



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**INGENIERÍA QUÍMICA-BIOCATÁLISIS**

**APLICACIÓN DE POLI(ÁCIDO GÁLICO) SINTETIZADO**  
**ENZIMÁTICAMENTE EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
M. EN C. JESÚS DÍAZ SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR. MIQUEL GIMENO SECO, FACULTAD DE QUÍMICA  
COMITÉ TUTOR  
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA  
DR. JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ ALCÁNTARA, INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DEL 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Jurado asignado

Presidente: Dr. Humberto Vázquez Torres

Secretario: Dr. Alberto Rosas Aburto

1er.Vocal: Dr. Joaquín Palacios Alquisira

2do.Vocal: Dra. Carmina Montiel Pacheco

3er.Vocal: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Departamento de Alimentos y Biotecnología  
Facultad de Química, UNAM  
Laboratorio 314, Conjunto E

Tutor de la tesis:

Dr. Miquel Gimeno Seco

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>5</b>
2.1. Polímeros conductores . . . . .	5
2.1.1. Polianilina . . . . .	6
2.1.1.1. Síntesis de PANI . . . . .	7
2.1.2. PEDOT Y PEDOT-PSS . . . . .	9
2.1.3. Polimerización por plantilla . . . . .	12
2.1.4. Dopado . . . . .	13
2.1.4.1. Naturaleza del dopante . . . . .	14
2.2. Dispositivos optoelectrónicos . . . . .	14
2.2.1. Dispositivos electrocrómicos . . . . .	15
2.2.1.1. Ventanas inteligentes . . . . .	15
2.2.1.2. Arquitectura de un ECD . . . . .	17
2.2.2. LEDs y OLEDs . . . . .	18
2.2.2.1. Diodos poliméricos emisores de luz (PLEDs) . . . . .	19
2.2.2.2. Polímeros dopados con colorantes fosforescentes . . . . .	20
2.2.2.3. Electroluminiscencia basada en complejos de europio (III) . . . . .	20
2.2.3. Síntesis enzimática de polímeros . . . . .	22
2.2.3.1. Lacasa . . . . .	23
2.3. Poli(ácido gálico) (PGAL) . . . . .	27

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
<b>3. Hipótesis y objetivos</b>	<b>29</b>
3.1. Hipótesis . . . . .	29
3.2. Objetivo general . . . . .	29
3.2.1. Objetivos específicos . . . . .	29
<b>4. Experimental</b>	<b>31</b>
4.1. Materiales . . . . .	31
4.2. Ensayo de citotoxicidad de PGAL . . . . .	32
4.3. Síntesis enzimática de PGAL . . . . .	32
4.4. Polimerización de Anilina en presencia de las plantillas PGAL, PSS y PAM . . . . .	32
4.5. Síntesis de PANI-HCl dopada . . . . .	33
4.6. Síntesis de PEDOT-PGAL . . . . .	33
4.7. Caracterización de los productos . . . . .	34
4.8. Mediciones de conductividad eléctrica . . . . .	34
4.9. Voltamperometría cíclica de los complejos de PANI en dispersión . . . . .	35
4.10. Producción de ECDs basados en PANI-PGAL y PEDOT-PGAL . . . . .	35
4.11. Producción del ECD complementario basado en PANI-PGAL y PEDOT-PGAL . . . . .	36
4.12. Propiedades electroquímicas y electroópticas del electrodo de PET-ITO-PANI-PGAL y de ECDs de PANI-PGAL Y PEDOT-PGAL . . . . .	36
4.13. Síntesis de complejos de PGAL-Eu <sup>3+</sup> . . . . .	37
4.14. Medición de luminiscencia de complejos de PGAL-Eu <sup>3+</sup> . . . . .	38
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
5.1. Caracterización de PGAL . . . . .	39
5.2. Caracterización de complejos de PANI y de un ECD basado en PANI-PGAL . . . . .	40
5.2.1. Caracterización de complejos de PANI . . . . .	40

5.2.2.	Conductividad eléctrica de PGAL y complejos de PANI . . . . .	46
5.2.3.	Voltamperometría cíclica de los complejos de PANI . . . . .	46
5.2.4.	Propiedades electroquímicas y electroópticas de un ECD basado en PANI-PGAL . . . . .	50
5.2.5.	Cambio electrocrómico del ECD de PANI-PGAL y eficiencia de coloración . . . . .	53
5.3.	Caracterización de PEDOT-PGAL y de ECDs basadas en PEDOT-PGAL . . . . .	59
5.3.1.	Caracterización de PEDOT-PGAL . . . . .	59
5.3.2.	Conductividad de PEDOT-PGAL . . . . .	63
5.3.3.	Análisis de la voltamperometría cíclica de ECDs a base de PEDOT-PGAL . . . . .	64
5.3.4.	Espectro UV-Vis de las ECDs basadas en PEDOT-PGAL . . . . .	65
5.3.5.	Cambio en la transmitancia y eficiencia de coloración de ECDs basada en PEDOT-PGAL . . . . .	67
5.4.	Caracterización de ECDs complementarias basadas en PANI-PAGAL   PEDOT-PGAL . . . . .	71
5.4.1.	Análisis de las voltamperometrías cíclicas . . . . .	71
5.4.2.	Espectro UV-vis de ECDs complementarios basados en PANI-PGAL   PEDOT-PGAL . . . . .	73
5.4.3.	Estabilidad por ciclos y eficiencia . . . . .	75
5.5.	Caracterización de complejos de PGAL-Eu <sup>3+</sup> . . . . .	81
5.5.1.	Conductividad eléctrica de complejos PGAL-Eu <sup>3+</sup> . . . . .	81
5.5.2.	Espectros de fotoluminiscencia de los complejos de PANI-Eu <sup>3+</sup> . . . . .	81
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>84</b>
<b>7.</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>86</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>86</b>
<b>A.</b>	<b>Anexos</b>	<b>98</b>

# Índice de figuras

2.1. Estructuras químicas de algunos polímeros conductores. . . . .	6
2.2. Reacciones de reducción-oxidación de PANI. . . . .	7
2.3. Mecanismo de la polimerización por oxidación química de la anilina. . . . .	8
2.4. Mecanismo para la polimerización oxidativa de EDOT: (1) oxidación de EDOT para formar el radical catión; (2) dimerización del radical catión; (3) Desprotonación para formar conjugación; (4) continúa la polimerización desde n-mero hasta el (n+1)-mero; (5) proceso de dopado de PEDOT [44].	10
2.5. Estructura química de PEDOT-PSS. . . . .	11
2.6. Esquema de los mecanismos de la polimerización por plantilla. . . . .	13
2.7. Estructura y deslocalización de electrones del poliacetino (a) y del poliacetileno dopado (b). . . . .	14
2.8. Diagrama de una ventana inteligente. Sin la aplicación de un potencial la ventana es transparente a la luz visible e infrarrojo cercano (a); aplicando un potencial $V_a$ la ventana es transparente a la luz visible, no así al infrarrojo (b); aplicando un potencial $V_b$ la ventana no permite el paso de la luz visible ni infrarrojo cercano (c). . . . .	16
2.9. Diagrama de un ECD complementario. Los dos electrocromos son complementarios, PANI es anódicamente oscurecida/aclarada y simultáneamente PEDOT es oscurecido/aclarado catódicamente; en medio un electrolito polimérico. . . . .	18

2.10. Arquitectura de un OLED desarrollado por Tang y VanSlyke [57]. . . . .	19
2.11. Conjugación del $\text{Eu}^{3+}$ con el PC poli(2,2'-bipiridina-5,5'-diil-(2,5-dihexil-1,4-fenileno)). . . . .	22
2.12. Diagrama de cintas de LTV. Los átomos de cobre se muestran como esferas azules. . . . .	25
2.13. Mecanismo de formación de radicales libres de derivados fenólicos con LTV. . . . .	26
2.14. Esquema de reacción para la síntesis enzimática de PGAL catalizada por LTV en medio acuoso. . . . .	28
5.1. Espectro UV-Vis de la PANI HCl-dopada (a); PANI-PGAL (b); PANI-PAM (c); PANI-PSS (d) y PGAL (e). . . . .	41
5.2. Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-PGAL (c); PANI-PAM (d) y PGAL (e). . . . .	43
5.3. (A) Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-Au (c) y PANI-Au-PSS (d). (B) Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); emeraldina base (EB) y PANI-PSS (c) [93, 94]. . . . .	44
5.4. Trazas del TGA de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-PGAL (c); PANI-PAM (d) y PGAL (e). . . . .	45
5.5. CVs para PANI/PAM; PANI/PSS; PANI/PGAL; PGAL y la ventana electroquímica para el electrodo de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en 0.1 M de HCl. A 50 mV/s. . . . .	47
5.6. Voltamperometría cíclica de dispersiones de PGAL (A) y PANI-PGAL (B) a velocidades de barrido desde 10 a 1000 mV/s. . . . .	49
5.7. Voltamperometría cíclica del electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido. PC con $\text{LiClO}_4$ (1M) como electrolito soporte. . . . .	51
5.8. Voltamperometría cíclica de un ECD de PANI-PGAL a 25 mV/s . . . . .	52



5.9. Espectro UV-Vis <i>in situ</i> del ECD de PANI-PGAL a diferentes potenciales desde -0.93 hasta 0.43 V. . . . .	53
5.10. Respuesta en densidad de corriente del ECD de PANI-PGAL a -0.87 V (estado claro) y 0.33 (vs $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (estado oscurecido) (A). Potencial aplicado al ECD en la cronoamperometría de doble paso (tiempo de paso de 60 s) (B). . . . .	54
5.11. Respuesta en la transmitancia (%) a 650 nm del ECD de PANI-PGAL a -0.87 V (estado claro) y +0.33 (vs $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (estado oscurecido). Con un tiempo de paso de 60 s. . . . .	55
5.12. Relación en el cambio en la densidad óptica ( $\Delta\text{OD}$ ) y la densidad de carga para el ECD de PANI-PGAL equilibrado a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en -0.87 V. . . . .	56
5.13. Potenciales aplicados al ECD de PANI-PGAL en la cronocoulombmetría, desde -0.87 V hasta 0.33 V (vs $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) cada 0.1 V por 60 s. . . . .	57
5.14. Cambio del ECD de PANI-PGAL en transmitancia (%) a 650 nm vs número de ciclos. . . . .	58
5.15. Esquema de la aplicación de PANI-PGAL en un ECD. . . . .	59
5.16. Espectro FT-IR de PEDOT (a); PEDOT-PSS (b); y PEDOT-PGAL 1:1 (c) . . . . .	61
5.17. (A) Espectro FT-IR de PEDOT (a) y un copolímero de EDOT con 2'aminometil-EDOT (b). (B) Espectro FT-IR de PEDOT sintetizado con diferentes relaciones de oxidante/monómero, $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/[\text{EDOT}]$ (3:1, 6:1 y 9:1) [105, 103]. . . . .	62
5.18. Termograma de PEDOT (a); PEDOT-PSS (b); PEDOT-PGAL 1:0.25 (c); PEDOT-PGAL 1:0.45 (d); y PEDOT-PGAL 1:1 (e). . . . .	63
5.19. CVs a una velocidad de barrido de 50 mV/s de ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PEDOT-PSS (D). . . . .	65
5.20. Espectro UV-Vis <i>in situ</i> de las celdas electrocrómicas de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); Y PEDOT-PSS (D). . . . .	66

5.21. ECD de PEDOT-PGAL 1:1, estado transparente (A) y estado oscurecido (B). . . . .	67
5.22. ECD de PEDOT-PSS, estado transparente (A) y estado oscurecido (B). . . . .	67
5.23. Respuesta en la transmitancia (%) para los primeros 4 ciclos de los ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); y PEDOT-PGAL 1:1 (C), aplicando dos potenciales, 0.2 V (20 s) y -0.7 V (20 s) (vs Pt), para el estado claro y oscurecido, respectivamente. . . . .	68
5.24. Relación entre el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la densidad de carga de ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PEDOT-PSS (D) equilibrados a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en 0.2 V. . . . .	70
5.25. Voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 50 mV/s de ECDs de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL   PEDOT-PSS (D). . . . .	72
5.26. Espectro UV-Vis in situ de los ECDs de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL   PEDOT-PSS (D). . . . .	74
5.27. ECD de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1, estado claro (A) y estado oscurecido (B). . . . .	75
5.28. Respuesta en la transmitancia (%) para los primeros 4 ciclos de las ECDs de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL   PEDOT-PSS aplicando dos potenciales, -0.2 V (20 s) y 1.5 V (20 s). . . . .	76
5.29. Respuesta en la densidad de corriente para los primeros 4 ciclos de las ECDs de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL   PEDOT-PSS. Aplicando dos potenciales, -0.2 V (20 s) y 1.5 V (20s), para el estado claro y oscurecido, respectivamente. . . . .	77

5.30. Cambio de las ECDs en transmitancia (%) vs número de ciclos de las ECDs complementarias para PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL   PEDOT-PSS. Aplicando dos potenciales -0.2 V (20 s) y 1.5 V (20 s), para el estado claro y oscurecido, respectivamente. . . . .	78
5.31. Relación entre el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la densidad de corriente de ECDs complementarias de PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL   PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL   PEDOT-PSS (D) equilibrados a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en -0.2 V. . . . .	80
5.32. Espectros de emisión de fotoluminiscencia a $\lambda_{ex}$ de 398 nm para PGAL (a); PGAL-Eu <sup>3+</sup> 10:1 (b); PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1- $\alpha$ (c), PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1- $\beta$ (d) y PGAL-Eu <sup>3+</sup> 1:1 (e). . . . .	83
A.1. Difractograma de rayos X de PGAL. . . . .	99
A.2. Difractograma de rayos X de PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1 $\alpha$ . . . . .	99
A.3. Difractograma de rayos X de PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1 $\beta$ . . . . .	100
A.4. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de PGAL. . . . .	100
A.5. Densidad de corriente como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, donde Ia, IIa, Ic y IIc denotan las densidades de corriente de los picos anódicos y catódicos, respectivamente, para un electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido vs SCE. (Electrolito soporte 1M LiClO <sub>4</sub> en PC). . . . .	101
A.6. Densidad de corriente como función de la velocidad de barrido, donde Ia, IIa, Ic y IIc denotan las densidades de corriente de los picos anódicos y catódicos, respectivamente, para un electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido vs SCE. (Electrolito soporte 1M LiClO <sub>4</sub> en PC). . . . .	102
A.7. Imágenes de SEM de PANI-PGAL (A) y PANI-PAM (B). . . . .	103

# Índice de tablas

5.1. Pesos moleculares, rendimientos, índice de polidispersidad (PDI) y conductividades eléctricas de PGAL en diferentes tratamientos, variando la concentración de oxígeno disuelto en el medio (0, 1.5, 10 y 18 mg/L) con 24 h de reacción. El peso molecular numeral promedio ( $M_n$ ) no fue significativamente diferente ( $\alpha \leq 0.05$ ). . . . .	40
5.2. Conductividad eléctrica de PGAL y complejos de PANI ordenados de manera decreciente de los valores de conductividad eléctrica. . . . .	46
5.3. Conductividad eléctrica de complejos de PEDOT. . . . .	64
5.4. $\eta$ de ECDs de PEDOT-PGAL y PEDOT-PSS. . . . .	71
5.5. Conductividad eléctrica de complejos de PGAL-Eu <sup>3+</sup> a temperatura ambiente. . . . .	81

# Lista de símbolos y abreviaturas

A	Ampere
ABTS	2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato)
APS	Persulfato de amonio (por sus siglas en inglés)
cm	Centímetros
CV	Voltamperometría cíclica (por sus siglas en inglés)
ECD	Dispositivo electrocrómico (por sus siglas en inglés)
EB	Emeraldina base
EDOT	3,4-etilendioxitiofeno
ES	Emeraldina sal
E/V	Potencial eléctrico
GAl	ácido gálico
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
HeLa	Células de carcinoma epidermoide de cérvix
I	Intensidad ed corriente
ITO	Óxido de indio y estaño (por sus siglas en inglés)
j	Densidad de corriente
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Ferricianuro

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Ferrocianuro
HOPG	Electrodo de grafito pirolítico altamente orientado
LB	Leocomeraldina base
LS	leucomeraldina sal
LTV	Lacasa de <i>Trametes versicolor</i>
LED	Diodo emisor de luz (por su siglas en inglés)
Mw	Peso molecula ponderal promedio
Mn	Peso molecular numeral promedio
min	Minutos
m	Metro
nm	Nanómetros
OLED	Diodo emisor de luz orgánico (por sus siglas en inglés)
PAM	Poli(isobutileno-alt-anhídrio maléico)
PANI	Polianilina
PC	Carbonarto de propileno (por sus siglas en inglés)
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PET-ITO	Poli(tereftato de etileno) recubierto de óxido de indio y estaño (por sus siglas en inglés)
PGAL	poli(ácido gálico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PSS	Poli(ácido estiren sulfónico)
PLED	Diodo emisor de luz polimérico (por sus siglas en inglés)
PHOLED	Diodo emisor de luz orgánico con anfitrión polimérico ( por su siglas en inglés)

SMOLED	Diodo emisor de luz orgánico de molécula pequeña fosforescente (por sus siglas en inglés)
PPLED	Diodo emisor de luz de polímero fosforescente (por sus siglas en inglés)
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Siemens
SCE	Electrodo de calomel saturado (por sus siglas en inglés)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
$Q_d$	Carga inyectada/eyectada durante el proceso redox en el ECD
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión molecular (por sus siglas en inglés)
T	Transmitancia (%)
TGA	Análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés)
$T_o$	Transmitancia (%) en estado oscurecido en el ECD
$T_c$	Transmitancia (%) en estado claro en el ECD
$\Delta T$	Cambio en la transmitancia (%)
U	Unidades de actividad enzimática
V	Volt
$\Delta OD$	Cambio en la densidad óptica (por sus siglas en inglés)
$\eta$	Eficiencia de coloración
$\lambda_{max}$	Longitud de onda en la máxima absorbancia
$\lambda_{em}$	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{ex}$	Longitud de onda de excitación

# Dedicatoria

*Dedicada a la amada memoria de Noemí Díaz.*



# Agradecimientos

Me gustaría expresar mis agradecimientos a:

- A mis padres, Jesús Díaz y Reyna Sánchez por su apoyo durante esta etapa de mi vida.
- Al Dr. Miquel Gimeno por la confianza que me brindó y por las enseñanzas transmitidas, agradezco su paciencia y apoyo incondicional para la realización de la tesis.
- A los doctores Pedro Roquero, José Manuel Hernández, Alberto Rosas, Humberto Vázquez, Carlos Ordoñez y Carmina Montiel, por sus valiosas enseñanzas y asesorías.
- A mis compañeros y amigos del laboratorio 314: María, Carlos, Lidia, Miguel Pimentel, Miguel Valdepeña, Amayelli, Alejandra, Isabel, Joselin, Nydia, Gerardo, Nancy, Belén, Edna, Mariana, Anahí, Jonathan e Irwin, por los buenos momentos.

"Se agradece a CONACyT por la beca de doctorado"

"Se agradece a CONACyT por el financiamiento de esta  
investigación a través del proyecto SEP-Básica (2016) 281431 "

"Se agradece a DGAPA-UNAM por el financiamiento a través del  
proyecto PAPIIT IN200115"

"Se agradece a Francisco Sánchez Bartz de la UNIPREC-UNAM  
por realizar los estudios de citotoxicidad"

# Resumen

Se elaboró un dispositivo electrocrómico flexible basado en polianilina (PANI), usando el enzimáticamente sintetizado poli(ácido gálico) PGAL como plantilla durante la polimerización de anilina. El PGAL probó ser no tóxico bajo los análisis de toxicidad conducidos. Los análisis termogravimétricos del complejo PANI-PGAL mostraron un marcado incremento en la estabilidad comparada con PANI-HCl dopada, PANI-poli(estireno sulfónico) (PANI-PSS), PANI-poli(isobutileno-alt-anhídrido maléico)(PANI-PAM). La dispersión en agua de PANI-PGAL fue procesable por "spray coating" sobre láminas de óxido de indio-estaño-poli(etileno tereftalato) (PET-ITO). Este electrodo se empleó como la capa electrocrómica en un dispositivo electrocrómico flexible (ECD) usando un electrolito polimérico a base de carbonato de propileno-poli(metil metacrilato)-LiClO<sub>4</sub> (PC-PMMA-LiClO<sub>4</sub>). La transmitancia del dispositivo electrocrómico a 650 nm fue de 59 % (0.87V) y 37.1 % (0.33V) dando un contraste óptico de 22 %, un tiempo de vida de 700 ciclos y una eficiencia de 63 cm<sup>2</sup>/C. Adicionalmente, se sintetizó poli(3,4-etilendioxitiofeno)-PGAL (PEDOT-PGAL) resultando en un complejo procesable y electrocrómico en un ECD. Finalmente, se elaboraron celdas con arquitectura complementaria PANI-PGAL | PEDOT-PGAL, y se obtuvieron eficiencias de coloración mayores a las de celdas de solo PANI-PGAL o PEDOT-PGAL, los cuales fueron cicladas hasta 1000 veces con adecuada estabilidad, eficiencia de coloración de 275 cm<sup>2</sup>/C y  $\Delta T$  de 15 %.

Además, se sintetizó el complejo poli(ácido gálico)-Eu<sup>3+</sup> (PGAL-Eu<sup>3+</sup>) el cual fue emisor de luz en el rojo, sin embargo fue insoluble en diversos solventes, por lo que su procesabilidad se vio limitada, y por lo tanto su aplicación en diodos emisores de luz poliméricos (PLED) fue desestimada.

# Abstract

An effective polyaniline-based electrochromic device was successfully achieved using the enzyme mediated PGAL as a template during aniline polymerization. PGAL proved to be non-toxic upon the conducted cytotoxicity assays. Thermogravimetric analysis of the novel PANI-PGAL complex displayed a remarkable increase in thermal stability compared to PANI-HCl doped, PANI-PSS, PANI-PAM complexes. PANI-PGAL water dispersion was readily processed by spray-coating on PET-ITO sheet. These novel electrode was employed as an electroactive layer in ECD with PC-PMMA-LiClO<sub>4</sub> polymer electrolyte. The transmittance of the electrochromic device at 650 nm in a voltage range from 59 % (0.87 V) to 37.1 % (+0.33 V) giving an optical contrast ( $\Delta T$ ) of 22 %, a life up to 700 cycles and efficiency of 63 cm<sup>2</sup>/C. In addition PEDOT-PGAL was synthesized resulting in a processable and electrochromic complex in an ECD. Finally, flexible electrochromic devices with complementary PANI-PGAL | PEDOT-PGAL architecture were elaborated with greater efficiencies than those of PANI-PGAL or PEDOT-PGAL ECD, which were switched up 1000 cycles with adequate stability, coloration efficiency of 275 cm<sup>2</sup>/C and  $\Delta T$  of 15 %.

Furthermore, the PGAL-Eu<sup>3+</sup> complex was synthesized as light emitting in red, but was insoluble in several solvents, so its processing was limited and therefore its application in polymer light emitting diodes (PLED) was dismissed.

# Capítulo 1

## Introducción

La producción de dispositivos flexibles con polímeros con apropiada conductividad eléctrica y propiedades redox ha sido ampliamente estudiada durante la pasada década para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos ECDs, diodos emisores de luz poliméricos (PLEDs), celdas fotovoltaicas, sensores, actuadores o transistores de efectos de campo [1-4].

La capacidad de los PC, PANI y PEDOT de cambiar entre diferentes estados de oxidación, lo cual directamente influye en su espectro de absorción, ha tenido una atención creciente para su uso en la producción de ECDs [5-8]. Las aplicaciones de los ECDs son: dispositivos de almacenamiento de información óptica, pantallas de información, espejos retrovisores anti-reflejos para autos, sistemas de reducción de reflejo para oficinas y ventanas inteligentes para uso en autos y edificios [9]. Sydorov et al. [8] reportaron en el 2013 un interesante trabajo de las propiedades espectro-electroquímicas de un ECD producido con una arquitectura complementaria de PANI y poli(3-metiltiofeno). Estos autores describieron estos materiales como más costo-efectivos que otros materiales en la producción de ECDs [8]. Sin embargo, la procesabilidad de la PANI conductora y PEDOT es un desafío debido a su poca solubilidad en varios disolventes y, por lo tanto mala, poca procesabilidad [10, 11]). Por lo tanto, se han llevado a cabo varios esfuerzos para solucionar este problema. Estos incluyen la modificación del anillo bencénico en PANI o del grupo NH con diferentes grupos funcionales, tales como  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{SO}_3$ , el injerto de cadenas laterales alquílicas o introducción de polímeros ácidos o polielectrolitos ácidos negativamente cargados como plantillas durante la polimerización [10, 12]. Respecto a esto último, varios poliácidos se han reportado, como el poli(ácido estiren sulfónico)(PSS) [13].

Los diodos emisores de luz (LEDs) son diodos que transforman la corriente eléctrica en luz. La corriente que atraviesa el dispositivo genera estados excitados en los electrones del material de estos semiconductores. Posteriormente, estos electrones regresan a los estados energéticos de partida, más estables, emitiendo fotones cuya longitud de onda dependerá de cómo se ha diseñado el módulo. Los polímeros conjugados semiconductores son importantes como materiales activos en una nueva generación de dispositivos electrónicos y ópticos, incluyendo PLEDs, fotodetectores, células fotovoltaicas y amplificadores/láseres ópticos. El desarrollo de PLEDs que muestren emisión eficiente y estable en el azul, el verde y el rojo es un campo de investigación muy activo en laboratorios de Europa, Asia y Estados Unidos [14]. Los polímeros conductores (PC) son fácilmente procesables y tienen ventajas en propiedades mecánicas, lo cual es un factor importante para elaborar PLEDs y pantallas. Sin embargo, un polímero emisor en la región roja es un material menos estable fotoquímicamente, debido a que las partículas pequeñas emisoras en rojo como el  $\text{Eu}^{3+}$  son más estables, ellas pueden ser usadas como dopantes en el diseño de materiales poliméricos [15].

En nuestro grupo de trabajo recientemente se reportó la polimerización ambientalmente amigable de un compuesto polifenólico ácido mediante la catálisis enzimática del naturalmente abundante ácido gálico (GA) en medio acuoso [16]. El resultante PGAL fue un material semiconductor con alta solubilidad en agua (500 mg/mL) y se demostró que no es tóxico.

De esta manera, PGAL se usó como plantilla en la síntesis de PANI y PEDOT. Los resultantes PANI-PGAL y PEDOT-PGAL se caracterizaron química y electroquímicamente; PANI-PGAL presentó mayor estabilidad térmica comparada con PANI-PSS, PANI HCl-dopada y PANI-PAM. Además, el complejo PANI-PGAL se usó en un ECD, mostrando un contraste óptico ( $\Delta T$ ) de 22% a 650 nm en el primer ciclo, y una vida de 700 ciclos con un potencial aplicado de -0.87 y 0.33 V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). Por otra parte, el PEDOT-PGAL sintetizado resultó ser un material procesable y electrocrómico aplicado en un ECD. Finalmente se elaboraron celdas con arquitectura complementaria PANI-PGAL | PEDOT-PGAL obteniéndose eficiencias de coloración mayores a los de ECDs de sólo PANI-PGAL o PEDOT-PGAL, los cuales fueron ciclados hasta 1000 veces con adecuada estabilidad, eficiencia de coloración de  $275 \text{ cm}^2/\text{C}$  y  $\Delta T$  de 15%.

Además, se utilizó en la síntesis del complejo PGAL- $\text{Eu}^{3+}$ , el cual fue emisor de luz en el rojo; sin embargo, fue insoluble en diversos disolventes, por lo que su procesabilidad se vio limitada y, por lo tanto, su aplicación en PLEDs fue desestimada.

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Polímeros conductores

La historia de los polímeros conductores (PC) comienza en 1892 cuando Letheby, un profesor de química en el Colegio del hospital de Londres, mientras investigaba los productos de oxidación química y electroquímica de la anilina. Reportó la síntesis de una delgada capa azul-verdosa, presumiblemente PANI, por oxidación de anilina en ácido sulfúrico con un electrodo de platino [17]; aunque no estudió sus propiedades eléctricas. El gran interés de estos materiales, no tomó lugar hasta 1977, siguiendo el descubrimiento de las propiedades metálicas del poliacetileno [18-20] lo cual les valió el premio Nobel de Química en el año 2000 a Shirakawa, MacDiarmid y Heeger [21, 22]. Desde 1977, los polímeros electroactivos se han investigado ampliamente por sus propiedades conductoras, semiconductoras y electroquímicas. Se han propuesto numerosas aplicaciones electrónicas e incluso se han realizado dispositivos electrocrómicos, diodos emisores de luz poliméricos (PLEDs), elementos fotovoltaicos para conversión de luz solar en energía, sensores, y transistores de efecto de campo de película delgada [2-4, 23, 24].

Los PC que más han llamado la atención son politiofeno, polipirrol, polifenileno vinileno, poli(p-fenileno), poliisotiofeno y polianilina (figura 2.1), debido a sus altas conductividades eléctricas, estabilidad ambiental y fácil síntesis.

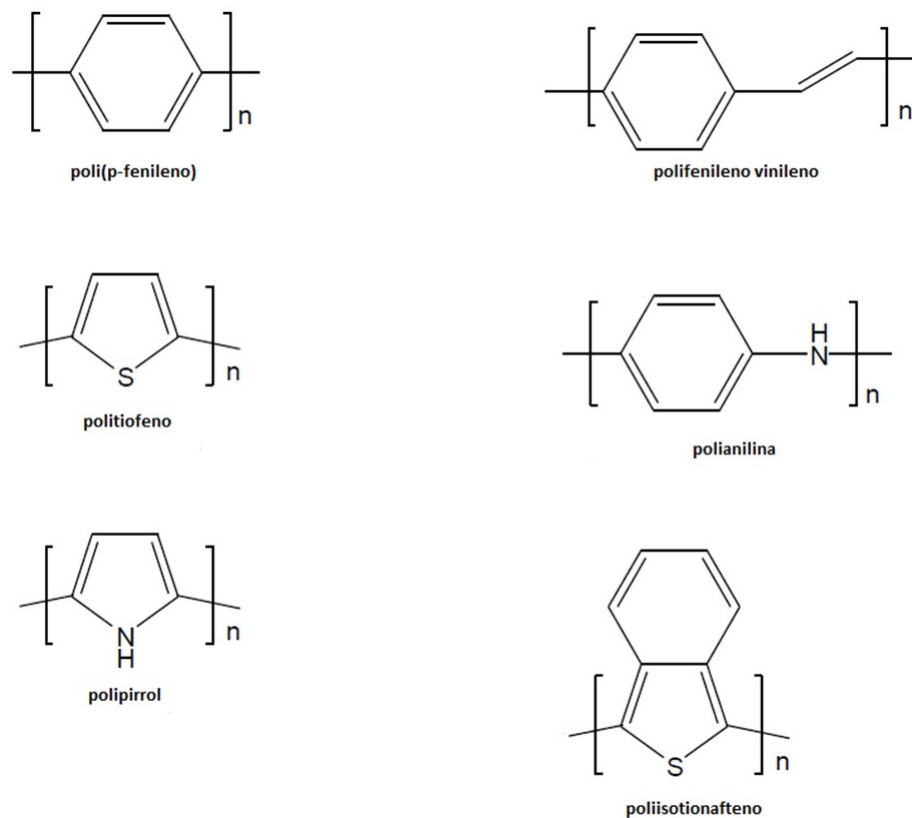


Figura 2.1: Estructuras químicas de algunos polímeros conductores.

### 2.1.1. Polianilina

Muchos de los usos potenciales de los PC aún no se han explorado debido a un gran número de obstáculos que se necesita superar, por ejemplo su procesabilidad. Entre los PC disponibles, la PANI se encuentra como uno de los promisorios, debido a su facilidad de síntesis, bajo costo del monómero, propiedades personalizables y mejor estabilidad comparado con otros PC.

La PANI es un polímero que puede tener varios estados de oxidación, que varían desde el más reducido, leucomeraldina, la cual es color amarillo, la media oxidada, emeraldina, que es verde, y la totalmente oxidada, pernigranilina, color violeta [25] (figura 2.2 ).

La tendencia de la PANI de cambiar entre estados de oxidación directamente influye en su absorción UV-Vis [26]. Una vez que la PANI adopta la forma conductora, es decir, sal



de emeraldina (ES), la adición de ácido o base que protone o desprotone el grupo (-NH-) causa cambios entre sus estados de oxidación [27]. Esto significa que hay dependencia de los estados de oxidación de PANI con el pH. Cuando el pH de la reacción de polimerización es del orden de 4, la PANI no es conductora, debido a la imposibilidad de la formación de su forma conductora, ES [27].

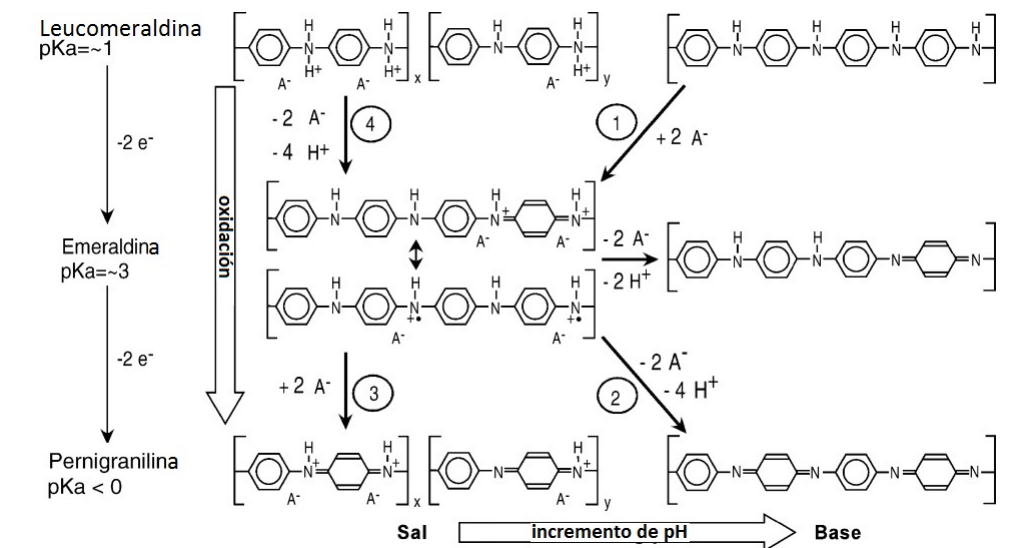


Figura 2.2: Reacciones de reducción-oxidación de PANI.  
Tomada de Smela et al. [28].

### 2.1.1.1. Síntesis de PANI

Existen varios métodos que se emplean para sintetizar PANI, como la oxidación electroquímica del monómero y la síntesis química (figura 2.3) [29]. Por otra parte, existen métodos poco comunes como la síntesis enzimática o la polimerización fotoquímicamente iniciada que también son usados en algunos casos [26]. En el caso de polimerización electroquímica, los monómeros se oxidan por ciclos aplicando un potencial que permitirá la polimerización y que el polímero sea depositado en el sustrato [26]. La síntesis electroquímica se realiza comúnmente empleando una de las tres estrategias siguientes: la aplicación de a) un voltaje constante (potenciostático), b) una corriente y voltaje variable (potenciodinámico) y corriente constante (galvanostático) a una solución de anilina [26, 30].

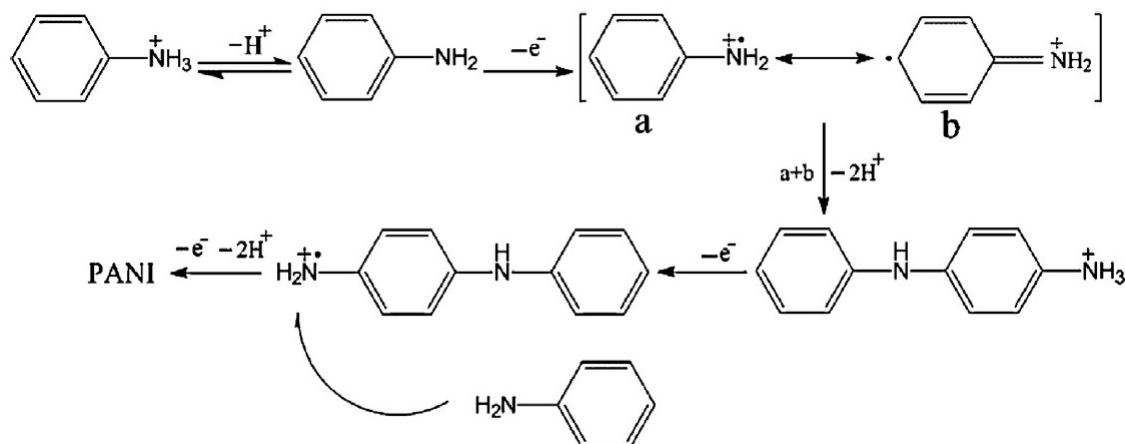


Figura 2.3: Mecanismo de la polimerización por oxidación química de la anilina.  
Tomada de Guo et al. [31].

En el caso de polimerización química, la PANI se sintetiza comúnmente por oxidación del monómero bajo condiciones fuertemente ácidas (generalmente en 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o 1M HCl) a aproximadamente  $0^\circ\text{C}$ , usando persulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) como iniciador de la polimerización [32, 33]. En el transcurso de la síntesis, la emeraldina base (EB) se forma. La EB no es conductora; sólo su derivado, la ES. La ES generalmente se obtiene de la EB vía protonación de sus grupos imino con diferentes grupos ácidos como ácido sulfúrico y ácido fosfórico y sus derivados [34]. Este proceso es un “dopado”.

Varios inconvenientes de este método limitan seriamente la aplicación para la producción de PANI conductora. La principal es que la PANI conductora sintetizada no es procesable debido a su poca solubilidad en solventes orgánicos. Esto es debido a enlaces intermoleculares que se forman entre grupos amino e imino de cadenas adyacentes actuando como aceptores [11].

Se han hecho varios esfuerzos para incrementar la solubilidad de la PANI conductora. Estos enfoques consisten en modificación del anillo bencénico o de los grupos N-H de la PANI con diferentes grupos funcionales ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{SO}_3$ , y cadenas largas alquílicas) [34-36]. Dichas modificaciones permiten un aumento en la solubilidad en disolventes orgánicos. Por ejemplo, el tratamiento de PANI con ácido sulfúrico fumante permite la introducción de grupos sulfónicos en el anillo bencénico [37, 38]. La PANI sulfonada resultante es soluble en agua y dopada. Desafortunadamente, varias de las PANI sulfonadas son solubles en agua sólo a pH's altos donde el polímero se encuentra en su forma no dopada [39].

Una alternativa para la síntesis de PANI conductora soluble en agua se ha desarrollado recientemente por la introducción de ácidos poliméricos (polielectrolitos ácidos) cargados negativamente en el sistema de reacción [40, 41, 12]. En este caso los polielectrolitos emulsifican la anilina antes de la polimerización, ayudan a dopar y el compuesto resultante PANI-ácido polimérico es dispersable en agua. Varios poliácidos han sido utilizados, tales como el ácido poli(estiren sulfónico) (PSS) [13, 42], el ácido polivinilfosfórico [12] y el ácido poliacrílico [43].

### 2.1.2. PEDOT Y PEDOT-PSS

Durante la segunda mitad de los 1980s, científicos de los laboratorios de investigación de BAYER AG en Alemania desarrollaron un nuevo derivado del politiofeno, poli(3,4-etilendioxitiofeno). Este polímero fue inicialmente desarrollado para obtener un PC que no tuviera los acoplamientos indeseables  $\alpha$ ,  $\beta$ - y  $\beta$ -,  $\beta$ - en la cadena polimérica. Preparado por métodos oxidativos estándares (figura 2.4) o electroquímicos, el PEDOT resultó un polímero insoluble, pero que exhibió propiedades interesantes. Adicionalmente a su alta conductividad eléctrica (300 S/cm), el PEDOT casi fue transparente en películas en estado oxidado, y mostró alta estabilidad en esta forma [10]. El problema de solubilidad fue subsecuentemente solventado adicionando el polielectrolito soluble en agua PSS, como el dopante estabilizador de carga durante la polimerización, obteniéndose PEDOT-PSS (figura 2.5). Esta combinación resultó en un material soluble en agua con buenas propiedades para formar películas, alta conductividad (10 S/cm), alta transmitancia óptica y excelente estabilidad [10]. Este material es conocido como BAYTRON P.

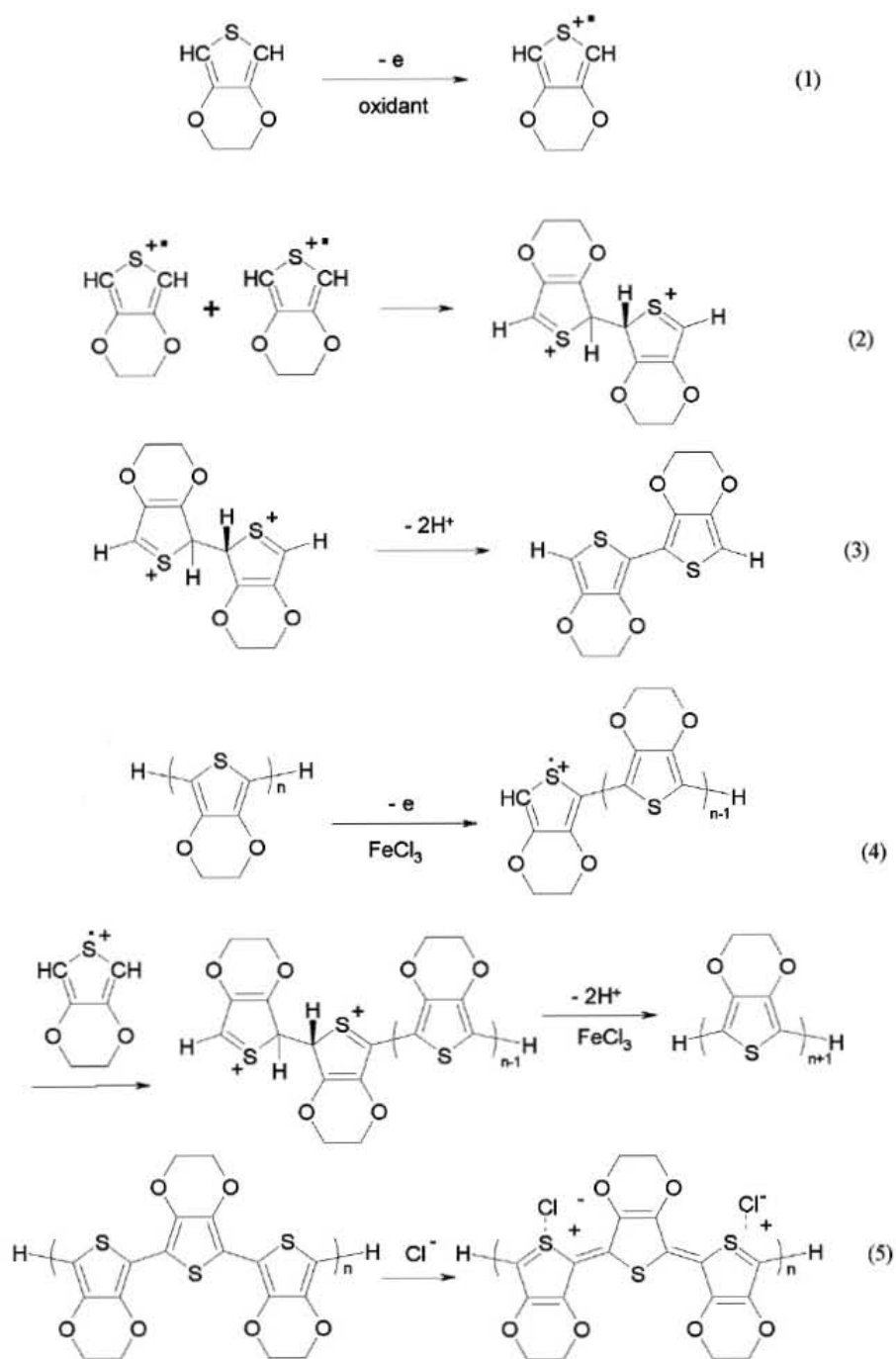


Figura 2.4: Mecanismo para la polimerización oxidativa de EDOT: (1) oxidación de EDOT para formar el radical catión; (2) dimerización del radical catión; (3) Desprotonación para formar conjugación; (4) continúa la polimerización desde n-mero hasta el (n+1)-mero; (5) proceso de dopado de PEDOT [44].

El PEDOT-PSS es uno de los PC mas exitosos en términos de aplicaciones prácticas. Su dispersión acuosa fue primeramente comercializada bajo el nombre de Baytron por BAYER AG, luego por H.C. Starck, y actualmente por Heraeus bajo el nombre comercial de Clevios. Afga también introdujo PEDOT-PSS para aplicaciones de impresión a gran escala bajo el nombre de Orgacon.

El PEDOT-PSS comercial en dispersión acuosa es azul oscuro. Fácilmente se puede formar películas delgadas sobre sustratos sólidos o flexibles por varias técnicas, incluyendo "spin casting", "doctor blade", "slot die coating", "spray coating", "inkjet printing", etc. La película de PEDOT-PSS es suave y tiene una superficie rugosa generalmente menor a 5 nm (dependiendo de la técnica de depositación). En la región visible del espectro electromagnético, una película delgada de PEDOT-PSS es casi transparente. Por ejemplo, una capa de 100 nm tiene una transmitancia (T) arriba de 90 % a 550 nm. También el PEDOT-PSS exhibe un amplio intervalo de conductividades desde  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  S/cm, influenciada por las condiciones de síntesis, aditivos o postratamiento. Por lo que PEDOT y PEDOT-PSS se han utilizado, entre otras aplicaciones, para celdas solares, supercapacitores, celdas de combustible, dispositivos termoeléctricos y ECDs [45, 5].

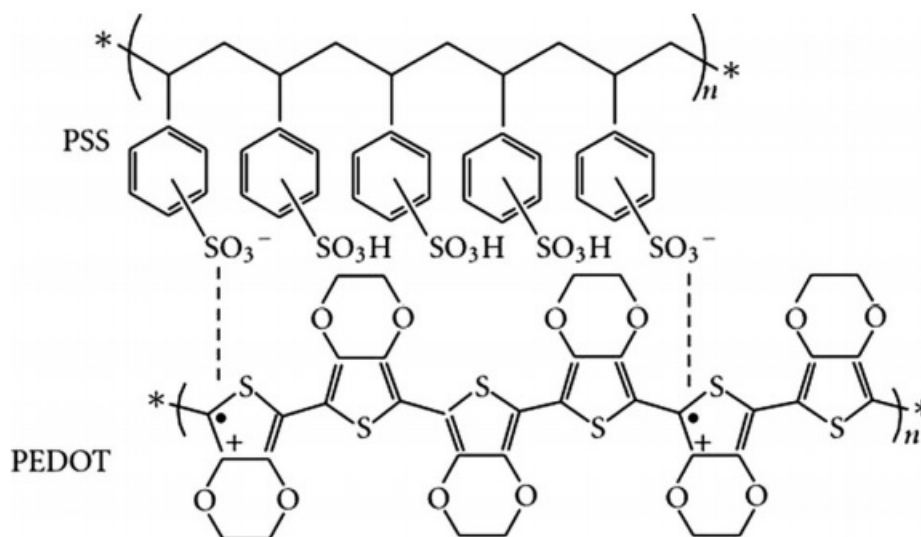


Figura 2.5: Estructura química de PEDOT-PSS.  
Tomada de Sun et al. [45].

### 2.1.3. Polimerización por plantilla

Un monómero, el cual es un compuesto químico de bajo peso molecular se transforma en un polímero de alto peso molecular debido a una reacción en cadena (polimerización) bajo la influencia de una plantilla que a su vez es también un polímero. La polimerización por plantilla es uno de los enfoques para la síntesis de polímeros, la cual es análoga a la producción natural de polímeros como es el ácido desoxirribonucleico (ADN) o ácido ribonucleico. Una de las características de la polimerización por plantilla es que las unidades del monómero son reconocidas por una macromolécula (plantilla), y son polimerizadas interactuando con dicha plantilla. Este proceso es similar a la duplicación del ADN y ARN, el cual puede repetir la producción de estos polímeros con una estructura muy precisa. En otras palabras, la existencia de una plantilla que puede interactuar con el monómero o algunas unidades de éste (oligómero) durante la reacción de propagación proporciona varios efectos en el comportamiento de la polimerización y en la estructura del polímero [46].

En la polimerización por plantilla hay dos tipos de mecanismo: El "mecanismo tipo cierre" o "mecanismo tipo receptor". En el caso del mecanismo tipo cierre, los monómeros están conectados con la plantilla por interacciones fuertes, como son interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno. La reacción de polimerización de los monómeros alineados entonces se propaga a lo largo de la plantilla. En el caso del mecanismo tipo receptor, los monómeros no están asociados con la plantilla, pero un oligómero el cual se sintetiza primero a una distancia de la plantilla. Luego, la propagación se lleva a cabo a lo largo de la plantilla por la adición de moléculas de monómero desde alrededor de la solución (figura 2.6) [46].

En la síntesis de PCs como la PANI, se han utilizado plantillas como el PSS soluble en agua, PSS se encuentra aniónicamente cargado y la anilina catiónicamente. Luego, la anilina y el PSS se asocian electrostáticamente, de esta manera los monómeros de anilina están más ordenados y la polimerización *para*-dirigida se favorece, resultando en una estructura más lineal y conjugada [47].

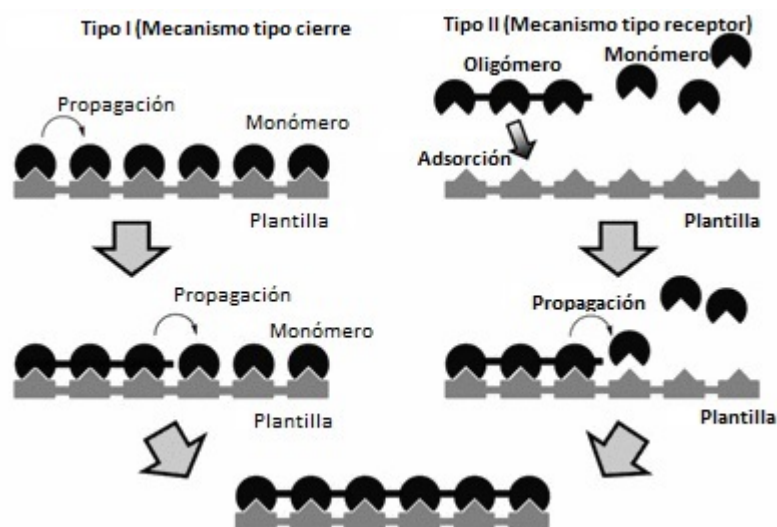


Figura 2.6: Esquema de los mecanismos de la polimerización por plantilla.  
Tomada de Akashi y Ajiro [46].

El término plantilla podría ser asociado al término "plantillas de regeneración", pero hay diferencias marcadas entre ambos. Las plantillas de regeneración son andamios, y estos son definidos como biomateriales porosos tridimensionales y que son diseñados para promover la supervivencia celular, proliferación y su diferenciación, de esta manera induciendo la síntesis de tejidos y órganos con el objetivo de restaurar funciones o regenerar tejidos [48].

#### 2.1.4. Dopado

El poliacetileno es la forma más simple de un PC, con un sistema  $\pi$  conjugado que se extiende por toda la cadena polimérica. Su característica de transporte eléctrico es debido a sus dobles enlaces alternados C-C a lo largo de la cadena. Sin embargo, la conjugación por sí sola no es suficiente para tener altas conductividades comparadas con metales, se requiere un dopante para alterar la estructura de la cadena del PC. Los defectos causados por el dopante permiten la conducción eléctrica ya sea por huecos (polarón) o movilidad electrónica. De esta manera la conductividad eléctrica del poliacetileno exhibe un incremento de hasta 12 órdenes de magnitud cuando es dopado con yodo [18] (figura 2.7).

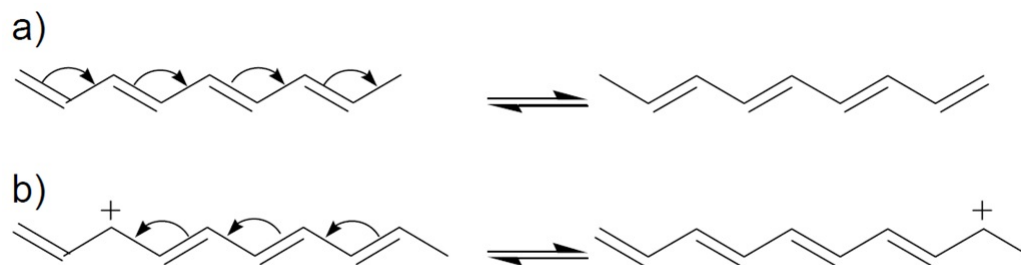


Figura 2.7: Estructura y deslocalización de electrones del poliacetino (a) y del poliacetileno dopado (b).

Sin embargo, el poliacetileno debido a su mala estabilidad ambiental, sus aplicaciones se han visto reducidas, por lo que se han hecho más investigaciones con otros PC derivados de estructuras aromáticas y heterocíclicas.

#### 2.1.4.1. Naturaleza del dopante

Los agentes dopantes o dopantes simplemente, son agentes oxidantes o reductores fuertes, como los alógenos y amalgama de sodio. Pueden ser moléculas o compuestos neutrales o sales inorgánicas que puedan formar iones fácilmente, por ejemplo el pentafluoruro de arsénico ( $\text{AsF}_5$ ), ácidos como el clorhídrico y sulfúrico, también pueden ser dopantes orgánicos como el ácido pícrico y dopantes poliméricos como el ácido vinilfosfórico y ácido poliacrílico. La naturaleza del dopante tiene un papel importante en la estabilidad de los polímeros conductores. Por ejemplo, el poliacetileno dopado con ácido perclórico no es sensible al agua y oxígeno. Similarmente, el poliacetileno dopado con fluoruro de sodio lo hace más resistente al oxígeno.

## 2.2. Dispositivos optoelectrónicos

Los dispositivos optoelectrónicos son aquellos que pueden funcionar con luz o corriente eléctrica, es la unión entre sistemas ópticos y electrónicos como pantallas de cristal líquido (LCDs), diodos emisores de luz (LEDs), diodos emisores orgánicos de luz (OLEDs), celdas solares, paneles sensibles al tacto, láseres, y dispositivos electrocrómicos (ECDs) y actualmente tienen importantes aplicaciones en muchas áreas.



### 2.2.1. Dispositivos electrocrómicos

El término electrocromismo es usado para referir al proceso reversible de cambio de color por vía electroquímica. Frecuentemente, los cambios de color de un material (electrocromo) son de transparente (estado claro) a uno coloreado (estado oscurecido) o incluso entre dos estados coloreados. También existen los sistemas polielectrocromicos donde distintos cambios de color ocurren en más de dos estados redox. Cuando las moléculas redox activas son confinadas a un sustrato eléctricamente conductor, este puede ser cambiado entre diferentes estados de oxidación-reducción controlando el potencial electroquímico de electrodo. Las aplicaciones prácticas requieren materiales con alto contraste, alta eficiencia de coloración (cambio en la absorbancia por carga inyectada por unidad de área), y muchos ciclos de vida. El azul de prusia y óxido de tungsteno son los clásicos ejemplos de materiales electrocrómicos donde se obtienen distintos cambios de color en dos diferentes estados de oxidación. Las sales cuaternarias de bipyridilo (viológenos) son otro grupo de moléculas donde se observan distintos cambios de color entre su estado oxidado y reducido. En su forma oxidada, las moléculas son casi transparentes, pero la forma reducida tiene una fuerte absorción en la región visible de la luz. Controlando el potencial electroquímico, es posible modular los sistemas electrocrómicos para que sean transmisivos a la luz o reflectivos, tales dispositivos encuentran aplicaciones prácticas en áreas como dispositivos de almacenamiento de información óptica, pantallas de información, espejos retrovisores anti-reflejos para autos, sistemas de reducción de reflejo para oficinas y ventanas inteligentes para uso en autos y edificios [49, 9]. Y existen aún más materiales electrocrómicos reportados, pero el óxido de tungsteno es de los más estudiados. Sin embargo, su tiempo de respuesta lento lo hace menos atractivo para aplicaciones antes mencionadas. En este sentido, los PC podrían ser considerados como materiales alternativos para ECDs debido a sus múltiples ventajas; por ejemplo, costos más bajos, mayores contrastes ópticos, múltiples colores con un mismo material, mayor estabilidad, mayores ciclos de vida y bajos tiempos de respuesta [50, 51]. En este sentido se han reportado ECDs basado en polímeros con una vida útil en un intervalo de  $10^2$  hasta  $10^4$  ciclos de vida y tiempos de respuesta menores a 1s para alcanzar el 95 % de la transmitancia total [7, 52, 53].

#### 2.2.1.1. Ventanas inteligentes

Una de las aplicaciones de los ECDs son las ventanas inteligentes. Los edificios comerciales y residenciales gastan alrededor del 40 % del uso de energía y alrededor de

30 % de energía relacionada con emisiones de carbono en Estados Unidos de América. Para disminuir esta demanda de energía, son necesarios materiales para ayudar a regular la calefacción y requerimientos de luz en los edificios, respondiendo al cambio climático. Particularmente las ventanas electrocrómicas, las cuales pueden cambiar de color y/o transparencia cuando son sometidas a un campo eléctrico, podrían significativamente reducir el consumo de energía en estos edificios [54].

En la figura 2.8 se muestra el funcionamiento de una ventana inteligente, en la figura a) la ventana es transparente a la luz visible e infrarrojo cercano (calor); en la figura (b) aplicando un potencial determinado la ventana inteligente es transparente a la luz visible, pero no al infrarrojo cercano, y aplicando otro potencial eléctrico (c) la ventana inteligente no es transparente ni a luz visible ni al infrarrojo cercano. De esta manera se puede modular el calor y la luz necesarios en el interior de los edificios, disminuyendo los requerimientos energéticos.

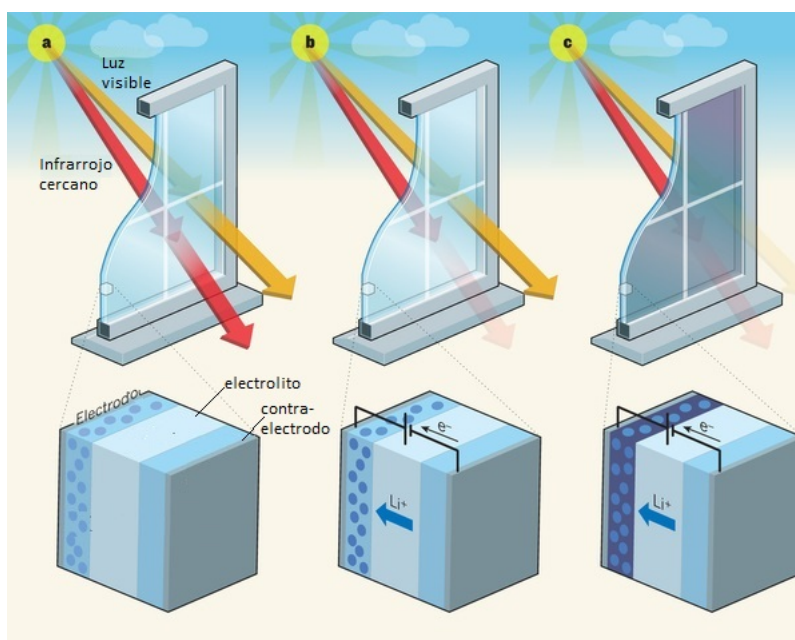


Figura 2.8: Diagrama de una ventana inteligente. Sin la aplicación de un potencial la ventana es transparente a la luz visible e infrarrojo cercano (a); aplicando un potencial  $V_a$  la ventana es transparente a la luz visible, no así al infrarrojo (b); aplicando un potencial  $V_b$  la ventana no permite el paso de la luz visible ni infrarrojo cercano (c).

Tomada de Korgel, Brian[54].

### 2.2.1.2. Arquitectura de un ECD

Generalmente, un ECD tiene una arquitectura multicapa: Tiene dos electrodos, uno de trabajo y un contraelectrodo además de una capa conductora de iones en medio. En el electrodo de trabajo es donde se obtiene el cambio de color durante la operación del dispositivo, es decir, en sólo uno de los dos electrodos está el material electrocromo [55]. Si cada electrodo tiene una capa electrocrómica distinta se les denomina ECDs complementarios (figura 2.9) y son críticos para las aplicaciones del electrocromismo debido a que permiten que los materiales electrocrómicos catódicos y anódicos sean simultáneamente oscurecidos o aclarados en la ECD. Estas celdas complementarias responden rápido y demandan menor fuerza motriz comparada con una celda con un solo electrocromo. Además, requieren menor consumo de poder, son más estables, y además el dispositivo tiene altas eficiencia de coloración. Las ECDs basadas en PC han sido investigadas por varios investigadores estos años [53, 56]. Es importante anfatizar que no todos los materiales electrocromos son complementarios; se requieren dos materiales: uno que se oscuresca (o aclare) anódicamente, y otro catódicamente. Un buen ejemplo de materiales complementarios es PANI con PEDOT, PANI se oscurece anódicamente en el ECD, mientras PEDOT oscurece catódicamente al mismo tiempo [53].

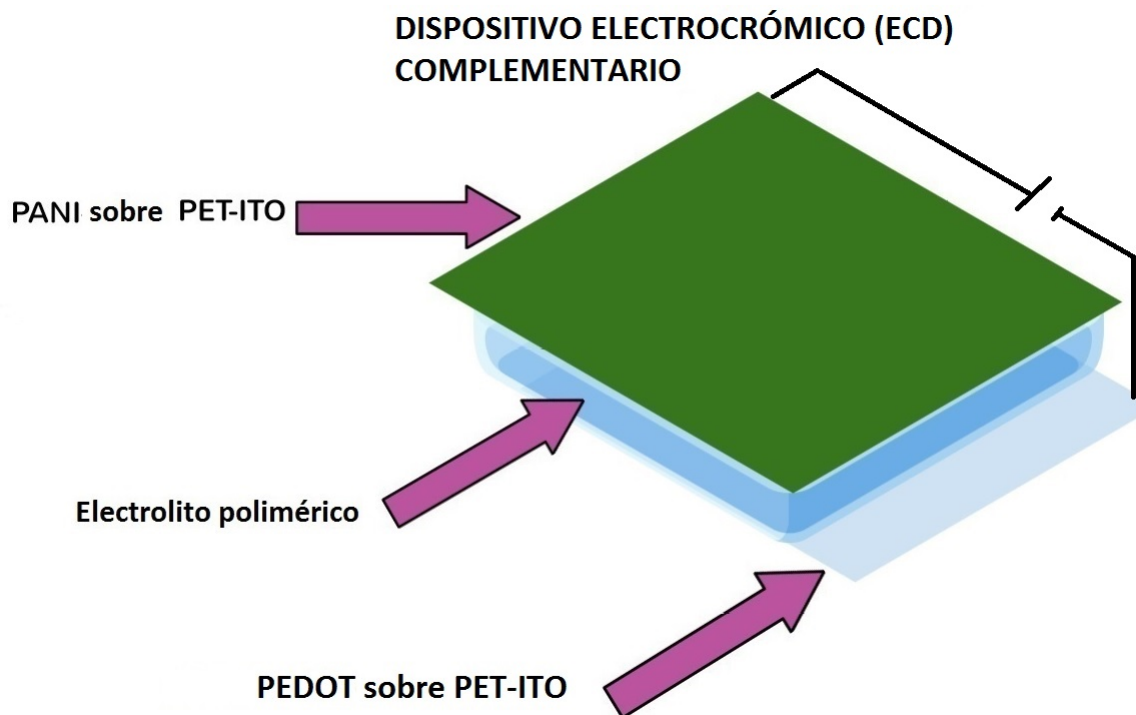


Figura 2.9: Diagrama de un ECD complementario. Los dos electrocromos son complementarios, PANI es ánodicamente oscurecida/aclarada y simultáneamente PEDOT es oscurecido/aclarado catódicamente; en medio un electrolito polimérico.

### 2.2.2. LEDs y OLEDs

Los LEDs son diodos inorgánicos que transforman la corriente eléctrica en luz. La corriente que atraviesa el dispositivo genera estados excitados en los electrones del material de estos semiconductores. Posteriormente, estos electrones regresan a los estados energéticos de partida, más estables, emitiendo fotones cuya longitud de onda dependerá de cómo se ha diseñado el módulo.

Un diodo orgánico de emisión de luz, traducción del acrónimo inglés OLED (Organic Light-Emitting Diode), es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.

Un gran avance en el desarrollo de OLEDs se produjo en 1987 cuando Tang y VanSlyke [57] publicaron dispositivos bicapa (figura 2.10) basados en películas moleculares depositadas por vapor, que consistían en una capa de transporte de huecos a base de

una diamina aromática y una capa emisora de tris(8- hidroxiquinoleina) aluminio ( $\text{Alq}_3$ ), entre un cátodo de PET-ITO y un ánodo de una mezcla de magnesio-plata, que generó electroluminiscencia mayor de  $1000 \text{ cd/m}^2$  para un voltaje de operación menor de 10 V.

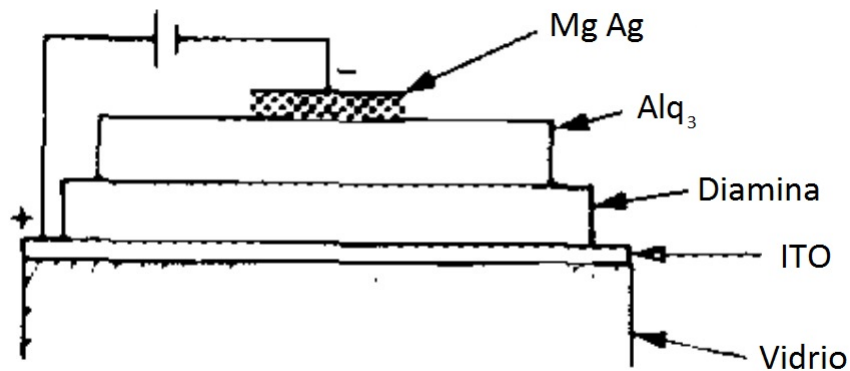


Figura 2.10: Arquitectura de un OLED desarrollado por Tang y VanSlyke [57].

### 2.2.2.1. Diodos poliméricos emisores de luz (PLEDs)

Los polímeros conjugados semiconductores son importantes como materiales activos en una nueva generación de dispositivos electrónicos y ópticos, incluyendo diodos emisores de luz basados en polímeros (PLEDs), fotodetectores, células fotovoltaicas y amplificadores/láseres ópticos. La investigación llevada a cabo durante la última década ha demostrado las oportunidades comerciales asociadas a la implementación de PLEDs en pantallas de matriz pasiva y activa. Por consiguiente, el desarrollo de PLEDs que muestren emisión eficiente y estable en el azul, el verde y el rojo es un campo de investigación muy activo en laboratorios de Europa, Asia y Estados Unidos [14].

Burroughes et al. [23], en 1990, demostró la electroluminiscencia en polímeros conjugados desarrollando un PLED a base de poli(p-fenileno vinileno) (PPV) como capa emisora, la principal ventaja del uso de este semiconductor polimérico electroluminiscente, a diferencia de otros no poliméricos, fue la facilidad de procesamiento a partir de una solución procesable de éste. Tal investigación fue decisiva para alentar la investigación y el desarrollo en electroluminiscencia orgánica.

### 2.2.2.2. Polímeros dopados con colorantes fosforescentes

Como se ha mencionado anteriormente la electroluminiscencia en polímeros  $\pi$ -conjugados fue observada por primera vez por Burroughes et al. [23] en el año 1990, el material de emisión de su prototipo fue poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) y tan solo dos años más tarde, en 1992, Gustafsson et al. [58] desarrollaron el primer OLED flexible basado en polímeros. Es preciso indicar que, en comparación con los materiales inorgánicos y los orgánicos de pequeñas moléculas, los polímeros se prestan a la fabricación fácil de pantallas (displays) y dispositivos de iluminación de gran superficie.

En el año 1998, Baldo et al. [59] mostraron que la eficiencia de los OLEDs puede ser mejorada utilizando colorantes fosforescentes. En su dispositivo, el colorante fosforescente PtEOP (platino octaetil-porfina) se utilizó como dopante en un anfitrión (host) de pequeñas moléculas en una baja concentración.

Pese a estas excelentes consecuciones en el laboratorio, el procedimiento de fabricación de estos dispositivos se ve afectado por un importante inconveniente: al constar de estructuras multicapas muy elaboradas, que incluyen varias capas de transporte y de confinamiento de excitones, requieren deposición por evaporación térmica a muy alto vacío, en un proceso que consume mucho tiempo y resulta caro para la producción en superficies amplias. Estos inconvenientes son, precisamente, los que han determinado la utilización alternativa de polímeros como anfitriones (host) en un intento de desarrollar diodos emisores de luz orgánicos con anfitrión polimérico (PHOLEDs) altamente eficientes y procesables desde solución. De hecho, tan sólo un año después de la aparición de los diodos emisores de luz basados en moléculas pequeñas (SMOLEDs) fosforescentes, aparecieron los primeros PPLEDs (PLEDs fosforescentes) basados en polímeros fluorescentes como anfitriones y complejos orgánicos lantánidos como dopantes [60].

### 2.2.2.3. Electroluminiscencia basada en complejos de europio (III)

Los cationes de  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$ , como tales, presentan una luminscencia débil. Una forma de activarlos es mediante la inserción en compuestos orgánicos o por la formación de compuestos con ligandos orgánicos que permitan una transferencia de energía hacia el metal y una ruptura de la simetría, favoreciendo así el aumento del poder de emisión. Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción de los sistemas moleculares dentro del intervalo comprendido entre 350 y 405 nm en el espectro UV. En

esta longitud de onda de excitación, el sistema absorbe energía que se transfiere de los ligandos o de la matriz hacia el átomo de europio que emite a 448 nm (azul) o 612 nm (rojo) según su estado de oxidación [61]

Los OLEDs han generado mucho interés científico e industrial para sus aplicaciones en monitores de pantallas planas desde el trabajo pionero de Tang y VanSlyke [57]. Para aplicaciones comerciales, se requieren los tres colores primarios, azul, verde y rojo. Los materiales con luminiscencia rojo puro son un desafío, entre ellos, los complejos de europio son particularmente atractivos, debido a que pueden emitir luz roja altamente monocromática alrededor de 612 nm [62].

Pero uno de los materiales que han tenido mayor interés son los polímeros conteniendo lantánidos. Los PC son fácilmente procesables y tienen ventajas en propiedades mecánicas, lo cuál es un factor importante para elaborar PLEDs y pantallas. En polímeros conjugados, el decaimiento radiativo puede ocurrir desde un estado singulete. Debido a la ausencia de decaimiento no radiativo, éstos pueden ser más eficientes. Sin embargo, un polímero emisor en la región roja es un material menos estable fotoquímicamente. Debido a que las moléculas pequeñas emisoras en rojo como el  $\text{Eu}^{3+}$  son más estables, pueden ser usadas como dopantes en el diseño de materiales poliméricos. Un ejemplo de esto es lo reportado por Liang et al. [15] (figura 2.11), quienes doparon el PC poli(2,2'-bipiridina-5,5'-diil-(2,5-dihexil-1,4-fenileno) con  $\text{Eu}^{3+}$  y el material resultante fue soluble en cloroformo y emitió en el rojo (612 nm).

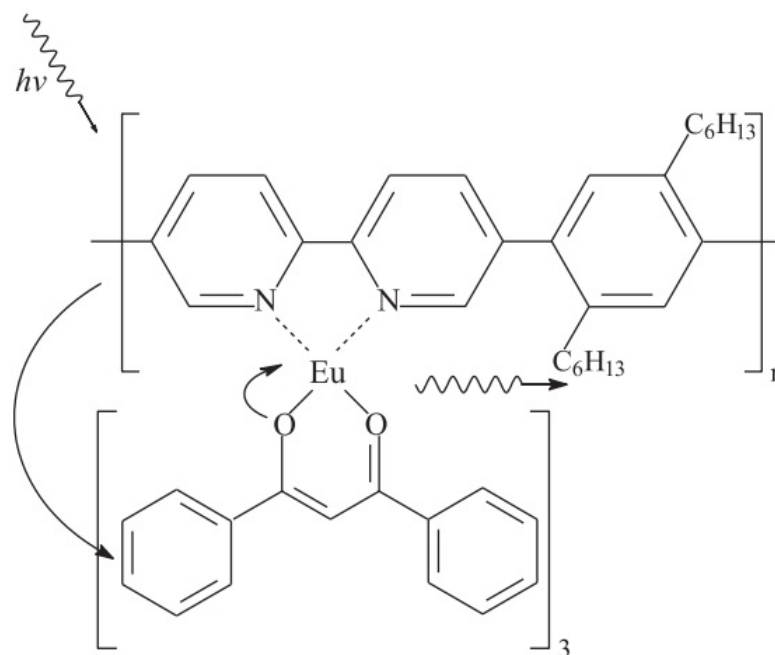


Figura 2.11: Conjugación del  $\text{Eu}^{3+}$  con el PC poli(2,2'-bipiridina-5,5'-diil-(2,5-dihexil-1,4-fenileno)).

### 2.2.3. Síntesis enzimática de polímeros

Las enzimas como catalizadores propios de la naturaleza, poseen muy diversas especificidades, reactividades y otras propiedades fisicoquímicas, catalíticas, y biológicas altamente deseables para varias aplicaciones industriales y médicas. El uso de enzimas, únicamente o como parte de células vivas, se remonta al inicio de la civilización. Actualmente, las enzimas están siendo rigurosamente y sistemáticamente usadas industrialmente como biocatalizadores económicamente viables y ambientalmente amigables, aunado al rápido avance y expansión de la biotecnología moderna [63]. Particularmente, las enzimas oxidorreductasas que son capaces de crear radicales libres son biocatalizadores potenciales para la síntesis de polímeros [64].

La polimerización enzimática de compuestos fenólicos se ha llevado a cabo usando peroxidasa de rábano y, en menor medida, cloroperoxidasa, peroxidasa de soya y lacasas. Este proceso conlleva la activación de la enzima mediante peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular en mezclas de amortiguadores acuosos/orgánicos y la producción de radicales libres de oxígeno en el medio.



En este aspecto, Nabid et al. (2011) [65] sintetizaron enzimáticamente poliluminol con peroxidasa de rábano (HRP) y obtuvieron conductividades de  $10^{-5}$  S/m, lo cual fue mayor a lo obtenido con polimerización por peróxidasa de rábano de carbazol hidroxil-funcionalizado ( $10^{-8}$  S/m) por Billici et al. (2010) [66]. Generalmente, el peróxido de hidrógeno se agrega al medio de reacción goteándolo para evitar el efecto “suicida” de la HRP, inactivación producida por el exceso de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Alternativamente la lacasa podría ser usada, al no necesitar peróxido de hidrógeno para oxidar su sustrato.

Ha habido un interés exponencial en el área de las reacciones orgánicas in vitro enzimáticamente catalizadas, de la manera en que varias familias de enzimas pueden ser utilizadas para transformar no sólo sus sustratos naturales, sino también un amplio rango de compuestos no naturales, resultando en una variedad de materiales útiles [67]. El uso de enzimas en síntesis orgánica tiene varias ventajas: 1) catálisis bajo condiciones suaves de reacción con respecto a la temperatura, presión, y pH, y que frecuentemente conducen a una notable eficiencia energética; 2) altas enantio, regio, y quimioselectividades, así como regulación estereoquímica, proveyendo el desarrollo de nuevas reacciones de compuestos funcionales para farmacéuticos y agroquímicos, 3) catálisis no tóxica natural con un “atractivo verde” en beneficios comerciales y requerimientos ecológicos. Todos los polímeros de origen natural son producidos in vivo por catálisis enzimática. Recientemente, la síntesis in vitro de polímeros mediante catálisis enzimática (“polimerización enzimática”) se ha desarrollado extensamente. La catálisis enzimática ha proveído una nueva estrategia sintética para polímeros útiles, muchos de los cuales son muy difíciles de producir por síntesis química convencional. La síntesis enzimática in vitro de polímeros por vías no biosintéticas, por lo tanto, se reconoce como una nueva área de síntesis de precisión de polímeros. Además, la polimerización enzimática puede contribuir ampliamente a la sustentabilidad global al no hacer uso de recursos importantes sino de recursos no-petroquímicos renovables como sustratos iniciales de materiales poliméricos funcionales. De esta manera, la polimerización enzimática puede ser considerada como un proceso de síntesis de materiales poliméricos ambientalmente amigable, mostrando un buen ejemplo para hacer “química verde de polímeros” [67].

### 2.2.3.1. Lacasa

La lacasa es una enzima multicobre-oxidasa, una de las glicoproteínas extracelulares expresada por hongos de la podredumbre blanca y otros organismos que juegan un

papel crucial en el ciclo del carbono, ayudando a degradar material lignocelulósico como la madera, junto con otras enzimas ligninolíticas (degradadoras de lignina) como las manganeso peroxidasa, lignino peroxidasa y peroxidasa versátil [68]. La lacasa oxida lignina, un polímero aromático que, junto con los polisacáridos celulosa y hemicelulosa, son los principales componentes de la madera [69]. Actúa sobre sustratos fenólicos, catalizando la oxidación de sus grupos hidroxilo a radicales fenoxi mientras el dioxígeno ( $O_2$ ) se reduce a agua [68]. Aunque generalmente la lacasa tiene menor actividad específica que la manganeso peroxidasa y HRP, estas últimas requieren peróxido de hidrógeno para activarlas, difícil de contener e industrialmente peligroso. Una de las lacasas más empleadas es la lacasa del hongo de la podredumbre blanca, *Trametes versicolor* (LTV), fácilmente cultivable.

La estructura de la LTV es de un monómero organizado en tres dominios (D1, D2 y D3) dispuestos secuencialmente (figura 2.12) y tienen dimensiones de  $65 \times 55 \times 45 \text{ \AA}^3$ . Cada uno de los tres dominios es de arquitectura tipo barril relacionado a las pequeñas proteínas azules con cobre como la azurina o plastocianina. El cluster trinuclear de cobre (T2/T3) formado por los dos átomos de cobre de tipo 3 y un átomo de cobre de tipo 2, están embebidos entre los dominios 1 y 3, que proporcionan residuos de histidina para la coordinación de los cobres. El centro de cobre T1 se sitúa en la zona más expuesta del dominio 3 y es donde tendría lugar la oxidación del sustrato; este se une en una cavidad rica en residuos hidrofóbicos cerca del centro de cobre T1 que además incluye una serie de residuos cargados negativamente que estabilizarían el radical catiónico formado a partir del sustrato durante el ciclo catalítico [70].

Los primeros usos de las lacasa en la industria datan de los 1990s. Desde ese entonces, estudios de las reacciones catalizadas in vivo por lacasas fúngicas ha traído el descubrimiento de un cada vez mayor número de aplicaciones biotecnológicas, alcanzando un pico en los últimos 10 años. La oxidación catalizada por lacasa da lugar a especies radicales que pueden conducir a ambos procesos, de síntesis o degradación [71]. El destino del radical formado puede seguir tres diferentes rutas, dependiendo de varios factores: Acoplamiento oxidativo 1) es el principal mecanismo que conduce al acoplamiento homo o cruzado de moléculas resultando en dímeros y/o también especies poliméricas. Tal ruta sintética se traduce en aplicaciones biotecnológicas en colorantes y síntesis de polímeros e injertos (grafting) para funcionalización de superficies. Por otro lado, dependiendo de su estabilidad y reversibilidad redox, los radicales pueden tener un rearrreglo per se, trayendo productos finales al instante (2), o, en la tercera opción (3), actúa como mediador para la posterior oxidación de compuestos no fenólicos causando ruptura del enlace. Los

últimos dos tipos de acciones de la LTV pueden ser reproducidas in vitro en aplicaciones biotecnológicas como la tecnología de blanqueamiento y biorremediación [71].

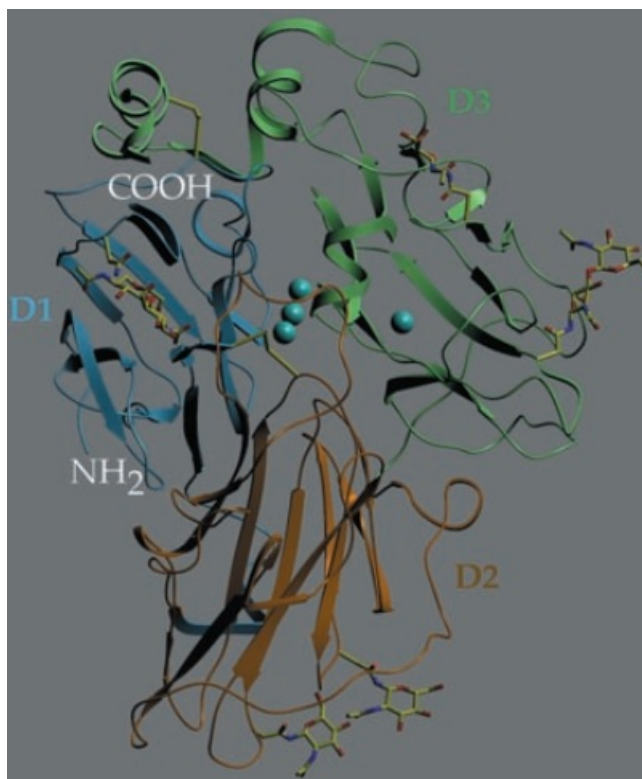


Figura 2.12: Diagrama de cintas de LTV. Los átomos de cobre se muestran como esferas azules.

Tomada de Piontek et al. [70].

En el marco de la aplicación industrial, la capacidad de la lacasa de sintetizar polímeros es de excepcional importancia [71]. En efecto, los materiales poliméricos son esenciales para la vida diaria, estando presentes en varios campos como alimentos, textil, electrónica, comunicaciones, transportes, farmacia, y medicina [72]. Incluso si los esquemas de producción de polímeros están altamente optimizados, la enorme cantidad de polímeros producidos anualmente demanda tecnologías más verdes, particularmente en la perspectiva de la reducción del formaldehído tóxico [71]. Por lo tanto, no es de sorprenderse que las enzimas están siendo ocupadas para la síntesis de polímeros [72]. Con las lacasas y peroxidases dominando este campo [73]. En una reacción de polimerización, la lacasa hace su trabajo natural con la inicial formación de radicales a partir de un sustrato típico (figura 2.13) (aromáticos con grupo o grupos hidroxilo) y de oxígeno. Entonces, los radicales pue-

den experimentar reacciones de polimerización para obtener materiales homopoliméricos. También es posible crear nuevas moléculas híbridas heteromoleculares acoplando sustratos de lacasa y no sustratos de ésta (patrón de reacción variable) [74]. La polimerización por radicales carece de algún control de la estructura y morfología del producto final; así, si se busca una molécula definida, es necesario encontrar condiciones de reacción oportunas como lo realizado por Hollmann y Arends [73]. Algunas de las estrategias aplicadas más frecuentemente para obtener polímeros definidos son: tiempos cortos de reacción, concentraciones molares definidas [75], presencia de plantillas [76], ingeniería de sustratos [77, 78], y el uso de codisolventes [79, 80].

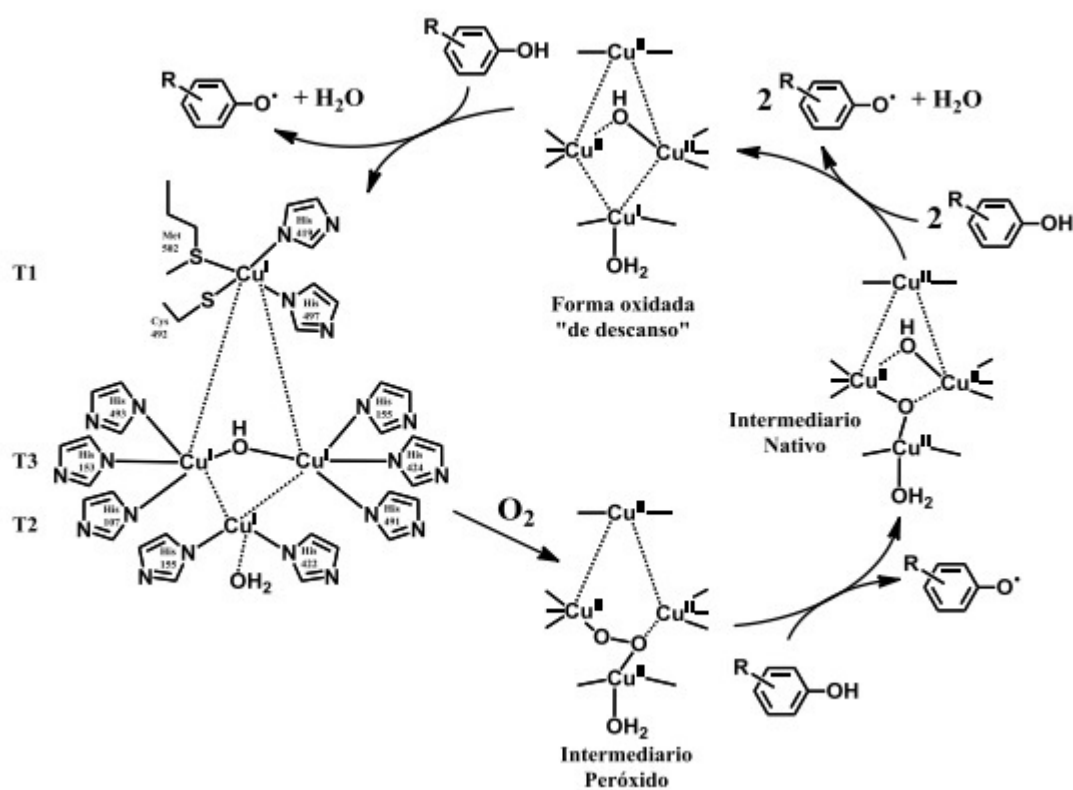


Figura 2.13: Mecanismo de formación de radicales libres de derivados fenólicos con LTV. Tomada de Morozova et al. [81].

### 2.3. Poli(ácido gálico) (PGAL)

El ácido poligálico (PGAL), que recientemente se sintetizó enzimáticamente con LTV en nuestro grupo de trabajo, por López et al. (2013) [82], es un polímero cuyo monómero, el ácido gálico (GAL), presenta deslocalización de sus electrones en toda su cadena polimérica, resultando en un PC con conductividades de hasta  $10^{-4}$  S/m. El PGAL es soluble en agua (500 mg/mL), es térmicamente estable, 5% de pérdida de masa a 178 °C, y en voltamperometría cíclica muestra un pico catódico alrededor de 0.35 V vs Ag/Ag+ (reducción) y dos picos anódicos (oxidación) anchos no muy bien definidos a 0.4 V y 0.8 V vs Ag/Ag+. En contraste, el monómero (GAL) presenta tres picos anódicos entre 0.6 y 1.25 V vs Ag/Ag+. Este monómero GAL (ácido 3, 4, 5-trihidroxibenzoico) se encuentra en una gran variedad de plantas; un alto contenido se encuentra en las uvas, hojas de té, lúpulo, corteza de roble, zumaque y hamamelis. Existe en dos formas, como molécula libre y como parte de los taninos. Puro es un polvo incoloro cristalino, sus sales y ésteres se denominan galatos. Es extensivamente empleado en química y la industria, como en el curtido, colorantes para tintas, así como en la elaboración de papel, se usa como estándar para la determinación de contenido de fenol en varios analitos por el método de Folin Ciocalteu [83]. Se usa comúnmente en la industria farmacéutica. Algunos estudios han demostrado evidencia de propiedades antifúngicas y antivirales [84]. Es una molécula esencialmente plana, forma puentes de hidrógeno intramoleculares entre sus grupos hidroxilo e intermoleculares con moléculas vecinas. La estructura cristalina es estabilizada por los puentes de hidrógeno intermoleculares existentes [85].

EL PGAL fue sintetizado bajo condiciones suaves de reacción en buffer de acetatos pH 5, a temperatura ambiente (25 °C) y catalizada por la enzima lacasa de *Trametes versicolor* (LTV), con la oxidación del monómero, GAL y concomitante a la reducción de O<sub>2</sub> (figura 2.14). Es un ejemplo de la aplicación de la química verde de polímeros.

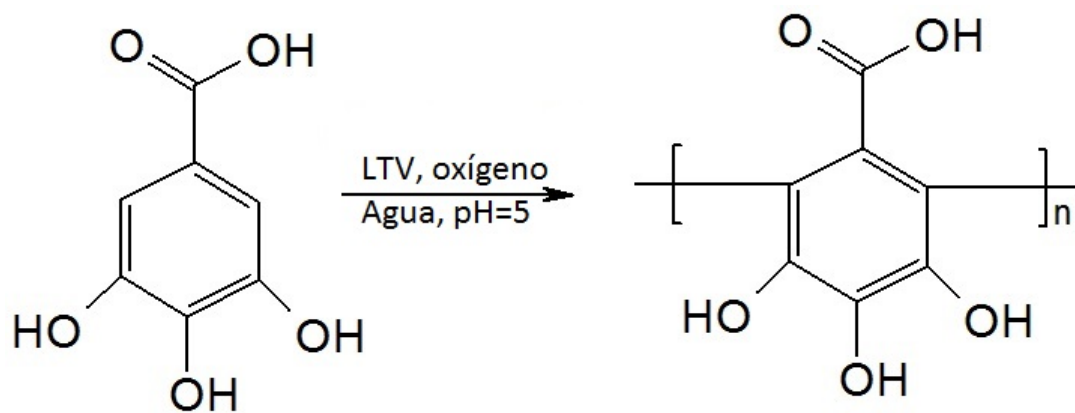


Figura 2.14: Esquema de reacción para la síntesis enzimática de PGAL catalizada por LTV en medio acuoso.

# Capítulo 3

## Hipótesis y objetivos

### 3.1. Hipótesis

El uso de PGAL como plantilla durante la polimerización química de anilina y 3,4-etilendioxitiofeno producirá los complejos PANI-PGAL y PEDOT PGAL, respectivamente, los cuales han de ser dispersables en agua, procesables por "spray coating" y electrocrómicos con contrastes ópticos ( $\Delta T$ ) de al menos 20 %.

### 3.2. Objetivo general

Producir dispositivos electrocrómicos flexibles basados en los compósitos PANI-PGAL y PEDOT-PGAL como electrocrómicos.

#### 3.2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar enzimáticamente el PGAL y caracterizar por cromatografía de exclusión molecular, análisis térmicos, resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), así como su conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas, y su citotoxicidad.
- Sintetizar PANI vía química usando como plantilla el PGAL previamente sintetizado.

- Sintetizar PEDOT vía química usando como plantilla el PGAL previamente sintetizado.
- Caracterizar los compósitos PANI-PGAL y PEDOT -PGAL por DSC, TGA, estabilidad de dispersión en agua, conductividad eléctrica, FT-IR, y voltamperometría cíclica.
- Aplicar PANI-PGAL y PEDOT-PGAL sintetizados en dispositivos electrocrómicos flexibles usando el electrolito polimérico PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub>.
- Caracterizar los dispositivos electrocrómicos por espectroscopía y electroquímicamente por técnicas electroquímicas acopladas a espectrofotometría.



# Capítulo 4

## Experimental

### 4.1. Materiales

La lacasa de LTV liofilizada, enzima libre (almacenada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fue suministrada por Fluka (USA). El 2-azino-bis-(3-etilenbenzotiazolina-6-sufonato) (ABTS) y GAL (grado reactivo) y fueron suministrados por sigma-Aldrich (USA). La actividad específica de la enzima fue determinada mezclando ABTS (0.56 mM) (900  $\mu\text{L}$ ) con buffer de acetatos (0.1M; pH 5.0) y 100  $\mu\text{L}$  de solución de LTV (0.05 mg/mL). La oxidación del ABTS fue monitoreada espectrofotométricamente por el incremento de la absorbancia a 420 ( $\xi_{420}$ ,  $3.6 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Una unidad de actividad enzimática (U) fue definida como la cantidad de proteína necesaria para oxidar 1  $\mu\text{mol}$  de ABTS por minuto. La actividad específica de LTV usada en este trabajo fue 6.82 U/mg de proteína. El etanol (grado técnico) se obtuvo de Química Barsa SA de CV (México). El cloruro de europio (III), la anilina, el persulfato de amonio (APS), el poli(estireno sulfonato) (PSS) con Mw de 76 000 g/mol y el poli(isobutileno-alt-anhidrido maleico) (PAM) (MW 6000 g/mol) fueron suministrados por Sigma-Aldrich (México). El poli(tereftalato de etileno) recubierto con óxido de indio-estaño (PET-ITO) (60  $\Omega/\text{sq}$  surface resistivity),  $\text{LiClO}_4$ , carbonato de propileno (PC) y polimetilmetacrilato (PMMA) con Mw = 120 000 g/mol , 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y PEDOT-PSS 1.3 % m/v dispersión en agua, se suministraron por Sigma Aldrich (México).

## 4.2. Ensayo de citotoxicidad de PGAL

Se usaron soluciones de PGAL con diferentes concentraciones (0-200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) C-7 (Adenocarcinoma de mama de humano, Sigma Aldrich) HTCT15 (colon de humano, Sigma Aldrich) y células HeLA (carcinoma epitelioide de cérvix, Sigma Aldrich) para ensayos de citotoxicidad en medio RPMI a 37 °C y 5 %  $\text{CO}_2$ . La sulforrodamina B se monitoreó a 564 nm para asegurar citotoxicidad in vitro comparando la cantidad de colorante fijado a la proteína de la membrana tratada versus la no tratada.

## 4.3. Síntesis enzimática de PGAL

El PGAL se sintetizó y caracterizó de acuerdo a la metodología reportada por López et al. [82]. En un matraz fondo de bola ámbar de 500 mL se agregó 250 mL de buffer de acetatos (pH 5, 0.25 M), 8.5 g de GAL (50 mmol) y 20 mL de NaOH (2M). La reacción se inició por la adición de 256 U de LTV con agitación magnética y constante suministro de aire para mantener la concentración de oxígeno disuelto en 1.5 mg/L monitoreado con un sensor de Oxígeno Applisens (Applikkon, USA) a 25 °C por 24 h. Luego, el producto fue precipitado en etanol frío 1/10 (v/v), filtrado y secado en vacío para obtener un polvo negro con 90 % en rendimiento y Mn de 7, 000 g/mol.

## 4.4. Polimerización de Anilina en presencia de las plantillas PGAL, PSS y PAM

En un recipiente de 1L 0.03 mol de PGAL, calculado considerando el peso molecular del monómero, se adicionó a 0.067 mol de anilina en 310 mL de HCl (0.25 M), puesto a 25 °C y mezclado usando una propela de 4 aspás, a 1500 rpm (relación de anilina/PGAL de 1:0.45 mol:mol). Después, el APS (0.067 mol) en 48 mL de agua se adicionaron goteando por 1 h y agitada bajo atmósfera de nitrógeno por 3 h. Los complejos PANI-PSS y PANI-PAM fueron suministrado por el Dr. Alberto Rosas Aburto (Facultad de Química, UNAM) y sintetizados de la siguiente manera: para el complejo PANI-PAM, 20 g de PAM (0.07 mol) se disolvieron en 235 mL HCl (0.82 M) y 6.7 g de anilina (0.07 mol). La solución de APS (0.07 mol) en 50 mL de agua se adicionó gradualmente durante 15 min. Después

la mezcla se agitó (1500 rpm) bajo atmósfera inerte por 3 h a 25 °C. Para el complejo PANI-PSS, 16.6 g de PSS (0.07 mol) se disolvieron en 260 mL de HCl (0.84 M) y 6.7 g de anilina (0.07 mol). Después, 16 g de solución de APS (0.07 mol) en 50 mL de agua se adicionó gradualmente durante 15 min. La mezcla de reacción fue agitada (1500 rpm) bajo atmósfera inerte de nitrógeno por 1 h a 25 °C. Todos los productos fueron filtrados y lavados con abundante agua desionizada, la pastas húmedas se resuspendieron en agua (3 % v/v) y se almacenaron a 4°C para usarse posteriormente en la elaboración de ECDs. Una parte de los materiales fue secada al vacío para sus posteriores análisis.

## 4.5. Síntesis de PANI-HCl dopada

La anilina (0.1 mol) se disolvió en 100 mL de HCl (1M) en un matraz de bola enfriado a 4°C con agitación mecánica ( 1,500 rpm). Después, 51.5 mL de APS (2.4 M) se goteó a la mezcla de reacción durante 1 h hasta que todo el APS (0.12 mol) fue agregado. La reacción se mantuvo durante 8 h a 4 °C. El producto PANI-HCl dopada se recolectó por filtración, se lavó con HCl (1 M) y se secó al vacío.

## 4.6. Síntesis de PEDOT-PGAL

Para la síntesis de PEDOT se usaron diferentes relaciones molares entre PEDOT y PGAL, 1:1, 1:0.45 y 1:0.25 mol/mol (respecto a la unidad de repetición EDOT y GAL). El PEDOT-PGAL se sintetizó por oxidación con persulfato de amonio, dependiendo de la relación molar de PEDOT/PGAL deseada; de esta manera, se agregaron 3.8 mmol (1:1 mol/mol), 1.71 mmol (1:0.45 mol/mol) o 0.95 mol (1:0.25 mol/mol) de PGAL a un matraz de bola de 50 mL con 15 mL de agua, luego se añadieron 7.5 mol de HCl, posteriormente se agregaron 3.8 mmol de EDOT. La polimerización se inició goteando durante 30 min una solución de 3.8 mol de APS en 10 mL de agua. La reacción se llevó a cabo durante 24 h con burbujeo de nitrógeno. Adicionalmente se sintetizó PEDOT como control, usando la misma metodología de arriba, pero sin la adición de PGAL. Los productos obtenidos nombrados como PEDOT-PGAL 1:1, PEDOT-PGAL 1:0.45, PEDOT-PGAL 1:0.25 y PEDOT, fueron filtrados y lavados con abundante agua desionizada, la pastas húmedas se resuspendieron en agua (2 % v/v) y se almacenaron a 4°C para usarse posteriormente en la elaboración de ECDs. Una parte de los materiales fue secada al vacío para sus posteriores análisis.

## 4.7. Caracterización de los productos

La distribución de pesos moleculares de PGAL se determinó por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) usando cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 equipado con un detector de índice de refracción y dos columnas en serie ultrahidrogel 500 (7.8 x 300 mm) calibradas con estándares de polietilenglicol (Varian, USA). Las muestras se eluyeron con agua desionizada con (0.1 M) de LiCl a un flujo de 0.8 mL/min. Las muestras se disolvieron en la fase móvil y se filtraron (0.45  $\mu$ M) antes de inyectar en el cromatógrafo. El espectro FT-IR de los complejos de PANI y PEDOT se obtuvo con un Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR con pastillas de KBr. El espectro UV-Vis de los complejos de PANI se midió en un espectrofotómetro (Thermo Scientific Genesys 10S) en dispersiones al 0.02 % m/v. Las muestras se dispersaron en agua desionizada a pH 2. Las curvas del blanco (agua) se substrajeron de cada espectro. Los análisis termogravimétricos (TGA) del PGAL, de los complejos de PANI y PEDOT fueron llevados a cabo en un Perkin Elmer Pyris I TGA bajo atmósfera de nitrógeno desde 30 a 850 °C y con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. La estabilidad de las dispersiones en agua de los complejos de PANI (3 % m/v), y PEDOT (2 % m/v) 20 mL de la dispersión se agregaron a tubos de vidrio de 1.4 cm de diámetro interno y 14.8 cm de altura a 25 °C y agitados por 5 min. El tiempo al que el 50 % de la dispersión se agregó (la altura del sobrenadante es igual a la altura del sedimento) se denomina  $t(50)$ . Las micrografías de los complejo de PANI se realizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM-5900 LV (Japón). Las muestras de los compuestos de PANI se asperjaron sobre papel acetato y posteriormente se secaron a 60 °C antes de su análisis en el microscopio.

## 4.8. Mediciones de conductividad eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica se llevaron a cabo usando el método de las cuatro puntas bajo condiciones atmosféricas a temperatura ambiente en un dispositivo casero con contactos de cobre usando pastillas comprimidas de las muestras de dimensiones de 4 x 5 x 1 mm<sup>3</sup>.

## 4.9. Voltamperometría cíclica de los complejos de PANI en dispersión

Los estudios de Voltamperometría cíclica (CV) de PANI-PAM, PANI-PSS, PANI-PGAL y PGAL se llevaron a cabo en muestras dispersadas en HCl (0.1 M) en agua como electrolito soporte. Cada dispersión se colocó en una celda consistente de un electrodo auxiliar de grafito, alambre de plata como pseudoreferencia y un disco de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) como electrodo de trabajo, usando un Potenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research 263 A (USA). El electrodo de referencia fue calibrado contra el par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (0.69 V vs NHE). Los resultados de las CVs de PANI son mostrados con referencia a esta par redox.

## 4.10. Producción de ECDs basados en PANI-PGAL y PEDOT-PGAL

A una solución inicial de PC con  $\text{LiClO}_4$  (1 M) se agregó PMMA (50 % de la masa de la solución de PC- $\text{LiClO}_4$ ). Posteriormente se calentó a 120 °C hasta que el electrolito gel se formó. La película de polímero se preparó por "spray coating" de una dispersión acuosa de HCl (1M) del complejo PANI-PGAL al 3 % m/v sobre la superficie de la lámina PET-ITO (5 x 5 cm<sup>2</sup> de área activa). Posteriormente, la película se secó por 2 h a 60 °C. El electrolito polimérico PMMA-PC- $\text{LiClO}_4$  se agregó homogéneamente sobre la superficie de otra lámina de PET-ITO (sin polímero) cubriendo el área correspondiente a 5 x 5 cm<sup>2</sup>. Después ambas películas preparadas se juntaron cuidadosamente, teniendo un ECD con un espeso de electrolito de 1 mm, los bordes fueron sellados con resina epóxica. Un área sin recubrimiento en ambas láminas de PET-ITO fue considerada para los respectivos contactos eléctricos. De la misma manera ECDs de PEDOT-PGAL se elaboraron a partir de las dispersiones al 2 % m/v de cada uno de los materiales (PEDOT-PGAL 1:1, PEDOT-PGAL 1:0.45 y PEDOT-PGAL 1:0.25), adicionalmente se elaboró un ECD de PEDOT-PSS.

## 4.11. Producción del ECD complementario basado en PANI-PGAL y PEDOT-PGAL

Las películas de PEDOT-PGAL de cada uno de los materiales (PEDOT-PGAL 1:1, PEDOT-PGAL 1:0.45 y PEDOT-PGAL 1:0.25), y adicionalmente PEDOT-PSS se prepararon por "spray coating" de su dispersión correspondiente sobre la superficie de una lámina de PET-ITO (2 x 2 cm de área activa). La película complementaria de PANI-PGAL se preparó de la misma manera, por "spray coating" de una dispersión del polímero. En ambas películas se dejó un área sin cubrir de su respectivo polímero para usarlas como contacto eléctrico. Posteriormente, las películas se secaron por 2 h a 60 °C. El electrolito polimérico PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> se agregó homogéneamente sobre la superficie de una de las películas cubriendo el área activa correspondiente. Después ambas películas preparadas de PANI-PGAL y PEDOT-PGAL se juntaron cuidadosamente y los bordes se sellaron con resina epóxica. A los ECDs complementarios se les nombró de acuerdo de los polímeros electrocromáticos en cada electrodo: PANI PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25; PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45; PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1; y PANI-PGAL | PEDOT-PSS.

## 4.12. Propiedades electroquímicas y electroópticas del electrodo de PET-ITO-PANI-PGAL y de ECDs de PANI-PGAL Y PEDOT-PGAL

Las propiedades electroquímicas se midieron en un potenciostato galvanostato Voltalab PST050 (Francia) adaptado a un espectrofotómetro Genesys-10s (Thermo Scientific, USA). Se usó una celda electroquímica de tres electrodos para caracterizar el electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO. El electrodo de trabajo fue la lámina de PET-ITO con PANI-PGAL (2 x 2 cm<sup>2</sup> de área activa), el contraelectrodo fue una barra de grafito y la referencia fue un electrodo de calomel saturado (SCE). El electrolito soporte, una solución de PC con LiClO<sub>4</sub> (1 M).

Para la caracterización del ECD de un solo electrocromo de PANI-PGAL, el electrodo de trabajo fue la lámina de PET-ITO cubierta con el electrocromo (5 x 5 cm<sup>2</sup> de área activa) en el ECD, el contraelectrodo fue la otra lámina de PET-ITO y el electrodo

de referencia fue un alambre de plata colocado en un tubo capilar con electrolito PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> y colocado en el ECD en la parte del electrolito polimérico de ésta.

Para estas celdas de PANI-PGAL, los electrodos de referencia se calibraron contra el par redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> (0.69 V vs NHE) en electrolito líquido (LiClO<sub>4</sub>-PC) y las curvas presentadas son referidas a este par redox.

Para la caracterización del ECD de un solo electrocromo de PEDOT-PGAL, el electrodo de trabajo fue la lámina de PET-ITO cubierta con electrocromo (2 x 2 cm<sup>2</sup> de área activa) en el ECD, el contraelectrodo fue la otra lámina de PET-ITO y el electrodo de referencia fue un alambre de platino colocado en un tubo capilar con electrolito PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> y colocado en el ECD en la parte del electrolito polimérico de ésta. Las curvas son referidas respecto al potencial del platino.

En los ECDs complementarios de PANI PGAL | PEDOT-PGAL, la caracterización se hizo en dispositivos de 2 x 2 cm<sup>2</sup> de área activa, el electrodo de trabajo fue el electrodo de PANI-PGAL y el contraelectrodo y la referencia fueron el mismo electrodo de PEDOT-PGAL en el dispositivo, por lo que los potenciales son reportados versus PEDOT-PGAL en las curvas correspondientes. Es decir, el potencial reportado en este caso es igual a la tensión de la celda.

A los ECDs se les hizo voltamperometría cíclica, y para determinar su estabilidad se realizó cronoamperometría a dos potenciales uno donde el ECD estuviera en su estado claro y otro donde estuviera en su estado oscurecido (700 veces para ECDs de PANI-PGAL y 1000 veces para ECDs complementarias) a la vez que se midió el cambio en % transmitancia ( $\Delta T$ ). Se midió el espectro UV-Vis de los ECDs dependiendo del potencial aplicado. La eficiencia de coloración ( $\eta$ ) de los ECD fue la pendiente obtenida de la gráfica de  $\Delta OD$  vs densidad de carga, para lo cual se realizó cronocoulombmetría aplicando dos potenciales constantes, uno donde el ECD estuviera en estado claro y el otro donde estuviera en estado oscuro, partiendo con una diferencia entre estos dos potenciales de 0.1 V, después 0.2 V, y así sucesivamente, siempre siendo el mismo potencial el del ECD en estado claro e incrementando el potencial hacia donde el ECD se oscurece.

### 4.13. Síntesis de complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup>

El PGAL dopado con Eu<sup>3+</sup> se sintetizó en matraz aforado de 50 mL, se adicionó 850.6 mg (5 mmol) de GAL, a 25 ml de buffer de acetatos, pH 5, 0.25 M, 2 ml de NaOH 2M,

y 25.6 U de enzima LTV y 336.4 mg de cloruro de europio hexahidratado (1 mmol), con agitación magnética a 500 rpm y con suministro de aire para mantener la concentración de oxígeno disuelto en 1.5 mg/L monitoreado con un sensor de Oxígeno Applisens. Después de 24 horas de reacción el producto se filtró y lavó con agua desionizada y posteriormente se secó al vacío (PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\alpha$ ). De igual manera se realizaron reacciones teniendo un relación en la mezcla de reacción de 1:1 mol de GAL /mol de EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (PGAL-Eu<sup>3+</sup> 1:1) y 10:1 mol de GAL/mol de EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (PGAL-Eu<sup>3+</sup> 10:1).

También se sintetizó el complejo PGAL-Eu<sup>3+</sup> con 125 mg de PGAL previamente sintetizado y se dopó con 49 mg de cloruro de europio hexahidratado de la siguiente manera: En un matraz aforado de 25 mL con 10 mL de agua se agregó el PGAL y el Eu, a 60 °C en baño de agua, durante 6 h con agitación magnética, resultando en una relación 5:1 mol GAL/mol EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\beta$ ). Posteriormente el producto se filtró, lavó con agua deionizada y se secó al vacío.

#### 4.14. Medición de luminiscencia de complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup>

La fotoluminiscencia de los complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup> se midió en un fluorímetro Perkin Elmer LS 55, en sólido con pastillas de los materiales comprimidos con dimensiones de 4 x 5 x 1 mm<sup>3</sup>.



# Capítulo 5

## Resultados y discusión

### 5.1. Caracterización de PGAL

Se sintetizó PGAL de acuerdo a la metodología de López et al. [16] y cuyo esquema de reacción se muestra en la figura 2.14. Se hicieron un total de 4 reacciones (por duplicado) con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto en el medio de reacción: 0, 1.5, 10 y 18 mg/L. A la reacción con 0 mg/L de oxígeno no se le suministró aire, para obtener 1.5 mg/L de oxígeno se burbujeó aire, y para alcanzar concentraciones de 10 y 18 mg/L en el medio de reacción se burbujeó oxígeno puro.

Los pesos moleculares, rendimientos y conductividades eléctricas obtenidos se muestran en la tabla 5.1. El peso molecular numeral promedio ( $M_n$ ) no fue significativamente diferente ( $\alpha \leq 0.05$ ), entre tratamientos con diferentes concentraciones de oxígeno en la reacción, medidos por cromatografía de exclusión molecular. La conductividad eléctrica se midió usando el método de las cuatro puntas a temperatura ambiente, en pastillas de las muestras con dimensiones de 5 x 4 x 1 mm<sup>3</sup>; tampoco hubo diferencias significativas.

Tabla 5.1: Pesos moleculares, rendimientos, índice de polidispersidad (PDI) y conductividades eléctricas de PGAL en diferentes tratamientos, variando la concentración de oxígeno disuelto en el medio (0, 1.5, 10 y 18 mg/L) con 24 h de reacción. El peso molecular numeral promedio (Mn) no fue significativamente diferente ( $\alpha \leq 0.05$ ).

Concentración de oxígeno (mg/L)	Rendimiento (%)	Rendimiento (%) (réplica)	Mn (g/mol)	Mn(g/mol) (réplica)	PDI	PDI (réplica)	Conductividad (S/cm)	Conductividad (S/cm) (réplica)
0	0.65	0.44	9600	8530	1.93	1.58	$3.6 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-8}$
1.5	89	80	7000	8772	1.35	1.39	$5.0 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-7}$
10	82	78	9081	8842	1.37	1.38	$4.6 \times 10^{-8}$	$7.2 \times 10^{-8}$
18	77	80	8932	9077	1.39	1.39	$1.4 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-8}$

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del PGAL se muestra en la figura A.4 (apéndice A) y este resultado fue consistente para cada PGAL sintetizado a las diferentes concentraciones de oxígeno disuelto en el medio de reacción; de esta manera se confirma la ausencia de señales de hidrógenos aromáticos debido al acoplamiento C-C de los monómeros en la cadena polimérica.

El PGAL sintetizado con una concentración de oxígeno disuelto en el medio de 1.5 mg/L y cuya conductividad fue de  $5 \times 10^{-7}$  S/cm y su Mn de 7000 g/mol fue el utilizado como plantilla en la polimerización de anilina y EDOT.

La citotoxicidad de PGAL se evaluó sobre las líneas celulares con diferentes concentraciones de PGAL mostrando que más de 90 % después del tratamiento eran viables. Así, de acuerdo a las directrices ANSI/AAMI/ISO 10993-5-2009, el PGAL no fue citotóxico.

## 5.2. Caracterización de complejos de PANI y de un ECD basado en PANI-PGAL

### 5.2.1. Caracterización de complejos de PANI

El espectro UV-Vis para PANI-PGAL y los complejos de PANI se muestran en la figura 5.1. Las propiedades conductoras de PANI-PGAL, PANI-PSS, PANI-PAM y PANI-HCl dopado se demostraron con base en tres bandas características de absorbancia, las cuales fueron consistentes con la ES sintetizada por Kohut et al. [86], a 300 nm asignada como transición  $\pi-\pi^*$  y las otras dos bandas a 450 y 810 nm asignadas al polarón [86].

Aunque la banda a 300 nm para PANI-HCl dopada no fue visible debido probablemente a la mala resolución del espectro, las otras dos bandas a 520 nm y 810 si se observaron. Para PANI-PGAL esta banda tampoco se apreció y se atribuyó a que se recorrió a valores menores de 300 nm. Como se observa en la figura 5.1, la PANI-HCl dopada y PANI-PAM mostraron baja resolución en las bandas a 800 nm lo que puede ser atribuido a la mala dispersión en agua, mientras PANI-PSS y PANI-PGAL muestran la típica absorción en 700-900 nm. Interesantemente, el pico de máxima absorción de PANI-PGAL (820 nm) y el mínimo (650 nm) se muestran desplazados a longitudes de onda más altas comparados con los otros complejos de PANI. Este desplazamiento para PANI-PGAL es una característica interesante para este nuevo ECD basada en PANI dispersable, debido a la diferencia de color que puede mostrar comparado con las otras PANIs.

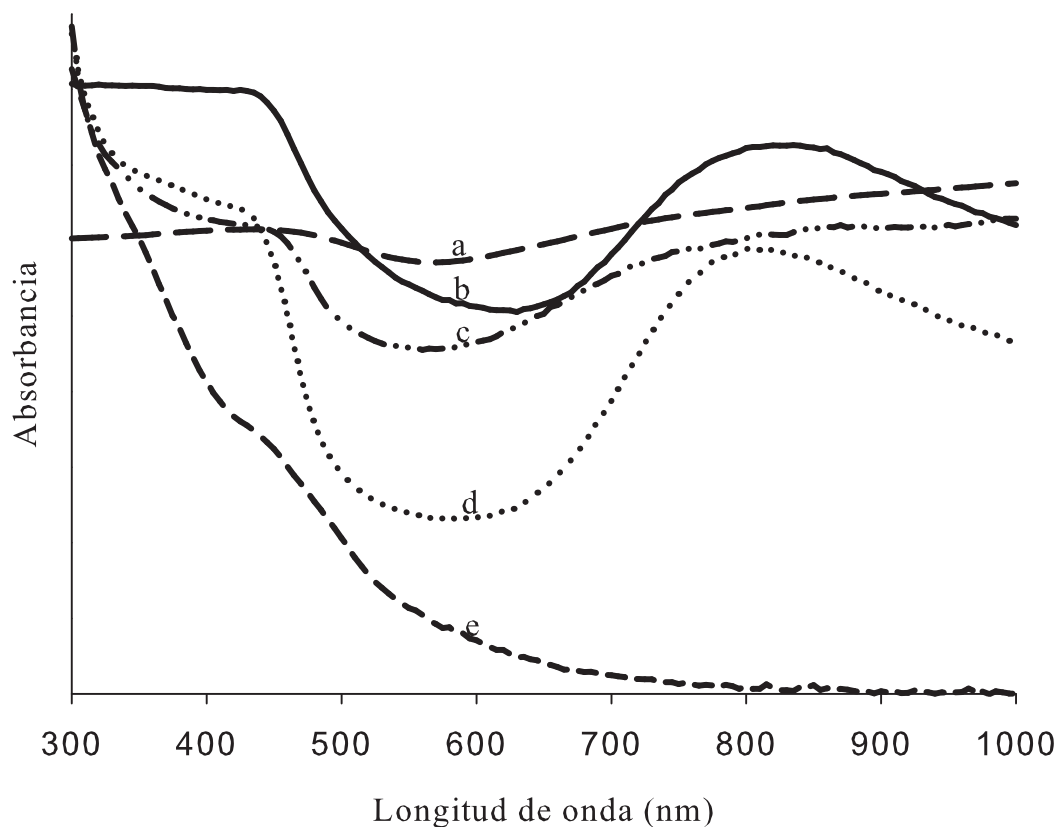


Figura 5.1: Espectro UV-Vis de la PANI HCl-dopada (a); PANI-PGAL (b); PANI-PAM (c); PANI-PSS (d) y PGAL (e).

Los estudios de estabilidad en las dispersiones en agua mostraron que PANI-HCl

dopada mostró un  $t(50)$  de 20 min, mientras que para PANI-PAM  $t(50)$  fue de 22 h y para PANI-PGAL de 31 h. Para PANI-PSS no se observó sedimentación en el tiempo del experimento (48 h). La estabilidad obtenida en PANI-PGAL es mayor que la obtenida por Kohut-Svelko et al. [86] quienes usaron surfactantes para obtener un incremento en el tiempo de sedimentación de dos veces en presencia de surfamida ( $1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ ) y 3.5 veces con un fenol nonil etoxilado ( $2.6 \times 10^{-3} \text{M}$ ) comparado con PANI libre de surfactante ( $t(50) = 18 \text{ min}$ ).

El espectro FT-IR de los complejos de PANI se muestran en la figura 5.2; las bandas características de PANI (figura 5.2(a-d)) a  $1480 \text{ cm}^{-1}$  y  $1560 \text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a la vibración del anillo quinónico y benzénico, respectivamente, para la forma ES [87, 88]. La banda a  $1295 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración C-N aromática [87] y a  $1,120 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de  $\text{NH}^+$  formada en el proceso de acidificación, mientras las bandas a  $795$  y  $878 \text{ cm}^{-1}$  indicaron la vibración de unidades CH aromáticas-*para*-substituidas, es decir, acoplamiento cabeza-cola de la unidad de repetición que produce cadenas poliméricas lineales. Para PANI-PGAL (figura 5.2c), una nueva banda aparece a  $1,710 \text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a la vibración de grupos carbonilo en PGAL [89, 90]. Adicionalmente, las bandas a  $1,003 \text{ cm}^{-1}$  y  $1,030 \text{ cm}^{-1}$  (figura 5.2b) fueron asignadas al estiramiento de bandas de los grupos sulfónicos en PANI-PSS [88]. Para PANI-PAM (figura 5.2d), las dos bandas a  $1,773 \text{ cm}^{-1}$  y  $1861 \text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a la vibración del C=O anhídrido.

Los espectros presentaron baja resolución. Con fines comparativo se presentan los espectros FT-IR de PANIs reportados por Tang et al. [91] y Wu et al. [92] en la figura 5.3(A y B), respectivamente.

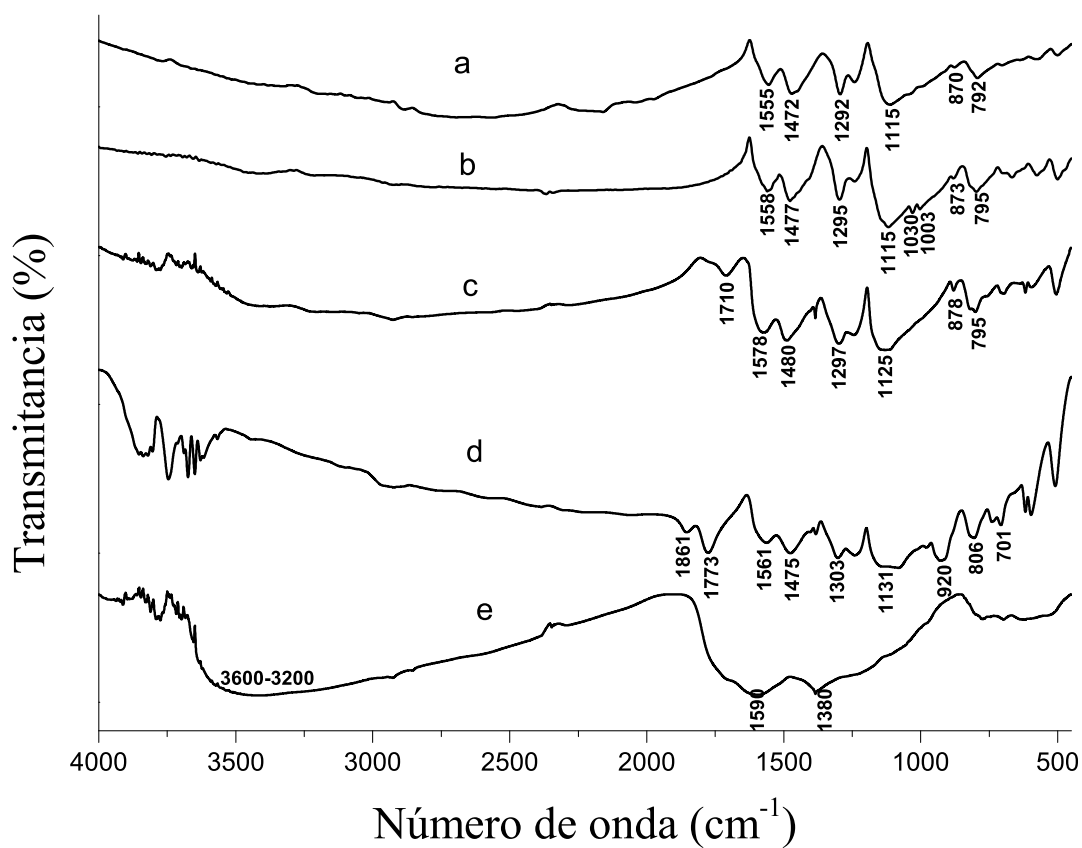


Figura 5.2: Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-PGAL (c); PANI-PAM (d) y PGAL (e).

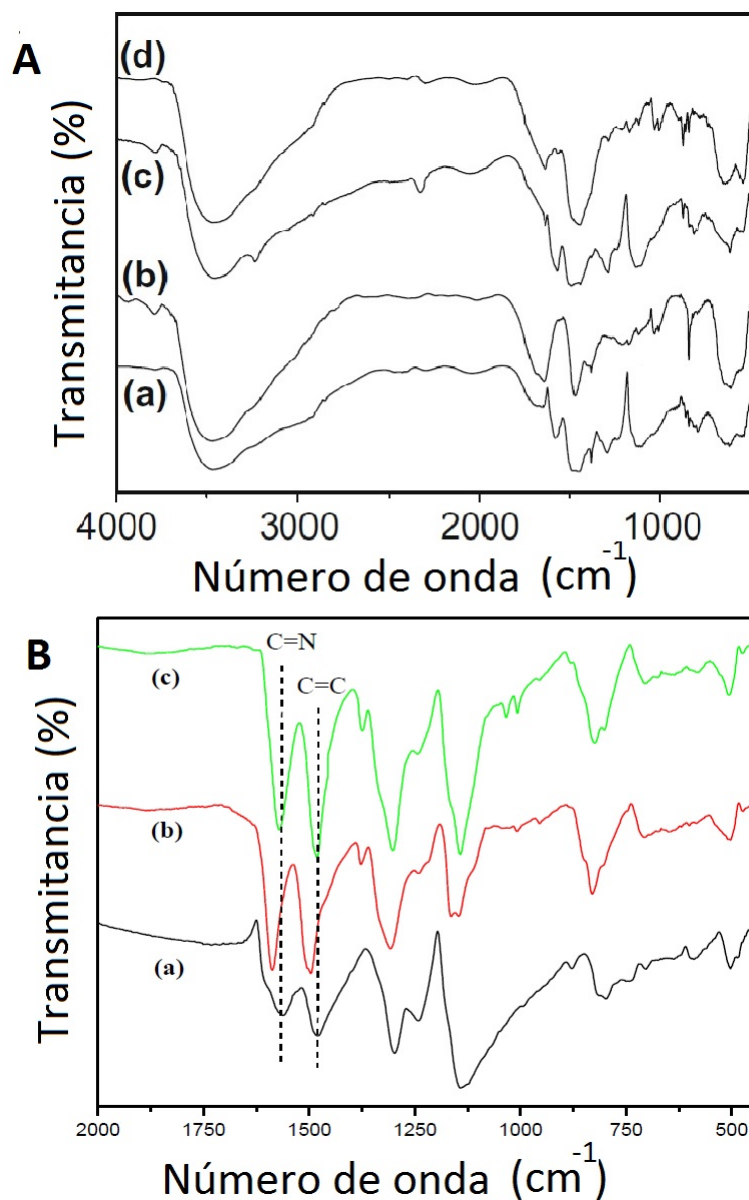


Figura 5.3: (A) Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-Au (c) y PANI-Au-PSS (d). (B) Espectro FT-IR de PANI HCl-dopada (a); emeraldina base (EB) y PANI-PSS (c) [93, 94].

Interesantemente, la estabilidad térmica de los materiales obtenida por TGA (figura 5.4) evidencia que el PANI-PGAL tiene notable estabilidad hasta 300 °C y con 50 % de pérdida de peso a 800 °C. Por el contrario PANI-PSS muestra una abrupta pérdida de peso después de 300 °C, y PANI-PAM resultó el complejo menos estable. Este resultado concuerda con el estudio de Ajit el al. [89] basado en la polimerización de anilina usando un polímero derivado del acetileno con unidades de ácido carboxílico como plantilla. La

remarcable estabilidad térmica en su complejo de PANI fue atribuido a la interacción entre el ácido carboxílico y las unidades imino y amino de la PANI.

Como se observó en los residuos del TGA (figura 5.4) la humedad inicial no fue completamente removida, lo cual puede ser atribuido a la alta hidrofiliidad del PGAL. Por otro lado, Hegger y colaboradores también encontraron que la estabilidad térmica y la conductividad varían con respecto al agente dopante [93]. Nuestra PANI-HCl dopada presentó tres estados en el proceso de su descomposición térmica [94], lo que sugiere que la pérdida de peso inicial a 100 °C fue debido a la evaporación de moléculas de agua. A 400 °C el dopante ácido se perdió, y a los 850 °C el complejo fue degradado. Sin embargo, aunque el ECD no fue usado a temperaturas elevadas, la alta estabilidad térmica podría proveer un material con una elevada resistencia operativa.

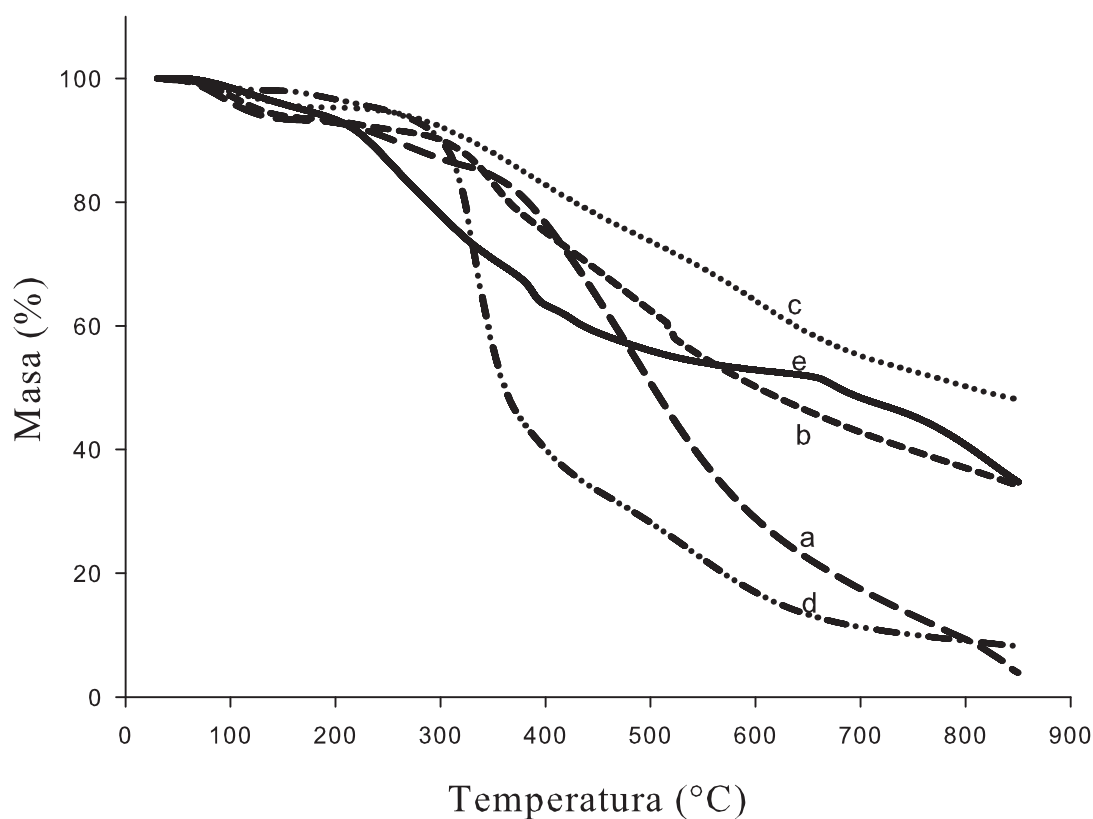


Figura 5.4: Trazas del TGA de PANI HCl-dopada (a); PANI-PSS (b); PANI-PGAL (c); PANI-PAM (d) y PGAL (e).

### 5.2.2. Conductividad eléctrica de PGAL y complejos de PANI

Como se muestra en la tabla 5.2, la conductividad de PANI-PGAL fue de  $4 \times 10^{-3}$  S/cm, la cual fue más baja que la de PANI-PSS y PANI-PAM, aunque fue similar a otras PANIs dispersables en agua. En efecto, Yuan et al, sintetizaron PANI dispersable en agua usando fosfomanano como plantilla, y obtuvieron conductividades de  $10^{-4}$  S/cm [94]. En otro trabajo relacionado, Chen et al. obtuvieron conductividades de  $10^{-3}$  S/cm para PANI sintetizada usando poli(ácido acrílico) como plantilla [43]. De esta manera, nuestro resultado, usando el PGAL no tóxico y biocompatible PGAL plantilla para la síntesis de PANI, se encuentra en el rango de una adecuada conductividad para polímeros con potenciales aplicaciones.

Tabla 5.2: Conductividad eléctrica de PGAL y complejos de PANI ordenados de manera decreciente de los valores de conductividad eléctrica.

Muestra	Conductividad (S/cm)
PANI-HCl	$1.39 \times 10^{-1}$
PANI-PSS	$6.12 \times 10^{-2}$
PANI-PAM	$5.56 \times 10^{-2}$
PANI-PGAL	$4.00 \times 10^{-3}$
PGAL	$5 \times 10^{-7}$

### 5.2.3. Voltamperometría cíclica de los complejos de PANI

La PANI presenta tres estados de oxidación bien definidos; leucomeraldina, emeraldina, y pernigranilina. Los resultados de CVs revelaron transiciones redox correspondientes al cambio de leucomeraldina a emeraldina y emeraldina a pernigranilina [90]. Los resultados de las CVs de todas las dispersiones a 50 mV/s se muestran en a figura 5.5. Todas las muestras presentaron un pico anódico a potenciales positivos, etiquetado como Ia, el cual está localizado a 1.05 V para PANI-PAM y PANI-PSS, y se desplaza a 1.18 V para PANI-PGAL y PGAL. El pico IIa se observó en PANI-PGAL a 0.2 V. Un tercer pico anódico, IIIa se observó en el voltamperograma de PGAL a -0.5 V. El pico catódico Ic se encontró en todas las muestras, entre 0.2 y 0.27 V para PANI-PAM, y PANI-PGAL, pero este pico estuvo localizado a 0.03 V en PANI-PSS. El Pico IIc localizado a -0.29 V, fue claramente visible en la dispersión de PANI-PGAL pero no estuvo bien definido en otra dispersión. El pico IIIc, a -1.26 V, sólo se encontró en dispersiones donde PGAL estuvo presente. La distribución de la carga en las cadenas de PANI, y sus propiedades redox,



fueron claramente modificadas por la interacción con cada dopante. Así PANI-PGAL fue más difícil de oxidar que otras muestras analizadas.

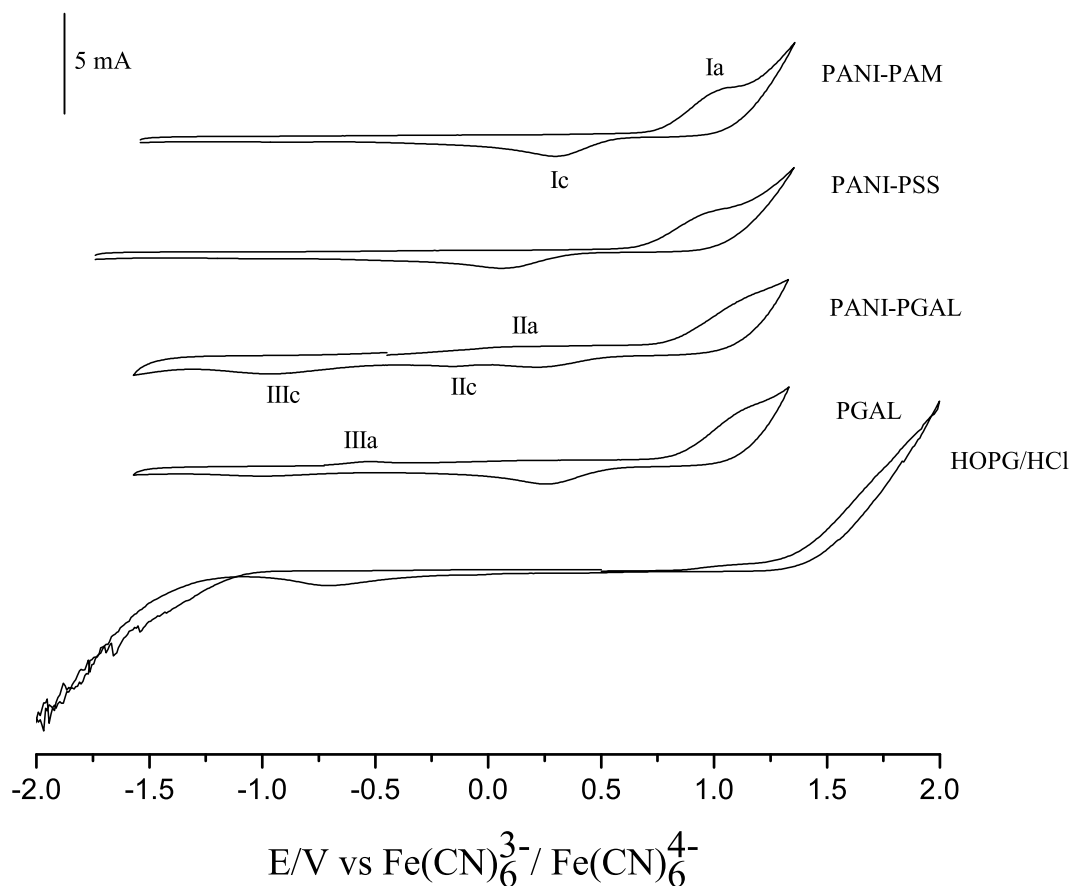


Figura 5.5: CVs para PANI/PAM; PANI/PSS; PANI/PGAL; PGAL y la ventana electroquímica para el electrodo de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) en 0.1 M de HCl. A 50 mV/s.

En la figura 5.6 se presentan las CVs de PGAL (A) y PANI-PGAL (B) a velocidades de barrido desde 10 a 1000 mV/s. Los picos Ia y IIa no estuvieron bien definidos. Los potenciales fueron designados por el cambio en la pendiente en los CVs. Los picos catódicos estuvieron bien definidos. Los potenciales del pico Ic no presentaron cambios remarcables en función de la velocidad de barrido. El potencial del pico IIIc, característico de PGAL, cambió considerablemente con el aumento de la velocidad de barrido. Este cambio en el potencial podría significar que la reacción asociada a ese pico es lenta, y el equilibrio no se establece rápidamente debido a que la corriente toma más tiempo en responder al

potencial aplicado; también es un indicio de que ese proceso es irreversible. Es interesante que independientemente de la velocidad de barrido, el potencial de inicio para el pico  $I_a$  hacia escaneos positivos presenta exactamente el mismo valor que el potencial de inicio para el pico  $I_c$  hacia escaneos negativos (0.82 V en PGAL y 0.79 en PANI-PGAL). Comparando estos resultados con la bibliografía, las CVs de PANI-PGAL no son idénticas a las de PANI enzimáticamente sintetizada [42] o la producida electroquímicamente [95], lo cual ofrece una amplia oportunidad para la producción de PANI por este método.

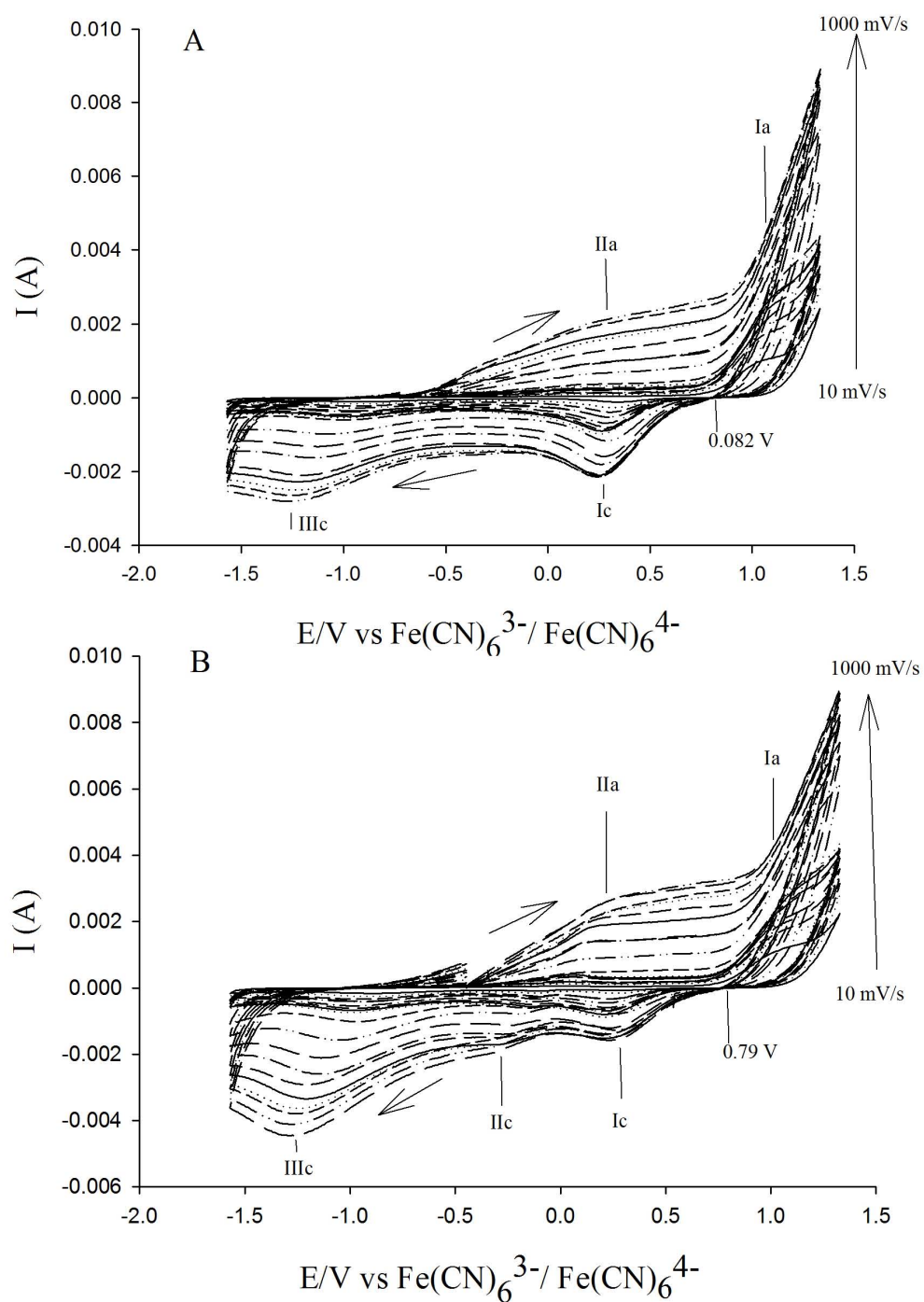
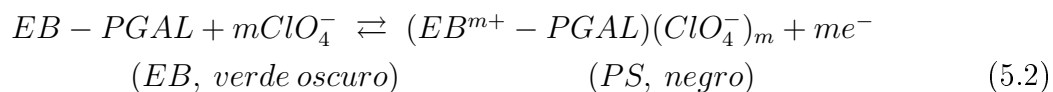
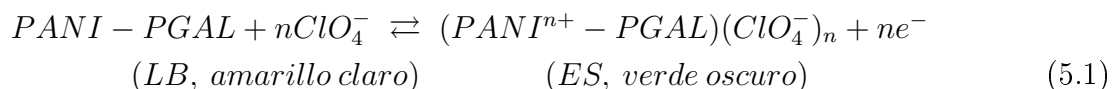


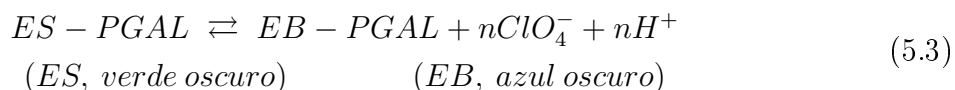
Figura 5.6: Voltamperometría cíclica de dispersiones de PGAL (A) y PANI-PGAL (B) a velocidades de barrido desde 10 a 1000 mV/s.

### 5.2.4. Propiedades electroquímicas y electroópticas de un ECD basado en PANI-PGAL

La figura 5.7 muestra el comportamiento electroquímico del electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido *versus* el par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (los picos están señalados con flechas). Se observaron dos picos anódicos (oxidación) al 0.22 (Ia) y -0.55 V (IIa) y sus correspondientes picos catódicos (reducción) a 0.08 (Ic) y -0.65 V (IIc) (50 mV/s). El pico de oxidación IIa es atribuido a la transición reversible de leucomeraldina base (LB) a emeraldina sal (ES) (ecuación 5.1) y el pico Ia a la transición de emeraldina base (EB) a pernigranilina sal (PS) (ecuación 5.2).



El cambio entre ES y EB debido al proceso de protonación/desprotonación puede ser representado por la siguiente ecuación:



Las densidades de corriente de los picos Ia, Ic, IIa y IIc son proporcionales a la velocidad de barrido, evidenciando que PANI-PGAL se adhiere bien al electrodo [96]. En adición, las corrientes de los picos anódicos y catódicos revelan una relación lineal como función de la velocidad de barrido para PANI-PGAL, lo cual sugiere que las especies electroactivas están inmovilizadas en la superficie del electrodo ([96, 97]) (figura A.6, apéndice A).

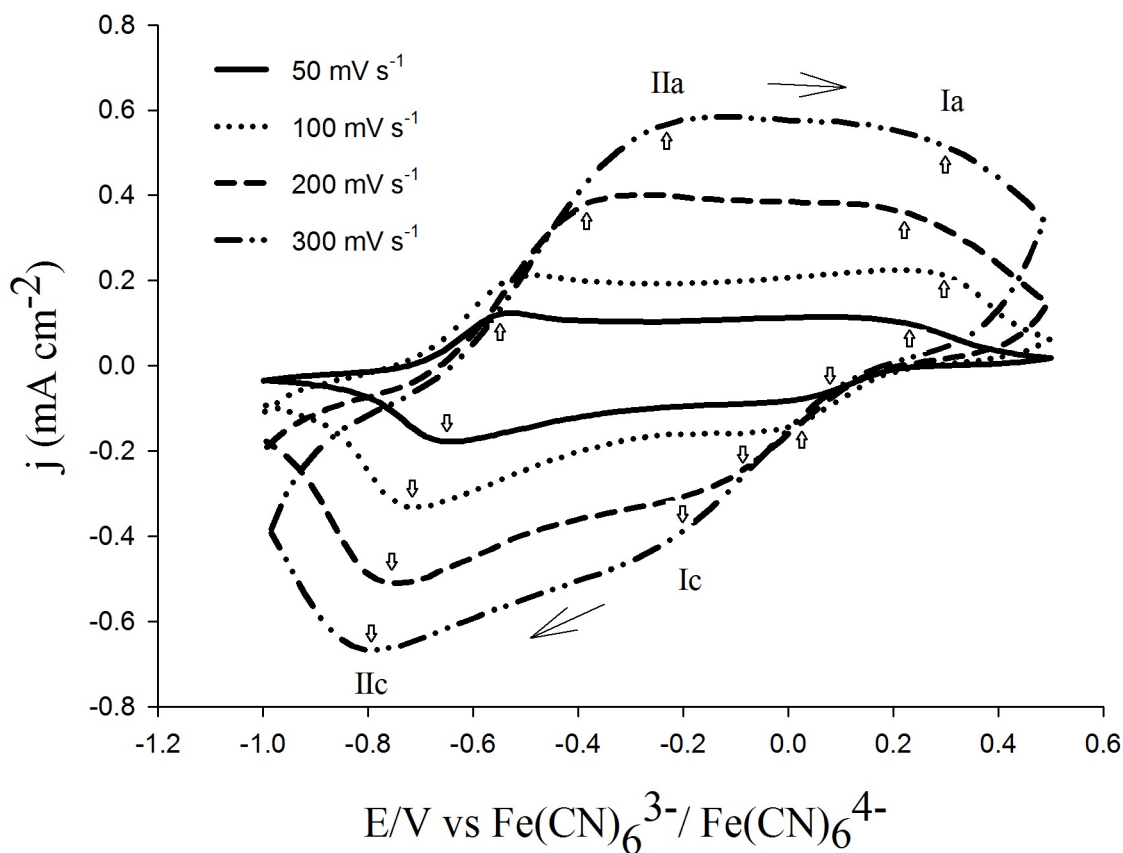


Figura 5.7: Voltamperometría cíclica del electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido. PC con  $\text{LiClO}_4$  (1M) como electrolito soporte.

El comportamiento electroquímico del ECD de PANI-PGAL a una velocidad de barrido de 25  $\text{mV/s}$  se muestra en la figura 5.8. Los potenciales fueron designados por el cambio en la pendiente de los CVs. Se muestra un pico de oxidación a -0.62 V que corresponde a la transición de leucomeraldina base (LB) a ES. El pico a 0.23 V (vs  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ ) es debido a la oxidación y la resultante desprotonación de la forma emeraldina. La naturaleza de los picos intermediarios ha sido relacionada con la síntesis de PANI, electrolito y pH y generalmente atribuidos a la formación y degradación de productos de benzoquinona y PANI reticulada [98].

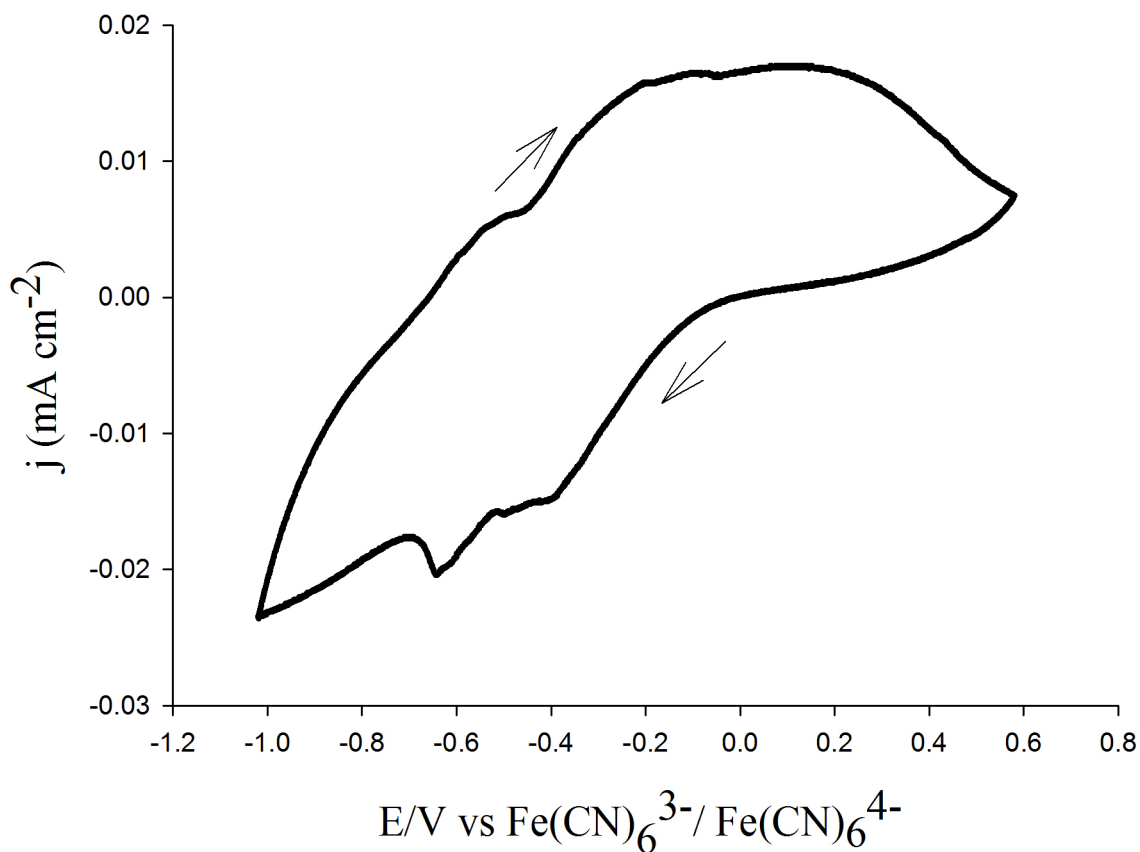


Figura 5.8: Voltamperometría cíclica de un ECD de PANI-PGAL a 25 mV/s .

Los barridos de absorbancia a diferentes potenciales (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) se muestran en la figura 5.9, donde la absorbancia se incrementa durante la oxidación (estado oscurecido, azul oscuro) y disminuye bajo reducción (estado claro, amarillo pálido). A 0.43 V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) se observó el pico característico a 700 nm, el cual puede ser atribuido al polarón, y a -0.97 V se observó un pico de absorción a 450 nm se el cual se asignó a la benzidina dímero oxidada o a la anilina catión radical [99].

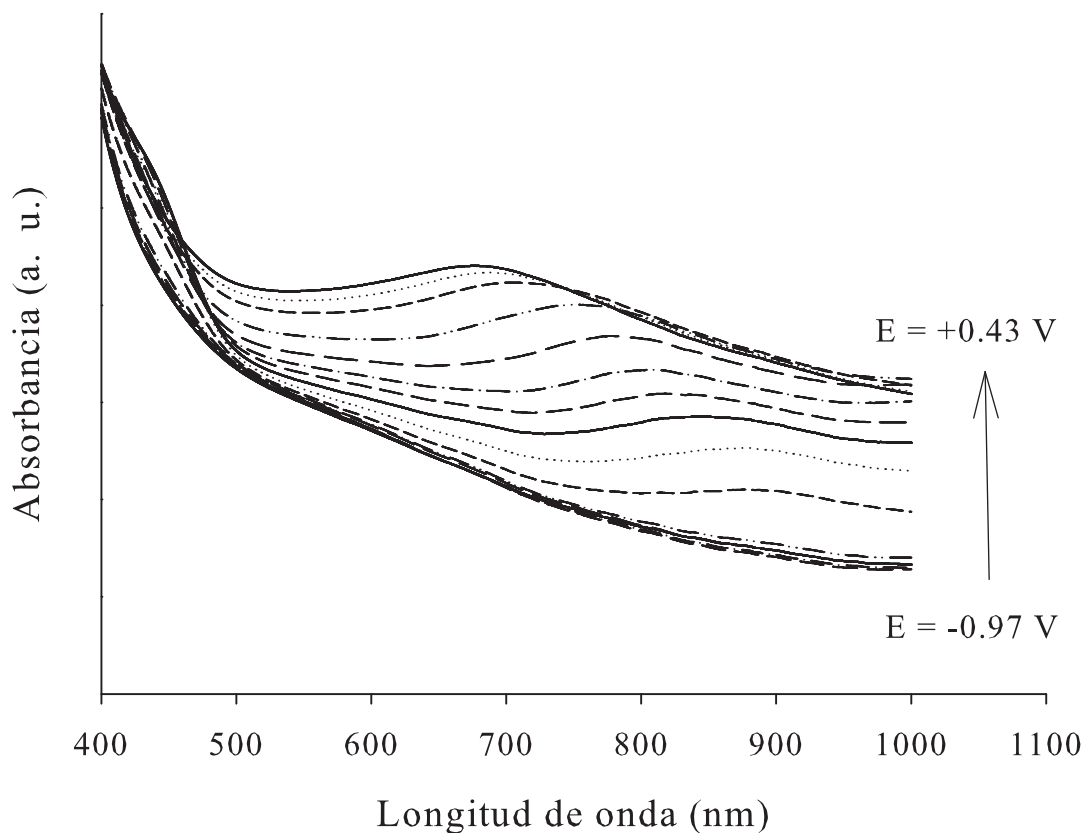


Figura 5.9: Espectro UV-Vis *in situ* del ECD de PANI-PGAL a diferentes potenciales desde -0.93 hasta 0.43 V.

### 5.2.5. Cambio electrocrómico del ECD de PANI-PGAL y eficiencia de coloración

Se condujo una cronoamperometría de doble paso para observar la estabilidad de la ECD durante aplicaciones consecutivas de un potencial de -0.87 V y 0.33 V (vs  $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ ) con una duración de 60 s por paso. El cambio en la densidad de corriente ( $j$ ) y su respectivo cambio en transmitancia a 650 nm en el ECD se muestran en las figuras 5.10 y 5.11, respectivamente.

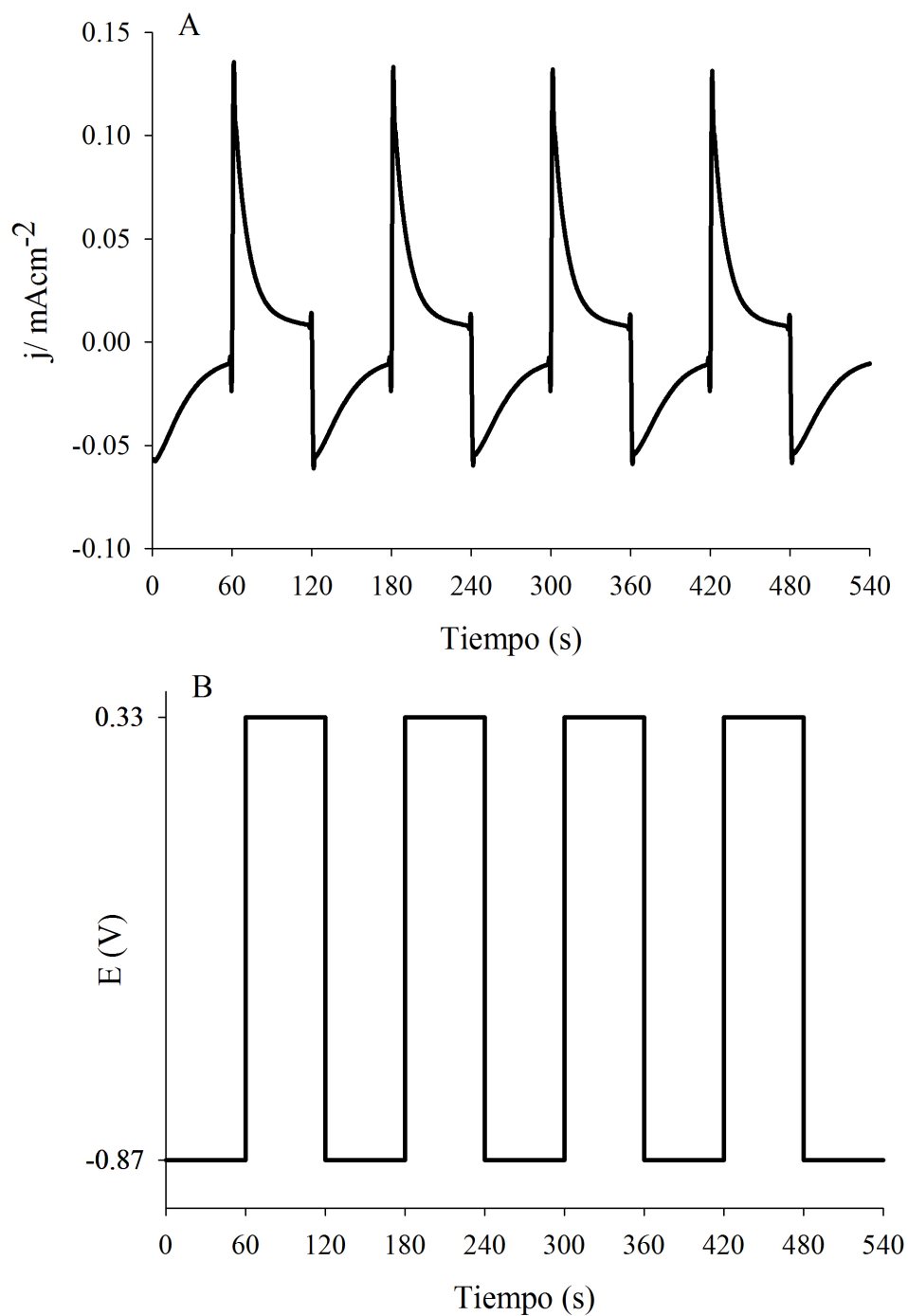


Figura 5.10: Respuesta en densidad de corriente del ECD de PANI-PGAL a -0.87 V (estado claro) y 0.33 (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (estado oscurecido) (A). Potencial aplicado al ECD en la cronoamperometría de doble paso (tiempo de paso de 60 s) (B).



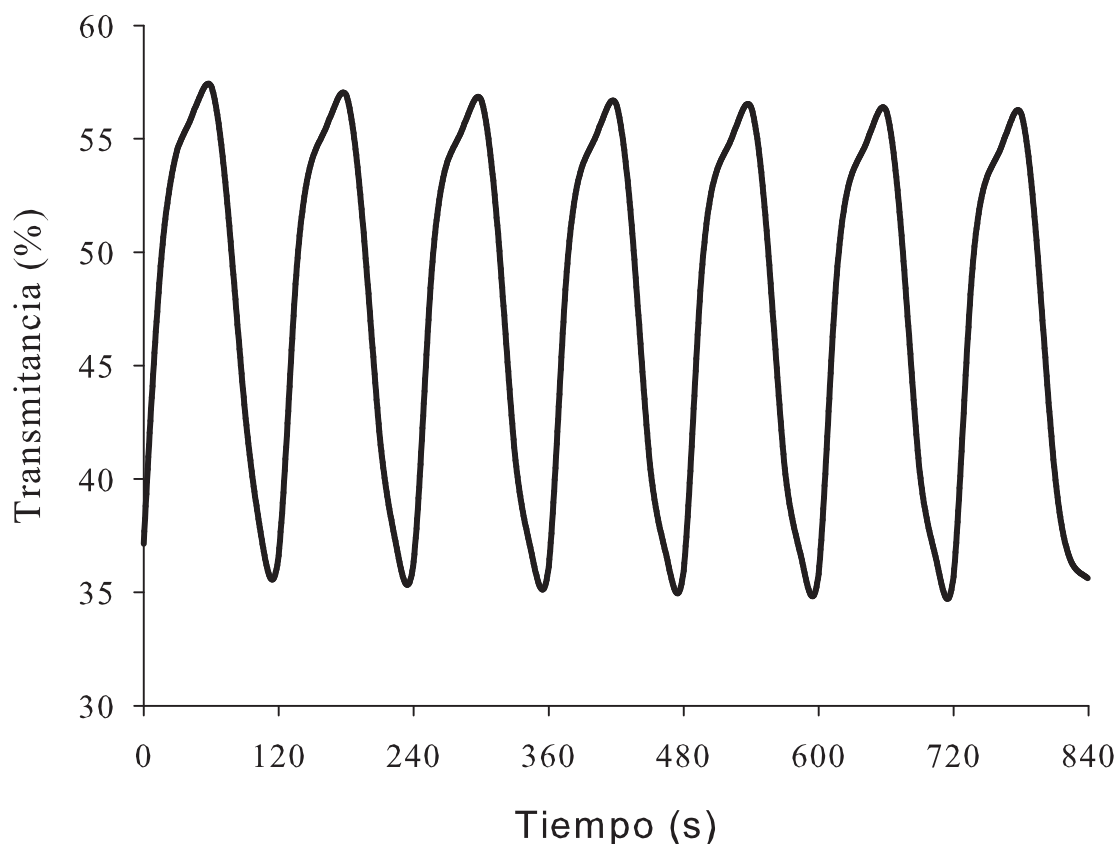


Figura 5.11: Respuesta en la transmittancia (%) a 650 nm del ECD de PANI-PGAL a -0.87 V (estado claro) y +0.33 (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (estado oscurecido). Con un tiempo de paso de 60 s.

La eficiencia de coloración ( $\eta$ ) es una característica fundamental de los ECDs y puede calcularse de acuerdo a las siguientes ecuaciones [51]:

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q_d} \quad (5.4)$$

$$\Delta OD = \log \frac{T_o}{T_c} \quad (5.5)$$

Donde  $Q_d$  es la carga inyectada/eyectada durante el proceso redox en el ECD;  $T_o$  es la transmittancia en el estado oscurecido del ECD y  $T_c$  la transmittancia en el estado claro.

La gráfica del cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) medido a su correspondiente longitud de onda a la máxima absorbancia ( $\lambda_{\max}$ ) vs la densidad de carga de PANI-PGAL en el ECD se muestra en la figura 5.12, para su obtención se realizó cronocoulombmetría aplicando dos potenciales constantes (60 s) sucesivamente, uno que fue el estado de referencia establecido en  $-0.87$  V que corresponde al ECD en estado claro, y el otro potencial inicialmente de  $-0.77$  V, después  $-0.87$  y  $-0.67$  V, y así sucesivamente cada  $0.1$  V hacia potenciales donde el ECD se oscurece, hasta  $-0.87$  y  $0.33$  V (estado oscurecido) (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (figura 5.13 y midiendo a la vez el  $\Delta OD$ ). La eficiencia de coloración ( $\eta$ ) del ECD fue la pendiente obtenida de la gráfica desde el origen hasta el punto correspondiente a la densidad de carga (dependiente del potencial) y su respectivo  $\Delta OD$ , según la metodología de Gaupp et al. [100]. La  $\eta$  obtenida en el ECD de PANI-PGAL fue de  $63 \text{ cm}^2/\text{C}$ , resultados similares a los que obtuvieron Lin y Ho [7] con una  $\eta$  de  $76 \text{ cm}^2/\text{C}$  de un electrodo de PANI, y superior a lo obtenido por Kang et al. [50] con una  $\eta$  de  $30.8 \text{ cm}^2/\text{C}$  en un ECD de PANI.

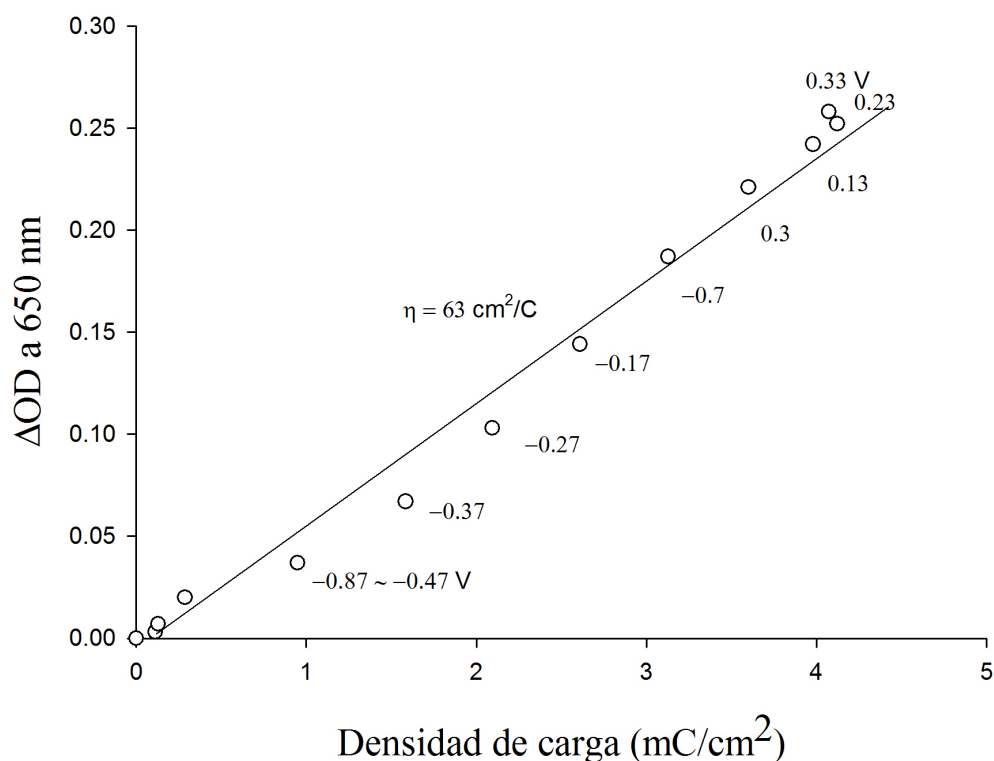


Figura 5.12: Relación en el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la densidad de carga para el ECD de PANI-PGAL equilibrado a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en  $-0.87$  V.

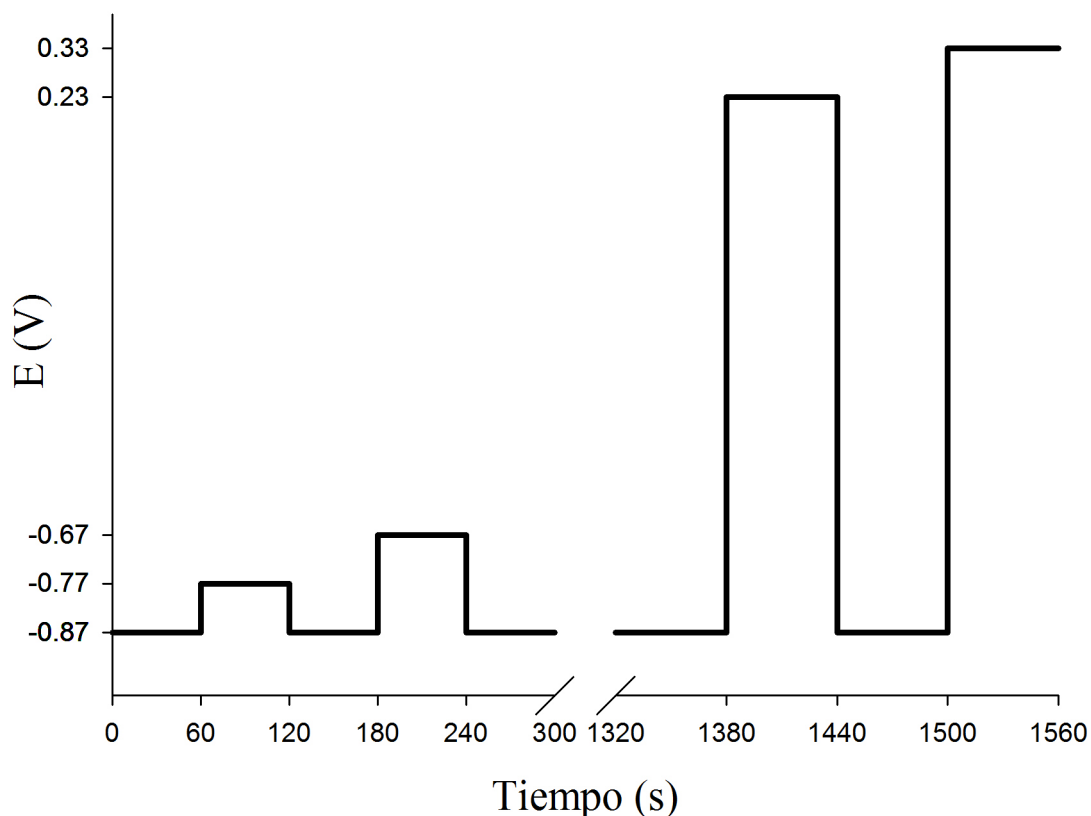


Figura 5.13: Potenciales aplicados al ECD de PANI-PGAL en la cronocoulombimetría, desde -0.87 V hasta 0.33 V (vs  $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ ) cada 0.1 V por 60 s.

La transmitancia en el estado claro fue 59 % cuando el potencial aplicado fue -0.87 V (vs  $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ ), mientras a 0.33 V la transmitancia de ECD oscurecido fue 37.1 %, lo cual se traduce en 22 % de contraste óptico ( $\Delta T$ ) en el primer ciclo, pero decae a 4 % después de 700 ciclos, como se muestra en la figura 5.14 probablemente debido a la sobreoxidación y reacciones secundarias. En este sentido, Lin y Ho [7] encontraron que la disminución en el potencial aplicado produce un incremento en la estabilidad óptica para un electrodo de una película fina de PANI. Estos autores observaron que entre -0.5 y 0.6 V, el  $\Delta T$  fue cercano a cero después de solo 25 ciclos; sin embargo, la adición de  $\text{H}^+$  ( $\text{HClO}_4$ ) a su electrolito soporte PC- $\text{LiClO}_4$  incrementó la estabilidad, probablemente debido al incremento en la estabilidad del equilibrio entre ES y EB. En otro trabajo relacionado, Abaci et al. [101] reportaron que ECDs bicapa basados en PANI-polipirrol y polipirrol-PANI fueron más estables que un ECD típico monocapa de PANI o polipirrol, lo cual fue atribuido a la prevención de las reacciones de sobreoxidación/sobrerreducción,

degradación del electrodo o cambios en el potencial redox durante el tiempo de operación. En otro interesante estudio, Zhao et al. [99] reportaron una dramática disminución en  $\Delta T$  después de 300 ciclos usando un electrodo de ITO-PANI, se discute en relación a la disolución del recubrimiento de ITO en el  $H_2SO_4$  (1M) (electrolito). Alternativamente estos autores proponen el uso de electrodos basados en grafeno.

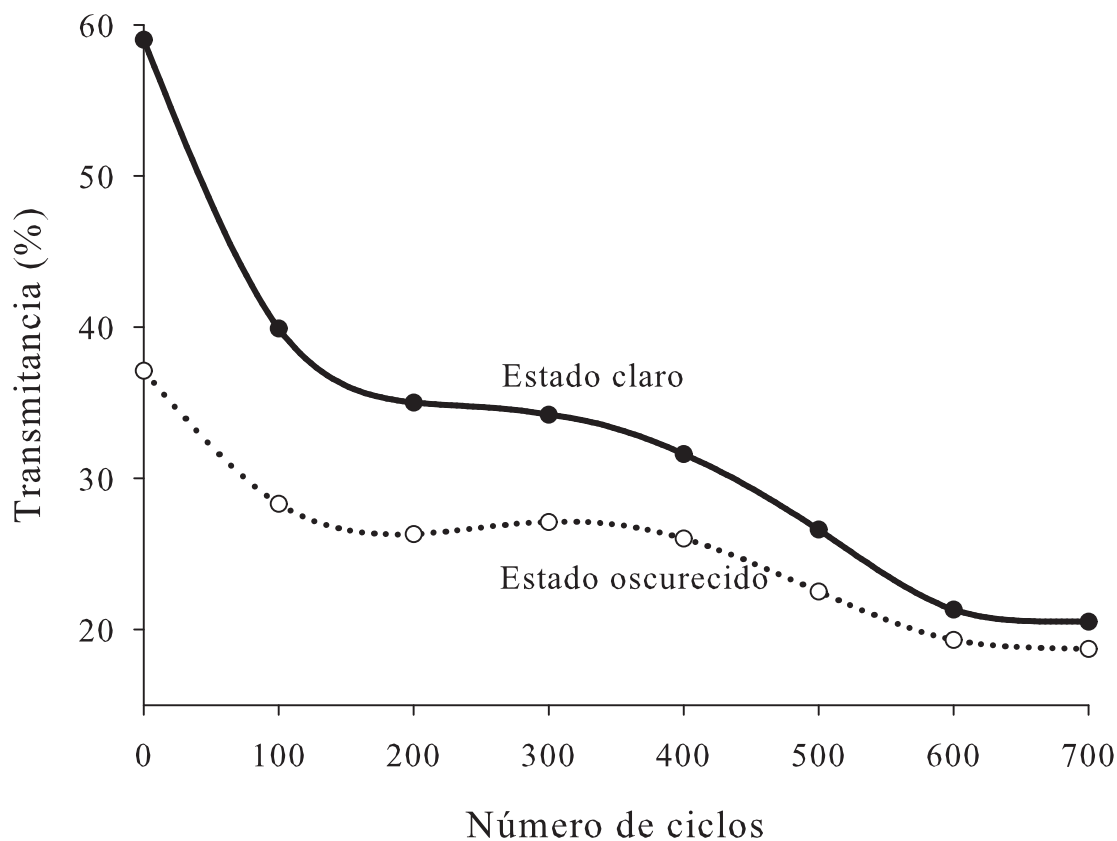


Figura 5.14: Cambio del ECD de PANI-PGAL en transmitancia (%) a 650 nm vs número de ciclos.

En la figura 5.15 se muestra un esquema de la aplicación de PANI-PGAL en un ECD.

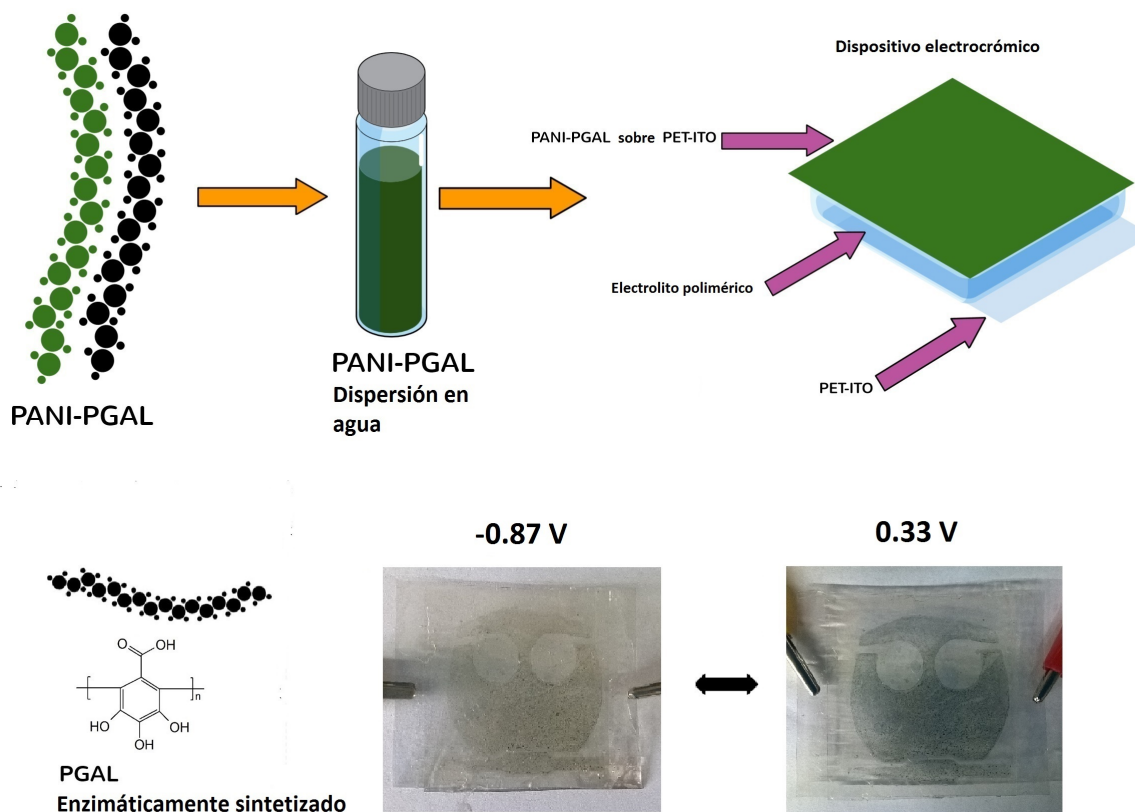


Figura 5.15: Esquema de la aplicación de PANI-PGAL en un ECD.

### 5.3. Caracterización de PEDOT-PGAL y de ECDs basadas en PEDOT-PGAL

#### 5.3.1. Caracterización de PEDOT-PGAL

Los estudios de estabilidad en las dispersiones en agua mostraron que PEDOT tuvo un  $t(50)$  de 5 min, mientras que para los complejos de PEDOT-PGAL la velocidad de sedimentación dependió de la relación de PGAL en el complejo de PGAL, a mayor cantidad de PGAL la sedimentación fue más lenta, para el caso de PEDOT-PGAL 1:1, la  $t(50)$  fue de 10 días, seguido de PEDOT-PGAL 1:0.5 con 25.5 h y, finalmente, PEDOT-PGAL 1:0.25 con un  $t(50)$  de 20 h. La rapidez de sedimentación es importante porque está directamente relacionada con el tamaño de partícula, según la Ley de Stokes; de

esta manera, PEDOT, al tener la mayor velocidad de sedimentación, tendría un tamaño de partícula mayor comparado con los complejos de PEDOT-PGAL, y esto a su vez se observó debido al impacto de manera negativa en su procesabilidad por "spray coating", siendo prácticamente no procesable.

Los espectros de FT-IR de los complejos de PEDOT se muestran en la figura 5.16. Las bandas a aproximadamente  $1513\text{ cm}^{-1}$  y  $1333\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento asimétrico de C=C y el estiramiento inter-anillo de C-C, respectivamente. Las bandas aproximadamente a  $1203\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$  y  $1089\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a la vibración de flexión en la unidad etilen dioxi C-O-C. Las bandas a  $977$ ,  $923$ ,  $837$  y  $689\text{ cm}^{-1}$  son bandas características de las vibraciones de los enlaces C-S-C en el anillo de tiofeno [102, 103]. Adicionalmente, dos bandas (figura 5.16b) a  $1028\text{ cm}^{-1}$  y  $1054\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a la vibración de los enlaces en el grupo sulfónico del PSS. Para PEDOT-PGAL 1:1 (figura 5.16c), una nueva banda aparece a  $1,710\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asignó a la vibración del grupo carbonilo en PGAL.

Se presentan los espectros FT-IR para PEDOT reportados por Sun et al. [104] y Zhao et al. [102] (figura 5.17((A y B), respectivamente) con fines comparativos.

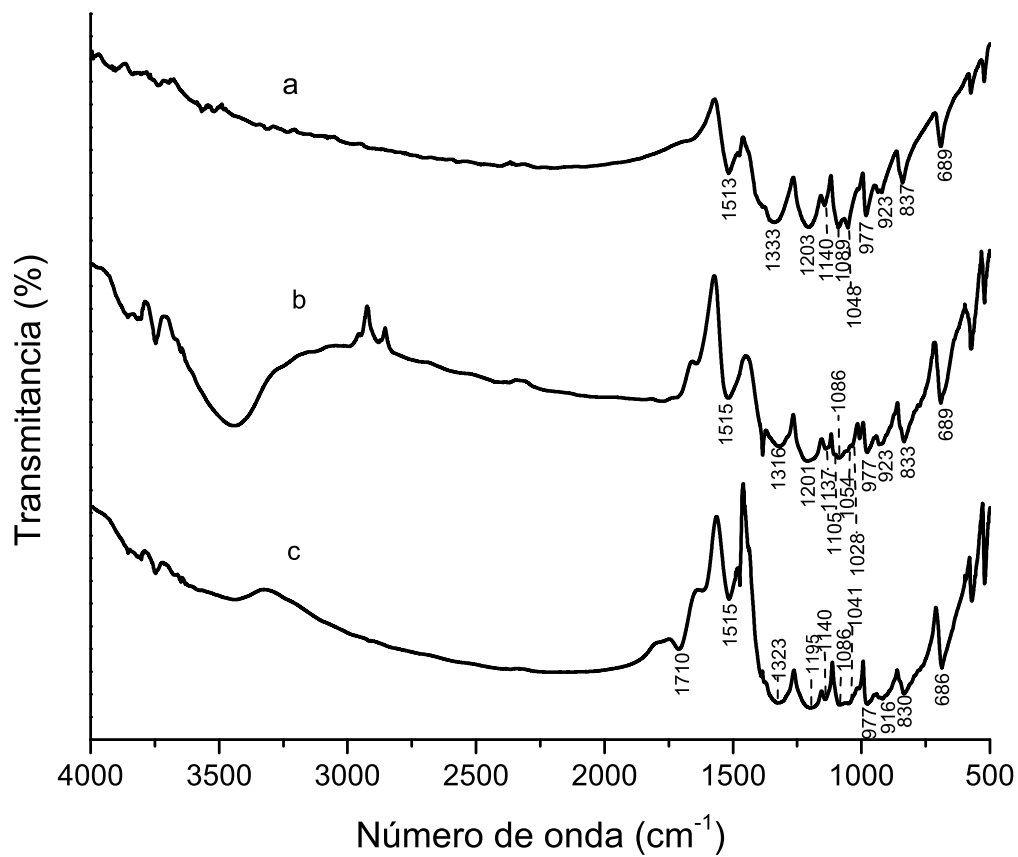


Figura 5.16: Espectro FT-IR de PEDOT (a); PEDOT-PSS (b); y PEDOT-PGAL 1:1 (c)

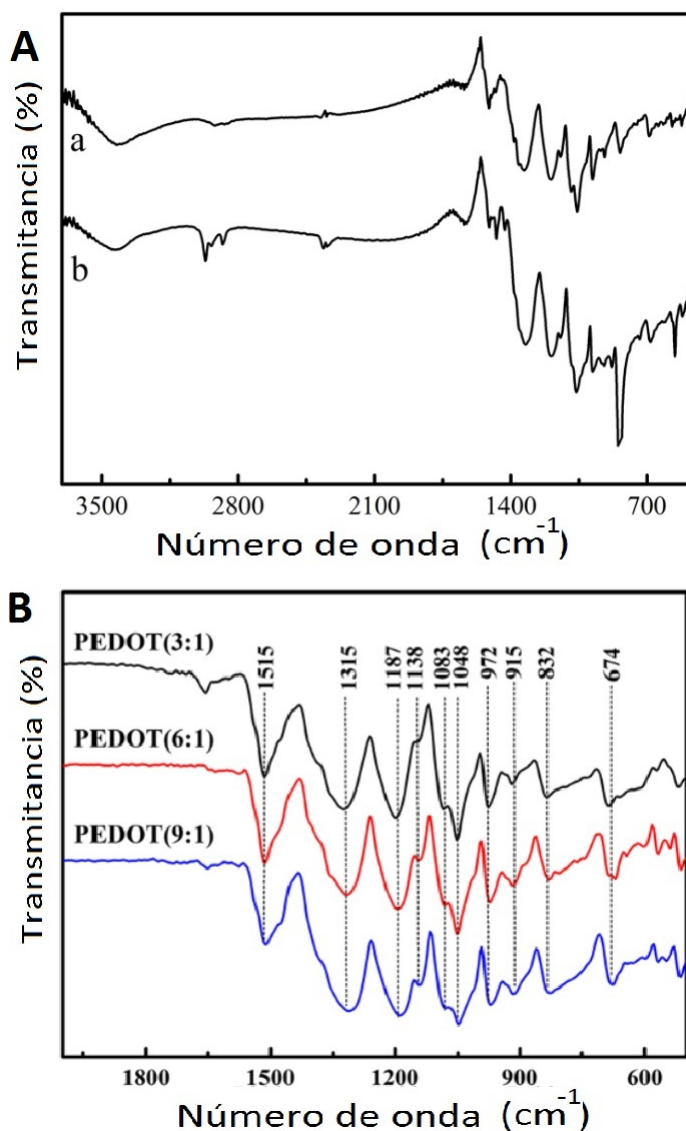


Figura 5.17: (A) Espectro FT-IR de PEDOT (a) y un copolímero de EDOT con 2'aminometil-EDOT (b). (B) Espectro FT-IR de PEDOT sintetizado con diferentes relaciones de oxidante/monómero,  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/[\text{EDOT}]$  (3:1, 6:1 y 9:1) [105, 103].

Es interesante que a diferencia de PANI-PGAL, donde PGAL ejerció un efecto positivo en la estabilidad térmica, en PEDOT-PGAL no fue así (figura 5.18) para todas las muestras se observó pérdida de masa a 100-150 °C atribuido a la pérdida de agua. La pérdida entre 250 y 450 °C se atribuyó a la combustión de componentes de PEDOT [105]. Para el caso de los complejos de PEDOT-PGAL, en PEDOT-PGAL 1:1 se observó la mayor rapidez de pérdida de masa a partir de 500 °C, y perdió toda su masa en 800 °C, siendo el menos estable de todos los materiales, seguido por PEDOT-PGAL 1:0.45 que



a los 900 °C tuvo un remanente del 5% de la masa inicial, y de PEDOT-PGAL 1:0.25 con un remanente de 19% al final de la prueba. El más estable fue PEDOT-PSS con un remanente de 45% de la masa inicial a los 900 °C que es consistente a lo obtenido por Tung et al. [106].

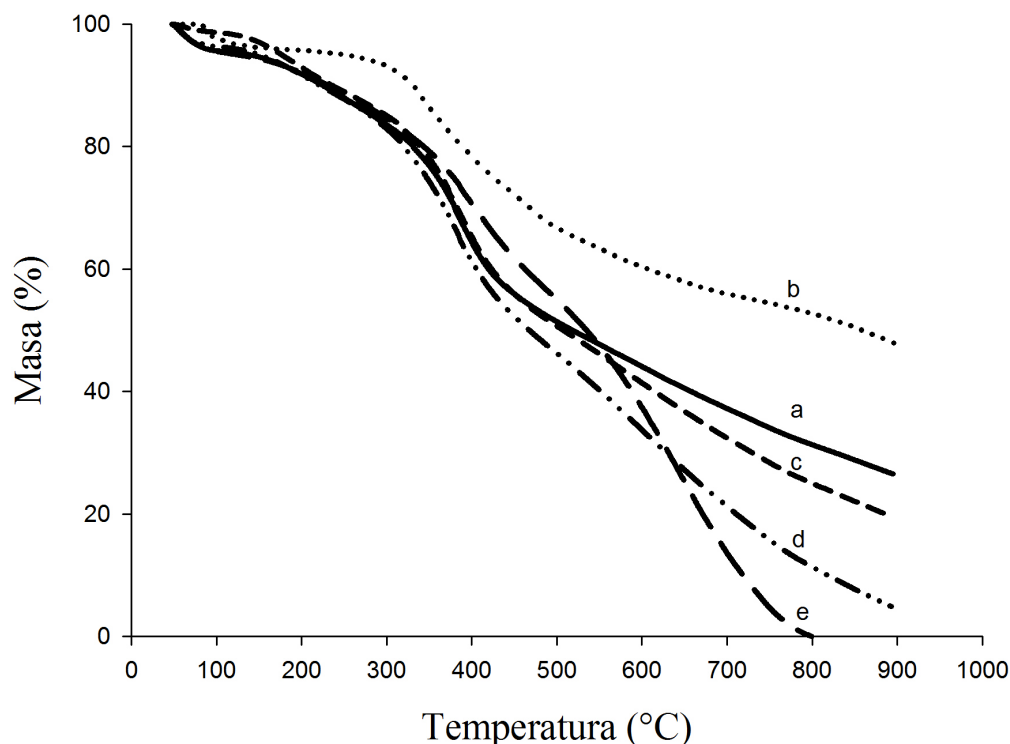


Figura 5.18: Termograma de PEDOT (a); PEDOT-PSS (b); PEDOT-PGAL 1:0.25 (c); PEDOT-PGAL 1:0.45 (d); y PEDOT-PGAL 1:1 (e).

### 5.3.2. Conductividad de PEDOT-PGAL

Como se muestra en la tabla 5.3, la conductividad del PEDOT-PGAL depende de la relación de PEDOT y PGAL, es decir, a mayor PGAL la conductividad es menor, siendo para PEDOT -PGAL 1:1 de  $9.3 \times 10^{-5}$  S/cm, seguido de PEDOT-PGAL 1:0.45 con  $1.9 \times 10^{-4}$  S/cm y con mayor conductividad PEDOT-PGAL 1:0.25 con  $5.1 \times 10^{-2}$  S/cm. El PEDOT tuvo una conductividad de  $1.3 \times 10^{-1}$  S/cm, aunque su conductividad es mayor que la de los composites de PEDOT-PGAL, el PEDOT no es procesable debido a que no fue soluble en disolventes convencionales y fue infusible, lo que limita su aplicación. De esta

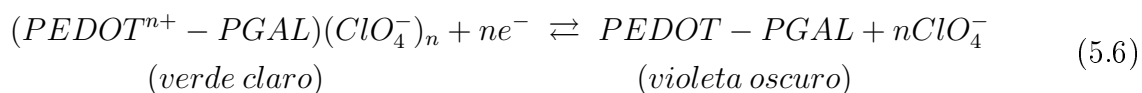
manera, nuestro resultado usando el PGAL no-tóxico y biocompatible como plantilla para la síntesis PEDOT, resulta en un material que se encontró en el rango de una adecuada conductividad para polímeros que pueden ser procesables.

Tabla 5.3: Conductividad eléctrica de complejos de PEDOT.

Muestra	Conductividad (S/cm)
PEDOT-PSS	1.3
PEDOT	$1.3 \times 10^{-1}$
PEDOT-PGAL 1:0.25	$5.1 \times 10^{-2}$
PEDOT-PGAL 1:0.45	$1.9 \times 10^{-4}$
PEDOT-PGAL 1:1	$9.3 \times 10^{-5}$

### 5.3.3. Análisis de la voltamperometría cíclica de ECDs a base de PEDOT-PGAL

Los resultados de la voltamperometría cíclica de los ECDs de PEDOT se muestran en la figura 5.19 a una velocidad de barrido de 50 mV/s desde -0.7 a 0.8 V vs Pt, los picos anódicos observados a 0.1 V para PEDOT-PGAL 1:0.25 (figura 5.19A), 0.30 V para PEDOT-PGAL 1:0.45 (figura 5.19B) y 0.25 V para PEDOT-PGAL 1:1 (figura 5.19C) son representados por la siguiente reacción:



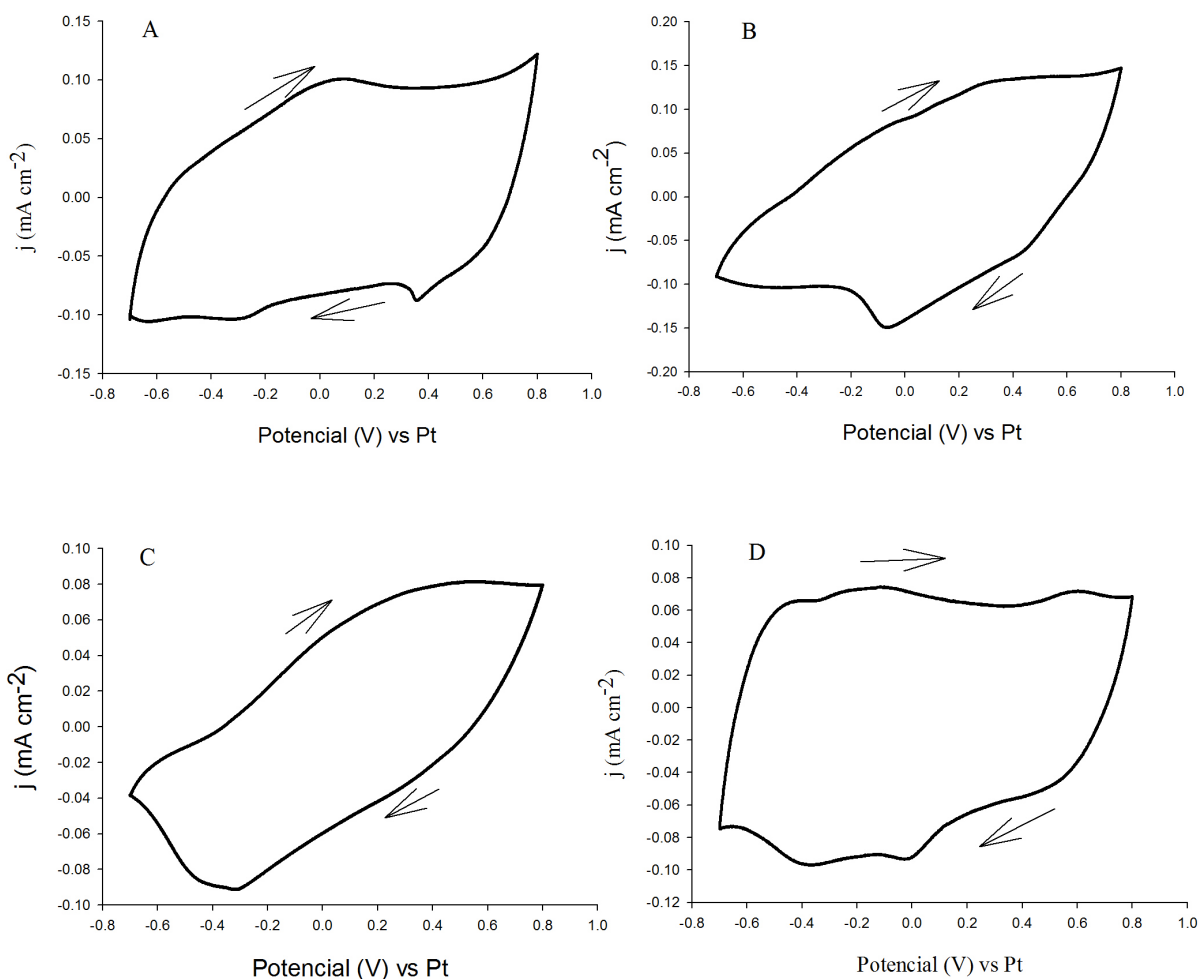


Figura 5.19: CVs a una velocidad de barrido de 50 mV/s de ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PEDOT-PSS (D).

#### 5.3.4. Espectro UV-Vis de las ECDs basadas en PEDOT-PGAL

El espectro de absorción de los ECDs de PEDOT-PGAL y PEDOT-PSS se muestran en la figura 5.20 con la aplicación de potenciales desde 0.3 V (estado claro) hasta -1.0 V (vs Pt) (estado oscurecido) cada 0.1 V. La absorbancia se incrementó en la región visible cuando PEDOT-PGAL (Figura 5.20(A-C)) y PEDOT-PSS (figura 5.20D) fueron reducidos en los ECDs, a la vez que disminuyó en la región del infrarrojo cercano. Dependiendo de la relación molar de PGAL se observaron diferencias en las longitudes máximas de absorción ( $\lambda_{\max}$ ), siendo 590, 560, 585 y 635 nm, para PEDOT-PGAL 1:0.25, PEDOT-

PGAL 1:0.5, PEDOT-PGAL 1:1 y PEDOT-PSS, respectivamente. La mayor diferencia en  $\lambda_{\max}$  de PEDOT-PSS, respecto a los complejos de PEDOT-PGAL, es consistente con la diferencia en el color observado en las ECDs de los mismos, siendo violeta oscuro (estado oscurecido) (figura 5.21B) y verde claro (estado claro) (figura 5.21A) para los complejos de PEDOT-PGAL y azul oscuro (estado oscurecido) (figura 5.22B) y azul claro (estado claro) (figura 5.22A) para PEDOT-PSS.

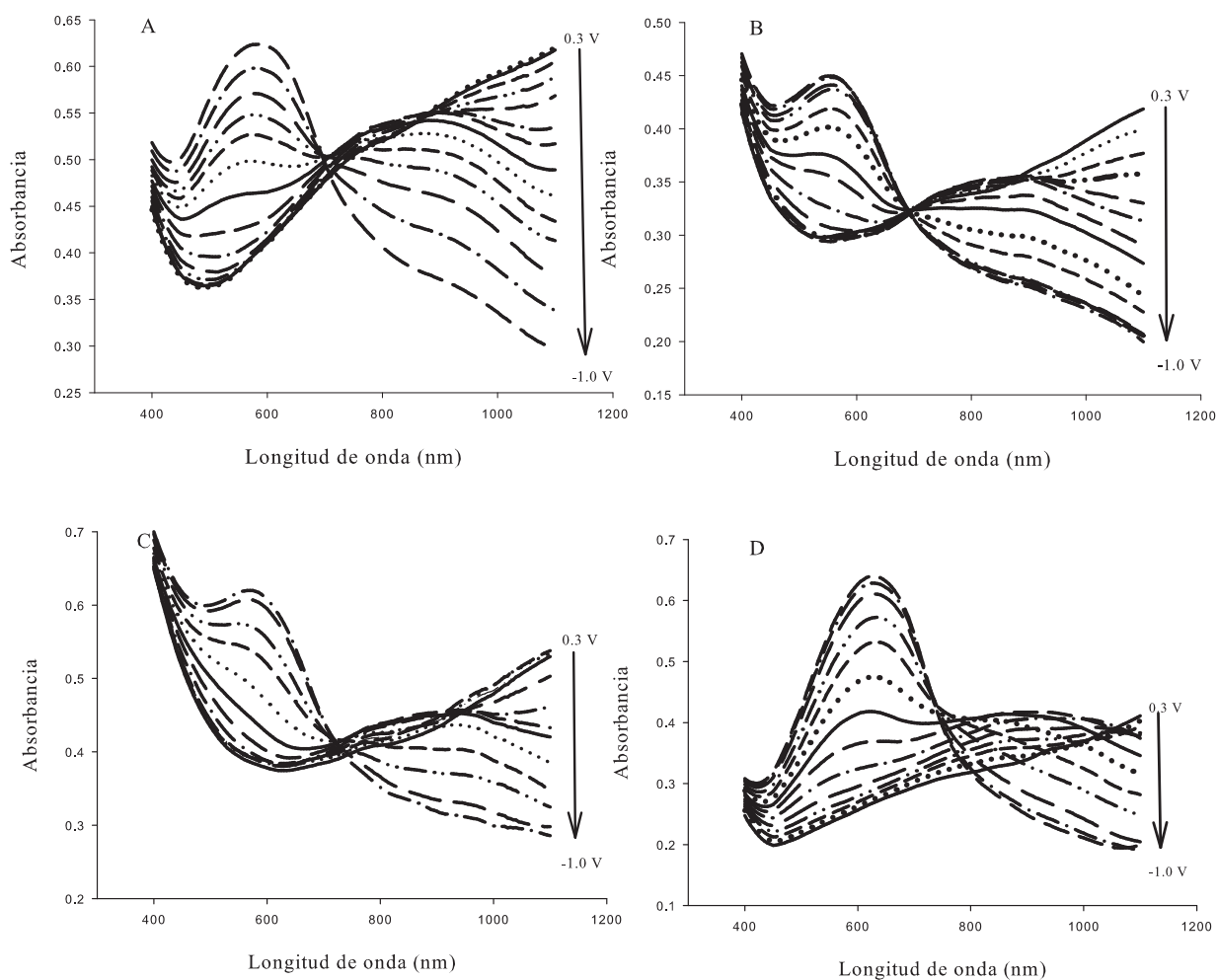


Figura 5.20: Espectro UV-Vis *in situ* de las celdas electrocrómicas de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); Y PEDOT-PSS (D).

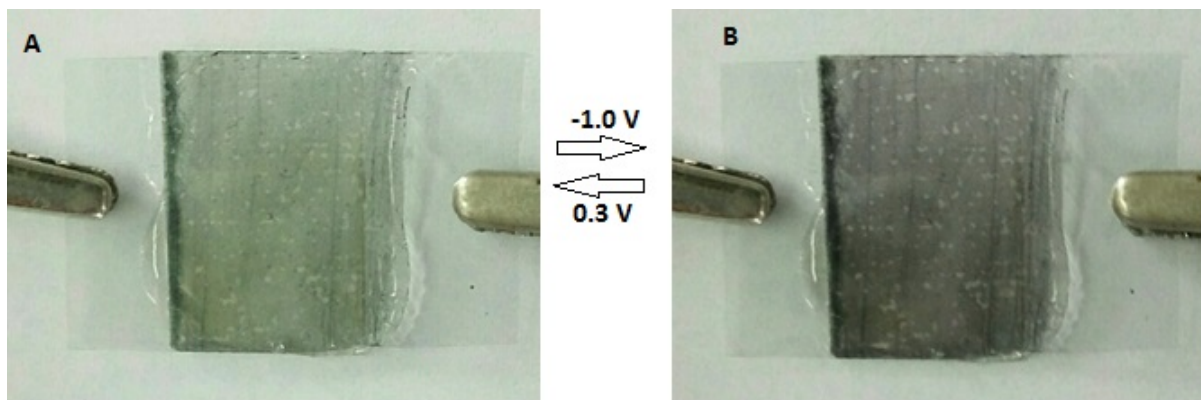


Figura 5.21: ECD de PEDOT-PGAL 1:1, estado transparente (A) y estado oscurecido (B).

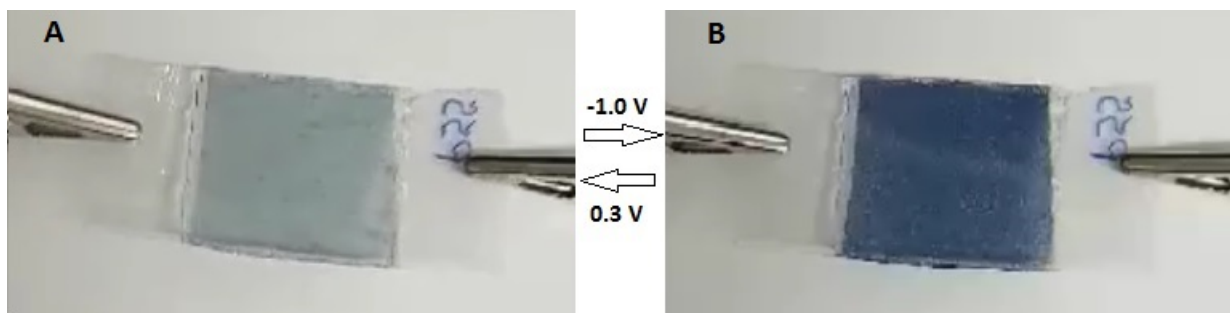


Figura 5.22: ECD de PEDOT-PSS, estado transparente (A) y estado oscurecido (B).

### 5.3.5. Cambio en la transmitancia y eficiencia de coloración de ECDs basada en PEDOT-PGAL

La figura 5.23 muestra el cambio en la transmitancia (%) en los primeros 4 ciclos de las ECDs de PEDOT-PGAL aplicando cronoamperometría a dos potenciales,  $-0.7$  y  $0.2$  V (vs Pt), con 20 s por paso y medido a la  $\lambda_{\max}$ , es decir, 590, 560, 585 nm para PEDOT-PGAL 1:0.25, PEDOT-PGAL 1:0.5, PEDOT-PGAL 1:1, respectivamente. Se obtuvieron contrastes ópticos ( $\Delta T$ ) de 19, 15 y 10% para PEDOT-PGAL 1:0.25, PEDOT-PGAL 1:0.5, PEDOT-PGAL 1:1, respectivamente, con lo que pudimos observar que, a mayor conductividad eléctrica, se obtuvo mayor  $\Delta T$ . Sin embargo, la estabilidad de las celdas, para todos los complejos de PANI-PEDOT, fue menor a 100 ciclos; esto podría ser atribuido a que es necesario un contraelectrodo que actúe como compensador de carga y que sea compatible con PEDOT en términos de hacer más estable las ECDs durante el tiempo con la aplicación de varios ciclos claros-oscurecidos del ECD [52].

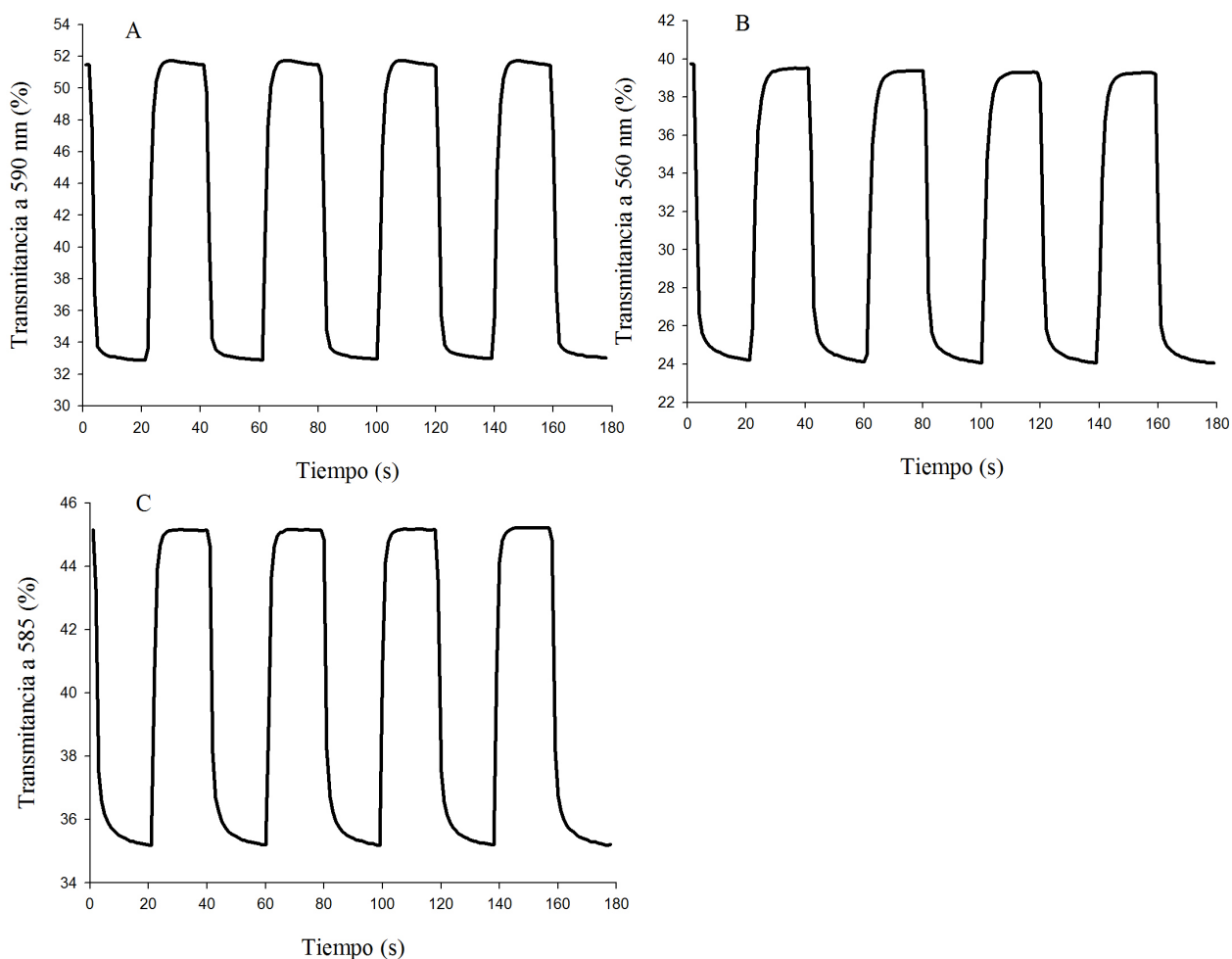


Figura 5.23: Respuesta en la transmitancia (%) para los primeros 4 ciclos de los ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); y PEDOT-PGAL 1:1 (C), aplicando dos potenciales, 0.2 V (20 s) y -0.7 V (20 s) (vs Pt), para el estado claro y oscurecido, respectivamente.

La gráfica del cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) medido a su correspondiente  $\lambda_{\max}$  vs la densidad de carga de PEDOT-PGAL en las ECDs se muestra en la figura 5.24, para su obtención se realizó cronocoulombimetría aplicando dos potenciales constantes (20 s) sucesivamente, uno que fue el estado de referencia establecido en 0.2 V (vs Pt) que corresponde a los ECDs en estado claro, y el otro potencial inicialmente de 0.1 V, después 0.2 y 0 V, y así sucesivamente cada 0.1 V hacia potenciales donde los ECDs se oscurecen, hasta 0.2 y -1.0 V para PEDOT-PGAL 1:0.25 y PEDOT-PGAL 1:0.45, 0.2 y -1.2 V para PEDOT-PGAL 1:0.45, y 0.2 y -0.8 V para PEDOT-PSS y midiendo a la vez el  $\Delta OD$ . La

eficiencia de coloración ( $\eta$ ) de los ECDs fue la pendiente obtenida de la gráfica desde el origen hasta el punto correspondiente a la densidad de carga (dependiente del potencial) y su respectivo  $\Delta OD$ . Para todos los ECDs las gráficas presentaron una forma no lineal, por lo que se obtuvieron varias eficiencia (pendientes) para cada ECD. La razón de dicho comportamiento es debido a que los polímeros orgánicos una vez que han sido dopados poseen varios estados, como lo son polarones, bipolarones, p-dímeros, e incluso los cambios conformacionales a lo largo de la cadena polimérica podrían influenciar las propiedades de los polímeros electrocrómicos [107, 7, 108]. De esta manera las  $\eta$  observadas se resumen en la tabla 5.4. Las eficiencias negativas podrían ser explicadas debido al intercambio de cargas entre PEDOT y el PC PGAL, siendo este comportamiento más marcado en la celda con mayor relación de PGAL, PEDOT-PGAL 1:1.

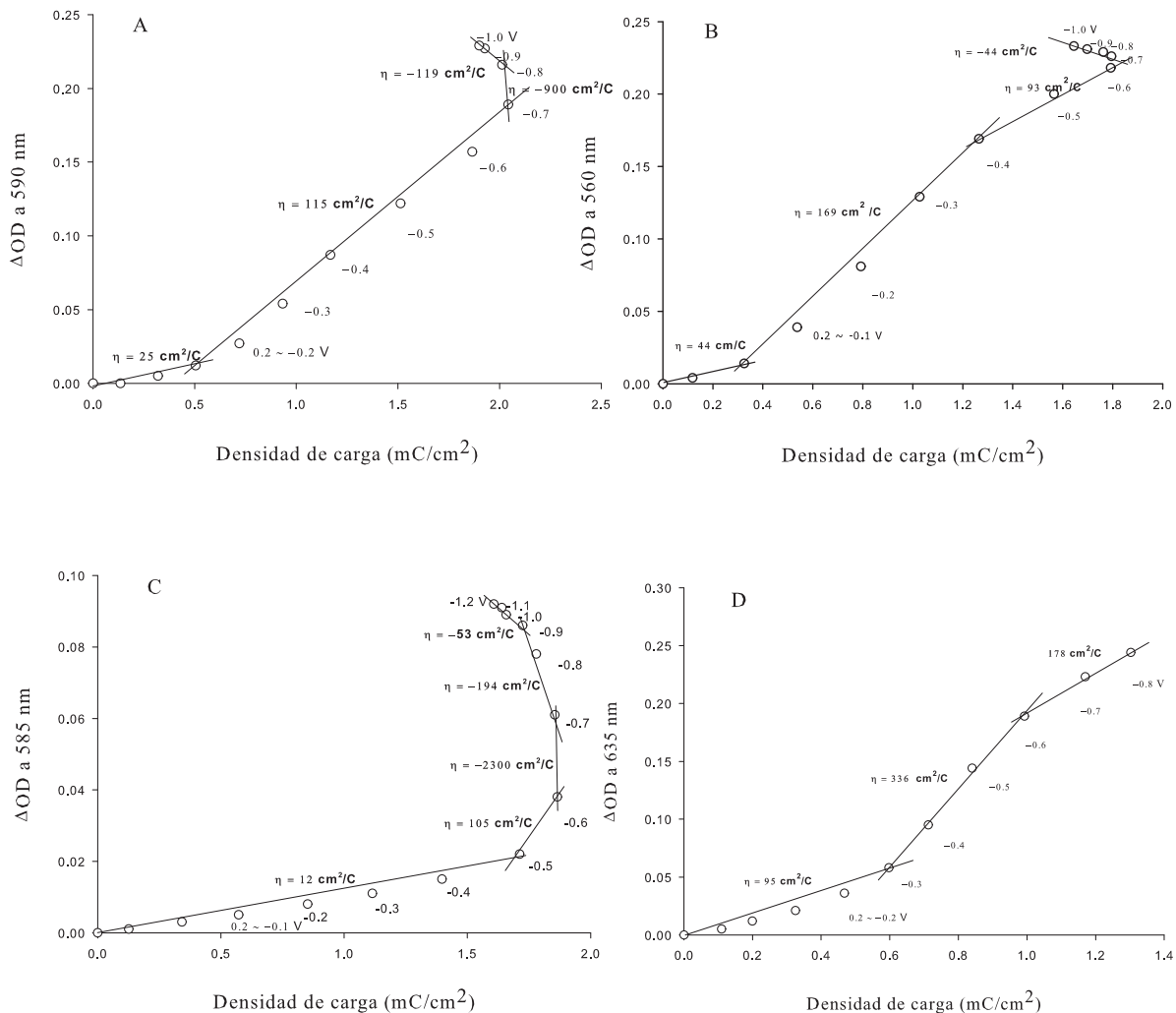


Figura 5.24: Relación entre el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la densidad de carga de ECDs de PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PEDOT-PSS (D) equilibrados a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en 0.2 V.



Tabla 5.4:  $\eta$  de ECDs de PEDOT-PGAL y PEDOT-PSS.

ECD	Potencial (V)	$\eta$ (cm <sup>2</sup> /C)
PEDOT-PGAL 1:0.25	0.2 ~ -0.1	25
	-0.1 ~ -0.7	115
	-0.7 ~ -1.0	< 0
PEDOT-PGAL 1:0.45	0.2 ~ 0	44
	0 ~ -0.4	169
	-0.4 ~ -0.6	93
	-0.7 ~ -1.0	< 0
PEDOT-PGAL 1:1	0.2 ~ -0.5	12
	-0.5 ~ -0.6	105
	-0.6 ~ -1.2	< 0
PEDOT-PSS	0.2 ~ -0.3	95
	-0.3 ~ -0.6	336
	-0.6 ~ -0.8	178

## 5.4. Caracterización de ECDs complementarias basadas en PANI-PAGAL | PEDOT-PGAL

### 5.4.1. Análisis de las voltamperometrías cíclicas

Las voltamperometrías cíclicas a 50 mV/s de los ECDs complementarios nombrados como PANI-PAGAL | PEDOT-PGAL se muestran en la figura 5.25; los voltajes reportados son los de PANI-PGAL respecto a PEDOT-PGAL, la celda fue escaneada entre -1.3 y 1.5 V. Los voltamperogramas mostraron las típicas características de una celda complementaria como son los picos amplios y no obvios [50, 53]. Los potenciales de los picos fueron designados por el cambio de pendiente en los voltamperogramas, el pico anódico localizado a 0.2 V y el anódico localizado a -0.3 V de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (figura 5.25A); el anódico a 0.8 V y catódico a 0.1 V de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (figura 5.25B); el anódico a 1.0 V y catódico a 0 V de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (figura 5.25C), representaron las reacciones redox de PEDOT-PGAL y, a su vez, las reacciones redox de PANI-PGAL. Combinando las ecuaciones 5.1 y 5.6 obtenemos la correspondiente reacción de esta ECD complementaria, como se describe en la siguiente ecuación:

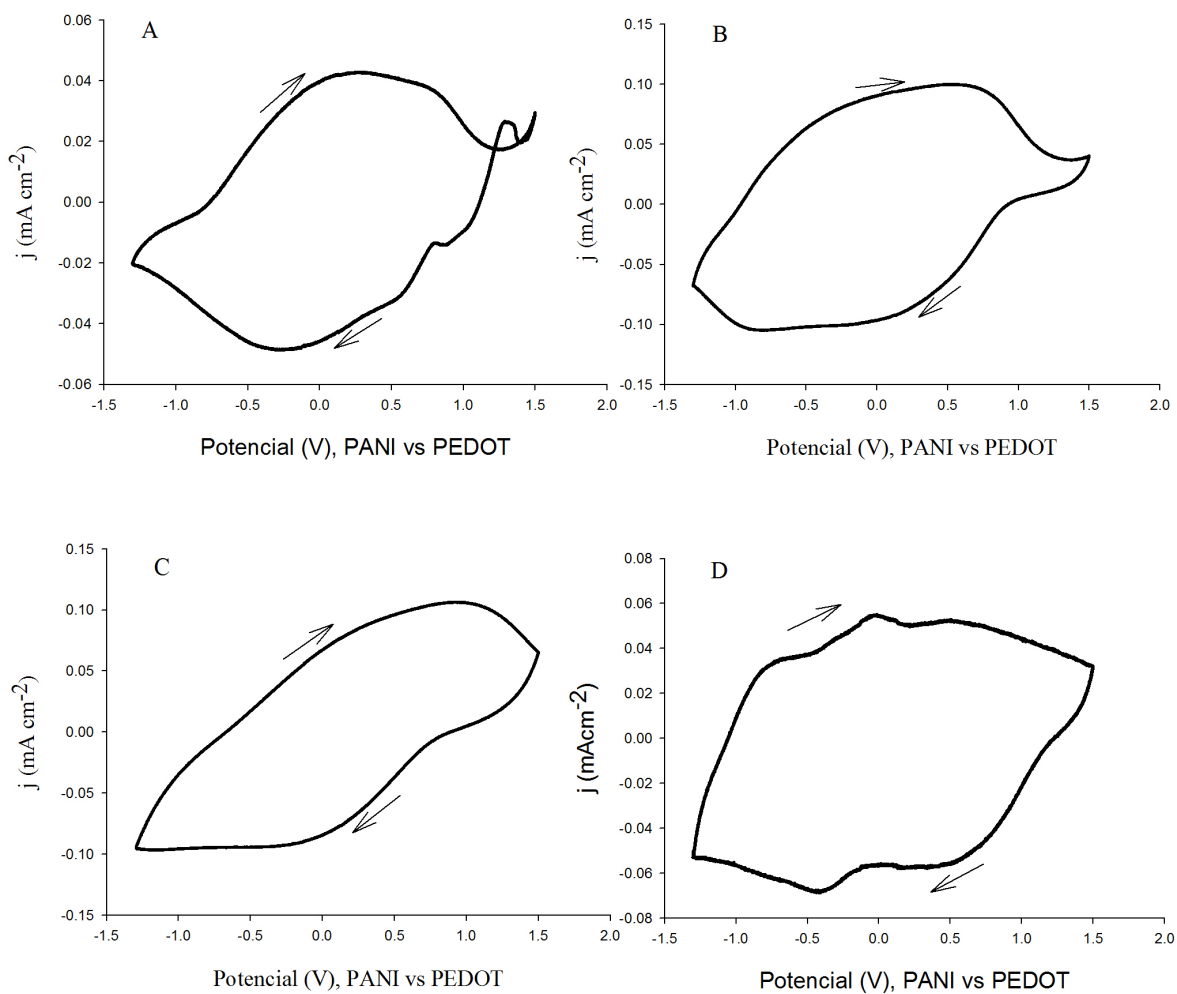
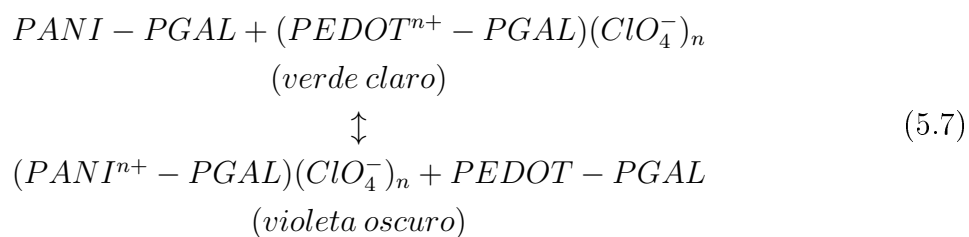


Figura 5.25: Voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 50 mV/s de ECDs de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL | PEDOT-PSS (D).

### 5.4.2. Espectro UV-vis de ECDs complementarios basados en PANI-PGAL | PEDOT-PGAL

El espectro de absorción de las ECDs complementarias de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL y PANI-PGAL | PEDOT-PSS se muestra en la figura 5.26 con la aplicación de potenciales desde -0.2 V (estado claro) (5.4.2A) hasta 1.2 V (vs PEDOT-PGAL) (estado oscurecido) (5.4.2B) cada 0.1 V. La absorbancia se incrementó en la región visible cuando PANI PGAL fue oxidado a la vez que PEDOT-PGAL o PEDOT-PSS fue reducido respectivamente en la ECDs complementaria, a la vez que disminuyó en la región del infrarrojo cercano. Se observaron diferencias en ( $\lambda_{\max}$ ), siendo 670, 650, 660, y 645 nm, para las ECDs de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.5, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 y PANI-PGAL | PEDOT-PSS, respectivamente.

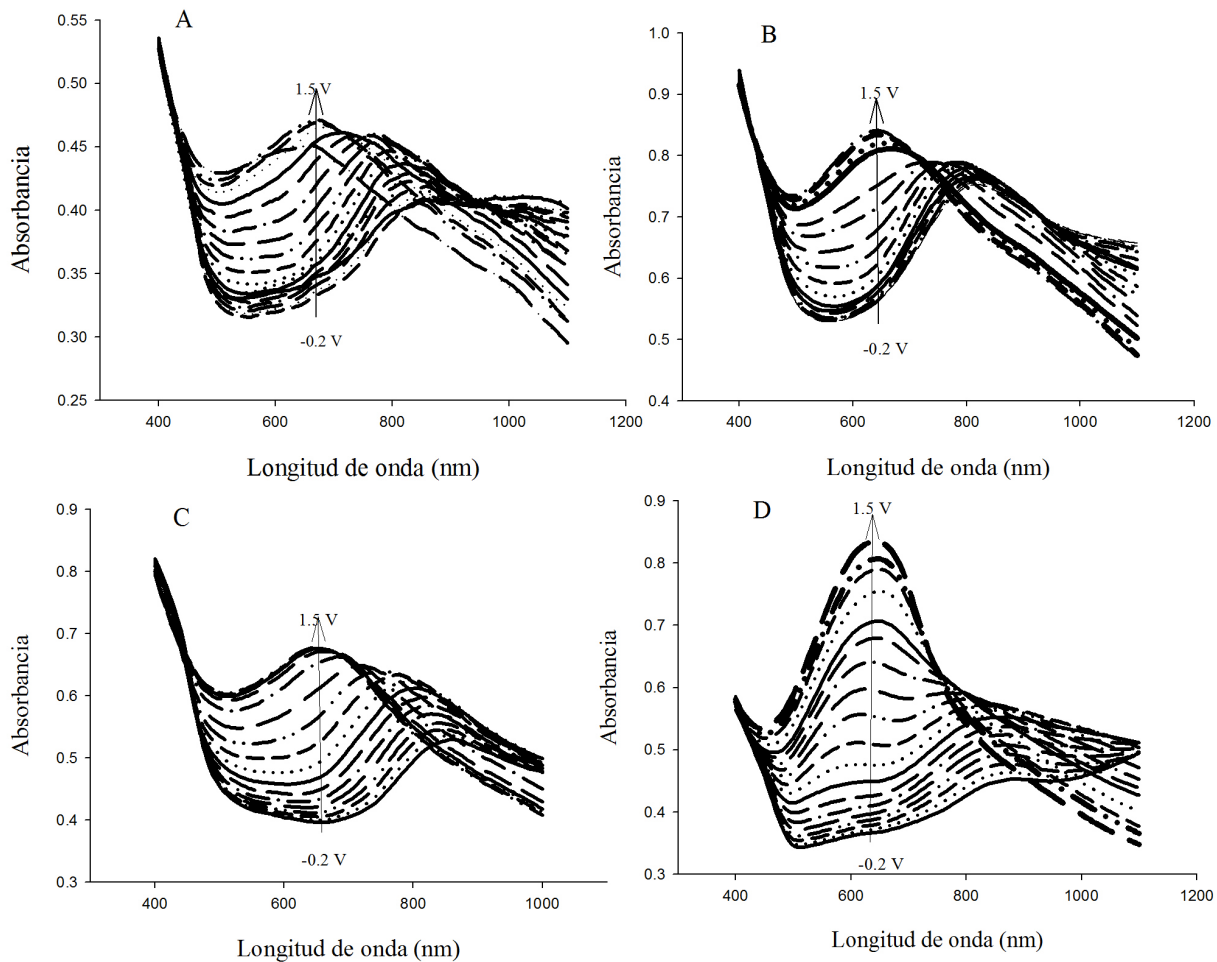


Figura 5.26: Espectro UV-Vis in situ de los ECDs de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL | PEDOT-PSS (D).

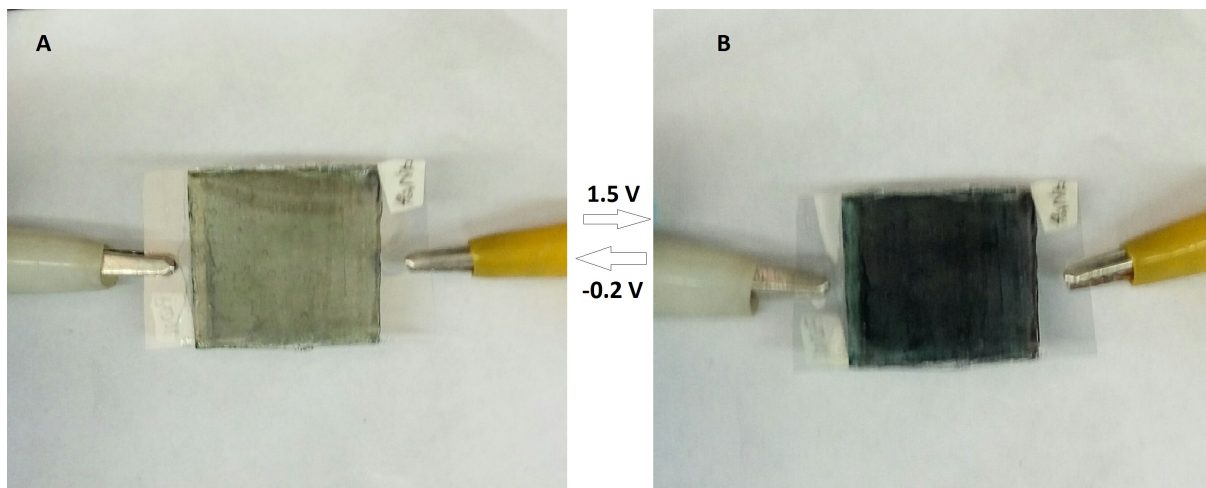


Figura 5.27: ECD de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1, estado claro (A) y estado oscurecido (B).

### 5.4.3. Estabilidad por ciclos y eficiencia

La figura 5.28 muestra el cambio en la transmitancia (%) en los primeros 4 ciclos y su correspondiente densidad de corriente (figura 5.29) de los ECDs complementarios de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL y PANI-PGAL | PEDOT-PSS aplicando cronoamperometría a dos potenciales, -0.2 (estado claro) y 1.5 V (estado oscuro) con 20 s por paso y medido a la  $\lambda_{\max}$ , es decir, 670, 650, 660 y 645 nm para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1, y PANI-PGAL | PEDOT-PSS, respectivamente, y, a su vez, se obtuvieron  $\Delta T$  de 13, 15, 14 y 26 % para las celdas anteriormente mencionadas, con lo que la mayor  $\Delta T$  se obtuvo con la ECD complementaria PANI-PGAL | PEDOT-PSS .

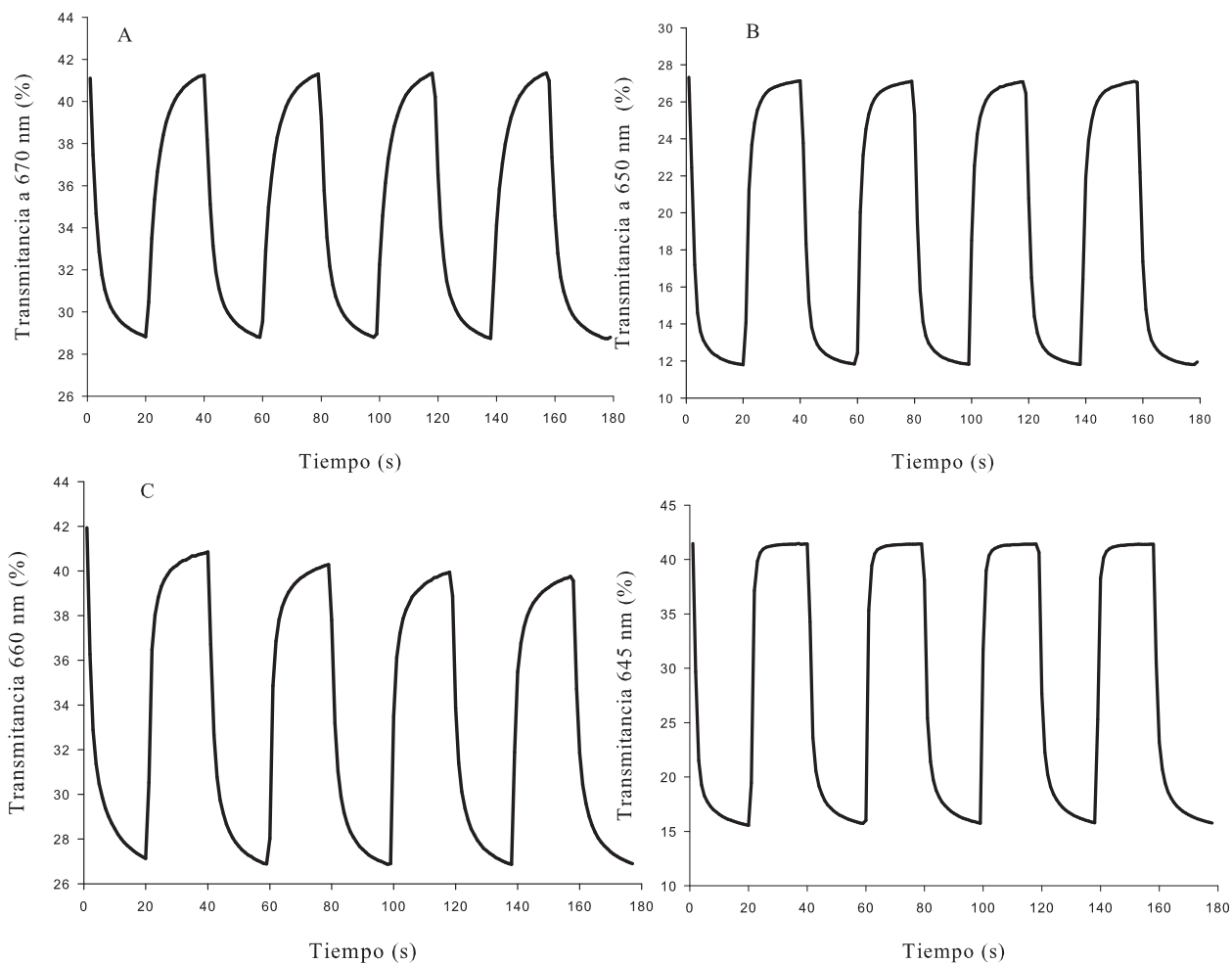


Figura 5.28: Respuesta en la transmitancia (%) para los primeros 4 ciclos de las ECDs de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL | PEDOT-PSS aplicando dos potenciales,  $-0.2$  V (20 s) y  $1.5$  V (20 s).

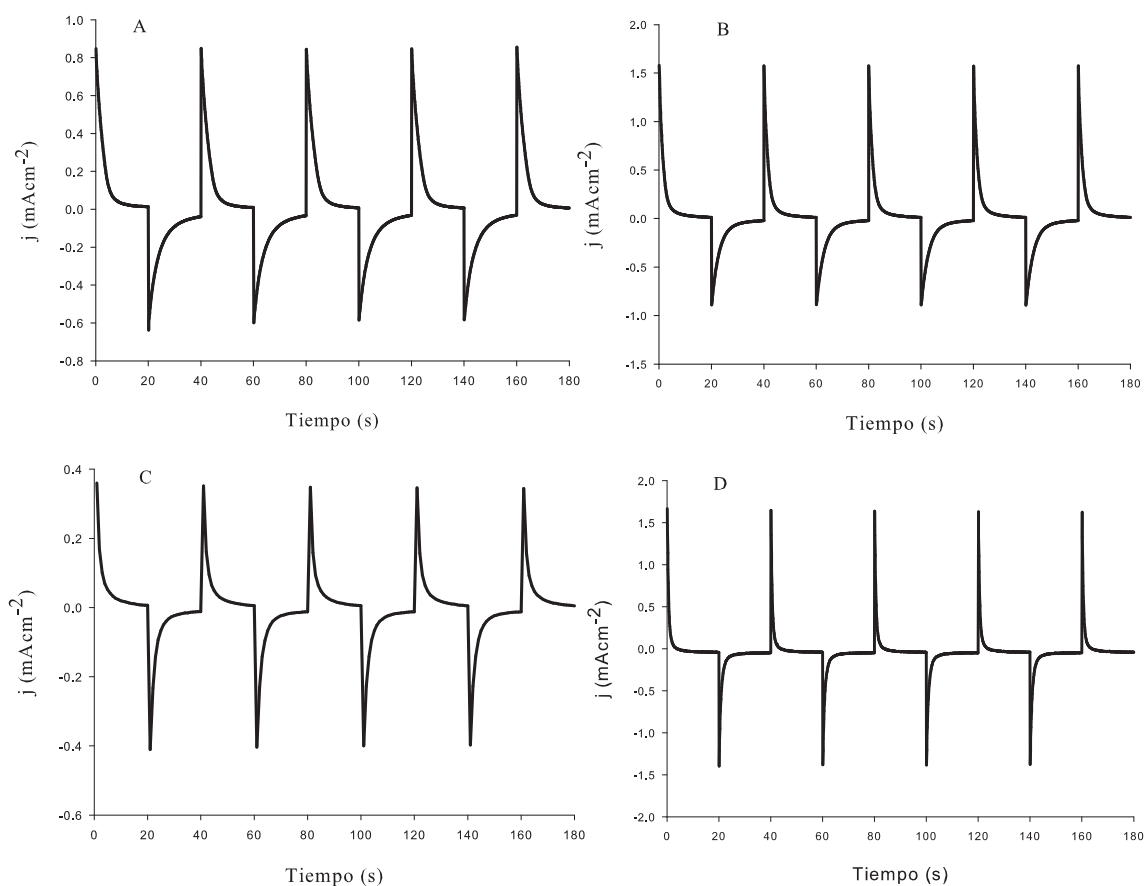


Figura 5.29: Respuesta en la densidad de corriente para los primeros 4 ciclos de las ECDs de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL | PEDOT-PSS. Aplicando dos potenciales,  $-0.2$  V (20 s) y  $1.5$  V (20s), para el estado claro y oscurecido, respectivamente.

El comportamiento de las ECDs durante varios ciclos de aclaramiento-oscuramiento, se observa en la figura 5.30 después de 1000 ciclos, se observó decaimiento en  $\Delta T$  en las ECDs, de esta manera para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 inicialmente  $\Delta T$  fue 13 % y después de 1000 ciclos 11 %, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.5 inicialmente 15 % y finalmente 11 %, PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1, inicialmente 14 % y, al final, 7 %; y PANI-PGAL | PEDOT-PSS inicialmente 26 % y, finalmente, 13 %. Por lo que la más estable en términos de las diferencias de contrastes iniciales y finales fue PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25.

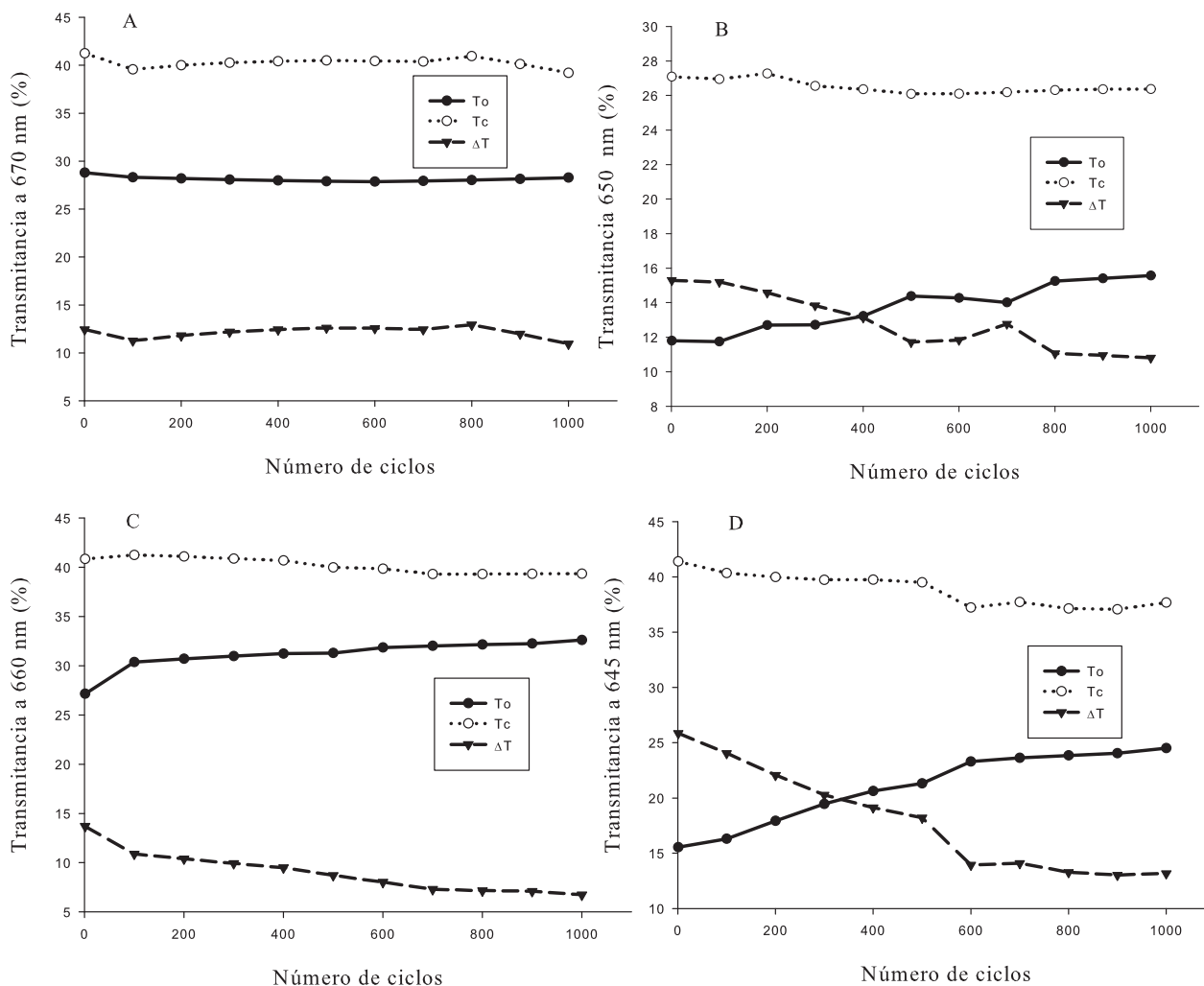


Figura 5.30: Cambio de las ECDs en transmitancia (%) vs número de ciclos de las ECDs complementarias para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A), PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C), y PANI-PGAL | PEDOT-PSS. Aplicando dos potenciales -0.2 V (20 s) y 1.5 V (20 s), para el estado claro y oscurecido, respectivamente.

La gráfica del cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) medido a su correspondiente  $\lambda_{max}$  vs la densidad de carga de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL en los ECDs se muestra en la figura 5.31, para su obtención se realizó cronocoulombometría aplicando dos potenciales constantes (20 s) sucesivamente, uno que fue el estado de referencia establecido en -0.2 V que corresponde a las ECDs en estado claro, y el otro potencial inicialmente de -0.1 V, después -0.2 y 0 V, y así sucesivamente cada 0.1 V hacia potenciales donde los ECDs



se oscurecen, hasta -0.2 y 1.5 V (estado oscurecido) y midiendo a la vez el  $\Delta OD$ . Para todos los ECDs las gráficas presentaron una forma no lineal, análogamente a las ECDs de PEDOT y discutido anteriormente. De esta manera las  $\eta$  que se reportan en las gráficas son las correspondientes a las pendientes obtenidas en los potenciales donde las ECDs fueron operadas, para experimentos de ciclado, es decir, -0.2 y 1.5 V, tales eficiencias fueron  $234 \text{ cm}^2/\text{C}$  para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25;  $275 \text{ cm}^2/\text{C}$  para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45;  $275 \text{ cm}^2/\text{C}$  para PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1; y  $517 \text{ cm}^2/\text{C}$  para PANI-PGAL | PEDOT-PSS. Siendo la más eficiente PANI-PGAL | PEDOT-PSS. Dichas eficiencias son mayores a las obtenidas con cada ECD independiente de PANI-PGAL o PEDOT-PGAL indicando que la ECD complementaria hace efecto sinérgico para obtener una ECD de mejor desempeño [50].

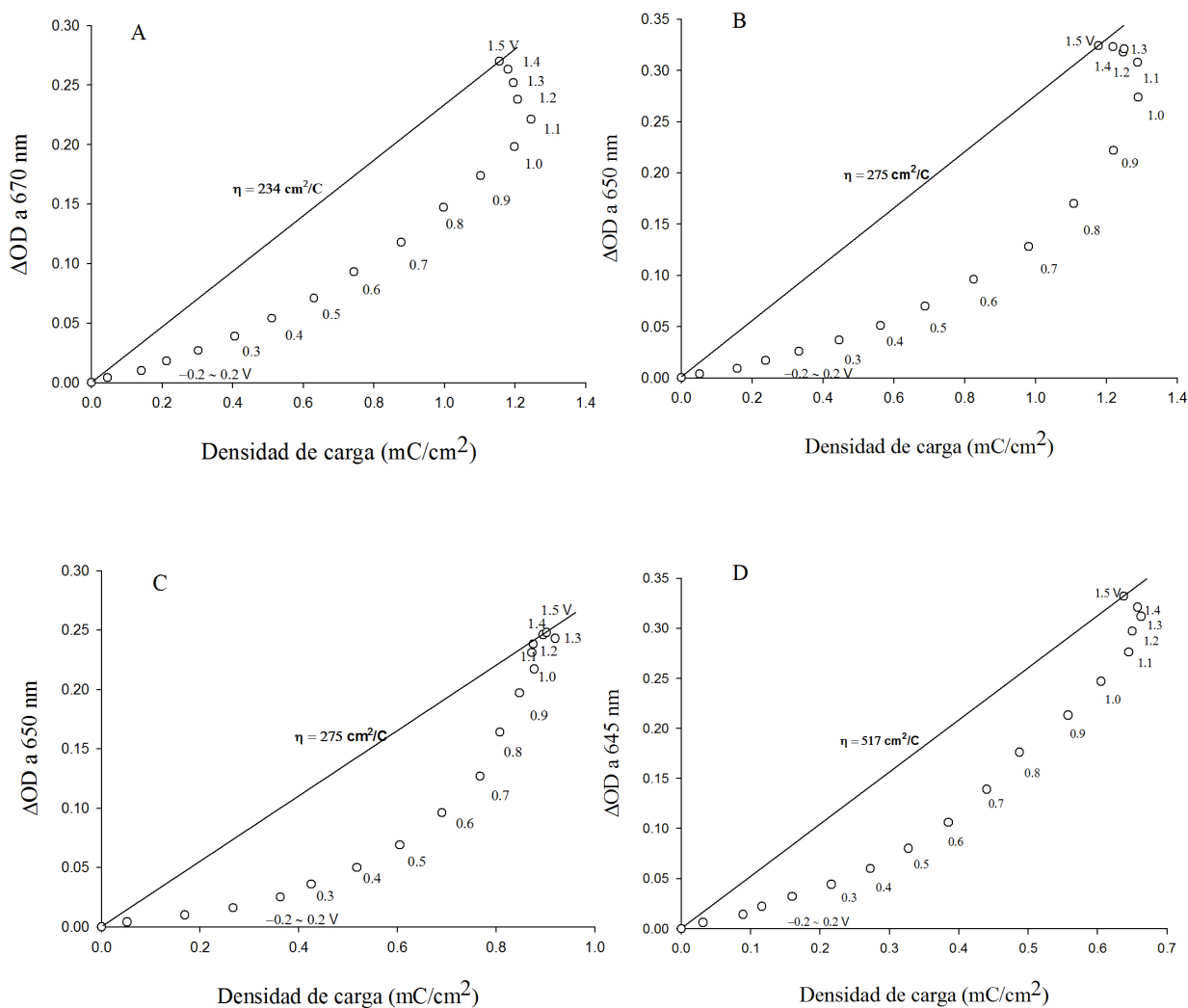


Figura 5.31: Relación entre el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la densidad de corriente de ECDs complementarias de PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.25 (A); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:0.45 (B); PANI-PGAL | PEDOT-PGAL 1:1 (C); y PANI-PGAL | PEDOT-PSS (D) equilibrados a diferentes potenciales. El estado de referencia fue establecido en -0.2 V.

## 5.5. Caracterización de complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup>

### 5.5.1. Conductividad eléctrica de complejos PGAL-Eu<sup>3+</sup>

La conductividad eléctrica de los complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup> se muestran en la tabla 5.5. La conductividad del PGAL (control) es consistente con la reportada con López et al. [16], para el el polímero sintetizado bajo las mismas condiciones de reacción por nosotros, siendo de  $5 \times 10^{-7}$  S/cm. Sin embargo, a medida que la concentración de Eu<sup>3+</sup> aumentó en la muestra, se observó que la conductividad disminuye; de esta manera, la conductividad para PGAL-Eu<sup>3+</sup> 10:1 fue de  $1 \times 10^{-9}$  S/cm, seguido de PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\alpha$  con  $5 \times 10^{-9}$  S/cm, después por PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\beta$  con  $7 \times 10^{-9}$  S/cm y, finalmente, con la conductividad más baja el polímero con mayor concentración de Europio, PGAL-Eu<sup>3+</sup> 1:1, con  $9 \times 10^{-11}$  S/cm. Tal disminución en la conductividad podría ser atribuida a la mayor complejación obtenida debido a la mayor cantidad de iones Eu<sup>3+</sup> con diferentes cadenas adyacentes del mismo PGAL, obteniéndose cambios en la conformación molecular con estructuras más compactas y menos conductoras que las estructuras moleculares poliméricas expandidas [109]. Para complejos de Eu<sup>3+</sup> con ligandos de PCs se han llegado a observar conductividades de hasta  $10^{-1}$  S/cm en complejos PANI/Europio [110], por lo que las conductividades obtenidas con PGAL-Eu<sup>3+</sup> fueron significativamente menores; conductividades altas son necesarias para obtener un mejor desempeño, pensado en aplicaciones de estos materiales en dispositivos como PLEDs.

Tabla 5.5: Conductividad eléctrica de complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup> a temperatura ambiente.

Muestra	Conductividad (S/cm)
PGAL	$5 \times 10^{-7}$
PGAL-Eu <sup>3+</sup> 10:1	$1 \times 10^{-9}$
PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1 $\alpha$	$5 \times 10^{-9}$
PGAL-Eu <sup>3+</sup> 5:1 $\beta$	$7 \times 10^{-9}$
PGAL-Eu <sup>3+</sup> 1:1	$9 \times 10^{-11}$

### 5.5.2. Espectros de fotoluminiscencia de los complejos de PANI-Eu<sup>3+</sup>

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia de los complejos de PGAL-Eu<sup>3+</sup> en sólido se muestran en la figura 5.32 bajo una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) de

398 nm, que fue la longitud de onda donde los complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  tuvieron la mayor absorbancia y tal absorbancia fue atribuida al ligando (PGAL) [15]. La técnica consiste en excitar la muestra a  $\lambda_{\text{ex}}$ , el sistema absorbe energía que se transfiere del ligando, PGAL, hacia el ion  $\text{Eu}^{3+}$  y, al mismo tiempo, haciendo un barrido a mayores longitudes de onda para medir la emisión de luz de la muestra.

Para PGAL- $\text{Eu}^{3+}$ 10:1 y Para PGAL- $\text{Eu}^{3+}$ 1:1, se observó un pico de emisión a 595 nm ( $\lambda_{\text{em}}$ ) en ambos casos. Esta emisión es atribuida a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  en el ion  $\text{Eu}^{3+}$  que es una transición magnética dipolo pura, e independiente de la esfera de coordinación [15]. Para PGAL- $\text{Eu}^{3+}$ 5:1- $\alpha$  y para PGAL- $\text{Eu}^{3+}$ 5:1- $\beta$  se observaron dos picos de emisión a 540 nm y 598 nm para ambos complejos, el primero fue atribuido a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  debida a la perturbación del campo cristalino con la consecuente mezcla de las funciones de onda con estados de transferencia de carga y, el segundo a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  en el ion  $\text{Eu}^{3+}$  [62].

No se observó emisión en PGAL excitando a  $\lambda_{\text{ex}}$ , lo cual confirma una eficiente transferencia de energía desde el ligando hacia el centro de  $\text{Eu}^{3+}$  [62].

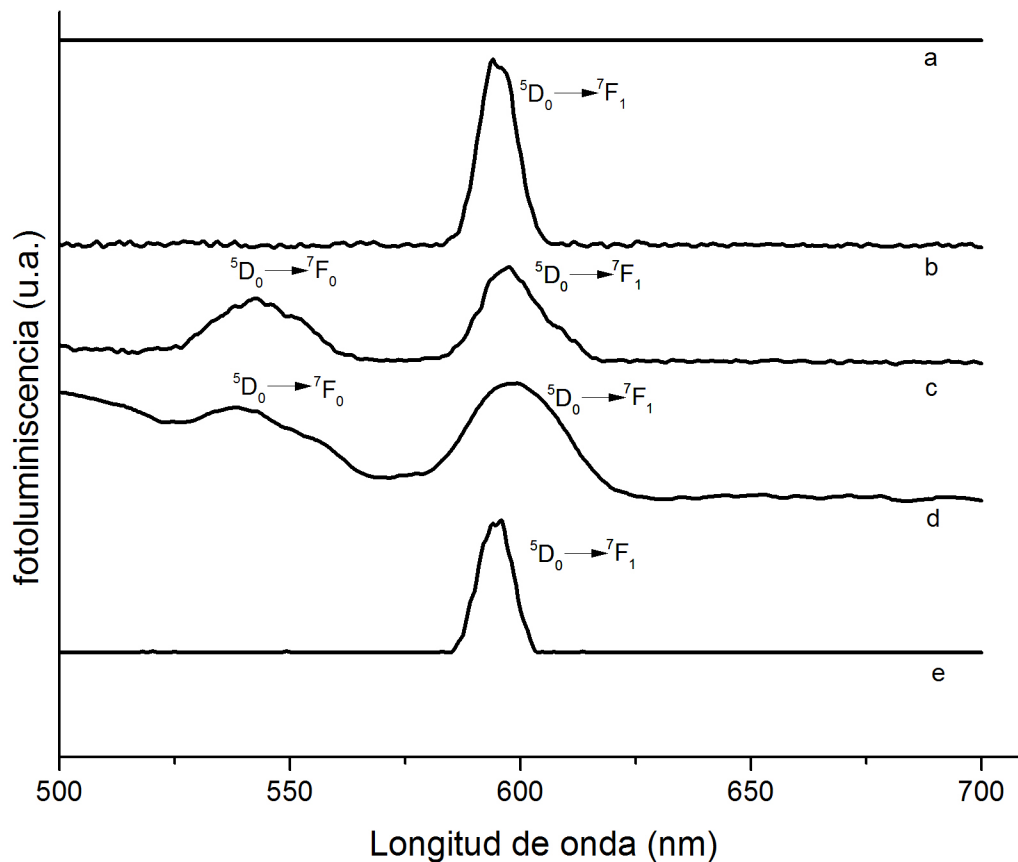


Figura 5.32: Espectros de emisión de fotoluminiscencia a  $\lambda_{\text{ex}}$  de 398 nm para PGAL (a); PGAL-Eu<sup>3+</sup> 10:1 (b); PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1- $\alpha$  (c), PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1- $\beta$  (d) y PGAL-Eu<sup>3+</sup> 1:1 (e).

Aunque los complejos de PANI-Eu<sup>3+</sup> fueron emisores de luz, no fueron solubles en disolventes convencionales, por lo que se desestimó su aplicación en dispositivos tipo PLED.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se pudo reproducir exitosamente la síntesis de PGAL.

El uso de PGAL como plantilla en la polimerización de anilina y EDOT es efectivo para obtener PANI y PEDOT dispersables en agua y procesables por "spray coating".

Los complejos PANI-PGAL y PEDOT-PGAL fueron electrocrómicos en ECDs flexibles. El ECD basado en PANI-PGAL tuvo un contraste óptico ( $\Delta T$ ) de 22 % y una vida de 700 ciclos. Los ECDs basado en PEDOT-PGAL tuvieron un  $\Delta T$  de hasta 19 % y una vida menor a 100 ciclos; sin embargo, cuando la arquitectura fue complementaria con PANI-PGAL, los ECD fueron ciclados hasta 1000 veces con adecuadas estabilidades y eficiencias de coloración, con un  $\Delta T$  de hasta 15 %; además, fueron más eficientes que aquellos con sólo un electrocrómico, PANI-PGAL o PEDOT-PGAL.

En los ECDs de PEDOT-PGAL, PEDOT-PGAL 1:0.25 fue el que mostró un  $\Delta T$  mayor (19 %), y en su respectivo ECD complementario con PANI-PGAL mostró mayor estabilidad durante los experimentos de ciclado. En las gráficas de  $\Delta OD$  vs densidad de carga mostraron pendientes negativas, este comportamiento novedoso podría ser atribuido al intercambio de cargas entre PEDOT y PGAL a determinados potenciales, siendo más marcado en el ECD con mayor cantidad de PGAL, PEDOT-PGAL 1:1.

El uso de PANI-PGAL como material electrocrómico complementario al ampliamente usado PEDOT-PSS incrementó la eficiencia de coloración del ECD, la de PANI-PGAL fue de 63  $\text{cm}^2/\text{C}$ , la de PEDOT-PSS 336  $\text{cm}^2/\text{C}$  y de la complementaria PANI | PEDOT-PSS de 517  $\text{cm}^2/\text{C}$  con un  $\Delta T$  de 26 %

Los complejos de PGAL-Eu<sup>+3</sup> fueron emisores de luz en el rojo; sin embargo, no fueron solubles en distintos disolventes, por lo que su procesabilidad se vio limitada.

# Capítulo 7

## Perspectivas

Para trabajos a futuro se recomienda:

- Evaluar la estabilidad de los dispositivos electrocrómicos basados en PANI-PGAL o PEDOT-PGAL, con el objetivo de incrementarla mediante diferentes estrategias, como el uso de electrodos de grafeno, uso de ácidos en el electrolito o uso de bicapas electrocrómicas en un mismo electrodo.
- Aplicar PANI-PGAL o PEDOT-PGAL en dispositivos electrocrómicos complementario con otros materiales reportados; por ejemplo, azul de prusia, y óxido de tungsteno.
- Aplicar PANI-PGAL o PEDOT-PGAL en otros dispositivos electrónicos como biosensores de glucosa y en baterías.
- Continuar con los estudios del complejo PANI-Europio con el objetivo de procesarlo para aplicarlo en PLEDs.



# Bibliografía

- [1] Y.-C. Kung y S.-H. Hsiao, "Solution-processable, high-tg, ambipolar polyimide electrochromics bearing pyrenylamine units," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 1746–1754, 2011.
- [2] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, y J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 1, 2001.
- [3] D. T. McQuade, A. E. Pullen, y T. M. Swager, "Conjugated polymer-based chemical sensors," *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 7, pp. 2537–2574, 2000.
- [4] A. Knobloch, A. Manuelli, A. Bernds, y W. Clemens, "Fully printed integrated circuits from solution processable polymers," *Journal of applied physics*, vol. 96, no. 4, pp. 2286–2291, 2004.
- [5] J. P. Lock, J. L. Lutkenhaus, N. S. Zacharia, S. G. Im, P. T. Hammond, y K. K. Gleason, "Electrochemical investigation of pedot films deposited via cvd for electrochromic applications," *Synthetic Metals*, vol. 157, no. 22, pp. 894–898, 2007.
- [6] G. H. Shim, M. G. Han, J. C. Sharp-Norton, S. E. Creager, y S. H. Foulger, "Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 5, pp. 594–601, 2008.
- [7] T.-H. Lin y K.-C. Ho, "A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 4, pp. 506–520, 2006.
- [8] D. Sydorov, I. Duboriz, y A. Pud, "Poly (3-methylthiophene)–polyaniline couple spectroelectrochemistry revisited for the complementary red–green–blue electrochromic device," *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 114–120, 2013.

- [9] K. Kalyanasundaram y M. Grätzel, "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices," *Coordination chemistry reviews*, vol. 177, no. 1, pp. 347–414, 1998.
- [10] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, y J. R. Reynolds, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future," *Advanced materials*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, 2000.
- [11] A. Pron y P. Rannou, "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors," *Progress in Polymer Science*, vol. 27, no. 1, pp. 135–190, 2002.
- [12] R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, F. F. Bruno, y L. Samuelson, "An enzymatically synthesized conducting molecular complex of polyaniline and poly (vinylphosphonic acid)," *Macromolecules*, vol. 33, no. 26, pp. 9542–9547, 2000.
- [13] K. Shannon y J. E. Fernandez, "Preparation and properties of water-soluble, poly (styrenesulfonic acid)-doped polyaniline," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 5, pp. 643–644, 1994.
- [14] P. Chamorro-Posada, J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, y L. Navas-Gracia, "Fundamentos de la tecnología oled (fundamentals of oled technology)," 2008.
- [15] H. Liang y F. Xie, "Luminescence of a conjugated polymer containing europium (iii) chelate," *Journal of Luminescence*, vol. 144, pp. 230–233, 2013.
- [16] J. López, J. M. Hernández-Alcántara, P. Roquero, C. Montiel, K. Shirai, M. Gimeno, y E. Bárzana, "Trametes versicolor laccase oxidation of gallic acid toward a polyconjugated semiconducting material," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 97, pp. 100–105, 2013.
- [17] H. Letheby, "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline," *Journal of the Chemical Society*, vol. 15, pp. 161–163, 1862.
- [18] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, y A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, pp. 578–580, 1977.

- [19] C. K. Chiang, C. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, y A. G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Physical review letters*, vol. 39, no. 17, p. 1098, 1977.
- [20] C. Chiang, M. Druy, S. Gau, A. Heeger, E. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. Park, y H. Shirakawa, "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,(ch) x," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, no. 3, pp. 1013–1015, 1978.
- [21] A. G. MacDiarmid, "Nobel lecture:synthetic metals: A novel role for organic polymers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, no. 3, p. 701, 2001.
- [22] H. Shirakawa, A. McDiarmid, y A. Heeger, "Twenty-five years of conducting polymers," *Chemical Communications*, vol. 2003, no. 1, pp. 1–4, 2003.
- [23] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burns, y A. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [24] A. Kraft, A. C. Grimsdale, y A. B. Holmes, "Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light," *Angew. Chem. Int. End Engl*, vol. 37, pp. 402–428, 1998.
- [25] D. Nicolas-Debarnot y F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, no. 1, pp. 1–15, 2003.
- [26] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, y L. A. Kane-Maguire, *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*. CRC press, 2008.
- [27] J. De Albuquerque, L. Mattoso, R. Faria, J. Masters, y A. MacDiarmid, "Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy," *Synthetic Metals*, vol. 146, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [28] E. Smela, W. Lu, y B. R. Mattes, "Polyaniline actuators: Part 1. pani (amps) in hcl," *Synthetic metals*, vol. 151, no. 1, pp. 25–42, 2005.
- [29] J. R. Reynolds y R. L. Skotheim, Terje A y Elsenbaumer, *Handbook of conducting polymers*. Marcel Dekker, 1998.
- [30] K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, y E. I. Iwuoha, "Electronics of conjugated polymers

- (i): polyaniline,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, no. 12, pp. 11859–11875, 2012.
- [31] B. Guo, Y. Zhao, W. Wu, H. Meng, H. Zou, J. Chen, y G. Chu, “Research on the preparation technology of polyaniline nanofiber based on high gravity chemical oxidative polymerization,” *Chemical Engineering and Processing: PROCESS Intensification*, vol. 70, pp. 1–8, 2013.
- [32] S.-J. Su y N. Kuramoto, “Synthesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactant and its conducting blends in aqueous and organic system,” *Synthetic Metals*, vol. 108, no. 2, pp. 121–126, 2000.
- [33] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, y D. Djurado, “Spectroscopic, structural and transport properties of conductive polyaniline processed from fluorinated alcohols,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 9, pp. 3007–3015, 1998.
- [34] A. G. MacDiarmid, “Synthetic metals: a novel role for organic polymers,” *Synthetic metals*, vol. 125, no. 1, pp. 11–22, 2001.
- [35] M. Leclerc, J. Guay, y L. H. Dao, “Synthesis and characterization of poly (alkylanilines),” *Macromolecules*, vol. 22, no. 2, pp. 649–653, 1989.
- [36] J. W. Chevalier, J. Y. Bergeron, y L. H. Dao, “Synthesis, characterization, and properties of poly (n-alkylanilines),” *Macromolecules*, vol. 25, no. 13, pp. 3325–3331, 1992.
- [37] J. Yue y A. J. Epstein, “Synthesis of self-doped conducting polyaniline,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, no. 7, pp. 2800–2801, 1990.
- [38] S.-A. Chen y G.-W. Hwang, “Structures and properties of the water-soluble self-acid-doped conducting polymer blends: sulfonic acid ring-substituted polyaniline/poly (vinyl alcohol) and poly (aniline-co-n-propanesulfonic acid aniline)/poly (vinyl alcohol),” *Polymer*, vol. 38, no. 13, pp. 3333–3346, 1997.
- [39] X.-L. Wei, M. Fahlman, y A. Epstein, “Xps study of highly sulfonated polyaniline,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 9, pp. 3114–3117, 1999.
- [40] S. Yang, W. Chen, y K. You, “The properties of polyaniline-polyelectrolyte complexes,” *Synthetic metals*, vol. 84, no. 1, pp. 77–78, 1997.

- [41] P. Ghosh, S. K. Siddhanta, y A. Chakrabarti, "Characterization of poly (vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium," *European Polymer Journal*, vol. 35, no. 4, pp. 699–710, 1999.
- [42] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K. J. Senecal, y L. Samuelson, "Enzymatically synthesized conducting polyaniline," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 1, pp. 71–78, 1999.
- [43] S.-A. Chen y H.-T. Lee, "Structure and properties of poly (acrylic acid)-doped polyaniline," *Macromolecules*, vol. 28, no. 8, pp. 2858–2866, 1995.
- [44] S. G. Im, E. A. Olivetti, y K. K. Gleason, "Systematic control of the electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) via oxidative chemical vapor deposition (ocvd)," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9406–9412, 2007.
- [45] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, y J. Ouyang, "Review on application of pedots and pedot: Pss in energy conversion and storage devices," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, 2015.
- [46] M. Akashi y H. Ajiro, "Template polymerization (molecular templating)," *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, pp. 2498–2502, 2015.
- [47] V. Rumbau, J. A. Pomposo, J. A. Alduncin, H. Grande, D. Mecerreyes, y E. Ochoateco, "A new bifunctional template for the enzymatic synthesis of conducting polyaniline," *Enzyme and microbial technology*, vol. 40, no. 5, pp. 1412–1421, 2007.
- [48] B. Dhandayuthapani, Y. Yoshida, T. Maekawa, y D. S. Kumar, "Polymeric scaffolds in tissue engineering application: a review," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2011, 2011.
- [49] Y. Xia, K. Sun, y J. Ouyang, "Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 2436–2440, 2012.
- [50] J.-H. Kang, Y.-J. Oh, S.-M. Paek, S.-J. Hwang, y J.-H. Choy, "Electrochromic device of pedot–pani hybrid system for fast response and high optical contrast," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 12, pp. 2040–2044, 2009.

- [51] A. Cihaner y F. Algi, "A processable rainbow mimic fluorescent polymer and its unprecedented coloration efficiency in electrochromic device," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2574–2578, 2008.
- [52] T.-S. Tung y K.-C. Ho, "Cycling and at-rest stabilities of a complementary electrochromic device containing poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and prussian blue," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 4, pp. 521–537, 2006.
- [53] K.-Y. Shen, C.-W. Hu, L.-C. Chang, y K.-C. Ho, "A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 294–299, 2012.
- [54] B. A. Korgel, "Materials science: Composite for smarter windows," *Nature*, vol. 500, no. 7462, pp. 278–279, 2013.
- [55] C. Ma, M. Taya, y C. Xu, "Flexible electrochromic device based on poly (3, 4-(2, 2-dimethylpropylenedioxy) thiophene)," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 598–605, 2008.
- [56] S. Xiong, J. Ma, y X. Lu, "A complementary electrochromic device based on polyaniline tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrene sulfonic acid)," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 12, pp. 2113–2117, 2009.
- [57] C. W. Tang y S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Applied physics letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [58] G. Gustafsson, Y. Cao, G. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, y A. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature*, vol. 357, no. 6378, pp. 477–479, 1992.
- [59] M. A. Baldo, D. O'brien, Y. You, A. Shoustikov, *et al.*, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices," *Nature*, vol. 395, no. 6698, p. 151, 1998.
- [60] V. Cleave, G. Yahiolu, P. L. Barny, R. H. Friend, y N. Tessler, "Harvesting singlet and triplet energy in polymer leds," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 285–288, 1999.

- [61] A. Briz, M. de la Fuente, L. Bautista, L. Aubouy, A. Paz, O. Garcia, M. Dela Vargas, M. Tzvetkova, y J. Parra, "Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones," in *Anales de la Real Sociedad Espanola de Quimica*, no. No. da epoca, pp. 40–45, 2006.
- [62] C. Yang, J. Luo, J. Ma, M. Lu, L. Liang, y B. Tong, "Synthesis and photoluminescent properties of four novel trinuclear europium complexes based on two tris- $\beta$ -diketones ligands," *Dyes and Pigments*, vol. 92, no. 1, pp. 696–704, 2012.
- [63] F. Xu, "Applications of oxidoreductases: recent progress," *Industrial Biotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 38–50, 2005.
- [64] A. M. Azevedo, V. C. Martins, D. M. Prazeres, V. Vojinović, J. M. Cabral, y L. P. Fonseca, "Horseradish peroxidase: a valuable tool in biotechnology," *Biotechnology annual review*, vol. 9, pp. 199–247, 2003.
- [65] M. R. Nabid, S. S. Taheri, R. Sedghi, y S. J. T. Rezaei, "Synthesis and characterization of chemiluminescent conducting polyluminol via biocatalysis," *Macromolecular research*, vol. 19, no. 3, p. 280, 2011.
- [66] A. Bilici, İ. Kaya, M. Yıldırım, y F. Doğan, "Enzymatic polymerization of hydroxy-functionalized carbazole monomer," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 64, no. 1, pp. 89–95, 2010.
- [67] S. Kobayashi, H. Uyama, y S. Kimura, "Enzymatic polymerization," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 12, pp. 3793–3818, 2001.
- [68] A. Leonowicz, N. Cho, J. Luterek, A. Wilkolazka, M. Wojtas-Wasilewska, A. Matuszewska, M. Hofrichter, D. Wesenberg, y J. Rogalski, "Fungal laccase: properties and activity on lignin," *Journal of basic microbiology*, vol. 41, no. 3-4, pp. 185–227, 2001.
- [69] E. Sjostrom, *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Elsevier, 2013.
- [70] K. Piontek, M. Antorini, y T. Choinowski, "Crystal structure of a laccase from the fungustrametes versicolor at 1.90-Å resolution containing a full complement of coppers," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 277, no. 40, pp. 37663–37669, 2002.
- [71] C. Pezzella, L. Guarino, y A. Piscitelli, "How to enjoy laccases," *Cellular and molecular life sciences*, vol. 72, no. 5, pp. 923–940, 2015.

- [72] S. Kobayashi y A. Makino, "Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry," *Chemical reviews*, vol. 109, no. 11, pp. 5288–5353, 2009.
- [73] F. Hollmann y I. W. Arends, "Enzyme initiated radical polymerizations," *Polymers*, vol. 4, no. 1, pp. 759–793, 2012.
- [74] A. Mikolasch y F. Schauer, "Fungal laccases as tools for the synthesis of new hybrid molecules and biomaterials," *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 82, no. 4, pp. 605–624, 2009.
- [75] F. Hollmann, Y. Gumulya, C. Toelle, A. Liese, y O. Thum, "Evaluation of the laccase from *myceliophthora thermophila* as industrial biocatalyst for polymerization reactions," *Macromolecules*, vol. 41, no. 22, pp. 8520–8524, 2008.
- [76] P. Walde y Z. Guo, "Enzyme-catalyzed chemical structure-controlling template polymerization," *Soft Matter*, vol. 7, no. 2, pp. 316–331, 2011.
- [77] N. Mita, S.-i. Tawaki, H. Uyama, y S. Kobayashi, "Structural control in enzymatic oxidative polymerization of phenols with varying the solvent and substituent nature," *Chemistry letters*, vol. 31, no. 3, pp. 402–403, 2002.
- [78] R. Ikeda, J. Sugihara, H. Uyama, y S. Kobayashi, "Enzymatic oxidative polymerization of 4-hydroxybenzoic acid derivatives to poly (phenylene oxide)s," *Polymer international*, vol. 47, no. 3, pp. 295–301, 1998.
- [79] N. Mita, S.-i. Tawaki, H. Uyama, y S. Kobayashi, "Laccase-catalyzed oxidative polymerization of phenols," *Macromolecular Bioscience*, vol. 3, no. 5, pp. 253–257, 2003.
- [80] N. Mita, S.-i. Tawaki, H. Uyama, y S. Kobayashi, "Precise structure control of enzymatically synthesized polyphenols," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 77, no. 8, pp. 1523–1527, 2004.
- [81] O. Morozova, G. Shumakovich, M. Gorbacheva, S. Shleev, y A. Yaropolov, "Blue laccases," *Biochemistry (Moscow)*, vol. 72, no. 10, pp. 1136–1150, 2007.
- [82] J. López, J. M. Hernández-Alcántara, P. Roquero, C. Montiel, K. Shirai, M. Gimeno, y E. Bárzana, "Trametes versicolor laccase oxidation of gallic acid toward a poly-conjugated semiconducting material," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 97, pp. 100–105, 2013.



- [83] M. Bianco y H. Savolainen, "Phenolic acids as indicators of wood tannins," *Science of the total environment*, vol. 203, no. 1, pp. 79–82, 1997.
- [84] J. Kinjo, T. Nagao, T. Tanaka, G.-i. Nonaka, M. Okawa, T. Nohara, y H. Okabe, "Activity-guided fractionation of green tea extract with antiproliferative activity against human stomach cancer cells," *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 25, no. 9, pp. 1238–1240, 2002.
- [85] N. Okabe, H. Kyoyama, y M. Suzuki, "Gallic acid monohydrate," *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, vol. 57, no. 8, pp. o764–o766, 2001.
- [86] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, y J. François, "Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion," *Synthetic Metals*, vol. 150, no. 2, pp. 107–114, 2005.
- [87] A. V. Karamyshev, S. V. Shleev, O. V. Koroleva, A. I. Yaropolov, y I. Y. Sakharov, "Laccase-catalyzed synthesis of conducting polyaniline," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 33, no. 5, pp. 556–564, 2003.
- [88] K.-S. Ho, "Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline," *Synthetic metals*, vol. 126, no. 2, pp. 151–158, 2002.
- [89] S. Ajit, S. Palaniappan, y S. Gopukumar, "Polyaniline binder for functionalized acetylene black: A hybrid material for supercapacitor," *Synthetic Metals*, vol. 180, pp. 43–48, 2013.
- [90] E. Gomes y M. Oliveira, "Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (hcl) and formic acid (hcooh) media. differences between the two synthesized polyanilines," *Am. J. Polym. Sci*, vol. 2, no. 2, pp. 5–13, 2012.
- [91] Y. Tang, K. Pan, X. Wang, C. Liu, y S. Luo, "Enhancing electrochemical and electrocatalytic activities of polyaniline via co-doping with poly (styrene sulfonate) and gold," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 639, no. 1, pp. 123–129, 2010.
- [92] T.-Y. Wu, W.-B. Li, C.-W. Kuo, C.-F. Chou, J.-W. Liao, H.-R. Chen, C.-G. Tseng, *et al.*, "Study of poly (methyl methacrylate)-based gel electrolyte for electrochromic device," *International Journal of Electrochemical Science*, no. 8, pp. 10720–10732, 2013.

- [93] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. e. a. Hutchison, F. Wudl, y A. Heeger, "Doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films: Thermal, electromagnetical and morphological analysis," *Synthetic Metals*, vol. 101, no. 1-3, pp. 436–437, 1999.
- [94] G.-L. Yuan, N. Kuramoto, y S.-J. Su, "Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan," *Synthetic metals*, vol. 129, no. 2, pp. 173–178, 2002.
- [95] S. Patil, A. Bedekar, y C. Agashe, "Effect of electrode conductivity on electrochemically deposited polyaniline films," *Materials Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 307–312, 1992.
- [96] G. Lu y G. Shi, "Electrochemical polymerization of pyrene in the electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate containing trifluoroacetic acid and polyethylene glycol oligomer," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 586, no. 2, pp. 154–160, 2006.
- [97] B. Yigitsoy, S. Varis, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, y L. Toppare, "Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 23, pp. 6561–6568, 2007.
- [98] R. Pauliukaite, C. M. Brett, y A. P. Monkman, "Polyaniline fibres as electrodes.: Electrochemical characterisation in acid solutions," *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 1, pp. 159–167, 2004.
- [99] L. Zhao, L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, y G. Shi, "Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 2, pp. 491–497, 2009.
- [100] C. L. Gaupp, D. M. Welsh, R. D. Rauh, y J. R. Reynolds, "Composite coloration efficiency measurements of electrochromic polymers based on 3, 4-alkylenedioxythiophenes," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 3964–3970, 2002.
- [101] U. Abaci, H. Y. Guney, y U. Kadiroglu, "Morphological and electrochemical properties of ppy, pani bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (ppy/pani-pedot, pani/ppy-pedot)," *Electrochimica Acta*, vol. 96, pp. 214–224, 2013.
- [102] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, y T. Abdiryim, "The structure and properties of pedot synthesized by template-free solution method," *Nanoscale research letters*, vol. 9, no. 1, p. 557, 2014.

- [103] T. Abdiryim, A. Ali, R. Jamal, Y. Osman, y Y. Zhang, “A facile solid-state heating method for preparation of poly (3, 4-ethelenedioxythiophene)/zno nanocomposite and photocatalytic activity,” *Nanoscale research letters*, vol. 9, no. 1, p. 89, 2014.
- [104] H. Sun, B. Lu, X. Duan, J. Xu, L. Dong, X. Zhu, K. Zhang, D. Hu, y S. Ming, “Electrosynthesis and characterization of a new conducting copolymer from 2-aminomethyl-3, 4-ethylenedioxythiophene and 3, 4-ethylenedioxythiophene,” *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 10, pp. 3236–3249, 2015.
- [105] J. Wang, Z. Wu, H. Yin, W. Li, y Y. Jiang, “Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/mos 2 nanocomposites with enhanced electrochemical capacitance performance,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 100, pp. 56926–56932, 2014.
- [106] T. T. Tung, T. Y. Kim, H. W. Lee, E. Kim, T. H. Lee, y K. S. Suh, “Conducting nanocomposites derived from poly (styrenesulfonate)-functionalized mwent-pss and pedot,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 12, pp. K218–K222, 2009.
- [107] J. Cornil, D. Beljonne, y J. Brédas, “Nature of optical transitions in conjugated oligomers. i. theoretical characterization of neutral and doped oligo (phenylenevinylene)s,” *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 2, pp. 834–841, 1995.
- [108] J. J. Apperloo, J. A. van Haare, y R. A. Janssen, “Transparent highly-oxidized conjugated polymer films from solution,” *Synthetic metals*, vol. 101, no. 1-3, pp. 417–420, 1999.
- [109] A. MacDiarmid y A. J. Epstein, “The concept of secondary doping as applied to polyaniline,” *Synthetic metals*, vol. 65, no. 2-3, pp. 103–116, 1994.
- [110] O. Dimitriev y V. Kislyuk, “Interaction of the europium chloride and polyaniline: formation of a novel conductive complex,” *Synthetic metals*, vol. 132, no. 1, pp. 87–92, 2002.

# Apéndice A

## Anexos

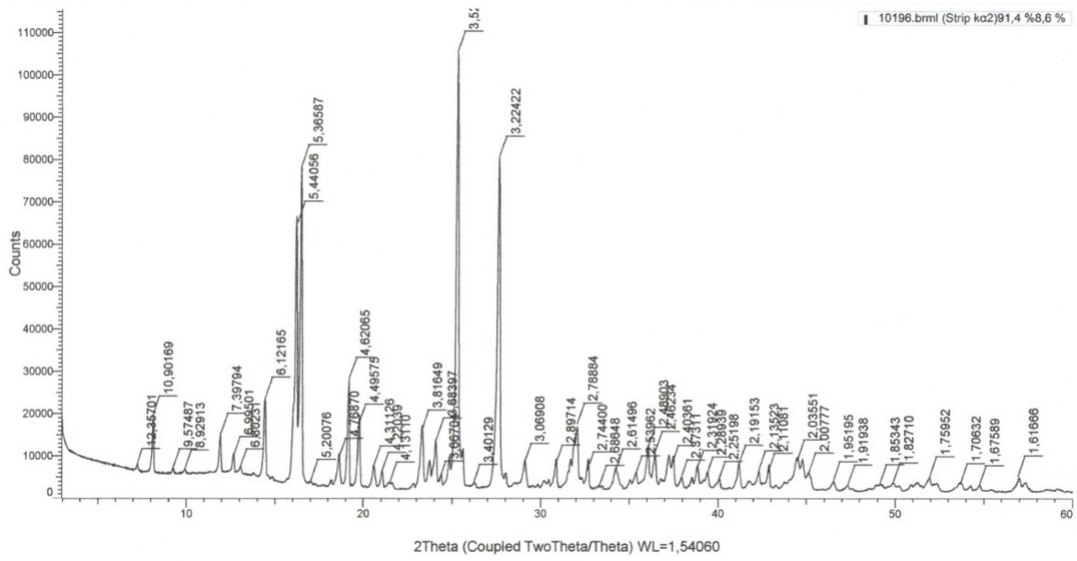


Figura A.1: Difractograma de rayos X de PGAL.

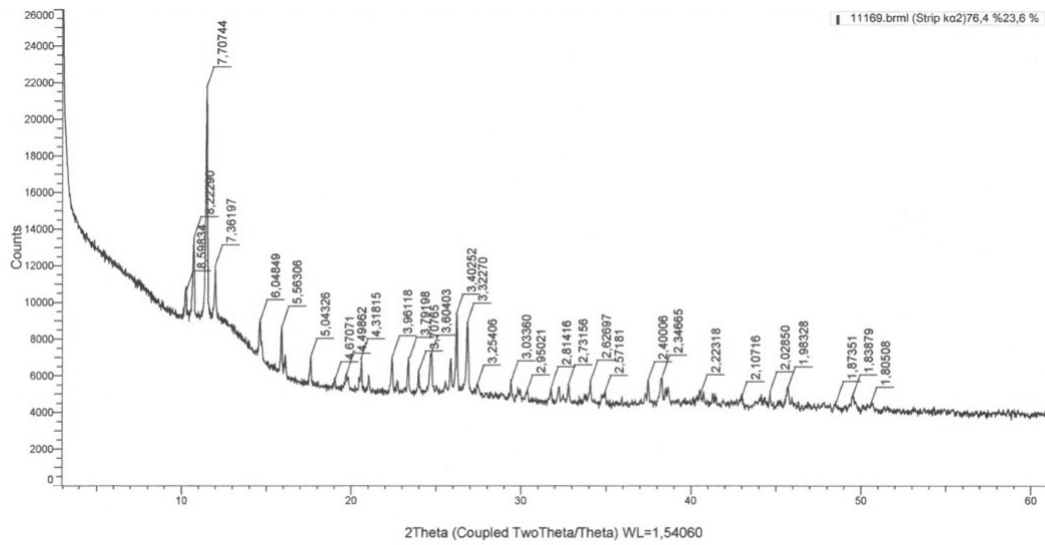


Figura A.2: Difractograma de rayos X de PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\alpha$ .

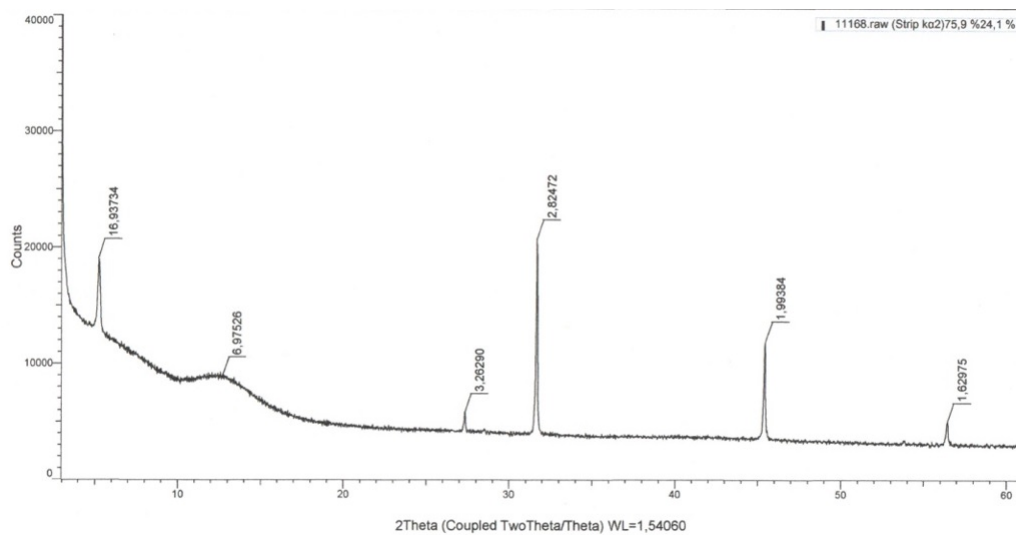


Figura A.3: Difractograma de rayos X de PGAL-Eu<sup>3+</sup> 5:1  $\beta$ .

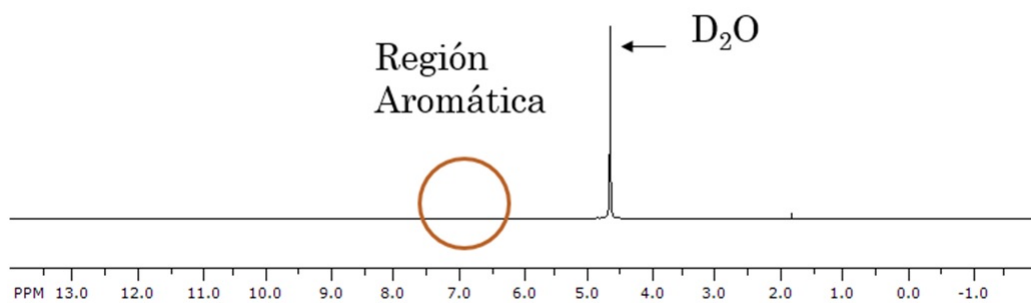


Figura A.4: Espectro de <sup>1</sup>H RMN de PGAL.

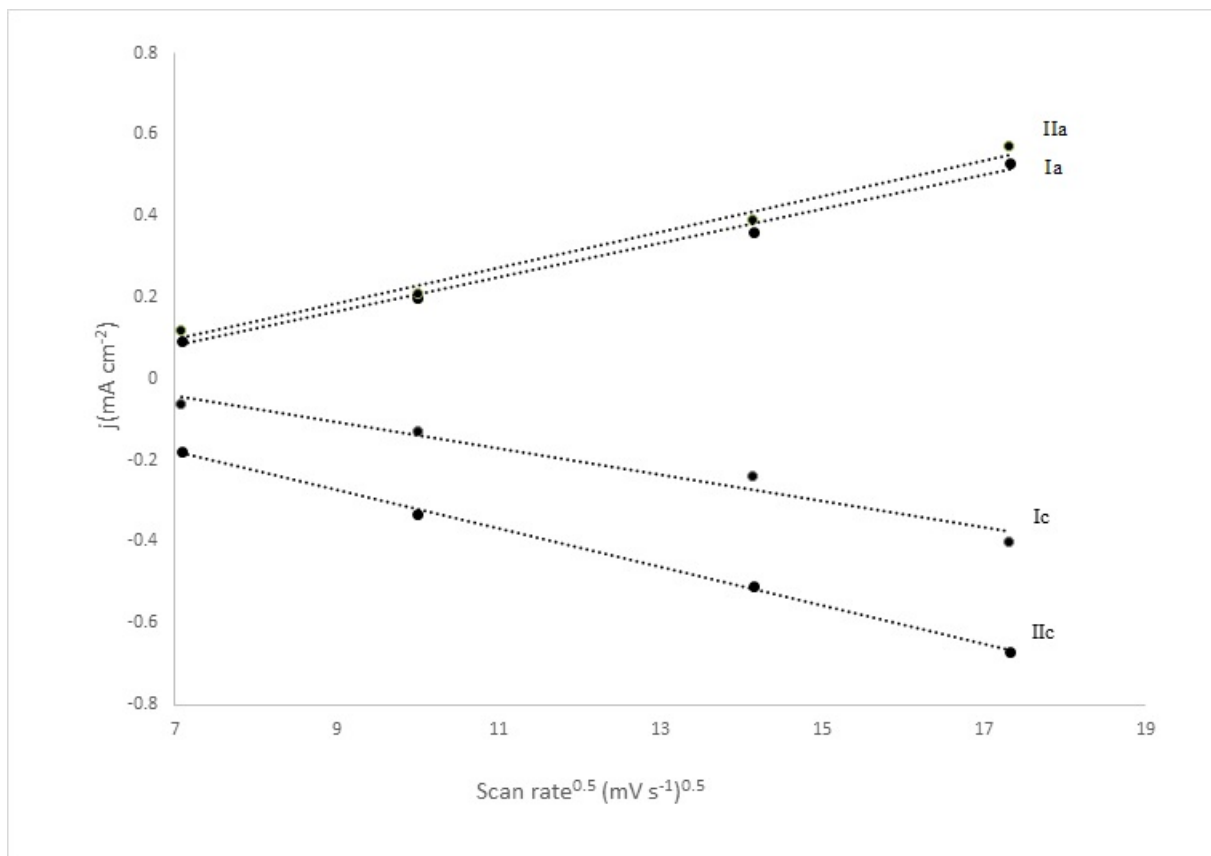


Figura A.5: Densidad de corriente como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, donde  $I_{Ia}$ ,  $I_{IIa}$ ,  $I_{Ic}$  y  $I_{IIc}$  denotan las densidades de corriente de los picos anódicos y catódicos, respectivamente, para un electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferentes velocidades de barrido vs SCE. (Electrolito soporte 1M  $\text{LiClO}_4$  en PC).

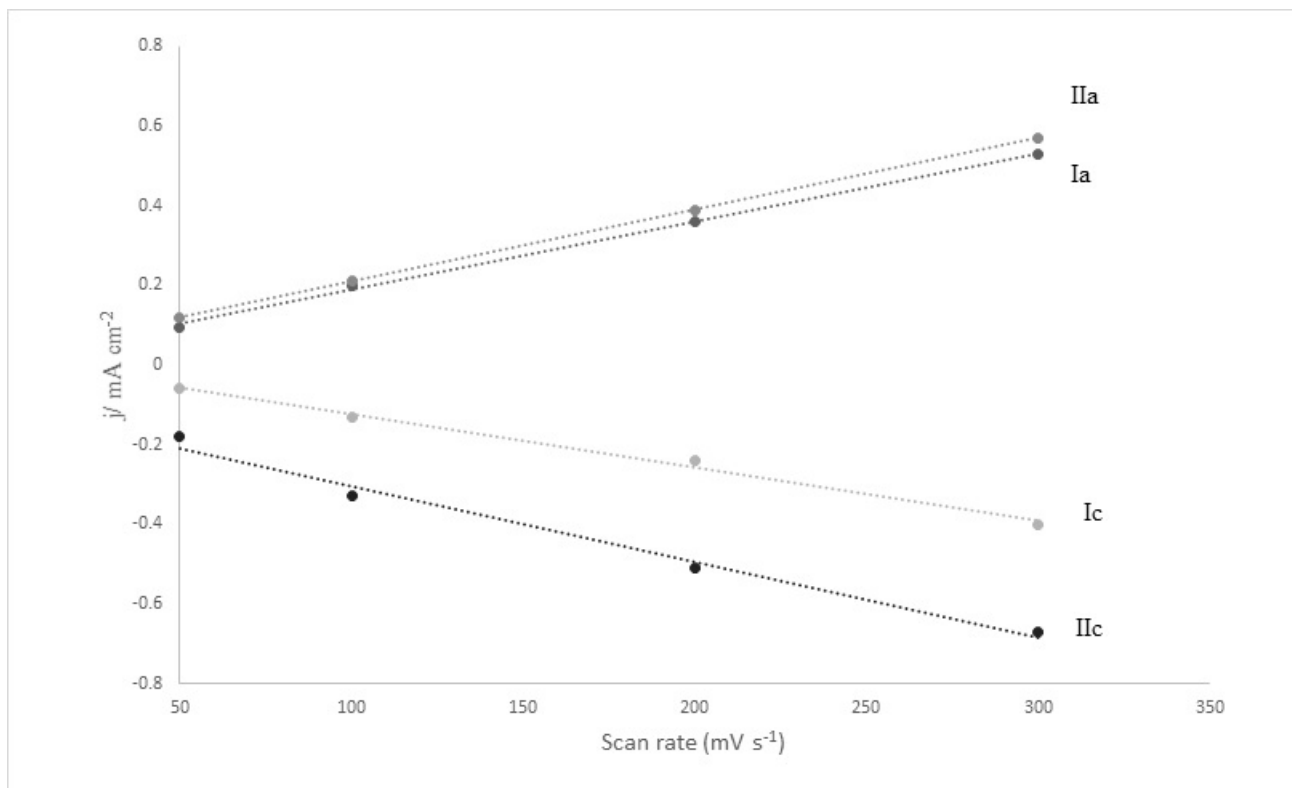


Figura A.6: Densidad de corriente como función de la velocidad de barrido, donde Ia, IIa, Ic y IIc denotan las densidades de corriente de los picos anódicos y catódicos, respectivamente, para un electrodo de PANI-PGAL sobre PET-ITO a diferente velocidades de barrido vs SCE. (Electrolito soporte 1M LiClO<sub>4</sub> en PC).



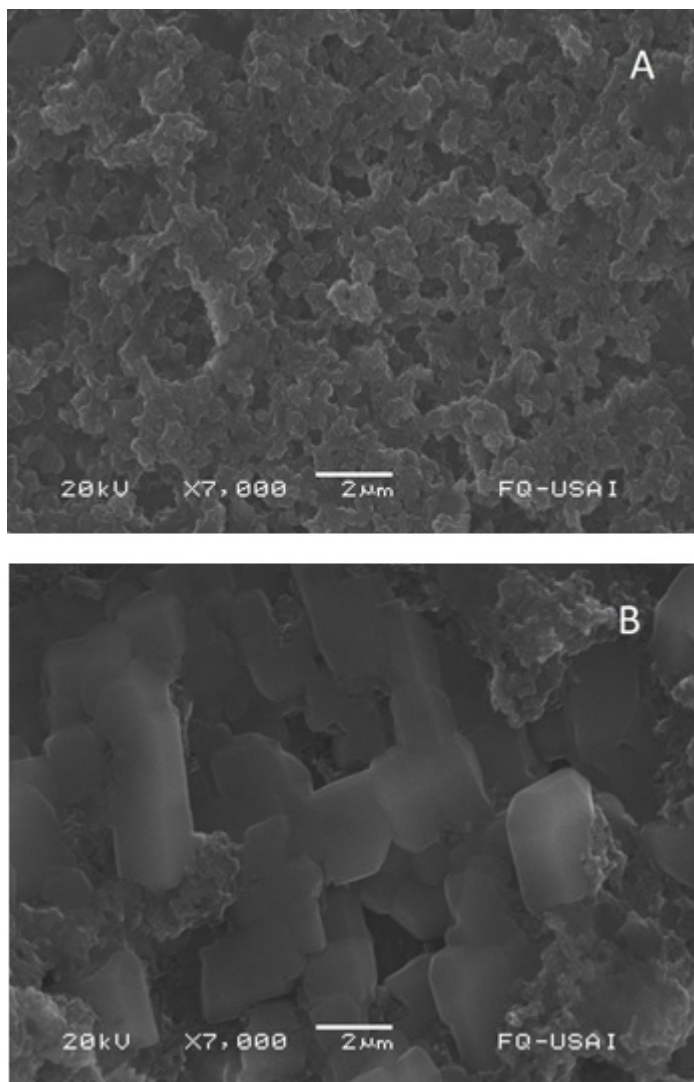


Figura A.7: Imágenes de SEM de PANI-PGAL (A) y PANI-PAM (B).



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Synthetic Metals

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/synmet](http://www.elsevier.com/locate/synmet)

# Development and characterization of a flexible electrochromic device based on polyaniline and enzymatically synthesized poly (gallic acid)



Jesús Díaz-Sánchez<sup>a</sup>, Alberto Rosas-Aburto<sup>b</sup>, Eduardo Vivaldo-Lima<sup>b</sup>,  
José M. Hernández-Alcántara<sup>c</sup>, Isabel Gracia-Mora<sup>d</sup>, Humberto Vázquez-Torres<sup>e</sup>,  
Luis C. Ordóñez<sup>f</sup>, Pedro Roquero<sup>b,\*</sup>, Miquel Gimeno<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico

<sup>d</sup> Facultad de Química, UNIPREC, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico

<sup>e</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, 09340 Ciudad de México, Mexico

<sup>f</sup> Unidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Parque Científico Tecnológico de Yucatán, Carretera Sierra Papacal-Chuburná, Km 5, 97302, Sierra Papacal, Yucatán, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 26 July 2016

Received in revised form 8 November 2016

Accepted 28 November 2016

Available online 2 December 2016

## Keywords:

Poly (gallic acid)

Polyaniline

PANI water dispersability

Thermally stable

Electrochromic cell

## ABSTRACT

An effective polyaniline-based electrochromic device was successfully achieved using the enzyme-mediated poly (gallic acid) as a polyaniline polymerization template. Poly (gallic acid) proved non-toxic upon the conducted cytotoxicity assays. Thermogravimetric analysis of the novel polyaniline-poly (gallic acid) complex displayed a remarkable increase in thermal stability compared to polyaniline-HCl doped, polyaniline-poly (styrene sulfonate), polyaniline-poly (isobutylene-alt-maleic anhydride) complexes. Polyaniline-poly (gallic acid) water dispersion was readily processed by spray-coating on indium tin oxide-poly (ethylene terephthalate) sheet. These novel electrode was employed as an electroactive layer in flexible electrochromic device with propylene carbonate-poly (methyl methacrylate)-LiClO<sub>4</sub> polymer electrolyte. The transmittance of the electrochromic device at 650 nm in a wide voltage range varied from 59% (−0.87 V) to 37.1% (+0.33 V) giving an optical contrast of 22% and a life up to 700 cycles.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The production of flexible devices from polymers with adequate electrical conductivity and redox properties has been widely investigated during the past decades for applications in electrochromic devices (ECDs), polymeric light emitting diodes, photovoltaic cells, sensors, actuators or field effect transistors [1–4].

The polyaniline (PANI) capacity to switch between different electrochemical oxidation states, which directly influence their absorption of the spectra, has attracted increasing attention for the ECDs production [5–7]. Sydorov et al. reported in 2013 an

interesting work in spectroelectrochemical properties of ECDs produced by complementary architectures of PANI and poly (3-methylthiophene). These authors described their materials as more cost-effective than other conducting polymers used for ECDs production [7]. Nonetheless, the processability of conductive PANI is challenging due to its poor solubility in many solvents due to the intermolecular bonds between the amino and imino groups of adjacent chains [8]. Therefore, several efforts have been conducted to address this issue. The approaches involve the modification of the benzene ring or NH moiety with different functional groups, such as −CH<sub>3</sub>, −OCH<sub>3</sub>, −SO<sub>3</sub>, the grafting of alkyl side chains or the introduction of acidic polymers or acid polyelectrolytes negatively charged as templates [9]. Regarding the latter, several polyacids have been reported, such as poly (styrene sulfonic acid) (PSS) [10].

We recently reported the environmentally friendly synthesis of a novel polyphenolic acid with a controlled molecular structure by

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [roquero@unam.mx](mailto:roquero@unam.mx) (P. Roquero), [mgimeno@unam.mx](mailto:mgimeno@unam.mx) (M. Gimeno).

the enzyme-mediated oxidative polymerization of the naturally abundant gallic acid (GA) in aqueous media [11]. The resulting poly (gallic acid) (PGAL) was a semiconductor with high water solubility. The PGAL has been demonstrated non-toxic in the present work and it has been used as template for effective dispersion of synthesized PANI. The resulting PANI-PGAL complex has been chemically and electrochemically characterized and it presents higher thermal stability compared to PANI-PSS, HCl-doped PANI and PANI-polymethylmetacrylate (PANI-PMA) complexes. The novel PANI-PGAL complex has been used in a flexible electrochromic device displaying an optical contrast up to 22% at 650 nm and endures up to 700 cycles at cell voltages between  $-0.87\text{ V}$  and  $+0.33\text{ V}$  (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ).

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Laccase from *Trametes versicolor* (LTV) lyophilized free enzyme (stored at  $-20^\circ\text{C}$ ) was supplied by Fluka (USA). GA (reagent grade) and 2-azino-bis-(3-etenbenzotiazolina-6-sulfonate) (ABTS) were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Enzyme specific activity was determined by mixing ABTS (0.56 mM) solution (900  $\mu\text{L}$ ) with sodium acetate (0.1 M; pH 5.0) to 100  $\mu\text{L}$  of LTV solution (0.05 mg/mL). Oxidation of ABTS was monitored spectrophotometrically by the increase in the absorbance at 420 nm ( $\xi_{420}$ ,  $3.6 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ). Enzymatic activity unit (U) was defined as the amount of protein necessary to oxidize 1  $\mu\text{mol}$  of ABTS per minute. Specific activity of LTV used in this study was 6.82 U/mg protein. Ethanol (technical grade) was obtained from Química Barsa SA de CV (Mexico). Aniline, ammonium persulfate (APS), poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) with  $M_w$  of 76,000 g/mol and poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) (PAM) ( $M_w$  6000 g/mol) were supplied by Sigma-Aldrich (Mexico). Indium tin oxide coated polyethylene terephthalate (PET-ITO) (60  $\Omega/\text{sq}$  surface resistivity),  $\text{LiClO}_4$ , propylene carbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) with  $M_w = 120,000\text{ g/mol}$  were supplied by Sigma-Aldrich (Mexico).

### 2.2. Cytotoxicity assay for PGAL

PGAL solutions with different concentrations (0–200  $\mu\text{g/mL}$ ) were exposed to cell cultures MFC-7 (breast adenocarcinoma from human, Sigma-Aldrich), HCT15 (colon from human, Sigma-Aldrich) and HeLa Cell (epitheloid cervix carcinoma, Sigma-Aldrich) for cytotoxic assays in RPMI medium at  $37^\circ\text{C}$  and 5%  $\text{CO}_2$ . Sulphorhodamine B was monitored at 564 nm to assess *in vitro* cytotoxic effect by comparing the amount of dye attached to the membrane protein treated *versus* to the non-treated one.

### 2.3. Enzymatic synthesis of PGAL

PGAL was synthesized and characterized according to the method reported by López et al. [11]. In a typical experiment; 250 mL of acetate buffer (pH 5, 0.25 M), 8.5 g of GA and 20 mL of NaOH (2 M) were added in an amber round bottom 500 mL flask. Reaction was initiated by the addition of 256 U of LTV and was stirred with a constant air supply to kept 1.5 mg/L of molecular oxygen dissolved in the mixture as monitored in a Applisens  $\text{O}_2$  sensor (Aplikkon, USA) at  $25^\circ\text{C}$  for 24 h. Then, product was precipitated in 1/10 cold ethanol (v/v), filtered and dried under vacuum to give a black powder in 90% yield and  $M_n$  of 7000 g/mol.

### 2.4. Polymerization of anilines in the presence of PGAL, PSS and PAM templates

In a typical reaction for production of PANI-PGAL complex, 0.03 mol PGAL, calculated considering the molecular weight of the monomer, was added to 0.067 mol of aniline in 310 mL of HCl (0.25 M) placed in a 1 L container at  $25^\circ\text{C}$  and mixed using a four blade propeller at 1500 rpm (aniline:PGAL ratio of 1:0.45 mol:mol). Then, APS (0.067 mol) in 48 mL of water was added dropwise for 1 h and stirred under nitrogen inert atmosphere for 3 h. For PANI-PAM complex, 20 g of PAM (0.07 mol) was dissolved in 235 mL of HCl (0.82 M) and of 6.7 g of aniline (0.07 mol). APS (0.07 mol) solution in 50 mL of water was gradually added during 15 min. Then, the mixture was stirred (1500 rpm) under inert atmosphere for 3 h at  $25^\circ\text{C}$ . For PANI-PSS complex, 16.6 g of PSS (0.07 mol) was dissolved in 260 mL of HCl (0.84 M) and 6.7 g of aniline (0.07 mol). Next, 16 g of APS (0.07 mol) solution in 50 mL of water was gradually added during 15 min. The reaction contents were stirred (1500 rpm) under inert atmosphere for 3 h at  $25^\circ\text{C}$ . All products were collected by filtration, washed with deionized water and dried under vacuum *prior* to use.

### 2.5. Synthesis of HCl-doped PANI

Aniline (0.1 mol) was dissolved in 100 mL of HCl (1 M) in a round-bottomed flask cooled at  $4^\circ\text{C}$  under mechanical stirring (1500 rpm). Then, 51.5 mL of APS (2.4 M) aqueous solution was added dropwise to the reaction mixture for 1 h until 0.12 mol of APS had been added. Reaction contents were stirred under inert atmosphere for 8 h at  $4^\circ\text{C}$ . PANI-doped HCl product was collected by filtration, washed with HCl (1 M) and dried under vacuum.

### 2.6. Characterization of products

Molecular weight distribution of PGAL was measured by size exclusion chromatography (SEC) using an Agilent 1200 series liquid chromatographer equipped with a refractive index detector and two Waters (USA) ultrahydrogel 500 (7.8  $\times$  300 mm) columns in serie calibrated with polyethylene glycol standards (Varian, USA). Samples were eluted with deionized water with LiCl (0.1 M) using 0.8 mL/min flow rate. Samples were dissolved in the mobile phase and filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) *prior* to injection into the chromatographer. Infrared (FT-IR) spectra were acquired with a Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System in KBr pellets. UV-vis spectra were measured in a Thermo Scientific Genesys 10S spectrophotometer (cuvette 3  $\text{cm}^3$  at 0.02 w/v%). Samples were dispersed in deionized water at pH 2. Blank water curves were subtracted from each spectrum. Thermogravimetric (TGA) analysis of PGAL and PANI complexes was conducted in a Perkin Elmer Pyris 1 TGA under inert nitrogen atmosphere with 20–850  $^\circ\text{C}$  sweep at 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  rate. Initial sweep of volatiles (25–100  $^\circ\text{C}$ ) was carried out by triplicate before each sample measurement. Stability in water dispersions of PANI complexes were performed in test tubes of 1.4 cm inner diameter and 14.8 cm height at  $25^\circ\text{C}$ . 20 mL of aqueous suspension for each PANI complex (3 wt%) were introduced into the tubes and stirred for 5 min. The time at which 50% of the dispersion was aggregated (the height of the supernatant equals the height of the sediment) was recorded as  $t(50)$ . Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs were obtained in a JEOL JSM-5900LV microscope (Japan). Samples of synthesized PANI complexes were spray-coated on a clear acetate sheet and dried at  $60^\circ\text{C}$  *prior* to analyses in the microscope.

## 2.7. Solid state conductivity measurements

Conductivity measurements were carried out by the four-probe method under atmospheric conditions at room temperature on a home-made device with copper contacts using compressed pellets of the polymers of  $4 \times 5 \times 1$  mm.

## 2.8. Production of PANI-PGAL-based ECD

PMMA (50 wt%) was added to the initial PC solution with  $\text{LiClO}_4$  (1 M) and heated at  $120^\circ\text{C}$  until the gel was formed. Films were prepared by spray coating from an aqueous dispersion of HCl (1 M) with a PANI-PGAL complex at 3% wt/vol on the surface of PET-ITO sheet ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$  active area). Then, the film was dried at  $60^\circ\text{C}$  for 2 h. PMMA-PC- $\text{LiClO}_4$  polymer electrolyte was homogeneously added to another PET-ITO sheet covering the entire surface. Both prepared films were sandwiched and the borders were sealed with epoxy resin.

## 2.9. Electrochemical and electro-optical properties of PET-ITO PANI-PGAL electrode and ECD

Spectroelectrochemical properties were measured in a Voltalab<sup>®</sup> PST050 (France) potentiostat-galvanostat adapted to a Genesys-10s (Thermo Scientific<sup>®</sup>, USA) spectrophotometer. A three-electrode electrochemical cell was used to characterize the electrode of PANI-PGAL on PET-ITO and the ECD. Working electrode was the PET-ITO with PANI-PGAL ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$  active area), the counter electrode was a graphite bar and the reference was a saturated calomel electrode (SCE). Supporting electrolyte was a PC solution with  $\text{LiClO}_4$  (1 M). For the ECD electrochemical characterization, the PANI-PGAL spray-dried on a PET-ITO sheet ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$  active area) was used as the working electrode. Counter electrode was another PET-ITO sheet and the reference was an Ag wire placed in a capillary tube with PMMA-PC- $\text{LiClO}_4$  electrolyte in contact with the ECD polymer electrolyte. Reference electrodes in liquid electrolyte ( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ) were calibrated against the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redox couple (0.69 V vs. NHE). All presented curves are referred to this couple in CV studies.

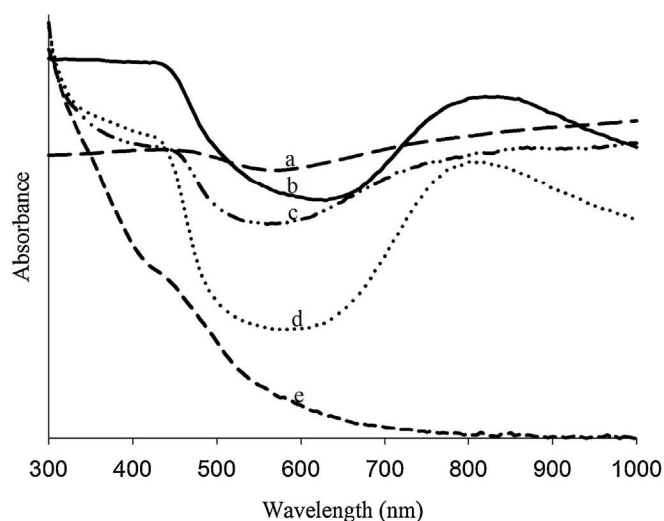


Fig. 1. UV-vis spectra of HCl-doped PANI (a); PANI-PGAL (b); PANI-PAM (c); PANI-PSS (d) complexes and PGAL (e).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of PANIs complexes

Cell lines treated with different concentrations of PGAL displayed 90–100% of viability. Thus, according to ANSI/AAMI/ISO 10993-5:2009 guidelines, PGAL displayed no cytotoxicity. The UV-vis spectra for PANI-PGAL and PANI complexes are shown in Fig. 1. The conducting properties of PANI-PGAL, PANI-PSS, PANI-PAM and HCl-doped PANI were demonstrated according to three characteristic absorbance bands, which were consistent with ES, assigned as the  $\pi$ - $\pi^*$  transition at 320 nm and the other two bands at 420 and 810 nm assigned to the polaron [12]. As observed in Fig. 1, the HCl-doped PANI and PANI-PAM show low absorptions at 800 nm which can be ascribed to the poor dispersion in water, whereas PANI-PSS and PANI-PGAL display the typical absorptions in the 700–900 nm. Interestingly, PANI-PGAL maximum absorption peak (ca. 820 nm) and minimum (ca. 650 nm) are shifted to higher wavelength compared to other PANI complexes. This shift for PANI-PGAL is an interesting feature for this new water dispersible PANI-based ECD.

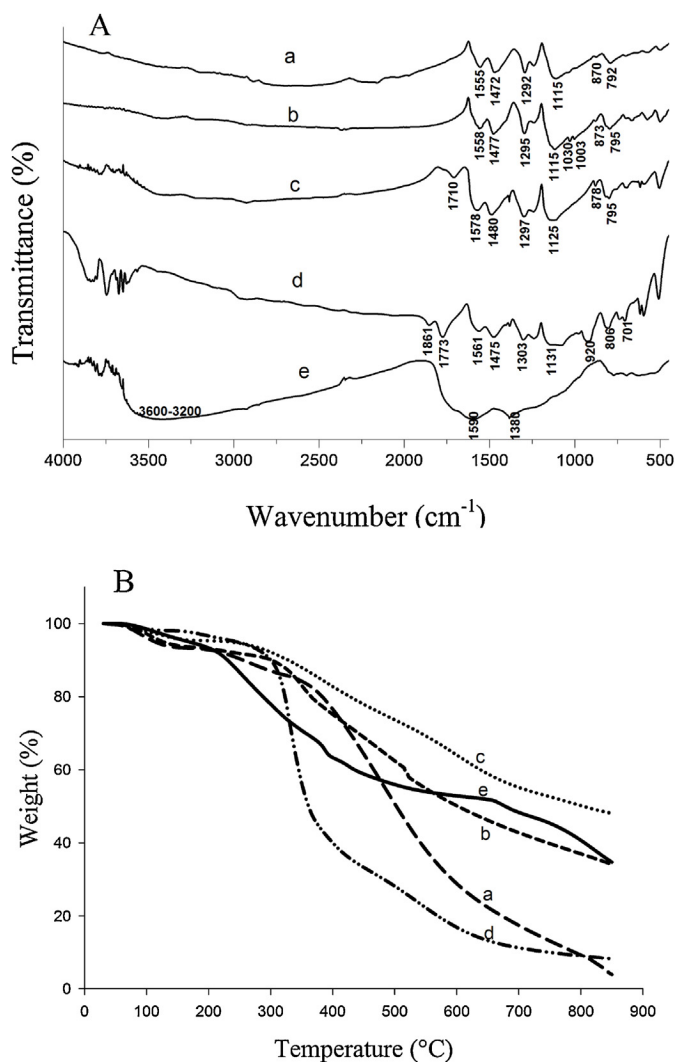
The SEM images (see Supplementary data file 1 for representative SEM images for PANI-PGAL and PANI-PAM) show a heterogeneous granular morphology with grain size less than  $1 \mu\text{m}$  although particle agglomeration is observed for all samples.

The stability studies in the water dispersions showed that PANI-doped HCl displays a  $t(50)$  of 20 min whereas for PANI-PAM  $t(50)$  was 22 h and for PANI-PGAL up to 31 h. For PANI-PSS no sedimentation was observed within the experimental time (48 h). Nonetheless, the stability obtained in PANI-PGAL is higher than those obtained by Kohut-Svelko et al. [12] using surfactants to attain up to 2-fold time increase in the presence of surfamide ( $1.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) and 3.5-fold with an ethoxylated nonyl phenol ( $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) compared to that for surfactant-free PANI sample ( $t(50) = 18 \text{ min}$ ).

The FT-IR spectra of PANI complexes are shown in Fig. 2A. The PANI characteristic bands (Fig. 2A a–d) at  $1480$  and  $1560 \text{ cm}^{-1}$  can be assigned to quinone- and benzene-ring stretching deformations, respectively, for the emeraldine salt form [13,14]. The band at  $1295 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to aromatic C–N stretching [13] and that at  $1120 \text{ cm}^{-1}$  to the  $\text{NH}^+$  structure vibration, formed in the acidification process, whereas the bands at  $795$  and  $878 \text{ cm}^{-1}$  indicate the vibration of CH units for *para*-substituted aromatic, i.e., head-tail coupling of the repeating unit that produces linear polymer chains. For PANI-PGAL complex (Fig. 2A c), a new band appears at  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , which might be assigned to the vibration of carbonyl groups in PGAL [15,16]. Additionally, the bands at  $1003$  and  $1030 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2A b) are assigned to stretching bands of sulfonic acid groups in PANI-PSS [14]. For PANI-PAM (Fig. 2A d), the two bands at  $1773$  and  $1861 \text{ cm}^{-1}$  are attributed to the anhydride C=O vibration.

Interestingly, the thermal stability of the materials analyzed by TGA (Fig. 2B) evidences that the PANI-PGAL has remarkable stability up to  $300^\circ\text{C}$  and with 50% weight loss at  $800^\circ\text{C}$ . Contrarily, PANI-PSS shows a dramatic weight loss after  $300^\circ\text{C}$  and PANI-PAM is the less stable complex. This result agree to a related study by Ajit et al. [16] based on the polymerization of aniline using a functionalized acetylene-derived polymer with carboxylic acid moieties as template. The remarkable thermal stability in their PANI complex was attributed to the interaction between the carboxylic acid and PANI amino or imino moieties. As observed in the TGA traces (Fig. 2B), the initial moisture was not completely removed which might be ascribed to the PGAL hygroscopy.

On the other hand, Heeger and co-workers also found that the thermal stability and conductivity varies with respect to the doping agent. [17] Our HCl-doped PANI complex sample presents



**Fig. 2.** FT-IR spectra (A) and TGA traces (B) of HCl-doped PANI (a); PANI-PSS (b); PANI-PGAL (c); PANI-PAM (d) and PGAL sample (e).

three stages in the thermal decomposition process, suggesting that the initial weight loss at 100 °C is due to the evaporation of water molecules. At 400 °C the acid dopant is lost and at 850 °C the complex is depleted. Noteworthy, although the ECD is not to be used at such elevated temperatures, the increasing thermal stability would provide a material with increased operative endurance.

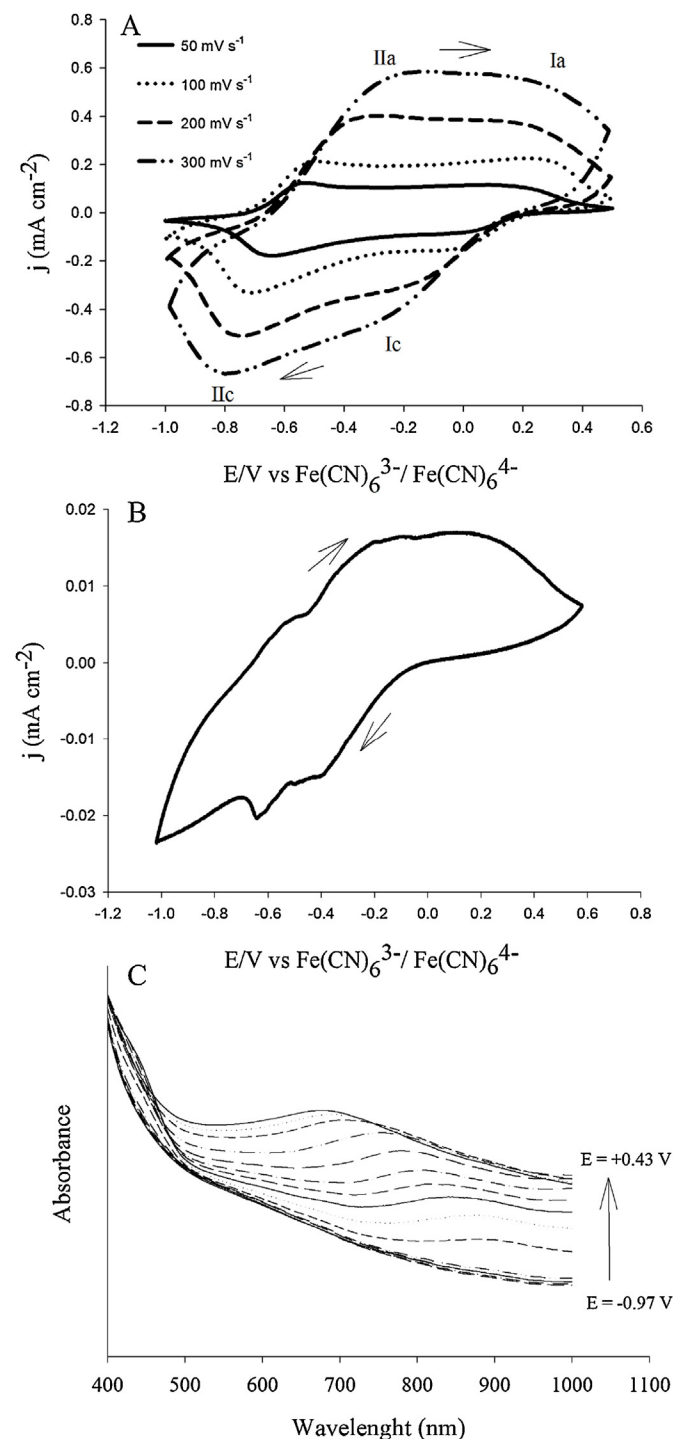
### 3.2. Solid state conductivity of PGAL and PANI complexes

As shown in Table 1, the conductivity of PANI/PGAL is approximately  $4 \times 10^{-3}$  S/cm, which is lower than that of PANI/PSS and PANI/PAM, although it is similar to other reported water dispersible PANIs. Indeed, Yuan et al. synthesized polyaniline

**Table 1**  
Electrical conductivity of PGAL and PANI complexes in solid state.

Sample	Conductivity (S/cm)
PANI/HCl (emeraldine salt)	$1.39 \times 10^{-1}$
PANI/PSS	$6.12 \times 10^{-2}$
PANI/PAM	$5.56 \times 10^{-2}$
PANI/PGAL	$4.00 \times 10^{-3}$
PGAL	$5.00 \times 10^{-7}$

dispersible in water using phosphomanan as template, obtaining conductivities of  $10^{-4}$  S/cm [18]. In another related work, Chen et al. attained conductivities of  $10^{-3}$  S/cm for polyaniline synthesized using poly (acrylic acid) as a template [19]. Therefore, our results using the non-toxic and biocompatible PGAL as template are in the range for adequate conducting PANI polymers with potential commercial interest.



**Fig. 3.** CV of the electrode PANI-PGAL on PET-ITO at different scan rates in a PC solution with LiClO<sub>4</sub> (1M) as supporting electrolyte (A); CV of the ECD at a scan rate of 25 mV/s (B) and UV-vis spectra at different potentials from -0.97 to +0.43 V (vs Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>) with 100 mV increments (C).

### 3.3. Electrochemical and electro-optical properties of the PANI-PGAL-based ECD

Fig. 3A shows the electrochemical behavior of the ECD at different scan rates vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redox couple. Two oxidation peaks at 0.22 (Ia) and  $-0.55$  V (IIa) and their corresponding reduction peaks at 0.08 (Ic) and  $-0.65$  V (IIc) (50 mV/s) are observed. The oxidation peak IIa is attributed to the reversible transition of leucomeraldine base to emeraldine and peak Ia to the emeraldine to pernigraniline transition.

The peaks current densities Ia, Ic, IIa and IIc are proportional to the potential scan rates, evidencing the PANI-PGAL-based ECD response and adheres well to the electrode [20]. In addition, anodic and cathodic peaks currents reveal a linear relationship as a function of scan rate for the PANI-PGAL, which points out that the electroactive species seem to be immobilized at the electrode surface. (See Supplementary data file 2 for graphical representation of current density as a function of scan rate).

The electrochemical behavior for the PANI-PGAL-based ECD at 25 mV/s scan rate shows an oxidation peak at  $-0.87$  V that corresponds to the leucomeraldine base to emeraldine salt transition (Fig. 3B). The peak at  $+0.23$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) is due to oxidation and resulting deprotonation of the emeraldine form. The nature of intermediate peaks has been related to the experimental synthesis for PANI, electrolyte and pH and they are generally attributed to the formation of degradation products of benzoquinone and cross-linked PANI [21].

The absorbance sweeps at different potentials (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) are shown in Fig. 4C, where absorbance increases at oxidation transition (colored state, dark blue) and it lowers under reduction transition (bleached state, pale yellow). At near  $+0.43$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) the characteristic peak at ca. 700 nm was observed, which might be ascribed to the polaron, and that at near  $-0.97$  V with absorption peak at 450 nm is assigned to oxidized benzidine dimer or aniline radical cation [22].

### 3.4. Electrochromic switch and stability of ECD

A double step chronoamperometry was conducted to assess the ECD stability during consecutive scans with potentials between  $-0.87$  V and  $+0.33$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) with duration of 60 s per step. The change in the current density ( $j$ ) and its corresponding change in transmittance at 650 nm in ECD due to the application of the double potential are shown in Fig. 4A and B, respectively. The transmittance in bleached state was 59% when the applied potential was  $-0.87$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ), whereas at  $+0.33$  V the transmittance of the colored ECD was 37.1%, which stands for a 22% optical contrast ( $\Delta T$ ) in the first cycle but decreases to 4% after 700 cycles, as shown in Fig. 4C, probably due to over-oxidation and side reactions. In this regard, Lin and Ho [6] found that the decrease in the applied potential increased the optical stability for a PANI thin film electrode. These authors observed that between  $-0.5$  y  $+0.6$  V, the  $\Delta T$  was near 0 after only 25 cycles, however, the addition of  $\text{H}^+$  ( $\text{HClO}_4$ ) to their PC- $\text{LiClO}_4$  supporting electrolyte improved the response, probably due to the increased stability of the equilibrium between emeraldine salt and emeraldine base. In another related work, Abici et al. [22] reported that bilayer ECDs based on PANI-polypyrrole and polypyrrole-PANI were more stable than monolayer ECDs of the individual PANI and polypyrrole, which was attributed to the prevention of over oxidation/reduction reactions, electrode degradation or changes in the redox potential during operating time. In another interesting study, Zhao et al. [23] reported a dramatic decrease in  $\Delta T$  after 300 cycles using an ITO-PANI electrode which was discussed in relation to the dissolution of the ITO coating in the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) electrolyte. Alternatively, these authors propose the use of graphene-based

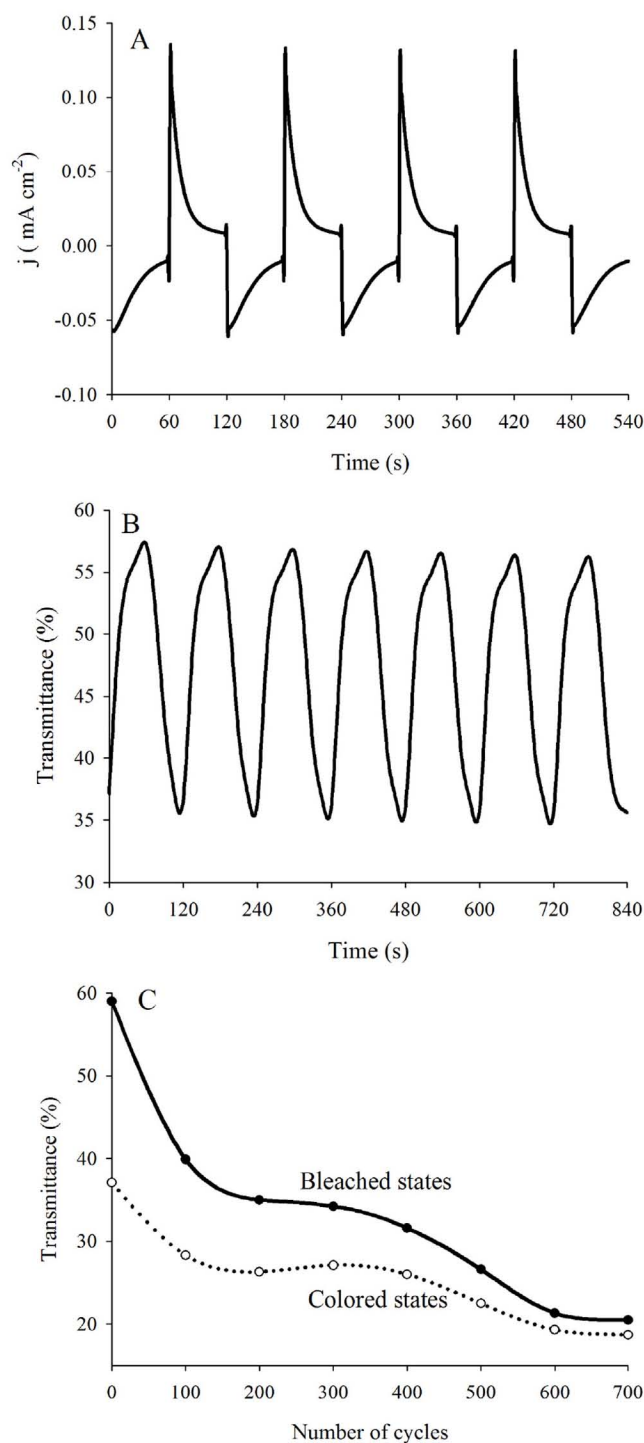


Fig. 4. Response of ECD at  $-0.87$  V (bleached state) and  $+0.33$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) (colored state), with a residence time of 60 s response in the current density (A); switch in transmittance (%) at 650 nm (B) and switch in transmittance (%) upon colored-bleached cycles (C).

electrodes. Therefore, further research strategies are in progress in order to enhance the optical stability of PANI-PGAL-based ECDs.

## 4. Conclusions

A novel ECDs has been produced and characterized. The ECD was composed of the non-toxic and enzymatically synthesized PGAL, which was successfully used as template for processable PANI synthesis. Experimental results demonstrate that the novel

conductive PANI-PGAL complex has a high thermal stability and adequate dispersion in water. The resulting device displayed an optical contrast up to 22% at 650 nm and had a life up to 700 cycles between wide  $-0.87$  and  $+0.33$  V (vs  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). Further work is in progress towards the application of PANI-PGAL-based ECDs and to investigate their responses with other components.

### Acknowledgments

We thank CONACyT for scholarship (JDS) and funding through project SEP-Basica (2011) 165757. We thank DGAPA-UNAM for funding through projects PAPIIT IA200115. We also thank Francisco Sánchez-Bartez at UNIPREC-UNAM for running cytotoxicity assays on PGAL.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.11.038>.

### References

- [1] Y.C. Kung, S.H. Hsiao, Solution-processable high-T<sub>g</sub> ambipolar polyimide electrochromics bearing pyrenylamine units, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1746–1754.
- [2] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15–26.
- [3] D.T. McQuade, A.E. Pullen, A.T.M. Swager, Conjugated polymer-based chemical sensors, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2537–2574.
- [4] A. Knobloch, A. Manuelli, A. Berndts, W. Clemens, Fully printed integrated circuits from solution processable polymers, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2286–2291.
- [5] G.H. Shim, M.G. Han, J.C. Sharp-Norton, S.E. Creager, S.H. Foulger, Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline-silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica colloidal composite particles, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 594–601.
- [6] T.H. Lin, K.C. Ho, A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 506–520.
- [7] D. Sydorov, I. Duboriz, A. Pud, Poly(3-methylthiophene)-polyaniline couple spectroelectrochemistry revisited for the complementary red-green-blue electrochromic device, *Electrochim. Acta* 106 (2013) 114–120.
- [8] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 135–190.
- [9] R. Nagarajan, S. Tripathy, J. Kumar, F.F. Bruno, L. Samuelson, An enzymatically synthesized conducting molecular complex of polyaniline and poly(vinylphosphonic acid), *Macromolecules* 33 (2000) 9542–9547.
- [10] K. Shannon, J.E. Fernandez, Preparation and properties of water-soluble, poly(styrenesulfonic acid)-doped polyaniline, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 5 (1994) 643–644.
- [11] J. López, J.M. Hernández-Alcántara, P. Roquero, C. Montiel, K. Shirai, M. Gimeno, E. Bárzana, *Trametes versicolor* laccase oxidation of gallic acid toward a polyconjugated semiconducting material, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 97 (2013) 100–105.
- [12] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, J. Francois, Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion, *Synth. Met.* 150 (2005) 107–114.
- [13] A.V. Karamyshev, S.V. Shleev, O.V. Koroleva, A.I. Yaropolov, I.Y. Sakharov, Laccase-catalyzed synthesis of conducting polyaniline, *Enzyme Microb. Technol.* 33 (2003) 556–564.
- [14] K.S. Ho, Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline, *Synth. Met.* 126 (2002) 151–158.
- [15] E. Gomes, M. Oliveira, Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (HCl) and formic acid (HCOOH) media differences between the two synthesized polyanilines, *Appl. J. Polym. Sci.* 2 (2012) 5–13.
- [16] S. Ajit, S. Palaniappan, S. Gopukumar, Polyaniline binder for functionalized acetylene black: a hybrid material for supercapacitor, *Synth. Met.* 180 (2013) 43–48.
- [17] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, A. Heeger, Doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: thermal, electromagnetic and morphological analysis, *Synth. Met.* 101 (1999) 436–437.
- [18] G.L. Yuan, N. Kuramoto, S.J. Su, Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan, *Synth. Met.* 129 (2002) 173–178.
- [19] S.A. Chen, H.T. Lee, Structure and properties of poly(acrylic acid)-doped polyaniline, *Macromolecules* 28 (1995) 2858–2866.
- [20] G. Lu, G. Shi, Electrochemical polymerization of pyrene in the electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate containing trifluoroacetic acid and polyethylene glycol oligomer, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 154–160.
- [21] R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, A.P. Monkman, Polyaniline fibres as electrodes, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 159–167.
- [22] U. Abaci, H.Y. Guney, U. Kadiroglu, Morphological and electrochemical properties of PPy/PAni bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PAni–PEDOT, PAni/PPy–PEDOT), *Electrochim. Acta* 96 (2013) 214–224.
- [23] L. Zhao, L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, G. Shi, Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes, *Electrochim. Acta* 55 (2009) 491–497.



**biocat2016**  
**HAMBURG**

## ***Confirmation of participation***

We herewith confirm that

**Díaz-Sánchez, Jesús**

participated in the

**8th International Congress on Biocatalysis**  
**August 28 – September 01, 2016**  
**Hamburg, Germany**

and presented the following poster:

**"Synthesis of a Novel Thermally Stable and Water Dispersible Polyaniline-poly(gallic acid) Composite"**

On behalf of  
TuTech Innovation GmbH  
Congress Office

*J. A. Y. Pérez*

Hamburg, September 1, 2016

**TuTech Innovation GmbH**  
Harburger Schloßstraße 6-12  
21079 Hamburg • Germany  
Tel. +49 4076529-0 • Fax -6119  
[www.tutech.de](http://www.tutech.de)



(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2016/024854 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
18 de febrero de 2016 (18.02.2016) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
*C08G 61/10* (2006.01) *C12N 9/02* (2006.01)  
*C08G 65/44* (2006.01) *C09K 15/08* (2006.01)  
*C12P 7/22* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/MX2015/000113

(22) Fecha de presentación internacional:  
12 de agosto de 2015 (12.08.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
MX/a/2014/009689  
12 de agosto de 2014 (12.08.2014) MX

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO [MX/MX]**; 9° Piso de la Torre de Recotoria, Ciudad Universitaria S/N, Distrito Federal, 04510 (MX).

(72) Inventores: **GIMENO SECO, Miguel**; Calle Auriga No. 69, Colonia Prado Churubusco, Distrito Federal, 04230

(MX). **BARZANA GARCÍA, Eduardo**; Calle Juan O'Donojú No. 310-1, Colonia Lomas de Chapultepec VIII Sección, Distrito Federal, 11000 (MX). **LÓPEZ JIMÉNEZ, Carlos Juvencio**; Calle 106 x 67 y 67B 603, Colonia Mulsay, Mérida, Yucatán, 97249 (MX). **HERNÁNDEZ ALCÁNTARA, José Manuel**; Calle Avenida Insurgentes Sur No. 4425, Casa 20, Colonia Tlalcoligía, Distrito Federal, 14430 (MX). **ROQUERO TEJEDA, Pedro**; Calle Cerro de los Remedios No. 75, Colonia Campestre Churubusco, Distrito Federal, 04200 (MX). **ROSAS ABURTO, Alberto**; Calle Norte 50-A No. 5115, Colonia La Joyita, Distrito Federal, 07860 (MX). **DÍAZ SÁNCHEZ, Jesús**; Calle Meneses Manzana 6 Lote 6, Colonia Israel, Chimalhuacán, Estado de México, 56343 (MX).

(74) Mandatario: **FIGUEROA PÉREZ, Martha**; Edificio B, 3er Piso, Oficina Administrativas Exteriores, Zona Cultural de Ciudad Universitaria, Distrito Federal, 04510 (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ENZYMATIC POLYMERIZATION PROCESS FOR OBTAINING MULTI-SUBSTITUTED PHENYL POLYMERS FROM MATERIALS OF NATURAL ORIGIN DERIVED FROM GALLIC ACID, AND PRODUCTS OBTAINED THEREWITH

(54) Título : PROCESO DE POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE FENILO MULTISUSTITUIDOS A PARTIR DE MATERIALES DE ORIGEN NATURAL DERIVADOS DEL ÁCIDO GÁLICO, Y PRODUCTOS OBTENIDOS CON EL MISMO

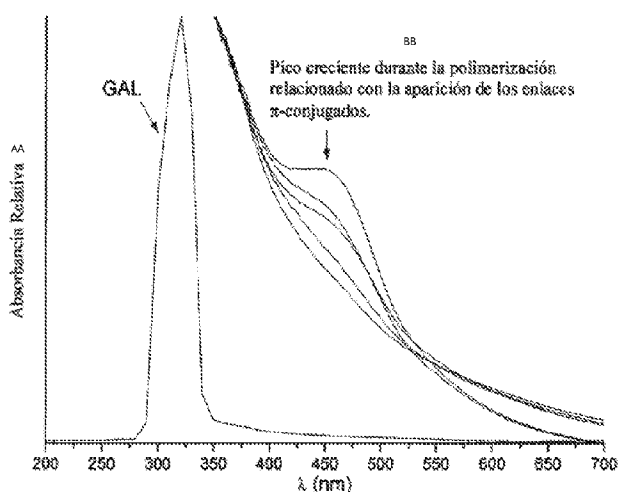


Figura 1

AA: Relative absorbance  
BB: Rising peak during polymerization related to the appearance of the  $\pi$ -conjugated bonds

(57) Abstract: The present invention relates to an enzymatic polymerization process that comprises the steps of: (a) adding to a reactor from 10 to 3000 parts by weight of a monomer, which is mixed with a pH and salinity buffer or regulator solution; (b) adding to 50 parts of water from 1 to 10 parts of a solution of a strong base in order to dissolve the multi-substituted phenyl monomer and maintaining same in aqueous dispersion; (c) conditioning the above reaction mixture at a temperature of between 5°C and 60°C, stirring said reaction mixture at a speed of between 10 and 1000 rpm; (d) adding an oxidizing agent whilst the solution is being heated and stirred; (e) adding the enzyme units in a quantity ranging from 0.1% to 40.0% by weight relative to the quantity of multi-substituted phenyl precursor monomer; (f) maintaining the reaction conditions for such a period of time as the reaction lasts, which period of time may be from 1 hour to 72 hours; (g) precipitating the mixture, changing the polarity of the medium upon completion of the polyoxidation reaction for the separation and purification of the multi-substituted polymer, and to that end a cold polar solvent is added; (h) leaving the mixture resulting from the above step (g) to settle for 12 hours at ambient temperature. The present invention

also relates to the polymer resulting from the enzymatic polymerization process, which has been synthesized by polyoxidation of the multi-substituted phenyl monomer that is a benzene derivative substituted in at least one position and in up to four of its positions by various functional chemical groups.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2016/024854 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BF, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):

**Publicada:**

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización enzimática que comprende las etapas de: (a) agregar a un reactor de 10 a 3000 partes en peso de un monómero, el cual se mezcla con una solución amortiguadora o reguladora de pH y de salinidad; (b) añadir en 50 partes de agua de 1 a 10 partes de una solución de una base fuerte para disolver el monómero de fenilo multi-sustituido y mantenerlo en dispersión acuosa; (c) acondicionar la mezcla de reacción anterior a una temperatura de entre 5°C y 60°C, agitando dicha mezcla de reacción a una velocidad de entre 10 y 1000 rpm; (d) adicionar un agente oxidante mientras la solución está siendo calentada y agitada; (e) agregar las unidades enzimáticas en una cantidad que va desde 0.1% hasta 40.0% en peso respecto de la cantidad de monómero precursor de fenilo multi-sustituido; (f) mantener las condiciones de reacción durante el tiempo que dure esta, el cual puede ir desde 1 hora hasta 72 horas; (g) precipitar la mezcla cambiando la polaridad del medio al finalizar la reacción de poli-oxidación para la separación y purificación del polímero multi-sustituido, y para ello se agrega un solvente polar en frío; (h) dejar sedimentar la mezcla obtenida en la etapa (g) anterior durante 12 horas a temperatura ambiente. Asimismo, la presente invención se refiere al polímero resultante del proceso de polimerización enzimática, el cual ha sido sintetizado por la vía de la poli-oxidación del monómero fenilo multi-sustituido que es un derivado bencénico sustituido en por lo menos una y hasta en cuatro de sus posiciones por diversos grupos químicos funcionales.

**PROCESO DE POLIMERIZACIÓN ENZIMÁTICA PARA LA OBTENCIÓN DE  
POLÍMEROS DE FENILO MULTISUSTITUÍDOS A PARTIR DE MATERIALES DE  
ORIGEN NATURAL DERIVADOS DEL ÁCIDO GÁLICO, Y PRODUCTOS OBTENIDOS  
CON EL MISMO**

**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención está relacionada con los principios y técnicas utilizadas en las Industrias Química y Biotecnológica, así como en la Ingeniería Especializada en Sistemas Químicos, Biológicos y Poliméricos, para el desarrollo de procesos de síntesis química para la obtención de polímeros, y más específicamente, está relacionada con un proceso de polimerización enzimática basado en la química verde para la obtención de polímeros de fenilo multi-sustituídos a partir de materiales de origen natural derivados del ácido gálico, así como los productos obtenidos con dicho proceso.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La fabricación de dispositivos electrónicos es una de las áreas más dinámicas y de mayor crecimiento en términos de oportunidades de negocio, debido a la creciente demanda de dispositivos portátiles, teléfonos celulares, computadoras, tablets y gadgets de todo tipo, ya sea para trabajo, entretenimiento u cualesquiera otros propósitos. Esto genera bastas áreas de negocio que para aquellos interesados en el tema les representa nuevos mercados emergentes. Uno de dichos mercados es aquel dedicado a la manufactura de dispositivos electrónicos impresos.

El término de "sistemas electrónicos impresos" es la designación que se le da a toda una nueva línea tecnológica dedicada a la manufactura de dispositivos electrónicos a través de procesos o tecnologías tradicionales de impresión como lo es la flexografía, gravure, offset, pantalla, inyección de tinta, ablación láser, deposición a vacío en áreas de gran formato, litografía en todas sus variantes, y otras técnicas de impresión por rolado que adhieren películas delgadas de materiales electro-activos o eléctricamente