



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS A BASE DE POLI (3-
HEXILTIOFENO) Y SUS COMPOSITOS CON NANOCRIETALES DE
CELULOSA”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y
CIENCIAS APLICADAS**

I.Q. BEATRIZ ALINE GARCÍA ESCOBAR

DIRECTORES:

ASESORA: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

COASESOR: DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR

SINODALES:

DR. JESÚS CASTRELLÓN URIBE

DR. JOSÉ LUIS RIVERA CORONA

DRA. MARY CRUZ RESÉNDIZ

CUERNAVACA, MORELOS

AGOSTO, 2023

Abstract

Society has found new materials to improve the properties of those already known, developing research on technologies to help the environment. P3HT was used as an electrochromic device due to its properties and the wide applications that this material has, some of them: (car mirrors that automatically darken to eliminate disturbing reflections, airplane windows that reduce the amount of light that enters the cabin, display screens, goggles, camouflage clothing, among others); all this will save energy [1].

On the other hand, we have cellulose nanoparticles that are characterized by being reinforcing materials, having a self-assembly that controls the matrix-particle dispersion and that have high resistance, biocompatibility, alignment and liquid crystalline orientation [2].

An attempt is made to determine the effect of incorporating NCC into P3HT in the application of electrochromic devices. For this, first the P3HT polymer will be obtained by chemical synthesis [3], and the NCC by acid hydrolysis [4], later the compounds will be synthesized at different concentrations of P3HT/NCC, in order to determine the most appropriate concentration. in electrochromic devices.

The thin films were formed by the spin-coating technique. Finally, the samples were characterized by UV-Visible Analysis (UV-VIS), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Cyclic Voltammetry (CV).

Resumen

La sociedad ha encontrado nuevos materiales para mejorar las propiedades de los ya conocidos mediante la formación de materiales compuestos. Así mismo, ha desarrollado investigaciones sobre tecnologías que ayudan al medio ambiente. P3HT se ha utilizado en los dispositivos electrocrómicos debido a sus excelentes propiedades y amplias aplicaciones, algunas de ellas: espejos de automóviles que se oscurecen automáticamente para eliminar reflejos molestos, ventanas de aviones que reducen la cantidad de luz que ingresa a la cabina, pantallas de visualización, gafas, ropa de camuflaje, entre otros [1]. Los dispositivos electrocrómicos contribuyen al ahorro de energía, lo que es de gran beneficio para el medio ambiente. Por otro lado, las nanopartículas de celulosa se caracterizan por ser materiales de refuerzo, tener un autoensamblaje que controla la dispersión matriz-partícula y tener alta resistencia, biocompatibilidad, alineación y orientación líquido-cristalina [2].

En este trabajo de investigación determinamos el efecto de la incorporación de cristales de celulosa en P3HT sobre sus propiedades y aplicación en dispositivos electrocrómicos. Para ello, el polímero P3HT se obtuvo por síntesis química oxidativa [3], y los cristales de celulosa por hidrólisis ácida [4]. Posteriormente, los compuestos fueron sintetizados a diferentes concentraciones de cristales de celulosa en P3HT, con el fin de determinar la concentración más adecuada para los dispositivos electrocrómicos.

Se formaron películas delgadas mediante la técnica de revestimiento por rotación. Las muestras se caracterizaron mediante análisis UV-Visible (UV-Vis), microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), rayos X y voltamperometría cíclica (CV). Finalmente, con los compuestos obtenidos se construyeron y caracterizaron dispositivos electrocrómicos simples. La incorporación de cristales de celulosa a P3HT mejoró el desempeño en

dispositivos electrocrómicos simples, se logró un mayor contraste óptico bajo cierta concentración de celulosa.

Agradecimientos

A Dios, por un nuevo día de vida que me regalas a mí y a todos los que amo, por guiarme en mi camino y nunca abandonarme, permitiéndome culminar mis proyectos de vida.

A la Dra. María Elena Nicho Díaz por darme la oportunidad y la confianza en este proyecto. Asesorándome, brindándome apoyo intelectual, conocimientos, y experiencia. Le agradezco por su tiempo y accesibilidad en todo momento que necesite de usted.

Al Dr. José Luis Rivera Corona, por su asesoramiento y confianza depositada en mí, también quiero expresarle mi gratitud por su enseñanza, amistad y hospitalidad durante mi tiempo en Universidad Politécnica del Estado de Morelos (Upemor).

A la Dra. Mary Cruz Reséndiz por su apoyo y orientación en el análisis de micrografías por FESEM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT): Por el apoyo económico en la realización de este proyecto de investigación.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por ser mi casa de estudio y al Instituto de Energías Renovables UNAM (IER) por acceso a pruebas del proyecto.

Al Dr. Alejandro Baray Calderón y al Dr. Francisco Hernández Guzmán, por su amistad, sus consejos, su orientación y el apoyo brindado durante este proyecto de investigación.

Dedicatoria

A Dios, por prestarme salud y bendecirme con una gran familia.

A mi hermana Carmen Heneff Garcia Escobar principalmente por mostrarme el camino y el gusto por el conocimiento, y que a pesar de las diferencias o adversidades siempre tengo su apoyo incondicional.

A mi hermano Andrés Honey Garcia Escobar por siempre tener su respaldo y nunca dejarme sola en momentos difíciles.

A mi sobrina Aislinn Naomi Garcia Beltran por escucharme en mis caídas y apoyarme a levantar en esos momentos.

A mis sobrinos, que los amo como si fueran mis hijos Kevin Alexander y Danna Paola, por contagiarme su alegría todos los días.

Y a mi novio Gerardo Ríos por su comprensión, amor y cariño.

Agradezco a todos por su gran apoyo y paciencia, porque gracias a ustedes eh logrado una meta más en mi vida.

ÍNDICE

Listado de figuras.....	1
Objetivos.....	13
Alcance.....	14
Justificación.....	15

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1	Introducción.....	16
1.2	Polímeros.....	17
1.2.1	Clasificación de polímeros	18
1.2.2	Polímeros conductores.....	21
1.3	Teoría de bandas en polímeros conductores.....	23
1.4	Síntesis de polímeros conductores.....	28
1.5	Politiofenos.....	29
1.5.1	Estructura Molecular y propiedades del poli (3-hexiltiofeno).....	29
1.5.2	Síntesis de politiofenos (Sugimoto).....	30
1.5.3	Mecanismos de dopado de los PTs.....	31
1.6	Nanopartículas	32
1.6.1	Composición de la celulosa	32
1.6.2	Métodos de la obtención de celulosa	35
1.6.3	Fuentes de celulosa.....	35
1.6.4	Estructura y características de las nanopartículas de celulosa.....	37

1.6.5	Síntesis de nanopartículas (hidrolisis acida) de fibras de coco....	38
1.7	Polielectrolitos.....	39
1.8	Electrocromismo.....	40
1.8.1	Principios de electrocromismo.....	42
1.8.2	Materiales electrocrómicos.....	44
1.9	Dispositivos electrocrómicos.....	45
1.9.1	Estructura de los dispositivos electrocrómicos.....	45
1.9.2	Dispositivos electrocrómicos y sus aplicaciones.....	47

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1	Síntesis de P3HT.....	48
2.1.1	Materias primas y reactivos.....	48
2.1.2	Destilación del monómero	49
2.1.3	Síntesis química oxidativa por el método de Sugimoto.....	52
2.2	Síntesis de nanopartículas.....	58
2.2.1	Síntesis de nanopartículas por hidrolisis acida.....	59
2.3	Depósito de películas poliméricas	69
2.3.1	Depósito por spin-coating de películas P3HT y sus compositos P3HT/CELULOSA.....	69
2.3.2	Dopado de películas delgadas (spin-coating).....	71
2.3.3	Deposito por drop-casting de películas P3HT y sus compositos..	72
2.4	Polielectrolito... ..	74

2.4.1	Preparación del polielectrolito.....	74
2.5	Construcción de dispositivos electrocrómicos	75
2.5.1	Construcción de dispositivos electrocrómicos simples de P3HT y sus compositos	75

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

3.1	Caracterización del poli(3-hexiltiofeno) y sus compositos	77
3.1.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)...	77
3.1.2	Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis).....	79
3.2	Caracterización fisicoquímica de películas semiconductoras P3HT, NCC y compositos.....	81
3.2.1	Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis).....	81
3.2.2	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).....	87
3.2.3	Determinación del espesor de las películas semiconductoras (perfilometría).....	105
3.2.4	Análisis por difracción de rayos X (DRX).....	106
3.2.5	Voltmetría cíclica.....	109

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

4.1	Caracterización de los dispositivos electrocrómicos (DEC) simples....	116
4.1.1	Espectros de UV-vis.....	116

4.2	Cinética Óptica de dispositivos electrocrómicos.....	119
4.2.1	Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples.....	119

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.....	127
Referencias bibliográficas.....	128

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Polimerización	18
Figura 1.2	Polímeros según su forma (lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada).....	19
Figura 1.3	Ejemplos de polímeros intrínsecos.....	22
Figura 1.4	Diagrama de bandas de los materiales (conductores, semiconductores y aislantes).....	24
Figura 1.5	Representación esquemática de los niveles electrónicos que introducen en el intervalo de energías prohibidas, diferentes excitaciones inducidas en la cadena polimérica.....	26
Figura 1.6	Niveles energéticos de polímeros conductores (modelo de bandas) en el proceso de oxidación-reducción	27
Figura 1.7	Estructura del poli (3-hexil tiofeno) P3HT	29
Figura 1.8	Reacción de polimerización	30
Figura 1.9	Acoplamientos a) cabeza-cola (HT), b) cabeza-cabeza (HH) y c) cola-cola (TT).....	31

Figura 1.10	Reacción de dopado de los P3ATs en FeCl_3 en nitrometano.....	31
Figura 1.11	Esquema representativo de la estructura de una fibra.....	33
Figura 1.12	Estructura de la macromolécula de celulosa	34
Figura 1.13	Transporte de un ion positivo por acción de un campo eléctrico en un ECD	41
Figura 1.14	Esquema del dispositivo electrocrómico basado en un cambio de color en el electrodo de trabajo electrocrómico con una película polimérica.....	46
Figura 2.1	Armado de la destilación	50
Figura 2.2	Estufa con material secándose	52
Figura 2.3	Cámara de guantes a) Parte externa y b) Parte interna	53
Figura 2.4	Matraz dentro de la cámara de guantes	54
Figura 2.5	Purga con nitrógeno	54
Figura 2.6	Adición del cloroformo con cánula al FeCl_3	55
Figura 2.7	Monómero y oxidante (mezclados).....	56
Figura 2.8	Precipitado seco del polímero	57
Figura 2.9	Reacción oxidativa	58
Figura 2.10	Diagrama representativo de la obtención de NCC.....	59
Figura 2.11	Pesado de fibra seca.....	61
Figura 2.12	Matraces con 250 g y 2L agua c/u.....	61
Figura 2.13	Obtención del producto (molido).....	62
Figura 2.14	Fibra húmeda (antes de entrar a la estufa).....	62
Figura 2.15	Fibra seca (al retirarla de la estufa).....	63

Figura 2.16	Matraces con tratamiento alcalino.....	63
Figura 2.17	Filtrado con malla 200 μm	63
Figura 2.18	Fibra húmeda (al entrar a la estufa).....	64
Figura 2.19	Fibra seca (al retirarla de la estufa).....	64
Figura 2.20	Imágenes del Proceso del blanqueo (conforme pasa el tiempo se va blanqueando).....	64
Figura 2.21	Filtrado en malla 200 μm	65
Figura 2.22	Celulosa, húmeda (a) y seca (b).....	65
Figura 2.23	Fibra blanqueada (celulosa).....	66
Figura 2.24	Agregación del H_2SO_4 (por goteo).....	66
Figura 2.25	Imágenes de la centrifuga utilizada para eliminar partículas grandes bajo las condiciones.....	67
Figura 2.26	Producto obtenido en cada lavado.....	67
Figura 2.27	Imágenes de la centrifuga utilizada (alcanzando un pH neutro).....	68
Figura 2.28	Partículas en suspensión (agua).....	68
Figura 2.29	Nanopartículas en polvo.....	68
Figura 2.30	P3HT (verde) y % NCC`s (polvo blanco).....	70
Figura 2.31	Mezclas en agitación.....	70
Figura 2.32	Micropipeta a 10 μl	70
Figura 2.33	Equipo de spin-coater.....	70
Figura 2.34	Películas delgadas (estado desdopado).....	71
Figura 2.35	Solución a preparar.....	72

Figura 2.36	Películas en estado dopado.....	72
Figura 2.37	Películas preparadas.....	73
Figura 2.38	Películas húmedas.....	73
Figura 2.39	Películas secas.....	73
Figura 2.40	Representación de un dispositivo electrocrómico, donde se muestran los dos vidrios ITO, uno esta recubierto de la película P3HT o P3HT/NCC (electrodo) y el otro ITO solo (contraelectrodo).....	76
Figura 3.1	Espectro de FTIR del polímero poli(3hexiltiofeno).....	78
Figura 3.2	Espectro de absorción del poli(3hexiltiofeno) en estado desdopado a diferentes concentraciones de la solución.....	80
Figura 3.3	a) Gráfica de absorción de P3HT y compositos desdopados (estado reducido).....	82
Figura 3.4	Gráficas de TAUC para la determinación del gap de energía en P3HT y compositos.....	84
Figura 3.5	Cálculo de band gap por método de TAUC de los compositos de P3HT solo, 0.2% NCC, 0.4% NCC, 0.6% NCC, 0.8% NCC y 1% NCC.....	85
Figura 3.6	Compositos dopados (estado oxidativo).....	86
Figura 3.7	P3HT solo imágenes de FESEM con aumentos de 1k (a), 5 k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k, (f).....	88
Figura 3.8	Mapeo de micrografía de P3HT solo (drop-casting).....	89
Figura 3.9	Morfología del composito P3HT/NCC 0.2% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	90
Figura 3.10	Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.2% (drop-casting)...	92

Figura 3.11	Morfología del composito P3HT/NCC 0.4% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	93
Figura 3.12	Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.4% (drop-casting)...	94
Figura 3.13	Morfología del composito P3HT/NCC 0.6% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	96
Figura 3.14	Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.6% (drop-casting)...	97
Figura 3.15	Morfología del composito P3HT/NCC 0.8% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	97
Figura 3.16	Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.8% (drop-casting)....	99
Figura 3.17	Morfología del composito P3HT/NCC 1% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	100
Figura 3.18	Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 1% (drop-casting).....	101
Figura 3.19	NCC solos. Como se puede mostrar en las micrografías de FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).....	102
Figura 3.20	Mapeo de micrografía de NCC solos (drop-casting).....	103
Figura 3.21	Comparación de micrografías de FESEM con aumentos de 1k, 50µm. (a) P3HT solo, (b) P3HT/0.2% NCC, (c) P3HT/0.4% NCC, (d) P3HT/0.6% NCC, (e) P3HT/0.8% NCC y (f) P3HT/1% NCC.....	104

Figura 3.22	Difractograma del (a) P3HT solo, (b) P3HT/0.2%NCC, (c) P3HT/0.4%NCC, (d) P3HT/0.6%NCC, (e) P3HT/0.8%NCC, (f) P3HT/1%NCC y (g) NCC solos.....	109
Figura 3.23	Esquema de la voltametría cíclica.....	111
Figura 3.24	Voltamogramas cíclicos del multibarrido de P3HT/NCC caracterizados en medio no acuoso: LiClO ₄ en ACN a una velocidad de barrido de 100 mV/s con 5 ciclos (10 segmentos).....	113
Figura 3.25	Voltamogramas cíclicos del multibarrido de P3HT/NCC caracterizados en medio no acuoso: LiClO ₄ en ACN a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante el primer ciclo (2 segmentos).....	114
Figura 4.1	Espectros de transmitancia óptica aplicando un voltaje ± 1.4 V a los DEC de: a) P3HT solo, b) P3HT/0.2%NCC, c) P3HT/0.4%NCC, d) P3HT/0.6%NCC, e) P3HT/0.8%NCC y f) P3HT/1%NCC.....	117
Figura 4.2	Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples de P3HT solo, 0.2%NCC, 0.4%NCC, 0.6%NCC, 0.8%NCC y 1%NCC.....	121
Figura 4.3	Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples de a) P3HT solo, b) P3HT/0.2%NCC, c) P3HT/0.4%NCC, d) P3HT/0.6%NCC, e) P3HT/0.8%NCC y f) P3HT/1%NCC.....	123
Figura 4.4	Tiempos de oxidación Tau1 y Tau2 en los dispositivos electrocrómicos simples de P3HT solo, 0.2%NCC, 0.4%NCC, 0.6%NCC, 0.8%NCC y 1%NCC.....	125

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Especificaciones y características de los reactivos	48
Tabla 2.2	Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de celulosa.....	60
Tabla 2.3	Único reactivo utilizado en la hidrólisis.....	65
Tabla 2.4	Reactivos utilizados en la preparación del polielectrolito.....	74
Tabla 3.1	Asignación de las bandas FTIR del polímero P3HT.....	79
Tabla 3.2	Diferentes composiciones de las películas analizadas por FESEM.....	87
Tabla 3.3	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT solo (drop-casting).....	90
Tabla 3.4	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.2% (drop-casting).....	92
Tabla 3.5	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.4% (drop-casting).....	94
Tabla 3.6	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.6% (drop-casting).....	97
Tabla 3.7	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.8% (drop-casting).....	99
Tabla 3.8	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 1 % (drop-casting).....	101
Tabla 3.9	Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de NCC solos (drop-casting).....	104
Tabla 3.10	Espesores de compositos de P3HT/ NCC en diferentes concentraciones (spin-cating).....	105

Tabla 3.11	Cálculo de las ramas anódicas y catódicas para el 1er ciclo.....	115
Tabla 4.1	Transmitancia máxima óptica de los dispositivos electrocrómicos simples.....	119
Tabla 4.2	Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simple...	122
Tabla 4.3	Comparación entre τ_1 y τ_2 de los DECes.....	126

NOMENCLATURA

°C	Grados Celsius
μA	Microamperios
μl	Microlitros
μm	Micrómetros
0.05N	0.05 normal
0.3M	0.3 molar
3HT	Monómero 3-hexiltiofeno
ACN	Acetonitrilo
Band gap o E_g	La diferencia de energía entre ambas bandas
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C	Carbono
CH_3OH	Metanol
CHCl_3	Cloroformo
CV	Voltametría cíclica
DRX	Difracción de Rayos X
EC	Material electrocrómico
EDCs	Dispositivos electrocrómicos

EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
eV	Electrón volt
FeCl ₃	Cloruro férrico
g	Gramos
H ₂ O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
hr	Horas
LiClO ₄	Perclorato de litio
mg	Miligramos
min	Minutos
ml	Mililitros
mV	Milivoltios
N ₂	Nitrógeno
NCC	Nanopartículas de celulosa
nm	Nanómetros
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)
PC	Partículas de celulosa
PMMA	Polimetilmetacrilato
PTs	Politiofenos
Qoxi	Carga de oxidación
Qred	Carga de reducción
rpm	Revoluciones por minuto
THF	Tetrahidrofurano anhídrido
UV-vis	Ultravioleta visible
V	Voltios

Objetivo General

Determinar el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa en P3HT sobre sus propiedades fisicoquímicas y su aplicación en dispositivos electrocrómicos.

Objetivos particulares

Sintetizar partículas de celulosa por hidrólisis ácida empleando como fuente de trabajo fibra de coco.

Sintetizar y caracterizar compositos a base de P3HT y nanocristales de celulosa (NC).

Preparar y caracterizar dispositivos electrocrómicos simples a base de los compositos P3HT/NC.

Alcance

El alcance de la presente investigación es sintetizar compositos a base del polímero conductor P3HT y NC. Se contempla variar la concentración de la NC en los compositos con la finalidad de determinar su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del P3HT. Así mismo, evaluar los compositos obtenidos en dispositivos electrocrómicos simples para determinar la concentración más adecuada para un mejor desempeño del dispositivo.

Justificación

Los polímeros conductores son macromoléculas que cuentan con una capacidad amplia de ajuste en color, funcionamiento a bajos potenciales y una extraordinaria capacidad de modificación de las estructuras químicas. Estas propiedades se generan al funcionalizar o dopar el polímero, mejorando su solubilidad, estabilidad y conductividad. El poli(3-hexiltiofeno) es un semiconductor orgánico tipo p (donador de electrones), posee una gran variedad de procesos de obtención. También posee una estabilidad ambiental, un alto coeficiente de absorción en la región visible y una alta solubilidad en solventes orgánicos comunes (Naoki Toshima et al 1995).

Por otro lado, tenemos la nanocelulosa (NCC) que se caracteriza por ser material de refuerzo, permitiendo producir una película con alta resistencia, rigidez, transparencia y buena orientación, poseen un comportamiento cristalino líquido, aunque también poseen otras características como la alineación y orientación, propiedades de barrera, biocompatibilidad y falta de toxicidad (Abdul Khalil et al.,2017). Al mismo tiempo poseen una superficie reactiva de grupos laterales –OH que facilitan el injerto de otras especies para obtener diferentes propiedades superficiales (funcionalización de superficies) (S.S.L.Sobhana et al, 2017). La funcionalización superficial permite el autoensamblaje, controla la dispersión dentro de matrices poliméricas y la resistencia de adhesión de partícula-partícula y matriz-partícula.

Al generar compositos se debe pensar en fabricar materiales formados por dos fases; una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo (L.P.Zhang et al 2009). Es sabido que mediante la formación de compositos se potencian las propiedades de los materiales. Se espera que en los materiales compositos que vamos a desarrollar a base de poli(3-hexiltiofeno) y cristales de celulosa, se mejoren las propiedades del P3HT, lo que beneficiaría el desempeño de dispositivos electrocrómicos.

CAPÍTULO 1

Antecedentes y conceptos básicos

1.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros naturales fueron descubiertos por el humano antes del año 1800, ejemplos de ellos son el algodón, caucho, lana, cuero, madera, entre otros [1].

Desde su aparición en los años 70s, los polímeros conductores han jugado un papel importante debido a su facilidad de síntesis, buena estabilidad térmica y oxidativa, movilidad de los portadores de carga y su facilidad de procesamiento; así como su amplio uso en aplicaciones en electrónica. [B, Nielsen, Iain McCulloch].

En 1977 Alan Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa accidentalmente realizaron el primer polímero conductor, el poliacetileno. Debido al gran descubrimiento, se les otorgó el Primer Nobel de Química en el año 2000 [2].

El politiofeno es característico por sus derivados que resaltan como los miembros de la familia más prometedores de polímeros conjugados debido a su rendimiento eléctrico, excelente estabilidad ambiental y térmica, solubilidad, la síntesis de bajo costo, y resistencia mecánica. Estos materiales tienen muchas aplicaciones como son: celdas solares, baterías recargables, ventanas ópticas, pilas de combustible, dispositivos electrocrómicos, etc [3].

El polímero conductor, poli(3-hexiltiofeno) es un material que exhibe propiedades electrocrómicas, por lo cual lleva a cabo un proceso redox (oxidándose y reduciéndose simultáneamente en la misma reacción), tomando color azul y rojo, respectivamente. Con lo anterior se genera un cambio en la

transmitancia óptica, permitiendo el ajuste de luz solar, lo cual permite construir dispositivos electrocrómicos conocidos comúnmente como ventanas inteligentes.

Por otra parte, tenemos como material de refuerzo a las nanopartículas de celulosa; la fuente de celulosa se encuentra en gran abundancia en la Tierra, en este caso la extracción de celulosa fue de fibras de coco, con porcentaje de celulosa 38.9 %, una cristalinidad 50.9 - 65.9 %, un diámetro 5.3-6.6 nm, una longitud 177-218 nm [4]. La celulosa es un polisacárido lineal conformado por unidades de glucosa, siendo una fibra vegetal. En la actualidad, en nanotecnología, la celulosa se usa por características de absorción, ligereza y degradabilidad. Despertando el interés en materiales nanoestructurados en aplicaciones como industria farmacéutica, polímeros, construcción, etc.

Los dispositivos electrocrómicos de poli(3-hexiltiofeno) con partículas de celulosa, ofrecen un área de oportunidad en distintas aplicaciones (ventanas inteligentes, ropa camuflaje, gafas protectoras, etc.), permitiendo un ahorro de energía.

1.2 POLÍMEROS

Un polímero es la unión de unidades repetitivas llamadas monómeros, a esta cadena de miles de unidades repetitivas se les conoce como “Macromolécula”, término que fue introducido por Staudinger [1]; quién definió a los polímeros como un compuesto de moléculas muy grandes, que contienen secuencias largas de unidades químicas simples, ligados por enlaces covalentes y dependiendo de la ruta de síntesis se obtendrán diferentes tipos de arreglos moleculares.

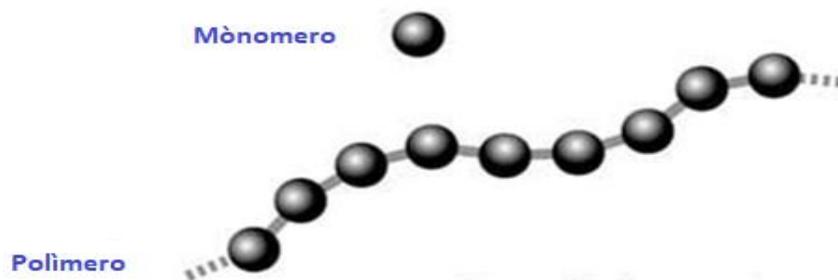


Fig 1.1 Polimerización [5].

Los polímeros se producen por la unión de miles de moléculas de tamaño pequeño (peso molecular bajo), nombradas monómeros, que forman largas cadenas de diferentes formas, resultado del proceso de la polimerización [6].

Los polímeros pueden ser de origen natural o sintético, en la naturaleza encontramos desde celulosa, seda, lana, caucho, etc. Los polímeros sintéticos se obtienen por reacciones químicas y entre los más sobresalientes son el policloruro de vinilo (PVC), polietileno, poliamidas, nylon, policarbonatos, entre otros. El objetivo de utilizar a los polímeros en diferentes aplicaciones es para sustituir a los materiales habituales como es el carbón y los metales (acero, hierro, plata) [6].

1.2.1 Clasificación de los polímeros

Los polímeros los podemos clasificar según **su forma** en polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.

- I. Polímero lineal, se forma cuando el monómero que lo origina tiene 2 puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre unidireccionalmente y en ambos sentidos.
- II. Polímero ramificado y entrecruzado, se forma cuando el monómero que lo origina posee 3 o más puntos de ataque, de modo que la

polimerización ocurre tridimensionalmente, en las 3 direcciones del espacio.

El modo de entrelazar las cadenas condiciona el comportamiento del polímero, como se muestra en la siguiente fig. 1.2

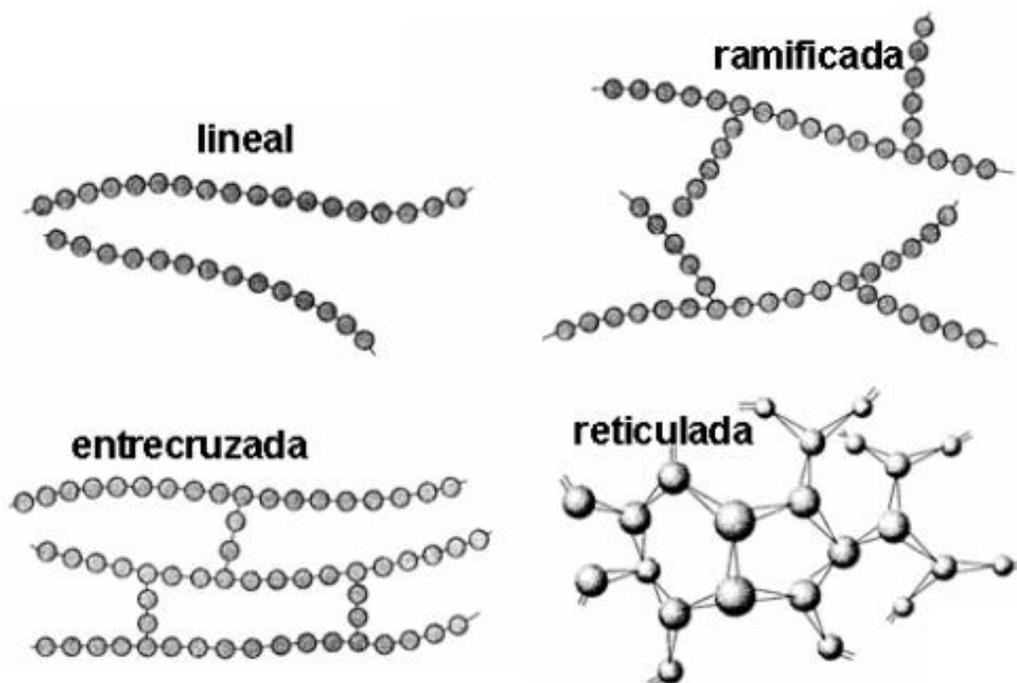


Fig 1.2 Polímeros según su forma (lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada) [5].

Este tipo de estructuras de polímeros permite contar con una amplia gama de características, destacando a los polímeros lineales por ser blandos y moldeables; mientras que los ramificados son frágiles y rígidos [7].

También existe la clasificación de polímeros con base a **su origen**:

- I. Estos polímeros pueden ser naturales, siendo estos los que se encuentran en la naturaleza; los cuales a su vez se dividen en origen

animal (seda, ceras), vegetal (algodón, madera) y mineral (ceras-parafinas).

- II. Por otro lado, se encuentran los semisintéticos, que se derivan de fuentes naturales y se someten a un tratamiento químico/físico adicional antes de alcanzar su forma final; ejemplos de estos son la nitrocelulosa, la etonita (droga sintética).
- III. Y, por último, pero no menos importante están los sintéticos que se preparan en laboratorios; como son las siliconas, poliésteres y polisulfuros [7].

Otra clasificación según **su estructura molecular**, lo que modifica sus propiedades físicas:

- I. Termoplásticos: Son polímeros de estructura lineal o ramificada con capacidad de fundir al calentarse, pueden deformarse o volverse flexibles a altas temperaturas, debido a las fuerzas de cohesión entre las cadenas moleculares débiles. En la mayor parte, estos polímeros tienen un peso molecular elevado, también contienen fases amorfas y cristalinas, son buenos aislantes térmicos y eléctricos. Algunos ejemplos son el policarbonato, poliéster, nylon, teflón, policloruro de vinilo (PVC), Polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PB), entre otros.
- II. Elastómeros: Son materiales poliméricos de origen natural o sintético, de estructura entrecruzada (con baja densidad de entrecruzamiento), con un comportamiento elástico al aplicar fuerza, con una capacidad de deformarse mucho más que el 100% en forma elástica (cuando se remueve la fuerza aplicada para estirarlos, recuperan sus dimensiones originales). Algunos ejemplos característicos son

poliisopreno o caucho natural, polibutadieno, poliisobutileno, poliuretanos y siliconas.

- III. Termorígidos (termoestables): Son polímeros de estructura reticulada durante la reacción de polimerización o mediante la introducción de entrecruzamientos químicos. Este tipo de reticulado no permite que estos polímeros sean procesados después de que han sido conformados. Además, resisten a elevadas temperaturas, no se ablandan, son materiales insolubles e infusibles, algunos ejemplos de estos polímeros son el fenol-formaldehído, resinas epóxicas, algunas resinas acrílicas, poliésteres insaturados y poliuretanos.[7]

1.2.2 Polímeros conductores

El descubrimiento de los polímeros conductores fue una afortunada equivocación de un estudiante del Dr. Hideki Shirakawa en 1977, que, por error, se obtuvo por primera vez un polímero, el poliacetileno, con una conductividad eléctrica de mil millones de veces mayor que la esperada y comparable a la de los metales inorgánicos. Resulta que el estudiante agregó mil veces más catalizador (yodo) que el requerido, lo cual generó excelentes resultados a la estructura del polímero. Por este descubrimiento, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger ganaron el Premio Nobel de Química en el año 2000, desarrollando un gran incremento a importantes aplicaciones. [2]

Hoy en día, los polímeros conductores son procesables como polvos, películas o fibras en una gran variedad de disolventes. Un polímero conductor es básicamente una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación

muy extendida, es decir; tienen enlaces alternados simples y dobles como se puede observar en la figura 1.3, lo que genera que sus electrones tengan libertad de movimiento [6].

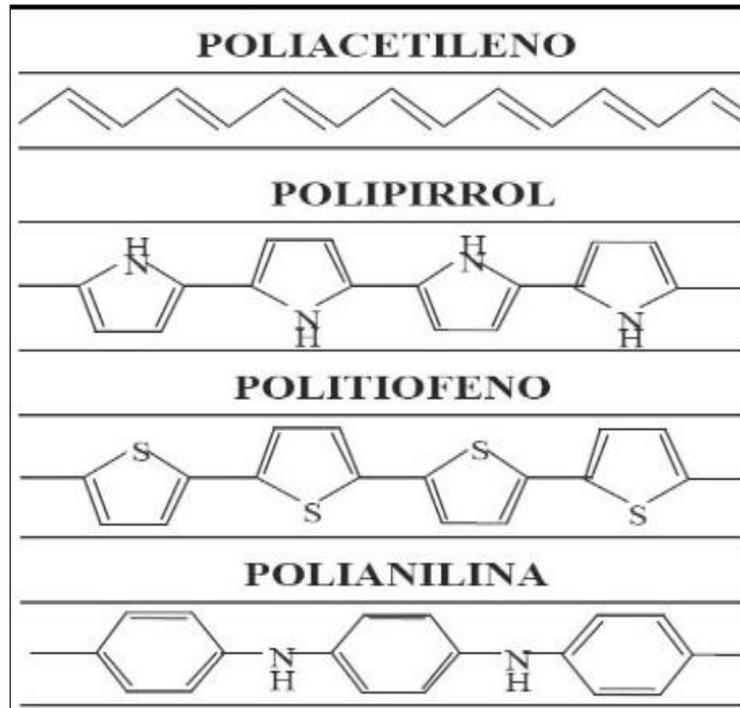


Fig. 1.3 Ejemplos de polímeros intrínsecos [8].

En todos los casos se muestran estructuras conjugadas de enlaces simples y dobles. Sin embargo, un material conjugado con cargas balanceadas solo será un semiconductor. Es decir, tiene una brecha de energía entre la banda de valencia (banda ocupada de electrones) y la banda de conducción (banda donde los electrones tienen movilidad) entre 1-3 eV. Cuando el balance electrónico inyecta electrones (se reduce) y cuando se extraen electrones (se oxida), a esto se le conoce como dopado, en donde la cantidad de portadores de carga aumenta, así como la conductividad (S^{-1}). Las modificaciones o propiedades intrínsecas en los polímeros son las encargadas de conducir la corriente eléctrica. Esta se origina en la conjugación extendida de los

electrones π a lo largo de la cadena polimérica, teniendo una hibridación sp^2 encargada de crear enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y de las ramificadas. Dicha hibridación deja un orbital p no enlazado (comúnmente p_z), los otros dos orbitales p_x y p_y se solapan y forman un enlace π , con distribución de dobles enlaces $C=C$ alternando enlaces sencillo $C-C$ a lo largo de la cadena. [9]

El universo de los polímeros es muy amplio, en este proyecto se utilizó un polímero conductor, derivado del anillo tiofeno, el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), éste es un polímero procesable y puede disolverse en solventes comunes como, tolueno, cloroformo, tetrahidrofurano y clorobenceno. El P3HT puede sintetizarse en atmósfera inerte con varios oxidantes como los estudiados por Susuma y Toshima [10]

1.3 TEORÍA DE BANDAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES

Las bandas de energía, nombradas también bandas permitidas, están separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. Este ancho de banda depende del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. La teoría de bandas también explica la conductividad en metales, semiconductores y aislantes; con base al concepto de distancia entre bandas. La distancia entre bandas (gap de energía) es el espacio que hay entre la banda más energética ocupada por electrones (banda de valencia, BV) y la banda de menor energía sin ocupar (banda de conducción, BC). La conductividad depende de la facilidad que tengan los electrones para saltar de la BV a la BC. Los materiales conductores tienen semillena la última capa de electrones y por ende el salto es más sencillo, mientras que los semiconductores y aislantes tienen llena la capa y por lo tanto es más difícil el paso a la banda de conducción, sobre todo para aislantes que tienen un gap de energía mayor. [7]

Para diferenciar entre un material conductor, semiconductor y aislante, nos basaremos en su estructura de bandas de energía, mostrada en la Fig.1.4

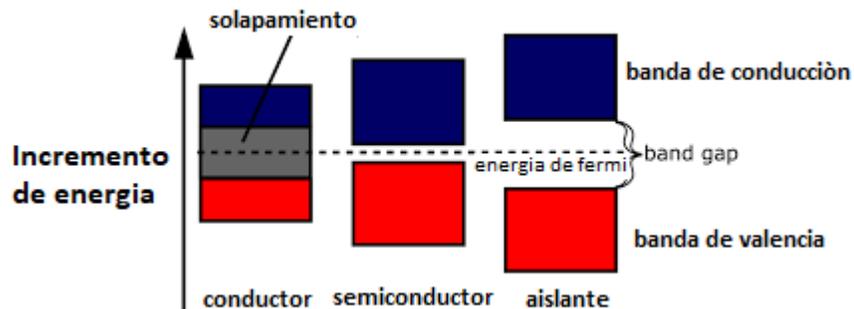


Fig.1.4 Diagrama de bandas de los materiales (conductores, semiconductores y aislantes) [11].

Las dos bandas que aparecen en el diagrama son las últimas que pueden estar ocupadas por electrones de enlace del material y reciben el nombre de banda de valencia (menor energía) y banda de conducción (mayor energía). A estas bandas las separa una zona inaccesible, llamada banda prohibida (gap de energía); en la cual no existen estados energéticos posibles para los electrones de enlace. Para que los electrones de la BV o BC participen en los procesos de conducción, aplicando un campo eléctrico deben existir niveles o estados vacíos en dicha banda a los cuales el electrón pueda trasladarse [7]. Este es el principio básico para diferenciar los tipos de materiales:

- I. Los conductores, que presentan una diferente situación, debido a que la banda de conducción está en contacto con la banda de valencia, se tienen niveles vacíos disponibles para que los electrones conduzcan electricidad.
- II. Los semiconductores, donde la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción vacía, teniendo como separación una pequeña banda prohibida, lo que permite que bajo cierta excitación energética los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción y conducir electricidad.

- III. Los aislantes, que tienen la banda de conducción separada en varios eV de la banda de valencia, por lo que se necesita una elevada energía para poder promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Se puede mencionar que los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, primordialmente a la presencia de agentes dopantes, los cuales modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Existen los dopantes tipo p, encargados de extraer electrones de la BV, dejando la molécula cargada positivamente. Y por otro lado están los dopantes tipo n, donde agregan electrones a la BC; dejando a la molécula con carga negativa.

Desde el punto de vista de la Teoría de Bandas, la oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas causan la aparición de estados electrónicos situados en el band gap, que facilitan el proceso de conducción [12].

En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (denominado HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (denominado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Ello conlleva la aparición de dos estados situados en el band gap. Se forma lo que, en física del estado sólido, se denomina un **polarón**. Este posee una masa mayor a la de un e⁻ aislado, debido a su interacción con los átomos vecinos. En términos generales un polarón es aquel e⁻ que es desplazado por su carga inducida. Un polarón positivo se comporta como una partícula cargada positivamente (catión), mientras que el polarón negativo se comporta como una partícula cargada negativamente (anión). Cuando se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un **bipolarón** (bipolarón positivo); en palabras más sencillas, un bipolarón se forma cuando dos cargas (e⁻), se hallan entre sí y por ende se juntan; lo que en el lenguaje químico es un dicatión [12].

El bipolarón formado en el dopado “p” implica la existencia de **dos estados** electrónicos **vacíos** en el band gap. Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap. En el dopado de tipo “n”, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón **ocupados** por electrones. Fig.1.5

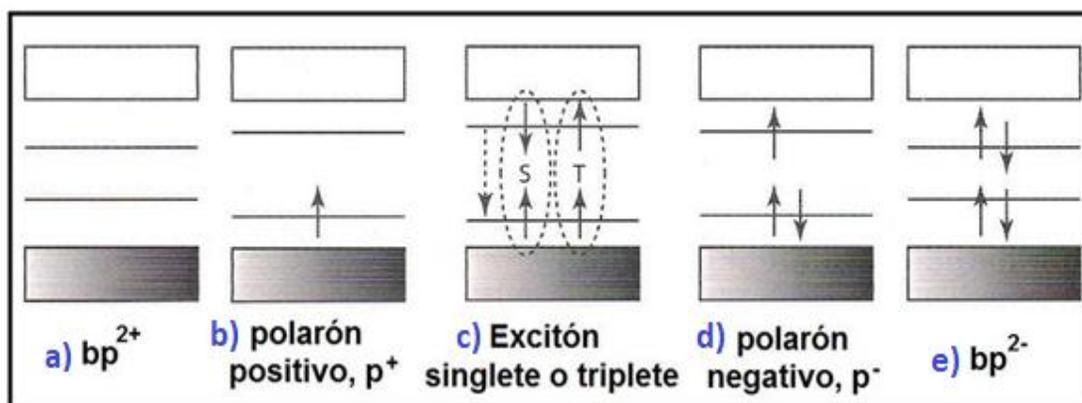


Fig.1.5 Representación esquemática de los niveles electrónicos que introducen en el intervalo de energías prohibidas, diferentes excitaciones inducidas en la cadena polimérica [12].

El esquema **b)** y **d)**, muestran los niveles energéticos que introduce un polarón positivo y uno negativo, respectivamente. La eliminación de un electrón de un polarón positivo da lugar a la formación de un bipolarón positivo, bp^{2+} , el cual se halla representado en el esquema **a)**. La introducción de un electrón más en un polarón negativo da lugar a la formación de un bipolarón negativo, bp^{2-} , esquema **e)** es el representativo. El esquema central **c)**, muestra la representación de un excitón, el cual puede adoptar la forma singlete, si los dos electrones situados en los niveles intermedios tienen espines antiparalelos, o bien, la forma triplete (la cual se caracteriza por poseer un tiempo de vida más prolongado), si los dos electrones situados en los niveles intermedios tienen sus espines orientados paralelamente [12].

Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativos (dopado p) o positivos (dopado n) respectivamente. Estos métodos son llamados dopado electroquímico. Cuando el dopaje es alto, las islas comienzan a solaparse haciendo fluir libremente a los electrones, como se muestra en la sig. Fig. 1.6

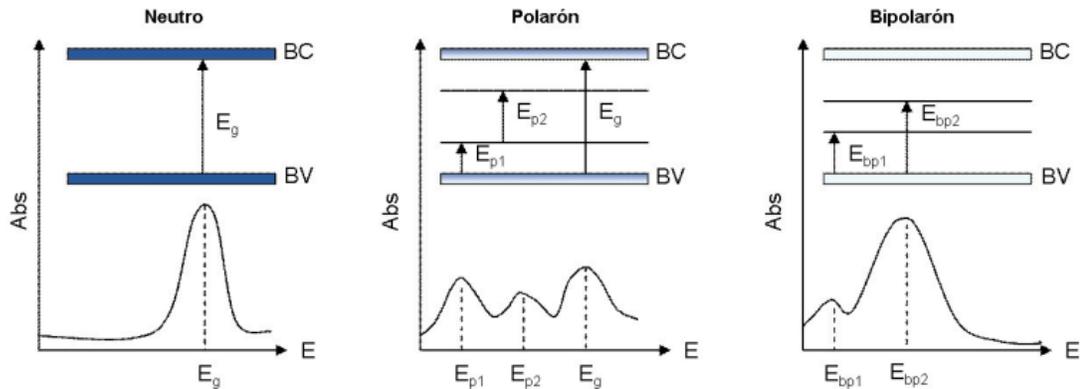


Fig.1.6 Niveles energéticos de polímeros conductores (modelo de bandas) en el proceso de oxidación-reducción [9].

Donde:

E_g = Gap energético

E_{p1} = nivel energético polarónico enlazante

E_{p2} = nivel energético polarónico antienlazante

E_{bp1} = nivel energético bipolarónico enlazante

E_{bp2} = nivel energético bipolarónico antienlazante

Al quitar electrones, aparecen nuevos niveles energéticos. Cuando la oxidación es mayor, también incrementa lo ancho en las bandas polarónicas, permitiendo la creación de bipolarones, originarios de dos polarones. Cabe denotar que cuanto mayor es el grado de oxidación, también mayor será el número de bandas polarónicas y bipolarónicas [9].

1.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Los polímeros conductores pueden ser sintetizados por diferentes métodos de polimerización:

- Oxidación química del monómero: En una disolución monomérica en la cual se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero (Fe^{3+}), para obtener un precipitado negro.
- Oxidación electroquímica: Se lleva a cabo encima de la superficie de un electrodo y es similar a la oxidación química. Siendo ahora un proceso heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente y una sal (permitiendo el paso de corriente y favoreciendo la oxidación del polímero).
- Oxidación electrolítica por plasma: Proceso electroquímico de alto voltaje capaz de generar recubrimientos de tipo cerámico (el sustrato se transforma en una dura y densa capa de óxido cerámico); es decir, que inicia la polimerización en la superficie donde se está proyectando.
- Síntesis directa catalizada (método desarrollado por Shirakawa en 1971): Proceso en el cual la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador (Ziegler-Natta), y al hacer pasar una corriente de acetileno se obtiene una película brillante y plateada de poliacetileno, debido a un exceso de catalizador **[2]**.
- Por precursores: Un polímero precursor, comúnmente es soluble, se aplica en la superficie deseada. Descomponiéndose por calentamiento, dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.
- Otros métodos: Pirolisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc. **[9]**

1.5 POLITIOFENOS

Los politiofenos (PT) y sus derivados se destacan como los miembros de la familia más prometedores de polímeros conductores debido a su rendimiento eléctrico, excelente estabilidad ambiental y térmica, solubilidad, síntesis de bajo costo y resistencia mecánica. [3]. Estos materiales tienen muchas aplicaciones como celdas solares [13], baterías recargables, ventanas ópticas, las pilas de combustible [10], dispositivos electrocrómicos [14], etc.

1.5.1 Estructura Molecular y propiedades del poli(3-hexiltiofeno)

El P3HT es un polímero conductor que por ser de la familia de los tiofenos posee dobles enlaces conjugados, por lo que se convierte en conductor intrínseco. También posee una notable estabilidad en su forma conductora oxidada; es decir, dopado tipo p y su forma aislante neutra (no dopada), tanto en aire como en agua. El P3HT es soluble en solventes orgánicos, posee altas conductividades en agua. Además de tener una conductividad a temperatura ambiente de 30 S^{-1} . [3]

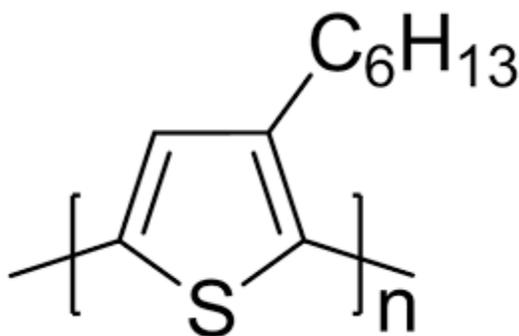


Fig.1.7 Estructura del poli (3-hexil tiofeno) P3HT [3].

En la Fig. 1.7, se muestra la estructura química del P3HT y en la fig.1.8 la reacción de polimerización por oxidación directa del monómero 3-hexiltiofeno con FeCl_3 como oxidante/catalizador.

REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

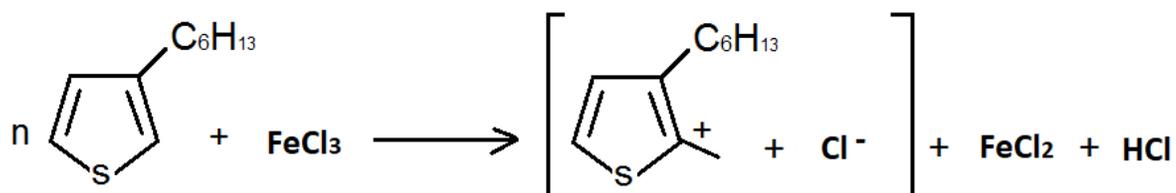


Fig. 1.8 Reacción de polimerización [15].

1.5.2 Síntesis de politiofenos (Sugimoto)

La polimerización por oxidación directa de los 3-alciltiofenos con FeCl_3 en un solvente orgánico como el cloroformo, ha sido ampliamente utilizada para preparar poli(3-alciltiofenos), con pesos moleculares relativamente altos ($M_n = 30\ 000$ y $300\ 000$ g/mol). Esta ruta es originada por acoplamiento 2,5' de unidades de repetición del alciltiofeno, con mínimo o escaso acoplamiento 2,4'. Esto es constante con un mecanismo propuesto para las polimerizaciones basadas en FeCl_3 , implicando la oxidación inicial de los 3-alciltiofenos a los cationes radicales con el centro del radical localizado dominante en el anillo del tiofeno en las posiciones 2' y 5', seguidas por la propagación en cadena [15]. Los poli(3-alciltiofenos) reportados por Elsenbaumer y Sugimoto fueron polímeros regioirregulares. La incorporación del sustituyente alquilo en P3AT puede presentarse en 3 acoplamiento regioquímicos distintos en cada unidad de biofeno (diada) y los sustituyentes pueden ubicarse en las posiciones 2,5'; 2,2' y 5,5' [16,17,18].

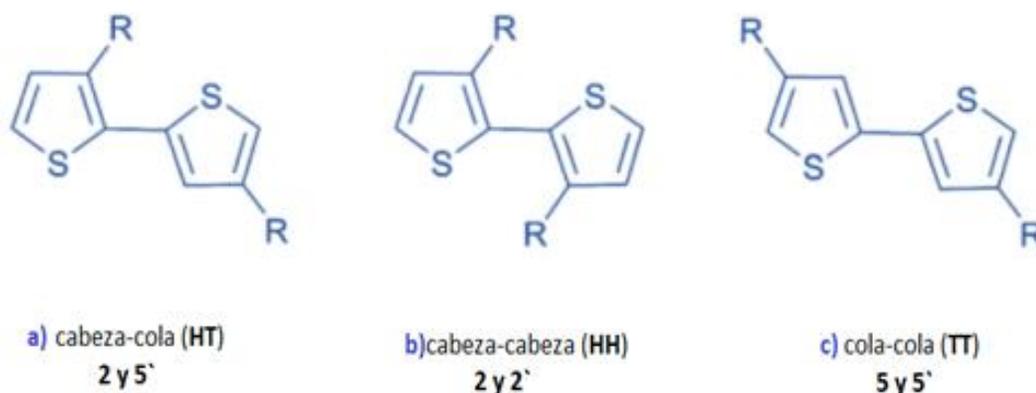


Fig.1.9 Acoplamiento a) cabeza-cola (HT), b) cabeza-cabeza (HH) y c) cola-cola (TT) [16].

Tras el acoplamiento de triadas (fig.1.9), se pueden generar cuatro regioisómeros distintos (HT-HT, HT-HH, TT-HT Y TT-HH). Cuando un polímero contiene todos los acoplamientos, se le conoce como regioaleatorio o regioirregular. Un polímero regiorregular es aquel que tiene en su mayoría el acoplamiento HT, este tipo de polímero ha mejorado las propiedades optoelectrónicas de los polímeros regioaleatorios [17].

1.5.3 Mecanismos de Dopado de los PTs

El tipo de reacción en el dopado del P3HT por FeCl_3 en nitrometano (fig.1.10)

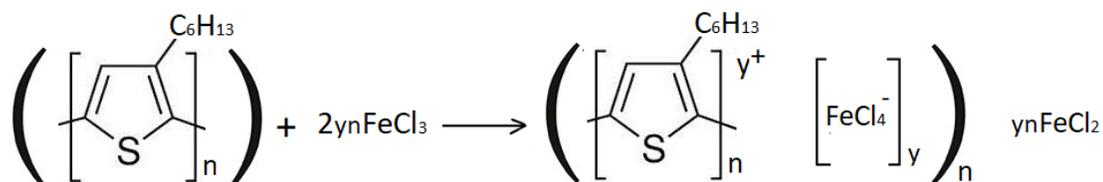


Fig.1.10 Reacción de dopado de los P3ATs en FeCl_3 en nitrometano [19].

Donde:

FeCl₄⁻ es el dopante aniónico, **y** es el nivel de dopado. Los grupos Cl₄⁻ realizan la deslocalización de carga, produciendo un efecto electrónico en el ion FeCl₄⁻.

Al presentarse el dopado de PTs, los electrones se deslocalizan a lo largo de las cadenas conjugadas de los polímeros, es decir; se superponen los orbitales p, resultando un sistema π extendido y llenando la banda de valencia. Ya sea que se eliminen e⁻ (dopado p) o se adiciones e⁻ (dopado n), se formaran las cargas llamadas bipolarones. El dopaje en polímeros conductores es del 20 al 40% y puede ser de forma química o electroquímica. Existen estudios que demuestran que el dopaje tipo n tiene ciclos menos eficaces que el p; además de que el dopaje n es cinéticamente limitado a causa de la difusión de contraiones en la cadena polimérica. [19]

1.6 NANOPARTÍCULAS

1.6.1 Composición de la celulosa

Las fibras de origen vegetal cuentan con la composición principal de celulosa, lignina, hemicelulosa y extractivos (fig.1.11). La lignina es un polímero natural heterogéneo amorfo que actúa como pegamento entre las fibrillas de celulosa. La hemicelulosa es un componente de pared celular, este polímero de glucosa de cadena diminuta y de bajo peso molecular que trabaja como agente de unión entre las microfibrillas de celulosa, generando refuerzo a la estructura de pared celular de las plantas. Los extractivos son los que pueden ser removidos con agua o solventes orgánicos, actuando como suplentes de energía o contra ataques microbianos; ejemplos de estos son las ceras, grasas, gomas, proteínas, azúcares simples, entre otras. Estos extractivos cuentan con gran dominio sobre las propiedades físicas de olor, color y oposición a la descomposición de las fibras. [20,21,22]

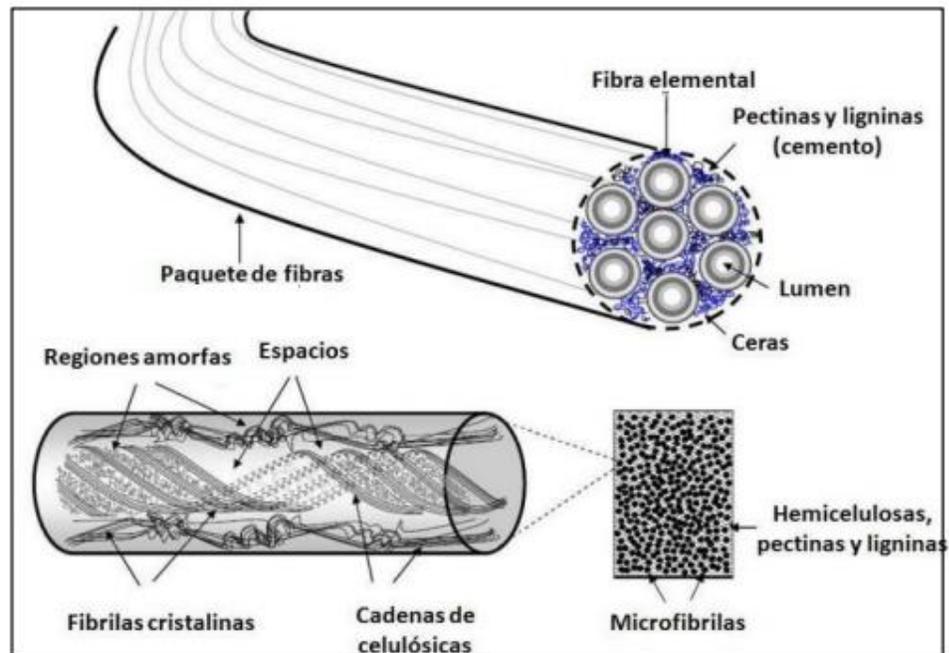


Fig.1.11 Esquema representativo de la estructura de una fibra [23].

La celulosa es un polímero lineal disponible con mayor abundancia en la Tierra, con fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$; proveniente de β -anhidroglicopiranosido con uniones de moléculas tales como 1,4 β -glicosídicos y con una densidad de 1.50 g/cm^3 . Su estructura molecular está conformada desde cientos hasta millones de unidades de glucosa, esto varía con base a la fuente. La función de los grupos OH^- en la cadena del polímero de celulosa es formar enlaces de hidrógeno. Dichos enlaces forman grupos de estructuras cristalinas, mejor conocidas como microfibrillas y que se encargan de formar las fibras de celulosa [20,21]. También los grupos OH^- contienen sitios activos para generar cambios químicamente como es la esterificación [24]. Las fibras de celulosa son de gran utilidad debido a sus características que destacan, como el bajo costo, gran disponibilidad, son de origen natural y cuando se degradan generan elementos inocuos en el ambiente, siendo estos

fácil de reciclar [20]. A continuación, se muestra la estructura molecular del polímero celulósico (fig.1.12).

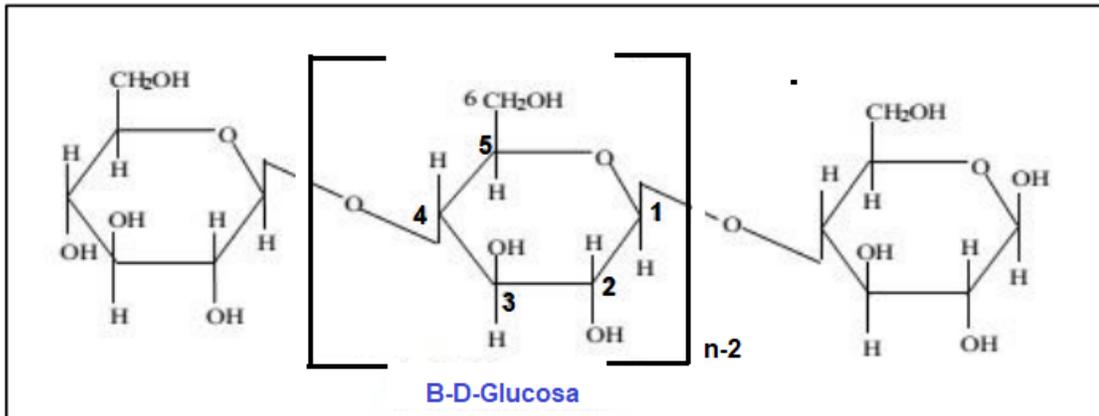


Fig.1.12 Estructura de la macromolécula de celulosa [25].

En la celulosa cristalina existen 4 polimorfismos (I, II, III y IV). La celulosa (I) es la más cristalina y es generada por distintos organismos naturales tales como árboles, plantas, bacterias, algas y tunicados. Lamentablemente su estructura esta débilmente en equilibrio, lo que provoca que pase a celulosa II o III. El segundo polimorfismo, la celulosa II procede a tener una estructura monoclinica, la cual es más estable debido a los dos procesos, uno es la reconstrucción (solubilización y recristalización) y el otro proceso es la mercerización (hidróxidos de sodio acuoso), esta celulosa II se utiliza para hacer fibras textiles, rayón (fibra viscosa), celofán, etc. Para generar la celulosa III, es necesario utilizar la celulosa I o II, sometándose a tratamientos con amoniaco líquido y utilizando subsiguientes tratamientos térmicos se elabora la celulosa IV. [25,26].

1.6.2 Métodos de obtención celulosa

Existen distintos métodos reportados para obtener la celulosa, clasificándose en procesos químicos y mecánicos. [24, 27]. Los procesos químicos se obtienen a partir de la pulpa de la celulosa, tratando la lignocelulosa por medio de reactivos químicos, tales como soluciones ácidas o alcalinas, solventes orgánicos (metanol en solución ácida, ácido acético, etanol acuoso) a elevadas temperaturas.

Por otro lado, está el proceso mecánico, el cual utiliza técnicas de homogenización, compresión, enrollamiento mecánico, pulverización a T criogénica y más. Este tipo de método causa rupturas transversales en el eje horizontal de las fibras, ocasionando la extracción celulósica [27].

1.6.3 Fuentes de celulosa

Existen diferentes fuentes de celulosa y cada uno tiene sus propias características. De las fuentes más sobresalientes, encontramos las siguientes:

- a) **Madera:** esta fuente posee bastante celulosa, se utiliza principalmente en el papel y en rayón [25]. Por lo regular, la extracción de nanocelulosa cristalina (NCC) inicia con la madera purificada, donde la cantidad de lignina, hemicelulosa y otras impurezas disminuyen.
- b) **Algas:** el tipo de alga que sea utilizada puede ser de tipo verde, roja, gris, entre otras; llega a producir microfibrillas de celulosa en el interior de la pared celular. La estructura de la microfibrilla de celulosa va a depender del tipo de alga y también del tipo de síntesis. Pero el tipo de alga verde ha sido la más estudiada y también la que ha proporcionado mayores microfibrillas de celulosa [25].

- c) **Bacterias:** esta bacteria (*Gluconacetobacter xylinus*), es la que ha dado mayores resultados, por ser capaz de secretar en un tipo gel las microfibrillas de celulosa. Se ha comprobado que se necesita para la subsistencia de esta, protegerla de la oposición de la luz ultravioleta, o como obstáculo en las levaduras, hongos, entre otros microorganismos. El utilizar bacterias, tiene una gran ventaja que es tener el acceso a modificar el cultivo, para generar la microfibrilla de celulosa [25].
- d) **Plantas:** este tipo de fuente es muy importante, esto es debido a la gran abundancia y el fácil acceso. Por lo regular, las plantas al igual que la madera puede purificarse, disminuyendo las pulpas de lignina, hemicelulosa e impurezas. Existen una gran cantidad de plantas que ya han sido estudiadas en la producción de NCC. Entre los más destacados son el algodón, vástago de plátano, la paja de trigo, por decir algunos [28].
- e) **Tunicados:** estos subfilos de animales, al igual que las fuentes anteriores también producen microfibrillas de celulosa, principalmente la llamada sea squirts (*Ascidiacea*); con una existencia de más de 2300 especies. Estos animales marinos cuentan con una capa resistente de microfibrillas de celulosa inmerso en la matriz de proteína. Las propiedades de estas microfibrillas, depende de la síntesis del proceso de formación [25].

Independientemente del tipo de fuente de celulosa, se pueden obtener 4 tipos diferentes de partículas (fibras, microcristales, microfibrillas y nanopartículas). Estas se diferencian por el aspecto, tamaño, morfología, cristalinidad y estructura del cristal.

1. Fibras de celulosa: Son las que se obtienen en pulpa blanqueada, siendo estas las más grandes en tamaño.
2. Microcristales de celulosa (CMC): Son conocidas como celulosa purificada y cuentan con alrededor de aprox. 200 y 450 unidades monoméricas. Por lo general son utilizadas en la industria farmacéutica (en la producción de polvos y tabletas)
3. Microfibrillas de celulosa (CMF): Se pueden obtener cuando las fibras de celulosa son sometidas a fuertes esfuerzos mecánicos de corte. Por lo general son utilizadas en la industria, como agentes espesantes de alimentos y cosméticos
4. Nanopartículas de celulosa (NCC): También conocidas como bigotes de celulosa, estos deben de tener un tamaño en el orden de nanómetros, estos pueden ser nanofibrillas o aún más pequeños nanopartículas de celulosa. [27].

1.6.4 Estructura y características de las nanopartículas de celulosa

Se caracterizan por su amplia aplicación en la industria de materiales biopolímeros. A continuación, se mencionan los 2 tipos de nanopartículas y cuáles son sus diferencias.

- I. Nanofibrillas (CNF): Son generadas en técnicas donde la fibrilación es adjuntada en el refinamiento mecánico de pulpas. Su dimensión lateral es aprox. de 5 nm. Una desventaja es la falta de poder producir CNF totalmente biodegradables y con diámetros menores a 100 nm, esto es a causa de fuertes aglomeraciones [27].
- II. Nanopartículas de celulosa (NCC): Estas partículas, conocidas también como whiskers, nanocristales o nanowiskers son producidos mediante el tratamiento de hidrólisis ácida de las pulpas de las fuentes de celulosa (plantas y/o residuos naturales). Tienen propiedades muy atractivas como el tamaño de los cristales, que van de un diámetro de

3-20 nm y longitudes de 100- 600 nm. Estos tamaños son generados por el tipo de fuente de celulosa. Por ejemplo, la celulosa procedente de tunicados genera whiskers largos, en tanto la celulosa originada por vegetales produce estructuras pequeñas [29]. También esta reportada en la literatura, NCC con una forma esférica que son originados de la fuente de algodón [30].

Los NCC cuentan con amplios caminos de aplicaciones, como son películas transparentes, reforzamiento en polímeros, dispositivos flexibles, implantes biomédicos, fibras y textiles, componentes electrónicos, baterías, capacitores, entre otros [25].

1.6.5 Síntesis de nanopartículas (hidrólisis ácida) de fibras de coco [4].

Las fibras de cáscara de coco inmaduras contienen alrededor del 37% de lignina y 32.5% de celulosa. Estas fibras de coco son sometidas a un pretratamiento donde se eliminan las impurezas y algunas sustancias que tapen las paredes de las células de la fibra [31]. Este método menciona que se utiliza un molino Wiley, se tamizan por mallas No. 40, se dispersan en agua destilada, se mezclan por 10 min a máxima velocidad y por último se filtran. Se procede a realizar un método alcalino y se sacan las fibras [32]. Como bien ya lo mencionamos, la celulosa está compuesta de lignina, hemicelulosa e impurezas; la lignina obstaculiza la separación de las fibras en la hidrólisis ácida, por lo que se debe realizar una lignificación, es decir un blanqueo de fibra (facilitando su extracción). Con base al método de Wise [33] se someten las fibras a NaClO y ácido acético glacial (blanqueo), si llega a persistir el color café de las fibras, se somete a un blanqueo más fuerte; es decir un segundo blanqueo. Posterior al blanqueo, se inicia con el proceso más importante, que es la hidrólisis de ácido sulfúrico (las condiciones utilizadas son con base a trabajos previamente estudiados) [15, 34, 35, 36]. A las fibras resultantes del

blanqueado se les aplicó una solución del 64% de H₂SO₄ en agua a 45°C. Con una relación de 1 a 10 g/ml. Cabe mencionar que cuando es mayor la relación nanopartículas a microfibrillas, se beneficiará su dispersión y la estabilidad. Por último, se realiza la separación de cristales por centrifugación a 10 000 rpm por 10 min después de cada lavado. El precipitado obtenido se dializa por 3 días hasta alcanzar un pH constante aprox. de 6.5-7 (siendo este pH no tan ácido).

1.7 POLIELECTROLITOS

Los polielectrolitos son polímeros que están unidos por grupos covalentes, los cuales al disolverse en un solvente de polaridad elevada se disocia creando cadenas poliméricas cargadas eléctricamente y rodeadas por contraiones **[37]**.

Los electrolitos son característicos en cualquier dispositivo electrocrómico (EDC), por tener buena estabilidad. Uno de los problemas que tienen los electrolitos son la volatilidad del disolvente y la pérdida del electrolito en el sellado, generando fallas en el EDC. Para considerar un buen sistema electrolítico necesita ser transparente, tener bastante conductividad iónica y ser estable electroquímicamente para poder obtener una excelente transición de color **[25]**.

Uno de los principales objetivos de los electrolitos es obtener un gran contacto entre las dos capas del dispositivo, teniendo una gran compatibilidad para activar los iones positivos y negativos; siendo estas sales las encargadas de conducir la electricidad. Por lo general los electrolitos son físicamente viscosos y translúcidos; generando un mejor contacto superficial. Cabe mencionar que uno de los factores del polielectrolito es la influencia del voltaje y del tiempo de vida del EDC **[38]**.

Hay que considerar que los electrolitos generan un alto rendimiento cuando trabajan con estructuras de bajo peso molecular, generando mayor viscosidad y lo cual producirá conductividades altas en los dispositivos electrocrómicos. Esto surge a partir de una difusión de iones lenta a través de la matriz polimérica, cuando la difusión es rápida; la conductividad disminuye en dicha matriz [38].

Cuando existe una pérdida en los disolventes del electrolito, una de sus consecuencias será la falla en el sellado, teniendo deficiencia en la conductividad al igual que en la degradación del dispositivo.

1.8 ELECTROCROMISMO (EC)

Un material electrocrómico tiene la capacidad de cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción generada por un potencial, dicha propiedad óptica puede ser modificada por medio de la reacción. Este cambio puede fijar un estado o condición óptica temporal con duración variada según el material de trabajo. Las propiedades ópticas son un cambio de color entre un estado oscuro y claro, que es determinado por la cantidad de iones del material, bajo la acción de un pequeño voltaje. Los materiales se tornan oscuros ya sea en reacción catódica o en reacción anódica [39].

Se consideran a los polímeros como la tercera parte de clase de materiales en EC que han ganado renombre debido a la facilidad de proceso, tiempos rápidos de conmutación, altos contrastes ópticos y la capacidad de modificar su estructura, creando electrocromos de multicolores, el resto de EC son óxidos metálicos. Los polímeros conjugados derivados de PTs han sido ampliamente estudiados. La siguiente representación muestra el efecto de los iones en un dispositivo electrocrómico (fig.1.13) [39].

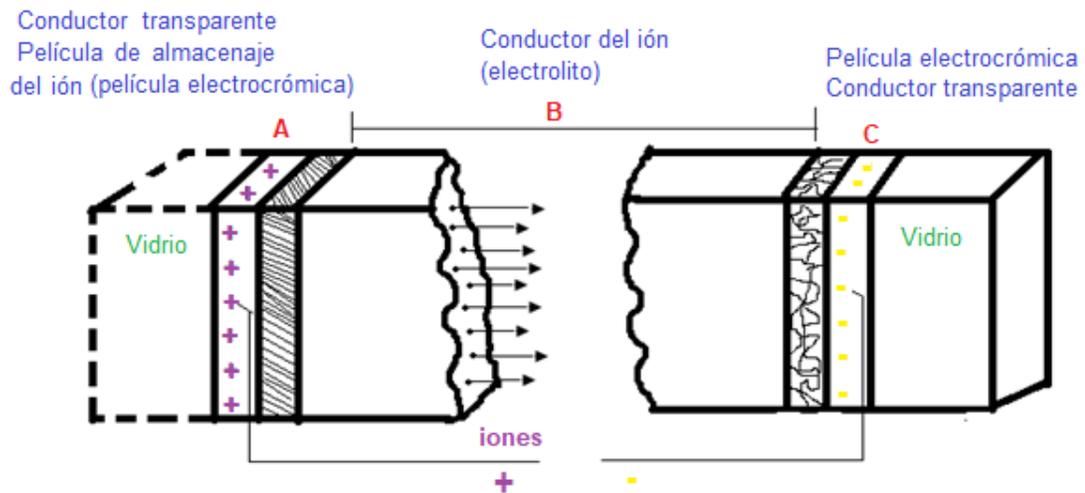


Fig.1.13 Transporte de un ion positivo por acción de un campo eléctrico en un dispositivo electrocrómico (ECD) [40]

Los polímeros conductores cuando se dopan ocasionan un cambio en el estado electrónico del polímero; pasando de no conductor (estado neutro) a conductor (estado oxidado), generando un cambio de coloración llamado electrocromismo. En los dispositivos electrocrómicos el ojo humano es más sensible a percibir alrededor de 550 nm, a una $\lambda_{\text{máx}}$ donde se especifican los valores ópticos [40].

Cuando el polímero se encuentra en estado neutro (aislante), éste muestra una banda prohibida o comúnmente llamada gap de energía (E_g) entre la banda de valencia (HOMO) y la banda de conducción (LUMO). Cuando ocurre el dopado químico o electroquímico, la estructura de la banda del polímero neutral se modifica, ocasionando cambios de intra-banda de baja energía y la creación de portadores cargados (polarones y bipolarones), que se encargan de posibilitar el aumento de la conductividad y modulación óptica. Cabe mencionar que los cambios ópticos y estructurales son reversibles a través de la repetición del dopado y desdopado en los ciclos redox. [41]

El campo de aplicaciones en dispositivos electrocrómicos son las ventanas capaces de controlar la intensidad de luz; tales como las ventanas inteligentes

(iluminación moderada), espejos retrovisores (control de los destellos de otros automóviles), lentes (modulación del color en la comodidad del consumidor) [42].

1.8.1 Principios del electrocromismo

En términos prácticos, existe una amplia variedad de dispositivos basados en materiales que son capaces de modular la luz, se basa en el balance o intercambio de energía que tiene lugar cuando la señal óptica interactúa con el material. Así, los materiales capaces de controlar el paso de la luz a su través de forma electrónica pueden clasificarse, de forma aproximada [43], en tres tipos:

- a)** Son materiales que mediante la acción de un campo eléctrico producen una reorientación de la estructura o las moléculas del material, dan lugar a un cambio del índice de refracción efectivo del medio y, por tanto, de su transmitancia. Un ejemplo de éstos son los cristales líquidos (CL).

- b)** Son aquellos materiales donde el principio de funcionamiento se basa en cambios químicos que generan la alteración del color mediante la aplicación de una tensión externa, por decir algunos, los materiales electrocrómicos (EC)

- c)** Este último, existe en los dispositivos de partículas suspendidas (SPD) que están constituidos por pequeñas partículas (micrométricas) capaces de absorber la luz visible, y con un funcionamiento basado en el lineamiento (bajo la influencia de una aplicación de tensión externa) o en un desarreglo al azar de estas (cuando se retira la excitación eléctrica) generada por el primer paso de luz y en el último un bloqueo de la misma.

Los parámetros que destacan para la identificación y caracterización de los materiales electrocromicos son los siguientes [43].

1. **Contraste óptico:** Es el factor más importante para estimar en un material electrocromico. Tal factor normalmente se reporta en $(\Delta\%T)$ en una longitud de on
2. da particular donde el material electrocromico tiene un contraste óptico más elevado.
3. **Eficiencia de coloración:** Es una herramienta que utiliza para medir los requisitos de energía de un material electrocromico. En otras palabras, determina la cantidad de cambio de densidad óptica (ΔOD) inducido en función de la carga electrónica inyectada/expulsada (Q_d) ; es decir, la cantidad de carga necesaria para producir el cambio óptico. Dada por la siguiente ecuación:

$$\eta = (\Delta OD) / Q_d = \log [T_b / T_c] / Q_d$$

donde:

η (cm^2/C) = es la eficiencia de la coloración en una λ dada

T_b y T_c = son los valores de transmitancia blanqueado y coloreado.

4. **Velocidad de conmutación:** Está definido como el tiempo ocurrido en el cambio del color que llega a ser del 75% (cambio máximo) en % de transmitancia; es decir, el tiempo requerido en el proceso del estado neutro a un estado dopado del material EC. En la velocidad de conmutación influyen varios factores, como son: la conductividad iónica del electrolito, la gran accesibilidad de los iones a los sitios electroactivos (difusión de los iones en películas delgadas), la intensidad del potencial ejercido, el espesor de la película y la

morfología de la película delgada. Entre sus aplicaciones se encuentran las pantallas dinámicas y espejos variables de color.

5. Estabilidad: Esta característica se agrupa a la estabilidad electroquímica a partir de la degradación de resultados pares redox activos en la pérdida del contraste electrocrómico, dando el funcionamiento del material electrocrómico. Comúnmente la degradación incluye la oxidación o reducción irreversibles en los potenciales extremos, la pérdida óhmica (resistencia al flujo de iones del electrodo o el electrolito). Las reacciones se presentan debido al agua u oxígeno en la celda y a la liberación de calor debido a las partes resistentes en el sistema.

6. Memoria óptica: Es el tiempo que el material conserva su estado de absorción después del retiro del campo eléctrico. En los ECDs de estado sólido, donde los electrocromos se adhieren a los electrodos, la memoria electrocrómica puede estar por días o semanas sin más corriente solicitada. De hecho, los ECDs pueden necesitar cargas de restauración pequeñas para mantener el estado de carga porque las reacciones anexas o los cortocircuitos cambian el color deseado.

1.8.2 Materiales electrocrómicos

Existen dos tipos de materiales mayormente utilizados en las aplicaciones electrocrómicas

- a) Los inorgánicos, que son los óxidos de metales de transición y
- b) Los orgánicos, que son los polímeros conductores [44]

Los inconvenientes de los materiales inorgánicos son las velocidades de cambio en coloración, debido a que requieren altos voltajes para ejecutar el

contraste óptico; además del difícil procesamiento y la deposición. Mientras que los polímeros conductores presentan una gran capacidad con respecto al nivel de color, aplicando bajos potenciales; modificando su estructura química, creando un fácil procesamiento y deposición.

Aunque el primer material electrocrómico se sintetizó en el siglo XVIII y las primeras referencias a dicho efecto datan del siglo XIX, el estudio detallado de sus propiedades no llegó hasta los años sesenta del siglo pasado.

El efecto electrocrómico fue explicado por primera vez en 1969, pero no fue hasta 1977 cuando Reynolds et al., describieron el primer dispositivo electrocrómico totalmente plástico, realizando la primera prueba de la aplicación [45]. Los materiales electrocrómicos se someten a una reacción redox (oxidación-reducción en la misma reacción), pasando por la solución y así crear el cambio de color. Este cambio de color ocurre por efecto de la circulación de contra iones sobre toda la matriz electrocrómica; dando una propagación de polímero-electrolito hasta polímero-electrodo. Dando el cambio de color a la difusión más lenta.

1.9 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

1.9.1 Estructura de los dispositivos electrocrómicos

Un dispositivo EC es un recubrimiento multicapa de pocas μm de espesor, consistente en un conductor iónico puro (electrolito) situado entre dos capas: una de material EC, y otra de otro material llamado electrodo contador. El conjunto se inserta a su vez entre dos capas de conductor eléctrico transparente (típicamente óxidos de indio-estaño, ITO) [46]. Al aplicar tensión a los conductores transparentes, se produce una reacción electroquímica en la cual se insertan o extraen iones de la capa EC, lo que origina un cambio molecular, que conlleva una modulación en la dependencia espectral de la

transmitancia óptica (en definitiva, en el color del material). En esencia, una reacción de oxidación-reducción es la responsable del cambio de propiedades. El nombre de electrodo contador proviene del hecho de que cada carga que las moléculas del electrocromico adquieren procede de este material; A continuación, se puede observar un ejemplo claro de la representación de un dispositivo electrocromico (fig.1.14).

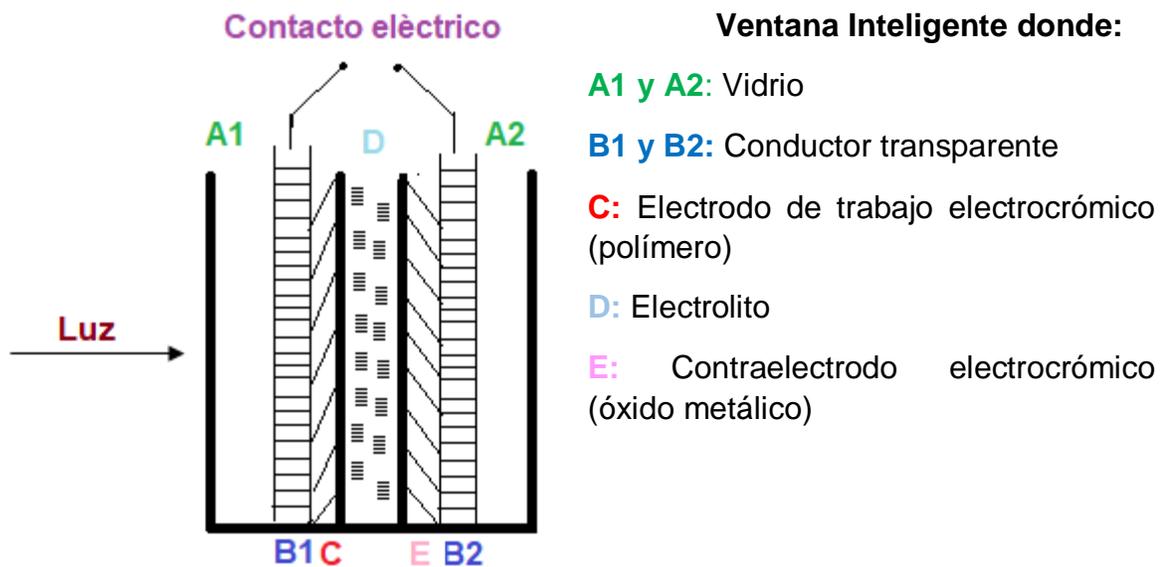


Fig.1.14 Esquema del dispositivo electrocromico basado en un cambio de color en el electrodo de trabajo electrocromico con una película polimérica [9].

Las aplicaciones de los materiales EC se han ido incrementando considerablemente en los últimos años, en gran medida, a causa de los grandes recursos asignados. El precio de un dispositivo EC está reduciéndose, y se prevé que pronto alcance los 100 \$/m² [47], a diferencia de los 1000 \$/m² con que se tasaba hace pocos años [48]. Una adecuada línea de fabricación puede ser clave para optimizar costos, y algunas perspectivas optimistas en este sentido ya apuntan algunas posibilidades para el futuro cercano [49].

1.9.2 Dispositivos electrocrómicos y sus aplicaciones

En los EC existe un balance entre Transmitancia y Absorbancia, ya que los cambios electroquímicos que se producen en su interior conllevan un cambio real en su composición química, y por ello la variación de todas sus características de absorción de radiación.

Para ser más concisos, un dispositivo electrocrómico se encarga de medir la variación existente entre el porcentaje de luz que pasa por diferentes estados de color. Cuando se utilizan dos materiales diferentes, el cambio de color ocurre al mismo tiempo y el dispositivo muestra un mayor contraste (son los llamados dispositivos electrocrómicos duales).

También existen materiales que son muy atractivos para una gran variedad de aplicaciones, entre ellas podemos mencionar: los dispositivos electrocrómicos (ventanas inteligentes, pantallas planas, filtros ópticos, etc.), sensores químicos, diodos emisores de luz (LEDs), antiestáticos, emisores de interferencias electromagnéticas, blanqueadores de radares, aditivos anticorrosivos, membranas para la depuración de agua, músculos y nervios artificiales, sensores para el reconocimiento de moléculas y sistemas liberadores de fármacos. Los materiales electrocrómicos están experimentando un auge en sus aplicaciones proporcional al que manifiesta la investigación relacionada con ellos. **[50]**

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1 Síntesis de P3HT

2.1.1 Materias primas y reactivos.

Para la destilación y la síntesis se utilizaron los reactivos especificados en la siguiente tabla 2.1

Reactivo	Formula química	Especificaciones	Proveedor
3-Hexiltiofeno	$C_{10}H_{16}S$	99% de pureza P.M= 168.3g/mol Densidad= 0.937 g/ml	Sigma Aldrich.Inc.
Cloruro de fierro III	$FeCl_3$	97% de pureza P.M= 162.21 g/mol	Sigma Aldrich.Inc
Cloroformo	$CHCl_3$	99.7% de pureza P.M=119.38 g/mol	J.T Baker
Acetona	$(CH_3)_2CO$	99.7% de pureza P.M=58.08 g/mol	J.T Baker
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	99.9% de pureza P.M=92.14g/mol	J.T Baker
Metanol	CH_3OH	99.9% de pureza P.M=32.04 g/mol	Fermont

Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	28-30% de pureza P.M=58.08 g/mol	J.T Baker
Ácido Clorhídrico	HCl	36.5-38.0% de pureza P.M=36.46 g/mol	J.T Baker
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	P.M. 292.24564 g/mol	Suministros químicos de México
Agua Desionizada	H ₂ O	P.M. =18g/mol	N/A

Tabla 2.1 Especificaciones y características de los reactivos.

2.1.2 Destilación del monómero

Con la finalidad de tener una mayor pureza del monómero comercial adquirido de Aldrich, se realiza una destilación previa.

Para llevar a cabo la destilación, se utilizó el siguiente material:

- 2 termómetros,
- mangueras
- 1 trampa,
- monómero 3HT
- 1 mantilla,
- recirculador

- Chaqueta,
- bomba de vacío
- Termostato,
- medidor de presión
- 1 matraz de 2 bocas
- 3 matraces pequeños,
- algodón
- Boquilla de 3 entradas,
- aluminio
- Torre de destilación con refrigerante
- Parrilla de agitación

Se procede a armar el aparato de destilación como se muestra en la figura 2.1:



Fig. 2.1 Armado de la destilación

Para esto, se lavó el material y se enjuagó con acetona para poder introducirlo en el horno a 80 °C durante 24 hrs.

Una vez armado el aparato se revisa que no existan fugas de presión, es muy importante colocar todo el montaje del aparato sin el monómero. Una vez supervisado lo anterior, se enciende el medidor de presión y la bomba; el medidor de presión debe oscilar entre 4 torrs a 10 torrs. Si la presión es de 10 torrs debe mantenerse estable, de caso contrario se revisan todas las entradas.

Una vez hecha esta prueba, se procede a introducir el monómero a destilar (2 ml de 3-hexiltiofeno), el agitador y perlas de ebullición. Durante el proceso el monómero se evapora por la torre de destilación, se condensa a través del refrigerante y desciende hasta la boquilla donde se encuentran los matraces.

Una vez que se inicia el destilado se recopilaron 3 gotas del destilado en uno de los matraces (a este paso se le llama purga), y luego se pone la boquilla dirigida hacia otro matraz donde se recopilará todo el demás destilado. Una vez que ya casi termina la destilación y que empieza a cambiar la temperatura se debe dirigir la boquilla hacia otro matraz, esta es la purga final.

Los parámetros que se conservaron en la destilación del 3HT fueron:

- Temperatura del matraz 90 °C
- Temperatura del destilado 82 °C
- Manteniendo una presión estable en 5 torrs
- Tiempo del destilado completo 1 hr
- Monómero destilado 2 ml

2.1.3 Síntesis química oxidativa por el método de Sugimoto

Material para la síntesis de poli(3-hexiltiofeno):

- 6 tapones
- 3 matraces de 3 bolas de 500 ml
- 1 charola de aluminio
- 1 pipeta
- 1 espátula
- 2 agitadores
- 3 vasos de precipitado
- 1 cánula
- Bomba de vacío
- Globos para el nitrógeno

Síntesis química de P3HT con monómero comercial y FeCl_3 al 97%.

- a) Se lavó el material con agua y jabón y se enjuagó con acetona, posteriormente se metió a la estufa durante 24 hr a 80 °C para eliminar por completo la humedad y solvente. Para este paso ya se había realizado la previa destilación del monómero.



Fig. 2.2 Estufa con material secándose

Como segundo paso, una vez seco todo el material se llevó al interior de la cámara de guantes (previamente purgada con nitrógeno), donde se preparó y se pesó lo siguiente:

Primero se determina la cantidad de monómero destilado y oxidante a utilizar, en este caso son 2 ml de monómero y de oxidante 2.68 g de FeCl_3 anhidro al 97%.

Dentro de la cámara de guantes, utilizando el matraz de 3 bocas de 500 ml, únicamente destapada la boquilla de en medio (sin tapón), se introduce 2.68 g de FeCl_3 anhidro al 97% y un agitador, se le coloca el tapón.



Fig. 2.3 Cámara de guantes a) Parte externa y b) Parte interna

También dentro de la cámara de guantes, utilizando ahora el otro matraz de 500 ml de 3 bocas se agregan 2 ml de 3HT comercial previamente destilado con la pipeta y un agitador, se tapan sus 3 bocas para poder sacarlo de la cámara de guantes (fig.2.4).



Fig. 2.4 Matraz dentro de la cámara de guantes

- b)** Una vez pesados y tapados los 2 matraces anteriores, se retiran de la cámara de guantes con mucho cuidado y se llevan a la campana de extracción.

- c)** En un tercer matraz se miden 134 ml de cloroformo usando una cánula y se tapan las bocas del matraz. Posterior a eso, se purga con N_2 con la ayuda de un globo y la bomba de vacío.



Fig. 2.5 Purga con nitrógeno

- d) Con la ayuda de la cánula se agrega el cloroformo al matraz que contiene el FeCl_3 .

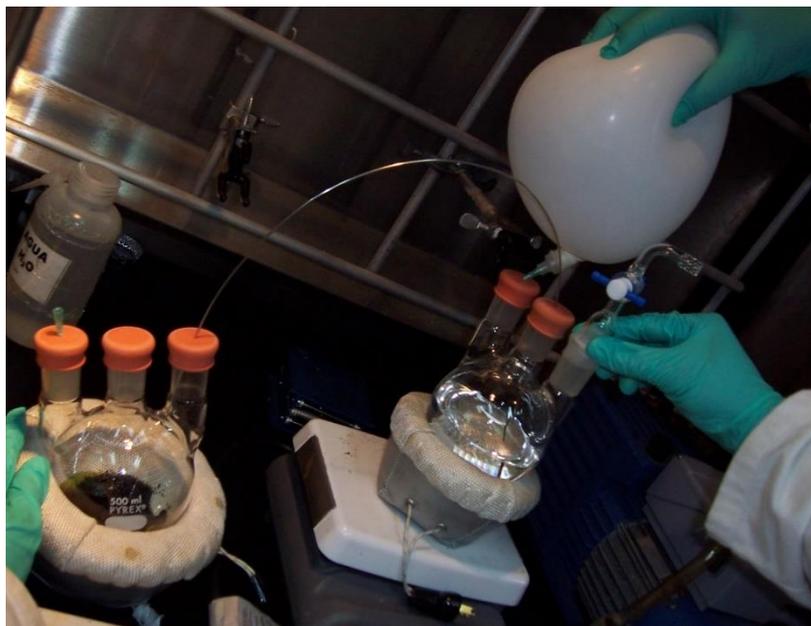


Fig. 2.6 Adición del cloroformo con cánula al FeCl_3 .

- e) Y nuevamente ahora se miden 40.18 ml de cloroformo en un matraz de 3 bocas, se tapan las bocas del matraz, y se purga de nuevo como en el inciso c).
- f) Con la ayuda de la cánula se agrega el cloroformo al matraz que contiene el monómero.
- g) Ambos matraces (con monómero y oxidante) se colocan en agitación durante aproximadamente 30 min por separado.

- h)** Después de agitarlos y utilizando una cánula se agregó lentamente la mezcla que contiene el monómero con cloroformo a la mezcla que contiene el cloruro de hierro con cloroformo.

NOTA: Una vez mezclado toma una coloración oscura (fig. 2.7).



Fig. 2.7 Monómero y oxidante (mezclados)

- i)** La mezcla se agita por 24 hr a una temperatura de 10-15 °C usando un baño con hielo.
- j)** Después de 24hrs de agitación, la mezcla se coloca en 2 matraces con 450 ml de metanol, en cada uno se agrega la mitad del polímero y se pone en agitación por 30 min, en este paso el polímero precipita.
- k)** Una vez terminado el tiempo de agitación, el polímero ya totalmente precipitado se recupera usando un papel filtro previamente pesado, quedando impregnado el polímero en el papel filtro. Posteriormente se procede a realizar lavados en el siguiente orden:
- Metanol
 - HCl al 10 %
 - Acetona
 - NH₃ o NH₄OH al 10%
 - EDTA al 1%
 - Agua

Cada lavado se realiza 3 veces con cada sustancia (previamente mencionada) y se pone en agitación durante 5 minutos para cada lavado.

Es importante mencionar, la función de cada lavado. Iniciando con el metanol que se encarga de remover impurezas oligoméricas; el NH_3 o NH_4OH se utiliza para eliminar los iones de cloruro, debido a que cuando se consigue el polímero, se encuentra impuro y el EDTA se utiliza para eliminar los iones fierro.

- I) Una vez terminado el último lavado, el precipitado se seca en el horno a $55\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 hr en un matraz.



Fig. 2.8 Precipitado seco del polímero

- n) El precipitado seco se pone en agitación con 50 ml de cloroformo por 40 min y se procede a filtrar la solución usando un papel filtro previamente pesado.

Nota: Es necesario realizar extracción Soxhlet en caso de observar muchos precipitados en el papel filtro.

ñ) Se pesa un vaso de precipitado para proceder a secar el P3HT en la estufa a 55 °C por 12 hrs y se vuelve a pesar, para determinar la masa del polímero obtenido.

Debido que con los lavados se obtuvo casi todo el polímero soluble, no fue necesario realizar la extracción.

Se procedió a realizar los cálculos de rendimiento de reacción considerando la reacción mostrada en figura 2.9.

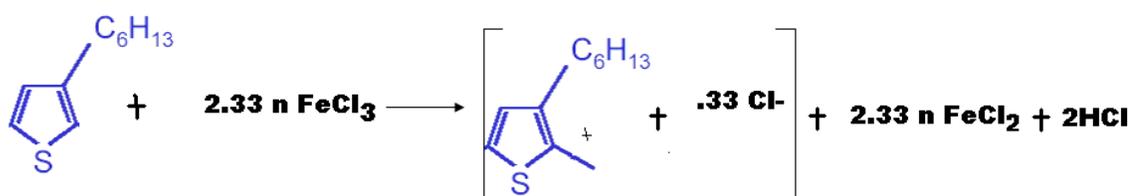


Fig 2.9 Reacción oxidativa

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real} * 100}{\text{rendimiento teorico}} = \frac{0.86 \text{ g} * 100}{1.176 \text{ g}} = 73.13\%$$

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Para la obtención de NCC se optó por considerar los tipos de material nanofibrilar, en función de la materia prima de la celulosa, de acuerdo con un trabajo exploratorio anterior e informes en la literatura. Los bigotes de celulosa se prepararon mediante hidrólisis de ácido sulfúrico con los métodos de la literatura (Cranston y Gray, 2006; Medeiros et al., 2008a, 2008b; Orts y col., 2005). Eliminando regiones amorfas.

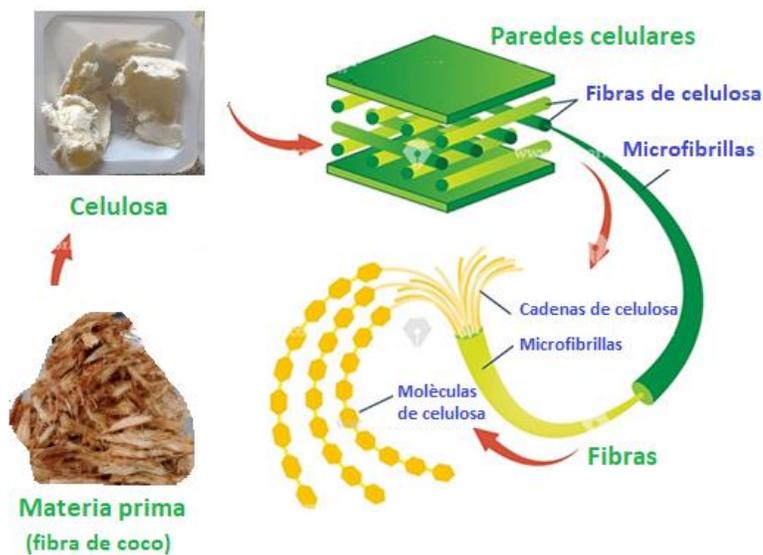


Fig. 2.10 Diagrama representativo de la obtención de NCC

En la fig.2.10 se observa cómo se originan las nanopartículas de la celulosa, iniciando de la fibra de coco (eliminación de impurezas), pasando por tratamientos alcalinos y de blanqueos (eliminando la lignina), para así poder llegar a las paredes celulares más diminutas.

2.2.1 Síntesis de nanopartículas por hidrólisis ácida

1. PRETRATAMIENTO

Objetivo: Lavar las fibras de coco para eliminar las impurezas por oxidación y sustancias cerosas que cubren la superficie externa de las paredes de las células de fibra.

Materia prima:

- 500 g de fibras

Reactivos:

Reactivo	Formula química	Especificaciones	Proveedor
Hidróxido de sodio	NaOH	98% de pureza P.M= 39.997 g/mol	Macron fine chemical
Hipoclorito de sodio	NaClO	13 % de pureza P.M= 74.44 g/mol	Disbumo S.A de C. V
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	99.8% de pureza P.M= 60.052 g/mol	J.T Baker
Ácido nítrico	HNO ₃	69-70% de pureza P.M=63.01 g/mol	J.T Baker

Tabla 2.2 Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de celulosa

Material y Equipo:

- malla 200 µm
- Mezclador Waring Laboratory (licuadora)
- Parrilla de agitación magnética
- Estufa
- Papel filtro cuantitativo

Soluciones:

- 2500 ml de NaOH al 2%
- 750ml de agua que contiene 7.5g de NaClO
- HNO₃ al 0.05 N

Método:

a) Las fibras se pesan y se cortan, para desmenuzar lo más fino posible.



Fig. 2.11 Pesado de fibra seca

b) Se colocan 500g de fibras en 4000 ml de agua destilada y se ponen a hervir por 1hr a 80 °C.



Fig. 2.12 Matraces con 250 g y 2L agua c/u

c) Se dejan enfriar por 10 min, para posterior a eso cortar las fibras a menos de 1 cm, triturar en licuadora y colar en canastilla.



Fig. 2.13 Obtención del producto (molido)

- d)** Se colocó sobre una charola y se puso a secar en la estufa a 45 °C entre 24 a 48hrs



Fig. 2.14 Fibra húmeda (antes de entrar a la estufa)

- e)** Una vez que están totalmente secas las fibras anteriores, se pesan y el producto se dispersó en 500 ml de NaOH al 2% y se agitó durante 2 *hr* a 80°C.



Fig. 2.15 Fibra seca (al retirarla de la estufa)



Fig. 2.16 Matraces con tratamiento alcalino

Es importante mencionar que la solución preparada es por cada 100 g de fibras de materia prima inicial.

- f) Posteriormente se filtró y se lavó con agua destilada (retirando el exceso de NaOH)



Fig. 2.17 Filtrado con malla 200 μm

- g) Después del lavado, se repitió una vez más el tratamiento alcalino y las fibras se secan a 45°C durante 24 hr.



Fig. 2.18 Fibra húmeda (al entrar a la estufa)



Fig. 2.19 Fibra seca (al retirarla de la estufa)

2. DESLIGNIFICACIÓN

Objetivo: Destruir zonas amorfas y momentáneamente cristalinas de las fibrillas, para llegar a los nanobigotes (nanowhiskers).

Este proceso facilita la extracción de los bigotes, el cual se llevó a cabo con un blanqueo no tan fuerte de 2 etapas.

- h)** Blanqueo, se calientan por cada 5g de fibras secas pretratadas entre 60 a 70 °C en 150ml de agua que contiene NaClO (13%) y 8-10 gotas de ácido acético glacial.



Fig. 2.20 Imágenes del Proceso del blanqueo (conforme pasa el tiempo se va blanqueando).

El proceso se repitió 2 veces más, para blanquear totalmente.

- i) La mezcla se agitó a intervalos frecuentes durante 1 hr, luego se enfrió y se filtró en una malla 200 μm y se lavó con agua fría. Posterior a esto, se llevaron a la estufa a secar a 45 $^{\circ}\text{C}$.

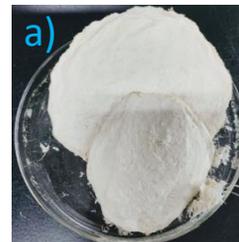


Fig. 2.21 Filtrado en malla 200 μm **Fig. 2.22** Celulosa, húmeda (a) y seca (b)

✚ HIDRÓLISIS

Objetivo: *Mejora la dispersión y estabilidad.*

Reactivo	Formula química	Especificaciones	Proveedor
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98% de pureza P.M= 98.07 g/mol	Fermont

Tabla 2.3 Único reactivo utilizado en la hidrólisis

Material y equipo

- Centrifuga 5430, marca Eppendorf
- Centrifuga Sorvall LYNX 4000

Soluciones:

- 64% w/w H₂SO₄

Método:

- j) Las fibras blanqueadas se tratan en H₂SO₄ al 64% w/w a 45°C con agitación cte.

Recordando que la relación de fibras a solución ácida fue de 1 a 10 g/ml con tiempo de 1-2 hrs.



Fig. 2.23 Fibra blanqueada (celulosa)



Fig. 2.24 Agregación del H₂SO₄ (por goteo)

- k) Después las muestras de celulosa hidrolizadas se lavaron varias veces con agua separando las partículas grandes de la solución por centrifugación (10 min a 10 000 rpm), fig. 2.25.



Centrifuga Sorvall LYNX 400

Fig. 2.25 Imágenes de la centrifuga utilizada para eliminar partículas grandes bajo las condiciones.



Fig. 2.26 Producto obtenido en cada lavado

En la 2da centrifuga el precipitado resultante se dializó continuamente contra agua durante varios días hasta que se alcanzó un pH constante de 7(a 20 min por 4500 rpm), fig.2.27.

Centrifuga 5430 - Eppendorf



Fig. 2.27 Imágenes de la centrifuga utilizada (alcanzando un pH neutro)

- I) Por último, este precipitado se dispersó en agua para obtener suspensiones de nanowhiskers que se utilizaron para su posterior caracterización.



Fig. 2.28 Partículas en suspensión (agua) **Fig. 2.29** Nanopartículas en polvo

Por hidrólisis ácida se obtuvieron partículas muy pequeñas, de tamaños físicamente polvo, se realizaron cálculos del rendimiento que fue el siguiente:

$$\%rendimiento = \frac{rendimiento\ real}{rendimiento\ teórico} = \frac{2.4352g}{5g} \times 100 = 48.704\%$$

2.3 DEPÓSITO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

2.3.1 Depósito por spin-coating de películas P3HT y sus compósitos P3HT/CELULOSA

Una vez realizada la síntesis de los polímeros (P3HT y NCC) se continua con su depósito en sustratos de vidrio Corning por la técnica de spin-coating, bajo las condiciones de trabajo de 4500 rpm por 1 min dentro de la atmósfera inerte (nitrógeno); la concentración utilizada fue de 15 mg de P3HT en 1 ml disolvente (clorobenceno), obteniendo así una película homogénea en estado desdopado y de color rojo.

La técnica de spin-coating, no es más que un depósito por rotación, la cual se utiliza en la obtención de películas delgadas con alta calidad. Una de las dificultades de realizar películas por esta técnica, es controlar el grosor de recubrimiento sobre el sustrato y/o burbujas (procedentes del aire generado por la micropipeta).

A continuación, se muestra el proceso de formación de películas delgadas de los compósitos P3HT/NCC por spin-coating:

- I. Se mezclan 15 mg de P3HT + 1 ml de clorobenceno + % NCC (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 % en peso) a dispersar por 24 hrs.



Fig. 2.30 P3HT (verde) y % NCC`s (polvo blanco)



Fig. 2.31 Mezclas en agitación

- II. Una vez dispersadas las mezclas anteriores, se introducen en la micropipeta con medición de 10 μ l y sucesivamente se procede a realizar la película por la técnica de spin-coating.



Fig. 2.32 Micropipeta a 10 μ l



Fig. 2.33 Equipo de spin-coater

Se abre la tapa del spin-coater, se coloca el sustrato y se cierra la tapa; se ajustan las condiciones a utilizar; y por último se enciende la bomba y la compresora (genera vacío). Se le da run, en el set up y comienza la rotación. Se espera a que termine el tiempo programado (durante este tiempo se

esparce la solución sobre el sustrato); se cierra vacío, se apaga bomba y se abre tapa.

También se realizaron películas de P3HT para su comparación.

Cabe mencionar que al momento de llenar la micropipeta con la solución del composito, se debe de cuidar el no tener burbujas (la formación de burbujas provoca que la superficie del sustrato no sea cubierta uniformemente).

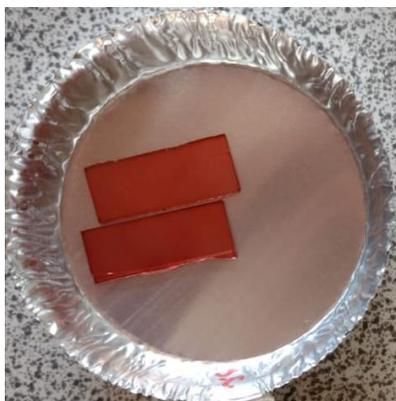


Fig. 2.34 Películas delgadas (estado desdopado)

2.3.2 Dopado de películas delgadas (spin-coating)

Los polímeros conductores cuentan con la cualidad de ser electrocromicos; es decir que cambian de color conforme su estado oxidado, reducido o intermedio. En la familia de los politiofenos el color es rojo en estado desdopado (reducido) y cuando es sometido a un dopaje (oxidación) es color azul.

Una vez realizadas las películas delgadas por spin-coating, se prepara la solución a utilizar para doparlas en FeCl_3 a 0.3 M en nitrometano y se sumergió cada película por 30 s, consiguiendo una coloración azul.

Cuando se produce el dopaje, se obtienen portadores de carga libres que actúan en oxidación o en reducción. En esta fase se crean los radicales

cationes o aniones (polarones positivos o negativos). La función del dopante es agregar o quitar electrones de la cadena polimérica a través de una reacción redox (oxido-reducción), logrando implementar niveles de energía intermedios aceptables entre las bandas.

Se preparó una solución de 10 ml de nitrometano + 0.4866 g FeCl_3



Fig. 2.35 Solución a preparar

Es importante mencionar que el FeCl_3 se pesa dentro de la cámara de guantes, debido a que es una sal anhidra y absorbe rápido la humedad.

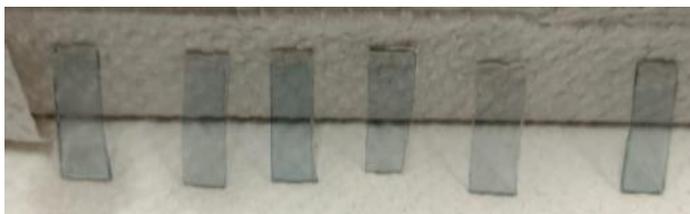


Fig. 2.36 películas en estado dopado

La fig. 2.36 muestra las películas de coloración azul después de ser dopadas (estado oxidado).

2.3.3 Depósito por drop-casting de películas P3HT y sus compósitos

Las películas obtenidas por la técnica de drop-casting sobre un sustrato de vidrio (1.5 x 2.5 cm) en una superficie plana se muestran en la figura 2.37. Esta técnica se basa en colocar unas gotas sobre la superficie del sustrato,

permitiendo así la evaporación del disolvente (clorobenceno). Una vez recubiertos los sustratos totalmente, se mantienen evaporándose por 24 hrs a temperatura ambiente.



Fig. 2.37 Películas preparadas



Fig. 2.38 Películas húmedas



Fig. 2.39 Películas secas

Es las imágenes anteriores se observa el proceso de evolución de las películas por tal técnica. Las soluciones de P3HT/NCC (15 mg/ml) fueron 6, las soluciones fueron preparadas a diferentes concentraciones de nanopartículas de celulosa 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1%.

El espesor de las películas por drop-casting es más grueso que por la técnica de spin-coating. Existen varios factores como la cantidad del polímero depositado, la concentración y la velocidad con que se evapora el disolvente. En la técnica de drop-casting la película está más gruesa, esto se debe a que

se deja evaporar por 24 hrs y la cantidad sobre el sustrato es mayor, mientras que en la de spin-coating es más delgada debido a que solo se le agregan 2 gotas y la película se realiza a 4500 rpm a vacío por fuerza centrífuga. Se realizaron por ambas técnicas para comparar y poder observar mejor las partículas sobre la matriz polimérica por técnicas como FESEM.

2.4 POLIELECTROLITO

2.4.1 Preparación del polielectrolito

Para la preparación del polielectrolito en estado líquido-viscoso, se utilizó una mezcla de una sal (perclorato de litio), un medio de disolución (tetrahidrofurano) y tres polímeros (polimetilmetacrilato, carbonato de etileno y carbonato de propileno); proporcionando los iones dopantes. Método de U. León -Silva en 2008 [37].

Reactivos	Formula	Especificaciones	Proveedor
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$[-C_5H_8O_2-]_n$	PM = 120g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc
Perclorato de litio	$LiClO_4$	PM = 106.39g/mol 95% pureza	Aldrich Chemical Company, Inc
Carbonato de etileno (EC)	$C_3H_4O_3$	PM = 88.06g/mol 98% pureza	Aldrich Chemical Company, Inc

Carbonato de propileno (PC)	$C_4H_7O_3$	PM = 102.09g/mol 99% pureza	Aldrich Chemical Company, Inc
Tetrahidrofurano anhidrido (THF)	C_4H_8O	PM = 72.11g/mol 99.9% pureza	Aldrich Chemical Company, Inc

Tabla. 2.4 Reactivos utilizados en la preparación del polielectrolito

La composición y orden en la preparación de 5g de polielectrolito fue el siguiente orden:

1. Polimetilmetacrilato (PMMA) **1.25 g**
2. Perclorato de litio 95% ($LiClO_4$) **0.25 g**
3. Carbonato de etileno 98% (EC) **1.75 g**
4. Carbonato de propileno 99% (PC) **1.75 g**
5. Tetrahidrofurano anhidro (THF) **2 ml**

Es importante mencionar que el THF se agrega a la mezcla y enseguida se tapa.

2.5 CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

2.5.1 Construcción de dispositivos electrocrómicos simples de P3HT y sus compositos

Primero se cortan vidrios ITO de 1 cm x 2.5 cm y se lavan con la yema de los dedos (evitando rayaduras). Posterior a esto, se llevan a ultrasónico por 10 min con diferentes solventes:

- Metanol
- Etanol

- Acetona
- Agua destilada

Por último, se proceden a secar.

La construcción de los dispositivos electrocrómicos simples se elaboró de la siguiente manera, fig. 2.40:

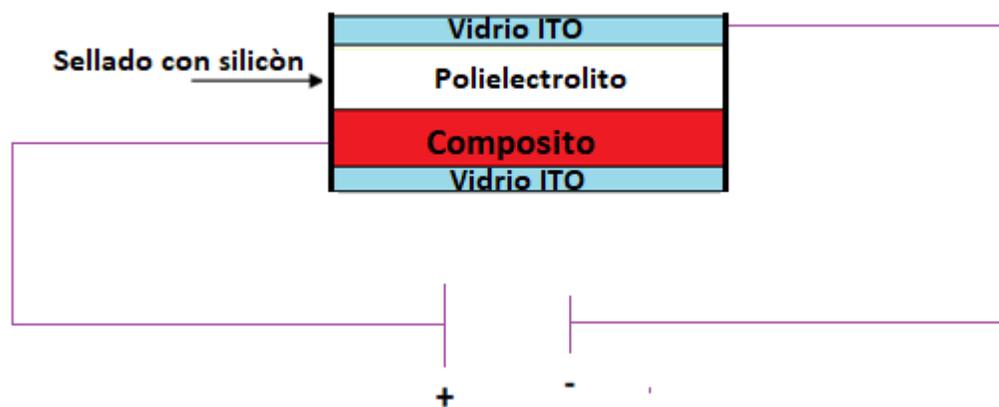


Fig. 2.40 Representación de un dispositivo electrocrómico, donde se muestran los dos vidrios ITO, uno está recubierto de la película P3HT o P3HT/NCC (electrodo) y el otro ITO solo (contraelectrodo).

Primero para elaborar el dispositivo, se agarra un vidrio ITO recubierto de película, se le agrega una gota del polielectrolito, enseguida se coloca encima el segundo vidrio ITO (del lado conductor), se dispersa el polielectrolito entre los dos ITOS e inmediatamente se realiza el sellado del dispositivo con silicón caliente, para evitar la evaporación del solvente contenido en el electrolito. Es importante evitar la formación burbujas de aire en el electrolito.

CAPÍTULO 3

Caracterización fisicoquímica de P3HT y compositos.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLI(3-HEXILTIOFENO)

Es indispensable determinar las propiedades del polímero conductor P3HT y sus compositos, identificando sus comportamientos por medio de análisis, tales como: FTIR (espectroscopía infrarroja), donde se observan la absorción de bandas de los grupos funcionales, UV-Vis (análisis ultravioleta-visible) cuantificando la absorción de luz expresada por transiciones electrónicas, Rayos X para determinar la cristalinidad y FESEM para observar la morfología; estas son algunas técnicas que analizaremos en este capítulo.

3.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la interacción de radiación infrarroja (IR) sobre la materia. Esta técnica proporciona información acerca de la estructura molecular del compuesto a analizar. En general el espectro se genera al medir la absorción de la radiación IR; también aplica en la emisión y la reflexión infrarroja. La región infrarroja que se utiliza en el espectro electromagnético se encuentra en un rango de longitud de onda de 700 nm a 1000 μ m, con un rango de onda de 12900 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , en esta región es donde corresponden las vibraciones de enlace de moléculas. [51].

Es decir, con esta técnica se pueden conocer los grupos funcionales en la estructura molecular. Este análisis se presenta por medio de la radiación infrarroja del espectrofotómetro, donde los grupos funcionales absorben a cierta longitud de onda (cm^{-1}), mostrándose en forma de picos. El grupo funcional absorbe energía por acción de una luz infrarroja, lo que provoca que la energía incidida en las moléculas genere vibraciones.

Con el objetivo de analizar la estructura molecular del poli(3-hexiltiofeno), se inició con el análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, manejando un espectrofotómetro Bruker Vector 33 Alpha-p, en un rango de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ y en resolución de 1 cm^{-1} . El espectro generado se observa en la fig.3.1.

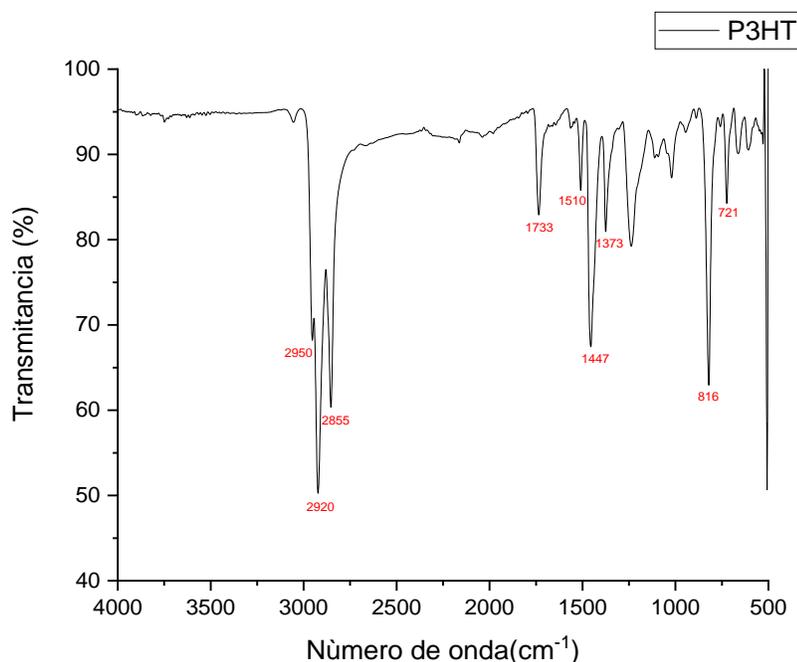


Fig.3.1 Espectro de FTIR del polímero poli(3hexiltiofeno)

En este análisis se muestran las bandas vibracionales que concuerdan con la literatura, en 721 cm^{-1} se encuentra la vibración de balanceo de $(\text{CH}_2)_n$, la banda 816 cm^{-1} corresponde a la vibración aromática C-H fuera del plano de un anillo 2,3,5-trisustituido, también se identificaron los estiramientos del anillo de tiofeno, el simétrico a 1447 cm^{-1} y el asimétrico a 1510 cm^{-1} . También hay presencia de las deformaciones del metil 1373 cm^{-1} , así como el estiramiento en los enlaces C=O 1733 cm^{-1} y por último se muestran los estiramientos simétricos y asimétricos de $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ en el rango de $2855-2950 \text{ cm}^{-1}$.

En la tabla 3.1 se muestra la presencia de los picos característicos del P3HT observados en el espectro y sus correspondientes asignaciones [52].

Número de onda de la banda (cm ⁻¹)	Comportamiento de los enlaces o asignación de bandas
721	Vibración de balanceo de (CH ₂) _n
816	Vibración aromática C-H fuera del plano de un anillo 2,3,5-trisustituido
1447	Estiramientos del anillo tiofeno simétrico
1510	Estiramientos del anillo tiofeno asimétrico
1373	Deformaciones del metil
1733	Estiramientos en los enlaces C=O
2855	Estiramientos C-H simétricos de CH ₂ -
2920	Estiramientos C-H asimétricos de -CH ₂
2950	Estiramientos C-H asimétricos de -CH ₃

Tabla 3.1 Asignación de las bandas FTIR del polímero P3HT.

3.1.2 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica utilizada en el proceso de absorción de la radiación electromagnética de la región UV cercano y visible, entre el rango de longitudes de onda entre 160 y 780 nm. La radiación incidida en esta región provoca transiciones electrónicas, provenientes de la estructura de cada material.

Principalmente se mide a que longitud de onda absorbe nuestro material. El UV-Vis es una caracterización sencilla, en donde se estima la energía de la banda prohibida de materiales orgánicos π conjugados, utilizada en películas delgadas y soluciones. Este equipo opera por medio de un haz de luz

monocromática que pasa a través de la muestra y mide la luz que es absorbida.

El funcionamiento de este análisis es cuando la longitud de onda de la luz UV es absorbida por una molécula, determinando las variantes de energía electrónicas entre los orbitales de la molécula. La espectroscopía de absorción es muy frecuente su uso en compuestos orgánicos basándose en las transiciones de los electrones en la banda π al estado excitado π^* generando bandas de absorción en un rango de longitud de onda entre 200-700 nm [53]. Normalmente los sistemas conjugados contienen orbitales desocupados de pequeña energía, y por ende es la procreación de transiciones electrónicas que generan absorciones en la región del UV.

En la ejecución de las mediciones en solución, se empleó un Espectrofotómetro de UV-VIS NIR, marca GENESYS 10-S modelo 335906, con rango de longitud de onda de 190nm – 1100 nm.

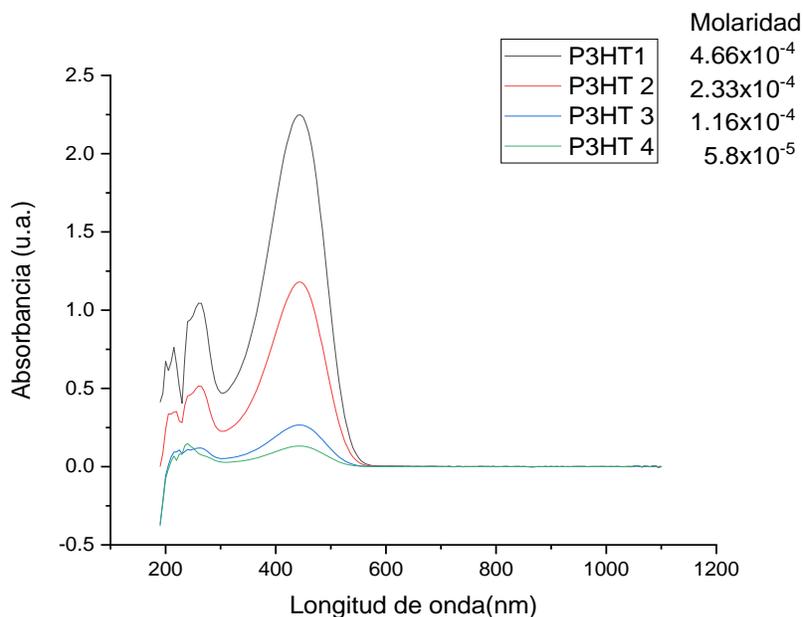


Fig.3.2 Espectro de absorción del poli(3hexiltiofeno) en estado desdopado a diferentes concentraciones de la solución.

En la fig. 3.2 se muestra el espectro de UV-Vis realizada en solución a diferentes concentraciones de P3HT en solvente de clorobenceno. En esta caracterización se observó la banda π - π^* con máximo en 448 nm que corresponde a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción. Sin importar la concentración, la banda π - π^* , se encuentra presente; como es de esperarse, a menor concentración la banda π - π^* muestra menor intensidad.

3.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE P3HT, NCC y COMPOSITOS

Se realizaron diversos análisis al P3HT, la NCC y compositos, con la finalidad de determinar sus propiedades dependientes de los procesos de síntesis, y en los compositos también de la concentración de la NCC. A través de los siguientes análisis: espectroscopía infrarroja (FTIR) para la determinación de la estructura química y el indicativo de la longitud de conjugación, ultravioleta-visible (UV-Vis) para determinar las transiciones electrónicas, FESEM para determinar su morfología, perfilometría para obtener el espesor, DRX para determinar la cristalinidad y VC para observar los procesos redox y el cambio de coloración con el voltaje aplicado.

3.2.1 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

Las propiedades ópticas de los compositos poliméricos, depositados por spin-coating sobre sustrato Corning a una concentración de 15 mg P3HT/ml de clorobenceno, se presentan a continuación en las gráficas.

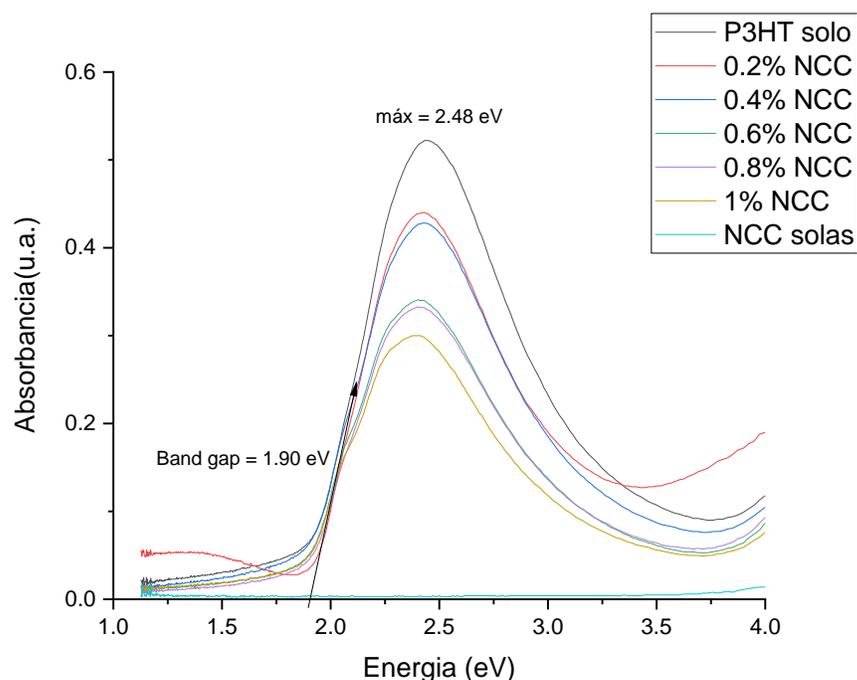


Fig. 3.3 a) Gráfica de absorción de P3HT y composites desdopados (estado reducido)

En la fig.3.3 se observan los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de P3HT a diferentes concentraciones de NCC en los composites de P3HT/NCC, el solvente utilizado fue clorobenceno. Así mismo, se presentan los espectros de la NCC y del P3HT para comparación. En el P3HT y composites, se presentó la banda π - π^* con absorción máxima a 500 nm (2.48 eV), atribuyéndose a la excitación de electrones en el sistema conjugado π , característica del P3HT, que corresponde a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción. Por otro lado, se puede observar que al incorporar la NCC al P3HT disminuye la intensidad de luz absorbida, a mayor concentración de NCC menor absorción. Lo anterior es de esperarse,

ya que la NCC no muestra absorción a dichas longitudes de onda (línea recta color azul neón).

Con la incorporación de NCC al P3HT se observa un corrimiento a menor energía de la banda π - π^* conforme aumenta la concentración de NCC en los compositos, esto puede indicar un decremento del gap de energía. Así mismo con la incorporación de NCC al P3HT se observa la aparición de un hombro sobre la banda π - π^* , lo que indica que la presencia de NCC ocasiona un cierto ordenamiento en las cadenas poliméricas del P3HT.

El gap de energía se determinó por el método de Tauc, el cálculo fue en el software de Origin; esto a partir de espectros de transmitancia UV-Vis, tomando longitud de onda (nm) vs absorbancia (u.a.) [59].

Donde el 1er paso fue calcular el Fotón de energía (hv):

$$hv(eV) = \frac{1240}{\text{longitud de onda (nm)}}$$

2ndo paso fue calcular los espectros de transmitancia, usando:

$$T(\%) = \frac{100}{10^{\text{Absorbance}}}$$

3er paso es determinar el coeficiente de absorción (α), mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{100}{\text{Transmittance}}\right)$$

Nota: d = espesor de cada película (cm^{-1})

El 4to paso es el producto del coeficiente de absorción por fotón de energía, elevado al cuadrado, con:

$$(\alpha * hv)^2$$

Y como último paso se grafica $(\alpha \cdot hv)^2$ vs hv y se realiza un ajuste lineal al iniciar la banda de absorción, determinando la brecha de energía (Band gap). La figura 3.4, muestra las gráficas obtenidas por el método de Tauc para la determinación del gap de energía.

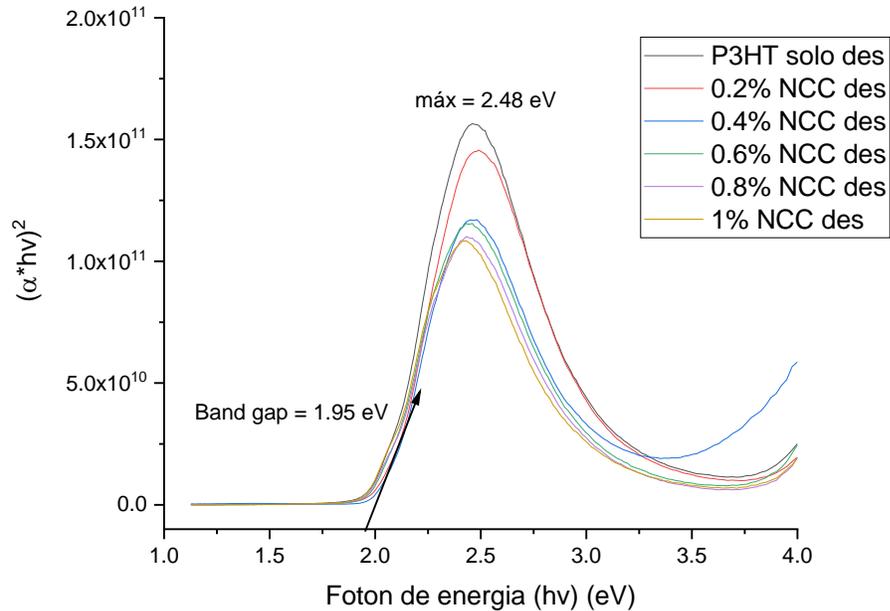


Fig. 3.4 Gráficas de Tauc para la determinación del gap de energía en P3HT y compositos.

Los band gap obtenidos por el método de Tauc de cada composito, se muestran a continuación (fig 3.5). Obteniendo el band gap mayor de 1.96 eV en el composito a 0.4% NCC, mientras que el de menor band gap con 1.91 eV fue para las películas con 0.8 y 1% NCC. Después de la concentración de 0.4% NCC la brecha de energía decreció, esto se debe al mejoramiento en el orden de las cadenas poliméricas ocasionado por la incorporación de las partículas de celulosa.

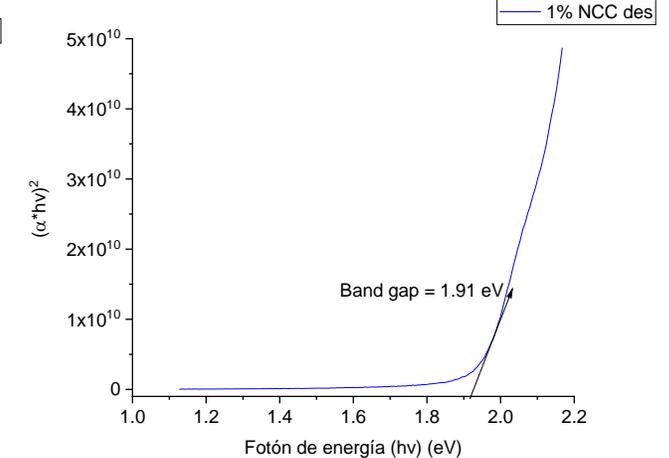
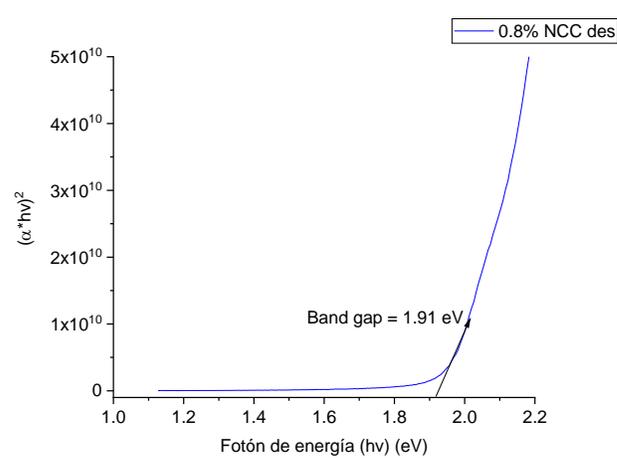
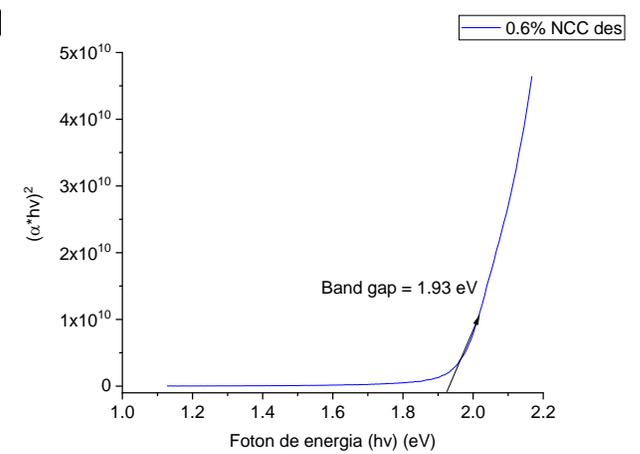
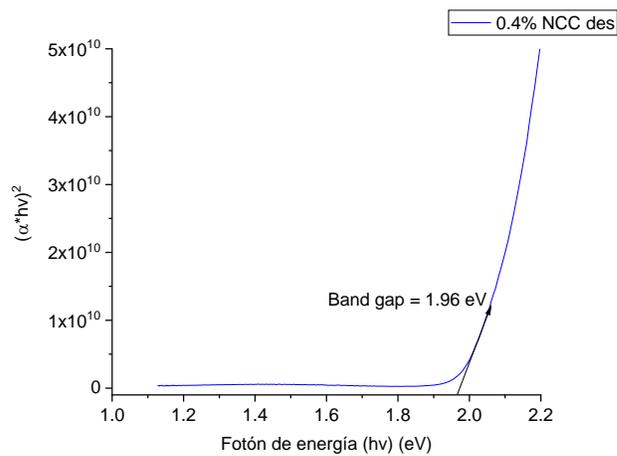
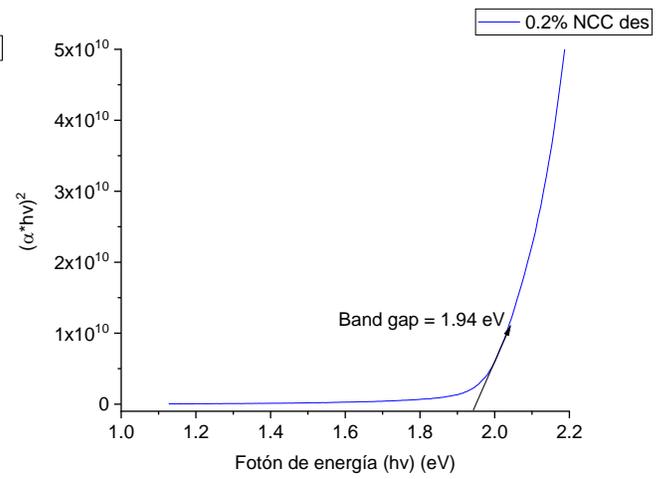
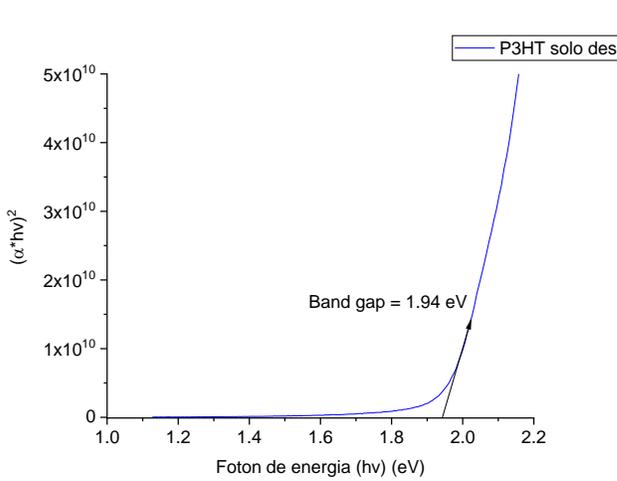


Fig. 3.5 Calculo del band gap por método de TAUC de los composites de P3HT solo, 0.2% NCC, 0.4% NCC, 0.6% NCC, 0.8% NCC y 1% NCC.

Es importante resaltar que con la incorporación de NCC en P3HT es posible la disminución del gap de energía.

Se doparon las películas que se caracterizaron en UV-Vis en una solución de 0.3 M de FeCl_3 en nitrometano. Las películas en su estado oxidado mostraron una coloración verdosa (estado dopado) y en su estado reducido una coloración azul (estado reducido).

Al dopar las muestras (fig. 3.6) se observa que la banda $\pi\text{-}\pi^*$ tiende a desaparecer y aparecen las dos bandas bipolarónicas (correspondientes a la combinación de dos radicales cationes, que forman un dicatión (bipolarón)) antes de la banda $\pi\text{-}\pi^*$, a 1.1 se ve parte de la presencia de la primera banda bipolarónica, y en 1.65 eV se nota el máximo de la segunda banda bipolarónica. Por consiguiente, lo anterior afirma que los bipolarones son las estructuras electrónicas responsables de llevar a cabo la conducción eléctrica en dichos materiales [60].

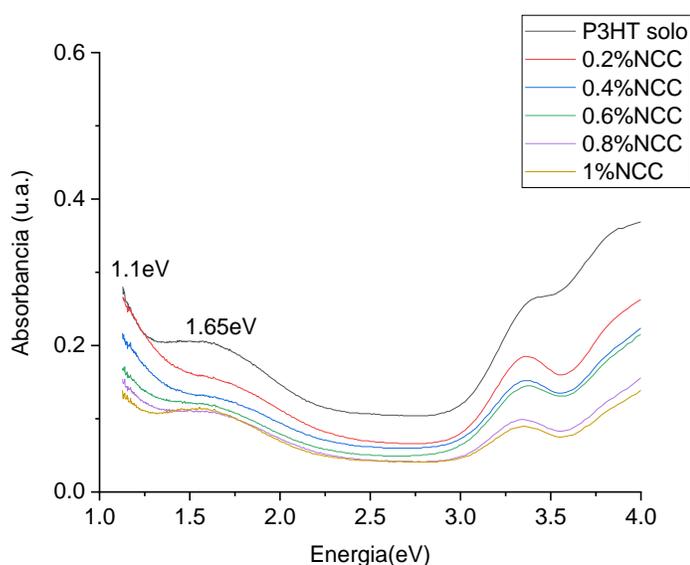


Fig. 3.6 Composites dopados (estado oxidativo)

La desaparición de la banda π - π^* en todos los compositos preparados de P3HT/NCC, demostraron un dopado íntegro de las muestras.

3.2.2 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

La caracterización de morfología por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), es una técnica que analiza muestras en estado sólido, produciendo micrografías mediante una pantalla de rayos catódicos. Las imágenes obtenidas posibilitan estudiar la morfología de la muestra, también permite el estudio en la composición de la muestra.

Este microscopio trabaja por medio de lentes electrónicos, haciendo incidir un haz de electrones orientados y barriendo la superficie a analizar, tomando en cuenta que las bobinas reflectoras junto con el sistema de lentes son los encargados de aumentar o disminuir el área centrada por el haz de electrones a temperaturas bajas, para hacer más precisa la medición por el detector.

El equipo utilizado en las mediciones de FESEM, en la obtención de micrografías fue un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo, modelo SU5000 marca Hitachi. Las muestras analizadas se fabricaron en forma de película, sobre el sustrato Corning por la técnica de drop-casting. A continuación, se muestra una tabla 3.2 de las películas analizadas.

Figuras	Composición
3.7	P3HT/1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación
3.9	P3HT/NCC 0.2% / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación
3.11	P3HT/NCC 0.4% / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación

3.13	P3HT/NCC 0.6% / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación
3.15	P3HT/NCC 0.8% / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación
3.17	P3HT/NCC 1% / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación
3.19	NCC / 1 ml clorobenceno / 25°C / 24 H agitación

Tabla 3.2 Diferentes composiciones de las películas analizadas por FESEM.

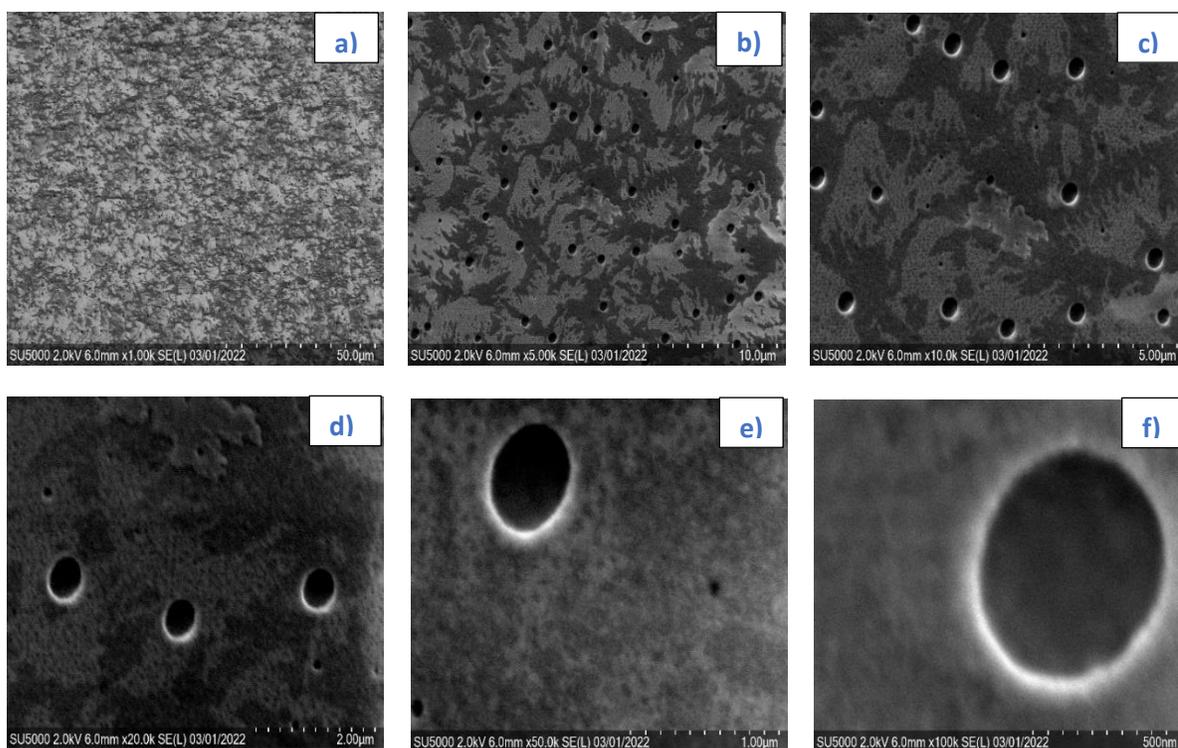


Fig. 3.7 P3HT solo imágenes de FESEM con aumentos de 1K (a), 5 K (b), 10K (c), 20K (d), 50K (e) y 100K (f).

En estas micrografías de P3HT se exhibe una morfología granular porosa, con huecos de distintos tamaños. Dichos poros son comunes cuando se forman películas a partir de solución, producto de la extracción del solvente del P3HT

en estado sólido. En la micrografía f) se pueden observar poros de aproximadamente 500 nm.

Así mismo, también se realizó el mapeo y análisis composicional Fig. 3.8, con el objetivo de establecer la relación entre el oxígeno b) y azufre c), átomos característicos de la celulosa y P3HT, respectivamente. Se logró observar una distribución homogénea de ambos elementos en el P3HT, con un porcentaje atómico de 0.87% en oxígeno y 7.62% en azufre, siendo mayor el porcentaje del último elemento (tabla 3.3).

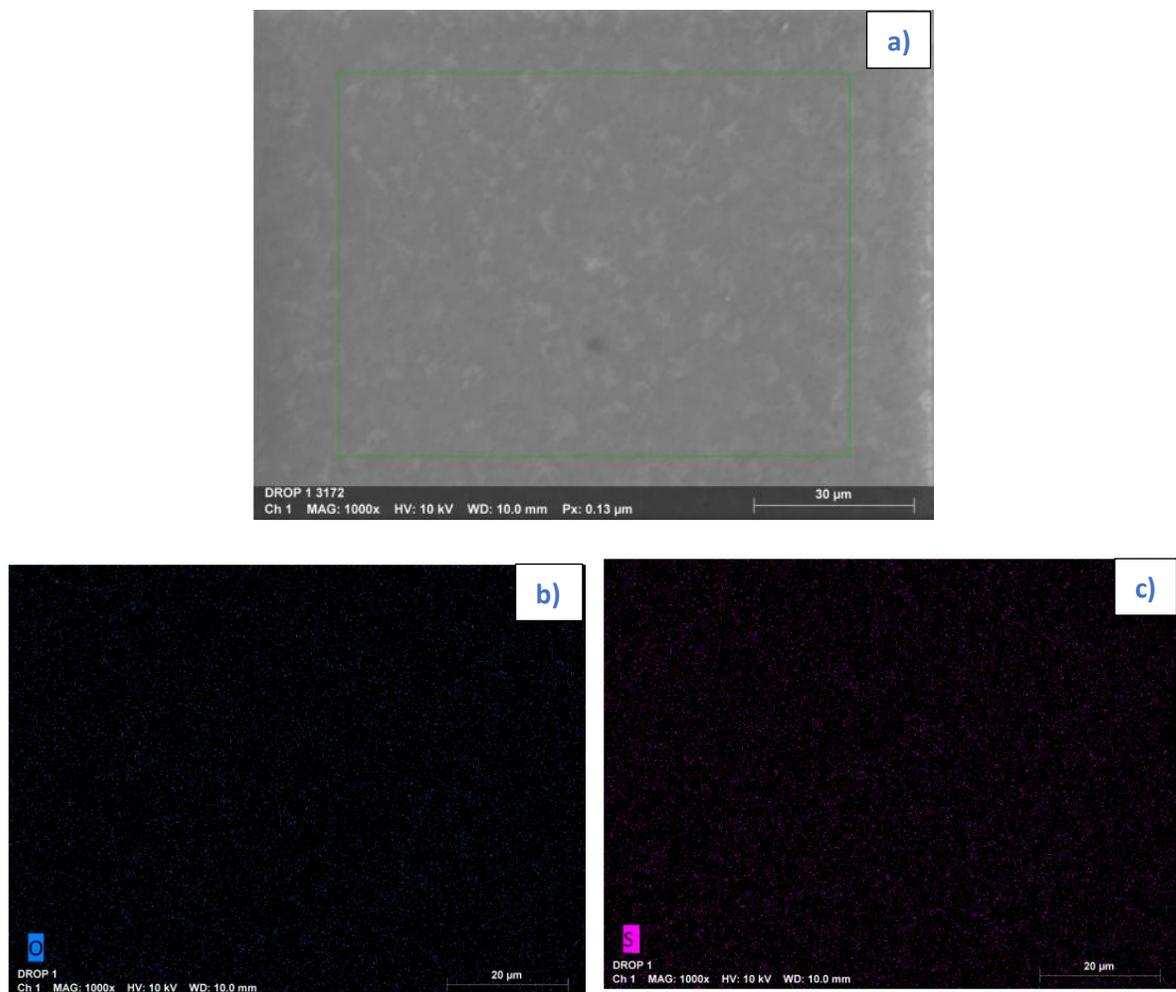


Fig. 3.8 Mapeo de micrografía de P3HT solo (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Carbon	6	92023	64.17	65.65	75.89	7.29	11.36
Nitrogen	7	7681	15.40	15.76	15.62	2.27	14.73
Sulfur	16	77268	17.19	17.59	7.62	0.64	3.74
Oxygen	8	1140	0.98	1.00	0.87	0.24	24.40
		Sum	97.74	100.00	100.00		

Tabla 3.3 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT solo (drop-casting).

En la Fig. 3.9 se muestran las micrografías correspondientes al composito P3HT/NCC-0.2%, se observan partículas de NCC incorporadas al P3HT: (a) en ciertas zonas cristales de celulosa se encuentran aglomerados sobre la superficie de la película y también se observan cristales de celulosa esparcidos en el P3HT, los cristales tienen forma esférica de distintos tamaños. También cabe mencionar que la muestra pierde su focalización una vez que se incrementan los aumentos, tienden a observarse mejor a pequeños aumentos [55].

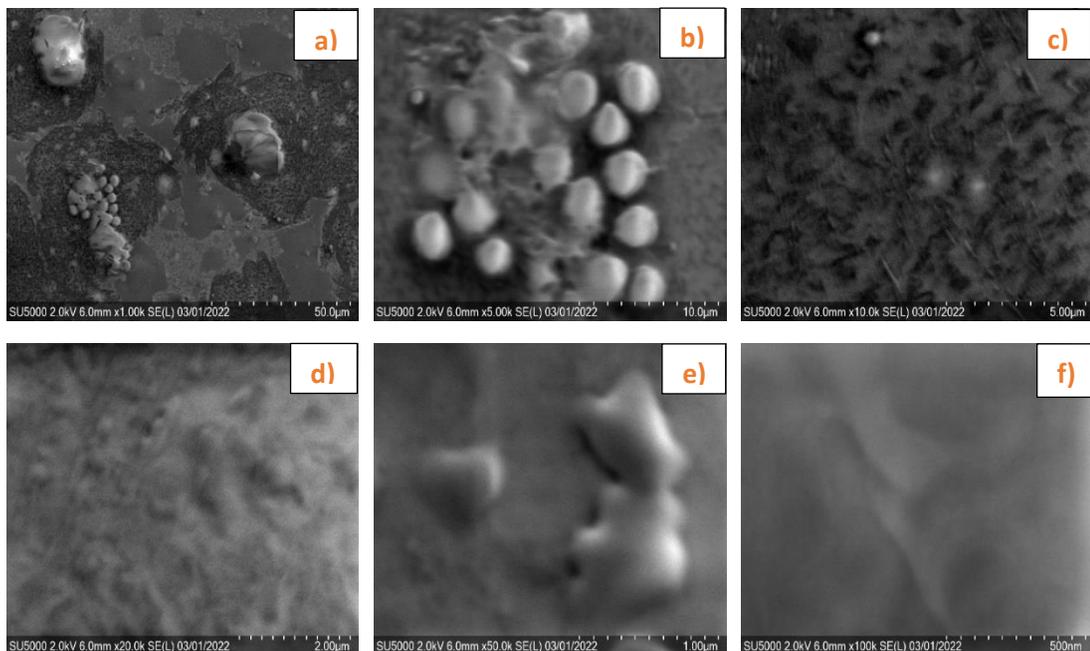
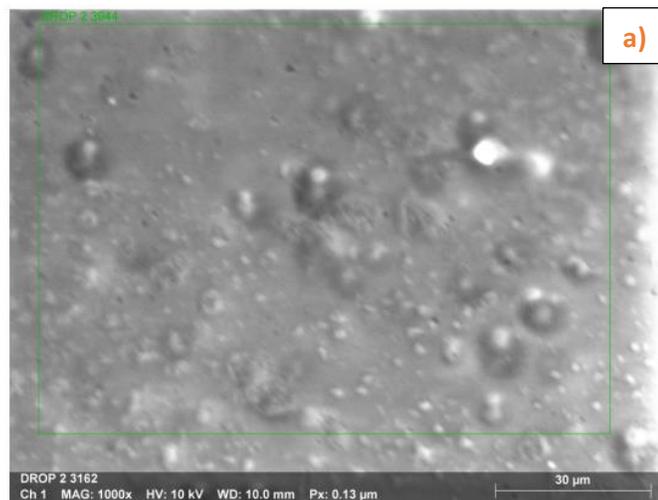


Fig. 3.9 Morfología del compuesto P3HT/NCC 0.2% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5 k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k, (f)

Por otro lado, con la finalidad de ver la dispersión de la celulosa en el P3HT tenemos el mapeo (fig. 3.10) y análisis composicional (tabla 3.4), donde se muestran ciertas zonas con aglomeración de átomos de oxígeno, que podría ser un indicativo de la presencia de los cristales de celulosa. Por otro lado, en el mapeo del átomo de azufre, se observan ciertas zonas esféricas con acumulación de átomos de azufre, probablemente esto es un indicativo de que los cristales de celulosa interaccionan con el P3HT a través de los átomos de azufre.

Se logró observar un porcentaje atómico de 0.75% en oxígeno y 3.45% en azufre, (tabla 3.4). Esto corrobora la incorporación de la celulosa al P3HT, ya que en comparación con el P3HT el compuesto mostró una mayor relación atómica O/S (0.114 para P3HT y 0.217 para el compuesto).



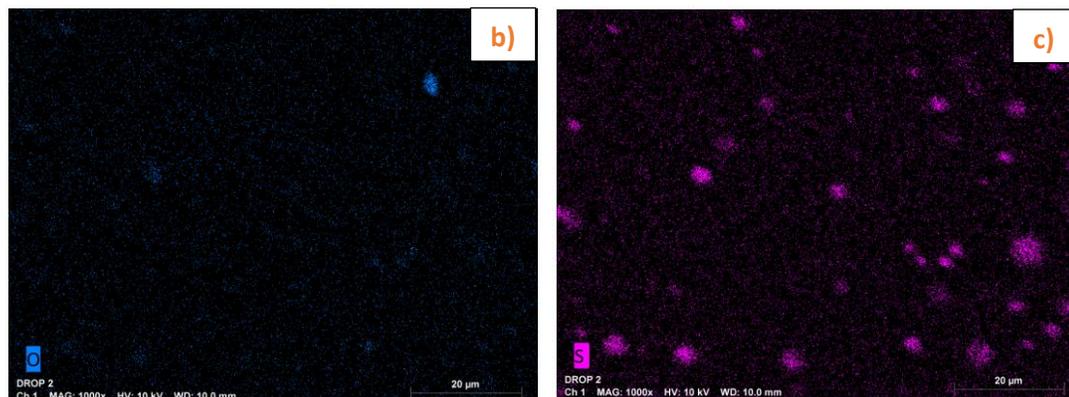


Fig. 3.10 Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.2% (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	146423	67.84	68.17	74.66	7.52	11.08
Nitrogen	7	12114	22.39	22.50	21.13	3.08	13.75
Sulfur	16	38681	8.38	8.42	3.45	0.33	3.92
Oxygen	8	1040	0.91	0.92	0.75	0.23	25.14
Sum			99.52	100.00	100.00		

Tabla 3.4 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.2% (drop-casting).

A continuación, en fig. 3.11 correspondiente al compuesto P3HT/NCC 0.4%, se exhibe una morfología más homogénea de la incorporación de NCC en el P3HT (a), logrando apreciar claramente los nanocristales geoméricamente esféricos (b) en toda la película. Con cristales de tamaño variable, se observan cristales de hasta aproximadamente 5 µm totalmente esférico (micrografía c)). Conforme se van incrementando los aumentos en las micrografías, se observan zonas oscuras homogéneas, probablemente son poros de tamaño variable (d), en la micrografía f) se observa un poro de tamaño de aprox. 200 nm.

Con respecto al mapeo y análisis composicional se estudia la micrografía (a) en Fig. 3.12, donde se observa presencia de celulosa en toda la morfología, así mismo se denotan zonas saturadas de NCC tanto esféricas como con variabilidad de formas (b). Por otro lado, también se observa la presencia de P3HT en toda la micrografía, mostrando zonas homogéneas del contenido de azufre del poli(3-hexiltiofeno) (c). Al considerar el mapeo elemental del compuesto, se proporciona un porcentaje atómico de 8.85% por parte del oxígeno y 1.09% del azufre (tabla 3.5), el azufre es proveniente del P3HT, mientras que el oxígeno es de las NCC. Este compuesto mostró una mayor razón atómica de O/S de 8.12, con respecto a las muestras anteriores.

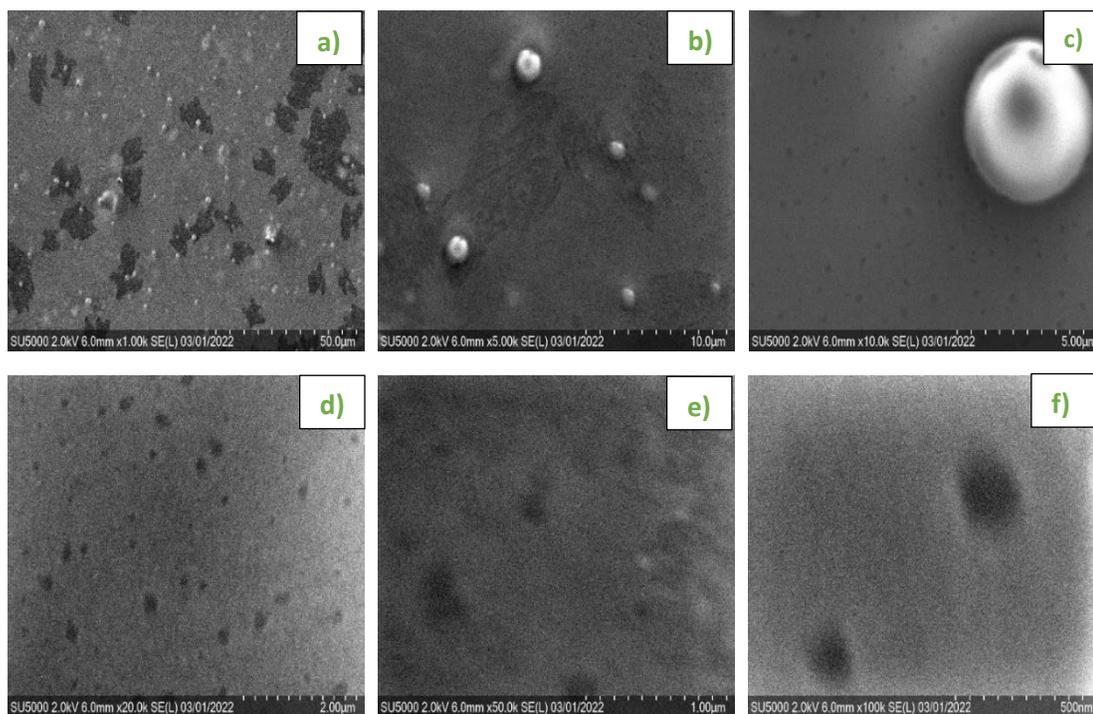


Fig. 3.11 Morfología del compuesto P3HT/NCC 0.4% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).

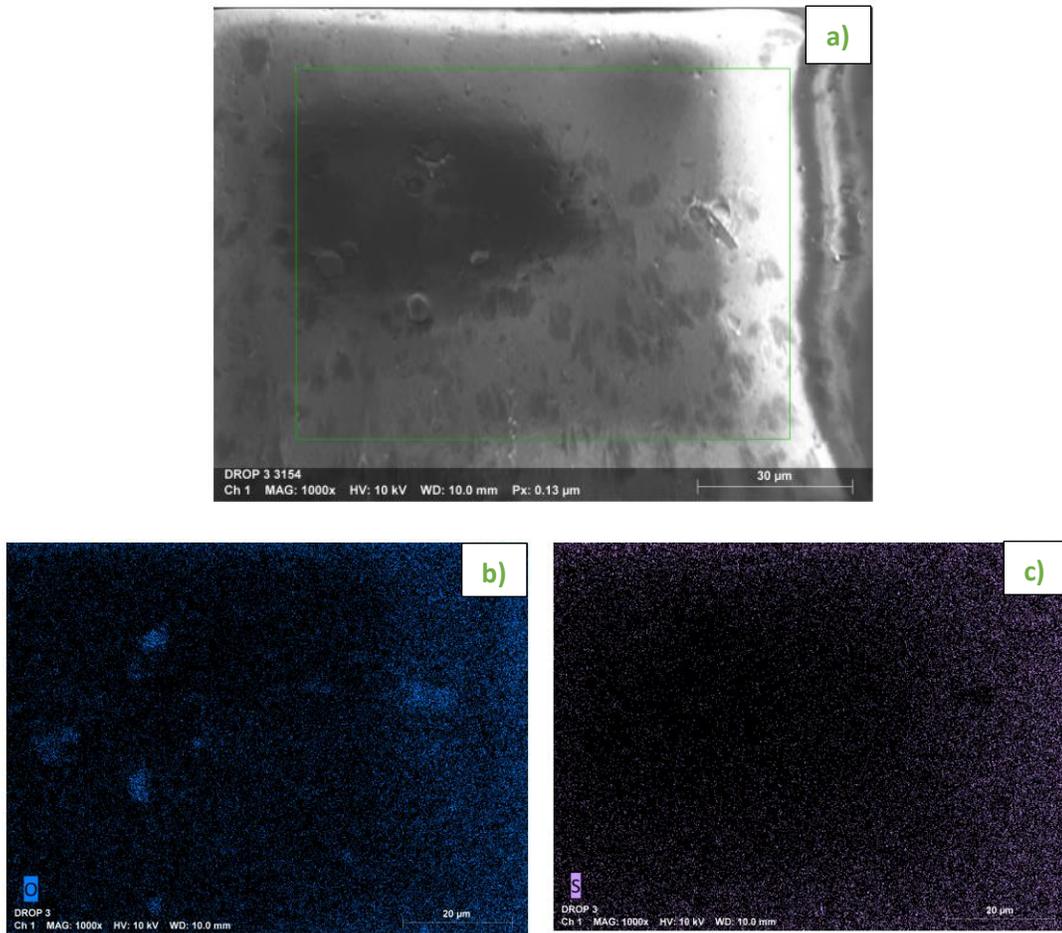


Fig. 3.12 Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.4% (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Carbon	6	156672	59.87	60.12	67.20	6.62	11.05
Nitrogen	7	14323	21.83	21.92	21.01	2.94	13.46
Oxygen	8	13839	10.51	10.55	8.85	1.43	13.64
Sulfur	16	13178	2.58	2.59	1.09	0.12	4.71
Silicon	14	10676	2.11	2.12	1.01	0.12	5.47
Sodium	11	3894	0.72	0.72	0.42	0.07	9.91
Copper	29	4686	1.97	1.98	0.42	0.34	17.11
		Sum	99.59	100.00	100.00		

Tabla 3.5 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.4% (drop-casting).

En la fig 3.13 se muestra la morfología del composito P3HT/NCC 0.6%, se aprecian claramente las nanopartículas de celulosa de forma esférica y con una dispersión homogénea (a) incorporadas en la película del poli(3-hexiltiofeno), conforme va incrementando la magnificación se va perdiendo la calidad de imagen (e) y (f). A mayores magnificaciones se aprecia la incorporación de las nanopartículas de NCC dentro de la matriz P3HT, pareciera que a esta concentración las nanopartículas fueron mayormente incorporadas dentro de la matriz, imágenes (c-f).

En relación al mapeo (fig.3.14) y análisis composicional se observa la presencia de partículas de celulosa de tamaños pequeños variados. Debido a la mejor dispersión e incorporación de las nanopartículas de NCC (Fig. 3.13), el mapeo tanto del oxígeno (b) (derivado de NCC), como del azufre (c) (derivado del P3HT) fueron muy homogéneos, probablemente los poros son superficiales.

Se muestra en la tabla 3.6, un mayor porcentaje atómico del azufre con 7.57% que del oxígeno con 0.64%, teniendo una razón atómica O/S de 11.82, lo que como era de esperarse este composito muestra una mayor incorporación de celulosa en P3HT que las muestras anteriores por tener una mayor concentración de NCC.

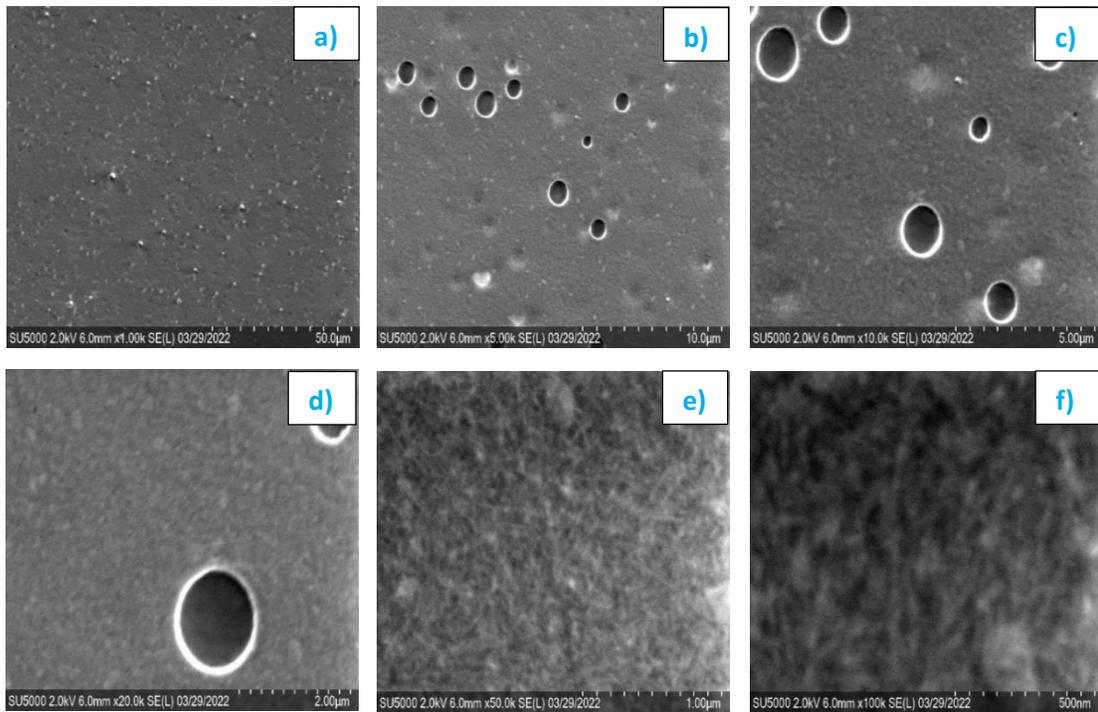
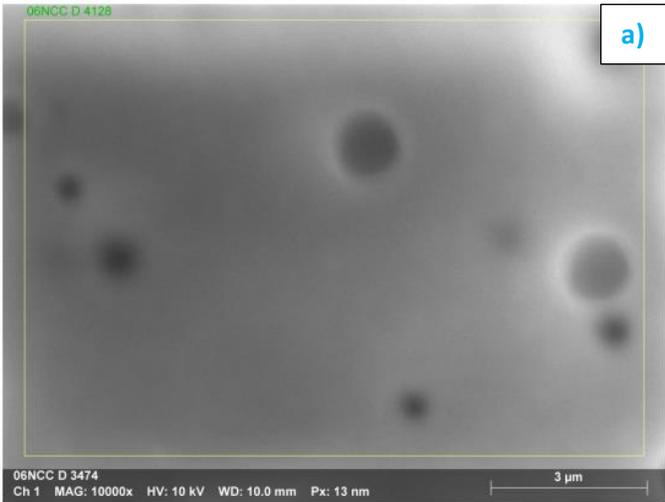


Fig. 3.13 Morfología del compuesto P3HT/NCC 0.6% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).



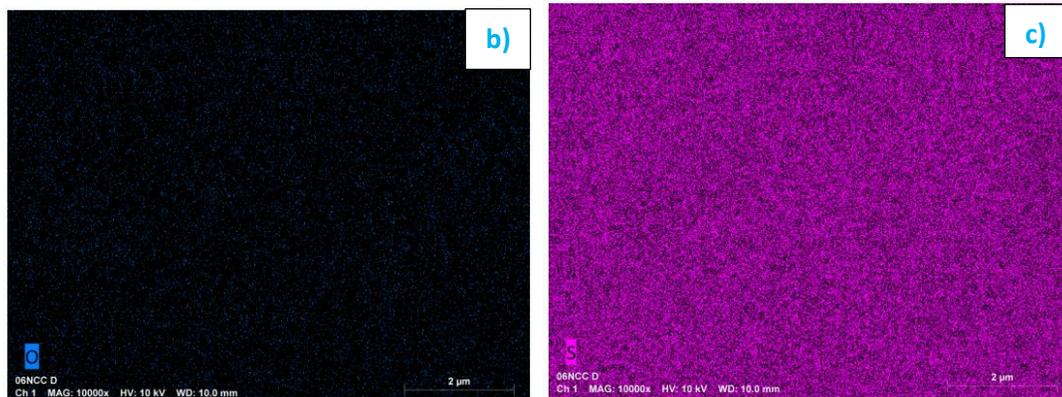


Fig. 3.14 Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.6% (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	92844	67.11	65.78	76.00	7.62	11.35
Nitrogen	7	7777	16.21	15.89	15.74	2.38	14.69
Sulfur	16	77326	17.85	17.50	7.57	0.67	3.73
Oxygen	8	830	0.76	0.74	0.64	0.21	27.19
Silicon	14	445	0.10	0.10	0.05	0.03	32.56
		Sum	102.02	100.00	100.00		

Tabla 3.6 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.6% (drop-casting).

En las imágenes fig. 3.15 correspondientes al compuesto P3HT/NCC 0.8%, se aprecia una mayor presencia de los NCC, distribuidos homogéneamente sobre toda la superficie (fig 3.15a). A mayor ampliación se muestra la presencia de poros de tamaño variable (fig 3.15b-f).

En cuanto al mapeo (fig.3.16) y análisis composicional, se aprecia una dispersión e incorporación homogénea de las nanopartículas de NCC (Fig. 3.16b). Del mapeo se determinó un porcentaje atómico de 5.28% para el oxígeno, mientras que del azufre fue 2.51 % (tabla 3.7).

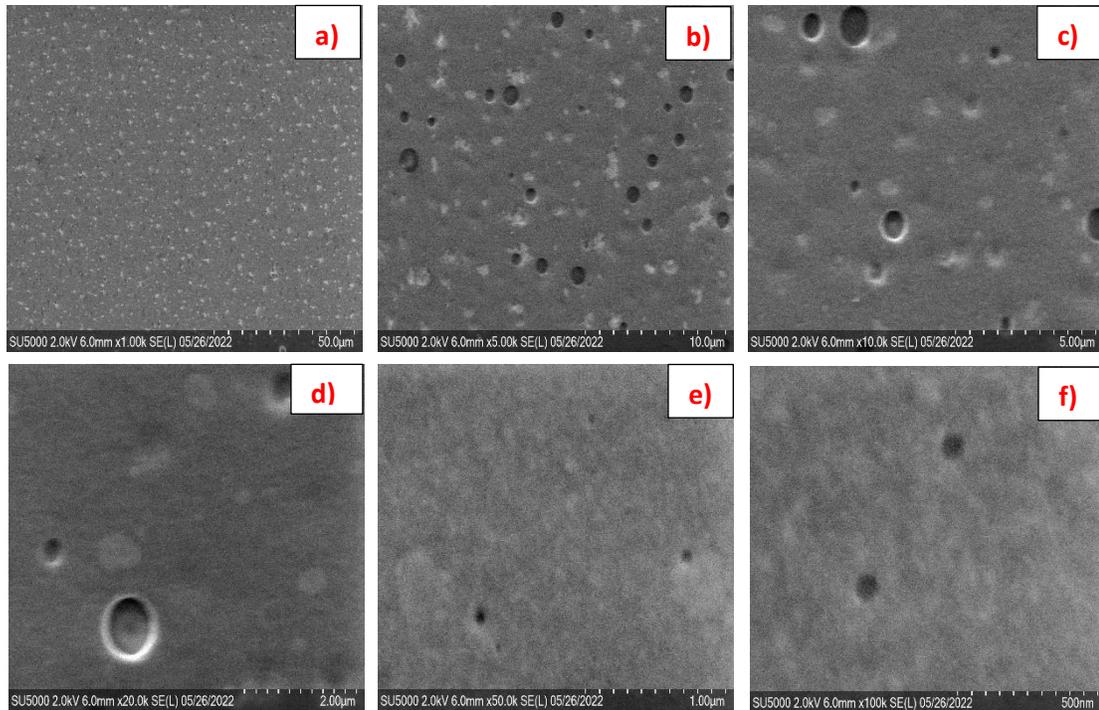
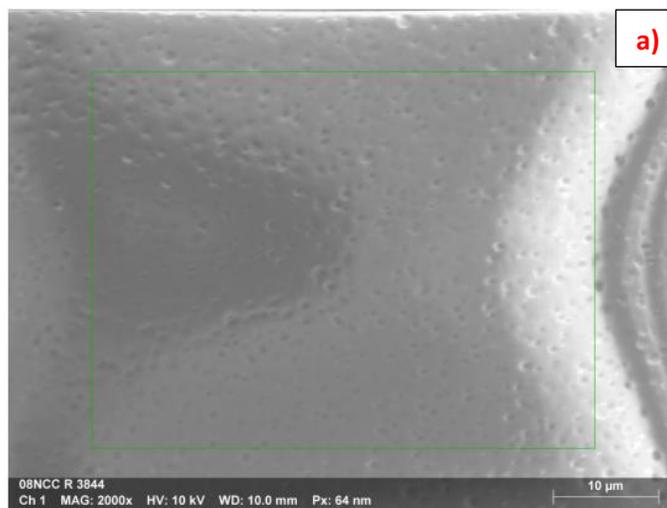


Fig. 3.15 Morfología del compuesto P3HT/NCC 0.8% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).



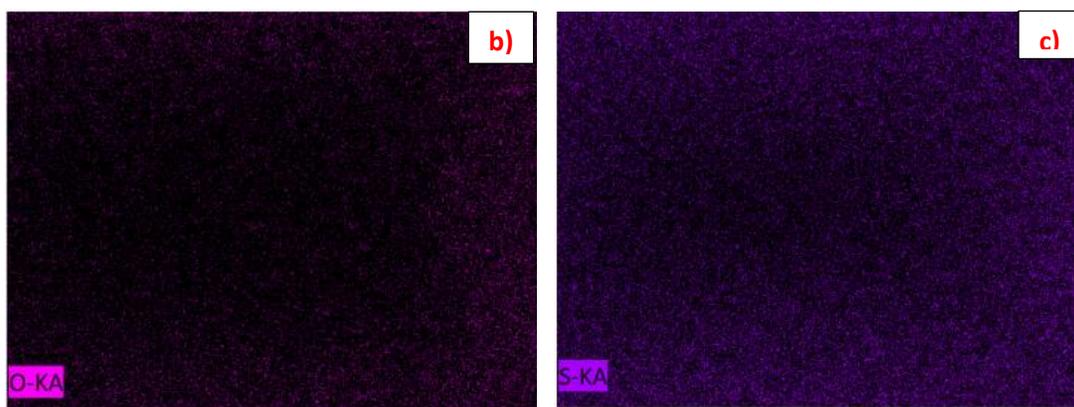


Fig. 3.16 Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 0.8% (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	142274	63.36	63.68	70.43	7.03	11.10
Nitrogen	7	12811	21.93	22.04	20.90	2.99	13.65
Oxygen	8	7631	6.33	6.36	5.28	0.95	14.97
Sulfur	16	28855	6.03	6.06	2.51	0.24	4.06
Silicon	14	8806	1.84	1.85	0.88	0.10	5.68
		Sum	99.50	100.00	100.00		

Tabla 3.7 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 0.8% (drop-casting).

En la fig. 3.17 correspondientes al compuesto P3HT/NCC 1%, se mostró nuevamente la presencia de partículas grandes de NCC con una morfología esféricamente incrustadas en el P3HT (a) y (b), sin embargo, también se observa la presencia de partículas más pequeñas de NCC que se encuentran sumergidas dentro de la matriz del P3HT. En la imagen (d) se focaliza únicamente una NCC sobre la superficie del P3HT y por último tenemos las micrografías (e) y (f) que muestran zonas oscuras debidas a porosidad.

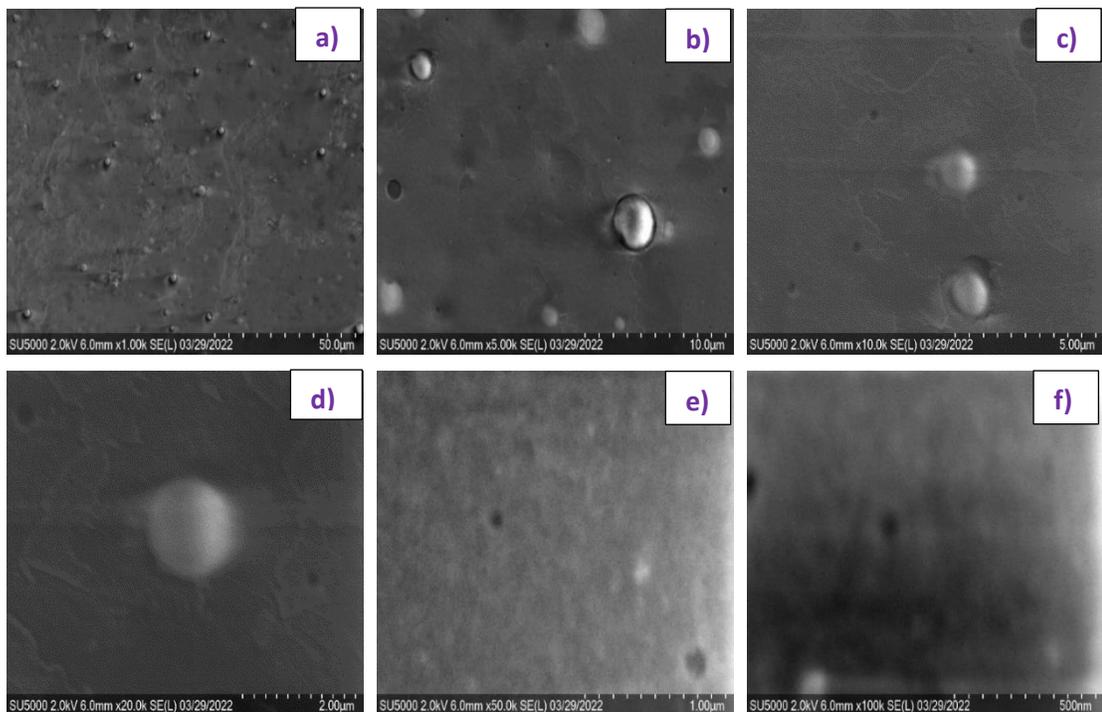


Fig. 3.17 Morfología del compuesto P3HT/NCC 1% por FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).

Con respecto al mapeo y análisis composicional se estudia la micrografía (a) mostrada en la Fig. 3.18, donde aparece en el centro un poro con tonalidad oscura, también se aprecia una partícula de NCC incrustada al lado del poro. En la imagen (b) se muestra una mayor presencia de oxígeno en el centro, debido a la presencia de la partícula de celulosa. La imagen (c) muestra una composición de S homogéneo, a excepción de la parte central donde se encontraba la partícula de NCC.

Basándose en el análisis composicional (tabla 3.8), se obtuvo un porcentaje atómico del 7.0 % de azufre y 0.49% en oxígeno.

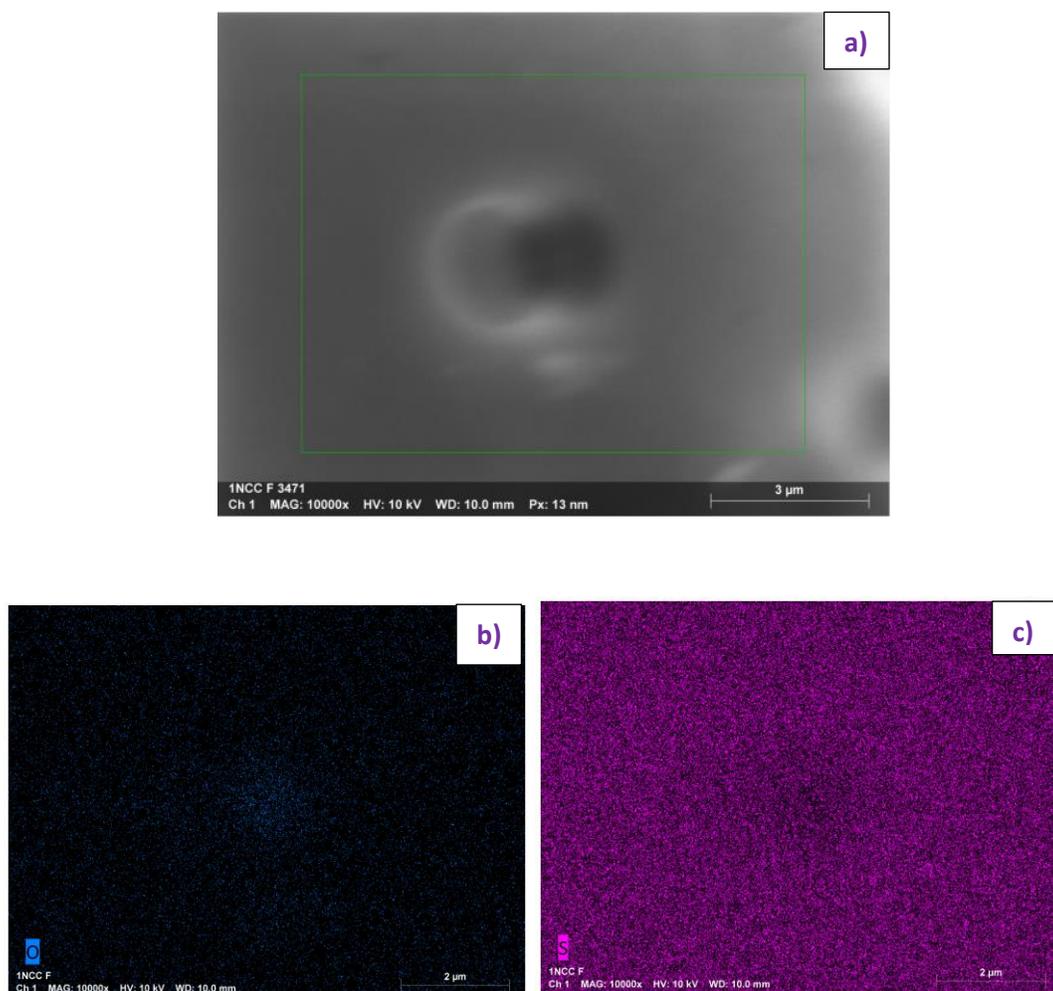


Fig. 3.18 Mapeo de micrografía de P3HT/NCC 1 % (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [% (1 sigma)]	rel. error [% (1 sigma)]
Carbon	6	97753	69.19	66.22	76.06	7.83	11.32
Nitrogen	7	8161	17.21	16.47	16.22	2.51	14.57
Sulfur	16	72716	17.01	16.28	7.00	0.64	3.74
Oxygen	8	645	0.60	0.57	0.49	0.18	29.93
Silicon	14	2155	0.48	0.46	0.23	0.05	10.20
		Sum	104.48	100.00	100.00		

Tabla 3.8 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de P3HT/NCC 1 % (drop-casting).

En la fig. 3.19 correspondiente a la NCC pura, se observa en la mayoría de las imágenes zonas amorfas (a), (b) y (c). Por otro lado, también aparecen zonas donde las moléculas residen dentro de las fibrillas desordenadas y su arreglo es al azar; sin embargo, conforme se incrementa el zoom microscópico se presentan las nanopartículas de celulosa esféricas con tamaños menores a 500nm.

En la micrografía (a), se muestra aglomerados con bastante zonas irregulares y amorfas, debido a que existe aún la presencia de lignina y hemicelulosa en las fibrillas, proveniente de la celulosa. Así como una minoría de nanopartículas de celulosa esféricas. En análisis composicional se comparó oxígeno y carbono, debido al gran manifiesto en el grupo principal de la celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$. Teniendo una mayor presencia del oxígeno con 59.55 % en masa y el carbono con 11.67% masa (tabla 3.9). Haciendo relación a lo anterior, en el mapeo (b) e (c) se muestran aglomeraciones tanto en O_2 , como en C.

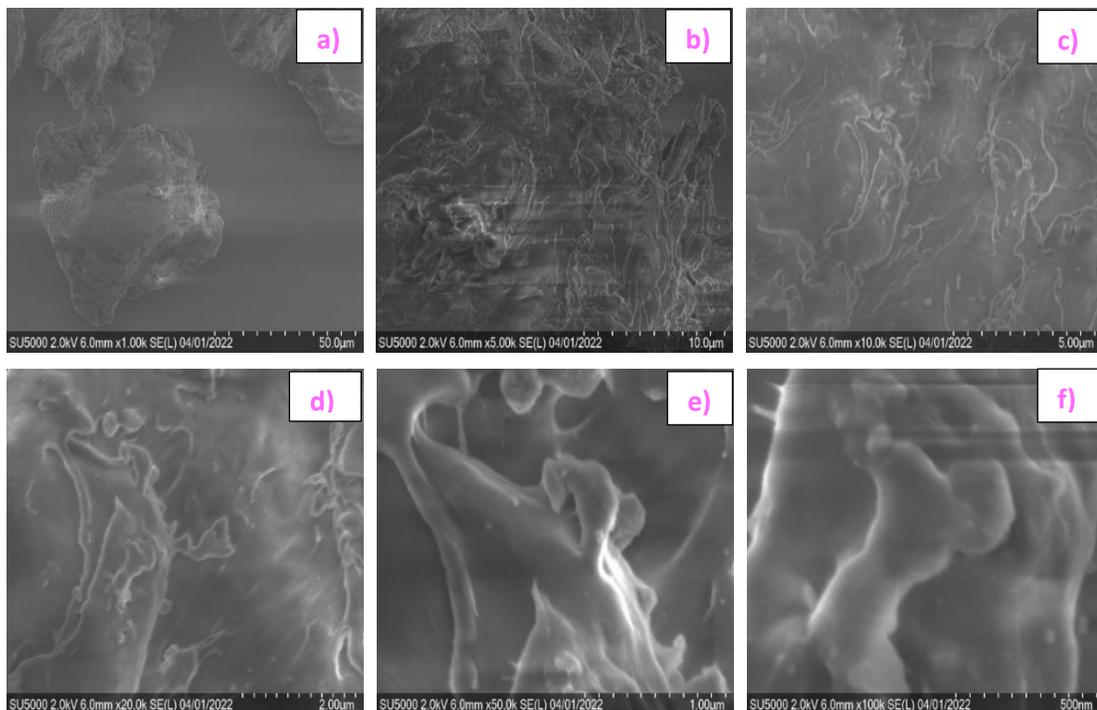


Fig. 3.19 NCC solos. Como se puede mostrar en las micrografías de FESEM con aumentos de 1k (a), 5k (b), 10k (c), 20k (d), 50k (e) y 100k (f).

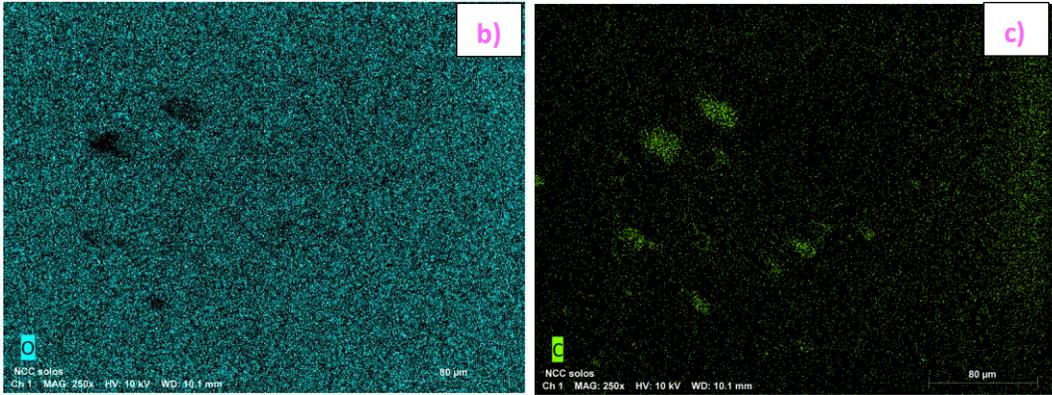


Fig. 3.20 Mapeo de micrografías de NCC solos (drop-casting)

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	97450	59.55	61.51	65.79	6.74	11.32
Carbon	6	9025	11.67	12.05	17.17	1.68	14.42
Silicon	14	47644	16.81	17.36	10.58	0.72	4.26
Sodium	11	19642	6.67	6.89	5.13	0.42	6.36
Magnesium	12	4772	1.39	1.43	1.01	0.10	7.32
Calcium	20	573	0.73	0.75	0.32	0.07	9.38
		Sum	96.80	100.00	100.00		

Tabla 3.9 Porcentajes composicionales de la micrografía analizada de NCC solos (drop-casting).

En la fig.3.21, se comparan las micrografías obtenidas con mayor área superficial por los compositos a distintas concentraciones, haciéndose notar que a partir de la concentración de 0.6% NCC existe una mejor dispersión entre la matriz-partícula.

También se muestra una mayor distribución y homogeneidad de las NCC en las micrografías (d) a P3HT/NCC 0.6% y (e) a P3HT/NCC 0.8%.

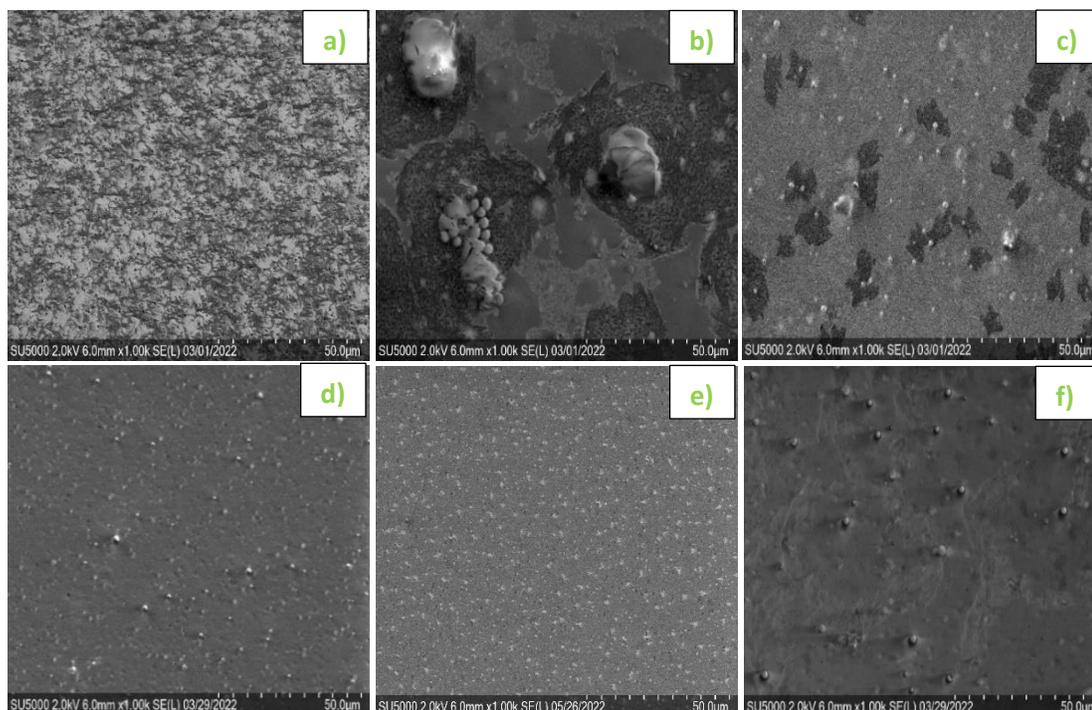


Fig.3.21 Comparación de micrografías de FESEM con aumentos de 1k, 50µm. **(a)** P3HT solo, **(b)** P3HT/0.2% NCC, **(c)** P3HT/0.4% NCC, **(d)** P3HT/0.6% NCC, **(e)** P3HT/0.8% NCC y **(f)** P3HT/1% NCC.

3.2.3 Determinación del espesor de las películas semiconductoras (perfilometría)

Para determinar los espesores de las películas poliméricas, el equipo utilizado fue un perfilómetro Ambios XP 200. Se llevó a cabo la caracterización bajo los siguientes parámetros:

Se aplicó una fuerza de la aguja 3 mg, longitud 1.5 mm y velocidad de escaneo 0.5 mm/s.

P3HT [mg/ml]	% NCC [disueltos en clorobenceno]	Espesor de película [nm]
15	0	77.66
15	0.2	72.25
15	0.4	61
15	0.6	57.33
15	0.8	54.66
15	1	50.66
0 (15 mg de celulosa/ml)	-	50.33

Tabla 3.10 Espesores de composites de P3HT/ NCC en diferentes concentraciones (spin-cating)

En la tabla 3.10, se muestra cómo va disminuyendo el grosor de la película, conforme aumentamos la concentración de NCC. Se tomaron los resultados con base a un promedio de 3 muestras. Mostrando técnicamente la más gruesa con un espesor de 77.66 nm correspondiente a película con únicamente P3HT y como la más delgada el P3HT/NCC 1% con espesor de 50.66 nm. Cabe mencionar que la película de únicamente celulosa fue la de menor espesor con 50.33 nm.

3.2.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X, se basa en la dispersión conforme del haz de luz de rayos X en la materia prima, manteniendo la longitud de onda de la radiación. En la interferencia constructiva de las ondas en fase, se dispersarán en específicas direcciones del espacio. Este análisis nos arroja información acerca de la estructura cristalina de materiales. Su funcionamiento se da principalmente cuando un haz de luz monocromático contiene el mismo orden de magnitud en el espacio atómico del material que colisiona, los rayos X experimentan una disociación en todas las direcciones; siendo así que una porción de la radiación disociada por un átomo suprime la disociada por otros átomos [54].

La cristalografía de rayos X se basa en ser una técnica experimental en el estudio y análisis de materiales, fundamentado en la manifestación de rayos X por sólidos en estado cristalino. En el momento que los rayos X colisionan específicos planos cristalográficos con ángulos característicos, estos aumentan en lugar de ser eliminados. A este fenómeno se le conoce como difracción [54]. Esta técnica se utiliza en la actualidad para recaudar

investigación sobre la disposición atómica y molecular de sólidos y otros materiales.

Su funcionamiento se basa principalmente en que los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por tener una longitud de onda del mismo tamaño del radio atómico. El haz de rayos X que sale al interactuar comprende información acerca de la posición y el patrón de átomos localizados en el camino.

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron usando un difractómetro de rayos X Rigaku, modelo Ultima IV, en un ángulo 2θ y de 5° a 60° .

Todas las mediciones de P3HT/NCC realizadas por esta técnica de DRX fueron en películas sólidas, a excepción de las NCC, que fue en polvo.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural, empleando DRX generó información del polímero P3HT (a) y de la celulosa (g). En los difractogramas (fig.3.22) se pueden apreciar los picos característicos de cada muestra, equivalentes a su huella digital única de cada muestra realizada. En el inciso (g) correspondiente a la NCC se aprecia claramente dos picos de difracción marcados, ubicados en el ángulo de 2θ de 22.3° (índice 200,) correspondiente a dirección perpendicular al eje de la fibra y 34.4° (índice 004) correspondiente a dirección paralela al eje de la fibra, ambos correspondientes la estructura cristalina de celulosa [62]. También se puede observar un hombro en el rango de 2θ entre 13° y 19° , debido a los picos 15.61° (índice 110) y 17.93° (índice 110) correspondientes a dirección perpendicular al eje de la fibra, los cuales no están muy marcados debido a la aparición de zonas amorfas en la celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$, fase identificada con el patrón de referencia número: 00-052-2278.

De igual manera se determinó el análisis de difracción de rayos X de las muestras de P3HT solo (a) y de los compositos P3HT/NCC a sus diferentes

concentraciones (b), (c), (d), (e) y (f). El difractograma (a) correspondiente al P3HT muestra dos picos de difracción de la fase cristalina marcados a 2θ de 5.3° y 23.2° correspondientes a los índices de Miller (100) y (120), respectivamente, identificados con la tarjeta P3HT: 00-054-2080 (sistema de cristal: ortorrómbico). El segundo pico cristalino se encuentra sobre un pico amplio, por consiguiente se demuestra que el poli(3-hexiltiofeno) presenta carácter semicristalino, característico de la familia de los PTs sintetizados por método oxidativo, teniendo relación por datos extraídos por Keisuke [57].

En los difractogramas (b), (c) y (d) correspondientes a los compositos de menor concentración de NCC (0.2, 0.4 y 0.6% NCC, respectivamente), se observa un incremento en la intensidad y definición del pico 2θ a 5.3° ,

indicando una mejora en la cristalinidad del P3HT. Sin embargo, a una mayor concentración de NCC en P3HT (0.8 y 1%) correspondiendo a los difractogramas (e) y (f), respectivamente, se muestra una disminución en intensidad de dicho pico, lo que indica una disminución de la cristalinidad, es decir que se tiene un menor ordenamiento de las cadenas poliméricas. También se exhibe una pérdida en la definición del pico de NCC 2θ a 22.3° del difractograma (e). Siendo así, se manifiesta que las NCC incrementan la cristalinidad a bajas concentraciones, especialmente en el composito a 0.6% NCC. Cabe mencionar que la incorporación de NCC en P3HT se demuestra por la presencia del pico de difracción a 2θ a 34.4° correspondiente a la NCC.

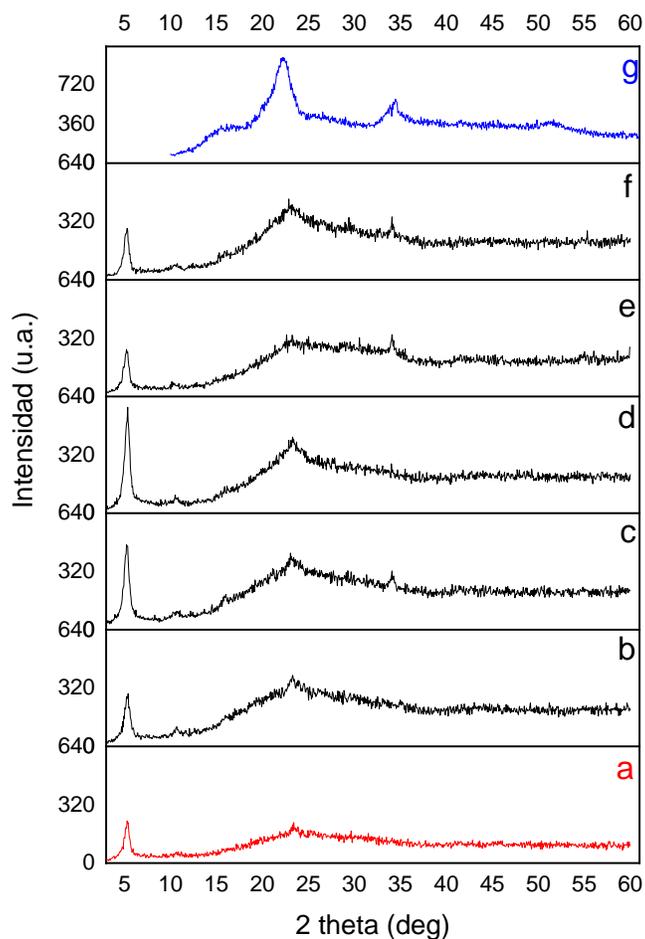


Fig.3.22 Difractograma del **(a)** P3HT solo, **(b)** P3HT/0.2%NCC, **(c)** P3HT/0.4%NCC, **(d)** P3HT/0.6%NCC, **(e)** P3HT/0.8%NCC, **(f)** P3HT/1%NCC y **(g)** NCC solos.

3.2.5 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica por la cual se obtiene información cualitativa en los procesos de transferencia de electrones. Además, se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible en una reacción redox, así mismo, se puede determinar el número de electrones transferidos en oxidación

o reducción, y el mecanismo de reacción. Básicamente en esta técnica electroquímica se le aplica un cierto potencial eléctrico al electrodo de trabajo (película polimérica), el cual está inmerso en una solución electrolítica, y se va midiendo la intensidad de corriente que recorre por dicho electrodo [56].

El equipo trabaja bajo 4 principales componentes:

1.- **Celda de trabajo:** en general, casi todos los equipos usan una celda de tres electrodos: el de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo; este procedimiento permite minimizar errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución. El sistema presenta 5 orificios, tres de ellos utilizados para situar los electrodos, uno por donde se introduce el gas inerte (en caso de utilizar) y el último orificio en donde se coloca el electrolito [56].

2.- **Electrodos:** en dicha técnica como ya se nombró con anterioridad, se utilizan 3 electrodos:

a) Electrodo de trabajo: es donde se lleva a cabo la reacción construida de un sustrato conductor con la película depositada.

b) Electrodo de referencia: es el que tiene un potencial distinguido, el más usado es calomel saturado (SCE) o de Ag/AgCl.

c) Contraelectrodo: por lo regular es de platino u otro material inerte.

El potencial del electrodo de trabajo es medido contra el electrodo de referencia, siendo así que la corriente fluya entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo [56].

3.- **Potenciostato:** es donde las terminales de los tres electrodos utilizados son conectadas a un potenciostato, instrumento por el cual se controla el potencial del electrodo de trabajo, midiendo así la corriente resultante.

4.- **Electrolito:** es la solución que evita corrientes de migración, debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico, asegurando la conductividad.

A continuación, se muestra un esquema representativo del sistema electroquímico de la voltametría cíclica, donde están presentes los componentes principales, fig. 3.23 [56].

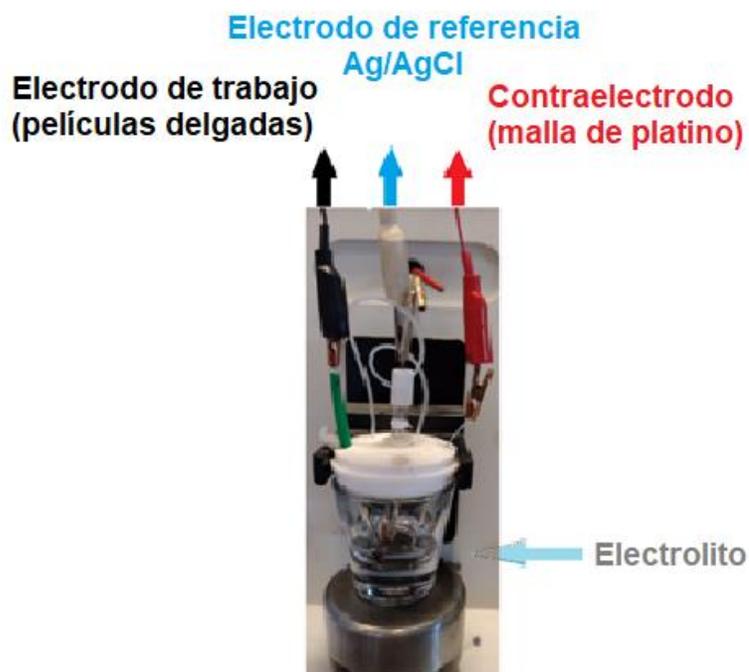


Fig. 3.23 Esquema de la voltametría cíclica

Los voltamogramas de P3HT/NCC se llevaron a cabo en una solución de 0.1M de hexafluorofosfato de tetrabutil amonio en acetonitrilo, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de malla de platino y una película de P3HT/NCC depositada sobre ITO como electrodo de trabajo; midiendo 5 ciclos en cada película a una velocidad de barrido de 100 mV/s y mostrando un barrido anódico de 0.2 a 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y el barrido catódico de 0 a -100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Trabajando con un voltaje de 0.1 a 1.4 V.

En cada voltamograma se observan dos procesos redox, para el P3HT solo (fig.3.23a), en la rama anódica se encuentran dos picos de oxidación aproximadamente a 289 mV visualizando un color negro y a 675 mV coloración azul; mientras que la rama catódica presenta únicamente un pico de reducción a 502 mV coloración azul y por último el color rojo en la sección anódica y catódica se exhibe en potenciales debajo de 270 mV. El 2do voltamograma correspondiente al composito con 0.2% de NCC (fig.3.23b) se observan los picos de oxidación a 270 y 667 mV ofreciendo coloración negro y azul, respectivamente. En el voltamograma correspondiente a 0.4% NCC (fig.3.23c) se presentan en la rama anódica los picos de oxidación a 304 mV en color negro y a 684 mV color azul, y en la rama catódica se muestra una reducción en 488 mV; por consiguiente, tenemos el 0.6% NCC (fig.3.23d) con picos de oxidación en 302 mV (negro) y 702 mV (azul) y la reducción se dio a 449 mV mostrando color azul; en el 0.8% NCC (fig.3.23e), los picos anódicos se visualizaron a 283 mV en negro y 750 mV en azul, para el pico reductivo fue a 474 mV en azul. Y, por último, tenemos el voltamograma a 1% NCC (fig.3.23f) con dos picos anódicos en 275 mV y 706 mV, mientras que en la parte catódica fue a 432 mV en color azul. Cabe mencionar que en todos los voltamogramas a potenciales menores de 270 mV en ambas ramas se muestra una coloración roja, además de que aparecen corrimientos en picos de oxidación y reducción, también existe una degradación desde el 1er ciclo, incluso se exhibe una mayor área de carga en el voltamograma conforme va aumentando la concentración de NCC en la película delgada de P3HT.

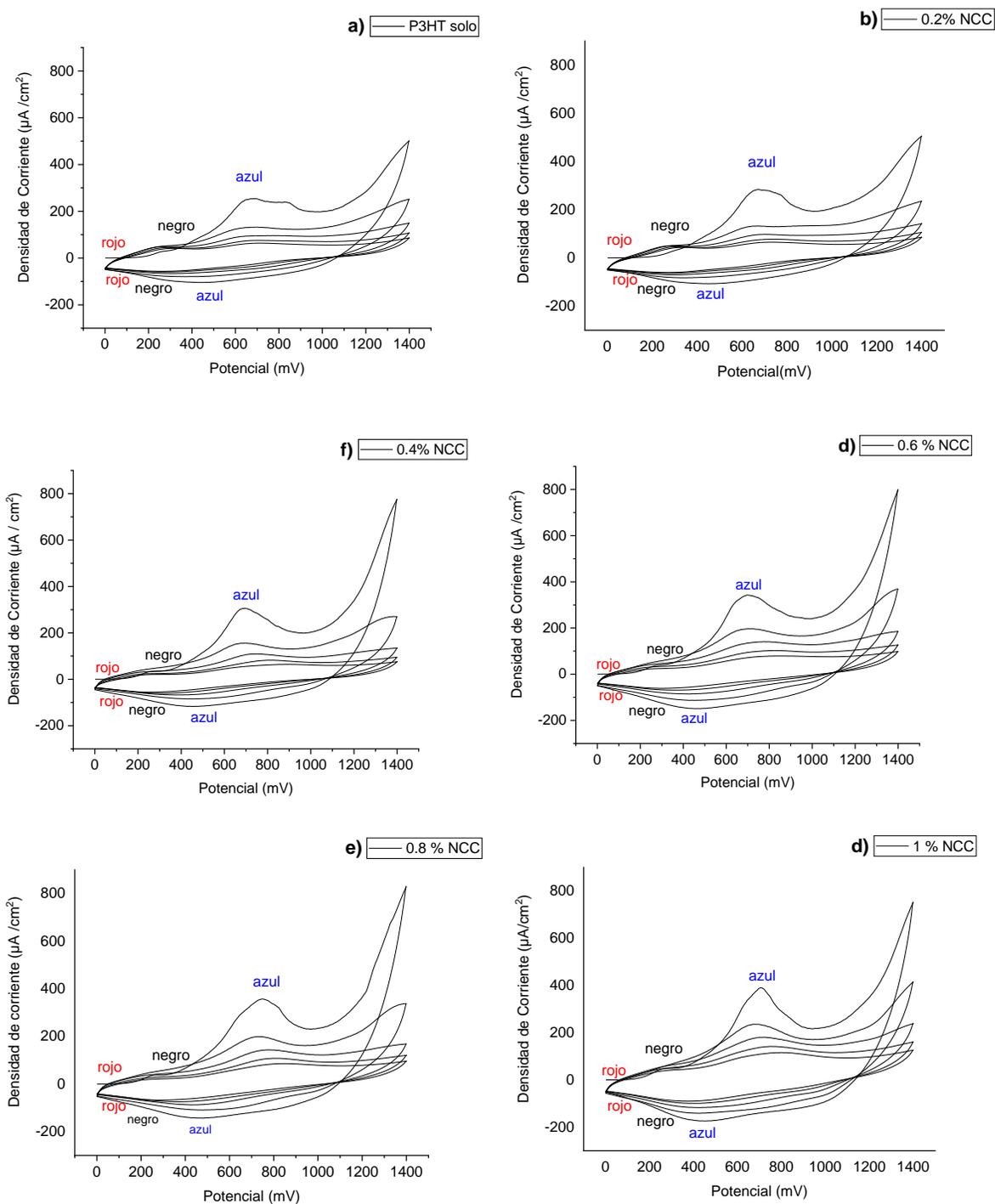


Fig. 3.24 Voltamogramas cíclicos del multibarrido de P3HT/NCC caracterizados en medio no acuoso: LiClO₄ en ACN a una velocidad de barrido de 100 mV/s con 5 ciclos (10 segmentos).

La incorporación de NCC a P3HT generó una mejor estabilidad y por consiguiente una menor degradación en la película de P3HT (Fig. 3.24).

A continuación, se muestra únicamente el 1er ciclo de todas las películas en sus distintas concentraciones (fig.3.25), donde se puede observar un aumento del área de ciclo (mayor almacenamiento de carga) conforme va aumentando la concentración de las NCC. Es decir, el ciclo más pequeño fue el de P3HT solo, mientras que el más abierto en cuestión de área fue 1% NCC.

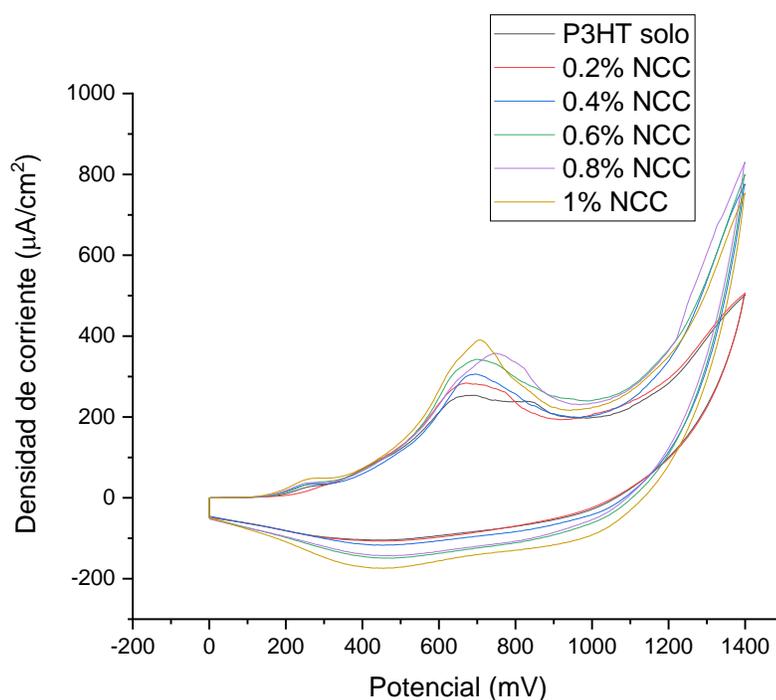


Fig. 3.25 Voltamogramas cíclicos del multibarrido de P3HT/NCC caracterizados en medio no acuoso: LiClO_4 en ACN a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante el primer ciclo (2 segmentos).

Para conocer la capacidad de almacenamiento de carga ($Q_{\text{oxidación}}$) y descarga ($Q_{\text{reducción}}$), se calculó el área integral bajo la curva anódica y catódica de la voltametría cíclica durante el primer ciclo redox, respectivamente (tabla 3.11). Donde se puede observar la relación que existe entre las cargas y descargas, a menor diferencia entre las Q_{oxi} y Q_{red} se tiene una mayor reversión en el

proceso oxidación–reducción, donde ocurre la permuta de iones Li^+ [58]. En la siguiente tabla se muestra con mejor reversibilidad en la película 0.6% NCC (siendo la concentración ideal en cuestión de almacenamiento de carga), mientras que en la película de 1% NCC, se muestra mucha diferencia en relación de reversibilidad.

Capacidad de almacenamiento de carga	P3HT solo	0.2% NCC	0.4% NCC	0.6% NCC	0.8% NCC	1% NCC
Q_{oxi} (mC/cm ²)	2.5581	3.1756	3.1382	2.4816	3.2683	2.8990
Q_{red} (mC/cm ²)	2.534	0.377	0.670	2.474	0.249	0.126
Relación ($Q_{\text{oxi}}/Q_{\text{red}}$)	1.0095	8.4233	4.6838	1.0030	13.1257	23.0079

Tabla 3.11 Cálculo de las ramas anódicas y catódicas para el 1er ciclo.

CAPÍTULO 4

Caracterización de los Dispositivos Electrocrómicos

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS (DEC) SIMPLES

4.1.1 Espectros de UV-vis

Se determinaron los espectros de los dispositivos electrocrómicos simples por transmitancia de UV-Visible, en un equipo espectrofotómetro de transmitancia óptica Shimadzu UV-1800 en un rango de longitud de onda de 300-1100 nm y con una fuente de poder (externa al equipo), por la cual se modifica el voltaje aplicado de 0 V, +1.4 V y -1.4 V. Llevando a cabo la polarización positiva (caimán rojo) en la película polimérica (P3HT/NCC) y la polarización negativa (caimán negro) en el sustrato ITO solo.

En la fig. 4.1, se observa que en todos los espectros (P3HT solo y compositos P3HT/NCC) el comportamiento es el mismo. Es decir; aplicando un potencial al DEC de +1.4 V, se exhibe un proceso de oxidación con una coloración azul claro (aclarado de la película polimérica) y al aplicar un potencial de -1.4 V, se presenta el proceso de reducción con una coloración roja (oscureciendo la película polimérica). La transmitancia es mayor en el rango de longitud de onda entre 346 nm a 602 nm aplicando el potencial +1.4V, mientras que al aplicar un potencial de -1.4V la transmitancia es mayor después de 602 nm, y en el rango debajo de 346 nm se mantiene la misma transmitancia en ambos voltajes (± 1.4 V). Se determinó la transmitancia óptica máxima en dos regiones del espectro (346-602 nm y 602-1100 nm), estos resultados se muestran en la tabla 4.1.

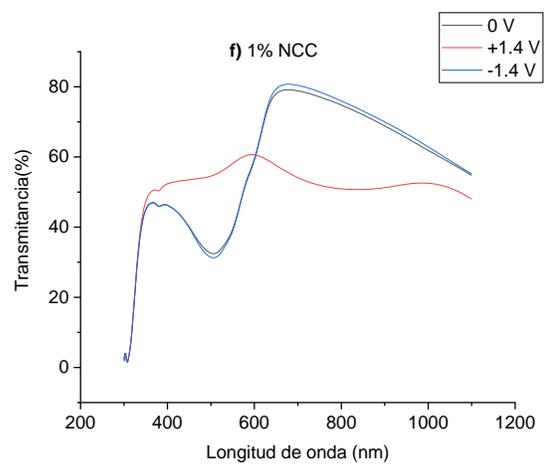
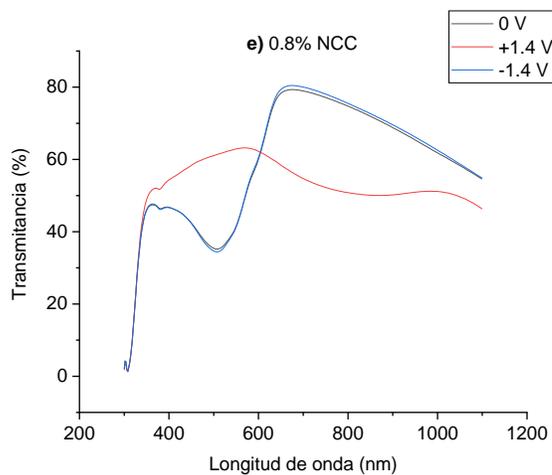
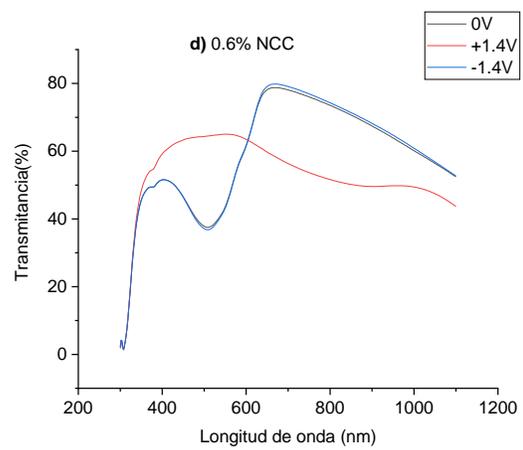
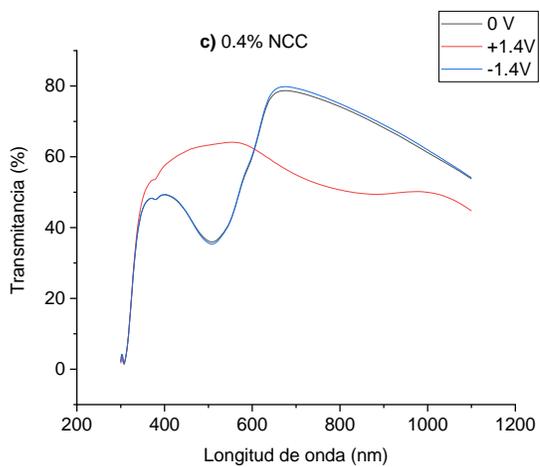
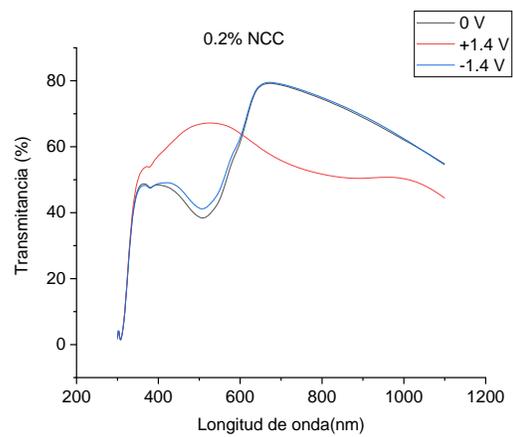
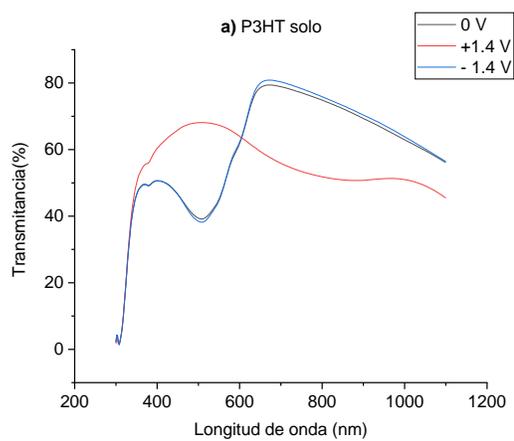


Fig. 4.1 Espectros de transmitancia óptica aplicando un voltaje de ± 1.4 V a los DEC de: **a)** P3HT solo, **b)** P3HT/0.2%NCC, **c)** P3HT/0.4%NCC, **d)** P3HT/0.6%NCC, **e)** P3HT/0.8%NCC y **f)** P3HT/1%NCC.

Se observa en la tabla 4.1 que en la zona 346-602 nm, el composito con 0.6% NCC mostró el mayor cambio en transmitancia siendo de 29.912% a una longitud de onda de 508 nm en la región del UV-visible. Mientras que el dispositivo electrocrómico con menor cambio en transmitancia máxima en dicha zona fue el composito con 1% NCC de 23.727% a 512 nm. Cabe mencionar que en dicha zona, en relación con el DEC a base de P3HT, se logró un mayor cambio en transmitancia con los compositos que tienen 0.4 y 0.6 % en peso de NCC.

Ahora bien, para la zona 602-1100 nm, el DEC que mostró un mayor cambio en transmitancia fue el composito con 1% en peso de NCC (**Fig. 4.1 f**) de 26.77% a 732nm, mientras que el composito que mostró el menor cambio en transmitancia fue el DEC a base de P3HT solo con 23.269% a una longitud de onda de 748 nm (**Fig. 4.1 a**). En esta zona, la incorporación de NCC al P3HT mejoró el contraste óptico, independientemente de la concentración de NCC.

Con base a los anterior, se deduce que la incorporación de NCC en las películas poliméricas, si aporta una mejora en contraste óptico de los dispositivos electrocrómicos.

Composito	Cambio en Transmitancia en rango 346 nm-602 nm (%)	Cambio en Transmitancia en el rango mayor de 602 nm
<i>P3HT solo</i>	27.666 (508 nm)	23.269 (748 nm)
<i>0.2% NCC</i>	25.836 (508 nm)	23.906 (744 nm)
<i>0.4% NCC</i>	28.09 (510 nm)	25.173 (746 nm)
<i>0.6% NCC</i>	29.912 (508 nm)	24.933 (740 nm)
<i>0.8% NCC</i>	27.02 (510 nm)	25.919 (736 nm)
<i>1% NCC</i>	23.727 (512 nm)	26.771 (732 nm)

Tabla. 4.1 Transmitancia máxima óptica de los dispositivos electrocrómicos simples.

4.2 CINÉTICA ÓPTICA DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

4.2.1 Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples

Los dispositivos electrocrómicos se midieron en un equipo Shimadzu UV-1800, con un potencial eléctrico casero (-1.4 a +1.4) a los DEC bajo luz incidente monocromática a 500 nm. Se le aplicó dicha longitud de onda, debido a la sensibilidad del ojo humano. Esto durante 5 ciclos consecutivos y tiempos de 60 segundos durante cada voltaje aplicado. En todas las cinéticas se puede observar que los materiales muestran un cambio de color (de rojo al azul) y como consecuencia un cambio en transmitancia. El P3HT se oxida durante la aplicación del potencial +1.4V (aclara), mientras que la reducción ocurre al aplicar el potencial de -1.4V (obscorece).

En la tabla 4.2, se observa que en el P3HT solo, el primer ciclo muestra un contraste óptico del 23.06% y conforme van avanzando los ciclos, se va

perdiendo un poco el contraste hasta llegar al 19.44%, lo anterior indica que en DEC no es estable con el número de ciclos. El dispositivo 0.6% NCC, el cual proporcionó 23.13% en cambio de transmitancia corresponde al más alto contraste obtenido. Esto desde el primer hasta el último ciclo, con un mecanismo de oxidación lento (aunque más rápido que el P3HT) y de reducción inmediata, además de la estabilidad que decrece muy poco mostrando un contraste de 19.79% en el ciclo 5. Siendo esta muestra el dispositivo con mayor reversibilidad en su reacción oxidación – reducción. Por otro lado, los 2 DEC's que mostraron el menor contraste óptico fueron el de concentración 0.2% NCC con un 18.45% en contraste óptico del primer ciclo y el de concentración de 1% NCC con 20.83% en su primer ciclo, los cuales disminuyeron su contraste óptico en el quinto ciclo hasta 14.10% para el composito con 0.2% NCC (siendo el más bajo de todos los DEC's) y 15.48% en el DEC 1% NCC. En la concentración de 0.2% NCC esta pérdida se debe probablemente a la mala distribución de NCC en la muestra revelado en la morfología (ver fig.3.21), mientras que el dispositivo de 1% NCC se debe a la película que se encuentra saturada de NCC, con base a la micrografía de las NCC incrustadas y de gran tamaño, lo que obstaculiza la entrada y salida de iones a las cadenas de P3HT.

En el DEC de 0.4% NCC se muestra para el primer ciclo 23.03% de contraste óptico, muy similar por 0.03% en diferencia con el DEC de P3HT solo, pero con la diferencia de que existe una mayor pérdida en porcentaje en el último ciclo, siendo este 18.63%. Y por último tenemos la concentración del DEC del 0.8% NCC con 22.85% en contraste óptico para el primer ciclo, pero con una pérdida gradual del 7.24% en su último ciclo con 15.61%.

Los resultados arrojados se relacionan con las micrografías (donde la mejor dispersión fue de 0.6% NCC), así como los espectros de transmitancia, encontrando los espectros máximos en transmitancia a esta misma concentración.

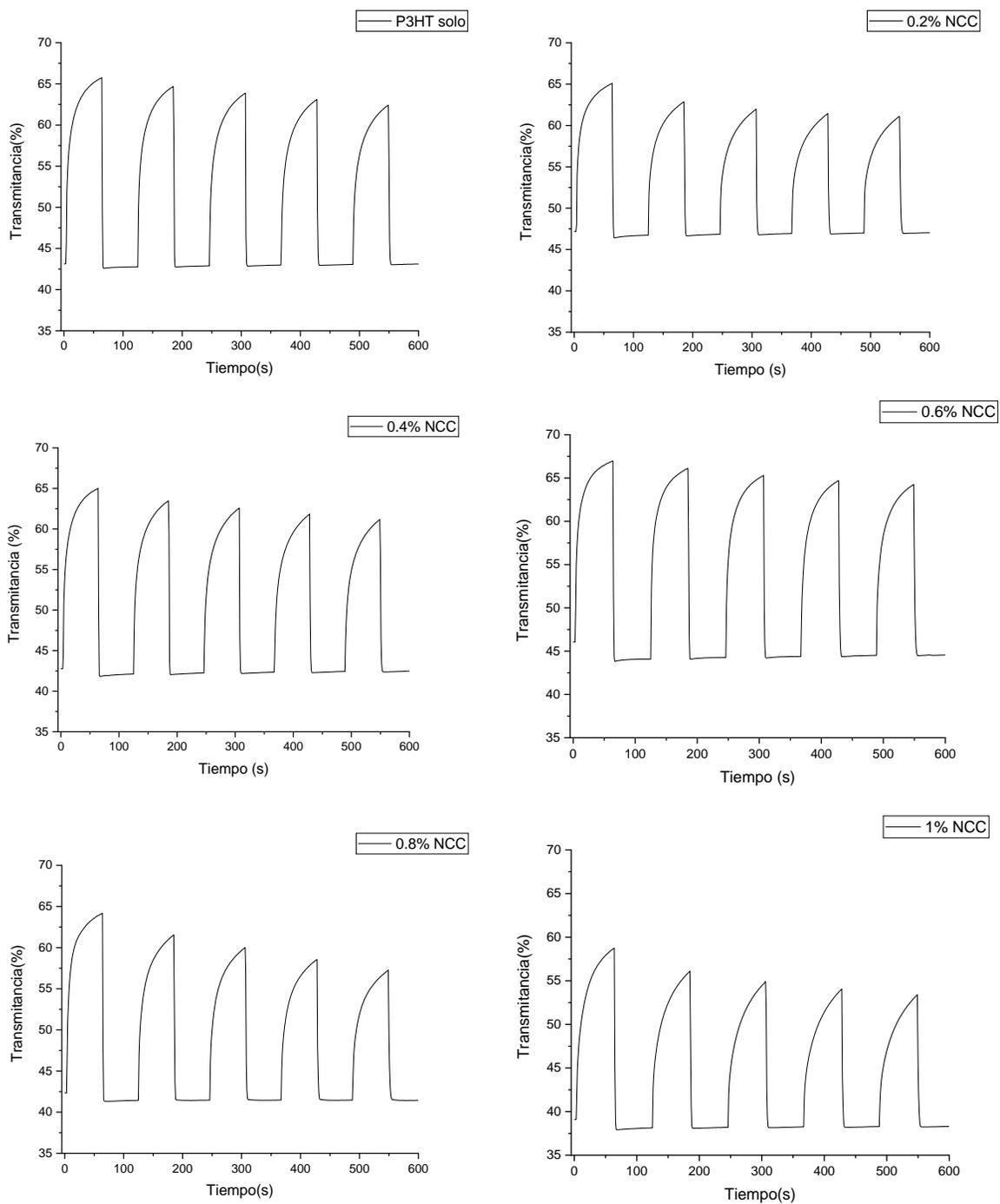


Fig. 4.2 Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples de P3HT solo, 0.2%NCC, 0.4%NCC, 0.6%NCC, 0.8%NCC y 1%NCC.

No. de Ciclo	P3HT solo	0.2%NCC	0.4%NCC	0.6%NCC	0.8%NCC	1 %NCC
1er	23.06	18.45	23.03	23.13	22.85	20.83
2ndo	21.78	16	21.29	21.86	19.90	17.76
3ero	20.93	15.08	20.36	21.01	18.45	16.56
4rto	20.05	14.49	19.45	20.34	16.92	15.84
5nto	19.44	14.10	18.63	19.79	15.61	15.05

Tabla. 4.2 Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simple.

Al comparar las cinéticas (fig.4.3), se muestra que a concentraciones grandes de NCC (1%) como en (f), el tiempo de respuesta es más lento y la estabilidad disminuye, generando ciclos más pequeños y cinéticas menos cuadradas en la oxidación. Así mismo, dicha muestra presenta la más baja transmitancia en la etapa de reducción (39.98%). También se muestra que (b), tiene un alto inicio en transmitancia en 47.74% a la menor concentración de 2% NCC y corresponde al más bajo contraste óptico 18.45% en primer ciclo.

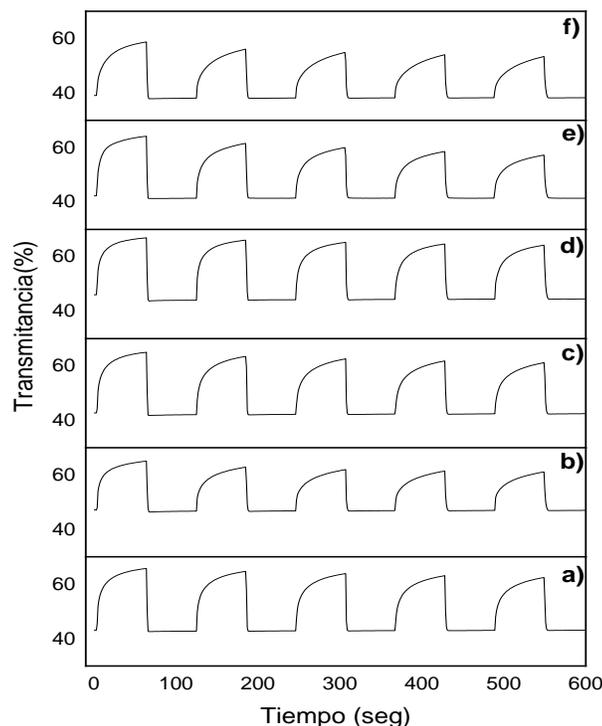


Fig. 4.3 Cinética óptica de los dispositivos electrocrómicos simples de **a)** P3HT solo, **b)** P3HT/0.2%NCC, **c)** P3HT/0.4%NCC, **d)** P3HT/0.6%NCC, **e)** P3HT/0.8%NCC y **f)** P3HT/1%NCC.

Se determinó el tiempo de oxidación (tiempo de blanqueado) en los dispositivos electrocrómicos, para conocer la capacidad que tienen al ejecutar el cambio de color. Para esto, se realizó un ajuste numérico para la sección del blanqueado en las curvas. El mejor ajuste fue el uso de dos términos exponenciales dentro de la ecuación:

$$T = T_0 + A_1 \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right) + A_2 \left(1 - e^{-t/\tau_2}\right)$$

Donde T es la transmitancia óptica, T_0 es el valor de transmitancia inicial, τ_1 y τ_2 son parámetros de tiempo que son inversos a las tasas de cambio de color. Se consideran tiempos medios de transferencia de carga en los ECD; cuanto mayor sea el valor de τ , mayor será el intervalo de tiempo necesario para

cambiar el color. Estos 2 términos de ajuste pueden venir de dos procesos diferentes de transferencia de carga cinética dentro del DEC:

- 1) En la interfaz ITO/polímero conductor (término con el valor τ más pequeño) correspondiendo a la transferencia de carga más rápida.
- 2) En la interfaz polímero-conductor/electrolito (término con mayor valor de τ).

Entre τ_1 y τ_2 , el mayor es el que determina el periodo de tiempo que el dispositivo necesita para llegar al valor de equilibrio de la curva transitoria óptica.

En la Fig. 4.4 se muestra la curva y el ajuste numérico mencionado anteriormente, esto se hizo únicamente para el 3er ciclo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3, donde se observa que los valores de τ_1 están en el rango de 1.30 - 2.58 seg y los valores de τ_2 en el rango de 18.36 - 27.23 seg. El DEC con 0.2% NCC mostró el valor más pequeño de τ_1 $1.30122 \pm 0.0627 \text{ \AA}$, siendo el dispositivo con menor tiempo al entrar en contacto polímero-ITO. Mientras que el tiempo más eficiente en llevar a cabo el contacto de entre los iones del electrolito con el polímero fue DEC con 0.6% NCC con $18.3628 \pm 0.49235 \text{ \AA}$. (tabla 4.3)

Fue posible decrecer ambos tiempos al incorporar 0.6 % en peso de NCC en P3HT.

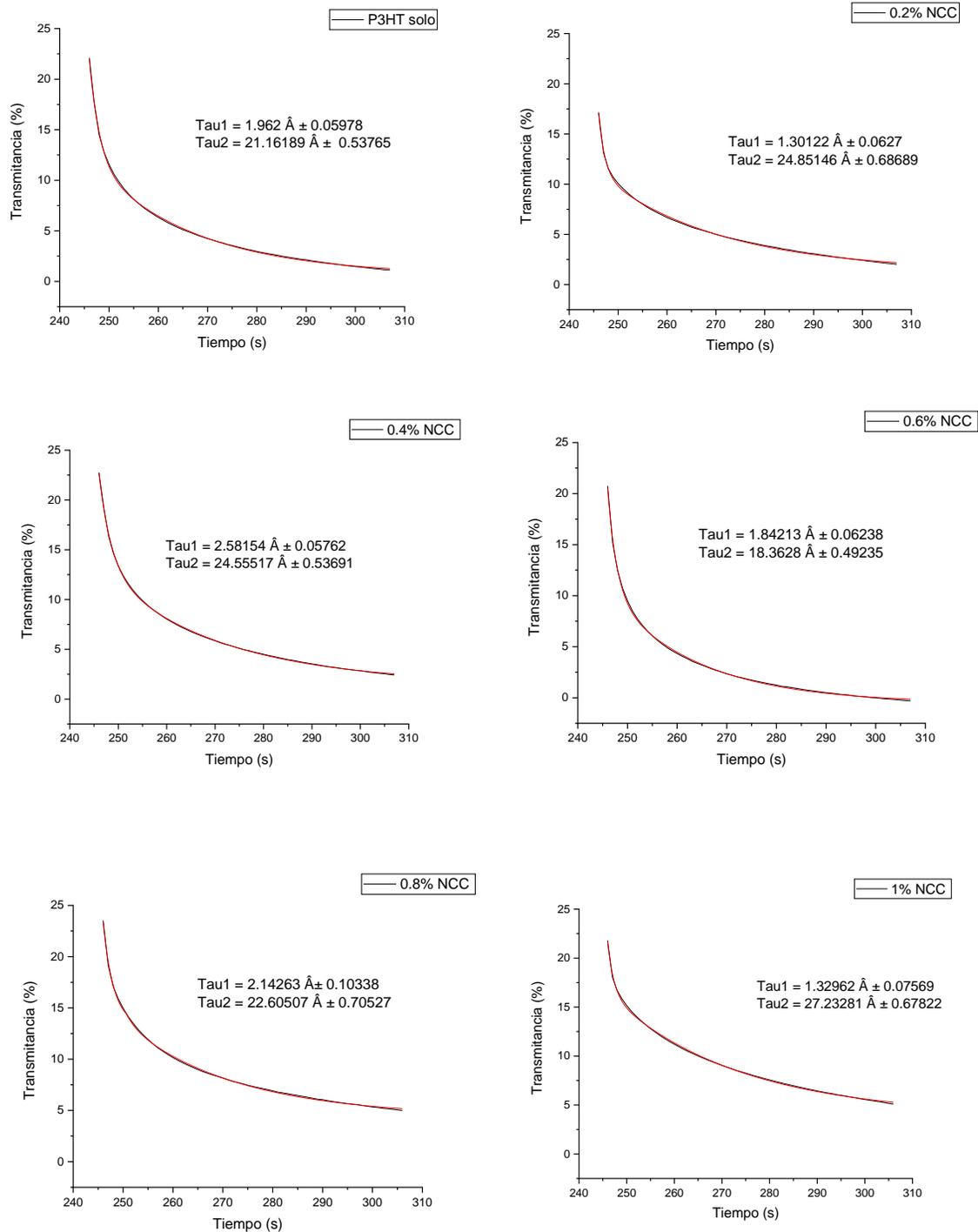


Fig. 4.4 Tiempos de oxidación τ_1 y τ_2 en los dispositivos electrocrómicos simples de P3HT solo, 0.2%NCC, 0.4%NCC, 0.6%NCC, 0.8%NCC y 1%NCC.

<i>DECs</i>	τ_1	τ_2
<i>P3HT solo</i>	1.962 Å ± 0.05978	21.16189 Å ± 0.053765
<i>0.2% NCC</i>	1.30122 Å ± 0.0627	24.85146 Å ± 0.68889
<i>0.4% NCC</i>	2.58154 Å ± 0.05762	24.55517 Å ± 0.53691
<i>0.6% NCC</i>	1.84213 Å ± 0.06238	18.3628 Å ± 0.49235
<i>0.8% NCC</i>	2.14268 Å ± 0.10338	22.60507 Å ± 0.705227
<i>1% NCC</i>	1.32962 Å ± 0.07569	27.2328 Å ± 0.67822

Tabla. 4.3 Comparación entre τ_1 y τ_2 de los DECs.

CAPÍTULO 5

Conclusiones

Se sintetizaron las partículas de celulosa por hidrólisis ácida, trabajando como fuente las fibras de coco.

Se logró sintetizar compositos P3HT/NCC a diferente concentración de NCC.

Se corroboró la incorporación de NCC en P3HT por FESEM y análisis DRX.

Se logró una distribución homogénea de los NCC dentro de la matriz polimérica de P3HT, a 0.6 y 0.8% NCC en P3HT.

Se concluye que la concentración de NCC en P3HT es determinante para la mejora de las propiedades fisicoquímicas del P3HT.

Se determinó que mediante la incorporación de NCC en P3HT es posible disminuir el gap de energía, así como mejorar la cristalinidad de cadenas y el almacenamiento de carga del P3HT.

Se determinó por voltametría cíclica que el composito con 0.6% NCC tiene una mejor reversibilidad de los procesos de reducción y oxidación.

Se determinó el efecto que tuvo NCC en P3HT sobre las propiedades de dispositivos electrocrómicos simples de P3HT/ NCC.

Se determinó que la incorporación de NCC en P3HT puede mejorar el contraste óptico, la estabilidad y el tiempo de respuesta del DEC simple, siendo el más adecuado el elaborado a base del composito con 0.6% NCC.

Los resultados obtenidos son muy alentadores ya que con el uso de dispositivos electrocrómicos duales se espera mejorar aún más el desempeño de los dispositivos electrocrómicos.

Referencias Bibliográficas

- [1]: M. Uribe-Velasco, M. Renberger, Los polímeros síntesis y caracterización, editorial limusa, primera edición 2007.
- [2]: CK. Chiang, Ma Druy, SC Gau, AJ Heeger, EJ Luis, AG MacDiarmid, Parque YW & H. Shirakawa, Sistesis de películas altamente conductoras de derivados de poliacetileno (CH)_x, JACS, 100: 3 (1978) 1013-1015.
- [3]: R. D. McCullough, Adv. Mater. 1998, 10,93; (b) R. D. McCullough and S. P. Williams, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115.
- [4]: M. Rosa, E. Medeiros, J. Malmonge, K. Gregorski, D. Wood, L. Mattoso, G. Glenn, W. Orts and S. Imam, Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation condiciones on their termal and morphological behavior, Carbohydrate Polymers 81: 1(2010) 83-92.
- [5]: Hans-George Elias, "An Introduction to Plastics", VCH, Weinheim, 1993.
- [6]: K. Kaeritama, Handbook of Organic conductive Molecules and Polymers, vol. 2, ed. H.S Nalwa Chichester: Wiley, 1977.
- [7]: C. Alfredo-Barbero, Polímeros conductors y semiconductors, Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados Universidad Nacional de Rio cuarto 5800, 1983.
- [8]: V. Ovando-Medina, M.A. Corona – Rivera & F.J. Martínez -López, Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología, Tlatemoani, Universidad Autónoma de San Luis, 2010.
- [9] T. Fernández-Otero, Polímeros conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas, Revista Iberoamericana de Polímeros Cartajena-España, Vol. 4 , 2003.

[10]: Takashi Kuwahara, Toshimasa Homma, Mizuki Kondo & Masato Shimomura, Fabrication of enzyme electrodes with a polythiophene derivative and application of them to a glucose fuel cell, Elsevier, Vol. 159, 17–18, (2009) 1859-1864.

[11]: Alan Ricardo Lara Canche, Domingo Ixcóatl García Gutiérrez, Fabricación de un material híbrido en base a nanopartículas de sulfuro de plomo y óxido de grafeno reducido para aplicaciones optoelectrónicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Tesis junio 2018.

[12] J. González-Velasco, Polímeros conductores, Universidad Autónoma de Madrid, Cap III, 2018.

[13]: D. Romero-Borja, J.-L. Maldonado, O. Barbosa-García, M. Rodríguez, A. de León, S. Fernández and E. Pérez-Gutiérrez, "Organic solar cells based on graphene derivatives and eutectic alloys vacuum-free deposited as top electrodes," Carbon, no. 134, (2018) pp. 301-309.

[14]: ME. Nicho, Hailin Hu, López Mata, J. Escalante, Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 82, 1–2, 1 (2004) 105-118.

[15]: ED. Cranston & DG. Gray, Caracterización morfológica y óptica de polielectrolito multicapas incorporando nanocristalino celulosa. Biomacromolèculas, 7 (2006), 2522-2530.

[16]: A. Kamar, D.M. Chemistry of Materials, 10 (1998) 896-902.

[17]: *A. Azens, C.G. Granqvist, Journal of Solid-state Electrochemistry 7468, 2003.

*A.A. Argun, Chemistry of materials, 16 (2004) 4401-44112.

*S. Kirchmeyer, Journal of materials Chemistry, 15 (2005) 2007-2088.

*Q.B. Pei, *Polymer*, 35 (1994) 1347-1351.

[18]: A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki & Y. Nakamura, *Electrochromism of Polyaniline Film Prepared by Electrochemical Polymerization*, *Macromolecules* 20 (1987) 1793-1796.

[19]: McCullough, Richard D., *Advanced Materials*, Vol. 10, (1998), 93-116.

[20]: A.K. Mohanty, M. Misra & L.T. Drzal, *Natural Fibers Biopolymers and Biocomposites*, Taylor & Francis, 2005.

[21]: R.M. Rowell, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, CRC press, 2012.

[22]: D.N.S. Hon and N. Shiraishi *Wood and Cellulosic Chemistry*, Revised, and Expanded, CRC Press, 2000.

[23]: C.Gumeta-Chavez, *Estudio del secado convectivo y de la extracción de celulosa a través del proceso organosol a partir de Agave atrovirens Karw*, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Doctor en Ciencias de Alimentos, Instituto Politécnico Nacional, México, DF, 2010.

[24]: J. Giri & R. Adhikari, *A Brief review on extraction of nanocellulose and its application*, *Journal of Physical Sciences BIBECHANA* 9 (2012)81-87.

[25]: F. Torres, O. Troncoso, C. Torres and C. Grande. *Cellulose based blends, composites and nanocomposites*. *Advances in Natural Polymers*. S. Thomas, P. Visakh and A.P. Mathew. Springer, 18 (2013) 21-54.

[26]: R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen & J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*, *Chemical Society Reviews* 40:7 (2011) 3941-3994.

[27]: S. Rebouillat &F. Pla, *State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications*. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 4 (2013) 165-188.

- [28]:** G. Bolio-López, A. Valadez-González, L. Veleza & A. Andreeva, Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Revista mexicana de ingeniería química* 10:2 (2011) 291-299.
- [29]:** I.A. Sacui, R. C. Nieuwendaal, D.J. Burnett, S.J. Stranick, M. Jorfi, C. Weder, E. J. Foster, R. T. Olsson & J. W. Gilman, Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 :9 (2014) 6127-6138.
- [30]:** P. Lu & Y.L. Hsieh, Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers* 82:2 (2010) 329-336.
- [31]:** E. Dinand, H. Chanzy & MR. Vignon, Celulosa de células parenquimatosas de azúcar pulpa de remolacha: Preparación y propiedades. *Celulosa*, 3: 1(1996) 183–188.
- [32]:** ME. Malainine, A. Dufresne, D. Dupeyere, M. Mahrouz, R. Vuong & MR. Vignon, Estructura y morfología de cladodios y espinas de *Opuntia ficus-indica*. Extracción y caracterización de celulosa. *Polímeros de carbohidratos*, 51 (2003) 77–83.
- [33]:** LE. Wise, M. Murphy & AA. D'Addieco, Clorita holocelulosa y su fraccionamiento en relación con el análisis sumativo de la madera sobre estudios de hemicelulosas. *Revista de comercio de papel*, 122 (1946) 35–43.
- [34]:** ES. Medeiros, LHC. Mattoso, EN. Ito, KS. Gregorski, GH. Robertson, RD. Delincuento, et al. Nanofibras electrohiladas de poli (alcohol vinílico) reforzadas con nano fibrillas de celulosa. *Revista de materiales de base biológica y bioenergía*, 2 (2008a) 231–242.
- [35]:** ES. Medeiros, LH. Mattoso, C. Autoensamblado, R. Bernardes-Filho, DF. Wood & WJ. Orts, películas de nanofibras de celulosa y etoxianilina. *Ciencia de coloides y polímeros*, 286 (2008b) 1265–1272.

[36]: WJ. Orts, J. Shey, SH. Imam, GM. Glenn, ME. Guttman & JF. Revol (2005). Aplicación de microfibras de celulosa en nanocompuestos poliméricos. Revista de polímeros en el medio ambiente, 13: 4 (2005), 301-306.

[37]: Dobrynin, A.V., Rubinstein, M. Prog. Polym. Sci. 30(11), (2005) 1049-1118.

[38]: F.M. Gray, Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications, John Wiley, NY, US, 1991.

[39]: W.C. Dautremont- Smith, Displays, 1982.

[40]: Claes G.Granqvist, Oxide electrochromics an Introduction to devices and material , Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 99 (2012), 1-13.

[41]: D.C. Trivedi, Handbook of organic conductive molecules and polymers, vol 2 sintesis and electrical properties, edited by H.S. Nalwa. John Wiley&Sons Ltd. (1997) 505-572.

[42]: *R.d. Rauh, Electrochimica Acta, 44 (1999) 3165-3176.

*A.Azens,C.G. Granqvist, Journal of Solid state Electrochemistry, 7 (2003) 64-68.

*A. Talledo, Journal Applied Physics, 77 (1995) 4655-4666.

[43]: David Barrios Puerto, Ricardo Vergaz Benito, Characterization and applications of new electrochromic devices. comparison with other electrically controllable transmittance technologies, Tesis mayo 2012.

[44]: A. Kamar, D.M. Chemistry of Materials, 10 (1998) 896-902.

[45]: Y. Gofer, Applied Physics Letters, 71 (1997) 1582-1584.

[46]: P. M. S. Monk, R. J. Mortimer & D. R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentáis and Applications, VCH, Weinheim, ISBN 3-527- 29063-X, 1995.

[47]: E.S. Lee, D. DiBartolomeo, Application issues for large-area Electrochromism Windows in commercial buildings, Sol. En. Mat. Sol. Cells., 71 (2002)465-491.

[48]: C.M. Lampert, Smart switchable glazing for solar energy and day-light control, Sol. En. Mat. Sol. Cells, (1998) 56.

[49]: C.G. Granqvist, Charge your glasses with electrochromic glazing, Int. Glass Rev., 2, Cover Story, 2001.

[50]: R.Vergaz, J.M.S. Pena, Vázquez, D. Mecerreyes & A. Pomposo, Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de valor añadido, numero rev 394, (2004) 54.

[51] James D. Ingle Jr. Stanley R. Crouch, Spectrochemical Analysis Prentice Hall Upper Saddle River. New Jersey 07458, 1988, pp. 404-406.

[52] B. Ballarin, M. Facchini, M. Lanzi, L. Paganin, C. Zanardi Journal of Electroanalytical Chemistry 553 (2003) 97-106.

[53] Skoog Holler Neiman, Análisis Instrumental, 5 edición, Mc Graw Hill.

[54] Donald R. Askeland, Ciencia e Ingenieria de los materiales 3a edicion. International Thompson Editores 1998, pp. 65-70.

[55] P. Lu and Y.-L. Hsieh, "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network". Carbohydrate Polymers 82 (2): (2010) 329-336.

[56] Bard, A., Faulkner L. Electrochemistry Methods Fundamentals and Application, John William & Sons. London, 1980, pp 341- 345.

[57] *C. Martínez-Alonso, H. J. Cortina-Marrero, et al. J. Mater Sci: Mater Electron. 2014, pp.1-7.

*Marchessault, R. H., & Sundararajan, P. R. In G. O. Aspinall (Ed.), The polysaccharides. 2. New York: Academic Press. 1993, pp.44.

[58] Monk P.M.S, "Electrochromism: fundamentals and applications", VCH, Weinheim, 1995.

[59] Ulises Leon-Silva, M.E. Nicho & Hailin Hu, Poly3-methylthiophene-based solid electrochromic devices, Springer-J Solid State Electrochem 12 (2008) 71-80.

[60] M.E. Nicho, W. Jaimes, M.E. Rivas-Aguilar, Hailin Hu & M.A. Quevedo-Lopez, Synthesis of poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) in presence of CdS nanoparticles: microscopic and spectroscopic studies, Revista Mexicana de Física 63 (2017) 516-524.

[61] U. León-Silva, M. E. Nicho & Hailin Hu, Estudio comparativo de la cinética óptica en dispositivos electrocrómicos sólidos basados en poli3-metiltofeno simples y duales, Springer- J Electroquímica de estado sólido 12 (2008) 71–80.

[62] Thygesen, A; Oddershede, J; Liholt, H; Thomsen, A.B; Sta, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. Cellulose 12 (2005) 563-576.

Cuernavaca, Morelos, 02 de septiembre de 2022.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Dispositivos electrocrómicos a base de poli(3-hexiltiofeno) y sus compositos con nanocristales de celulosa, que presenta la alumna **Beatriz Aline García Escobar**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. J JESÚS CASTRELLÓN URIBE

DRA. CARMEN HENEF GARCÍA ESCOBAR

DRA. MARY CRUZ RESENDIZ GONZÁLEZ

DR. JOSÉ LUIS RIVERA CORONA

DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

Se adiciona efirma UAEM



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

MARIA ELENA NICHÓ DIAZ | Fecha:2022-09-02 13:43:04 | Firmante

XPfK1v+dW8iTv1PaGGCoDFsYniY4JeZ+G2cl6OjoJhzKVw2lwSwkRm3dBfMlIpqUb4fSliHE/8WYtNowf8MLzpjwLeYv17d6niXyeJ8VLNk91wFL+yKmBLRyYSNLHN7mGyYmWE DpDSIKaC8Mdyb1Zj0H/v8vTFzD46p/pLTSXHFk9iKbjN6WaQDhr0o9qGISHNB4eTGbchLxTMEcXEQLqroOvu7cuqXY+L1XxCE2Ttix6AZCdhbvCBzTe6rKCgDt6XxcslrYWDN74 MAIn+h8V41q9QHmlPn/yy7ZYpquK2CgNffhgmlsGHqa6h3yZAAhVHWRmwT0KVyn3hbTZzDQ==

JOSÉ LUIS RIVERA CORONA | Fecha:2022-09-02 16:43:23 | Firmante

NAa2ILfzvtw2Yi1p8Kbm+Rikf8+4BRTaPfm8igmGa85iiWuTn7Ngr/ZcHX6vIQMqocCpMqFmSPoY2+bc52WhxqfIg1KPRQzbcHl3U4h+g51OGzCFNqco/L9lWsrYP6f+4LcXdHJTj8 XgGwQYMGwBDiKD3/BVeJvYeHO2guQYEEcW12tg6VfrdBT7EhEAU+dKhGnaEBSiClEczjmJ/Xx1qMMRY5gNqu5BQXrj09EnSTq3yalg4un4xWkQCpFS1P+LAp5bC8LX7uSA UaXefl3jqChSQMaYR/adkwsK8Qzw4aYq97HdNfn61ndcZ3NQQK4ChKQ4rZBgAH10f7NraFGw==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2022-09-04 22:54:22 | Firmante

fuyk5JUnEZEeBJL1DNWBiRfVIO9pmae/Pwg0QQa/NNuRD8uZOpYwKky3HXz/AjLVtZDMPJ+wOPrONoiYManjxR0ID9n7TYUgIFnbXxFyivCAqQOiplQX85N1LKgxKgyMHWD2 o5DI20FihvkbFOFvWztSSaBHECQH818u1ZG1wgxAGZ2Hg6LjgPFArhmmQuO9JKbKMTJZF7/uJB2tjpuXCInrGEHMTXS4Cdd6zpzMDDTDoqjd0vFGNmmhxBitMgAKY0d5Q1d2L NFw3THUB0OokF4Q0nzYPPhlpORPpdeRD4oJWlx7707HaYnfqijjwrHX+/37n1uEjtcHY1TDYxVrw==

MARY CRUZ RESENDIZ GONZALEZ | Fecha:2022-09-05 12:30:08 | Firmante

Ky6w6TsdYh+H4apSOLz0Qrrz7uWqs28GflnY78SAn8o++l28tz9rub3ekPZzR7576dC7vSi0LAIEgewORVO0IK4VRoC8nXFDKYf5u/mSH2gHTKwGKmutCaSZPhBBRV3HGTwoU9 u0AYENRcqFT6uBL70u2PmSCPAFV2rLiMi1vIBY4e5JYFLMfN02MfmYUTTP2fsbKGUd07NOqH3gxUV2FghqBLBhH6GjqMxjCO95R/180K3pQ5z48A9EoqzA7JVfMW9a6K+zF/Sz wfWCIRT9116PEHnZgm1exBAI7FfeOdb8lx+Gfu6K5wcM5mg/mEpEUBSPXlp8f6B7Jukypqt6g==

J JESUS CASTRELLON URIBE | Fecha:2022-09-08 11:11:28 | Firmante

X/K58QsVOB63NJZmKBLk7fzfNyyRiJ4R21m+nqF+9d54aTszKxD62r/5MzZoODTMQlCxA2LTETCJT7hHfckRa4KqmhMm5cmOxWB/tkhvNrfUzxCUqC1aUGAC+I5eNHbfQo6 eEHu9eQX0neafFKMyptUzwtHGgo3Y0R5Incl4EuwclC24zAcLBYxuML9aYO8OATG+7r3rGRVsfbiyc57su/YXC+flXb4DXqWuwl7pBbluZHulRS/IEAkYQ5WnT38lsl9mcb0l9plIE8 NK1rs2qq5n1drLm7hhYHN7l/Oapo4BXLjXvJDOZEc8HyktgM03kwPCjNYXrSBJ3w==

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



HNqXlasiC

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/t7s3SaO4jpFF28wke9p7DzWHBFDdc3y0>

