



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERIA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE
COMPÓSITOS P3HT-C₆O”**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

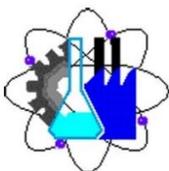
P R E S E N T A:

ANA KAREN LÓPEZ TRUJILLO

ASESOR: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

CUERNAVACA, MORELOS

OCTUBRE, 2021







UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGC certificado en la norma ISO 9001:2015

**FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR**

Cuernavaca, Mor., a 15 de abril de 2021

**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ
DRA. GENOVEVA BUSTOS RIVERA BAHENA
DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR
QUÍM. CRUZ MARÍA MARTÍNEZ TORRES
DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ**

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE COMPÓSITOS P3HT-CoO”

Que presenta (el) o (la) **C. ANA KAREN LÓPEZ TRUJILLO**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA**

Se anexa firma electrónica

D I C T Á M E N

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E**

En respuesta a su amable solicitud para emitir **DICTÁMEN** sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	
	DRA. GENOVEVA BUSTOS RIVERA BAHENA	
	DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR	
	QUÍM. CRUZ MARÍA MARTÍNEZ TORRES	
	DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 3 29 70 00 Ext. 7039/ fcqei@uaem.mx

**UA
EM**

Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2021-04-16 17:05:41 | Firmante
fjZGLFhKao4MkXL5QILF+Hh4GQgnC8U4IKrAXkQegz41IE9s0V1uqYsK5/P3IUSvGs8O52XwcBB/5fBZHkmYF5q6qh53pMp7cXRpJvNgyLBXEONLZ9ydGTLiD6Bvi4bMgNcl/qY
QtzteD76K5wyhBuSYsBV11K8H61MlqwBC1VqqONFb5jznCikN3DG/8zAluNAzVxTPRHpuhPXXF1EnChRCW+3bwE082x4xH500hTBrWpINXaPEBAblQSiL5Us0sngTvsLnKUgU
/wIhRIJ+RFiq4cx0uvaS3JpNIUxkyES2Ymtg7wxT5wJDnM9NqXMwb1H6XYMXLbrXeFXd1kOW==



Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

eABXw0

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/wMJCpG7ijLFChtcuI88tGHV8IwhNPH>

UA
EM

Una universidad de excelencia

RECTORIA
2017-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

LOYDA ALBAÑIL SANCHEZ | Fecha:2021-04-26 16:07:15 | Firmante

sR4ejDib2hXaCg0K68cr3hLFmGvIB7ju6diP2jsm8mBw/Q1oaoZT0I26bZC9NCSmuisPzcl1uChE1iPBwRs4AZQ6yUTGAaKjBLPzWL3HCgHGe8cyHtqaEaZCCHz69+gDflvyCW9qaS1ID1Ex8J7zfN0aX5cagBwToQ+KIOAkXYn+juqZdGcwa0aehLI7YXIew8fL1fz74zfg7don24TVYKGWPCtJQ6/n6jRgrQQwY+53TvpnnNMEh9xqhs5P67b8dun4c3dCS2xxDS480y1lv03tm6nkrT0IV94RAagHLGH8kcpQoGZ1GCFH/iSrbvLh8LoQCqeKY6BqgSZhiw==

GENOVEVA BUSTOS RIVERA BAHENA | Fecha:2021-04-26 16:13:02 | Firmante

IlZw6uwb1VjAD0FM5NAxfAqgZqocYoKqoZLc4VLt7bBF5doLMyXnymXxDUdJBL9ShLbGAto9TBaQDZbQx8N4fE/xnVpyopVHtR/BUfSiryK8XEJq+OnkGLhqBjx+VIV/aOvPnkOsUzuZn3PnwXORRCKEyYDQFsF8NmZIBe6OW5ouLxlmco+18912Jsk467ZXDdcCsr2qMYAjEotPaLue65WlUqb62sbSrUI2dRIz0vWnWwKoccfV0vcci3HG4qlV51K/o6wd9BTnXSUDdhKNV/v4V41N5Es92vTZ2OSIMFCL/LFibRZQ4+WiZwYRqkKVGfY9mpGb9V9TGmGi67ECg==

MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2021-04-26 16:34:17 | Firmante

PI065F6w2+2iwGGRI/4cGrXhnuZA50l+6etR+hX2sOWxL2yd5iQPJ9ggNn7HNQpTsdIVSHlggg5964mZDVQUOBUtGQZJFYMon93pounUW5CiiKJQJAHaLhiNpxZh+E9GrdOZJL6iPj7rW3XAHmC4UfhU0GWOCBjWz9cNqTDcel5pnO2Ef+JSAlIvDG/G7TaaiehOnvpsyc2SkCxoEFWjulb4hh8V9kiP/cBWH8KOUwis0EJexOvYUayuhTqhCklUf0GaJ4X/AJVKveQh1P6OjymNmI3+4FYvqx2MthAMybKb1fMxTFj+SBjcPkZ5DG10AXXMF2rVDNymMb87dA==

CRUZ MARIA MARTINEZ TORRES | Fecha:2021-04-27 10:26:09 | Firmante

INz827kV3m9hN/szjd39xHAp6gRO04alAtpkU8cZ62Thozm+mPW3iytmmlCoV3GHoGHMOP2iqmcfOTOSJjEc15ZWe+aKKHdB+YER06uY+OLkFX3leJz5KU27yhY0MBN3TFahsKV0G+6b6yy5jLA7WKeOkhij0aNeJA93nQjoTqlENuNpYzzLuXat7XFMejLom/dex8aF5kGO2dZltzSbSjnJdVxbRnykad9uG+HCNNDchb2fz+PTixMhdobV7U/14w3Uq/dBP+hPw8IDxsul+1TLPTV7WJoCazXnEZV9yxKDRqDDyKqZUZsMz5+LzX8kFagdMAMAg==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2021-04-27 14:30:04 | Firmante

k7kJ6JSjvsbpFXzfGhoz0BtJvCJb23TLMKKgk3J28oSIUH3JjmVcfid8RaNRQR2X8slkshvftD1k7ymA6kTH1MpglUQ/Ur5WUkMSxml2b74TSvMptJkeCaZvfoDW9llvCnQMo0KELjPIVoUJEP5A+uAptscrjw4U/QbCOXhtXsOmYUDo/ZmUHQ6idN5xhWWpGN9qBeKgm0u2tpDJ/IR5i0onwgAOsYMyaRtm7SY3X2XmDE9e1OpwuH8F+kVaZW0+cBmlq+CEZPbmk0GidtkIXJ5cY08hq05Nk/BD0OZJ2I8imXPWS2QPQeu1RjbcJdQHPA5O3rVSUAwX8xqQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



vwo1K6

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/U8weXIm399ZJy3a7ob33YsJ018QZssoW>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023

DEDICATORIA

A mi mamá Matilde Trujillo Ríos

Por su amor, por estar siempre a mi lado, por sus consejos y por enseñarme con paciencia, por motivarme día a día a ser mejor, pero sobre todo por su amor y su apoyo incondicional.

A mi papá Miguel Ángel López Pérez.

Por su amor, su apoyo en todos los aspectos durante mi vida como estudiante y como persona, por sus consejos y su ejemplo de responsabilidad y perseverancia que inculco en mí.

A mis hermanos Daniel y Anahí

Por estar siempre conmigo, por su amor y comprensión. Para que vean en mí un ejemplo a seguir.

A mi prima Gisela Trujillo Escamilla

Por ser mi ejemplo a seguir, por su apoyo incondicional aún en los momentos más difíciles, por su cariño y motivación para salir adelante.

A mi familia en general; abuelitos, tías, tíos y primos

Por estar al pendiente de mí, por sus consejos, por ser parte de mi vida y por su cariño.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de nuevos compósitos orgánico/inorgánico, siendo la parte orgánica el poli(3-hexiltiofeno) P3HT, y la parte inorgánica partículas de CoO con un tamaño de alrededor de 100 nm a 160 nm. Los compósitos fueron sintetizados in-situ por síntesis oxidativa del monómero 3HT, usando como oxidante FeCl₃ y como solvente CHCl₃, la síntesis se llevó a cabo en condiciones anhidras y en presencia de atmósfera inerte.

Al ser el P3HT un polímero soluble en solventes orgánicos comunes, CHCl₃ fue usado como solvente. Los compósitos P3HT/CoO fueron sintetizados a diferentes concentraciones de CoO, en porcentaje en peso: 2.91%, 4.76% y 7.41% de CoO. Los productos fueron lavados por centrifugación usando los solventes metanol y hexano.

Se elaboraron películas delgadas de los compósitos por medio de la técnica de spin-coating y fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis, FT-IR, SEM, TGA, caracterización electroquímica y Rayos X.

La presencia del CoO en los compósitos P3HT/CoO fue corroborada por FT-IR. Por otro lado, en la espectroscopía UV-Vis se observó una menor absorbancia en los compósitos en comparación con el P3HT, a excepción del compósito con mayor contenido de CoO. Así mismo se observó un corrimiento del máximo de absorbancia a mayor longitud de onda para los casos de P3HT-CoO 4.76% y P3HT-CoO 7.41%, lo cual nos indicó la incorporación del CoO en la matriz polimérica del P3HT en los compósitos P3HT/CoO.

Por análisis SEM se determinó la morfología superficial y distribución del CoO en la matriz polimérica. Así mismo, se determinó por caracterización electroquímica, que partiendo de nuestra referencia que es el P3HT, que la incorporación de CoO en P3HT beneficia el almacenamiento de carga, lo cual es de importancia para aplicación en capacitores.

En Rayos X se determinó que la incorporación de CoO en P3HT reduce su cristalinidad.

ABSTRACT

In the present project the synthesis of new organic/inorganic composites is reported, the organic part being poly(3-hexylthiophene) P3HT, and the inorganic part CoO particles with a size of around 100 nm to 160 nm. The composites were in-situ synthesized by oxidative synthesis of the 3HT monomer, using FeCl_3 as oxidant and CHCl_3 as solvent, the synthesis was carried out under anhydrous conditions in presence of an inert atmosphere.

Since P3HT is a soluble polymer in common organic solvents, CHCl_3 was used as a solvent. The P3HT/CoO composites were synthesized at different CoO concentrations (2.91, 4.76 and 7.41 wt%). The products were washed by centrifugation using methanol and hexane.

Thin films of the composites were obtained by spin-coating technique and were characterized by UV-Vis spectroscopy, FT-IR, SEM, TGA, electrochemical characterization and X-ray.

The presence of CoO in the P3HT/CoO composites was corroborated by FT-IR. On the other hand, UV-Vis spectroscopy showed lower absorbance in the composites in comparison to P3HT, except for the composite with a higher CoO content. Likewise, a maximum absorbance shift at a longer wavelength was observed for the cases of P3HT-CoO 4.76% and P3HT-CoO 7.41%, which indicated the incorporation of CoO in the P3HT polymer matrix in the P3HT/CoO composites.

The surface morphology and distribution of CoO into the polymer matrix was determined by SEM analysis. Likewise, it was determined by electrochemical characterization, based on our reference, which is the P3HT, that the incorporation of CoO in P3HT benefits the charge storage, which is of importance for application in capacitors.

In X-rays it was determined that the incorporation of CoO in P3HT reduces its crystallinity.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer A Dios

Por siempre mostrarme su amor, por darme salud, paciencia e inteligencia, por su bondad, por permitirme llegar hasta este momento en mi vida y disfrutarlo con las personas que más amo.

Quiero agradecer a la Dra. María Elena Nicho por haberme brindado su asesoramiento y más que eso su apoyo en todos sentidos, conocimientos, experiencia y paciencia, lo que me ayudó a lograr realizar este proyecto.

A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello por su apoyo para realizar el análisis termogravimétrico.

Al Dr. Diego Hernández Martínez por su apoyo con las Partículas de CoO.

Al M.I.C.A Marcos Fuentes Pérez, a la Dra. Sarahi García Carvajal, Dr. Francisco Hernández Guzmán, Héctor Palestina, Mariel Sánchez, Fabiola, a todos mis compañeros de laboratorio por compartir su conocimiento conmigo, su asesoramiento, amistad y apoyo en todo momento.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP) por abrirme las puertas y permitirme desarrollarme y al Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER) por las facilidades prestadas para la caracterización óptica y termogravimétrica.

Así mismo, agradezco al CONACyT: Proyecto CB-2015/Proyecto No.255512, por el apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías, Cecilia Lizeth Nova, Jarinsse Elideth Longares y Samuel Bueno, por caminar conmigo, su apoyo incondicional y su amistad.

INDICE

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS	7
1.1 Polímeros.....	8
1.2 Polímeros Semiconductores.....	9
1.3 Síntesis química de polímeros conductores.....	11
1.4 Politiofenos	13
1.4.1 Síntesis química del politiofeno.....	15
1.4.2 Síntesis química del poli(3-alquiltiofeno).....	16
1.4.3 Poli(3-hexiltiofeno)	17
1.5 Teoría de bandas	19
1.5.1 Teoría de bandas en sólidos.....	19
1.5.2 Teoría de bandas en polímeros conductores	21
1.6 Nanopartículas y óxido de cobalto.....	23
1.7 Compósitos	24
1.8 Aplicaciones de los polímeros semiconductores.....	26
1.9 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	28
1.10 Determinación de espesores de las películas	28
1.11 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)	28
1.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
1.13 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
1.14 Termogravimetría (TGA).....	31
1.15 Electroquímica	31
2. HIPÓTESIS.....	32
3. OBJETIVO GENERAL.....	32
3.1 OBJETIVOS PARTICULARES	32
4. JUSTIFICACIÓN	33
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34

5.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	34
5.2 Determinación de espesores de las películas	36
5.3 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).....	37
5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
5.5 Difracción de Rayos X (DRX)	45
5.6 Termogravimetría (TGA)	48
5.7 Electroquímica	50
6. CONCLUSIONES	55
8. PARTE EXPERIMENTAL.....	56
8.1 Síntesis de P3HT	56
8.1.1 Destilación del monómero 3HT	56
8.1.2 Procedimiento para la polimerización.....	57
8.1.3 Lavados.....	60
8.2 Síntesis de compósitos P3HT/CoO	63
8.2.1 Procedimiento	65
8.2.2 Lavados.....	68
8.3 Formación de películas por la técnica Spin-Coating.....	71
8.2 Equipos utilizados en Caracterización Físicoquímica.....	74
9 BIBLIOGRAFIA.....	79

1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

Los orígenes del estudio científico y el desarrollo industrial de los polímeros se remontan a la primera mitad del siglo XIX, con el trabajo de C. Goodyear (1839) en Estados Unidos y Hancock (1843) en Inglaterra, quienes independientemente vulcanizaron el hule natural con la introducción de azufre, mejorando así sus propiedades elásticas considerablemente. Los trabajos que siguieron a este descubrimiento se centraron en mejorar algunas propiedades de los polímeros naturales. No fue sino hasta 1910 que el belga Leo Bakeland sintetizó una resina conocida hoy en día como baquelita, que abrió el camino al desarrollo de los polímeros sintéticos. En 1917, a causa de la Primera Guerra Mundial, se logró un avance considerable en la síntesis de un hule metílico a partir de dimetil-butadieno. [3]

La búsqueda constante de nuevos materiales para hacer la vida más placentera y los desafíos que se han propuesto investigadores a lo largo del desarrollo de la química, han sido factores para la obtención de productos con los que hoy en día contamos y que ya son indispensables para la vida actual.

La creciente necesidad energética, ha sido un gran impulso para la innovación y explotación del potencial de fuentes renovables de energía, como la energía solar. Se ha optado por el desarrollo de sistemas que capten la energía solar y la transformen en energía eléctrica. Las celdas solares son sistemas diseñados para captar energía solar y convertirla en energía eléctrica. Las celdas de silicio cubren actualmente el mercado, sin embargo, presentan desventajas como un alto costo y la purificación del silicio suele ser un fuerte contaminante. Entre las alternativas para buscar una mejora se encuentran las celdas solares híbridas las cuales implementan el uso de semiconductores orgánico/inorgánico [1].

Para este trabajo se sintetizaron compósitos de poli(3-hexiltiofeno)/óxido de cobalto (P3HT/CoO) lo cual no se ha reportado en la literatura.

En la literatura solo hemos encontrado dos publicaciones relacionadas con el tema, Jyoti et al., reportaron por un lado estudios de la conductividad en nano-compuestos de politiofeno-CoO, en donde el politiofeno (P3HT) se preparó a 323 K por el método de oxidación utilizando cloruro férrico como agente oxidante. Los compuestos de P3TH-CoO se prepararon mezclando P3TH y CoO en diferentes cantidades y la conductividad se ha analizado utilizando modelos de salto de polarón y se determinó la energía de activación, la cual decrece con el incremento de CoO [51].

Por otro lado, también realizaron estudios sobre las propiedades dieléctricas de los compuestos de polietiofeno-CoO. El politiofeno se preparó igualmente mediante un proceso de oxidación. Los compuestos de politiofeno-CoO se prepararon mediante mezcla mecánica de PTh y CoO en diferentes porcentajes en peso. Ellos determinaron que la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica disminuyeron con el aumento de la frecuencia y aumentaron con el aumento de la temperatura [52].

1.1 Polímeros

La palabra polímero proviene del griego poli (mucho) y meros (partes). Polímero es una macromolécula formada por la unión covalente de unidades estructurales básicas. Las unidades que se repiten se llaman monómeros y pueden ser de uno o más tipos. [2]

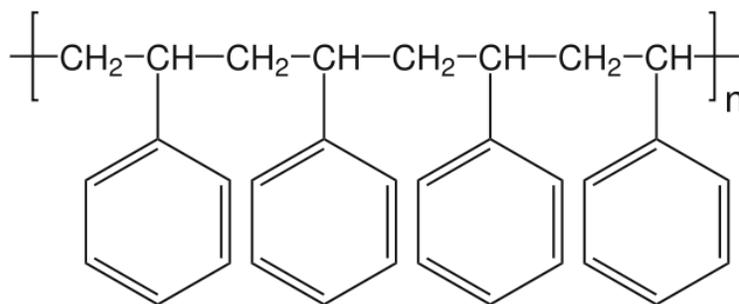


Figura 1 Poliestireno es un polímero formado a partir de la unidad repetitiva conocida como estireno.

En un polímero, los monómeros que lo constituyen se unen entre sí como los eslabones de una cadena, existen posibilidades de ramificarse, cerrarse, enlazarse, alinearse, etc. (**Figura 2**). Dependiendo de la manera como estén hechos los eslabones, la cadena

puede ser flexible o rígida (**Figura 3**). Estas posibilidades de estructura de la cadena polimérica y las combinaciones que se obtengan es lo que dará las propiedades del polímero en su forma final. [3]

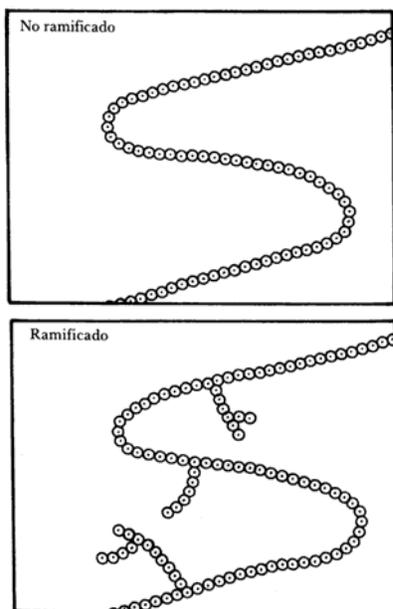


Figura 2 Polímero no ramificado y polímero ramificado [3]

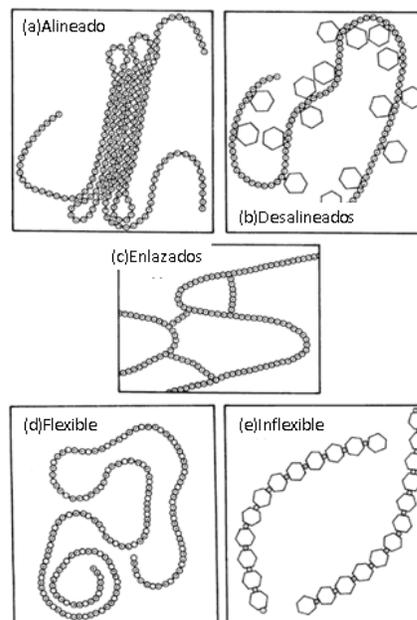


Figura 3 Polímeros [3]

1.2 Polímeros Semiconductores

Los polímeros y los compuestos orgánicos habían sido considerados por mucho tiempo como materiales aislantes y son usados ampliamente en la industria eléctrica como tal [5].

Hasta que en 1978 un investigador llamado Shirakawa quería sintetizar poliacetileno pero, debido a un error de uno de sus estudiantes, agregó mil veces más catalizador que el requerido. En lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con apariencia de aluminio. Así, una cantidad excesiva de catalizador provocó importantes cambios en la estructura del polímero. No obstante, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor [4].

Un polímero conductor consiste, básicamente en una cadena muy larga que presenta una conjugación muy extendida. Por conjugación se entiende la alternancia de enlaces sencillos y múltiples, es decir. [6]

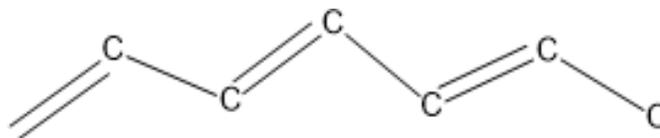


Figura 4 Poliacetileno en su forma semiconductor

Este tipo de estructura tiene la propiedad fundamental de poseer orbitales electrónicos extendidos (π) sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles estaría muy deslocalizado y tendría una gran libertad de movimiento.

La razón de que un polímero con esta estructura no conduzca la electricidad siempre, se debe a que el electrón necesita una gran cantidad de energía para poder ocupar este tipo de orbital, ya que la separación energética entre él mismo y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Esta separación energética se puede reducir significativamente mediante lo que se le conoce como dopaje, este proceso consiste en incorporar a la estructura cierto tipo de átomos, cuya electronegatividad es marcadamente diferente a la que posee el carbono [6].

Un aumento en la conjugación permite que los niveles energéticos (orbitales) de los polímeros estén cada vez más cerca entre sí resultando en una estructura de “bandas” similar a la observada en los semiconductores inorgánicos de estado sólido, generando un ancho de banda prohibida (E_g) entre la “banda de valencia” denominada para estos materiales como HOMO (High Occupied Molecular Orbital) y la “banda de conducción” denominada como LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) lo que permite que se comporte como un semiconductor clásico [9].

Los compuestos que más atención han recibido por sus especiales características son: poliparafeno, politiofeno, polipirrol y polianilina. Entre ellos destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad [6]. En la figura 5 se muestra la estructura de algunos polímeros conductores que se han investigado más ampliamente.

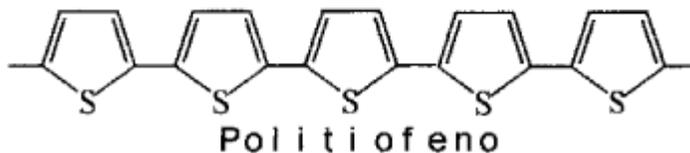
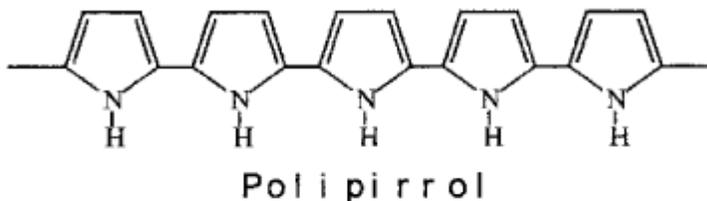
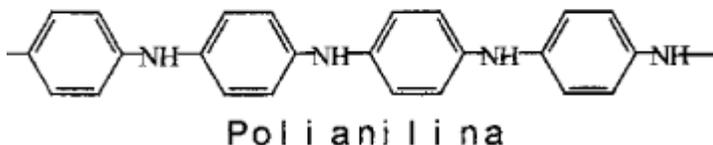
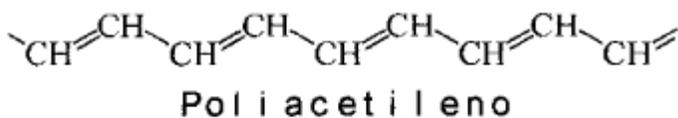


Figura 5 Estructura de polímeros conductores

1.3 Síntesis química de polímeros conductores

A continuación, se describirán algunos de los métodos de síntesis que son llevados a cabo para la obtención de diferentes polímeros conductores.

1.- *Síntesis directa catalizada.* Es un método desarrollado por Shirakawa en 1977 y es más bien conocida como polimerización estereoespecífica de Ziegler-Natta. Es un procedimiento en el cual una suspensión de tolueno de trietil aluminio ($AlEt_3$, $Al(C_2H_5)_3$) y butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$) en una relación 4:1, se usa para recubrir un recipiente de reacción. Posteriormente se hace pasar una corriente de acetileno, con una presión de 2 mmHg a 76 mmHg y durante una hora. Obteniéndose una película brillante y plateada de Poliactileno adherida al recipiente, debido a un exceso de catalizador. Las películas son lavadas con el mismo solvente donde se llevó a cabo la polimerización y después

secadas. Una vez secas estas se desprenden del recipiente poco a poco, obteniéndose películas con espesores de hasta 5 cm [22].

2.- *Síntesis a partir de polímeros precursores.* En este método se utiliza un polímero precursor, es decir el monómero correspondiente al polímero conductor no es el material de inicio. En este se utiliza una sustancia de inicio que es el ciclo butano, 7,8-bis(trifluorometil)-Triciclo-deca-3,7,9-trieno, el cual produce un polímero soluble con la ayuda de catalizadores de Ziegler-Natta tales como el $WCl_6(C_6H_5)_4Sn$ y $TiCl_4(Et)_3Al$ a través de metátesis de apertura del anillo. Una vez formado este polímero, éste experimenta una eliminación por pérdida del hexafluoroxileno para producir el poliacetileno [22].

3.- *Síntesis por oxidación química del monómero.* Este método es quizás el más empleado en síntesis de polímeros conductores, ya que en sí representa una polimerización de condensación típica empleando una disolución monomérica, añadiendo el oxidante adecuado cuyo potencial sea igual al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el Fe^{3+} [23]. El oxidante también actúa como catalizador entrando en contacto físico con los reactivos y acelerando la reacción de polimerización. En algunas ocasiones empleando el catalizador y las condiciones adecuadas podemos obtener un polímero altamente regioregular. El monómero empleado es el correspondiente al polímero conductor obtenido, por ejemplo, se usa pirrol para obtener el polipirrol o anilina para obtener polianilina. Además, existen varios métodos de polimerización por pérdida del halógeno, polimerización por pérdida de mercurio, polimerización por acoplamiento de Grignard y quizás el más empleado por su facilidad es el método de Sugimoto [24].

4.- *Síntesis electroquímica.* Este método es análogo al de oxidación química, ya que también se parte del monómero correspondiente al polímero conductor obtenido. Solo que es mediante un proceso heterogéneo y teniendo lugar la polimerización sobre la superficie de un electrodo. Toda la reacción de síntesis es llevada a cabo en una celda electroquímica, en donde se inyecta una corriente anódica a través de un sistema electroquímico el cual está formado por una solución del monómero, el oxidante, además del solvente empleado y el electrolito. Las reacciones que ocurren son muy complejas y aún están en investigación y debate. Sin embargo, se ha probado que dependiendo del

potencial aplicado ocurren diferentes reacciones como por ejemplo la oxidación del solvente, el electrolito o la formación de otros óxidos [22].

5.- *Síntesis por oxidación por plasma.* La polimerización por plasma es un método alternativo muy diferente y viable en comparación con los otros métodos. A diferencia de los otros métodos de síntesis de polímeros conductores que son llevados a cabo en medios líquidos, la síntesis por plasma es llevada a cabo en fase gaseosa y bajo presión, en donde solo intervienen el monómero y las partículas energéticas producidas en el plasma. No es necesario añadir iniciadores, catalizadores o solventes, que intervengan en la reacción de polimerización [25].

1.4 Politiofenos

El politiofeno es uno de los polímeros conductores que más ampliamente se ha investigado, tal como en los demás polímeros sus propiedades eléctricas están en función de las condiciones de síntesis. La conductividad de este polímero puede variar mucho desde un comportamiento como aislante (10^{-10} S/cm) hasta un comportamiento como conductor (10^5 S/cm) [10].

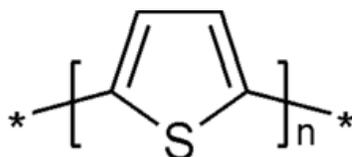


Figura 6 Representación del politiofeno (Stevens, 1999)

La adición de un grupo donador como un grupo alquil en la posición 3, lleva a una cadena polimérica más regular. La estructura de los poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) se da a continuación:

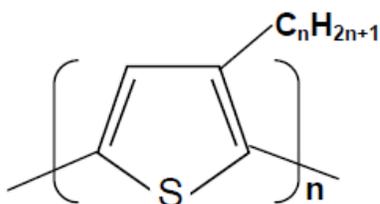


Figura 7 Estructura de los P3ATs

La asimetría de tiofenos 3-sustituidos resulta en tres posibles acopladores cuando dos monómeros se ligan entre las posiciones 2- y 5-.

Estos acopladores son:

2,5'-cabeza-cola (HT)

2,2'-cabeza-cabeza (HH)

5,5'-cola-cola (TT)

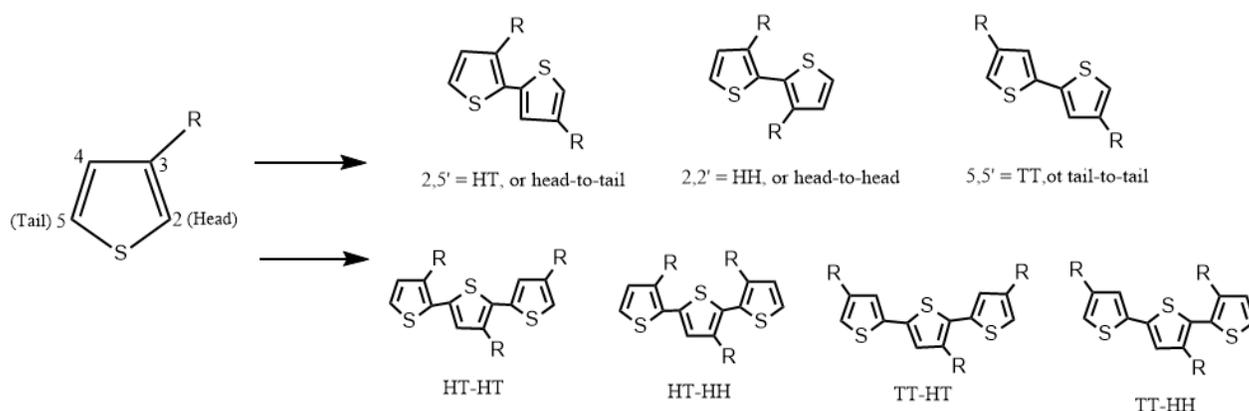


Figura 8 Las cuatro triadas posibles que resultan del acoplador de tiofenos 3-sustituidos. R:alquil [20]

La figura 8 muestra los acoplamientos de diadas y triadas posibles en los Poli(3-alquiltiofenos). Cuando se forma una mezcla de estas triadas (excepto HT-HT), los politiofenos sustituidos resultantes son descritos como regioaleatorios o irregulares. Esto tiene grandes implicaciones en las propiedades (disminución de la conductividad eléctrica) de los polímeros. Así, los P3ATs sintetizados por oxidación del monómero con cloruro férrico (FeCl_3), tienen aproximadamente 70-80% acoplador cabeza-cola, es decir son regioaleatorios (Wallace, et al., 2003) [11].

1.4.1 Síntesis química del politiofeno

Existen varios tipos de polimerización que han sido estudiados en los últimos años, con el fin de obtener las propiedades deseadas en el producto final [9]. A continuación, se entra en detalle en tres de estas metodologías las cuales son: por policondensación de derivados organometálicos usando catalizadores de níquel o paladio [12], otra por polimerización oxidativa utilizando FeCl_3 , el cual es el método más simple y usual que se emplea para la obtención de este polímero conductor [13] y por último la electropolimerización.

Síntesis por policondensación

La primera síntesis química del politiofeno fue reportada en 1980 y fue una polimerización de policondensación catalizada del mono-Grignard de 2,5-dibromotiofeno generado por tratamiento con magnesio metálico [14, 15]. Este método es el más probable para dar el par 2,5 Politiofeno, sin embargo, la estructura no fue determinada debido a la ausencia de la solubilidad del material. Con este método se obtuvo un polímero con una excelente estabilidad térmica (42% en pérdida de peso a los 900°C) y una buena conductividad eléctrica (3.4×10^{-4} para 1.0×10^{-1} S/cm cuando fue dopado con yodo). A pesar de la baja procesabilidad, baja estabilidad ambiental, buena estabilidad térmica, y la alta conductividad de las películas de politiofeno todavía lo convierten en un material muy deseable [13].

Síntesis por polimerización oxidativa

Fue reportada por Sugimoto en 1986 al tratar al monómero tiofeno con un oxidante [13]. Este método es uno de los más sencillos y a la vez de los más utilizados para obtener politiofenos, consiste en la oxidación del monómero de tiofeno utilizando como agente oxidante FeCl_3 [9], además del oxidante FeCl_3 también pueden emplearse hidrato de cloruro de hierro, perclorato de cobre, perclorato de hierro, cloruro de rutenio y cloruro de molibdeno. Mientras como disolventes pueden emplearse cloroformo, tolueno, tetracloruro de carbono, hexano, pentano, éter dietílico, o acetona, entre otros [13]. Al no depender de otro reactivo a parte del disolvente, se facilita así la producción a gran escala de polímeros. Sin embargo, al ser monosustituido el tiofeno, la regioregularidad del polímero obtenida no es alta [9].

Aquí solo es necesaria la temperatura y generalmente condiciones menos estrictas al de otras síntesis, este método ha sido muy popular para la síntesis de polímeros conductores y en concreto politiofenos [13]. La reacción de síntesis se muestra en la figura 8.

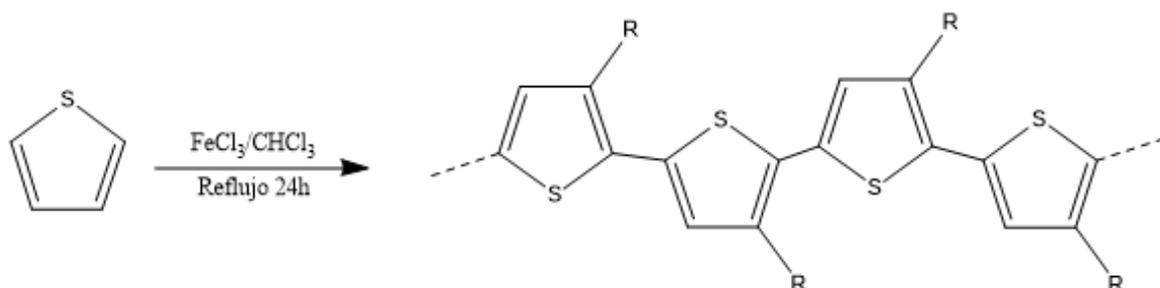


Figura 9 Síntesis por oxidación [13]

Síntesis por electropolimerización.

La polimerización electroquímica de tiofenos se da por vía anódica, no requiere de un catalizador externo y se produce in-situ sobre el electrodo de trabajo.

El proceso de polimerización es similar a la electrodeposición de metales, en la que existen procesos de nucleación y mecanismos de crecimiento de fase. Sin embargo, la electropolimerización difiere en que para empezar la reacción primero debe ser oxidado el monómero sobre el electrodo de trabajo. Para realizar esta síntesis, generalmente se utiliza acetonitrilo anhidro como solvente, puesto que presenta alta constante dieléctrica y baja nucleofilicidad. Como electrolito soporte se utilizan sales como el LiClO_4 , NaClO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{PF}_6)$, los cuales influyen en la morfología y las propiedades electroquímicas del producto. El material del electrodo de trabajo puede ser de un metal noble como Pt o Au, o puede ser de un óxido transparente conductor como el ITO [9].

1.4.2 Síntesis química del poli(3-alkiltiofeno)

La síntesis química de politiofenos produce polímeros con una muy buena estabilidad térmica y conductividad, además es muy atractivo debido a su electrocromismo y

electroluminiscencia. Sin embargo, son insolubles en solventes orgánicos debido a las fuertes interacciones de apilamientos π entre los anillos aromáticos, y es difícil de caracterizar debido a su baja procesabilidad.

La solución a estos problemas vino de la mano por la maravillosa idea de Elsenbaumer, al preparar en 1985 el primer poli(3-alquiltiofeno) mediante un catalizador de níquel por acoplamiento cruzado, de manera similar al usado para la síntesis del politiofeno [16,17], esto con la esperanza de preparar un politiofeno conductor, soluble y procesable.

En esta síntesis un 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno es tratado con Mg en THF, generando una mezcla de especies de Grignard. Posteriormente se agrega una cantidad catalítica de Ni (dppp) Cl_2 y se genera el polímero por una reacción de acoplamiento halo-Grignard [18].

Esto había demostrado que la fijación de cadenas laterales flexibles en el esqueleto de un polímero insoluble como lo es el politiofeno, puede mejorar dramáticamente su solubilidad. La película formada de poli(3-alquiltiofeno) presentó una regioregularidad de alrededor del 50%-80% [19].

1.4.3 Poli(3-hexiltiofeno)

Entre los poli(3-alquiltiofenos) sintetizados en los últimos años, el que más ha llamado la atención es el poli(3-hexiltiofeno). Este polímero ha atraído la atención de muchos investigadores debido a su fácil solubilidad (soluble en solventes orgánicos comunes como cloroformo, THF y tolueno), buena estabilidad ambiental, procesabilidad en solución, buena versatilidad sintética (fácil síntesis por técnicas químicas y electroquímicas) y fácil modificación de sus propiedades eléctricas y ópticas adecuadas para su aplicación en varios dispositivos [13].

La conductividad del poli(3-hexiltiofeno) depende de muchos factores, como son por ejemplo el porcentaje de dopado, la concentración de las cadenas del material, su estructura y su regioregularidad, sólo por mencionar algunas. Para mejorar la conductividad de este polímero se debe incrementar su configuración cabeza-cola. En la Figura 8 se muestran diferentes regio isómeros del P3HT, en donde el regio isómero que permite una mayor conjugación es el acoplamiento HT-HT (cabeza-cola). Es decir que

los tiofenos se enlazan a través de las posiciones 2,5 con geometría trans; en donde esta configuración evita que haya impedimentos estéricos de los sustituyentes entre sí y con el azufre [20].

Para aplicaciones en celdas solares lo óptimo sería sintetizar el poli(3-hexiltiofeno) con una mayor configuración cabeza-cola, es decir una mayor regioregularidad. De esta manera cubriría una máxima absorción de la radiación solar, esto al modificar la banda prohibida variando la distancia energética entre el HOMO y LUMO, y aumentando así su conjugación para que se facilite la deslocalización electrónica [21].

En este trabajo de tesis se sintetizó el poli(3-hexiltiofeno) por el método de Sugimoto, al oxidar el monómero tiofeno con cloruro férrico (FeCl_3) en un solvente orgánico tal como cloroformo, a una temperatura de 0°C y bajo atmósfera inerte.

En la Figura 10 Se muestra la estructura química del P3HT y posteriormente la Figura 11 muestra su reacción de polimerización por oxidación directa del monómero tiofeno (3-HT) con FeCl_3 .

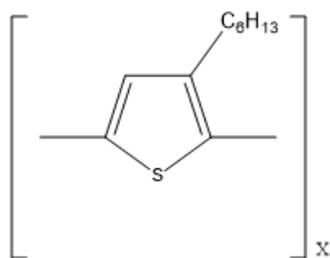


Figura 10 Estructura del Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

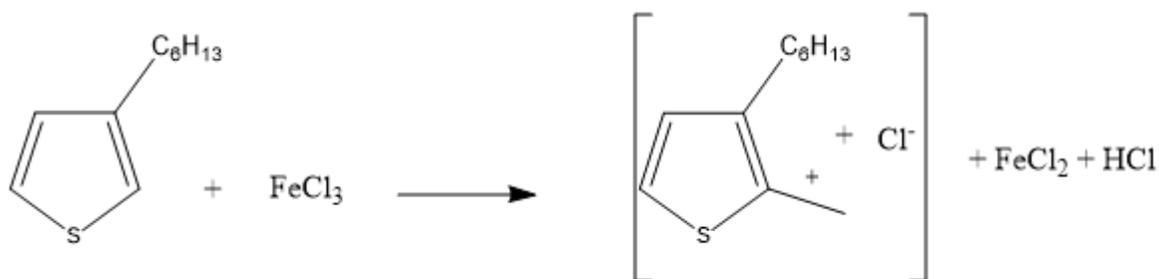


Figura 11 Reacción de polimerización del P3HT [13]

1.5 Teoría de bandas

1.5.1 Teoría de bandas en sólidos

Los electrones en un átomo se disponen en niveles energéticos, y por el principio de exclusión de Pauli es posible que cada nivel energético sólo sea capaz de residir dos electrones. Así, el nivel 2s de un átomo contendrá un nivel energético y sólo 2 electrones; el nivel 2p posee tres niveles energéticos y cada nivel 2 electrones, por lo que un total de 6 electrones [26].

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2 \cdot (2l + 1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l + 1$ orientaciones del momentum angular orbital. Es importante notar que, de no ser por este principio de exclusión, los electrones se agruparían en su estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas [27], como se aprecia en la **Figura 12**.

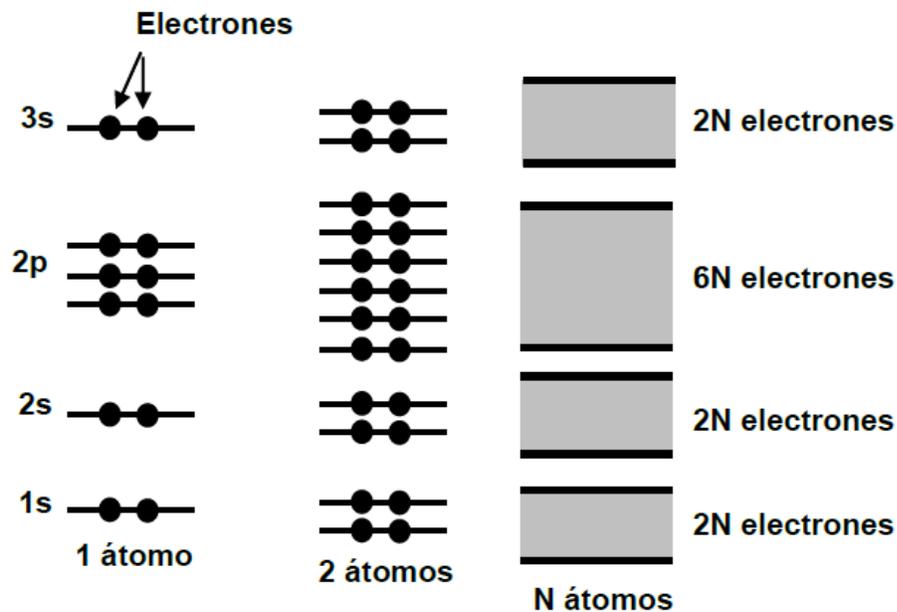


Figura 12 Formación de bandas para N número de átomos [27]

Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, o conocidas como bandas prohibidas, el ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. La banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia, es la más interesante en lo que se refiere a las propiedades de los sólidos, pues si esta no se encuentra completamente llena, se denomina banda de conducción (CB), pero si está llena, se llama banda de valencia (VB), y el espacio vacío que queda inmediatamente de esta última recibe el nombre de banda prohibida o gap de energía (E_g) [27].

Existen distintos tipos de materiales de acuerdo con sus propiedades de transporte de corriente eléctrica:

Conductor es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena.

Aislador es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, de la energía del último estado electrónico ocupado.

Semiconductor es un material aislador en que el ancho de banda prohibida es menor que $1eV$ [27]. A temperatura ambiente ($T \approx 300^\circ K$) la energía térmica transferida a un electrón puede causar que algunos de estos electrones dispuestos en la banda de valencia puedan saltar a la banda desocupada más próxima; y entonces a temperatura de $T=0^\circ K$ ningún electrón podrá ocupar la banda superior, por lo tanto, los semiconductores se comportan como aislantes, y poseen una brecha (E_g) angosta [26], y por medio de esta misma brecha se puede clasificar a un material como se muestra en la Figura 13.

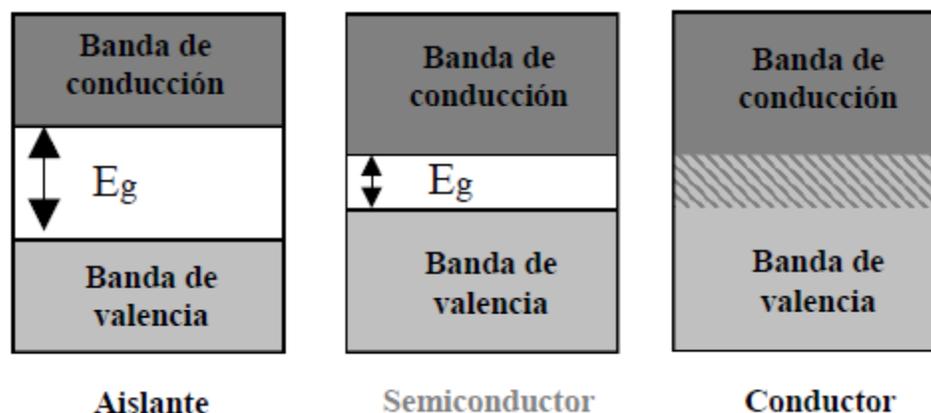


Figura 13 Metales, semiconductores y aisladores desde el punto de vista de la teoría de bandas [27]

1.5.2 Teoría de bandas en polímeros conductores

Un polímero neutro, puede convertirse en conductor si se hace reaccionar con un agente dopante (oxidante o reductor). Desde el punto de vista de la Teoría de Bandas, la oxidación o reducción de estas moléculas poliméricas causa la aparición de estados electrónicos situados en band gap, que facilitan el proceso de conducción [28].

Para explicar los fenómenos electrónicos en los polímeros conductores se utilizan conceptos tales como son los solitones, polarones (radical-catión o radical-anión), bipolarones (dicatión o dianión), que ha sido propuestos por los físicos dedicados a estudiar la teoría de física de estado sólido [5].

En la Figura 14 se muestra la formación de polarones y bipolarones en la formación de cadenas tipo π -conjugadas de polipirrol [5]. Esta conjugación π pertenece a los enlaces entre los átomos de Carbono, orientada a lo largo de la cadena del polímero, ofreciendo un camino para el flujo de los electrones conductores que es responsable de la buena conducción eléctrica en las nanopartículas de polímeros individuales. También a esta conductividad intrínseca pueden contribuir los polarones. Sin embargo, la conductividad general resulta menor que esa conductividad intrínseca, y se ha de tener en cuenta la naturaleza específica del polímero [28].

Cuando tenemos un gran número de monómeros se obtiene un cuasicontinuo de estados enlazantes y antienlazantes que dan lugar, al equivalente inorgánico de las bandas de valencia y conducción, el tamaño de la cadena que participa en la creación de una nueva

banda se llama longitud de conjugación. Se denomina al borde superior de la Banda de valencia (enlazante) Orbital molecular lleno más alto HOMO (highest occupied molecular orbital), y el borde inferior de la banda de conducción (antienlazante), orbital molecular vacío más bajo, LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). Al incrementar la longitud de conjugación la distancia entre HOMO y LUMO se reduce y por lo tanto también se reduce el gap de energía E_g [4].

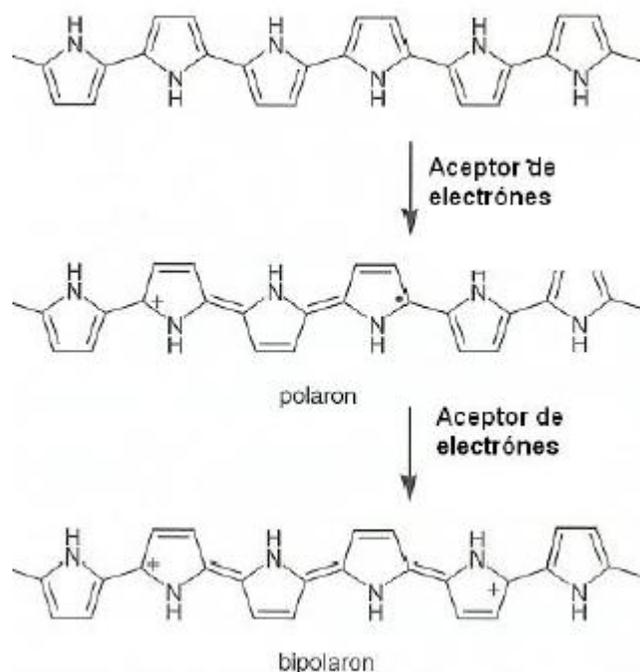


Figura 14 Formación de polarones y bipolarones en la cadena π -conjugada del polipirrol [4]

El dopado de un polímero conjugado conlleva, no solo alteraciones electrónicas, sino también cambios en su geometría. Al remover un electrón de la cadena conjugada del polipirrol resulta la formación de un radical catión [26]. En la figura 15 se muestran las estructuras electrónicas responsables de la conducción en polímeros conductores, en términos de teoría de bandas.

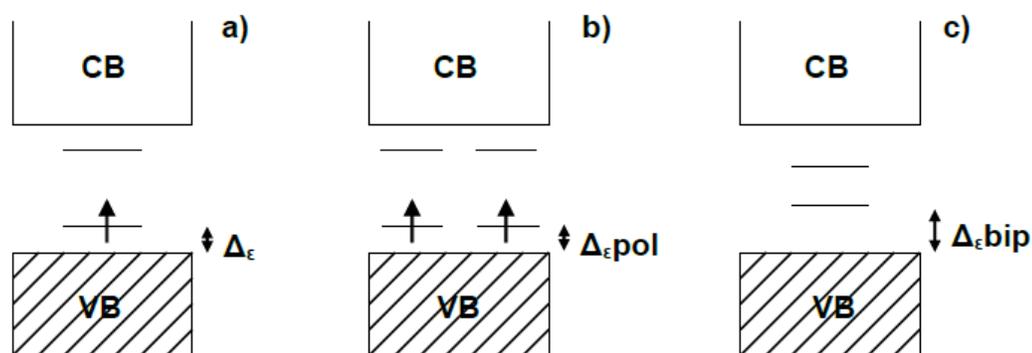


Figura 15 Estructuras encargadas de realizar la conducción en un polímero conductor: a) un polarón, b) dos polarones y c) un bipolarón.

1.6 Nanopartículas y óxido de cobalto

Nanopartícula proviene de la palabra “nano”, prefijo griego que significa “enano” y que en el campo de las nanociencias representa la mil millonésima parte de algo. Así, un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro; lo que es igual a dividir un milímetro un millón de veces. Una nanopartícula sería entonces “una partícula enana que para ser visible al ojo humano requiere de ser observada mediante un microscopio y es tan pequeña que tiene una dimensión menor a 100 nanómetros [38].

En la actualidad las nanopartículas (NPs) se encuentran en muchos productos disponibles en el mercado. Así en protectores solares y cosméticos son usados nanotubos de óxido de titanio (TiO_2NTs) y NPs de óxido de zinc (ZnONPs), en detergentes, pinturas, productos fitosanitarios y sistemas antibacterianos se utilizan frecuentemente NPs de plata (AgNPs) y TiO_2NPs . Las aplicaciones de NPs también incluyen su uso en productos de áreas tan diversas como la electrónica, la medicina, la química, la industria textil, de alimentos, combustibles y en muchos otros procesos como catalizadores industriales, dentro de las aplicaciones con mayor impacto y más prometedoras de la nanotecnología se pueden citar: almacenamiento, producción y conversión de energía [39].

Los complejos inorgánicos de metales de transición han estado bajo investigación intensiva por muchos años en arreglos supramoleculares debido a las propiedades

favorables como son: fotofísica y oxido-reducción; absorbanza y emisión en la región visible del espectro electromagnético, grandes cambios de Stokes, largos tiempos de vida, intensa luminiscencia, buena foto estabilidad y propiedades de foto sensibilidad útiles en terapia fotodinámica [40]. Estas y entre otras propiedades los convierten en potenciales candidatos para la formación de materiales para diferentes aplicaciones.

Uno de los materiales seleccionados para este trabajo fue el óxido de cobre (CuO) el cual puede estar en polvo verde, rojo o negro o cristales, este ha sido utilizado en diferentes proporciones en aleaciones, para la elaboración de materiales para baterías recargables, almacenamientos de datos, materiales magnéticos y sistemas de refrigeración magnética [41].

El óxido de cobalto es usado como producto químico para la fabricación de baterías recargables. También se usa en la fabricación de imanes y como catalizador para la generación de hidrógeno. Sirve como un agente oxidante en propano como combustible y de amonio de los fertilizantes. Las compañías petroleras y petroquímicas utilizan óxido de cobalto para el tratamiento de materias primas y productos terminados. Los fabricantes de semiconductores de óxido de cobalto lo utilizan para hacer los componentes del circuito, tales como resistencias controladas por tensión [42].

1.7 Compósitos

Además de polímeros conductores, existen otros tipos de polímeros diferentes, como los denominados compósitos (o polímeros compuestos), basados principalmente en la mezcla física o química de nanoestructuras y polímero, con un material conductor como puede ser un metal o polvo de carbón esparcido en un material polimérico, o los polímeros conductores iónicos como un polielectrolito/sal, los cuales muestran una alta conductividad iónica [29].

Los materiales compuestos existen desde siempre y son producto de la naturaleza, ejemplos claros de ellos son la madera, el bambú, los huesos, los músculos y los tejidos, etc. O los nuevos materiales producto de la intervención del hombre como los aceros, el cemento, o el poliestireno de alto impacto que es producto de la mezcla de dos polímeros

que son el Poliestireno y el polibutadieno. o la mezcla entre el poli-etilentereftalato (PET) y el alcohol polivinílico que producen un material con morfología lamelar muy útil en la fabricación de botellas para sodas. Estas mezclas producen materiales muy útiles y con propiedades sorprendentes para hacer nuestra vida más placentera [13].

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales de que originalmente se unen, estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de: rigidez, resistencia, peso, rendimiento, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad, entre otras [30].

Naturalmente, no todas estas propiedades son mejoradas al mismo tiempo, en realidad, algunas de estas entran en conflicto con otras, ej.: aislamiento térmico con conducción térmica. El objetivo es simplemente crear un material que tenga solo las características necesarias para realizar la función para la cual se pretende dirigir [31].

Comúnmente los materiales compuestos se agrupan en ciertas categorías:

- 1.- Materiales compuestos por fibras, que esencialmente consisten en fibras dispuestas dentro de una matriz.
- 2.- Materiales que consisten de partículas dentro de una matriz.
- 3.- Materiales compuestos laminares, que consisten de capas de distintos materiales.
- 4.- Combinación de algunos o todos los anteriores.

El concreto, una mezcla de cemento y grava es un compuesto particulado; la fibra de vidrio, contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o “triplay”, tiene capas alternadas de chapa de madera, es un compuesto laminar [30].

1.8 Aplicaciones de los polímeros semiconductores

Las aplicaciones de los polímeros son tan numerosas y variadas.

Baterías.

Una de las aplicaciones más conocida son las baterías recargables, estas son de menor peso que las convencionales que contenían plomo y ácido sulfúrico; entre otras propiedades. El uso de electrodos de plástico evita el desgaste mecánico asociado a la disolución/deposición del electrodo que ocurre durante el proceso de carga y descarga de las baterías comunes. Además, los polímeros no contienen sustancias tóxicas ni contaminantes.

Biomédica.

El cuerpo humano es otro dispositivo en el que los polímeros conductores podrían desempeñar un papel importante en el futuro, debido a su alta estabilidad y a su carácter inerte se especula con la posibilidad de su utilización en prótesis neurológicas y musculares.

Sensores.

Los sensores amperométricos constituyen un amplio campo de trabajo por su interés científico y sus múltiples aplicaciones biomédicas y analíticas. Las posibilidades de inmovilización de los bioreactivos (incluyendo enzimas, células, tejidos y anticuerpos) son muy diversas, lo que hace que existan un gran número de trabajos científicos que se publican en la actualidad sobre el tema.

Ventanas inteligentes.

Permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color e incrementa su reflectividad. La intensidad puede ser controlada manual o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido.

Pantallas planas y dispositivos de visualización.

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden constituir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

Espejos inteligentes.

Este dispositivo está basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones, la reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

Membranas para depuración de aguas.

Se han desarrollado muchos esfuerzos en hacer membranas de recubrimiento de electrodo para poder descontaminar aguas, las membranas convencionales no son demasiado inertes, su vida es bastante corta y no son tan fácilmente manipulables como las membranas de plástico conductor.

Dispositivos optoelectrónicos.

Esta clase de dispositivos permiten convertir señales ópticas en señales electrónicas, o viceversa. Sus aplicaciones son muy extensas y variadas, pero fundamentalmente se aplican en circuitos de comunicaciones, sistemas de señalización, producto de consumo masivo, tecnología espacial y física de partículas.

Como:

Fotodetectores.

Sensores de imagen.

Celda fotoeléctrica o fotovoltaica.

Dispositivos generadores de luz.

Displays LCD. [8]

1.9 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Esta técnica consiste esencialmente en enfocar un haz de luz monocromática sobre una muestra para la medición de su transmitancia o absorbancia.

La espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Esta espectroscopía se apoya en la radiación electromagnética de la región de longitudes de onda de 19 a 800 nm [32].

1.10 Determinación de espesores de las películas

Actualmente existen muchas técnicas que permitan medir este parámetro, una de ellas es usar un Perfilómetro. Este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la película o muestra. Entonces la punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la película). La punta se encuentra conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta manera se determinan los cambios en el espesor [33].

1.11 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se emplea en la caracterización de diferentes compuestos para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica es sensible a la estructura ya que reflejan las vibraciones características de los grupos de átomos por lo que se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos [34].

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético comprende radiación con número de onda que varía entre 0.78 a 1000 μm . La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica muy utilizada en investigación y quizás una de las más eficaces

en cuestiones de caracterización estructural. Proporciona un método para el estudio de los materiales en los tres estados de la materia, sólido, líquido y gas, ya sean estos de origen orgánico e inorgánico.

Su principal fundamento está basado en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja al incidir en un conjunto de moléculas en vibración. Toda molécula absorbe una determinada longitud de onda (excepto las moléculas diatómicas homonucleares como el Br₂ y O₂) presentando un espectro de infrarrojo característico y único, el funcionamiento es el siguiente: un haz de luz es dirigido desde la fuente hasta un interferómetro que consiste en un divisor de haz y dos espejos, uno móvil y el otro fijo [32].

1.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies [35].

Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales. Es una herramienta ampliamente utilizada en campos como biología, materiales, ciencias ambientales,

geociencias, etc., debido al detalle y rapidez en la adquisición de las micrografías de superficie.

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de:

Electrones secundarios (SE): proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.

Electrones retro-dispersados (BSE): generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.

Espectrometría de energía dispersiva de Rayos X (EDS): detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Muestra un análisis semi-cuantitativo de la composición química detectada.

Esta técnica de análisis permite caracterizar una amplia variedad de materiales, algunos ejemplos son: materiales nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales y en algunos casos muestras con alto contenido en humedad e hidrogeles. Los materiales restrictivos para realizar análisis se refieren a aquellos con propiedades magnéticas, a menos, que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención [36].

1.13 Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para el análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas con alto grado de simetría.

Esto debido a que los patrones de difracción son característicos para cada sustancia, como una huella dactilar según la naturaleza tridimensional de los cristales o de los átomos que la constituyen [37], la aplicación de esta técnica nos permite conocer

- Si una muestra es cristalina
- El ordenamiento y espaciado de sus átomos
- El grado de cristalinidad de la muestra

- La presencia de cargas
- Determinación de tamaños cristalinos promedio

La técnica de difracción de rayos X, se basa en el fenómeno conocido como difracción, el cual se produce cuando un haz de luz de una sola longitud de onda, es decir un haz de luz monocromático, que tiene el mismo orden de magnitud que el espaciamento atómico del material choca con el material, sufriendo una dispersión en todas direcciones, una gran parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Cuando los rayos X golpean ciertos planos cristalográficos con ángulos específicos se ven incrementados en vez de eliminados, permitiendo obtener información de la estructura cristalina de un material [30].

1.14 Termogravimetría (TGA)

Es una técnica en la que se detectan los cambios que sufre la masa de una muestra sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento, en una atmósfera controlada. Esta técnica mide la variación en peso, dicha variación puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa, al variar la temperatura no siempre trae consigo cambios en la masa, sino también otros cambios en su composición química como fusión, cristalización, transición, oxidación, reducción, descomposición y vaporización [32].

1.15 Electroquímica

Campo que trata las transformaciones químicas producidas por corrientes eléctricas y la producción de tales corrientes por medio de la transformación de sustancias químicas. Estudia los fenómenos asociados a la transferencia electrónica entre una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica [43].

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo [44].

2. HIPÓTESIS

Es posible llevar a cabo la introducción de partículas de óxido de cobalto (CoO) en el polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) de manera in-situ por el método oxidativo, donde la incorporación de CoO en el polímero P3HT tendrá influencia en las propiedades fisicoquímicas.

3. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la concentración de partículas CoO en la síntesis in-situ del P3HT sobre sus propiedades fisicoquímicas.

3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar P3HT mediante oxidación química y su caracterización fisicoquímica.

Sintetizar de forma in-situ el P3HT en presencia de CoO, a diferentes concentraciones.

Obtención de películas por la técnica Spin-Coating.

Caracterización fisicoquímica de los compósitos P3HT-CoO y de las partículas de CoO.

4. JUSTIFICACIÓN

Actualmente se busca la innovación y las nuevas alternativas para poder cubrir la creciente necesidad que hay con los recursos no renovables, en este caso destacando la necesidad energética. Se busca explotar el potencial de recursos energéticos renovables, como lo es la energía solar. Adicionalmente se buscan nuevos materiales para un mejor desempeño de diversos dispositivos optoelectrónicos.

Debido a que las propiedades que caracterizan al polímero P3HT afirman que es un buen candidato para ser implementado en celdas fotovoltaicas y en dispositivos optoelectrónicos. En este trabajo de investigación se utilizará este polímero para formar compósitos con partículas de CoO con la finalidad de determinar la influencia de dichas partículas en la matriz polimérica P3HT, cuyas propiedades podrían ser benéficas para dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

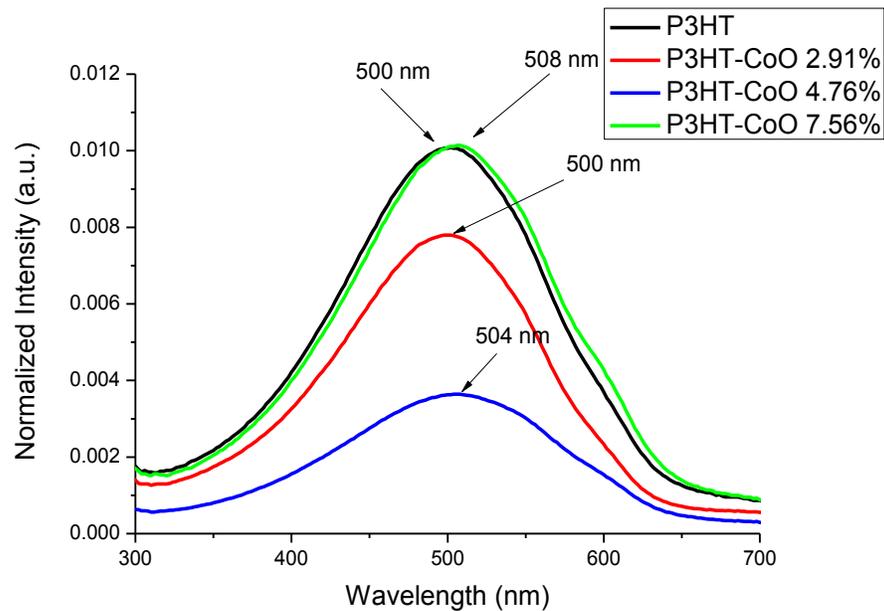


Figura 16 Espectros de UV-Vis normalizados con el espesor, en color negro P3HT, en color rojo P3HT-CoO 2.91%, en color azul P3HT-CoO 4.76% y en color verde P3HT-CoO 7.41%

En la figura 16 se muestran los espectros UV-Vis, se observa un corrimiento del máximo de absorción a longitudes de onda mayores para los casos de P3HT-CoO 4.76% con longitud de onda de 504 nm y P3HT-CoO 7.41% con longitud de onda de 508 nm, lo cual nos indica una interacción mayor entre el polímero P3HT y las partículas de CoO, a mayor concentración de CoO mayor desplazamiento. Sin embargo, para el compuesto P3HT-CoO 2.91% la longitud de onda máxima de absorción es similar a la del P3HT. El cambio del máximo de absorción a mayor longitud de onda nos indica una disminución del gap de energía.

Al incorporar el CoO en P3HT la absorción decrece hasta una concentración de 4.76% de CoO, sin embargo, al incrementar la concentración de CoO a 7.41% la absorción incrementa a un valor similar al del P3HT.

Con el objetivo de ver la influencia de las partículas de CoO en el P3HT sobre el cambio en el Band Gap, se llevó a cabo la determinación del bandgap utilizando el método de Tauc, considerando P3HT y compósitos P3HT/CdS como materiales semiconductores de transición directa. Para esto, se grafica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, donde α es la densidad óptica y $h\nu$ es la energía fotónica [56].

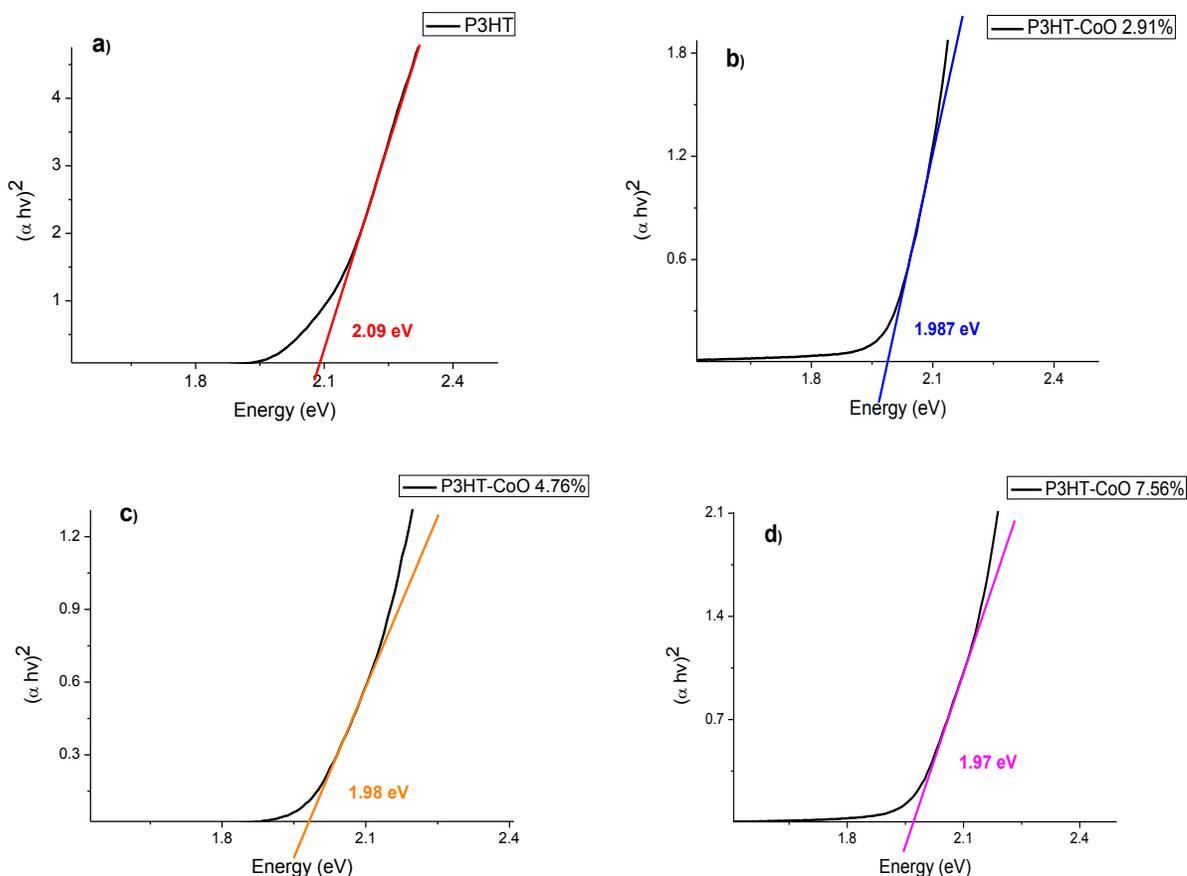


Figura 17 Ampliación de espectros de UV-Vis para determinación del Band Gap a) en rojo P3HT, b) en azul P3HT-CoO 2.91%, c) en naranja P3HT-CoO 4.76% y d) en rosa P3HT-CoO 7.41%.

De acuerdo con los valores de Band Gap obtenidos, se aprecia que las partículas de CoO ayudan a reducir el valor de este respecto al P3HT.

5.2 Determinación de espesores de las películas

A continuación, se muestran los resultados de los espesores obtenidos para cada película de compósitos P3HT-CoO. Los espesores se midieron en dos zonas diferentes y se obtuvo el promedio.

Tabla 1 Tabla de espesores de P3HT y compósitos P3HT-CoO

Compósito	P3HT		P3HT-CoO 2.91%		P3HT-CoO 4.76%		P3HT-CoO 7.41%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Espesor (nm)	41	51	84	81	61	55	44	42
Promedio (nm)	46		82.5		88.5		43	

Como se observa en la Tabla 1, los compósitos P3HT-CoO con 2.91% de CoO y P3HT-CoO con 4.76% de CoO tienen espesores mayores al del P3HT, mientras que el compósito P3HT-CoO con 7.41% de CoO es de menor espesor respecto al P3HT y los compósitos P3HT-CoO 2.91% y P3HT-CoO 4.76%.

5.3 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

En la Figura 18 se presenta el espectro de FT-IR para el P3HT, donde se pueden apreciar sus picos característicos mostrados en la tabla 2 [45].

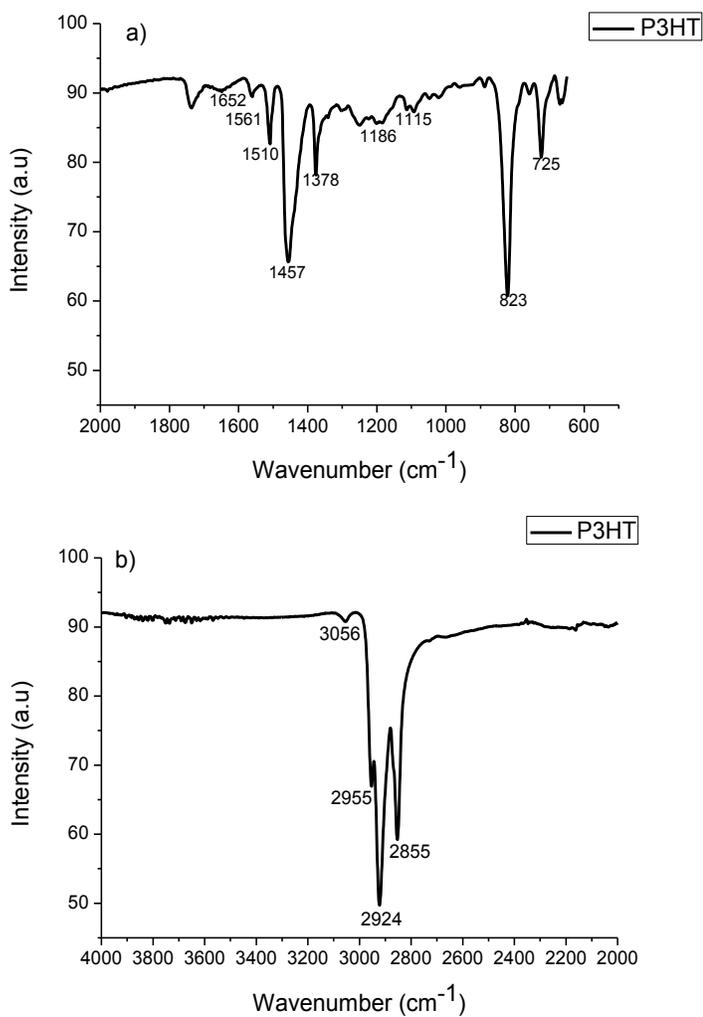


Figura 18 Espectros de FT-IR de P3HT. a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}

Tabla 2 Asignación de la banda de FT-IR de P3HT [57]

Número de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
3056	(=C-H) del tiofeno
2955	Estiramiento C-H asimétrico de -CH ₃
2921	Estiramiento C-H asimétrico de -CH ₂ -
2854	Estiramiento C-H simétrico de (CH ₂)
1510	Estiramiento asimétrico (C=C) tiofeno
1457	Estiramiento simétrico (C=C) tiofeno
1378	(CH ₃), estiramiento en fase C-S-C+ contracción C-C
1186	Vibraciones aleteo en cadena hidrocarbonada
1115	Estiramiento C-S
823	Vibraciones C-H fuera del plano del anillo de tiofeno
725	(CH ₂) _n

Como se puede apreciar en la Tabla 2, P3HT muestra la presencia de las bandas en frecuencias de 2955, 2921 y 2856 cm⁻¹, características de P3ATs, debidas al estiramiento C-H de la cadena alifática, que ha sido asignadas respectivamente a la vibración asimétrica del C-H, de los grupos -CH₃, -CH₂ y el simétrico del estiramiento C-H en las vibraciones de los grupos -CH₂ [46].

La vibración de tensión del anillo tiofeno se encuentran en el rango de 1510-1450 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del anillo tiofeno (C=C) [47]. A 1378 cm⁻¹ se encuentra la flexión del grupo CH₃ y alrededor de los 1115 cm⁻¹ se observa el estiramiento del grupo C-S. Las vibraciones C-H fuera del plano en 823 cm⁻¹ y cerca de los 725 cm⁻¹ se encuentran las vibraciones de la cadena alifática [48].

En la Figura 19 se muestran los espectros de cada uno de los compósitos (P3HT-CoO 2.91%, P3HT-CoO 4.76% Y P3HT-CoO 7.41%), el espectro del CoO y la referencia el P3HT.

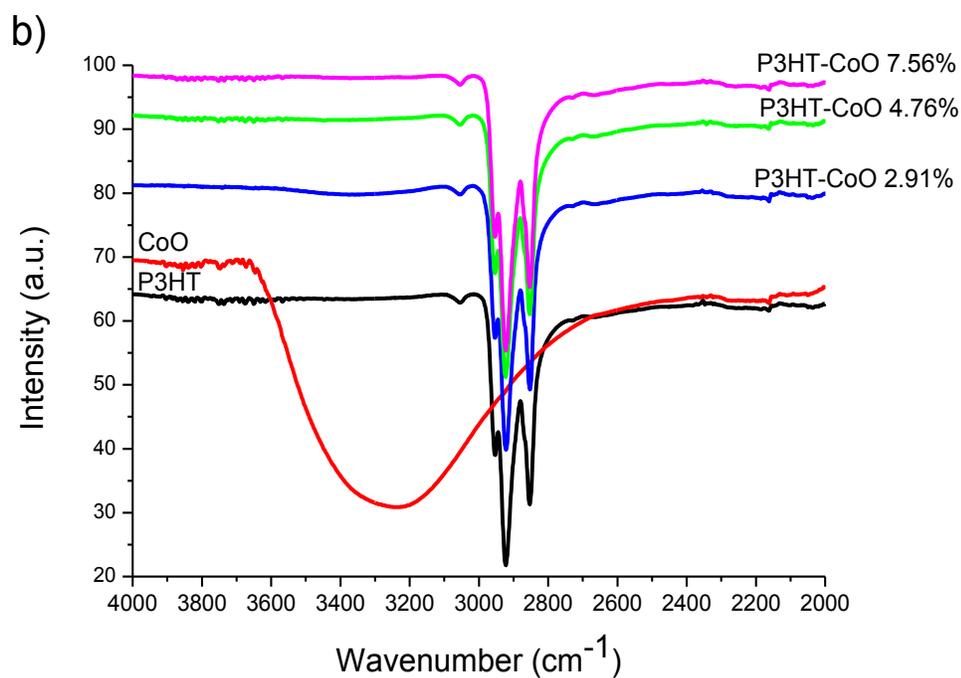
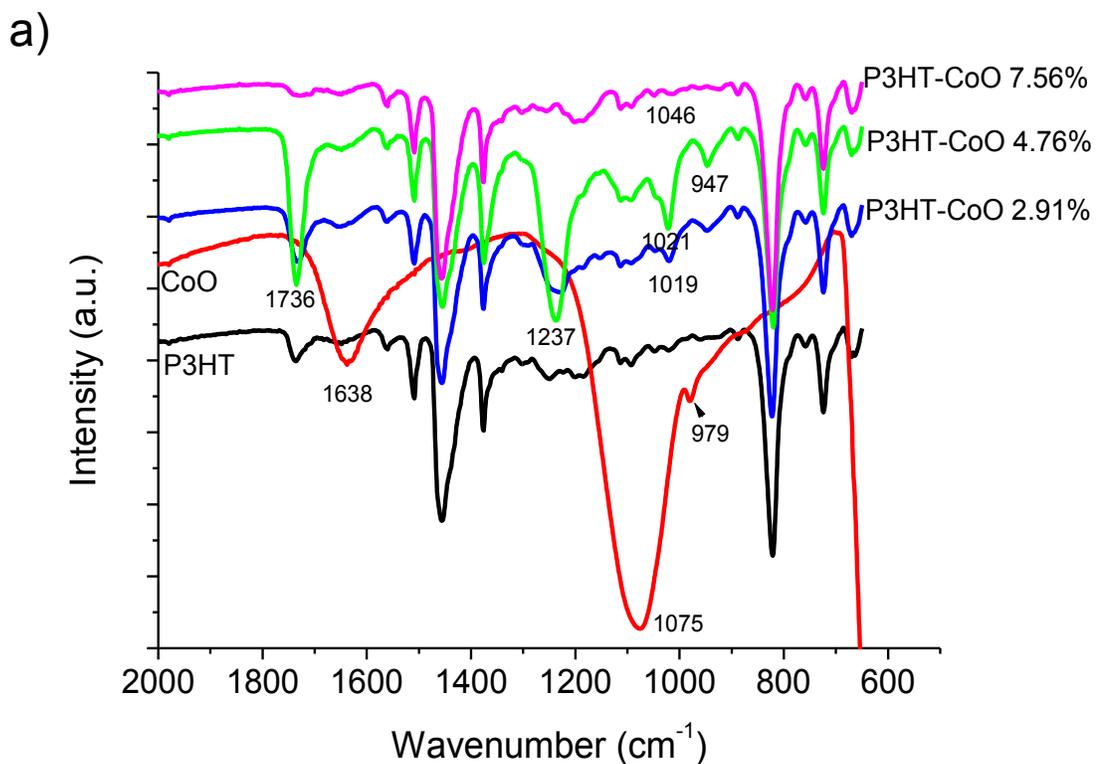


Figura 19 Espectros FT-IR de P3HT, partículas de CoO y compósitos; en color negro P3HT, en color rojo CoO, en color azul P3HT-CoO 2.91%, en color verde P3HT-CoO 4.76% y en color rosa P3HT-CoO 7.41%.
 a) en un rango de 2000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} y b) en un rango de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}

Se puede notar en cada compuesto los picos característicos del P3HT, lo cual indica que si se llevó a cabo la polimerización del P3HT en presencia de partículas de CoO.

El óxido de cobalto mostró las siguientes bandas características: una de intensidad fuerte a número de onda menor de 690 cm^{-1} , originada de las vibraciones de estiramiento del enlace oxígeno-cobalto, atribuida a la vibración ABO_3 , donde A denota el Co^{2+} en un agujero tetraédrico, es decir, en un entorno octaédrico de oxígeno [58]. También mostró una banda pequeña a 979 cm^{-1} , banda de intensidad fuerte a 1075 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} de intensidad mediana, y 3390 cm^{-1} de intensidad fuerte. Probablemente dichas bandas se deben a impurezas de materia prima usadas en la obtención del CoO o solventes utilizados.

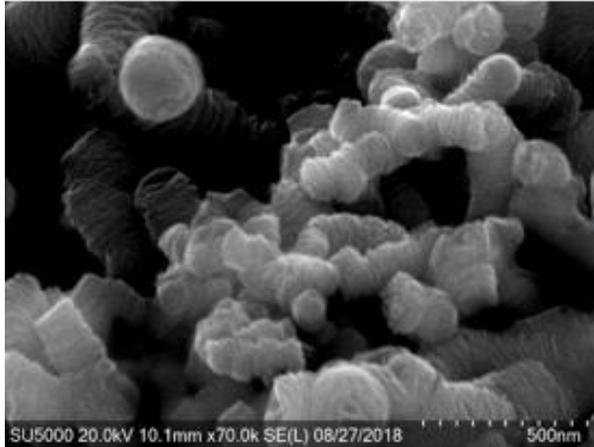
En los compósitos no se logró apreciar claramente la banda del CoO, probablemente se requiere de incorporar una mayor cantidad para poderlo apreciar en el compuesto. Nosotros sabemos que si hay presencia de CoO porque físicamente observamos una diferencia entre el P3HT y los compósitos, el color de la película en relación a la concentración de CoO que se obtuvo al finalizar la extracción por Soxhlet. El color rojo del P3HT se fue intensificando al ir incrementando la concentración de CoO, hubo un rojo más intenso en el compuesto P3HT-CoO 4.75%. Así mismo se observó una apariencia diferente de las películas de P3HT con respecto a las de los compósitos. También se observó que en el "dedo" durante la extracción para el compuesto P3HT-CoO 7.41% se acumulaba más CHCl_3 lo que hacía más tardado el reflujó e incluso se llevó un día más para que el CHCl_3 no presentara el color naranja.

En los compósitos con 2.91 y 4.76 % de CoO se observa la aparición de nuevas bandas a 1237 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} y 947 cm^{-1} , siendo de mayor intensidad en el compuesto de 4.76 % CoO. Así mismo, la banda a 1736 cm^{-1} fue incrementada en intensidad en los compósitos con 2.91 y 4.76 % de CoO y decrecida en el compuesto con 7.41 % de CoO. Probablemente esos cambios se deben a la interacción entre el P3HT y el CoO.

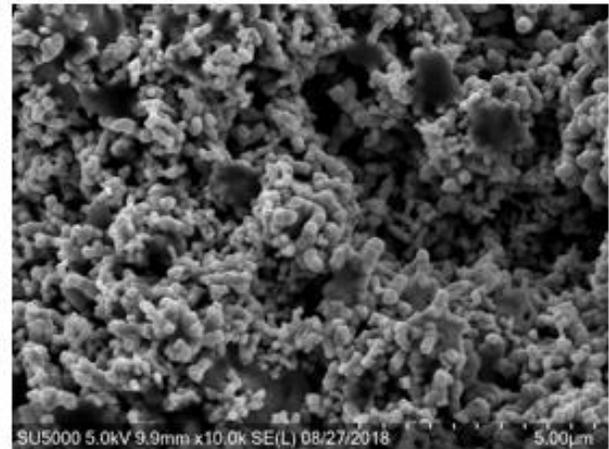
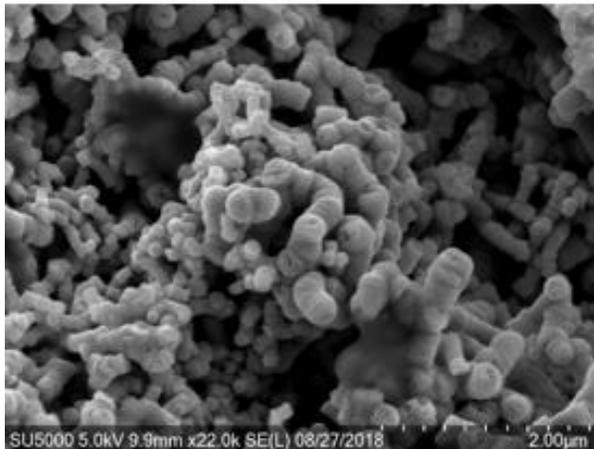
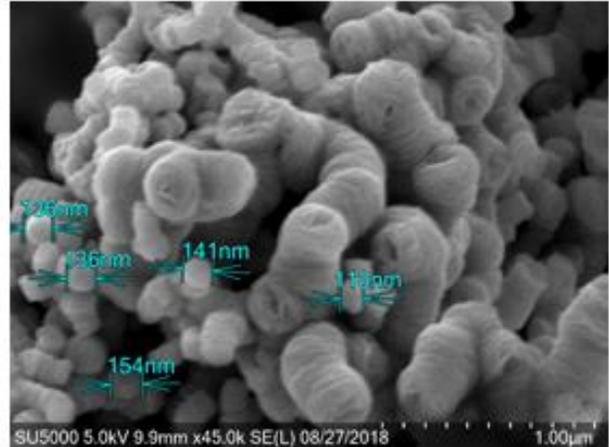
5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 20 se observa óxido de cobalto.

a)



b)



c)

d)

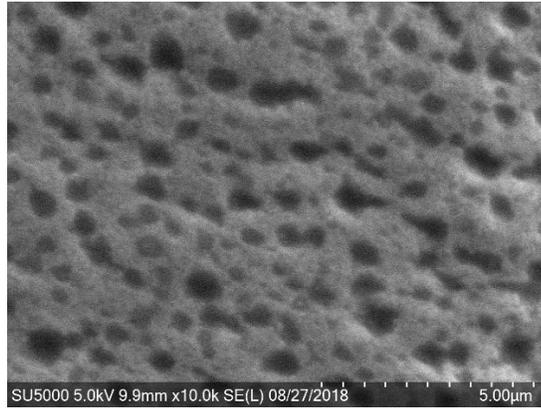
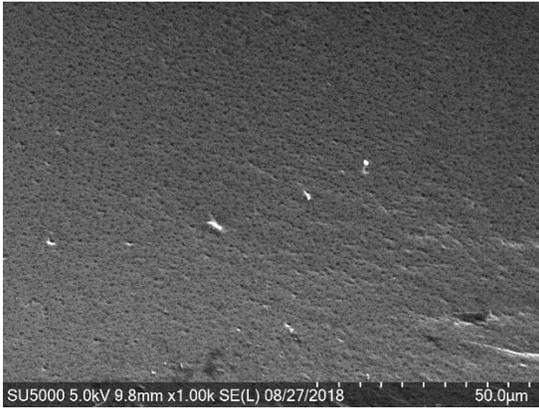
Figura 20 Micrografías de partículas de CoO a diferentes ampliaciones: escala: a) a 500 μm b) a 1.00 μm c) a 2.00 μm y d) a 5.00 μm

De acuerdo con el análisis morfológico que se realizó, en la Figura 20 se observa una morfología tipo tubular (similar a los chetos) del óxido de cobalto, la cual en términos de tamaño no es homogénea. Las estructuras más pequeñas mostraron un diámetro de 110 nm a 154 nm aproximadamente, mientras que las más grandes mostraron un tamaño de

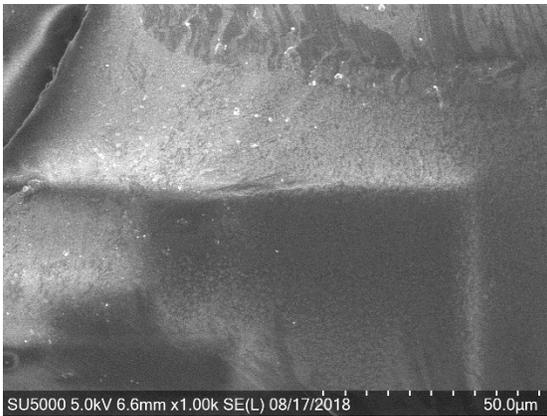
diámetro de aproximadamente 300 nm. De acuerdo con lo reportado en la literatura, estas dimensiones no se consideran nanopartículas, pues deben ser menores a 100 nm las dimensiones [38].

En la Figura 21-a se observan las morfologías del P3HT, donde se aprecia una morfología homogénea porosa, ya que se aprecian pequeños orificios que pudieron formarse al momento de secar y extraer el solvente en el rotaevaporador.

a)



b)



c)



d)

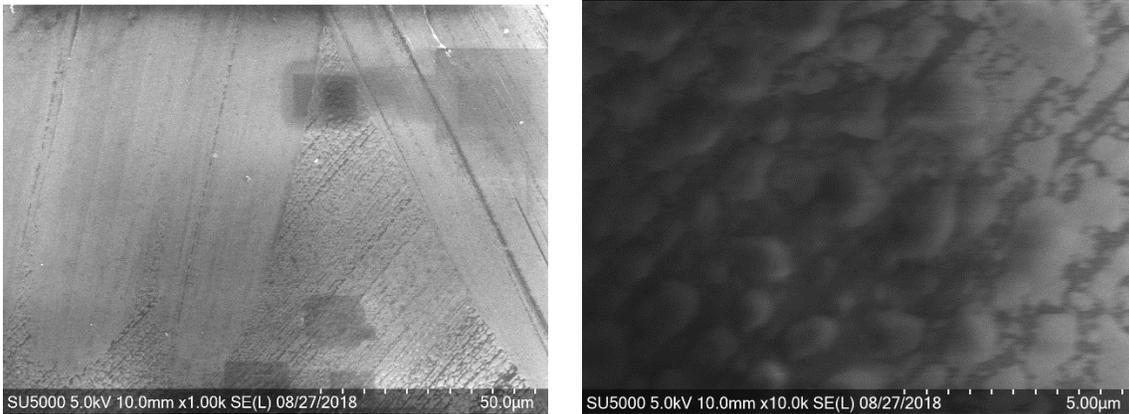


Figura 21 Micrografías de a) P3HT, b) P3HT-CoO 2.91%, c) P3HT-CoO 4.76% y d) P3HT-CoO 7.41% con escala de 50.00 y 5.00 μm , respectivamente.

La presencia de CoO en P3HT influyó en la morfología. El compuesto P3HT-CoO 2.91% (21-b), muestra una morfología irregular y se observan dos fases una oscura y otra clara y adicionalmente se observa la adhesión de partículas pequeñas de color blanco, las cuales no se observan en el P3HT, probablemente son las partículas de CoO incorporadas a la matriz polimérica. En el compuesto P3HT-CoO 4.76% (21-c) se aprecia una mayor cantidad de partículas en color blanco, así mismo se observan también las dos fases, la clara y oscura, pero en este caso la clara fue incrementada. También se pueden observar pequeñas burbujas que pudieron formarse al momento de secar y extraer en el rotaevaporador. Para finalizar en el compuesto P3HT-CoO 7.41% (21-d) se observa una morfología irregular, nuevamente se observan las dos fases una oscura y otra clara debida a la presencia de CoO. Considerando los compósitos, a mayor incorporación del CoO en P3HT la fase clara fue incrementada.

5.5 Difracción de Rayos X (DRX)

En la siguiente figura se muestra el difractograma de las partículas de CoO.

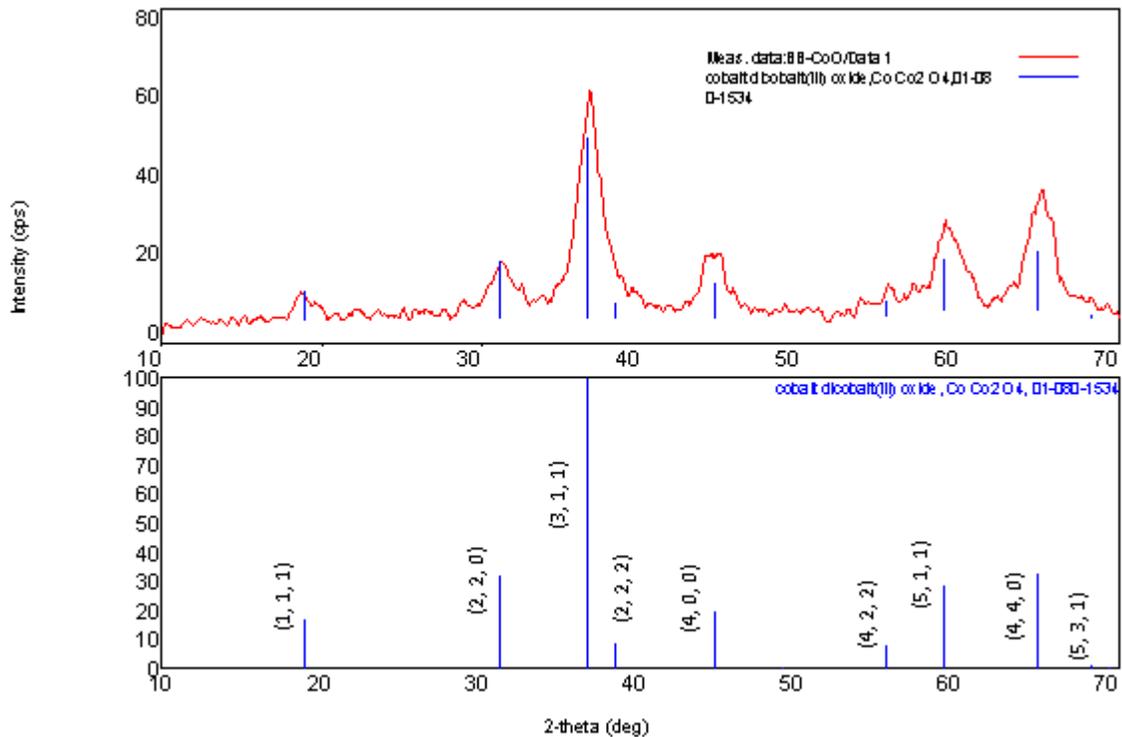


Figura 22 Difractograma de nanopartículas de CoO.

En el difractograma anterior se puede observar la fase cristalina de óxido de cobalto, los picos de difracción que presenta el CoO se ajustan con la tarjeta cristalográfica del Co_3O_4 No: 01-080 -1534, sistema cristalino cúbico, (Space Group: $Fd-3m(227)$), de esta fase se identificaron claramente los picos en 2 theta de 18.92° , 31.14° , 36.69° , 44.61° , 59.08° , 64.93° , correspondientes a los índices de Miller (hkl) de (1,1,1), (2,2,0) (3,1,1), (4,0,0), (5,1,1), (4,4,0), respectivamente.

Se hizo el cálculo del tamaño de cristal mediante el método Halder-Wagner obteniéndose el valor siguiente: $36 \pm 4 \text{ \AA}$.

De igual manera también se realizó un análisis de difracción de rayos X a la muestra de P3HT y a todos los compósitos sintetizados, cabe señalar que las muestras se analizaron en forma de película, a continuación se muestra el difractograma del P3HT sintetizado:

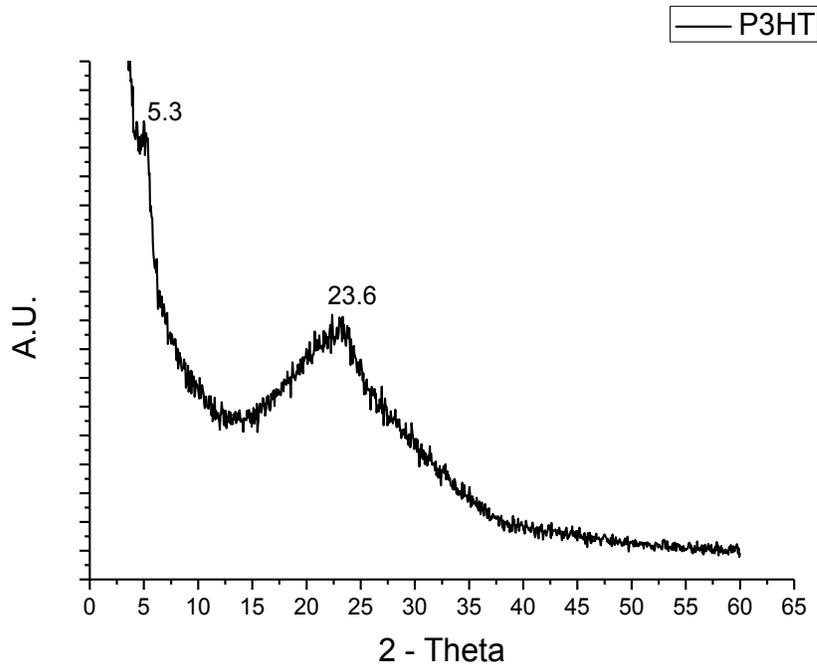


Figura 23 Difractograma de P3HT

En el difractograma anterior se puede observar claramente un pico a 2 theta máximo aproximadamente a 5.3° (atribuido a la fase cristalina), así mismo se observó un pico amplio con 2 theta entre 15° y 39° con un máximo a 23.6° (atribuido a la fase amorfa), esto nos indica que los polímeros de P3HT exhibieron un carácter semicristalino bien definido, típico de los politiofenos lo cual también concuerda con los datos obtenidos por Keisuke et al [54]. Los picos corresponden a los índices de Miller (1, 0, 0) y (1, 2, 0), respectivamente, identificados con la carta de P3HT: 00-054-2080 (sistema cristalino: ortorrómbico).

El tamaño del cristal para el P3HT es de: 15.87 nm. Se determinó el tamaño de cristal mediante el Método de la Ecuación de Scherrer y el uso de un estándar de Si. La reflexión usada: 5.31 ° 2θ (16.63 Å) e índice de Miller (100).

A continuación, se muestra el difractograma de los compósitos P3HT/CoO sintetizados, junto con el de P3HT y el del CoO:

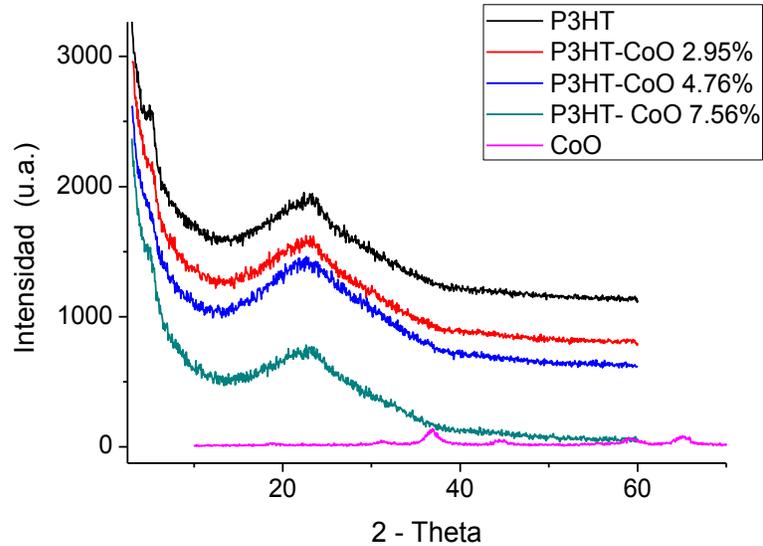


Figura 24 Difractograma de P3HT en color negro, P3HT-CoO 2.91% en color rojo, P3HT-CoO 4.76% en color azul, P3HT-CoO 7.41% en color verde y CoO en color rosa.

Como se comentó, el P3HT muestra 2 picos característicos en 2 theta a 5.3° y 23.6°, en los compósitos se observa que el primer pico decrece en intensidad con la incorporación de CoO, por tanto, al añadir partículas de CoO al P3HT lo hace menos cristalino.

Por otra parte, el segundo pico característico del P3HT a 23.6°, con la presencia de CoO en P3HT en concentraciones de 2.91% y 4.76% la intensidad aumenta ligeramente, sin embargo con una concentración de CoO de 7.41% decrece su intensidad.

Para concentraciones de CoO (4.76%) se puede observar la aparición de un pequeño pico a 36.24°, el cual es característico del CoO (Figura 24).

5.6 Termogravimetría (TGA)

A continuación, se muestra el termograma del P3HT sintetizado.

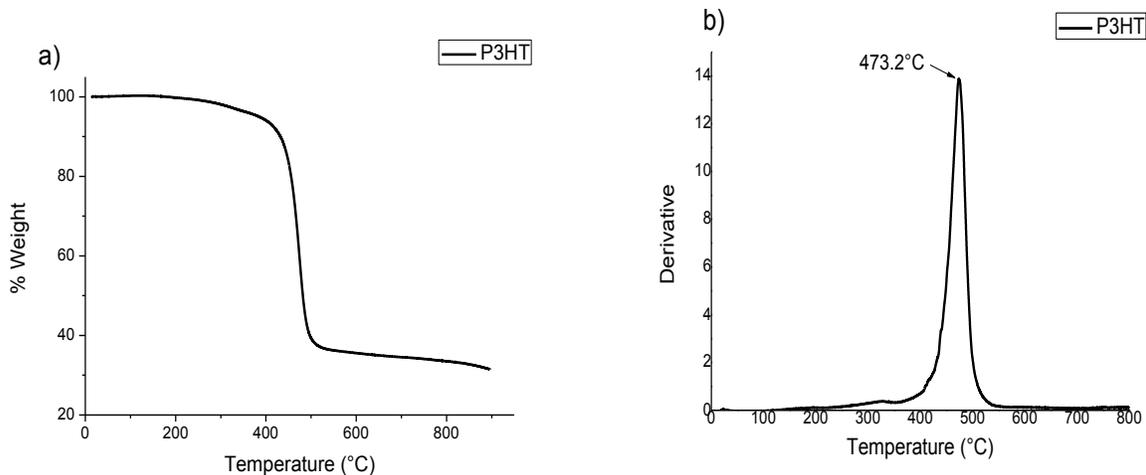


Figura 25 Termograma de P3HT a) % peso con respecto a temperatura, b) derivada con respecto a temperatura.

El P3HT tiene la peculiaridad de comenzar su degradación a altas temperaturas, por arriba de los 400°C, en este caso su temperatura máxima de degradación es de 473.2°C. P3HT muestra una estabilidad hasta aproximadamente 200 °C, posteriormente empieza a tener pérdida de peso. A temperaturas menores de los 250 °C, la pérdida de peso probablemente se debe a la pérdida de solventes; sin embargo, a temperaturas mayores de 250 °C, probablemente se debe a la no homogeneidad del tamaño de las cadenas poliméricas, donde las de menor tamaño se van descomponiendo a menor temperatura [55].

A continuación, se muestran los termogramas de los compósitos sintetizados:

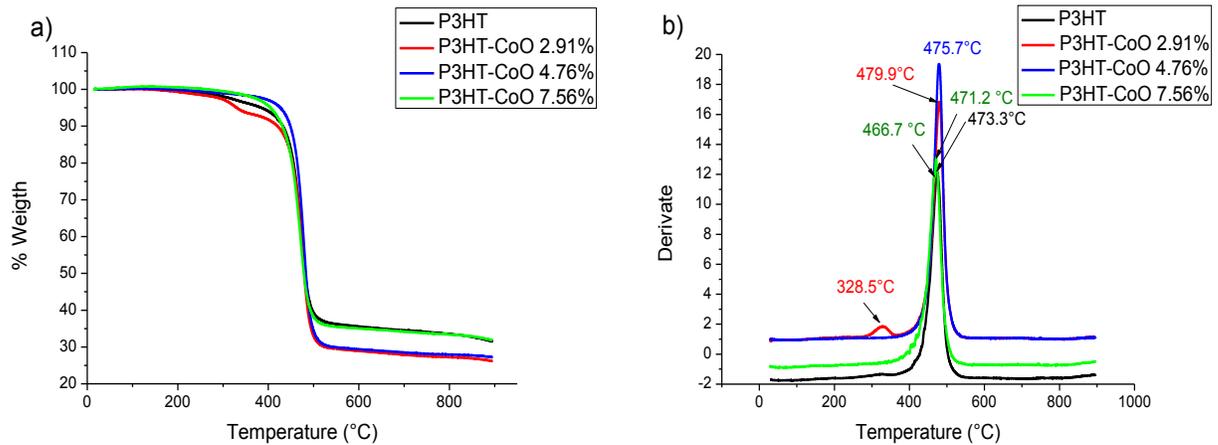


Figura 26 Termograma de P3HT (negro), P3HT-CoO 2.91% (rojo), P3HT-CoO 4.76% (azul) y P3HT-CoO 7.41% (verde) a) % peso con respecto a temperatura, b) derivada con respecto a temperatura.

Las pérdidas de peso observadas en los compósitos fueron diferentes a las de P3HT, pues en el caso del compósito P3HT-CoO 2.91% se observa una pérdida de peso a los 328.5 °C, probablemente se debe a la descomposición de cadenas más cortas de P3HT dentro del compósito, por tanto, muestra una menor estabilidad térmica que el P3HT. Sin embargo, el compósito P3HT-CoO 4.76%, muestra mayor estabilidad que el P3HT con una temperatura máxima de degradación de 475.7 °C donde perdió el 69.84% del peso inicial. Finalmente, el compósito de P3HT-CoO 7.41% también mostró una mayor estabilidad que el P3HT con una temperatura máxima de degradación de 473.3 °C con una pérdida de 63.81% de su peso inicial.

5.7 Electroquímica

En la Figura 27 se presenta el voltagrama cíclico corriente-voltaje (I-V) de la película de P3HT no regioregular. Se observa un pico de oxidación, el máximo punto de oxidación se da en 0.5977 V en color negro. Se observa su correspondiente pico de reducción con pico mínimo de reducción en 0.5150 V en color rojo. La película polimérica presentó propiedades electrocromáticas presentando tres colores diferentes (rojo, negro y azul) durante el barrido del potencial.

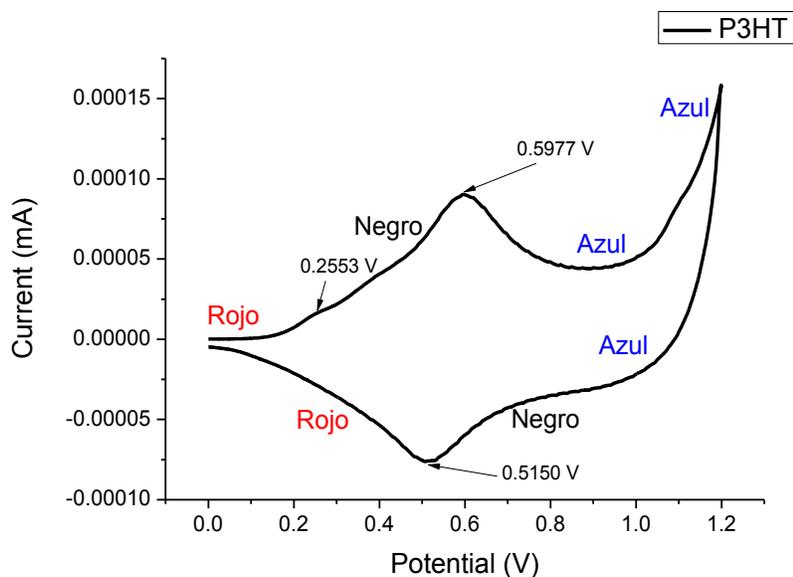


Figura 27 Voltagrama cíclico del P3HT no regioregular

A continuación, en la Figura 28 se presenta el voltagrama cíclico (I-V) del compuesto P3HT-CoO al 2.91% en donde se observan dos picos de oxidación y un pico de reducción. En color negro a 0.6087 V se observa el pico máximo de oxidación y su correspondiente pico de reducción en color rojo con un mínimo a 0.5121 V, así mismo se observa un pico de reducción pequeño a 0.2473 V. En comparación con el voltagrama

cíclico del P3HT que en este trabajo es nuestra referencia, observamos que el máximo pico de oxidación se presenta a un potencial mayor en el compuesto P3HT-CoO 2.91%.

Esta película polimérica mostró propiedades electrocrómicas presentando los colores rojo, negro y azul.

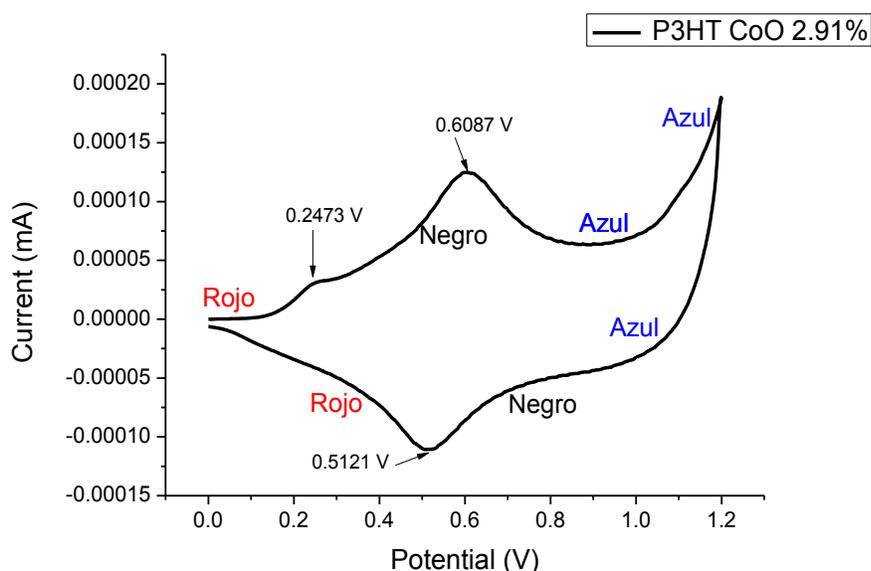


Figura 28 Voltagrama cíclico de la película del compuesto P3HT-CoO al 2.91%

En la Figura 29 se presenta la curva de corriente-voltaje del compuesto P3HT-CoO al 4.76%. Se observan tres picos de oxidación con máximo de los picos en 0.2448 V en color rojo, 0.6325 V en color negro y 0.8227 V en color azul, así mismo se observa un pico de reducción con mínimo a 0.5151 V en color rojo, correspondiente al segundo pico de oxidación. Comparando este voltagrama cíclico con el voltagrama cíclico del P3HT, se puede observar que en este caso su 2º pico máximo de oxidación se presenta a potencial mayor que el P3HT, y su pico de reducción se presenta a potencial similar al del P3HT.

En esta película polimérica también se observaron propiedades electrocromáticas presentando tres colores diferentes (rojo, negro y azul) durante el barrido de potencial.

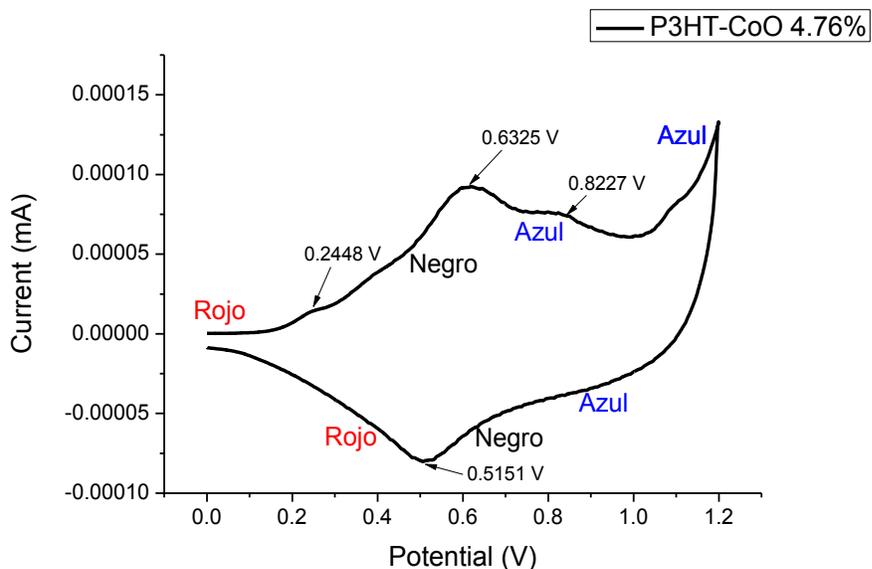


Figura 29 Voltagrama cíclico de la película del compuesto P3HT-CoO al 4.76%

Finalmente, en la Figura 30 se presenta el voltagrama cíclico (I-V) del compuesto P3HT-CoO al 7.41% donde se observan dos picos de oxidación y un pico de reducción. El pico máximo de oxidación en color negro a 0.5952 V y su pico de reducción a 0.5151 V en color rojo. Al comparar este voltagrama cíclico con el voltagrama cíclico de nuestra referencia el P3HT, observamos, que en este caso su pico de oxidación se da a potencial menor que el P3HT, mientras que su pico de reducción se presenta a un potencial similar al del P3HT.

Se observó propiedades electrocromáticas presentando los colores: rojo, negro y azul.

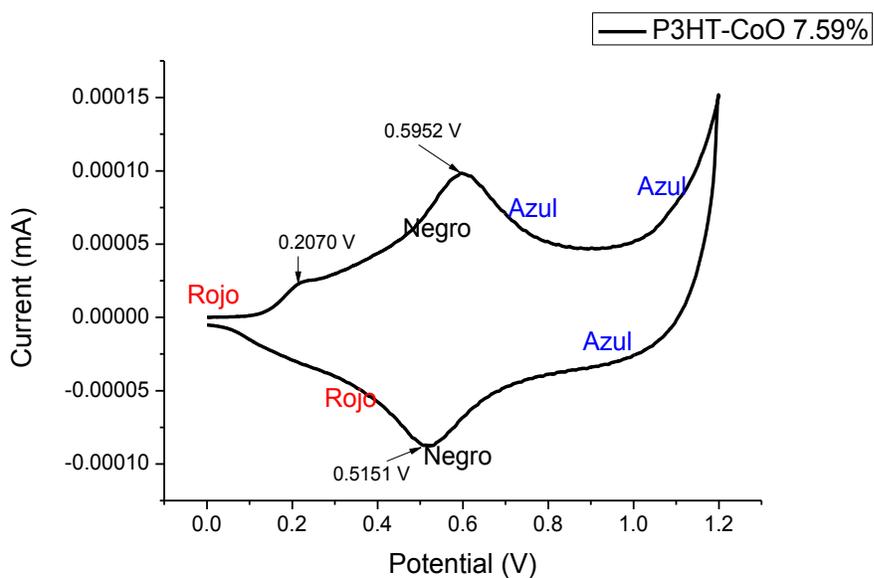


Figura 30 Voltagrama cíclico de la película del compuesto P3HT-CoO al 7.41%

Tabla 1 Picos de oxidación y reducción del P3HT y los compósitos P3HT-CoO al 2.91%, 4.76% y 7.41%

Compósito	Picos de oxidación Potencial (V)		Picos de reducción Potencial (V)
	1 ^{er}	2 ^{do}	
P3HT No regioregular	0.2553	0.5977	0.5150
P3HT-CoO 2.91%	0.2473	0.6087	0.5121
P3HT-CoO 4.76%	0.2448	0.6325	0.5151
P3HT-CoO 7.41%	0.2070	0.5952	0.5151

A continuación, en la Figura 31 se presentan los primeros ciclos de cada uno de los voltagramas cíclicos que se observaron en las figuras anteriores. Aquí se logra observar y partiendo de nuestra referencia que es el P3HT que la incorporación de CoO en P3HT ocasiona una mayor área de ciclo, lo que significa un mayor almacenamiento de carga. El menor contenido de CoO en P3HT ocasionó una mayor área del ciclo, el incremento en la concentración de CoO ocasionó una disminución del área del ciclo.

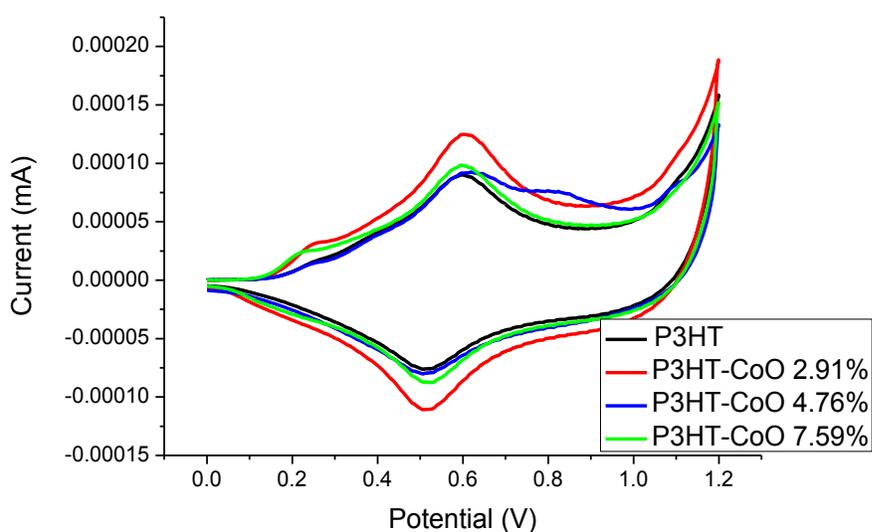


Figura 31 Voltagrama cíclico del P3HT en color negro y los compósitos P3HT-CoO al 2.91% en color rojo, P3HT-CoO 4.76% en color azul y P3HT-CoO 7.59% en color verde (primer ciclo)

6. CONCLUSIONES

Se logró realizar la síntesis del P3HT y su caracterización fisicoquímica.

Se logró sintetizar de forma in-situ el P3HT en presencia de CoO a diferentes concentraciones (2.91%wt, 4.76%wt y 7.41%wt).

Se observó en general que las partículas de CoO dentro de los compósitos, causaron una disminución en la brecha de energía.

La incorporación de partículas de CoO al polímero P3HT lo hace menos cristalino.

La incorporación de CoO en P3HT ocasionó un decremento en la absorción y un desplazamiento del máximo de absorción a mayor longitud de onda de las películas poliméricas.

Se determinó una morfología del tipo cheto en las partículas del CoO.

Mediante SEM se corroboró la incorporación de CoO en P3HT.

El incremento en concentración de CoO en P3HT benefició la estabilidad de las películas poliméricas.

Se logró observar en el análisis electroquímico propiedades electrocromáticas en tres diferentes colores rojo, negro y azul.

La incorporación de CoO en P3HT ocasionó un mayor almacenamiento de carga, lo cual es de interés para aplicaciones en capacitores.

8. PARTE EXPERIMENTAL

8.1 Síntesis de P3HT

La síntesis del polímero P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) se llevó a cabo por el método Sugimoto, al oxidar directamente el monómero 3HT con FeCl_3 (Tricloruro de Hierro) usando CHCl_3 como disolvente, a temperatura de 0°C , durante un tiempo de reacción de 24 horas y bajo una atmósfera inerte. El material utilizado debe ser lavado adecuadamente con 1 día de anterioridad y dejar dentro de una estufa a 55°C , de esta manera se asegura que todo el material esté completamente libre de agua.

Los reactivos utilizados fueron:

- FeCl_3 (97% pureza, Sigma–Aldrich)
- CHCl_3 anhidro (99% pureza, Fermont)
- 3HT (99% pureza, Aldrich)

8.1.1 Destilación del monómero 3HT

El monómero 3HT fue obtenido comercialmente de la compañía Aldrich, sin embargo, para asegurarnos de tener alta pureza fue destilado en el equipo Kuhel Rohr (figura 1) a temperatura de 80°C , a una presión de 3 mmHg, durante 1 hora. Se destilaron 5 ml de 3HT.



Figura 32 Equipo Kuhel Rohr.

8.1.2 Procedimiento para la polimerización

Una vez destilado el monómero 3HT, se procede a realizar la reacción de polimerización basada en el método ya establecido, en condiciones anhidras dentro de la cámara de guantes en presencia de una atmósfera inerte [18]. El procedimiento es el siguiente:

1. Se lleva todo el material a la primera ventanilla de la cámara de guantes. Una vez que el material necesario se ha introducido a esta primera ventanilla, se debe realizar purga con Nitrógeno, por 5 ocasiones. Finalizada la purga se traslada todo el material al área de trabajo con los guantes.
2. Pesar 2.10 g de FeCl_3 en una balanza analítica que se encuentra ya dentro de la cámara de guantes y se introduce en un reactor bola de 250 ml de 3 boquillas. Para conservar las condiciones inertes se procede a sellar las 3 boquillas con un tapón septum.



Figura 33 Pesado de FeCl_3 en cámara de guantes

3. Medir con ayuda de una micropipeta 1 ml de 3HT, se deposita en un matraz bola de 25 ml. Se sella la boquilla con tapón septum.
4. Se traslada todo el material a la ventanilla, se cierra la cámara interior, y se puede abrir la cámara exterior.
5. En la campana de extracción en una probeta tapada con un tapón septum y con ayuda de una cánula se miden 50 ml de CHCl_3 seco.
6. Se introduce 37 ml de CHCl_3 seco al reactor el cual contiene el FeCl_3 esto con ayuda de una cánula de diámetro medio y se agita por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 10 minutos.

7. En el matraz que contiene el monómero 3HT se deposita 7 ml de CHCl_3 seco con ayuda de una cánula de diámetro medio y se agita por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 10 minutos.



Figura 34 Depósito de CHCl_3 seco

8. Al cabo del tiempo mencionado de agitación del reactor que contiene el FeCl_3 con CHCl_3 seco y el matraz que contiene el monómero 3HT con CHCl_3 seco y la temperatura del reactor haya llegado a los 0°C , con ayuda de una cánula de diámetro pequeño y con extremo cuidado se debe pasar la solución del monómero/ CHCl_3 , a la disolución FeCl_3 ; el reactor debe estar en agitación constante y el goteo debe ser lento (gota a gota).



Figura 35 Inicio de la reacción de polimerización

9. Una vez terminado este proceso se deja por unos minutos un globo conteniendo nitrógeno y una salida en 2 de las bocas del reactor, esto con la finalidad de asegurar que la atmósfera es realmente inerte.
10. Dejar el matraz en agitación y temperatura constante de 0°C por 24 horas.



Figura 36 Reacción de polimerización

11. Al finalizar las 24 horas se retira la agitación y se puede observar dentro del reactor una coloración verde oscura (homogénea a simple vista).
12. Precipitación. El producto obtenido se depositó en un vaso de precipitado de 1000 ml y se le agregó 500 ml de MeOH (metanol), este proceso se lleva a cabo con agitación constante durante 30 minutos, esto para poder precipitar el polímero P3HT. *



Figura 37 Precipitado.

13. Posterior a esto, se filtra por medio de un embudo de cristal y un papel filtro por acción de la gravedad, se introduce a una estufa a 55°C durante 24 horas, esto para remover por completo el solvente CHCl_3 y MeOH empleados.

*NOTA: Se puede notar un cambio de coloración al instante, de un verde oscuro, a una tonalidad naranja y finalmente coloración negra.



Figura 38 Polímero filtrado

8.1.3 Lavados

Una vez precipitado el polímero se procedió a lavarlo por centrifugación para purificarlo.

1. En un tubo de centrifugación y con ayuda de unas pinzas se depositó el polímero ya seco, con una pizeta contenedora de solvente se agrega 45 ml de metanol. Posteriormente se llevó a centrifugación a 7000 rpm durante un tiempo de 10 min a temperatura ambiente.



Figura 39 Centrifuga

2. Una vez terminado el tiempo de centrifugación, con mucho cuidado y con ayuda de un embudo de cristal y un papel filtro se separó la parte sedimentada y los residuos del lavado. Y nuevamente se agregaron 45 ml de metanol a la parte sedimentada, repitiendo los pasos anteriores, esto se realizó 5 veces consecutivas.

3. Al final de los 5 lavados anteriores a la parte sedimentada y con ayuda de una pizeta contenedora de solvente, se le agregaron 45 ml de hexano. Posteriormente se llevó a centrifugación a 7000 rpm durante un tiempo de 10 min a temperatura ambiente *.



Figura 40 Tubo de centrifuga con polímero y 45 ml de Hexano

4. Una vez terminado el tiempo de centrifugación, con mucho cuidado y con ayuda de un embudo de cristal y un papel filtro se separó la parte sedimentada y los residuos del lavado. Y nuevamente se agregaron 45 ml de hexano a la parte sedimentada, repitiendo los pasos anteriores, esto se realizó 5 veces consecutivas. Al final la parte sedimentada del último lavado fue secada en una estufa a una temperatura de 55°C durante 24 horas. El polímero obtenido fue pesado (ver tabla 4).

Debido a que no todo el polímero es soluble, se tiene que realizar una extracción en un equipo tipo Soxhlet de manera que se separen la parte soluble de la insoluble de la muestra. Se monta un equipo que contenga alrededor de 250 ml de CHCl_3 , a una temperatura que le permita llegar al punto de ebullición y con una agitación constante (ver figura 41).

La extracción concluye hasta que el “dedo” contenga solo la parte insoluble y que el CHCl_3 no presente una coloración naranja, debe ser transparente. Para este caso, fue alrededor de 4 días por lapsos de 6 horas.

*NOTA: Se puede notar un cambio de coloración al instante, de un naranja, a una tonalidad amarilla/verdosa.



Figura 41 Equipo Soxhlet

Una vez terminado el proceso, el contenido obtenido en el matraz bola procede a secarse en un rota-evaporador a una temperatura de 50°C, operación en modo “auto-start” y operar con una presión inicial de 850 mbar, disminuir paulatinamente hasta que se tenga una condición en la que el solvente este destilando constantemente.



Figura 42 Secado del P3HT

Ya que se recupera la mayor parte de CHCl_3 , en una estufa a una temperatura de 55°C por 24 horas, se deja secar el contenido restante del matraz bola, para que se forme una película delgada y se retire el polímero. El polímero obtenido fue pesado (ver tabla 4).



Figura 42 P3HT extraído

8.2 Síntesis de compósitos P3HT/CoO

Las partículas de $\text{Co}(\text{OH})_2$ fueron donadas por el Dr. Diego Hernández Guzmán de la Universidad de Sonora. Así que estas partículas fueron sometidas a un tratamiento térmico en una mufla a una temperatura de 350°C por un periodo de 2 horas para poder obtener CoO .

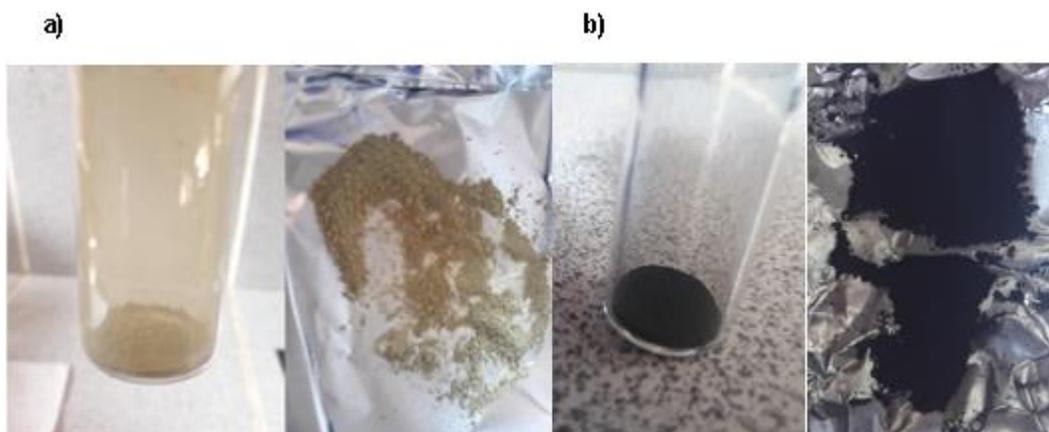


Figura 43 a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ partículas donadas y b) CoO partículas después de un tratamiento térmico en mufla a 350°C por 2 horas



Figura 44 Mufla utilizada para el tratamiento térmico de Co(OH)_2

Antes de llevar a cabo la síntesis de los compósitos, se hizo el cálculo del reactivo limitante, del monómero y de las concentraciones de partículas de CoO a utilizar. Se usaron concentraciones de *monómero: partículas*, con una relación en peso 3HT: CoO de 1:0.03 (2.91%wt de CoO , 0.02808g), 1:0.05 (4.76%wt de CoO , 0.0468g) y 1:0.08 (7.41%wt de CoO , 0.07488g).

Esta síntesis sigue el procedimiento ya conocido para polimerización por oxidación del monómero 3HT con FeCl_3 , las partículas son incorporadas durante la reacción de polimerización por el método in-situ. El material utilizado debe ser lavado adecuadamente con 1 día de anterioridad y dejar dentro de una estufa a 55°C , de esta manera se asegura que todo el material esté completamente libre de agua.

Los reactivos utilizados fueron los mismos que se usaron en la síntesis del P3HT:

- FeCl_3 (97% pureza, Sigma – Aldrich)
- CHCl_3 anhidro (99% pureza, Fermont)
- 3HT (99% pureza, Aldrich)

Adicionalmente se usaron las nanopartículas de CoO .

8.2.1 Procedimiento

1. Las partículas fueron pesadas de acuerdo con las cantidades calculadas para la concentración respectiva, y fueron depositadas cada una en su respectivo matraz bola de 25 ml y su agitador pequeño. Los matraces fueron sellados con un tapón septum, llevadas a ultrasonido y posteriormente purgadas con gas nitrógeno esto con ayuda de una aguja, un globo y una salida.
2. Una vez desaglomeradas las partículas, con ayuda de una cánula y una salida, y en atmósfera inerte se le agregan 7 ml de CHCl_3 seco. Después fueron sometidas a ultrasonido nuevamente de manera que queden totalmente dispersas en la solución.



Figura 45 Partículas y CHCl_3



Figura 46 Partículas dispersas en solución

3. Como se realiza de manera tradicional, esta síntesis se lleva a cabo en condiciones anhidras llevando todo el material a la cámara de guantes en presencia de una atmósfera inerte. Una vez que el material necesario se ha introducido a la primera ventanilla, se debe realizar purga con nitrógeno, por 5 ocasiones. Finalizada la purga se traslada todo el material al área de trabajo.
4. El FeCl_3 es pesado en una balanza analítica que se encuentra dentro de la cámara de guantes y es introducido 2.10 g a un reactor de 3 bocas de 250 ml. Se necesitarán 3 reactores con su respectivo agitador para las diferentes

concentraciones de partículas con las que se estarán trabajando y son sellados con tapones septum.

5. En 3 diferentes matraces bola de 25 ml con su respectivo agitador pequeño, se le añade a cada uno 1 ml de 3HT, esto con ayuda de una micropipeta y se sellan con un tapón septum.
6. Al finalizar la medición de 3HT y el pesado de FeCl_3 todo el material es sacado de la cámara de guantes.
7. En los reactores que contienen el FeCl_3 se añaden 37 ml de CHCl_3 seco a cada uno, con ayuda de una cánula. Se ponen en agitación por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 15 min.
8. En los matraces bola que contienen el monómero 3HT a cada uno con ayuda de una cánula se le agrega 6 ml de CHCl_3 seco. Se ponen en agitación por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 15 min.
9. Pasados los 15 minutos de agitación de la disolución del monómero, con ayuda de una cánula es añadido al matraz que contiene la disolución de las partículas, esto se realiza con las 3 diferentes concentraciones de partículas. Por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética; se agita por 5 minutos. Al término de los 5 minutos dicha disolución se agrega a la disolución de FeCl_3 .



Figura 47 Partículas/monómero y mezcla de disoluciones.

10. La mezcla resultante se mantiene en agitación constante por 24 horas y a una temperatura de 0°C .



Figura 48 síntesis in-situ con partículas de CoO

11. Al finalizar las 24 horas de agitación, se añaden 250 ml de metanol en un matraz kitazato de 1000 ml y se depositó el producto de reacción, se puso nuevamente en agitación por 10 min, esto para poder llevar a precipitación el compuesto P3HT/CoO. Con ayuda de un embudo de cristal y un papel filtro de poro fino, el producto se filtró por acción de la gravedad y se deja secar en una estufa a 55°C por 24 horas*.



Figura 49 P3HT/CoO 5% precipitado

*NOTA₁: Cuando se precipita el P3HT/CoO 5% se puede apreciar la incorporación de cobalto, ya que se aprecian partículas brillosas.

*NOTA₂: Al precipitar el P3HT/CoO 3%, se pudo notar mayor adherencia a las paredes del reactor costando así mayor trabajo al pasar al matraz kitazato.

8.2.2 Lavados

1. En tubos para centrifuga y con ayuda de unas pinzas se depositó el P3HT/CoO ya seco en sus diferentes concentraciones, con una pizeta contenedora de solvente se agrega 45 ml de metanol. Posteriormente se llevó a centrifugación a 7000 rpm durante un tiempo de 10 min a temperatura ambiente.



Figura 160 Centrifuga por dentro

2. Una vez terminado el tiempo de centrifugación, con mucho cuidado y con ayuda de un embudo de cristal y un papel filtro se separó la parte sedimentada y los residuos del lavado. Y nuevamente se agregaron 45 ml de metanol a la parte sedimentada, repitiendo los pasos anteriores, esto se realizó 5 veces consecutivas.
3. Al finalizar, se añade 45 ml de hexano y se hace el procedimiento mencionado anteriormente 5 veces consecutivas.
4. La parte sedimentada del último lavado se llevó a una estufa a temperatura de 55°C durante 24 horas, esto para eliminar rastros de los solventes utilizados. Posteriormente los compósitos P3HT/CoO a diferentes concentraciones fueron pesados (ver Tabla 4)*.

*NOTA: Al iniciar los lavados por centrifuga, la coloración de la disolución era amarilla, después de los 5 lavados con metanol y al agregarle hexano, se tornó de color amarillo claro, al terminó de los 5 lavados con hexano el color era casi transparente.



Figura 51 P3HT/CoO 5% después de los lavados

Para la extracción de la parte soluble del P3HT/CoO en sus diferentes concentraciones, se arma un equipo tipo Soxhlet, con aproximadamente 250 ml de CHCl_3 . La extracción se lleva a cabo hasta que el “dedo” contenga solo la parte insoluble y que el CHCl_3 no presente una coloración naranja. Para este caso, fue alrededor de 5 días por lapsos de 5 horas.

Una vez terminado el proceso, el contenido obtenido en cada matraz bola procede a secarse en un rota-evaporador a una temperatura de 50°C , operación en modo “auto-start” y operar con una presión inicial de 850 mbar, disminuir paulatinamente hasta que se tenga una condición en la que el solvente este destilando constantemente.

Ya que se recupera la mayor parte de CHCl_3 , en una estufa a una temperatura de 55°C por 24 horas, se deja secar el contenido restante de cada matraz bola, para que se forme una película delgada y se retire el compuesto P3HT/CoO. Cada P3HT/CoO obtenido fue pesado (ver tabla 1).



Figura 52 Película de P3HT



Figura 53 Película de P3HT/CoO 3%



Figura 54 Película P3HT/CoO 5%



Figura 55 Película P3HT/CoO 8%

A continuación, en la siguiente Tabla 4 se muestran los pesos de los diferentes materiales obtenidos durante los procesos.

Tabla 4 Pesos y condiciones de las síntesis del P3HT y compósitos

Material	Peso después de la polimerización	Peso después de los lavados	Temperatura	Tiempo de reacción	Peso parte soluble
P3HT	0.5889 g	0.5621 g	0°C	24 horas	0.2191 g
P3HT/CoO 3%	0.6756 g	0.6470 g	0°C	24 horas	0.3469 g
P3HT/CoO 5%	0.6859 g	0.5864 g	0°C	24 horas	0.5252 g
P3HT/CoO 8%	0.9039	0.6897 g	0°C	24 horas	0.2569 g

8.3 Formación de películas por la técnica Spin-Coating

La técnica spin-coating es utilizada para obtener películas delgadas, recubrimientos de buena calidad y uniformes.

El instrumento en que se lleva a cabo esta técnica es en un spin-coater (Figura 56), el cual consta de un torno en el que se coloca un sustrato de vidrio y este torno a una velocidad previamente programada gira, así también inmoviliza dicho sustrato mediante vacío mientras continúa rotando, la cámara donde se encuentra el sustrato permanece en atmósfera de nitrógeno.

A continuación, los pasos realizados para preparar las películas:

1. En una balanza analítica y con ayuda de unas pinzas se pesan 4 mg de P3HT o P3HT/CoO con 2.91%, 4.76% u 7.41% de CoO y es depositado en un vial pequeño de vidrio con un agitador magnético pequeño.
2. Con ayuda de una micropipeta y dentro de una cámara de guantes se miden 300 μ L de clorobenceno (C_6H_5Cl) y se añade al vial que contiene los 4 mg de polímero.
3. El vial se cubre con papel aluminio y se pone en agitación por medio de una parrilla de calentamiento con agitación magnética por 24 horas a temperatura ambiente.
4. Mientras la solución se mantiene en agitación constante, se cortan sustratos de vidrio Corning de 1.5 cm x 2.5 cm, una vez cortados se lavaron con:
 - Tela libre de partículas y jabón (alconox)
 - Enjuagar con agua destilada
 - En un vaso de precipitado colocar los sustratos y cubrirlos con metanol y llevarlos a sonicación
 - Posteriormente se pasan por los siguientes solventes y en este orden: Acetona y alcohol isopropílico
 - Finalmente se sopletean con nitrógeno, hasta que sequen completamente y se guardan en una caja Petri.

5. Transcurridas las 24 horas se debe configurar el spin-coater con los parámetros requeridos, se abre y se coloca en el torno del spin-coater un sustrato de vidrio previamente lavado y secado adecuadamente.
6. Con ayuda de una micropipeta se toman 5 μL de la solución y se esparce de manera homogénea sobre el sustrato.
7. Inmediatamente se procede a sellar el spin-coater, se abre el gas nitrógeno, se enciende la bomba, y se oprime el botón de *vacuum* que hará un vacío entre el portamuestras y el sustrato, y oprimiendo el botón *run* se da inicio al programa seleccionado: 2000 rpm durante 1 min.
8. Para extraer la película del spin-coater se procede a cerrar el gas nitrógeno, se oprime el botón *vacuum*, se apaga la bomba y se abre el spin-coater *.



Figura 56 Spin-Coater

*NOTA: El grosor de la película depende de factores como: la velocidad de rotación, la temperatura, la concentración de la solución, la viscosidad del fluido, etc.

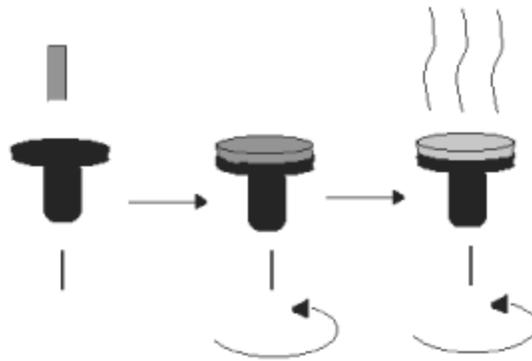


Figura 57 Proceso de la técnica Spin-Coating: Deposito, aceleración y secado constante



Figura 58 Películas de P3HT, P3HT-CoO 3%, P3HT-CoO 5% y P3HT-CoO 8%

8.2 Equipos utilizados en Caracterización Físicoquímica

Se usó un espectrofotómetro UV-VISI marca GENESYS 10-S modelo 335906 Figura 59, con un rango de onda de 300 nm a 900 nm, para caracterizar las películas obtenidas por la técnica Spin-coating.



Figura 59 Espectrofotómetro UV-VIS

En la Figura 47 se muestra el Perfilómetro AMBIOS XP-200 que se utilizó.

Para determinar los espesores de las películas de P3HT y compósitos, se trazó una raya fina sobre las superficies de las películas obtenidas por Spin-coating. En la **Figura 60** se muestra el Perfilómetro AMBIOS XP-200 que se utilizó.



Figura 60 Perfilómetro AMBIOS XP-200

Se utilizó un equipo de FTIR infrarrojo Perkin Elmer modelo LR64912C como se muestra en la Figura 61, realizando las mediciones con el accesorio de ATR, con rango de 4000-650 cm^{-1} y usando el software SPECTRUM para la obtención de los espectros de FTIR.



Figura 61 FT-IR Infrarrojo Perkin Elmer

Las muestras para la caracterización en el SEM para este trabajo fueron utilizadas en

forma sólida, es decir, en un porta muestras se colocó un poco de tinta de plata (Ag) como se muestra en la Figura 62 y en ella se esparció una pizca de muestra (de cada una).

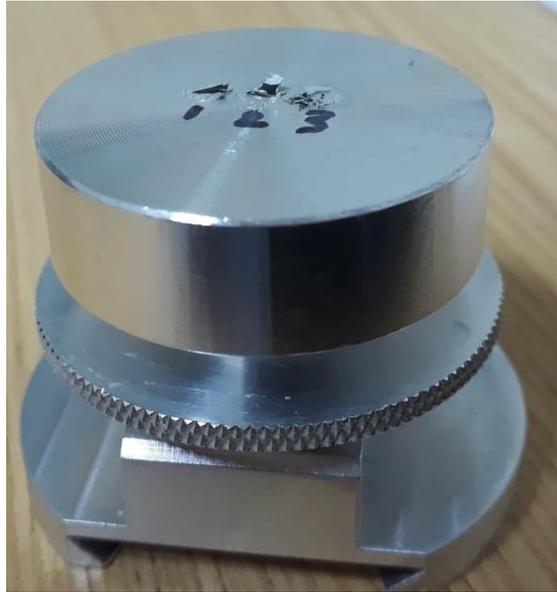


Figura 62 Porta muestras de SEM

El microscopio electrónico de barrido utilizado para esta caracterización fue un SEM modelo SU5000 HITACHI que se muestra en la Figura 63.



Figura 63 Microscopio electrónico de barrido

se utilizó el equipo TGA Q500 V6.7 Build 203.



Figura 64 TGA Q500 V6.7 Build 203

Para la caracterización electroquímica de las películas de los compósitos P3HT-CoO en medio no acuoso se utilizó como electrolito una solución de Perclorato de Litio 0.1M en Acetonitrilo ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ 0.1M) y se empleó un rango de potencial de 0 V a 1.2 V. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.



Figura 65 Soporte de células BAS Cell Stand

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] Retana Fernanda, (2016), "Materiales para su aplicación en celdas solares híbridas". [En línea, Octubre 2018] <https://redsolar.org/wp-content/uploads/2016/11/5.-Mari%CC%81a-Fernanda-Retana.pdf>
- [2] Martínez, Gustavo 1983. Polímeros. Ciencias 4, abril-junio, 18-24. [En línea, Octubre 2018] <http://www.revistaciencias.unam.mx/pt/139-revistas/revista-ciencias-4/1083-pol%C3%ADmeros.html>
- [3] "Polímeros y semiconductores". [En Línea Noviembre 2018] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/069/htm/sec_7.htm
- [4] Armelín Diggroc, Elaine Aparecida. "Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores", Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTech, 2005 [En Línea septiembre 2018] <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3129>
- [5] Laura Luz Valero, "Monografía de Polímeros Conductores", Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.
- [6] Sarahi Garcia Carvajal, Ma. Elena Nicho Díaz, Desarrollo de un polímero derivado del politiofeno funcionalizado con un cromóforo azo y su aplicación en dispositivos electrocrómicos, Tesis Diciembre 2013.
- [7] https://issuu.com/gamagarcia86/docs/polimeros_semiconductores [En Línea, Noviembre 2018]
- [8] "[Dispositivos optoelectrónicos](http://materias.fi.uba.ar/6625/Clases/Dispositivos_Optoelectronicos.pdf)" Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, 2011. [En línea, Octubre 2018] http://materias.fi.uba.ar/6625/Clases/Dispositivos_Optoelectronicos.pdf

- [9] Sara Urrego Riveros, Oscar Rodríguez Bejarano, Síntesis y caracterización de politiofenos disustituidos regioregulares para aplicación en celdas solares orgánicas, Tesis 2013.
- [10] Lee, K.; Cho, S.; Park, S.H.; Heeger, A. J.; lee, C.W.; Lee, S.H. Nature 2006, 441, 65.
- [11] Ulises León Silva, José G. Chacón Nava, Protección contra la corrosión del acero inoxidable 304 a base de recubrimientos de poli(3-octiltiofeno), Tesis 2010.
- [12] Terje, A. S. (1998). Handbook of conducting polymers. Second edition, revised and expanded. Marcel Dekker, New York.
- [13] Marcos Pérez Fuentes, Ma. Elena Nicho Díaz, Síntesis In-Situ y Caracterización de Compósitos de P3HT-Sb₂S₃ y P3HT-FeO(OH), Tesis Enero 2017.
- [14] Otero, T. F., I. Boyano, M. T. Cortes, and G. Vázquez. 2004, nucleation, nonstoichiometry and sensing muscles from conducting polymers. Electrochim Acta 49:3819.
- [15] Otero, T. F., I. Boyano. 2003. Nucleation and nonstoichiometry in electrochim conducting polymers. ChemPhusChem 4:868.
- [16] Otero, T. F. 2000. Electrochemomechanical devices base don conducting polymers. In polymer Sensors and actuators, ed. D. de Rossi and Y. Osada, 295-232. Berlin: springer-Verlag.
- [17] Otero, T. F. 2000. Biomimicking materials with Smart polymers. In structural biological materials. Design and structure-properties relationships, ed. M. Elices and R. W. Cahn, 187-220. Amsterdam: Pergamon Materials Series.
- [18] Nicho, M. E. (Consultado 2018). Presentación: Síntesis química de los poli(3-alciltiofenos). Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- [19] Otero, T. F., H Grande, and J. Rodríguez. 1995. A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformational relaxation control. J Electroanal Chem 394:211.
- [20] Roncali, J.: chem rev, 109,711-738 (2009). McCullough, R.: Adv. Mat. 10, No 2, 93-116 (1998). Deibel, C., Dyakonov.: Rep. Prog. Phys. 73 096-401, 39 (2010).

[21] Urrego, S.R. (2012). Síntesis, caracterización y aplicación de poli-3-4-dialcoxitiofenos. Departamento de química, facultad de ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Pág. 155.

[22] Nicho, M. E. (consultado 2018). Presentación: Síntesis químicas representativas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAp. Pág.2, 20-26.

[23] Pardilla, A. J. (2007). Memoria de doctorado: Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. Universidad de Alicante. Facultad de ciencias, departamento de química física. Pág. 11.

[24] Hernández F.G (2012). Tesis maestría: Síntesis y caracterización fisicoquímica de poli (3-hexiltiofeno) regioregular para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, CIICAp. Pág. 36.

[25] Vázquez, O. M. (2004). Síntesis por plasma y caracterización de compuestos derivados del poliacetileno. Instituto Politecnico Nacional, Escuela superior de ingeniería y química e industrias extractivas. IPN. Pág. 6,10.

[26] León Silva, Ulises. "Síntesis de polianilina y poli(3-metiltiofeno) para su aplicación en dispositivos electrocrómicos". UAEM: Tesis.

[27] Tarrach, Guido, et al. "Los Semiconductores y sus Aplicaciones". Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile, 2001 [En línea, Diciembre 2018].

https://www.academia.edu/11494235/Los_Semiconductores_y_sus_Aplicaciones

[28] Jaimes Ocampo, Wenceslao. "Determinación de las Propiedades Fisicoquímicas y de Luminiscencia de Derivados de Poli(3-alquiltiofenos) en Solución y Estado Sólido." UAEM: Tesis.

[29] Salinas Sánchez, Gerardo. "Síntesis y caracterización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno para su uso como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores." UNAM: Tesis. [En línea, diciembre 2018]

http://132.248.9.195/ptd2009/diciembre/0652230/0652230_A1.pdf#search=%22polimeros%20conductores%22

- [30] Askeland, Donald R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México: Thomson Editores, 1998.
- [31] Jones, Robert M. *Mechanics of Composite Materials*. USA: Taylor & Francis, 1999.
- [32] Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1992).
- [33] <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/perfilometria.htm>. [En línea, Diciembre 2018].
- [34] <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-espectroscopicas/ensayos-mediante-ft-ir> [En línea, Diciembre 2018].
- [35] <http://mtv.cimav.edu.mx/sem/> [en línea, Diciembre 2018]
- [36] http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html [En línea, Diciembre 2018]
- [37] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. William D. Callister Jr. Editorial Reverte, s.a.
- [38] <http://www.fundacionunam.org.mx/unam-al-dia/la-unam-te-explica-que-son-las-nanoparticulas/> [En línea, Noviembre 2018]
- [39] L Palencia, Sixta and Combatt, Enrique and Palencia, Manuel, “Toxicidad de nanopartículas inorgánicas sobre los microorganismos del suelo con importancia agrícola. una revisión”, Temas agrarios volumen 18, 2013.
- [40] Dolan, Ciarán M. The Synthesis and Characterization of Inorganic and Organic Luminophores Suitable for Biomolecule Conjugation. DCU: Tesis.
<http://doras.dcu.ie/16758/1/PhD.Thesis-CiaranDolan.pdf> (En línea, Noviembre 2018).
- [41] M. Knecht, J. García-Martínez, R. Crooks. Chem Mater, 18(21), 5039, (2006).
- [42] <https://www.cusiritati.com/pBoMWq9mN/> [En línea, Enero 2019]
- [43] <http://tecnologitotal.net/wp-content/uploads/2017/01/Equipo-Pruebas-Electroqu%C3%ADmicas.pdf> [En línea, Enero 2019].
- [44] <http://aprendeonline.udea.edu.co/lms/ova/mod/resource/view.php?inpopup=true&id=738> [En línea, Noviembre 2018].

- [45] Javier Padilla Martínez, Rafael García Valverde, Antonio Jesús Fernández Romero Antonio Urbina Yaregui, Polímeros conductores su papel en un desarrollo energético sostenible, Editorial Reverte 2010.
- [46] Chen, Tian-An, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 117.1 (1995), 233-244.
- [47] Liao, Hung-Chou, et al. *Macromolecules*, 42.17 (2009).
- [48] W. Jaimes, G. Alvarado-Tenorio, Claudia Martínez-Alonso, A. Quevedo-López, Hailin Hu and M.E. Nicho. "Effect of CdS nanoparticle content on the in-situ polymerization of 3-hexylthiophene-2,5-diyl and the application of P3HT:CdS products in hybrid solar cells". *Materials Science in Semiconductor Processing* 37(2015) 259–265
- [49] Li, J. Q. et al. *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998)
- [50] González M. Marlene, Rodríguez G. Geonel, tesis "Estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas de cobalto obtenidas en dispersión coloidal", IPN, 2009.
- [51] K. Jyoti, T. Sankarappa*, J.S. Ashwajeet, R. Ramanna. "Conductivity Studies on Polythiophene-CoO Nano- Composites". *Journal of Advanced Chemical Sciences* 1(4) (2015) 139–141.
- [52] Jyoti Kattimani, Sankarappa Talari, K. Praveen Kumar, Chandraprabha G, JS Ashwajeet, R. Ramanna. "Dielectric Properties of Polythiophene-CoO Composites". *Global Journal of Physics*, Vol. 2, No 1, July 08, 2015, ISSN: 2454-7042.
- [53] Pierre M.Kibasombaa,b,c,d,Simon Dhlaminic,Malik Maazaa,d,Chuan-Pu Liu,Mohamed Bonex W. Mwakikunga, Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method, *Results in Physics* 9 (2018)628–635.
- [54] C. Martínez-Alonso, H. J. Cortina-Marrero, et al. *J. Mater Sci: Mater Electron.* (2014).
- [55] Borriello, C., et al. *J Appl Polym Sci* 122 (2011) 3624–3629.
- [56] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, 627 (1966)

[57] J.Q. Li, K.Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 453(1998)107–112], [W. Jaimes, G. Alvarado-Tenorio, Claudia Martínez-Alonso, A. Quevedo-López, Hailin Hu, M.E. Nicho, *Materials Science in Semiconductor Processing* 37(2015)259–265.

[58] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, Shu-Hua Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta* 473 (2008) 68–73.