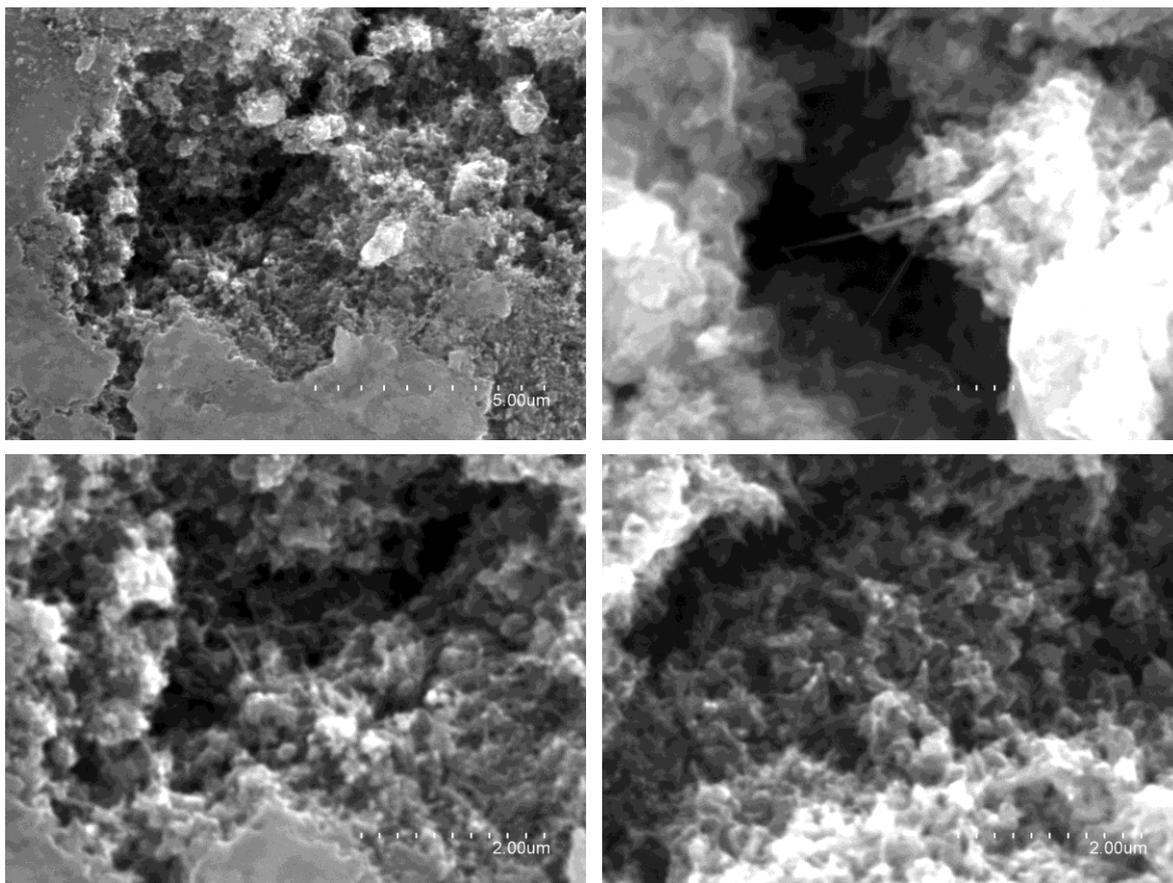
Referencia	Tipo de CNT	% min. de C	Origen
SWNTA	SWCNT de arco	77	Instituto de Carboquímica–CSIC
HiPCO	SWCNT de CVD	75	Unidym, Inc. (Estados Unidos)
ROSS	MWCNT de CVD	90	Rosetter Holdings Ltd (Chipre)
NC1100	SWCNT de CVD	70	Nanocyl S.A. (Bélgica)
NC2100	DWCNT de CVD	90	
NC3100	MWCNT de CVD	95	
NC3150	MWCNT de CVD	95	
NC7000	MWCNT de CVD	90	
BAY	MWCNT de CVD	95	Bayer MaterialScience AG (Alemania)
NTXI	MWCNT de CVD	97	Nanothinx S.A.(Grecia)
SUN	MWCNT de CVD	90	Sun Nanotech Co Ltd. (China)

Se prepararon composites con diferentes proporciones en peso de CNT respecto a la cantidad inicial de anilina, la nomenclatura de los composites es la siguiente: PANI/[Referencia de CNT]–[Porcentaje de CNT] (por ejemplo PANI/NC1100–30 es el composite preparado con un 30% nanotubos NC1100 respecto a la cantidad inicial de anilina). El método de síntesis fue en todos estos casos el empleado para la preparación de los composites nf–PANI/MWCNT. Además empleando estas mismas condiciones se preparó un composite (PANI/MWCNT–30–Ni) de PANI con un 30% de MWCNT de arco eléctrico añadiendo un 2% de níquel metálico (Aldrich) para evaluar el posible efecto del catalizador metálico en la morfología.

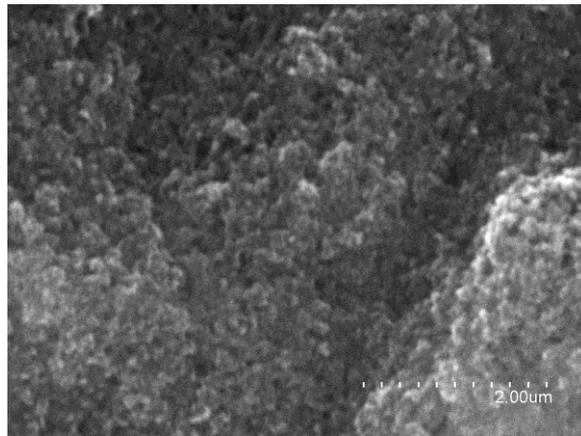
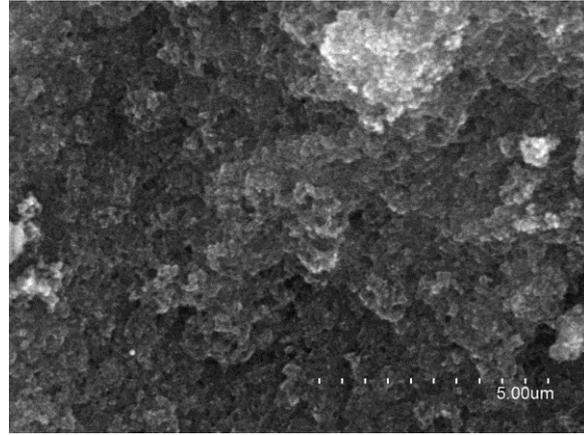
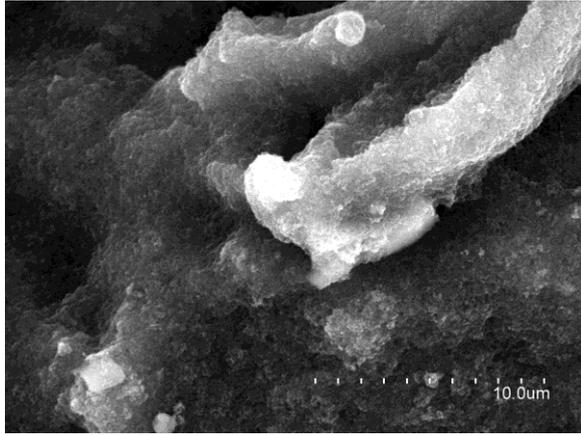
Como se ha comentado ninguno de estos composites resultó dispersable en agua o disoluciones acuosas, siendo la causa la morfología de los mismos. Tal y como se muestra en las imágenes de SEM ninguno de estos composites presenta la morfología característica de los composites nf–PANI/MWCNT: nanotubos segregados parcialmente recubiertos de PANI acompañados de nanofibras de PANI. En las imágenes se aprecia que los composites están compuestos por agregados de nanotubos y PANI cuyo tamaño es demasiado grande para permanecer en suspensión estable, y tampoco pueden ser disgregados por la acción de

los ultrasonidos. El aspecto de estos agregados es diferente para cada tipo de nanotubos, lo cual es reflejo tanto de la propia morfología de los nanotubos (y de su mayor o menor agregación) como del recubrimiento más o menos homogéneo de los mismos. A continuación se muestran imágenes de SEM de los composites producidos.

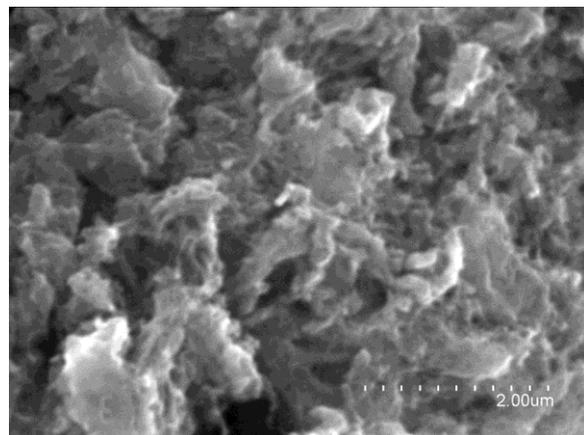
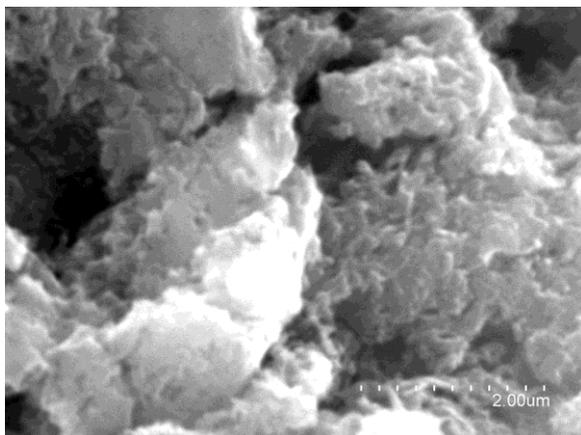
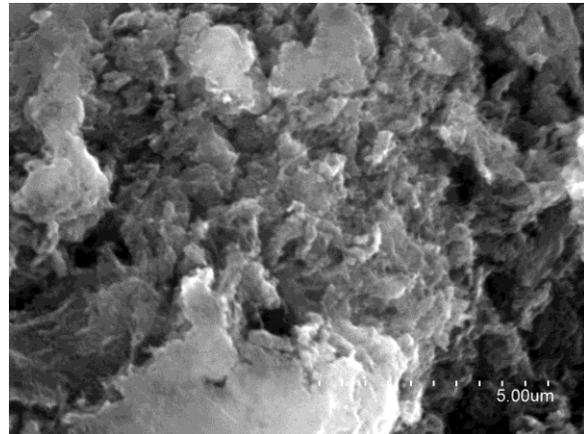
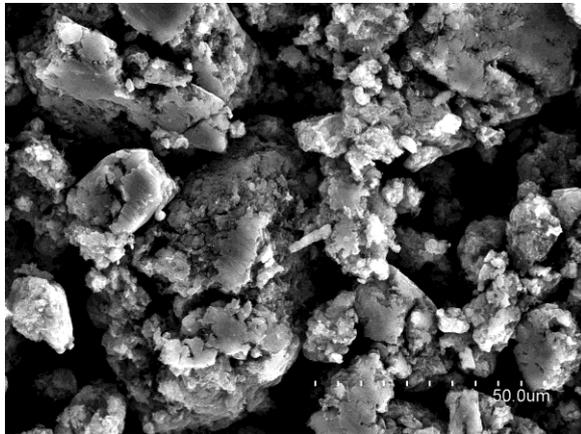
PANI/SWNTA-5



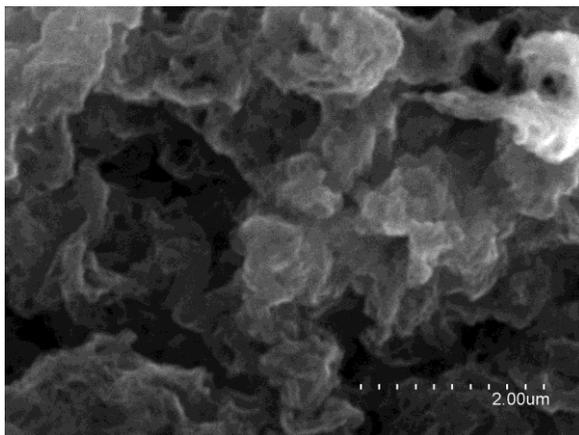
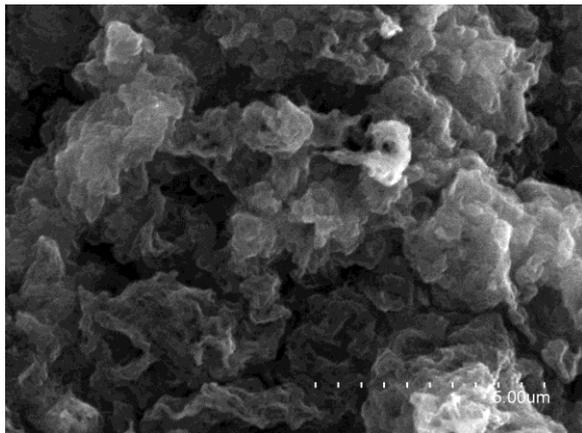
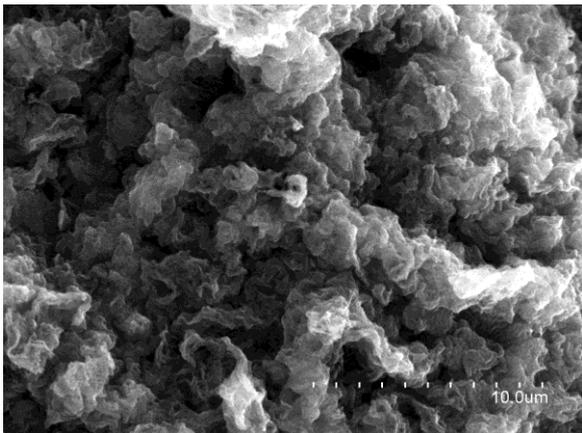
PANI/SWNTA-30



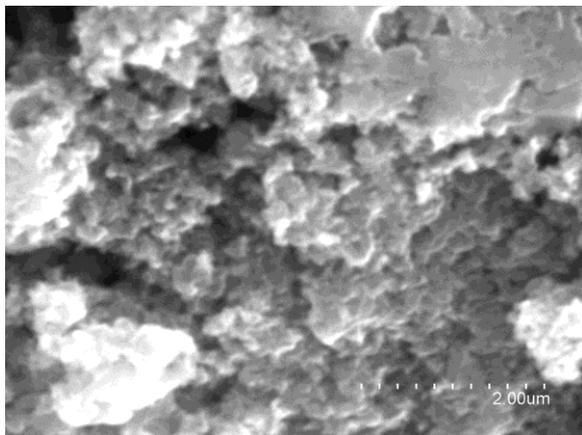
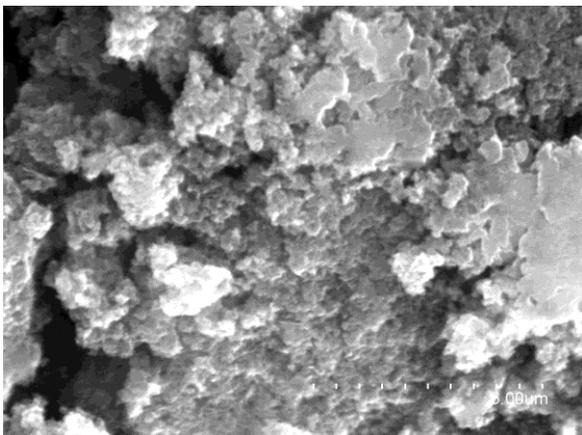
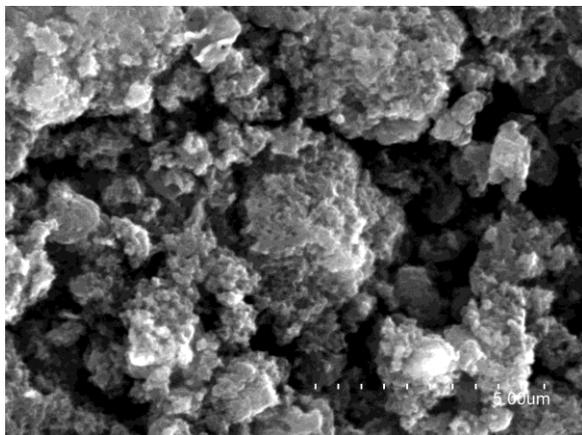
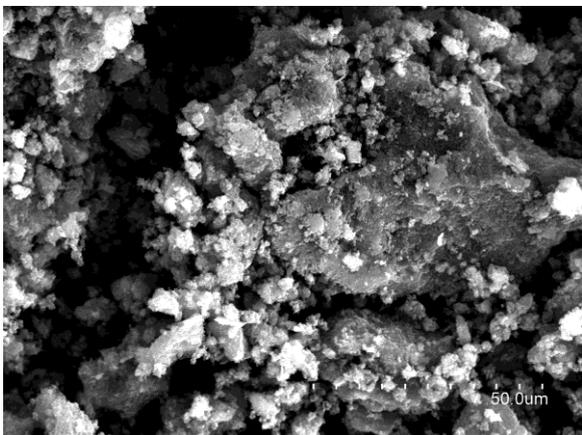
PANI/HiPCO-5



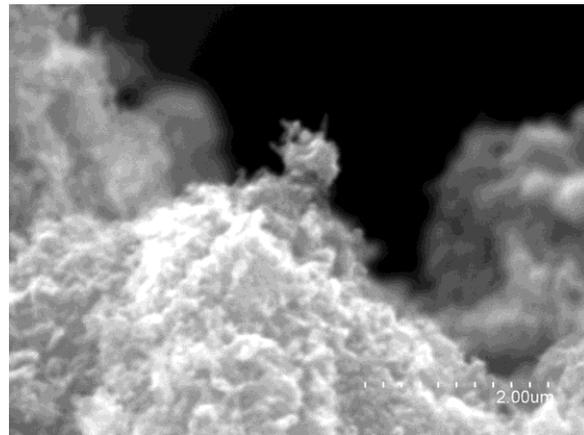
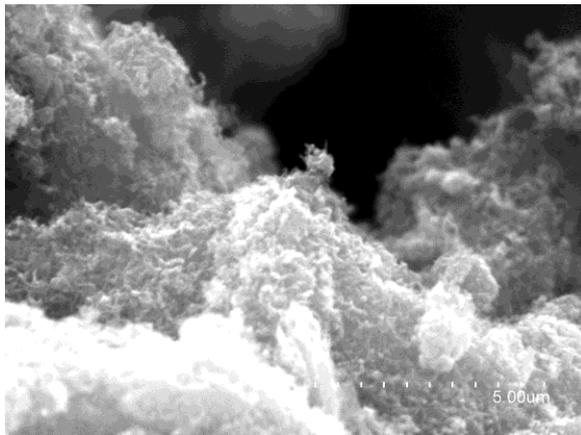
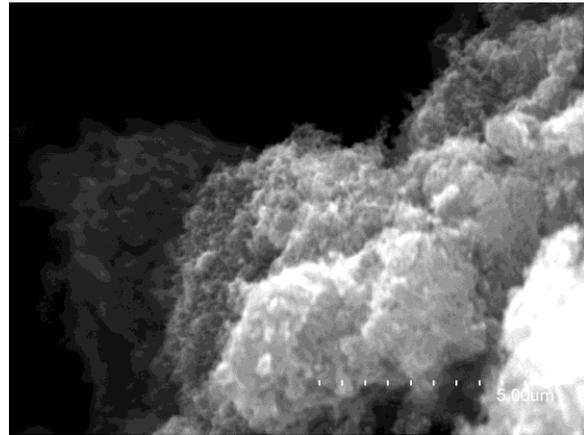
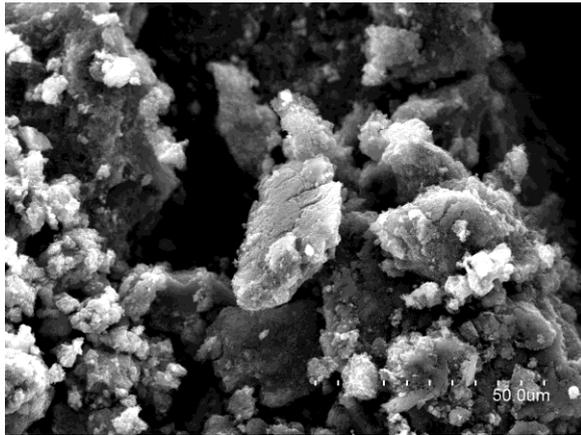
PANI/HiPCO-30



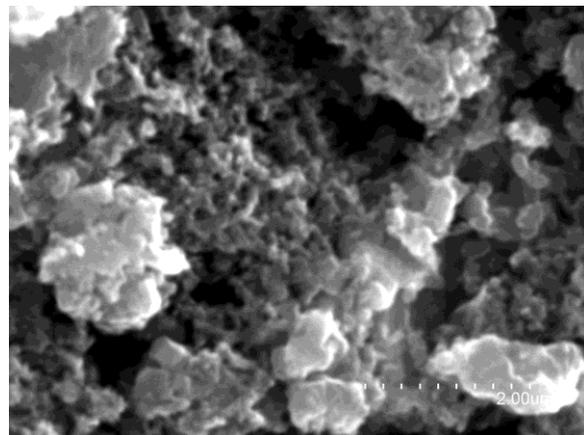
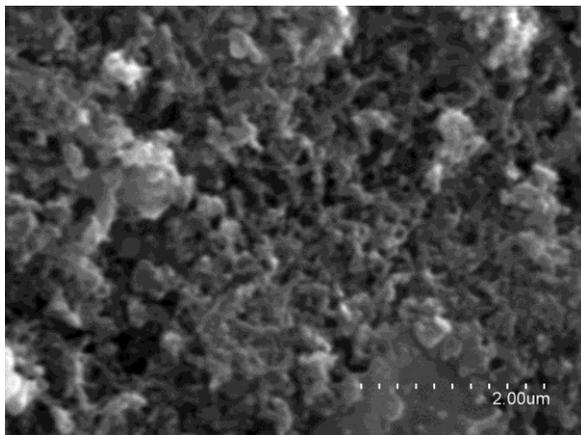
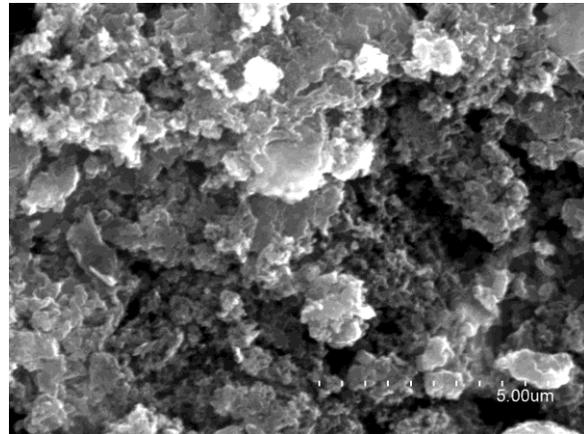
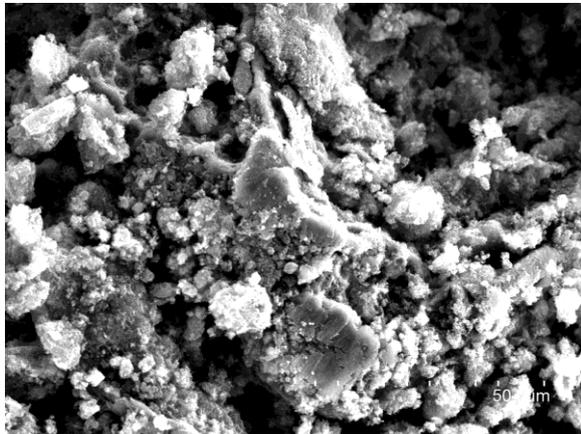
PANI/ROSS-5



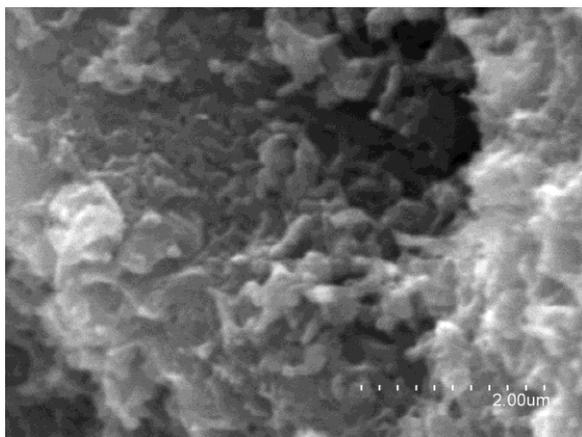
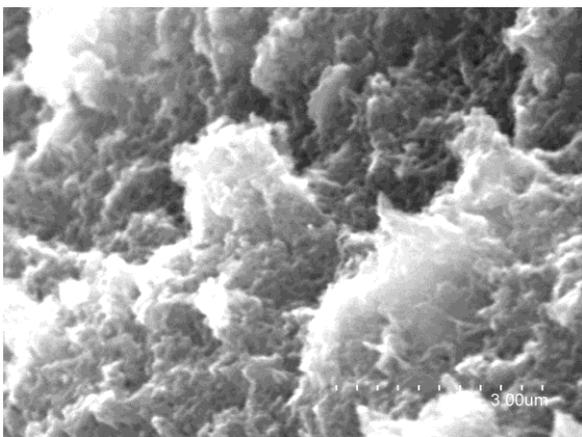
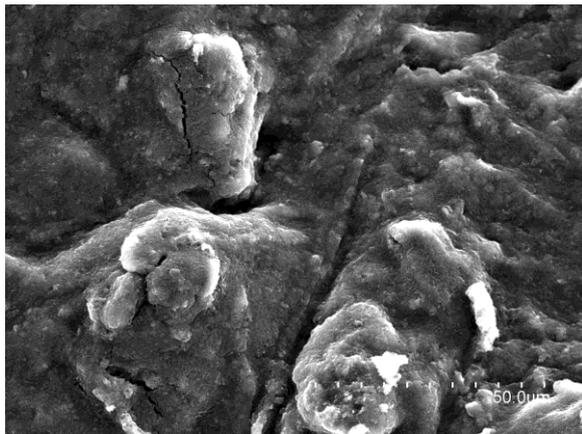
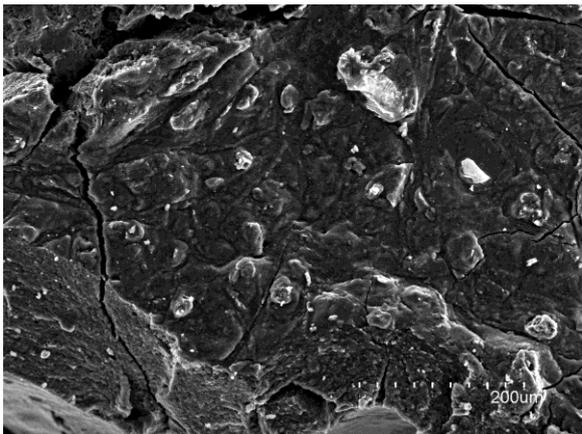
PANI/ROSS-10



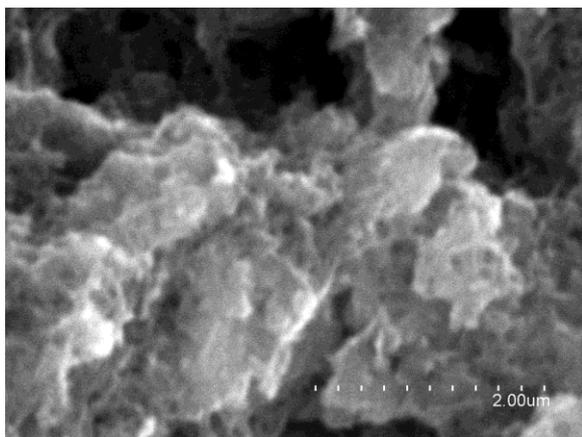
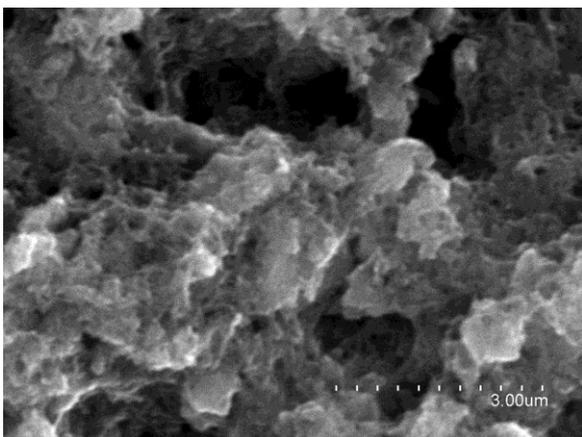
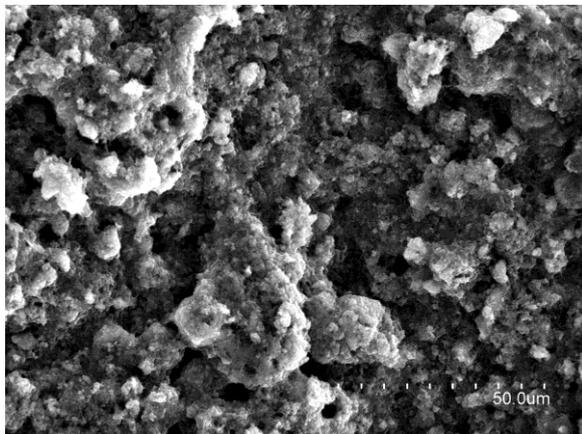
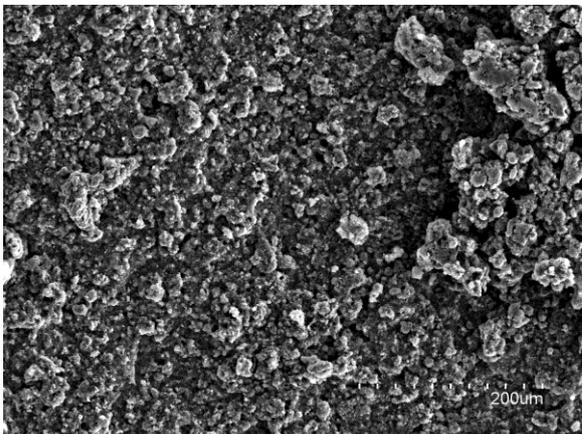
PANI/ROSS-30



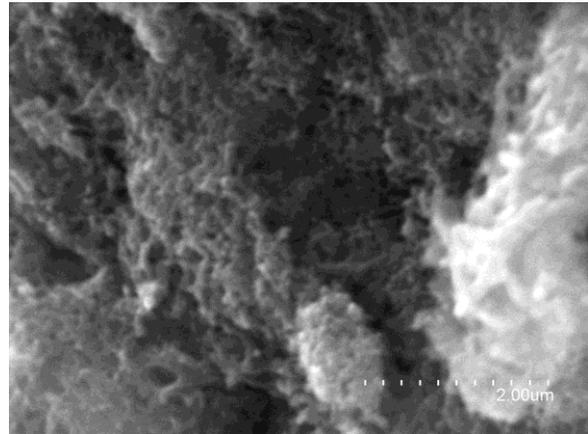
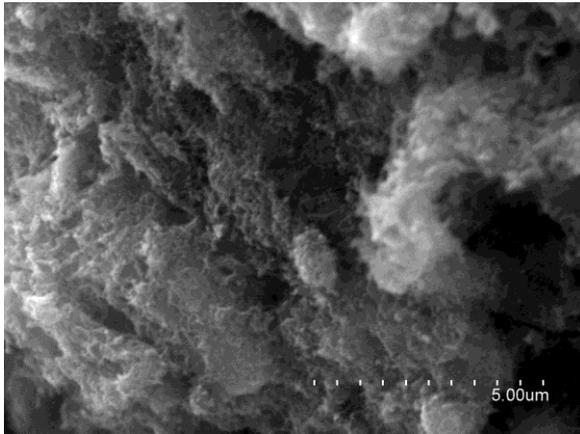
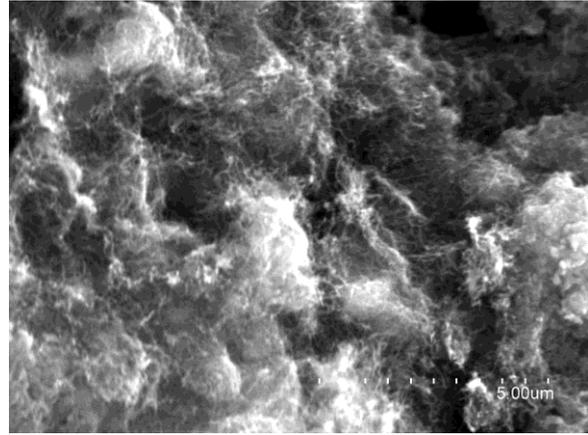
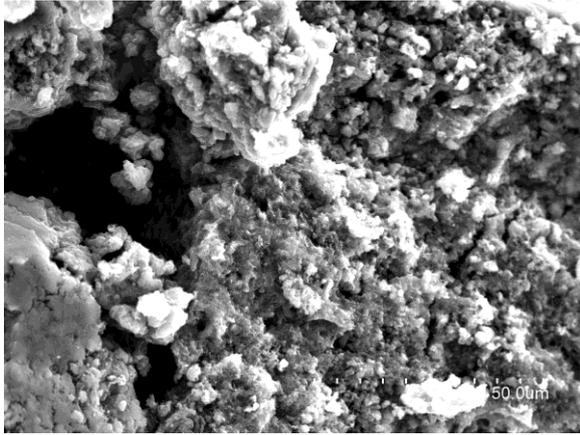
PANI/NC1100-30



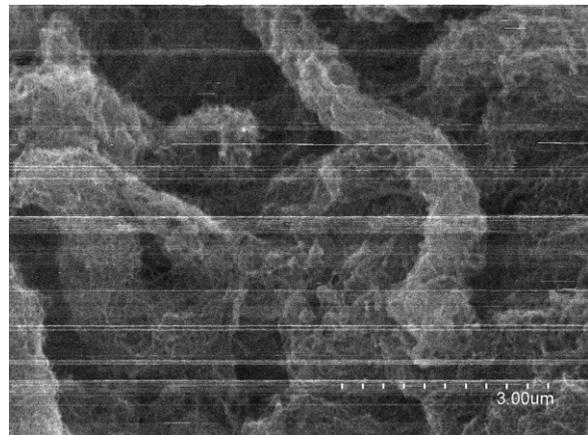
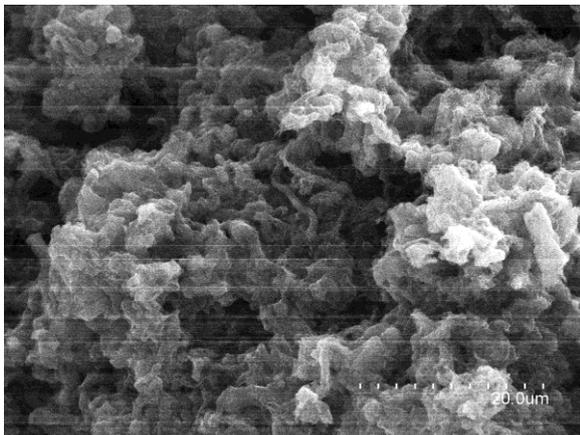
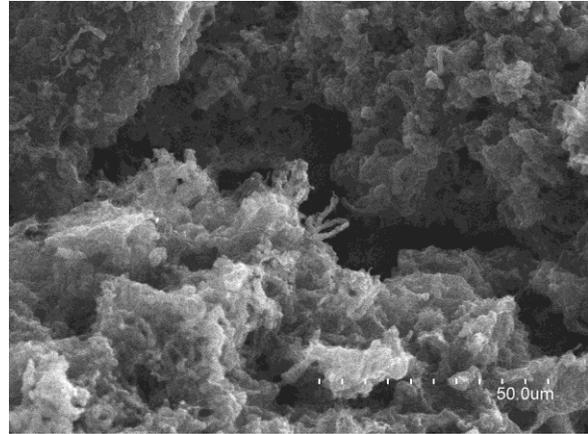
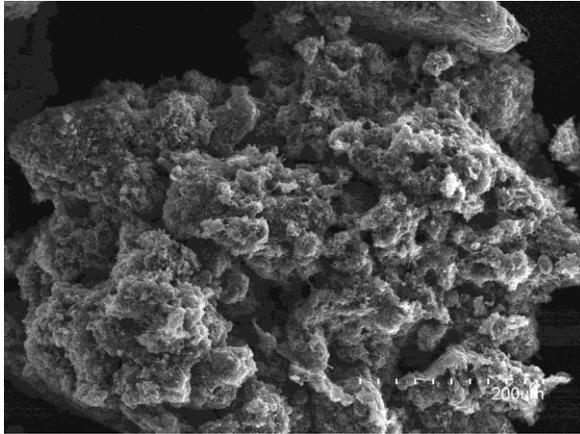
PANI/NC2100-30



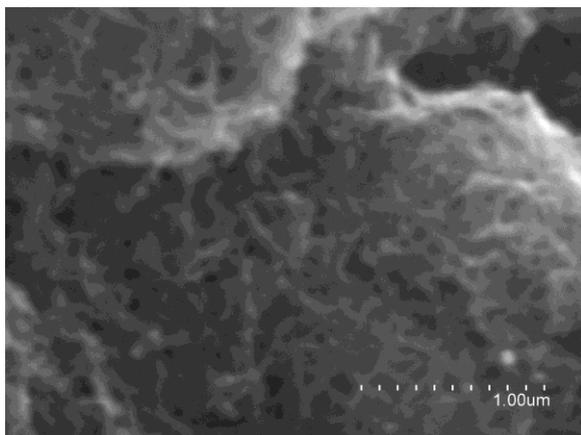
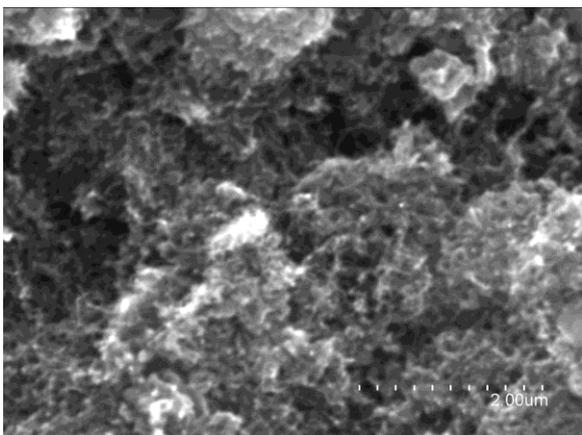
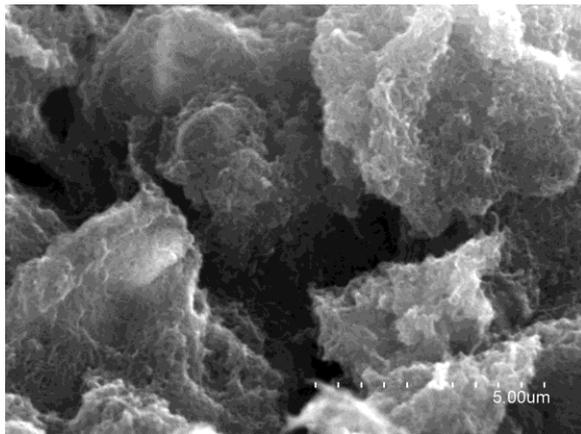
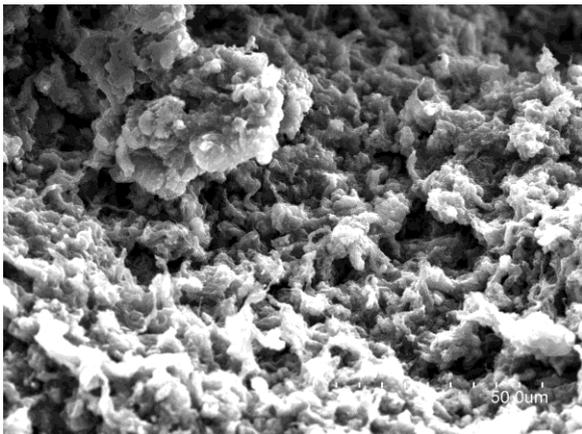
PANI/NC3100-5



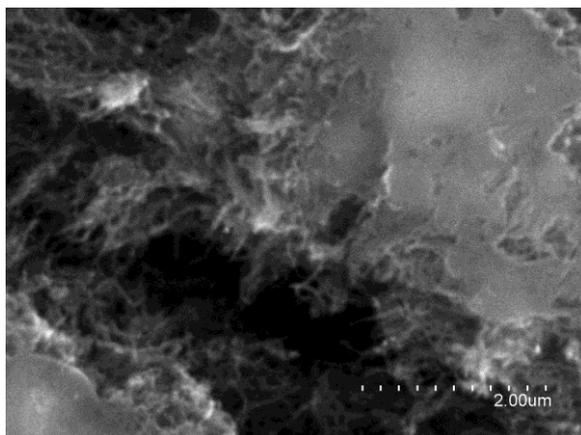
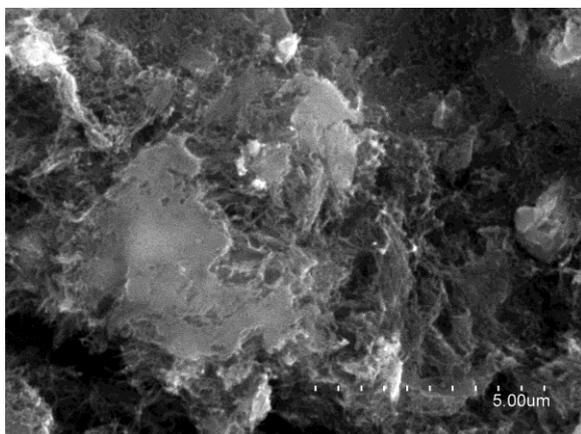
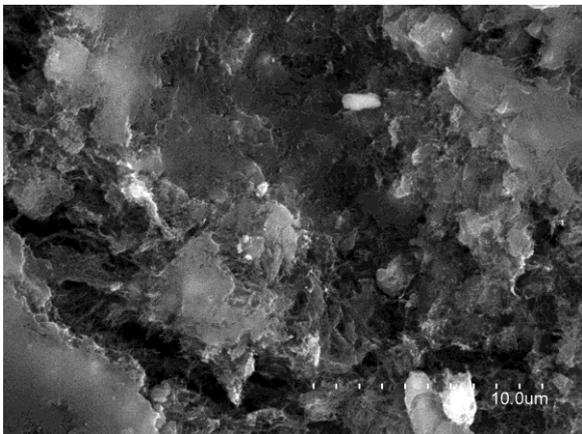
PANI/NC3100-30



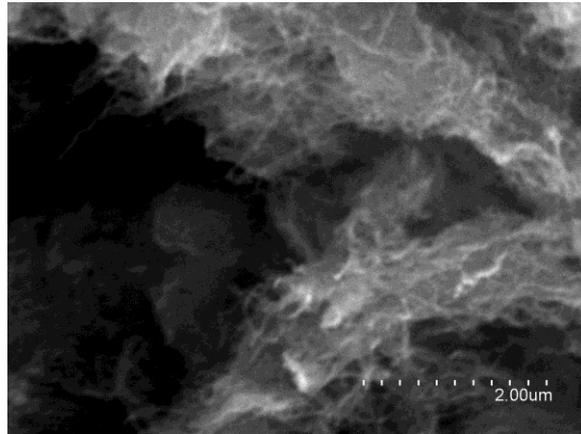
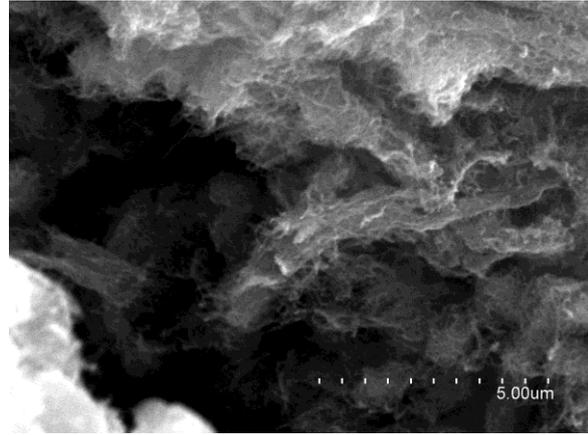
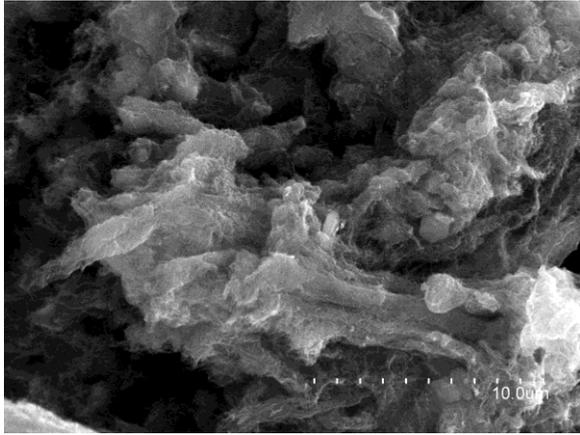
PANI/NC7000-5



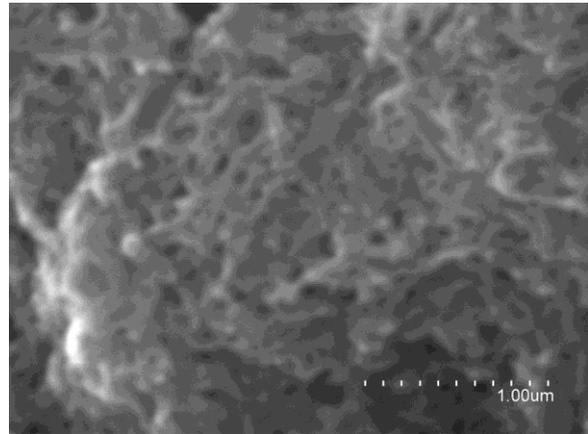
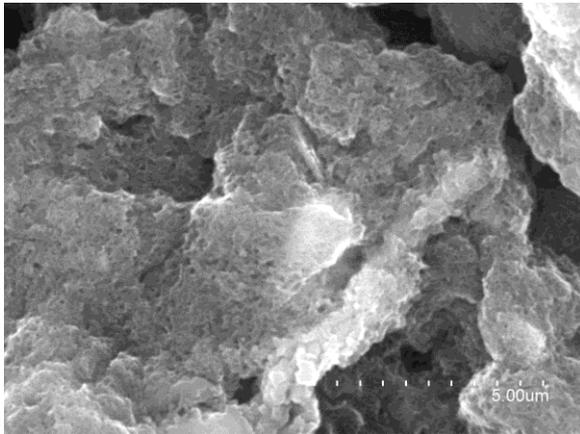
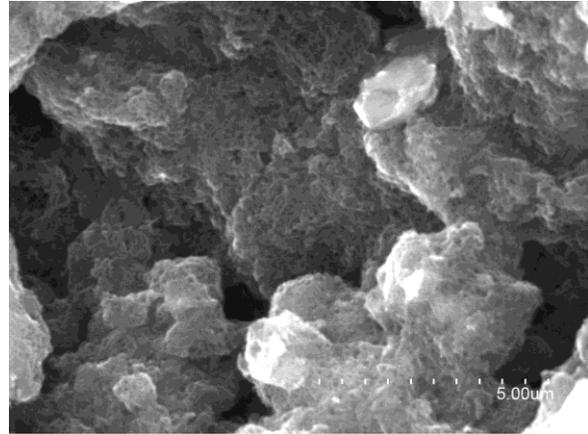
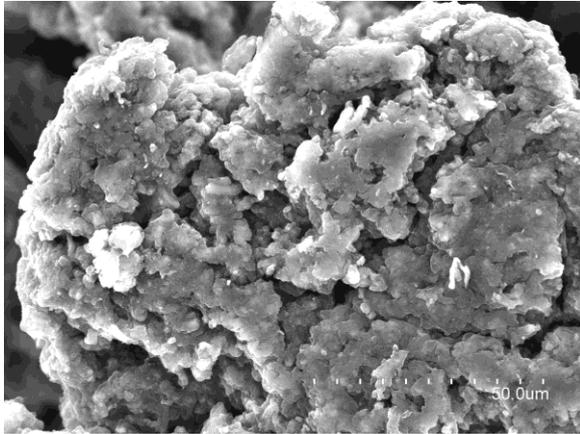
PANI/NC7000-10



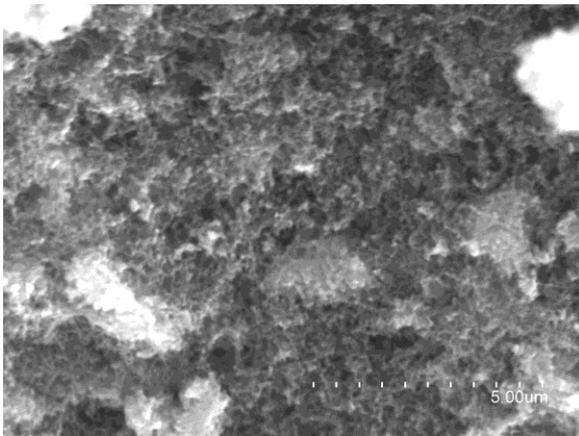
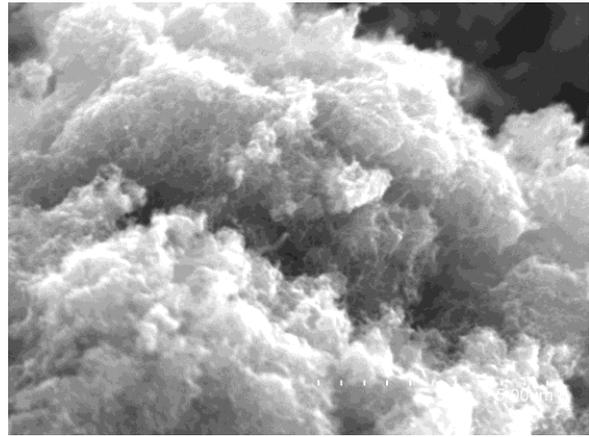
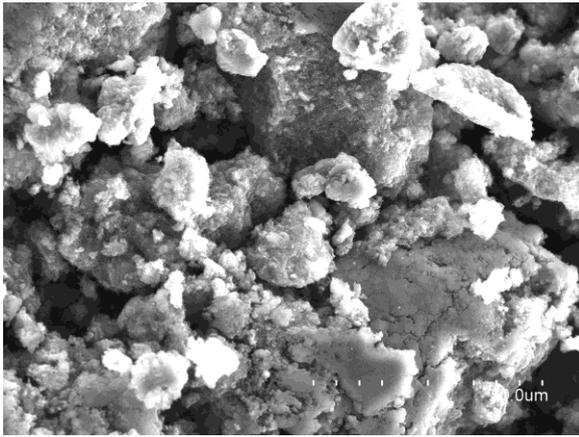
PANI/NC7000-20



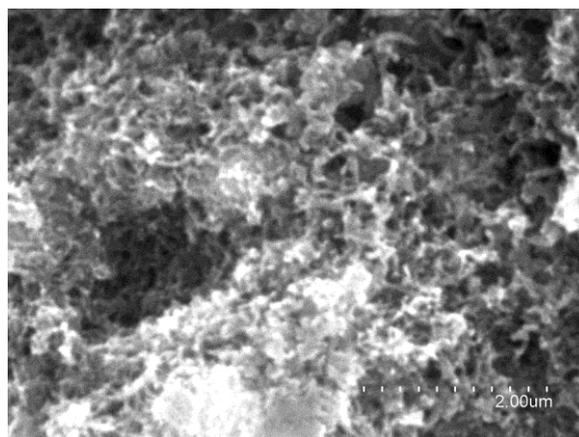
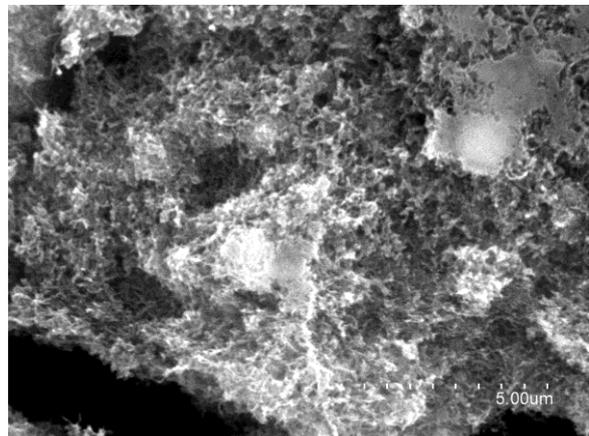
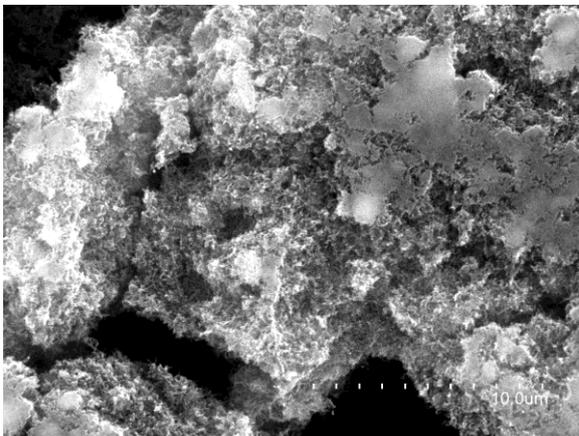
PANI/NC7000-30



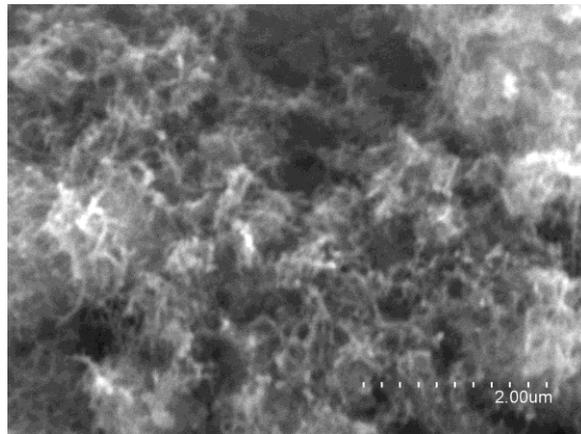
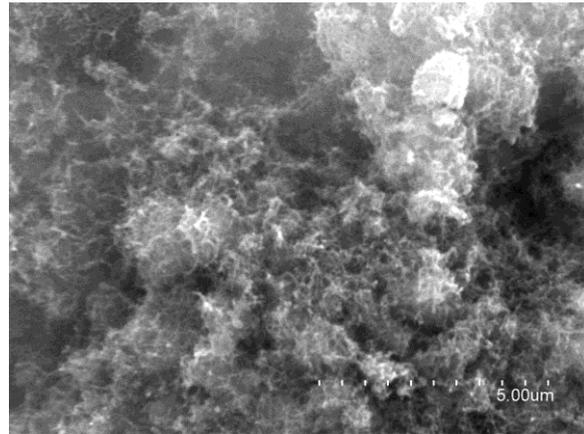
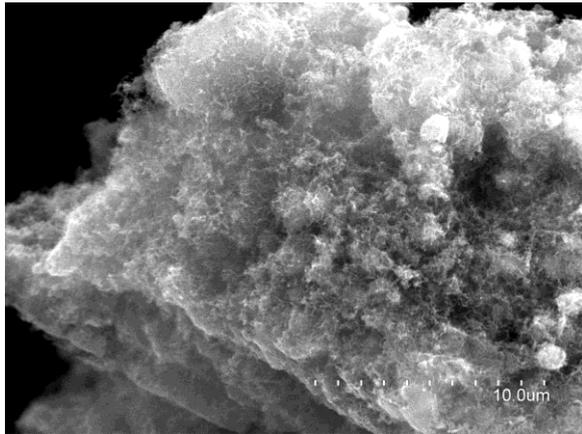
PANI/BAY-5



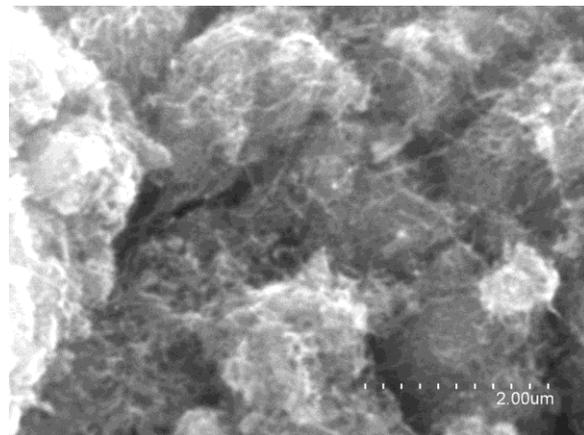
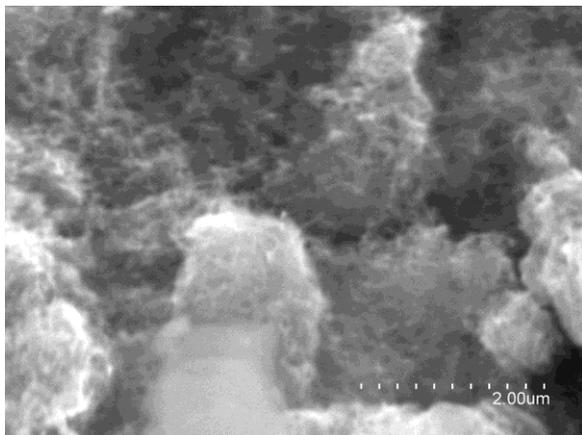
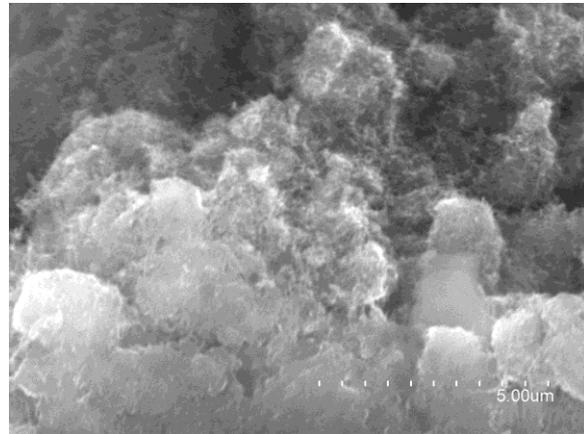
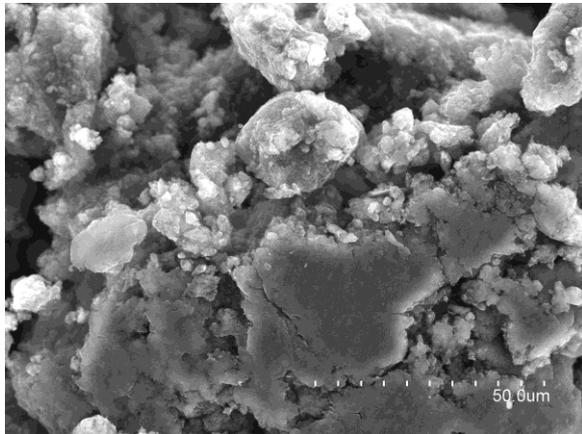
PANI/BAY-10



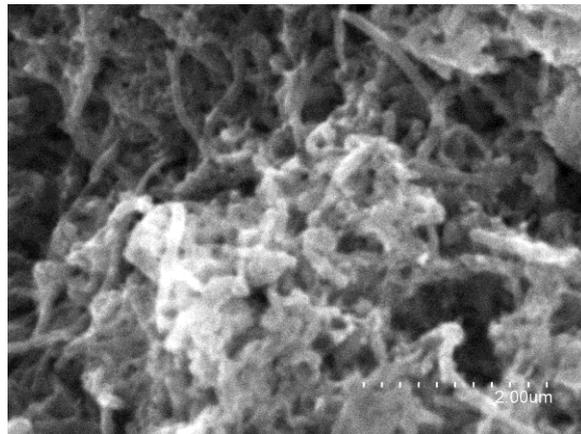
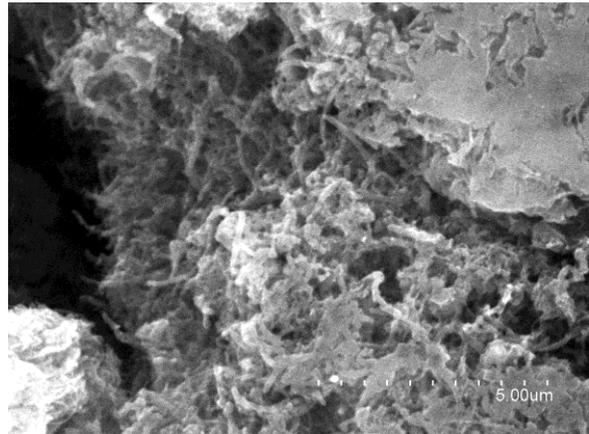
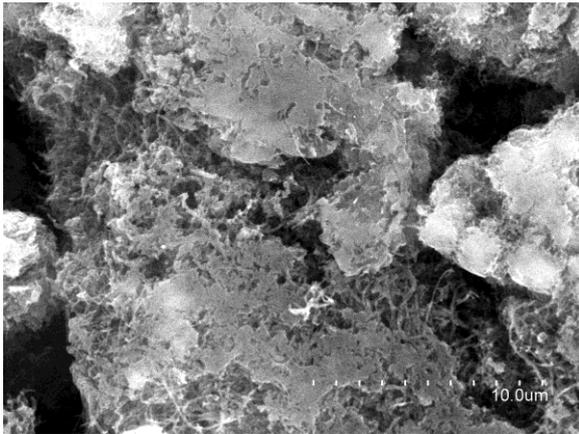
PANI/BAY-20



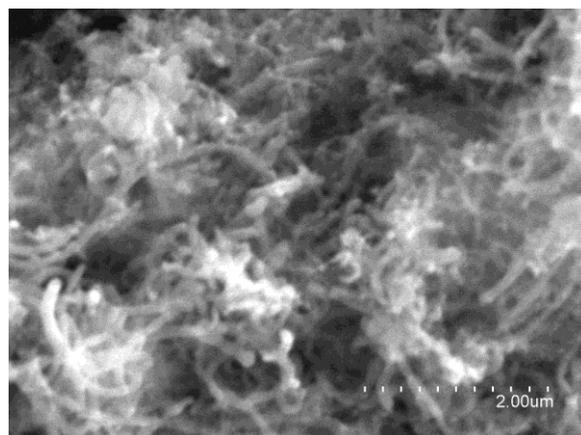
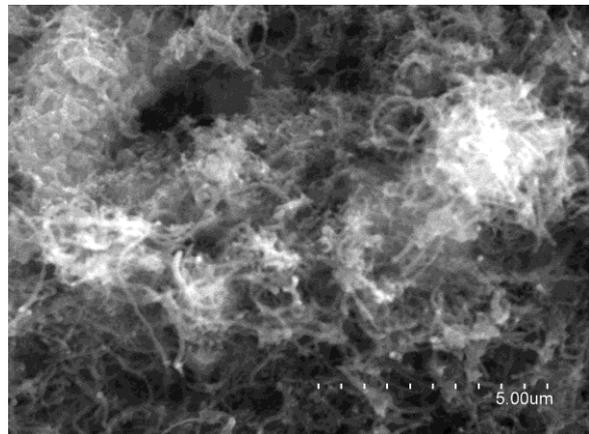
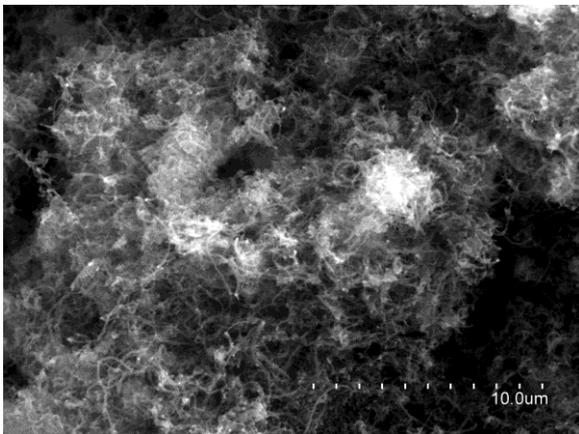
PANI/BAY-30



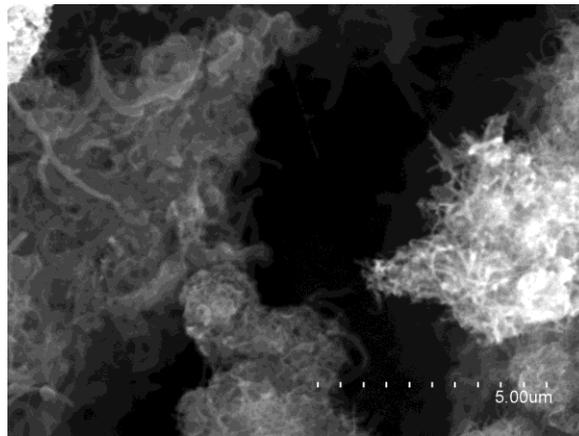
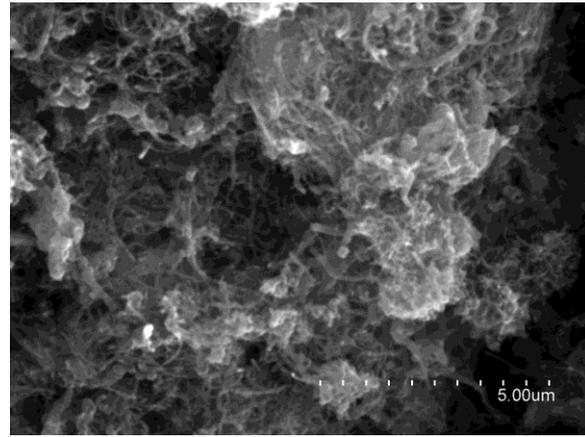
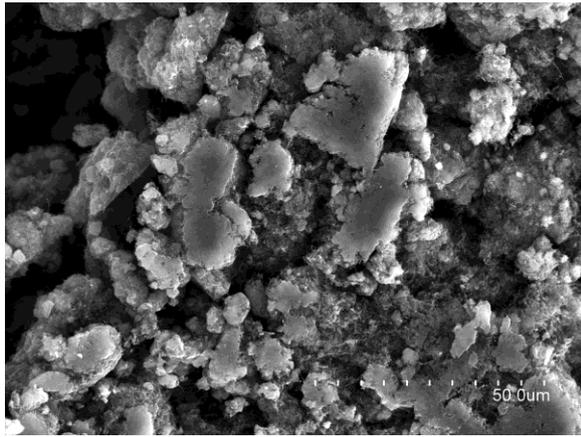
PANI/NTXI-10



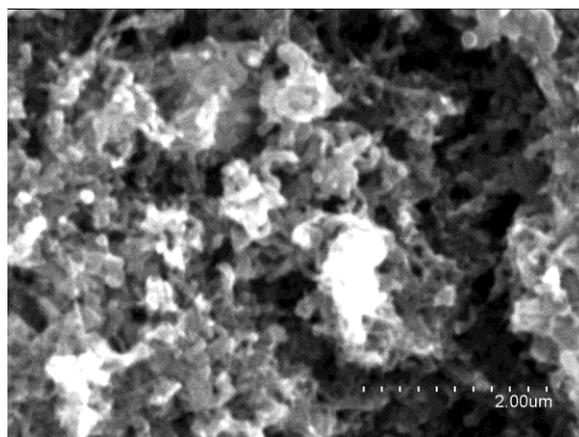
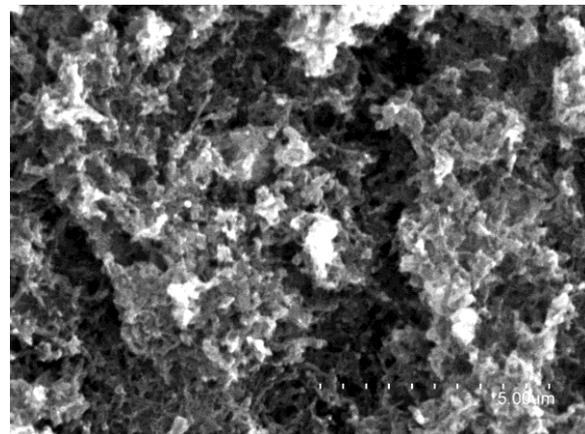
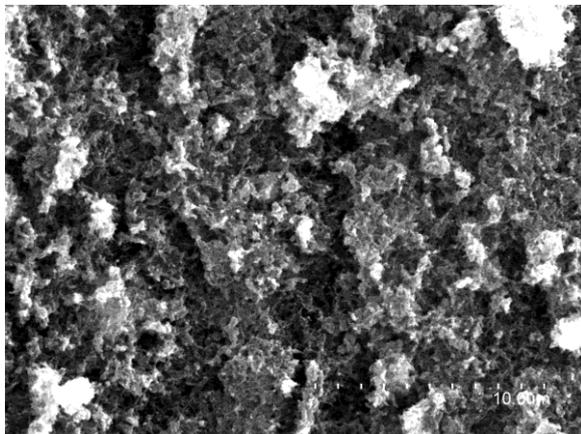
PANI/NTXI-20



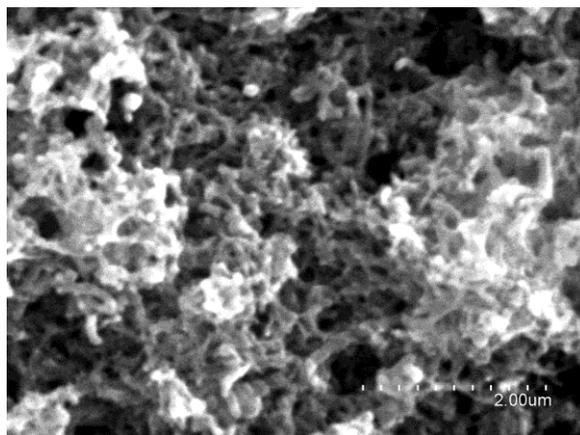
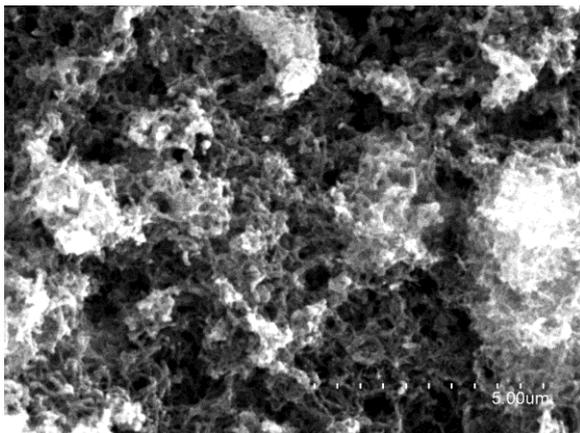
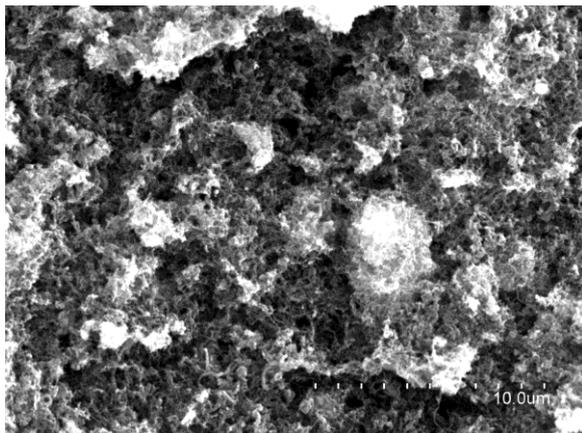
PANI/NTXI-30



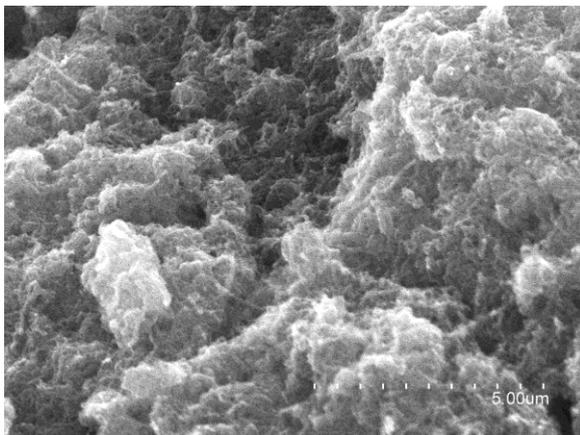
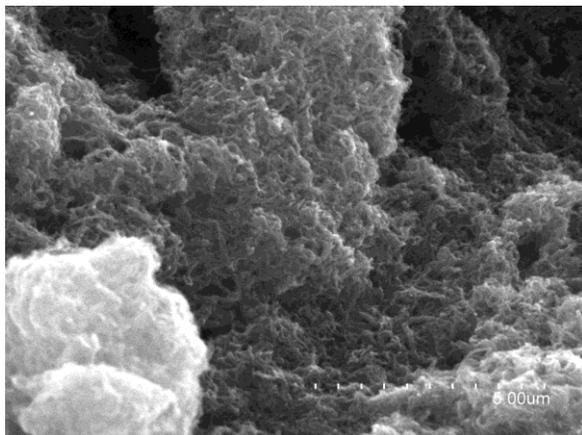
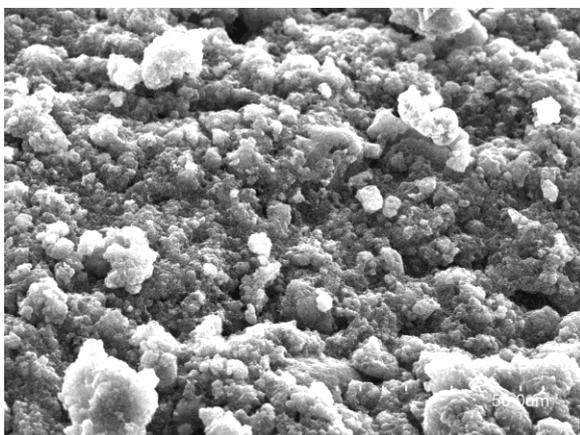
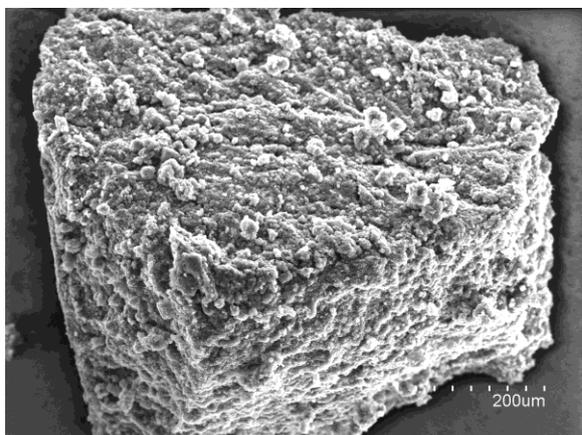
PANI/SUN-5



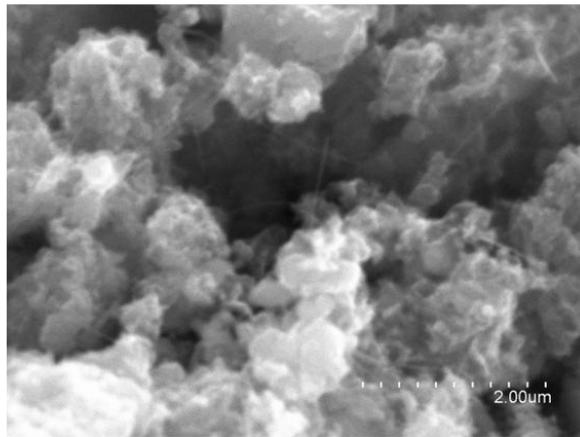
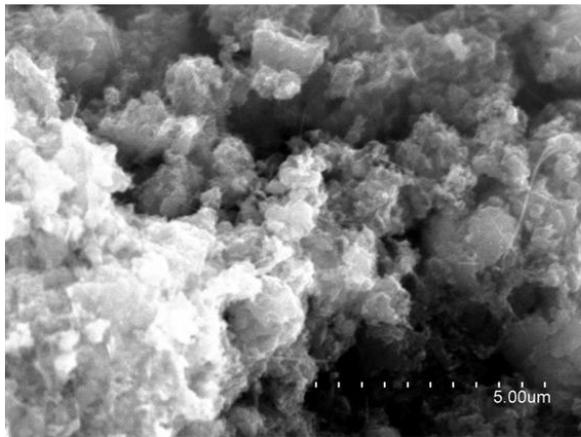
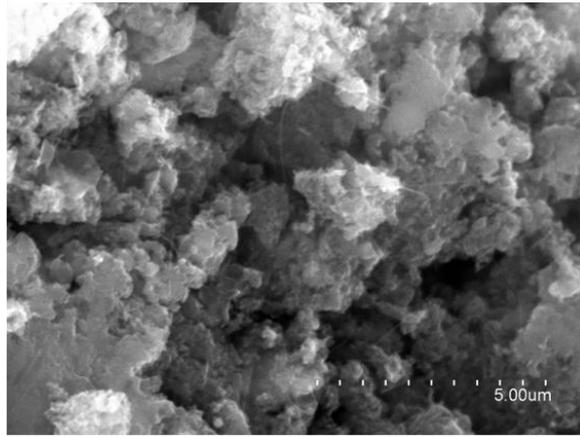
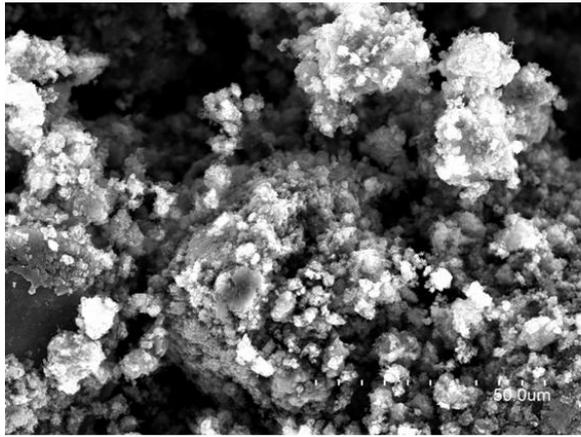
PANI/SUN-10



PANI/SUN-30



PANI/MWCNT-30-Ni



ANEXO II: ESTUDIOS DE ABSORBANCIA DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN DE DIFERENTES TAMAÑOS

Según la ley de Beer–Lambert la absorbancia a una determinada longitud de onda (la absorbancia medida en un espectrofotómetro estándar es debida a los fenómenos de absorción y de dispersión de la luz) se puede expresar como una función dependiente de la concentración de partículas o especies que absorben o dispersan la luz N , el camino óptico L y la sección transversal efectiva de las partículas $\sigma(\lambda)$.

$$A(\lambda) = N \cdot \sigma(\lambda) \cdot L \quad (1)$$

La sección transversal efectiva $\sigma(\lambda)$ es un factor que representa la probabilidad de que un fotón incidente de una longitud de onda λ sea absorbido (o dispersado) por la partícula. Normalmente en los estudios de absorción no es necesario tener en cuenta el tamaño real de la partícula absorbente, dado que para especies o partículas en disolución este tamaño se mantiene constante. En estos casos el factor $\sigma(\lambda)$ se expresa como $\varepsilon(\lambda)$ y se le conoce con el nombre de ‘coeficiente de extinción’. En los casos en los que el tamaño de partícula no puede considerarse constante (como por ejemplo sucede en los estudios de turbidez de partículas en suspensión de diferentes tamaños) la probabilidad de absorción de un fotón es directamente proporcional a la sección geométrica de la partícula S en el plano perpendicular al fotón incidente.¹ Es decir, la sección transversal efectiva se puede expresar como:

$$\sigma(\lambda) = S \cdot \sigma'(\lambda) \quad (2)$$

Para un tipo de partículas de un mismo material, su concentración N se puede expresar como la concentración en peso C dividida por el producto de su densidad ρ y volumen V . El volumen V en el caso de tener partículas de diferentes tamaños representaría el volumen promedio de las partículas.

$$N = \frac{C}{V \cdot \rho} \quad (3)$$

¹ Gregory, J., *Particles in Water*. CRC Press: Boca Raton, FL (EE.UU.), 2005.

Introduciendo las ecuaciones (2) y (3) en la ecuación de Beer–Lambert (1) se tiene:

$$A(\lambda) = C \cdot \frac{\sigma'(\lambda)}{\rho} \cdot \frac{S}{V} \cdot L \quad (4)$$

En el estudio de absorción de las partículas de nf-PANI/MWCNT, existen dos especies que absorben la luz: los MWCNT que se tienen unas dimensiones fijas en todos los composites, y la PANI cuyo tamaño varía dependiendo de la proporción de nanotubos tal y como se aprecia en las imágenes de microscopía electrónica. Para la PANI introducimos el parámetro z_p directamente proporcional al cociente entre el volumen y la sección transversal geométrica de partícula:

$$z_p = k \cdot \frac{V}{S} \quad (5)$$

Este parámetro z_p tiene dimensiones de longitud y para partículas tridimensionales de tamaño variable (en las que esencialmente no varíe la dimensión de Hausdorff de las mismas) es directamente proporcional a cualquier parámetro espacial monodimensional de las partículas (por ejemplo su longitud, radio o diámetro). El parámetro z_p es introducido para comparar los tamaños promedio de las partículas de PANI entre los diferentes composites, por esta razón se definió arbitrariamente un valor de $z_p = 1$ para el material nf-PANI (PANI sin MWCNT). La absorbancia $A(\lambda)$ debida a la PANI se puede expresar introduciendo z_p y agrupando todos los términos constantes:

$$A(\lambda) = \frac{C \cdot \varepsilon'_p(\lambda)}{z_p} \quad (6) \quad \text{siendo} \quad \varepsilon'_p(\lambda) = \frac{\sigma'(\lambda) \cdot k \cdot L}{\rho} \quad (7)$$

Para la absorbancia debida a los MWCNT, dado que se asume un tamaño promedio constante en todos los composites y agrupando los términos constantes en $\varepsilon'_m(\lambda)$:

$$A(\lambda) = C \cdot \varepsilon'_m(\lambda) \quad (8)$$

En los composites la absorbancia de las dispersiones estudiadas se puede expresar como la contribución aditiva de la absorbancia de ambas especies por separado. Se definen x_p y x_m como las fracciones en peso de PANI y MWCNT en los composites, de modo que $C_p = C \cdot x_p$ y $C_m = C \cdot x_m$ siendo C la concentración en peso del composite en la dispersión.

$$A(\lambda) = C \cdot \left(\frac{x_p \cdot \varepsilon'_p(\lambda)}{z_p} + x_m \cdot \varepsilon'_m(\lambda) \right) \quad (9)$$

Con los datos de absorbancia de los diferentes composites a diferentes concentraciones y longitudes de onda, esta ecuación (9) fue empleada para estimar algunos de los parámetros incluidos en ella. El proceso seguido consta de tres pasos:

– En primer lugar se calculó el valor de $\varepsilon'_p(\lambda)$ para todo el intervalo de longitudes de onda gracias a los datos de absorbancia de las dispersiones de nf-PANI (en este caso $x_p = 1$, $x_m = 0$ y $z_p = 1$):

$$\varepsilon'_p(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{C} \quad (10)$$

Se registraron espectros de absorbancia a cuatro concentraciones diferentes, y puesto que se encontró que la relación entre absorbancia y concentración era lineal, se tomó como valor de $\varepsilon'_p(\lambda)$ para cada λ el valor de la pendiente de la recta ajustada por el método de los mínimos cuadrados con los cuatro datos de $A(\lambda)$ vs C . Los valores calculados de $\varepsilon'_p(\lambda)$ se emplearon en los siguientes cálculos.

– En segundo lugar se introdujeron varios parámetros experimentales de los composites en la ecuación (9): los valores de registrados de $A(\lambda)$ para cada concentración C , los valores calculados anteriormente de $\varepsilon'_p(\lambda)$ y los valores de x_p y x_m determinados por TGA. Esto deja como incógnitas los parámetros z_p y $\varepsilon'_m(\lambda)$. Para cada composite se puede calcular un valor de z_p , y para cada longitud de onda se puede calcular un valor de $\varepsilon'_m(\lambda)$. Se escogieron tres longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción de nf-PANI: 363 nm, 431 nm, 869 nm. Puesto que se realizaron medidas de $A(\lambda)$ de 5 composites esto daría un sistema de $5 \times 3 = 15$ ecuaciones. Para estimar los valores de las incógnitas (5 valores de z_p y 3 valores de $\varepsilon'_m(\lambda)$) se empleó un método iterativo. En primer lugar se escogen unos valores arbitrarios de $\varepsilon'_m(\lambda)$ para las tres longitudes de onda, y para cada composite se encuentra el valor de z_p que de una mejor aproximación a los valores experimentales de $A(\lambda)$ en las tres ecuaciones (ajuste por mínimos cuadrados). A continuación se emplean los valores encontrados de z_p como parámetros, y para cada longitud de onda se encuentra el valor de $\varepsilon'_m(\lambda)$ que de una mejor aproximación de $A(\lambda)$ en las cinco ecuaciones. Con estos valores de $\varepsilon'_m(\lambda)$ se repite el primer paso, con los valores de z_p obtenidos el segundo, y así sucesivamente, iterando estos dos pasos hasta que no se consigue una mejora apreciable

del ajuste (se observó que los valores de estas variables convergían hacia lo que se pueden considerar valores optimizados).

– Por último se decidió emplear la ecuación (9) para optimizar los valores de x_p y x_m , es decir, tratarlos como variables, y encontrar los valores que dieran una mejor aproximación de $A(\lambda)$. En esta ocasión el método iterativo mencionado anteriormente consta de un tercer paso, en el que se para composite se encuentra el valor de x_m ($x_p = 1 - x_m$) que de una mejor aproximación a los valores experimentales de $A(\lambda)$ en las tres ecuaciones para cada λ . El hecho de que los valores de x_m también convergieran, además hacia valores próximos a los determinados por TGA (capítulo II, sección 3.2.7.2, Tabla 7), es indicativo de la validez del método. Para descartar la posibilidad de haber obtenido valores no óptimos (que correspondieran a mínimos locales del ajuste por mínimos cuadrados) y para corroborar los resultados se realizaron los pasos iterativos mencionados anteriormente escogiendo diferentes valores arbitrarios de las variables y comprobando que en tras sucesivas iteraciones los parámetros convergía a los mismos valores en todos los casos.

ANEXO III: CONDUCTIVIDAD A BAJA TEMPERATURA EN LOS COMPOSITOS nf-PANI/MWCNT

El modelo conocido como *variable range hopping* (VRH) es corrientemente empleado para explicar la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura en sistemas desordenados, especialmente a baja temperatura. Este modelo, inicialmente desarrollado para materiales semiconductores dopados poco cristalinos, asume que el transporte de cargas se produce mediante ‘saltos’ (superando una determinada barrera energética¹) entre determinadas zonas localizadas del material distribuidas aleatoriamente. Este transporte en forma de ‘saltos’ (de ahí la expresión *hopping*) es activada térmicamente, razón por la cual se manifiesta más claramente a baja temperatura. El transporte eléctrico a escala macroscópica en estas condiciones se produce porque existe una red de percolación que conecta las mencionadas zonas localizadas (de mayor conductividad) a través del material. El modelo VRH se ha aplicado con éxito explicando el comportamiento eléctrico de semiconductores orgánicos como la propia PANI, y también de materiales nanoestructurados como los nanotubos de carbono y nanocomposites de los mismos. Según estudios previos el transporte eléctrico en composites PANI-MWCNT también parece seguir el modelo VRH.² La dependencia de la conductividad eléctrica σ con la temperatura es descrita por la expresión:

$$\sigma(T) = \sigma_{0T} \cdot e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p} \quad (1)$$

Donde σ_{0T} es el valor de conductividad eléctrica extrapolado a 0 K, T_0 es la denominada temperatura característica y el valor del exponente p es indicativo de la dimensionalidad de la red de conexiones a través de las que circula la corriente. Según el modelo VRH $p = 1/(1 + d)$, siendo d la dimensión del sistema. El valor de p se puede determinar a través de la energía de activación reducida W :³

$$W(T) = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln T} \quad (2)$$

¹ habitualmente debida a la existencia de una resistencia de contacto entre partículas conductoras.

² Long, Y.; Chen, Z.; Zhang, X.; Zhang, J.; Liu, Z., "Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites". *Applied Physics Letters* **2004**, 85 (10), 1796-1798

³ Menon, R.; Yoon, C. O.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Cao, Y., "Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition". *Physical Review B* **1993**, 48 (24), 17685-17694

Representando los valores de W (obtenidos a partir de las medidas de conductividad) frente a la temperatura T en escala doble logarítmica los puntos se ajustan a una recta. De la pendiente de esta recta (Figura 1) se obtiene precisamente el valor de p , dado que si se cumple el modelo VRH, introduciendo la expresión (1) en la ecuación (2) se obtiene que:

$$W(T) = p \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^p \quad (3); \text{ y por lo tanto: } \ln W = -p \cdot \ln T + \ln p \cdot T_0^p \quad (4)$$

Los valores obtenidos de p para muestras comprimidas de MWCNT, nf-PANI, y tres de los composites nf-PANI/MWCNT se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1: relación entre las conductividades a 300 K y 5 K y valores de los exponentes p calculados.

Muestra	$(\sigma_{300\text{K}}/\sigma_{5\text{K}})$	Exponente p
nf-PANI	$1,1 \times 10^7$	0,51
nf-PANI/5M	$1,2 \times 10^5$	0,40
nf-PANI/10M	$1,8 \times 10^4$	0,37
nf-PANI/30M	$5,9 \times 10^2$	0,34
MWCNT	1,3	--

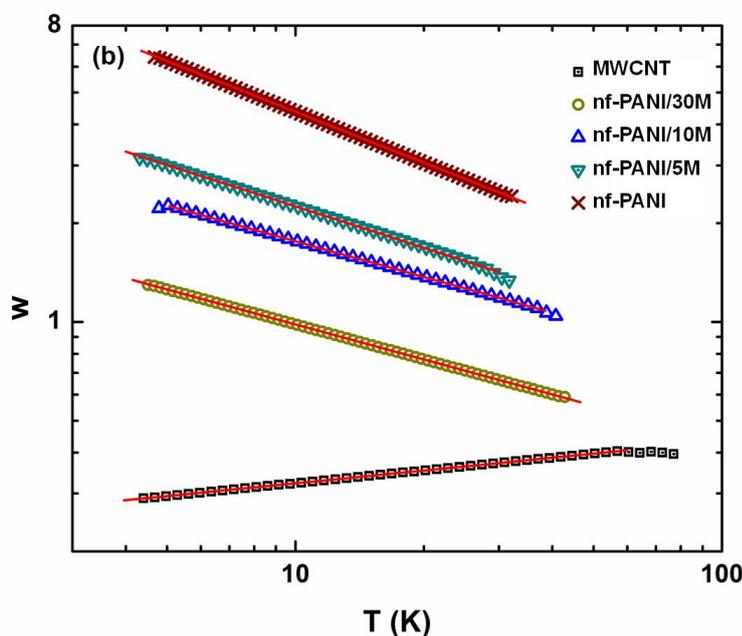


Figura 1: Representación en escala doble logarítmica de la energía reducida de activación frente a la temperatura. A partir de la pendiente de las rectas dibujadas se obtienen los valores del exponente p .

El comportamiento de la muestra de MWCNT a bajas temperaturas es metálico, mientras que en nf-PANI y los composites predomina el carácter semiconductor propio de la PANI.

Como se puede apreciar el valor de $p \approx (1/2)$ para nf-PANI se ajusta a un mecanismo VRH monodimensional (1D), mientras que al aumentar la cantidad de nanotubos en los composites el valor de p se aproxima al $(1/3)$ correspondiente a un mecanismo VRH bidimensional (2D). Este hecho es claramente indicativo de una mayor conectividad establecida por los nanotubos en los composites. La presencia de MWCNT incrementa la densidad de contactos (contactos PANI-MWCNT y MWCNT-MWCNT) a través de los cuales puede circular la corriente eléctrica. El carácter metálico de los MWCNT se refleja en la poca variación de conductividad eléctrica que experimenta la muestra al bajar a temperaturas cercanas al cero absoluto. El cociente entre la conductividad a 300 K y 5 K disminuye al aumentar la cantidad de MWCNT en los composites, evidenciando la contribución de los MWCNT en el mecanismo de conducción eléctrica.

También se realizaron medidas de conductividad eléctrica con corriente alterna a baja temperatura. Se registró la conductividad de las muestras a 20 K a diferentes frecuencias, en la Figura 2 se muestran los resultados de conductividad normalizada ($\sigma(\omega)/\sigma_0$, siendo σ_0 la conductividad en corriente continua de cada muestra en este caso a 20K) frente a la frecuencia de la corriente alterna. Se aprecia que la conductividad se mantiene más o menos constante a bajas frecuencias y aumenta a partir de ciertos valores de frecuencia, que son más altos cuanto mayor es el contenido de MWCNT en el composite. Se puede definir la frecuencia característica del comienzo de este aumento como ω_0 , a la que se cumple que $\sigma(\omega_0) = 1,1 \cdot \sigma_0$.⁴ En la Tabla 2 se muestran los valores de ω_0 obtenidos a 20 K.

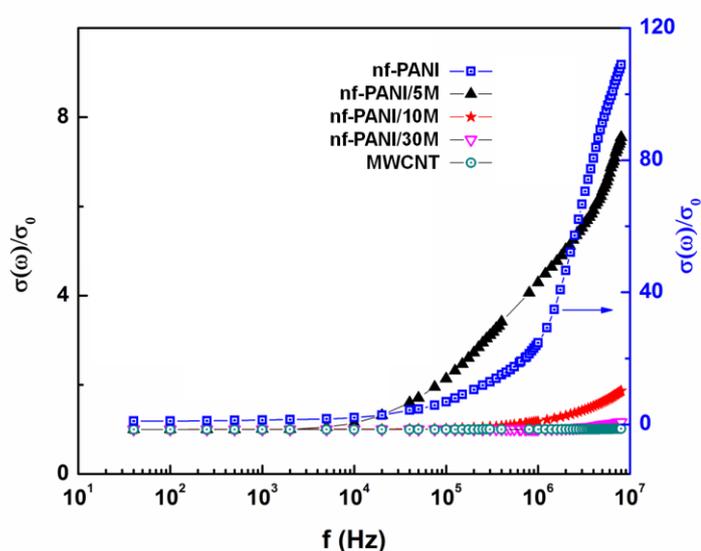


Figura 2: representación de la conductividad normalizada frente a la frecuencia de la corriente alterna. Por motivos de escala los datos de nf-PANI se representan en un segundo eje dibujado a la derecha.

⁴ Kilbride, B. E.; Coleman, J.; Fraysse, J.; Fournet, P.; Cadek, M.; Drury, A.; Hutzler, S.; Roth, S.; Blau, W. J., "Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films". *Journal of Applied Physics* **2002**, 92, 4024-4030

Tabla 2: valores de la conductividad en corriente continua (σ_0) y la frecuencia característica (ω_0) de los materiales.

muestra	σ_0 a 20 K (S/cm)	ω_0 a 20 K (rad/s)
nf-PANI	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^2$
nf-PANI/5M	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^3$
nf-PANI/10M	$9,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^6$
nf-PANI/30M	0,11	$3,2 \times 10^7$
MWCNT	2,12	$\gg 10^8$

Estos resultado también encajan con la hipótesis de que los MWCNT forman una red de conducción de la corriente eléctrica de menor resistencia que la ofrecida por la PANI, lo cual se hace patente a bajas temperaturas. En los medidas de conductividad realizadas en corriente alterna los transportadores de carga realizan un movimiento oscilatorio (se mueven en un sentido y a continuación en el opuesto al variar el sentido del campo eléctrico) que sigue la frecuencia de la corriente alterna. En un material que responde al modelo VRH a frecuencias relativamente bajas los transportadores de carga recorren distancias largas, y realizan un determinado número de 'saltos' entre contactos resistivos, con lo cual los valores de conductividad son similares a los obtenidos con corriente continua. La situación cambia cuando la frecuencia es lo suficientemente alta para que los transportadores de carga puedan oscilar en un espacio más reducido que la distancia existente entre dos contactos resistivos. En esta situación al evitarse la necesidad de realizar 'saltos' para transportar la corriente alterna la conductividad medida del material se incrementa al superar la frecuencia característica. En los materiales compuestos estudiados se aprecia que al aumentar el contenido de MWCNT se incrementa el valor de ω_0 (aquí indicativo de cuando se empieza a incrementar el valor de conductividad). Un valor de ω_0 más alto es representativo de una menor distancia entre contactos resistivos, es decir, de una red más densa de contactos entre partículas conductoras, en este caso nanotubos (a través de los cuales pasa la mayor parte de la corriente a bajas temperaturas).

ANEXO IV: SUPERCONDENSADORES

Introducción: condensadores electroquímicos de doble capa.

Los llamados supercondensadores (*supercapacitors* o '*supercaps*'), ultracondensadores (*ultracapacitors*, *ultracaps*) o condensadores electroquímicos de doble capa (*electrochemical double layer capacitors*, EDLC) constituyen una clase de dispositivos de almacenamiento de energía adecuados para un rápido almacenamiento y liberación de energía eléctrica.¹ En relación con otros dispositivos de almacenamiento de energía, los EDLC tienen unas características intermedias entre los condensadores tradicionales y las baterías electroquímicas. Comparados con los condensadores tradicionales* los EDLC poseen una mayor energía específica, es decir, son capaces de almacenar mucha mayor cantidad de energía eléctrica por unidad de masa de dispositivo (de ahí el prefijo de super- o ultra-). Los supercondensadores, si bien tienen una menor energía específica que las baterías, tienen una mayor potencia específica (comparando con una batería del mismo peso en un EDLC una misma cantidad de energía puede ser cargada y descargada en mucho menor tiempo, o bien un EDLC puede suministrar la misma potencia eléctrica que una batería pero con menor peso) y ofrecen un mayor número de ciclos útiles de carga-descarga. En la Figura 1 se muestra en el típico diagrama de Ragone[†] cómo los supercondensadores abarcan el 'espacio' existente entre las baterías y los condensadores, cubriendo varios órdenes de magnitud tanto de energía específica como de potencia específica debido a la amplia variedad de diseños posibles.²

La configuración típica de un supercondensador es en cierto modo similar a las de las baterías electroquímicas: dos electrodos (de alta porosidad) en contacto con un electrolito, con una membrana separadora permeable a los iones situada entre ambos. Por otra parte al igual que los condensadores tradicionales los EDLC almacenan energía mediante la separación de cargas opuestas. En el caso de los EDLC la separación de cargas se produce en la interfase entre la superficie del electrodo (con carga neta de un signo) y el electrolito adyacente (con una mayor concentración de iones del signo opuesto, formando la

* Los condensadores 'clásicos' son construidos a partir de dos conductores separados por un material dieléctrico, estos dispositivos almacenan energía eléctrica al establecerse una diferencia de potencial entre ambos conductores generándose un campo eléctrico estático en el material dieléctrico.

† En estos diagramas se representa la potencia específica frente a energía específica (o viceversa), normalmente en escala logarítmica, de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía.

¹ Conway, B. E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological Applications*. Springer: New York (EE.UU.), 1999.

² Winter, M.; Brodd, R. J., "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?". *Chemical Reviews* **2004**, *104* (10), 4245-4270

mencionada "doble capa eléctrica" formada por una capa compacta adyacente a la superficie del electrodo y por una capa difusa más externa según el modelo de Stern).

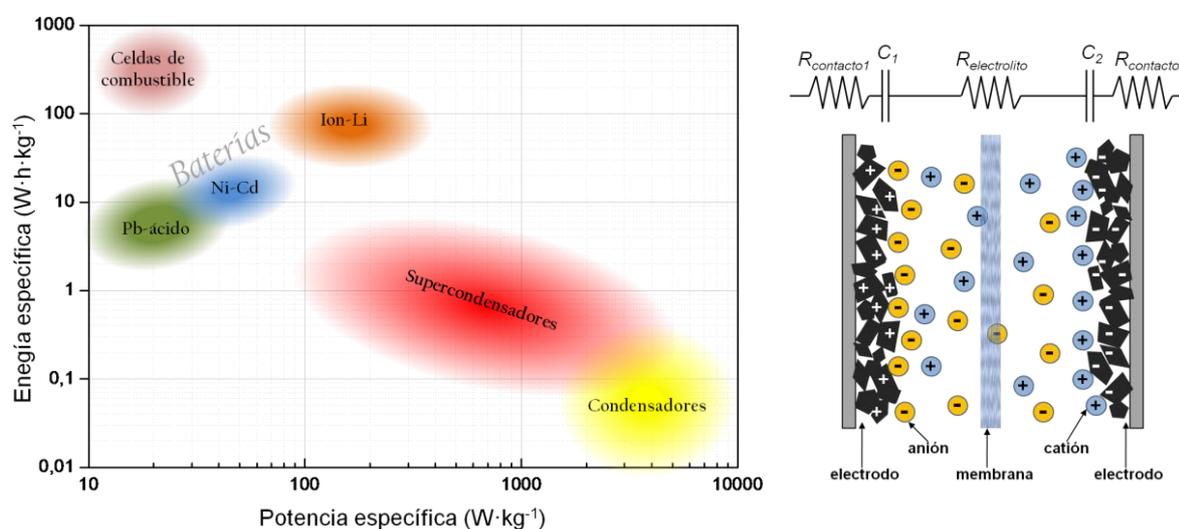


Figura 1: [Izquierda]: diagrama de Ragone comparando potencia y energía específica de varios tipos de dispositivos de almacenamiento de carga. [Derecha]: representación esquemática de los componentes de un supercondensador.

La magnitud característica de un condensador es su "capacidad" definida como el cociente entre la cantidad de carga separada y la diferencia de potencial eléctrico, la unidad S.I. es el faradio (F, culombio por voltio). Dado que existen dos electrodos y por lo tanto dos interfases un supercondensador típico como el mostrado esquemáticamente en la Figura 1 se puede considerar formado por dos condensadores dispuestos en serie*. La mayor capacidad por unidad de masa de los EDLC respecto a los condensadores tradicionales† se debe a dos factores: la mayor área de relativa en la que se produce esta separación de cargas, a causa de la gran porosidad de los electrodos, y la menor distancia de separación entre las cargas (distancia efectiva de unos pocos nanómetros) respecto a la separación existente en los condensadores tradicionales (varias micras).

Los EDLC pueden estar basados exclusivamente en este fenómeno de formación de doble capa eléctrica entre los electrodos y el electrolito, pero también se producen supercondensadores en los que el material del electrodo además es capaz de experimentar reacciones redox reversibles de modo que parte de la energía eléctrica almacenada en los mismos se debe a procesos electroquímicos como sucede en las baterías. Gran parte de la

* La capacidad de un supercondensador es siempre menor que la capacidad de los electrodos por separado, dado que para dos condensadores en serie se cumple la relación $1/C_{\text{tot}} = 1/C_1 + 1/C_2$, aquí C_1 y C_2 las capacidades de los dos electrodos que forman el EDLC. Esto es relevante ya que en muchos casos en artículos publicados se dan valores de capacitancia de un sólo electrodo y no del condensador entero cuya capacidad sería como máximo de la mitad de ese valor.

† La capacidad es directamente proporcional al área y la constante dieléctrica, e inversamente proporcional a la distancia de separación de las cargas.

capacidad ofrecida por estos supercondensadores no es auténtica capacidad de origen electrostático sino de origen electroquímico a la que se denomina 'pseudocapacidad'. Entre los materiales más empleados como electrodos en este tipo de supercondensadores están diversos óxidos de metales de transición y polímeros conductores.

Los electrolitos contenidos en un EDLC suelen ser disoluciones acuosas que tienen como ventajas un bajo coste y una baja resistividad (la resistividad del electrolito contribuye a la resistencia interna del condensador, un factor que limita la potencia ofrecida por el mismo), como contrapartida el voltaje de operación del condensador se encuentra restringido a valores ligeramente superiores a 1 V, debido a la descomposición del electrolito o de la propia agua a voltajes más altos. Puesto que tanto la carga total ($Q = C \cdot V$) como la energía ($E = (1/2) \cdot C \cdot V^2$) almacenable en un condensador dependen de su voltaje de operación se han desarrollado supercondensadores con electrolitos no acuosos (en disolventes orgánicos o líquidos iónicos) capaces de funcionar a voltajes superiores a 2,5 V. Como electrodos en los EDLC se emplean materiales con alta conductividad, ligeros, buena resistencia a la corrosión y a los cambios de temperatura, bajo coste y una alta superficie específica. Los materiales carbonosos de alta superficie específica (carbones activos, negro de carbono, aerogeles de carbono, fibras de carbono, etc.) cumplen estos requisitos y son comúnmente empleados en los EDLC. También se han empleado nanotubos de carbono como electrodos, que a pesar de tener todavía un coste relativamente alto resultan materiales muy prometedores debido a su alta conductividad eléctrica y superficie específica.

Los polímeros conductores son empleados en los electrodos de EDLC para aumentar la capacidad de los mismos (pseudocapacidad) normalmente en combinación con los mencionados materiales carbonosos para incrementar la superficie específica del composite. La polianilina es el CP más estudiado para su aplicación en estos dispositivos debido a su bajo coste y fácil de preparación. En el trabajo presentado a continuación se ensayaron los materiales compuestos nf-PANI/MWCNT como electrodos en supercondensadores de fabricación casera, con la intención de demostrar la aplicabilidad de este tipo de dispositivos.

Montaje de los dispositivos

El montaje de los dispositivos se pergeñó para resultar lo más simple y barato posible, y no se realizó ningún estudio paramétrico para optimizar la configuración de los

supercondensadores fabricados. Cada dispositivo se compone de dos electrodos idénticos, membrana separadora entre ambos y cierta cantidad de electrolito acuoso. Los electrodos se prepararon del siguiente modo:

- Se corta un trozo de "celo" (cinta adhesiva transparente) de iguales dimensiones.
- Se corta una tira rectangular de papel de aluminio de 1 cm de anchura, que se pega en la parte adhesiva del cello como se muestra en la Figura 2.
- Se deposita cierta cantidad de material a partir de dispersión acuosa, los materiales empleados fueron: MWCNT (arco eléctrico, ICB), *nf*-PANI y *nf*-PANI/30M. La deposición se realizó por simple drop casting. Algunas de las deposiciones se realizaron a partir de mezclas de PAA + material en proporción 1:1 en peso.

Tras preparar los electrodos estos se impregnaron con la disolución de electrolito (1M de KNO_3 en agua), se colocó un trozo cuadrado de filtro (Omnipore® de Micropore, filtro hidrofílico de policarbonato, $3\mu\text{m}$ de tamaño de poro) de $1,2 \times 1,2$ cm sobre un electrodo empapado de modo que los bordes del cuadrado queden adheridos al cello. A continuación se monta dicho electrodo sobre otro electrodo sin membrana superponiendo las zonas depositadas con material tal y como se indica en la figura. Finalmente se sella firmemente el dispositivo aprovechando la adhesivo del celo*. Los dispositivos preparados de este modo presentan la ventaja de ser ligeros, flexibles y resistentes en las condiciones de uso habituales.

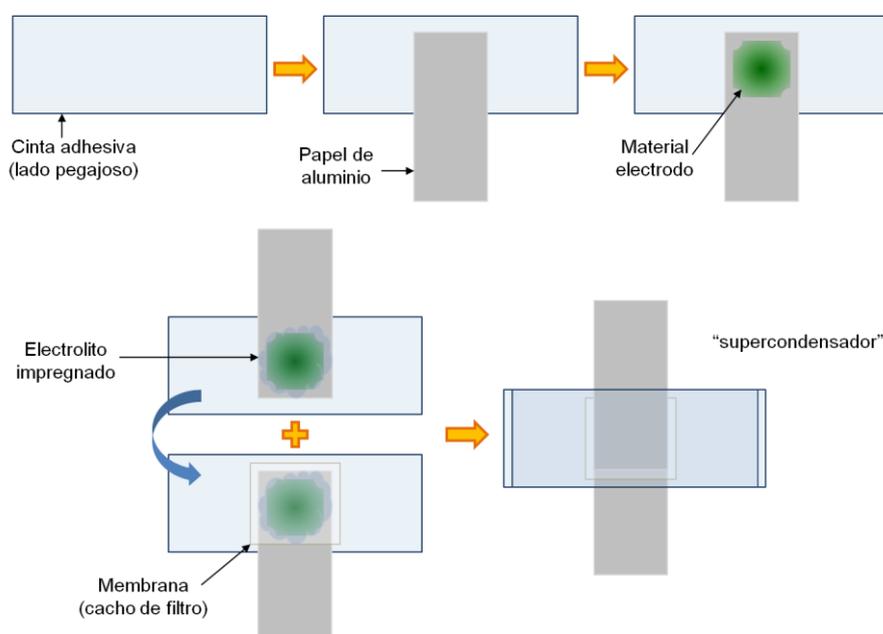


Figura 2: pasos de montaje de los supercondensadores de baratillo comentados en esta sección.

* Si el cierre es lo suficientemente bueno, y gracias al carácter hidrofóbico del acetato de celulosa de la cinta del celo, se consigue crear un compartimiento estanco en el que no se aprecian ni pérdidas de líquido ni la entrada de aire en forma de burbujas.

Caracterización de los dispositivos

Voltamperometría cíclica

En este método se efectúan sucesivos barridos entre dos valores de potencial a una ritmo de incremento de potencial constante, alternando el sentido de los barridos consecutivos. La diferencia de potencial se aplica entre los dos electrodos del condensador, se mide la intensidad de corriente que circula por el dispositivo, y se representan los resultados en un diagrama $I-V$ (voltamograma). Para un condensador ideal, que mantuviera un valor de capacidad constante independiente del voltaje, la curva representada tendría un aspecto rectangular y simétrico respecto al eje de $I = 0$ (es decir, el dispositivo se carga o descarga a un valor de intensidad constante). La capacidad de un condensador puede obtenerse a partir de las medidas de voltametría cíclica, ya que:

$$C = \frac{dQ}{dE} = \frac{dQ}{dt} \frac{dt}{dE} = I \frac{dt}{dE} = \frac{I}{v}$$

Siendo C la capacitancia (F), Q la carga almacenada (C), E el potencial eléctrico (V), I la intensidad de corriente en un barrido (A), t el tiempo (s) y v la velocidad de variación de potencial con el tiempo (dE/dt , V/s). Dado que en los voltamogramas de condensadores reales el valor de I (y por tanto el valor de C) no es constante a lo largo de un barrido de potencial el valor de capacidad se puede dar como el cociente entre el valor promedio de la intensidad en el barrido \bar{I} y la velocidad del barrido v :

$$C = \frac{\bar{I}}{v} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{(E_2 - E_1)v}$$

teniendo en cuenta que $E_2 = E_1 + vt$ y $dE = vdt$ (siendo t el tiempo de barrido):

$$C = \frac{v \int_0^t I(t) dt}{v(E_2 - E_1)} = \frac{\int_0^t I(t) dt}{(E_2 - E_1)}$$

Las medidas se realizaron con un potenciostato/galvanostato (Microhm μ AutolabIII), con un electrodo del dispositivo conectado a la entrada de electrodo de trabajo (WE) y el otro a la entrada de contraelectrodo (CE) y de referencia (RE). Las voltametrías se realizaron a diferentes velocidades de barrido v , dando como resultado curvas de aspecto más o menos rectangular siendo el área encerrada por la curva (y por tanto el valor de la carga

almacenada y descargada en cada ciclo) proporcional a la velocidad de barrido. En la Figura 3 se muestran los voltamogramas a $v = 0,6 \text{ V/s}$ para los supercondensadores con nf-PANI, MWCNT y nf-PANI/30M, así como para las mezclas PAA : nf-PANI, PAA : MWCNT y PAA : nf-PANI/30M.

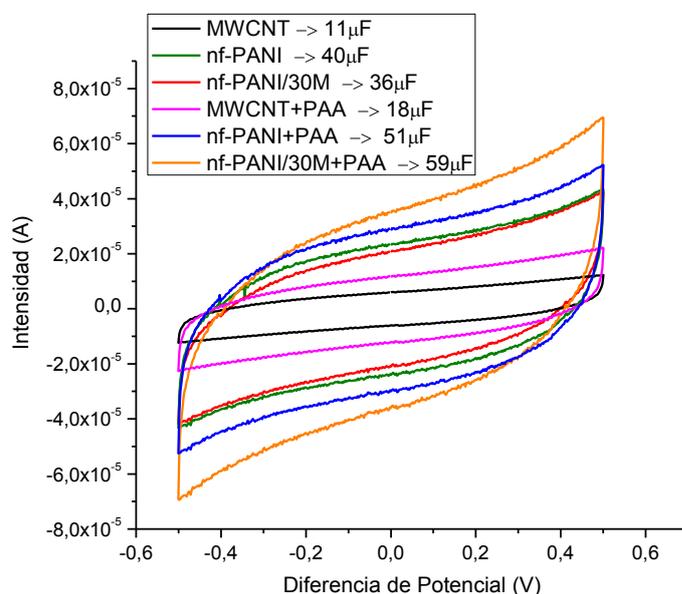


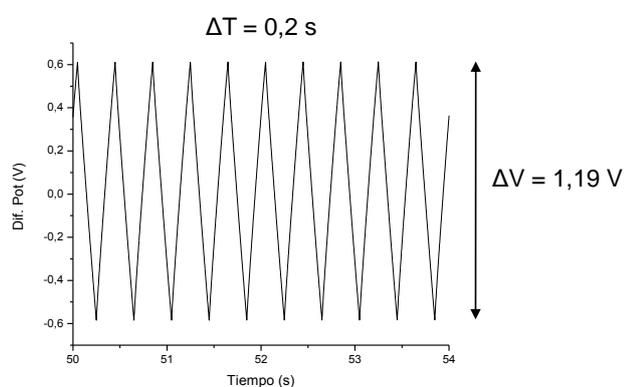
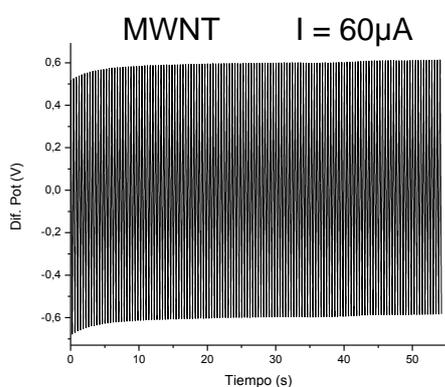
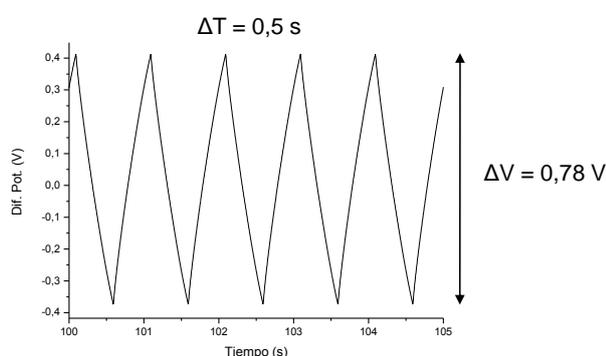
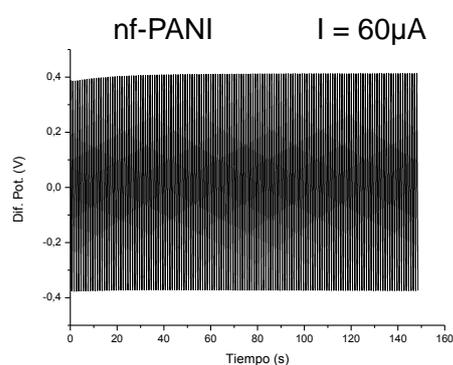
Figura 3: voltamogramas de los dispositivos, realizados entre 0,5 V y -0,5 V a 0,6 V/s. En la leyenda figuran los valores calculados de capacidad a partir de las curvas.

Carga y descarga galvanostática

Las medidas se realizaron también en un potenciostato/galvanostato (Microhm μ AutolabIII), con un electrodo del dispositivo conectado a la entrada de electrodo de trabajo (WE) y el otro a la entrada de contraelectrodo (CE) y de referencia (RE). En este tipo de medidas se controla la corriente que circula por el condensador, manteniendo una intensidad constante (modo galvanostático). Normalmente se realizan experimentos de carga/descarga, es decir se hace circular corriente a un valor de intensidad durante un determinado tiempo, cargando el condensador, y a continuación el condensador es descargado manteniendo el mismo valor de intensidad con la corriente circulando en sentido contrario. La diferencia de potencial entre los electrodos del condensador es registrada y representada frente al tiempo (cronopotenciometría), como en el caso de las voltametrías se pueden realizar numerosos ciclos sucesivos de carga y descarga y comprobar así la estabilidad con el uso del dispositivo. La capacidad puede calcularse fácilmente a partir de los datos obtenidos, ya que I es constante:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta E} = \frac{I \Delta t}{\Delta E}$$

En un condensador ideal (con un comportamiento puramente capacitativo) las curvas de carga y descarga serían líneas rectas, teniendo la gráfica de varios ciclos de carga y descarga un aspecto de dientes de sierra. El comportamiento de los dispositivos estudiados se acerca a ese comportamiento lineal para valores bajos de potencial, del que comienza a desviarse cuando la diferencia de potencial entre electrodos supera los 0,7 V. Las medidas se realizaron con un potenciostato/galvanostato (Microhm μ AutolabIII), con un electrodo del dispositivo conectado a la entrada de electrodo de trabajo (WE) y el otro a la entrada de contraelectrodo (CE) y de referencia (RE). En las siguientes figuras se muestran algunos de los resultados escogidos de las cronopotenciometrías, que cumplen la condición de no sobrepasar un valor absoluto de diferencia de potencial de 0,6 V por debajo del cual la respuesta de los supercondensadores estudiados es cercana a la de un condensador ideal (respuesta lineal).



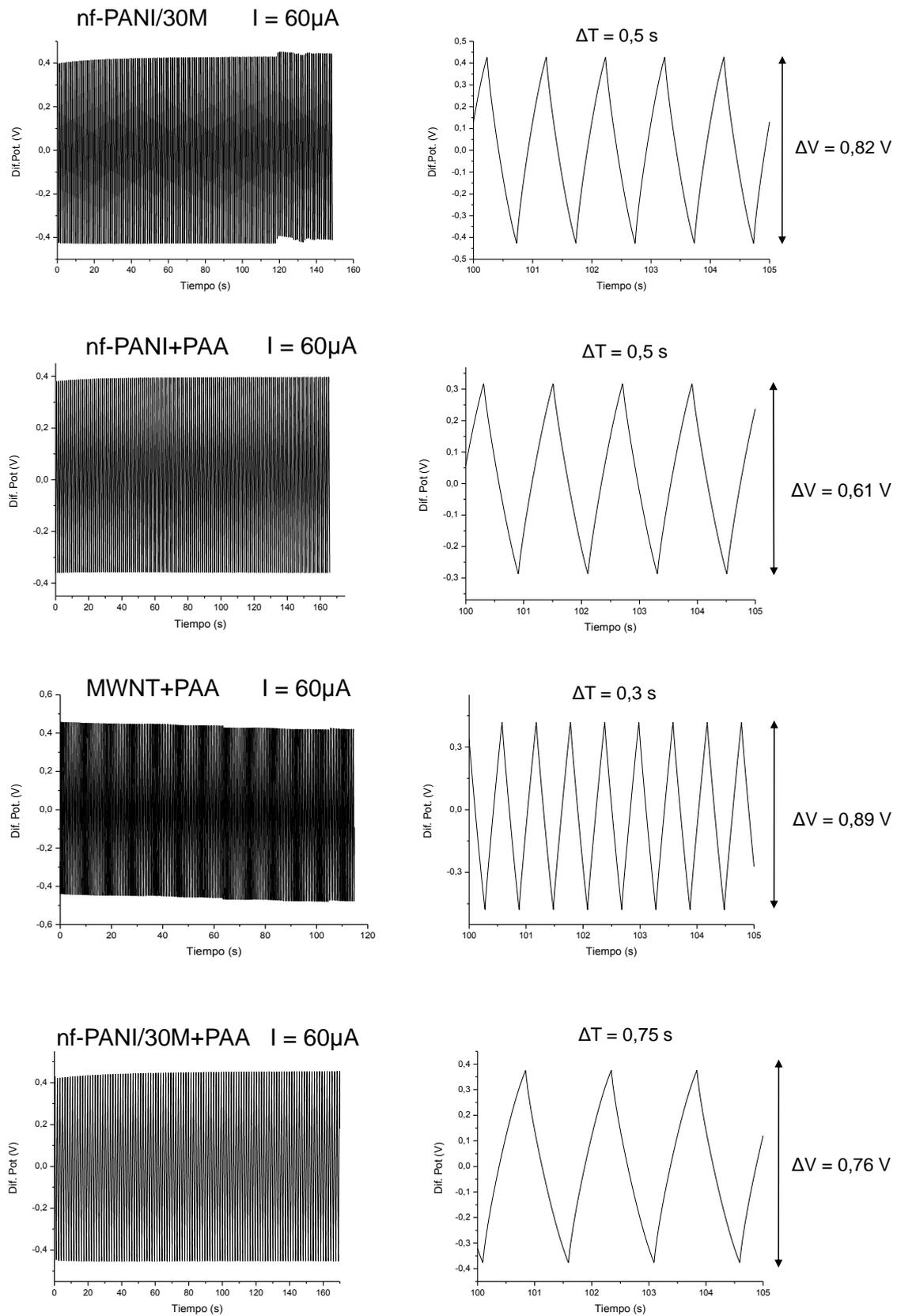


Figura 4: curvas de carga descarga realizadas a intensidad constante, el valor de la intensidad I se indica arriba a la izquierda, el periodo de carga / descarga ΔT se indica arriba a la derecha y la diferencia de potencial ΔV alcanzada en ese periodo se indica a la derecha.

Los valores calculados de capacidad por este método se muestran en la siguiente tabla junto con los valores obtenidos mediante voltametría cíclica.

Capacidad ➡	Carga–descarga	Volt. cíclica	Promedio
nf–PANI	38 μF	40 μF	39 μF
MWCNT	10 μF	11 μF	10 μF
nf–PANI/30M	36 μF	36 μF	36 μF
nf–PANI + PAA	49 μF	51 μF	50 μF
MWCNT + PAA	20 μF	18 μF	19 μF
nf–PANI/30M + PAA	59 μF	59 μF	59 μF

Como se puede apreciar los valores de capacidad obtenidos por los dos métodos concuerdan aceptablemente. Asimismo la estabilidad de respuesta de los dispositivos es demostrada por la poca variación de las curvas de carga–descarga a lo largo de numerosos ciclos (>200). Las implicaciones de la introducción de PAA en los valores de capacidad de estos dispositivos se comentan en la sección 3.5.2 del capítulo III.

ANEXO V: CELULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS SOBRE SUSTRATO TEXTIL

1. Principios de funcionamiento y fabricación de las células solares basadas en polímeros conductores

Una de las aplicaciones más prometedoras de los polímeros conductores o polímeros conductores (CP) es la de sustituir y/o complementar a los semiconductores inorgánicos utilizados actualmente en multitud de dispositivos electrónicos con el objetivo de reducir el coste de producción de los mismos. En este campo los CP no sólo ofrecerían ventajas económicas por su bajo coste como material de partida y sus facilidades de procesado, sino que también resultan más versátiles (mediante las posibilidades de la síntesis orgánica se pueden producir multitud de estructuras diferentes, por lo tanto polímeros con diferentes propiedades) y con su uso se amplían las posibilidades de diseño en la fabricación de dispositivos (se pueden producir dispositivos más ligeros, flexibles).

Cuando se dispone una capa de CP entre dos conductores con diferente función de trabajo su comportamiento electrónico es análogo al de un semiconductor inorgánico, es decir, cuando entre los contactos se aplica una diferencia de potencial de mismo valor absoluto pero distinto signo la corriente que atraviesa el dispositivo en un sentido u otro es diferente (si la diferencia entre la corriente entre los dos casos es suficiente se puede decir que el dispositivo es un diodo rectificador). En un dispositivo de este tipo, los transportadores de carga que circulan a través del CP (electrones y huecos moviéndose en sentidos opuestos) pueden producir fotones al encontrarse y neutralizarse (recombinación radiativa), fenómeno en el que se basa el funcionamiento de los LED. El fenómeno opuesto es la absorción de un fotón por parte del CP, que genera un denominado excitón, un estado excitado del CP en el que se ha creado una separación local de cargas (se crean tanto un electrón como un hueco). Este excitón puede sufrir varios procesos: puede 'decaer' emitiendo un fotón (fenómeno de fotoluminiscencia), decaer de modo no radiativo o disociarse en un electrón y hueco por separado. Este último proceso no es energéticamente favorable ya que supone la separación de cargas de signo opuesto. La separación de cargas que conlleva disociación del excitón se ve pues favorecida por la existencia de una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial puede ser provocada entre los contactos eléctricos; de este modo funcionan los fotodiodos, en los que al absorber fotones se generan excitones que a su vez generan portadores de carga con lo que disminuye la

resistencia (aumenta la intensidad de corriente) a través del dispositivo. En el caso de los dispositivos fotovoltaicos, en los que no se aplica ningún voltaje externo, la separación de cargas es favorecida por la diferencia de potencial inherente a las interfases entre los distintos materiales. En los dispositivos fotovoltaicos basados en polímeros conductores la separación de cargas inducida por la diferencia de potencial creada por la presencia de contactos con diferente función de trabajo resulta poco eficiente. La eficiencia de esta separación de carga fotoinducida aumenta enormemente con la presencia de compuestos orgánicos aceptores de electrones, de modo que la disociación del excitón se produzca en la interfase entre el polímero conductor y este aceptor, quedando el electrón y el hueco generados en diferentes fases (el electrón en el aceptor y el hueco en el polímero) lo cual además dificulta la recombinación de cargas. En una célula solar fotovoltaica el polímero conductor y el aceptor orgánico pueden disponerse formando dos capas sucesivas en contacto (configuración de doble capa o *double layer*) o formando una mezcla en la que las fases de polímero y aceptor se interpenetren (configuración llamada de *bulk heterojunction*). Las células solares basadas en CP con mayor rendimiento fabricadas hasta el momento emplean la configuración de *bulk heterojunction* en la que existe una gran área de interfase entre polímero y aceptor, donde se produce la separación de cargas fotoinducida con mayor eficiencia.¹

El C₆₀ (fullereno) y sus derivados son excelentes aceptores de electrones que también se comportan como semiconductores a través de los cuales los electrones pueden ser transportados. El compuesto aceptor más empleado para la preparación de células solares con CP es un derivado soluble del C₆₀ llamado PCBM (1-(3-metoxycarbonil)propil-1-fenil[6,6]C₆₁). Los polímeros conductores con los que se han obtenido células solares más eficientes en combinación con el PCBM son derivados del PPV como el MDMO-PPV (poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenileno)vinileno)) o derivados del politiofeno como el P3HT (poli(3-hexiltiofeno)). Una célula solar orgánica típica consta de una sucesión de capas:

- Un sustrato transparente (generalmente vidrio, también plástico) recubierto por una fina capa de ITO (óxido de indio y estaño, transparente en el visible y conductor eléctrico) que actúa como cátodo de la célula.
- Una capa delgada de PEDOT/PSS, depositada desde una disolución acuosa. Esta capa se introduce porque se forma un recubrimiento de menor rugosidad que la superficie de ITO

¹ Sun, S-S.; Sariciftci, N. S., *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials, and Devices (Optical Science and Engineering)*. CRC Press: Boca Raton, FL (EE.UU.), 2005.

sobre la que se deposita (lo cual reduce la probabilidad de ‘cortocircuitos’ que suceden cuando no se forma una capa continua del material activo sobre el ITO que lo recubre completamente y aísla eléctricamente del ánodo) que además tiene una alta transparencia en el visible y es un buen conductor de huecos.

–Una capa delgada de material activo, normalmente una mezcla de PCBM y polímero conductor procesada desde disolución (mediante *spin coating*, *screen printing*, *doctor blade*, *inkjet printing*...).

–Una capa de metal, normalmente aluminio depositado por evaporación térmica, que actúa como ánodo. Se suele depositar por evaporación térmica una pequeña cantidad de fluoruro de litio que por de alguna manera todavía desconocida mejora el rendimiento de la célula solar*.

En la caracterización habituales de las células solares se toman medidas de intensidad–corriente iluminándolas en condiciones estandarizadas que imitan la exposición a la radiación solar†. Cuando la célula no se encuentra iluminada la intensidad de corriente al no aplicar voltaje es nula, y al aumentar el voltaje la intensidad de corriente empieza a aumentar gradualmente al generarse transportadores de carga en el seno la capa activa. Al ser iluminada el dispositivo genera corriente eléctrica en ausencia de un voltaje aplicado, o lo que es lo mismo, cuando el circuito que conecta ánodo y cátodo tiene resistencia cero, al valor de esta intensidad se le denomina intensidad de cortocircuito (I_{SC} , *short circuit current*). En las mismas condiciones de iluminación si se aplica una diferencia de potencial la intensidad de la corriente disminuye (o lo que es lo mismo, si se aumenta la resistencia del circuito aumenta la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo) hasta que alcanza un valor igual a cero a un voltaje denominado voltaje de circuito abierto (V_{OC} , *open circuit voltage*). La Figura 1 muestra una las típicas curvas intensidad–voltaje de una célula solar en con y sin iluminación. La potencia eléctrica que proporciona el dispositivo viene dada por el producto $I \cdot V$, equivalente al área del rectángulo que encierra cada punto de la curva entre los ejes de ordenadas y abscisas. Existe un punto en esta curva en el que el valor del producto $I \cdot V$ es máximo, el denominado punto de máxima potencia (*mpp*, *maximum power point*) en el que $P_{max} = I_{mpp} \cdot V_{mpp}$. El factor de llenado o *fill factor* (FF) es el cociente entre la potencia máxima que ofrece el dispositivo y el producto entre V_{OC} y I_{SC} . El parámetro de mayor importancia práctica en una célula solar es su eficiencia de conversión fotovoltaica

* lo cual da una idea de lo mucho que queda por investigar para comprender el funcionamiento de este tipo de dispositivos.

† normalmente se emplea una potencia luminica de $1000\text{W}/\text{m}^2$ con una distribución espectral de intensidades que emula a la ofrecida por el sol cuando se encuentra situado en un ángulo de $48,2^\circ$ respecto al horizonte.

η , definida como el cociente entre la potencia eléctrica producida por la célula en el punto de máxima potencia y la potencia lumínica que alcanza el dispositivo P_{in} (energía de los fotones incidentes por unidad de tiempo)

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad \eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

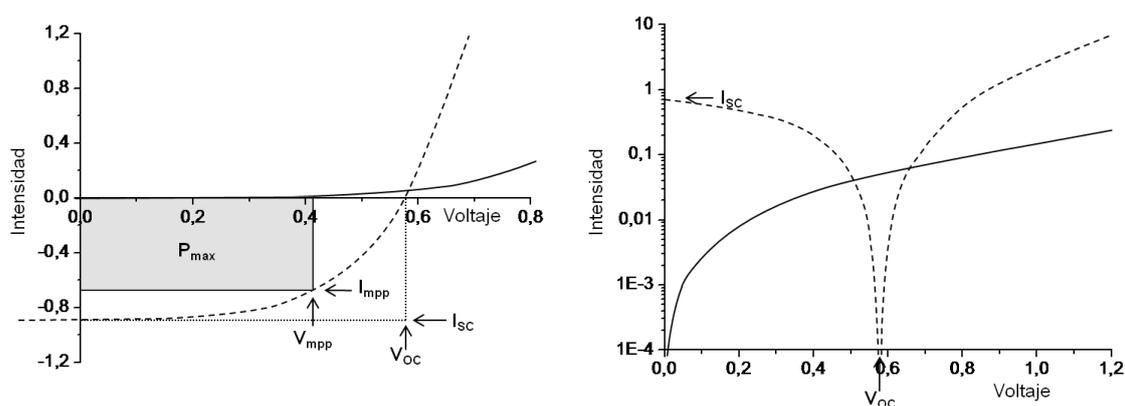


Figura 1: Izquierda: representación de las curvas I - V típicas de una célula solar en la oscuridad (línea continua) e iluminada (línea discontinua). Derecha: representación alternativa de las mismas curvas en una gráfica con escala logarítmica en el eje de ordenadas.

La eficiencia de conversión fotovoltaica de las células solares basadas en polímeros orgánicos es todavía baja (el actual récord es de un 8,3% obtenido en noviembre del 2010) en comparación con la de las células solares basadas en semiconductores inorgánicos (este tipo de células prácticamente copan el mercado, las células comerciales más comunes de silicio cristalino tienen eficiencias en torno al 15%, y las células de última generación están alcanzando valores superiores al 40%) o incluso con la de las células solares sensibilizadas por colorante (también conocidas como células Grätzel, de momento alcanzan valores de eficiencia en torno al 11%).

2. Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

Se prepararon células solares según dos modelos diferentes: la configuración clásica sobre un electrodo transparente de ITO/vidrio y una nueva configuración^{2,3} sobre sustrato plástico flexible de PP, material que también es empleado para producir fibras. En esta

² Bedeloglu, A.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N. S., "A flexible textile structure based on polymeric photovoltaics using transparent cathode". *Synthetic Metals* **2009**, *159* (19-20), 2043-2048

³ Bedeloglu, A. C.; Koeppe, R.; Demir, A.; Bozkurt, Y.; Sariciftci, N. S., "Development of energy generating photovoltaic textile structures for smart applications". *Fibers and Polymers* **2010**, *11* (3), 378-383

nueva configuración el sustrato es aislante por lo que se necesita una capa de material conductor que actúe como cátodo, que en este caso se trata de PEDOT/PSS o de una mezcla de PEDOT/PSS con nf -PANI/MWCNT.

2.1 Preparación de las células sobre sustrato de polipropileno flexible (dispositivos A y B)

Como sustrato se emplearon tiras de polipropileno opaco (PP textil de color negro, suministrado por la empresa Sunjüt A.S) de 0,4 cm de anchura y 5 cm de longitud, previamente limpiadas mediante sonicación con isopropanol, metanol y agua destilada. Estas tiras fueron recubiertas por el método de *dip coating* con una dispersión comercial de PEDOT/PSS (dispositivo A) o bien con una dispersión de una mezcla de PEDOT/PSS y nf -PANI/30M 50:1 (dispositivo B, la mezcla fue preparada según se describe en el apartado 3.1.1 del capítulo III). El mencionado proceso de *dip coating* consistió en sumergir verticalmente el sustrato en la dispersión, extraerlo, dejar gotear el exceso de dispersión y dejar secar el sustrato empapado.* El secado de esta capa se completó calentando las tiras a 50°C durante 3 horas en atmósfera inerte. Por el mismo método de *dip coating* se depositó una capa de P3HT:PCBM (1:0,8) desde una disolución en clorobenceno (concentración de 27,5 mg/ml). Por último se depositó por evaporación térmica a vacío primeramente una 'capa' de fluoruro de litio (de sólo 0,7 nm de espesor y posteriormente una capa de 10 nm de aluminio, empleando una máscara de forma rectangular. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente la disposición de las capas en las células fotovoltaicas fabricadas sobre sustrato plástico flexible.

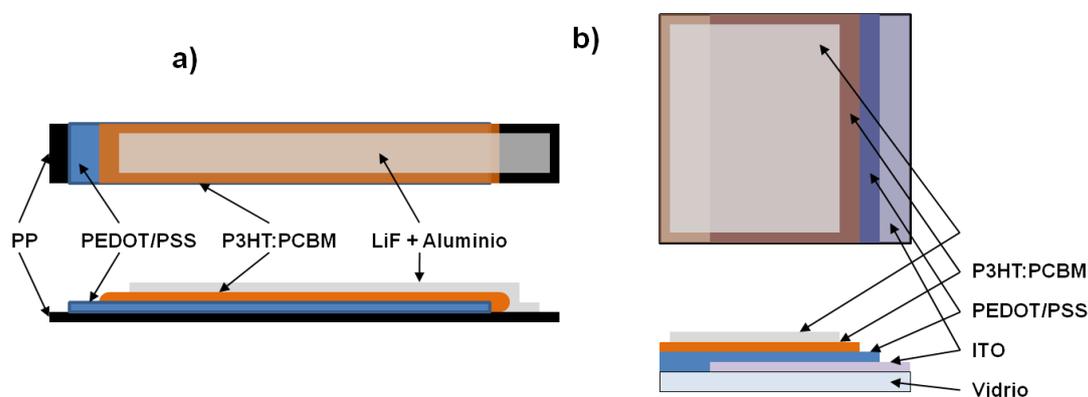


Figura 2: vista esquemática superior (arriba) y lateral (abajo) de las células solares preparadas en sustrato de PP (a) y de vidrio recubierto de ITO (b).

* sin más. Aunque no lo parezca el método resultaba reproducible.

2.2 Preparación de las células sobre sustrato de vidrio recubierto de ITO (dispositivos C y D)

Como sustrato se empleó vidrio recubierto de ITO (120 nm) recortado en trozos de 1,5 × 1,5 cm. Los sustratos fueron recubiertos con una máscara* y tratados con una mezcla ácida de HCl : HNO₃ : H₂O (4,6 : 0,4 : 5) para retirar la capa de ITO en las zonas no recubiertas por la máscara. Tras retirar la máscara los sustratos fueron lavados concienzudamente con detergente, metanol, isopropanol y agua destilada. La deposición de PEDOT/PSS (dispositivo C) o PEDOT/PSS : nf-PANI/30M (dispositivo D) se realizó por *spin coating* (2500 rpm, 40 segundos) secando esta capa durante 3 horas a 50°C en atmósfera inerte. Se depositó mediante *spin coating* (1500 rpm, 25 segundos) la capa activa de P3HT:PCBM (1:0,8) partiendo de una disolución en clorobenceno (concentración de 27,5 mg/ml). Por último se depositó por evaporación térmica a vacío primeramente una 'capa' de fluoruro de litio (de sólo 0,7 nm de espesor y posteriormente una capa de 10 nm de aluminio, empleando una máscara de forma cuadrada. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente la disposición de las capas en las células fotovoltaicas fabricadas sobre sustratos de vidrio.

3. Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

La respuesta voltaje-intensidad (curvas *I-V*) de las células fue medida mediante un instrumento Keithley SMU (*Source-Measuring Unit*) 236 en una caja seca (MB 200 de MBraun) en atmósfera de argón, iluminándose las células de ambos tipos por el lado del ánodo de aluminio (es decir, al revés del modo habitual en el que se ilumina a través del cátodo de ITO) mediante un simulador solar (K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH) en condiciones AM1.5 (100 mW/cm² de luz blanca). En la Figura 3 se muestran las curvas *I-V* para los dispositivos y en la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros característicos obtenidos a partir de estas medidas.

* las máscaras eran de celofán (tiras de acetato de celulosa con adhesivo) recortado al gusto, resiste el tratamiento ácido y es fácil de pegar y despegar.

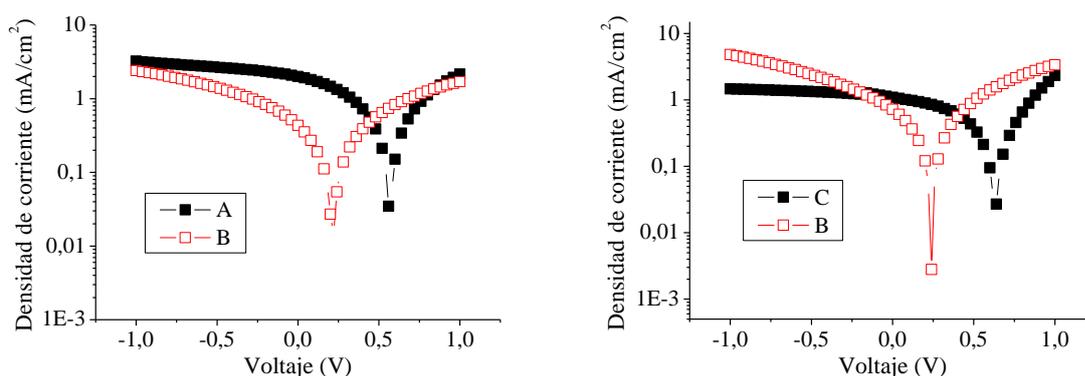
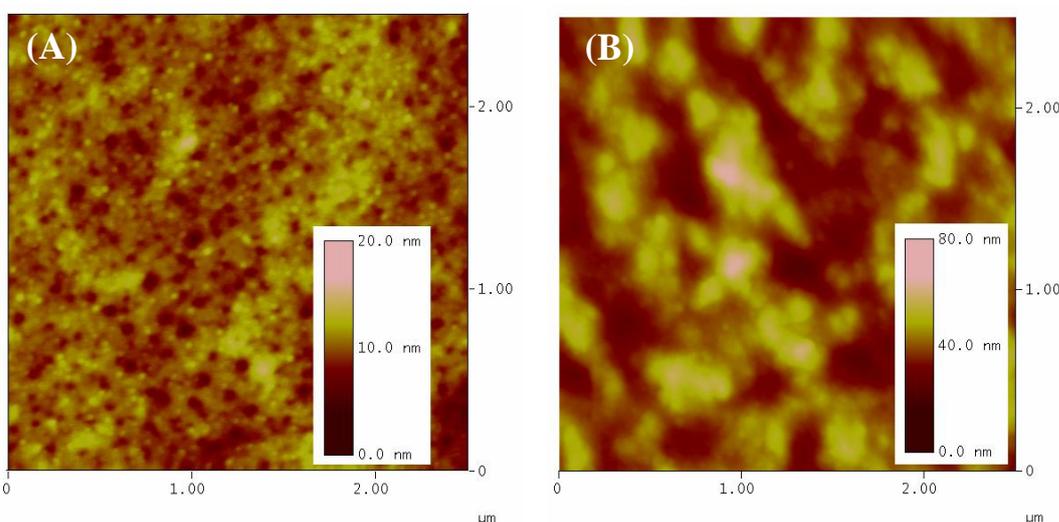


Figura 3: curvas intensidad–voltaje de los dispositivos fotovoltaicos estudiados.

Tabla I: valores de los parámetros representativos de los dispositivos obtenidos a partir de las medidas *I*–*V*.

dispositivo	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	<i>FF</i> (%)	η (%)
A	580	1,04	27,2	0,160
B	220	0,43	24,3	0,023
C	620	1,12	36,1	0,250
D	240	0,72	25,2	0,040

En la sección 3.1.2 del capítulo III se discuten brevemente las razones que motivan la menor eficiencia de las células producidas con la mezcla de PEDOT/PSS y nf–PANI/30M (esto también se refleja en los menores valores de V_{oc} , I_{sc} , y *FF*). La mayor rugosidad de la superficie (parte superior correspondiente al ánodo) de las células se confirma en las imágenes obtenidas por AFM (Microscopio Veeco Nanoscope DI 3100) mostradas en la Figura 4.



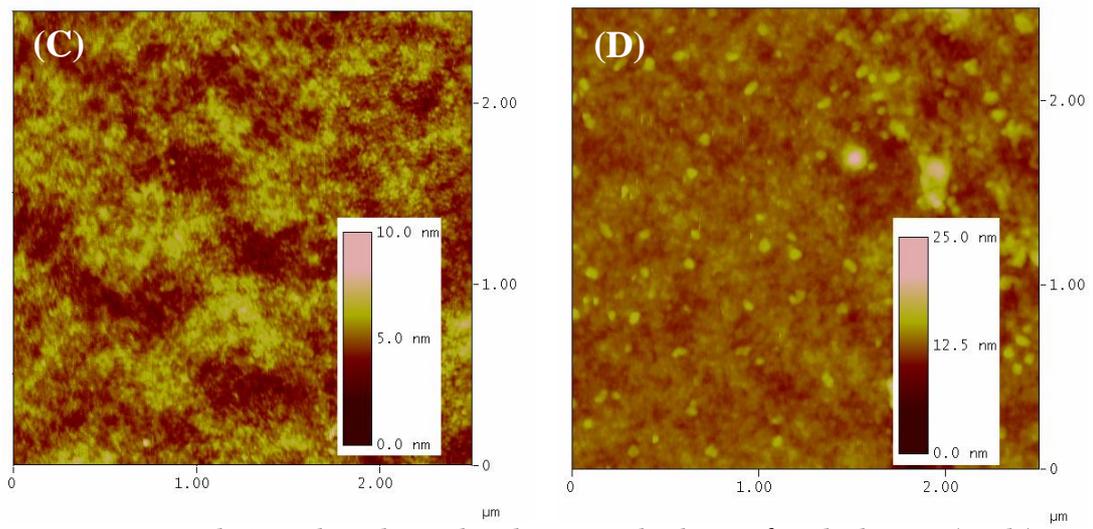


Figura 4: imágenes de AFM obtenidas en el modo *tapping* sobre la superficie de aluminio (ánodo) de los dispositivos.

ANEXO VI: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Jiménez, P.; Maser, W. K.; Castell, P.; Martínez, M. T.; Benito, A. M., "Nanofibrilar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration". *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30 (6), 418-422

Maser, W. K.; Jiménez, P.; Payne, N. O.; Shepherd, R. L.; Castell, P.; Panhuis, M. I. H.; Benito, A. M., "Nanofibrilar polyaniline/carbon nanotube composites: Aqueous dispersions and films." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2009**, 9 (10), 6157-6163

Jiménez, P.; Castell, P.; Sainz, R.; Ansón, A.; Martínez, M. T.; Benito, A. M.; Maser, W. K., "Carbon nanotube effect on polyaniline morphology in water dispersible composites." *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (4), 1579-1585.

Sangeeth, C. S. S.; Jiménez, P.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Menon, R., "Charge transport properties of water dispersible multiwall carbon nanotube-polyaniline composites." *Journal of Applied Physics* **2010**, 107 (10).

Bedeloglu, A.; Jiménez P.; Demir A.; Bozkurt Y.; Maser W. K.; Sariciftci N. S., "Photovoltaic Textile Structure Using Polyaniline/Carbon Nanotube Composite Materials" *The Journal of the Textile Institute*, accepted Sep. 2010; in press.

Vallés, C.; Jiménez, P.; Muñoz, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K., "Simultaneous Reduction of Graphene Oxide and Polyaniline: Doping Assisted Formation of a Solid State Charge-Transfer Complex" Submitted to *Journal of Physical Chemistry*.



instituto de carboquímica [CSIC]
Miguel Luesma Castán, 4
50018 Zaragoza (España)
www.icb.csic.es