



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ingeniería

*“Síntesis y caracterización opto-electrónica de compuestos híbridos de polipirrol con partículas de carbonato de bario”*

**Tesis**

*Para obtener el grado de*

*Ingeniero en Sistemas Energéticos Sustentables*

Presenta:

*Erwin Alejandro González Beltrán*

Asesor

*Dra. Elena Colín Orozco*

Co-asesor

*Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz*

Toluca de Lerdo, Estado de México, Febrero, 2018





## Índice

Resumen .....	i
Abstract .....	ii
Introducción.....	iii
Planteamiento del Problema .....	iv
Justificación.....	iv
Objetivo general. ....	v
Objetivos específicos. ....	v
Hipótesis.....	v
<b>Capítulo 1 Marco Teórico.....</b>	<b>1</b>
Introducción.....	2
1.1 Polímeros Semiconductores .....	2
1.2 Teoría de Bandas.....	3
1.3 Dopaje.....	4
1.3 Polipirrol .....	5
1.3.1 Polimerización por plasma.....	7
1.3.2 Propiedades eléctricas.....	9
1.4 Carbonato de bario.. ....	11
1.4.1 Síntesis por reducción química.....	12
Referencias .....	14
<b>Capítulo 2 Desarrollo Experimental.....</b>	<b>18</b>
2.1 Reactivos y Material:.....	19
2.1.1 Síntesis de filamentos de BaCO <sub>x</sub> : .....	19
2.1.2 Síntesis de Polipirrol: .....	20
2.1.3 Compuesto híbrido de PPy/BaCO <sub>x</sub> .....	20
2.2 Síntesis de filamentos de Carbonato de Bario .....	21
2.3 Síntesis de Polipirrol dopado con Yodo .....	22
2.4 Compuesto híbrido de BaCO <sub>x</sub> sobre PPy/I .....	24
2.5 Análisis de los materiales.....	25
2.5.1 Morfología.....	25
2.5.2 Análisis y mapeo elemental .....	26



2.5.3 Estructura química de los materiales .....	27
2.5.4 Absorción electromagnética.....	27
2.5.4.1 Energías de activación.....	28
2.5.5 Absorción y reflexión.....	29
2.5.6 Conductividad Eléctrica .....	29
2. Referencias.....	34
<b>Capítulo 3 Resultados y discusión .....</b>	<b>36</b>
3.1 Partículas de BaCO <sub>x</sub> .....	37
3.1.1 Análisis Morfológico .....	37
3. 1. 1. 2. Análisis Elemental.....	41
3.2. Película de PPy/I.....	42
3.2.1 Análisis morfológico .....	42
3.1.2.1 Análisis elemental. ....	43
3. 3 Compuestos híbridos PPy/I- BaCO <sub>x</sub> .....	44
3. 3. 1 Análisis morfológico .....	44
3. 3. 2 Análisis elemental .....	48
3.3.3 Mapeo elemental .....	50
3.4 Análisis estructural .....	55
3.5 Absorción electromagnética .....	58
3. 6 Absorción y reflexión.....	62
3. 6. 1 BaCO <sub>x</sub> S/C .....	62
3. 6. 2 BaCO <sub>x</sub> 100°C .....	64
3. 6. 3 Película de PPy/I.....	65
3. 6. 4 PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Agua.....	66
3. 6. 5 PPy/I BaCO <sub>x</sub> 100°C-Agua .....	67
3. 6. 6 PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Acetona .....	69
3. 6. 7 PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Acetona .....	70
3.7 Conductividad eléctrica .....	71
3. Referencias .....	75
<b>Capítulo 4 Conclusiones.....</b>	<b>77</b>
Conclusiones.....	78



## Índice de figuras.

Figura 1.1 Esquema de teoría de bandas.....	3
Figura 1.2 Estructura del pirrol.....	5
Figura 1.3 Representación de una cadena lineal de PPy.....	6
Figura 1.4 Representación de una cadena entrecruzada de PPy.....	8
Figura 1.5 Representación esquemática del BaCO <sub>3</sub> .....	11
Figura 1.6 Representación esquemática tipo cristal del BaCO <sub>3</sub> .....	12
Figura 2.1. Diagrama del arreglo experimental de síntesis de filamentos de BaCO <sub>x</sub> .....	22
Figura 2.2 Diagrama del reactor tubular para la síntesis de PPy/I.....	23
Figura 2.3. Diagrama de la formación del compuesto PPy/I-BaCO <sub>x</sub> .....	24
Figura 2.4 a) Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad, b) Variación de la conductividad en función de la temperatura.....	30
Figura 2.5. Dispositivo de electrodos paralelos para medir resistencia eléctrica...	32
Figura 3.1 Morfología de BaCO <sub>x</sub> .....	38
Figura 3. 2 Distribución de tamaño de partícula de BaCO <sub>x</sub> .....	39
Figura 3.3 Distribución de la longitud de los filamentos de BaCO <sub>x</sub> .....	40
Figura 3.4. Morfología de la película de PPy/I 80 W.....	43
Figura 3.5 Análisis morfológico de los compuestos híbrido formados con acetona.....	45
Figura 3.6 Análisis morfológico de los compuestos híbrido formados con agua.....	47



Figura 3.7 Mapeos elementales de los compuestos híbridos de PPy/I-BaCO <sub>x</sub> .....	54
Figura 3.8 Espectros de infrarrojos de los materiales de estudio.....	57
Figura 3.9 Espectros de absorción electromagnética de los materiales de estudio.....	59
Figura 3.10 Energías de activación de los materiales.....	61
Figura 3.11 Filamentos BaCO <sub>x</sub> S/C.....	63
Figura 3.12 Filamentos BaCO <sub>x</sub> 100°C.....	64
Figura 3.13 Película de PPy/I iluminada con diferentes longitudes de onda.....	65
Figura 3.14 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO <sub>x</sub> -Agua.....	66
Figura 3.15 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Agua.....	68
Figura 3.16 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO <sub>x</sub> -Acetona.....	69
Figura 3.17 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Acetona.....	70
Figura 3.18 Conductividad eléctrica de los materiales.....	73
Figura 3.19 Energías de activación de conducción de los materiales.....	74



## Índice de tablas.

Tabla 3.1 Análisis elemental de los filamentos de $\text{BaCO}_x$ .....	41
Tabla 3.2 Relación atómica de los filamentos de $\text{BaCO}_x$ .....	42
Tabla 3.3 Análisis elemental y relaciones atómicas de la película de PPy/I.....	44
Tabla 3. 4 Análisis elemental de los compuestos de PPy/I- $\text{BaCO}_x$ .....	48
Tabla 3.5 Relaciones atómicas de los compuestos de PPy/I- $\text{BaCO}_x$ .....	49



## Resumen

En este trabajo se estudió el comportamiento eléctrico y óptico de compuestos híbridos de polipirrol dopado con yodo (PPy/I) con partículas de carbonato de bario ( $\text{BaCO}_x$ ). El PPy/I se sintetizó por plasma en forma de película delgada aplicando descargas de resplandor a 13.56 MHz, 0.6 mbar, a 80 W y tiempo de reacción de 240 min. Las partículas de  $\text{BaCO}_x$  se sintetizaron por reducción química con morfología filamentaria desordenada, cuyos filamentos se ordenaron con calcinaciones a 100°C. Los compuestos de PPy/I- $\text{BaCO}_x$  se formaron por criofilización utilizando agua y acetona como solventes. El compuesto criofilizado con agua presentó morfología porosa con partículas de  $\text{BaCO}_x$  dentro de los poros de la película de PPy/I. El compuesto formado con acetona mostró superficie rugosa probablemente provocada por la interacción de la fracción soluble del PPy/I y el  $\text{BaCO}_x$ . Con el análisis estructural se observaron bandas de absorción de los grupos C-H,  $\approx\text{C}\approx$ , C=C, C=O,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  C-H, C-O, C-H, N-H que corresponden al polímero. Las bandas de absorción de los grupos C-O y Ba-O del  $\text{BaCO}_x$  se observaron en el intervalo 500-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Los compuestos híbridos presentaron disminución en la intensidad de los grupos  $\approx\text{C}\approx$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  y C-H y absorción muy intensa en la zona UV 200-350 nm que los elementos por separado no presentan. Las energías de activación electrónica ( $E_{ar}$ ) para el proceso de absorción electromagnética se calcularon utilizando las ecuaciones de Arrhenius y Planck. La  $E_{ar}$  de absorción óptica se encuentran entre 0.82 y 3.90 eV en la zona UV. La conductividad eléctrica de los compuestos híbridos se evaluó en función de la temperatura en el intervalo 30°-100° C. La conductividad eléctrica de los materiales se encuentra en el intervalo  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  S/m, que sugiere que los materiales se comportan como semiconductores. La  $E_{ae}$  de transferencia de cargas eléctricas está en el intervalo 0.17-1.34 eV. Todas estas variables sugieren que los compuestos híbridos formados en este trabajo pueden absorber energía electromagnética de diferentes orígenes que pudieran aplicarse en procesos foto-activados, absorción solar, biomateriales sensibles a la radiación electromagnética, etc.



## Abstract

In this work, the electrical and optical behavior of hybrid compounds of polypyrrole doped with Iodine (PPy/I) with barium carbonate ( $\text{BaCO}_x$ ) particles were studied. PPy/I was synthesized by plasma polymerization with morphology of thin films, the electric discharges were applied at 13.56 MHz, 0.6 mbar, at 80 W with reaction time of 240 min. The  $\text{BaCO}_x$  particles were synthesized by chemical reduction with a disordered filamentary morphology, whose filaments were ordered with calcination at  $100^\circ\text{C}$ . PPy/I- $\text{BaCO}_x$  compounds were formed by cryophilization using water and acetone as solvents. The cryophilized compound with water showed a porous morphology with  $\text{BaCO}_x$  particles inside the PPy/I substrates. The compound formed with acetone showed a rough surface, probably caused by the PPy/I and  $\text{BaCO}_x$  soluble fractions interaction. Structural analyses exhibited absorption bands of C-H,  $\approx\text{C}\approx$ , C=C, C=O,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , C-H, C-O, C-H, N-H groups of the polymer. The absorption bands of the  $\text{BaCO}_x$  groups, C-O and Ba-O, were observed in the  $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  range.

The hybrid compounds showed a decrease in the intensity of  $\approx\text{C}\approx$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  and C-H groups and a very intense absorption in the UV zone, 200-350 nm, that the individual elements do not show. Electronic activation energies ( $E_{ar}$ ) for the electromagnetic absorption process were calculated using the Arrhenius and Planck equations. Optical absorption  $E_{ar}$  was between 20.18 and 21.31 eV. The electrical conductivity of the hybrid compounds was evaluated as a function of temperature in the  $30^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$  range, and was calculated in the range  $10^{-9}\text{-}10^{-7}$  S/m interval, which suggests that the materials have a semiconductor behavior.  $E_{ae}$  of the charge transfer was in the range of 0.17-1.34 eV range. All these variables suggest that the hybrid compounds synthesized in this work can absorb electromagnetic energy from different sources that could be applied in photo-activated processes, solar absorption, biomaterials sensitive to electromagnetic radiation, etc.



## Introducción

La conjugación de propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y ópticas entre partículas de óxidos metálicos con sustratos poliméricos tiene mucha importancia debido a que se pueden diseñar materiales que favorecen los procesos de transferencia de cargas eléctricas y la absorción electromagnética que los elementos individuales no presentan. Bajo este contexto, el objetivo de este trabajo consiste en obtener compuestos híbridos de PPy/I con partículas de  $\text{BaCO}_x$  para estudiar su comportamiento opto-electrónico.

El trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se abordan los fundamentos teóricos sobre polímeros semiconductores, las propiedades eléctricas del Polipirrol sintetizado por plasma y las características químicas del carbonato de bario. Posteriormente, en el capítulo 2 se mencionan las condiciones de síntesis por plasma de PPy/I y de  $\text{BaCO}_x$  por sol-gel, y del proceso de criolifilización que se utilizó para formar el compuesto híbrido PPy/ $\text{BaCO}_x$ . Una vez obtenido el material híbrido, se estudiaron sus propiedades por diferentes técnicas analíticas cuyo principio de operación se menciona en este capítulo. En el capítulo 3, se presenta la discusión y el análisis de la caracterización morfológica, eléctrica, estructural y óptica. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones más importantes que se obtuvieron en este trabajo.



## Planteamiento del Problema

La conductividad eléctrica del polipirrol (PPy) aumenta drásticamente cuando se agregan a su estructura agentes dopantes como yodo y cloro en proporciones másicas reducidas. El problema que se plantea en este trabajo es estudiar cómo se modifican las características eléctricas y ópticas del PPy cuando se agregan partículas inorgánicas como Carbonato de Bario en bajas concentraciones. La combinación de propiedades de compuestos poliméricos con partículas inorgánicas podría mejorar la absorción de radiación solar donde la interacción polímero-partícula juega un papel muy importante.

## Justificación

El depósito o la adherencia de partículas metálicas en la superficie requieren de un estudio exhaustivo acerca de la interacción eléctrica y óptica que ocurre entre el PPy con partículas alcalinas como el Bario, ya que pueden formar sales u óxidos neutros lo que afectaría su comportamiento químico y eléctrico. De acuerdo a lo anterior, se propone sintetizar y caracterizar el comportamiento eléctrico y óptico del compuesto híbrido PPy-I/BaCO<sub>x</sub> para aplicaciones fotovoltaicas con diferentes técnicas de análisis.



## Objetivo general.

Sintetizar y Caracterizar opto-electrónicamente compuestos híbridos de Polipirrol con partículas de Carbonato de Bario.

## Objetivos específicos.

- Sintetizar los filamentos de  $BaCO_x$  considerando las variables de concentración, temperatura y tiempo.
- Calcinar las partículas de  $BaCO_x$  a diferentes temperaturas y un tiempo a constante.
- Sintetizar PPy dopado con yodo por plasma
- Liofilizar el polímero con nitrógeno líquido para inducir la formación de poros e insertar las partículas de  $BaCO_x$  en el sustrato polimérico
- Estudiar la morfología del  $BaCO_x$ , PPy/I y el compuesto PPy/I- $BaCO_x$  y su estructura química.
- Analizar la absorción electromagnética, las propiedades fotosensibles y la conductividad eléctrica volumétrica en función de la temperatura de los materiales

## Hipótesis

La conjugación de propiedades entre partículas de carbonato de Bario con Polipirrol presenta mejores propiedades eléctricas y ópticas que los componentes individuales.



# *Capítulo 1*

## *Marco Teórico*



# Capítulo 1

## Introducción

Los polímeros semiconductores son materiales que presentan buenas propiedades eléctricas, comparadas con los semiconductores tradicionales [1]. Esta nueva clase de materiales fue reconocida por primera vez por Shirikawa y colaboradores en 1977 [2], cuando se descubre que el poliacetileno dopado con bromo, cloro o yodo incrementa su transferencia de cargas, alcanzando conductividades hasta de  $10^5$  S/m [3].

Entre las estrategias para mejorar las propiedades eléctricas de los polímeros semiconductores se encuentra la elección del método y condiciones de síntesis, o el dopaje con diferentes agentes químicos, lo cual permite incrementar en varios órdenes de magnitud la conductividad eléctrica de estos materiales [4]. Dentro de los polímeros más estudiados se encuentran el Polipirrol (PPy), Polianilina (PAN), Poliacetileno (PA), y Politiofeno (PTh) [3], que se han utilizado en la fabricación de detectores químicos, baterías, biosensores, celdas solares, etc. [5]. Por lo que en los siguientes párrafos se abarcarán los aspectos más importantes y generales de los polímeros semiconductores, dándole más importancia al PPy, que es el que se estudia en este trabajo.

### 1.1 Polímeros Semiconductores

Los polímeros semiconductores son estructuras conjugadas compuestas de enlaces alternados simples y dobles entre átomos de carbono [6]. En este tipo de arreglos, cada átomo de carbono tiene un orbital  $\pi$  medio lleno para la vinculación con otros enlaces, por lo tanto, los enlaces dobles se pueden representar con un enlace  $\pi$ , mientras que los simples con un enlace  $\sigma$ , extendidos a lo largo de la cadena del polímero. La deslocalización de los electrones  $\pi$  permite que un electrón situado en uno de estos niveles electrónicos tenga una gran libertad de movimiento en el polímero [6].

## 1.2 Teoría de Bandas

Las propiedades y clasificación eléctrica de los materiales inorgánicos usualmente se explican con la teoría de bandas, sin embargo este concepto también se puede aplicar para a los conductores orgánicos. En este modelo existen dos bandas energéticas, la banda de valencia (BV) con un mayor grado de ocupación de electrones y la banda de conducción (BC) parcialmente vacía. La diferencia energética entre estas bandas se denomina  $E_g$  [7].

Dependiendo de la facilidad de movilidad de los electrones ( $e^-$ ) entre las bandas, los materiales se pueden clasificar en: Conductores donde las bandas de conducción y valencia están parcialmente llenas, además no existe separación entre ellas, permitiendo el fácil flujo de electrones. Por otra parte, los semiconductores tienen una  $E_g$  relativamente pequeña, por lo que la movilidad de los electrones de una banda a otra puede inducirse por medio de excitación térmica, mecánica o electromagnética. Los aislantes tienen una  $E_g$  muy grande, lo que impide el salto de los electrones entre bandas [8], véase la Figura 1.1:

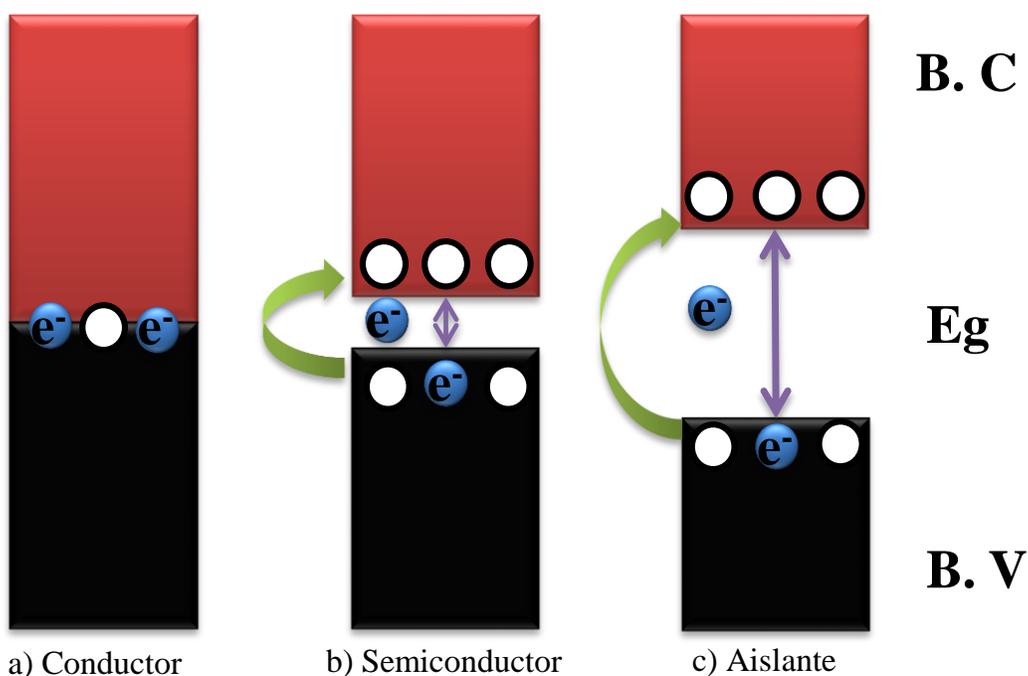


Figura 1.1 Esquema de teoría de bandas.

Fuente: Elaboración Propia



Los polímeros convencionales suelen tener una gran  $E_g$ , lo que impide que los electrones se muevan de una banda a otra, por lo que son considerados buenos aislantes. Mientras que en los semiconductores orgánicos existe una elevada conjugación de los electrones  $\pi$ , permitiendo movilidad electrónica entre bandas y que este tipo de materiales se puedan comportar como conductores o aislantes dependiendo de la magnitud de  $E_g$ .

Esta suposición se puede apoyar de la teoría del orbital molecular para tratar de explicar mejor el comportamiento eléctrico de los polímeros semiconductores. En esta hipótesis enfocada a los semiconductores orgánicos, dos orbitales  $p$  de diferentes átomos de C se unen para formar dos nuevos orbitales moleculares. Uno de los orbitales recién formados es llamado orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y otro es llamado orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO). Por lo que banda de energía HOMO en este caso, sería la banda de valencia, mientras LUMO sería de conducción, y la brecha entre ambos sería la energía de activación para que los electrones se muevan de una banda a otra,  $E_g$  [7,9].

### 1.3 Dopaje

La movilidad de las cargas libres en la estructura de los polímeros semiconductores puede ser facilitada si se le agregan agentes oxidantes o reductores en pequeñas concentraciones que alteren la distribución de electrones en el material. Este proceso se conoce como dopaje. Con la oxidación o dopaje tipo-p se retiran electrones generando “huecos”, por lo que la molécula queda cargada positivamente en contraste con la reducción o dopaje-n, donde se le agregan electrones y la molécula queda cargada negativamente, lo que provoca cambios en la estructura conjugada del polímero [10].

Estos cambios en la cadena polimérica generan la aparición de estados energéticos intermedios dentro de la brecha de energía de la banda de conducción y la de

valencia que facilita aún más la movilidad de los electrones. Con la oxidación se genera un estado aceptor de electrones de la banda de valencia y con el dopaje n se crea un estado donador de electrones hacia la banda de conducción. Los estados energéticos intermedios reciben el nombre de polarones y bipolarones [11]. Generalmente en los polímeros semiconductores se utiliza un dopaje tipo n. Para generar este tipo de polímeros se han utilizado agentes oxidantes como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , e  $\text{I}_2$ .

### 1.3 Polipirrol

El polipirrol es un polímero conductor heterocíclico formado a partir de la polimerización del pirrol, cuyo anillo aromático está compuesto por cuatro átomos de carbono y un nitrógeno rodeado por hidrógenos, ver Figura 1.2

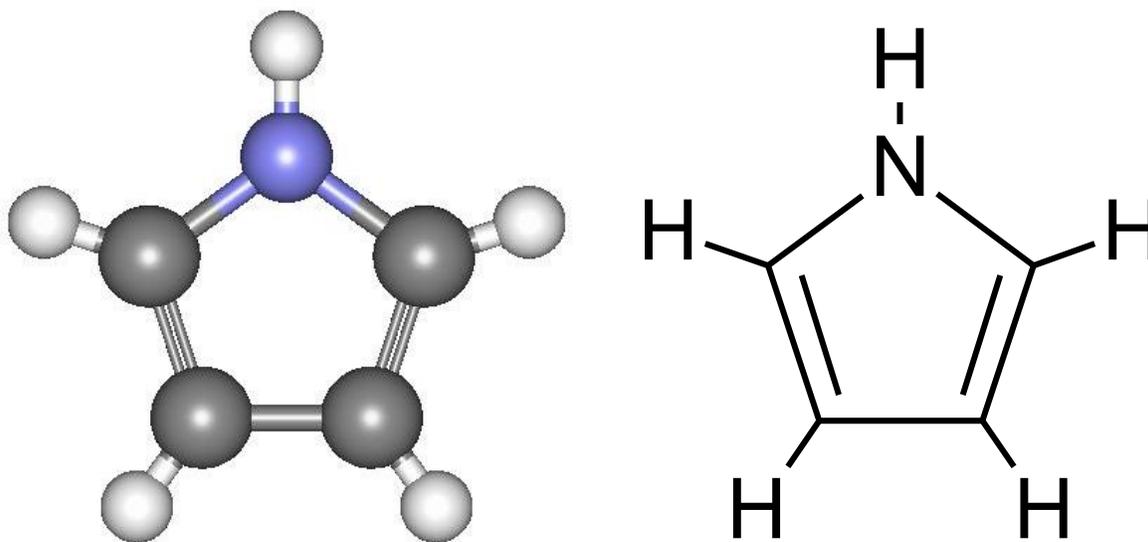


Figura 1. 2 Estructura del pirrol.

Fuente: Elaboración propia.

El PPy presenta buena estabilidad al contacto con el ambiente, bio-compatibilidad, excelentes propiedades ópticas y eléctricas entre otras [12], lo que ha permitido su aplicación en dispositivos como capacitores, sensores, celdas solares, bio-implantes, etc. [13] Dependiendo de la aplicación o uso deseado se puede sintetizar por oxidación química, sol-gel, pulverización térmica, por polimerización electroquímica y plasma se puede obtener películas delgadas y partículas de PPy entre otras morfologías [14-16].

Los métodos de polimerización por oxidación química promueven la formación de cadenas lineales por ruptura de los enlaces C-H, véase la Figura 1.3

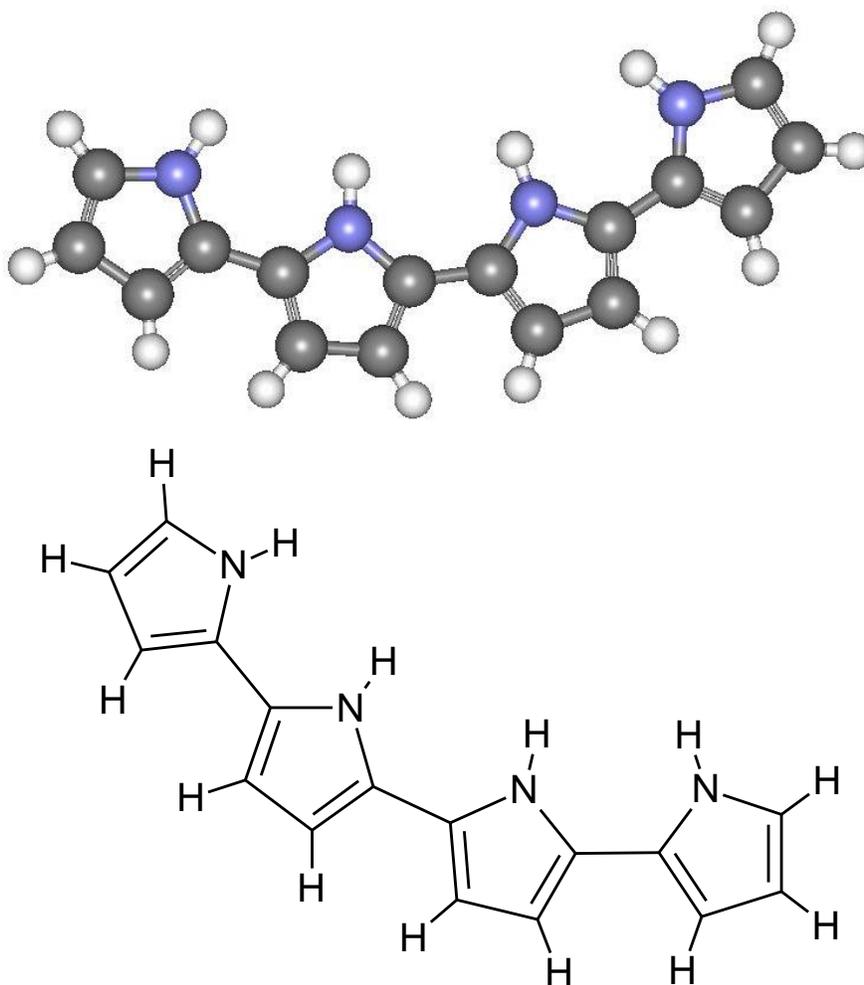


Figura 1.3. Representación de una cadena lineal de PPy.

Fuente: Elaboración propia.



Yinqing Lu y colaboradores [17] reportaron la síntesis de películas de PPy por oxidación química de pirrol sobre una placa de vidrio, empleando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como agente oxidante disuelto en agua. La película formada tuvo un espesor de 3-4  $\mu\text{m}$ . Los autores concluyen que por este método solo se pueden obtener películas de PPy de unos cuantos micrómetros de espesor, debido a la limitación del volumen en la capa interfacial líquida.

### 1.3.1 Polimerización por plasma

La polimerización por plasma del pirrol es un proceso que inicia en fase gaseosa con la producción de iones y radicales libres. El plasma empleado en las reacciones químicas de polimerización se genera por medio de descargas de resplandor a bajas presiones con gases derivados del monómero. Los radicales libres usualmente se neutralizan formando dobles o triples enlaces. Las películas de PPy, presentan estructuras semi-cristalinas y amorfas, no involucran iniciadores, catalizadores o terminadores, ya que durante la síntesis solo interviene el monómero de partida y los dopantes necesarios para modificar alguna propiedad específica del polímero [18]. Mediante la polimerización por plasma del PPy se forman cadenas entrecruzadas debido a la eliminación principalmente de hidrógeno y a la unión aleatoria de los radicales generados, como se presenta en la Figura 1.4

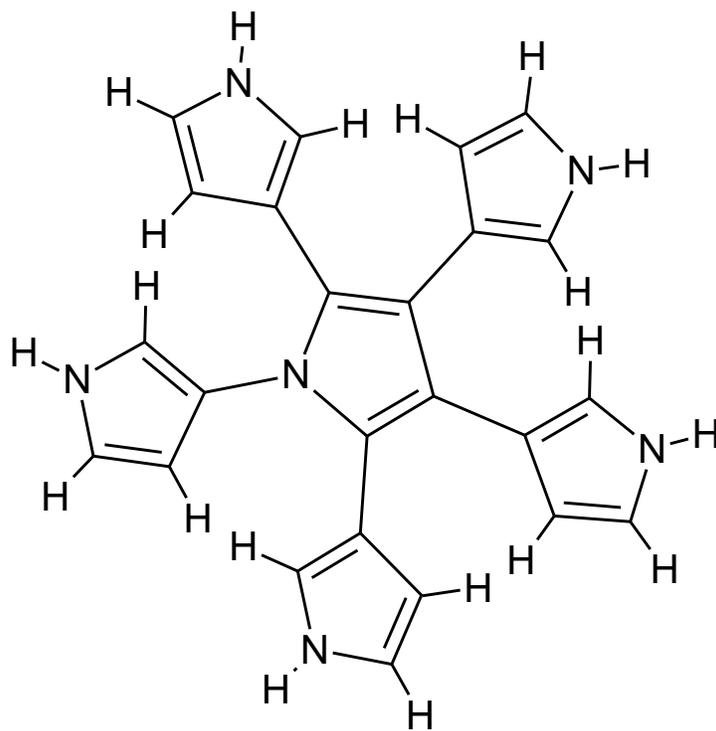
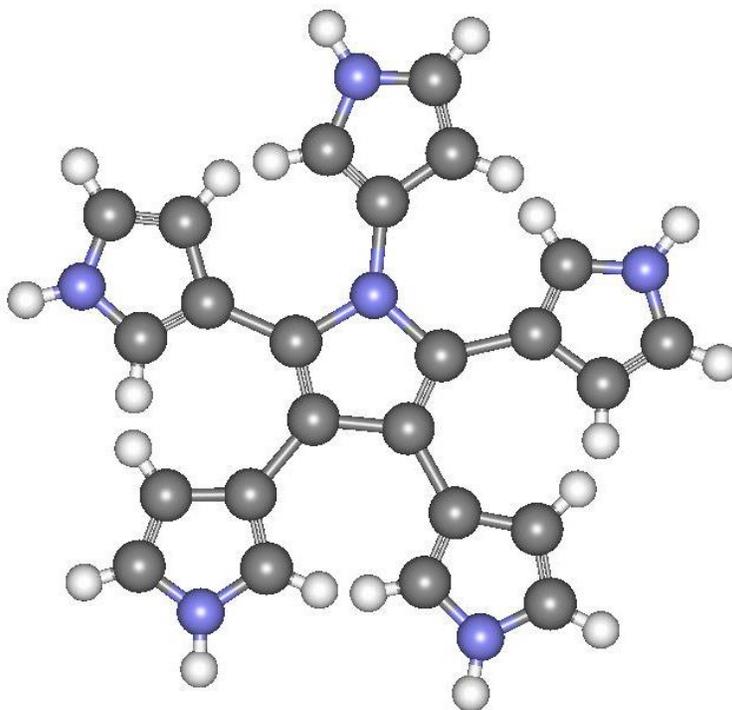


Figura 1.4. Representación de una cadena entrecruzada de PPy.

Fuente: Elaboración propia.



En el trabajo realizado por Cruz y colaboradores [19] se estudió la obtención de películas de PPy y PPy dopado con yodo (PPy/I) sintetizadas por plasma y dopadas con yodo por plasma a 18 W con un tiempo de reacción de 60 a 300 min. Las películas de PPy tuvieron un espesor entre 2.7-13.1  $\mu\text{m}$ , mientras que la película de PPy/I presentó un espesor de 4.9-19.8  $\mu\text{m}$ . El PPy/I presentó una superficie más lisa que el PPy. La presencia de yodo en PPy mejoró las propiedades eléctricas del polímero.

Chuan Li y colaboradores [15] estudiaron películas delgadas de PPy preparadas por plasma en una cámara de vacío con una atmósfera de Ar, se probaron diferentes potencias de radiofrecuencia entre 30 y 70 W con flujos de PPy entre 30-50  $\text{cm}^3/\text{s}$ . El grosor máximo se obtuvo a 60 W con flujo de 50  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Por lo que los autores concluyeron que a mayor potencia y mayor flujo de PPy, se generan películas de mayor grosor, excepto a 70 W donde no se lograron sintetizar las películas de PPy en su sistema.

Las propiedades ópticas y eléctricas se pueden ver influenciadas por la presencia de elementos o compuestos en las estructuras del PPy, como pueden ser dopantes o sólidos metálicos [19]. Por lo que en el siguiente apartado se estudiarán sus propiedades eléctricas.

### 1.3.2 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del PPy han sido investigadas desde diferentes perspectivas, se han evaluado en función de la humedad relativa (HR), donde el agua interactúa con el polímero permitiendo la movilidad de cargas incrementando la conductividad. Cruz y colaboradores [19] reportaron la conductividad eléctrica de películas de PPy y PPy/I en función de la humedad relativa (HR) en un intervalo del 30%-90% y 10%-92% de HR. Las películas de PPy con 30% HR presentaron resistividad de  $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$  mientras que a 90% HR tuvieron resistividad de  $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ , el mayor cambio se presentó con 75% de HR. Con humedad, las películas tienen



un cambio de hasta dos órdenes de magnitud. En comparación, en las películas de PPy/I la resistividad se mantiene constante de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  desde 15% hasta 60% HR y al igual que las películas de PPy, la resistividad decrece a 75% HR hasta  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Los autores concluyeron que con el incremento de la humedad relativa, la resistencia eléctrica decrece proporcionalmente.

También se ha estudiado la conductividad del PPy sin la presencia de agua, ya que, sin humedad, la conductividad eléctrica únicamente dependerá de la producción de portadores de carga y la energía interna suministrada al sistema, como lo reportan Morales y colaboradores [20] que estudiaron la conductividad del PPy/I en función del inverso de la temperatura durante ciclos de calentamiento-enfriamiento, los datos fueron analizados mediante el modelo de Arrhenius. La conductividad se encontró en el intervalo  $10^{-11}$ - $10^{-6}$  S/m. Durante la etapa de calentamiento los datos no se ajustan al modelo mencionado debido a la presencia del agua en el material. Mientras que en el enfriamiento los datos obtenidos tienen un mejor ajuste lineal con respecto al modelo de Arrhenius. Con estos datos, los autores concluyen que durante la etapa de enfriamiento los materiales están libres de humedad y la conductividad solo se encuentra relacionada con la energía interna de las moléculas y la producción de portadores de carga.

De igual manera, las propiedades eléctricas del PPy han sido investigadas con la presencia de dopantes o elementos metálicos antes o después de la polimerización. En el trabajo realizado por González [21] se reporta el comportamiento eléctrico del compuesto organometálico formado con óxido de titanio ( $\text{TiO}_x$ ) y PPy sintetizado por plasma. El compuesto tiene comportamiento de semiconductor con conductividad entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  S/m. El máximo incremento de la conductividad se observó en el intervalo de  $35^\circ$ - $45^\circ\text{C}$ , con conductividad menor comparada con los materiales individuales, lo que los autores lo relacionan con el incremento de la resistencia de contacto entre ambos elementos.

#### 1.4 Carbonato de bario. $BaCO_x$

Los carbonatos metálicos son estables bajo calor y presión, por lo que han sido utilizados en aplicaciones industriales debido a su alta resistencia térmica. Entre estos materiales está el carbonato de bario ( $BaCO_3$ ), cuya estructura química se observa en la Figura 1.5 y 1.6 conocido también como witherita, en su fase cristalina es uno de los minerales más estables termodinámicamente que existe en la naturaleza, y estable térmicamente, con una temperatura de descomposición de 1023.15 K [22-23].

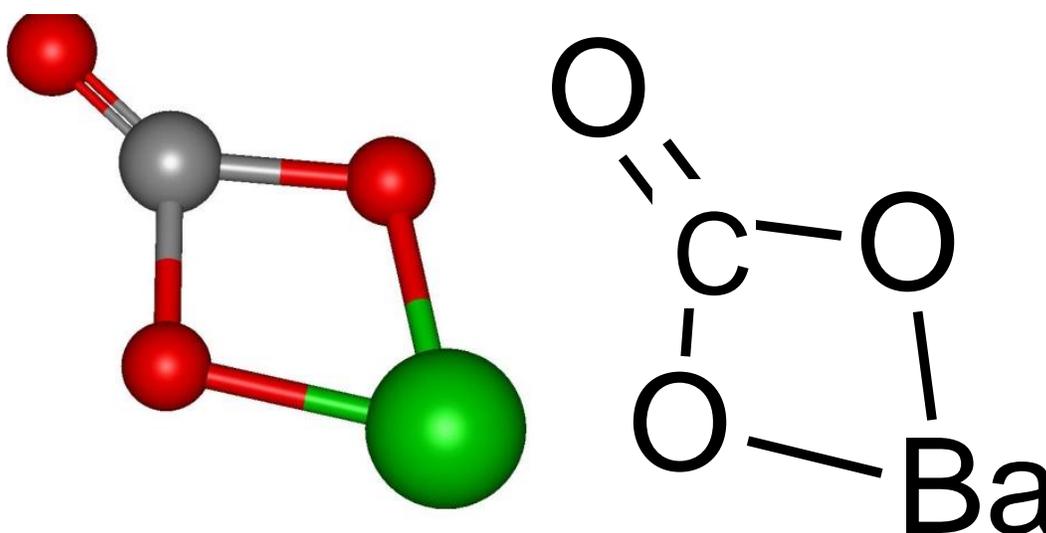


Figura 1.5 Representación esquemática del como compuesto independiente  
 $BaCO_x$

Fuente: Elaboración propia.

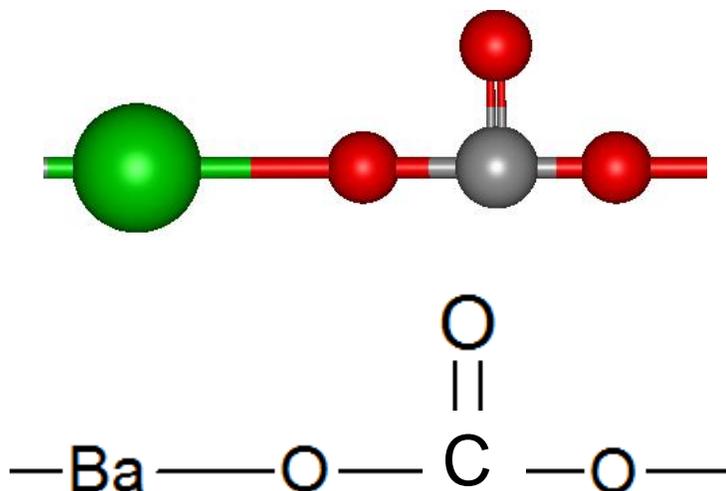


Figura 1.6 Representación esquemática tipo cristal del  $\text{BaCO}_3$

Fuente: Elaboración propia.

Se ha utilizado en la fabricación de vidrios ópticos, condensadores eléctricos, pigmentos, biomateriales y también como precursor en la síntesis de materiales ferro-eléctricos [24]. Sin embargo sus propiedades ópticas y eléctricas han sido poco estudiadas.

Sus aplicaciones se ven influenciadas por su estructura, área superficial, morfología, tamaño de partícula y pureza [25], por lo que el método de síntesis es de gran importancia. Se ha reportado su síntesis por coprecipitación química, pirolisis por pulverización, irradiación ultrasónica, sol-gel, electrodeposición y reducción química [26]. La síntesis con el método por reducción química es la más simple y económica, permitiendo controlar el tamaño y forma de partícula [27].

#### 1.4.1 Síntesis por reducción química.

La reducción química consiste en hacer reaccionar una sal metálica con un agente reductor, en presencia de un agente estabilizante. El tamaño y la forma de las partículas pueden ser regulados por variaciones en las concentraciones de los reactivos. Los estabilizantes durante la síntesis previenen la aglomeración y precipitación de las partículas en la suspensión. Dentro de los agentes estabilizantes para los sistemas coloidales destacan la polivinilpirrolidona (PVP), el



quitosano, citrato de sodio, celulosa, gelatina y el bromuro cetiltrimetilamonio (CTAB) [28].

Ming Guo y colaboradores [29], sintetizaron partículas de  $\text{BaCO}_3$  por reducción química y analizaron la influencia del agente surfactante en la morfología de los materiales, observaron superficies en forma de barras, ramillete y flores, llegaron a la conclusión de que el  $\text{CO}_3$  y el surfactante desempeñaron un papel importante en la morfología de  $\text{BaCO}_3$ .

Las propiedades eléctricas del PPy con ( $\text{BaCO}_x$ ) formando un compuesto híbrido, potencializan su aplicación en diodos, láseres, fotodetectores, celdas solares entre otras [30]. Por lo que en este trabajo se estudia la interacción entre el PPy y  $\text{BaCO}_x$ .



## 1. Referencias

- [1] Macdiarmid A. G, Epstein A. J. (1995). Secondary doping: A new concept in conducting polymers. *Macromol Symp.* Vol. 98 (1). 835–842.
- [2] Shirakawa H, Louis E. J, MacDiarmid A. G, Chiang C. K, Heeger A. J. (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ . *J Chem Soc Chem Comm.* Vol. 16. 578-580.
- [3] Kumar D, Sharma C. R. (1998). Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* Vol. 34 (8). 1053-1060.
- [4] Ateh D. D, Navsaria H. A, Vadgama P. (2006). Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *J R Soc Interface.* Vol. 3 (11): 741–752.
- [5] Dhawan S. K, Kumar D, Ram M. K, Chandra S, Trivedi D. C. (1997). Application of conducting polyaniline as sensor material. *Sensor Actuator.* Vol. 40. 99-103.
- [6] Muthulakshmi B, Kalpana D, Pitchumani S, Reganathan N.G. (2006). Electrochemical deposition polypyrrole for symmetric supercapacitors. *J Power Sources.* Vol. 158. 1533–1537.
- [7] López P. R, Dasilva S. (2007). Estudio teórico de las nubes electrónicas del poliacetileno dopado con los metales de transición Fe, Co, Ni. *Rev. Mex. Fis.* Vol. 53 (7). 316–319.
- [8] Yi N, Abidian M. R. (2016). Conducting polymers and their biomedical applications. *Biosynthetic Polymers for Medical Applications.* Vol. 10. 243-276.
- [9] Abdelrasoul G. N, Pignatelli F, Liakos I, Cingolani R, Athanassiou A. (2018). Plasmonic polyaniline/gold nanorods hybrid composites for selective NIR photodetection: Synthesis and characterization. *Compos Eng.* Vol.149. 178-187.



- [10] Krichelore H. R., (1992) Handbook of polymer synthesis part B, Mercel Dekker N. Y.1883.
- [11] Kareema Z. (2012). Conducting Polymers Application. New polymer for special applications. Ch.1. Ed. Ailton de Souza Gomes.1-26.
- [12] Yin W, Yan T, Gan M. L, Chew H. C. (1998). Conductive composite films based on Polypyrrole and crosslinked poly(styrene/Butyl acrylate/acrylic acid). Eur. Polym. J. Vol. 34. (12). 1763-1766.
- [13] Chougule A. M, Pawar G. S, Godse R.P, Mulik N. R, Sen S. (2011). Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. Soft Nanoscience Letters Vol.1 No.1. 6-10.
- [14] Yakuphanoglu F, Kandaz M, Yarasir N. M, Senkal B. F. (2007). Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine. Physica B. Vol.393. 235–238.
- [15] Li C, Hsieh J. H, Lee Y. T. (2017). Effects of radio frequency power on the microstructures and properties of plasma polymerized polypyrrole thin films. Vacuum.Vol 8. 132-138.
- [16] Hosono K, Matsubara I, Murayama N, Shin W, Izu N. (2007). Effects of discharge power on the structure and electrical properties of plasma polymerized polypyrrole films. Mater Lett. Vol. 58. 1371– 1374.
- [17] Lu Y, Shi G, Li C, L Y. (1998). Thin polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. Journal of Applied Polymer Science. 11. (8). 2169-2
- [18] Morales J, Olayo G M, Cruz J. G, Olayo R. (2001). Plasma Polymerization of Random Polyaniline–Polypyrrole–Iodine Copolymers. J Appl Polym Sci. Vol. 85(2). 263-270.



- [19] Cruz G. J, Morales J, Olayo R. (1999). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. Thin solid films. Vol. 342. 119-126.
- [20] Morales J, Olayo M. G, Cruz G. J, Castillo O. M. M, Olayo R. (2000). Electronic conductivity of pyrrole and aniline thin films polymerized by plasma. Polymer Physics. Vol. 38 (24). 3247-3255.
- [21] González S. F, Olayo M. G, García R. G, Gómez L. M, González T. M, Cruz G. J. (2016). Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO<sub>x</sub>-Py plasma compounds. Appl. Phys. A. 122. 545.
- [22] Sha F, Guo B, Zhao J, Zhang F, Qiao X, Ma L, Liu Chang, Zhang J. (2017). Facile and controllable synthesis of BaCO<sub>3</sub> crystals superstructures using a CO<sub>2</sub>-storage material. G E E. Vol. 2 (4). 401-411.
- [23] Guo X. H, Meng F, Qu X, Wang M, Mao C, Zhang J, Wang W, Yu S. H. (2012). Mineralization of unique barium carbonate crystal superstructures controlled by a liquid crystalline phase polymer. Cryst. Eng. Comm. Vol. 14. 3213–3219.
- [24] Sreedhar B, Satya V.Ch, Keerthi D. D, Basaveswara R. M. V, Rambabu C. (2012). Shape controlled synthesis of barium carbonate microclusters and nanocrystallites using natural polysachharide — gum acacia. Am. J. Mater. Sci. Vol. 2. 5-13.
- [25] Ma X, Su C, Yang L, Li L, Wang K, Zhou J, Yuan S. (2012). Size- and morphology-controlled biomimetic synthesis of hierarchical hollow BaCO<sub>3</sub>. Roy Soc Ch. Vol. 14 (24). 8554-8561.
- [26] Nagajyothi P. C, Pandurangan M, Sreekanth T. V. M, Shim J. (2016) In vitro anticancer potential of BaCO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized via green route. J Photoch Photobio B. Vol. 15. 29–34.
- [27] Stefanska J, Sucha R, Warszynsky P. (2010). Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity. Physicochem Probl Mi. Vol. 45. 85-90.



- [28] Wang H, Quiao X, Chen J, Ding S. (2005). Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloid Surface A*. Vol. 256. 111-115.
- [29] Ming-Guo M, Ying-Jie Z, Guo-Feng C, Yue-Hong H. (2008). Fabrication and characterization of BaCO<sub>3</sub> nanostructures. *Mater Lett*. Vol. 62. 3110–3113.
- [30] Kamminga E. M, Gélvez R. M. C, Maheswari S, Droffelaar I. S V, Bass J, Blake G. R, Grozema F. C, Palstra T. T. M. (2019). Electronic mobility and crystal structures of 2,5-dimethylaniliniumtriiodide and tin-based organic-inorganic hybrid compounds. *J Solid State Chem*. Vol, 270.593-600.



# *Capítulo 2*

## *Metodología Experimental*



## Capítulo 2

### Desarrollo Experimental

Para llevar a cabo la síntesis y conjugación de los filamentos de Carbonato de Bario ( $BaCO_x$ ) con el Polipirrol dopado con Yodo (PPy/I) se emplearon los siguientes materiales y reactivos:

#### **2.1 Reactivos y Material:**

##### **2.1.1 Síntesis de filamentos de $BaCO_x$ :**

- Bromuro Cetiltrimetilamonio (CTAB), 99% pureza, SIGMA-ALDRICH.
- Cloruro de Bario ( $BaCl_2$ ), pureza 99%, SIGMA-ALDRICH.
- Borohidruro de Sodio ( $NaBH_4$ ), pureza 99%, FERMONT.
- Agua desionizada.
- Alcohol etílico, pureza 96%, Licores Típicos Mexicanos.
- Balanza analítica marca Voyager.
- Parrilla con agitación marca Thermo Scientific.
- Ultrasonido MARCA Bastron.
- Bureta.
- Agitador magnético.
- Espátula.
- Vasos de precipitados.
- Probeta graduada.
- Mufla marca FELISA.



### **2.1.2 Síntesis de Polipirrol:**

- Pirrol ( $C_4H_5N$ ) con una pureza del 98%, SIGMA-ALDRICH.
- Yodo ( $I_2$ ), con una pureza del 99.8%, SIGMA-ALDRICH.
- Vidrio Pyrex de 25 cm de longitud y 9 cm de diámetro.
- Bridas de acero inoxidable.
- Medidor de presión tipo Pirani 945 MKS Instruments HPSTM Products.
- Bomba para vacío Alcatel Pascal 2015 C1.
- Condensador Alcatel LNT 25 S.
- Electrodo de acero inoxidable.
- Fuente de Radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy.
- Válvula de alto vacío, J. Young Sigma Aldrich.

### **2.1.3 Compuesto híbrido de PPy/BaCO<sub>x</sub>**

- Agua desmineralizada.
- Acetona, pureza 99%, Meyer.
- Agitador rotativo de tubos SOL-BAT M-05.
- Nitrógeno líquido.
- Tubo cónico de 15 mL.

### **2.1.4 Análisis de materiales**

- Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT-100.
- Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Scientific Nicolet iS5 ATR.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visibles Thermo Scientific Evolution®.
- Microscopio óptico digital AM413MT5 Dino Lite Pro.
- Multímetro OTTO MX620.



## **2.2 Síntesis de filamentos de Carbonato de Bario**

Se prepararon soluciones acuosas de  $\text{BaCl}_2$  y CTAB a concentraciones de 0.4 M y 0.1 M en 25 mL de agua desionizada. Como agente reductor se preparó una solución de  $\text{NaBH}_4$  a 0.2 M en 100 mL. Después, la solución de  $\text{BaCl}_2$  se colocó en un vaso de precipitado y se dejó en agitación a 600 RPM. Posteriormente, el  $\text{NaBH}_4$  y CTAB se colocaron en buretas diferentes y por goteo constante se agregaron a la solución que contiene el  $\text{BaCl}_2$ , como se muestra en la Figura 2.1.

Al terminar la síntesis, el material obtenido se lavó con solución de etanol-agua (70/30), se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 h y finalmente se calcinó por 3 h a  $100^\circ\text{C}$  para eliminar los posibles residuos de la síntesis.

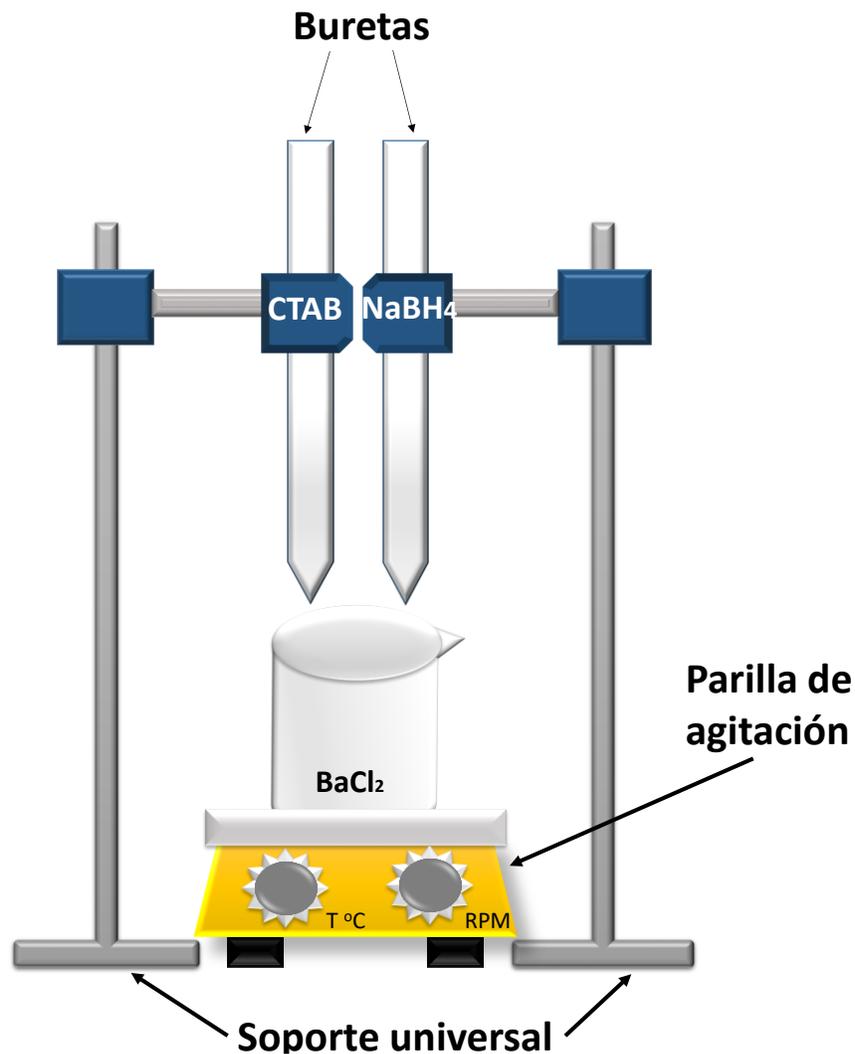


Figura 2.1. Diagrama del arreglo experimental de síntesis de filamentos de  $\text{BaCO}_x$

Fuente: Elaboración propia

### 2.3 Síntesis de Polipirrol dopado con Yodo

El plasma para la síntesis de las partículas de PPy/I se generó con descargas de resplandor a 13.6 MHz, presión de  $10^{-1}$  mbar a 80 W de potencia y tiempo de reacción de 240 min. Para llevar cabo la síntesis se utilizó un reactor tubular de vidrio, el cual tiene dos electrodos, uno conectado a tierra y otro al generador de radiofrecuencia para producir las descargas de resplandor. El Pirrol y el  $\text{I}_2$  entraron

al reactor en fase gaseosa donde el pirrol interaccionó con las partículas del plasma, lo que provocó deshidrogenación constante del anillo del pirrol, dando lugar a la formación de radicales y biradicales, que al estabilizarse forman enlaces dobles o triples, formando así el polímero. La síntesis terminó en fase sólida en forma de películas delgadas adheridas a la superficie interna del reactor, como se observa en la Fig. 2.2. Al terminar la reacción, se retiró la película delgada hinchándola con agua desionizada para desprenderla de la superficie del reactor [1-3].

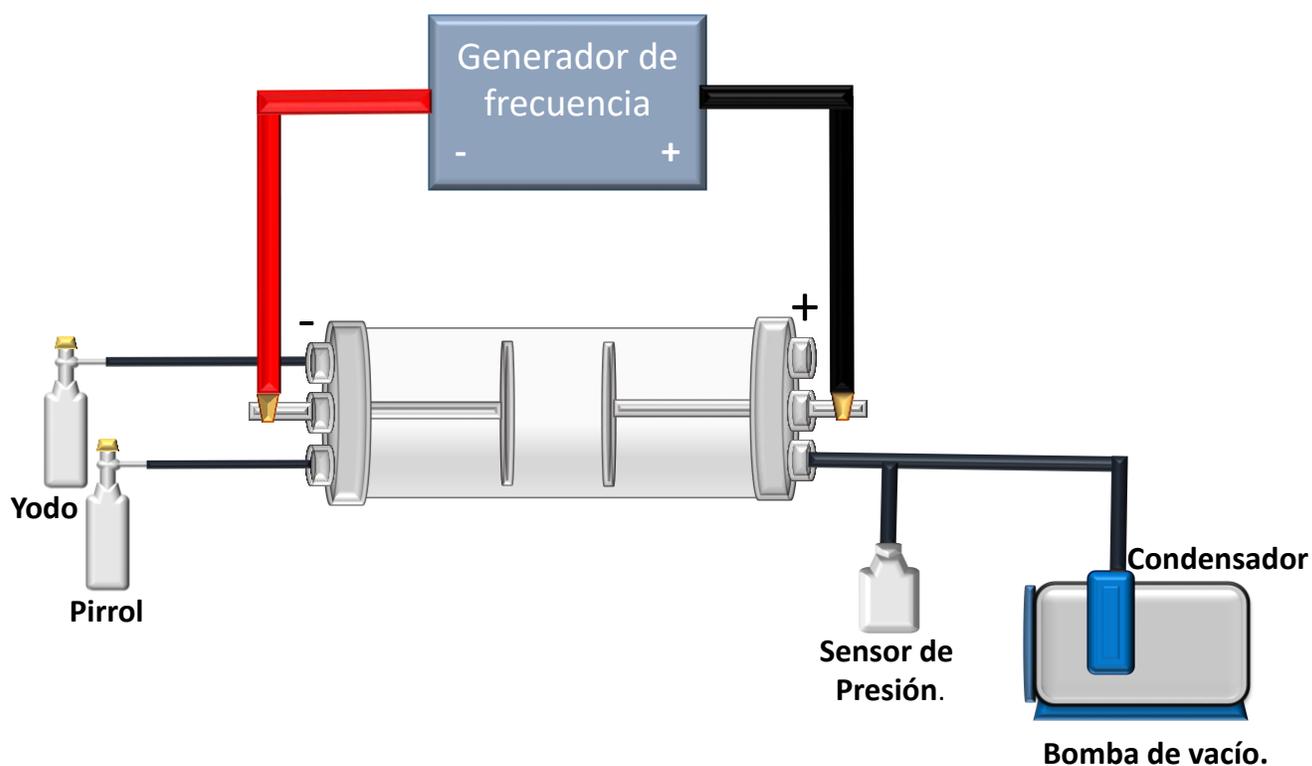


Figura 2.2 Diagrama del reactor tubular para la síntesis de PPy/I.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez que se tiene la película polimérica y las fibras de  $\text{BaCO}_x$ , se determinaron las condiciones experimentales para producir el compuesto híbrido de PPy/I- $\text{BaCO}_x$  como a continuación se menciona:

## 2.4 Compuesto híbrido de $BaCO_x$ sobre PPy/I

Para formar los compuestos híbridos se probaron diferentes solventes y relaciones másicas, se analizaron sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. Los mejores resultados se obtuvieron con los compuestos híbridos PPy/I- $BaCO_x$  agua y acetona como solventes, con una relación másica de 5:1. Se pesaron 0.05 g de PPy/I y 0.01 g de  $BaCO_x$ . Después, ambos se mantuvieron en contacto de manera individual con el solvente por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, el PPy/I y el  $BaCO_x$  se colocaron en el mismo tubo con el solvente, como se muestra en la Figura 2.3 a). Posteriormente, las suspensiones se dejaron en agitación mecánica por 48 h, como se muestra en la Figura 2.3 b). Finalmente, el compuesto se sumergió en nitrógeno líquido por 4 h, ver Figura 2.3 c).

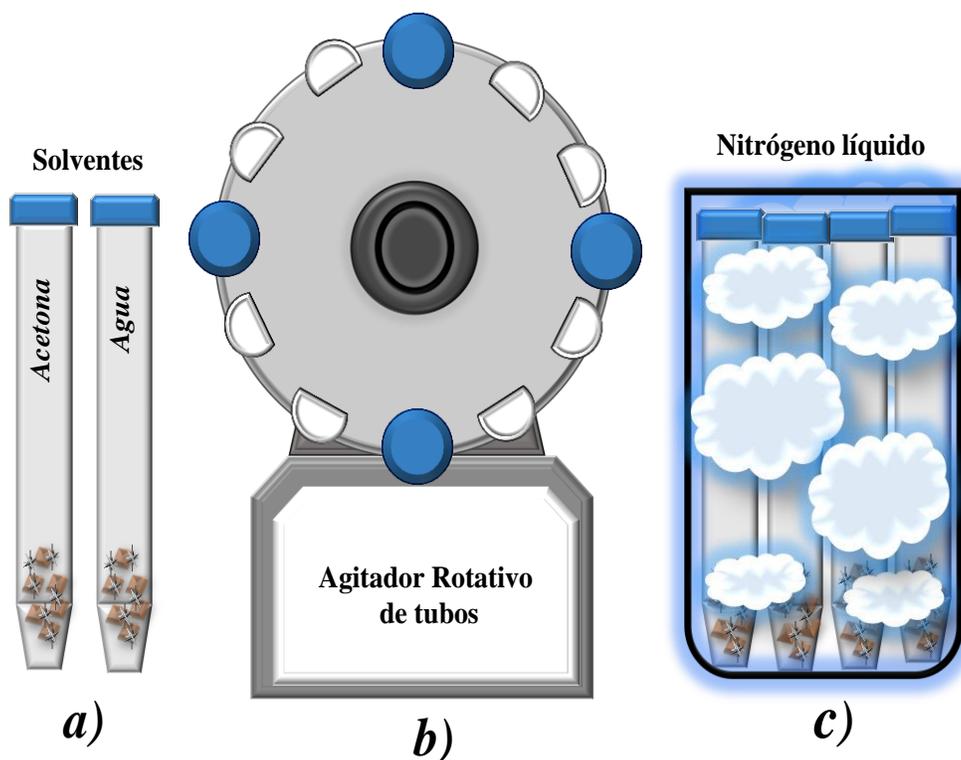


Figura 2.3. Diagrama de la formación del compuesto PPy/I- $BaCO_x$

Fuente: Elaboración propia.



Para concluir este proceso el compuesto se secó en una estufa por 24 h a 60°C. Una vez preparadas todas las muestras se analizaron con las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

## **2.5 Análisis de los materiales.**

Se estudiaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los compuestos sintetizados. El principio básico de estos análisis se explica en los siguientes párrafos

### **2.5.1 Morfología**

Se estudió la morfología de los materiales por microscopía electrónica de barrido (MEB) para medir el espesor de la película de PPy, el diámetro y longitud de los filamentos del BaCO<sub>x</sub>. El funcionamiento de este equipo consiste en emitir electrones a partir del calentamiento de un filamento de Tungsteno (W) provocado por el paso de una corriente eléctrica. El haz de electrones atraviesa la columna del microscopio y se refleja por lentes electromagnéticas hasta llegar a la muestra, donde hace un barrido por toda la superficie del material. Debido a la interacción entre los electrones incidentes con los átomos de la muestra se genera una señal, la cual es captada por el detector que la recibe y la convierte en una señal eléctrica, lo que genera la imagen de la superficie del material [4]. El análisis morfológico de este trabajo se realizó con un microscopio electrónico JEOL JSM-IT-100 con un voltaje de 20 kV. Para ello se obtuvieron ampliificaciones de 10 000, 15 000, 20 000 y 30 000x.

#### **2.5.1.2 Distribución de tamaño de filamento.**

El diámetro de las partículas del material sin calcinar y calcinado se midió en las imágenes tomadas por MEB empleando el programa Olympus Measure IT. Con los resultados obtenidos se realizó la distribución normal del tamaño de partícula de las diferentes muestras. Para ello se contaron aproximadamente 450 partículas por material. El valor máximo en cada distribución corresponde al diámetro promedio de las partículas. La Ecuación 1 muestra la función de distribución normal usada.



$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad \text{Ec. (1)}$$

**Dónde:**

$f(\phi)$  = Función de distribución normal

$\phi$  = Diámetro de partícula

$\mu$  = Media armónica

$\sigma$  = Desviación estándar

### **2. 5. 2 Análisis y mapeo elemental**

El análisis elemental de los materiales se realizó por medio de Espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La información de esta técnica se genera al incidir un haz de electrones de alta energía sobre la muestra que propicia una emisión de rayos X que depende de los átomos de la muestra. La evaluación del espectro de energía recogido por un detector de rayos X permite la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición química de la muestra. La espectrometría de energía dispersiva (EDS) tiene como principio básico el hecho de que átomos de elementos químicos diferentes emiten rayos X de energía característica diferente [5]. Los análisis y mapeos elementales se realizaron con una sonda JEOL con voltaje de aceleración de 20 kV acoplada en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT-100.



### **2.5.3 Estructura química de los materiales**

La estructura química de los sólidos se estudió por espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada para identificar los principales grupos funcionales de la estructura molecular de los materiales. La información se obtiene a partir de la absorción de energía en los enlaces de los átomos de la muestra para acoplarse a movimientos vibracionales de los grupos funcionales característicos del material. La excitación de las moléculas se genera incidiendo luz del espectro infrarrojo medio ( $400\text{ cm}^{-1}$ -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), ya que en esta zona absorben la mayoría de las especies características de los sólidos [6,7].

La espectroscopia infrarroja con ATR consiste en colocar la muestra sobre un material cristalino que permita la reflectancia, se hace incidir un haz de radiación con un cierto ángulo a través de la muestra hasta la superficie reflectante, la radiación experimenta reflexiones internas antes de pasar del cristal al detector, dando lugar a la absorción y la atenuación [6]. El análisis estructural de los materiales que se obtuvieron con un espectrofotómetro Thermo Scientific iS5 ATR por el método de reflectancia total atenuada (ATR) empleando 100 barridos en el intervalo de absorción de  $550$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.5.4 Absorción electromagnética**

Se estudió la capacidad de los materiales para absorber energía electromagnética en el intervalo Ultravioleta (UV) y Visible. Esto permite evaluar indirectamente su capacidad de aplicar esa energía en otros procesos foto-activados. El principio de la espectroscopia UV-Visible consiste en incidir sobre la muestra radiación electromagnética en el intervalo UV de  $200$ - $400\text{ nm}$  y de la región visible de  $400$ - $850\text{ nm}$ . La radiación en esta zona ejerce su efecto sobre los electrones más externos de las moléculas [6]. Una parte de esta radiación será absorbida por el material produciendo la excitación de los electrones de valencia, los cuales pasan a niveles de mayor energía. Cada material presenta una banda de absorción característica, de esta forma se puede conocer las propiedades ópticas de los sólidos analizados [8].



El análisis de la espectroscopia UV-Vis se realizó empleando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution® 600 UV-Vis de reflectancia difusa con lámparas de deuterio y tungsteno. El análisis de absorción se llevó a cabo en el intervalo de 190 a 900 nm.

#### 2.5.4.1 Energías de activación

La energía de activación electromagnética para la absorción se puede calcular a partir de la expresión de Boltzmann (Ec.3):

$$A = A_o e^{-\left(\frac{E_{ar}}{E}\right)} \quad \text{Ec. 2}$$

**Dónde:**

$A$ =Absorbancia

$A_o$ = Constante de proporcionalidad

$E_{ar}$ = Energía de activación electromagnética de la absorción (eV)

$E$ = Energía del fotón

Utilizando la ecuación de Planck (Ec. 4), se puede determinar  $E$ :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. 3}$$

**Dónde:**

$E$ = Energía del fotón

$h$ = Constante de Planck ( $4.13566733 \times 10^{-15}$  eV\*s)

$c$ =  $3 \times 10^8$  (m/s)



$\lambda =$  Longitud de onda (m)

La ecuación 3 se linealizó para relacionar el valor de la pendiente con el de  $E_{ar}$  para cada intervalo de absorción.

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{E_{ar}}{E} \quad \text{Ec. 4}$$

### 2.5.5 Absorción y reflexión

La morfología fue estudiada por medio de microscopía óptica iluminando el material con luz blanca no monocromada y monocromada (laser) con tres longitudes de onda diferentes, azul (405 nm), verde (532 nm) y rojo (650 nm). El material puede absorber o reflejar el haz incidente variando su intensidad dependiendo de sus características fotosensibles.

Los análisis de microscopía óptica (MO) fueron realizados con un microscopio digital polarizado AM413MT5 Dino Lite Pro. Se iluminó el material con láseres de longitudes de onda diferentes. Las micrografías obtenidas tienen ampliaciones de 470x.

### 2.5.6 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad de los materiales que indica la capacidad de un sólido para permitir el flujo de la corriente eléctrica a través de él. El comportamiento eléctrico de los materiales se puede clasificar de acuerdo a su conductividad como aislantes, semiconductores y conductores, ver Figura 2.4.

La conductividad se define como:

$$\sigma = \eta q \mu \quad \text{Ec. 5}$$

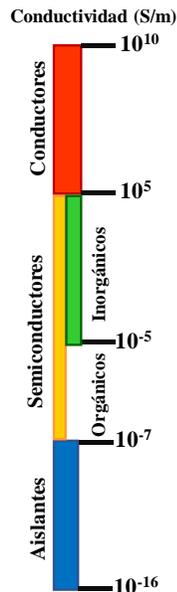
**Dónde:**

$\sigma =$  Conductividad (S/m,  $1/\Omega \cdot m$ )

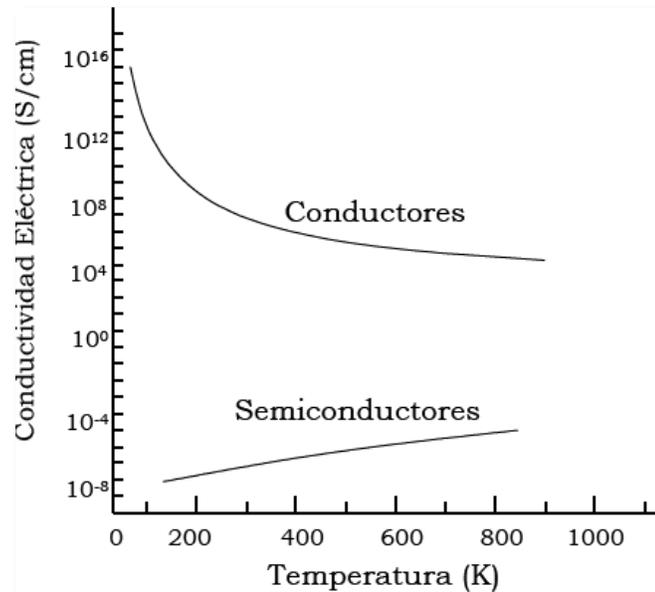
$q =$  Carga del portador (C)

$\mu =$  Movilidad de cargas ( $\text{cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$ )

$\eta =$  Densidad de portadores de carga ( $\text{cm}^{-3}$ )



a)



b)

Fuente: a) González T. M, Tesis de Maestría, 2012. b) Enríquez P. M. A, Tesis de Maestría, 2007.

Figura 2.4. a) Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad, b) Variación de la conductividad en función de la temperatura

### 2.5.6.1 En función de la temperatura

La resistencia eléctrica de los materiales en función de la temperatura se midió en intervalo de 20° a 100°C con un multímetro OTTO MX620. El dispositivo que se usó está compuesto de dos placas paralelas de teflón, cada una de ellas contiene un electrodo de cobre (Cu), entre los cuales se colocó cada una de las muestras. Los



datos de registraron en función de la temperatura, ver Figura 2.5. La conductividad eléctrica se calculó con las ecuaciones 6 y 7.

De forma experimental, los valores de la conductividad eléctrica de un material se pueden obtener a partir del inverso de la resistividad, la cual a su vez es la variación de la resistencia del material ( $R$ ) y sus propiedades físicas como el área ( $A$ ), espesor ( $l$ ) de la muestra, el cálculo de la resistividad eléctrica ( $\text{Ohm}\cdot\text{m}$ ), se puede realizar mediante la ecuación (6):

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad \text{Ec. 6}$$

Así, el valor de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) en ( $\text{S/m}$ ) para cada valor de resistencia de la muestra se obtiene mediante la ecuación (8). El espesor de la muestra se midió con un calibrador Mitutoyo digital.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} \quad \text{Ec. 7}$$

**Dónde:**

$\sigma$  = Conductividad ( $\text{S/m}$ )

$\rho$  = Resistividad ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

$R$  = Resistividad ( $\Omega$ )

$A$  = Área transversal del material ( $\text{m}^2$ )

$l$  = Espesor del material ( $\text{m}$ )

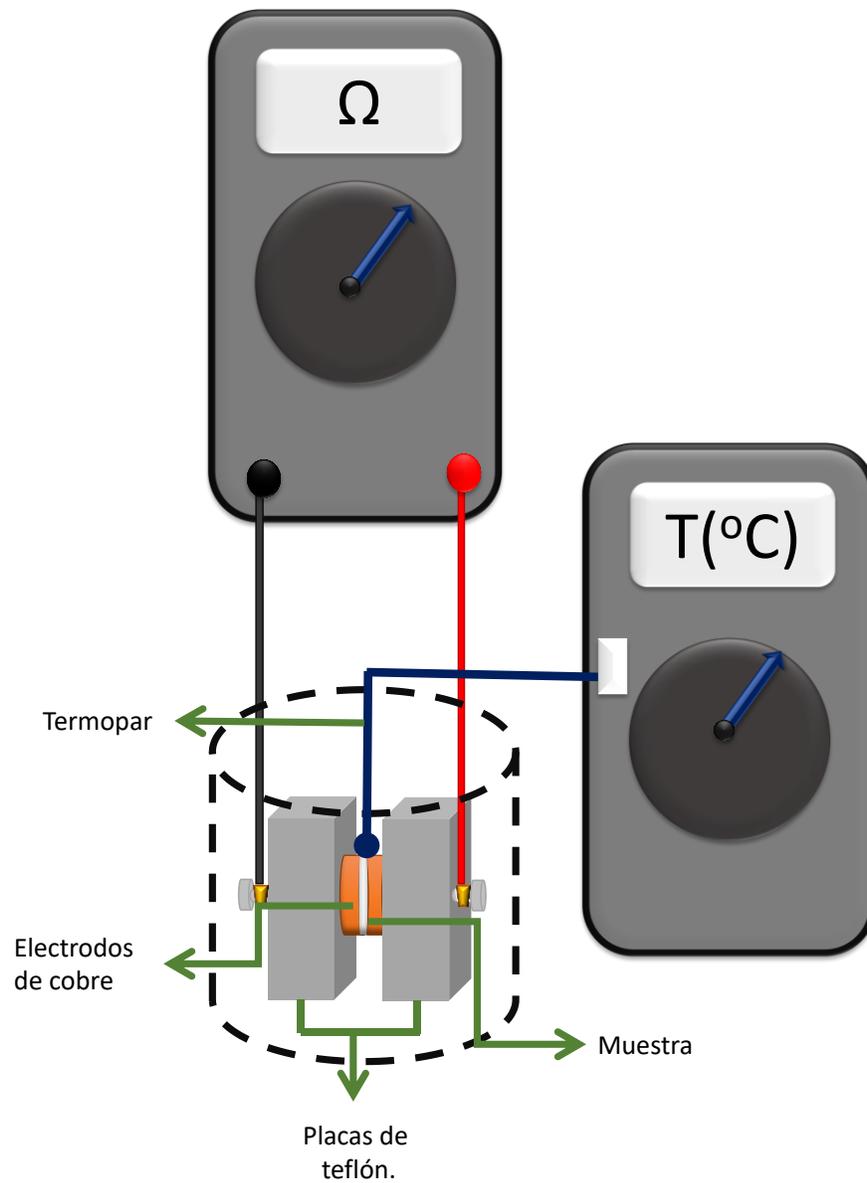


Figura 2.5. Dispositivo de electrodos paralelos para medir resistencia eléctrica.

Fuente: Elaboración Propia



### 2.5.6.2 Energía de activación

Dado que la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de un material está relacionada con la concentración de portadores de carga que pueden ser electrones o iones, desde estados de menor a mayor energía. Se puede relacionar ese cambio de energía con un comportamiento exponencial, como se observa en la ecuación 7 [6,9-11], donde  $E_{ae}$  es la energía para que suceda el cambio en la conductividad en función de la temperatura.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_{ae}}{kT}} \quad \text{Ec. 8}$$

O también,

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad \text{Ec 8.1}$$

Dónde,

$\sigma_0$  = Condición inicial

$E_{ae}$  = Energía de activación

$K$  = Constante de Boltzmann (Ev/K)

$T$  = Temperatura (K)

Como la ecuación 8.1 es una línea recta, el valor de  $E_{ae}$  se puede determinar a partir de la pendiente de la recta generada por la gráfica de:

$$\ln \sigma \text{ vs } 1/(KT)$$



## 2. Referencias

- [1] Cruz G. J, Olayo M. G, López O. G, Gómez L. M, Morales J, Olayo R. (2010). Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*. Vol. 51, 4314-4318.
- [2] Olayo R, Ríos C, Salgado C. H. (2008). Tissue Spinal Cord response in rats after implants of Polypyrrole and Polyethylene Glycol obtained by Plasma. *J. Mater Sci Mater Med*. Vol. 19(2).817-26.
- [3] Álvarez M. J, Cruz G. J, Olayo M. G, Olayo R, Díaz R. A, Río C, Mondragón L. R, Sánchez T. S, Morales G. A, Fabela S. O, Salgado C. H. (2015). Functional recovery in spinal cord injured rats using polypyrrole/iodine implants and treadmill training. *J Mater Sci Mater Med*. Vol 26:209. 1-10.
- [4] González T. M. (2012). Estudio de polímeros porosos sintetizados por plasma. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. 95, 14-23.
- [5] Cosslett V. E, Nixon W.C. (1960). X-ray microscopy. Cambridge University Press.
- [6] Larkin J.P. (2011). Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. USA. Ed. Elsevier. 239.
- [7] Skoog D. A, Holler F. J, Crouch S. R. (2008) Principios de Análisis instrumental.6a. Ed. Cengage Learn-Ing. México.471.
- [8] Askeland D. R. (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. México. Ed. International Thomson Editores. 468.
- [9] Rodríguez N. L. F. (2012). Compuestos híbridos basados en polímeros semiconductores y nanopartículas inorgánicas para aplicaciones optoelectrónicas: Síntesis y Caracterización. Tesis Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.



- [10] González B, Ortiz A, Gómez J. (2002). Synthesis and electrical characterization of cobalt Phtalocyanine assembled with 2, 6 Dihydroxyanthraquinone. Technological Information Vol.13. 77-82.
- [11] González S. F. (2016). “Síntesis de compuestos cerámico poliméricos de óxido de titanio y polímeros heterocíclicos con aplicación en dispositivos fotoeléctricos”. Tesis de doctorado. Instituto Tecnológico de Toluca.



# *Capítulo 3*

## *Resultados y discusión*



## Capítulo 3

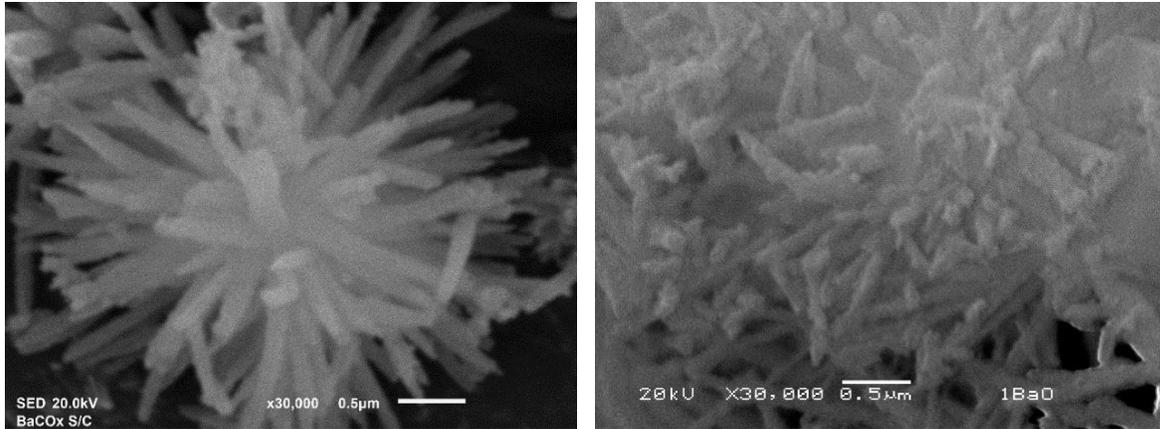
### Discusión de resultados

#### 3.1 Partículas de $BaCO_x$

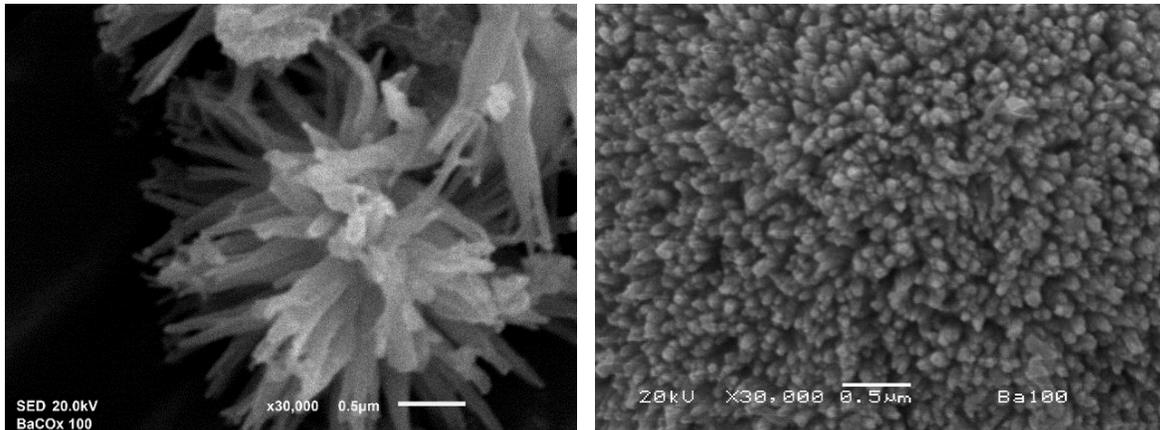
##### 3.1.1 Análisis Morfológico

Las micrografías más representativas de las partículas de  $BaCO_x$  sintetizadas con y sin tratamiento térmico se muestran en la Figura 3.1. De manera general se observa el crecimiento de una estructura compleja de filamentos de diferentes longitudes que parten de un centro común, formando figuras similares a erizos o dendritas. Los filamentos del carbonato de bario sin calcinar ( $BaCO_x$  S/C), desde una perspectiva superior son desordenados con diferentes longitudes semisumergidos en alguna capa de material, probablemente de residuos de la síntesis, ya que no fueron calcinados. En comparación, los filamentos calcinados a  $100^\circ C$  ( $BaCO_x$   $100^\circ C$ ) presentan ordenamiento perpendicular a la superficie sin el material extra de los filamentos no calcinados.

Es evidente la variación de la morfología antes y después de la calcinación, probablemente por la eliminación de los residuos de la síntesis. De acuerdo a lo reportado en la literatura, a menor concentración de CTAB, menor tamaño de partícula [1]. Además, su presencia puede modificar la forma, tamaño y ordenamiento del material [2-4]. En general, la morfología y el ordenamiento de filamentos de  $BaCO_x$  pueden favorecer las propiedades ópticas y eléctricas del material, ya que estas características dependen directamente de la forma y tamaño de las partículas, además de que determinan su aplicación tecnológica [5].



*BaCO<sub>x</sub> S/C*



*BaCO<sub>x</sub> 100°C*

*Figura 3.1 Morfología de BaCO<sub>x</sub>. Note el ordenamiento de los filamentos perpendiculares a la superficie después de calcinar.*

### **3.1.1.1 Distribución del tamaño de partícula de BaCO<sub>x</sub>**

En la Figura 3.2 se presenta la distribución del tamaño de filamentos de BaCO<sub>x</sub>. El diámetro de las partículas del BaCO<sub>x</sub> S/C varía de 30 a 800 nm con dispersión media de 150 nm; mientras que los filamentos de BaCO<sub>x</sub> calcinados a 100°C tienen diámetro entre 20 nm y 400 nm con dispersión media de 100 nm. La tendencia

muestra una reducción considerable del tamaño y dispersión del diámetro de partícula en las muestras calcinadas.

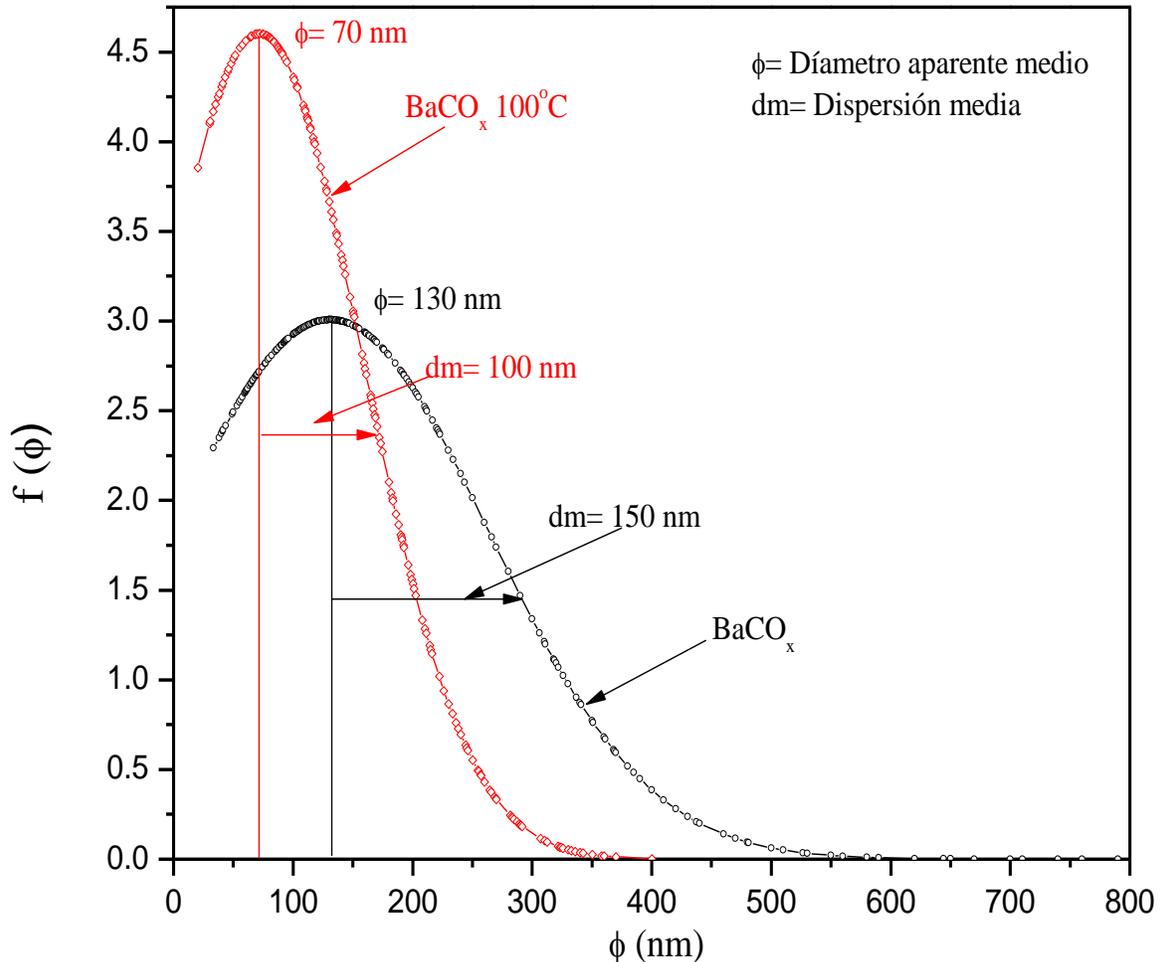


Figura 3. 2 Distribución de tamaño de partícula de  $BaCO_x$ . La tendencia muestra una reducción considerable del tamaño y dispersión del diámetro de partícula con respecto a la temperatura de calcinación.

En la Figura 3.3 se presenta la distribución de la longitud de filamentos de  $BaCO_x$ . donde se observa que la longitud de los filamentos del  $BaCO_x$  S/C varía de 0.17 a 5.02  $\mu m$  con dispersión media de 1.00  $\mu m$ ; mientras que los filamentos de  $BaCO_x$  calcinados a 100°C tienen una longitud entre 0.23  $\mu m$  y 7.2  $\mu m$  con dispersión media

de  $1.26 \mu\text{m}$ . La tendencia muestra un incremento en la longitud de los filamentos con relación a la temperatura de calcinación. La reducción del tamaño y alargamiento de los filamentos también se puede relacionar con la pérdida de agua intrínseca de las partículas.

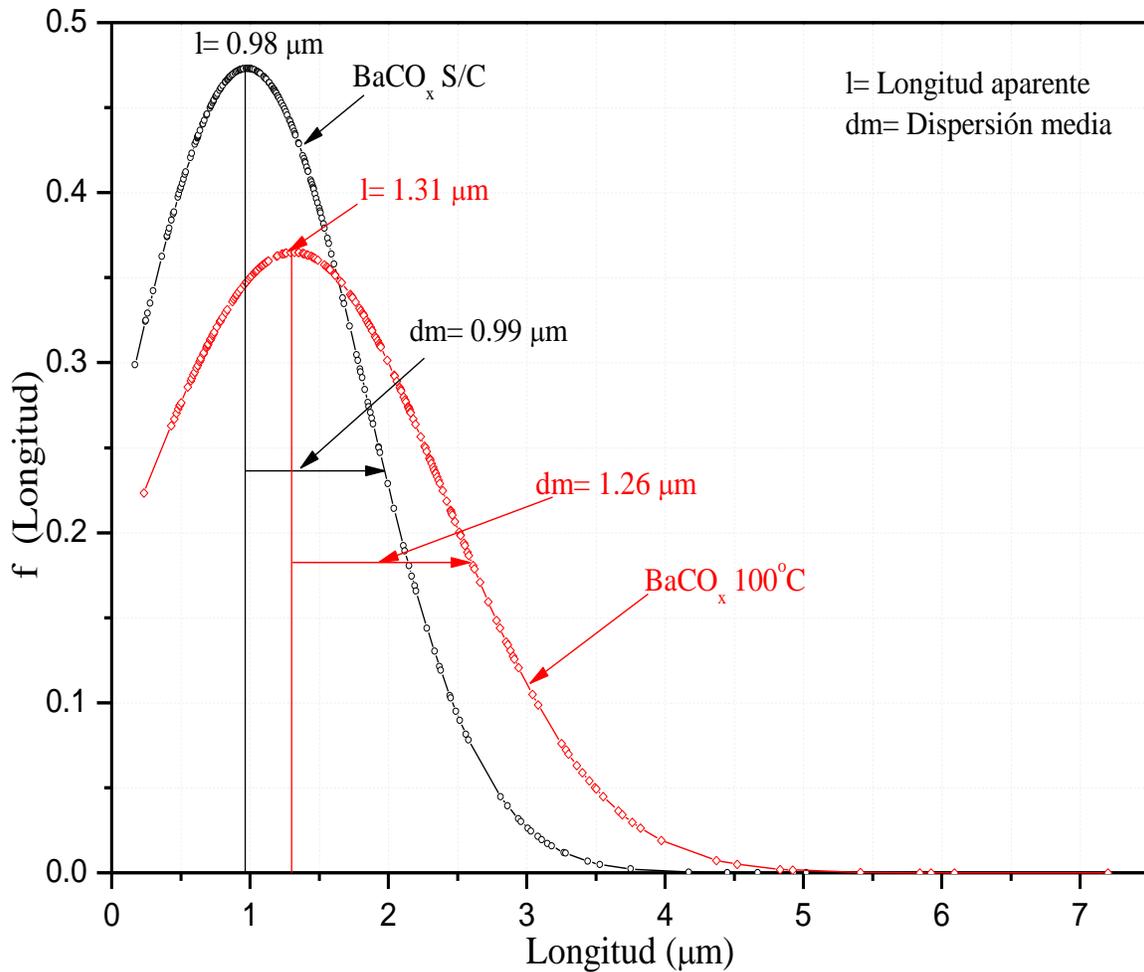


Figura 3.3 Distribución de la longitud de los filamentos de  $\text{BaCO}_x$ . Véase el incremento de la longitud relacionado conforme a la temperatura de calcinación.



### 3. 1. 1. 2. Análisis Elemental

El análisis elemental promedio de los filamentos del  $BaCO_x$  S/C y  $BaCO_x$ 100°C se presentan en la Tabla 3.1. Para obtener el promedio se tomaron varios puntos de muestreo. Se detectó la presencia de carbono (C), oxígeno (O) y bario (Ba). El oxígeno es el elemento con mayor porcentaje atómico en todos los filamentos de  $BaCO_x$ .

**Tabla 3.1 Análisis elemental de los filamentos de  $BaCO_x$**

<i>Muestra</i>	<i>Elemento (% Atómico)</i>		
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Ba</b>
<i><math>BaCO_x</math> S/C</i>	26.68	55.43	17.71
<i><math>BaCO_x</math> 100°C</i>	38.27	46.35	15.38

La Tabla 3.2 muestra las relaciones atómicas de C/O, C/Ba y O/Ba, fueron calculadas con los datos obtenidos de los análisis elementales presentados en la Tabla 3.1. La relación atómica de C/O indica el número de átomos de carbono por átomos de oxígeno, mientras que la relación de C/Ba y O/Ba indican los átomos de carbono y oxígeno por átomos de bario, respectivamente. La relación estequiométrica de  $BaCO_3$  es C/O=0.33, C/Ba=1 y O/Ba=3. En la Tabla 3.2 se observa que las relaciones atómicas de las partículas sintetizadas de  $BaCO_x$  son más grandes que las estequiométricas, debido a que la calcinación provocó la volatilización de algunos fragmentos orgánicos producidos durante la síntesis por reducción química.

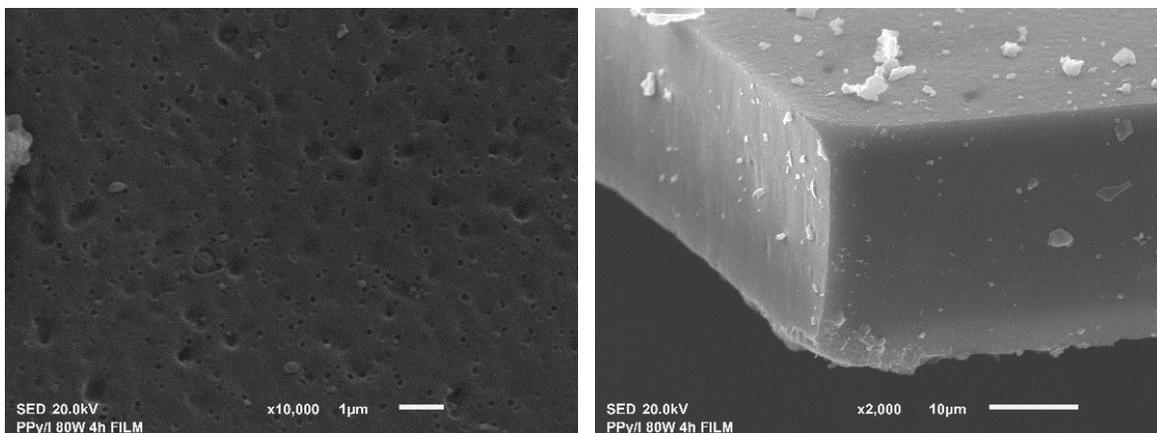
**Tabla 3.2 Relación atómica de los filamentos de BaCO<sub>x</sub>**

Muestra	Relación atómica					
	Esteq	EDS	Esteq	EDS	Esteq	EDS
	C/O		C/Ba		O/Ba	
BaCO <sub>x</sub> S/C	0.33	0.48	1	1.48	3	3.08
BaCO <sub>x</sub> 100°C		0.83		2.49		3.01

### 3.2. Película de PPy/I

#### 3.2.1 Análisis morfológico

En la Figura 3. 4 se presenta la morfología de la superficie y el perfil de la película de PPy/I sintetizada por plasma a 80 W, se observan poros de diferentes diámetros en su superficie, esto probablemente pudo ser provocado por el desprendimiento de partículas durante la síntesis. La distribución de poros es heterogénea sobre toda la película, cuyo espesor promedio es de 26.5  $\mu\text{m}$ . La superficie porosa de la película del PPy/I ayuda a favorecer la formación del compuesto híbrido, ya que en los poros se podrían depositar los filamentos de BaCO<sub>x</sub>, y así lograr una mejor hetero-unión entre ambos compuestos. Esta posible ventaja se reflejaría en el comportamiento eléctrico y óptico del compuesto.



*Figura 3.4. Morfología de la película de PPy/I 80 W. Véase la superficie porosa de la película de PPy/I.*

### **3.1.2.1 Análisis elemental.**

El análisis elemental se realizó sobre diferentes puntos de la superficie del polímero por espectroscopia de energía dispersiva y se muestra en la Tabla 3.3. Se encontró la presencia de C, O y N. A partir del porcentaje atómico de los elementos se obtuvieron las relaciones atómicas C/O y C/N. La relación atómica C/N indica el número de átomos de carbono por átomos de nitrógeno, mientras que la relación C/O indica el número de átomos de carbono por átomos de oxígeno. Con base en la estequiometría, la relación atómica C/N del pirrol es 4 y sería la misma para el PPy en condiciones ideales, sin la fragmentación de las moléculas participantes. Sin embargo, las relaciones muestran valores mucho más altos que los estequiométricos, lo que indica que las moléculas de pirrol se fragmentaron y parte de los segmentos oxigenados escaparon del reactor, quedando principalmente los que contenían los átomos de carbono. Además, no se detectó la presencia de yodo, ya que posiblemente solo ayudó a la formación de las estructuras en la síntesis por plasma y posteriormente fue evacuado sin incorporarse al polímero.

**Tabla 3.3 Análisis elemental y relaciones atómicas de la película de PPy/I.**

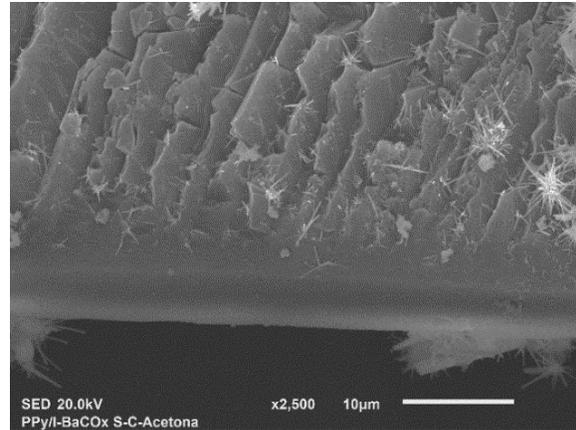
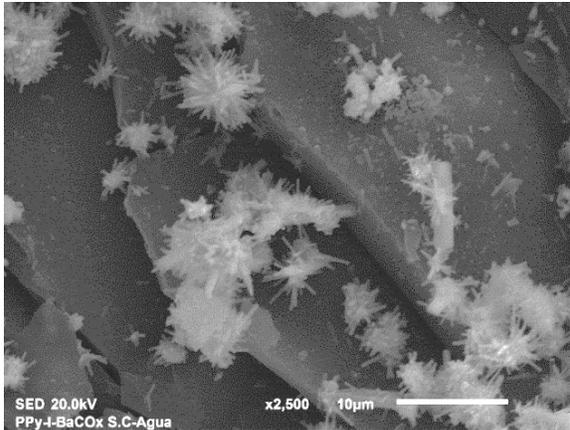
<i>Muestra</i>	<i>Elemento ( % Atómico)</i>			<i>Relación atómica</i>	
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	C/O	C/N
<b>PPy/I</b>	84.84	12	3.16	7.07	26.84

### 3. 3 Compuestos híbridos PPy/I- BaCO<sub>x</sub>

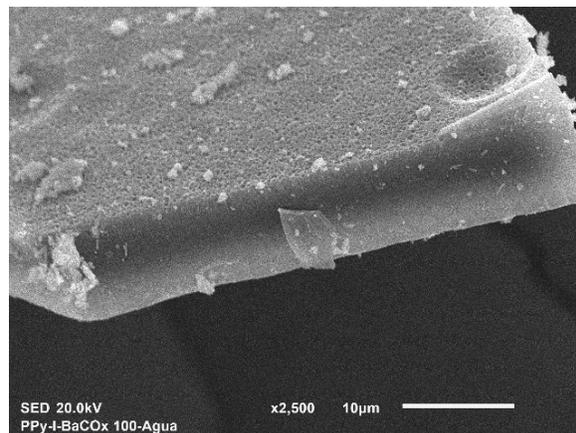
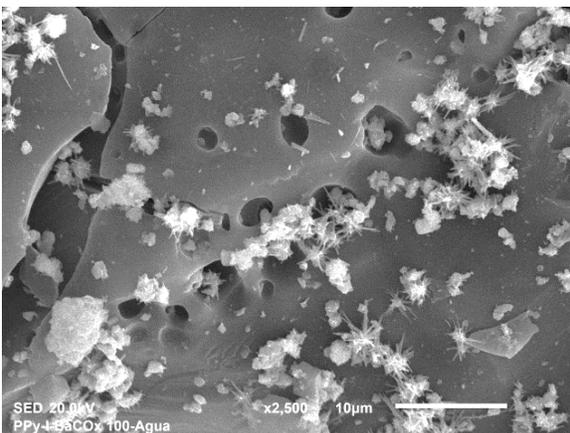
#### 3. 3. 1 Análisis morfológico

La morfología de los compuestos híbridos de PPy/I-BaCO<sub>x</sub> se muestra en las micrografías de la Figura 3.5 y la Figura 3.6. Se observan dos tipos de superficies con respecto al tipo de solvente utilizado. Donde se utilizó agua como solvente (Figura 3.5), la superficie tiene grietas, lo que permitió el depósito de los filamentos de BaCO<sub>x</sub>, mientras que con acetona, Figura 3.6. Se observa una morfología rugosa, esto quizás se debe a que la parte soluble del PPy/I cubrió las partículas de BaCO<sub>x</sub>.

De manera específica, en la superficie del PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Agua se observa una morfología laminar y sobre estos pliegues se encuentran dispersas las partículas de BaCO<sub>x</sub> S/C, las partículas de menor tamaño lograron colocarse entre los espacios de las grietas. El compuesto PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua, presenta una superficie porosa lo que permitió a los filamentos de BaCO<sub>x</sub> entrar en los poros de la película de PPy/I, Figura 3.5.



*PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C- Agua*

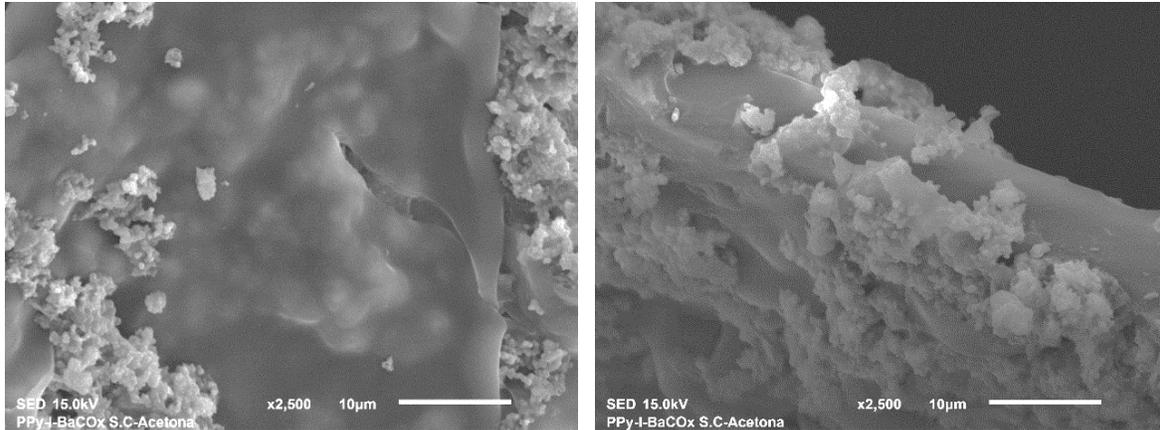


*PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C- Agua.*

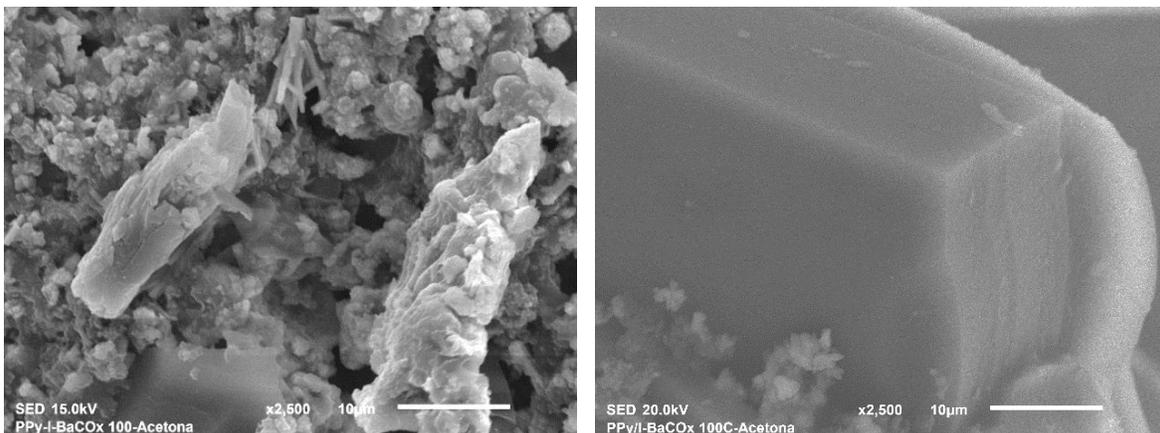
*Figura 3.5 Análisis morfológico del compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub> utilizando agua. Note como las partículas de BaCO<sub>x</sub> interaccionan con la superficie laminar o porosa de la película en el compuesto formado con Agua.*



Por otra parte, la superficie de los compuestos híbridos usando acetona como solvente presentan morfología semi esférica de las partículas  $\text{BaCO}_x$ , este cambio se debe a que el  $\text{BaCO}_x$  es soluble en medios ácidos [6], lo que sugiere colapso de las partículas. En la superficie del compuesto PPy/I- $\text{BaCO}_x$  S/C-Acetona, se observan aglomerados cubiertos por la parte soluble del PPy/I. En comparación con la morfología de PPy/I- $\text{BaCO}_x$  100°C-Acetona que forma el material híbrido con las partículas calcinadas a 100°C, la superficie muestra que sobreviven algunas estructuras con fibras. Al tener contacto la fracción soluble de los dos materiales formó una mezcla de ambos, que podría favorecer las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto híbrido, como se presenta en la Figura 3.6.



c) PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C- Acetona



d) PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C- Acetona

Figura 3.6 Morfología del compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub> formado con acetona. Note como las partículas de BaCO<sub>x</sub> interacción con la superficie laminar o porosa de la película en compuesto formado con agua, mientras que con la acetona se forma una mezcla de ambos elementos.



### 3.3.2 Análisis elemental

Los análisis elementales por espectroscopia de energía dispersiva de PPy/I-BaCO<sub>x</sub> se presentan en la Tabla 3.4. Para obtener el promedio del porcentaje atómico se tomaron varias zonas de los sólidos. Se detectó la presencia de C, O, N, Ba, siendo C el elemento con mayor presencia en la superficie, como se observa en la Tabla 3.4. Los híbridos formados con acetona tienen un mayor porcentaje de Ba comparados con los materiales tratados con agua, esto es posible porque en los materiales dispersados con agua, los filamentos de BaCO<sub>x</sub> se encuentran solo en la superficie, mientras que las muestras donde se utilizó acetona, los filamentos de BaCO<sub>x</sub> se incrustaron en el polímero. Es por esto que los híbridos con acetona presentan valores de conductividad menores que los compuestos formados con agua.

**Tabla 3.4 Análisis elemental de los compuestos de PPy/I-BaCO<sub>x</sub>**

Muestra	Elemento (% Atómico)			
	C	O	N	Ba
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Agua	66.01	27.61	4.03	2.35
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Agua	68.93	25.28	3.89	1.91
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Acetona	69.66	21.79	5.43	3.17
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Acetona	62.53	25.05	6.25	6.18



Las relaciones atómicas C/O, C/N, C/Ba, O/Ba, N/Ba calculadas con los datos obtenidos del análisis elemental se presentan en la Tabla 3.5. Las relaciones atómicas de todos los materiales presentan una gran variación, la relación N/Ba es la más cercana a la esperada. Las relaciones atómicas de N/Ba de los compuestos híbridos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Agua, PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua y PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Acetona indican que aproximadamente por cada 2 átomos de N existe 1 átomo de Ba. Mientras que la relación N/Ba en los otros materiales indica que por cada átomo de N existe 1 átomo de Ba, este cambio se debe a que en este compuesto existe una mayor presencia de Ba en la superficie, tal y como se muestra en la Tabla 3.5.

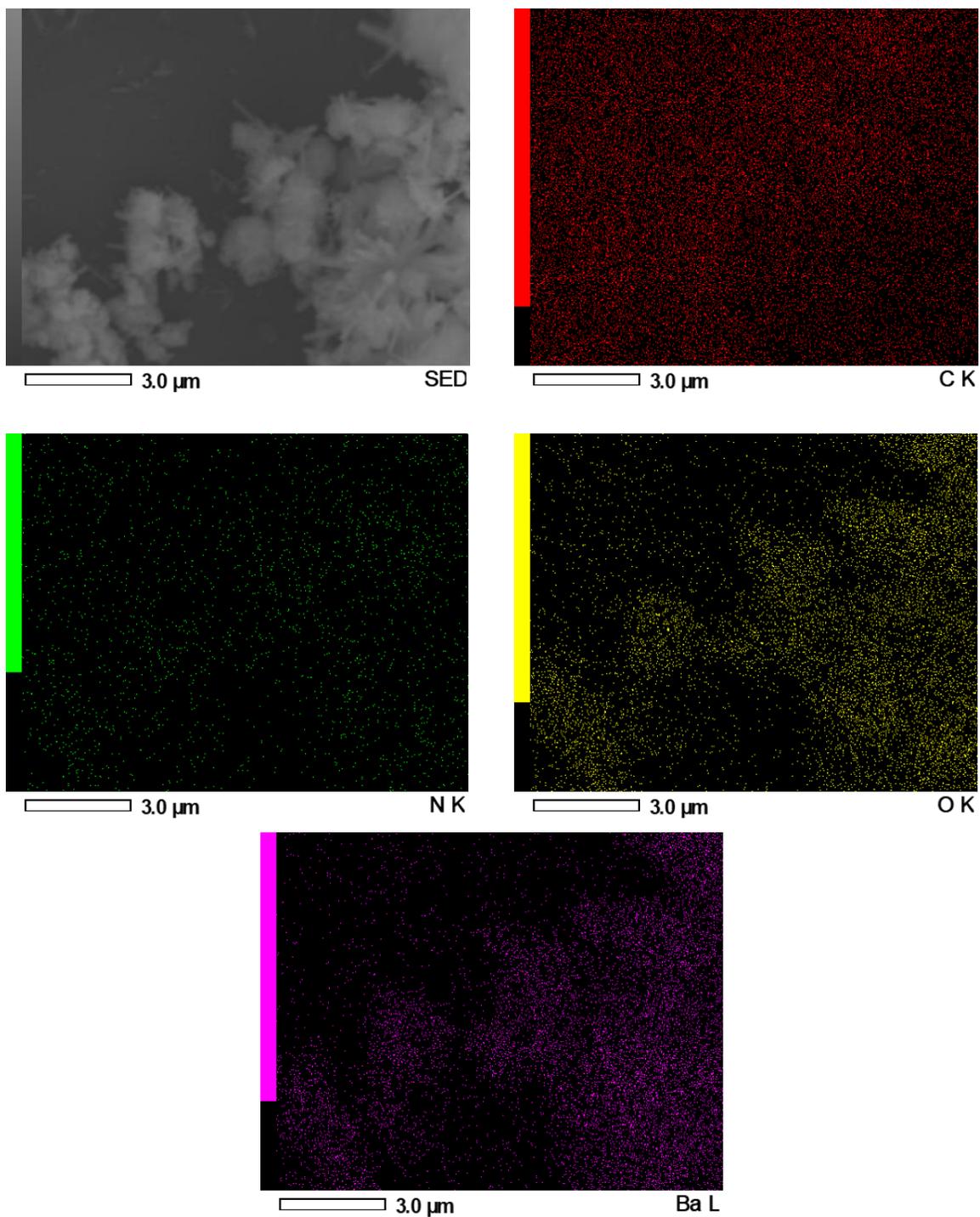
**Tabla 3.5 Relaciones atómicas de los compuestos de PPy/I-BaCO<sub>x</sub>**

Muestra	Relación atómica (EDS).				
	C/O	C/N	C/Ba	O/Ba	N/Ba
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Agua	2.39	16.38	28.11	13.26	1.72
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Agua	2.73	17.74	36.17	13.26	2.04
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> S/C-Acetona	3.20	12.83	21.98	6.88	1.71
PPy/I-BaCO <sub>x</sub> 100°C-Acetona	2.50	10.01	10.12	4.05	1.01

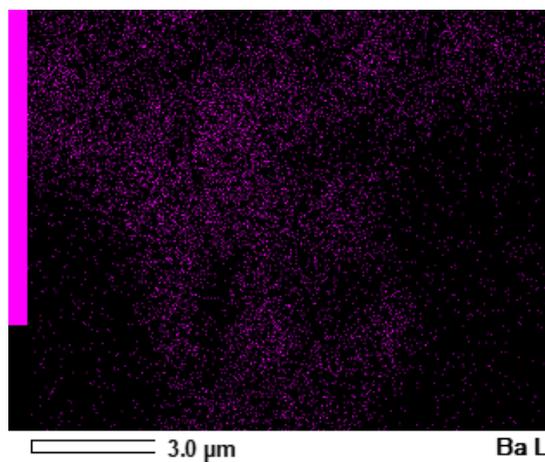
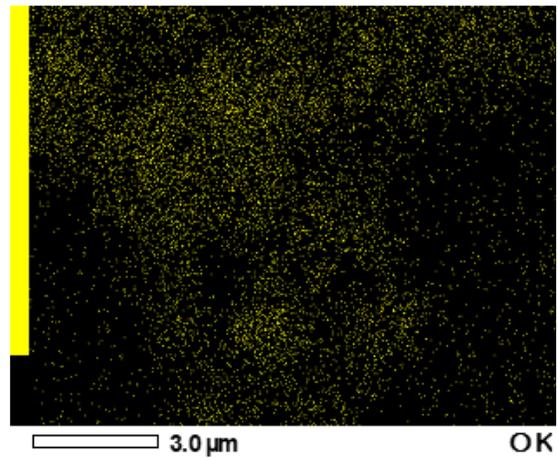
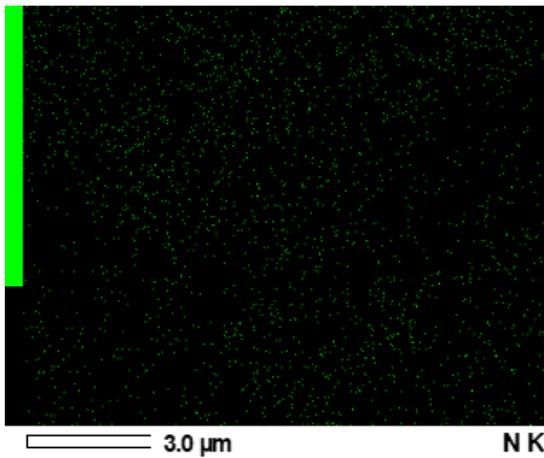
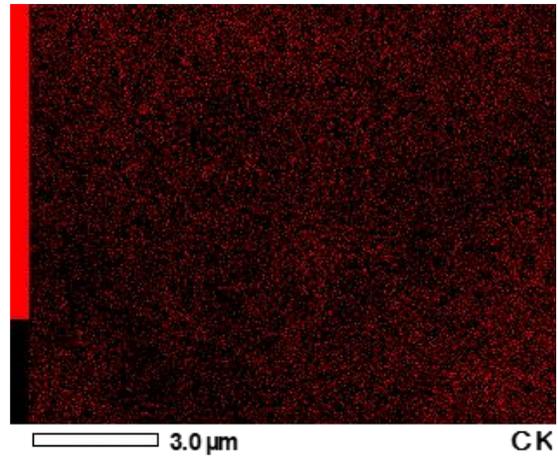
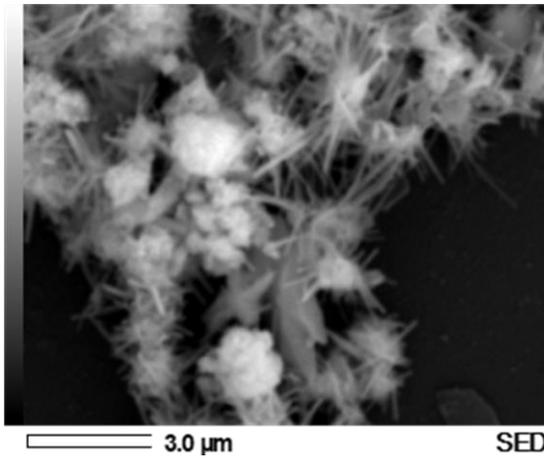


### **3.3.3 Mapeo elemental**

Los mapeos elementales por espectroscopia de energía dispersiva de los compuestos híbridos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> se muestran en la Figura 3.7. La superficie estudiada de cada uno de los sólidos se muestra en la primera imagen de cada grupo, las siguientes están relacionadas con la distribución de los elementos encontrados en cada una de las muestras. De manera general, los mapeos de composición elemental indicaron la presencia de C en rojo, N en verde, O en amarillo y Ba en rosa, en todos los materiales C es el elemento con mayor porcentaje, en contraste, N es el componente con menor presencia en los sólidos. En los compuestos formados con agua se puede apreciar que los filamentos de BaCO<sub>x</sub> se encuentran dispersos sobre la mayor parte de la superficie de la película de PPy/I, encontrándose zonas con una mayor cantidad de material aglomerado, ver Figura 3.7 (a, b). En los compuestos híbridos elaborados con acetona se observa una distribución homogénea de Ba y C sobre la superficie del compuesto, esto se debe a que la parte soluble de PPy/I y BaCO<sub>x</sub> recubren la película no soluble de PPy/I, como se muestra en los mapeos de compuestos de acetona, ver Figura 3.7 (c,d).



a) Mapeo elemental PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Agua

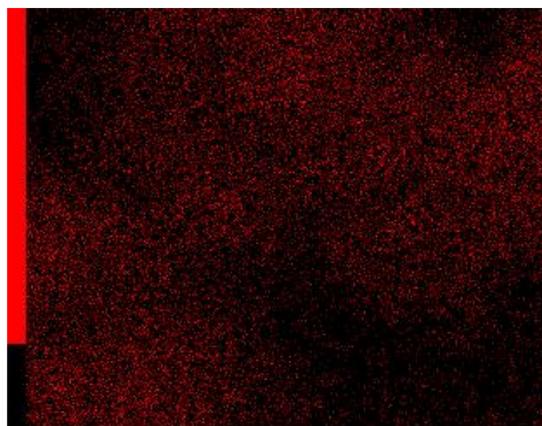


b) Mapeo elemental PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua. Note que el Ba solo se detecta en la zona donde se encuentran los aglomerados.



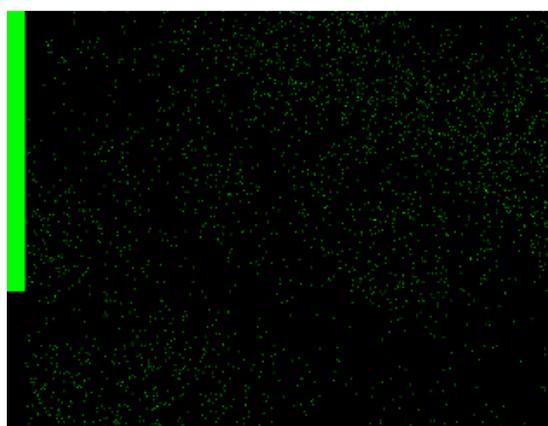
3.0  $\mu\text{m}$

SED



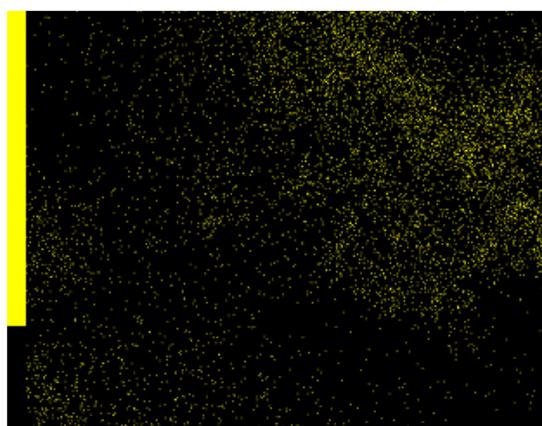
3.0  $\mu\text{m}$

CK



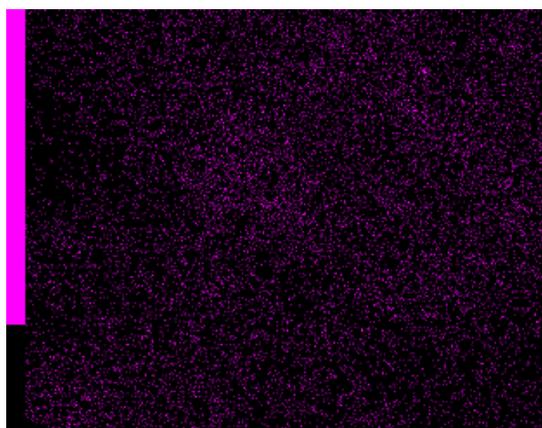
3.0  $\mu\text{m}$

NK



3.0  $\mu\text{m}$

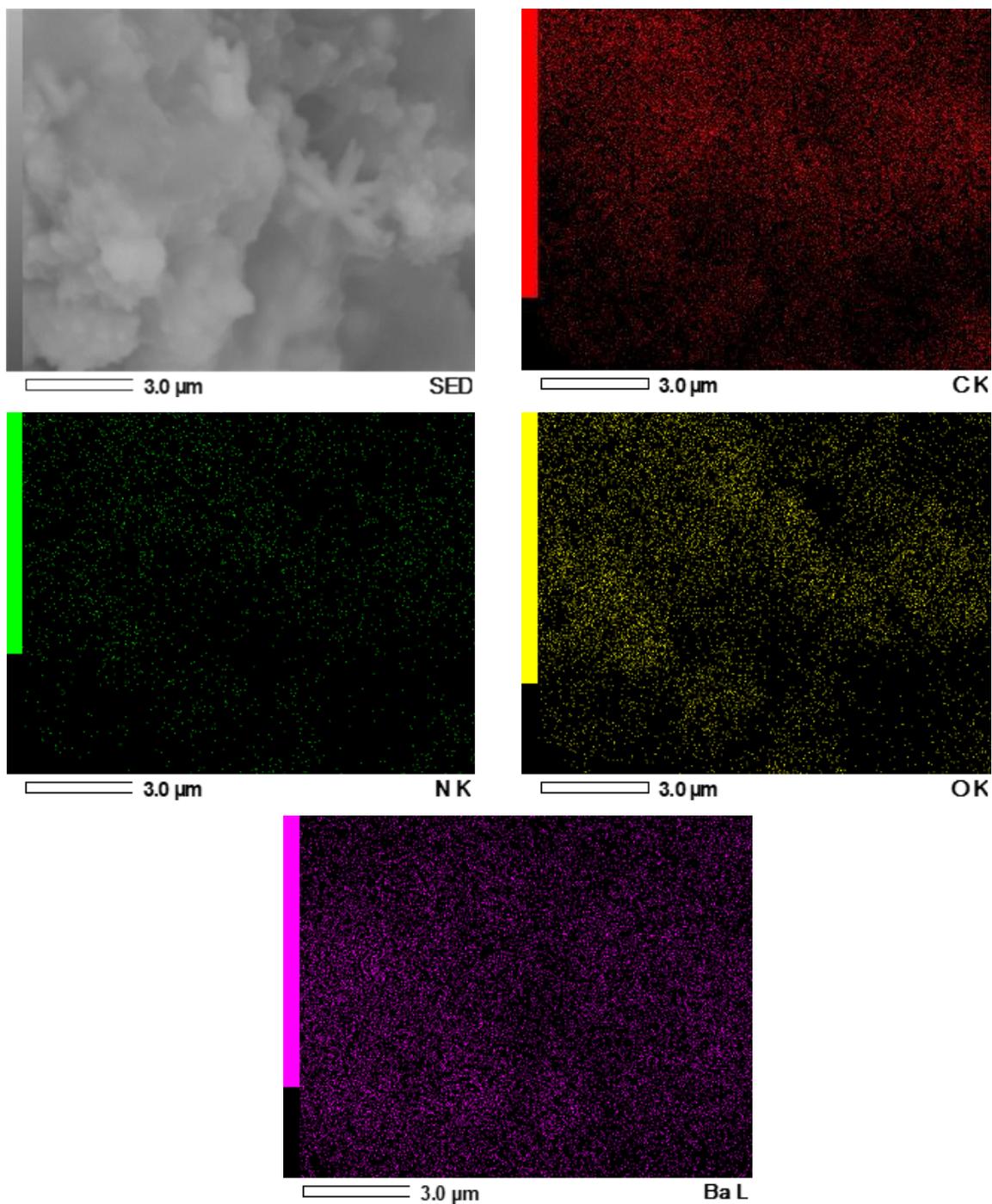
OK



3.0  $\mu\text{m}$

Ba L

c) Mapeo elemental PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Acetona



d) Mapeo elemental PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona. Note que el Ba se encuentra distribuido por toda la superficie.

Figura 3.7 Mapeos elementales de los compuestos híbridos de PPy/I-BaCO<sub>x</sub>. En los compuestos formados con acetona el Ba y C se distribuyen homogéneamente.



### 3.4 Análisis estructural

El análisis de los principales grupos funcionales de PPy/I, BaCO<sub>x</sub> y PPy/I-BaCO<sub>x</sub> se realizó por espectroscopia infrarroja en el intervalo de 550-4000 cm<sup>-1</sup>. Los espectros de absorción normalizados de todos los materiales se muestran en la Figura 3.8. De manera general se observan las señales características de BaCO<sub>x</sub> y PPy/I en los espectros de absorción de los compuestos híbridos, con modificación en la intensidad y anchura de algunas regiones IR.

En el espectro de PPy/I se observa la señal centrada en 3353 cm<sup>-1</sup> que está relacionada con el grupo N-H del pirrol; la señal en 2932 cm<sup>-1</sup> se asocia con la presencia de C-H de los grupos alifáticos provenientes de la ruptura de algunos anillos de pirrol. Ambas absorciones están también presentes en los compuestos híbridos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> con una ligera disminución en su intensidad. En contraste, el pico en 2357 cm<sup>-1</sup> está relacionado con la absorción de grupos con enlaces resonantes -C= que genéricamente se pueden etiquetar como ≈C≈, que aparecen en PPy/I y que prácticamente desaparecen en los compuestos híbridos. En esta región también se pueden identificar enlaces dobles entre N, C, y O, como N=C=C, O=C=C, C=C=C debido a la intensa oxidación y degradación del pirrol durante la polimerización [6]. La absorción de los grupos con triples enlaces, C≡N, centrada en 2212 cm<sup>-1</sup>, también se redujo, pero no desapareció en los compuestos híbridos. La banda más intensa del PPy/I se presentó en 1605 cm<sup>-1</sup>, esta vibración está asociada con enlaces dobles como C=C, estos grupos son parte fundamental de la estructura del PPy/I, sin embargo, al igual que en los casos anteriores se presentó disminución de la intensidad de esta absorción en los espectros de los compuestos híbridos [7].

El pico centrado en 1433 cm<sup>-1</sup> se encuentra en PPy/I, BaCO<sub>x</sub> y en los compuestos híbridos con gran intensidad y puede asociarse con enlaces C-O. En PPy/I puede ser debido a oxidación del polímero y en BaCO<sub>x</sub> es parte de la molécula, que junto con la vibración en 945 y 856 cm<sup>-1</sup> puede ser asociado al estiramiento del grupo funcional C-O, sin embargo, esta absorción es inconsistente en los compuestos



híbridos. El PPy/I presenta una señal en  $727\text{ cm}^{-1}$  que se puede relacionar con los grupos C-H del monómero, la cual no aparece en los compuestos híbridos. La señal centrada en  $688\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a la vibración del enlace Ba-O [8-12].

La disminución en la intensidad de los grupos  $\approx\text{C}\approx$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  y C-H en los compuestos híbridos comparados con el espectro de PPy/I sugiere interacción química entre el polímero y el  $\text{BaCO}_x$ . Esto origina un nuevo compuesto con propiedades ópticas y eléctricas diferentes que se evalúan en este trabajo.

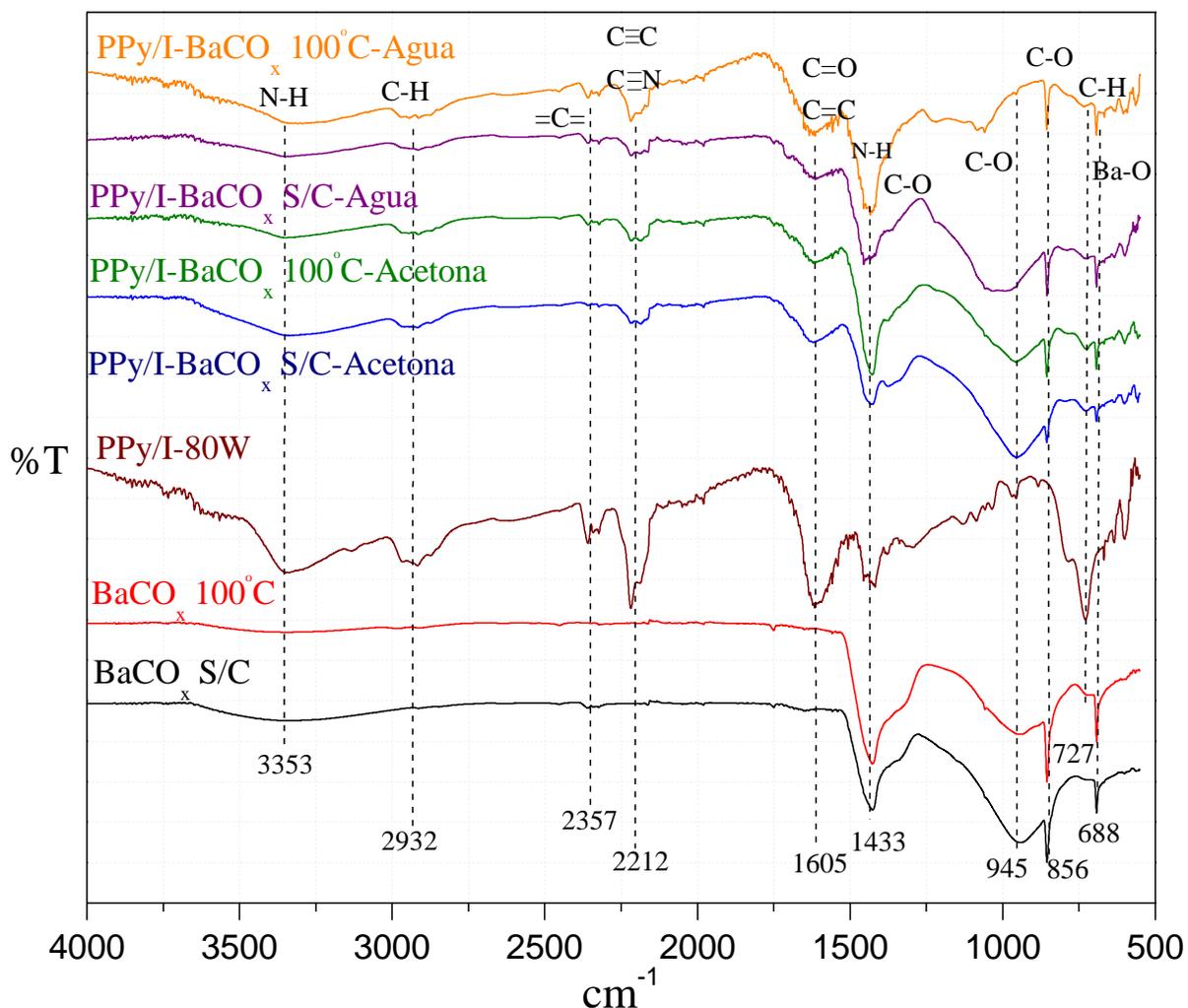


Figura 3.8 Espectros de infrarrojos de los materiales de estudio. Véase una disminución en la intensidad de las bandas del PPy/I en los compuestos, lo que sugiere una interacción química de los elementos.



### **3.5 Absorción electromagnética**

Los espectros de absorción electromagnética de los diferentes materiales en función de la absorbancia (A) con respecto de la longitud de onda (nm) se muestran en la Figura 3.9. Los espectros se dividen en la región UV de 200 hasta 350 nm, y en el intervalo Visible localizado de 350 a 850 nm aproximadamente. De manera general se observa que los materiales presentan mayor sensibilidad electromagnética en la zona UV, y que los espectros de los compuestos híbridos presentan mayor absorción en comparación con los componentes individuales.

Los espectros de absorción de los filamentos de  $\text{BaCO}_x$  S/C y  $\text{BaCO}_x$  100°C presentaron la menor respuesta electromagnética comparada con el resto de los materiales, es una absorción prácticamente plana en todo el intervalo de longitud de onda, relacionada probablemente con la coloración blanca de los filamentos. Al parecer no tienen influencia la estructura química, morfología ni el tamaño de partícula. El espectro de absorción del PPy/I tiene la mayor intensidad, pero solo en la zona visible, la cual desciende lentamente hasta llegar a 850 nm, no presentó sensibilidad en la región UV. Esto se puede relacionar con la formación de estructuras más complejas de PPy con enlaces conjugados que electrónicamente son sensibles a acoplarse a otras ondas electromagnéticas.

Los compuestos híbridos presentaron absorción intermedia entre la de sus componentes individuales PPy/I y  $\text{BaCO}_x$ , un poco más parecida a la de PPy/I. Sin embargo, presentan la mayor absorción en la zona UV con dos puntos de inflexión, el primero en 238 nm aproximadamente, después de ese punto, su absorción tiende a subir y bajar hasta 350 nm, donde se mantiene casi constante, alrededor de 440 nm, para finalmente disminuir gradualmente su respuesta óptica hasta 850 nm. La absorción en UV tan intensa de los compuestos híbridos no se observa en ninguno de sus componentes.

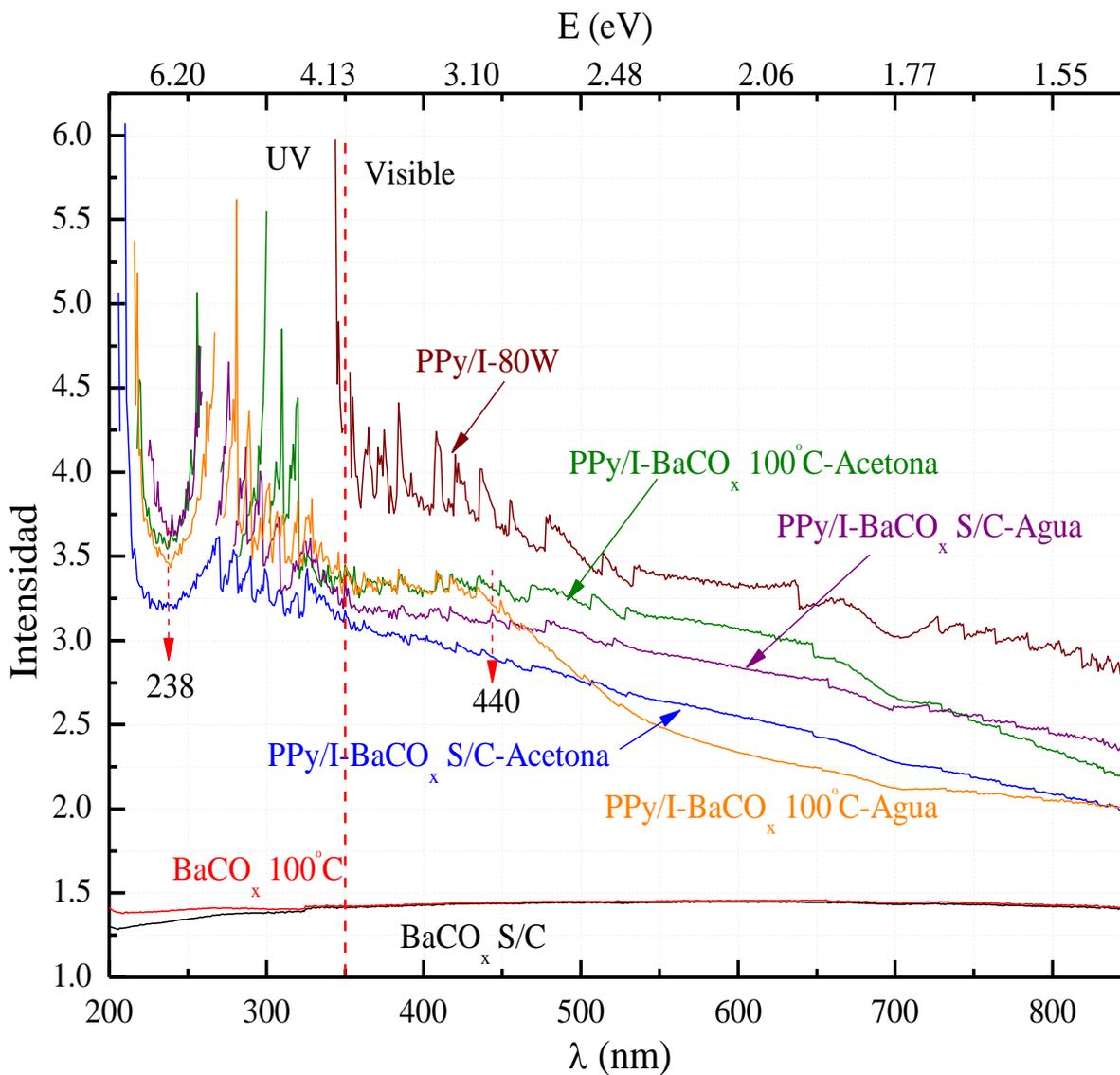


Figura 3.9 Espectros de absorción electromagnética de los materiales de estudio.

Note la absorción en UV tan intensa de los compuestos híbridos que no se observa en ninguno de sus componentes.



El cálculo de las energías de activación a partir de las curvas paramétricas de los diferentes materiales se realizó empleando las ecuaciones 3 y 4 descritas en la metodología, los resultados se muestran en la Figura 3.10. Las gráficas tienen el logaritmo de la absorbancia ( $\ln A$ ) en función del recíproco de la energía de la longitud de la onda incidente. Las energías de activación negativas se pueden relacionar con procesos de absorción, mientras que las energías positivas corresponderían a procesos de liberación de energía o a un cambio en la energía interna en el sistema. Las energías de activación de los materiales se encuentran en el intervalo de  $-0.82$  a  $10.46$  eV en la zona UV. Mientras que las energías en el intervalo visible están entre  $0.003$  hasta  $2.76$  eV. En la zona UV se presentaron las energías de activación más altas y en la Visible las más bajas.

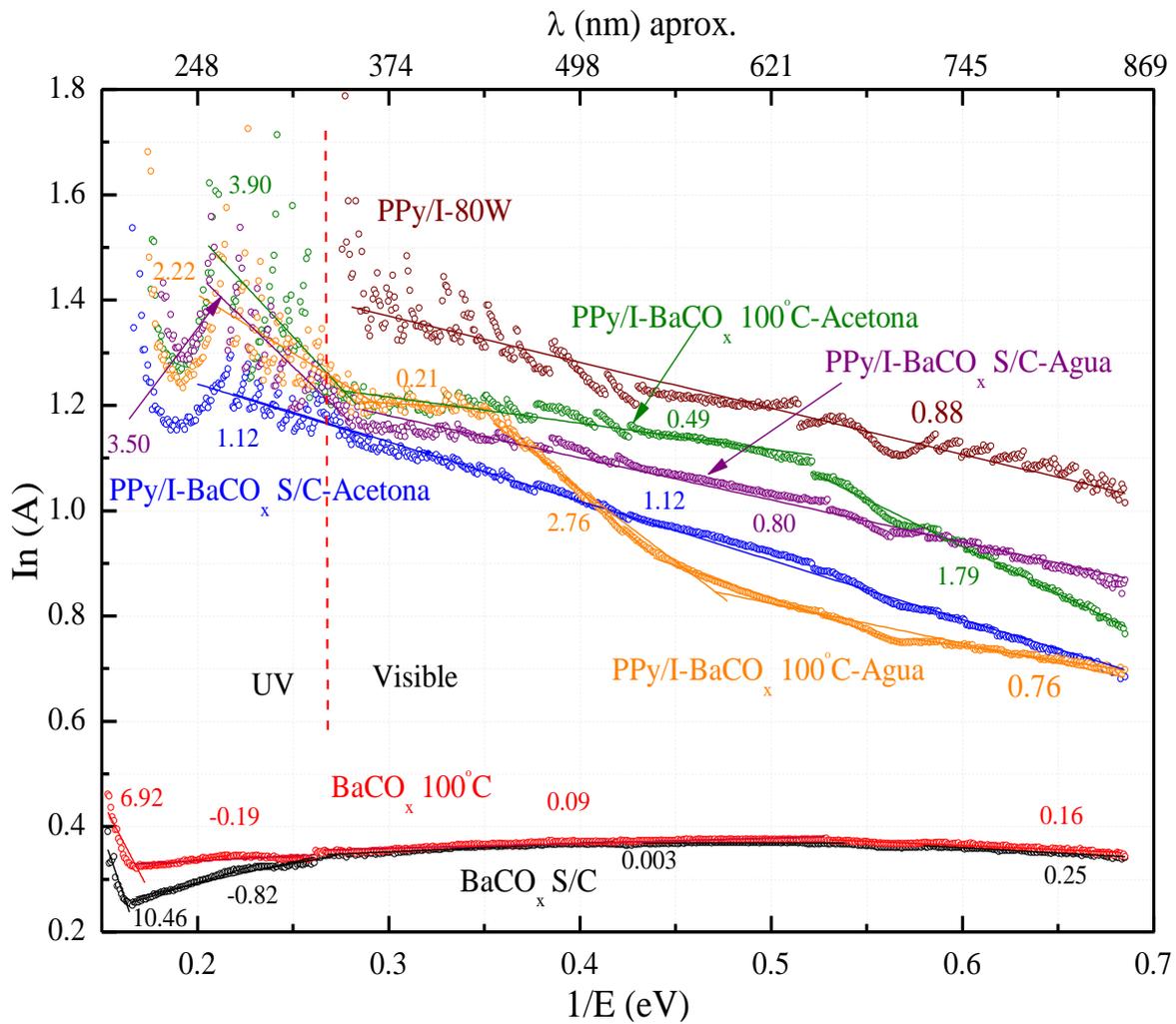


Figura 3.10 Energías de activación de los materiales. Véase que en la zona UV se presentaron las energías de activación más altas y en la Visible las más bajas.



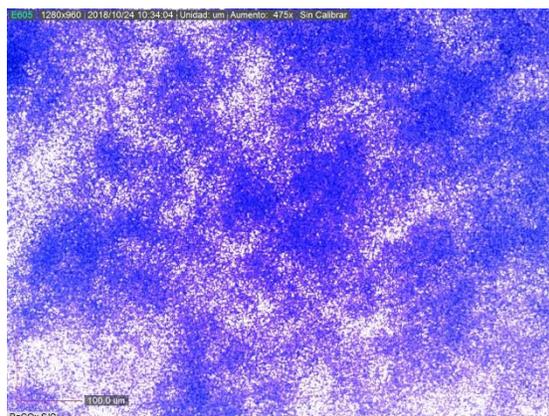
### **3. 6 Absorción y reflexión**

#### **3. 6. 1 BaCO<sub>x</sub> S/C**

Se estudió la morfología de los sólidos con estimulación láser, las zonas oscuras se relacionan con el fenómeno de absorción, mientras que las zonas más brillantes corresponden a la reflexión de la luz. En la Figura 3.11 se muestra la morfología de los filamentos de BaCO<sub>x</sub> S/C iluminada con diferente haz de luz. De manera general los filamentos de BaCO<sub>x</sub> S/C tienden a reflejar la mayor parte de la luz. En la Figura 3.11 a, se observa que al iluminar con luz blanca la muestra, aparecen aglomerados de color blanco, además tienden a reflejar la mayor parte de esta fracción de luz. Sin embargo, cuando los filamentos se estimulan con luz azul, las zonas que reflejan son menores a las reflejadas con los otros láseres (Figura 3.11 b). En el caso de los láseres de color verde y azul, los filamentos reflejan la mayor parte de la luz (Figura 3.11 c, d). Esto puede deberse al color del material, ya que las superficies blancas tienden a reflejar la mayor parte de la luz.



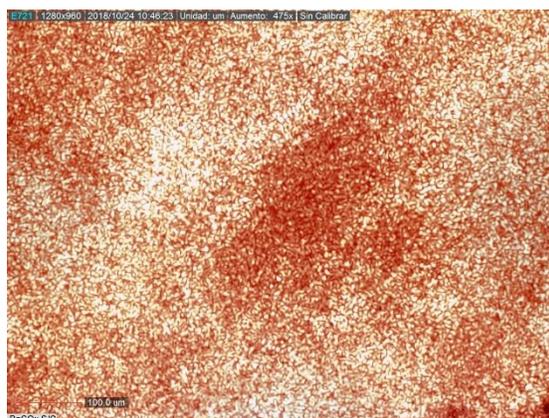
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm



d) 650nm

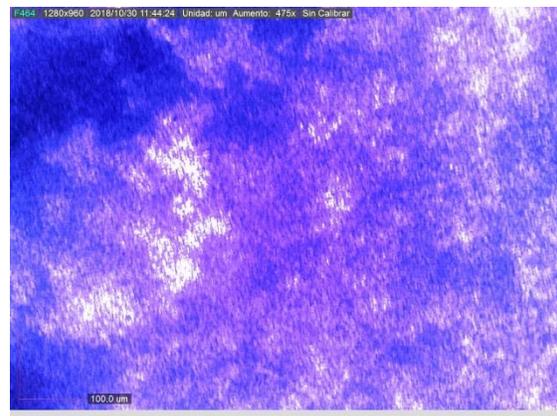
Figura 3.11 Filamentos  $BaCO_x$  S/C. Note que el material es más sensible con la luz azul.

### 3. 6. 2 $BaCO_x$ 100°C

La Figura 3.12 muestra los filamentos de  $BaCO_x$  calcinados a 100°C con diferente iluminación. La Figura 3.12 a muestra la irradiación con luz blanca, al igual que el  $BaCO_x$  S/C tiene una superficie de color blanca con ligeras zonas de color gris. Con el láser azul se observan zonas más oscuras, por lo que la absorción es mayor que la reflexión, ver Figura 3.12 b. Al incidir los láseres de color rojo y verde la mayor parte de la superficie se ilumina de color blanco, lo que indica que el material muestra poca fotosensibilidad en estas longitudes de onda, como se presenta en las Figuras 3.12 c y d. Cabe resaltar que la absorción de los filamentos de  $BaCO_x$  incrementó ligeramente conforme aumenta la temperatura de calcinación.



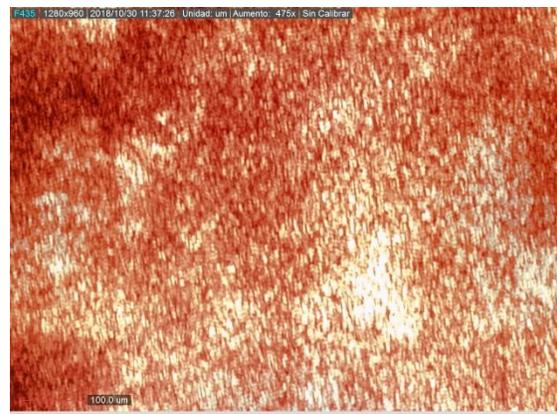
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm

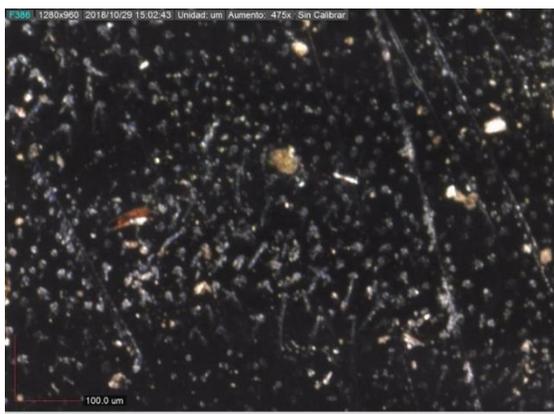


d) 650 nm

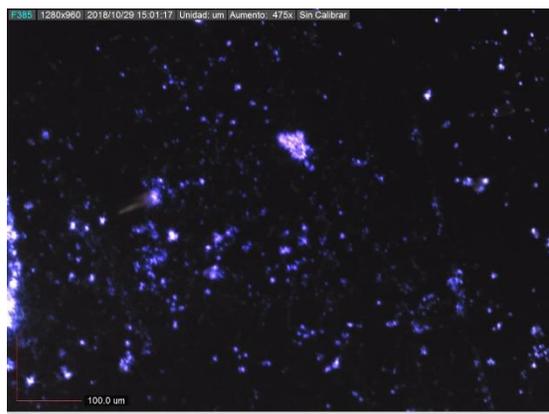
Figura 3.12 Filamentos  $BaCO_x$  100°C. Véase la mayor absorción con el láser violeta.

### 3. 6. 3 Película de PPy/I

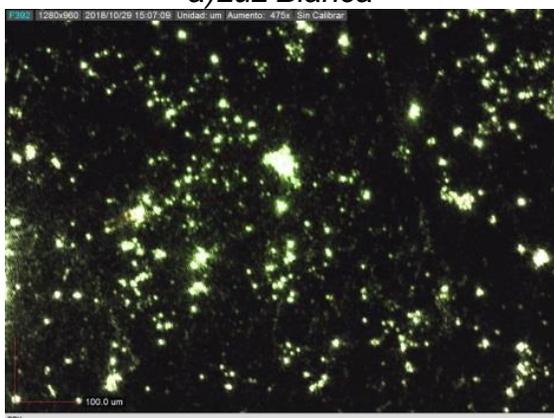
En la Figura 3.13 se muestran 4 fotografías ópticas de la película de PPy/I sintetizada a 80W, en cada imagen se muestra la misma área, pero iluminada con diferentes longitudes de onda. Al iluminarse la película de PPy/I a 80 W con luz blanca se observa una superficie rugosa y oscura, con pequeños fragmentos de película y partículas dispersas en la superficie de color dorado. El color brillante de ambos materiales se puede relacionar con la reflexión de la luz, véase la Figura 3.13 a. Al irradiar la superficie con los láseres de color rojo, verde y azul, la absorción que se presenta es muy homogénea en todas las longitudes de onda, aunque con la luz roja se observa una mayor reflexión, lo cual probablemente esté relacionado con los polvos sobre la película, ver Figura 3.13 b-d.



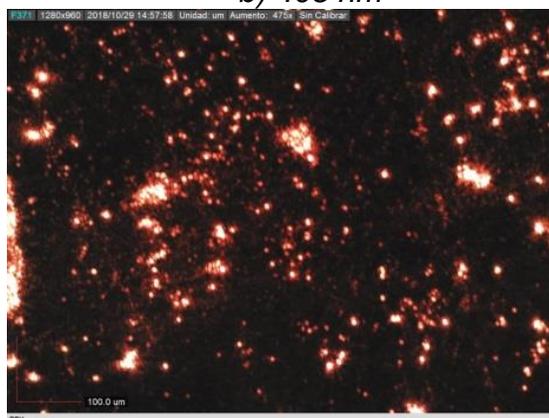
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm

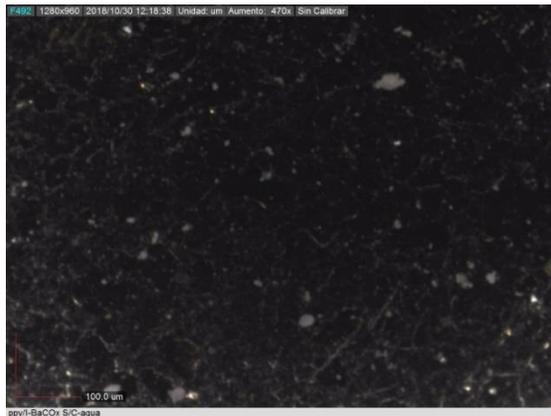


d) 650nm

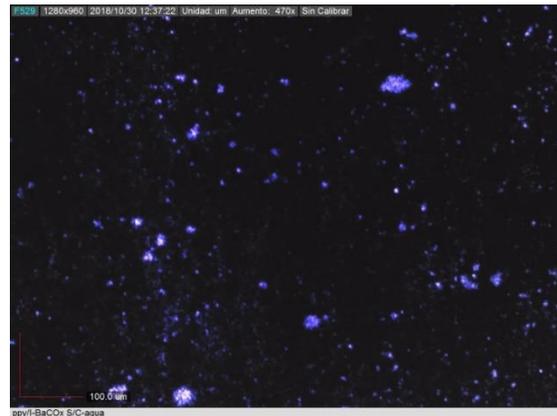
Figura 3.13 Película de PPy/I iluminada con diferentes longitudes de onda. Note la absorción homogénea en todas las longitudes de onda.

### 3. 6. 4 PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Agua

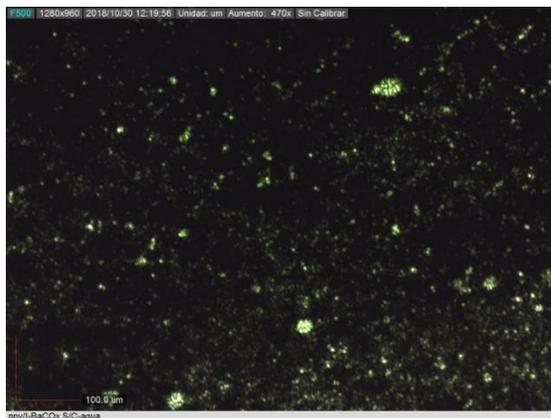
La Figura 3.14 muestra el compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub>S/C-Agua iluminado con diferentes longitudes de onda. Al irradiar el material con luz visible presenta una superficie oscura y rugosa con pequeños aglomerados de color blanco, probablemente de BaCO<sub>x</sub> véase la Figura 3.14 a. Cuando el material se irradia con el láser de color azul, la mayor parte del haz es absorbida, sin embargo, se observan pequeños puntos brillantes, esta fracción reflejada del láser puede ser provocada por las partículas de BaCO<sub>x</sub>, ver Figura 3.14 b. Con las longitudes de 532 y 650 nm que corresponden al color verde y azul se observa el mismo comportamiento del sólido con el láser azul, sin embargo, se presenta un ligero incremento en la reflexión de la luz incidente (Figura 3.14 c-d).



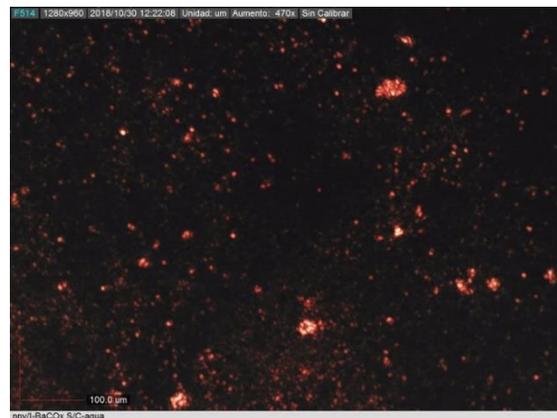
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm



d) 650 nm

Figura 3.14 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub>-Agua. Note la absorción homogénea de todas las longitudes de onda.

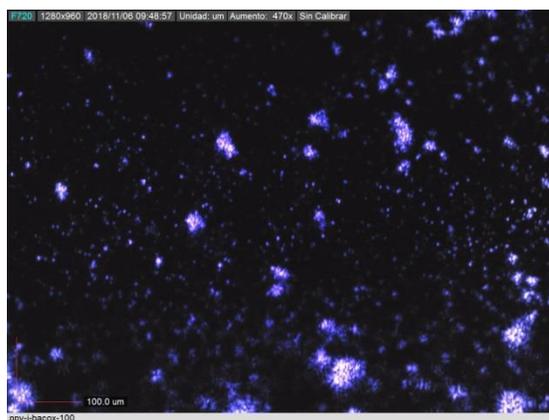


### 3. 6. 5 PPy/I BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua

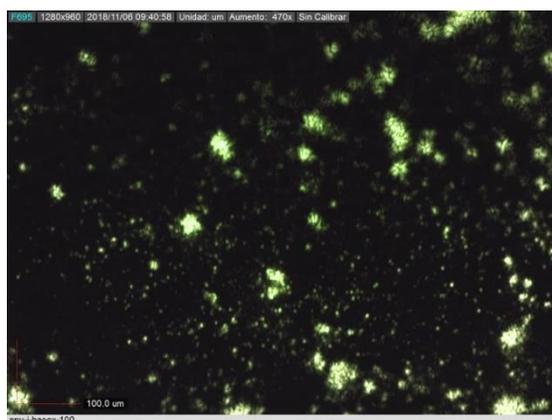
La Figura 3.15 muestra la superficie del compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub>100°C-Agua estimulado con diferentes longitudes de onda. En la Figura 3.15 a, se presenta la superficie del sólido con luz blanca, se observa una superficie lisa con tonos café y dorados, además de grietas y algunos cráteres, en los cuales se pueden apreciar pequeños aglomerados de color blanco. Al irradiar el material con luz azul y verde se observa que la mayor fracción del láser es absorbida, también se revelan más partículas que no se observan con la luz blanca, véase la Figura 3.15 b-c. Al estimular la superficie con el láser rojo se presentan zonas brillantes con ligeros tonos oscuros, por lo que la reflexión de esta fracción de la luz es mayor comparado con las otras dos longitudes de onda, obsérvese la Figura 3.15 d.



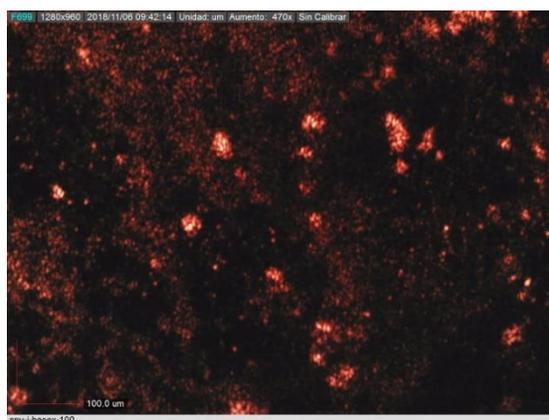
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm

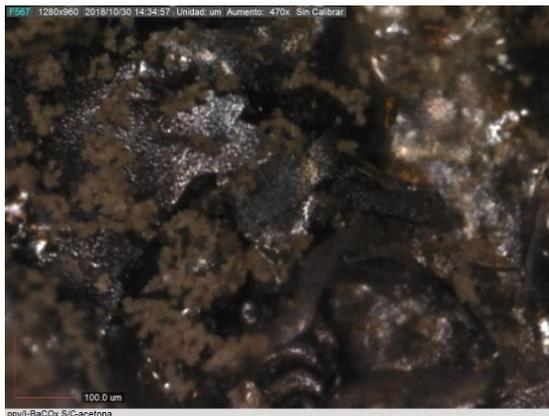


d) 650nm

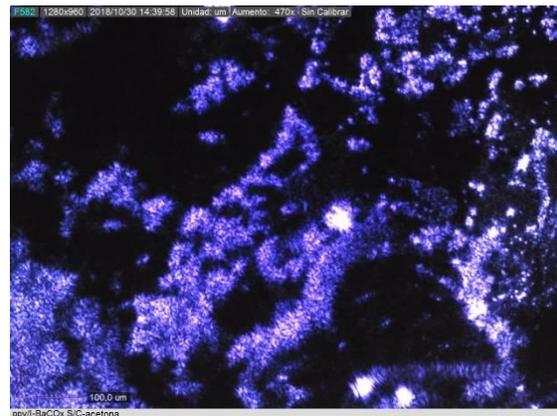
Figura 3.15 Compuesto híbrido PPy/l-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua. Note que la mayor reflexión se presentó con el láser rojo.

### 3. 6. 6 PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Acetona

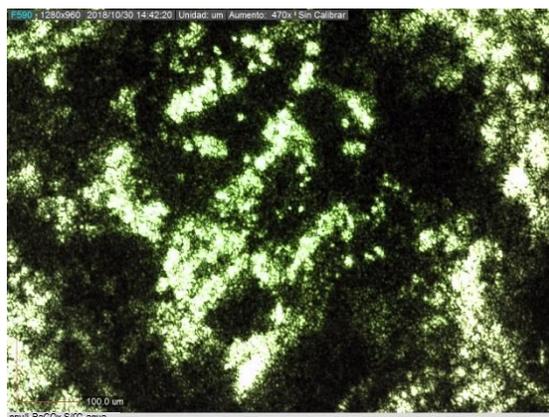
La Figura 3.16 muestra el compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Acetona. Cuando la superficie del sólido se ilumina con luz blanca se observan trozos de la película de PPy/I en tonos café con pequeñas zonas brillantes de color plateado recubiertas por aglomerados de color amarillo, ver Figura 3.16 a. Cuando se irradia el material con la luz azul y verde, el sólido absorbe la mayor parte del haz, por lo que las zonas que reflejan son menores a las reflejadas con los otros láseres, esto indica una mejor interacción entre ambos elementos, obsérvese la Figura 3.16 b-c. En el caso del haz rojo, las zonas reflejadas son mayores comparadas con las otras dos longitudes de onda (Figura 3.16 d).



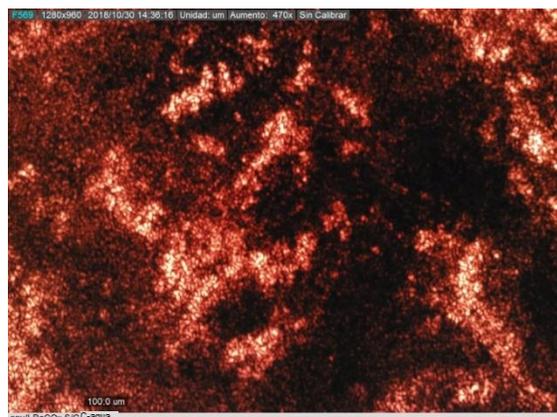
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm



d) 650nm

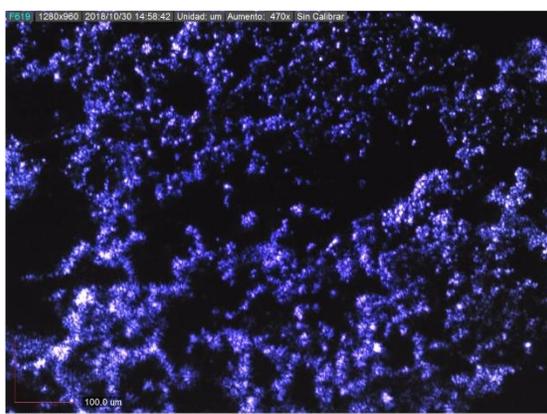
*Figura 3.16 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub>-Acetona. Note la mayor absorción con los láseres azul y verde.*

### 3. 6. 7 PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona

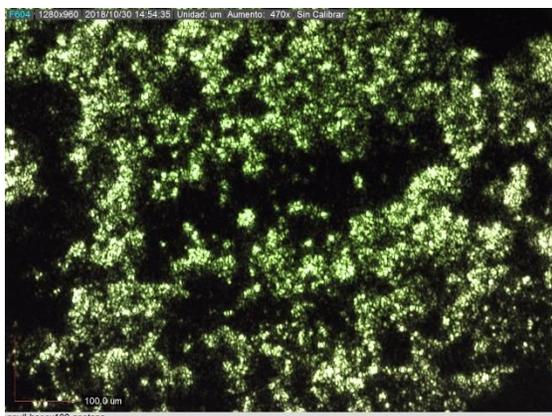
La Figura 3.17 muestra el compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona iluminado con diferentes longitudes de onda. En la Figura 3.17 a, se muestra el sólido con luz blanca, la superficie es rugosa de color oscuro con pequeñas zonas brillantes de color amarillo y plateado. Al irradiar la superficie con los láseres de color azul y verde, la reflexión que se presenta es muy heterogénea por parte de las partículas en la superficie en ambos casos, ver Figura 3.17 b-c. Las zonas reflejadas incrementan con el láser de color (Figura 3.17 d).



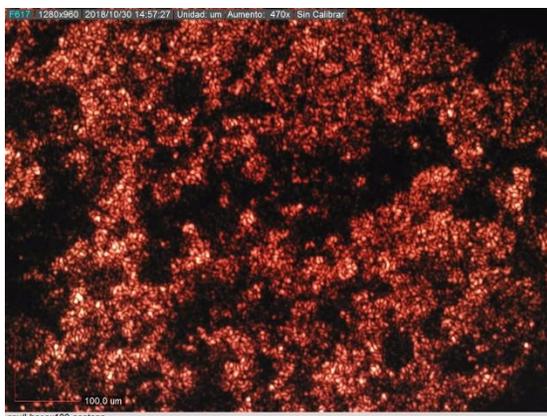
a) Luz Blanca



b) 405 nm



c) 532 nm



d) 650nm

Figura 3.17 Compuesto híbrido PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona. Note la mayor absorción de la luz verde y azul.



Las características fotosensibles de los materiales indican que la mayor sensibilidad óptica se presenta en la región UV, lo que respalda los resultados de absorción electromagnética mostrados en la Fig. 3.9. Cabe resaltar que la reflexión de los filamentos de  $\text{BaCO}_x$  disminuyó al estar en contacto con la película de PPy/I. En los compuestos formados con acetona se observa una superficie más homogénea que en los compuestos formados con agua, es por ello que se observó una mayor reflexión en los compuestos con acetona.

### **3.7 Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica se calculó a partir de los valores de la resistencia eléctrica, el área transversal y el espesor de los diferentes materiales. Los cálculos se hicieron de acuerdo a las ecuaciones 7 y 8 descritas en el Capítulo 2. La resistencia de los sólidos se midió en función de la temperatura, en un ciclo de calentamiento y enfriamiento, sin embargo, en la Figura 3.18 solo se presenta la etapa de enfriamiento, en el intervalo de 30°C a 100°C, porque durante esta etapa los materiales se encuentran libres de humedad, por lo que la conductividad eléctrica está directamente relacionada con la energía interna de las moléculas y la producción de portadores de carga [12]. De manera general se observa que los materiales tienden a incrementar su conductividad en función de la temperatura, comportándose como semiconductores. Los valores de conductividad se encuentran entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  S/m.

Se observa que la conductividad del PPy/I tiende a incrementar de 30°C a 83°C, después se presenta un incremento súbito para estabilizarse entre 86°C y 100°C, esto quizás se puede relacionar con la pérdida de humedad en la estructura interna del material. El incremento de la conductividad fue alrededor de 3 órdenes de magnitud de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  S/m. Los filamentos de  $\text{BaCO}_x$  S/C y  $\text{BaCO}_x$  incrementaron su conductividad de 45°C a 70°C aproximadamente, alrededor de 72°C presentaron un ligero punto de inflexión, después de este punto tienden a estabilizarse, manteniendo su conductividad prácticamente constante. La conductividad de los filamentos incrementó casi 2 órdenes de magnitud de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  S/m.



Los compuestos híbridos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Agua y PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Agua incrementaron linealmente su conductividad en el esquema semilogarítmico de la Figura 3.18 de 51°C a 100°C, con un incremento de dos órdenes de magnitud de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-7</sup> S/m. Los compuestos híbridos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C-Acetona y PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona, presentaron un comportamiento similar al de los filamentos. PPy/I-BaCO<sub>x</sub> S/C tiende a aumentar su conductividad de 43°C a 60°C, a partir de este punto se mantiene constante hasta 100°C, mientras que en PPy/I-BaCO<sub>x</sub> 100°C-Acetona la conductividad incrementa de 52°C a 80°C, para después mantenerse constante hasta 100°C. El aumento de la conductividad de ambos compuestos fue de dos órdenes de magnitud de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-7</sup> S/m. El comportamiento de los compuestos formados con acetona sugiere una mejor interacción entre PPy/I y BaCO<sub>x</sub>.

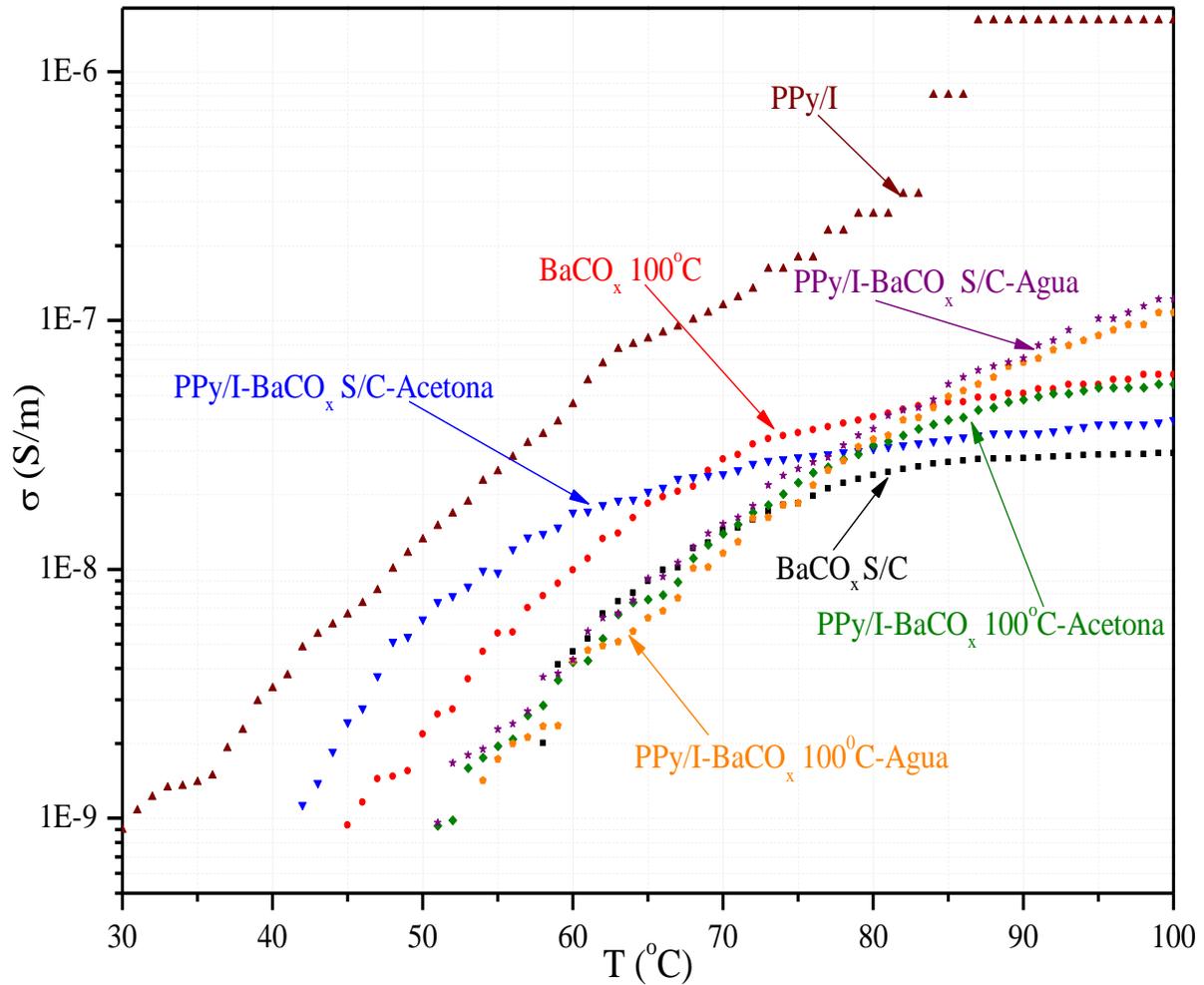


Figura 3.18 Conductividad eléctrica de los materiales. Véase que los materiales tienen conductividades de aislantes pero comportamiento de semiconductores.

La conductividad se graficó en el esquema de Arrhenius para obtener la energía de activación de conducción ( $E_{ae}$ ) a partir de la pendiente de los segmentos lineales de las curvas. En este esquema se observan entre una y dos energías de activación dependiendo del material, entre 0.17 y 1.34 eV, ver Figura 3.19. El  $BaCO_x$  S/C presentó la menor  $E_{ae}$  entre 75°C y 100°C. Mientras que el PPy/I- $BaCO_x$  100°C-Acetona tiene la mayor conductividad de 52°C a 75°C

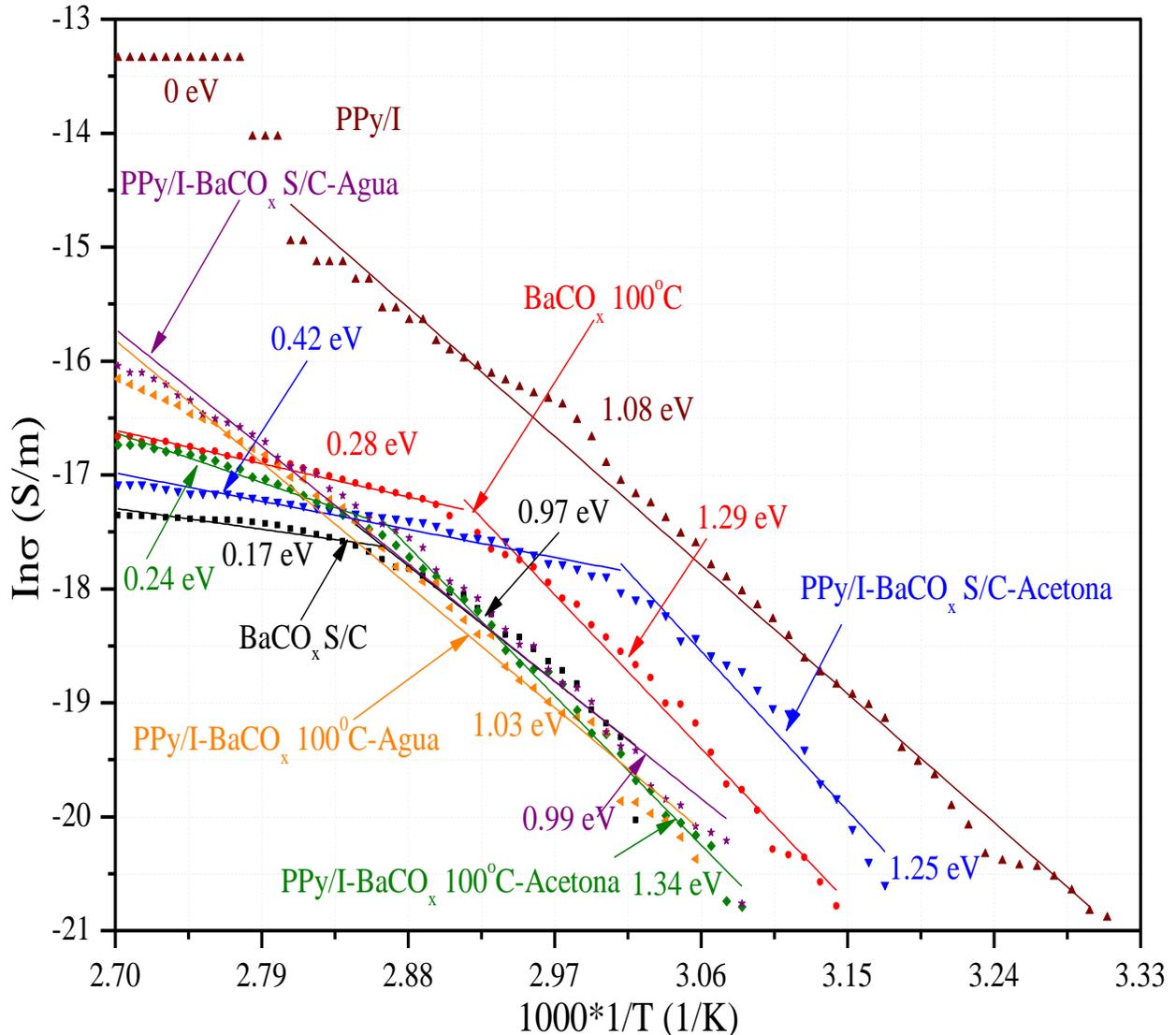


Figura 3.19 Energías de activación de conducción de los materiales. Note que las energías de activación se encuentran en el rango de los semiconductores.



### 3. Referencias

- [1] Abdullah A, Altaf M, Khan H. I, Khan W, Al A, Bhatt A. S, Khan S. U, Ahmed W. (2018). Facile Room Temperature Synthesis of Multifunctional CTAB Coated Gold Nanoparticles. *Chem Phys. Vol. 516. 30-36.*
- [2] He J, Unser S, Bruzas I, Cary R, Shi Z, Mehra R, Aron K, Sagle L. (2017). The Facile Removal of CTAB From The Surface Of Gold Nanorods. *Colloid Surface B. Vol.100. 289-294.*
- [3] Amirthavalli C, Manikandan A, Prince A. A. M. (2018). Effect of Zinc precursor ratio on morphology and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized in CTAB medium. *Ceram Int. Vol. 14(13). 15290-15297.*
- [4] Picca R. A, Sportelli M. C, Lopetuso R, Cioffi N Electrosynthesis of ZnO nanomaterials in aqueous medium with CTAB cationic stabilizer. (2017). *J. Sol-Gel Sci. Technol. Vol. 81. 338-345.*
- [5] Zhao P., Wang, L. Bian, L., Xu, J., Chang, A., Xiong, X., Xu, F., Zhang, J. (2015). Growth Mechanism, Modified Morphology and Optical Properties of Coral-like BaTiO<sub>3</sub> Architecture through CTAB Assites Synthesis. *J. Mater. Sci. Technol. Vol. 31(2), 223-228.*
- [6] Cruz G. J, Morales J, Olayo R. (1999). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin Solid Films. Vol. 324. 119-126.*
- [7] Morales J, Olayo M. G, Cruz G. J, Olayo R. (2002). Synthesis by plasma and characterization of bilayer aniline-pyrrole thin films doped with Iodine. *J Polym Sci Pol Phys. Vol. 40. 1850-1856.*
- [8] Cruz G. J, Olayo M. G, López O. G, Gómez L. M, Morales J, Olayo R. (2010). Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer Vol. 51. 4314-4318.*



- [9] Sreedhar B, Satya V. Ch, Keerthi D. D, Basaveswara R. M. V, Rambabu C. (2012). Shape Controlled Synthesis of Barium Carbonate Microclusters and Nanocrystallites using Natural Polysachharide – Gum Acacia. Am. J. Mater Sci. Vol 2(1): 5-13.
- [10] Li L, Chu Y, Liu Y, Dong L, Huo L, Yang F. (2006). Microemulsion-based synthesis of BaCO<sub>3</sub> nanobelts and nanorods. Mater Lett. Vol. 60. 2138–2142.
- [11] Lv S, Li P, Sheng J, Sun W. (2007). Synthesis of single-crystalline BaCO<sub>3</sub> nanostructures with different morphologies via a simple PVP-assisted method. Mater Lett. Vol. 61. 4250–4254.
- [12] Ahmad N, Wahab R, Alam M. (2014). Facile Growth of Barium Oxide Nanorods: Structural and Optical Properties. J Nanosci Nanotechno. Vol.14. 5342–5346.
- [13] Morales, J., Olayo, M.G., Cruz, G. J., Castillo, O. M. M., Olayo, R. (2000). Electronic Conductivity of Pyrrole and Aniline Thin Films Polymerized by Plasma. J Polym Sci Pol Phys. Vol. 38. 3247-3255.



# *Capítulo 4*

# *Conclusiones*



## Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue obtener compuestos de PPy/I con depósitos de partículas de  $\text{BaCO}_x$  para estudiar su comportamiento eléctrico y óptico. Los materiales obtenidos se caracterizaron estructural y morfológicamente para estudiar la influencia de los grupos funcionales y de la morfología en el comportamiento optoelectrónico. Los resultados indican que el PPy/I que se sintetizó en forma de película presentó una superficie porosa, mientras que en el  $\text{BaCO}_x$  se formaron partículas y filamentos que parten de un centro en común. El diámetro se encuentra entre 0.02 y 0.80  $\mu\text{m}$ , con longitud en el intervalo de 0.17 a 1.26  $\mu\text{m}$ . El compuesto híbrido PPy/I- $\text{BaCO}_x$  criofilizado con agua presentó una superficie laminar porosa con partículas de  $\text{BaCO}_x$  dentro de los poros. En el compuesto híbrido criofilizado con acetona se observó una capa rugosa sobre la película de PPy/I, lo que sugiere colapso de las partículas de  $\text{BaCO}_x$ .

El análisis elemental de la película de PPy/I mostró la presencia de C, O y N, sin observarse la presencia de yodo. En el  $\text{BaCO}_x$  se observó C, O y Ba con diferentes porcentajes atómicos. En el compuesto híbrido, C es elemento con mayor porcentaje entre 66.01 y 69.66 % en la superficie, caso contrario con el Ba que fue del 1.91-6.18%. La distribución de los elementos que conforman el compuesto se analizó mediante mapeos elementales. En el compuesto híbrido formado con acetona se observó una distribución más homogénea del Ba. Mientras que en los compuestos formados con agua, el Ba solo se encontró en las zonas específicas de la película de PPy/I.

Al realizar el análisis estructural de la película de PPy/I se observaron bandas de absorción de los grupos funcionales de los polímeros sintetizados por plasma que corresponden a enlaces resonantes de  $\approx\text{C}\approx$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}=\text{C}$ . Además, se observaron bandas de absorción de C-O y Ba-O. Los compuestos híbridos presentan las señales características de  $\text{BaCO}_x$  y PPy/I, sin embargo, se observó una menor intensidad de los grupos  $\approx\text{C}\approx$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , y la desaparición de la señal C-H probablemente debido a la interacción química entre ambos materiales.



La absorción electromagnética del PPy/I se presenta en la zona visible, mientras que el BaCO<sub>x</sub> presentó absorción prácticamente plana, relacionada probablemente con la coloración blanca de las partículas. Sin embargo, los compuestos PPy/BaCO<sub>x</sub> presentaron una absorción más intensa en la zona UV, que en los materiales individuales no se observa. Con lo anterior, se concluye que el PPy/ BaCO<sub>x</sub> presenta mayor sensibilidad óptica en la región UV.

Los valores de conductividad del PPy/I se encuentran entre 10<sup>-9</sup> y 10<sup>-6</sup> S/m. La conductividad de los filamentos incrementó casi 2 órdenes de magnitud de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-7</sup> S/m. Los compuestos PPy/I-BaCO<sub>x</sub> crio-liofilizados en agua y acetona incrementaron en dos órdenes de magnitud de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-7</sup> S/m, la conductividad en los materiales híbridos no incrementó, probablemente por la resistencia de contacto entre los filamentos de BaCO<sub>x</sub>.