



CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE NANOCOMPOSITOS DE GRAFENO Y POLIANILINA ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GRAPHENE AND POLYANILINE NANOCOMPOSITES

Daniela Dolores Hernández-Montes^{1(†)}, Beatriz Ruiz-Camacho¹,

Edgar Jiménez Cervantes Amieva¹, Rosalba Fuentes-Ramírez^{1*}.

¹ División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. *rosalba@ugto.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron materiales compuestos con matriz de Polianilina (PANI) y materiales gráfiticos como refuerzo. Los nanocompósitos polianilina-grafeno (PANI-GNO) fueron sintetizados por medio de polimerización oxidativa de la anilina (ANI) seguido de la reducción de óxido de grafeno (OGNO) con L-ácido ascórbico (L-AA). La conductividad eléctrica del nanocompósito PANI-GNO₂₁ fue de 6.71×10^{-4} S/cm.

Palabras clave: nanomateriales, nanocompositos, grafeno, polianilina.

ABSTRACT

In the present work, composite materials with polyaniline matrix (PANI) and graphite materials were developed. Nanocomposites polyaniline-graphene (PANI-GNO) were synthesized by oxidative polymerization of aniline (ANI) followed by graphene oxide (OGNO) reduction with L-ascorbic acid (L-AA). The electrical conductivity of PANI-GNO₂₁ nanocomposite was 6.71×10^{-4} S / cm.

Keywords: nanomaterials, nanocomposites, graphene, polyaniline.

INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento, el grafeno (GNO), (Geim and Novoselov 2007), ha jugado un papel importante en la investigación actual ya que presenta propiedades extraordinarias.

Su potencial aplicación en electrónica ha retado a los nanotubos de carbono, e incluso al silicio en la fabricación de nanocompuestos aplicados en



recubrimientos, sensores, dispositivos de almacenamiento, aplicaciones de energía, entre otros. Los nanocompuestos de grafeno tienen gran potencial.

Para obtener grafeno, se parte del grafito cristalino, que por el método modificado de Hummers se obtiene óxido de grafito (OG), que se exfolia por sonicación para producir óxido de grafeno (OGNO) y ser reducido a grafeno que es óxido de grafeno reducido (GNO). Existe una variedad de agentes reductores que pueden emplearse para la conversión de óxido de grafeno a grafeno. Un reactivo utilizado para lo anterior, fue la hidracina (N_2H_4) y el $NaBH_4$, sin embargo, por ser sustancias tóxicas y contaminantes, más recientemente y con el fin de favorecer la “química verde”, se han empleado agentes como etilenglicol, 1-butanol, vitamina C, hexametilentetramina (HMTA), etc. De éstos, la vitamina C o ácido L-ascórbico (L-AA), un antioxidante natural, agente amigable ambientalmente (Zhang y col. 2010), permite la desoxigenación del óxido de grafeno con una eficiencia comparable a la de la hidracina (Fernandez-Merino y col. 2010).

Los diferentes sistemas de nanoestructuras y nanomateriales de grafeno han encontrado un polo de desarrollo cuando son incorporados en una matriz polimérica para formar nanocompositos; en este contexto, se espera que en la polianilina (PANI), utilizada como matriz, al incorporarle nanomateriales de grafeno se generen cambios en las propiedades eléctricas de la matriz. Diversos trabajos se han enfocado al tema. Así, tenemos el estudio (Trinh Tung y col. 2011) de la formación de compuestos de PANI con hojas de grafeno, logrando que la conductividad eléctrica aumentara en un 5.0% en comparación con la de la PANI pura. Se reportó (Li y col. 2011) que nanofibras de PANI que recubren homogéneamente la superficie de nanohojas de grafeno, mejoran la transferencia de carga. Los autores atribuyen el excelente rendimiento no sólo al grafeno por su conductividad eléctrica y área superficial específica, sino también lo asocian con la actividad redox de las nanofibras de PANI ordenadas. Sus compuestos resultantes son materiales de electrodos prometedores para dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica de alto rendimiento.

En otro trabajo (Majumdar y col. 2011) se describe una técnica para producir películas



de polianilina cristalina sobre hojas de grafeno usando polimerización in situ mediante la oxidación-reducción de monómero de anilina (ANI) y óxido de grafeno, respectivamente, para fabricar una unión *p-n* de alta calidad en diodos

Compuestos de óxido de grafeno (GO) - polianilina (PANI) se sintetizaron mediante polimerización in situ de anilina en presencia de GO como oxidante, (Moghadam y col. 2014), dando como resultado compuestos altamente cristalinos y conductores. Se reportó que la mejor conductividad eléctrica del compuesto GO-PANI fue con la polimerización asistida por persulfato de amonio, que se da cuando es mayor la cristalinidad y / o injerto químico de PANI a GO.

Más recientemente, (Souza y col. 2017) fue propuesta la síntesis para producir químicamente nanocompuestos de grafeno / polianilina. El método se basa en reacciones químicas en las interfaces líquido-líquido que producen nanocompuestos en películas delgadas de polianilina mezclada con grafeno que son transferibles a otros sustratos, incluidos los plásticos: En este estudio presentan la construcción de un dispositivo de supercapacitor sólido, transparente y flexible a partir de este

nanocompuesto. Otro trabajo (Chen y colaboradores 2017) reporta la elaboración de composites de óxido de grafeno reducido / polianilina (rGO / PANI) a través de un método hidrotérmico seguido de polimerización in situ de anilina. Proponen que el GO se reduce exitosamente con anilina bajo condiciones alcalinas débiles y la PANI se deposita sobre las superficies de láminas de óxido de grafeno reducido (rGO). El efecto de rGO se optimiza ajustando las relaciones de masa de la anilina a GO para mejorar el rendimiento electroquímico de los compuestos de rGO / PANI.

La estructura emeraldina de la polianilina (PANI) es un polímero conductor estable al aire, ampliamente estudiado. Existen varias síntesis para la obtención de PANI, aunque principalmente suele obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en medio ácido. La síntesis química presenta la posibilidad de obtener grandes cantidades de polímero. La polimerización química de la ANI es una polimerización oxidativa que utiliza un agente oxidante tal como el persulfato de amonio, tricloruro férrico, dicromato potásico o peróxido de hidrógeno entre otros. Se trabaja en un baño agitado y termostatizado a bajas temperaturas, y



normalmente se agrega una cantidad equimolar de anilina y oxidante. Normalmente se trabaja en medio ácido. De esta forma se obtiene la PANI en estado emeraldina sal. Es posible realizar el paso de emeraldina sal a emeraldina base utilizando hidróxido amónico, pudiendo posteriormente volverla a dopar con una disolución ácida (Stejskal y Gilbert, 2002).

METODOLOGÍA

Para la síntesis del grafeno, primero se sintetizó óxido de grafito a partir de grafito cristalino (Sigma-Aldrich, 1-2 μm , grado electroquímico). Se utilizó el método modificado de Hummers que consistió en agregar 2 g de grafito, finamente pulverizado, en 46 ml de H_2SO_4 (marca Golden Bell) concentrado en un baño de hielo (0°C), con agitación continua (450 rpm). Después, se agregaron 6 g de KMnO_4 (Sigma-Aldrich) lentamente, manteniendo la temperatura $<20^\circ\text{C}$. En seguida, la reacción se agitó a 35°C por 2 horas, y después se diluyó lentamente con agua destilada y se dejó reaccionar la solución por 15 minutos con agitación. La reacción se terminó transfiriendo el sistema a un recipiente con 270 ml de agua destilada y 10 ml de

El presente trabajo presenta el desarrollo de nanocompositos de grafeno y polianilina, la cual es sintetizada químicamente. Se probaron distintos agentes de reducción para obtener grafeno y fue seleccionado uno de ellos, para medir como afectaba en el refuerzo a la matriz polimérica en lo que respecta a su conductividad eléctrica.

peróxido de hidrógeno (marca Reproquitin) al 30% para reducir el KMnO_4 residual. Finalmente, la mezcla se centrifugó a 2000 rpm a una temperatura de 18°C y se lavó con agua destilada hasta un pH cercano a la neutralidad. El producto obtenido se dejó secar a 65°C por no menos de 12 horas. Para obtener el óxido de grafeno a partir del óxido de grafito, éste se llevó a baño ultrasónico a una frecuencia de 50-60 kHz por 3 h, con una concentración de óxido de grafito y agua destilada 0.1 g/10 ml. El producto obtenido se secó a las mismas condiciones que el óxido de grafito.

El grafeno se sintetizó en dispersión acuosa partiendo de óxido de grafeno. Se preparó una dispersión de óxido de grafeno en agua destilada con una concentración de 1 mg de



óxido de grafeno /ml agua y se sonicó por 10 min. La dispersión homogénea se introdujo en un sistema a temperatura ambiente (24°C) por 24 h con agitación constante y 2 g de L-AA (Ácido L-ascórbico, C₆H₈O₆, Sigma Aldrich). La dispersión obtenida se lavó mediante centrifugado por 5 min a 3000 rpm hasta un pH cercano a la neutralidad. El precipitado resultante se secó por 24 h a 70-80°C. A esta síntesis se le denominó por sus condiciones L-AA / T_{amb} / 24 h como GNO₁. Además de esta síntesis, el grafeno se obtuvo también a través de otras 3 vías alternas, con el fin de comparar la conductividad eléctrica dada con refuerzo de grafeno obtenido con diferentes agentes reductores. A la síntesis L-AA (C₆H₈O₆) (Sigma Aldrich) / 95°C / 20 min se le denominó GNO₂. Con tetrahidroborato de sodio (NaBH₄) (Sigma Aldrich) / T_{amb} / 24 h, GNO₃ y con H₂ / 300°C / 24 h., GNO₄. En todas las rutas de reducción, el producto fue lavado y centrifugación a 10000 rpm con agua destilada y secado a 65°C para obtener grafeno reducido (GNO) en polvo.

Síntesis de nanocompositos PANI-GNO:

Se preparó una dispersión de OGNO en ácido clorhídrico (HCl, Jalmek 2M) con una concentración de 100 mg de OGNO2/50 ml

de HCl 2M en baño de hielo y agitación constante durante 10 min. Después se agregaron 25 mmol de anilina (4.56 mL) manteniendo temperatura baja y agitación constante. En seguida se gotearon lentamente 50 mL de solución 1M de persulfato de amonio (-APS- (NH₄)₂SO₄, Sigma Aldrich) dejando reaccionar entre 15 y 20 minutos para polimerizar bien la ANI. Finalmente se agregaron 2 g de L-AA a la solución para reducir el OGNO₁ a GNO₁ durante 24 h, temperatura ambiente (24°C) y agitación constante. La dispersión final se lavó mediante filtrado al vacío con agua destilada hasta un pH cercano a la neutralidad y secado a 60-70°C durante 24 h. Los análisis de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X con las siguientes especificaciones: PANalytical, X'PerfPro, No. Serie 2937, tensión máxima de 45 kV, intensidad máxima de 40 mA y radiaciones de Cu K α . Las micrografías de TEM se tomaron en un microscopio electrónico marca JEOL-2000-FX Electron Microscope, Modelo 1782, 125 kV.

El área superficial específica de los materiales se determinó mediante un equipo BELsorp, utilizando nitrógeno (N₂) como adsorbato. La determinación del área



superficial específica se realizó por el método de BET.

La conductividad eléctrica σ' , es la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica a su través. La conductividad es la inversa de la resistividad, ρ , y su unidad es el S/m (siemens por metro) y puede expresarse

$$\text{como: } \sigma' = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (1)$$

Donde, σ' representa la conductividad calculada, R es la resistencia medida, L y A

son las medidas de espesor y la superficie del material.

Para determinar la relación voltaje-corriente de un resistor de carbón, se construyó un circuito eléctrico con una fuente variable de voltaje, un amperímetro, un voltímetro y cables de conexión. Los experimentos se realizaron con multimetro digital Master tools, modelo MT-UANUSBSAT,

V_{cc} (200mV-600V), V_{ca} (2V-600V), $I_{cc,ca}$ (2mA-200mA). Las pastillas se prensaron a 5.5 TON, prensa NDN 120 kg, con peso de 0.3 g.

RESULTADOS

La nomenclatura usada para designar a los materiales sintetizados se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Asignación de claves y colores para los materiales sintetizados.

Material	Clave
Grafito	G
Óxido de Grafito	OG
Óxido de Grafeno	OGNO
Grafeno / L-AA / T_{amb} / 24 h	GNO ₁
Grafeno / L-AA / 95°C / 20 min	GNO ₂
Grafeno / NaBH ₄ / T_{amb} / 24 h	GNO ₃
Grafeno / H ₂ / 300°C / 24 h	GNO ₄
Polianilina	PANI
PANI (25 mmol de ANI) – grafeno / L-AA / T_{amb} / 24 h	PANI(2)-GNO ₁
PANI (10 mmol de ANI) – grafeno / L-AA / T_{amb} / 24 h	PANI(1)-GNO ₁
PANI (50 mmol de ANI) – grafeno / L-AA / T_{amb} / 24 h	PANI(3)-GNO ₁
PANI (75 mmol de ANI) – grafeno / L-AA / T_{amb} / 24 h	PANI(4)-GNO ₁



La Figura 1 muestra los resultados de los difractogramas de los materiales grafíticos, en los cuales se observan materiales con diferente grado de orden estructural; el pico de difracción a $25-26^\circ$ (2θ), correspondiente a la familia de los planos (002), que se desplaza hacia ángulos más bajos (por tanto, espaciados más altos) y se ensancha al aumentar el grado de desorden, y el pico a 45° corresponde a (100) y (101). Además de los picos antes mencionados resultan otros no característicos de las estructuras deseadas de los materiales grafíticos, lo que indica que el grafito no tiene un apilamiento de capas muy ordenado o tal vez tenga presencia de

otros materiales. Sin embargo, después de los tratamientos químicos y físicos al G, OG y OGNO se obtiene el difractograma del GNO con el pico característico a 25° que confirma su síntesis.

La técnica de DRX permite conocer el orden cristalino de los materiales. Para una mejor oxidación, se espera la desaparición total del pico localizado a los 26.4° lo que se asocia con la desaparición de la distancia interplanar de 3.4 \AA . La aparición de un nuevo pico a un ángulo de difracción menor, apunta claramente a una distancia interplanar mayor.

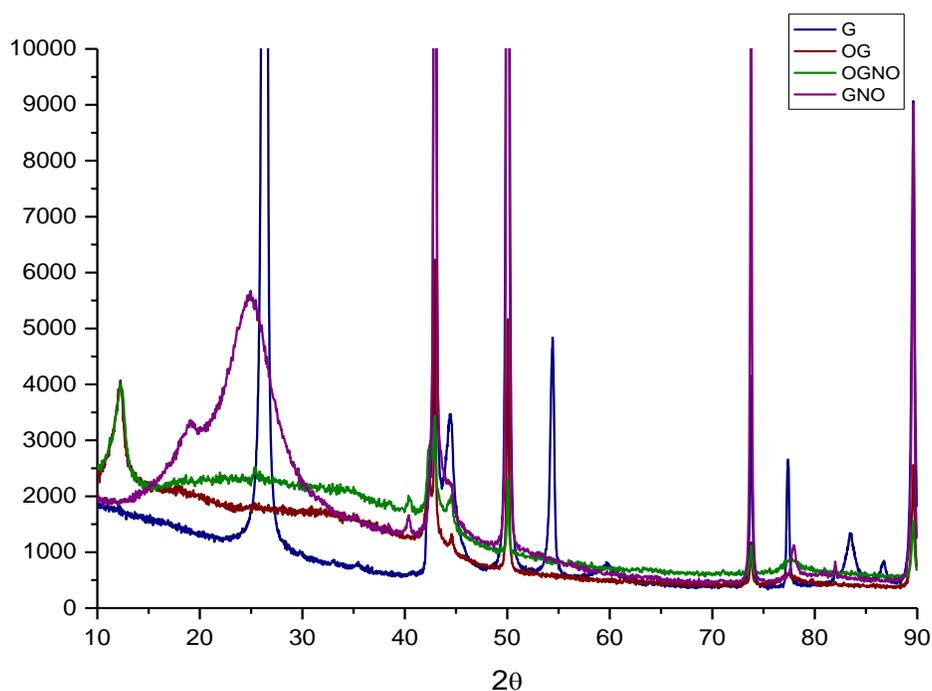


Figura 1: Difractogramas de materiales grafíticos derivados de grafito.

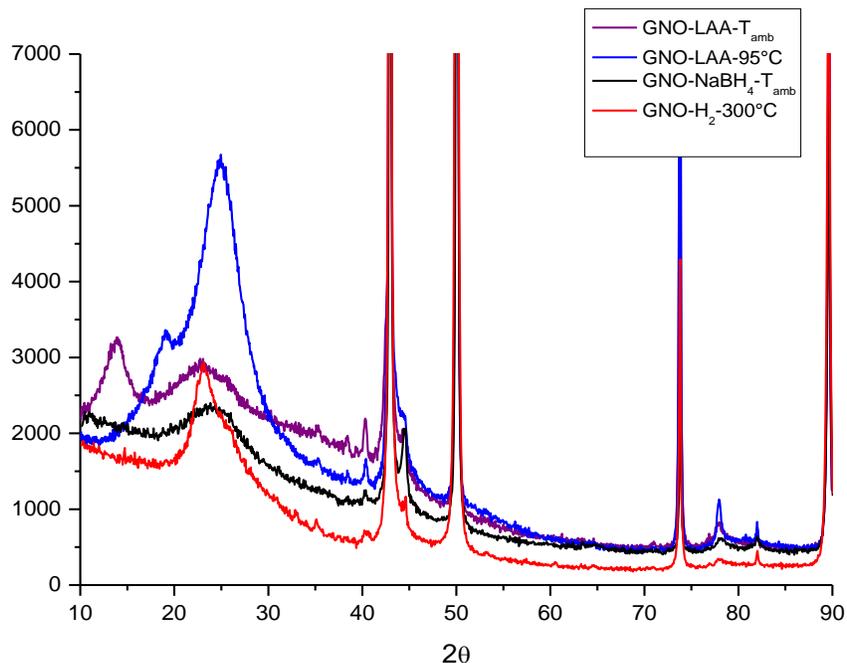


Figura 2. Difractograma comparativo de diferentes rutas de reducción de OGNO.

La Figura 2 muestra los difractogramas de GNO sintetizado con diferentes agentes reductores. Los resultados de área superficial específica de G y GNO sintetizado por las rutas 1, 3 y 4 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Áreas superficiales específicas de materiales grafiticos G2 y GNO2.

Material Grafitico	Área Superficial Especifica (m ² /g)
G	11.971
GNO ₁	20.021
GNO ₃	27.621
GNO ₄	79.615

Como se puede ver, el grafeno con mayor área superficial específica corresponde al reducido con hidrógeno, y que corresponde también al más cristalino. Ahora bien, las rutas 3 y 4 tienen condiciones más complejas, pudiendo observarse que en

general todas las reducciones del grafeno aumentan el área superficial específica después de los tratamientos químicos de oxidación y reducción respecto al grafito. Por lo anterior, es que se decidió realizar las pruebas de conductividad con el material



obtenido por la ruta más sencilla que correspondería al grafeno que utiliza como agente reductor el ácido ascórbico.

Tomando en cuenta las rutas para ese agente, se observaron por TEM los materiales obtenidos, y como puede notarse en la Figura 3, se observan láminas de grafeno,

donde a y b) corresponden a la síntesis GNO_1 . En ellas pueden observarse unos cientos de nanómetros de largo de la hoja con pliegues bien definidos. Estas láminas son transparentes y estables bajo el haz de electrones.

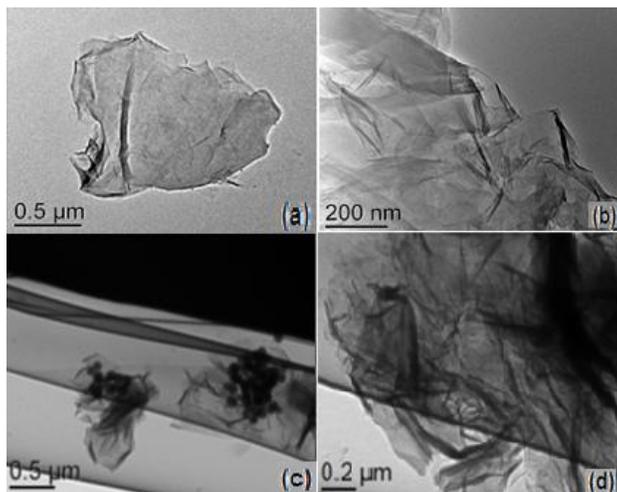


Figura 3. Imágenes de TEM de GNO_1 (a-b) y de GNO_2 (c-d).

En la Figura 3(c-d) se observan las láminas de grafeno GNO_2 , el cual fue sintetizado con L-AA a $95^{\circ}C$. En este caso, se tiende a generar grafenos con mayor número de láminas y mucho más corrugadas que las láminas de GNO_1 e incluso con ensuciamiento de las láminas debido

posiblemente al desprendimiento o degradación de extremos de las mismas. Además, se observan pequeñas partículas esféricas entre las hojas de grafeno que suelen aparecer en las áreas donde la hoja se encuentra más arrugada y aglomerada

NANOCOMPOSITOS PANI-GNO

Se obtuvieron nanocompositos PANI- GNO_1 en polvo color verde oscuro lo cual indica

una buena polimerización de la ANI a las condiciones en las cuales tiene mejores



propiedades químicas y eléctricas. Un análisis de DRX de la estructura del nanocomposito PANI-GNO₁ se muestra en la figura 4, donde se observan picos característicos de los materiales sintetizados. Para el nanocomposito PANI-GNO a 20.48 {100}, 22.88 {200}, 25.18 {110}, 28.48 {111}, 29.28 {211}, 29.88 {020}, 32.68

{020}, 35.78 {120}, 38.78 {121} y 41.58 {221} respectivamente fue asignado a la fase cristalina de la PANI. El pico a 16.68 en PANI-GNO es la presencia de ion dopante (ion bisulfato formado como subproducto de APS). El pico a 20.4 asignado a {100} plano de la PANI se trasladó a 21.1, debido a la compactación de las cadenas del polímero.

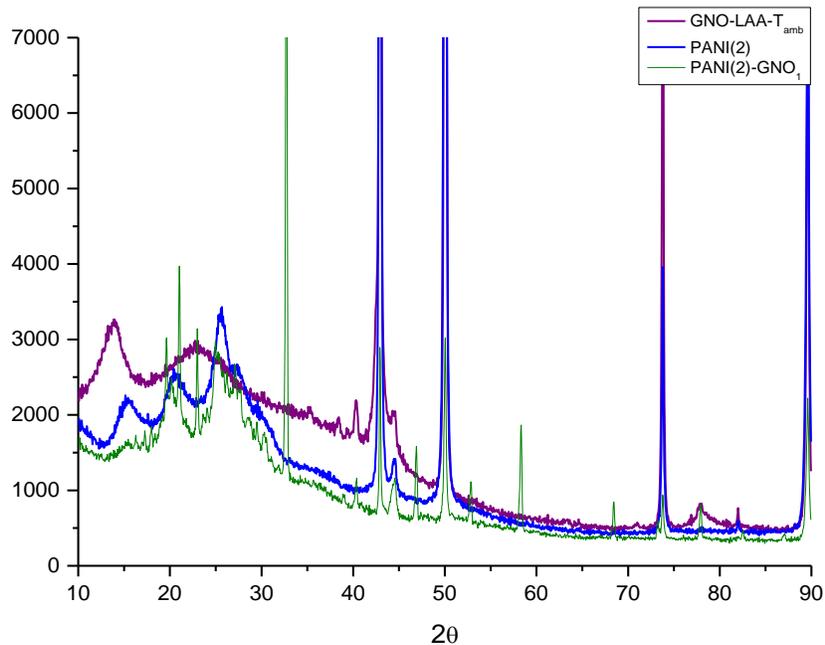


Figura 4. Difractograma de GNO₁, PANI(2) y PANI(2)-GNO₁.

Para la realización de las pruebas de conductividad eléctrica se elaboraron pastillas del nanocomposito PANI-GNO₁ con el mismo espesor (1.72 mm), diámetro (1.3 cm) y área (1.3273 cm²). Los datos obtenidos de la conductividad eléctrica, se muestran en la Tabla 2.



Tabla 2. Datos de pastillas nanocomposito PANI-GNO₁.

Nanocomposito	mmol ANI	mg de GNO ₂	L(mm)	D(cm)	A(cm ²)	R(Ω)	V(V)	I(mA)	σ X10 ⁻⁴ (S/cm)
PANI(1)-GNO ₂	10	200	1.72	1.3	1.3273	1097	5.3	-	1.18
PANI(2)-GNO ₂	25	200	1.72	1.3	1.3273	193	5.3	2	6.71
PANI(3)-GNO ₂	50	200	1.72	1.3	1.3273	306	5.3	1	4.23
PANI(4)-GNO ₂	75	200	1.72	1.3	1.3273	703	5.3	-	1.84

El nanocomposito con una concentración de 25 mmol de ANI corresponde al nanocomposito con mayor conductividad eléctrica, incluso superando la referencia de PANI.

CONCLUSIONES

El grafeno obtenido de la reducción con L-ácido ascórbico, fue parcialmente reducido, como se pudo notar en DRX donde aún aparece un pico a 25° del grafito. Esta reducción parcial indica aún presencia de grupos oxígeno u otras especies en la superficie. Sin embargo, de las diferentes reducciones fue elegida esa ruta por utilizar temperatura ambiente, por presentar un área superficial mayor al grafito prístino, por ser un agente reductor verde y porque las condiciones de reacción favorecen la producción de láminas de grafeno, siendo un método atractivo en virtud de ofrecer una producción a bajo costo y potencialmente escalable.

La formación de los nanocompósitos PANI-GNO₁ por polimerización in vitro seguido de la reducción de OGNO con L-AA, permite incorporar a la cadena de PANI las láminas de grafeno. La síntesis del nanocomposito fue satisfactoria a causa de los grupos oxígeno del OGNO adecuados para realizar la reducción del GNO dentro del polímero y aumentar la conductividad eléctrica. Este nanocomposito con una relación de 25 mmol de ANI/APS y 200 mg de OGNO₁ presenta valores de conductividad eléctrica superior a la de la matriz.

AGRADECIMIENTOS: A la Dra. S. Gutiérrez, al Dr. P. Barboux, M. X. Pétrissant. A la Universidad de Guanajuato, al Cinvestav-Querétaro y a la Chimie ParisTech.



REFERENCIAS

Chena Nali, Yapeng Ren, Peipei Kong, Lin Tan, Huixia Feng, Yongchun Luo. (2017). In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors. *Applied Surface Science* 392, 71–79.

Geim A. K. and K. S. Novoselov (2007), The rise of graphene, *Nature Materials* 6, 183–191.

Fernández Merino M.J., L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar Rodil, P. Solis Fernández, A. Martínez Alonso, J. M. P. Tascon, (2010), “Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions”, *J. Phys. Chem. C*, 114 (14), pp 6426–6432

Li Jing, Huanqing Xie, Yang Li, Jie Liu, Zhuxin Li, (2011), “Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers composite as electrode for supercapacitors”, *Journal of Power Sources*; 196. 10775-10781.

Majumdar Dipanwita, Moni Baskey, Shyamal K. Saha, (2011), “Epitaxial growth of crystalline polyaniline on reduced graphene oxide”, *Macromolecular Journals*. 32. 1277-1283.

Moghadam Mohamad Hasan Mohamadzadeh, Sina Sabury, Mohsen Moazzami Gudarzi, Farhad Sharif; 2014. Graphene Oxide-Induced Polymerization and Crystallization to Produce Highly Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composite. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 52, 1545–155.

Souza Victor H.R., Marcela M. Oliveira, Aldo J.G. Zarbin (2017). Bottom-up synthesis of graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. *Journal of Power Sources* 348, 87- 93.

Stejskal J. and R. G. Gilbert, 2002. Polyaniline. Preparation on a conducting polymer, (IUPAC Technical Report), International Union of Pure and Applied Chemistry. Vol. 74. No. 5. 857-867.

Trinh-Tung N., T. Van-Khai, M. Jeon, Y. Jin-Lee, H. Chung, J.H. Bang y D. Sohn, (2011), Preparation and characterization of nanocomposite based on polyaniline and graphene nanosheets. *Macromolecular Res.* 10, Volume 19, Issue 2. pp. 203-208.

Zhang Jiali, Haijun Yang, Guangxia Shen, Ping Cheng, Jingyan Zhang, Shouwu Guo, (2010), “Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid”, The Royal Society of Chemistry. *Chem. Commun.* 46.1112-1114.