



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO SÓLIDO ELECTROCROMÁTICO PARA
APLICACIONES DE ENERGÍA SUSTENTABLE”**

**TESIS PARA LA OBTENCIÓN DE GRADO DE:
MAESTRA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**

QUE PRESENTA

I.Q. LYDIA GARCÍA HERNÁNDEZ

DIRECTOR: DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ

CODIRECTORA: DRA. ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS

SINODALES:

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

DRA. MIRIAM FLORES DOMINGUEZ

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO 2023

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES.

Gracias por criarme y darme todo lo que estuvo en sus manos mientras estuvieron vivos. Les dedico este logro debido a que ha sido muy difícil realizarlo sin ustedes en mi vida. Se que desde el cielo están conmigo se alegran de ver los resultados de la mujer que soy el día de hoy.

A MI ESPOSO

Gracias por tu apoyo incondicional y ánimos que brindas a todo lo que hago, sin ti esto no sería posible. Gracias por creer en mí.

A MI HIJA

Gracias por ser mi principal motivación para superarme día a día, tu presencia es mi combustible.

A MIS ASESORES

*A mi director de tesis **Dr. Diego Seuret Jiménez** gracias por siempre estar dispuesto a brindarme su tiempo para resolver mis dudas, por la paciencia y empatía ante las situaciones de mi vida, por ser una persona con una calidad humana increíble, entre tantas cualidades que lo definen. Sin usted este trabajo no hubiera sido posible.*

*A mi codirectora la **Dra. Araceli Hernández Granados** gracias por estar al pendiente de todo lo que se hizo a lo largo de este trabajo de tesis, por ser super optimista y siempre brindar su motivación para seguir adelante y no claudicar, por ayudarme a buscar opciones debido a la situación vivida en los tiempos de*

pandemia, por ser empática conmigo, pero sobre todo exigirme para poder llegar a este punto del trabajo de tesis de la Maestría en Sustentabilidad Energética. Sin su motivación y disposición esta tesis no se hubiera logrado.

*A mi sinodal la **Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos** por apoyarme en esta tesis a pesar de que no aparece en la portada como parte de mi comité fue una pieza fundamental en la realización de este trabajo, por su disposición a revisar y trabajar hasta en horarios fuera de los establecidos en la Universidad, le agradezco infinitamente por ponerme en el camino a la Dra. Miriam Flores que fue parte fundamental de esta tesis.*

*A mi sinodal el **Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín** gracias por siempre ser esa parte crítica que ayuda a mejorar lo realizado en los avances de este trabajo de tesis, por apoyar en las explicaciones de fenómenos que no tenía claros, por siempre hacer un espacio para escuchar sobre mi trabajo y dar ideas de mejoramiento.*

*A mi sinodal la **Dra. María Elena Nicho Díaz** gracias por siempre estar dispuesta a realizar mis revisiones de la tesis y darme sus puntos de vista muy atinados debido a su amplia experiencia y gracias por la buen académico y persona que es.*

*A mi sinodal la **Dra. Miriam Flores Domínguez** por enseñarme todo lo que se de COMSOL porque fue la herramienta principal de este trabajo, por siempre estar dispuesta a investigar y dar más de lo que a veces podía debido a sus tiempos y por siempre ser tan positiva y con buenos comentarios a mi trabajo.*

“POR ESTO Y MÁS GRACIAS A TODOS”

RESUMEN

El dióxido de carbono es uno de los gases más contaminantes a nivel medioambiental que existen. Actualmente, una gran parte de las actividades humanas emiten elevadas cantidades de dióxido de carbono y con el cada vez mayor desarrollo económico y social, esta cifra irá en aumento. Por eso, es necesario tomar medidas globales para luchar contra estas emisiones. Los dispositivos electrocrómicos son uno de los desarrollos y retos de la ingeniería más importantes en los últimos 20 años, donde se busca elaborar ventanas inteligentes que se conviertan en una alternativa para el control de la energía solar, ya que es posible realizar una modulación de la luz infrarroja, ultravioleta y visible que atraviesa por ellos, logrando así el control de diferentes niveles de temperatura e iluminación dentro de habitaciones y edificios. Su uso genera ahorros de energía eléctrica y reducción en la emisión de contaminantes por la disminución en el encendido de aires acondicionados y calefacciones. En este proyecto se proponen sistemas híbridos PANI/TiO₂ como materiales electrocrómicos con posibles aplicaciones en ventanas inteligentes. Se realiza un estudio computacional utilizando la herramienta de simulación COMSOL Multiphysics[®], donde se evalúa la respuesta óptica de los sistemas estudiados en un amplio rango de longitudes de onda. Los resultados obtenidos son prometedores tanto para el desarrollo de ventanas inteligentes como otro tipo de aplicaciones ópticas-electrónicas.

ÍNDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.....	11
Objetivo	17
Objetivos específicos	18
Hipótesis.....	18
Justificación.	18
CAPITULO 2: ANTECEDENTES	19
2.1. Panorama de emisiones de CO ₂ en el mundo y en México.	19
2.2. Importancia del uso de las ventanas inteligentes en las construcciones.	20
2.2. Dispositivos electrocrómicos (Ventanas Inteligentes).....	22
2.2.1. Electrochromismo	22
2.3. Materiales electrocrómicos.....	23
2.3.1. Inorgánicos.	23
2.3.2. Orgánicos (Polímeros conductores).....	25
2.3.3. Materiales Híbridos.	31
2.4. Polianilina	33
2.4.1. Propiedades.....	33
2.4.2. Síntesis de la Polianilina (PANI).....	35
2.4.3. Aplicaciones.....	38
2.5. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	39
2.5.1. Propiedades.....	41
2.5.2. Estructura cristalina del Dióxido de Titanio.	42
2.5.3. Síntesis de Dióxido de Titanio	44
2.5.4. Aplicaciones.....	53
2.6. Materiales compuestos a base de PANI y TiO ₂	54
CAPITULO 3: MÉTODOS Y MODELOS	59
3.1. Introducción.....	59
3.2. Síntesis del Dióxido de Titanio.	59
3.2. Síntesis de la Polianilina	61
3.3. Unión de los materiales para la obtención de un material híbrido electrocrómico.	62
3.3.1. Técnica de spin coating	62
3.4. Obtención del material electrocrómico sólido.....	63

3.5. Simulación en COMSOL MULTIPHYSICS	64
3.5.1. Definición de COMSOL	64
3.5.2. Módulos de COMSOL.....	64
3.6. Proceso de simulación de los materiales de interés en COMSOL.....	72
CAPITULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	79
4.1. Vidrio.....	79
4.2. Polianilina.....	80
4.3. TiO ₂	83
4.4. PANI/TiO ₂	87
CAPITULO 5: CONCLUSIONES.....	100
ANEXOS	101
Proceso de simulación en COMSOL.....	102
BIBLIOGRAFIA	120

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Emisiones de CO ₂ en el mundo reportado por la IEA. 2022 [1].	12
Figura 2. Generación de electricidad por fuentes renovables de energía [1].	13
Figura 3. Consumo de electricidad por habitante en México al año según la IEA [1].	14
Figura 4. Esquema general del uso de una ventana inteligente [3].	16
Figura 5. Emisiones de CO ₂ en México por fuente de energía de 1990-2021 según la IEA [1].	20
Figura 6. Emisiones de CO ₂ en el mundo por fuente de generación de energía de 1990-2018 según la IEA [1].	20
Figura 7. Nueva York, Estados Unidos 773 rascacielos [4].	22
Figura 8. Elementos documentados usados para electrocromismo catódico o anódico [9].	24
Figura 9. Esquema de los óxidos metálicos electrocromicos [9].	24
Figura 10. Materiales inorgánicos estudiados en sus funciones electrocromicas [10].	25
Figura 11. Electrochromismo y estructuras químicas de distintos polímeros conductores [11].	26
Figura 12. Estructuras Cis-Trans del Poliacetileno [11].	27
Figura 13. Estructura base del polipirrol [11].	28
Figura 14. Mecanismo de polimerización electroquímica del pirrol [6].	29
Figura 15. Estructura base del politiofeno [11].	30
Figura 16. Estructuras del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y del poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PDOT/PDT)[12].	31
Figura 17. Estructura química de la Polianilina [18].	33
Figura 18 Estructuras base de las tres estructuras de la PANI: leucoemeraldina (a), pernigranilina (b) y emeraldina (c) [19].	33
Figura 19 Esquema para relacionar el cambio de color y conductividad del PANI con el estado redox [22].	34
Figura 20 Estructuras cristalinas del TiO ₂ [31].	39
Figura 21 Propiedades del TiO ₂ [33].	41

Figura 22 Coordinación octaédrica del grupo TiO_6 [35].....	43
Figura 23 Estructura cristalográfica de anatasa y rutilo [35].....	44
Figura 24 Síntesis verde del TiO_2	60
Figura 25 Síntesis química de la polianilina	61
Figura 26 Deposición de los materiales para su caracterización.....	63
Figura 27 Módulos de COMSOL Multiphysics 4.4.....	65
Figura 28 Diagrama de los rayos incidentes sobre un material discontinuo [40]..	67
Figura 29 Diagrama del paso de los rayos por los materiales [40].....	69
Figura 30 Difracción de la luz a través de un lente.....	71
Figura 31 Esquema de los estudios a realizar y sus configuraciones.	73
Figura 32 Configuración del recubrimiento compuesto de los dos materiales PANI/ TiO_2	74
Figura 33 Sistema multicapas de PANI/ TiO_2	74
Figura 34 Cristal de anatasa TiO_2 bajo condiciones de equilibrio [36].	75
Figura 35 Imagen de SEM de cristales de anatasa TiO_2 [36].....	75
Figura 36 Patrón de XRD, (b,c y d) Imágenes de SEM de cristales de anatasa obtenidos a 210 °C durante 90 min por el MWA-H[36].....	76
Figura 37 Tabla de propiedades cristalográficas del TiO_2 [36].	76
Figura 38 Sistema multicapa PANI/ TiO_2 con el grosor del tamaño de la nanopartícula de TiO_2 de la síntesis verde (43.3 nm).	77
Figura 39 Configuración del sistema bicapa probado en COMSOL Multiphysics..	78
Figura 40 Espectro de reflectancia sistema Aire-Vidrio como blanco.....	79
Figura 41 Espectro de reflectancia sistema Aire-Vidrio-Aire usado como blanco. 80	
Figura 42 Espectro de transmitancia del vidrio tipo soda-lime [41].	80
Figura 43 Espectros de Transmitancia y reflectancia para una película de PANI de 240 nm de espesor.....	81
Figura 44 (a) Espectro de transmitancia de películas de PANI preparadas por ciclo potenciodinámico bajo diferentes voltajes, (b) Fotos digitales correspondientes a las películas de PANI a diferentes voltajes [42].	82

Figura 45 Espectro de transmitancia de películas de PANI bajo diferentes voltajes: (a) Películas de PANI preparadas por procedimiento potencioestático; (b) Películas de PANI preparadas por procedimiento galvanoestático [42].	82
Figura 46 Espectros de transmitancia y reflectancia para películas de PANI de diferentes espesores[44].	83
Figura 47 Espectros de reflectancia y transmitancia del TiO ₂ a 50 nm de espesor de la película sobre vidrio.	84
Figura 48 Espectros de reflectancia y transmitancia para películas de TiO ₂ de 100 nm de espesor sobre vidrio.	85
Figura 49 Espectros de Reflectancia y Transmitancia para películas de TiO ₂ de 200 nm de espesor sobre vidrio.	86
Figura 50 Espectros de Reflectancia y Transmitancia para películas de TiO ₂ de 300 nm de espesor sobre vidrio.	87
Figura 51 Espectro de Reflectancia del sistema de 10 capas alternadas 5 de PANI y 5 de TiO ₂ .	89
Figura 52 Espectro de Reflectancia del sistema de 30 capas alternadas 15 de PANI y 15 de TiO ₂ .	89
Figura 53 Espectro de Reflectancia del sistema de 50 capas alternadas 25 de PANI y 25 de TiO ₂ .	90
Figura 54 Espectro de Reflectancia del sistema de 100 capas alternadas 50 de PANI y 50 de TiO ₂ .	90
Figura 55 Espectro de Reflectancia del sistema de 6 capas alternadas de PANI y de TiO ₂ .	92
Figura 56 Espectro de Reflectancia del sistema de 10 capas alternadas de PANI y de TiO ₂ .	92
Figura 57 Espectro de Reflectancia del sistema de 16 capas alternadas de PANI y de TiO ₂ .	93
Figura 58 Espectro de Reflectancia del sistema de 20 capas alternadas de PANI y de TiO ₂ .	93
Figura 59 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO ₂ de 50 nm	95

Figura 60 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO ₂ de 100 nm.	96
Figura 61 Espectro de Transmitancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO ₂ de 200 nm	97
Figura 62 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO ₂ de 300 nm	97
Figura 63 Interacción entre las moléculas del polímero PANI y el TiO ₂ (puentes de hidrógeno).	98

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

La presente tesis de Maestría se desarrolló en el período del 2020-2022, durante esta etapa la situación mundial se vio afectada por la pandemia del virus SARS-COVID 19. Que trajo como consecuencia un aislamiento social por más de dos años, lo que impidió el acceso a centros de trabajo, universidades, laboratorios, entre otros. Por lo que, aunque en un inicio se propuso una metodología experimental para el desarrollo del proyecto, finalmente se llevaron a cabo simulaciones numéricas computacionales que permitieron evaluar la respuesta distintos materiales con aplicaciones en ventanas inteligentes.

El uso de fuentes de energía convencionales, como el petróleo, carbón mineral o gas natural, ha provocado consecuencias adversas en nuestro planeta Tierra; debido a la generación de residuos, fundamentalmente gases de efecto de efecto invernadero como: el vapor de agua (H₂O), el dióxido nitroso (NO₂), el metano (CH₄), el ozono (O₃) y el CO₂. El efecto invernadero es una de las causas principales de calentamiento global, y por tanto la comunidad científica ha mostrado un interés significativo en el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable y en encontrar alternativas tecnológicas que permitan disminuir la emisión de estos gases y consumo energético.

De los gases mencionados anteriormente, el más abundante en nuestro planeta es el CO₂. En la Figura 1 se muestra las emisiones mundiales de CO₂ por fuente entre los años 1900-2022, reportado por la Agencia Internacional de Energía (IEA, *de sus siglas en ingles*). Este gas presenta una larga vida (estabilidad), por lo que las temperaturas que se llegarán a alcanzar debido a su emisión descontrolada pueden persistir por décadas. Como resultado, aumentarán los fenómenos meteorológicos extremos, como el calor extremo, las lluvias torrenciales, el derretimiento de los casquetes polares, el aumento del nivel del mar y la acidificación de los océanos, con consecuencias socioeconómicas de gran alcance. Por lo que en nuestro

proyecto es de vital importancia estudiar estrategias que permitan disminuir la emisión de CO₂.

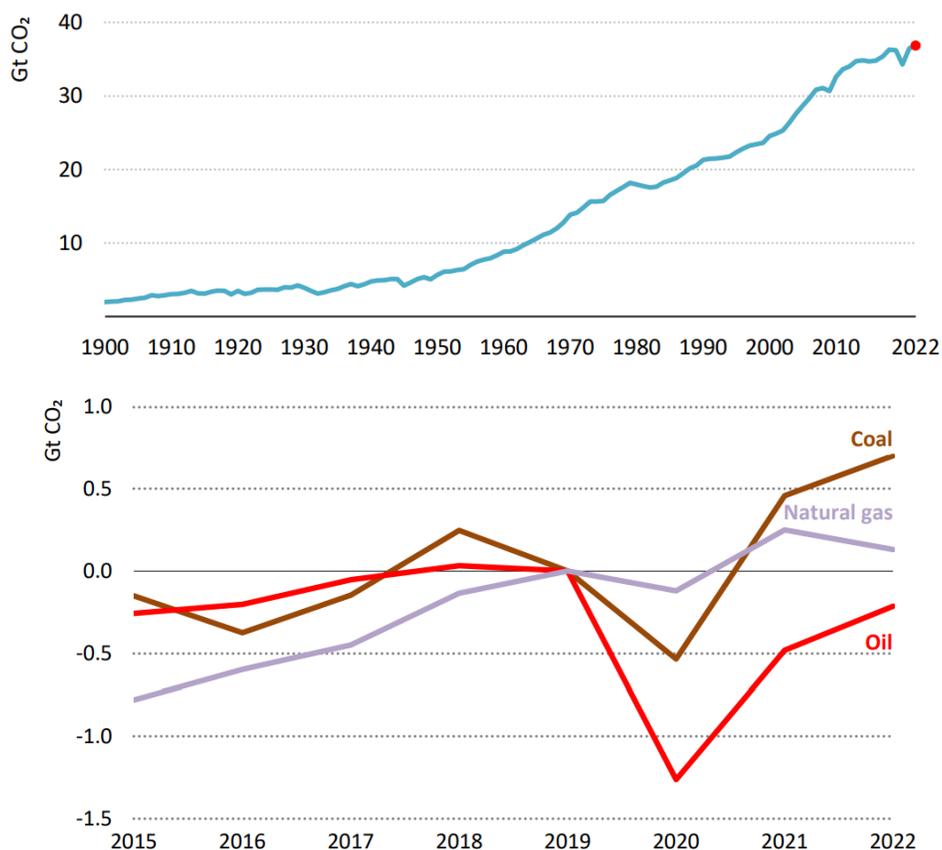


Figura 1. Emisiones de CO₂ en el mundo reportado por la IEA. 2022 [1].

Como se mencionó en un inicio, una de soluciones para disminuir la emisión de gases contaminantes es de desarrollo de fuentes de energías naturales y renovables, entre las se pueden mencionar a la fuente nuclear, solar, geotérmica, eólica y biomasa [2]. En la Figura 2 se muestra la producción de energía por fuentes no convencionales entre los años 2010-2022. Se observa un crecimiento notable en el uso de estas energías y se quiere que esto siga así para tener una mejor calidad de vida en el planeta. Nótese que, aunque la hidroenergía es la que representa un mayor por ciento de las energías renovables aplicadas, en los últimos años se observa un incremento del uso de energía solar.

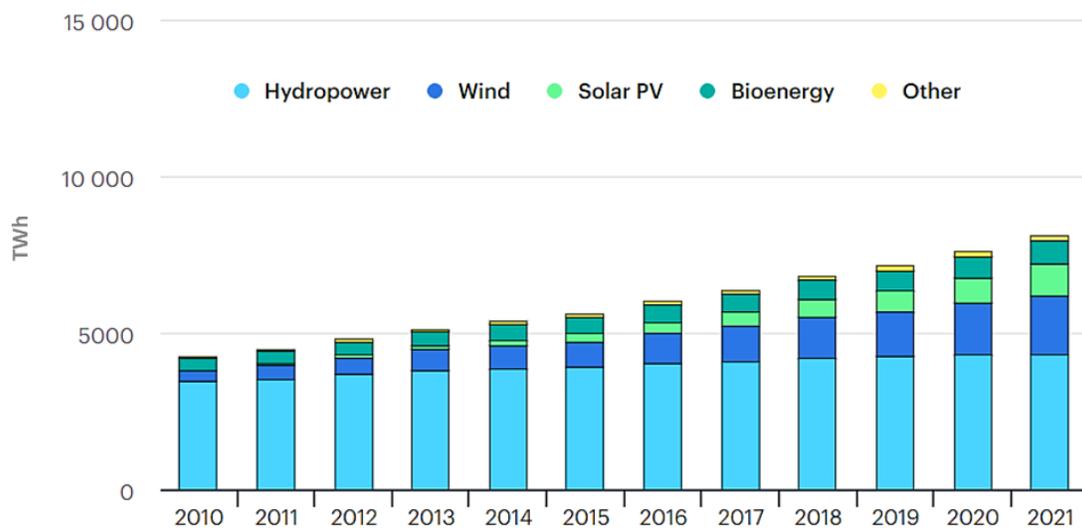


Figura 2. Generación de electricidad por fuentes renovables de energía [1].

Otro de las propuestas más representativas para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero y de esta forma la contaminación ambiental son: el reciclaje de los productos contaminantes que pasa a ser basura en tiraderos, tener un sistema de tratamiento de agua para la reutilización de la misma en cada casa, sistemas de captación de aguas fluviales para su aprovechamiento, uso de la energía solar tanto como para iluminación así como para modulador de la temperatura en los interiores de casas y edificios.

La Figura 3 muestra el consumo de energía por persona en MWh entre los años 1990-2019 en México. Nótese, que se observa un incremento del consumo de energía de aproximadamente 1 MWh/cápita (1990) a 2.3 MWh/h (2019), lo que significa que aumentó el consumo de energía en más del doble en los últimos años. Específicamente, los gastos de iluminación y climatización; representan el 40% de la energía total mundial y contribuyen aproximadamente con el 30 % de las emisiones de carbono relacionadas con la energía[3].

Entre las fuentes de energía renovables más utilizada para disminuir el consumo de energía eléctrica se encuentra la energía solar. La energía solar se puede dividir en activa y pasiva. La principal distinción entre la energía solar activa y pasiva es que

La activa necesita ser convertida mediante un equipo exterior, mientras que la pasiva se utiliza de manera directa.

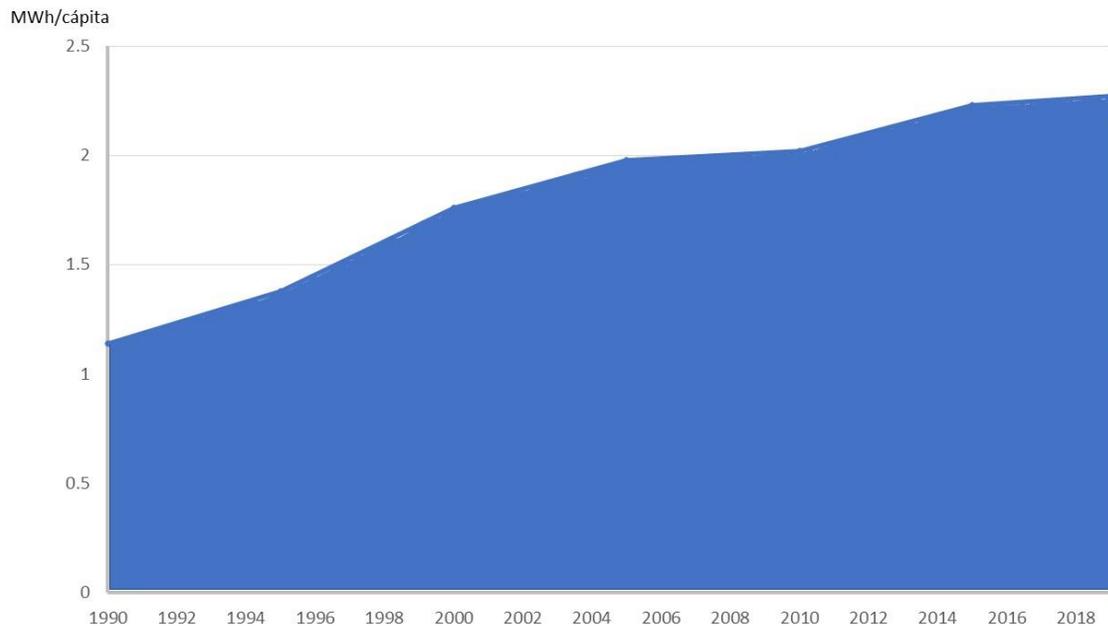


Figura 3. Consumo de electricidad por habitante en México al año según la IEA [1].

La energía solar activa se divide en dos tipos: fotovoltaica y térmica. La energía fotovoltaica utiliza paneles solares para transformar la luz solar en electricidad, mientras que la energía térmica utiliza paneles solares térmicos para convertir la radiación solar en calor.

El aprovechamiento de la energía solar pasiva depende de las técnicas de diseño y construcción del inmueble, y de esto dependerá el beneficio obtenido al captar los rayos del sol para iluminar o dar calor, ya que no requiere equipos adicionales ni procesos intermedios. Gracias a las propiedades del edificio, no se precisa de dispositivos eléctricos para disfrutar al instante de la energía generada por el sol. Un buen diseño solar pasivo de una vivienda permite aprovecharla para distintas funciones, como iluminación, producción de agua caliente y calefacción

Este tipo de energía sola permite un aprovechamiento aplicado cotidianamente, por ejemplo:

- Disminución de los costos en las cuentas de servicios.
- Obtener la mayor comodidad acorde a nuestros requerimientos.
- Aprovechando la eficiencia energética que permite este tipo de estructura, se distribuye el calor de forma gradual en toda la casa para mantener una temperatura adecuada en cada momento.
- Reducir la dependencia de la energía eléctrica externa y aumentar el uso de la luz natural.

Una de las principales ramas de la energía solar pasiva es desarrollo de ventanas inteligentes. Las ventanas inteligentes se presentan hoy en día como un medio idóneo para reducir consumo energético, puesto que disminuyen de manera importante el gasto en aire acondicionado. Una ventana inteligente consiste en un vidrio cuyo grado de transparencia se puede regular mediante la aplicación de un voltaje (electromismo), de manera que se puede disminuir notablemente el calentamiento del interior de un edificio sin más que llevar la ventana a un estado más opaco. Este tipo de ventanas nos dan beneficios en nuestras estancias entre las más importantes tenemos aumento o disminución de la luz visible, protección de los rayos UV, ahorro energético, privacidad al instante, asepsia, simplicidad, disminución o aumento del calor.

La parte central de este trabajo está basado en el desarrollo de una película de un material híbrido para ser utilizada como capa electrocrómica (explicado más adelante a detalle), que es la parte que cambia de color en el sistema de las ventanas inteligentes, las cuales utilizan la transmitancia de luz variable para satisfacer la necesidad de ahorro de energía. La variabilidad de la transmitancia óptica resulta de las películas electrocrómicas, las cuales alteran su absorción óptica cuando los iones son insertados o extraídos a través de un electrolito céntricamente posicionado. Por lo que en función de la longitud de onda de la radiación incidente algunas radiaciones serán transmitidas, y otras reflejadas (Figura 4). Lo cual permite diseñar materiales que dejen pasar selectivamente los rayos ultravioletas o la radiación infrarroja de acuerdo con las necesidades del usuario.



Figura 4. Esquema general del uso de una ventana inteligente [3].

Para la elaboración de estos dispositivos se tiene que comenzar primero con la obtención de un material polimérico electrocrómico por lo cual ahora se da una breve explicación y datos de los materiales electrocrómicos más importantes en esta investigación.

Los materiales electrocrómicos (EC) se caracterizan por presentar un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado; esto es, desde un valor mínimo (estado coloreado) hasta un valor máximo (estado transparente), su transmitancia óptica puede variar continuamente. Estos materiales controlan el paso de la energía radiante hacia los ambientes de una manera elegante y energéticamente eficiente. En dispositivos de alto contraste sin emisión de información y espejos retrovisores con ajuste de reflectividad, también pueden ser potencialmente útiles. Numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas exhiben electrocromismo, entre éstas los óxidos de los metales de transición presentan particularmente gran interés por sus buenas cualidades electrocrómicas: contraste óptico pronunciado, reversibilidad, memoria, durabilidad, etc. Dentro de los compuestos más estudiados para materiales electrocrómicos

tenemos el WO_3 (Óxido de tungsteno), TiO_2 (Óxido de titanio IV), MoO_3 (Óxido de Molibdeno), el Nb_2O_5 (Óxido de Niobidio V), V_2O_5 (Óxido de Vanadio V), NiO (Óxido de Níquel II), PB (Azul de Prusia), que exhiben estas propiedades, así como sistemas híbridos orgánico-inorgánico usualmente de forma nanoelectrocromática [2].

Uno de los materiales de interés en esta investigación es un polímero denominado Polianilina que exhibe propiedades electrocromáticas que le permiten ser aplicado como modulador de luz solar. Este polímero ha sido usado ampliamente en diversas aplicaciones ópticas y eléctricas en conjunto con otros polímeros conductores como por ejemplo el poli(3-hexiltiofeno), que han demostrado que juntos pueden ser ocupados en los dispositivos electrocromáticos para ventanas inteligentes [3].

En este trabajo se diseña computacionalmente (a través de simulaciones numéricas), un material electrocromático que pueda ser empleado en ventanas inteligentes y que esté basado en Polianilina y Óxido de Titanio. La respuesta óptica de este material se estudia en función de su composición, grosor de las películas depositadas, parámetro de red y diámetro de las nanopartículas. Las simulaciones se realizan utilizando la herramienta computacional COMSOL Multiphysics. Esta herramienta nos permitirá hacer varios ensayos virtuales del material propuesto, y sin gasto de reactivos de laboratorio lo cual nos da mayor apertura de hacer ensayos y es beneficioso para el proyecto, para posteriormente llevarlo al laboratorio sólo con las configuraciones más prometedoras.

Objetivo

Diseñar un material polimérico electrocromático sólido, a base de Polianilina y TiO_2 , para aplicaciones en ventanas inteligentes, mediante la herramienta COMSOL Multiphysics®.

Objetivos específicos

- Realizar una búsqueda bibliográfica y proponer un método de síntesis para la obtención de un material electrocrómico que pueda ser aplicable en ventanas inteligentes.
- Diseñar un polímero sólido electrocromático a base de Polianilina y TiO_2 .
- Estudiar mediante simulaciones numéricas la respuesta óptica de los compuestos Polianilina- TiO_2 con distintas configuraciones.

Hipótesis

El material polimérico híbrido compuesto a base de Polianilina y TiO_2 cumple la función de capa electrocrómica en una ventana inteligente.

Justificación.

Este proyecto está basado en la disminución del uso de la energía en edificios inteligentes para reducir el consumo y las emisiones de CO_2 al ambiente. Se necesitan materiales que ayuden a regular los requerimientos de calefacción e iluminación de los edificios y casas para responder a los cambios ambientales.

El desarrollo de estos materiales ayuda al mejoramiento de estos dispositivos tan útiles en nuestras construcciones. Por ello es de suma importancia mejorar los materiales y hacerlos más eficientes en todos los sentidos.

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

2.1. Panorama de emisiones de CO₂ en el mundo y en México.

Es importante conocer el panorama del país con respecto al mundial de acuerdo con datos de la Agencia Internacional de Energía, por lo que se hace una comparación de los dos panoramas para notar la manera en que se contribuirá con este proyecto a la mejora de nuestro hábitat. En la Figura 5 se muestran las emisiones de CO₂ producidas en México desde el año 1990 al año 2021. Se puede observar que de 257 Mt de CO₂ que se emitían en 1990 para el año 2019 se llegaron a emitir 423 Mt de CO₂. En el año 2020 se nota una disminución notable de las emisiones de este gas (351 Mt), debido a que la pandemia hizo que el mundo en cierta manera se detuviera. Sin embargo, en el año 2021 este comportamiento se revirtió y nuevamente se incrementaron las emisiones de CO₂. En el año 2021, en México, se llegaron a emitir 398 Mt de CO₂ lo que representa el 1.1% de las emisiones a nivel mundial (36500 Mt) para el mismo año (Figura 1) lo cual es bastante preocupante y muestra la importancia de desarrollar proyectos que ayuden a la disminución de estas emisiones. Además, en la Figura 6 se aprecia que desde 1990 en México el petróleo continúa siendo la principal fuente de emisiones de CO₂, a diferencia que a nivel mundial donde la principal fuente de emisión actualmente es el carbono (Figura 1). Además, en los últimos años en México también se observa un incremento de las emisiones de CO₂ debido al gas natural y el carbón. Todas estas razones permiten comprender la necesidad de trabajar en propuestas que ayudan a reducir las emisiones de CO₂, ya que al reducir los consumos energéticos se pueden reducir las emisiones de CO₂.

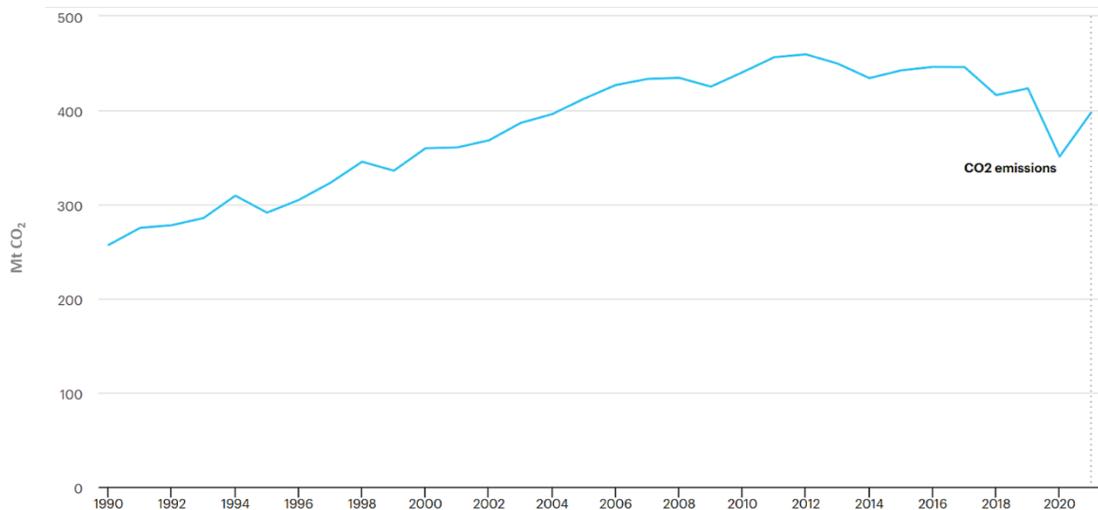


Figura 5. Emisiones de CO₂ en México por fuente de energía de 1990-2021 según la IEA [1]

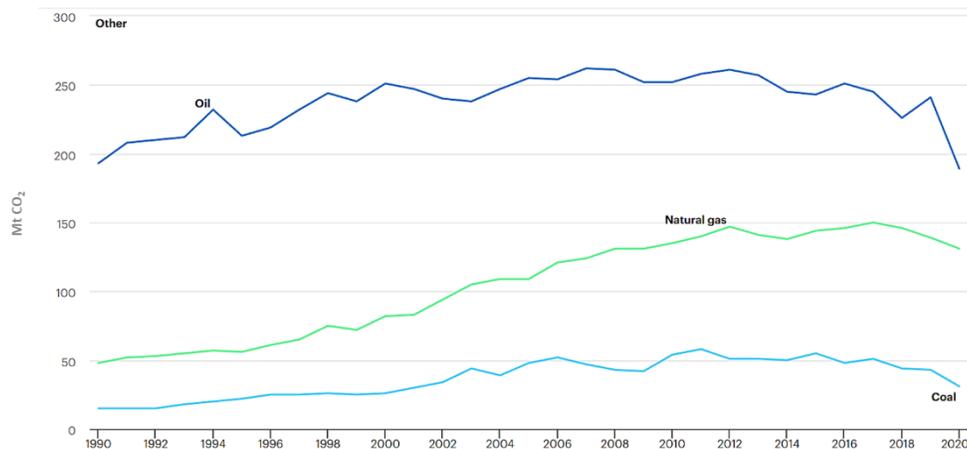


Figura 6. Emisiones de CO₂ en el mundo por fuente de generación de energía de 1990-2018 según la IEA [1]

2.2. Importancia del uso de las ventanas inteligentes en las construcciones.

El manejo de la energía solar y térmica en las ventanas transparentes es importante para la eficiencia energética. Las ventanas usualmente hechas de vidrio bloquean mínimamente la radiación solar y son calentadas por la luz solar, la entrada de los rayos infrarrojos son los que hacen que aumente la temperatura del interior de un edificio. El confort humano y que muchos equipos requieran una temperatura de por lo menos 20 °C para mantener su funcionamiento óptimo,

provoca que sean necesarios equipos de refrigeración, lo que hace que aumente significativamente el consumo energético.

En este proyecto se propone una estrategia para mejorar la eficiencia energética a través del control de la ventana utilizando una capa electrocrómica la cual funcionará como un filtro tanto de luz visible como de rayos infrarrojos con lo que se hará la función de climatizar naturalmente ayudando así a la disminución del uso de aires acondicionados y en la parte de la regulación de luz para disminuir el uso de luces eléctricas en los edificios principalmente.

La adición de un dispositivo electrocrómico puede disminuir la temperatura de la ventana reflectante del infrarrojo cercano hasta 7 °C, el punto de partida dependerá de la zona donde se haga la prueba, por lo general, se toman 20 °C para muchas pruebas. Disminuir la temperatura de los edificios o casa a 20 °C, sustituyendo los aires acondicionados, puede proporcionar ahorros de energía de enfriamiento que oscilan entre 20 y 49 MJ por año para un edificio típico.

Es importante conocer las ciudades con el mayor número de edificios altos a nivel mundial, los que normalmente se denominan rascacielos, y aquí mencionamos las 10 ciudades con el mayor número de estos y son las siguientes:

- 1. Hong Kong, 1 391 rascacielos
- 2. Nueva York, Estados Unidos, 773 rascacielos (Figura 7)
- 3. Tokio, Japón, 515 rascacielos
- 4. Wuhan, China, 379 rascacielos
- 5. Shenzhen, China, 352 rascacielos
- 6. Dubái, Emiratos Árabes Unidos, 325 rascacielos
- 7. Chicago, Estados Unidos, 323 rascacielos
- 8. Shanghái, China, 304 rascacielos
- 9. Toronto, Canadá, 294 rascacielos
- 10. Guangzhou, China, 260 rascacielos [4].



Figura 7. Nueva York, Estados Unidos 773 rascacielos [4].

El uso de la energía eléctrica en edificios representa del 3% al 8% de su consumo anual total de energía de enfriamiento (aires acondicionados) e indica el impacto significativo de la refrigeración de ventanas en la eficiencia energética interior [5].

2.2. Dispositivos electrocrómicos (Ventanas Inteligentes)

2.2.1. Electrochromismo

El electrocromismo es la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción que es inducida por la aplicación de un potencial eléctrico [6]. El potencial produce una extracción o inserción de electrones, (oxidación o reducción del material), modificando la estructura electrónica del material, generando nuevos niveles electrónicos, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincide con la diferencia entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas y, por tanto, modificando el color del material [7].

Surge la necesidad de tener ventanas capaces de modular la intensidad de la luz (ventanas inteligentes), para así permitir la creación de espacios habitables de

iluminación controlada, por lo que es importante trabajar en los materiales que las componen antes de integrar las ventanas inteligentes.

2.3. Materiales electrocrómicos

Existen tres tipos de materiales utilizados mayoritariamente en aplicaciones electrocrómicas:

- Óxidos de metales de transición (inorgánicos)
- Polímeros conductores (orgánicos)
- Híbridos (combinación de materiales inorgánicos-orgánicos)

En el primer grupo destacan el trióxido de Wolframio (WO_3) o el pentaóxido de Vanadio (V_2O_5). Y en el segundo grupo tenemos algunos ejemplos como polianilina, politiofeno, polipirrol [8]. En la siguiente tabla se muestran las características de los materiales electrocrómicos inorgánicos y orgánicos.

INÓRGANICOS	ORGÁNICOS
1. Las velocidades de cambio de color. 2. Altos potenciales necesarios para completar el proceso. 3. Dificultades en el procesamiento y deposición de los materiales.	1. Amplia capacidad de ajuste del color. 2. Facilidad de procesado y deposición. 3. Funcionamiento a bajos potenciales. 4. Capacidad de modificación de estructuras químicas 5. Abanico de posibilidades al cambio de color según la necesidad.

2.3.1. Inorgánicos.

Los óxidos metálicos son aquellos compuestos que surgen de reacciones entre oxígeno y un metal, son sólidos y tienen puntos de fusión relativamente altos. En general, son eficientes en la conducción de calor y electricidad. Varios óxidos de

El esquema de la Figura 9 describe diversas características de los óxidos metálicos que tienen la función de material electrocrómico, así como su configuración, también sus rutas de obtención y su clasificación en anódicos y catódicos. Según su configuración estos óxidos pueden ser ocupados como electrolitos, conductores transparentes o como material electrocrómico; por otro lado, según su aplicación pueden ser clasificados como ventana inteligente, supercapacitor, batería, como pantalla; en lo que respecta a la división entre catódicos y anódicos se tiene que los correspondientes a los catódicos son el óxido de tungsteno, el óxido de molibdeno, el óxido de titanio y el óxido de niobidio; y en cuanto a los anódicos se tiene óxido de níquel, el óxido de estaño, el óxido de indio y el óxido de tantalio.

En la Figura 10 se presentan algunos materiales inorgánicos que según Bonhôte y colaboradores [10] son los más utilizados y estudiados.



Figura 10. Materiales inorgánicos estudiados en sus funciones electrocrómicas [11].

2.3.2. Orgánicos (Polímeros conductores).

La mayoría de los polímeros son considerados aislantes eléctricos, pero existen polímeros que tienen enlaces deslocalizados, y a su vez tienen anillos aromáticos, que les da la propiedad conductora, dentro de este tipo de polímeros se encuentran la polianilina, el poliacetileno, el polipirrol y el politiofeno.

La característica principal de los polímeros conductores es la existencia de enlaces de carbono-carbono simples y dobles alternados a lo largo de las cadenas poliméricas.

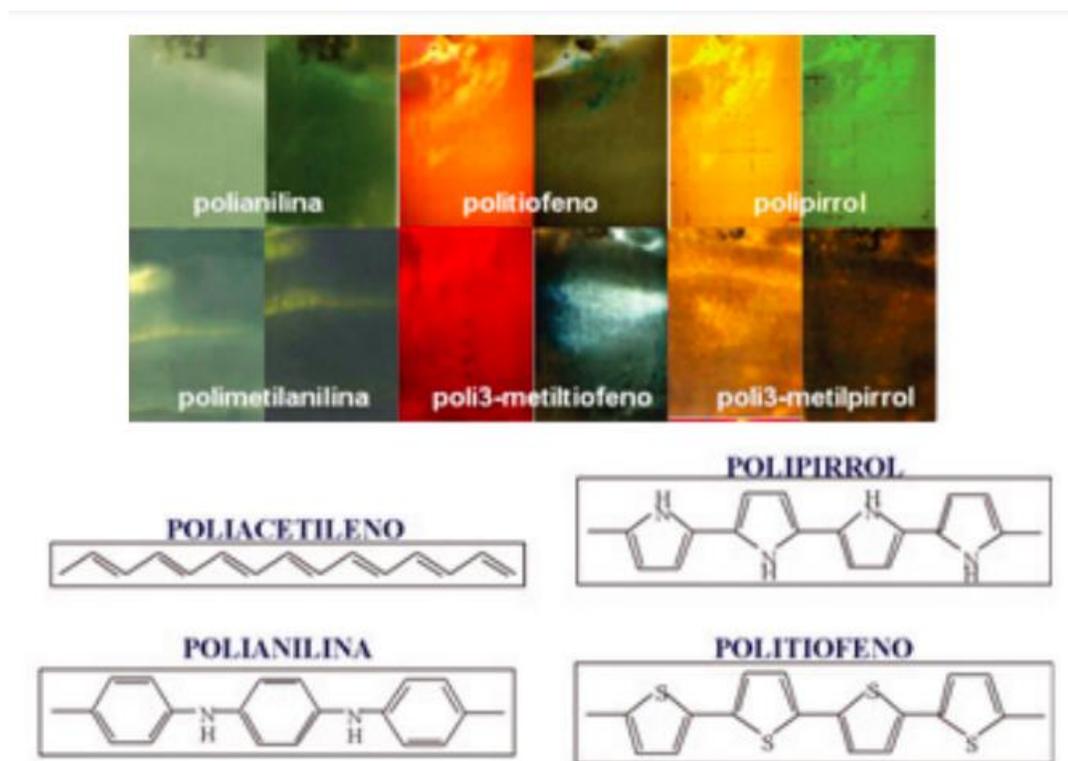


Figura 11. Electrochromismo y estructuras químicas de distintos polímeros conductores [12].

En la Figura 11 superior se observan los polímeros conductores: poliacetileno, polipirrol, polianilina y politiofeno, los cuales cambian de color según su estado de oxidación: a la izquierda la especie neutra y a la derecha la especie oxidada. En la parte inferior de la figura se tiene la estructura química de los mismos polímeros conductores. La estructura química de estos polímeros tiene en común dobles enlaces conjugados, lo que favorece el movimiento de electrones a lo largo de la estructura cuando se aplica un potencial.

2.3.1.2. Poliacetileno

El poliacetileno (PA) es el polímero conductor más simple. Este polímero se puede obtener recubriendo la pared interna de un recipiente de vidrio con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno; por mencionar una forma de obtención. Según la historia se reporta que la primera síntesis de este polímero fue reportada en 1958 por G. Natta y colaboradores y por esta razón ganó el Premio Nobel de Química en 1963, junto con K. Ziegler, por sus avances en Química y tecnología de Polímeros. Y fue hasta 1974 que el PA en forma de película se convirtió en el primer plástico con propiedades conductoras. Y en 1977 los grupos de A. Heeger y A. MacDiarmid, reportaron que las películas de PA dopadas con iones cloruro, bromuro, yoduro y pentafluoruro de arsénico, incrementaba la conductividad eléctrica del polímero.

El poliacetileno tiene dos estructuras base posibles la trans-poliacetileno y el cis-poliacetileno, la obtención de estas estructuras depende de la temperatura de polimerización; y se muestran en la Figura 12 [13].

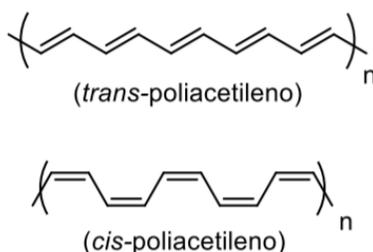


Figura 12. Estructuras Cis-Trans del Poliacetileno [12].

Algunas de las aplicaciones más comunes de este polímero son:

- Plástico que emite luz, flexibilidad, modulación de color, autoluces en la parte trasera que varíen según gire el volante, freno o acelere.

- Paredes- Cambio de color, sensor de temperatura
- Teclados- iluminan según su uso
- Pañales- Sensor temperatura
- Tejidos-Iluminen y cambien de patrón

2.3.1.3. Polipirrol

El polipirrol (PP) es un polímero muy estudiado por su alta estabilidad, sus propiedades anticorrosivas, fácil obtención sobre superficies de metales activos, su usual preparación es simple y tiene una alta conductividad.

Este polímero se conforma por unidades monoméricas de pirrol en una conformación de zig-zag, la estructura se muestra en la Figura 13.

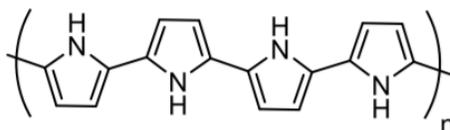


Figura 13. Estructura base del polipirrol [12].

La historia del estudio de este polímero menciona que en 1968 el grupo de Dall'Olio hizo la primera síntesis electroquímica; y fue para el año de 1979 que el grupo de G.B. Street [14] reportó una síntesis electroquímica con la que se prepararon láminas de PP y se obtuvieron conductividades eléctricas de 10 a 100 S/cm. Otros datos obtenidos fue la energía de banda con un valor de 3.2 eV. Otros comportamientos encontrados en el polipirrol sugieren que el polímero se puede comportar como un metal poroso cuando se encuentra en su estado oxidado [15].

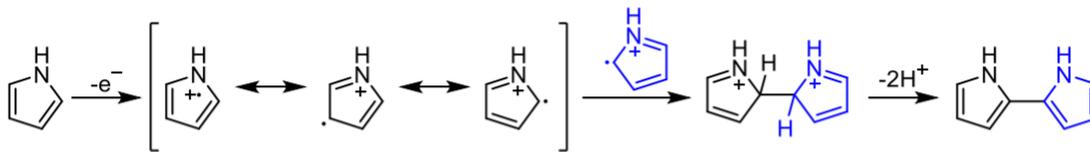


Figura 14. Mecanismo de polimerización electroquímica del pirrol [6].

Este polímero ha demostrado ser flexible y dúctil, además de presentar buenas propiedades eléctricas y una gran capacidad redox. Por lo cual, ha mostrado potencial en aplicaciones biomédicas y la producción de electrodos supercapacitores y de sensores, entre otros.

Existen propiedades interesantes de este polímero de las cuales se pueden mencionar las siguientes:

- Resistente a la corrosión en diversos sustratos metálicos, incluidos acero, aluminio y cobre.
- Puede hacer un nanocompuesto con óxidos inorgánicos.
- Síntesis simple
- Reacción redox reversible [13].

2.3.1.5. Politiofeno

Es uno de los polímeros orgánicos sintéticos más investigados, en él la conducción eléctrica depende del dopado. Se conoce que las propiedades eléctricas están en función de las condiciones de síntesis dentro de las que destacan la temperatura, la morfología y el nivel de dopado; su comportamiento va desde un aislante (10^{-10} S/cm) hasta un conductor (10^5 S/cm), este comportamiento depende de la técnica de procesamiento. Aparte de estas

características existen otras importantes que son la facilidad de su síntesis, buena estabilidad a temperatura ambiente y costo relativamente bajo [16].

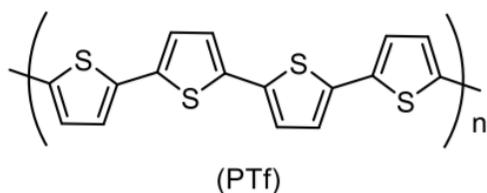


Figura 15. Estructura base del politiofeno [12].

Como se puede observar en la Figura 15 en su estructura tiene enlaces deslocalizados, y cuenta con anillos aromáticos, su monómero de origen es un heterociclo de azufre el cual al polimerizarse se une por el carbono 2 y 5.

Este polímero se vuelve conductor cuando se oxida. Por otro lado, gracias a esta deslocalización de electrones a lo largo de la cadena genera que las propiedades ópticas de este material respondan a los estímulos ambientales con cambios de color en respuesta a los cambios en el solvente, la temperatura, el potencial y la unión con otras moléculas [17].

En su estado basal es un sólido rojo poco soluble en la mayoría de los solventes y una vez que es tratado con agentes oxidantes se vuelve un conductor de color oscuro.

El politiofeno llega a tener fluorescencia cuando se encuentra en solución bajo irradiación UV. En lo que respecta a sus propiedades ópticas pueden responder a diferentes factores como la aplicación de potenciales eléctricos (electrocromismo), introducción de iones alcalinos (ionocromismo)[12].

Entre sus aplicaciones se pueden mencionar espejos revestidos que se vuelven opacos o reflectantes con la aplicación de un potencial eléctrico, como transistores de efecto de campo, dispositivos electroluminiscentes, celdas solares, resistencias fotoquímicas, baterías, diodos y sensores químicos. En el campo de la

medicina los poliotiofenos muestran un potencial en el tratamiento de las enfermedades priónicas.

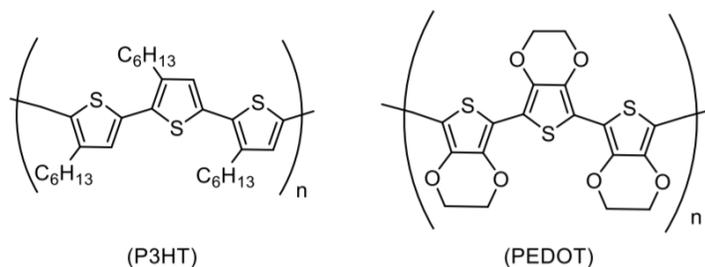


Figura 16. Estructuras del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y del poli(3,4-etilen-dioxitiofeno) (PDOT/PDT)[13].

2.3.3. Materiales Híbridos.

Los materiales híbridos, resultan de combinar componentes orgánicos con inorgánicos, este tipo de materiales presentan propiedades nuevas o mejoradas, en comparación con los respectivos compuestos individuales, que les permiten ser aplicados en campos de la óptica, la electrónica, la biomedicina, entre otros.

Las interacciones interfaciales entre la fase orgánica e inorgánica de los nanocompuestos híbridos juegan tres papeles importantes en la preparación y aplicación de los nanocompuestos. En primer lugar, las interacciones interfaciales dan como resultado estructuras moleculares estables. En segundo lugar, también mejoran el proceso de conducción de electrones y transporte de iones en los nanocompuestos. En tercer lugar, mejoran las propiedades electroquímicas y electrocromáticas de los nanocompuestos. Este tipo de interacciones incluyen: enlace covalente, enlace de coordinación, interacción electrostática, enlace de hidrógeno e interacción de apilamiento p-p entre las fases orgánicas e inorgánicas [18]. El enlace covalente, es una interacción fuerte y es útil para obtener nanocompuestos electrocromáticos con alta conducción de electrones y alta resistencia estructural. Sin embargo, es muy complicado construir un enlace covalente entre las fases orgánica e inorgánica. Mientras que, las interacciones interfaciales débiles, por ejemplo, la interacción electrostática, el enlace de hidrógeno y la interacción de apilamiento p-

p, existen ampliamente entre las fases orgánica e inorgánica en los nanocompuestos electrocromicos. En relación con la interacción fuerte única, las interacciones débiles múltiples pueden ser una dirección de desarrollo para lograr un efecto electrocromico de alto rendimiento en los nanocompuestos orgánicos/inorgánicos [4].

De acuerdo con las actividades electrocromicas de las fases orgánica e inorgánica, los nanocompuestos electrocromicos orgánicos/inorgánicos se pueden dividir en dos tipos:

- Materiales de actividad electrocromica simple: en este caso, solo la fase orgánica o solo la fase inorgánica poseerán características electrocromicas.
- Materiales de doble actividad electrocromica: las fases orgánica e inorgánica poseen características electrocromicas simultáneamente.

En los nanocompuestos donde solo la fase orgánica presenta actividad electrocromica, la fase inorgánica puede mejorar la estabilidad y la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. En los nanocompuestos donde solo la fase inorgánica presenta actividad electrocromica, la fase orgánica puede proporcionar procesabilidad y flexibilidad para los nanocompuestos. Por último, para los materiales de doble actividad electrocromica, el color, el contraste y la velocidad de conmutación de los nanocompuestos se pueden mejorar directamente. Pero para este tipo de sistemas los potenciales de trabajo y la región de absorbancia óptica de las fases orgánica e inorgánica deben coincidir. De lo contrario, la fase orgánica o inorgánica puede sufrir una sobrecarga o una baja tensión [19]. Además, si los colores de la fase orgánica bajo potenciales positivos y negativos son similares a los colores de la fase inorgánica bajo potenciales negativos y positivos, respectivamente, el contraste de todo el dispositivo puede reducirse debido a la baja diferencia de color causada por la superposición de colores de las fases orgánicas e inorgánicas bajo diferentes potenciales.

2.4. Polianilina

La polianilina (PANI) (Figura 17) es un polímero conductor de la familia de polímeros semiflexibles, que polimeriza a partir de un monómero de anilina. Aunque este compuesto se conoce desde 1834, a partir de 1980 se mostró un mayor interés en su estudio, principalmente para el desarrollo de dispositivos electrónicos. En la Figura 18, se aprecia que la PANI se puede presentar en tres estructuras dependiendo de su estado de oxidación. La leucoemeraldina presenta una brecha energética (gap) experimental de 3.8 eV, mientras que la pernigranilina y emeraldina muestran gaps de 2.3 y 1.5 eV, respectivamente. Esto significa que la emeraldina presenta un mayor carácter conductor [20,21].

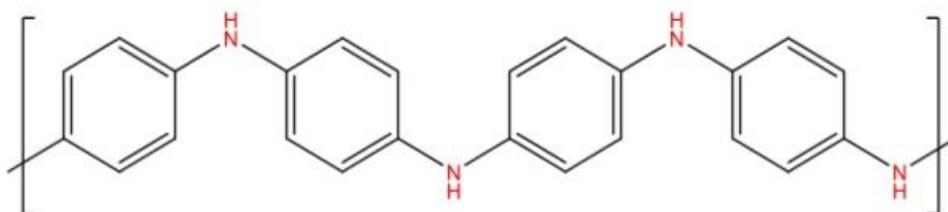


Figura 17. Estructura química de la Polianilina [22].

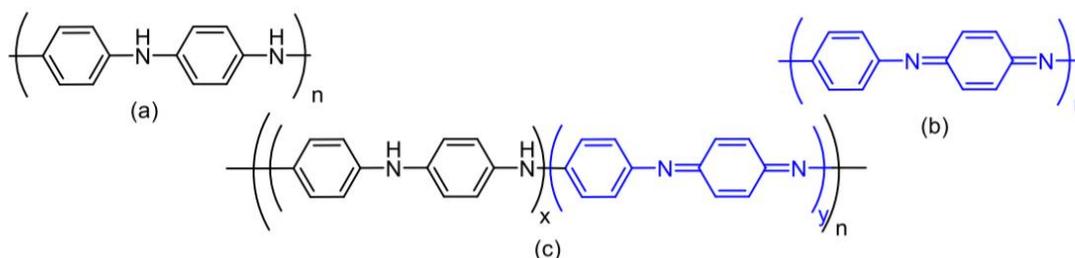


Figura 18 Estructuras base de las tres estructuras de la PANI: leucoemeraldina (a), pernigranilina (b) y emeraldina (c) [23]

2.4.1. Propiedades

La PANI sin dopar tiene una conductividad de 6.28×10^{-9} S/m. Cuando la PANI se dopa con ácidos protónicos su conductividad aumenta en más de 10 órdenes de magnitud. Como ya se mencionó, en función del nivel de oxidación existen tres formas en las que se pueden encontrar la PANI, lo cual va a depender del método

de síntesis utilizado: la completamente reducida (base leucoesmeraldina, LEB), la semioxidada (base emeraldina, PANiEB) y la completamente oxidada (base pernigranilina, PNB) [24]. En la Figura 19 se pueden observar los niveles de oxidación del PANI y su relación con el cambio de color y la conductividad

1. Leucoesmeraldina - blanco/claro y sin color $(C_6H_4NH)_n$
2. Esmeraldina - verde para la sal emeraldina, azul para la base emeraldina $[(C_6H_4NH)_2(C_6H_4N)]_n$
3. Pernigranilina - azul / violeta $(C_6H_4N)_n$

La emeraldina es la más estable y la que presenta propiedades altas de conductividad térmica [25]. La polianilina tiene una notable estabilidad térmica y ambiental, interesantes propiedades ópticas y electroquímicas, así como posibles aplicaciones como inhibidor de la corrosión para la protección de semiconductores y metales [25].

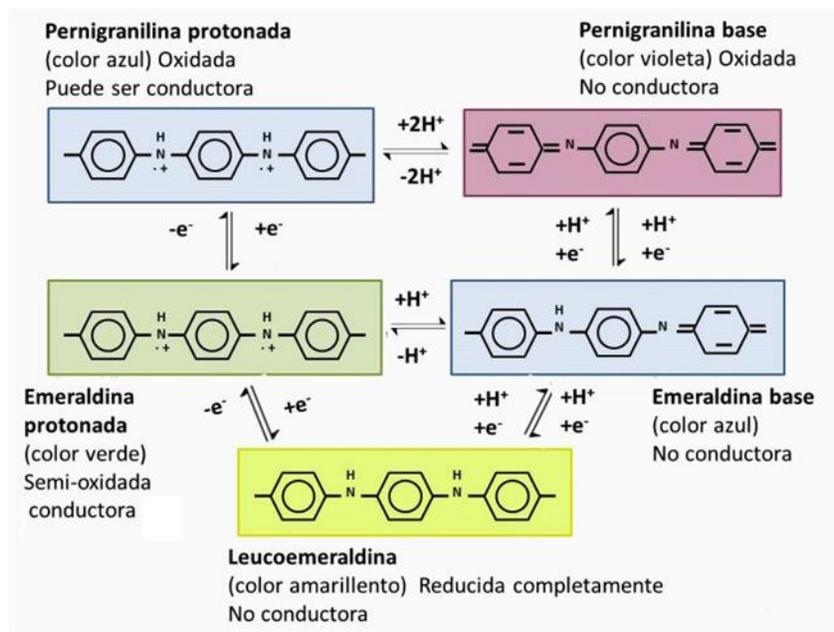
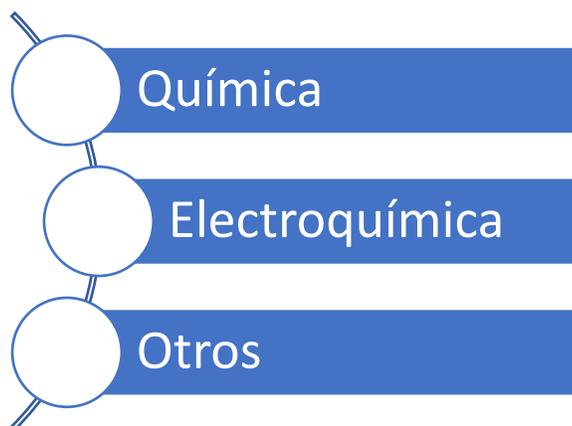


Figura 19 Esquema para relacionar el cambio de color y conductividad del PANI con el estado redox [26].

2.4.2. Síntesis de la Polianilina (PANI)

Dentro de los procesos de síntesis de Polianilina tenemos diferentes opciones entre las que podemos clasificar en 3 grupos:



2.4.2.1. Síntesis química.

Para la síntesis química de PANI se han utilizado varios agentes químicos oxidantes como: bicromato de potasio, persulfato o peróxidisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, nitrato cérico y sulfato cérico. Recientemente se han utilizado el cloruro de cromilo y el clorocromato de trimetilsililo para oxidar químicamente la 2-cloro y la 2-fluoroanilina [13].

Hand y Nelson utilizan una cantidad del oxidante químico que excede la cantidad estequiométrica correspondiente. MacDiarmid y col. utilizan un equivalente estequiométrico del oxidante, mientras que Genis et al. prefieren una cantidad que sea inferior al equivalente estequiométrico. En efecto, se puede observar una degradación del polímero si se usa una cantidad demasiado alta de oxidante [14]. La reacción se lleva a cabo principalmente en medio ácido, en particular ácido sulfúrico, a un pH entre 0 y 2. Mientras que MacDiarmid y colaboradores utilizan ácido clorhídrico a pH 1. Genis y colaboradores utilizan una mezcla eutéctica de

ácido fluorhídrico y amoníaco, cuya fórmula general es NH_4F ; 2.3 HF (BN), para el cual el pH es probablemente menor que 0 [13].

Algunas veces los autores agregan a la solución sales alcalinas o de amonio que actúan como tampón, aumentando la conductividad de la solución y el rendimiento de la polimerización y mejorando la calidad de los polímeros [27].

En una patente obtenida por Genis y colaboradores han estipulado que la adición de iones fluoruro a cualquier medio ácido fuerte mejora la calidad del polímero formado en el mismo. Uno de los criterios que rigen la calidad del material es su masa molecular. Todos los autores están de acuerdo en que las propiedades de los materiales son más interesantes, en particular la estabilidad, cuando la masa molecular es grande. La polimerización de la anilina ha sido estudiada por Lacaze y colaboradores en medios neutros y básicos y por Genis y colaboradores en acetonitrilo (con y sin piridina) y en soluciones acuosas a valores de pH en el intervalo de 9 a 10. La concentración de monómero empleado varía mucho entre autores y se sitúa entre 0.01 y 1 M [3].

Cuando se mezcla anilina con el oxidante químico en un recipiente de reacción y se deja durante un cierto período de tiempo (cuya duración depende de la temperatura y la concentración de las especies activas), la solución se tiñe gradualmente y aparece un precipitado negro. La coloración del disolvente posiblemente se deba a la formación de oligómeros solubles. Genis y colaboradores han observado que este fenómeno ocurre en la mayoría de los solventes generalmente empleados, excepto en el caso de BN. Sin embargo, en todos los trabajos publicados en los que se ha utilizado el mismo procedimiento de síntesis, no existe indicación de este fenómeno. Sin embargo, parece evidente que los parámetros que rigen el rendimiento de la polimerización son de primordial importancia, sobre todo cuando es inferior al 100%, que suele ser el caso, puede resultar un producto mal definido para el cual la caracterización, la determinación de la estructura y el mecanismo de polimerización no pueden evaluarse correctamente [28].

Se ha demostrado que la oxidación de la anilina por un oxidante químico puede ocurrir incluso a temperatura ambiente [29]. En cualquier caso, la misma reacción tiene lugar con la velocidad de reacción dependiendo de la temperatura en el rango de 0 - 80 °C. La entalpía de reacción es alta ($\Delta H = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$) y no varía con la temperatura inicial entre 0° y 77 °C o con la concentración de anilina, sino que varía linealmente con la concentración de oxidante. Además, indican una energía de activación de 46.4 kJ mol^{-1} que no depende de las condiciones de reacción. Finalmente, este autor concluye que la reacción de oxidación de la anilina se puede dividir en dos etapas:

1.- Una etapa atérmica lenta que depende del pH, la temperatura y la concentración de los reactivos. El oxígeno disuelto en el disolvente no tiene influencia sobre la reacción en contraste con otras especies oxidantes que disminuyen el período de inducción; esta etapa obedece la ley de Arrhenius entre 0° y 50° C.

2.- Una etapa exotérmica rápida que depende de la temperatura y varía solo ligeramente con la concentración de oxidante.

También se pueden emplear otros métodos químicos: PANI también se ha sintetizado como poli-p-fenilaminaimina mediante una reacción de condensación/descarboxilación que implica polianilincarboxilato [28].

En general, el polímero sintetizado mediante los métodos anteriores se aísla del medio de reacción mediante filtración. A continuación, el precipitado se lava y se acondiciona utilizando un disolvente apropiado según la naturaleza del estudio que esté realizando [28].

2.4.2.2. Síntesis electroquímica.

La síntesis electroquímica es una técnica utilizada para producir materiales a partir de reacciones químicas controladas por un potencial. En esta técnica, los materiales se producen a partir de la oxidación o la reducción de compuestos mediante la aplicación de corriente eléctrica. La síntesis electroquímica se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, desde la producción de materiales conductores hasta la fabricación de dispositivos electrónicos. Esta técnica es altamente controlable y eficiente y permite la producción de materiales con propiedades específicas. La síntesis electroquímica también es una alternativa más sostenible y respetuosa con el medio ambiente en comparación con las técnicas tradicionales de síntesis química.[30].

Un ejemplo de este tipo de síntesis es el método de electropolimerización, utilizando un barrido triangular de potencial, repetitivo, entre determinados límites de potencial (Voltamperometría Cíclica). Las películas de polímeros se prepararon sobre electrodos de Au policristalino. Los electrodos de trabajo fueron alambres de Au, de calidad espectrográfica, de 0.5 mm de diámetro. Se utilizó una celda electroquímica convencional con un arreglo de tres electrodos. Una chapa de Pt fue utilizada como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado preparado en el laboratorio, como electrodo de referencia (ECS, $E_0' = 0.242 \text{ V vs. ENH}$), además, se utilizó Li_2SO_4 como electrolito [31,32].

2.4.3. Aplicaciones

Dentro de sus aplicaciones se tiene que pueden ser utilizados como electrodos en baterías, en microelectrónica, como materiales electrocrómicos para sensores y como soporte para catalizadores en celdas de combustible, entre otras. Además, tienen una buena capacidad para conducir iones y electrones, y su producción es económica y su peso es ligero (en comparación con los materiales metálicos utilizados como electrodos).

Los polímeros electroactivos presentan algunas características interesantes como que permanecen inertes al medio circundante, resisten las condiciones corrosivas del interior de las celdas, son porosos y permiten la permeabilidad de iones (H^+ , por ejemplo), aumentando notoriamente el área de reacción, pueden ser muy delgados (comparado con los metales) lo que facilita su manejo y acomodo.

2.5. Dióxido de Titanio (TiO_2)

TiO_2 es un semiconductor sensible a la luz que se encarga de absorber la radiación electromagnética, especialmente en la región UV. Además, es un óxido anfótero muy estable químicamente hablando. Actualmente, el fotocatalizador más utilizado para degradar moléculas orgánicas en la purificación del agua es aquel con las características mencionadas. Además, se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [33]. Los polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre los que se destacan la síntesis química en fase vapor, hidrotermal [34], precipitación controlada [35], sol-gel [36], precursor polimérico (Pechini) [37], entre otros.

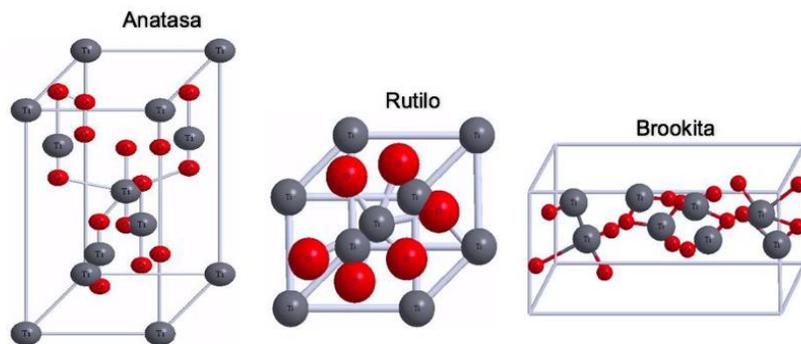


Figura 20 Estructuras cristalinas del TiO_2 [38].

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material multifuncional, semiconductor y polimórfico, que se comercializa en fases de rutilo o anatasa, ambas en estructuras cristalinas tetragonales. El TiO_2 se utiliza en la industria desde 1918 como pigmento

en pinturas, papel, plástico, medicamentos, cosméticos, etc. En los últimos años, con el inicio de la nanotecnología, el polvo y las películas de dióxido de titanio han sido ampliamente estudiados debido a sus nuevas propiedades obtenidas. disminuyendo el tamaño de las partículas. La amplia gama de aplicaciones se debe a sus propiedades electrónicas y estructurales, como alta transmitancia en el visible, alto índice de refracción ($n = 2.6$), alta actividad fotocatalítica y estabilidad química. Estas propiedades hacen que el TiO_2 sea un material excelente para su uso en fotocátalisis, superficies antimicrobianas, superficies autolimpiantes e hidrofóbicas, celdas fotovoltaicas, sensor de gas, dispositivos fotocromáticos, entre otros.

El titanio es el segundo metal de transición en la tabla periódica y tiene una distribución electrónica $[\text{Ar}]3d^24s^2$. Fue descubierto en 1791 por el mineralogista William Gregor, en la región de Cornualles, Reino Unido, en el mineral ilmenita (FeTiO_3). En 1795, fue aislado por el químico alemán Heinrich Klaproth en forma de fase rutilo de TiO_2 . El dióxido de titanio se puede encontrar en tres fases cristalinas diferentes: anatasa, brookita y rutilo. Mediante tratamiento térmico, es posible convertir las fases anatasa y brookita en rutilo, que es termodinámicamente estable a altas temperaturas. La fase anatasa es más reactiva, principalmente en dimensión nanométrica, y se utiliza con frecuencia en aplicaciones fotocatalíticas.

Como semiconductor, el TiO_2 se puede estudiar en términos de la teoría de la banda de energía, cuya energía de banda prohibida (3.2-3.6 eV) puede ser suministrada por fotones con energía en el rango ultravioleta cercano y cuya separación entre las bandas de valencia y conducción está intrínsecamente ligada con su propiedades ópticas y electrónicas. Estos valores de brecha energética dependen del tamaño de partícula, la fase y el dopante utilizado, lo que hace posible la modulación de estos valores. En el caso de películas delgadas, que tradicionalmente están formadas por nanopartículas de TiO_2 , el espesor también contribuye a la modulación de los valores de la brecha energética [39].

2.5.1. Propiedades

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV (~350 nm). Su estequiometría es TiO_{2-x} , lo que lo convierte en un semiconductor tipo n con un valor de energía de banda prohibida de 3.03 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa [40]. El dióxido de titanio es anfotérico (es aquella sustancia química que puede reaccionar ya sea como un ácido o como una base[41]), muy estable y resistente a la mayoría de los agentes químicos, incluidos los orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. Además, su superficie polar lo hace hidrofílico. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidrolización superficial del TiO_2 generando grupos OH^\bullet de diferentes grados de reactividad en función de su localización [42].

Asimismo, tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Es inocuo, no implicando riesgo alguno para la salud relativa a su manejo y manipulación.



Figura 21 Propiedades del TiO_2 [40] .

2.5.2. Estructura cristalina del Dióxido de Titanio.

El TiO_2 existe en la naturaleza en tres principales formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Existen otras estructuras del dióxido de titanio, como la $\beta\text{-TiO}_2$ y la comunita, ésta última es uno de los materiales policristalinos que más dureza presenta que son menos comunes de encontrar [43]. Bajo diferentes condiciones de síntesis, se pueden encontrar diversas estructuras de TiO_2 , cada una con sus propias propiedades útiles para diferentes aplicaciones. El rutilo y la anatasa son dos estructuras con aplicaciones tecnológicas, principalmente debido a su constante dieléctrica y su índice de refracción. Sin embargo, las aplicaciones recientes están relacionadas con sus propiedades superficiales y cristalinas. En la Tabla 2 se presentan algunas especificaciones cristalográficas de las fases más comunes del TiO_2 [42].

Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)				
			a	b	c	c/a	β (°)
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0.373	---	0.937	2.510	---
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0.458	---	0.295	0.640	---
Brookita	Ortorrónica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.543	0.916	0.513	0.944	---
$\beta\text{-TiO}_2$	Monoclónica	$C2/m (12)$	1.216	0.373	0.651	0.533	107.3
Radio atómico (nm)		Radio iónico (nm)					
O	0.066 (covalente)	O (-2)	0.140				
Ti	0.146 (metálico)	Ti (+4)	0.064				

Tabla 1. Propiedades cristalográficas del TiO_2 [42].

La estructura del TiO_2 se basa en la coordinación octaédrica del Ti^{4+} que se encuentra rodeado de átomos de O^{2-} . Las uniones entre los octaedros unitarios determinan las cuatro modificaciones cristalinas mencionadas previamente. De este modo, la anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal mientras que la brookita lo hace en el ortorrónica y la $\beta\text{-TiO}_2$ en la monoclónica [42]. El mismo octaedro se utiliza para describir las estructuras cristalinas de la anatasa y el rutilo, pero con

diferentes arreglos. En ambas estructuras existen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos del mismo elemento son equivalentes por simetría.

En la estructura de rutilo, cada átomo de Ti está en un entorno octaédrico formado por ocho átomos de oxígeno que lo rodean. De igual manera, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio, el conjunto forma cadenas infinitas de octaedros TiO_6 unidos por las aristas. Diez octaedros vecinos están en contacto con cada octaedro, compartiendo pares de oxígenos de las aristas con dos de ellos y átomos de oxígeno de los vértices con ocho de ellos.

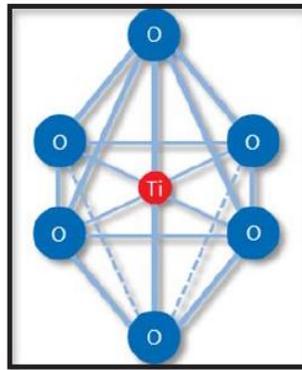


Figura 22 Coordinación octaédrica del grupo TiO_6 [42].

La estructura tetragonal centrada en el cuerpo de la anatasa se representa por dos celdas unitarias (12 átomos) en su celda convencional. En la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos, cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice. Estas dos estructuras son las más estables. Los parámetros de red del rutilo son $a=b=0.458$ nm y $c=0.295$ nm, mientras que los de anatasa son $a=b=0.373$ nm y $c=0.937$ nm. Esta diferencia en el parámetro c de la estructura de anatasa y rutilo resulta en la formación de octaedros ligeramente distorsionados, los cuales son el bloque constructor de ambas estructuras (Figura 24).

La estructura del rutilo es más densamente empaquetada que la de anatasa. Siendo la densidad de anatasa y rutilo de 3.83 g/cm³ y 4.24 g/cm³, respectivamente. Estas

densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, por lo tanto, esta última presenta una estructura abierta siendo 10% menos densa que el rutilo. La diferencia en las densidades de ambas estructuras desempeña un factor importante en las propiedades de cada fase, como actividad fotocatalítica [42].

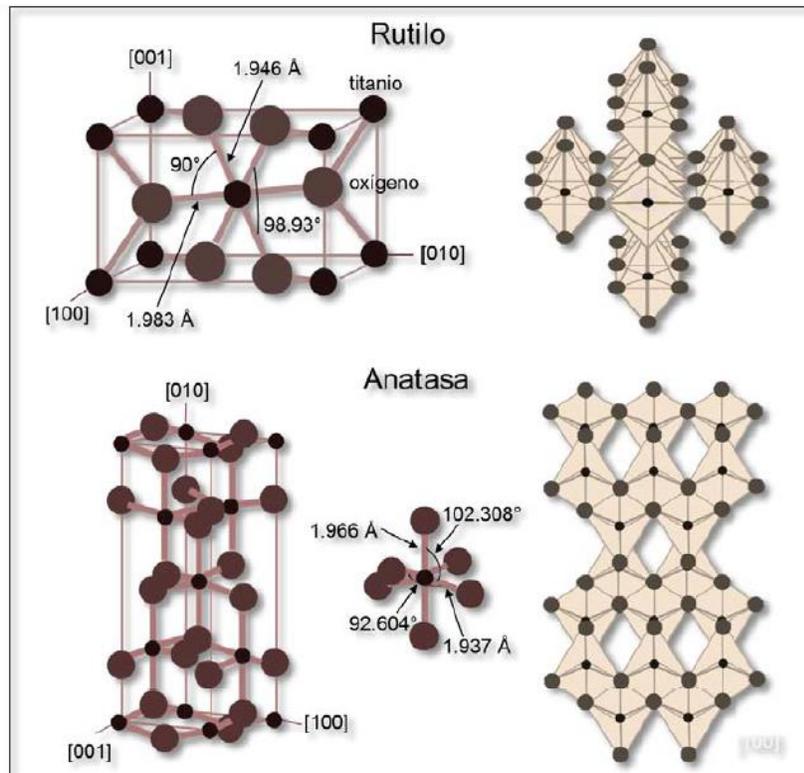


Figura 23 Estructura cristalográfica de anatasa y rutilo [42].

2.5.3. Síntesis de Dióxido de Titanio

Se tienen diversas opciones para la obtención del TiO_2 de las cuales se habla a continuación.

La primera que se trata es la síntesis verde, ya que ésta es de bastante importancia por el enfoque de este proyecto, se detallará a profundidad en el Capítulo 3.

2.5.3.1. Método sol-gel.

Este método es un proceso versátil utilizado para hacer varios tipos de materiales cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. En un típico proceso sol-gel, una suspensión coloidal o un sol, es formado de las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores. Una serie de operaciones, incluyendo gelificación y secado, son aplicadas al sol formado, resultando en diferentes transformaciones estructurales y de fase. Esto permite la formación de polvos, fibras, recubrimientos, productos monolíticos en bulto, etc. [35].

Para entender con más detalle el método sol-gel, debemos conocer cada una de sus etapas. La técnica se enfoca en crear coloides a partir de transformaciones químicas en una suspensión, con partículas sólidas de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Las interacciones en las suspensiones son controladas por las cargas de superficie y las fuerzas de Van der Waals, debido a que la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son nulas. Un sol es un tipo de coloide que consiste en partículas sólidas suspendidas en un líquido. Existen tres categorías de coloides: sol, aerosol y emulsión. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas líquidas o sólidas muy finamente subdivididas en un gas, y una emulsión, es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido. Estos tres tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos (óxidos, nitruros y carburos), los cuales pueden ser cristalinos o amorfos [42].

La producción del sol implica el uso de precursores, como las moléculas metal-orgánicas, que tienen en su composición moléculas con enlaces metal-oxígeno, conocidos como metal-alcóxidos y metal-carboxilatos. La suspensión está compuesta por partículas coloidales disueltas en agua a un pH que evita su precipitación, o bien se forma a partir de un precursor líquido alcóxido, como $Ti(OR)_4$, siendo $R = CH_3, C_2H_5, \text{ o } C_3H_7$, tomando en cuenta que se hidroliza para generar enlaces O-H.

El sol siendo un líquido de baja viscosidad puede ser depositado en un molde y puede ocurrir la gelación. Un gel es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, con una longitud promedio mayor a 1 μm . En la gelación la viscosidad incrementa súbitamente. El término Ageing (envejecimiento) se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. Durante el proceso de envejecimiento, ocurren transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas, incluyendo la condensación, la disolución, la precipitación y la re-precipitación. Algunos geles experimentan un fenómeno llamado sinéresis, que es una reducción espontánea y consiste en la formación de atracciones o enlaces entre las partículas que llevan a la contracción de la red y la expulsión del líquido de los poros. Durante horas o días, es necesario depositar el gel para que la poli-condensación continúe junto con la solución y la re-precipitación. Sin embargo se prevé una resistencia del gel que aumenta con el proceso de envejecimiento, y un gel maduro debe poseer la fuerza necesaria para no romperse durante el secado [42].

El secado por evaporación bajo condiciones normales incrementa la presión capilar que causa la disminución de la red del gel, dando como resultado un gel seco llamado xerogel, el cual algunas veces reduce su volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el gel húmedo original. Durante el proceso de secado, se extrae el líquido de la red porosa interconectada. Un tratamiento térmico a altas temperaturas del gel poroso favorece una densificación eliminando la mayor cantidad de poros. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de los poros y el área superficial de la estructura. El tratamiento térmico de un gel poroso se lleva a cabo a temperaturas relativamente elevadas ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), denominándose sinterización viscosa. En caso de que éste último paso sea realizado de manera efectiva y completa, la porosidad puede ser eliminada por completo, lo que llevará al gel poroso a transformarse en un vidrio. Así como se tiene este tipo de poros también se tienen poros con cierto líquido guardado adentro, a los cuales se les llaman “poros líquidos”, que dependiendo de

lo que les ocurra o la forma en cómo se eliminan, el gel tendrá diferentes características y a su vez distintos nombres [42].

Dependiendo del procedimiento experimental empleado (tipo de precursores, tipo de depósito “dip-coating”, “spin-coating” o “drain-coating”, tratamiento térmico, etc.), el método de sol-gel presenta algunas diferencias, las cuales influyen en el producto final: películas delgadas, polvos o monolitos. Algunas de las ventajas que ofrece este proceso frente a los métodos convencionales son:

1. Pureza elevada de la solución.
2. Composición uniforme.
3. Preparación a una temperatura reducida que conduce a una serie de beneficubrimientos como el ahorro energético, una disminución en las pérdidas por evaporación, y una reducción en la contaminación ambiental.
4. Propiedades especiales del gel que permiten obtener productos vítreos de alta calidad.
5. Capacidad de fabricar productos especiales, como recubrimientos o películas.
6. Costos de producción bajos.

2.5.3.2. Síntesis química (plantilla).

El método de síntesis de plantilla (template synthesis) de materiales nanoestructurados se ha convertido muy popular en la última década. El método utiliza las propiedades morfológicas conocidas de materiales caracterizados (plantillas) para construir materiales con una morfología similar por métodos que incluyen deposición reactiva o disolución. Este método es muy general; mediante el ajuste de la morfología del material plantilla es posible preparar numerosos nuevos materiales con morfología regular y controlada a escala nanométrica y micrométrica. Una desventaja de este método es que, en muchos casos, el material plantilla es sacrificado y necesita ser destruido después de la síntesis, resultando en un aumento en el costo de los materiales. Como en el caso de todas las técnicas de acabados superficiales, también es importante mantener un alto nivel de limpieza

de la superficie para asegurar una buena adherencia entre el sustrato y el revestimiento de la superficie[42].

La síntesis de los nanotubos de TiO_2 por el método de plantilla usualmente involucra la hidrólisis controlada sol-gel de soluciones de compuestos que contienen titanio en presencia de un agente plantilla, seguido por la polimerización de TiO_2 en las moléculas plantilla autoensambladas o depósito de TiO_2 en la superficie de los agregados de plantilla. La siguiente etapa es la remoción selectiva del agente plantilla y la calcinación de la muestra. Sin embargo, su aplicación industrial puede ser limitada por el costo de los materiales[42].

2.5.3.3. Síntesis electroquímica (anodización de Ti).

La síntesis electroquímica se desarrolla haciendo pasar corriente eléctrica entre dos o más electrodos separados por un electrolito. Algunas de las características que distinguen a la síntesis electroquímica de otros métodos son:

1. La síntesis electroquímica toma lugar cercano al electrodo dentro de la doble capa eléctrica, la cual tiene un gradiente de potencial alto de 105 V/cm. Bajo esas condiciones, las reacciones a menudo conducen a productos, los cuales no pueden ser obtenidos en una síntesis química.
2. El producto es depositado sobre el electrodo en forma de una película delgada o recubrimiento. Una interface sólido-líquido facilita el crecimiento de recubrimientos sobre sustratos de cualquier forma especialmente si se emplea un contraelectrodo de forma adecuada para proporcionar la polarización uniforme.
3. Una síntesis electroquímica es una reacción de oxidación-reducción. Ajustando el potencial aplicado, la potencia de la oxidación o reducción puede ser continuamente manipulada.

4. A pesar de que los experimentos son de fácil realización y los instrumentos tienen un bajo costo, la técnica de síntesis a temperatura ambiente a menudo resulta en productos con una mala organización, lo que dificulta la identificación de su estructura. Considerando también que la electrodeposición sólo es aplicable para la producción de sustratos.

En la anodización de Ti, nanotubos con un arreglo en la misma dirección perpendicular a la superficie del electrodo, formando una película, han sido obtenidos. A diferencia de las técnicas de síntesis antes mencionadas, el método hidrotérmico se ha convertido en una de las herramientas más importantes para el procesamiento de materiales avanzados, particularmente por sus ventajas en el procesamiento de materiales nanoestructurados para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas[42].

2.5.3.4. Síntesis solvotérmica.

Es una técnica para sintetizar una gran variedad de materiales tales como, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso involucra el uso de un solvente diferente al agua bajo condiciones de altas presiones y temperaturas (típicamente entre 1 atm -10,000 atm y 100 °C - 1000°C, respectivamente), lo cual facilita la interacción de los precursores durante la síntesis. Cuando el agua es usada como solvente, el método es llamado "síntesis hidrotérmica". La síntesis bajo condiciones hidrotérmicas es usualmente desarrollada por debajo de la temperatura supercrítica del agua (374 °C).

Método hidrotérmico. El procesamiento hidrotérmico se caracteriza por ser una reacción en la que se mezclan materiales relativamente insolubles con solventes acuosos, bajo condiciones de alta presión y temperatura, para disolver y recrystalizarlos.

La síntesis hidrotérmica de materiales avanzados tiene un gran número de ventajas como son alta pureza y homogeneidad del producto, simetría del cristal, compuestos metaestables con propiedades únicas, distribución de tamaño de partícula, amplia gama de composiciones químicas, bajos requerimientos de energía, tiempos de reacción rápidos, así como el crecimiento de cristales con modificaciones polimórficas, entre otras, lo que la coloca en una tecnología de primera línea para el tratamiento de materiales avanzados para la nanotecnología.

Los nanomateriales requieren el control de sus características fisicoquímicas para ser utilizados como materiales funcionales. A medida que el tamaño es reducido a escala nanométrica, los materiales exhiben propiedades mecánicas y físicas peculiares e interesantes, como son aumento de la resistencia mecánica, aumento de la difusividad, mayor calor específico y resistividad eléctrica en comparación con los materiales en bulk debido a un efecto de cuantificación[42].

La síntesis hidrotérmica es ideal para el procesamiento de polvos muy finos que tienen alta pureza, estequiometría controlada, alta calidad, estrecha distribución de tamaño de partícula, morfología controlada, uniformidad, menos defectos, partículas densas, alta cristalinidad, excelente reproducibilidad, microestructura controlada, alta reactividad con la facilidad de sinterización, entre otras. Hoy en día este tipo de partículas tienen una gran demanda en la industria.

La síntesis hidrotérmica requiere un recipiente a presión capaz de contener un disolvente altamente corrosivo a alta temperatura y presión. Este aparato es conocido como autoclave. Una autoclave debe usar un cilindro (reactor) adecuado que tenga resistencia a la corrosión en el rango de temperatura y presión utilizadas con el solvente. Para el procesamiento de materiales a partir de medios acuosos utilizando ácidos a condiciones de pH extremos, se requiere reactores de Teflón para proteger el cuerpo de la autoclave de los medios altamente corrosivos. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión de cualquier metal bajo condiciones hidrotermales es muy importante[42]. Algunas desventajas de este método son su disipación de

energía y largos tiempos de reacción (24 a 70 h), lo que se traduce en mayor consumo energético.

Recientemente, el MWA-H ha mostrado que ofrece las mismas características que el método hidrotérmico convencional para la obtención de partículas con alta pureza, alta cristalinidad y calidad con características físicas y químicas controladas. La superioridad del MWA-H contra el método hidrotérmico convencional es que el primero tiene la capacidad de ofrecer menores tiempos de reacción debido a que utiliza mayores velocidades de reacción, disminuyendo el costo energético.

2.5.3.5. Método hidrotérmico asistido con microondas

El método hidrotérmico convencional utiliza soluciones (solventes y precursores) en medio ácido o básico. Posteriormente la mezcla acuosa es calentada en la autoclave a una cierta temperatura para cristalizar el material, y después es filtrada, lavada, secada, y calcinada para eliminar las impurezas. Sin embargo, existen algunas desventajas como alto consumo energético y disipación de energía. En comparación con el método hidrotérmico convencional, el MWA-H tiene algunas ventajas como son rápida velocidad de respuesta, cortos tiempos de reacción reflejándose en bajo consumo de energía y producto de tamaño uniforme, es por eso que la síntesis asistida por microondas se ha convertido en una técnica muy útil[42].

Las microondas son ondas electromagnéticas que emiten radiación a longitudes de onda de 1 mm a 1 m y corresponden a frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz. Todos los experimentos de microondas reportados se realizan entre 0.915 GHz y 2.45 GHz. Esas frecuencias son seleccionadas debido a que la profundidad de penetración de las microondas es mayor para estas bajas frecuencias y la energía de absorción de las microondas por el agua líquida es cercana a esta frecuencia. La interacción de los materiales dieléctricos con las microondas es debido a una polarización neta de la sustancia. Hay varios mecanismos que son responsables de esto, incluyendo la polarización electrónica, iónica, molecular (dipolo) e interfacial (espacio-carga). En presencia de un campo oscilatorio, las moléculas dipolares

tratan de orientarse o estar en fase con el campo. Sin embargo, su movimiento es restringido por las fuerzas de resistencia (interacción entre partículas y resistencia eléctrica), las cuales restringen su movimiento generando calor.

En comparación con los métodos convencionales, el calentamiento por microondas tiene las siguientes ventajas para la síntesis química: la introducción de la energía de microondas en una reacción química puede conducir a velocidades de calentamiento mucho más altas; la energía de microondas es introducida sin que exista contacto directo entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan; El calentamiento volumétrico es un efecto de la difusión de calor.

Un horno de microondas consiste en cuatro componentes principales: la fuente, las líneas de transmisión, el aplicador y reactor. La fuente genera radiación electromagnética y las líneas de transmisión entregan la energía electromagnética desde la fuente hasta el aplicador, mientras que la energía es absorbida o reflejada por el material en el reactor.

La síntesis hidrotérmica asistida con microondas ha sido probada para la obtención de diferentes tipos de materiales, como son materiales de fósforo, polvos cerámicos, varistores cerámicos basados en ZnO, preparación de nanomateriales, entre otros. Particularmente, diferentes morfologías basadas en dióxido de titanio han sido sintetizadas por este método; tubos, alambres, cintas, cubos, láminas, bipirámides truncadas, esferas, estructuras jerárquicas ensambladas por láminas, entre otras, con tamaños del orden nano y micrométrico [44].

El medio de reacción juega un papel primordial en la obtención de la morfología final del material sintetizado. Respecto al dióxido de titanio, es bien sabido que en medio básico se pueden obtener nanotubos. Sin embargo, el medio ácido para la obtención de diferentes morfologías basadas en TiO₂ ha sido recientemente investigado. Diferentes estrategias han sido investigadas y diversas morfologías a base de TiO₂ han sido obtenidas dependiendo del precursor ácido del medio de reacción. La

particularidad de las morfologías de TiO_2 obtenidas en medio ácido es que tienen un crecimiento controlado de planos expuestos gobernado por el ACPE, el cual disminuye la energía superficial de los planos con elevada energía superficial.

2.5.4. Aplicaciones

El dióxido de Titanio tiene diversas aplicaciones entre las más destacadas se pueden mencionar en el área cosmética, pinturas, recubrimientos y anticorrosivos. Sin embargo, existen aún más aplicaciones entre las diversas tecnologías para remediación ambiental y fuentes de energía renovable en curso, la fotocatalisis vía semiconductores ha ganado considerable atención debido a su amplio potencial en aplicaciones energéticas como la generación de hidrógeno como fuente de energía alterna, y la degradación y/o mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes de aguas residuales y emisiones gaseosas. Las aplicaciones más importantes de la fotocatalisis con TiO_2 como fotocatalizador se orientan hacia una variedad de problemas ambientales, como la descomposición fotoasistida de la molécula del agua para producción de hidrógeno mediante luz solar, la purificación de aire y purificación de agua en el abatimiento de contaminantes orgánicos hasta su mineralización. Se ha demostrado que es útil para la inactivación de células cancerosas, así como de microorganismos tales como bacterias y virus, para el control de olores y para la limpieza de derrames de petróleo [45].

En 1972, Fujishima y Honda lograron la descomposición de agua inducida por luz ultravioleta usando un fotoánodo de TiO_2 en combinación con un contraelectrodo de platino inmersos en una solución electrolítica acuosa. Desde entonces, el desarrollo de semiconductores fotocatalíticos efectivos y de alta calidad para la remediación ambiental ha sido una tarea de la ciencia y la tecnología. En los últimos años varios tipos de semiconductores fotocatalíticos, tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , CdSe , SnO_2 , CuO , Cu_2O , ZrO_2 , ZnS , Bi_2O_3 , Bi_2WO_6 , AgBr , etc han sido reportados. Entre estos, el TiO_2 destaca para ser el fotocatalizador más investigado debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, naturaleza no tóxica, fuerte potencial de oxidación y alta

resistencia química. Éste ha sido ampliamente utilizado en fotocatalisis para la degradación de una gran variedad de contaminantes, celdas solares fotoquímicas, sensores de gas, materiales de pigmento blanco como cremas, bloqueadores, pastas dentales, dispositivos microelectrónicos, conversión de energía solar, etcétera [46,47].

2.6. Materiales compuestos a base de PANI y TiO₂

En la siguiente Tabla se muestra a manera de resumen, distintos métodos de síntesis que se han utilizado para obtener materiales híbridos PANI/TiO₂, y los principales resultados que se obtuvieron en cada caso. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía de Fotolectrones Emitidos por Rayos-X (XPS), Análisis Elemental y Gravimétrico. También se realizaron caracterizaciones electroquímicas,

TÍTULO	AUTOR	DATOS IMPORTANTES
Síntesis y caracterización del nanocompuesto Polianilina-TiO₂ [5]	<i>S.G. Pawar</i>	La polianilina ocupada fue de la forma base emeraldina. El polvo de TiO ₂ de tamaño de partícula 50-60 nm se sintetizó mediante la técnica sol-gel y la polianilina se sintetizó por polimerización oxidativa química de anilina. Se encontró que los picos característicos de FTIR de PANI en el compuesto híbrido se desplazan a mayores frecuencias, lo que se atribuye a la interacción de las partículas de TiO ₂ con las cadenas moleculares de PANI.
Photocatalytic activity of	<i>S. Sarmah and A Kumar</i>	Se sintetizaron nanocompuestos de PANI-TiO ₂ por un método de

<p>polyaniline-TiO₂ nanocomposites[6]. (2010)</p>		<p>autoensamblaje asistido por agua con ácido dodecilbencenosulfónico. La presencia de PANI redujo la fotoluminiscencia de las nanopartículas de TiO₂ debido a la transferencia de electrones. Sin embargo, los nanocompuestos de PANI-TiO₂ mostraron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con las nanopartículas de TiO₂ y PANI puros, según un análisis cinético de la disminución de la absorbancia.</p>
<p>Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation[7]</p>	<p><i>Liuxue Zhang, Peng Liu, Zhixing Su</i></p>	<p>Se sintetizaron nanocompuestos de PANI-TiO₂ mediante la polimerización oxidativa "in-situ" y se investigó su capacidad fotocatalítica para evaluar la viabilidad de desarrollar polímeros fotodegradables. Los resultados mostraron una mejor fotodegradación en comparación con el PANI puro.</p>
<p>One-pot synthesis of hybrid TiO₂- polyaniline nanoparticles by self-catalyzed hydroamination and oxidative polymerization from</p>	<p><i>Woo Jin Bae</i></p>	<p>Se sintetizaron nanopartículas híbridas de PANI-TiO₂ a través de hidroaminación autocatalizada. Estas nanopartículas híbridas mostraron un transporte de carga y comportamiento electrocrómico mejorado en comparación con PANI sola o mezclada con TiO₂. Además, estos sistemas tienen una solubilidad</p>

<p>TiO₂–methacrylic acid nanoparticles. (2011) [8]</p>		<p>mejorada y un rendimiento superior en dispositivos electrocrómicos.</p>
<p>Hybrid electrochromic film based on polyaniline and TiO₂ nanorods array [9].</p>	<p><i>Xingqi Fu</i></p>	<p>Se sintetizó una película híbrida de PANI/TiO₂ NR (NR= Nanovarillas) mediante polimerización electroquímica de anilina sobre una película de matriz de TiO₂ NR sintetizada por hidrotérmal. Se investigaron las propiedades electrocrómicas y ópticas de la película híbrida, y se encontró que tenía estabilidad a largo plazo y cambios de color reversibles después de 200 ciclos de voltamperometría cíclica. La película híbrida puede mostrar tres colores diferentes con tiempos de respuesta de 0.7 s y 2.6 s en diferentes estados. La matriz de TiO₂ NR y la superficie porosa permiten la transmisión de carga y proporcionan una gran superficie para la reacción electroquímica.</p>
<p>High-performance electrochromic device based on novel polyaniline nanofibers wrapped antimony-doped tin</p>	<p><i>Sihang Zhang</i></p>	<p>Se prepararon nanocompuestos con una estructura "core-shell" de nanofibras de polianilina (PANI) envueltas en nanovarillas de óxido de estaño dopado con antimonio/TiO₂ (ATO/TiO₂-PANI) como material de electrodo electrocrómico. Estos</p>

<p>oxide/TiO₂ nanorods[10]</p>		<p>nanocompuestos se hicieron a través de una polimerización oxidativa química in situ. El resultado fue un material con mejores propiedades electrocrómicas, incluyendo un mayor contraste óptico, mayor eficiencia de coloración, velocidad de respuesta más rápida y estabilidad cíclica mejorada. La mejora en las propiedades se atribuye a la formación de un sistema donante-aceptor y a un espacio poroso entre los nanocompuestos y las nanofibras de PANI, lo que mejora la eficiencia de la reacción redox y la transferencia de carga.</p>
<p>A glucose biosensor based on the synergistic action of nanometer sized TiO₂ and polyaniline [11]</p>	<p><i>WenweiTang</i></p>	<p>El artículo describe la preparación de polianilina/carbón activo y TiO₂ en tamaño nanométrico y su uso como modificadores de un electrodo de carbón vítreo (GCE). Se crea un sensor de GCE con un efecto sinérgico. Se realizaron evaluaciones de rendimiento en voltamperometría cíclica y cronoamperometría y los resultados muestran una buena respuesta al sensor a la glucosa con buena selectividad y estabilidad, manteniendo al 82% de la actividad inicial durante 30 días.</p>

<p>A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂ composite for steel [12].</p>	<p>S. <i>Sathiyarayanan</i></p>	<p>El trabajo presenta la síntesis de compuestos de polianilina-TiO₂ (PTC) y su comportamiento como recubrimiento orgánico para proteger el acero contra la corrosión. El PTC se prepara por oxidación química y se aplica sobre el acero usando resina acrílica. Los resultados muestran que el recubrimiento con PTC tiene una buena resistencia a la corrosión, manteniendo el potencial del acero en región pasiva y logrando resistencias de más de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ después de 60 días en solución de NaCl y $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ después de 35 días en el ensayo de niebla salina. La alta eficacia se atribuye a la pasivación del acero por polianilina.</p>
---	-------------------------------------	--

CAPITULO 3: METÓDOS Y MODELOS

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los métodos de síntesis de: la polianilina (PANI), el dióxido de titanio (TiO_2) y el material híbrido PANI/ TiO_2 . Estos materiales cumplirán la función de capa electrocrómica. Inicialmente, se planteó una metodología 100 % experimental para el desarrollo del proyecto de Maestría. Sin embargo, debido a la pandemia COVID-19 fue necesario realizar ajustes para lograr llevar a cabo este proyecto de investigación. Es por ello, que el estudio óptico de los materiales se realizó por medio de simulación en el programa COMSOL Multiphysics. Y debido al avance del proyecto, se presenta en esta tesis las dos metodologías: 1) planteamiento en el laboratorio (experimental) y 2) simulación COMSOL Multiphysics.

3.2. Síntesis del Dióxido de Titanio.

Para obtener las nanopartículas de TiO_2 se recomienda una síntesis verde reportada por Ganapathi Rao y colaboradores [48] (Figura 24). Los reactivos utilizados fueron: tulipán africano recién cortado entre 20-25 piezas, agua milipore e isopropóxido de titanio.

El proceso de síntesis sigue la siguiente metodología (Figura 24):

- 1) Cortar el Tulipán africano (rosa china), quitarle los pétalos y dejarlo secar a la sombra por dos días.
- 2) Posteriormente, 10 g de pétalos se cortan muy pequeños y se hace la extracción en 200 ml de agua milipore a 90 °C durante dos horas.
- 3) Se deja enfriar a temperatura ambiente la extracción y luego se filtra para eliminar el exceso de sólidos.
- 4) Se preparan 100 ml de solución de isopropóxido de titanio al 1N.
- 5) Se coloca la solución antes preparada en agitación constante y se añade lentamente por goteo el extracto, durante 3 horas, manteniendo un pH de 7.
- 6) A continuación, se filtra y se realizan lavados con agua.

7) Finalmente se deja secar toda la noche a 100 °C y al día siguiente se pone a secar a 500 °C por 4 horas. El producto obtenido se pesa para analizar el rendimiento y se caracteriza.

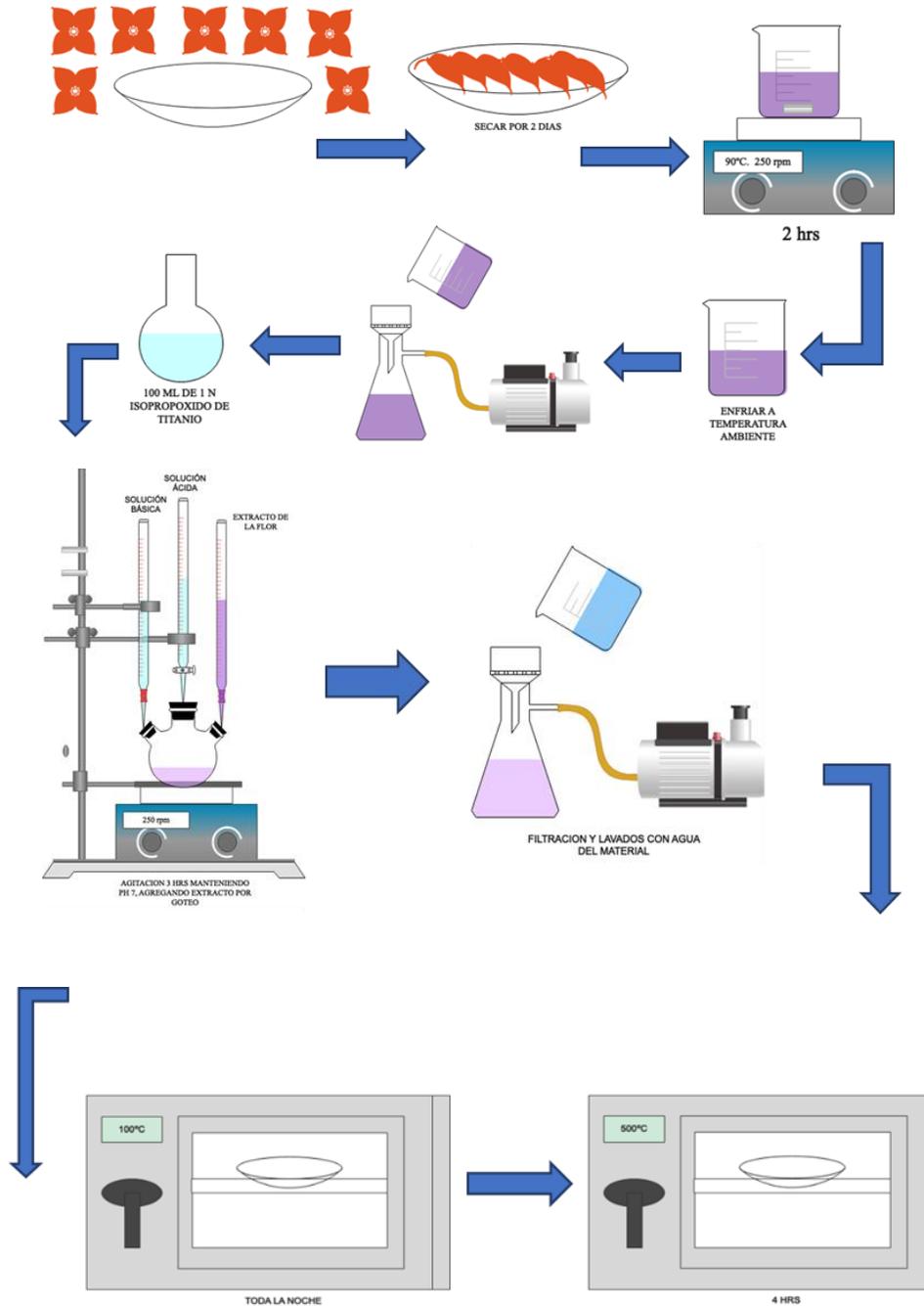


Figura 24 Síntesis verde del TiO_2 .

3.2. Síntesis de la Polianilina

Para la síntesis de la polianilina se utiliza un método de síntesis química, los reactivos y la metodología se presentan a continuación:

Reactivos:

- Ácido clorhídrico (HCl) 37% Sigma-Aldrich
- Persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) 98% Sigma-Aldrich
- Anilina (C₆H₅NH₂) 99.5% Sigma-Aldrich

La polianilina se sintetizó mediante polimerización química (Figura 25) usando persulfato de amonio (APS) como agente oxidante y ácido clorhídrico (HCl, 2M) como agente dopante. La relación molar de anilina-APS fue 1:1 respectivamente. Se prepararon 2 soluciones de anilina y APS por separado. En 100 ml de HCl 2 M se le adicionaron 0.3 ml de anilina, y en la solución de APS se le añadieron 0.3 g en 100 ml de HCl 2M. Ambas soluciones se llevaron a un baño de hielo a 0°C y posteriormente fueron mezcladas y puestas en el ultrasonido durante 3 horas a una temperatura no mayor de 20 °C. Se obtuvo una mezcla verde, la cual fue filtrada en vacío. Y al sólido se le hicieron lavados con agua desionizada y etanol [16].

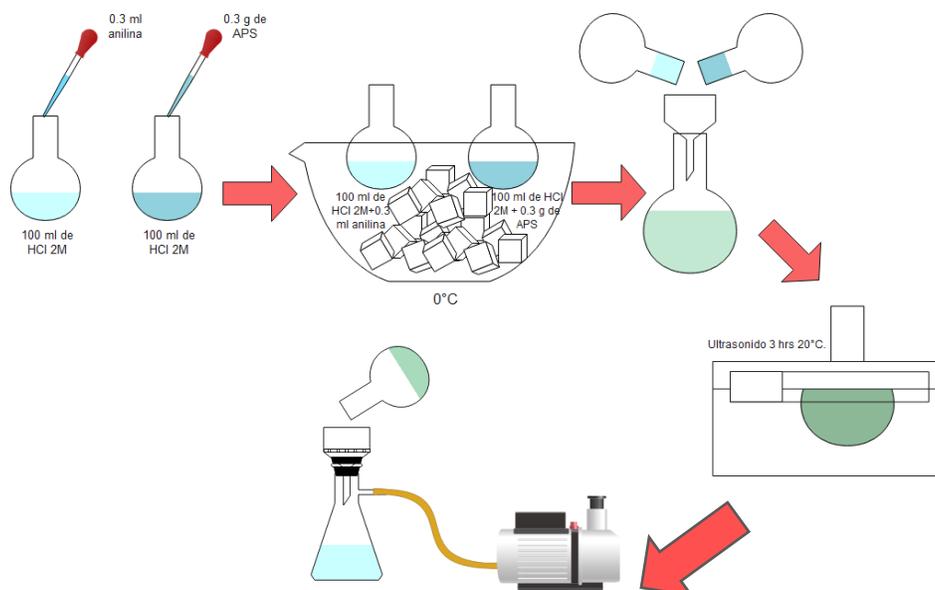


Figura 25 Síntesis química de la polianilina

3.3. Unión de los materiales para la obtención de un material híbrido electrocrómico.

Existen diversos procesos en los que se obtiene un material híbrido ya sea desde su síntesis o su unión una vez que ya se ha sintetizado por medios físicos. Definir que técnica a utilizar depende de las características de la película que se desea lograr, las características de los precursores y la aplicación a la cual va dirigida la investigación entre otras. Existen las siguientes técnicas, llamadas técnicas mojadas:

- Técnicas de recubrimiento por inmersión de la muestra (*dip coating technique*).
- Técnicas de recubrimiento por rocío (*spray coating technique*).
- Técnicas de recubrimiento por escurrimiento de la solución sobre el sustrato (*flow coating rocesses*).
- Técnicas de recubrimiento por rodamiento (*roll coating*).
- Técnicas de recubrimiento por giro (*spin coating process*)[13].

El proceso de síntesis propuesto en este trabajo es el spin coating. A continuación, se hará una descripción de este proceso de manera general.

3.3.1. Técnica de spin coating

Spin coating es un proceso de deposición de películas delgadas utilizado en la industria para depositar películas uniformes y homogéneas de materiales sobre sustratos planos. El proceso implica verter una pequeña cantidad de líquido en el centro del sustrato y hacer girar rápidamente el sustrato para distribuir el líquido uniformemente en toda la superficie. A medida que el sustrato gira, la fuerza centrífuga distribuye el líquido sobre la superficie. Luego, el líquido se evapora para dejar una película delgada y uniforme.

En general, el proceso de spin coating es simple, rápido y rentable en comparación con otros procesos de deposición de películas delgadas. Es adecuado para una amplia gama de materiales, incluyendo polímeros, metales y óxidos, y se utiliza en aplicaciones que van desde la microelectrónica hasta la fabricación de pantallas. El espesor de la película y la velocidad de rotación del sustrato son factores clave que afectan la uniformidad y la calidad de la película depositada.

Sin embargo, el proceso de spin coating también tiene algunas limitaciones. El proceso solo es adecuado para sustratos planos y no puede ser utilizado para depositar películas en superficies 3D. Además, la uniformidad de la película puede verse afectada por la viscosidad del líquido, la tensión superficial y otros factores. A pesar de estas limitaciones, el spin coating sigue siendo una técnica de deposición de películas delgadas muy utilizada y sigue siendo objeto de investigación para mejorar su precisión y eficiencia.

3.4. Obtención del material electrocrómico sólido

Para estudiar la respuesta óptica de los materiales sintetizados (TiO_2 NPs, PANI y TiO_2/PANI) estos se depositan sobre una placa de vidrio Corning. Se realizan los correspondientes estudios de transmitancia y reflectancia, considerando la respuesta de los blancos (vidrio y aire). En la Figura 26, se muestra un ejemplo específico de la deposición de PANI sobre vidrio.



Figura 26 Deposición de los materiales para su caracterización

3.5. Simulación en COMSOL MULTIPHYSICS

La simulación computacional es una herramienta muy útil en todas las ramas de la ciencia. En esta investigación científica se utilizó COMSOL Multiphysics® para diseñar un material electrocrómico basado en polianilina y dióxido de titanio, y estudiar sus propiedades ópticas.

3.5.1. Definición de COMSOL

COMSOL Multiphysics® es un paquete de software de análisis y resolución para varias aplicaciones físicas y de ingeniería, fundamentalmente fenómenos acoplados, o multifísicos. Algunas de las ventajas de utilizar este software se mencionan a continuación:

- ✓ Permite simular diseños, dispositivos y procesos del mundo real.
- ✓ Es un software de simulación de uso general basado en métodos numéricos avanzados.
- ✓ Tiene capacidades de modelado de física única y multifísica totalmente acopladas.
- ✓ Permite un flujo de trabajo de modelado completo, desde la geometría hasta el post-procesamiento.
- ✓ Contiene herramientas fáciles de usar para crear e implementar aplicaciones de simulación.

3.5.2. Módulos de COMSOL.

El programa COMSOL Multiphysics® cuenta con diversas herramientas (**módulos**) que proporcionan una interfaz sencilla para diseñar diversos materiales y analizar sus propiedades y aplicaciones en una gran variedad de áreas de la ciencia e ingeniería. Los módulos permiten realizar estudios de electromagnetismo, mecánica estructural, acústica, flujo de fluidos, transferencia de calor, ingeniería química, entre otros. En la Figura 27 se muestran algunos de los módulos presentes en el software COMSOL, sin embargo, en nuestro proyecto utilizamos el módulo **Óptica Geométrica**, el cual permitirá realizar los estudios deseados. Las características de este módulo se detallan a continuación.

- ▷  AC/DC
- ▷  Acústica
- ▷  Transporte de especies químicas
- ▷  Electroquímica
- ▷  Flujo de fluido
- ▷  Transferencia de calor
- ▷  Óptica
- ▷  Plasma
- ▷  Radiofrecuencia
- ▷  Semiconductor
- ▷  Mecánica estructural
- ▷  Matemática

Figura 27 Módulos de COMSOL Multiphysics 4.4.

3.5.3.1. Módulo de Óptica Geométrica

El módulo de Óptica Geométrica de COMSOL permite modelar la propagación de ondas electromagnéticas con un enfoque de trazado de rayos. Las ondas que se propagan se tratan como rayos que se pueden reflejar, refractar o absorber en los límites de la geometría del modelo. Este tratamiento de la radiación electromagnética utiliza aproximaciones que son apropiadas cuando la geometría es grande en comparación con la longitud de onda.

La combinación del módulo de óptica de rayos con otros módulos del conjunto de productos COMSOL® permite el trazado de rayos en gradientes de temperatura y geometrías deformadas, lo que permite un análisis de rendimiento óptico-térmico-estructural (STOP, *de sus siglas en inglés*) de alta fidelidad dentro de un único entorno de simulación.

El módulo de óptica de rayos incluye configuraciones para aplicar películas de una o varias capas a las superficies. Incluye una opción incorporada para aplicar

recubrimientos antirreflectantes de una sola capa en los límites. También hay configuraciones integradas para aplicar películas de una sola capa que tienen una reflectancia o transmitancia específica para un cierto índice de refracción, longitud de onda electromagnética y ángulo de incidencia. Alternativamente, se pueden aplicar películas de una o varias capas en los límites especificando el índice de refracción y el espesor de cada capa directamente.[49].

El módulo Óptica de Rayos incluye herramientas para modelar:

- Iluminación automotriz
- Iluminación de edificios y salas
- Cámaras
- Lentes de índice gradual (GRIN)
- Interferómetros
- Análisis de estabilidad de la cavidad láser
- Sistemas de enfoque láser
- Sistemas lidar
- Filtros ópticos
- Monocromadores
- Radiación solar y captación de energía solar
- Espectrómetros
- Análisis de rendimiento estructural-térmico-óptico (STOP)
- Telescopios
- Lente térmica

3.5.3.1.1. Modelado de películas delgadas en óptica.

Las películas dieléctricas delgadas son herramientas para controlar la propagación de la luz. Se pueden utilizar, por ejemplo, como revestimientos antirreflectantes para reducir la cantidad de luz parásita en un sistema. También se pueden utilizar como reflectores de baja pérdida o como filtros para transmitir selectivamente determinadas frecuencias de radiación. A continuación, analizaremos algunas de

las herramientas integradas que proporciona el módulo de óptica de rayos para modelar sistemas ópticos con películas dieléctricas[50].

Comprensión de las películas delgadas y la transmitancia

Debido a que la óptica de las películas dieléctricas delgadas se basa en la reflexión y la refracción en múltiples superficies, comenzamos por revisar las ecuaciones que gobiernan la reflexión y la refracción en un solo límite entre dos medios, llamado discontinuidad del material. La reflexión y refracción de la luz en el límite se rige por las ecuaciones de Fresnel, que se muestran a continuación:

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t}$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t}$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

dónde n_1 y n_2 son los índices de refracción en los dominios adyacentes que contienen los rayos incidente y refractado, respectivamente, θ_i es el ángulo de incidencia, y θ_r es el ángulo de refracción. Esto se ilustra en el siguiente diagrama.

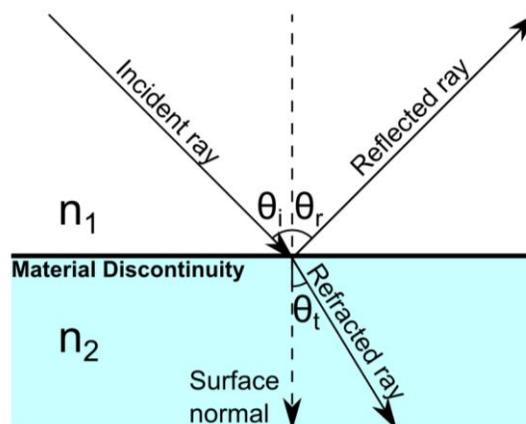


Figura 28 Diagrama de los rayos incidentes sobre un material discontinuo [50].

Los coeficientes r y t son los coeficientes de reflexión y transmisión, respectivamente. Los subíndices s y p indican la polarización del rayo incidente. Si el vector de campo eléctrico es normal al *plano de incidencia* (el plano que contiene el rayo incidente y la superficie normal), el rayo tiene *polarización s*; si el vector del campo eléctrico se encuentra en el plano de incidencia, el rayo está *polarizado en p*.

Para mayor claridad, en la siguiente discusión se descartan los sufijos que indican polarización s y p y asumimos que se utilizan los coeficientes de reflexión y transmisión correctos.

Si el rayo incidente tiene intensidad I_0 , los rayos reflejados y refractados tienen una intensidad dada por:

$$I_r = RI_0$$

$$I_t = TI_0$$

Ecuación 2

$$R = |r|^2$$

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} |t|^2$$

Las cantidades R y T se denominan *reflectancia* y *transmitancia*. Combinando la Ec. (2) con cualquiera de los conjuntos de coeficientes de Fresnel de la Ec. (1), observamos que la energía se conserva,

$$I_r + I_t = I_0 \quad \text{Ecuación 3}$$

Ahora se considera qué sucede si los rayos se reflejan y refractan en dos límites paralelos que están separados por una pequeña distancia. Estos dos límites son las superficies de una fina película dieléctrica que separa dos medios. Por "pequeño", normalmente queremos decir que el espesor de la película es comparable en magnitud a la longitud de onda electromagnética. Supongamos que el espesor de

la película es mucho menor que la *longitud de coherencia* de la radiación; en otras palabras, en una escala de longitud comparable al espesor de la película, podemos tratar las ondas electromagnéticas como curvas sinusoidales perfectas. Deseamos calcular la intensidad de la radiación que se propaga a los dominios, a ambos lados de la película delgada [50].

Como se ilustra a continuación (Figura 29), se puede imaginar un solo rayo entrando en una región estrecha de índice de refracción n_2 , intercalado entre medios con índices n_1 y n_3 . Dejar r_{12} indican el coeficiente de reflexión en la interfaz entre los dominios 1 y 2, mientras que r_{23} indica el coeficiente de reflexión en el límite entre los dominios 2 y 3.

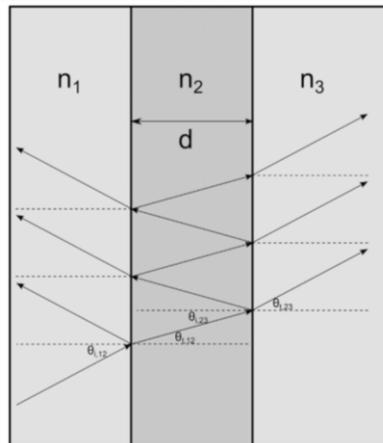


Figura 29 Diagrama del paso de los rayos por los materiales [50].

Después de entrar en la película delgada, el rayo se refleja hacia adelante y hacia atrás entre los dos límites. Cada vez que el rayo alcanza un límite con un dominio vecino, un rayo refractado se propaga a ese dominio, lo que hace que se reduzca la intensidad dentro de la película. Las amplitudes de los múltiples rayos que se propagan en los dominios adyacentes a la película contribuirán al total de los campos reflejados y transmitidos. Debido a que cada uno de estos rayos viaja en una fase diferente dentro de la película, pueden *interferir de manera* constructiva o destructiva entre sí, es decir, la amplitud total de los campos transmitidos y

reflejados puede aumentar o disminuir, dependiendo de la diferencia de fase entre los rayos.

Debido a estos efectos de interferencia, la intensidad de la radiación reflejada y refractada depende de la relación de la longitud de onda en el espacio libre, λ_0 , al espesor de la película, d , no solo en las propiedades medias y el ángulo de incidencia. Según las *propiedades ópticas de las películas sólidas delgadas* de OS Heavens (1991), el *coeficiente de reflexión equivalente* requerido para la película de una sola capa se da como:

$$r_{eq} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2i\delta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2i\delta}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde δ es el retardo de fase que se introduce al cruzar la película:

$$\delta = \frac{2\pi n_2 \cos\theta_2}{\lambda_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

Y θ_2 es el ángulo agudo que forma el rayo con la superficie normal a medida que se propaga a través de la película. Si se colocan varias capas delgadas una al lado de la otra, es posible utilizar la Ec. (3) recursivamente para calcular la transmitancia y reflectancia de toda la estructura.

Recubrimientos antirreflectantes

Se ha visto que, debido a la interferencia de ondas electromagnéticas a ambos lados de una película delgada, la transmitancia de la película puede ser significativamente mayor o menor que la transmitancia de un solo límite entre dos medios, dependiendo de las propiedades del medio, espesor de la película, longitud de onda y ángulo de incidencia. Se puede utilizar este comportamiento para controlar la cantidad de radiación transmitida o reflejada en un sistema óptico.

Cuando se utilizan películas dieléctricas delgadas para reducir la reflectancia en una discontinuidad del material, tales películas forman un *revestimiento antirreflectante*. El revestimiento puede constar de una sola capa o de varias

capas. Los revestimientos antirreflectantes pueden reducir significativamente la cantidad de radiación no deseada, llamada *luz parásita*, en un sistema óptico. Por ejemplo, suponga que la luz que se propaga a través de una habitación se enfoca mediante una lente de vidrio con un índice de refracción de 1.45. Suponiendo que el ángulo de incidencia es casi 0, la reflectancia de la superficie del vidrio es

$$R \approx \left(\frac{1 - 1.45}{1 + 1.45} \right)^2 \approx 0.034$$

Es decir, más del 3% de la radiación se refleja inmediatamente al llegar a la lente, reduciendo la cantidad de luz que la lente puede enfocar correctamente. Por lo general, deseamos reducir la cantidad de luz parásita tanto como sea posible.

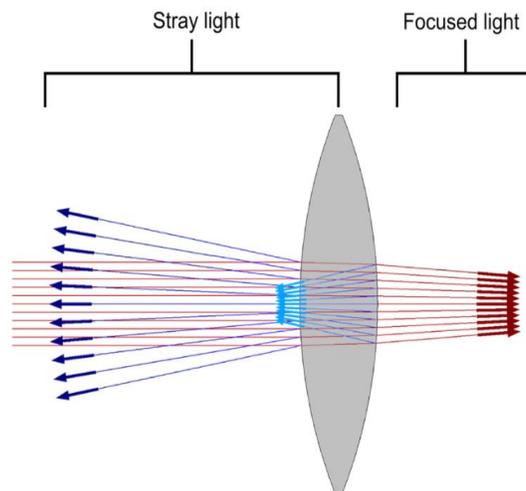


Figura 30 Difracción de la luz a través de un lente.

Por ejemplo, si los coeficientes de reflexión en ambos lados de la película son iguales, $r_{12}=r_{23}$, y el retardo de fase para los rayos que cruzan la capa es $\delta = \pi/2$, luego, aplicando la Ec. (3) encontramos que $r_{eq} = 0$ y no se refleja ninguna radiación. Para rayos de incidencia normal, podemos obtener el retardo de fase deseado ajustando el espesor de la capa para que $d = \lambda_0 / (4n_2)$, es decir, el espesor óptico del revestimiento de una sola capa es un cuarto de la longitud de onda. Para

asegurar eso $r_{12}=r_{23}$, el índice de refracción de la película debe ser la media geométrica de los índices de refracción a cada lado, $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$.

El revestimiento de una sola capa que acabamos de describir tendría una reflectancia de exactamente cero, pero solo para una frecuencia de radiación específica y un ángulo de incidencia específico. Además, es posible que no se tenga acceso a un material con un índice de refracción igual a la media geométrica de los índices de refracción a ambos lados de la película. Una solución a este dilema es utilizar una película multicapa que sea capaz de proporcionar una reflectancia baja de forma constante en una amplia banda de frecuencia y, al mismo tiempo, ofrecer más flexibilidad en la selección de materiales.

3.6. Proceso de simulación de los materiales de interés en COMSOL.

En esta sección se profundizará acerca del proceso que se llevó a cabo en COMSOL y se darán a conocer los parámetros ocupados con base al material de bibliografía encontrada, así como las configuraciones de los estudios realizados al material propuesto.

La Geometría utilizada en los estudios fue Óptica geométrica para determinar los niveles reflectancia y convertirlos a transmitancia. Con el objetivo de definir si los materiales propuestos, fundamentalmente el compuesto híbrido, presentan un resultado viable para ser utilizado como capa electrocrómica.

Los parámetros utilizados, índices de refracción (n) y longitud de onda (λ), se muestran en la siguiente Tabla 3. Estos parámetros se obtuvieron de acuerdo con los parámetros de índice de refracción que se encontraron en la bibliografía y con los cuales se hizo un promedio.

Parámetros	Valor
n_{vidrio}	1.5
n_{PANI}	1.7
n_{TiO_2}	2.9
n_{aire}	1.0
λ	500 nm

Tabla 3. Parámetros del estudio de óptica geométrica utilizados en la simulación de COMSOL

Estudio 1

1. El primer paso de nuestra simulación fue estudiar la respuesta óptica de los blancos (Aire/Vidrio o Aire/Vidrio/Aire). Conocer la respuesta óptica de los blancos permite tener en cuenta su contribución en la respuesta de nuestros materiales de interés (TiO_2 , PANI y PANI/ TiO_2). Posteriormente, se estudió la transmitancia y reflectancia del PANI en las siguientes configuraciones: Vidrio/PANI/Aire, Aire/PANI/Aire y Aire/Vidrio/PANI/Aire. De igual manera, se realizó este estudio para el TiO_2 en las mismas distribuciones: Vidrio/ TiO_2 /Aire, Aire/ TiO_2 /Aire y Aire/Vidrio/ TiO_2 /Aire.

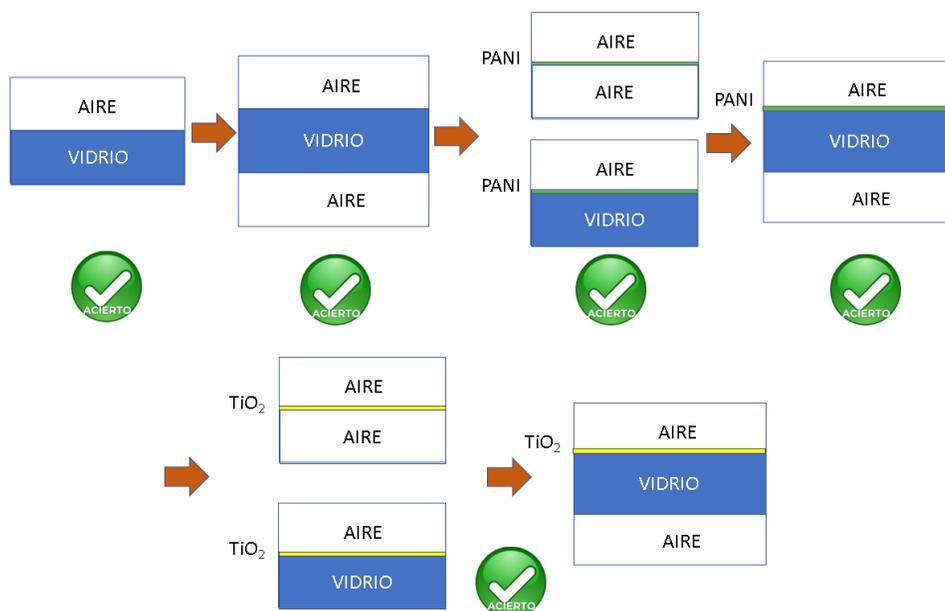


Figura 31 Esquema de los estudios a realizar y sus configuraciones.

Estudio 2

2. Posteriormente, se realizó un estudio multicapa. Se utilizó como recubrimiento el material compuesto PANI (línea verde)-TiO₂ (línea gris) (Figura 32). Se depositaron sobre una superficie de vidrio, por ejemplo, 20 capas alternadas 10 de PANI y 10 de TiO₂. Por lo cual, se tienen 10 recubrimientos, ya que denominamos como 1 recubrimiento a el conjunto de 2 capas que son 1 de PANI y 1 de TiO₂ (Figura 33).



Figura 32 Configuración del recubrimiento compuesto de los dos materiales PANI/TiO₂.

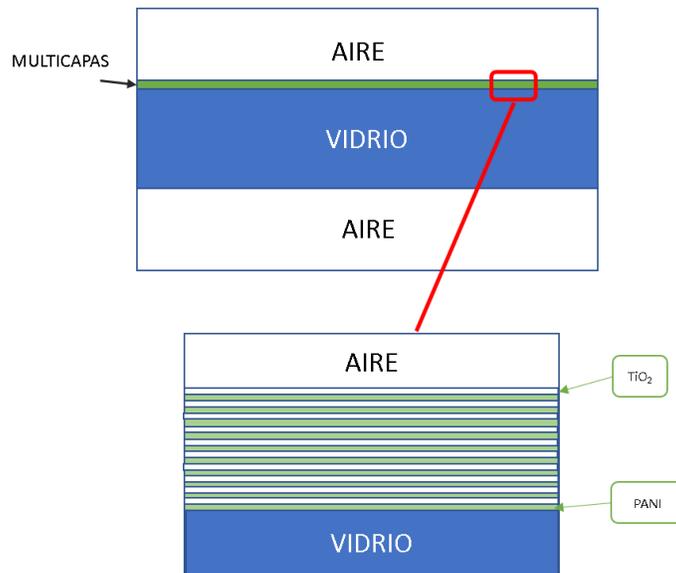


Figura 33 Sistema multicapas de PANI/TiO₂

También, se realizaron pruebas en un sistema multicapa de acuerdo con el parámetro de red del TiO₂, para ver su efecto en el material. El parámetro de red

utilizado es de 0.373 nm según la bibliografía (Figura 37), para lo cual se pusieron 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 capas respectivamente. En el caso de 10 capas tenemos 5 capas de PANI y 5 capas de TiO_2 alternadamente, por lo cual es tienen 5 recubrimientos. Este mismo caso es para el resto de las capas, es decir, si tengo 20 capas entonces se compone de 10 capas de PANI y 10 capas de TiO_2 alternadas y así sucesivamente para cada uno de los estudios. En la Figura 34 se puede observar la fase anatasa del TiO_2 , con dos caras cristalográficas tipo 101 y 001. La Figura 35 y 37 confirman está estructura para el TiO_2 mediante estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) o estudios de difracción de Rayos-X (DRX).

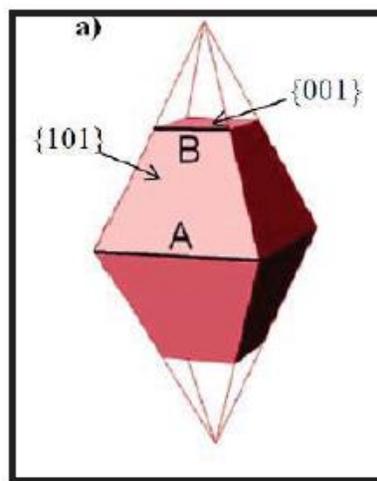


Figura 34 Cristal de anatasa TiO_2 bajo condiciones de equilibrio [43].

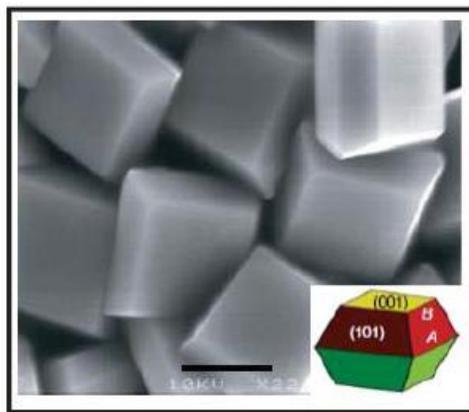


Figura 35 Imagen de SEM de cristales de anatasa TiO_2 [43]

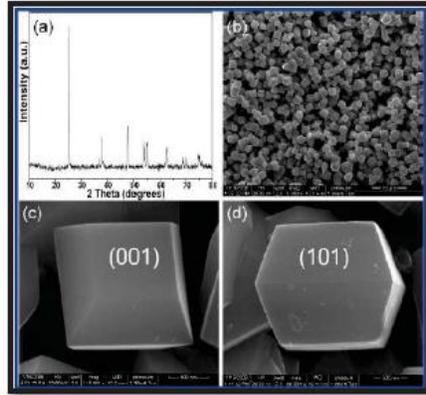


Figura 36 Patrón de XRD, (b, c y d) Imágenes de SEM de cristales de anatasa obtenidos a 210 °C durante 90 min por el MWA-H[43].

Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)				
			a	b	c	c/a	β (°)
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0.373	---	0.937	2.510	---
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0.458	---	0.295	0.640	---
Brookita	Ortorrónica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.543	0.916	0.513	0.944	---
β -TiO ₂	Monoclínica	$C2/m (12)$	1.216	0.373	0.651	0.533	107.3
Radio atómico (nm)		Radio iónico (nm)					
O	0.066 (covalente)	O (-2)	0.140				
Ti	0.146 (metálico)	Ti (+4)	0.064				

Figura 37 Tabla de propiedades cristalográficas del TiO₂ [43].

Estudio 3

3. Este estudio se basó también en un sistema multicapas, pero ahora tomando el valor del diámetro de las nanopartículas de TiO₂ resultantes de la síntesis verde del artículo utilizado para la propuesta de síntesis en el laboratorio. El parámetro ocupado son 43.3 nm de espesor para cada capa, por lo tanto, se hicieron estudios de 6, 10, 16, 20 capas en este caso. Y si se toma en cuenta como recubrimiento se tiene 3, 5, 8, 10 respectivamente.

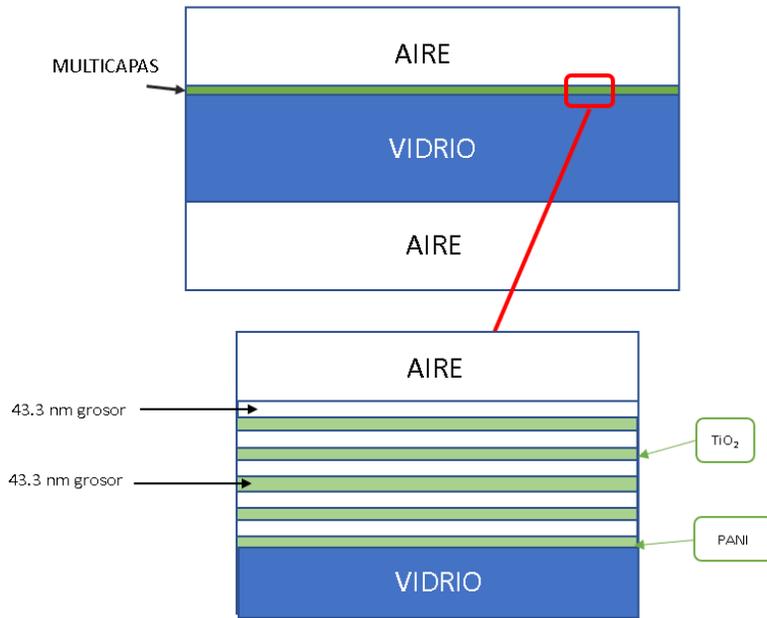


Figura 38 Sistema multicapa PANI/TiO₂ con el grosor del tamaño de la nanopartícula de TiO₂ de la síntesis verde (43.3 nm).

Estudio 4

4. El estudio de la respuesta óptica, de los materiales propuestos con futuras aplicaciones en ventanas inteligentes, se realizó de la siguiente manera:

- 1) Primero se estudió la transmitancia y reflectancia del polímero conductor PANI con un espesor de 240 nm.
- 2) Luego se estudió la respuesta óptica del TiO₂ con distintos grosores: 50 nm, 100 nm, 200 nm y 300 nm.
- 3) Finalmente, se analizó la respuesta del material compuesto TiO₂/PANI. En este caso, el grosor del polímero se mantuvo constante (240 nm) y se varió nuevamente el grosor de las capas del óxido: 50 nm, 100 nm, 200 nm y 300 nm.

Estos estudios no solo permiten analizar como varía la respuesta óptica en función de la composición del material, también permite estudiar la influencia del grosor de las capas del óxido metálico.

MATERIAL	PANI (nm)	TiO ₂ (nm)
1	240	0
2	0	50
3	0	100
4	0	200
5	0	300
6	240	50
7	240	100
8	240	200
9	240	300

Tabla 4. Tabla de configuraciones de los materiales para el Estudio 4.

En el siguiente diagrama se muestra como están dispuestas las capas de los materiales según las configuraciones anteriores.

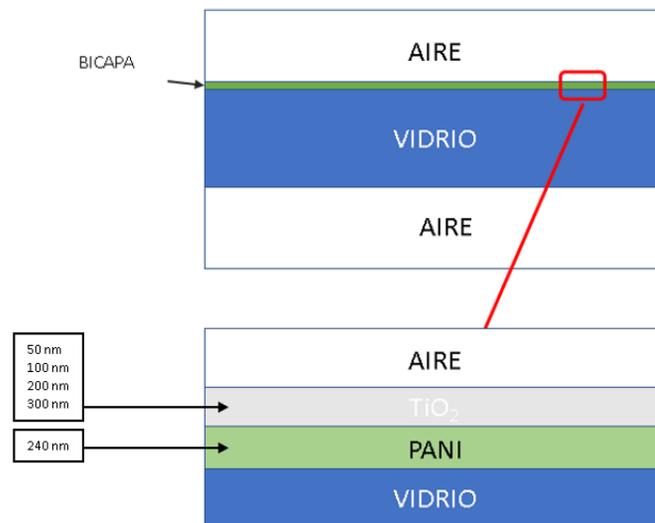


Figura 39 Configuración del sistema bicapa probado en COMSOL Multiphysics.

CAPITULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizarán los espectros de Reflectancia y Transmitancia de la luz que se obtienen mediante simulaciones con el software COMSOL Multiphysics®. Estas simulaciones permitieron estudiar las zonas del espectro UV-Vis donde la luz es transmitida y reflejada, con el objetivo de proponer los materiales más eficientes desde el punto de vista óptico para el desarrollo de ventanas inteligentes. Las ventanas inteligentes deben tener la capacidad de transmitir la luz visible (400-800 nm) para mantener la habitación iluminada, y transmitir la luz IR o IR cercana (≥ 800 nm), la cual aumenta la temperatura de la habitación.

4.1. Vidrio.

Se realizaron estudios por medio de simulación en COMSOL Multiphysics® para comparar visualmente los espectros obtenidos en el programa con los espectros reportados en la bibliografía existente en el tema. Los sistemas Aire-Vidrio y Aire-Vidrio-Aire se utilizaron como referencia, la luz se hace incidir desde arriba perpendicularmente sobre el sistema analizado. Para ambos sistemas se obtiene una reflectancia menor al 10% (Figura 40 y 41). Estos resultados se encuentran en concordancia con la transmitancia de vidrio que es mayor al 90%, es decir, refleja menos de un 10% de la luz (Figura 42).

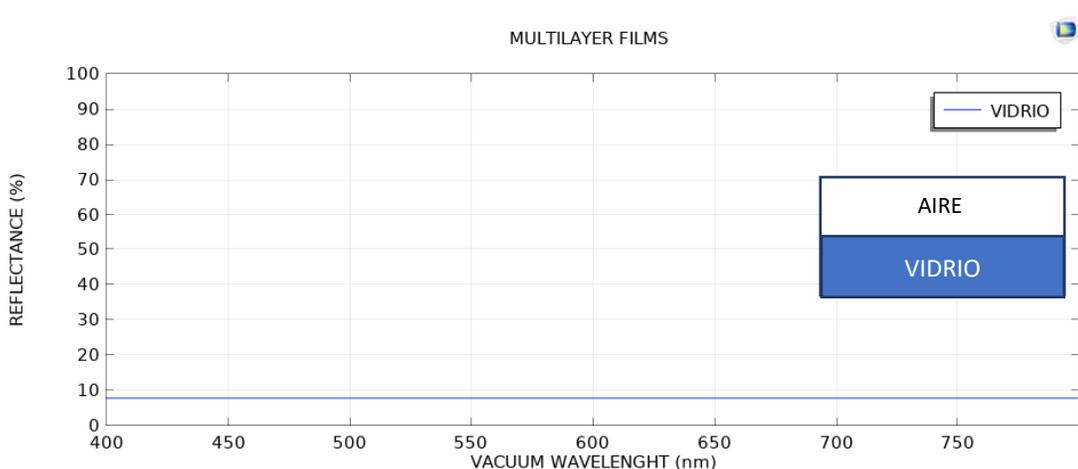


Figura 40 Espectro de reflectancia sistema Aire-Vidrio como blanco.

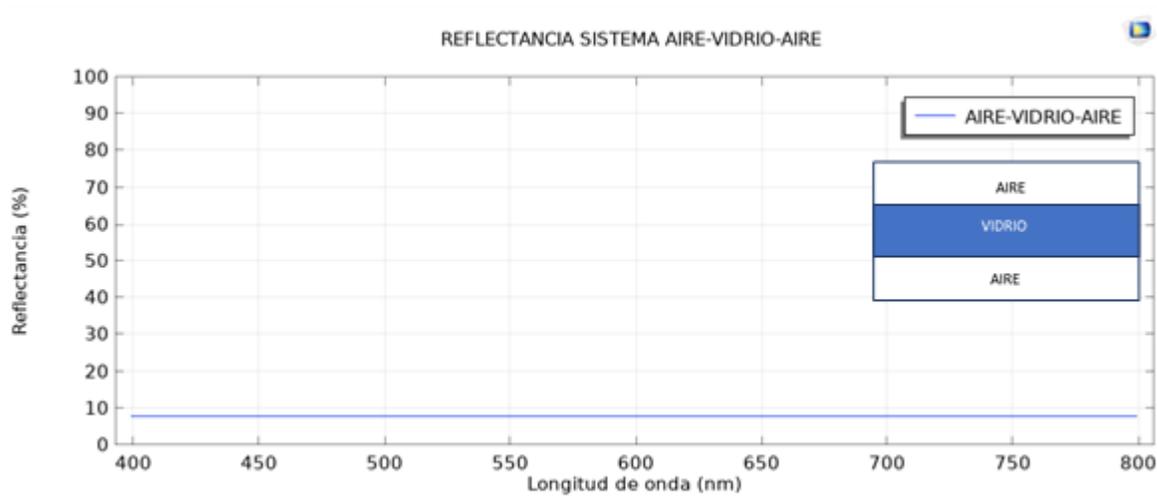


Figura 41 Espectro de reflectancia sistema Aire-Vidrio-Aire usado como blanco.

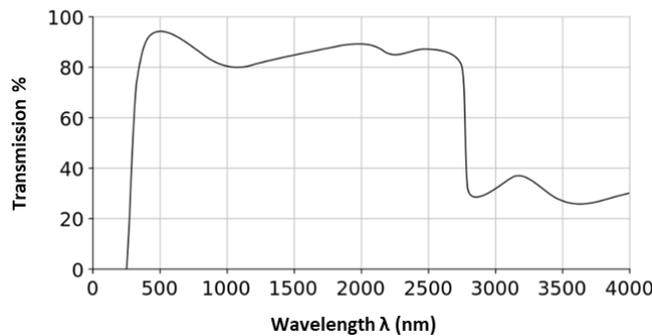


Figura 42 Espectro de transmitancia del vidrio tipo soda-lime [51].

4.2. Polianilina.

SISTEMA AIRE-POLIANILINA-VIDRIO

Los espectros de transmitancia y reflectancia para el sistema Aire-PANI-Vidrio se muestran en la Figura 43. Nótese, que estas dos magnitudes presentan un comportamiento contrario. Los máximos de reflectancia se obtienen por debajo de 350 nm y alrededor de 550 nm. El porcentaje de reflectancia en este caso (20%) es mayor que para el sistema Aire-Vidrio (10%), lo cual se asocia a la película de PANI depositada. El máximo de transmitancia (> 90%) se obtiene alrededor de 400 nm.

Estos resultados indican que la capacidad que tiene el material para reflejar o transmitir la luz va a estar determinada por la longitud con que se esté trabajando.

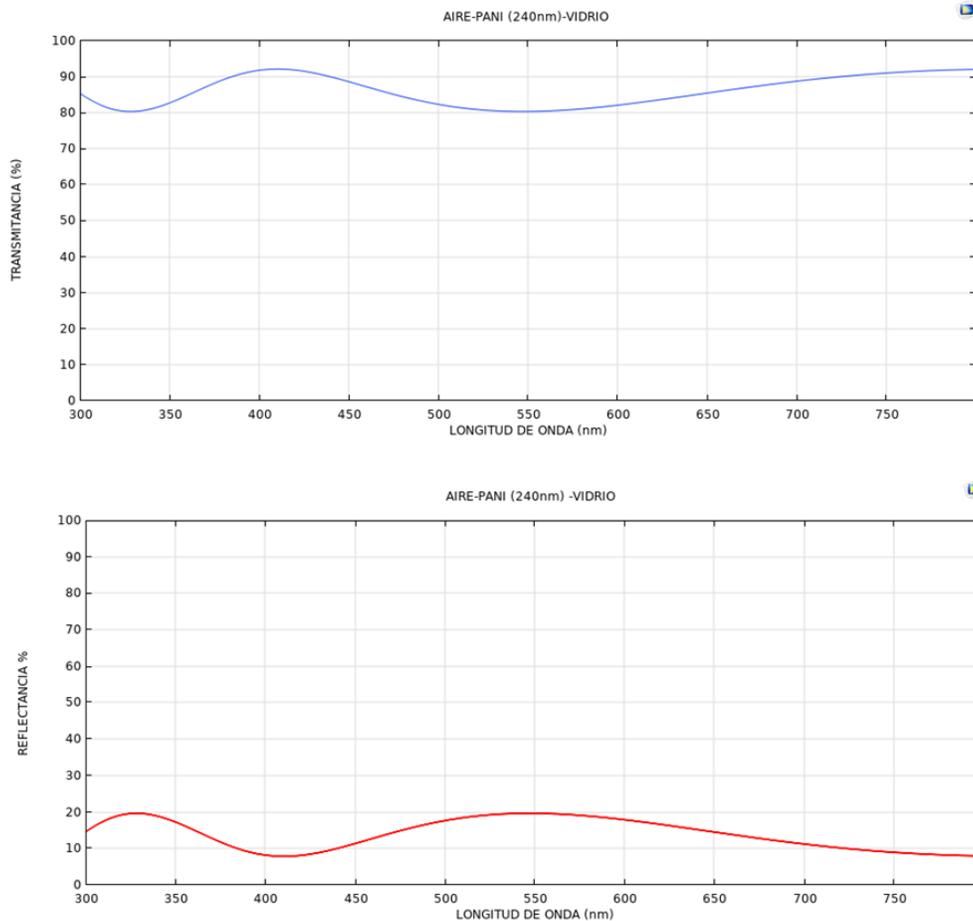


Figura 43 Espectros de Transmitancia y reflectancia para una película de PANI de 240 nm de espesor.

A continuación, se muestran resultados experimentales reportados en la literatura [52] y la comparación con nuestros resultados. En la Figura 44 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos experimentalmente para el sistema PANI/Vidrio a distintos voltajes aplicados. Se obtienen máximos entre 400-500 nm, lo cual está en concordancia con nuestros resultados. Se puede apreciar que la posición de la banda no es dependiente del voltaje aplicado. Sin embargo, el porcentaje de transmitancia si lo es. A mayores voltajes se obtienen menores valores de transmitancia. El mayor porcentaje de transmitancia (80%) se obtiene para potenciales negativos.

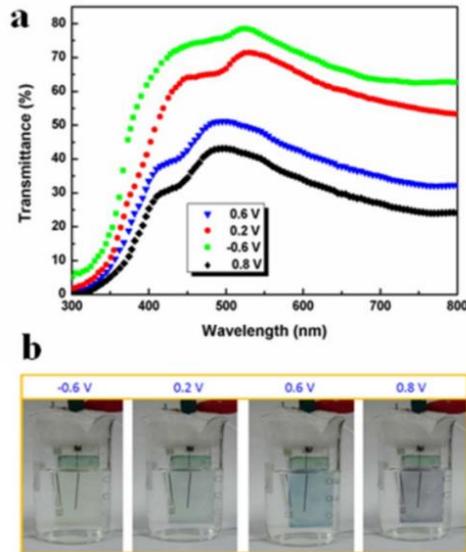


Figura 44 (a) Espectro de transmitancia de películas de PANI preparadas por ciclo potenciodinámico bajo diferentes voltajes, (b) Fotos digitales correspondientes a las películas de PANI a diferentes voltajes [52].

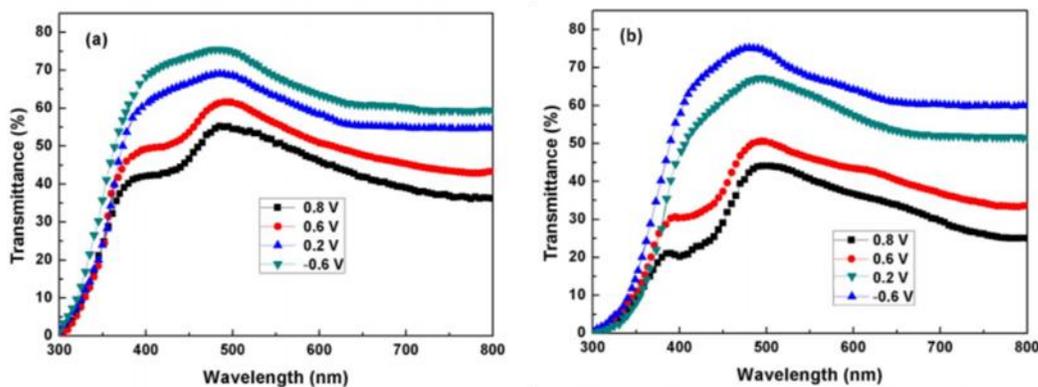


Figura 45 Espectro de transmitancia de películas de PANI bajo diferentes voltajes: (a) Películas de PANI preparadas por procedimiento potencioestático; (b) Películas de PANI preparadas por procedimiento galvanostático [52].

Por otra parte, Farag y colaboradores [53], realizaron un estudio en el que se analizó como varía la transmitancia y reflectancia de la luz cuando se varía el espesor del polímero depositado sobre el vidrio. Estos resultados muestran que mientras mayor sea el grosor del polímero, menor será la transmitancia y mayor la reflectancia. Los resultados para el sistema PANI/Vidrio con un espesor de 240 nm se encuentran en concordancia con los nuestros.

La comparación de nuestras simulaciones computacionales y los resultados experimentales, nos permiten validar el método utilizado.

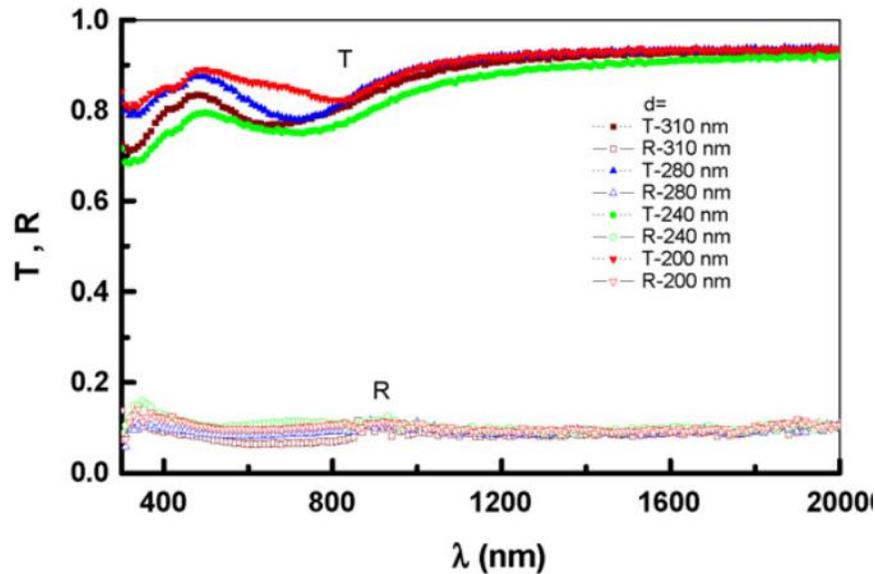


Figura 46 Espectros de transmitancia y reflectancia para películas de PANI de diferentes espesores[54].

4.3. TiO₂.

También se analizó la respuesta óptica del sistema TiO₂-Vidrio, sin influencia del polímero conductor PANI. Se estudió como varía la reflectancia (R) y transmitancia (T) en función del grosor de la película de óxido depositada. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Capa de TiO₂

La Figura 47 muestra los espectros de reflectancia y transmitancia para el sistema TiO₂-Vidrio (50 nm, TiO₂). Lo primero que se nota es que el óxido de titanio presenta una mayor capacidad de reflejar la luz visible que el PANI por sí solo. Ya que se obtienen un 70% de reflectancia entre 400-800 nm. Por otra parte, el mayor porcentaje de luz transmitida se encuentra en la región del UV. Las ventanas inteligentes deben tener la capacidad de reflejar la luz infrarroja que es la que calienta las habitaciones, y a su vez dejar pasar la luz visible para mantener la habitación iluminada. Con este espesor de óxido, aunque ciertamente se reflejan longitudes de ondas cercanas al IR, gran parte de la luz visible es reflejada.

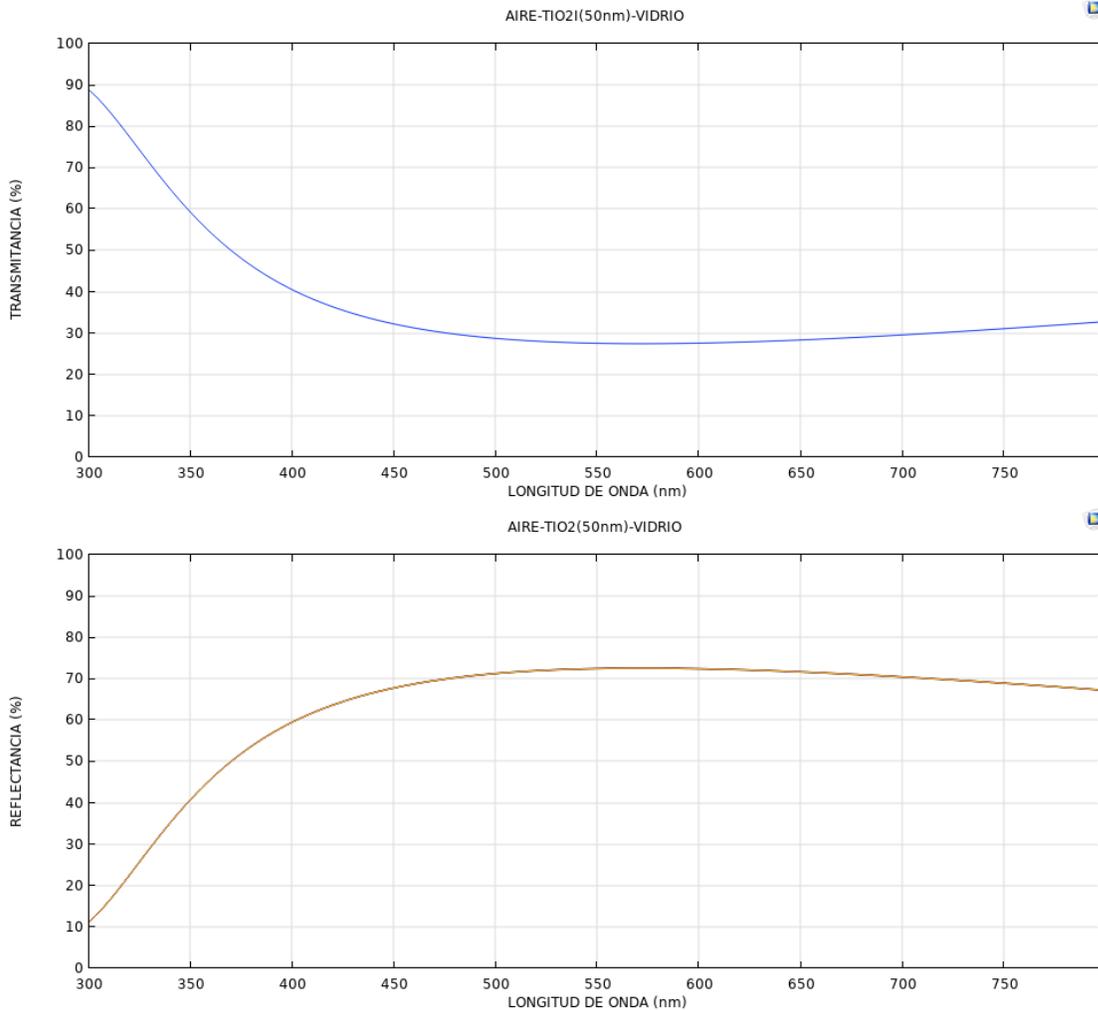


Figura 47 Espectros de reflectancia y transmitancia del TiO_2 a 50 nm de espesor de la película sobre vidrio.

Cuando el espesor de película de las nanopartículas de TiO_2 aumenta a 100 nm se aprecia un cambio significativo en los espectros de transmitancia y reflectancia. La respuesta de estas dos magnitudes ya no se mantiene constante a partir de 400 nm; sino que se ven máximos y mínimos de T y R en función de la longitud de onda. En este caso aparece un máximo de transmitancia de la luz entre 500 y 650 nm, estos resultados son convenientes en cuanto a iluminación. Sin embargo, la reflectancia en la región cercana al IR (800 nm) aunque continúa siendo un máximo disminuye en un 10 % con respecto a los resultados obtenidos para el TiO_2 de 50 nm de espesor.

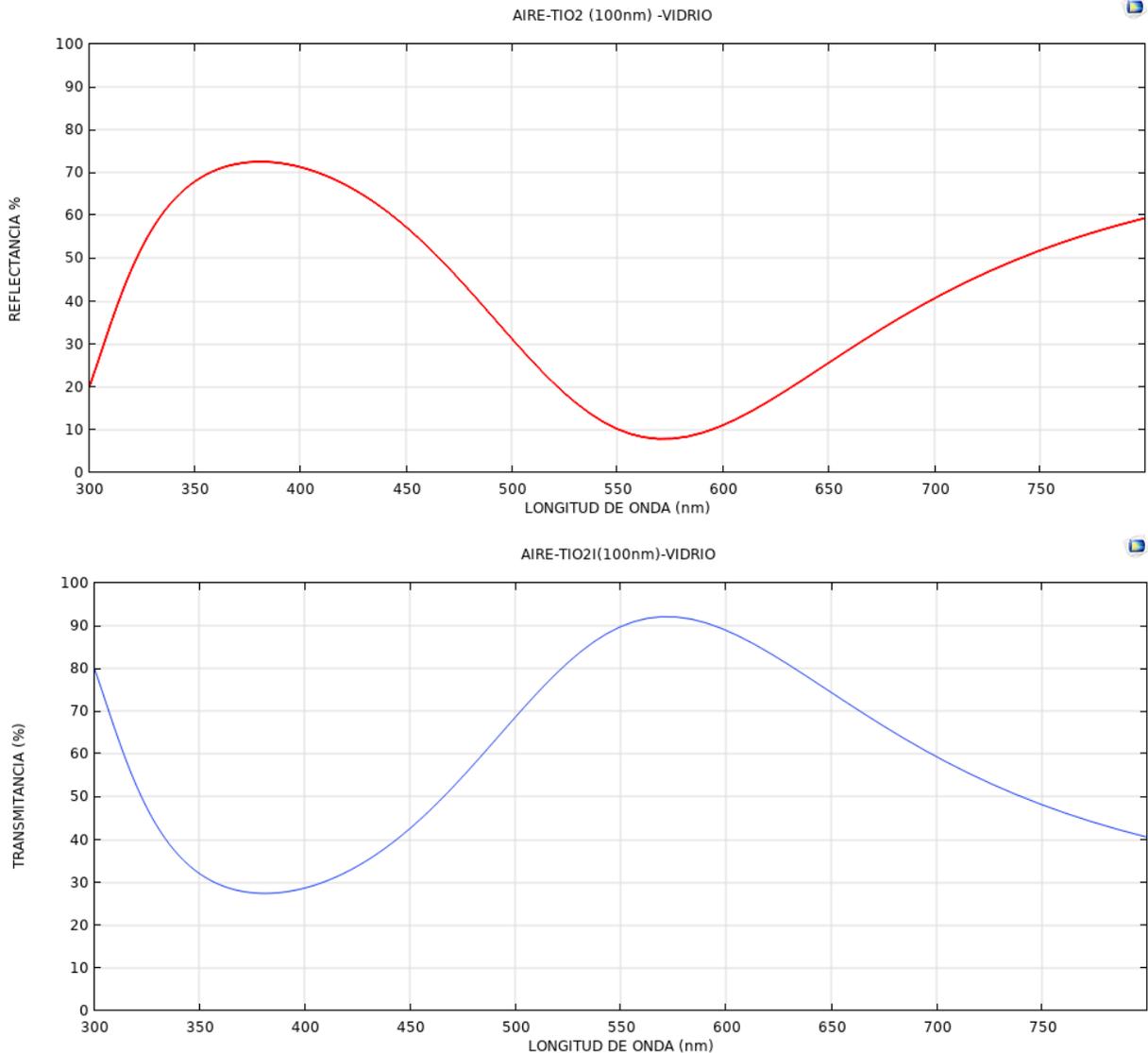


Figura 48 Espectros de reflectancia y transmitancia para películas de TiO_2 de 100 nm de espesor sobre vidrio.

Cuando el espesor de la película de óxido aumenta a 200 nm (Figura 49), se mantiene un comportamiento de máximos y mínimos similar al sistema TiO_2 -Vidrio (100 nm, TiO_2). En este caso se observan mínimos de reflectancia en 400 y 500 nm, mientras que se observan máximos de reflectancia (> 70 %) para longitudes de ondas menores a 350 nm (UV), 450 nm (Vis), 650-800 nm (cercano a IR). Por lo tanto, este espesor de TiO_2 permite el paso de luz visible y refleja la luz de menor frecuencia, resultados convenientes para el desarrollo de ventanas inteligentes. Además, también refleja una parte los rayos UV perjudiciales para el ser humano.

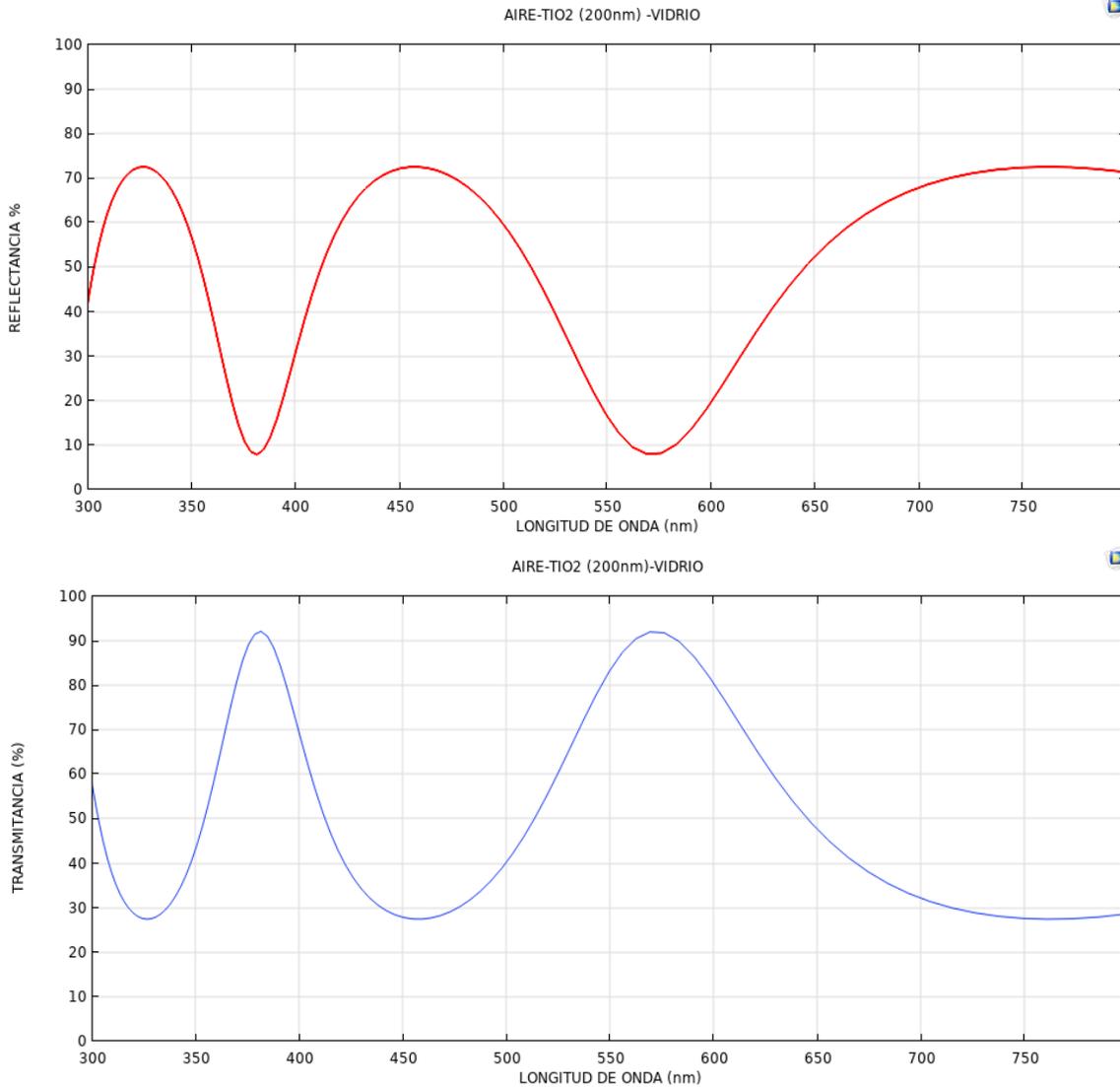


Figura 49 Espectros de Reflectancia y Transmitancia para películas de TiO_2 de 200 nm de espesor sobre vidrio.

Para 300 nm de TiO_2 (Figura 50), se aprecia un comportamiento similar al anterior. Es importante remarcar como de 100 a 300 nm el número de máximos y mínimos se ha incrementado. Esto coincide con lo reportado en la literatura, y es un comportamiento que se mantiene para longitudes de ondas mayores. Lo que nos indica que estos sistemas TiO_2 -Vidrio permitirán pasar (transmitir) determinadas frecuencias y reflejar otras. Esta tendencia se vuelve más selectiva a cada longitud de onda a medida que aumentamos el espesor del material.

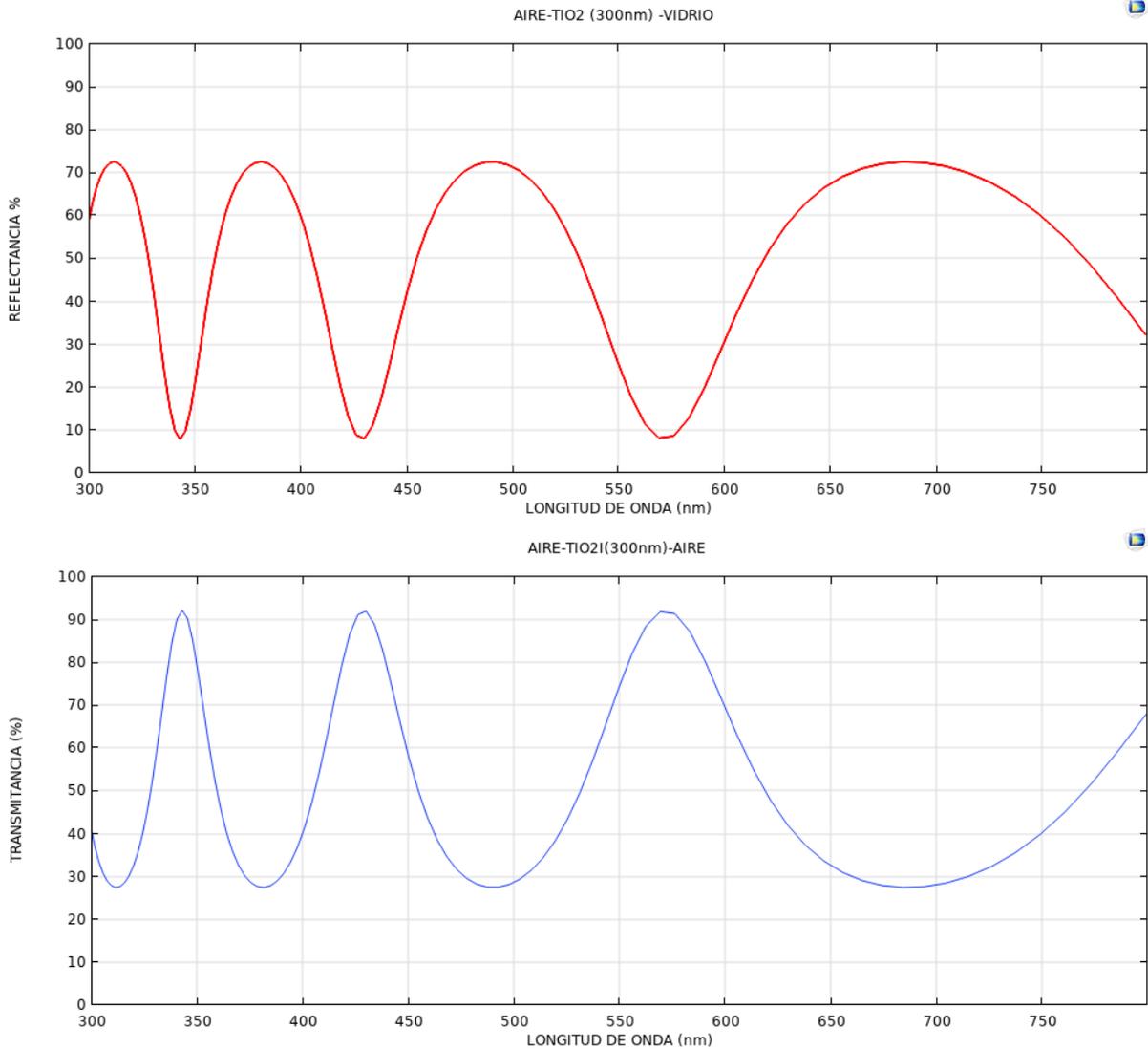


Figura 50 Espectros de Reflectancia y Transmitancia para películas de TiO_2 de 300 nm de espesor sobre vidrio.

4.4. PANI/ TiO_2

La respuesta óptica de los sistemas híbridos fue estudiada en función del parámetro de red, el diámetro de nanopartículas, y estableciendo una configuración determinada donde el grosor del polímero se mantiene fijo y se varía el grosor de las capas del óxido metálicos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Parámetro de la red cristalina del TiO₂.

En este primer estudio de los sistemas híbridos se analizó como varían los espectros de reflectancia para 10 sistemas multicapa que consta de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 capas en total dentro de las cuales se tiene el 50% de capas de PANi y 50% capas de TiO₂ alternadas. Cada una de las capas tiene un grosor de 0.373 nm, que coincide con el parámetro de red del TiO₂ en fase anastasa y con una estructura tetraédrica. En los Anexos se muestran los espectros de los sistemas con 20, 40, 60,70, 80 y 90 capas.

Para el primer sistema estudiado de 10 capas PANi/TiO₂, se tiene un grosor total de 3.73 nm. En este caso se aprecia que la reflectancia de la luz es mínima (10%), muy similar al valor de vidrio solo y este comportamiento se mantiene constante de 300 a 800 nm (Figura 51). Cuando se aumentan número de capas a 30 y el grosor total del sistema se incrementa a 11.19 nm, se aprecia un ligero incremento de la reflectancia (< 30%), para longitudes de onda menor a 600 nm (Figura 52). Para el tercer sistema estudiado (50 capas) donde el grosor total del 19.65 nm, se aprecia un incremento de la reflectancia (< 45%), a longitudes menores de 450 nm, que corresponde fundamentalmente con la luz UV (Figura 53). A longitudes de onda mayores se aprecia el mismo comportamiento que en los casos anteriores. Incluso en el sistema de 100 capas, donde el grosor total del sistema es 37.3 nm, la reflectancia máxima en la región cercana al IR es menor al 40 % (Figura 54). Nótese que en los 10 casos (incluidos en los Anexos), el comportamiento de la reflectancia es prácticamente constante, y aumenta ligeramente el valor de R en la primera región del espectro. Estos resultados permiten concluir que simular el grosor de las capas basándonos en el parámetro de red, no es lo más conveniente para proponer sistemas híbridos que puedan ser utilizados en ventanas inteligentes. Ya que hasta 100 capas de 0.373 nm de TiO₂/PANi, el sistema refleja fundamentalmente la luz visible y permite pasar la luz cercana al IR.

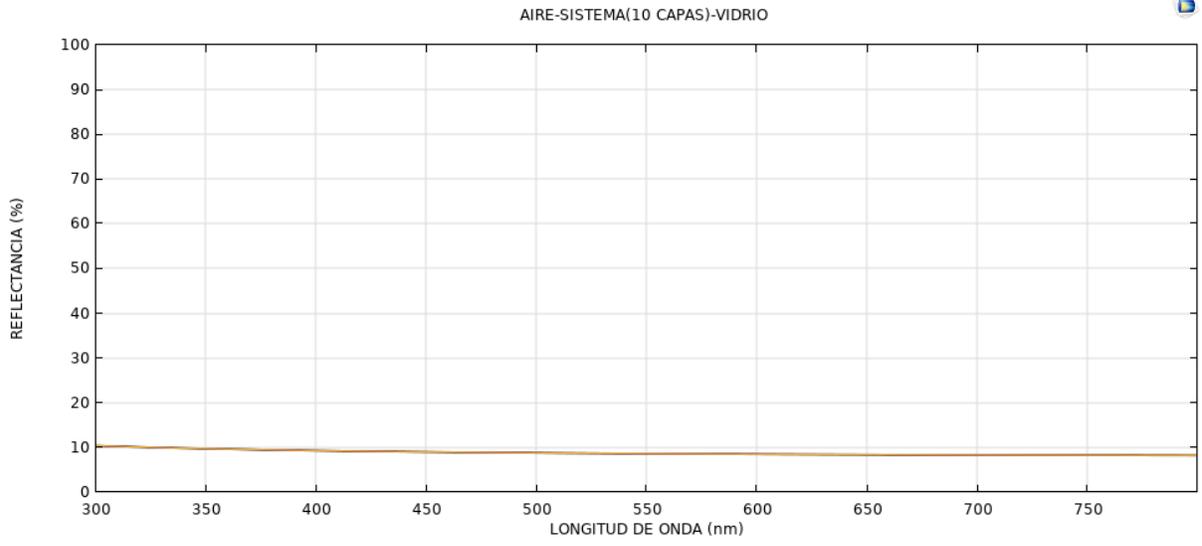


Figura 51 Espectro de Reflectancia del sistema de 10 capas alternadas 5 de PANI y 5 de TiO₂.

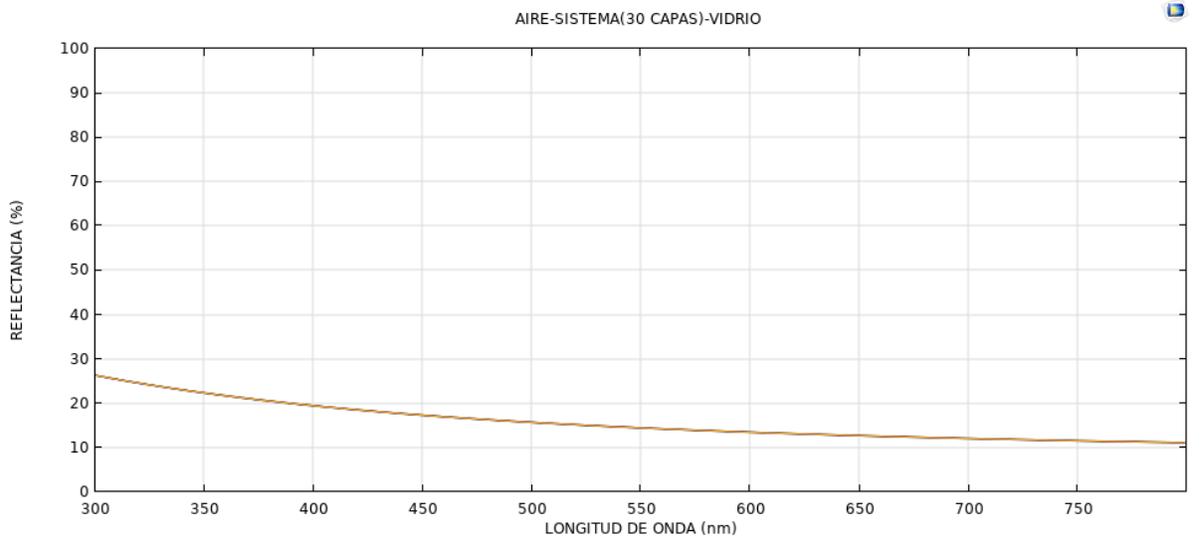


Figura 52 Espectro de Reflectancia del sistema de 30 capas alternadas 15 de PANI y 15 de TiO₂.

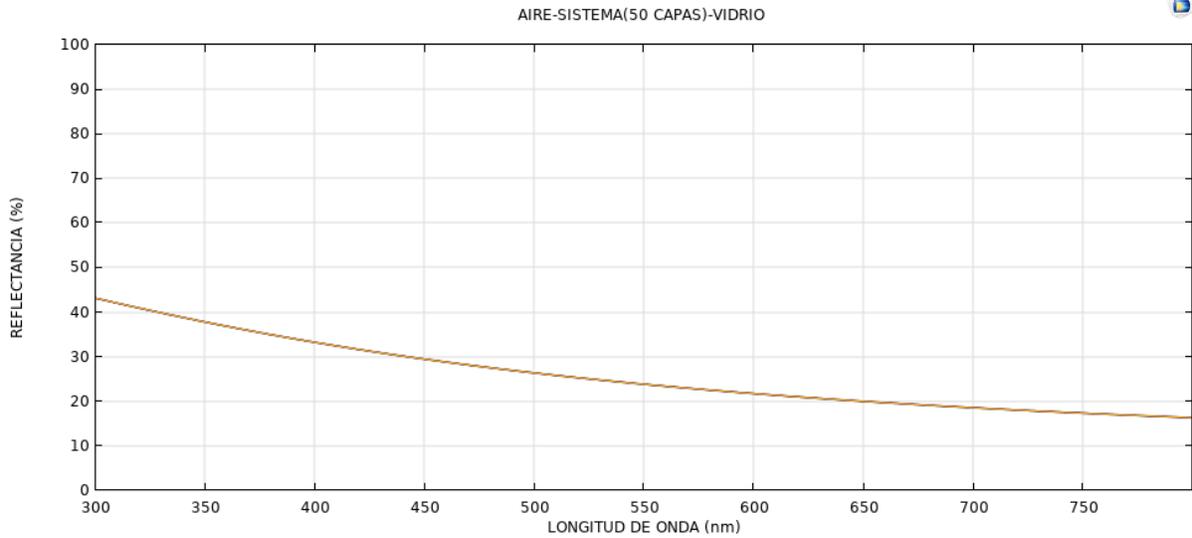


Figura 53 Espectro de Reflectancia del sistema de 50 capas alternadas 25 de PANI y 25 de TiO₂.

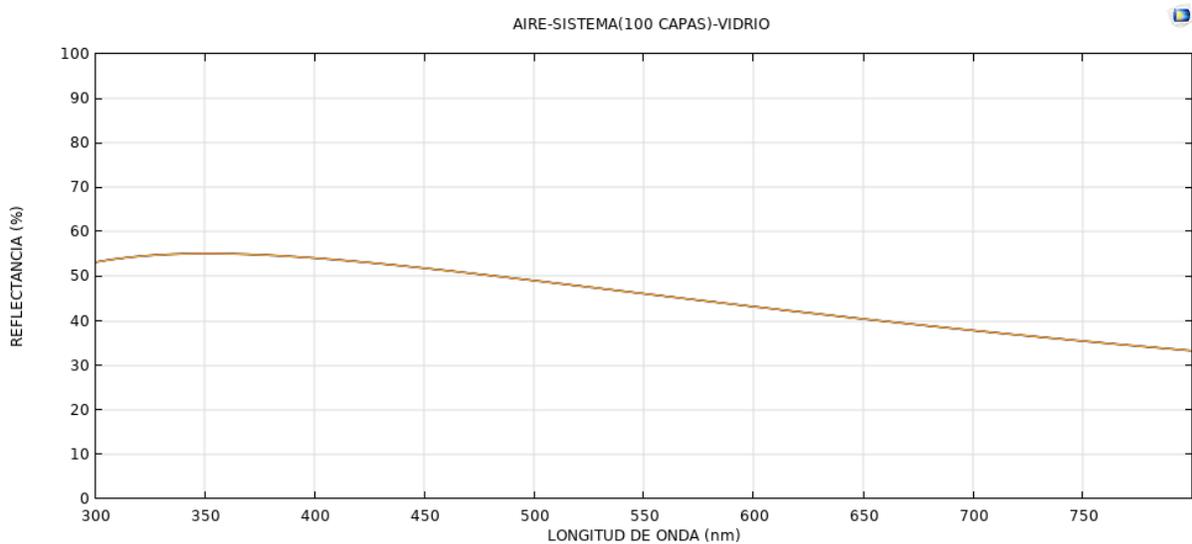


Figura 54 Espectro de Reflectancia del sistema de 100 capas alternadas 50 de PANI y 50 de TiO₂.

Diámetro de las nanopartículas TiO₂

También, se realizó un estudio en el cual se construyeron sistemas de capas alternadas PANI/TiO₂, donde cada una de las capas tiene un grosor de 43.3 nm. Este grosor coincide con el obtenido experimentalmente para nanopartículas sintetizadas por una síntesis verde o no contaminante (propuesta en el Capítulo 3). Se estudiaron 4 sistemas de 6, 10, 16 y 20 capas para los cuales se obtienen

recubrimientos con grosor total de 269 nm, 433 nm, 693 nm y 863 nm respectivamente.

Cuando se observan estos espectros (Figura 55-58) se aprecia una diferencia significativa con los espectros antes estudiados. Por primera vez se aprecia una amplia región del espectro donde la reflectancia es del 100 %. Este comportamiento es característico de *Recubrimientos de alta reflexión o Reflectores de Bragg*. Un Reflector de Bragg es una estructura formada por múltiples capas de materiales alternados con índice de refracción variable, lo que resulta en una variación periódica del índice de refracción efectivo en la guía. Cada límite de capa provoca un reflejo parcial de una onda óptica. Los muchos reflejos se combinan con interferencias constructivas y las capas actúan como un reflector de alta calidad. El rango de longitudes de onda que se reflejan se denomina banda de parada fotónica. Dentro de este rango de longitudes de onda, la luz está "prohibida" de propagarse en la estructura. Los Reflectores de Bragg son utilizados en fibras ópticas. Para nuestros sistemas el rango de parada fotónica va de aproximadamente de 350 a 500 nm. Por lo que, en este caso, una parte de la luz UV-Vis será reflejada en su totalidad.

También es importante destacar como a medida que aumenta el número de capas, las otras regiones del espectro donde no se observa la parada fotónica, van presentando un mayor número de máximos y mínimos (oscilatorio). Este comportamiento es similar al que se había observado para el TiO₂ cuando aumentaba el grosor de la lámina depositada.

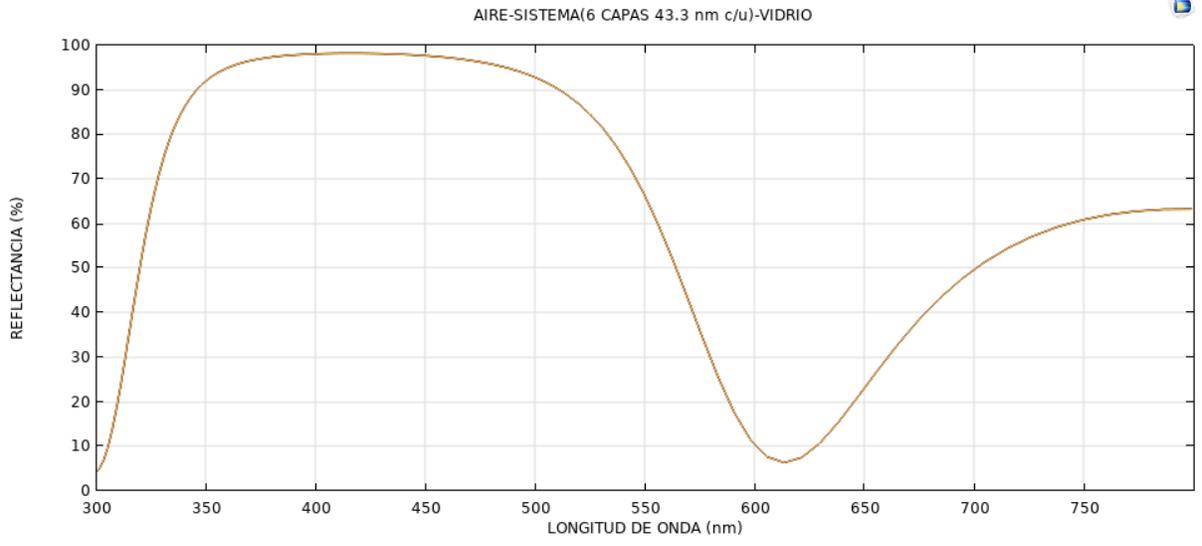


Figura 55 Espectro de Reflectancia del sistema de 6 capas alternadas de PANI y de TiO_2 .

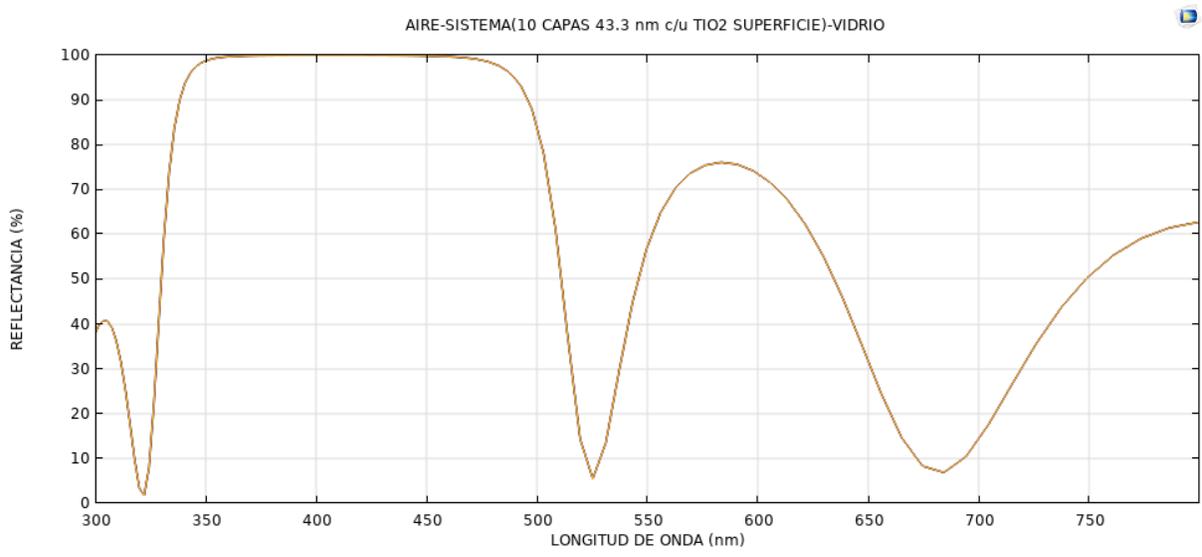


Figura 56 Espectro de Reflectancia del sistema de 10 capas alternadas de PANI y de TiO_2

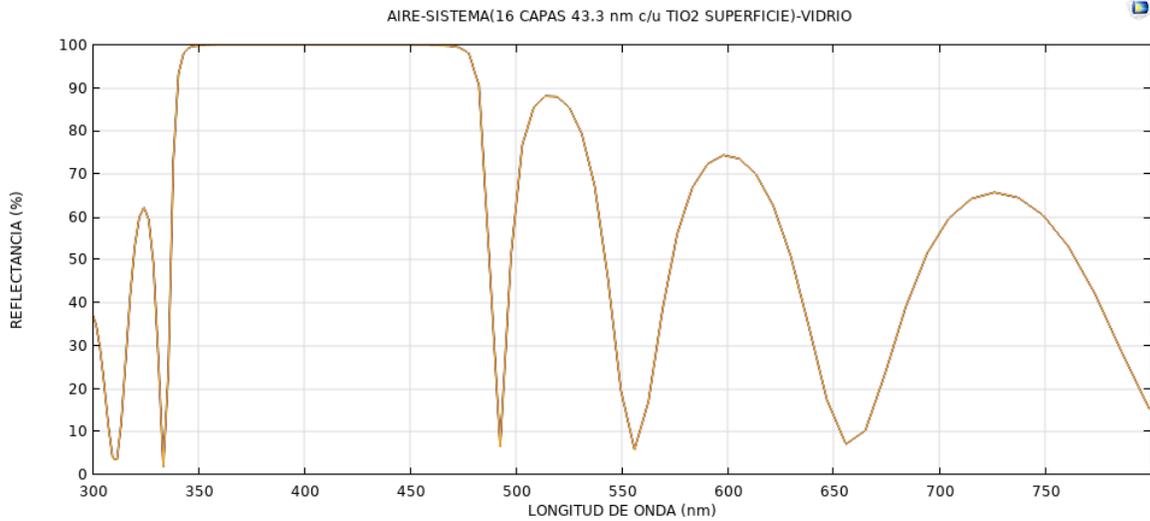


Figura 57 Espectro de Reflectancia del sistema de 16 capas alternadas de PANI y de TiO_2 .

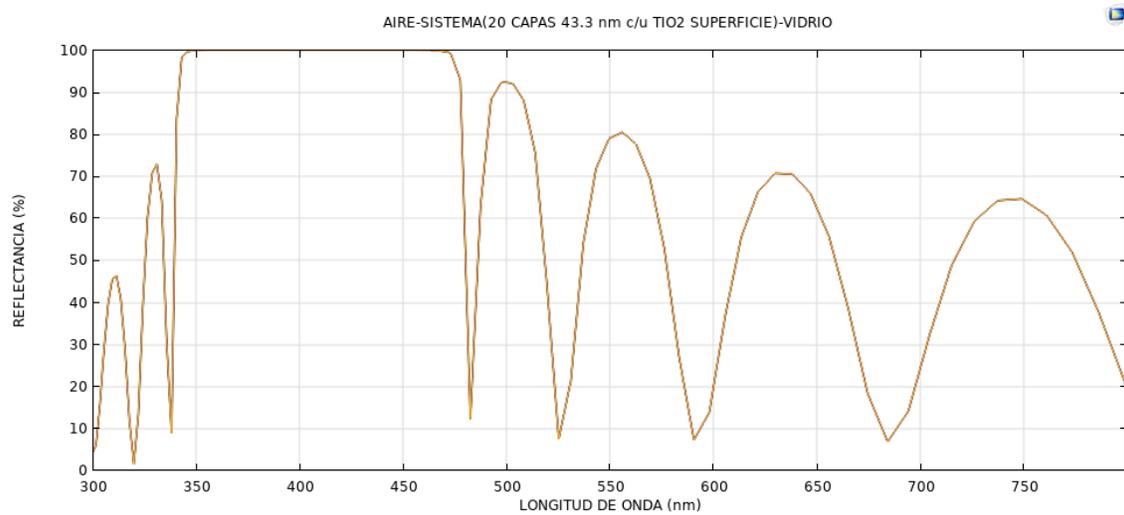


Figura 58 Espectro de Reflectancia del sistema de 20 capas alternadas de PANI y de TiO_2 .

Estos resultados son prometedores, ya que no solo encontramos sistemas con posibles aplicaciones en ventanas inteligentes sino también en otro tipo de aplicaciones.

Sistema Híbrido PANI/TiO₂

Finalmente, se estudió la respuesta óptica de un sistema de una sola capa PANI/TiO₂. En este estudio se mantuvo constante el grosor del polímero (240 nm), y se varió el grosor de la capa de TiO₂ desde 50 a 300 nm. Lo cual nos permite comparar la respuesta óptica del PANI solo y TiO₂ solo de los mismos grosores con el sistema híbrido. A continuación, se muestran los espectros de Reflectancia y Transmitancia entre 300-800 nm.

Los espectros de Reflectancia y Transmitancia muestran un comportamiento opuesto en todos los casos. Para el sistema donde el grosor de la lámina de TiO₂ es de 50 nm (Figura 59) se aprecia una transmitancia máxima (70%) de la luz a 350 nm, el otro máximo (40%) se observa en 550 nm. Los mínimos de transmitancia se observan en 450 nm y 700 nm, en ambos casos con un 30 % de esta magnitud. Lo que significa que en la región del Visible la luz transmitida disminuye en un 30-40 %, comparado con el UV.

Si comparamos estos resultados con los del TiO₂ solo (Figura 47), aunque el comportamiento es similar, se aprecia que en ese caso la transmitancia en el UV es mayor (90%), y después de 450 nm la transmitancia se mantiene constante (30%), sin que se aprecie el máximo que observamos en este caso. Lo que inicialmente nos indica que la presencia del polímero si influye en la respuesta óptica del sistema, y esta influencia es selectiva a una longitud de onda determinada.

Conforme aumenta el grosor de la capa de TiO₂ de 100 a 300 nm, aumentan las crestas de las gráficas. Tienen un comportamiento más ondulatorio. Este comportamiento es el mismo que se aprecia tanto para el TiO₂ solo, como para algunas regiones del espectro del sistema multicapa PANI/TiO₂, donde las capas tienen un grosor de 43 nm. Como ya se mencionó anteriormente este comportamiento es favorable para el desarrollo de ventanas inteligentes, ya que

permiten transmitir regiones de la luz visible y refleja regiones del IR, lo que favorece que exista una habitación iluminada con un menor calentamiento de esta.

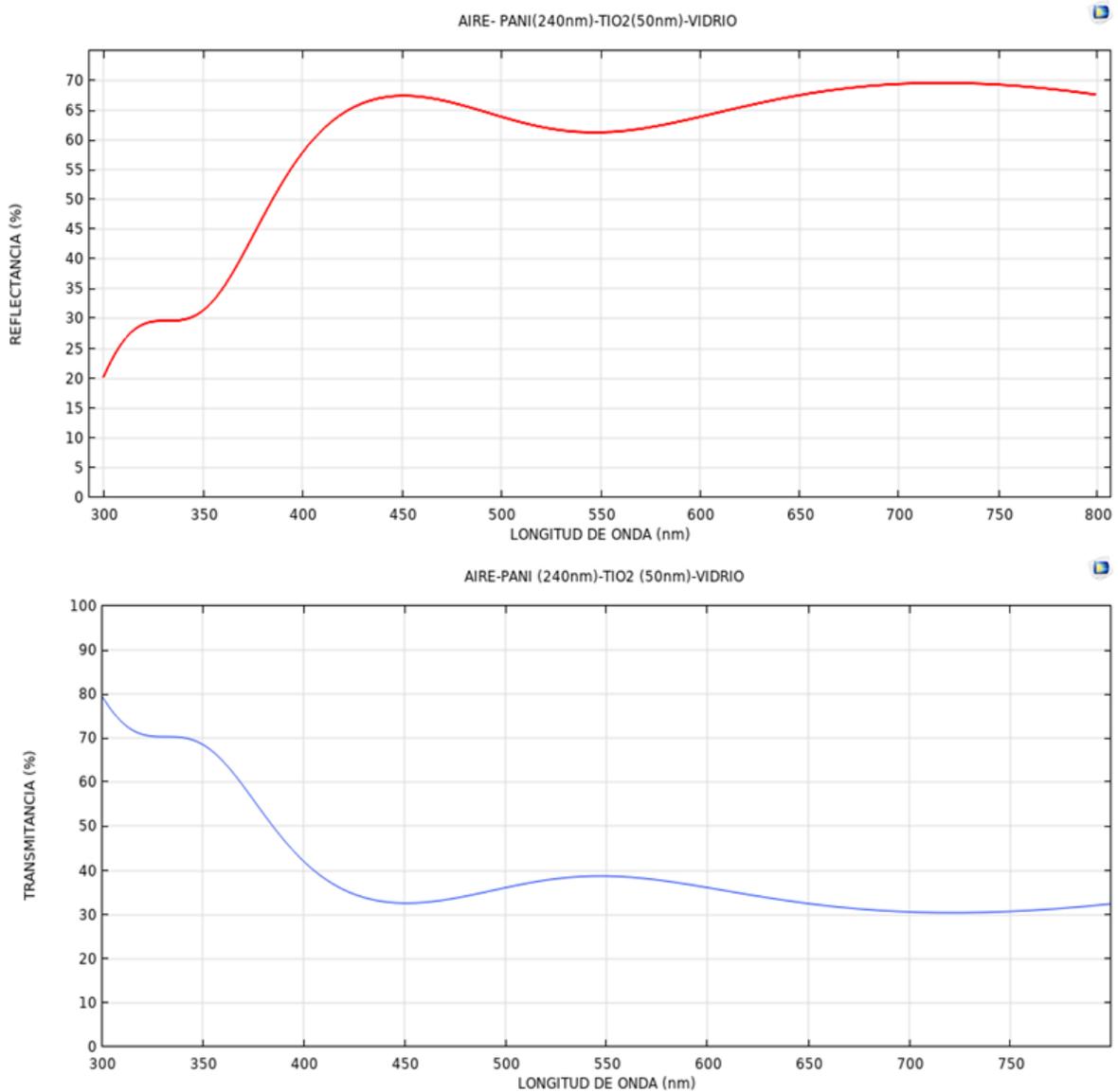


Figura 59 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO_2 de 50 nm

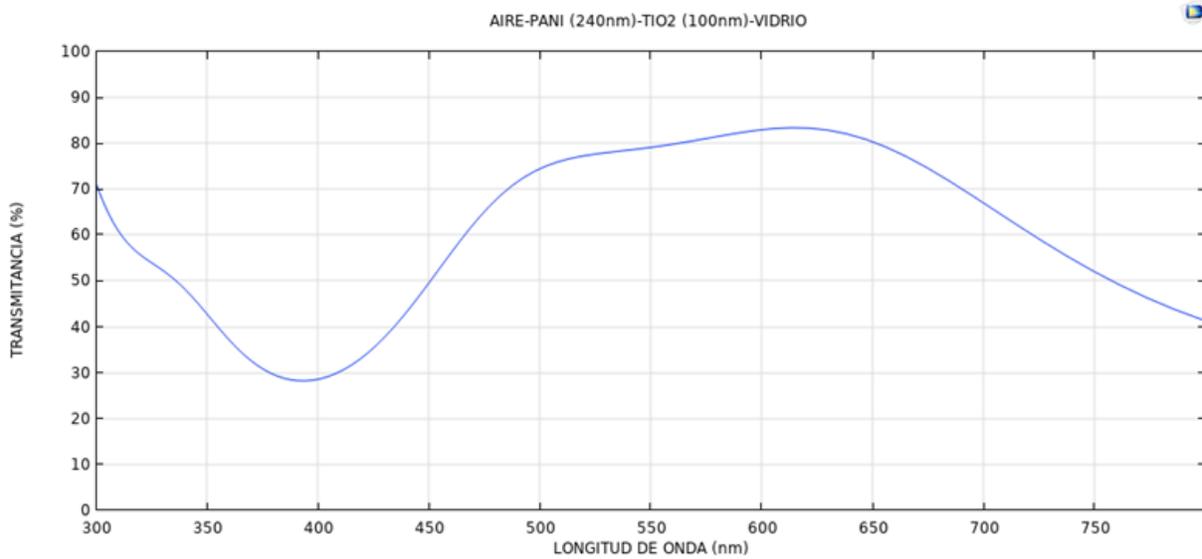
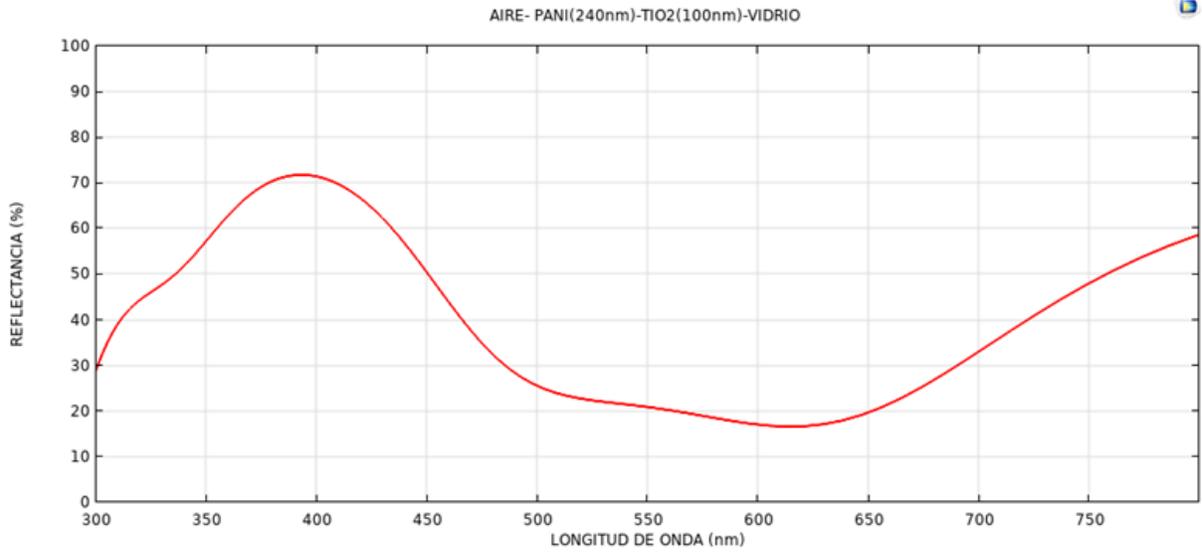


Figura 60 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO₂ de 100 nm.

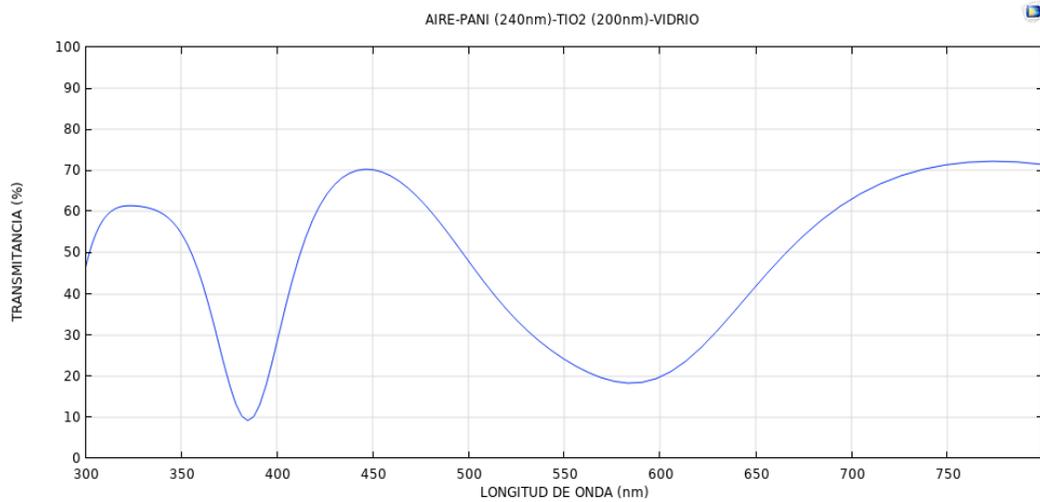


Figura 61 Espectro de Transmitancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO_2 de 200 nm

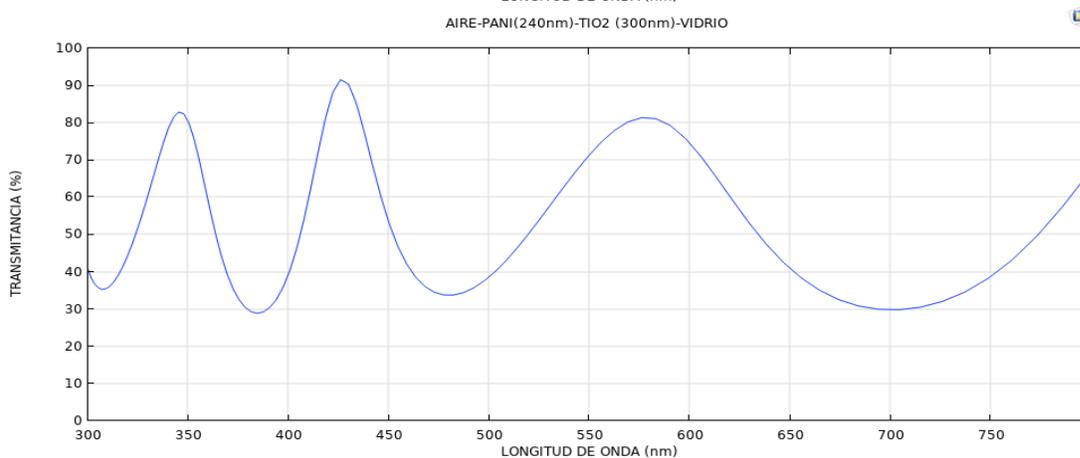
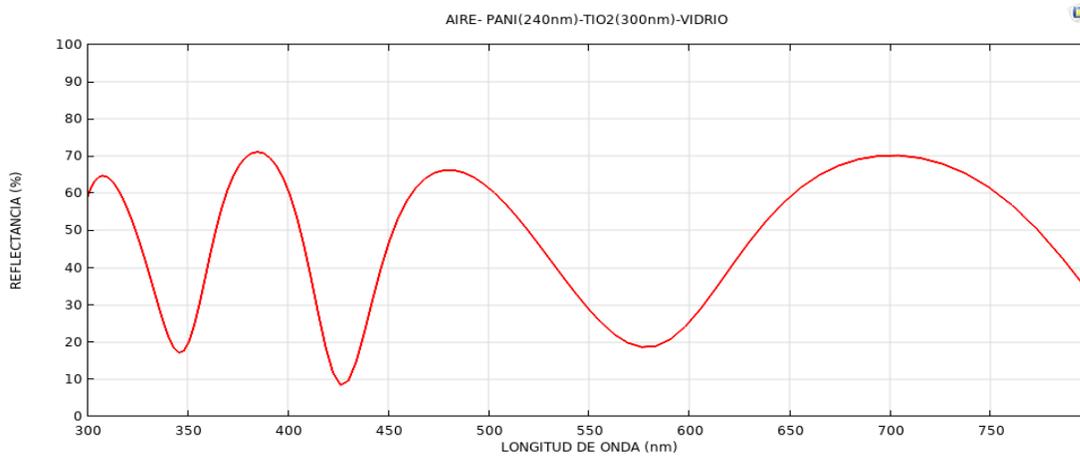


Figura 62 Espectros de Transmitancia y reflectancia del sistema de dos películas de PANI con 240 nm de grosor y encima una capa de TiO_2 de 300 nm

Los sistemas híbridos con espesor de 100 y 300 nm del TiO_2 (Figura 60 y 62), presentan espectros similares al del óxido metálico solo (Figura 48 y 50). Las bandas se encuentran en longitudes de onda similares y solo algunas de ellas disminuyen su porcentaje de la transmitancia del 90% al 70-80%. Sin embargo, el sistema híbrido con una capa de 200 nm de TiO_2 (Figura 61) si presenta diferencias con respecto a su análogo (Figura 49). El máximo de T que se aprecia en el TiO_2 a 375 nm es un mínimo en el sistema PANI/ TiO_2 (grosor 200 nm). Además, aparece un nuevo máximo de transmitancia a longitudes de ondas mayores de 750 nm que en el resto de los sistemas se aprecian como un mínimo o lo que es lo mismo, las longitudes de onda de esta región son reflejadas. Teniendo esto en consideración, se plantea que los sistemas PANI/ TiO_2 con NPs de grosor 100 y 300 nm son óptimos, de manera preliminar, para el desarrollo de ventanas inteligentes.

Interacciones entre las estructuras químicas de los componentes de las películas en la interfase.

En la siguiente figura se muestra la estructura química de la monocapa PANI/ TiO_2 y se propone que los sistemas pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno, aunque también se deben considerar interacciones tipo Van der Waals. Para validar esta predicción se propone a futuro estudiar distancias de enlaces, energías de enlace entre otros parámetros. Sin embargo, la interacción por puentes de hidrógeno es la más probable para este tipo de sistemas inorgánicos-orgánicos donde tenemos presencia de átomos de hidrógeno y oxígeno.

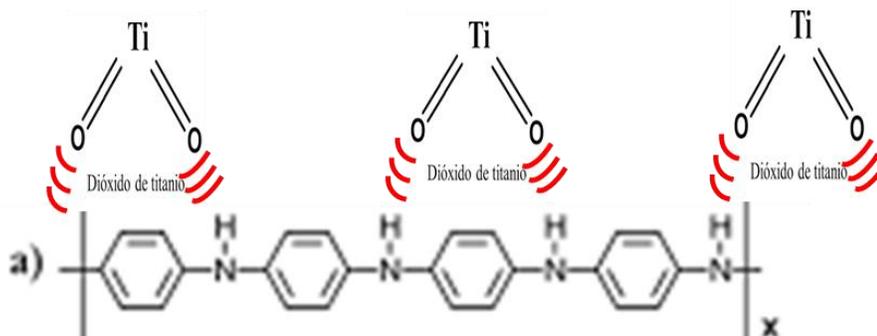


Figura 63 Interacción entre las moléculas del polímero PANI y el TiO_2 (puentes de hidrógeno).

Los estudios de transmitancia han permitido evaluar cuales son los materiales y las configuraciones más prometedoras para el desarrollo de ventanas inteligentes. Los sistemas de TiO_2 (200-300 nm TiO_2) y PANI/ TiO_2 (300 nm TiO_2) fueron los que presentaron mejores resultados, ya que son capaces de transmitir la luz visible y reflejar la luz IR cercana, en algunos casos incluso son capaces de reflejar la UV perjudicial para la salud humana. Además, se obtuvo que los sistemas PANI/ TiO_2 con 16 y 20 capas de TiO_2 (espesor de cada capa 43 nm) se comportan como reflectores de Bragg con una parada fotónica entre 350 – 470 nm, lo que los convertiría en una buena opción para el desarrollo de otro tipo de aplicaciones como recubrimientos en espejos, láser diodos, gafas de cristal antirreflejantes, fibras ópticas, entre otros.

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

- ESTUDIO 1 BLANCOS: El método utilizado se validó al comparar la respuesta óptica de los blancos calculados con los resultados experimentales de los mismos sistemas en la literatura. Concluyendo que el método utilizado funcionaba bien para realizar las pruebas posteriores con el material híbrido.
- ESTUDIO 2 PARÁMETRO DE RED DEL TiO_2 : Los espectros de transmitancia y reflectancia en función del parámetro de red no mostraron cambios significativos, por lo que el uso de este parámetro para estudiar la respuesta óptica de los materiales no se considera conveniente.
- ESTUDIO 3 DIÁMETRO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 OBTENIDAS EN LA SÍNTESIS VERDE (43.3 nm): Los sistemas PANI/ TiO_2 con 16 y 20 capas de TiO_2 (espesor de cada capa 43 nm), pueden utilizarse como películas de alta reflexión, ya que se comportan como reflectores de Bragg, con una parada fotónica entre 350 – 470 nm.
- ESTUDIO 4 SISTEMA BICAPA CON ESPESOR FIJO DE PANI Y VARIABLE DE TiO_2 : El sistema PANI/ TiO_2 con un espesor de la película de óxido de 300 nm mostró los resultados más prometedores para el desarrollo de ventanas inteligentes. Ya que transmite parte de la luz visible (400-450 nm y 530-650 nm), lo que permite las habitaciones se mantengan iluminadas y transmiten la luz IR (> 700 nm), que es la que calienta las habitaciones, lo que disminuiría los costos de refrigeración.

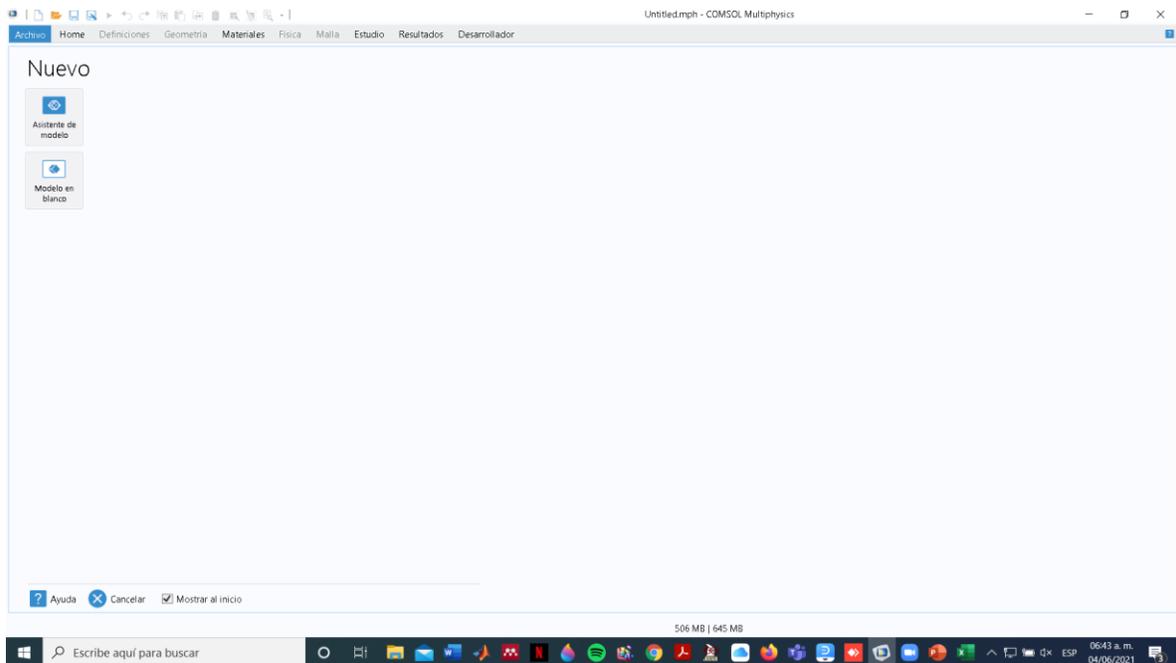
ANEXOS

Proceso de simulación en COMSOL.

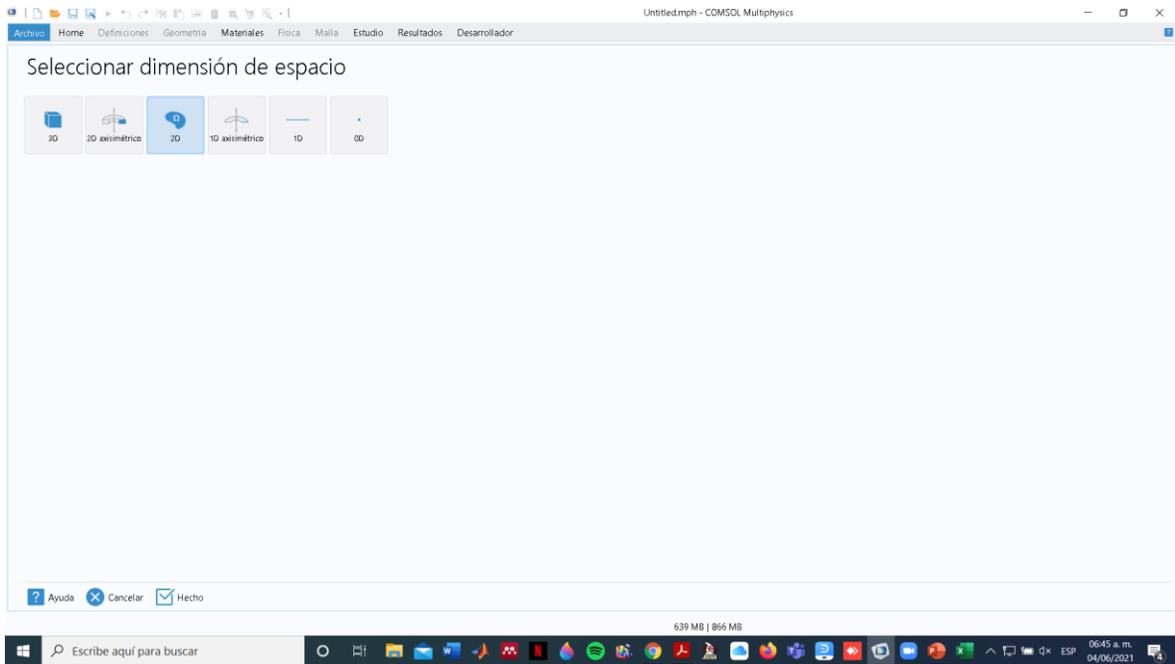
En esta sección hablaremos acerca de la simulación realizada en COMSOL en cuanto al procedimiento general para la carga de datos para realizar un estudio.

Descripción del proceso

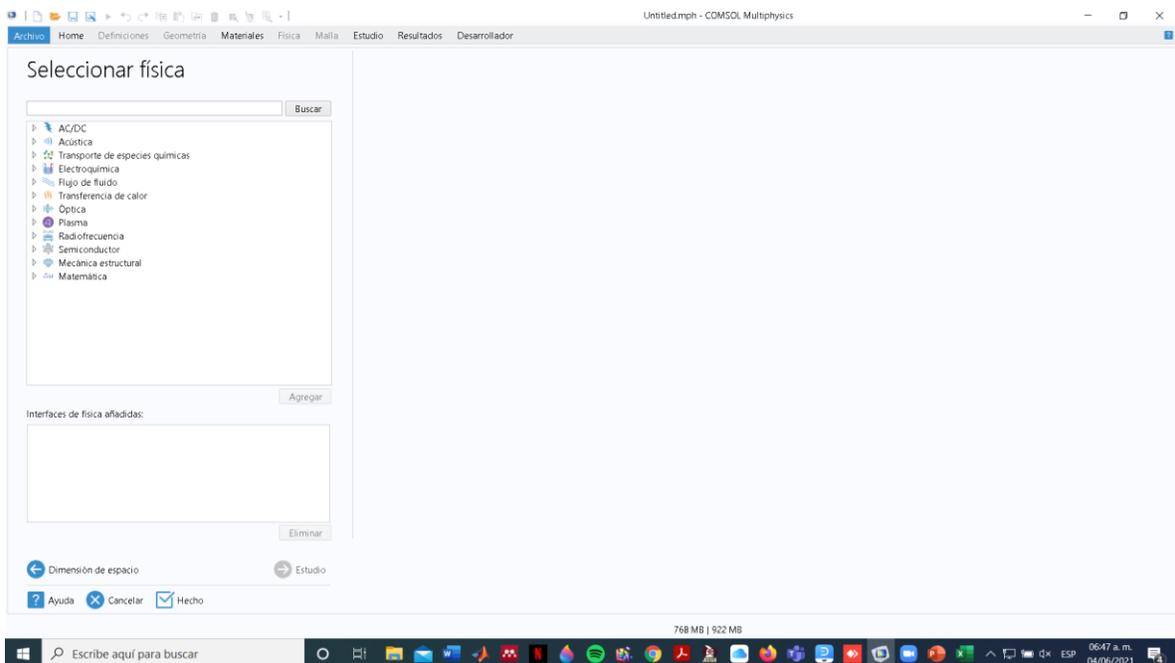
1.- Esta es la interfase inicial del programa donde tenemos dos opciones de elegir si se hace un modelo en blanco o se ocupa el asistente del modelo. Para el interés del estudio seleccionaremos asistente del modelo.



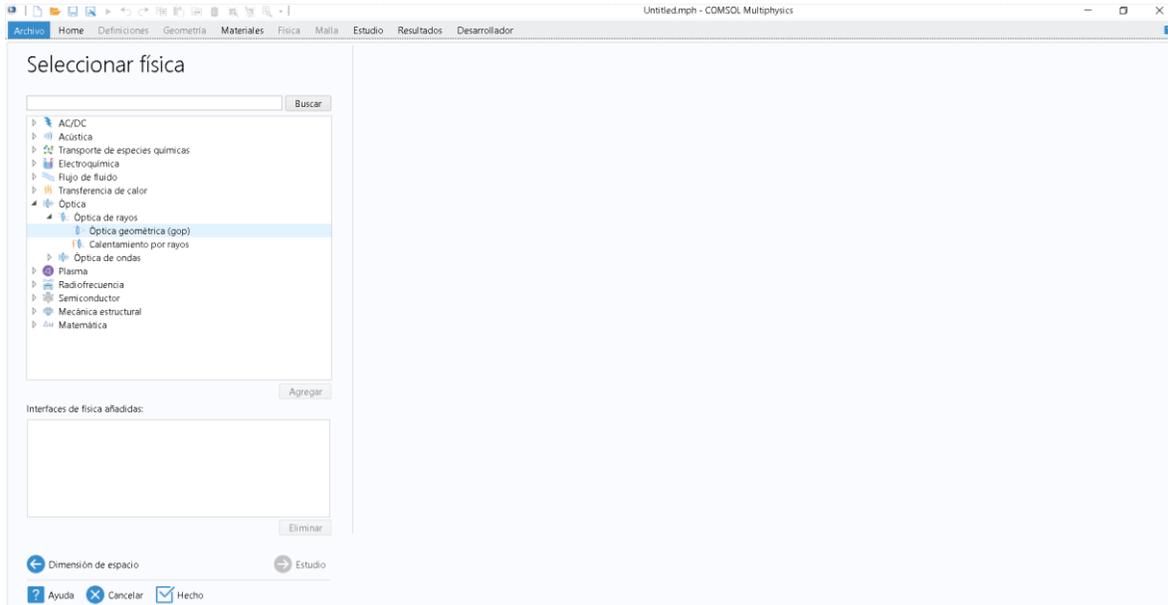
2.- Aquí se selecciona la dimensión del espacio del modelo, en base al estudio se puede elegir entre estas 6 opciones que se muestran en la figura.



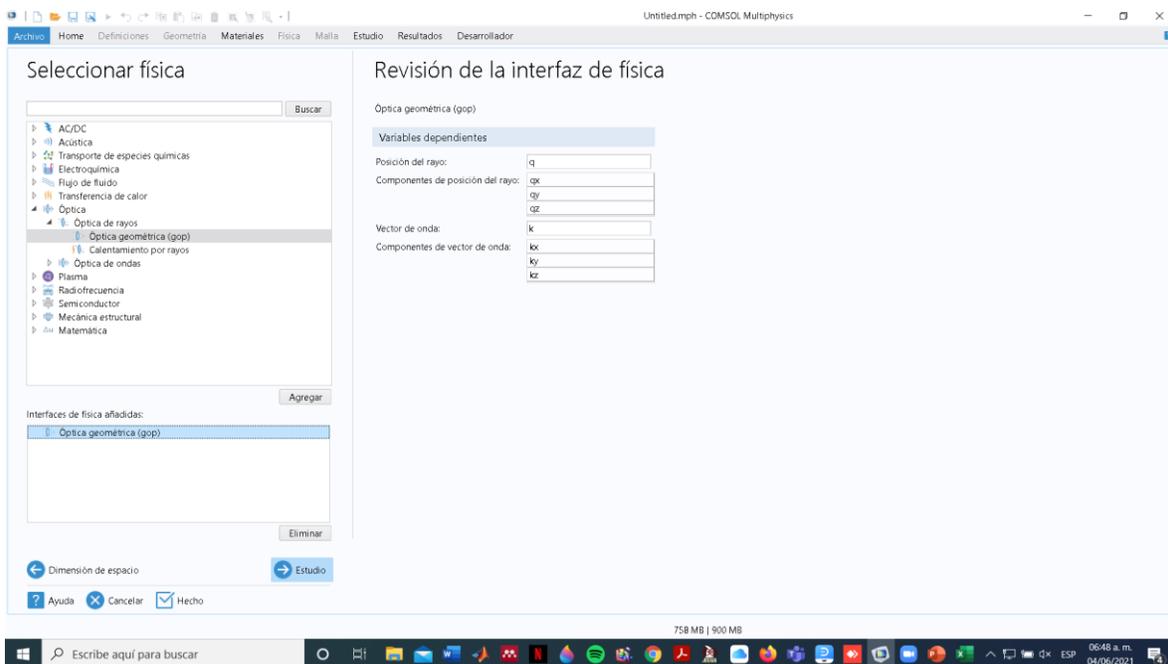
3.- En la siguiente interfaz se selecciona la física a ocupar en el estudio de interés que en este caso es óptica.



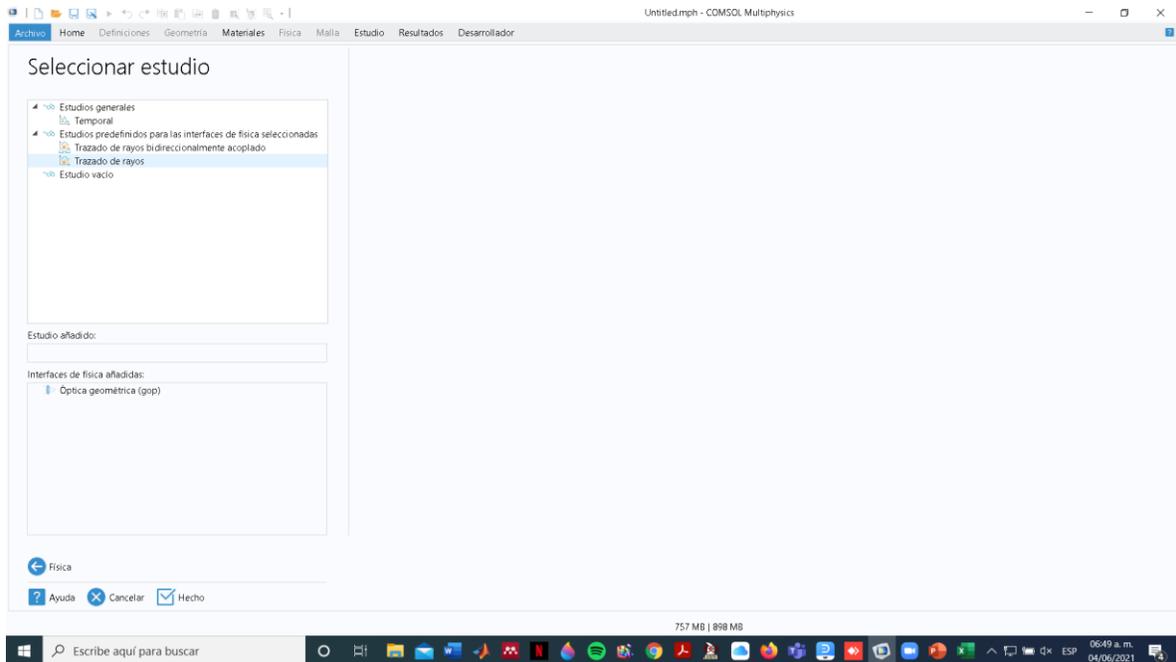
4.- Después de seleccionar la opción de óptica se despliegan dos opciones la primera óptica geométrica y calentamiento por rayos y seleccionamos óptica geométrica.



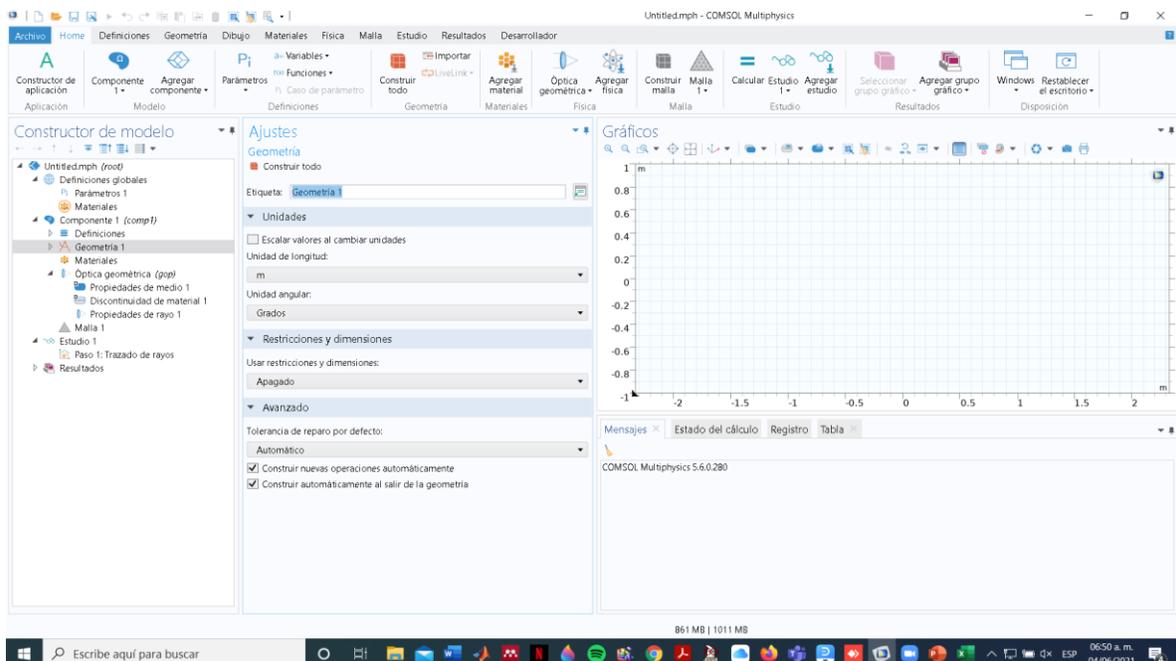
6. Al seleccionar la óptica geométrica nos dan las variables que se ocuparán. Seleccionamos estudio.



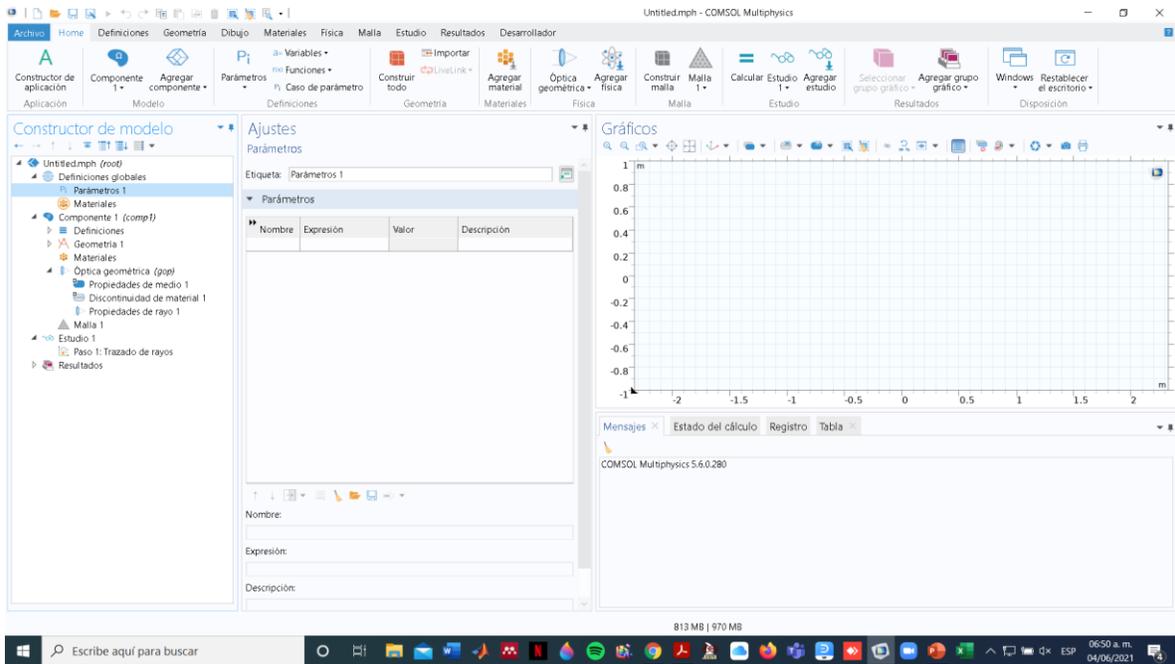
7. Posteriormente se selecciona el trazado de rayos. Y así accedemos al estudio para comenzar con la simulación.



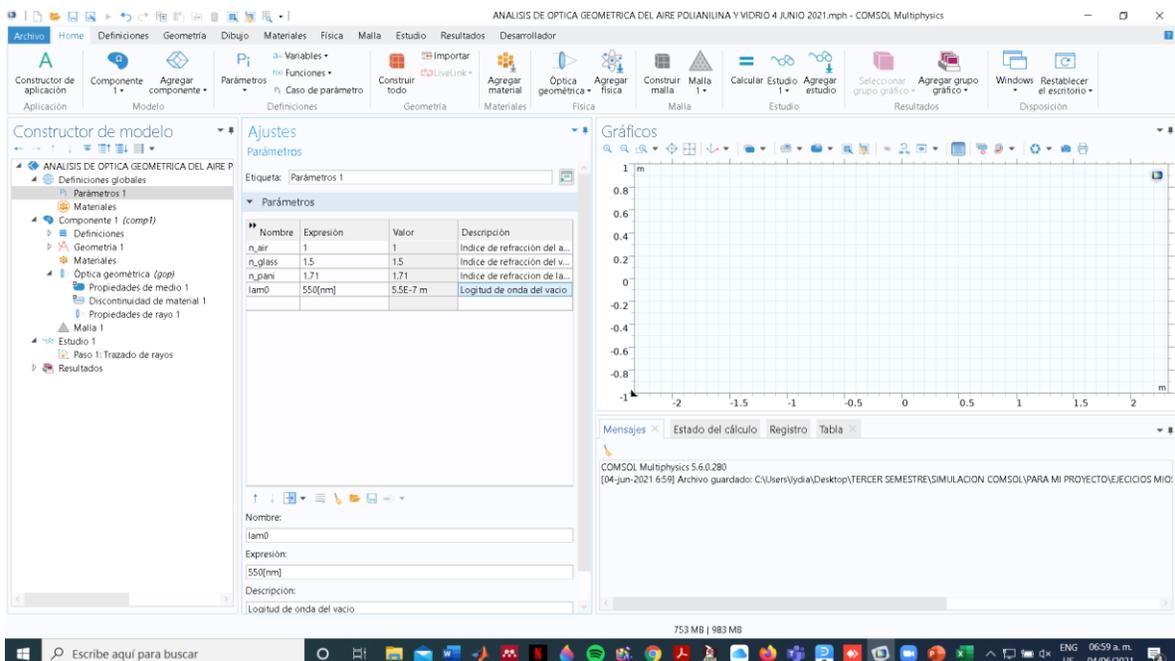
8. Se comienza revisando todos los parámetros e información requeridos para la simulación.



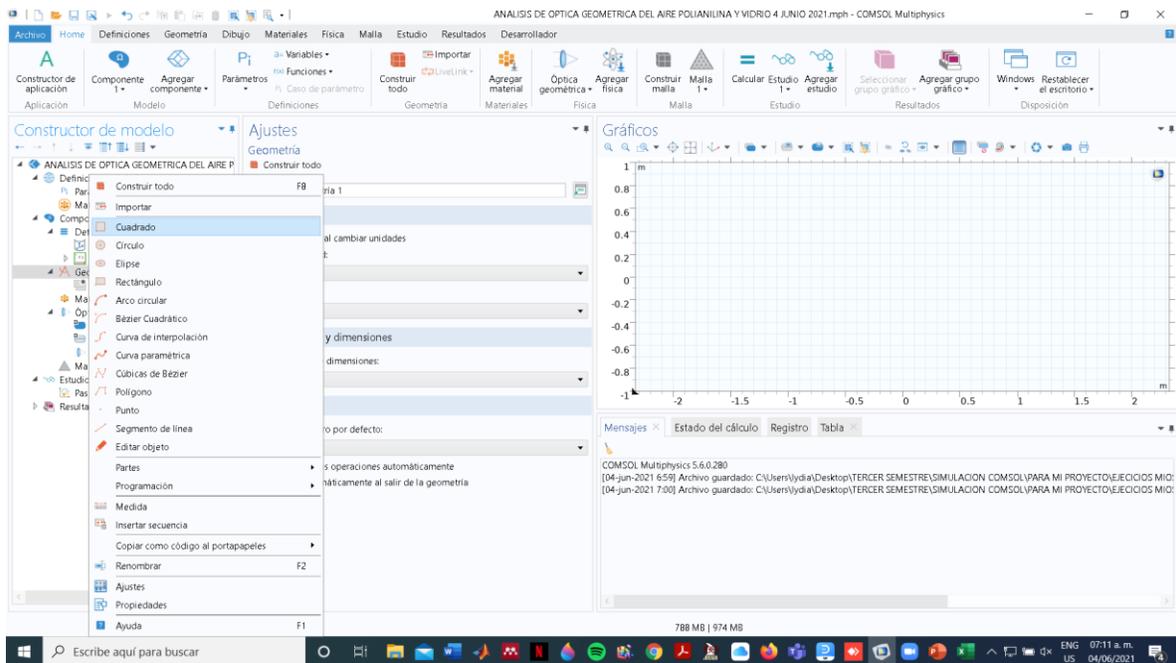
9. Se posiciona el usuario en la sección de parámetros.



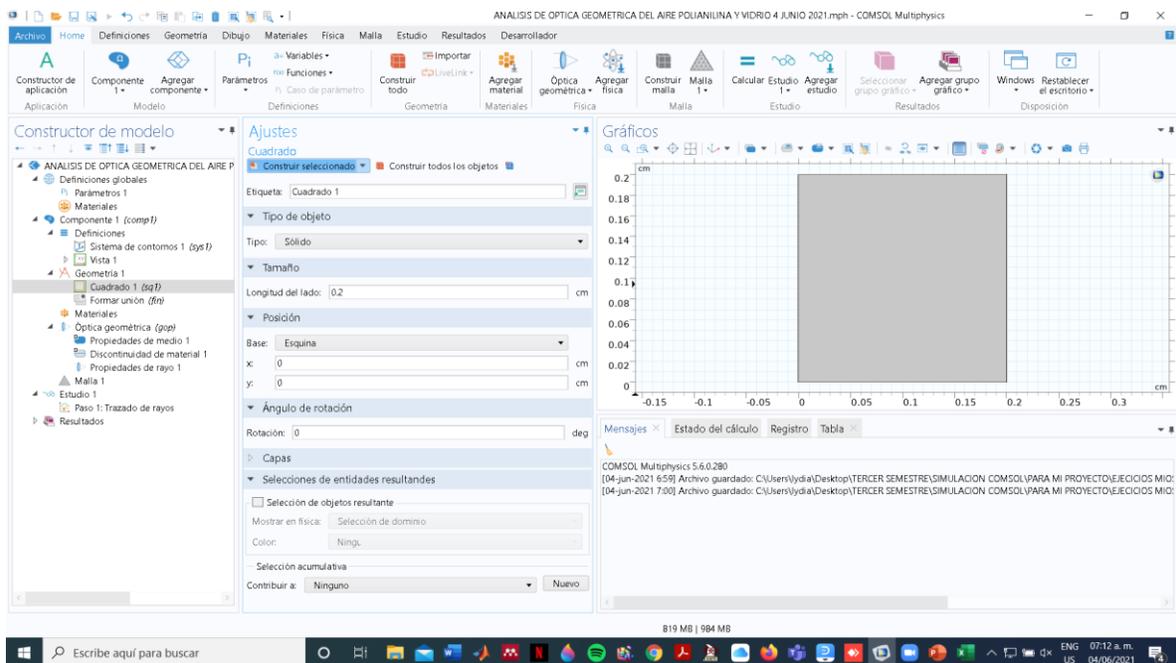
10. Se introducen los parámetros que se ocupan para el estudio en particular. Que para mi estudio son los que se muestran en esta captura.



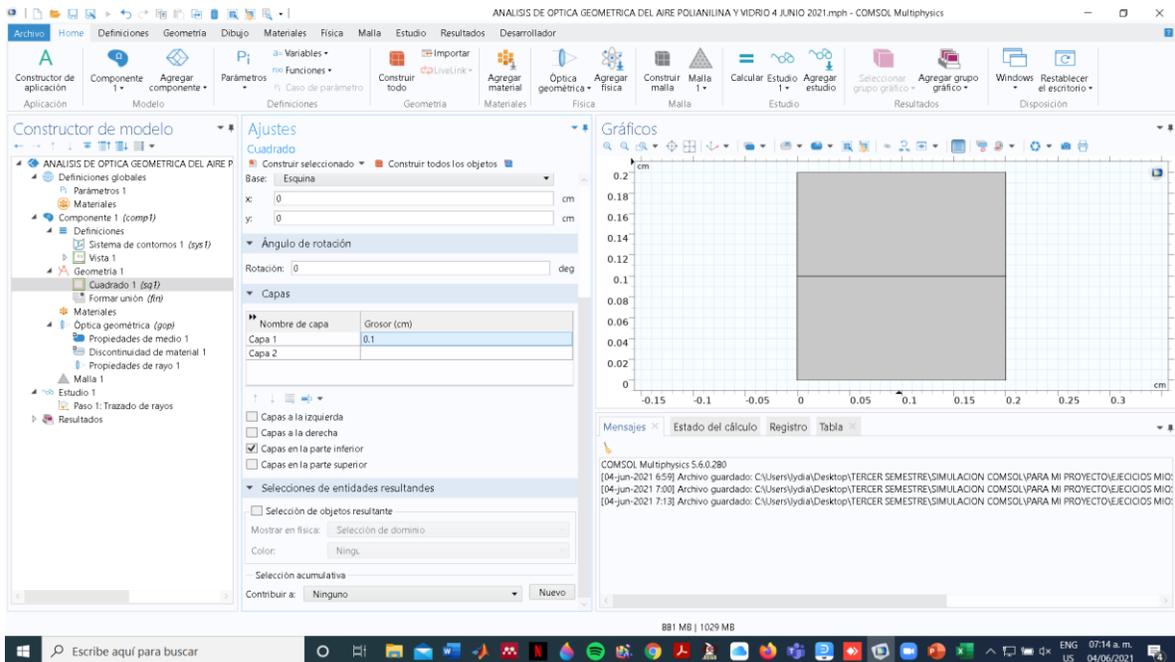
10. Se procede a dibujar la geometría con la cual se trabajará en el estudio.



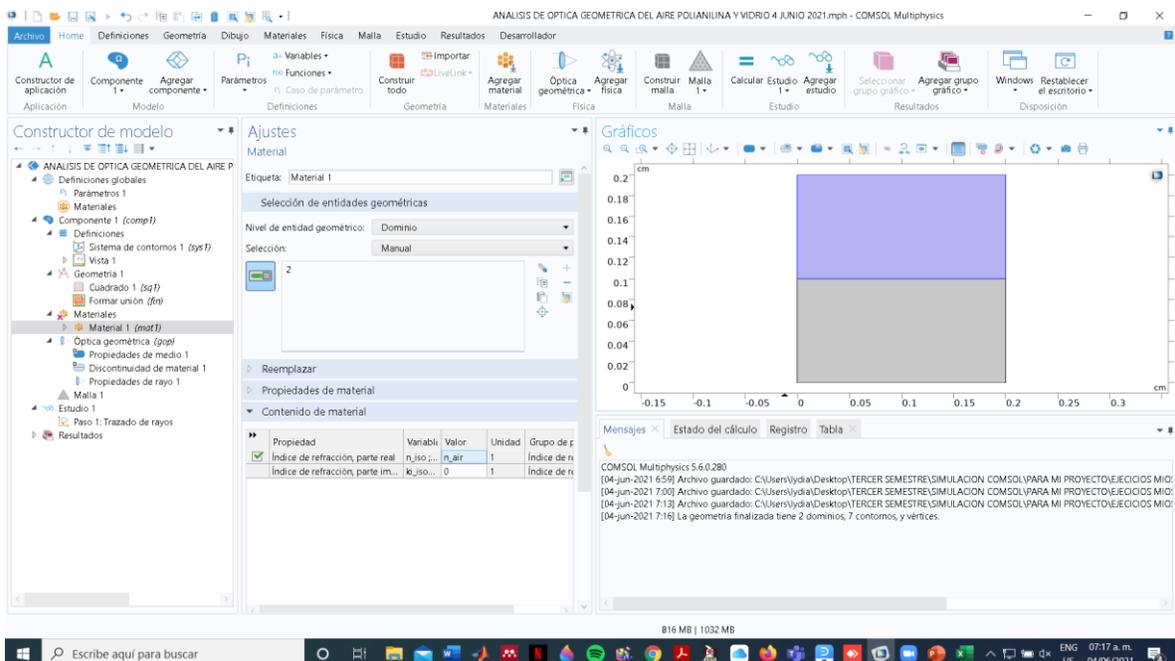
11. Se introducen las dimensiones para el objeto de estudio. En este caso 0.2 cm por lado.



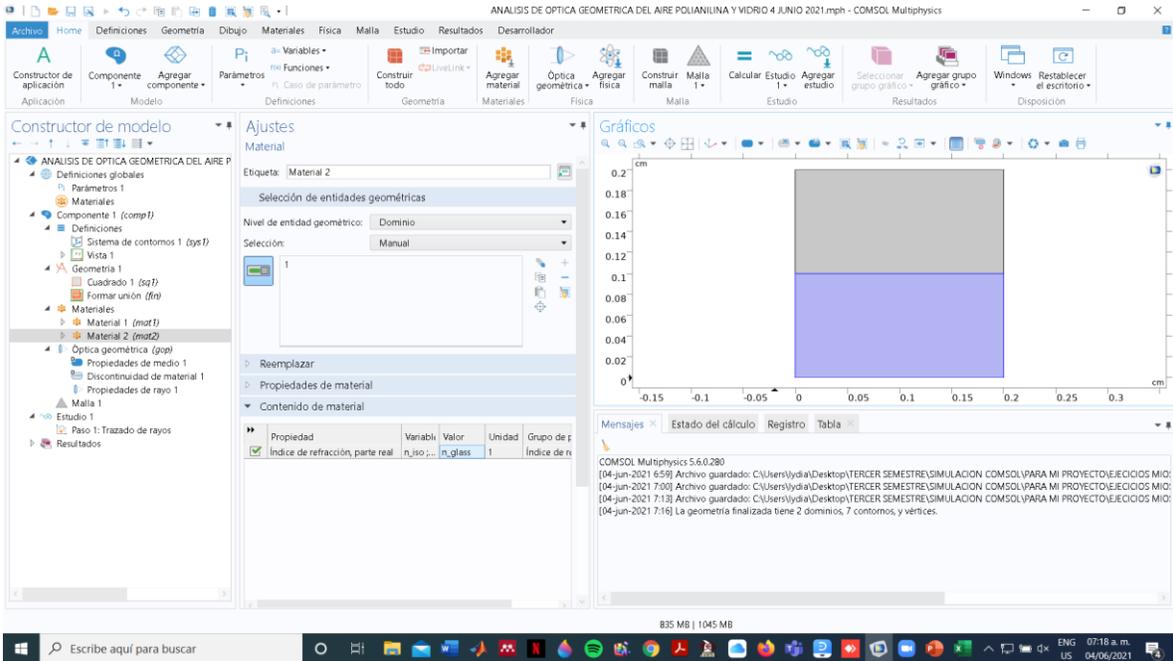
12. Se procede a dividir en capas nuestra geometría para poder alternar nuestro materiales a evaluar.



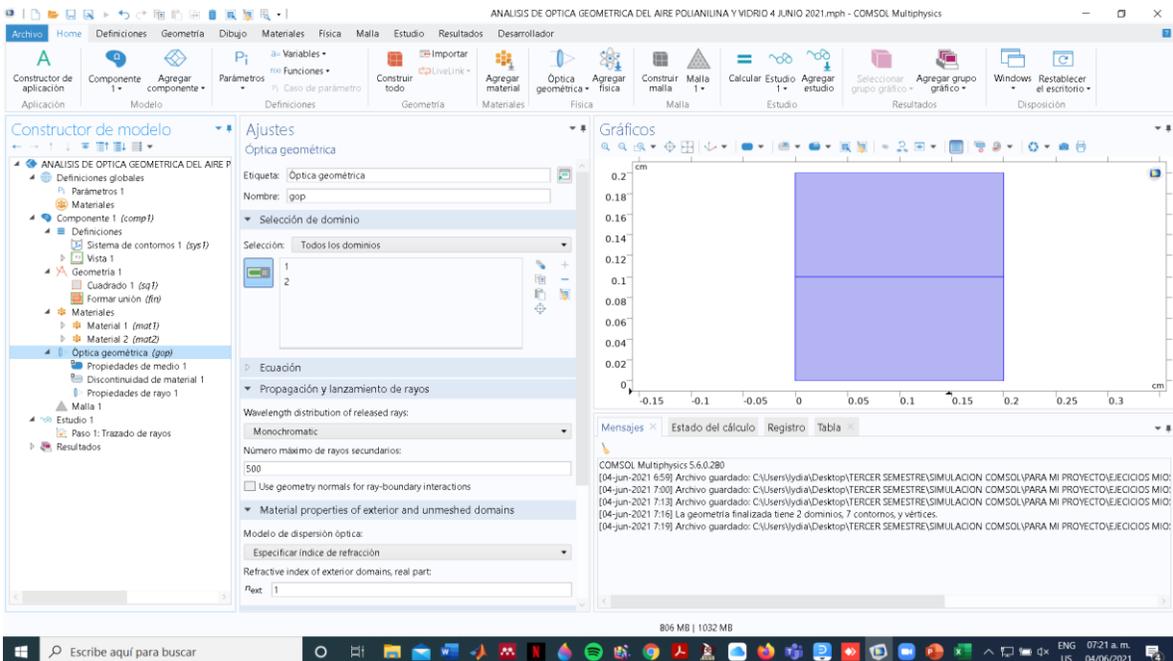
13. Para este estudio se probarán primero los blancos, por lo cual se introducen los índices de refracción de los materiales. Se debe incluir el del aire en la parte superior.



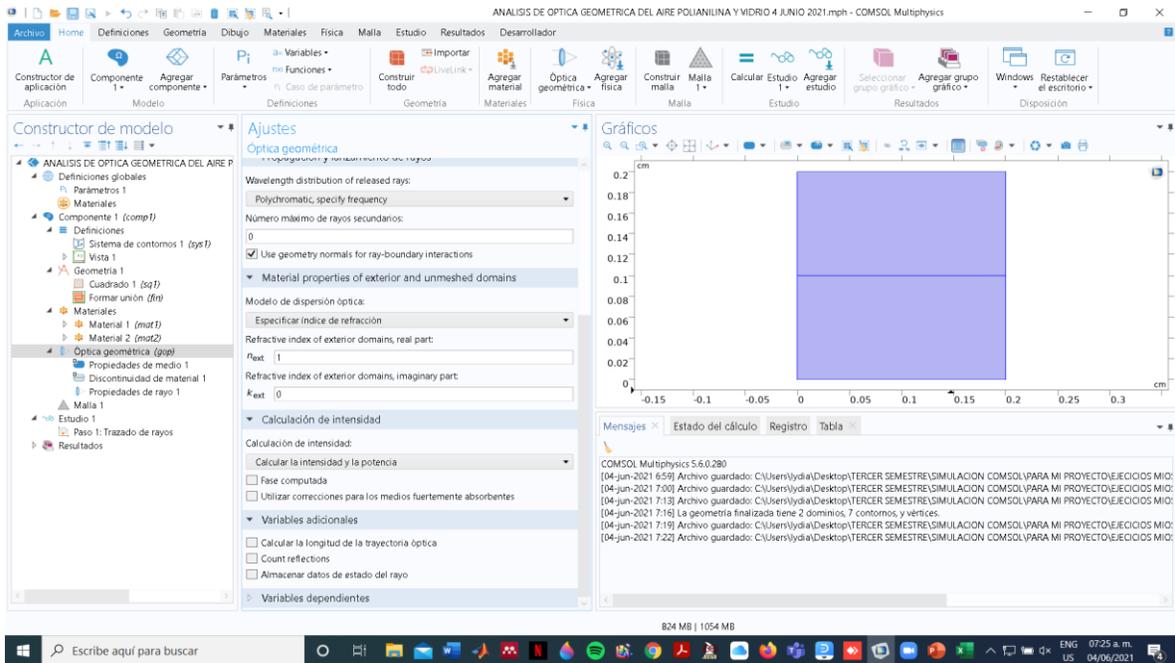
14. En este paso se ponen los datos del vidrio para validar el blanco.



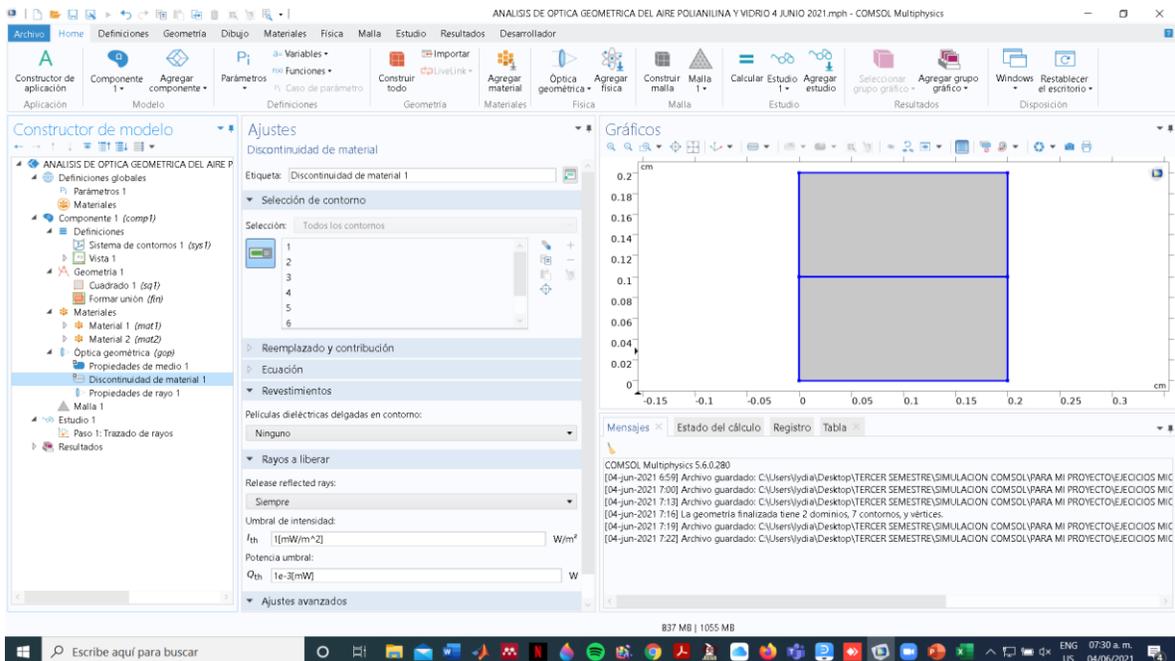
15. Establecer la distribución de los rayos que inciden sobre el material a estudiar.



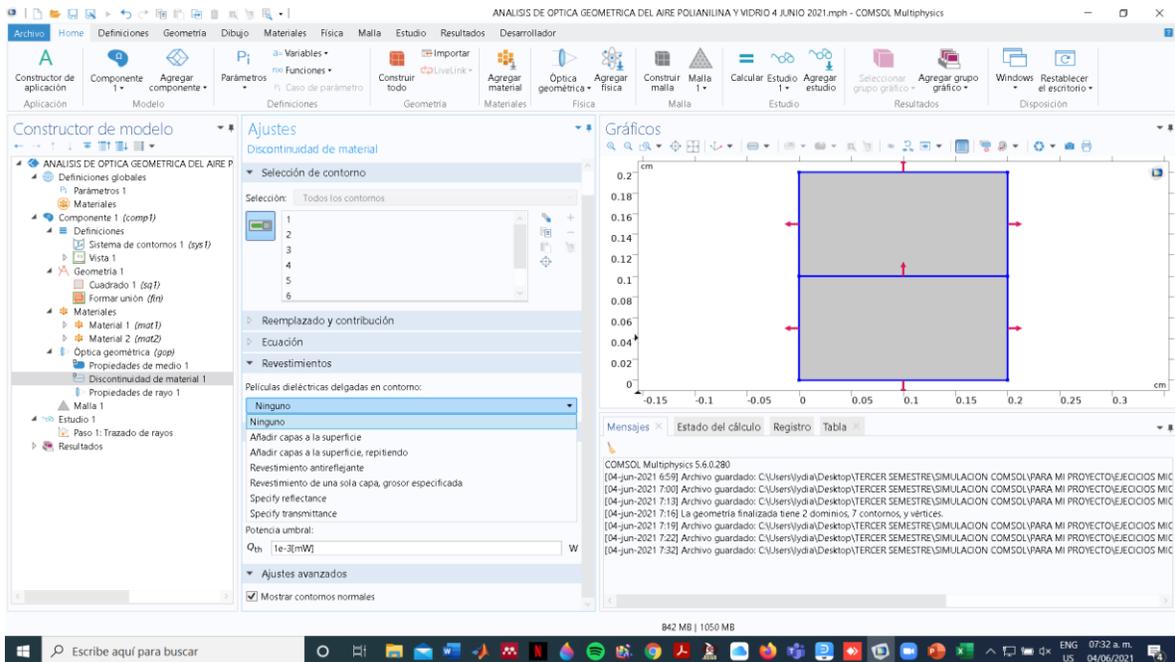
16. Una vez establecida la distribución policromática y sin rayos secundarios.



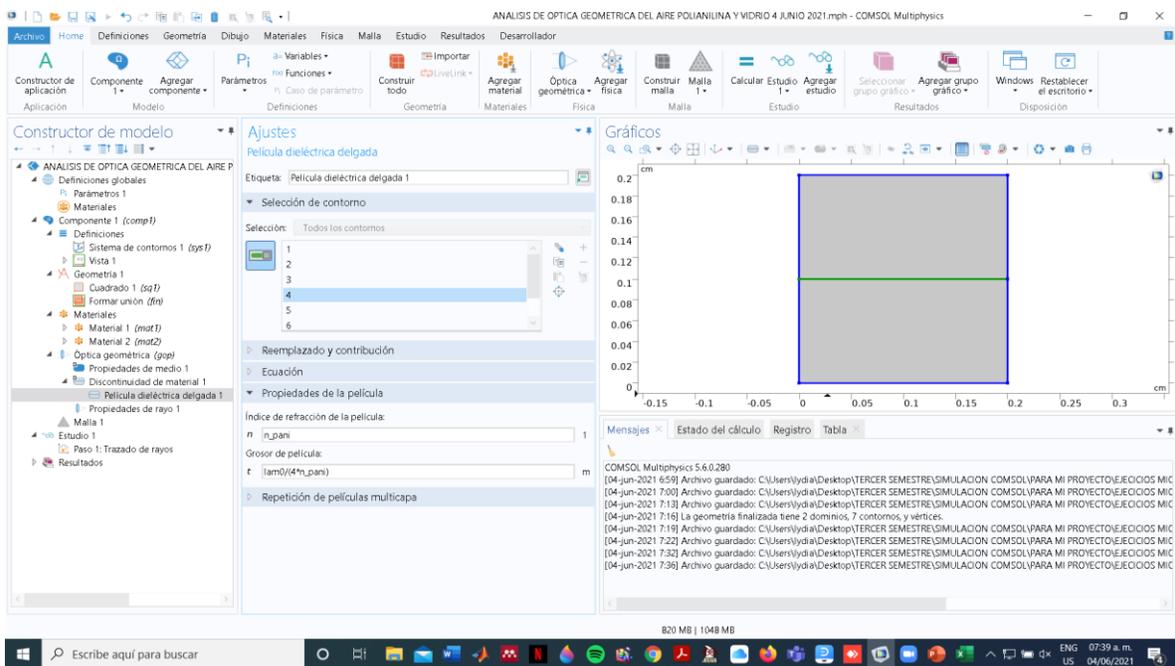
17. Ahora verificamos los contornos que intervienen en nuestro estudio como película dieléctrica.



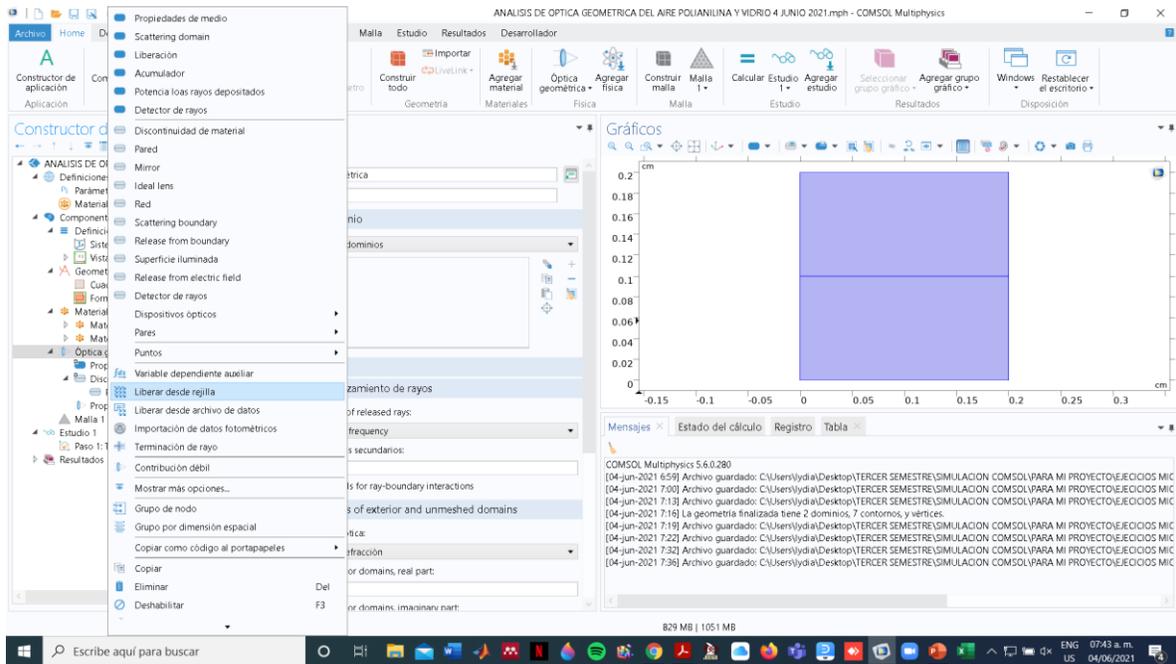
18. Deshabilitamos las películas dieléctricas del contorno.



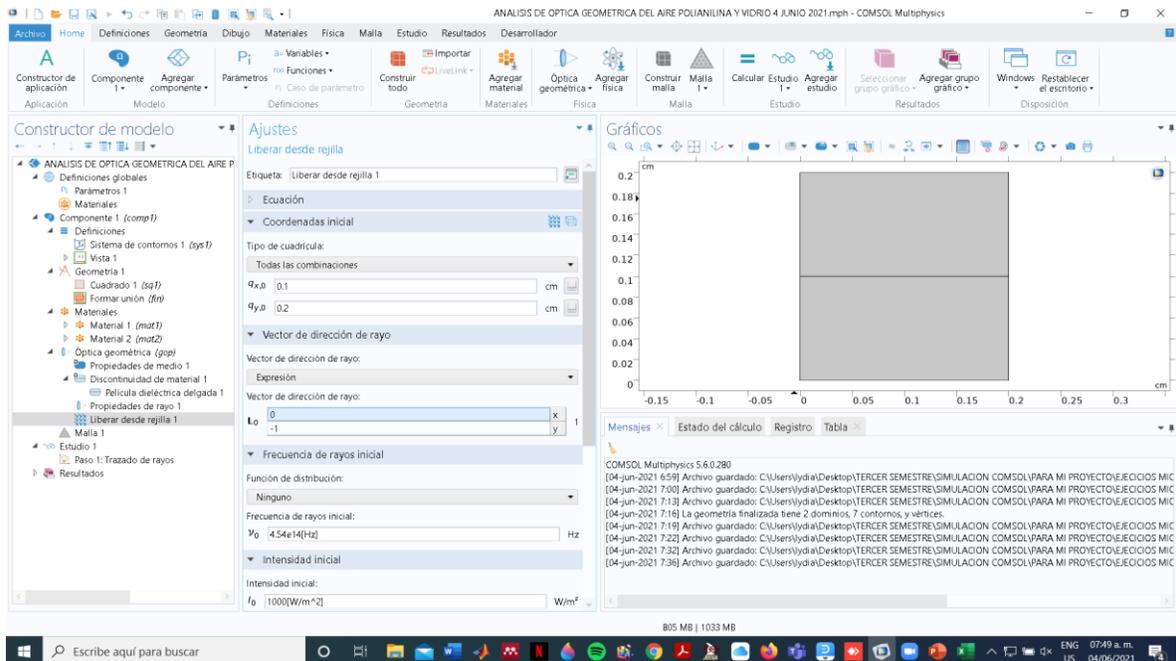
19. Se introducen los valores en la película que dejamos habilitada que en este caso es la número 4 seleccionada en verde y se anotan los parámetros que solicita el programa.



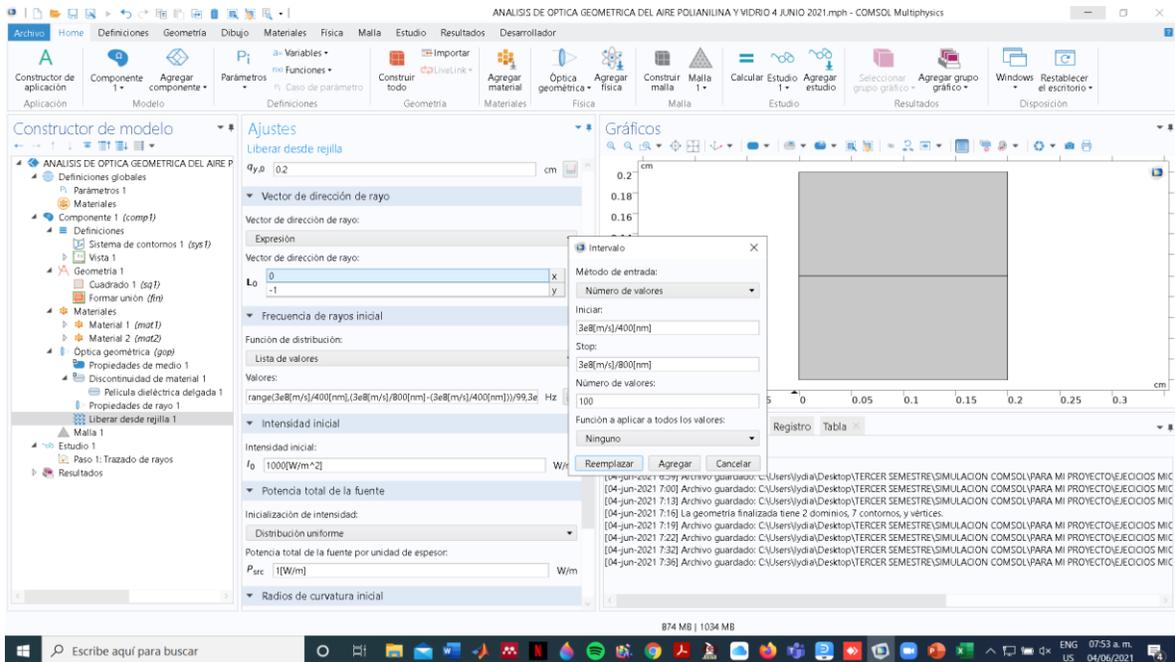
20. En este paso damos clic derecho en la óptica para seleccionar la opción de liberar desde rejilla.



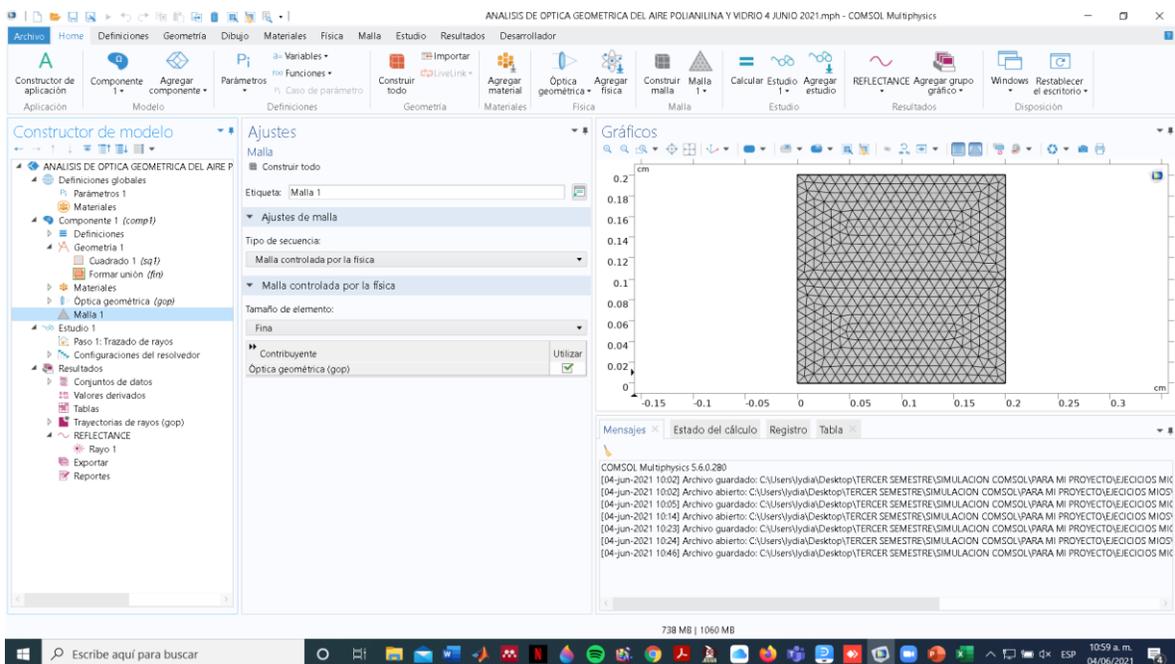
21.



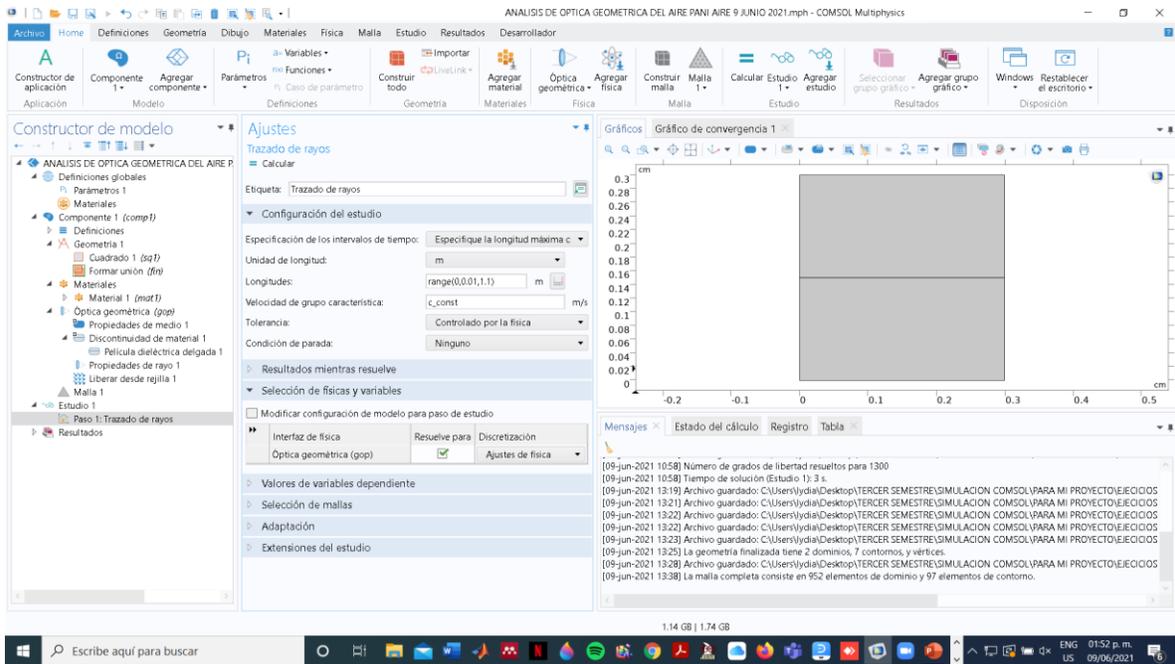
22. Se procede a establecer el intervalo de los valores de la frecuencia de rayo inicial que va de los 400 a 800 nm.



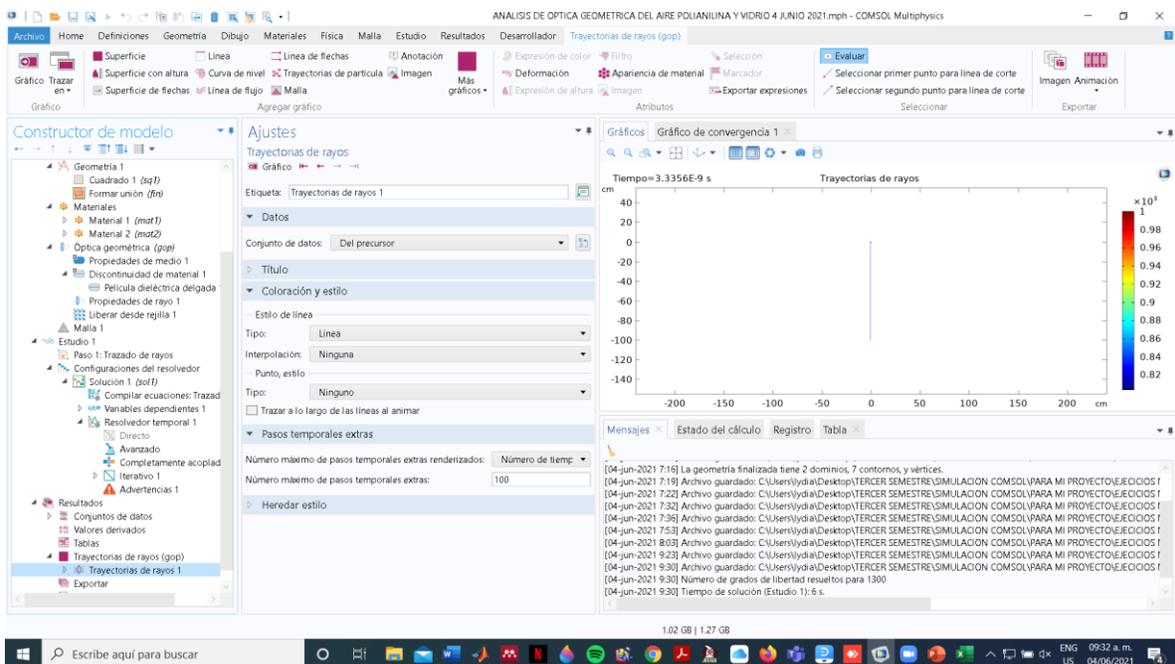
23.- Se establece una malla fina para poder realizar el estudio



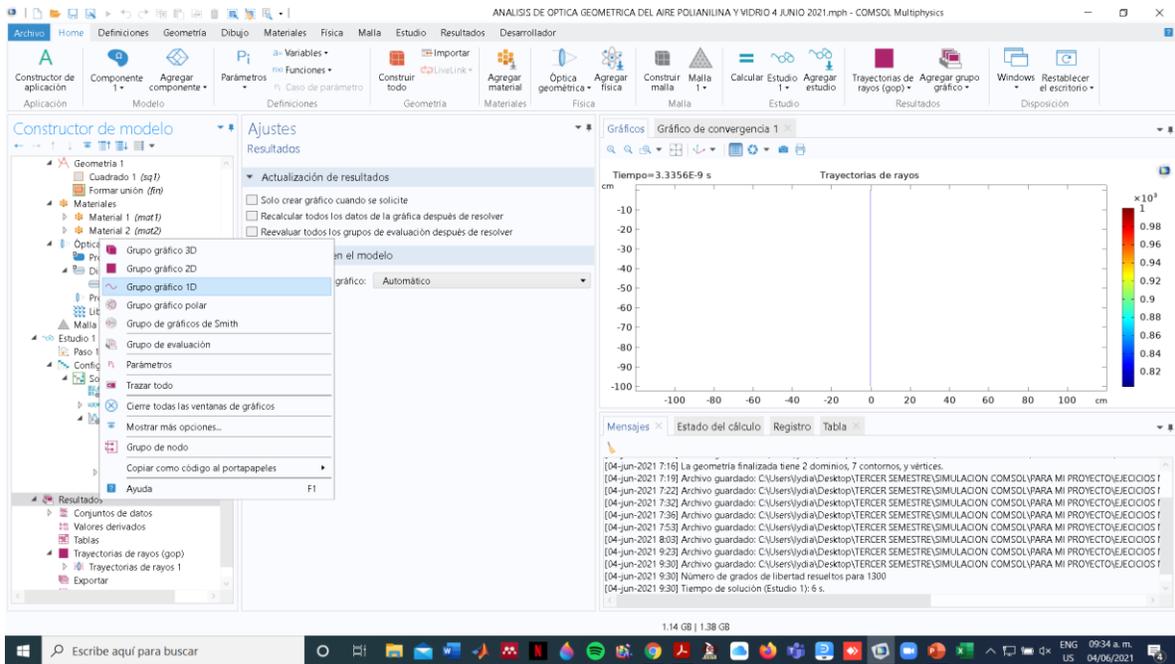
24.- Se pasa al estudio 1 en el paso 1 trazado de rayos y presionamos el signo = al lado de calcular, para ver los resultados del estudio.



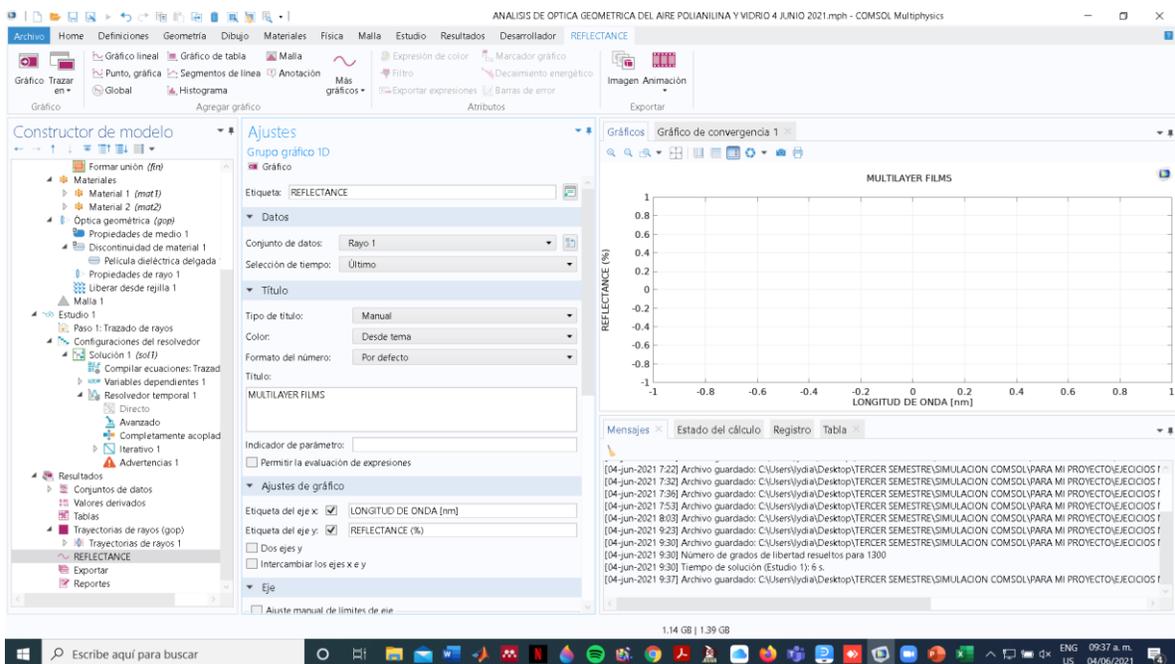
25.- En esta parte se puede observar el rayo en la zona de la gráfica.



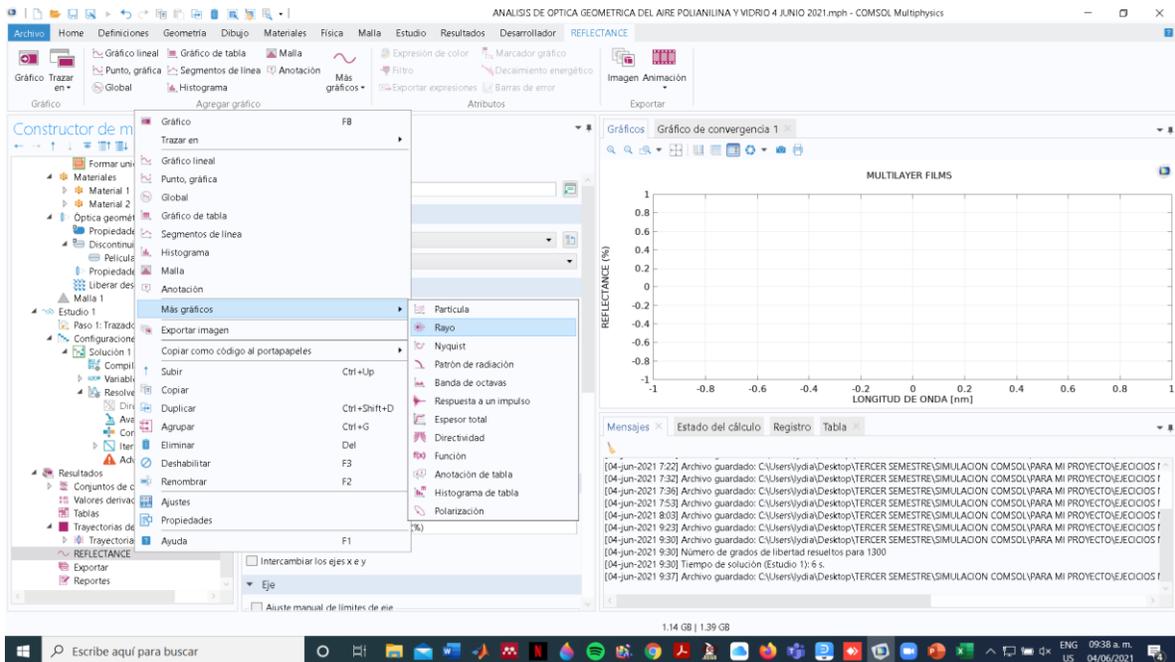
26.- Ahora se procede a graficar los resultados. Dándole clic derecho en resultados en un gráfico 1D.



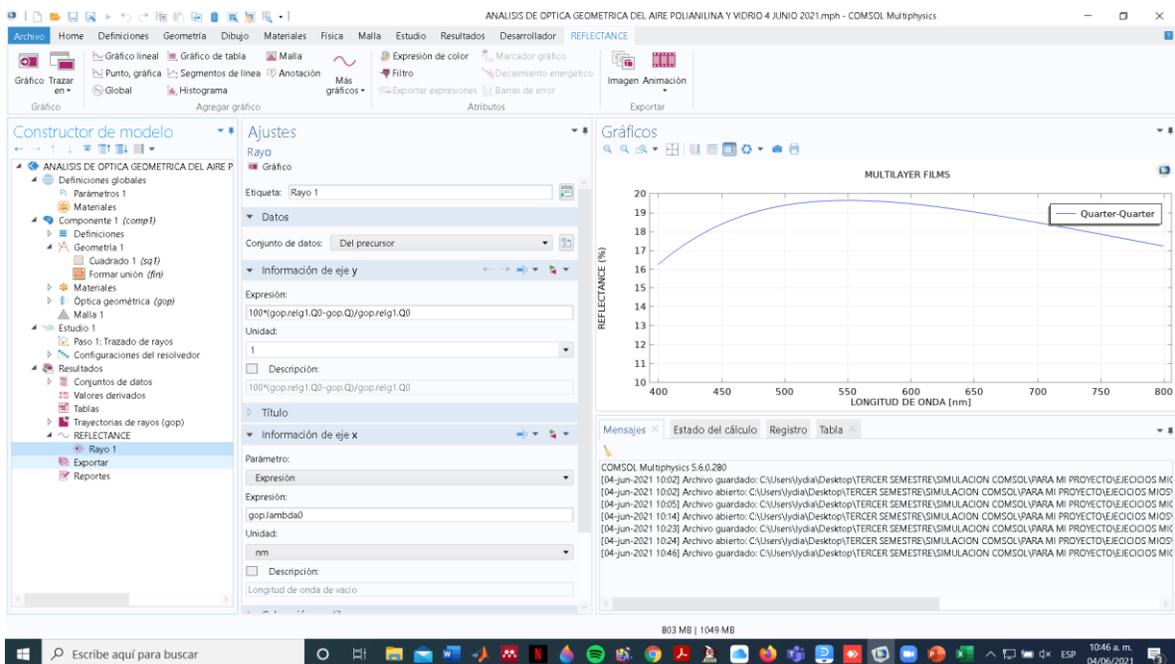
27.- Se obtiene el gráfico de reflectancia contra longitud de onda.



28.- Se vuelve a dar clic derecho y se selecciona rayo.



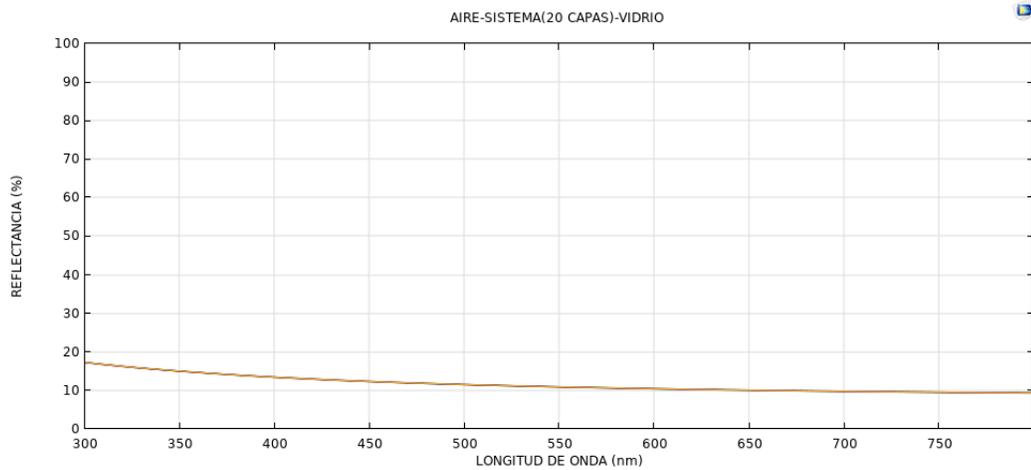
29.- Y de esta manera se obtiene el espectro de reflectancia para el vidrio correspondiente a una longitud de onda de 400 a 800 nm.



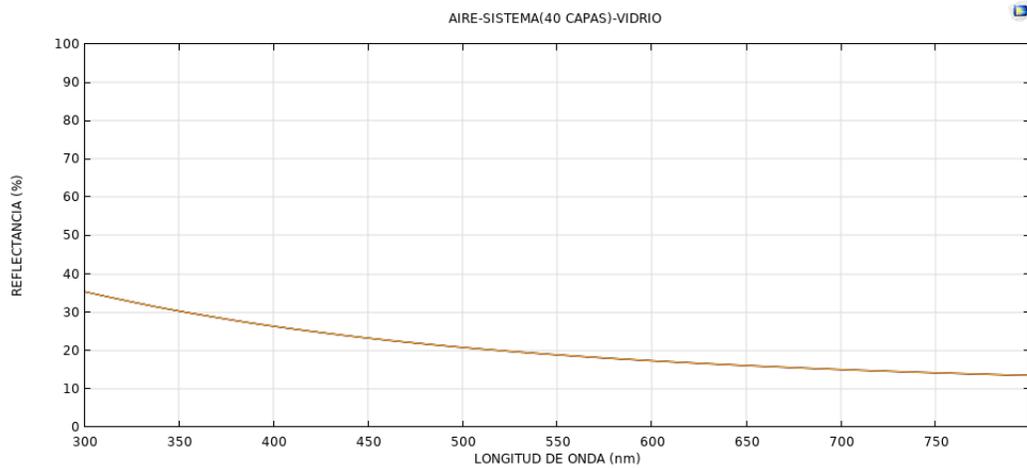
Y así se obtienen los diferentes espectros de reflectancia para diferentes capas utilizando el mismo procedimiento para cada caso.

A continuación, se muestran los Espectros de Reflectancia para los sistemas de 20, 40, 60, 70, 80 y 90 capas alternadas PANI/TiO₂ donde cada capa tiene un espesor de 0.373 nm

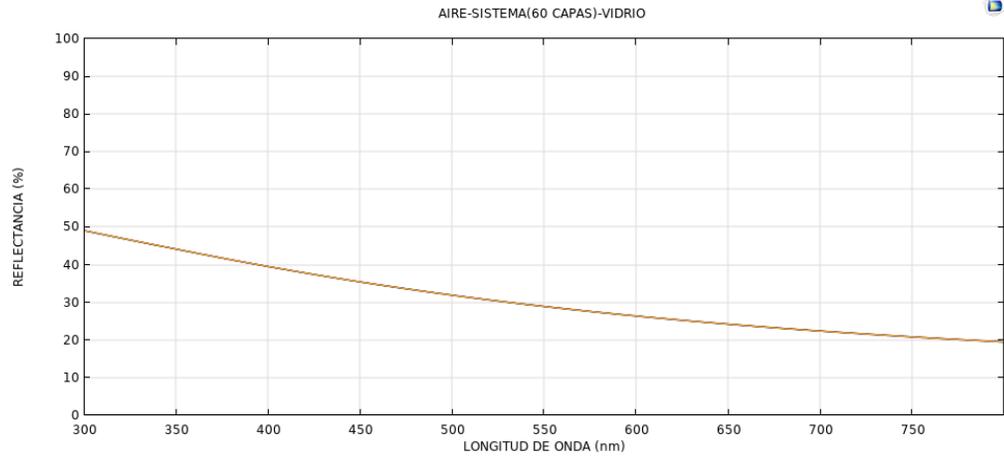
1- 20 capas



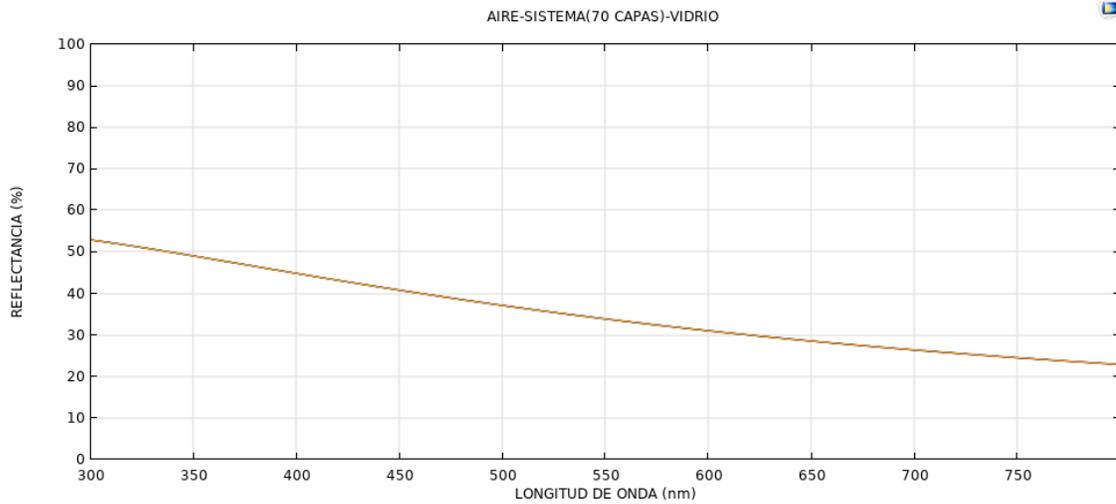
2- 40 capas



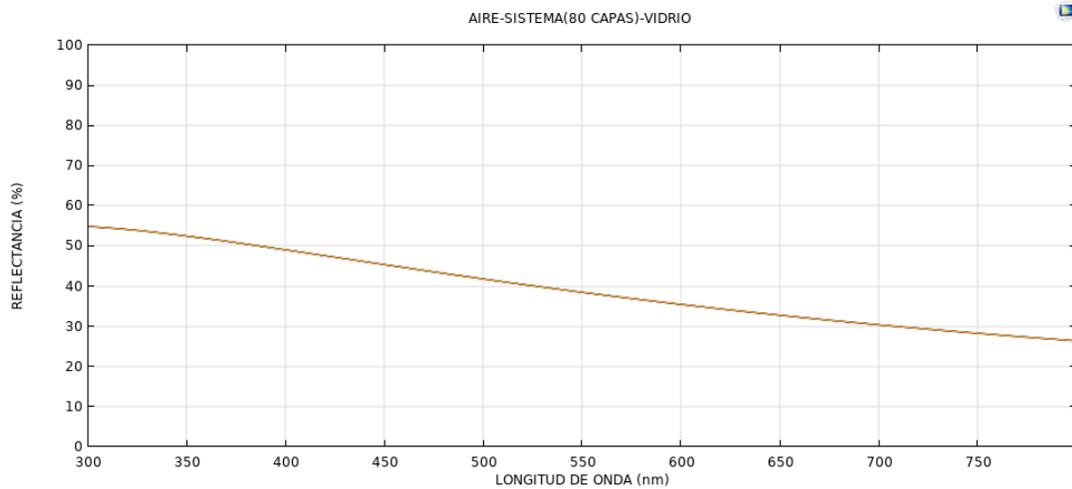
3- 60 capas



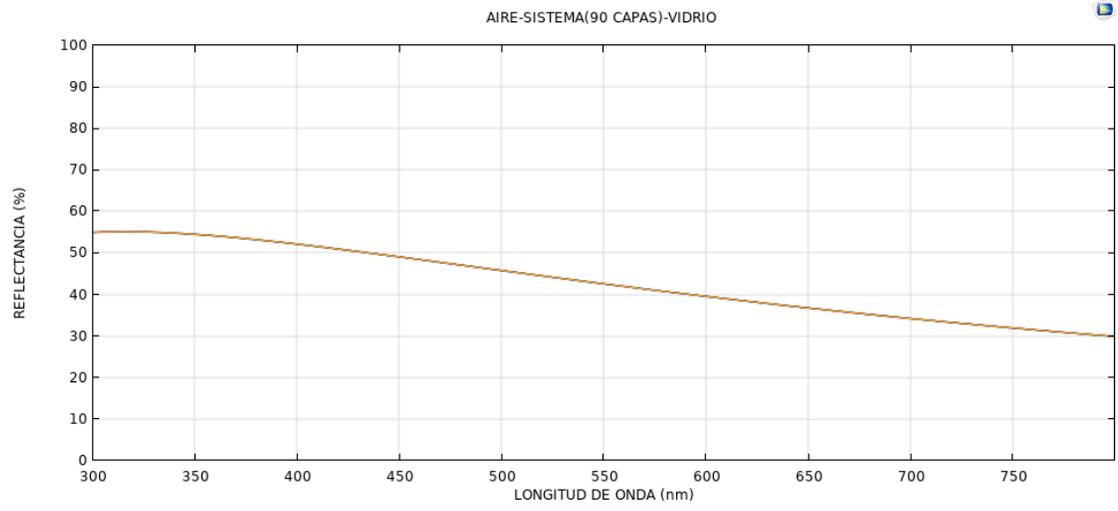
4- 70 capas



5- 80 capas



6- 90 capas



BIBLIOGRAFIA

- [1] IEA - Agencia Internacional de Energía, (n.d.).
- [2] T. Gao, B.P. Jelle, Nanoelectrochromics for smart windows: Materials and methodologies, *Adv. Mater. - TechConnect Briefs* 2016. 2 (2016) 279–282.
- [3] A.B. MEDRANO SOLÍS, Síntesis Y Caracterización De Polímeros Conductores Para Su Aplicación En Dispositivos Electrocrómicos Duales, (2018) 154.
- [4] Las 10 ciudades con más rascacielos del mundo - Viajablog, (n.d.).
- [5] Z. Zhou, X. Wang, Y. Ma, B. Hu, J. Zhou, Transparent Polymer Coatings for Energy-Efficient Daytime Window Cooling, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100231. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100231>.
- [6] R. Vergaz, J.M.S. Pena, C. Vázquez, D. Mecerreyes, Y.J.A. Pomposo, Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de valor añadido Introducción y funcionamiento (I), (2004) 54–58.
- [7] R. Vergaz, J. Peña, C. Vázquez, D. Mecerreyes, J. Pomposo, Nuevos materiales electrocrómicos de valor añadido, *Grup. Displays y Apl. Fotónicas.* (2004) 54–58.
- [8] S.I. Park, Y.J. Quan, S.H. Kim, H. Kim, S. Kim, D.M. Chun, C.S. Lee, M. Taya, W.S. Chu, S.H. Ahn, A review on fabrication processes for electrochromic devices, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* 3 (2016) 397–421. <https://doi.org/10.1007/s40684-016-0049-8>.
- [9] W. Wu, M. Wang, J. Ma, Y. Cao, Y. Deng, Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect, *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>.
- [10] P. Bonhôte, E. Gogniat, M. Grätzel, P. V. Ashrit, Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO₂ and WO₃ thin films, *Thin Solid Films.* 350 (1999) 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00229-1).
- [11] P. Bonhôte, E. Gogniat, M. Grätzel, P. V. Ashrit, Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO₂ and WO₃ thin films, *Thin Solid Films.* 350 (1999) 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00229-1).

- [12] J. Padilla, T. Fernández Otero, Dispositivos electrocromicos orgánicos, An. La Real Soc. Española Química. 103 (2007) 28–34.
- [13] L. Bolaños, L. Alvarez, Polímeros Conductores: Aplicaciones En Celdas Fotovoltaicas Y Dispositivos Electrónicos, Cienc. y Tecnol. 34 (2019) 18–38.
- [14] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, 'Organic metals': polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 854–855. <https://doi.org/10.1039/C39790000854>.
- [15] J. Scotto, Fisicoquímica de polímeros electroquímicamente activos . Estudio de la conmutación rédox de la polianilina, (2016).
- [16] E. LAGUNA, Materiales híbridos a base de grafeno, polianilina y nanopartículas de oro para bioceldas de combustible, (2020).
- [17] S. Thelma, G. Idalia, Síntesis de Politiofeno vía oxidación química., Chem. Sci. 2 (2012) 1–4.
- [18] W. Liu, X. Zhang, J. Liu, X. Ma, J. Zeng, P. Liu, T. Xu, Electrochromic properties of organic-inorganic composite materials, J. Alloys Compd. 718 (2017) 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.222>.
- [19] C.M. Lampert, Electrochromic materials and devices for energy efficient windows, Sol. Energy Mater. 11 (1984) 1–27. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90024-8).
- [20] N. Wang, J. Li, W. Lv, J. Feng, W. Yan, Synthesis of polyaniline/TiO₂ composite with excellent adsorption performance on acid red G, RSC Adv. 5 (2015) 21132–21141. <https://doi.org/10.1039/C4RA16910G>.
- [21] O. Kwon, M.L. McKee, Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 1686–1694. <https://doi.org/10.1021/JP9910946>.
- [22] N.A. Ali, S.M. Hassan, S.I. Huseen, Structural, thermal and electrical properties of prepared polyaniline / silver nanocomposites, Int. J. Appl. Eng. Res. 12 (2017) 14869–14873.
- [23] N. Wang, J. Li, W. Lv, J. Feng, W. Yan, Synthesis of polyaniline/TiO₂ composite with excellent adsorption performance on acid red G, RSC Adv. 5

- (2015) 21132–21141. <https://doi.org/10.1039/c4ra16910g>.
- [24] S. Radhakrishnan, C.R. Siju, D. Mahanta, S. Patil, G. Madras, Conducting polyaniline-nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1249–1254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.069>.
- [25] L. Zhang, P. Liu, Z. Su, Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2213–2219. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.002>.
- [26] A. Oliva, L. Codeghini, R. Quiroz, A. Rosales, Use of polyaniline films (PANI) on carbon steels as corrosion protector and hydrogen sensor, *Rev. La Fac. Ing. Univ. Cent. Venez.* 26 (2011) 89–100.
- [27] X. Fu, Y. Zhang, X. Jia, Y. Wang, T. Chen, Research Progress on Typical Quaternary Ammonium Salt Polymers, *Mol.* 2022, Vol. 27, Page 1267. 27 (2022) 1267. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27041267>.
- [28] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Polyaniline: A historical survey, *Synth. Met.* 36 (1990) 139–182. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(90\)90050-U](https://doi.org/10.1016/0379-6779(90)90050-U).
- [29] C.G. Wu, W. Hirpo, J.P. Yesinowski, Y.J. Liu, M.G. Kanatzidis, D.C. DeGroot, H.O. Marcy, J.L. Schindler, C.R. Kannewurt, T. Bakas, V. Papaefthymiou, Reaction of Aniline with FeOCl. Formation and Ordering of Conducting Polyaniline in a Crystalline Layered Host, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9229–9242. https://doi.org/10.1021/JA00141A015/ASSET/JA00141A015.FP.PNG_V03.
- [30] C. Espinoza, J.R. Mikusic, J.C. Apesteguy, F. Reina, M. Cristina, D. Stefano, Síntesis electroquímica de un polímero conductor: Polianilina – PANI –. Ventajas comparativas con respecto a su obtención por oxidación química, 18 (2020) 13–24.
- [31] D. Sun, G. Jin, Y. Tang, R. Zhang, X. Xue, X. Huang, H. Chu, H. Wang, NaTi₂(PO₄)₃ Nanoparticles Embedded in Carbon Matrix as Long-Lived Anode for Aqueous Lithium Ion Battery, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1388–A1393. <https://doi.org/10.1149/2.1181607JES/XML>.

- [32] H.F. Restrepo, Síntesis de poli-anilina por oxidación electroquímica, *Dyna*. 72 (2005) 57–63.
- [33] R. Parra, M.S. Góes, M.S. Castro, E. Longos, P.R. Bueno, J.A. Varela, Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid, *Chem. Mater.* 20 (2008) 143–150. <https://doi.org/10.1021/cm702286e>.
- [34] H.P. Shivaraju, K. Byrappa, T.M.S.V. Kumar, C. Ranganathiah, Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanostructures on the Ceramic Support and their Photo-catalysis Performance, *Bull. Catal. Soc. India*. 9 (2010) 37–50.
- [35] M. Andrea, V. Urbano, Y.O. Fernández, P. Mosquera, J. Enrique, R. Páez, Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos, *Rev. Científica Ing. y Desarro.* 29 (2011) 186-201–201.
- [36] A. Humberto, C. Nava, G. José, G. Mitnik, A. Carlos, G. Perla, Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=34202303>, (2005).
- [37] Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J.E. Rodríguez Páez, SÍNTESIS DE TiO₂, FASE ANATASA, POR EL MÉTODO PECHINI, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 1 (2009) 931–937.
- [38] I.D.E. La, I. On, D.I. Oxido, E.N.F. Alisis, Influencia De La Irradiación Microondas/Ultrasonido En La Síntesis Sol-Gel De Nano Partículas De Dióxido De Titanio Para Su Aplicación En Fotocatálisis, *Rev. Mex. Ing. Química*. 16 (2017) 899–909.
- [39] N. Ivanova, V. Gugleva, M. Dobрева, I. Pehlivanov, S. Stefanov, V. Andonova, We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %, *Intech. i* (2016) 13.
- [40] Y.M. Franco, Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (PECHINI) Resumen Introducción Procedimiento experimental, (2010) 25–32.
- [41] Anfótero, (n.d.).
- [42] I.A. Perales Martínez, Síntesis de nanoestructuras a base de TiO₂ obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas, (2015).

- [43] D. Pacheco, J. Rico, J. Díaz, M. Espitia, Estudio Dft De Propiedades Estructurales Y Electrónicas Del Óxido De Titanio En Sus Fases: Rutilo, Anatasa Y Brookita, *Rev. Colomb. Mater.* 5 (2012) 179–185.
- [44] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 1–22. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.01.076>.
- [45] A. Gutarra, Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio, *Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio*, (2016).
- [46] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 462–463 (2013) 178–195. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.04.039>.
- [47] R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, Enhanced nanocatalysts, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 73 (2012) 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2011.09.001>.
- [48] G. Kandregula, A. Chinthakuntla, K. Venkateswara Rao, V. Rajendar, K. Ganapathi Rao, C. Ashok, K. Venkateswara Rao, C. Shilpa Chakra, V. Rajendar, Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract Effects of Temperature, Deposition Time and Catalyst Loading on the Synthesis of Carbon Nanotubes in a Fixed Bed Reactor View project DFT/TD-DFT studies on metal-free organic dyes pertaining to DSSC View project Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract, (2014). <https://www.researchgate.net/publication/303445315> (accessed March 31, 2023).
- [49] Modeling Software for Ray Tracing in Optically Large Systems, (n.d.).
- [50] Modelado de películas dieléctricas delgadas en óptica | Blog de COMSOL, (n.d.).
- [51] S. Miranda, A. Vilanova, T. Lopes, A. Mendes, TiO₂-coated window for facilitated gas evolution in PEC solar water splitting, *RSC Adv.* 7 (2017) 29665–29671. <https://doi.org/10.1039/C7RA01923H>.
- [52] D. Ma, G. Shi, H. Wang, Q. Zhang, Y. Li, Controllable growth of high-quality metal oxide/conducting polymer hierarchical nanoarrays with outstanding

electrochromic properties and solar-heat shielding ability, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13541–13549. <https://doi.org/10.1039/C4TA01722F>.

- [53] A.A.M. Farag, A. Ashery, M.A. Rafea, Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films, *Synth. Met.* 160 (2010) 156–161. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2009.10.024>.
- [54] A.A.M. Farag, A. Ashery, M.A. Rafea, Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films, *Synth. Met.* 160 (2010) 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.10.024>.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



Cuernavaca, Morelos, a 22 de mayo de 2023.

DR. JOSÉ ANTONIO MARBÁN SALGADO
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO SÓLIDO ELECTROCROMÁTICO PARA APLICACIONES DE ENERGÍA SUSTENTABLE”, que presenta la alumna **LYDIA GARCÍA HERNÁNDEZ**, para obtener el título de la **MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ		
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN		
DRA. MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ		
DRA. ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS		
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ		

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

JAMS*MFB/nmc.





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

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2023-05-22 10:53:29 | Firmante

aY108w9LMbfyMW1kGe+NPfzyb6sMA6bR9h7tF4D9Hws2YGLN74ZlgFrG2gptq5XyzKsvp4hZCKwPXWk+XkTULSow6L/LJ565+RX39t+Nv++hj073QdebV1Br2psdXftgaBhlhwez259BHFq1xJuT3eznkGF8TYezrT5QxcE4sli2gljY8IWHKE2fvcCoCsI0jBm5mYgBrcXjyeElwlypotHj7falScIfzOdHkgS/jl1a9zrJhnqu6tvKIHGE1YDYyKp+JERLleyPFaeYYjCfGw6MUbcftCBUCxSOD0hF29llsdAkbYdTE7ncgkpa/c/1zEHg4Cubi5gUfiB2MvIbZw==

DIEGO SEURET JIMENEZ | Fecha:2023-05-22 11:09:14 | Firmante

NQsbNuQvKHfiiVqg9CJzHNjoghDYLyVvG6S97b4WUx7nwXX1EPI5E24n9TiiCfsc0VFhQJj8MvpE8nobs+8/4jVvEjeq5KRuyDfkCwQvJ1IOqCj6YAfJ7P3esZol8n1gRLSdPhx+uzk0LPZH6Ctdb1MRV1PrKpvmKrn6UbJYFJp5xS7d3+cUp/3ePI5V+O5MxPnrODGa7OFMK3z87f+Ftx+hqivpoRb/wWhYqO+O1s8hZf54yM9POLjeP00uekysWH8CvS4yv//Q3lgljHa/OHsy9HO9LR6uX9yE8hNzVSH5EAHiuApk2t2u1Jq132FnQCdxj/tKkOFIMHtpEcQhQ==

ARACELI HERNÁNDEZ GRANADOS | Fecha:2023-05-22 11:13:16 | Firmante

BjrrHrg52eRvBCyGM10n/fxgmexbBmFJaO0c7wGwuji9EZkJV2wFXh2J38Hg6D6y/0j/bfh6XTfFbndWTUsribM+Z5+cK+paQk7O/Ko4ywZhtpuL1P2of7paoXBeJQQ1f5Bg2DSXhg0mrg8Z04cL3nLuisIB/vNleJAB+FFRwF6co2SsnXb9NGoAVZC+OLkr+Sfw2oTJAMpLet9q/rDSy6PAKh4zHkQgkbfCU4npUe2sqO9py2JzJZOUIX1Kh4K++oWrrnrqizDcvnxwBenEQ+mpfjFYcuBLscGOxuULPbBilnNp1vvymlTelSsvtpKDeqfo3ScMKowJLle1d0P4/uSA==

MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2023-05-27 20:42:49 | Firmante

lRtGd4l7N/e8f/dmCja0P2cshiW+ntMFIKBBjeVY4jYhb0jEQMjsJJ20GRsJAF4AvwJlUhs2PnJ8PzFxbAu+QSYuV4yN5ZvZRehpTpSUNZMOz6U5CcV2VqIKCiiSR2K6SImgm8zPuRdlXmPcwGGayxLR4Xnag7PMRhf1SPi2h2us950/AmguS4xPsc28/RBYle3iRf0l9MKL1jno6qWsX6BSHkfqre3YDtYgn6tafMYfQMt0cZndMn5oucYA4q8FnrdCBjMuHmZsGHJz8/l9BCHZxB1aQMl63Erueu/11FotMpNiDUNZWdgcTndP3GbPcH6ks8ZcVzgwM7fyUJ+MQ==

MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ | Fecha:2023-06-07 11:40:34 | Firmante

SVqkq12bGQ/uj8c8uq8coYjHle2ACLlq5ApKfiTDSwwdutfBx+hSaFnS7nH8z7DZ/1YoLkOFcPlrbmzatiaEPLEXDbr3Cqj+/zMEc8ioGc7dPjZZxWAKuqWu65SkthZyazZk8B13WqhrJP5934OIASGMoidF6QBB8qmseE9id7oJkoU1Z+7BmkaUIYopv9p1B2jNBtAhNrlwT89MYMEVtOsoemj1rPrO+VbWSx9QJuMvKbEJnzSFOnkjTMqZjtCucxitSmlNzugDJE8W2LIFn4WQRpdT20UIEIIWYcGfXDCbRCS8HBWJeXaUPcaYO/TYQ8vQaBiTUwi8ksMYB9eOA==

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



7kvaBt2mV

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/knawB87wR4HtmO923oro6Hixcl1OdyCQ>

