



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

Facultad de Ingeniería

“Caracterización Eléctrica de Polipirrol dopado
con partículas de Óxido de Zinc, Cobre y Plata”

T E S I S

Para obtener el título de:

Ingeniera en Sistemas Energéticos Sustentables

Presenta:

Eva Carina Tarango Brito

Asesora:

Dra. Elena Colín Orozco

Coasesora:

Dra. Liliana Ivette Ávila Córdoba

Toluca, México; julio de 2019



Agradecimientos

Dedico este proyecto:

A mis padres y hermanos por brindarme su apoyo, tiempo y confianza en todo momento de mi vida personal y profesional.

A mis amigos Néstor, Jesús, Dulce, Mariana y Brenda por su amistad, apoyo y cada momento vivido durante mi estancia en la facultad, así como permitirme aprender más de la vida a su lado, por mostrarme el valor de la amistad.

A Edgar porque a pesar de no haber estado en toda mi trayectoria profesional, me ha mostrado su amor, comprensión y aliento para salir adelante en todos los aspectos de mi vida.

A la Doctora Elena Colín Orozco por brindarme todo su apoyo y paciencia en la realización del este proyecto.

A la Doctora Liliana Ivette Ávila Córdoba por su apoyo de asesorado en la revisión y estructuración de este proyecto de investigación

A Dios por darme vida, salud y sabiduría a lo largo del estudio de mi carrera profesional y guiar mis pasos día a día.



Contenido

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Capítulo 1: Materiales compuestos	4
1.1 Polímeros Conjugados	6
1.2 Conducción Electrónica en los Polímeros	8
1.2.1 Dopado tipo “n”	8
1.2.2 Dopado tipo “p”	9
1.3 Interacción polímero-metal	11
1.4 Polipirrol (PPy)	15
Referencias	17
Capítulo 2: Películas delgadas con partículas metálicas	20
2.1 Películas delgadas	20
2.2 Polimerización por plasma	21
2.2.1 Características de las películas delgadas	22
2.3 Partículas de óxidos metálicos	25
2.3.1 Cobre	27
2.3.2 Plata	29
2.3.3 Zinc	31
2.4 Interacción polímero-partículas metálicas	34
2.5 Técnicas de Caracterización	37
2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido	37



2.5.2 Espectroscopía Infrarroja con ATR	38
2.5.3 Conductividad eléctrica.....	39
Referencias	41
Justificación	46
Objetivo general	47
Objetivos específicos	48
Hipótesis	49
Capítulo 3: Desarrollo experimental	50
3.1 Reactivos.....	50
3.2 Materiales	50
3.3 Electrosíntesis de partículas de cobre y plata	51
3.4 Síntesis de partículas de zinc	53
3.5 Impregnación de partículas de óxido de Cu, Ag y Zn en Polipirrol	54
3.6 Conductividad Eléctrica	56
Referencias	58
Capítulo 4. Resultados y Discusión	59
4.1 Polipirrol/AgO _x en medio ácido	59
4.1.1 Análisis morfológico.....	59
4.1.2 Análisis estructural.....	60
4.1.3 Conductividad eléctrica	61
4.2 Polipirrol/AgO _x en medio básico.....	63
4.2.1 Análisis morfológico	63
4.2.2 Análisis estructural.....	64
4.2.3 Conductividad eléctrica.....	65



4.3 Polipirrol/ CuO_x en medio ácido	67
4.3.1 Análisis morfológico.....	67
4.3.2 Análisis estructural.....	68
4.3.3 Conductividad eléctrica	69
4.4 Polipirrol/ CuO_x en medio básico.....	70
4.4.1 Análisis morfológico.....	70
4.4.2 Análisis estructural.....	71
4.4.3 Conductividad eléctrica	72
4.5 Polipirrol/ ZnO_x en medio ácido y básico	73
4.5.1 Análisis morfológico.....	73
4.5.2 Análisis estructural.....	74
4.5.3 Conductividad eléctrica	75
Referencias	78
Capítulo 5. Conclusiones	80



Índice de figuras

Figura 1.1 Compuestos heterocíclicos con estructura conjugada.....	6
Figura 1.2 Energías relativas de los orbitales σ y π para un polímero conjugado.....	7
Figura 1.3 Teoría de bandas para un conductor, semiconductor y aislante.....	8
Figura 1.4 Dopado tipo “n”	9
Figura 1.5 Dopado tipo “p”	10
Figura 1.6 Unión entre semiconductores tipo n y p	11
Figura 1.7 Estructura química: (a) Pirrol, (b) Polipirrol.....	16
Figura 2.1 Proceso de crecimiento de una película delgada.....	20
Figura 2.2 Mecanismo de polimerización por plasma vía radicales libres.....	21
Figura 2.3 Morfología de nanoestructuras con elevada y baja relación de longitud-radio .	26
Figura 2.4 Estructura Cristalina de Cu y Ag (FCC)	31
Figura 2.5 Estructura Cristalina del Zn (HCP).....	33
Figura 2.6 Interacción polímero-partículas metálicas	35
Figura 2.7 Deposición por condensación fase-vapor	36
Figura 2.8 Impregnación de partículas metálicas en un sustrato sólido	37
Figura 2.9 Diagrama de intervalo de conductividad de un metal, polímero y semiconductor.....	40
Figura 3.1 Electrosíntesis de partículas de AgO_x y de CuO_x	52
Figura 3.2 Diagrama de síntesis de partículas de ZnO_x por el método sol-gel	54
Figura 3.3 Impregnación de PPy con partículas AgO_x , CuO_x y ZnO_x a 1000 RPM	55
Figura 3.4 Arreglo experimental utilizado para la medición de conductividad eléctrica....	56



Figura 4.1 Morfología comparativa de depósitos de AgO_x en PPy en soluciones ácidas a 20,000x.....	59
Figura 4.2 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ AgO_x en soluciones ácidas	61
Figura 4.3 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de AgO_x en soluciones ácidas.....	62
Figura 4.4 Morfología comparativa de depósitos de AgO_x en PPy en soluciones básicas a 20,000 x.....	64
Figura 4.5 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ AgO_x en soluciones básicas.....	65
Figura 4.6 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de AgO_x en soluciones básicas	66
Figura 4.7 Morfología comparativa de depósitos de CuO_x en PPy en soluciones ácidas a 20,000x.....	67
Figura 4.8 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ CuO_x en soluciones ácidas.....	68
Figura 4.9 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de CuO_x en soluciones ácidas.....	70
Figura 4.10 Morfología comparativa de depósitos de CuO_x en PPy en soluciones básicas a 20,000 x.....	71
Figura 4.11 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ CuO_x en soluciones básicas	72
Figura 4.12 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de CuO_x en soluciones básicas	73
Figura 4.13 Morfología comparativa de depósitos de ZnO_x en PPy en soluciones ácidas y básicas a 20,000x	74
Figura 4.14 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ ZnO_x en soluciones ácidas y	



básicas..... 75

Figura 4.15 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de ZnO_x en soluciones ácidas y básicas..... 76



Índice de tablas

Tabla 1.1 Conductividad eléctrica de compuestos híbridos	13
Tabla 2.1 Propiedades químicas y físicas del cobre	27
Tabla 2.2 Propiedades químicas y físicas de la plata	29
Tabla 2.3 Propiedades químicas y físicas del zinc	32
Tabla 4.1 Resultados de conductividad.	77



Resumen

En el presente trabajo se depositaron partículas de óxido de zinc, plata y cobre en una película de polipirrol (PPy) con el objetivo de estudiar el comportamiento de la conductividad eléctrica. Para ello la síntesis de las partículas de zinc se hizo mediante el método reducción. Mientras que para las partículas de cobre y plata se realizó por electrosíntesis. Una vez obtenidas, se impregnaron al polipirrol. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido donde se observó aglomeración y algunas burbujas que corresponden al polímero. El análisis estructural se hizo mediante espectroscopía infrarroja donde se observaron los grupos funcionales de los óxidos de zinc, plata y cobre a longitudes de onda de 1000 a 500 cm^{-1} . Para determinar la conductividad eléctrica de los compuestos, se midió la resistencia en función de la temperatura. Los resultados indicaron que la resistencia eléctrica del PPy es menor con la presencia de óxidos metálicos debido a que la conductividad aumenta con la presencia de las partículas.



Abstract

In the present work, particles of zinc, copper and silver oxide were put in a film of polypyrrole with the purpose of studying the behavior of the electric conductivity. In order to do that, the synthesis of the particles was done by means of the sol-gel method, meanwhile for other particles of copper and silver it was done by electrosynthesis. Once the particles were obtained, they were impregnated by means of cryofiltration process in the polypyrrole. The compounds obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy where agglomeration of particles and some bubbles corresponding to the polymer were observed. The structural analysis was done by means of infrared spectroscopy where we could observe the functional groups of the oxides of zinc, silver and copper at wavelengths from 1000 to 500 cm^{-1} . The electric conductivity of the compounds measured the resistance in function of the temperature. The results indicated that the electric resistance on the PPy is less with the presence of metal oxides because of the electric conductivity increases with the presence of the particles.



Introducción

En busca de producir energía a partir de la absorción de la luz, se buscan nuevos compuestos a partir de dos materiales de naturaleza distinta: orgánica-inorgánica. La conjugación de propiedades entre polímeros, se debe a la presencia de orbitales π (enlace doble). Cuando la luz es absorbida por el compuesto orgánico, pasan de un estado excitado de alta energía formando parejas de electrón-hueco, después estos se disocian produciendo una diferencia de potencial que genera corriente eléctrica y dicho proceso se mejora cuando son dopados con algún óxido de carácter metálico.

Bajo este contexto, el objetivo del trabajo consistió en caracterizar eléctricamente compuestos de polipirrol dopados con partículas de óxidos de zinc, cobre y plata. En el Capítulo 1 se detalla qué son los compuestos híbridos a base de materiales orgánicos-inorgánicos como sistemas prometedores para la conversión de energía fotovoltaica. Para esto, se describen las propiedades de los polímeros conjugados, en particular el polipirrol. Posteriormente, se presentan las características de los materiales semiconductores y la teoría de bandas que explica el comportamiento eléctrico de los materiales conductores, semiconductores y aislantes.

En el Capítulo 2 se hace una revisión general sobre el fundamento de las películas delgadas con depósitos metálicos y se mencionan las propiedades de los precursores de zinc, plata y cobre, explicando la interacción de partículas con los polímeros. Además se hace una breve descripción del principio de operación de las técnicas de caracterización que se usaron para analizar la morfología y el análisis estructural, tales como Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Infrarroja y la Conductividad Eléctrica.

En el Capítulo 3, se describe la metodología experimental que incluye las condiciones de síntesis y la impregnación de partículas metálicas en el polipirrol. En el Capítulo 4, se presentan los resultados y el análisis de cada una de las técnicas de caracterización. Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo.



Capítulo 1

Materiales compuestos

Los materiales compuestos que tienen en su estructura un donador y un aceptor de electrones son sistemas prometedores para la conversión de energía fotovoltaica con semiconductores. Los dispositivos fotovoltaicos a base de polímeros se vuelven de gran interés para construir celdas solares debido a la elevada superficie de contacto que presentan.

Los compuestos híbridos a base de materiales orgánicos-inorgánicos se pueden obtener de diferentes formas, una de las cuales, consiste en obtener un material orgánico y sobre ella depositar una capa semiconductor de óxidos metálicos. Otra de las opciones es tener materiales con morfología porosa que sirvan de soporte para el acondicionamiento de nanopartículas.

Por otro lado, los semiconductores inorgánicos que se han estudiado para formar compuestos híbridos son los que se encuentran en los grupos II, VI, I y III que también absorben en la parte roja del espectro electromagnético, aunque los materiales que han presentado mayor eficiencia de conversión son los óxidos metálicos de los grupos II y VI. Además, los óxidos metálicos ofrecen propiedades ópticas que hacen posible mejorar la absorción de la radiación solar, y es donde diversos grupos de investigación han estudiado la fusión de propiedades entre polímeros con estructura conjugada y su interacción con partículas de óxidos metálicos. Con ello, han reportado que es posible mejorar la movilidad de los electrones, la afinidad electrónica y la estabilidad química de los materiales [1].

Chen-Yu Chou y colaboradores (2009) estudiaron la configuración de celdas solares híbridas entre polímeros y nanopartículas de ZnO para mejorar el rendimiento de dichos



dispositivos fotovoltaicos. Observaron que la variable que más impacta en este tipo de dispositivos es el tiempo de solidificación, ya que cuando la velocidad de síntesis disminuye el tiempo incrementa y por ende, el espesor de la capa fotoactiva aumenta hasta 400 nm. Dado lo anterior, las cadenas poliméricas tienen el tiempo suficiente para organizarse y con ello permitir la adhesión de las partículas de ZnO. Los investigadores concluyen que la conversión de energía incrementa de 3.58% a 58% debido al ordenamiento que presentó la matriz polimérica e inclusiones de ZnO [2]

Piyakulawat P. y colaboradores (2011), estudiaron el efecto de las unidades monoméricas del tiofeno en el comportamiento óptico y fotovoltaico en un copolímero a base de tiofeno con fulerenos. Éstos investigadores observaron que con la incorporación de unidades monoméricas de tiofeno en la cadena principal del polímero, la absorción se presentó en el rango del espectro visible de 300 a 700 nm. Las energías de la brecha energética se encontraban en 1.83-1.94 eV, lo que indica que con la conjugación de propiedades entre dos materiales se favorecen las propiedades ópticas y eléctricas en materiales compuestos [3].

Chiang-Ting C. y colaboradores (2012), analizaron los efectos de un oligómero libre de metales modificándolo con partículas de ZnO para su aplicación como celdas solares, el cual pasiva la superficie de la película debido a la presencia del óxido metálico. Además mencionan que la morfología al conjugar dos tipos de materiales favorece el transporte de carga. Finalmente, concluyen que los materiales híbridos a base de compuestos orgánicos-inorgánicos mejoran el rendimiento de las celdas orgánicas [4].

Con lo anterior, se observa que el desarrollo de celdas fotovoltaicas es un tema prioritario de investigación. Aunque se han encontrado grandes avances, todavía se requiere aumentar la eficiencia de conversión de energía, así como la reducción de costos. Para minimizarlos se ha recurrido al uso de materiales y métodos de síntesis sencillos mediante el desarrollo y



optimización de parámetros para incrementar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas. En la mayoría de los trabajos reportados, han puesto interés en los polímeros con estructura conjugada, ya que se facilita la transferencia de carga.

1.1 Polímeros conjugados

Una estructura química conjugada presenta dobles enlaces que pueden interactuar entre ellos si están separados por un enlace sencillo. El pirrol, tiofeno y furano son monómeros con estructura heterocíclica que presentan estructura química conjugada, como se observa en la Fig. 1.1

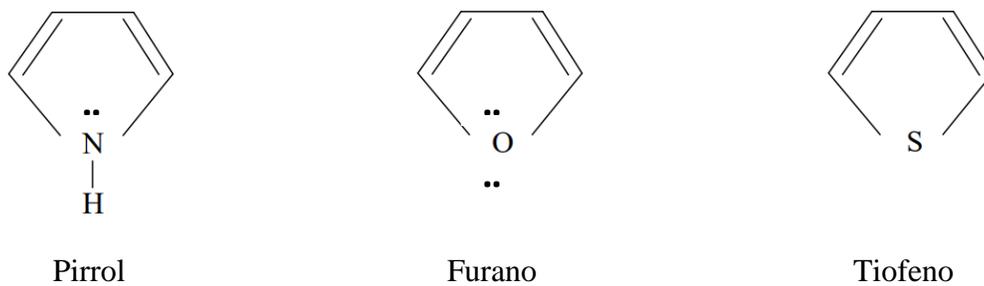


Figura. 1.1 Compuestos heterocíclicos con estructura conjugada

[17]

La estructura química hidrocarbonada de dichos compuestos, permite que se formen dos tipos de hibridación: sp^3 y sp^2 ; en la primera, se combinan dos átomos de carbono con hibridación sp^3 dando origen al enlace sigma (σ). Mientras que el enlace pi (π) se forma por el traslape de orbitales (un eje enlazando los dos átomos de carbono) con hibridación sp^2 . En este sentido, en un polímero conjugado se tiene al mismo tiempo un enlace σ y un π formando enlaces simples y dobles alternados a lo largo de la cadena. Por lo que, el comportamiento eléctrico en dichos polímeros se debe a que en su estructura poseen una



deslocalización de electrones π en la cadena principal. Los electrones del enlace π tienen mayor energía que los del enlace σ , ver Fig. 1.2.

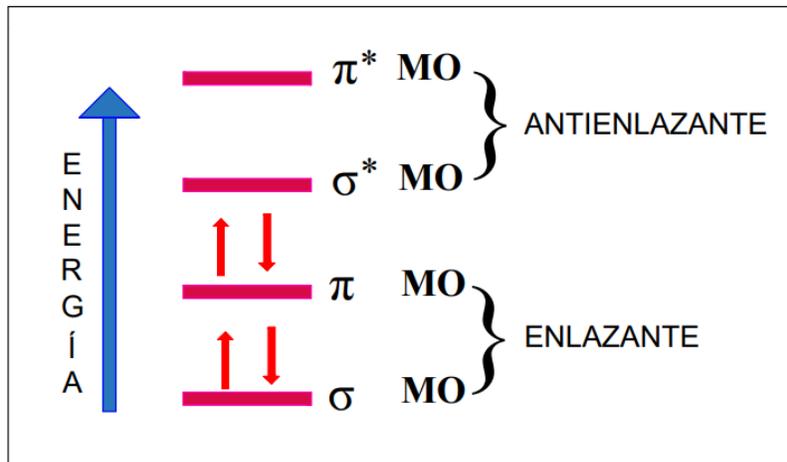


Figura. 1.2 Energías relativas de los orbitales σ y π para un polímero conjugado.

[18]

En los polímeros conjugados, los orbitales de enlace y anti-enlace π generan bandas de energía, que se encuentran ya sea totalmente ocupadas (banda π - π) o vacías (banda π - π^*). Por otro lado, los orbitales de enlace y anti-enlace σ forman bandas de energía y pueden estar ocupadas o vacías (banda σ - σ^*). El principio de funcionamiento de recombinación es similar a la teoría de bandas en semiconductores inorgánicos, ver Fig. 1.3. Sin embargo, es importante aclarar que la conductividad eléctrica de los polímeros conjugados no puede ser explicada por dicha teoría, pero da una idea general de su comportamiento. El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) es el equivalente al borde de la banda de valencia, mientras que el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se considera como el equivalente al borde de la banda de conducción. La separación energética entre HOMO y LUMO se conoce como brecha energética.

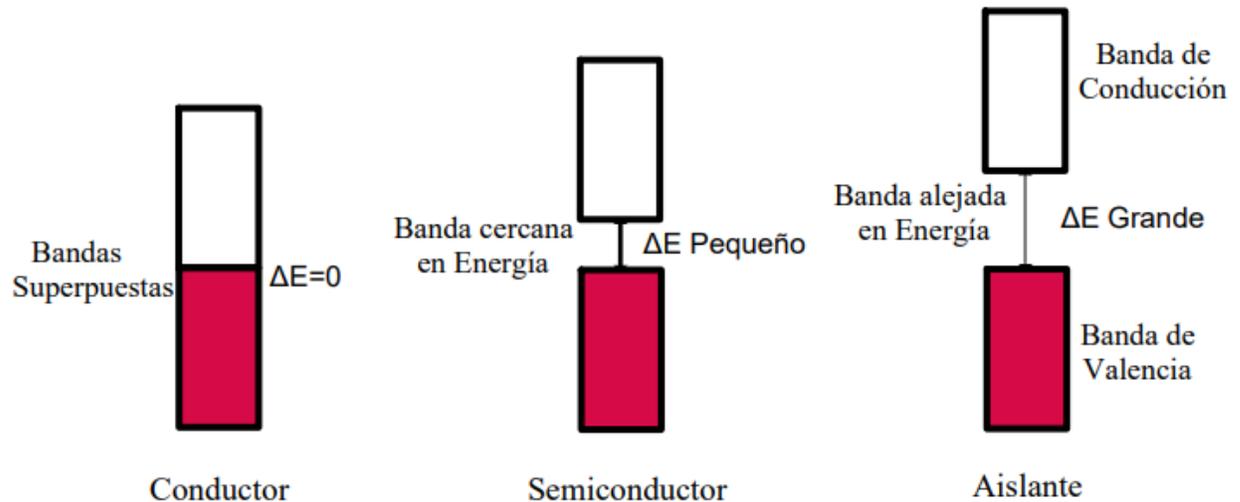


Figura. 1.3 Teoría de bandas para un conductor, semiconductor y aislante.

[19]

1.2 Conducción electrónica en los polímeros

Dado que los polímeros se encuentran unidos por enlaces covalentes formando grandes cadenas poliméricas, pueden presentar interacciones intermoleculares débiles, por lo cual se requiere que el movimiento de los electrones sea de una cadena a otra. La mejora de las propiedades eléctricas en estos materiales, se realiza mediante la introducción de impurezas conocido como dopado y que se ha clasificado en dopaje tipo “*n*” y “*p*”.

1.2.1 Dopado tipo “*n*”

Consiste en generar un exceso de electrones en la molécula, aumentando considerablemente la conductividad eléctrica, por ejemplo Fig. 1.4.

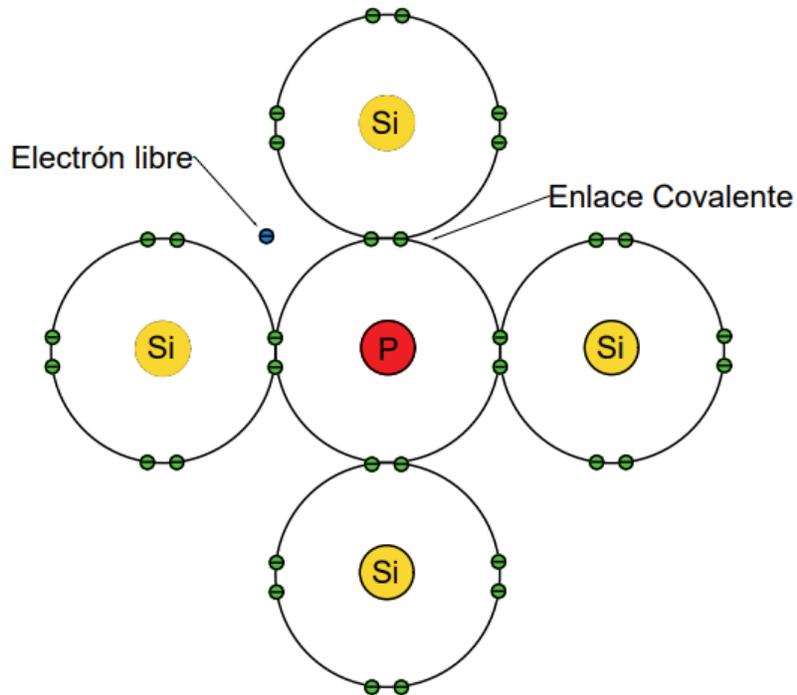


Figura. 1.4 Dopado tipo “n”

[Elaboración propia]

1.2.2 Dopado tipo “p”

En el dopado tipo “p” hay exceso de huecos, dicha característica hace que este tipo de impureza sea la que más usada. Un ejemplo se presenta en la Fig. 1.5.

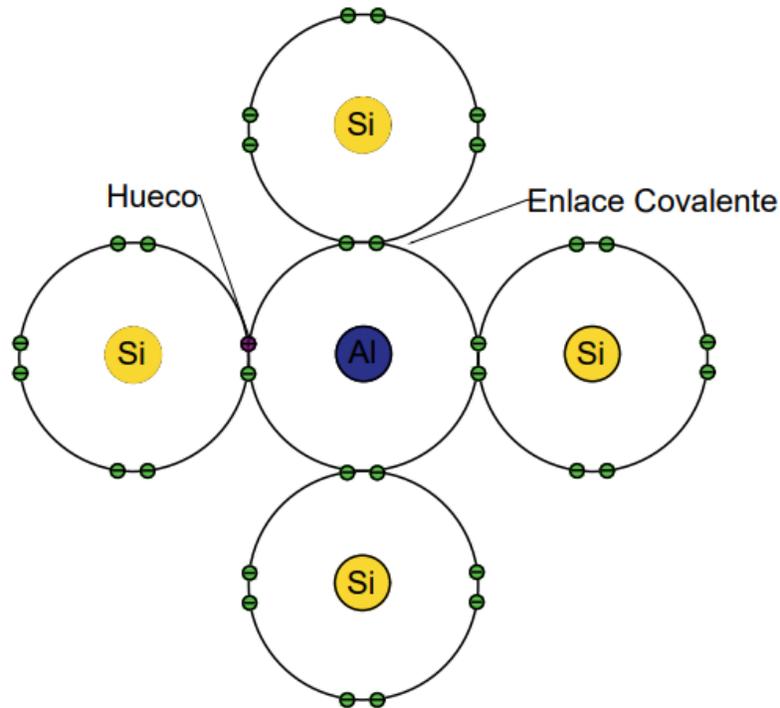


Figura. 1.5 Dopado tipo “p”

[Elaboración propia]

El mecanismo consiste en que los electrones del material tipo n serán atraídos por los p para formar uniones $n-p$. Es decir, una impureza en la zona p , en un material que era neutro, ahora tiene un electrón extra que proviene de la zona n para formar un enlace con el hueco que tenía con carga positiva. Mientras que el átomo de impureza n quedará con carga positiva, ya que se ha desprendido un electrón esto provoca la unión $n-p$. La unión de cationes y aniones se le conoce como zona de difusión en semiconductores [5], como se presenta en la Fig. 1.6.

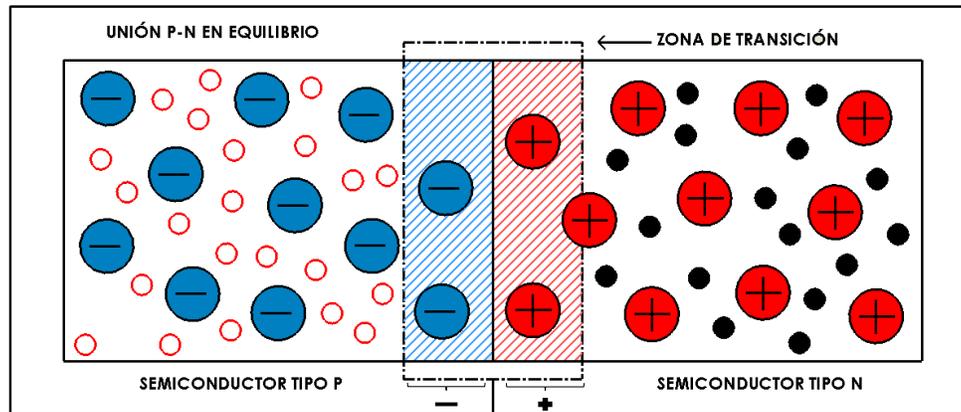


Figura. 1.6 Unión entre semiconductores tipo n y p

[Elaboración propia]

La importancia de la unión n-p en una celda fotovoltaica se debe a que al incidir un fotón de energía sobre un dispositivo semiconductor de dos capas arranca un electrón, creando a la vez un “hueco” en el átomo excitado, provocando que los electrones libres vayan de una capa a otra en busca de otro “hueco” que llenar, generando una diferencia de potencial y por tanto una corriente eléctrica, es decir, se producirá un flujo de electricidad del punto de mayor potencial al de menor potencial hasta que en los dos puntos el potencial sea el mismo. Es por ello que la investigación en este tipo de materiales sigue siendo de gran interés debido a que en el proceso de difusión de electrones y huecos existe aún pérdida de fotocorriente ya que los materiales no presentan una eficiente absorción de luz. En este sentido, la conjugación entre polímero-metal adquiere interés ya que presentan una serie de propiedades electrónicas y ópticas mediante la modificación de su estructura por lo que los convierten en materiales adecuados para favorecer la absorción electromagnética en forma de película delgada [1,6].

1.3 Interacción polímero-metal

Los metales a escala nanométrica tienen propiedades eléctricas y ópticas interesantes ya que presentan un aumento del área superficial por el pequeño tamaño de las partículas y



disminución de problemas de difusión, sin embargo una de las limitaciones es la manipulación a esa escala, además de que presentan cierta inestabilidad. Una alternativa, es su incorporación a matrices poliméricas para lograr estabilidad química. En particular, los polímeros adquieren interés debido a que es posible incrustar partículas dentro de su superficie y se pueden obtener compuestos con carácter de semiconductores y naturaleza hidrofílica e hidrofóbica [7].

Dentro de las partículas eléctricamente conductoras dispersas en diferentes matrices poliméricas se encuentran entre otras el carbono, níquel, cobre, plata, hierro y aluminio, ya que presentan buenas propiedades ópticas, así como alta estabilidad térmica y mecánica; donde la concentración del metal juega un papel importante y se ha observado ligeramente un aumento en la conductividad eléctrica del polímero, como se presenta en la Tabla 1.1. donde se muestra un resumen de algunos estudios realizados por diferentes grupos de investigación sobre las propiedades que se han mejorado obteniendo materiales híbridos polímero-partículas de óxidos metálicos.



Tabla 1.1 Conductividad eléctrica de compuestos híbridos

Compuesto híbrido	Método de síntesis	Conductividad eléctrica (Scm ⁻¹)	Referencia
Poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona)/partículas de Óxido de Hierro.	Co-precipitación in situ por reacciones consecutivas y simultáneas	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁴	[8]
(pPET ₃ OC1 ₂ -sqS (poli[fenilnetinileno])) fluorescente y portador de la secuencia flexible -C(O)S-(CH ₂) ₂ S-(CH ₂) ₂ S-C(O)-)/Ag en soluciones CHCl ₃	Métodos físicos de ablación láser	Para los dos sistemas (sin nanopartículas y con nanopartículas de Ag) valores alrededor de 6.15x10 ⁻¹⁰	[9]
(pPET ₃ OC1 ₂ -sqS (poli[fenilnetinileno])) fluorescente y portador de la secuencia flexible -C(O)S-(CH ₂) ₂ S-(CH ₂) ₂ S-C(O)-)/Au en soluciones CHCl ₃	Métodos físicos de ablación láser	6.15x10 ⁻¹⁰ a 1.21x10 ⁻⁹	[9]
PVA (poli[vinilalcohol])/TiO ₂	Métodos de electrospining	—	[10]
PANI/Ag (Polianilina/plata)	Polimerización oxidativa química del monómero de anilina en presencia de ácido nítrico	3.1 × 10 ⁻⁶ a 6.1 × 10 ⁻⁵	[11]
1. PPy/AgOx (A ⁺)-NaCl 2. PPy/AgOx (B)-NaOH 3. PPy/CuOx (A)-NaOH 4. PPy/CuOx (B ⁺)-NaCl 5. PPy/ZnOx (A)-NaOH	Impregnación mediante un proceso de criofilización	PPy: 1.49x10 ⁻⁶ 1. 10 ⁻⁴ 2. 10 ⁻⁴ 3. 10 ⁻⁵ 4. 10 ⁻⁶ 5. 10 ⁻³	Este trabajo



Como se observa en la Tabla 1.1 *Gómez y colaboradores (2010)* utilizaron el método de coprecipitación *in situ* mediante reacciones consecutivas, sintetizaron nanocompositos bifuncionales magnético-luminiscentes de óxido de hierro, en matriz de un polímero semiconductor poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dienona). Con el objetivo de estudiar la conductividad eléctrica del polímero/nanocomposito de hierro. Con el análisis de resultados se pudo observar que la conductividad eléctrica fue de 10^{-5} a 10^{-4} Scm^{-1} , mejorando un orden de magnitud.

Por otro lado, *H. Ávila y colaboradores (2008)* funcionalizaron *in situ* y depositaron nanopartículas de plata y oro en pPET3OC1₂-sqS (poli[fenilnetinileno]) fluorescente y portador de la secuencia flexible $-\text{C}(\text{O})\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{C}(\text{O})-$ para estudiar su comportamiento eléctrico a través de la absorción de luz, por medio de UV-Visible y fluorescencia. Los resultados demostraron que la conductividad eléctrica del polímero se favoreció con la deposición de las nanopartículas de oro debido a que mostró una conductividad eléctrica de 1.21×10^{-9} Scm^{-1} mejorando un orden de magnitud con respecto al polímero puro (pPET3OC1₂-sqS), el cual presenta una conductividad de 6.15×10^{-10} Scm^{-1} . Sin embargo, la conductividad de la funcionalización del polímero con nanopartículas de plata, presentó una conductividad casi constante a la del polímero puro (pPET3OC1₂-sqS).

Nasikhudin y colaboradores (2017) sintetizaron nanofibras de compuestos de polivinil-alcohol con partículas de TiO₂ por el método de electrospinning, con el objetivo de investigar la actividad fotocatalítica de las nanofibras de compuestos de PVA/TiO₂ para la degradación del tinte azul de metileno bajo luz UV. Las nanofibras compuestas de PVA/TiO₂ que suspenden en la solución de tinte, tienen una eliminación del 70% de éste el cual se degradó en 5 h. Como comparación, el polvo de TiO₂ tiene la eliminación del 95% del tinte considerando el mismo tiempo de degradación. También se observó que la adición de TiO₂ en la solución, se dio gracias a la reducción del diámetro de la fibra debido a la



disminución de la viscosidad y al aumento de la conductividad de la solución. El resultado revela que las nanofibras compuestas de PVA/TiO₂ podrían aplicarse para el campo ambiental de manera efectiva.

En otro trabajo cuyo título es “Síntesis y propiedades eléctricas de la polianilina compuesta con nanopartículas de plata” se demuestra que en presencia de dicho metal, la conductividad eléctrica del PANI /Ag ($6.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) mejora hasta un orden de magnitud con respecto al PANI sin partículas de plata el cual presenta una conductividad de $3.1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ [11].

De acuerdo con la revisión de la literatura se puede observar que la presencia de partículas de óxidos metálicos y la combinación de sus propiedades con polímeros conjugados mejoran notablemente la conductividad eléctrica.

En este sentido, el uso de dicho tipo de polímeros, permite que el proceso de oxidación y reducción se incremente con materiales de bajo potencial de ionización (entidad dadora) y alta afinidad electrónica (por parte de la entidad aceptora) cuando se excita a un nivel energético superior, ya que las moléculas poliméricas provocan la aparición de estados electrónicos situados en la banda prohibida, que facilitan el proceso de conducción [7].

Sin embargo, el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas requiere de un estudio electrónico, así como del entendimiento de la interacción entre partícula-polímero tales como el polipirrol, polifurano, politiofeno y polianilina [12]. Se ha reportado que el proceso de dopaje en polímeros conjugados, favorece la conductividad eléctrica hasta varios órdenes de magnitud, [13]. Este trabajo se enfoca particularmente al polipirrol.

1.4 Polipirrol (PPy)

El polipirrol es un compuesto heterocíclico de cinco miembros con un par de electrones no compartidos que pertenecen al nitrógeno, los cuales ocupan un orbital *p*, el cual se traslapa



con otros orbitales p de los cuatro carbonos del anillo para formar un sistema cíclico conjugado que contiene seis electrones π , ver Fig.1.7. Dicho lo anterior, en el polipirrol las uniones del tipo π facilitan el libre flujo de electrones a lo largo de la cadena polimérica [14,15].

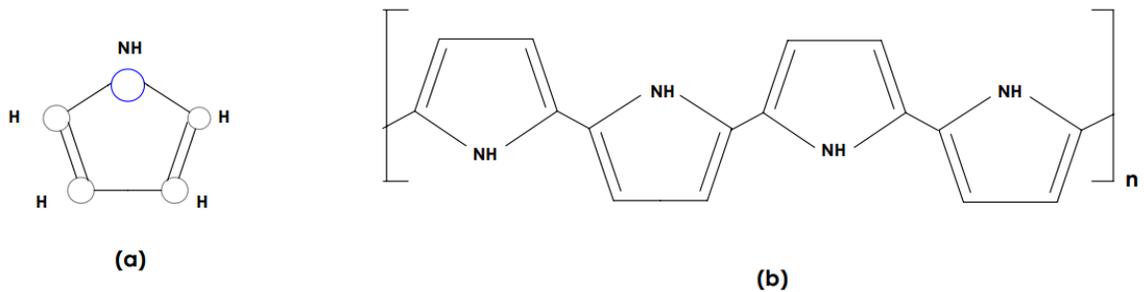


Figura. 1.7 Estructura química: (a) pirrol, (b) polipirrol

[20]

Gracias a esta particularidad, el PPy ha sido objeto de estudio en diferentes grupos de investigación, donde se ha reportado que al conjugarlo con otro tipo de materiales se favorecen sus propiedades conductoras. Sin embargo, también se puede realizar una modificación con la inserción covalente de grupos funcionales en la cadena principal. Con ello se puede realizar un ajuste de la rugosidad, porosidad, hidrofobicidad, estabilidad química, degradación y conductividad, con el objetivo de mejorar dichas propiedades [16].



Referencias

- [1] F.C. Krebs, Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92, Pp. 715–726. (2008).
- [2] C. Y. Chou, J. S. Huang, C. H. Wu, C. Y. Lee, C. F. Lin. Lengthening the polymer solidification time to improve the performance of polymer/ZnO nanorod hybrid solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, California Institute of Technology, Pp. 1608–1612, (2009).
- [3] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, K. J. Mongkon, M. Hanusch, J. Wlosnewski, U. Asawapirom, Effect of thiophene donor units on the optical and photovoltaic behavior of fluorene-based copolymers, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, Pp. 2167–2172, (2011).
- [4] C. T. Chen, F. C. Hsu, Y. M. Sung, H. C. Liao, W. C. Yen, W. F. Su, Y. F. Chen Effects of metal-free conjugated oligomer as surface modifier in hybrid polymer/ZnO solar cells *Solar Energy Materials & Solar Cells* 107, Department of Materials Science and Engineering, National United University, Pp. 69–74, (2012).
- [5] S. Link, M. A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *international reviews in physical chemistry*, volume 19-2000-Issue 3, pp. 409-453, (2010).
- [6] J.A. Hauch, P. Schilinsky, S.A. Choulis, R. Childers, M. Biele, C.J. Brabec, Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92, Pp. 727–731, (2008).



- [7] J. J. Cid Martín, Materiales moleculares y polímeros basados en ftalocianinas para aplicaciones en células solares orgánicas, Universidad Autónoma de Madrid, pp. 1-319, (2008).
- [8] P. G. Gómez López, Tesis: Nanocompuestos bifuncionales magnético luminiscentes de óxido de hierro en un polímero semiconductor, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pp. 1-91, (2010).
- [9] H. Avila, K.J. Moreno, I. Moggio, E. Arias, G. Castruita, , R.A. Vazquez, D.I. Medellin, R.F. Ziolo, M.A. Nanopartículas de plata y oro funcionalizadas in situ con el polímero conjugado fluorescente pPET3OC12-sqS. Síntesis, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas, Superficies y Vacío 21(1), Pp. 20-25, (2008).
- [10] Nasikhudin, E. P. Ismaya , M. Diantoro , A. Kusumaatmaja, K. Triyana, Preparation of PVA/TiO₂ Composites Nanofibers by using Electrospinning Method for Photocatalytic Degradation, Conf. Series: Materials Science and Engineering 202, Pp. 1-6, (2017)
- [11] S. M. Reda, S. M. Al-Ghannam, Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles: Chemistry Department, College of Girls for Science, Dammam University, Dammam, Kingdom of Saudi Arabia, Pp. 75-81, (2012).
- [12] M. R. Mejía Cuero, E. Colín Orozco, G. J. Cruz, L. M. Gómez, M. González Torres, J. C. Palacios, M. G. Olayo, Bimetallic CoO_y-CuO_x Particles in Polyfuran Films, Electromagnetic Absorption and Electric Conductivity, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2016).
- [13] L. M. Gómez, Ma. G. Olayo, G. J. Cruz, M. González Torres, O. G. López, C. De J. Interaction of Plasma Polypyrrole Particles with Ionic Solutions, Macromol. Symp. 325-326, pp. 112-119, (2013).



- [14] B. H. Juárez, Nanopartículas Semiconductoras coloidales y aplicaciones, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, pp. 229-236, (2011).
- [15] J. Morales, J. Morán, M. Quintana, W. Estrada. Síntesis y caracterización de Nanopartículas de Plata por la Ruta Sol- Gel a partir de nitrato de plata, Laboratorio de películas delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, pp 177-184, (2009).
- [16] A. J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), Stockholm, Pp. 2591–2611, (2011).
- [17] R. García Monroy, Tesis: El uso de bromuro de tetradeciltrimetil amonio como agente alquilante de heterociclos nitrogenados aromáticos, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, pp. 1-65, (2016).
- [18] L. M. Castellanos Daza, C. A. Pinzón Osorio, Descripción teórica del dopado molecular de moléculas orgánicas conjugadas usando la teoría del funcional densidad (DFT), Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Facultad de ciencias y educación, Bogotá, Colombia, pp. 1-23, (2017).
- [19] J. Pinochet I., G. Tarrach, Los semiconductores y sus aplicaciones, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Física, pp.1-6,(2001).
- [20] E. Colín Orozco, M. A. Romero Romo, M. G. Olayo González, Síntesis de Polímeros Biocompatibles por Plasma, Universidad Autónoma Metropolitana, pp 1-87, (2007).



Capítulo 2

Películas delgadas con partículas metálicas

2.1 Películas delgadas

Se considera como tal a aquel sólido que tiene un espesor inferior a una micra [1]. La conjugación de propiedades de diferentes compuestos que se han depositado en forma de película delgada ha permitido el desarrollo de materiales semiconductores usados como capa absorbente de radiación solar en celdas fotovoltaicas.

El proceso de crecimiento de películas delgadas por medio de una deposición en fase vapor ideal, consiste en la llegada de átomos a la superficie que se absorben. Después, mediante un proceso de difusión superficial los átomos se incorporan en el sustrato formando agregados atómicos para formar una película continua [2-3], ver Fig. 2.1.

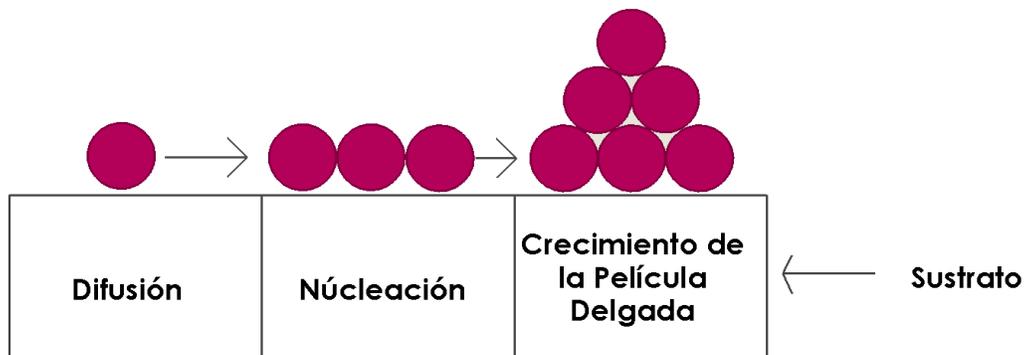


Figura. 2.1 Proceso de crecimiento de una película delgada [1].

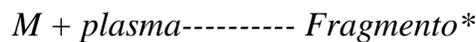


Existen diferentes técnicas para formar películas delgadas, dentro de las cuales destacan: depósito de baño químico [4], electrodeposición [5], pulverización catódica o sputtering [2] y polimerización por plasma [2]. Dado que en este trabajo se usó polipirrol sintetizado por plasma en forma de película delgada, a continuación se menciona el proceso de polimerización mediante dicha técnica.

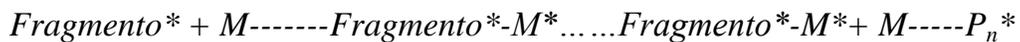
2.2 Polimerización por plasma

Consiste en la entrada del monómero en fase gaseosa, posteriormente se forman radicales libres con los átomos de menor energía de enlace (ruptura), principalmente con los enlazados con el hidrógeno. Posteriormente, hay una recombinación de dichas especies químicas formando una película delgada con composición y propiedades fisicoquímicas diferentes a los obtenidos por rutas sintéticas convencionales [6]. El proceso de polimerización por plasma ocurre vía radicales libres y se lleva a cabo en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la Fig. 2.2 se presenta el mecanismo vía radicales libres. Donde: M = monómero, Fragmento*: el radical libre, P_n*= crecimiento de la cadena.

Inicio:



Propagación:



Terminación:

La recombinación de radicales libres determina el crecimiento de la cadena:

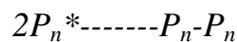


Figura. 2.2 Mecanismo de polimerización por plasma vía radicales libres [38].



Como el monómero entra en fase gaseosa (y dependiendo de las condiciones de polimerización), se puede formar una película debido a que se van generando radicales libres que se unen con los de otros monómeros para formar los polímeros.

2.2.1 Características de las películas delgadas:

Dentro de las características de las películas delgadas que se consideran importantes dependiendo de la aplicación que sea se encuentran: estabilidad química con su entorno, debe adherirse bien a la superficie y con espesor uniforme, composición química controlada y no presentar imperfecciones. En este sentido, se han usado diferentes polímeros para depositar partículas metálicas. *Salgado F., y colaboradores (2012)* sintetizaron óxidos de titanio para conjugarlos con polipirrol para formar compuestos biocompatibles con características organometálicas utilizando plasmas de agua a baja presión sobre tetrapropóxido de titanio (TTP) en fase sólida con descargas incandescentes en intervalos de 0,3 a 0,9 mbar, de 100 a 150 W y de 60 a 240 min. Los resultados mostraron un tamaño de las partículas en el intervalo de 50 - 414 nm y la conductividad eléctrica de TiO entre 20°C y 100°C fue de 10^{-10} a 10^{-12} S/m con energía de activación en el intervalo de 0–2,12 eV con 3 tendencias asociadas con la temperatura [7].

Por otro lado, *Mejía M.R y colaboradores (2018)* estudiaron la influencia de partículas bimetalicas de CoOy–CuOx sobre polifurano con el objetivo de estudiar la absorción electromagnética. En sus resultados reportan que la interacción entre PFu con las nanopartículas bimetalicas absorbe la energía en la región visible con una energía de activación de 2.9 e.V. [8].

Wilson J. L. y colaboradores (2003) realizaron la síntesis de nanocompuestos de polimetilmetacrilato (PMMA) dopado con diferentes concentraciones de nanopartículas de hierro de 20 nm, con el objetivo de estudiar sus aplicaciones en dispositivos electromagnéticos. Como conclusión reportan la dispersión homogénea favoreciendo la mejora en las propiedades magnéticas [9].



Por otro lado, se depositaron nanopartículas de óxido de cobalto en una matriz de PMMA con el objetivo de controlar las propiedades mecánicas y estructurales de los materiales nanocompuestos, ya que en el análisis por espectroscopía infrarroja se encontraron ligantes de C-O-Co indicando una fuerte interacción polímero-nanopartícula favoreciendo las propiedades eléctricas, conclusión que reportaron *Rina Tannenbaum y colaboradores (2006)* [10].

Walter Caseri (2000) realizó un trabajo de investigación acerca de la hibridación de partículas inorgánicas con una capa superficial fuertemente unida de molécula orgánica *in situ*. Con el objetivo de entender por qué eran atractivos para estudios y aplicaciones ópticas, reportó que la aglomeración se suprime a medida que la capa orgánica disminuye notablemente la energía superficial específica y, por lo tanto, tiende a disminuir la atracción entre las partículas. También, que el índice de refracción de los polímeros puede aumentarse o disminuirse drásticamente mediante la incorporación de coloides inorgánicos con índices de refracción extremos, y puede cubrirse todo el rango de 1.0 a 3.0, superando así los límites conocidos hasta ahora para los polímeros individuales [11].

En el 2000 *A. L. Stepanov y colaboradores* sintetizaron nanopartículas de plata mediante implantación iónica a 30 kV en polimetilmetacrilato a dosis de 3.1×10^{15} a 7.5×10^{16} ion/cm² y una corriente de haz de $4 \mu\text{Acm}^{-2}$ a temperatura ambiente, para el estudio de las propiedades ópticas que presenta la unión metal/polímero por implantación iónica. Se observó que la formación de las nanopartículas de plata conduce a un aumento de las curvas de absorción óptica en la longitud de onda del plasma en el rango visible. También, demostraron que la intensidad de la absorción es muy débil a pesar de la gran cantidad de partículas de plata que existen en el medio polimérico [12].

Dirk Salz y colaboradores (2000), utilizaron la técnica de evaporación de gas inerte en combinación con una polimerización con plasma simultánea, para preparar agrupaciones de



cobre a escala nanométrica con diámetros de 2.9 y 5.4 nm dentro de matrices poliméricas sintetizados también por plasma a partir del monómero de hexametildisiloxano (HMDSO). A fin de estudiar la influencia de la temperatura en procesos dependientes de oxidación y reducción de las propiedades ópticas caracterizadas por UV visible de las partículas de cobre incrustadas en las matrices poliméricas. En la oxidación, la espectroscopía UV-visible reveló un desplazamiento al rojo con un amplio pico de a 635 nm y una amortiguación de la anomalía de absorción. Se llegó a la conclusión de que la oxidación de los grupos de Cu a temperatura ambiente conduce solamente al metal y a temperaturas más altas (de aproximadamente 100°C) a CuO que genera espectros similares a los de UV-visible.

Por otro lado, para estudiar el comportamiento de reducción, los grupos de CuO [óxido de cobre (II)] se redujeron con hidrógeno a una temperatura de 180°C. Se observó que la anomalía de absorción, en la espectroscopía UV visible centrada en 580 nm, no obtuvo algún cambio. Esto quiere decir, que el índice de refracción de la matriz circundante del grupo no cambia durante la reducción [13].

Dirk Salz y colaboradores (2002), realizaron la síntesis de películas delgadas de polímero HMDSO por plasma, con pequeñas partículas de plata aisladas. Lo anterior con el objetivo de estudiar el mecanismo de conducción entre polímero/partícula, y explicar la influencia de un proceso de recocido en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas a una temperatura de 453 K, bajo una atmósfera de Ar. Debido a que la temperatura de recocido es relativamente baja (650 y 750 °C) y de corto tiempo (solo 20s), se puede observar mayor aglomeración y tamaño de partículas más grandes, con un diámetro de alrededor de 10 nm, lo que quiere decir que la distancia entre dos partículas grandes adyacentes disminuye, esto permite un salto de electrones más fácil, por lo tanto, la conductividad aumenta en tres órdenes de magnitud. También se observó que los espectros UV-visible muestran un aumento en la absorción óptica en longitudes de onda más largas, que van de entre 200 y 800 nm [14].



A. L. Stepanov (2004), para el estudio de nuevos materiales metal/polímero realizó una investigación sobre la formación de nanopartículas de plata en PMMA por implantación de iones y espectros de densidad óptica asociados con el efecto SPR (resonancia de plasma superficial) en las partículas. Las capas de compuesto de polímero fueron irradiadas por iones de 30 keV Ag^+ con dosis de 3.0×10^{15} a $7.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ y una corriente de iones de 4mA/cm^2 a temperatura ambiente. Se observaron partículas metálicas esféricas con tamaños más pequeños a 12 nm que condujeron a un aumento de las curvas de absorción óptica en la longitud de onda del plasma en el rango visible; para la dosis más baja, el pico se encuentra cerca de 420 nm y se desplaza a ondas más largas de hasta 600 nm al aumentar la dosis. Por otro lado, se realizó una comparación del espectro de densidad óptica para el vidrio de sílice inorgánica (SiO_2) irradiado por iones de plata en condiciones similares a las de este trabajo con respecto al PMMA, donde se pudo observar que a pesar de que los índices de refracción entre PMMA y el vidrio son casi iguales (de 1.5) la absorción de partículas en el polímero parece ser muy débil. Mientras que para el PMMA/Ag presenta un índice de refracción mayor (1.58) [15].

En la actualidad, la síntesis de nanopartículas presenta propiedades químicas y físicas diferentes a los materiales convencionales, que dependen del tamaño. Es por ello que el comportamiento electrónico, reactividad, conductividad y propiedades mecánicas cambian cuando el tamaño de partícula es inferior a cientos de nanómetros y su manipulación se complica [2].

2.3 Partículas de óxidos metálicos

Como ya se ha mencionado, las propiedades de las nanopartículas difieren de las características comparadas con los materiales convencionales, dentro de las cuales destacan: el tamaño, morfología, así como la relación superficie-volumen. En este sentido, en la clasificación morfológica se consideran tres características: esfericidad, longitud y



llanura de partícula. La primera de éstas se da por parámetros de 0 a 1. Se asigna el número 1 para las partículas esféricas y 0 para partículas no esféricas [16].

Para el caso de la longitud se encuentran dos tipos:

- a) Con elevada relación de longitud y radio: las partículas se muestran en forma de nanotubos y nanoalambres.
- b) Con baja relación de longitud y radio: las partículas se presentan en formas esféricas, óvalos, cubos, prismas, entre otros, como se observa en la Fig. 2.3.

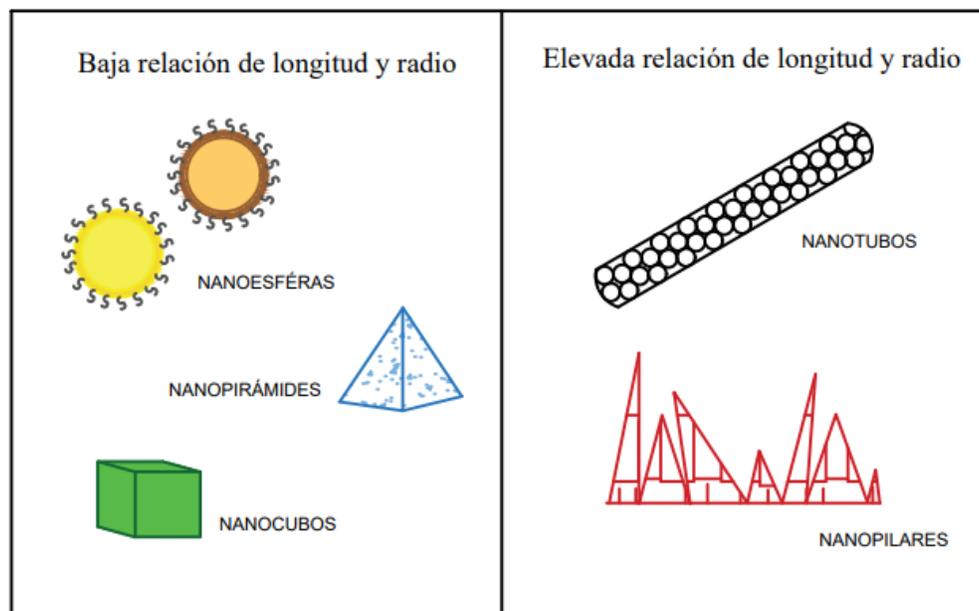


Figura. 2.3 Morfología de nanoestructuras con elevada y baja relación de longitud-radio.

[Elaboración propia]

Dadas las características que presentan las nanopartículas, se ha reportado que la conjugación de propiedades entre éstas y los polímeros, favorece las propiedades eléctricas y ópticas [17].



A continuación se presentan las características de los precursores metálicos que se estudiaron en este trabajo. Se hace mención sobre algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

2.3.1 Cobre

El cobre puro se produce raramente en la naturaleza. Generalmente, se encuentran en sulfuros como en calcopirita (CuFeS_2), covelita (CuS), calcocita (Cu_2S) u óxidos como cuprita (Cu_2O). En la Tabla 2.1 se presentan algunas propiedades químicas y físicas de este metal.

Tabla 2.1 Propiedades químicas y físicas del Cobre [18].

Propiedades atómicas	
Estructura electrónica	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Número atómico	29
Radio atómico (nm)	0.1278
Propiedades Físicas	
Densidad a 20°C (g/cm^3)	6
Punto de ebullición (°C)	1800
Punto de fusión (°C)	1235

En el 2005 *Milenis Acosta Díaz y colaboradores* [19] publicaron en su artículo, el desarrollo y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio por la técnica de baño químico a diferentes tiempos y temperaturas, con el propósito de mejorar sus propiedades ópticas para aplicaciones solares. Como resultados reportaron que con el



tipo de morfología y el tamaño de partícula es posible incrementar la transmitancia hasta el 11% en la región visible.

Por otro lado, en el 2006 *Weixin Zhang y colaboradores* [20] sintetizaron nanoestructuras de CuO y Cu(OH)₂ sobre películas del metal para demostrar que el compuesto nanoestructurado de Cu es candidato para su uso como material termoeléctrico. Con la caracterización estructural y morfológica, demostraron uniformidad de la superficie a la formación de nanoflores y nanotubos de CuO y de nanotubos de hidróxido de cobre [Cu(OH)₂] a 0°C. La caracterización hidrotermal demostró que la alta sobresaturación de Cu⁺² disminuye la energía superficial favoreciendo la nucleación rápida de las nanoestructuras. Finalmente, concluyen que dadas las propiedades en este tipo de materiales, el factor que más influye para obtener diferentes morfologías es la temperatura, así como la velocidad de reacción lo que conlleva a la saturación de cationes de cobre, lo que hace posible su uso como materiales termoeléctricos.

D. K. Sarkar, X. y colaboradores [2003] mediante reacciones de electropolimerización crecieron nanocristales de cobre sobre películas de polipirrol para estudiar las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas. Con la caracterización morfológica se observaron diferentes nanoestructuras, tales como: nanoalambres, microhilos y cristales cúbicos. Además de que se observó un espesor de 100 nm. Concluyendo que este tipo de superficies y las propiedades que presentan las nanoestructuras favorecen la absorción y mejoran las propiedades eléctricas [21].

Siguiendo el mismo objetivo *Rubén Sierra Ávila y colaboradores* (2016) estudiaron la síntesis de nPCu usando como ligante polianilina entrecruzada y lineal para formar nanocompuestos de cobre. Ellos concluyen que la polianilina lineal favoreció la síntesis de nanopartículas monodispersas de Cu⁰ con altos rendimientos y una baja concentración del polímero, lo que permitió sintetizar nanopartículas de Cu⁰. Mientras que en la polianilina



entrecruzada se observó una mezcla de nanopartículas de Cu^0 y CuO a una alta concentración del polímero [22].

2.3.2 Plata

La plata es un material blanco, maleable y con brillo característico. Tiene las conductividades térmicas y eléctricas más altas comparadas con los otros metales. El metal puro es estable en agua y oxígeno. La estructura cristalina que presenta es cúbica centrada en las caras.

Tabla 2.2 Propiedades químicas y físicas de la plata [18].

Propiedades atómicas	
Estructura electrónica	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^1$
Estructura cristalina	Cúbica centrado en las caras
Número atómico	47
Radio atómico (nm)	0.144
Propiedades Físicas	
Densidad a 20°C (g/cm^3)	10.5
Punto de ebullición (°C)	2212.0
Punto de fusión (°C)	961.9

Por otro lado, *Guerrero Dib y colaboradores (2009)* sintetizaron nanopartículas mono metálicas y bimetálicas de oro-plata por el método de reducción. El objetivo fue estudiar la modificación de las propiedades estructurales y ópticas del compuesto bimetálico. Para ello, primero analizaron la absorción de las nanopartículas estudiando el efecto del tamaño y la formación del núcleo-coraza sobre las propiedades optoelectrónicas [23].



Tavera Dávila L., (2013) estudió los nanocompositos de nanopartículas de plata sobre polímeros modificados por radiación a diferentes valores de pH. El estudio consistió en obtener un nanocompósito selectivo a nitrógeno para estudiar su permeabilidad a CH₄ y N₂. Como resultados observaron tamaño de partícula de 4nm a pH=10 [24].

Por otro lado, Escobar Falconí (2015) obtuvo nanopartículas usando tres agentes reductores uno inorgánico y dos orgánicos. En el primer caso utilizó borohidruro de sodio como reductor. Mientras que para el segundo utilizó citrato de sodio. Por último se empleó extracto de ajo (*Allium sativum*). Con la caracterización realizada por espectroscopía UV-Vis se encontró que con el uso de extractos de ajo, el tamaño de partícula es más pequeña comparada con las anteriores [25].

Finalmente, Cabrera J., y colaboradores en el 2008 estudiaron las propiedades de las nanopartículas de plata en matrices poliméricas mediante radiación gamma a partir de soluciones acuosas de AgNO₃ en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) o alcohol polivinilico (PVA). En la caracterización MET (microscopía electrónica de transmisión), se obtuvieron partículas esféricas con una distribución de tamaño de 17 y 100 nm. Finalmente, concluyeron que el tipo de polímero estabilizador y la concentración, juegan un papel muy importante en morfología de las nanopartículas [26].

A continuación en la Fig. 2.4 se muestra la estructura cristalina de la Plata y el Cobre, cúbica centrada en las caras.

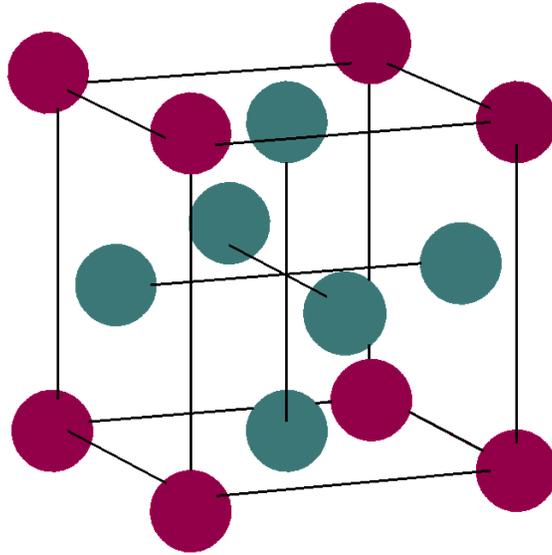


Figura. 2.4 Estructura Cristalina de Cu y Ag (FCC).

[Elaboración propia]

2.3.3 Zinc

El zinc puro es un metal de color gris, maleable y dúctil. Es considerado como buen conductor eléctrico y térmico, se caracteriza principalmente como un material ferromagnético. En la tabla 2.3 se presentan algunas propiedades físicas y químicas.



Tabla 2.3 Propiedades químicas y físicas del zinc [18].

Propiedades atómicas	
Estructura electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Estructura cristalina	Red hexagonal compacta Fig. 2.4
Número atómico	30
Radio atómico (nm)	0.1332
Propiedades Físicas	
Densidad a 20°C (g/cm ³)	7.14
Punto de ebullición (°C)	906.00
Punto de fusión (°C)	419.50

Changhui Y. y colaboradores (2005) estudiaron los parámetros experimentales que influyen en el crecimiento de nanoestructuras con diferentes morfologías de ZnO sintetizados por el método evaporación-transporte-condensación física. Mediante la incorporación de una cristalografía intrínseca de nanoestructuras de ZnO. Para ello, sobresaturaron las soluciones precursoras en fase gaseosa y determinaron que dicho procedimiento favorece el crecimiento de nanocintas, nanoláminas y películas continuas. Finalmente, concluyeron que la sobresaturación en fase gaseosa determina la morfología final de la estructura [27].

M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra y A. Azizi (2012), estudiaron mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y técnicas de rayos X, las nanoestructuras de ZnO sobre sustratos ITO (óxidos de estaño dopados con indio). El objetivo del trabajo fue el estudio de la influencia de la deposición potencial en el proceso de nucleación-crecimiento y las propiedades estructurales de ZnO. Se aplicó la técnica de electrodeposición mediante un baño de nitrato de zinc acuoso. Finalmente, se demostró que las capas iniciales de ZnO se



forman primero en el sustrato, provocando mecanismo de nucleación instantáneo en isla 3D con crecimiento controlado y que la densidad del núcleo de ZnO en esta solución depende exponencialmente del potencial [28]. A continuación se muestra la estructura cristalina del Zn, Fig. 2.5.

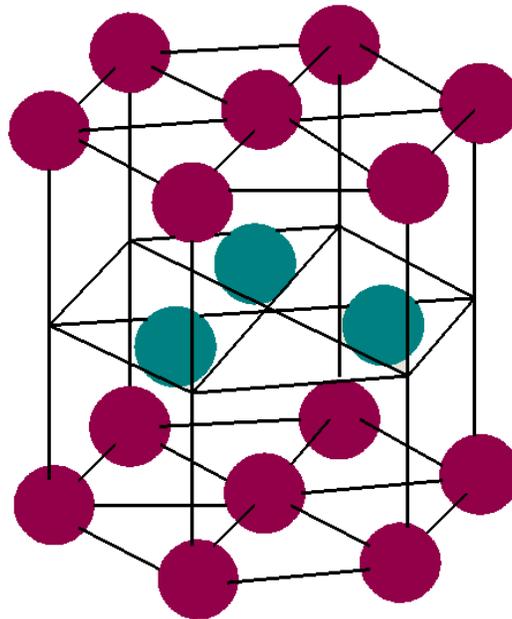


Figura 2.5 Estructura Cristalina del Zn (HCP)

[Elaboración propia]

Sánchez A., y colaboradores (2010) estudiaron el efecto del pH y tiempo de reacción en la síntesis y caracterización del complejo de cisteína con zinc (II) en relación molar 2:3 usando cloruro de zinc y L-cisteína empleando la metodología descrita previamente por *Chohan* [29]. El espectro de infrarrojo mostró que el aminoácido se enlaza al metal el oxígeno (M-O), por el azufre (M-S) y por el nitrógeno (M-N). Las vibraciones de tensión a 352 cm^{-1} , 323 cm^{-1} y 304 cm^{-1} , se asignaron a los enlaces Zn-N, Zn-O y Zn-S respectivamente [30].



Aviña F., y colaboradores (2013) estudiaron la influencia de la concentración de nanoestructuras de ZnO sobre politiofeno, con el objetivo de verificar una posible sinergia entre ambos materiales. Se preparó muestra de ZnO a una concentración de 2 M de agua y tiempo de irradiación por microondas de 3 minutos. Se realizó por el método que propone Jeon y Col [31] para la síntesis del politiofeno. Al caracterizarlo por microscopía electrónica de barrido se observaron morfologías irregulares de diámetro 38.4 nm. Finalmente, concluyen que el diámetro del cristal de ZnO está en función del tiempo de irradiación, ya que al incrementar el tiempo disminuye el tamaño del cristal. Por otro lado, al conjugar las propiedades del ZnO y politiofeno se observó un desplazamiento hacia la región infrarroja de la matriz polimérica [32].

2.4 Interacción polímero-partículas metálicas:

La interacción entre metales con polímeros para formar materiales híbridos ha permitido mejorar las propiedades eléctricas y ópticas, en la Fig 2.6 se observa la interacción del material híbrido polímero-partículas metálicas. En este sentido, existen diferentes técnicas de depósito en la que cada una presenta ventajas sobre la uniformidad de las películas depositadas, control del espesor, deposiciones a bajas temperaturas y la variedad de evaporación para distintos materiales en la formación de materiales compuestos.

Dentro de las técnicas que se utilizan para formar películas se encuentra la deposición física y química en fase vapor que consisten en evaporar el material a depositar. Después éste condensará y se depositará en la superficie del sustrato formando un sólido en forma de película delgada [33-34].

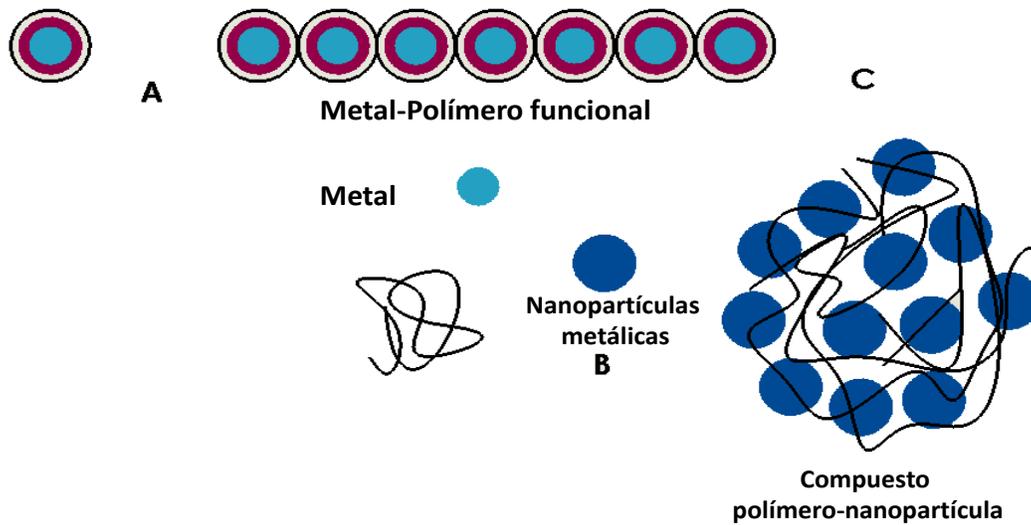


Figura. 2.6 Interacción polímero-partículas metálicas

[Elaboración propia]

Por otro lado, la deposición por condensación en fase vapor consiste en la llegada y adherencia de átomos sobre la superficie, después la absorción/desorción de los átomos sobre la superficie. Posteriormente, ocurre difusión superficial atómica para llevarse a cabo la nucleación y crecimiento de la película, ver Fig. 2.7 [33].

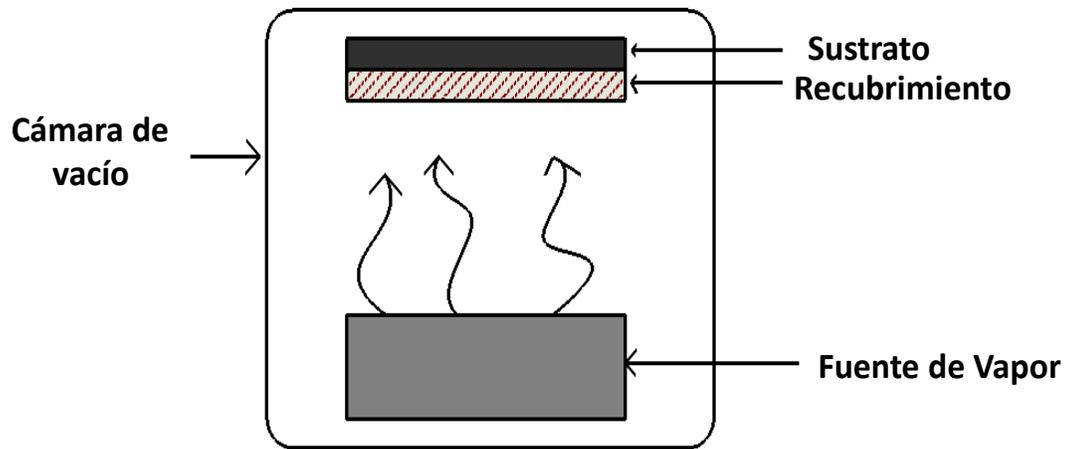


Figura. 2.7 Deposición por condensación fase vapor

[1]

Otra de las técnicas es la pirolisis o descomposición térmica de un gas para formar compuestos nitrurados. La pirolisis es una técnica que se realiza en ausencia de oxígeno y con condiciones atmosféricas inertes para producir la escisión de las moléculas originales. La descomposición térmica se produce a través de reacciones químicas, procesos de transferencia de materia y calor. Puede efectuarse a baja (250°C a 500°C), media (550°C a 800°C) y alta temperatura (superior a los 800°C) [35].

Finalmente, se encuentra la impregnación, que consiste en el llenado de los poros del sustrato sólido con materiales metálicos donde el volumen de las partículas puede ser el necesario para llenar los huecos, el cual en un periodo de maduración es removido por evaporación, ver Fig. 2.8. Una de las desventajas que tiene el método de impregnación es el poco control en la interacción precursor metálico con el sustrato. Una vez que se logra el contacto entre ambos materiales se somete a tratamientos térmicos con una mezcla de gases para reducir la oxidación y obtener películas más homogéneas [36].

El proceso de impregnación se realiza por tres etapas. La primera consiste en el contacto del soporte o sustrato con alguna solución por un cierto periodo de tiempo. El segundo, se seca el sustrato para eliminar el líquido que se encuentra en el interior de los poros. Finalmente, el sólido se activa por calcinación, reducción u otro tratamiento. La técnica de impregnación se clasifica en seca y húmeda [37].

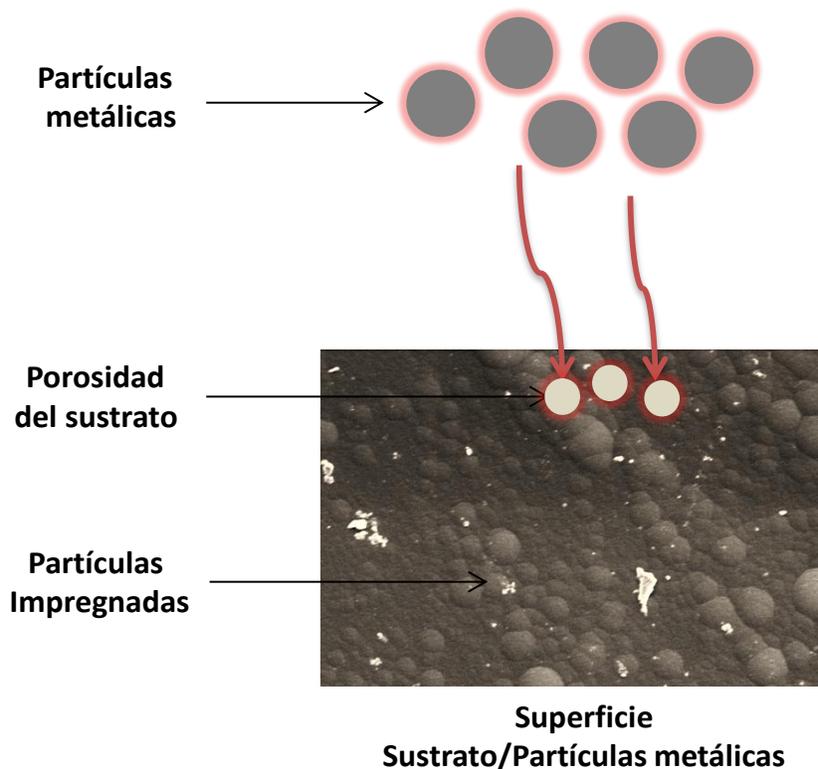


Figura. 2.8 Impregnación de partículas metálicas en un sustrato sólido.

[Elaboración propia]

2.5 Técnicas de Caracterización:

2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido:

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se encuentra estructurado principalmente por un emisor de electrones emitidos por un cátodo de tungsteno el cual tiene la función de



generar un haz de electrones acelerados de entre 200 V y 30 kV a través de una columna en vacío de alrededor de 1×10^{-4} Pa y por diferentes lentes electromagnéticas encargados de focalizar y reducir el diámetro del haz electrones desde unos 25×10^3 - 50×10^3 nm hasta unos 10 nm, para llevar a cabo un barrido superficial, el cual permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos a nivel microscópico [39]. El MEB se caracteriza principalmente por generar imágenes de alta resolución (100 Å) y apariencia tridimensional debido a la excelente profundidad de campo.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diferentes detectores, cuando se proyecta el haz de electrones de alta energía sobre la muestra, esta genera a su vez dos tipos de señales llamados electrones secundarios y los electrones retro-dispersados, donde cada una de las señales muestra información diferente dado que los procesos de generación son diferentes. Los electrones secundarios tienen la finalidad de ser transmitidos por señales eléctricas y ser detectados mediante un dispositivo SEI (Secondary Electron Image) y convertirse en una señal digital, la cual se interpreta como intensidad en escala de grises (las zonas con mayor número de electrones son de color blanco) la cual construye una imagen de alta resolución. Por otro lado, los electrones retro-dispersados son detectados por un dispositivo BEI (Backscattered Electron Image) el cual permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie de la muestra. Antes de analizar las muestras es indispensable cubrir con oro la superficie de cada una de ellas para que sea conductora y de esta manera poder observar mejor la morfología de los materiales.

La estructura morfológica del polímero dopado con partículas de Zn, Cu y Ag se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5900LV con voltaje de aceleración a 20 kV y ampliificaciones entre 1,000x a 20,000x.

2.5.2 Espectroscopía Infrarroja con ATR:

El principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja se basa en la excitación de las moléculas, cuando se hace incidir un haz de luz infrarroja sobre ellas, estas absorben



dicha radiación, la que provoca una vibración intramolecular que aumenta de intensidad; esto genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico, lo que quiere decir que cada material, según su especie y sus características, absorberán una o varias longitudes de onda específicas. Cabe destacar que la frecuencia inicial es igual a la de la radiación infrarroja [40]. La región del infrarrojo cercano está comprendida entre los 4000 y 14000 cm^{-1} mientras que en el infrarrojo lejano son frecuencias menores a los 650 cm^{-1} .

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo, que se encuentra incluida en el espectroscopio infrarrojo, el principio de funcionamiento se basa en un alto de índice de refracción en un cierto ángulo que se produce cuando el haz de infrarrojo entra en un cristal ATR (transmisor ópticamente denso).

El ATR, crea una ola evanescente de (0.5 – 5 μm) la cual se extiende por toda la superficie y parte interna del cristal (donde se encuentra contenida la muestra a caracterizar), debido a la reflectancia interna, la cual debe tener un índice de reflectancia significativamente mayor, además es muy importante tener un buen contacto entre la muestra y el cristal. Una de las ventajas del ATR es atenuar y alterar la región del espectro infrarrojo cuando se haga incidir el haz infrarrojo al compuesto.

La identificación de frecuencias de las bandas de absorción de los grupos funcionales en la estructura química del polímero PPy dopado con partículas de Zn, Cu y Ag se analizaron utilizando el Espectrofotómetro FT-IR i5 Thermo Scientific usando 100 barridos en el intervalo de absorción de 4000 a 550 cm^{-1} .

2.5.3 Conductividad Eléctrica:

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene una sustancia o material para permitir el flujo de electrones. En la Fig. 2.9 se muestran los valores de la conductividad de un metal, un polímero y un semiconductor. Se observa que los metales se encuentran en el rango de los materiales conductores a partir de $10^1 \Omega/\text{cm}$ [38]. Por otro lado, en los semiconductores (10^{-8} a $10^2 \Omega/\text{cm}$) se puede encontrar diferentes tipos de materiales como



el Silicio, Germanio y entre ellos algunos polímeros como el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina [38] . Finalmente, entre los aislantes (10^{-20} a 10^{-4} Ω/cm) también existen otros polímeros tales como nylon y polietileno que no permiten el flujo de electrones [38].

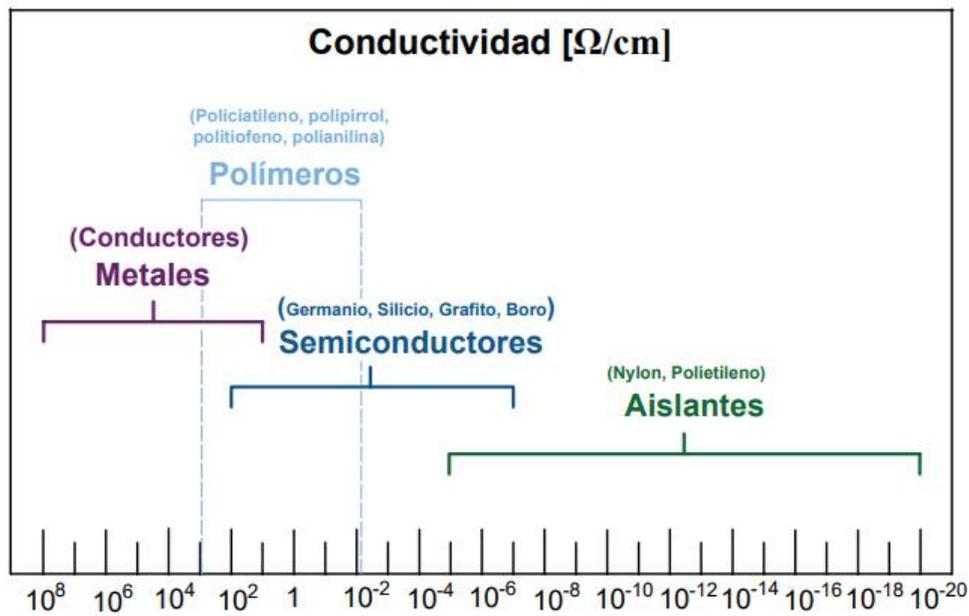


Figura. 2.9 Diagrama de intervalo de conductividad de un metal, polímero y Semiconductor [38].

En el capítulo 3, se profundiza sobre la medición de la resistencia de los materiales y las ecuaciones que se usaron para determinar la conductividad eléctrica de los compuestos estudiados en este trabajo.



Referencias

- [1] J. M. Albella, O. Sánchez, I. Jiménez, Láminas delgadas y recubrimientos (preparación, propiedades y aplicaciones), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, pp. 1-665, (2003).
- [2] S. Link, M. A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, international reviews in physical chemistry, volume 19-2000-Issue 3, pp. 409-453, (2010).
- [3] Y. H. Sung, W.P. Liao, D.W. Chen, C.T. Wu, G.J. Chang, J.J. Wu, Room-temperature tailoring of vertical ZnO nano-architecture morphology for efficient hybrid polymer solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 22, Pp. 7872-7876, (2012).
- [4] M. Acosta Díaz, P. Cervantes Díaz, Preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio usando baño químico, *Ingeniería* 9-2, Pp. 39-45, (2005).
- [5] E. Nieto, J.F. Fernandez, P. Duran y C. Moure, Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 245- 258, (1994).
- [6] J. Morales, C. Osorio, R. Montiel, H. Vázquez, R. Olayo, Autoensamble de capas de polímeros iónicos sobre polietileno funcionalizado por plasma de pirrol, *Superficies y Vacío* 21(3), Pp. 1-4, (2008).
- [7] F. González Salgado, G. J. Cruz¹, M. G. Olayo, G. García Rosales, L. M. Gómez, Organometallic Titanium Oxides Obtained by Low-Pressure Plasmas of Water on Titanium Tetrapropoxide, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2, Pp. 212-218, (2012).
- [8] M. R. Mejía Cuero, E. Colín Orozco, G. J. Cruz, L. M. Gómez, M. González Torres, J. C. Palacios, M. G. Olayo, Bimetallic CoOy–CuOx Particles in Polyfuran Films,



- Electromagnetic Absorption and Electric Conductivity, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2016).
- [9] J. L. Wilson, P. Poddar, N. A. Frey, and H. Srikantha, K. Mohomed and J. P. Harmon, S. Kotha, J. Wachsmuth, Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles, *Journal Of Applied Physics* volumen 94, número 3, Pp. 1439-1443, (2003).
- [10] R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprari, K. Jacob, I. Jasiuk, N. Dan, FTIR Characterization of the Reactive Interface of Cobalt Oxide Nanoparticles Embedded in Polymeric Matrices, *J. Phys. Chem. B*, 110, Pp. 2227-2232, (2006).
- [11] W. Caseri, Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties, ETH Zentrum, Institute of Polymers, Department of Materials, CH-8092 Zürich, *Macromol. Rapid Commun.* 21, Pp. 705–722, (2000).
- [12] A. L. Stepanov, S. N. Abdullin, V. Yu. Petukhov, Yu. N. Osin, R. I. Khaibullin and I. B. Khaibullin, Formation of metal-polymer composites by ion implantation, *Philosophical Magazine B*, Vol. 80, No. 1, Pp. 23-28, (2000).
- [13] D. Salz, B. Mahltig, A. Baalman, M. Wark, N. Jaeger, Metal clusters in plasma polymer matrices Part III. Optical properties and redox behavior of Cu clusters, Institute of Applied and Physical Chemistry, University of Bremen, D-28334 Bremen, Germany, Pp. 30105-3110, (2000).
- [14] D. Salz, B. Mahltig, A. Baalman, M. Wark, N. Jaeger, Metal clusters in plasma polymer matrices Part IV Electrical properties of Ag clusters, Institute of Applied and Physical Chemistry, University of Bremen, D-28334 Bremen, Germany, Pp. 2438-2442, (2002).



- [15] A. L. Stepanov, Optical Properties of Metal Nanoparticles Synthesized in a Polymer by Ion Implantation: A Review, Kazan Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Tatarstan, Russian, Pp. 143-153, (2004).
- [16] P. F. Álvarez Monsalvea , V. A. Granadillo Morána, L.C. Díaz Chacónb , O. J. Herrerc, Using image analysis obtained by scanning electron microscopy (SEM) for determination of sphericity in PVC particles, University of Zulia, pp. 141-146, (2011).
- [17] A. Takami , H. Kurita ,S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, The University of Tokyo, pp. 1226-1232, (1999).
- [18] S. Soria Salgado, Y. Tena, E. E. Cuando Flores, Elementos Químicos propiedades y aplicaciones, pp. 1-120, (2013).
- [19] M. Acosta Díaz y P. Cervantes Díaz, Preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio usando baño químico, Ingeniería vol. 9, núm. 2, Universidad Autónoma de Yucatán México, Pp. 39-45, (2005).
- [20] W. Zhanga, S. Dinga , Z. Yanga , Anping Liub , Y. Qiana , S. Tanga , S. Yangc, Growth of novel nanostructured copper oxide (CuO) films on copper foil, Journal of Crystal Growth 291, Pp. 479–484, (2006).
- [21] D. K. Sarkar, X. J. Zhou, A. Tannous, and K. T. Leung, Growth Mechanisms of Copper Nanocrystals on Thin Polypyrrole Films by Electrochemistry, J. Phys. Chem 107, Pp. 2879-2881, (2003).
- [22] R. Sierra Ávila, Tesis: Compuestos de Polímeros Polares con Nanopartículas de Cobre Recubiertas con Ligantes Nitrogenados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Pp. 1-160, (2016).



- [23] X. E. Guerrero Dib, U. Ortiz Méndez, S. Sepúlveda Guzmán, D. Ferrer Luppi, M. J. Yacamán, The University of Texas at Austin, Ingenierías, Vol, XII, No. 45, Pp. 72-78, (2009).
- [24] M. L. Tavera Dávila, Estudio de Nanocompositos con Nanopartículas de Plata en Polímeros modificados por radiación. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. pp. 1-92, (2013).
- [25] V. E. Escobar Falconí, Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por espectroscopia de infrarrojos (FT-IR), UV-Vis, absorción atómica de llama (FAAS) y microscopía de barrido electrónico (SEM), Pontificia Universidad católica del Ecuador, Escuela de Ciencias Químicas, pp. 1-99, (2015).
- [26] J. Cabrera, Alcides López, J. Santiago, Síntesis de Nanopartículas de plata en Matrices Poliméricas mediante Radiación Gamma, Rev. Per. Quím. Vol. 11 No.1, Pp. 16-20, (2008).
- [27] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution, Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, and Graduate School of Chinese Academy of Sciences, pp. 19758-19765, (2005).
- [28] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures, Materials Letters 67, Pp. 331-333, (2012).
- [29] Z. H. Chohan, M. Arif, M. A. Katar, C. T. Supuran, Bioinorg. Chem. And Appl., ID 83131, Pp. 1-13, (2006).
- [30] R. A. Sánchez Andica, A. Bolaños Rivera, M. I. Páez Melo, Efecto del pH y Tiempo de Reacción en la Síntesis y Caracterización del Complejo de Cisteína con Zinc, El Hombre y la Máquina, núm. 35, Pp. 111-117, (2010).



- [31] S.S. Jeon, S. J. Yang, K. J. Lee, S. S. Im. A Facile and Rapid Synthesis of Unsubstituted Polythiophene with High Electrical Conductivity Using Binary Organic Solvents, *Polymer*. 51, Pp. 4102-4108, (2009).
- [32] F. Aviña, I. López, I. Gómez, Efecto de la Concentración de Nanoestructuras de ZnO sobre las Propiedades Optoelectrónicas del material ZnO-politiofeno, *Chemistry Sciences*, Vol. 3, No. 2, Pp. 30-37, (2013).
- [33] E. Nieto, J.F. Fernández, P. Duran y C. Moure, *Perlículas delgadas: Fabricación y aplicaciones*, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 245- 258, (1994).
- [34] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, pp. 878, (1998).
- [35] F. Botello, F. Avalos, E. Camporredondo, Pirolisis de polietileno en presencia y ausencia de catalizadores arcillosos, *Prospect*. Vol. 8, No.1, Pp. 95-100, (2010).
- [36] J. Morales, J. Morán, M. Quintana, W. Estrada. Síntesis y caracterización de Nanopartículas de Plata por la Ruta Sol- Gel a partir de nitrato de plata, *Laboratorio de películas delgadas*, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, pp 177-184, (2009).
- [37] M. A. S. Oliveira, A. S. Liu Electrodeposition of polypyrrol films on aluminum from tartrate aqueous solution, *Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)*, Pp 143-152, (2007).
- [38] J. González Velasco, *Polímeros Conductores*, Universidad Autónoma de Madrid, pp. 1-79, (2018).
- [39] J. Renau Piqueras, M. Faura, *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*, pp 73-92.
- [40] E. Colín Orozco, M. A. Romero Romo, M. G. Olayo González, *Síntesis de Polímeros Biocompatibles por Plasma*, Universidad Autónoma Metropolitana, pp 1-87, (2007).



Justificación

Se ha reportado que mediante un proceso de dopaje, la carga que presentan los polímeros produce un cambio en la posición de los átomos generando regiones con distinta energía, conocidos como polarones. Dado que los electrones π se encuentran deslocalizados en la cadena polimérica, estos pueden mejorar su conductividad eléctrica después de agregarse un agente dopante en su estructura química. Bajo este contexto, con el desarrollo de los compuestos entre polímeros-partículas, es posible mejorar las propiedades eléctricas y ópticas que los materiales convencionales no presentan. Con lo anterior, la inclusión de partículas metálicas sobre superficies poliméricas mejora la conductividad eléctrica y la absorción de radiación electromagnética debido a que es posible modular la brecha de energía como función del tamaño de partícula. Sin embargo, en el desarrollo del trabajo sólo se realizará caracterización eléctrica de películas poliméricas a base de Polipirrol dopado con partículas de Óxido de Zinc, Cobre y Plata, así como la influencia de la morfología en el comportamiento eléctrico.



Objetivo General

Caracterizar eléctricamente el polipirrol dopado con partículas de óxidos de zinc, cobre y plata.



Objetivos Específicos

- Recopilar información bibliográfica sobre la formación de compuestos poliméricos y su interacción con partículas de óxidos metálicos.
- Establecer las condiciones de síntesis de los coloides de zinc, cobre y plata
- Determinar las condiciones de impregnación de los óxidos de zinc, cobre, y plata sobre la película polimérica de polipirrol para obtener los compuestos PPy/AgO_x, PPy/CuO_x y PPy/ZnO_x.
- Estudiar la morfología y estructura los compuestos de PPy/AgO_x, PPy/CuO_x y PPy/ZnO_x con Espectroscopía Infrarroja con ATR y Microscopía Electrónica de Barrido.
- Caracterizar eléctricamente los compuestos de PPy/AgO_x, PPy/CuO_x y PPy/ZnO_x a diferentes valores de temperatura mediante calentamientos cada uno de los materiales.



Hipótesis

Con la impregnación de partículas de óxidos metálicos sobre la superficie de Polipirrol se mejora la conductividad eléctrica hasta 2.0 S/m.



Capítulo 3

Desarrollo Experimental

Para cumplir con los objetivos del trabajo, se realizó la siguiente metodología con los siguientes reactivos y materiales:

3.1 Reactivos:

- 3.1.1 Agua desionizada
- 3.1.2 Alambre de Cobre (Cu) al 99.9% de pureza/Fermont
- 3.1.3 Alambre de Plata (Ag) al 99.9% de pureza/Sigma Aldrich
- 3.1.4 Hidróxido de Sodio (NaOH)/Fermont
- 3.1.5 Borohidruro de Sodio (NaBH₄)/Fermont
- 3.1.6 Nitrato de Zinc [Zn(NO₃)₂]/Fermont

3.2 Materiales:

- 3.2.1 Fuente de energía/ FDS (Factory direct sale) EP2057 110 V
- 3.2.2 Balanza Analítica
- 3.2.3 Vasos de precipitado de 20 mL
- 3.2.4 Tubos de 15 mL
- 3.2.5 Rotor mecánico
- 3.2.6 Agitador magnético
- 3.2.7 Bureta de 50 mL
- 3.2.8 Pinza para bureta



La metodología se realizó en tres etapas: 1) Electrosíntesis de partículas de óxido de plata, y cobre, 2) Síntesis de partículas de óxido de zinc mediante reducción química y 3) Impregnación de partículas de CuO_x , AgO_x y ZnO_x sobre el polipirrol (PPy). Es importante mencionar que el PPy ya se había sintetizado previamente por lo que solo fue proporcionado para estudiar su comportamiento eléctrico en presencia de partículas como óxidos metálicos que es objetivo del presente trabajo.

3.3 Electrosíntesis de partículas de plata y cobre:

Se prepararon dos soluciones electrolíticas de NaOH y NaCl 0.001 M a pH ácido y básico. Después, se tomaron 20 ml de las soluciones y se adicionaron cada una a la celda. Posteriormente, se introdujo el alambre de plata al 99.9% de pureza en cada celda (que sirven de ánodo y cátodo). Finalmente, se conectaron a la fuente y se aplicó un voltaje de 30 V dejando un tiempo de 30 min para el desprendimiento de los átomos de AgO_x . Siguiendo el mismo procedimiento, se usó alambre de cobre al 99.9% de pureza, con el mismo voltaje de 30 V y un tiempo de electrosíntesis de 30 min, para el desprendimiento de los átomos de CuO_x , como se observa en la Fig. 3.1

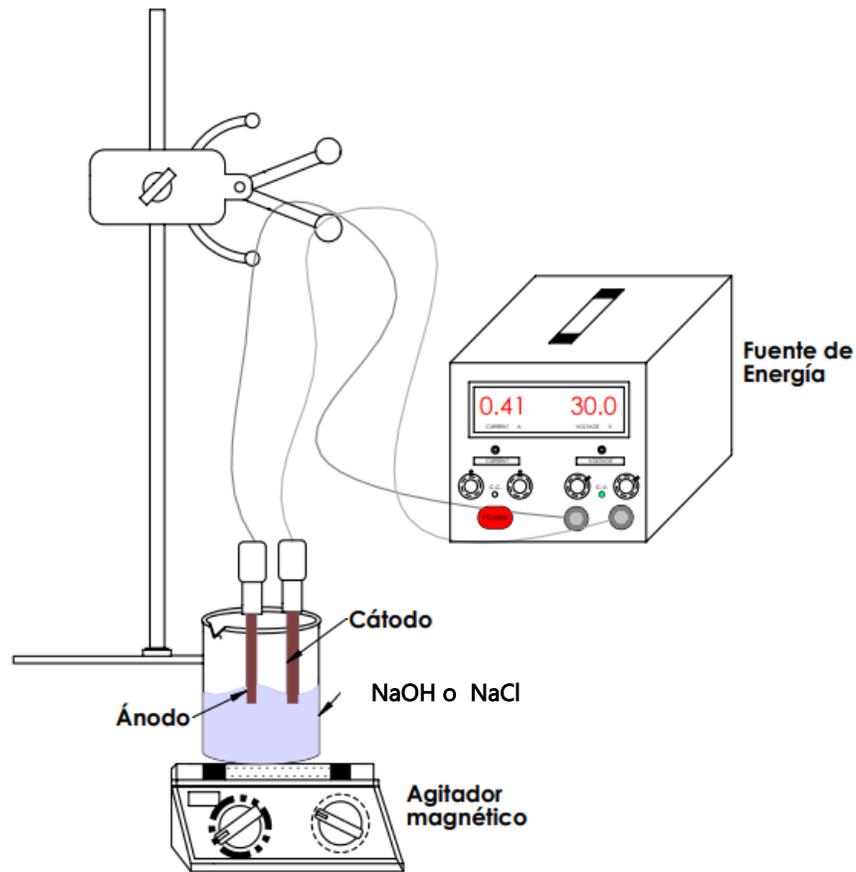


Figura. 3.1 Electrosíntesis de partículas de AgO_x y de CuO_x .

[Elaboración propia]

A continuación se muestran las reacciones que se verifican de acuerdo a lo mostrado, en las ecuaciones (1-4):

Plata en una disolución electrolítica de NaOH

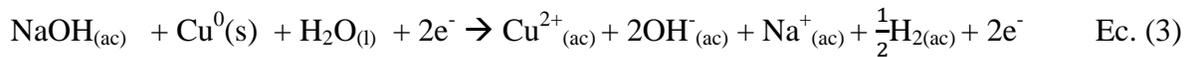




Plata en una disolución electrolítica de NaCl



Cobre en una disolución electrolítica de NaOH



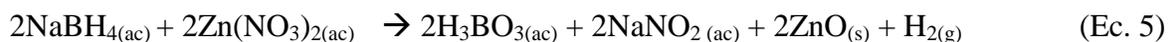
Cobre en una disolución electrolítica de NaCl



3.4 Síntesis de Partículas de zinc

Para la síntesis de partículas de zinc se usó el método volumétrico (que involucra también un proceso redox), el cual consiste en la preparación un sol o dispersión de partículas coloidales en suspensión en fase líquida, (las primeras permanecen suspendidas gracias al movimiento Browniano); posteriormente se llevó a cabo la gelación del mismo que se realizó en dos fases: una sólida que forma una red la cual inmoviliza a otra fase líquida [5] y por último, la remoción del solvente para formar el sólido. En este sentido, se preparó una solución de nitrato de zinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ a una concentración de 2 mM. El agente reductor fue una disolución de borohidruro de sodio (NaBH_4), de concentración 3 mM.

Una vez efectuado lo anterior, se agregaron 20 ml de la solución de nitrato de zinc a la celda. Posteriormente, por goteo se fueron agregando 30 ml de borohidruro de sodio a una velocidad de 28 segundos. Después de transcurrido el tiempo se formó un precipitado blanco, como se observa en la Fig. 3.2 en el cual se encuentran las partículas de ZnO, tal como se muestra en la ecuación (5):



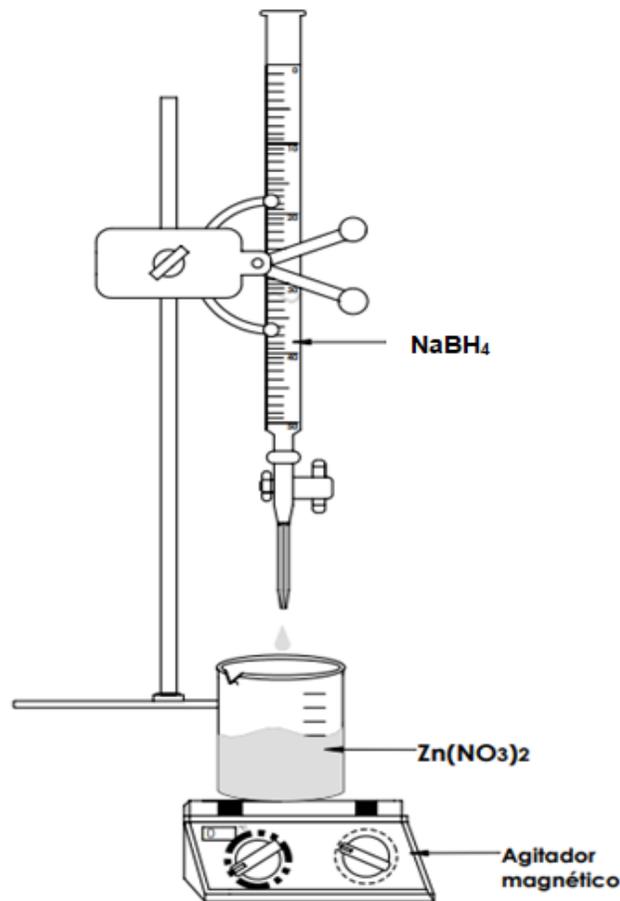


Figura. 3.2 Diagrama de síntesis de partículas de ZnO_x por el método sol-gel.

[Elaboración propia]

3.5 Impregnación de partículas de óxido de Cu, Ag y Zn en Polipirrol:

Para la impregnación de partículas de Cu, Ag y Zn sobre la película polimérica, se llevó a cabo la siguiente metodología:

Se pesaron 0.05 g de PPy y se colocaron en tubos de 15 ml. Después de cada una de las disoluciones de $CuO_x/NaCl$, $CuO_x/NaOH$, $AgO_x/NaCl$, $AgO_x/NaOH$ y ZnO_x se tomaron 10 ml, y se agregaron a cada uno de los tubos que contenían PPy. La nomenclatura empleada fue: $PPy/CuO_x-NaCl_{(B)}$, $PPy/CuO_x-NaOH_{(B)}$, $PPy/AgO_x-NaCl_{(B)}$, $PPy/AgO_x-NaOH_{(B)}$,



PPy/ZnO_x (B). Siguiendo el mismo procedimiento, se tomaron nuevamente 10 ml de cada una de las disoluciones CuO_x/NaCl, CuO_x/NaOH, AgO_x/NaCl, AgO_x/NaOH y ZnO_x agregándoles 100 µl de una solución ácida para ser colocadas en los tubos de PPy. La nomenclatura empleada para las disoluciones fue: PPy/CuO_x-NaCl_(A), PPy/CuO_x-NaOH_(A), PPy/AgO_x-NaCl_(A), PPy/AgO_x-NaOH_(A) y PPy/ZnO_x (A).

Después, se colocaron en un rotor mecánico a 1000 RPM durante 48 horas. Finalmente, a una temperatura de 50°C y un tiempo de 24 horas se secaron cada una de las muestras para su posterior caracterización, Fig. 3.3.

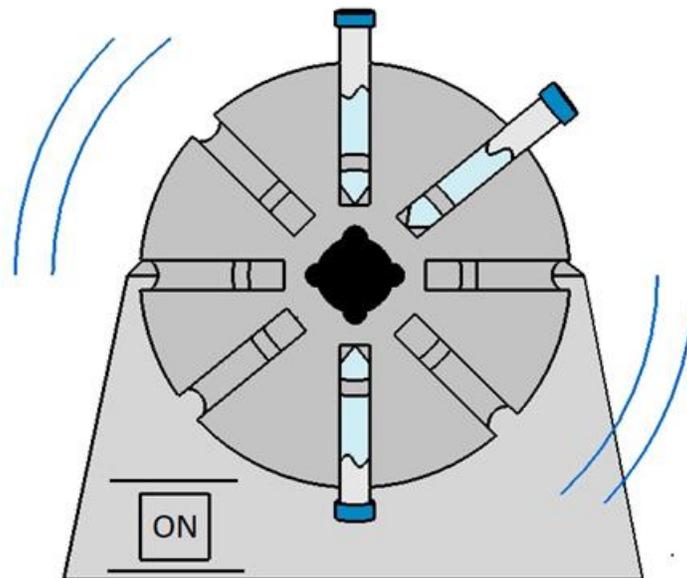


Figura. 3.3 Impregnación de PPy con partículas AgO_x, CuO_x y ZnO_x a 1000 RPM.

[Elaboración propia]

Nota:

Para fines prácticos la nomenclatura que se utilizará en el análisis de resultados será el siguiente. Para soluciones ácidas se les asignará una letra A y para básicas será una B ambas mayúsculas como subíndice. Esto es NaCl_(A), NaOH_(A), NaCl_(B) y NaOH_(B) para ácidas y básicas, respectivamente.



3.6 Conductividad Eléctrica:

Para determinar la conductividad eléctrica de cada uno de los materiales sintetizados, primero se les midió la resistencia en función de la temperatura que varió de 25°C a 100°C. Posteriormente, ya con ecuaciones establecidas se calculó la conductividad eléctrica. En la Fig. 3.4 se presenta el dispositivo el cual consiste en dos placas paralelas de cobre cuyo diámetro es de 1.5 cm y un espesor de 0.1 mm.

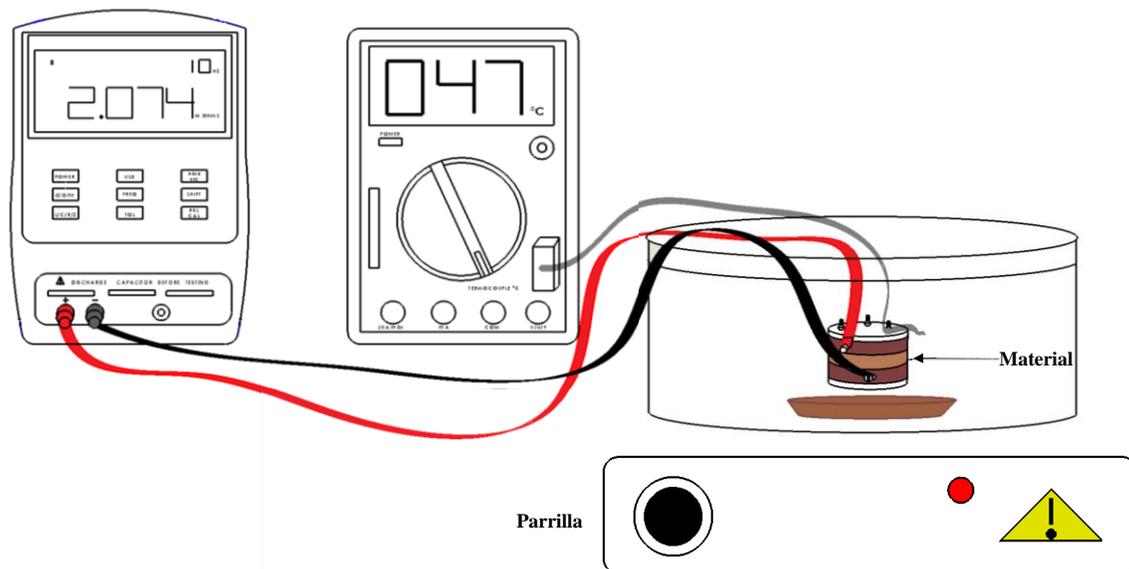


Figura. 3.4 Arreglo experimental utilizado para la medición de conductividad eléctrica
[Elaboración propia]



Las siguientes fórmulas representan la conductividad de los materiales:

$$\sigma = \eta q \mu \quad (1)$$

Dónde:

σ = Conductividad [S/cm], Siemen = [1/ Ω]

q = Carga del portador [C].

μ = Movilidad de cargas [$cm^2 / (V \cdot s)$].

η = Densidad de portadores de carga [cm^{-3}].

La conductividad eléctrica es el inverso de la resistividad:

ρ = Resistividad

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3)$$

Sustituyendo la ec. 3 en ec. 2:

$$\sigma = \frac{1}{\frac{RA}{l}}$$

Se obtiene ecuación. 4:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (4)$$

Dónde:

R = Resistencia en [Ω]

A = Área de la muestra [cm^2]

l = Espesor de la muestra [cm]

Para calcular el área (A) en [m^2] se tiene que:

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{15 \times 10^{-3}}{2}\right)^2 = 1.76715 \times 10^{-4} m^2$$



Referencias

- [1] A. García Alcócer, Estudio Experimental y Teórico de la Conductividad Eléctrica de Soluciones Ácidos de Níquel y Zinc, Tesis de Maestría Universidad de Chile, (2007).
- [2] H. J. Contreras, H. A. Trujillo, G. Arias, J. L. Pérez, E. Delgado, Espectroscopía ATR-FTIR de Celulosa: Aspecto Instrumental y Tratamiento matemático de espectros, pp 1-13, (2010).
- [3] J. Clavijo, Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), Universidad de América, pp 133-146, (2013).
- [4] J. González Hernández, J. F. Pérez Robles, Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión, Superficies y vacío, núm 11, pp. 1-16, (2000).
- [5] L. Inés Nieto, A. S. Donolo, A. J. Bava, O. M. Yantorno, Empleo de espectroscopía infrarroja- transformada de Fourier para diferenciar bacterias de importancia clínica, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P, (2004).
- [6] P. J. Mendoza, M. E. Rodríguez, Obtención de imágenes térmicas y termoelectrónicas mediante Radiometría Fototérmica Infrarroja, Instituto Politécnico Nacional, pp 28-32, (2001).
- [7] V. Bolaños, “Manual de Espectroscopía Infrarroja: Elucidación de Compuestos Orgánicos por la Técnica de Espectroscopía Infrarroja”, UAEM, (1997).



Capítulo 4

Resultados y Discusión

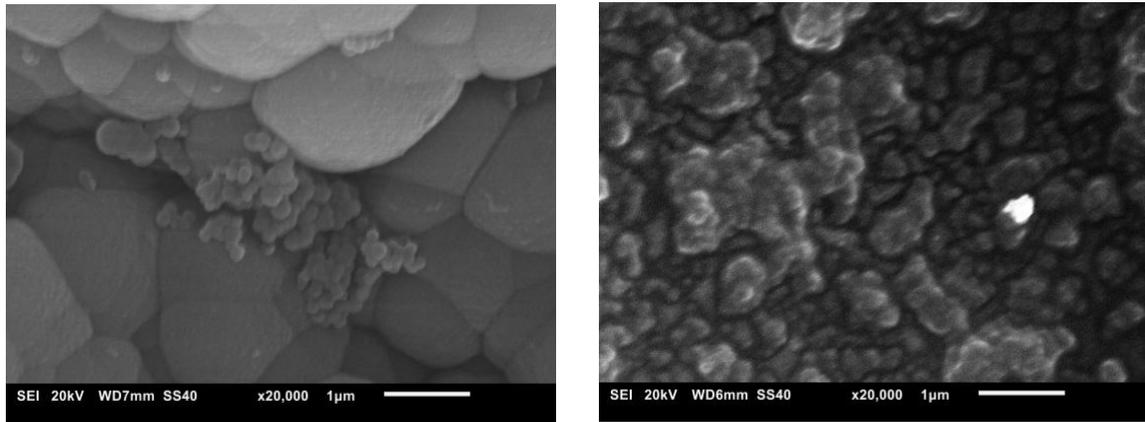
Se sintetizaron partículas de óxidos de plata, cobre y zinc, después se acondicionaron sobre una película de polipirrol sintetizada por plasma. Se presentarán primero los resultados de la caracterización morfológica, estructural y eléctrica para las partículas de AgO_x , CuO_x y ZnO_x sobre PPy en soluciones ácidas de $\text{NaCl}_{(A)}$, $\text{NaOH}_{(A)}$ y $\text{ZnO}_{x(A)}$, posteriormente el análisis para los compuestos en soluciones básicas $\text{NaCl}_{(B)}$, $\text{NaOH}_{(B)}$ y $\text{ZnO}_{x(B)}$.

4.1 Polipirrol/ AgO_x en medio ácido:

4.1.1 Análisis morfológico:

En la Fig. 4.1 se presenta la morfología de PPy con depósitos de AgO_x en dos soluciones ácidas $\text{NaCl}_{(A)}$ y $\text{NaOH}_{(A)}$. En general, se observó en ambas superficies aglomerados independientemente de la sal. En la Fig. 4.1(a) se muestra la superficie de PPy/ AgO_x en $\text{NaCl}_{(A)}$, en este caso se observa una morfología con burbujas. Para medir el tamaño de la partícula se utilizó el software Measure IT[®] (versión 0.3.92), 2012. Se encontró que el tamaño de las incrustaciones son de aproximadamente 1.81 μm . Sin embargo, también se notan aglomerados de partículas sobre la superficie de aproximadamente de 0.2 μm .

Por otro lado, en la Fig. 4.1 (b) se presenta la morfología de PPy/ AgO_x en una solución de $\text{NaOH}_{(A)}$, también se observa una superficie aglomerada con partículas de forma irregular que van de 0.25 a 0.60 μm . Sin embargo, existe mayor dispersión de partículas en la superficie. Con los resultados que se obtuvieron, probablemente la solución que más favorece el depósito de AgO_x en PPy es la de NaOH a pH ácido, debido a que los iones de plata interactúan de una manera más favorable con el grupo OH^- en este tipo de medio.



(a) $\text{NaCl}_{(A)}$

(b) $\text{NaOH}_{(A)}$

Figura. 4.1 Morfología comparativa de depósitos de AgO_x en PPy en soluciones ácidas a 20,000x

4.1.2 Análisis estructural

En la Fig. 4.2 se presentan los espectros de IR-ATR para los compuestos de PPy/ AgO_x en soluciones acuosas de $\text{NaOH}_{(A)}$ y $\text{NaCl}_{(A)}$ en medio ácido. El espectro de color rojo corresponde al compuesto PPy/ AgO_x preparado en una solución de NaOH_A [(PPy/ AgO_x (A))], mientras que el color azul es para PPy/ AgO_x en NaCl_A [(PPy/ AgO_x (A'))].

De manera general, se observan bandas de absorción que corresponden al polipirrol, así como la de los óxidos metálicos que se presentan a partir de los 1000 cm^{-1} . La banda en 3342 cm^{-1} corresponde al heteroátomo N-H y $=\text{C-H}$ que provienen del anillo del pirrol. Mientras que los enlaces alifáticos $-\text{C-H}-$ corresponden a la ruptura del anillo que absorben en aproximadamente 2966 cm^{-1} [3].

Se ha reportado que la banda de absorción de los óxidos metálicos se encuentra entre 1000 a 400 cm^{-1} . La banda de absorción del óxido de plata se reporta en 513 y 607 cm^{-1} aproximadamente [4,5].

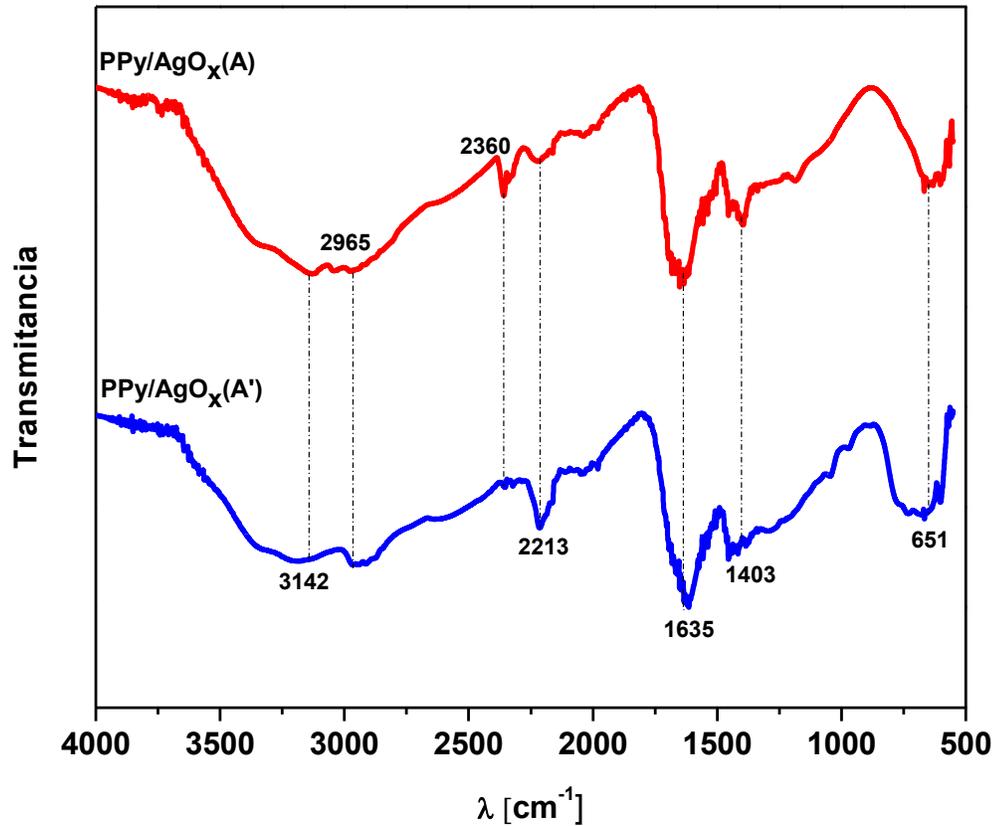


Figura.4.2 Espectros de IR-ATR del compuesto PPy/AgO_x en soluciones ácidas.

4.1.3 Conductividad eléctrica:

La conductividad eléctrica del compuesto PPy/AgO_x se determinó con el comportamiento de la resistencia eléctrica ante un incremento de la temperatura en el intervalo de 25° a 100°C. En los resultados se observa que la variación de la conductividad eléctrica de PPy sin dopar presenta un crecimiento con tendencia casi lineal respecto a la temperatura, logrando un aumento de 2 órdenes de magnitud en dicho rango de estudio, ya que presentó una conductividad de 2.15×10^{-8} S/m a 25°C, al aumentar la temperatura hasta 100°C se



incrementó a 1.49×10^{-6} S/m. Al dopar el polímero con las partículas de AgO_x incrementa la conductividad en dos órdenes de magnitud comparada con el PPy sin dopar. Aunado a esto, se observó que en el rango de 25 a 55°C de temperatura, el comportamiento de la conductividad eléctrica es prácticamente lineal, sin embargo al seguir incrementando la temperatura a más de 55°C , la conductividad eléctrica aumenta abruptamente hasta dos órdenes de magnitud adicionales para posteriormente disminuir a partir de los 90°C ; mostró los valores de 9.5×10^{-7} S/m a 1.2×10^{-4} S/m al incrementar la temperatura en dicho intervalo, observando una conductividad máxima a la temperatura de 82°C con valor de 3.75×10^{-4} S/m. Este comportamiento se le atribuye probablemente a la interacción del PPy con partículas de AgO_x a temperaturas menores a los 90°C , como se observa en la Fig. 4.3. Finalmente, la conductividad eléctrica del PPy se favorece hasta dos órdenes de magnitud en ambos casos PPy/AgO_x (A) y PPy/AgO_x (A') al ser dopada con óxido de plata. Cabe decir que la conductividad también depende de la cantidad de metal que se encuentre impregnada en el PPy.

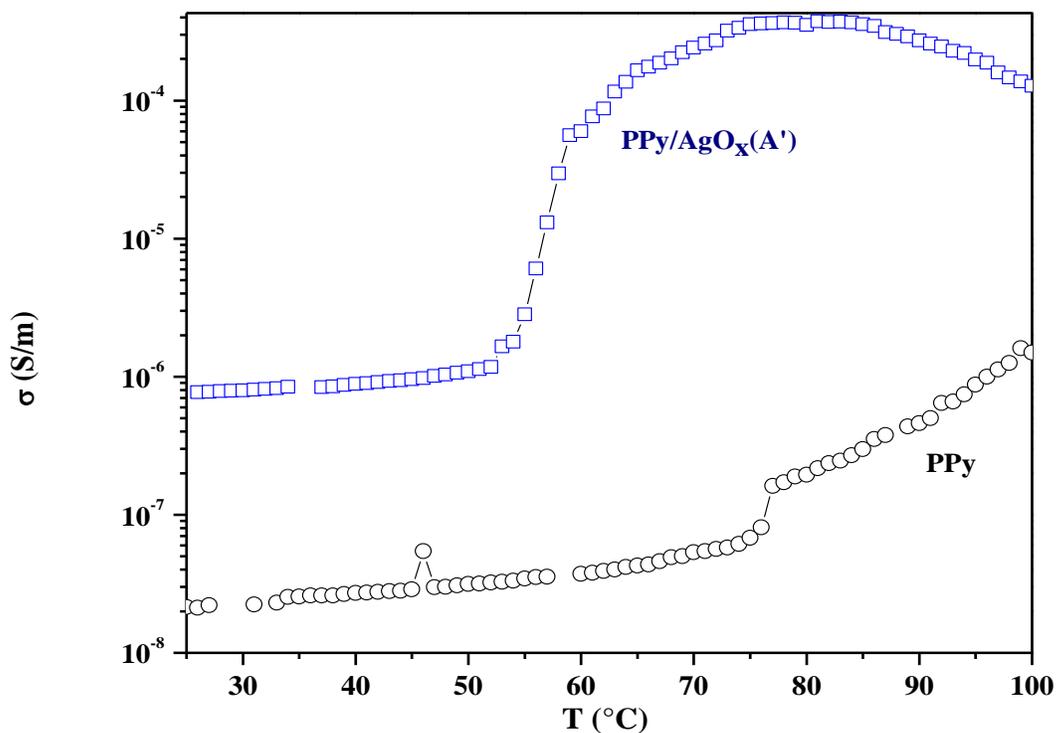


Figura. 4.3 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de AgO_x en soluciones ácidas.



Nota:

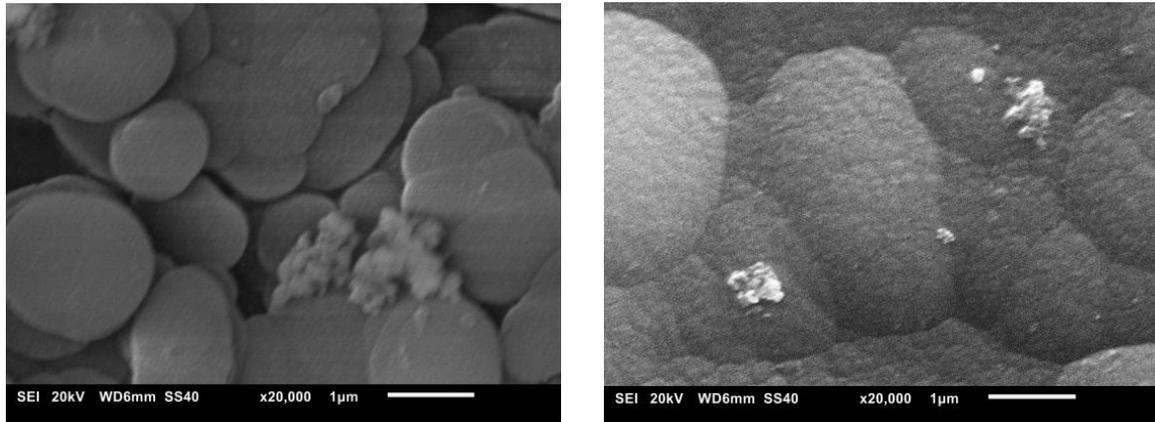
Se representa la nomenclatura de la conductividad eléctrica para todos los compuestos de PPy/AgO_x, PPy/CuO_x y PPy/ZnO_x de la siguiente manera: para el PPy/”Partícula metálica” preparado con soluciones ácidas de NaOH y NaCl, será: A para solución de NaOH ácida y A’ para NaCl ácida [(PPy/”Partícula metálica” (A’)].

4.2 Polipirrol/AgO_x en medio básico:

4.2.1 Análisis morfológico

En la Fig. 4.4 se presenta la morfología del PPy/AgO_x en soluciones básicas de NaCl_(B) y NaOH_(B). En general, se observa la presencia de partículas aglomeradas de diferente diámetro. En la Fig. 4.4(a) se muestra la superficie de PPy/AgO_x en NaCl_(B) donde se observan hojuelas dispersas de superficie lisa que se distribuyen en toda la superficie de PPy. Los diámetros que presentan son de 0.96 a 1.5 μm. También se pueden ver algunos residuos que probablemente sean partículas de plata que no se adhieren a la superficie.

La morfología que mostró PPy/AgO_x en una solución de NaOH_(B) se presenta en la Fig. 4.4 (b). Aquí se observan burbujas aglomeradas de tamaño 2.17 μm. Además sobre ellas se nota el crecimiento de burbujas de un diámetro de 0.23 μm aproximadamente. De manera comparativa es posible decir que las soluciones básicas de NaCl_(B) y NaOH_(B) no favorecen la adherencia de AgO_x debido a que las partículas se encuentran en la superficie.



(a) NaCl_(B)

(b) NaOH_(B)

Figura. 4.4 Morfología comparativa de depósitos de AgO_x en PPy en soluciones básicas 20,000x

4.2.2 Análisis estructural

Los espectros de IR-ATR para los compuestos de PPy/AgO_x en soluciones de NaOH_(B) y NaCl_(B) en medio básico se presentan en la Fig. 4.5. El espectro de color rojo corresponde al compuesto PPy/AgO_x preparado en una solución de NaOH básica [PPy/AgO_x (B)], mientras que el color azul es para PPy/AgO_x en NaCl básica [PPy/AgO_x (B')]. De manera general, se observan las señales de absorción del PPy que se presentó en la Fig. 4.2 para un medio ácido. Se observó la absorción del N-H, =C-H y -C-H- en 3342 cm⁻¹ y 2966 cm⁻¹ [3]. El óxido de plata en medio básico se observó la banda de absorción similar a la que se reporta en un medio ácido, *ver punto 4.1.2* [4,5].

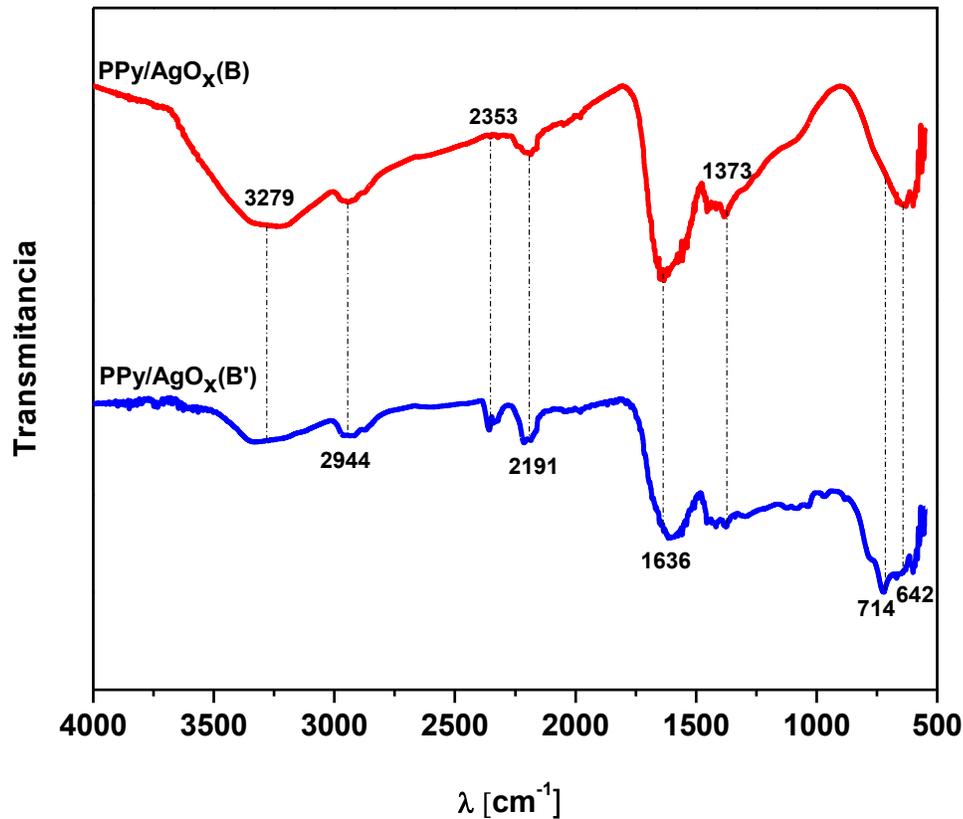


Figura 4.5 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/AgO_x en soluciones básicas.

4.2.3 Conductividad eléctrica:

La conductividad eléctrica en el PPy con depósitos de AgO_x en un medio básico presentó el comportamiento de la figura 4.6. Para PPy/AgO_x (B'). Se observa una conductividad similar a la de PPy, con un incremento de medio orden de magnitud ante los diferentes valores de temperatura. En el caso del PPy/AgO_x (B), para el rango de temperatura de 25 a 55 °C la tendencia de aumento de la conductividad eléctrica es prácticamente lineal, similar a la de PPy, sin embargo, a partir de 55°C, el aumento de la conductividad eléctrica crece más aceleradamente respecto a PPy, subiendo en 2 órdenes de magnitud adicionales a los



valores de PPy. De acuerdo con los resultados, el PPy/AgO_x (B) en medio básico mejora la conductividad eléctrica al aumentar la temperatura, como se observa en la Fig. 4.6. El PPy/AgO_x (B') mostró los valores de 8×10^{-8} S/m a 25°C y 1×10^{-6} S/m a 100°C. Por otro lado, la conductividad para el material PPy/AgO_x (B) fue de 4×10^{-8} S/m y a 100°C de 1.5×10^{-4} S/m al incrementar la temperatura en dicho rango.

Wilson Melgares Camacho y colaboradores encontraron que con depósitos de Ag en nanofibras de PVDF la conductividad eléctrica se mejora hasta un orden de magnitud, lo cual coincide con lo que se reporta en este trabajo [1].

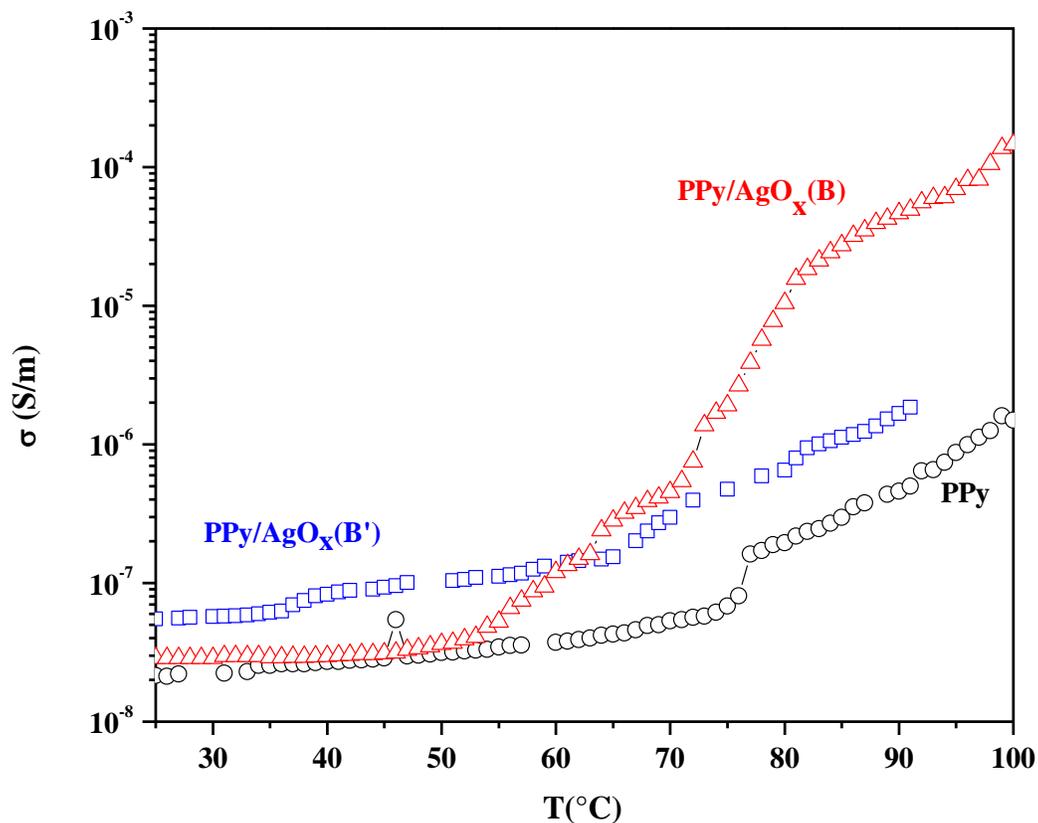


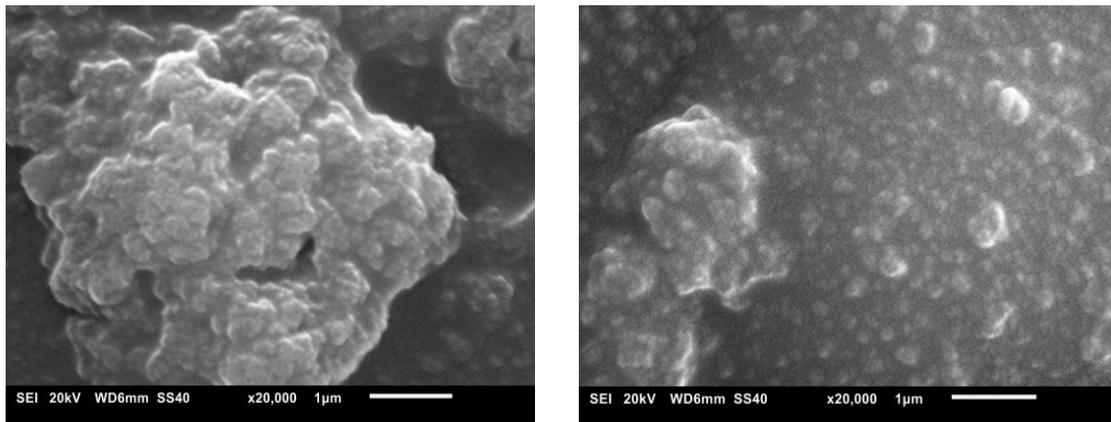
Figura 4.6 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de AgO_x en soluciones básicas



4.3 Polipirrol/ CuO_x en medio ácido

4.3.1 Análisis Morfológico

En la Figura 4.7 se muestra la morfología del PPy/ CuO_x en $\text{NaOH}_{(A)}$ y $\text{NaCl}_{(A)}$. En general, se observa que el $\text{NaCl}_{(A)}$ favorece más la dispersión de partículas de óxido de cobre sobre el PPy comparada con la de $\text{NaOH}_{(A)}$ donde se observa un material más aglomerado. En la Fig. 4.7(a) se observan partículas de CuO_x dispersas sobre la superficie de PPy que presentan un diámetro de $0.20 \mu\text{m}$ aproximadamente. Además, partículas aglomeradas de CuO_x en una zona del sustrato polimérico. Por otro lado, en la Fig. 4.7 (b) con la solución de $\text{NaOH}_{(A)}$ se formaron partículas aglomeradas de crecimiento irregular y con un diámetro de $0.38 \mu\text{m}$. También, se puede notar que sobre unas zonas hay partículas metálicas dispersas en el PPy de aproximadamente $0.23 \mu\text{m}$ de diámetro



(a) $\text{NaCl}_{(A)}$

(b) $\text{NaOH}_{(A)}$

Figura. 4.7 Morfología comparativa de depósitos de CuO_x en PPy en soluciones ácidas a $20,000x$



4.3.2 Análisis estructural

En la Fig. 4.8 se presenta el espectro de IR-ATR para el compuesto de PPy/CuO_x en un medio ácido. El espectro de color rojo corresponde al compuesto PPy/CuO_x preparado en una solución de NaOH ácida [PPy/CuO_x (A)], mientras que el color azul es para PPy/CuO_x en NaCl ácido [PPy/CuO_x (A')]. Se ha reportado en trabajos que sintetizan nanopartículas de óxido de cobre, que la absorción de CuO se encuentra en el rango de 400 a 650 cm⁻¹ pero que probablemente se puede observar un pico adicional en 1383 cm⁻¹. En este trabajo, la absorción Cu-O se observó en 650 cm⁻¹ para medios ácidos de NaOH y NaCl. La diferencia en la banda de absorción se debe al método y condiciones de síntesis [6].

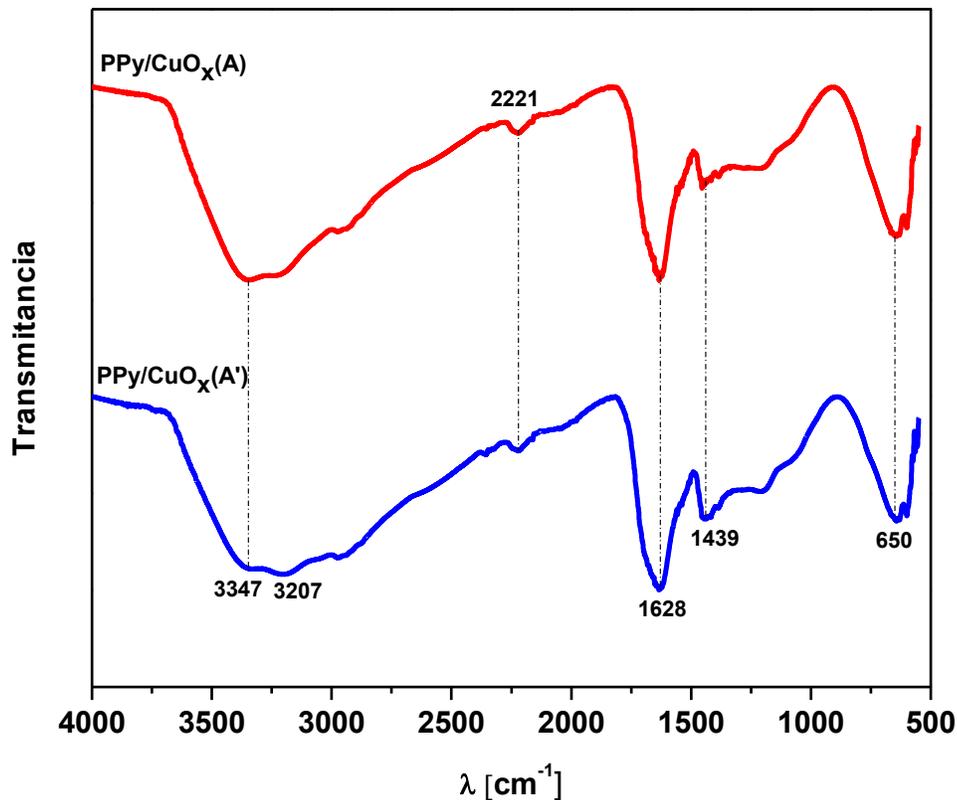


Figura 4.8 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/CuO_x en soluciones ácidas.



4.3.3 Conductividad eléctrica:

En el estudio de la conductividad eléctrica para PPy con depósitos de CuO_x en un medio ácido, se observó que la conductividad eléctrica se favorece comparada con el PPy sin depósitos. De manera general, el polipirrol con depósitos de PPy/ CuO_x (A) aumentó hasta 1 orden de magnitud al incrementar la temperatura. Mientras que para el PPy/ CuO_x (A') fue de 1 orden de magnitud comparado con el PPy sin depósito metálico a temperaturas más bajas. El PPy presentó una conductividad de 2.15×10^{-8} S/m a 25°C , al aumentar la temperatura hasta 100°C se incrementó a 1.49×10^{-6} S/m. En cambio, el PPy/ CuO_x (A') mostró los valores de 5.1×10^{-7} S/m a 5.1×10^{-6} S/m al incrementar la temperatura en dicho rango. Por otro lado, la conductividad para el material PPy/ CuO_x (A) a 25°C fue de 0.5×10^{-7} S/m y a 100°C de 9.5×10^{-6} S/m, observando una conductividad máxima a la temperatura de 82°C con valor de 4.6×10^{-5} S/m como se presenta en la Fig. 4.9.

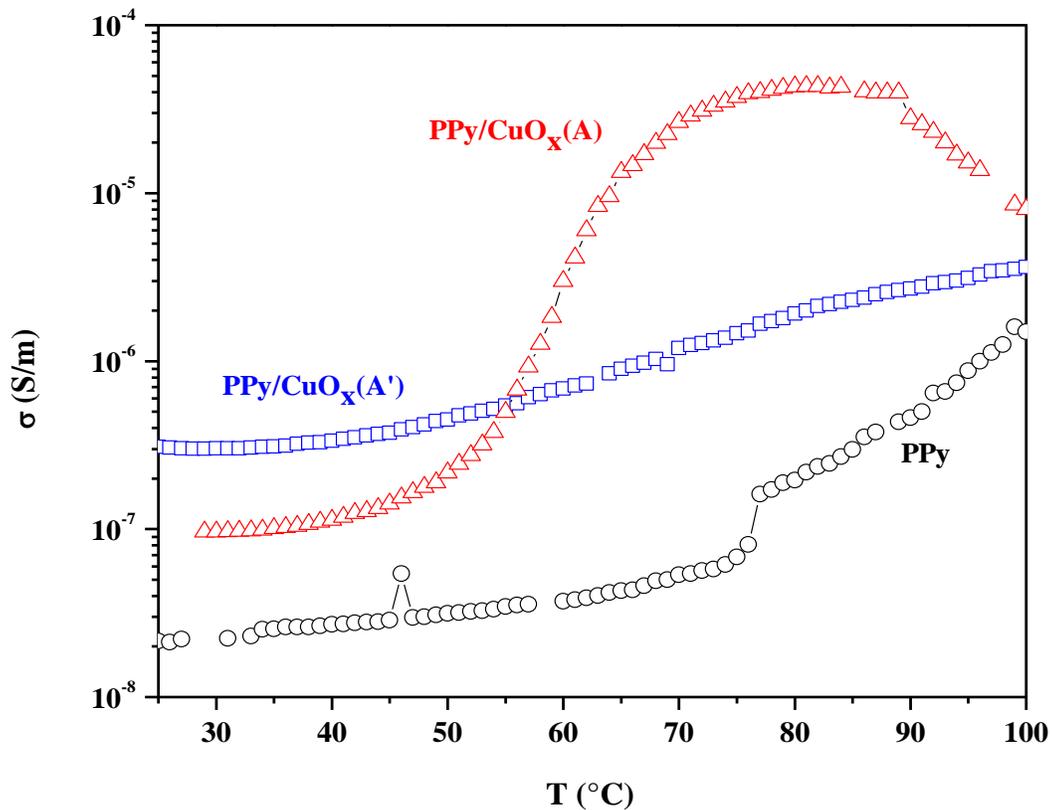


Figura 4.9 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de CuO_x en soluciones ácidas

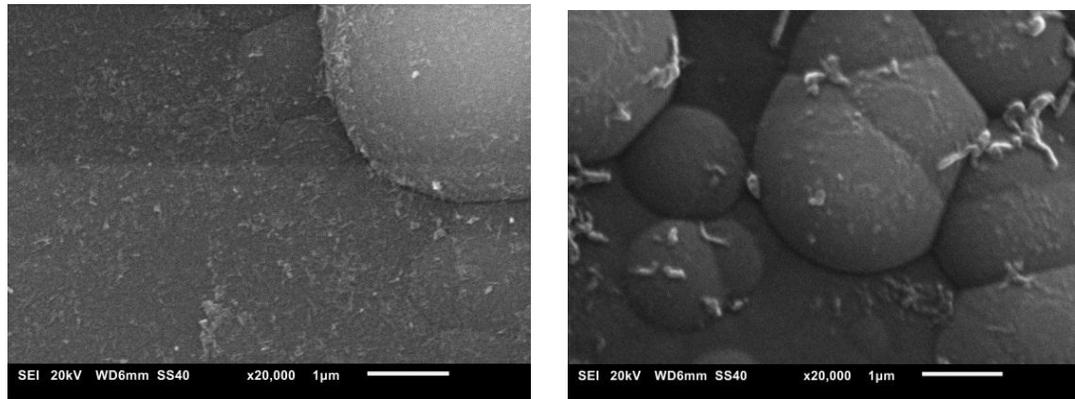
4.4 Polipirrol/ CuO_x en medio básico

4.4.1 Análisis morfológico

En la Figura 4.10 se muestra la morfología del PPy/ CuO_x con $\text{NaCl}_{(B)}$ y $\text{NaOH}_{(B)}$ en medio básico. En general, se observa el crecimiento de burbujas pero sobre la superficie de éstas y la incrustación de partículas dispersas que probablemente sean las CuO_x . En la Fig. 4.10(a) se presenta la superficie de PPy/ CuO_x en la solución de $\text{NaCl}_{(B)}$, se puede notar que sobre la superficie hay depósitos de partículas metálicas en forma de filamentos de $0.081 \mu\text{m}$ de longitud aproximadamente. Para el compuesto PPy/ CuO_x en una solución $\text{NaOH}_{(B)}$ se observó casi el mismo comportamiento pero presentó partículas que no se lograron



incrustar en la superficie, como se observa en la Fig. 4.10(b). Con los resultados que se presentaron, es posible decir que la solución NaOH favorece más el depósito de partículas de cobre y plata en medio ácido.



(a) NaCl_(B)

(b) NaOH_(B)

Figura. 4.10 Morfología comparativa de depósitos de CuO_x en PPy en soluciones básicas a 20,000x

4.4.2 Análisis estructural

Para el compuesto PPy/CuO_x en un medio básico se observó la señal del Cu-O en 658 cm⁻¹ similar al de espectro de medios ácidos, ver Fig. 4.11. [6]. También se ha reportado que partículas Cu-O obtenidas por biosíntesis, la banda de absorción se encuentra en 537 cm⁻¹ [7]. El espectro de color rojo corresponde al compuesto PPy/CuO_x preparado en una solución de NaOH básica [PPy/CuO_x (B)], mientras que el color azul es para PPy/CuO_x en NaCl básica [PPy/AgO_x (B')].

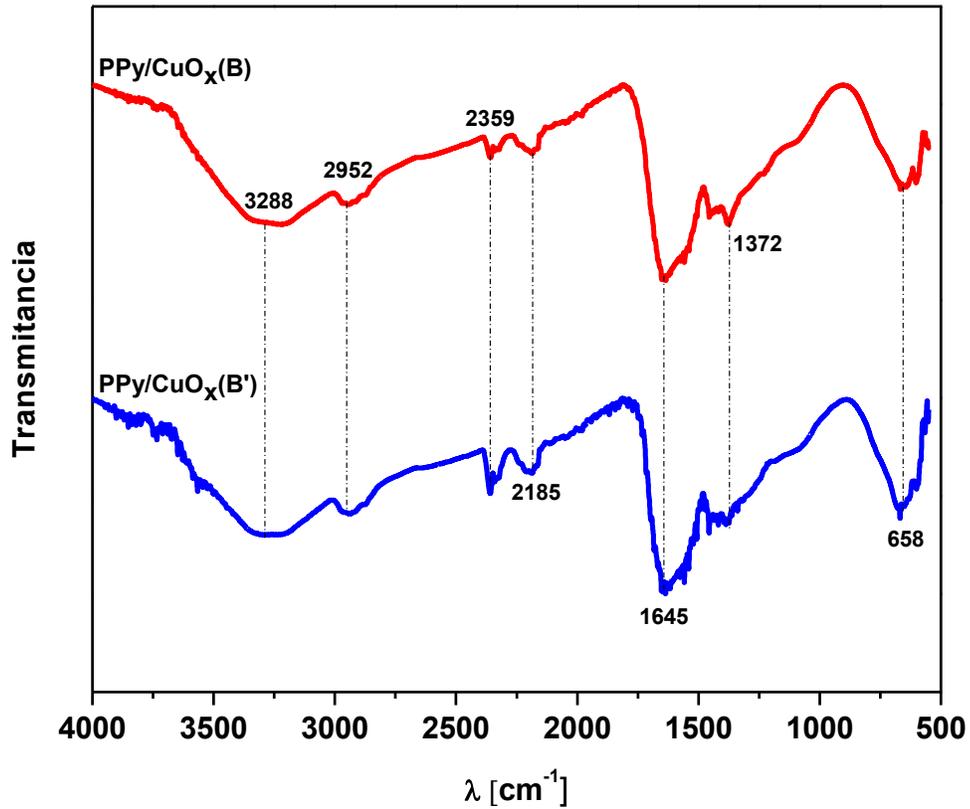


Figura. 4.11 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/CuO_x en soluciones básicas.

4.4.3 Conductividad eléctrica:

La conductividad eléctrica del PPy con depósitos de óxido de cobre en un medio básico aumentó sólo medio orden de magnitud comparado con el PPy sin depósito. El PPy presenta una conductividad a 25°C de 2.15×10^{-8} S/m al incrementar la temperatura a 100°C fue de 1.49×10^{-6} S/m. Mientras que para el PPy/CuO_x (B) los valores fueron de 3×10^{-8} S/m a 7×10^{-6} S/m en dicho rango de temperatura. Por otro lado, la conductividad para el material PPy/CuO_x (B') a 25°C es de 4.5×10^{-8} S/m y a 100°C fue de 8.8×10^{-6} S/m, ver Fig. 4.12. De acuerdo a los resultados que se presentan la conductividad se mejora con la



presencia del NaCl pues se forman canales de conducción entre el polímero y las partículas metálicas, gracias a la solución electrolítica.

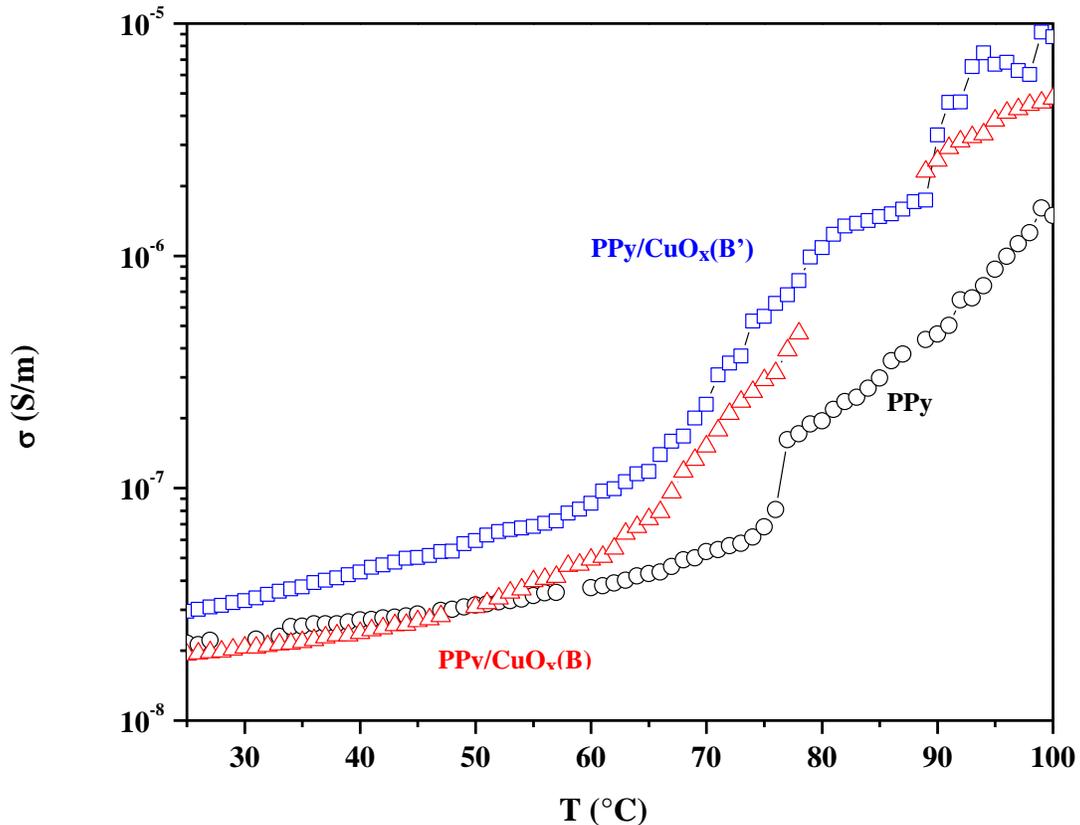


Figura. 4.12 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de CuO_x en soluciones básicas

4.5 Polipirrol/ZnO_x en medio ácido y básico

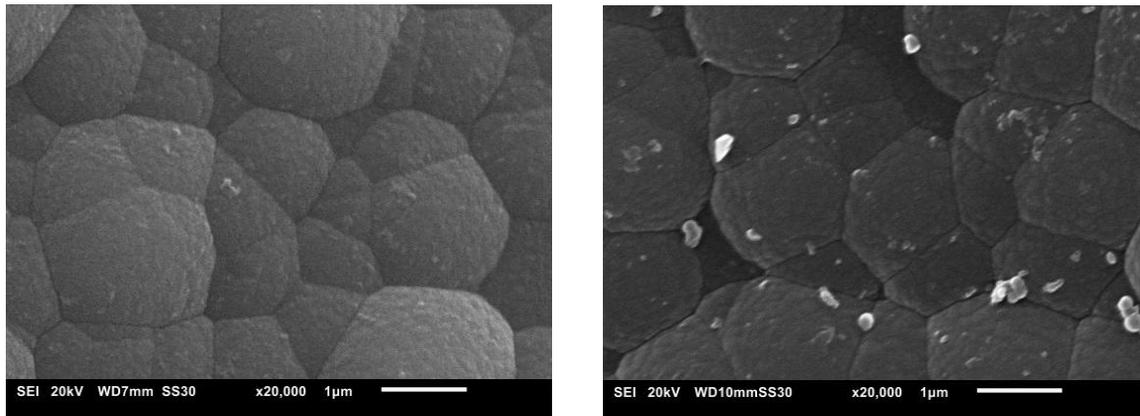
4.5.1 Análisis morfológico

En la Figura 4.13 se muestra la morfología del PPy con depósitos de ZnO_x en una solución ácida y en una solución básica. Ambas micrografías presentan burbujas aglomeradas de diferentes tamaños, además sobre ellas se observan burbujas de menor diámetro. En la figura 4.13 (a) se presenta la morfología de PPy/ZnO_x en una solución ácida, donde se



puede notar una serie de burbujas aglomeradas compactas que se extienden en toda la superficie, con un diámetro de $1.95 \mu\text{m}$ y sobre ellas el crecimiento de burbujas de aproximadamente un diámetro de $0.77 \mu\text{m}$.

En la Figura 4.13(b) se muestra la morfología del PPy /ZnO_x en una solución básica, se puede observar que presenta burbujas aglomeradas con intersticios en la superficie lisa del PPy. El diámetro de las burbujas es de $1.38 \mu\text{m}$, además sobre ella se presenta el crecimiento de burbujas pequeñas con diámetro aproximado de $0.14 \mu\text{m}$. También se puede la acumulación de residuos de Cu en ciertas regiones sobre las burbujas.



(a) Medio ácido

(b) Medio Básico

Figura. 4.13 Morfología comparativa de depósitos de ZnO_x en PPy en soluciones ácidas y básicas a 20,000x

4.5.2 Análisis estructural

El análisis estructural de los compuestos PPy/ZnO_x en un medio ácido y básico se presentan en la Fig. 4.14. El espectro de color azul corresponde al compuesto PPy/ZnO_x preparado en una solución ácida [PPy/ZnO_x (A)], mientras que el color rojo es para PPy/ZnO_x en básico [PPy/ZnO_x (B)]. Se observa una banda de absorción en 671 cm^{-1} que corresponde a la interacción de Zn-O. En otros trabajos se ha reportado que el Zn-O



absorbe en 516, 500 y 490 cm^{-1} [8, 9,10]. Sin embargo, como ya se mencionó en puntos anteriores la banda espectral del Zn-O dependerá de las condiciones de síntesis del óxido. Además es importante que los grupos funcionales que corresponden al PPy se presenten en el espectro de IR, sin embargo solo se notaron pequeños desplazamientos en cuanto a la longitud.

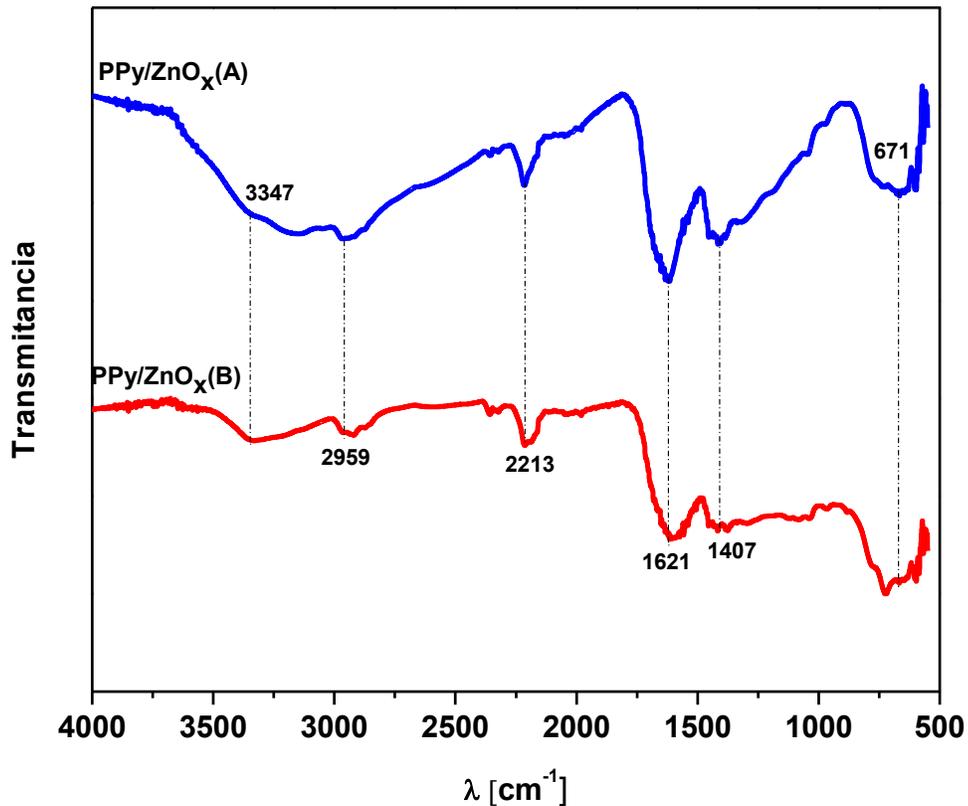


Figura. 4.14 Espectros IR-ATR del compuesto PPy/ ZnO_x en soluciones ácidas y básicas.

4.5.3 Conductividad eléctrica

En la Fig. 4.15 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica de PPy dopado con partículas de ZnO_x . Como ya se ha descrito, PPy presenta un incremento casi lineal en su conductividad eléctrica al aumentar la temperatura de 25 a 100 °C. En este caso, al dopar con Zn, para PPy/ ZnO_x (A) la conductividad eléctrica aumentó 3 órdenes de magnitud



comparada con PPy, manteniendo el comportamiento casi lineal para el rango de temperatura establecido presentando los valores a 25°C de 6.1×10^{-6} S/m y a 100°C de 5.3×10^{-3} S/m. Contrariamente, para PPy/ZnO_x(B) la conductividad eléctrica no presenta una variación para el rango de temperatura de estudio y se mantiene prácticamente constante llegando a ser inferior en 2 órdenes de magnitud respecto a PPy a un valor de 100°C de temperatura; presenta los valores a 25°C de 2×10^{-6} y a 100°C de 3×10^{-8} . La conductividad se mejora con un pH ácido pues se forman canales de conducción entre el polímero debido a la conjugación de enlaces. Sin embargo, con un pH básico la conductividad disminuye debido a que sin la sustancia ácida no presentó la conjugación de enlaces, además posiblemente la impregnación de las partículas sobre el PPy no se llevó a cabo y el material se vio modificado en su estructura gracias al método de síntesis utilizado.

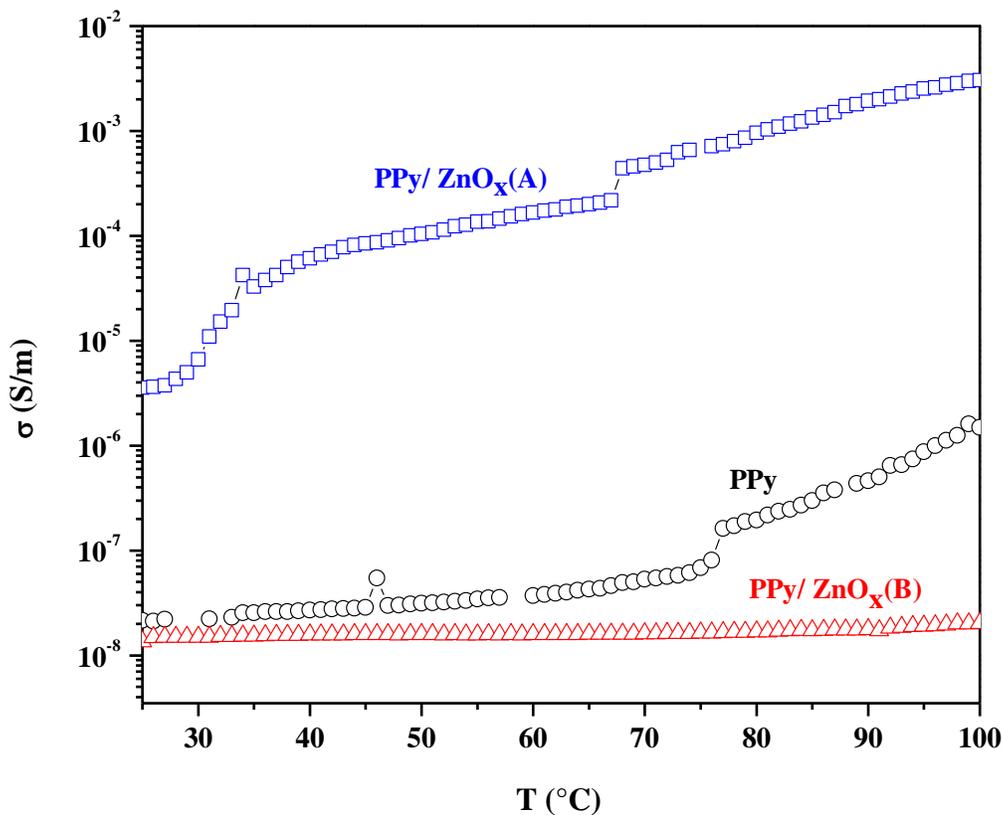


Figura. 4.15 Conductividad Eléctrica del PPy con depósitos de ZnO_x en soluciones ácidas y básicas.



En los compuestos tratados con soluciones ácidas, se observaron superficies aglomeradas con depósitos de óxidos metálicos. Mientras que en los espectros de IR-ATR se encontraron grupos funcionales que corresponden al polipirrol y a la absorción de las partículas metálicas de AgO_x , CuO_x y ZnO_x . Al comparar los resultados de la conductividad eléctrica de cada uno de los compuestos se observó que en soluciones ácidas la resistencia eléctrica es menor y se vio reflejada en un incremento en la conductividad eléctrica de hasta una orden de magnitud con CuO_x , dos órdenes de magnitud con AgO_x y tres órdenes de magnitud con ZnO_x , comparada con el PPy sin dopar, como se había mencionado la conductividad depende de la cantidad de metal que esté impregnada en el PPy; el análisis elemental mostró la cantidad de óxidos metálicos que se impregno en el polímero PPy, sin embargo esta información no se colocó en el trabajo de investigación. Además de la influencia del método de síntesis del PPy la cual fue por “polimerización por plasma” ya que se tiene poco control sobre sus características moleculares debido a las reacciones automáticas de terminación y transferencia de cadena; se incrementa el número de arreglos que pueden generar entre ellos, como resultado se tienen polímeros aleatorios en su orientación de ramificaciones y con diferentes grados de entrecruzamiento.

Tabla 4.1 Resultados de conductividad.

PPy		Conductividad: 1.49×10^{-6} S/m		
Medio	Ácido		Básico	
Material/Solución	NaOH	NaCl	NaOH	NaCl
PPy/ AgO_x	x	3.75×10^{-4} S/m	1.5×10^{-4} S/m	1.0×10^{-6} S/m
PPy/ CuO_x	4.6×10^{-5} S/m	5.1×10^{-6} S/m	7.0×10^{-6} S/m	9.3×10^{-6} S/m
PPy/ ZnO_x	5.3×10^{-3} S/m		3.0×10^{-8} S/m	



Referencias

- [1] W. Melgares Camacho, E. San Martín Martínez, A. Cruz Orea. Propiedades Eléctricas y Térmicas de Nanofibras Poliméricas Incorporadas con Nanopartículas de Plata, Instituto Politécnico Nacional, pp. 1-97, (2017).
- [2] A. García Alcócer “Estudio experimental y teórico de la conductividad eléctrica de soluciones ácidas de Níquel y Zinc”, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile, pp. 1-148, (2007).
- [3] G.J. Cruz, M.G. Olayo , O.G. López, L.M. Gómez, J. Morales, R. Olayo Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma, Polymer 51, pp. 4314-4318, (2010).
- [4] N. L. Yong, A. Ahmad, A. W. Mohammad, Synthesis and Characterization of Silver Oxide Nanoparticles by a Novel Method, International Journal of Scientific and Engineering Research, Volume 4, Issue 5, pp.155-158, (2013).
- [5] Rahman M.M., Khan S.B., Asiri A.M. and Al-Sehemi A.G. Chemical sensor development based on polycrystalline gold electrode embedded low-dimensional Ag₂O nanoparticles, Electrochimica Acta, 112, pp. 422-430, (2013).
- [6] Ved Prakash, R.K Diwan, U.K. Niyogi, Characterization of synthesized copper oxide nanopowders and their in nano fluids for enhancement of thermal conductivity, Indian Journal of pure & Applied Physics, Vol. 53, pp. 753-758, (2015).
- [7] P. Kumar Singh, P. Kumar, M. Hussain, A. Kumar Das, G. Chandra Nayak, Synthesis and characterization of CuO nanoparticles using strong base electrolyte through electrochemical discharge process, Bull. Mater. Sci., Vol. 39, No. 2, pp. 469–478, (2016).



- [8] A. El.Shafei, A. Abou-Okeil, ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric, *Carbohydrate Polymers* 83, pp. 920–925, (2011).
- [9] N. Vigneshwaran, S. Kumar, A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, V. Prasad, *Nanotechnology* 17, pp. 5087, (2006).
- [10] V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, and M. Driess, Zinc Oxide Nanoparticles with defects *Advanced Functional Materials* 15, 12, pp. 1945-1954, (2003).
- [11] S. L. Moreno Cavero, Tesis: Efecto de la temperatura de recocido en la estructura cristalina, absorbancia óptica y morfología de películas delgadas de óxido de cobalto y óxido de zinc, Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Perú, pp. 1-77 ,(2018).
- [12] D. S. Murali, S. Kumar, R. J. Choudhary, A. D. Wadikar, M. K. Jain, and A. Subrahmanyam, Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: An optical and electrical property, *AIP advances*, pp 1-5, (2015).
- [13] M. A. Mushsien, H. H. Hamdan, Preparation and chacterization of p-Ag₂O/n-Si Heterojunction devices produced by rapid thermal oxidation, *Energy Procedia*, pp. 300-311, (2012).



Capítulo 5

Conclusiones

- En el análisis morfológico se observó mayor homogeneidad en el crecimiento de partículas y burbujas provenientes de polímero de medidas entre $1.95\mu\text{m}$ a $0.20\mu\text{m}$ en la superficie del polipirrol a un pH ácido.
- El análisis estructural por espectroscopía infrarroja reportó las bandas de absorción de los óxidos de cobre, plata y zinc en la región de 800 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Los enlaces de -C-C-, -C=C- y -N-H- corresponden a la película polimérica de polipirrol.
- Los compuestos de PPy/AgOx con un pH ácido y básico sintetizados en una solución de NaOH aumentaron la conductividad eléctrica hasta 2 órdenes de magnitud (en medio ácido fue a 82°C de $3.75 \times 10^{-4}\text{ S/m}$ y en medio básico a 100°C de $1.6 \times 10^{-4}\text{ S/m}$) comparado con el PPy sin partículas metálicas.
- Los compuestos de PPy/AgOx con un pH ácido y básico sintetizados en una solución NaCl aumentaron la conductividad eléctrica casi 1 orden de magnitud ($1.0 \times 10^{-6}\text{ S/m}$) comparado con el PPy sin partículas metálicas.
- Para PPy/CuOx sintetizado en una solución NaCl y NaOH con un pH ácido aumentó hasta 1 orden de magnitud alcanzando un máximo para NaOH a 82°C de $4.6 \times 10^{-5}\text{ S/m}$, mientras que en medio básico y fue de aproximadamente medio orden de magnitud alcanzando un máximo para NaOH a 99°C de $9.3 \times 10^{-6}\text{ S/m}$.



- El compuesto de PPy/ZnOx en medio ácido incremento su conductividad hasta 3 órdenes de magnitud a 100 °C de 5.3×10^{-3} S/m comparado con el PPy sin partículas metálicas el cual presenta a 100°C una conductividad de 1.49×10^{-6} S/m.

Con los resultados obtenidos se concluye y se comprueba la hipótesis planteada, ya que la conductividad eléctrica del polipirrol aumentó con las partículas metálicas hasta 2 órdenes de magnitud y se vio favorecida a pH=5.