

SEP

SESTNM

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“SÍNTESIS DE COMPUESTOS CERÁMICO-
POLIMÉRICOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y
POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS CON APLICACIÓN
EN DISPOSITIVOS FOTOELÉCTRICOS”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA

FRANCISCO GONZÁLEZ SALGADO

Directora

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES

Co-Director

DR. GUILLERMO JESÚS CRUZ CRUZ

Metepec, Estado de México, noviembre de 2016.

Este trabajo se realizó dentro del programa de Doctorado en Ciencias Ambientales, del Instituto Tecnológico de Toluca e Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Metepec, Méx., 20/Octubre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1568/2016

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. FRANCISCO GONZÁLEZ SALGADO
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "SÍNTESIS DE COMPUESTOS CERÁMICO-POLIMÉRICOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS CON APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOELÉCTRICOS" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, Integridad y Ciencia



DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



Metepec, Méx., 11/octubre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

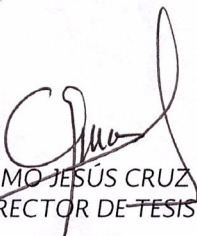
DEPI-395-1549/2016

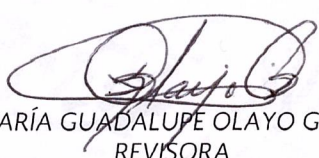
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

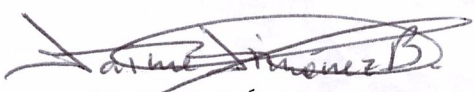
Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"SÍNTESIS DE COMPUESTOS CERÁMICO-POLIMÉRICOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS CON APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOELÉCTRICOS"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. FRANCISCO GONZÁLEZ SALGADO, con número de control 0228D1036 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarios para proceder a la impresión del mismo.

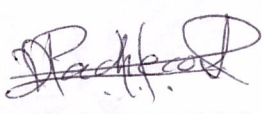
ATENTAMENTE


DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES
DIRECTORA DE TESIS


DR. GUILLERMO JESÚS CRUZ CRUZ
CO DIRECTOR DE TESIS


DRA. MARÍA GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ
REVISORA


DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL
REVISOR


DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ
REVISOR


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN


DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207.
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

El autor de este trabajo agradece el apoyo de CONACYT por la beca otorgada durante el periodo del programa de Doctorado en Ciencias Ambientales y por facilitar los recursos materiales e instalaciones del Instituto Tecnológico de Toluca y del laboratorio de procesamiento de materiales por plasma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Agradezco de manera especial a la Dra. Genoveva García por el tiempo dedicado a la dirección de este trabajo de investigación, al brindarme su apoyo y amistad. Al Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz por su dirección, paciencia e invaluable consejos para la conclusión de este trabajo, e innumerables sesiones de orientación, calidad humana, amistad y buen humor; y de quien he aprendido mucho en este camino. A la Dra. Ma. Guadalupe Olayo, a quien considero como una madre académica, porque siempre me motivó, orientó y aconsejó durante esta etapa profesional. Del ININ al Dr. Jaime Jiménez Becerril, por sus comentarios y consejos en este trabajo de tesis. Del ITT a los Dres. Juan Horacio Pacheco y Celso Hernández Tenorio por su tiempo y sugerencias para la culminación de esta investigación. También agradezco a los técnicos Jorge Pérez y Rafael Basurto por los análisis de MEB y XPS respectivamente.

A mis compañeros y amigos del ITT; y de manera muy especial a mis apreciados amigos de plasmitas: Lili, Mari, Jocelyn, Fer, Chayito I y Chayito II. Y a todos aquellos que me brindaron su apoyo y no se mencionan en este apartado también mi agradecimiento.

Doy gracias a Dios, a mis padres a quienes amo profundamente, a mí amada esposa Adry y a nuestro pequeño Adriancito quienes me dan fortaleza y apoyo incondicional. A mi hermanita Diana a Dany y a Cris por su compañerismo y buen humor.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
1. FUNDAMENTOS	4
1.1. Panorama general en el uso de la energía	4
1.1.1. Distribución y uso de la energía en México	5
1.1.2. Uso de la energía solar como fuente de tecnologías alternas	6
1.2. Materiales en dispositivos fotovoltaicos	6
1.2.1. Materiales de uso en celdas fotovoltaicas	7
1.3. Semiconductores	8
1.3.1. Óxido de titanio	10
1.3.2. Polímeros.....	12
1.3.2.1. Polímeros semiconductores	12
1.3.2.2. Polímeros heterocíclicos	13
1.3.2.2.1. Polipirrol	15
1.3.2.2.2. Politiofeno	16
1.4. Dispositivos fotoeléctricos	17
1.4.1. Diodo	18
1.4.2. Celdas Fotoconductoras	18
1.4.3. Panel solar (celda fotovoltaica)	19
1.5. Síntesis de alta energía	20
1.5.1. Plasma	20
1.5.2. Síntesis de TiOx y de matrices cerámico-poliméricas	23
1.6. Técnicas de Caracterización.....	24
1.6.1. Morfología (Microscopía Electrónica de Barrido)	24
1.6.2. Estructura (Espectroscopía de Infrarojo)	24
1.6.3. Estructura de superficie (Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X)	24
2. METODOLOGÍA	26
2.1. Condiciones de síntesis para obtener compuestos de TiOx-Py y TiOx-Th.....	26
2.2. Análisis de la Morfología.....	26

2.3. Caracterización de la estructura (FTIR y XPS).....	27
2.3.1. Estudio eléctrico y de absorción electromagnética	27
2.3.2. Absorción electromagnética y energía de activación para el proceso de absorción.....	27
2.3.3. Conductividad eléctrica y energía de activación.....	27
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1. Morfología	29
3.1.1. Morfología de los compuestos TiOx-Py	29
3.1.2. Morfología de los compuestos TiOx-Th	32
3.2. Estructura	38
3.2.1. Estructura de las matrices TiOx-Py	38
3.2.2. Estructura de las matrices TiOx-Th.....	40
3.3. Estructura de superficie.....	42
3.3.1. Estructura de superficie de TiOx-Py.....	42
3.3.1.1. Estados químicos de Titanio (Ti2p)	44
3.3.1.2. Estados químicos del Oxígeno (Ols).....	45
3.3.1.3. Estados químicos de Nitrógeno (Nls)	47
3.3.1.4. Estados químicos de Carbono (Cls).....	49
3.3.2. Estructura de superficie de TiOx-Th.....	50
3.3.2.1. Estados químicos de Titanio (Ti2p)	52
3.3.2.2. Estados químicos de Oxígeno (Ols)	54
3.3.2.3. Estados químicos del Azufre (S2p).....	55
3.3.2.4. Estados químicos del Carbono (Cls).....	58
3.4. Análisis de estructuras híbridas de C, Ti, O, N y S	60
3.5. Cristalinidad de TiOx-Py	63
3.6. Absorción electromagnética y energía de activación.....	66
3.6.1. Absorción electromagnética y energía de activación de TiOx-Py.....	66
3.6.2. Absorción electromagnética y energía de activación de TiOx-Th.....	68
3.7. Conductividad eléctrica y energía de activación.....	72
3.7.1. Conductividad eléctrica y energía de activación de TiOx-Py	72
3.7.2. Conductividad eléctrica y energía de activación de TiOx-Th.....	74
3.7.3. Conductividad eléctrica de TiOx-Th con estimulación electromagnética (470 nm).....	78
3.8. Comparación de energías de activación (Ea) en materiales fotosensibles	79

CONCLUSIONES.....	81
FUENTES DE CONSULTA.....	82

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las rutas de reacción para obtener TiOx-Py y TiOx-Th. a) TTP-Py, b) TTIP-Py, c) TTP-Th y d) TTIP-Th.	3
Figura 2. a) Espectro de radiación solar incidente en función de la longitud de onda y b) escala de intensidades de radiación solar en México para cada Estado [34].	6
Figura 3. Representación espacial de los enlaces químicos en los orbitales s y p de dos átomos de carbono.	13
Figura 4. Representación espacial de los orbitales p_z en un pentaciclo con un heteroátomo, las líneas superiores e inferiores representan la ruta de movilidad electrónica de los enlaces π	14
Figura 5. Molécula de Py constituida por 4 átomos de carbono, uno de nitrógeno y rodeada por átomos de hidrógeno.....	15
Figura 6 a) Representación de una cadena lineal de PPy en las posiciones 2 y 5, b) representación del entrecruzamiento de PPy entre las posiciones de carbono 2, 3, 4 y 5, donde la x corresponde a la repetición de la red polimérica.	15
Figura 7. Representación de la molécula de Th constituido por un pentaciclo conjugado.	16
Figura 8 a) Representación de una cadena lineal de PTh, b) representación del entrecruzamiento de PTh, donde la letra x corresponde a la repetición de la red polimérica.	17
Figura 9. Unión de compuestos tipo p y n, que forman un diodo, la parte central corresponde a la sección de agotamiento.	18
Figura 10. Esquema general de una celda solar de unión tipo p-n.	19
Figura 11. Esquema de transiciones de estado del vapor de agua a plasma.....	21
Figura 12. Arreglos eléctricos para generar plasma, a) resistivo, b) capacitivo, c) inductivo [74].	22
Figura 13. Reactor tubular de síntesis por plasma y acoplamiento resistivo.....	26
Figura 14. Diagrama del dispositivo de placas paralelas para medir la resistencia eléctrica en los compuestos de síntesis.	28

Figura 15. Morfología de TiOx-Py, a) - d) Sintetizados por la ruta TTP-Py. Las micrografías corresponden a 100 W e intervalos de síntesis de a) 60 min, b) 120 min, c) 180 min y d) 240 min.	29
Figura 16. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de las partículas de las figuras 15 a), b) y c). Los diámetros promedios son 1244, 532 y 1385 nm, respectivamente.....	30
Figura 17. Morfología de TiOx-Py sintetizados mediante TTIP-Py. Las micrografías corresponden a 100 W e intervalos de síntesis de a) 60 min, b) 120 min, c) 180 min y d) 240 min.	31
Figura 18. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas que se muestran en la Figura 17 d). El diámetro promedio se encuentra en 438 nm.....	32
Figura 19. Morfología de TiOx-Th con precursores TTP-Th. a) - f) Las micrografías corresponden a 60 min e intervalos de potencia de a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.	33
Figura 20. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas aglomeradas que se muestran en las figuras 19 a) - f).	34
Figura 21. Diámetro promedio de partícula como función de la potencia de síntesis de los compuestos TiOx-Th y precursores TTP-Th.	35
Figura 22. Morfología de TiOx-Th con iniciadores TTIP-Th. a) - f) Las micrografías corresponden a 60 min e intervalos de potencia de a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.	36
Figura 23. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas aglomeradas que se muestran en las figuras 22 a) - f).	37
Figura 24. Diámetro promedio de partícula como función de la potencia de síntesis de los compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th.	38
Figura 25. Espectro IR de los precursores a) TTP, b) TTIP y c) Py.....	39
Figura 26. Espectros IR de TiOx-Py sintetizados por plasma con tiempos de reacción de 60 a 240 min por las rutas: a) TTP-Py y b) TTIP-Py.....	40
Figura 27. Espectro de IR de los precursores a) TTP, b) TTIP y c) Th.....	41
Figura 28. Espectros IR de TiOx-Th sintetizados por plasma con potencias de 20 a 120 W por las rutas: a) TTP-Th y b) TTIP-Th.	42
Figura 29. Espectro general elemental de C1s, N1s, O1s y Ti2p de los compuestos TiOx-Py sintetizados con: a) TTP-Py y b) TTIP-Py.....	43

Figura 30. BE máxima de las curvas energéticas del orbital Ti2p de los compuestos de TiOx-Py sintetizados.....	44
Figura 31. BE máxima de las curvas energéticas del orbital O1s de los compuestos de TiOx-Py sintetizados.....	45
Figura 32. Relaciones atómicas O/Ti como función del tiempo de reacción con precursores TTP-Py y TTIP-Py	47
Figura 33. BE máxima de las curvas energéticas del orbital N1s de los compuestos TiOx-Py sintetizados.	48
Figura 34. Participación de estados químicos de carbono en los compuestos TTP-Py y TTIP-Py.	50
Figura 35. Espectro general elemental de S2p, C1s, O1s y Ti2p de los compuestos TiOx-Th, a) ruta TTP-Th y b) TTIP-Th.	51
Figura 36. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital Ti2p de los compuestos de TiOx-Th y precursores TTP-Th.....	52
Figura 37. Distribución porcentual de estados químicos de las curvas energéticas del orbital Ti2p de los compuestos de TiOx-Th y la ruta TTIP-Th.	53
Figura 38. Distribución porcentual de estados químicos de las curvas energéticas del orbital O1s de los compuestos de TiOx-Th y reactivos TTP-Th.	54
Figura 39. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital O1s de los compuestos de TiOx-Th y reactivos TTIP-Th.	55
Figura 40. Distribución porcentual de estados químicos de las curvas energéticas del orbital S2p de los compuestos TiOx-Th y reactivos TTP-Th.	56
Figura 41. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital S2p de los compuestos TiOx-Th y reactivos TTIP-Th.	57
Figura 42. Estados químicos del TiOx-Th y los precursores TTP-Th, obtenidos en la distribución energética de los orbitales C1s en función de la potencia de síntesis.....	58
Figura 43. Participación de estados químicos en TiOx-Th y precursores TTIP-Th, obtenidos en la distribución energética de los orbitales C1s en función de la potencia de síntesis.	59
Figura 44. Análisis estructural de unión y porcentaje de participación como función del tiempo de síntesis correspondientes a) C, b) N, c) O y d) Ti en TiOx-Py.....	61
Figura 45. Análisis estructural de unión y porcentaje de participación como función de la potencia de síntesis correspondientes a) C, b) S, c) O y d) Ti en TiOx-Th.....	62
Figura 46. Difractogramas de rayos X de compuestos de TiOx-Py, e iniciadores, a) TTIP-Py y b) TTP-Py.	64

Figura 47. Centroides principales 2θ de los difractogramas deconvolucionados de la Figura 46.....	65
Figura 48. Tamaños de cristalita de los compuestos organometálicos TiOx-Py.....	66
Figura 49. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Py, b) $\ln(A)$ como función del recíproco de la temperatura electrónica, para el cálculo de E_a de TiOx-Py.	67
Figura 50. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Th, b) $\ln(A)$ como función del recíproco de temperatura electrónica, para el cálculo de E_a de TiOx-Th.....	69
Figura 51. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Th, b) $\ln(A)$ como función del recíproco de la temperatura electrónica, para el cálculo de E_a de TiOx-Th.....	71
Figura 52. Conductividad eléctrica durante la etapa de 20° a 100°C, para TiOx-Py. Los símbolos sólidos son para el calentamiento y los huecos para el enfriamiento.....	72
Figura 53. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C), para TiOx-Py. Los símbolos sólidos son el calentamiento y los huecos para el enfriamiento.....	73
Figura 54. Conductividad eléctrica durante la etapa de 10° a 100°C, para compuestos TiOx-Th con precursores TTP-Th.	75
Figura 55. Conductividad eléctrica durante la etapa de 10° a 100°C, para compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th.....	76
Figura 56. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para TiOx-Th y precursores TTP-Th.....	77
Figura 57. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para TiOx-Th con precursores TTIP-Th.....	78
Figura 58. Conductividad eléctrica durante la estimulación electromagnética y en la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para los compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th. Los símbolos huecos corresponden a la conductividad eléctrica durante la estimulación electromagnética.	79

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron matrices organometálicas de óxido de titanio (TiOx) y pirrol (Py) o tiofeno (Th) para uso potencial en celdas solares como fotocolectores. Se estudiaron dos etapas de síntesis, la primera corresponde a los precursores de TiOx, tetrapropóxido de titanio (TTP, $\text{Ti}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$) y tetraisopropóxido de titanio (TTIP, $\text{Ti}-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$) con pirrol (Py, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$) para la formación de matrices TiOx-Py. En la segunda etapa se hicieron combinaciones de TTP y TTIP con tiofeno (Th, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$) para la formación de matrices de TiOx-Th. Las reacciones químicas se llevaron a cabo con descargas eléctricas resistivas de resplandor de vapor de agua a 13.56 MHz, 0.7-0.8 mbar, 100 W e intervalos de 60 a 240 min, para los reactivos TTIP-Py y TTP-Py. Para TTP-Th y TTIP-Th el tiempo de síntesis fue de 60 min, la potencia varió entre 20 y 120 W a presión constante. Los compuestos obtenidos a partir de reactivos TTP-Py originaron partículas esféricas con diámetros promedio de entre 532 y 1385 nm a tiempos menores de 180 min de reacción para dar lugar a películas después de ese tiempo, el proceso inverso fue con TTIP-Py con formación de partículas a partir de 240 min con diámetro promedio de 438 nm. Las matrices TiOx-Th con reactivos TTP-Th y TTIP-Th presentaron partículas con diámetro promedio de entre 476 y 137 nm, en ambos casos el diámetro promedio de partícula disminuyó al aumentar la potencia. La estructura de TiOx-Py muestra grupos químicos C=C, Ti-O y C-H de los compuestos de origen y enlaces múltiples adicionales producto de la deshidrogenación de los reactivos iniciales con ambos precursores (TTP y TTIP) y su recombinación durante la síntesis. Por otra parte, los compuestos TiOx-Th contienen grupos químicos S-C, $-\text{C}=\text{C}$ y Ti-O relacionados con sus precursores así como compuestos derivados de la recombinación por las reacciones químicas durante la síntesis. Todos presentaron estados químicos relacionados a los precursores y sus combinaciones con relación estequiométrica O/Ti mayor a 2.76. Los estados químicos Ti-O-Ti y $\text{O}_2\text{-Ti-O}_2$ se encontraron en todas las matrices, indicando que Ti y O se unieron para formar algunos segmentos ordenados con tendencia a la fase rutilo. Los compuestos TiOx-Py y TiO-Th absorben radiación electromagnética en dos regiones con diferente intensidad. La primera y más intensa se encontró entre 190 y 350 nm y la segunda entre 350 a 900 nm, lo que indica que en el primer caso, el TiO es la fracción de absorción dominante y la segunda región se puede relacionar con segmentos de pirrol o tiofeno. La energía de activación calculada para el proceso de absorción se encontró entre 3.26 y 9.25 eV en el intervalo de 190 a 370 nm de longitud de onda incidente. La conductividad eléctrica en ambas matrices se calculó en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-10} S/m, con energía de activación de 0.11 a 7.4 eV, dependiendo de la ruta y las condiciones de síntesis. La conductividad eléctrica para los compuestos TiOx-Th aumentó conforme incrementó la potencia a partir de 40 W con los precursores TTP-Th.

ABSTRACT

In this work, organometallic matrices of titanium oxide (TiOx) and pyrrole (Py) or Thiophene (Th) were synthesized with potential use in solar cells as photocollectors. Two syntheses were studied: the first one with TiOx precursors, tetra titanium propoxide (TTP, $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$) and tetra titanium isopropoxide (TTIP, $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$) with pyrrole (Py, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$) to obtain TiOx-Py hybrid compounds. The second synthesis was made with TTP and TTIP with thiophene to form TiOx-Th matrices.

The chemical reactions were carried out with resistive electrical glow discharges of water vapor at 13.56 MHz, 0.7-0.8 mbar, 100 W and time intervals from 60 to 240 min, for TiOx-Py and from 20 to 120 W for TiOx-Th. TTP-Py formed spherical particles with mean diameter between 532 and 1385 nm at reaction time less than 180 min, after this the morphology of the hybrid compounds change to films. The inverse process was for TTIP-Py with particle formation at 240 min with 438 nm mean diameter. TiOx-Th matrices showed particles with mean diameter between 476 and 137 nm, reducing as the synthesis power increased.

The structure of TiOx-Py shows C=C, Ti-O and C-H chemical groups from the initial reagents and additional multiple bonds originated by the intense dehydrogenation of the initial precursors (TTP and TTIP) and by their recombination during the synthesis. In a similar way, TiOx-Th compounds contain S-C, $-\text{C}=\text{C}$ and Ti-O chemical groups, related with their precursors, and other derivative compounds originated with the recombination of precursors during the synthesis. All synthesized compounds have O/Ti atomic ratios higher than 2.76. Ti-O-Ti and $\text{O}_2\text{-Ti-O}_2$ chemical states were found in all of them, indicating the union of Ti and O in slightly ordered segments with rutile phase tendency.

TiOx-Py and TiOx-Th compounds absorbed electromagnetic radiation in two regions with different intensity. The first one and more intense was observed between 190 to 350 nm and the second one between 350 to 900 nm, indicating that in the first case, TiO is the dominant fraction of absorption and the another segment can be related with pyrrole or thiophene phases. The activation energy for the absorption process was calculated between 3.26 and 9.25 eV in the 190-370 nm wavelength incident interval. The electrical conductivity in both matrices was obtained in the 10^{-6} to 10^{-10} S/m interval with activation energy from 0.11 to 7.4 eV, according to the route and synthesis conditions. The electrical conductivity in TiOx-Th increased with the power synthesis.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos semiconductores como óxido de titanio (TiOx) y los polímeros heterocíclicos de pirrol (Py) y tiofeno (Th) tienen aplicaciones fotocatalíticas [1, 2] y de fotoconducción [3] debido a su capacidad para absorber energía electromagnética [4, 5]. Las matrices organometálicas formadas con ambos pueden conjugar y/o extender las propiedades químicas y eléctricas de los dos materiales [6] para ser aplicadas en dispositivos fotoeléctricos, como diodos [7], baterías [8] o foto-colectores solares [9, 10]. Los precursores de óxido de titanio TTP ($\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) y TTIP ($\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$) son alcóxidos con la misma composición química ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), pero diferente estructura en la fracción orgánica de ambos reactivos unida al oxígeno, TTP cuenta con un grupo propilo (n-Pr), tal como se observa en las Figuras 1a) y 1c) y TTIP presenta un grupo isopropilo (i-Pr) (Figuras 1b) y 1d). El TTP tiene 4 cadenas lineales en su estructura orgánica ($\text{Ti}(\text{O n-Pr})_4$), lo que puede facilitar la ruptura de los enlaces n-Pr (C-C y C-H) por interacción con partículas aceleradas por campos eléctricos. Esto lo hace reactivo para unirse químicamente con el Pirrol y el Tiofeno en matrices organometálicas TiOx-Py [11] y TiOx-Th [12]. Estas matrices híbridas por su sensibilidad electrónica pueden transferir cargas por activación electromagnética y térmica a través de las estructuras organometálicas.

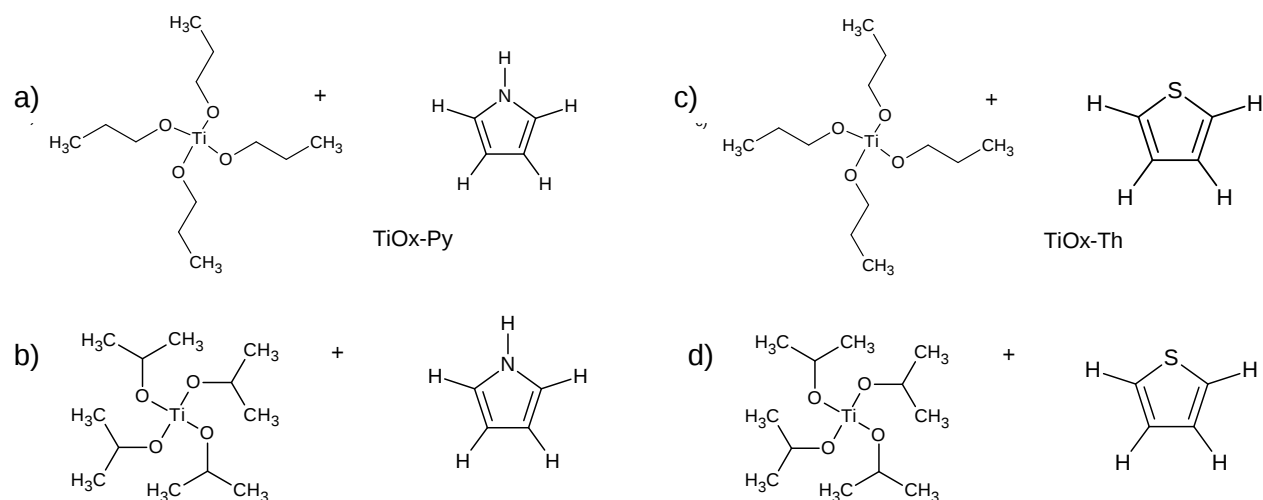


Figura 1. Esquema de las rutas de reacción para obtener TiOx-Py y TiOx-Th. a) TTP-Py, b) TTIP-Py, c) TTP-Th y d) TTIP-Th.

Existen pocos trabajos publicados sobre compuestos formados por ambos componentes. Se han sintetizado por plasmas de baja energía y vapor de agua, películas [13] y partículas de PPy [14], así como partículas de óxido de titanio con aglomeraciones de diámetro promedio de entre 106 y 695 nm [15]. Estructuras amorfas y cristalinas de óxido de titanio con relaciones estequiométricas O/Ti cercanas a 2 se han

obtenido por plasma con acoplamiento inductivo [16]. Sin embargo, óxidos de titanio con relaciones O/Ti diferentes de 2, dan lugar a compuestos denominados como TiO_x [17]. La conductividad eléctrica como función de la morfología en estructuras organometálicas de TiO_2/PPy obtenidas por descargas de resplandor a presión atmosférica se encuentra alrededor de $4 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ [18] y de 10^{-9} a 10^{-4} S/m para películas de PPy/I sintetizadas por plasmas de baja presión [19]. Para compuestos polímero-metal politiofeno-Ti sintetizados por plasma la conductividad eléctrica se ha reportado de 10^{-6} S/m [20].

Considerando que se necesita mayor información en la síntesis y estudio de materiales fotosensibles con aplicaciones ambientales, en este trabajo se estudian las síntesis de las matrices $\text{TiO}_x\text{-Py}$ [21] y $\text{TiO}_x\text{-Th}$ formadas por deshidrogenación de pirrol, tiofeno y la ruptura de enlaces C-H y C-O de la fracción orgánica de TTP y TTIP. Estas rupturas son propiciadas por partículas de vapor de agua aceleradas y excitadas en plasmas de resplandor que colisionan con átomos de ambos iniciadores para formar compuestos cerámico-poliméricos en matrices $\text{TiO}_x\text{-Py}$ y $\text{TiO}_x\text{-Th}$. La transferencia de cargas eléctricas en este tipo de compuestos con superficies fotosensibles pueden ser aplicadas en dispositivos fotoeléctricos como colectores solares o en la degradación de contaminantes [22, 23] y en la formación de compuestos biocompatibles [24]. Las rutas de reacción para la obtención de matrices las $\text{TiO}_x\text{-Py}$ y $\text{TiO}_x\text{-Th}$ se muestran en las Figuras 1 a- d) respectivamente.

1. FUNDAMENTOS

1.1. Panorama general en el uso de la energía

En el mundo, la tasa de consumo energético se deriva principalmente de combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y carbón con 78.4% del consumo, 10.2% aproximadamente corresponde a las mezclas de combustibles fósiles, combustibles orgánicos y biomasa. La energía nuclear contribuye con poco más del 4.6% y otros tipos de energía alterna corresponden al 6.8%, entre las que se encuentran la hidroeléctrica, solar, eólica y geotérmica [25]. Los combustibles fósiles generan una gran cantidad de CO_2 , sin embargo, las energías alternas tienen un menor efecto en el desequilibrio de CO_2 en la atmósfera [26].

El consumo promedio anual de este tipo de energías es cerca del 6.7%, con posibilidad de incrementarse en el sector industrial en un periodo de 25 años. Esto se debe a las posibles alternativas en la generación de energía eléctrica. La incorporación de alternativas ambientales energéticas son viables frente al impacto y desequilibrio ambiental que se presenta por la emisión de gases invernadero a la atmósfera, si se considera su rentabilidad económica y factibilidad técnica. De entre un grupo de 18 economías emergentes, México cuenta con un pronóstico de consumo per-cápita anual de 0.89%, el cual es uno de los más bajos para este grupo debido a su potencial de energía solar y eólica principalmente [27, 28].

1.1.1. Distribución y uso de la energía en México

En México, los sistemas de generación eléctrica están constituidos por 68% de termoeléctricas que funcionan a base de combustibles derivados del petróleo y carbono, hidroeléctricas 28.4%, energía nuclear 1.6%, energía geotérmica 1.9% y otros tipos de energías renovables 0.1%. Si bien el consumo de derivados de combustibles fósiles ha disminuido del 75.5% en 2000 a 58.2% en los últimos años, el uso de las energías renovables en nuestro país aún no representa el 0.89% estimado para economías en vías de desarrollo [27 - 29]. Sin embargo, la tasa de consumo de energía eléctrica por fuentes renovables podría aumentar más del 2% en los próximos años como resultado de la demanda energética en el país [30].

El sector eléctrico en México emite casi una tercera parte de las emisiones que desajustan la concentración de equilibrio del CO₂ en la atmósfera, las cuales son generadas principalmente por productos derivados del carbono 22%, líquidos derivados del petróleo 60%, gas natural 17% y otros 1%. Como resultado del uso de fuentes de energía sustentable a partir del 2007, en el Diario Oficial de la Federación se permitió conectar al sistema eléctrico dispositivos fotovoltaicos (paneles solares) de hasta 30 kW. Aunque esta iniciativa promueve el autoconsumo de electricidad por dispositivos fotovoltaicos, tiene un avance relativamente lento como alternativa tecnológica al uso de fuentes tradicionales para la generación de electricidad. A pesar del hecho de que su ubicación geográfica en el mundo le permitiría aprovechar mejor este recurso, México cuenta con uno de los promedios de radiación solar más altos en el planeta [31], > 5.2 kWh/m², (ver distribución de radiación solar en la República Mexicana de la Figura 2), mientras que el promedio de radiación solar en el mundo es cerca de 2 kWh/m².

El máximo de radiación solar incidente sobre la superficie terrestre se encuentra aproximadamente en la longitud de onda de 470 nm y decrece gradualmente hasta 3750 nm, el promedio de radiación en la región visible se encuentra entre 1.25 y 2 kWh/m², como se puede observar en la Figura 2. El uso de la energía solar en nuestro país ha crecido paulatinamente, sin embargo las perspectivas de aumento en este sector son enormes, debido a la generación de electricidad por medio de este tipo de tecnología [32]. La generación de energía eléctrica por medio de dispositivos fotovoltaicos, hasta el año de 2015 se estimó en menos del 1% [33] y se proyecta que para el 2025 la tasa promedio sea de alrededor de 1.5% con un consumo anual de energía eléctrica del 4.5%. [34, 35].

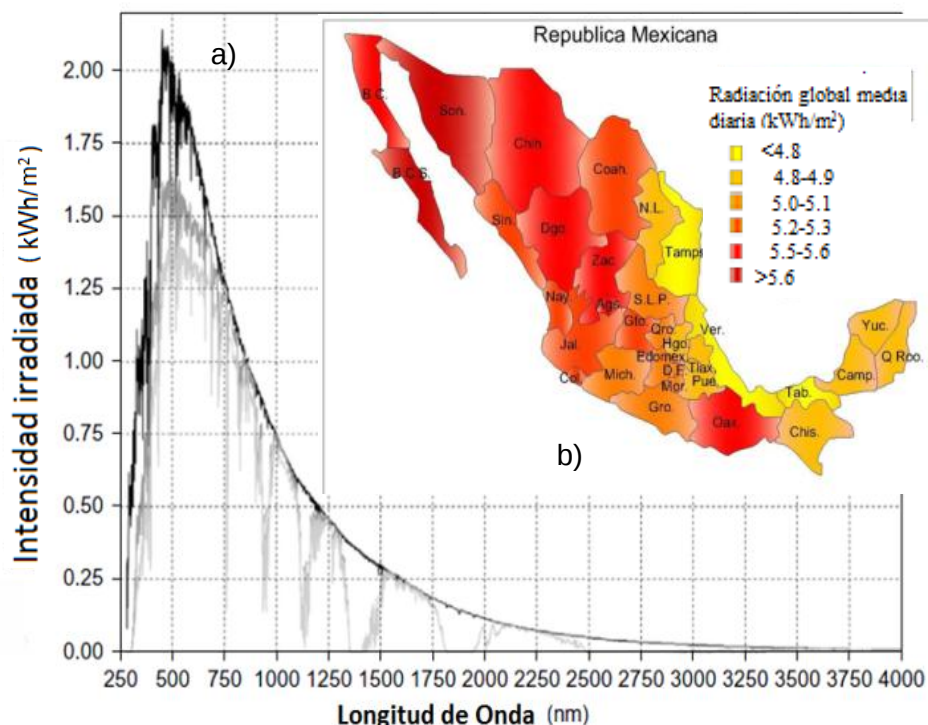


Figura 2. a) Espectro de radiación solar incidente en función de la longitud de onda y b) escala de intensidades de radiación solar en México para cada Estado [34].

1.1.2. Uso de la energía solar como fuente de tecnologías alternas

Los dispositivos fotovoltaicos o fotoeléctricos son comúnmente conocidos como paneles solares, los cuales utilizan mecanismos físicos de captación, difusión y almacenamiento de energía derivada de la radiación solar para generar una corriente eléctrica en la superficie de estas celdas por interacción con el material semiconductor que las forma y que es directamente proporcional a la intensidad de la radiación solar sobre la superficie de la celda.

La elección de los materiales semiconductores en un panel solar se debe a la respuesta foto-eléctrica que puedan presentar por efecto de la radiación solar. La eficiencia de conversión promedio en un dispositivo fotoeléctrico es de 10%, por lo tanto para 1 kWh/m^2 de irradiación se tiene una tasa de transformación eléctrica neta de 100 Wh/m^2 [36].

1.2. Materiales en dispositivos fotovoltaicos

Entre los desarrollos tecnológicos que se han inclinado hacia energías renovables se encuentran los mecanismos fotoeléctricos, como paneles solares o dispositivos fotovoltaicos. Su funcionamiento general se debe al aprovechamiento de la radiación electromagnética solar como energía eléctrica por medio de la

conversión fotovoltaica en corriente eléctrica por interacción de un semiconductor [37, 38]. En general, los paneles solares utilizan uno o varios compuestos semiconductores con el objetivo de absorber la radiación luminosa y difundir las cargas en el semiconductor, el cual transfiere electrones de la capa de valencia a la de conducción, esta difusión electrónica se aprovecha como fotocorriente. La difusión electrónica puede aumentar si el material presenta sitios polares que se recombinan por absorción de energía luminosa, provocando zonas de transferencia electrónica [39]. El origen de algunos de estos compuestos de uso fotoeléctrico puede ser orgánico, inorgánico o la combinación de ambos. Los productos finales de estos compuestos pueden ser en forma de polvos finos o películas, que por su funcionalidad pueden ser útiles en celdas flexibles o con diferentes arreglos en mecanismos fotovoltaicos [40].

1.2.1. Materiales de uso en celdas fotovoltaicas

Ya a fines del siglo XIX (1876) se estudiaba la influencia de la luminosidad sobre materiales con respuesta eléctrica, el primer material en investigarse fue el selenio (Se). Una de las conclusiones a las que se llegó fue que la influencia luminosa puede promover una corriente eléctrica, que es proporcional a la intensidad luminosa incidente y que algunos materiales pueden ser sensibles a la estimulación luminosa, provocando una respuesta eléctrica a través del material [41] y un posible aumento en la conductividad eléctrica [42].

Otros avances en el estudio de las celdas solares se presentaron con el uso del silicio (Si) como material difusor de cargas en una celda. Chapin [43] estudió la interacción electrónica del silicio por influencia de la radiación solar incidente que dio como resultado la generación de energía fotónica, que fue usada en un circuito externo. Las fotoceldas de silicio aprovechaban la radiación electromagnética solar hasta en 6%, a diferencia de las celdas comerciales de la época, las cuales oscilaban entre 0.5 y 1%. Esto significó un gran avance en el uso de materiales semiconductores y su aplicación fotoeléctrica.

Algunos compuestos semiconductores pueden presentar versatilidad de acoplamiento en algunas matrices como las de Cd-Se, Si-Ge o TiO_2 -Zn [44]. La combinación de diferentes compuestos puede permitir la absorción de radiación electromagnética en un amplio intervalo del espectro, que da como resultado energías de activación electrónica menores a las que presentan los semiconductores individualmente.

Un ejemplo común de compuestos en dispositivos fotovoltaicos es el silicio amorfo ($\text{Si } a$), que acoplado en una celda solar puede tener una eficiencia de conversión de entre 8 y 8.5%, y energía óptica de activación aproximadamente de 1.8 eV. Este material también puede ser acoplado a una matriz semiconductor de Germanio ($\text{Si } a$ -Ge) con energía óptica de activación de 1.6 eV, la cual incrementa la eficiencia hasta en 15%. Por lo tanto, un decremento de 0.2 eV en la energía óptica de activación

utilizando una matriz compuesta puede representar un aumento de hasta 76% en la eficiencia neta de la celda, a diferencia del uso del Si como compuesto principal [45].

1.3. Semiconductores

La síntesis de materiales semiconductores para uso en dispositivos fotoeléctricos se debe fundamentalmente a la baja resistencia eléctrica que pueden tener por el aumento de la temperatura, a diferencia de los metales conductores en los cuales ocurre el proceso inverso con el calentamiento. La conductividad eléctrica en los materiales se manifiesta principalmente por la movilidad electrónica al cambio de temperatura. Al incrementar la energía interna en un semiconductor, los electrones absorben la energía necesaria para ser excitados que les permite pasar a un estado más energético, de mayor movilidad electrónica, conocido como capa de conducción, donde los electrones libres y las vacantes que dejaron en los orbitales del último subnivel de energía contribuyen a la conductividad eléctrica.

La conductividad intrínseca (χ) y la densidad de cargas están muy relacionadas con la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción, así como por su temperatura, (ecuación 1). En donde: E_g es la Energía de activación del proceso de conducción entre bandas (eV), k_B es la constante de Boltzmann (8.6173×10^{-5} eV K⁻¹) y T es la Temperatura termodinámica (K).

$$\chi = \frac{E_g}{k_B T} \quad (1)$$

La movilidad de los electrones de valencia se presenta principalmente por absorción energética. El umbral continuo de absorción óptica a cierta frecuencia determina la energía necesaria para transitar la brecha entre bandas, esta energía se representa en la ecuación 2. En donde: h es la constante de Plank (6.5822×10^{-16} eV s) y ν la Frecuencia del electrón (s⁻¹)

$$E_g = h \nu \quad (2)$$

Para que un electrón de la capa de valencia pueda transportarse hacia la de conducción y pasar la brecha, requerirá la energía mínima en la frecuencia de transición del electrón [46].

En la banda de conducción, la movilidad electrónica de un semiconductor se puede presentar en ausencia de colisiones entre electrones. Este desplazamiento será uniforme por la banda de conducción, manteniendo tantos niveles de energía permitidos como electrones migrantes se tengan, cumpliendo con el principio de exclusión de Pauli. A partir de $t = 0$ y con un campo eléctrico aplicado, los electrones sufrirán desplazamiento a tiempo $t = t$ como resultado de la movilidad de cargas en la zona. Sin interferentes como imperfecciones o impurezas, el desplazamiento permanecerá constante. En caso contrario, los electrones

colisionarán debido a los obstáculos presentes durante su movimiento, entonces las condiciones de velocidad electrónica (v) y de colisiones en el tiempo ($t = \tau$), tendrán variaciones, estos cambios de movilidad se expresan en la ecuación 3.

$$v = \frac{-eE\tau}{m} \quad (3)$$

Si el desplazamiento se mantiene constante, la aceleración es igual a 0, en presencia de un campo eléctrico (E), densidad electrónica y masa efectiva (m) por el número de portadores de cargas (n) y carga ($q = -e$), la densidad de corriente eléctrica (j), puede ser escrita como:

$$j = nqv = \frac{ne^2\tau E}{m} \quad (4)$$

Por lo tanto, la movilidad de los portadores de carga (σ) a velocidad constante en presencia de un campo eléctrico se define como conductividad eléctrica y se expresa en la ecuación 5.

$$j = \sigma E \quad (5)$$

Finalmente, la expresión que define la conductividad eléctrica (σ) está dada por la ecuación 6:

$$\sigma = n\mu, \mu = \frac{e^2\tau}{m} \quad (6)$$

Se espera que en un semiconductor el movimiento de cargas (μ) sea proporcional a su densidad electrónica por influencia de un campo eléctrico en el tiempo [20,47]. Debido a la funcionalidad electrónica de los semiconductores, su uso, estudio y aplicación se ha extendido principalmente hacia el área ambiental en dispositivos fotovoltaicos.

El movimiento de cargas puede ser estimulado térmicamente aumentando la energía interna del material. Por lo tanto, la energía mínima necesaria para llevar a cabo la movilidad electrónica puede denominarse como energía de activación. Si dos electrones de las capas exteriores están en equilibrio, para que puedan desplazarse deben incrementar su energía hasta un estado mínimo de movilidad. La ecuación 7 define este concepto [48]. Donde: R es la Constante de los gases ideales ($8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$E_g = RT^2 \quad (7)$$

Esta ecuación puede tener correlación con la conductividad eléctrica, donde la movilidad y excitación de los electrones desde los estados de mínima energía hacia los más energéticos de activación siguen un comportamiento exponencial relacionado a un factor de frecuencia (A), como se observa en la ecuación 8 [49].

$$\sigma = Ae^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (8)$$

Para facilitar el cálculo de la energía de activación se puede linealizar la ecuación 8 como se muestra en la ecuación 9.

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_g}{kT} \quad (9)$$

1.3.1. Óxido de titanio

Entre los óxidos semiconductores, el dióxido de titanio (TiO_2) ha tenido un papel significativo en estudios de aplicación ambiental debido a sus propiedades fotoeléctricas. Este compuesto presenta al menos tres fases cristalinas, rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), broquita (estructura ortorrómbica) y una amorfa. Anatasa y rutilo presentan estabilidad química y térmica además de ser las más estudiadas para aplicaciones foto-conductoras, foto-catalizadoras, foto-electrónicas, opto-electrónicas y eléctricas [1, 50]. La fase amorfa, también tiene interés tecnológico en aplicaciones similares, pero ha sido poco estudiada en comparación con las otras.

Una de las características de los compuestos de Ti^{+4} es la de presentar especies con enlaces Ti-O, las cuales pueden tener coordinación octaédrica con el oxígeno, el cual es muy reactivo con el Ti. Por la estructura química de sus isómeros precursores, el tetrapropóxido de titanio (TTP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)) y tetraisopropóxido de titanio (TTIP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)) han sido precursores frecuentes de los óxidos de titanio. Ambos cuentan con una parte inorgánica, debido al grupo químico Ti-O y una fracción orgánica de cadenas de tres carbonos unidas al átomo de oxígeno (Ti-O-C), siendo O el elemento enlazante. Se puede representar a los reactivos de titanio como Ti unidos a un grupo O-R, siendo R la parte orgánica, por lo tanto, la unión de una fracción alifática o cíclica se puede presentar por el oxígeno, por ser el elemento más reactivo. Los óxidos de titanio amorfos tienen la posibilidad de reorganizar sus estructuras atómicas mediante calentamiento para producir fases cristalinas [4, 5]. Otro aspecto a considerar es el área superficial tan diferente entre el TiO_x cristalino y amorfo, de entre $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y hasta $323 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente [51].

Otra particularidad de estos óxidos es la actividad fotocatalítica de las partículas sobre soportes o recubrimientos. Esta actividad se puede relacionar con la coloración blanca típica del TiO_x y las múltiples

reacciones químicas de superficie así como la transferencia de cargas promovidas generalmente por la incidencia de un haz luminoso. El óxido de titanio puede ser sintetizado por diferentes rutas químicas convencionales, entre las que se encuentran la hidrotérmica [52], sol-gel [53], precipitación [54] y las no convencionales o de alta energía como los plasmas, en el que las partículas aceleradas del plasma interactúan con los precursores provocando la formación de materiales tan diferentes como el TiO_x y los polímeros en forma de partículas o películas.

Las películas delgadas de TiO_x pueden ser sintetizadas por diversas rutas químicas, siendo la más común sol-gel [55, 56]. Las cuales pueden tener aplicaciones en óptica y foto-electrónica debido a la absorción-reflexión de energía por influencia de los grupos químicos fotosensibles de la superficie, principalmente en longitudes de onda de la región ultravioleta [57]. Una ventaja, en la síntesis de este tipo de compuestos es la posibilidad de formar matrices híbridas que puedan mejorar las propiedades electrónicas, como la movilidad y absorción energética [48, 58].

Un material híbrido, puede tener características químicas y eléctricas diferentes o específicas que las que presentan los compuestos individualmente. Como ejemplo es el caso particular con la unión entre el TiO_2 , que es un compuesto fotoactivo y otro electrocrómico como el WO_3 pueden potenciarse las características crómicas por efecto de la absorción fotoelectrónica, debido a la absorción de la radiación UV-Vis del TiO_2 promoviendo cambios electrónicos y energéticos superficiales. Por lo tanto, el uso de una matriz inorgánica u organometálica puede complementar o desarrollar otras características eléctricas o químicas en un material [59].

En la mayoría de los estudios de las matrices de TiO_2 o modificaciones de superficie en recubrimientos, las fases cristalinas más comúnmente empleadas son la anatasa y el rutilo, siendo más estable la primera [60, 61]. Lo que demuestra que tanto la combinación de fases como la incorporación de otro semiconductor pueden modificar las características opto-eléctricas del material. Si la fase cristalina del TiO_x puede tener influencia en la eficiencia de conversión eléctrica en una celda solar, la morfología también puede ser un caso particular de análisis [62].

A pesar del amplio estudio de las matrices inorgánicas con semiconductores de TiO_x en aplicaciones fotoeléctricas, los polímeros semiconductores también han presentado propiedades para uso y aplicación en este tipo de dispositivos fotoeléctricos. De entre los semiconductores orgánicos que se han estudiado se encuentran el polipirrol, polianilina, polialilamina y politiofeno solo por mencionar algunos [63].

1.3.2. Polímeros

Los polímeros individualmente o en combinación como matrices orgánicas son ampliamente utilizados en el campo de la electrónica y fotoelectrónica. Los polímeros se forman a partir de monómeros que reaccionan químicamente entre sí para formar macromoléculas de cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas de mayor tamaño y peso molecular. Si se forman a partir de una misma entidad se producen homopolímeros, pero si el polímero está formado por dos o más entidades básicas se forman copolímeros. [64].

A partir del estudio del poliacetileno con yodo, el desarrollo de materiales con características conductoras ha incrementado notablemente [65]. Se sabe que algunos polímeros pueden poseer características eléctricas, electrónicas, ópticas y magnéticas similares a las de un metal. Este tipo de polímeros también se conocen como "metales sintéticos" debido a sus características eléctricas que se pueden incrementar por acción y efecto de dopantes, creando sitios polares para favorecer la difusión de cargas, a diferencia de los semiconductores inorgánicos, en los cuales se aplica la teoría de bandas para explicar el proceso de conducción.

Los polímeros orgánicos forman cadenas entrelazadas cuya conducción electrónica requiere el movimiento de electrones entre cadenas. Por lo tanto, la deslocalización de los electrones se presenta en los orbitales de mayor movilidad, la deslocalización electrónica solo se presenta en algunos monómeros y provoca deformación estructural. El catión formado por la liberación del electrón ocasiona que tenga una energía mayor con un orbital inestable y existe la posibilidad de que un electrón vecino ocupe el lugar vacante o que el mismo monómero sufra otra vacancia.

1.3.2.1. Polímeros semiconductores

La movilidad electrónica y facilidad para promover portadores de cargas a través de un polímero permite clasificarlos como aislantes, semiconductores o conductores. La conductividad eléctrica de los polímeros aislantes se puede encontrar a $<10^{-5}$ S/cm, con valores entre 10^{-5} y 10^2 S/cm se encuentran los semiconductores y con valores mayores a 10^2 S/cm se encuentran los conductores. Los semiconductores dopados por un agente altamente oxidante o reductor pueden aumentar su conductividad eléctrica varios órdenes de magnitud desde 1 hasta 10^4 S/cm, debido a la libre movilidad de cargas y a un menor número de sitios deslocalizados, convirtiéndose conductores [65]. Aunque las rutas convencionales de síntesis para la formación de polímeros son químicas (adición y condensación), este trabajo se orienta al estudio de síntesis no convencionales o de alta energía, como la polimerización por plasma. A pesar de la existencia de trabajos reportados de óxidos de titanio en sus diversas aplicaciones fotoeléctricas, también

existen investigaciones de polímeros heterocíclicos con características eléctricas similares a los semiconductores inorgánicos y aplicaciones en dispositivos solares.

1.3.2.2. Polímeros heterocíclicos

Los polímeros heterocíclicos son aquellos que presentan un átomo diferente a los átomos de carbono que constituyen un anillo o ciclo, estos átomos son conocidos como heteroátomos, entre los más comunes se encuentran el Nitrógeno (N), Oxígeno (O) y Azufre (S). La formación del heterociclo se presenta por la hibridación sp^2 entre sus carbonos. En este tipo de hibridación, el solapamiento lateral se presenta en el orbital p_z el cual no participa en la hibridación. Sin embargo, el electrón restante en esta subcapa busca completar su par electrónico para formar un enlace doble con el carbono vecino, los enlaces restantes para cada átomo de carbono se dan por solapamiento extremo de los orbitales s , p_x y p_y por hibridación sp^2 . Estos últimos forman enlaces tipo σ , en los cuales la densidad electrónica se concentra entre los núcleos de los átomos enlazados. El solapamiento lateral forma un enlace tipo π , en el cual la densidad electrónica se concentra en los planos superior e inferior de los núcleos de los átomos enlazados. Una representación de esta unión química se observa en la Figura 3.

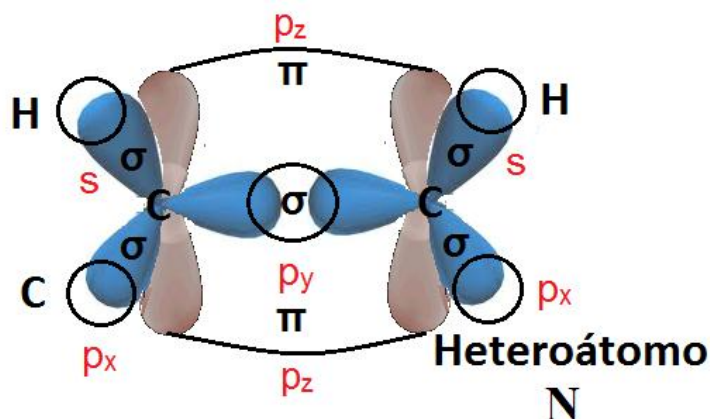


Figura 3. Representación espacial de los enlaces químicos en los orbitales s y p de dos átomos de carbono.

Se puede observar la representación espacial de un enlace entre los carbonos ($CHC=CHN$) de un heterociclo, en la configuración de los orbitales se pueden apreciar los enlaces tipo π formando una nube electrónica entre los dos átomos de carbono enlazantes. La ubicación y libertad de movimiento de los electrones en este tipo de enlace se debe a que el solapamiento electrónico en el orbital p_z no es por hibridación y los electrones completan su nivel de energía formando una segunda unión entre los carbonos [66].

Los polímeros heterocíclicos en su mayoría son muy susceptibles a presentar movilidad en su nube electrónica debido a la presencia de los enlaces tipo π . Este principio básico de formación de sitios polares debido a la configuración electrónica puede facilitar la difusión electrónica sobre el heterociclo o bien en la cadena o red polimérica, además se pueden llevar a cabo procesos de adición y pérdida electrónica, así como ruptura de enlaces de hidrógeno, lo que permite a su vez los procesos que dan origen a la polimerización (Figura 4).

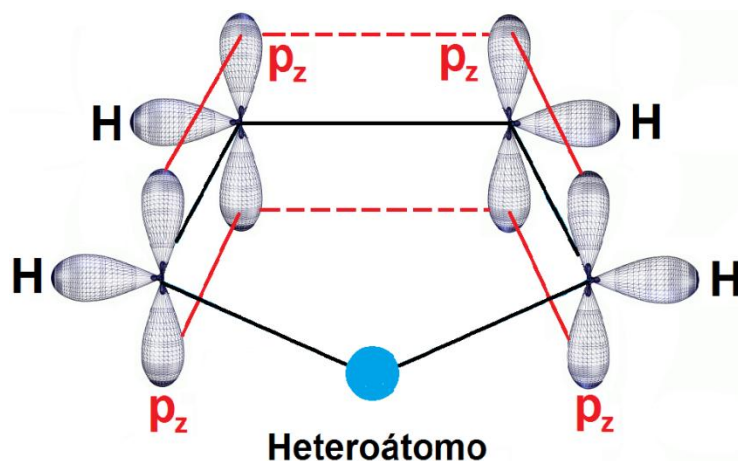


Figura 4. Representación espacial de los orbitales p_z en un pentaciclo con un heteroátomo, las líneas superiores e inferiores representan la ruta de movilidad electrónica de los enlaces π .

La representación espacial del pentaciclo muestra la distribución de los solapamientos laterales en los orbitales p_z , que presentan mayor movilidad debido a su ubicación en la molécula, las líneas punteadas representan la resonancia electrónica debido a la ubicación lateral de los orbitales. La presencia de los enlaces π en la estructura del heterociclo le confiere la posibilidad de absorber energía entre sus electrones, y pasar a un estado más energético lo que le permitiría convertirse en un portador de cargas.

Los mecanismos químicos de polimerización en un heterociclo se presentan generalmente entre los átomos de carbono por ruptura de los enlaces tipo σ del ciclo, provocando deshidrogenación. La polimerización surge por la unión repetitiva de heterociclos que conservan la misma posición de átomos de carbono. Entre los polímeros con unidades básicas heterocíclicas más conocidos y sobre los cuales se enfocará el estudio de este trabajo se encuentran el polipirrol y politiofeno [67].

1.3.2.2.1. Polipirrol

El polipirrol (PPy) es un polímero heterocíclico que parte del pirrol, el cual está formado por un anillo pentagonal de cuatro carbonos y enlaces conjugados entre las posiciones 2-3 y 4-5. Su fórmula química condensada es C_4H_5N . La posición 1 en este monómero corresponde al N. La molécula de pirrol y su configuración química se pueden observar en la Figura 5.

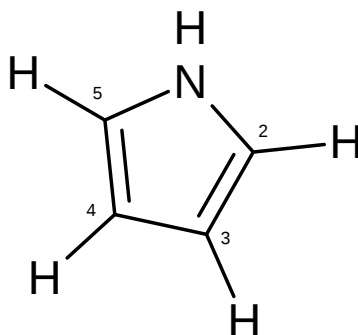


Figura 5. Molécula de Py constituida por 4 átomos de carbono, uno de nitrógeno y rodeada por átomos de hidrógeno.

Las síntesis químicas por electropolimerización de PPy promueven la formación de cadenas lineales por ruptura de los enlaces C-H en las posiciones 2 y 5 del pirrol, esta formación lineal [64] se puede observar en la Figura 6 a). Aunque es posible que se formen otros compuestos por ruptura de otros enlaces C-H en las posiciones 3 y 4.

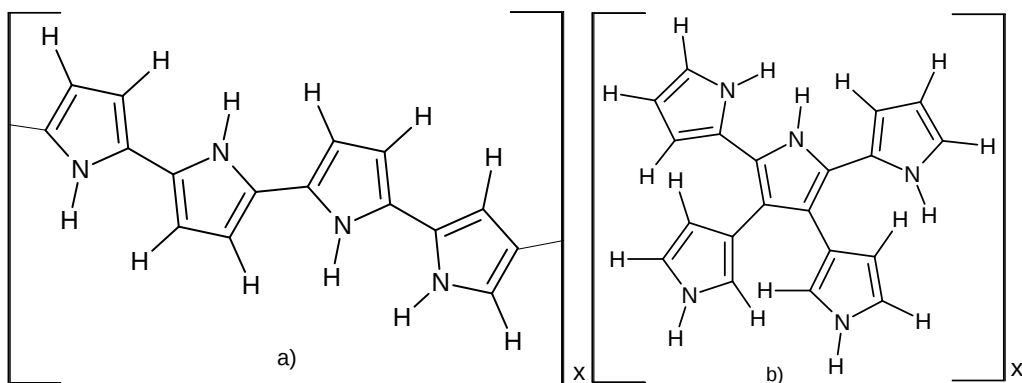


Figura 6 a) Representación de una cadena lineal de PPy en las posiciones 2 y 5, b) representación del entrecruzamiento de PPy entre las posiciones de carbono 2, 3, 4 y 5, donde la x corresponde a la repetición de la red polimérica.

A diferencia de las síntesis químicas convencionales de PPy, las síntesis de alta energía como la polimerización por plasma de resplandor, provocan la oxidación de carbonos en todas las posiciones mediante colisiones de partículas de alta energía, provocando la deshidrogenación de las unidades básicas. Este mecanismo promueve la formación de redes poliméricas entrecruzadas de pirrol que constituyen redes complejas del polímero, tal como se observa en la Figura 6 b).

El polipirrol es sintetizado químicamente en fase líquida, pero la síntesis por descargas de resplandor se lleva a cabo en fase gas para producir películas, [68, 69] polvo y nanopartículas esféricas [70]. Otra aplicación ambiental del uso del polipirrol es la combinación de polipirroles con otros compuestos como quitosano para modificar las cargas eléctricas en la superficie con excitación UV [71].

1.3.2.2.2. Politiofeno

La síntesis de politiofeno (PTh) es muy similar a la utilizada para la obtención de PPy. El PTh es un polímero conjugado formado por un anillo pentagonal de cuatro carbonos y un azufre con dos enlaces conjugados. La fórmula química condensada del tiofeno es C_4H_4S , la posición número uno en este polímero corresponde al heteroátomo S [72], la molécula y su configuración química se pueden observar en la Figura 7.

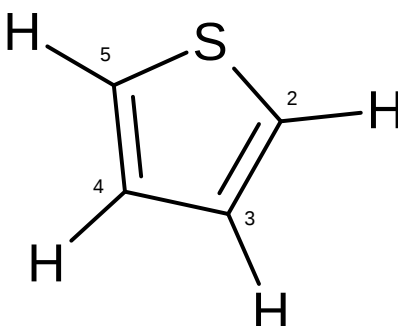


Figura 7. Representación de la molécula de Th constituido por un pentaciclo conjugado.

Al igual que el PPy la síntesis electroquímica convencional produce cadenas lineales de PTh en arreglos como los que se pueden apreciar en la Figura 8 a).

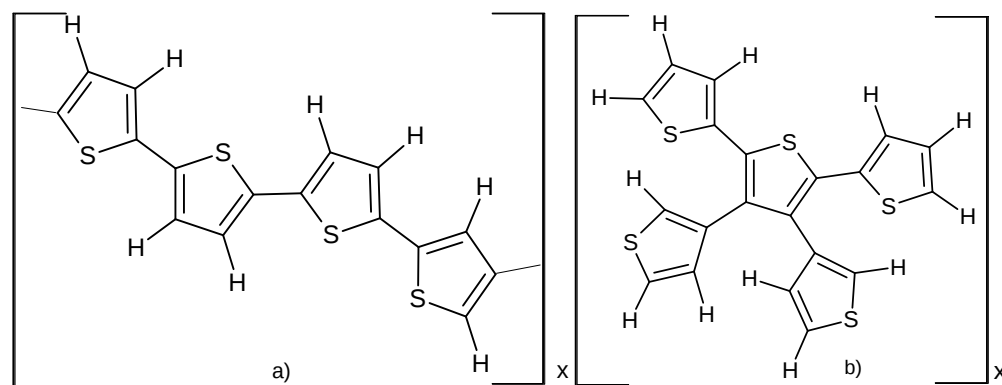


Figura 8 a) Representación de una cadena lineal de PTh, b) representación del entrecruzamiento de PTh, donde la letra x corresponde a la repetición de la red polimérica.

En contraste con las síntesis químicas convencionales, la polimerización por plasma de baja energía se origina por ruptura de los enlaces de hidrógeno, debido a las colisiones entre las partículas aceleradas y el monómero que promueve su deshidrogenación. Éstas rupturas permiten que existan reacomodos, lo que a su vez genera redes poliméricas de PTh con entrecruzamiento. Se han incorporado películas de óxido de titanio a politiofeno sobre vidrio conductor, este polímero orgánico en combinación con Ru y TiO_2 se utiliza como conductor en dispositivos fotoeléctricos por contar con banda de conducción (1.9-2.0 eV) menor que la del óxido de titanio o PTh. La unión de estos compuestos puede promover un aumento en la eficiencia del transporte electrónico sobre la superficie del polímero debido al aumento del área superficial por ser un compuesto amorfo [73].

1.4. Dispositivos fotoeléctricos

Los compuestos que contienen electrones en su última capa electrónica y que están más alejados de su núcleo atómico presentan facilidad electrónica para migrar hacia un nivel de mayor energía y movilidad (capa de conducción). Esto permite que algunos compuestos semiconductores con esta característica electrónica, puedan ser aprovechados para aplicaciones fotoelectrónicas como diodos, fotodiodos, celdas fotoconductoras y celdas solares, las cuales aprovechan la absorción electromagnética y la liberación de fotones o electrones, por incidencia de un haz electromagnético. Los semiconductores característicos, a diferencia de los metales conductores, pueden ser portadores o donadores de cargas negativas o electrones, que se encuentran disponibles en la estructura de estos compuestos.

La presencia de estas partículas puede ser por adición de impurezas o por características intrínsecas del propio material, aunque el compuesto tiene cargas que pueden moverse por algún estímulo externo, su carga eléctrica total permanece neutra. Estos compuestos son denominados de tipo n. Por otra parte,

aquellos materiales que carecen parcialmente de electrones en su último nivel de energía cuentan con vacancias que se pueden denotar como un espacio con carga positiva, por lo tanto, esta vacancia puede aceptar un electrón y completar su nivel energético, estos materiales aceptores se designan como tipo p. En este trabajo, los compuestos de TiO_x se denominan de tipo n, el cual es el material activo donador de cargas. Derivado de esto, los polímeros orgánicos conjugados de tipo p como Py o Th por su configuración electrónica, pueden presentar una mayor movilidad de cargas eléctricas.

1.4.1. Diodo

El dispositivo más simple que utiliza compuestos de tipo n y p es el diodo, su unión provoca movilidad electrónica de una capa a otra, la interface de los materiales se denomina región de agotamiento, en la cual no hay una movilidad debido a la falta de cargas donadoras o vacancias. El diodo cuenta con dos terminales en los extremos del material, este dispositivo puede ser polarizado para extraer una respuesta. El esquema general del diodo se puede ver en la Figura 9.

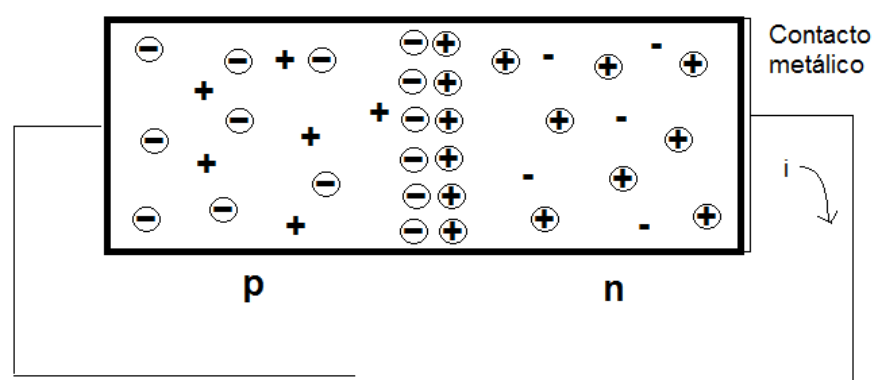


Figura 9. Unión de compuestos tipo p y n, que forman un diodo, la parte central corresponde a la sección de agotamiento.

En el área de la foto electrónica también existen dispositivos que se utilizan como fuentes luminosas en aparatos electrónicos como pantallas LED (Light-Emitting Diode). Estos dispositivos son aprovechados para generar luminosidad a diferentes longitudes de onda y frecuencia de acuerdo a los semiconductores utilizados. Cada semiconductor tiene un intervalo espectral de emisión [74].

1.4.2. Celdas Fotoconductoras

La celda fotoconductora es un dispositivo semiconductor que cuenta con dos terminales, cuya resistencia varía proporcionalmente a la intensidad de la luz incidente, por esta razón también se les conoce como dispositivos fotoresistivos. A diferencia del diodo, la celda solo contiene una capa del material

semiconductor que está conectado entre dos terminales, el material solo se expone a la energía luminosa incidente. Conforme aumenta la luminosidad sobre la celda, el estado energético de los electrones en la estructura crece, por lo tanto existirá un número mayor de electrones con movilidad, lo que provoca a su vez la disminución de su resistencia [70].

1.4.3. Panel solar (celda fotovoltaica)

Una celda fotovoltaica o panel solar es una fuente alternativa de energía que aprovecha la luz proveniente de la radiación solar para transformarla en energía eléctrica en forma de corriente directa. Generalmente estos dispositivos fotovoltaicos están constituidos por compuestos como silicio, galio, óxido de titanio y polímeros semiconductores entre los que se pueden encontrar el polipirrol, polifurano y politiofeno, así como sus múltiples combinaciones. En una celda con un semiconductor común, la luz proveniente del sol es absorbida por el material colocado lo más perpendicular posible al haz incidente, el material sobre el cual incide la radiación solar es de tipo n (negativo), el cual se encuentra ubicado en la parte frontal de la celda, esta capa comúnmente se cubre con un material anti-reflejante con el objetivo de reducir la reflexión de la luz absorbida por el semiconductor. La celda se cubre por un capa transparente que la protege de la degradación ocasionada por el medio ambiente. La parte posterior de la celda se integra por una capa de material p (positivo), la cual está unida a una subcapa metálica, que en su conjunto forman una celda solar de unión p-n. Un fotón puede chocar contra un electrón de valencia y cederle suficiente energía para provocar un efecto fotoeléctrico que le permita migrar y moverse libremente. El resultado general de este fenómeno es la generación de electrones libres y vacancias que se repetirán entre los dos componentes de la unión n-p. Por otra parte, el incremento de movilidad electrónica y su difusión dependerá de la frecuencia y energía electromagnética incidente. En la Figura 10, se muestra el esquema de una celda solar de unión tipo p-n [34]. En donde se observa que el circuito está abierto, por lo tanto la corriente ($i = 0$) tendrá un fotovoltaje V_o .

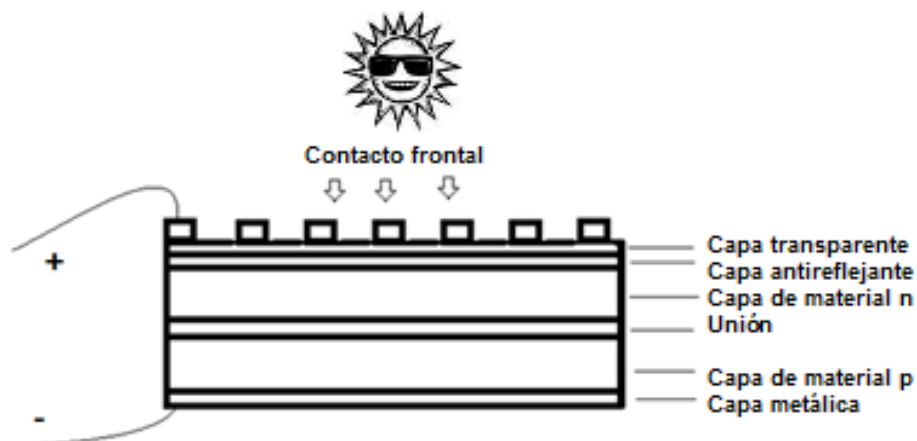


Figura 10. Esquema general de una celda solar de unión tipo p-n.

La función de cambio del voltaje se produce debido a la iluminación, a diferencia de la corriente I_s que aumenta proporcionalmente al cambio lumínico, este cambio se verá reflejado en la potencia generada por la celda. Una aplicación práctica en el incremento de potencia, es la conexión en serie de múltiples celdas individuales. La eficiencia (η) obtenida en una agrupación o en una individual está dada por la ecuación 10 como función de la potencia suministrada (P_0), la intensidad luminosa (E) y el área (A) [70].

$$\eta = \frac{P_0}{E(A)} \times 100\% \quad (10)$$

1.5. Síntesis de alta energía

1.5.1. Plasma

La materia generalmente se relaciona con 3 estados principales que son sólido, líquido y gas. Pero si un gas como el vapor de agua incrementa su temperatura en aproximadamente 2000°C, el aumento de la energía cinética en sus moléculas puede ocasionar que por colisiones, algunas moléculas se disocien en sus componentes más simples. El resultado de este mecanismo resulta en radicales H^* y OH^* . Por otro lado, si la temperatura del gas siguiera aumentando algunos miles de grados más (10^4 K), las colisiones entre moléculas serían constantes y entonces la energía absorbida por los componentes disociados de la molécula provocaría a su vez la ionización parcial de estos componentes.

Sin embargo, si la energía absorbida por los átomos o moléculas es menor que el potencial de ionización, entonces las partículas solo sufrirán una excitación momentánea. Al conjunto de iones, electrones y partículas neutras, dentro del gas se les conoce como plasma. En la Figura 11 se esquematiza la transición de estado vapor de agua hacia el plasma [75].

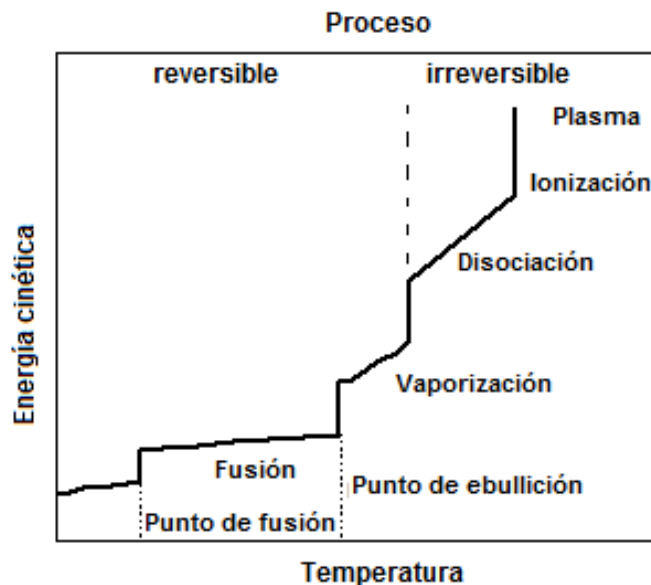


Figura 11. Esquema de transiciones de estado del vapor de agua a plasma [75].

Desde un punto de vista energético, los plasmas se pueden clasificar en alta y baja energía. Los de alta energía se caracterizan por presentar un alto grado de ionización y gran energía cinética entre sus partículas. Por otro lado, los plasmas de baja energía se caracterizan por tener menor energía cinética y grado de ionización, lo que los hace atractivos para la síntesis de compuestos orgánicos con bajo peso molecular en forma de películas o bien compuestos inorgánicos con estructuras semi-poliméricas. En plasmas de baja energía, las principales colisiones se presentan entre átomos, iones o electrones, los cuales pueden generar dos tipos, elásticas e inelásticas. Por un lado, si la energía absorbida por la colisión es menor que el potencial de ionización, entonces se presenta una colisión elástica, esta energía absorbida solo permitirá la excitación de las partículas colisionadas por muy corto tiempo (10^{-8} - 10^{-9} s), este tipo de colisiones se presentan generalmente en plasmas de baja temperatura. Por otro lado, si la energía absorbida en la colisión se encuentra en el intervalo del potencial de ionización, la colisión es inelástica.

Este tipo de colisiones promueven la ionización de átomos y moléculas en el sistema. Las descargas de resplandor son producto de las colisiones electrónicas con otras especies reactivas liberando fotoelectrones, lo que permite la formación de iones y electrones libres. Esta actividad sucede a lo largo de todo el reactor formando series luminosas de las que deriva el nombre "descargas de resplandor". Considerando la fuente de energía, la geometría del reactor y los acoplamientos eléctricos, las descargas de resplandor se pueden clasificar en: resistivas, capacitivas e inductivas.

En un acoplamiento resistivo las descargas de resplandor tienen lugar mediante 2 electrodos separados entre sí, los cuales están en contacto directo con el plasma. Este se mantiene por acción del campo eléctrico que genera cargas positivas y negativas. En las descargas capacitivas, los electrodos no se encuentran en contacto directo con el plasma, sino que están separados por una barrera no conductora. En el caso del acoplamiento inductivo, no hay electrodos, la generación del campo eléctrico se realiza mediante una bobina colocada sobre la pared dieléctrica [76]. Estos acoplamientos se muestran en la Figura 12 a), b) y c).

El acoplamiento eléctrico [77] comúnmente más usado en la síntesis de compuestos poliméricos y para éste trabajo es el resistivo [14]. Las reacciones químicas que se presentan en plasmas son promovidas por la densidad y energía electrónica de las partículas en el interior del reactor, que inician con la ruptura de enlaces químicos, generalmente de tipo C-H y el reacomodo atómico por influencia de los campos electromagnéticos aplicados. Otra ventaja de la síntesis por plasma es el tiempo de reacción, el cual puede ser menor que en los procesos químicos convencionales de polimerización y obtención de óxidos de titanio.

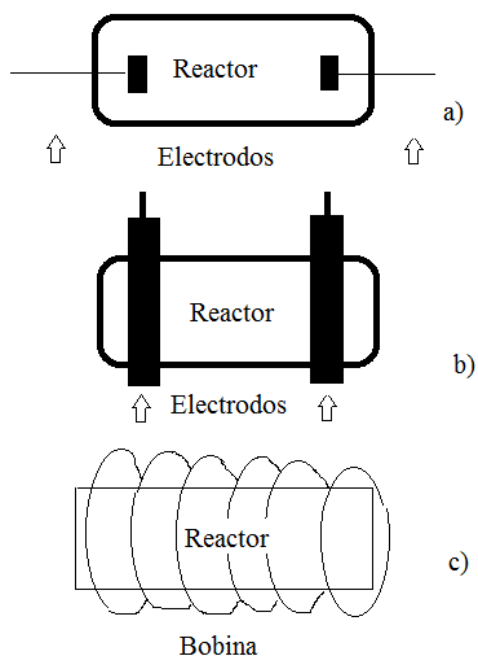


Figura 12. Arreglos eléctricos para generar plasma, a) resistivo, b) capacitivo, c) inductivo [74].

1.5.2. Síntesis por plasma de TiOx y de matrices cerámico-poliméricas

Entre los estudios de síntesis del TiOx con polímeros se encuentra Szabova [78] que reportó diámetros de partícula de TiO₂ en recubrimientos sobre fibras de polietileno menores de 100 nm. Por otro lado, en un estudio previo, González-Salgado [15], el autor de este trabajo reportó la síntesis de óxido de titanio por plasma y acoplamiento resistivo obteniendo partículas con diámetros de entre 106 y 695 nm en materiales amorfos del mismo óxido. Se encontró que el mejor tiempo de reacción en la formación de partículas fue de 240 min. La relación atómica O/Ti que se obtuvo fue de 1.98, siendo 2 la relación atómica característica del TiO₂. Estos compuestos con propiedades fotocatalíticas superficiales pueden relacionarse con la energía de activación (3.2 eV para el TiO₂) [79]. Cabe mencionar que los óxidos de titanio obtenidos por síntesis química sugieren movilidad electrónica y actividad foto-inducida debido al ordenamiento atómico del grupo químico Ti-O. Sin embargo, las energías de activación para T<100°C en TiOx amorfo se han reportado con valores cercanos a 0 hasta 2.12 eV [80]. Esta menor energía de activación revela el potencial electrónico de los TiOx no cristalinos.

En aplicaciones para celdas solares se han sintetizado compuestos de polipirrol por vía electroquímica sobre un soporte conductor en forma de películas y partículas con diámetro entre 90 y 125 nm encontrándose que la eficiencia de conversión de energía eléctrica disminuye en proporción al espesor de la película de polipirrol [67]. Se han reportado algunas síntesis químicas de combinaciones con óxido de titanio y polipirrol [81, 82], de óxido de titanio y polianilina [83, 84] y politiofeno/TiO₂ [85], pero existen pocas referencias de compuestos cerámico poliméricos sintetizados por plasma. Materiales compuestos con propiedades fotocatalíticas y fotoactivas en superficie son generalmente empleados como semiconductores en dispositivos optoelectrónicos. Debido a su morfología y estructuras químicas fotosensibles, la síntesis de matrices híbridas promueve la absorción electromagnética en un intervalo de mayor longitud de onda, a diferencia de los compuestos de óxido de titanio o polímeros heterocíclicos obtenidos individualmente. Las propiedades absorbivas en este tipo de materiales compuestos, podrían estar relacionadas con la estructura química y morfología de superficie. Las reacciones químicas que se llevan a cabo en las síntesis por plasma, son por colisión de partículas sobre los precursores iniciales, las cuales promueven la formación de estructuras con propiedades químicas y eléctricas diferentes a las que se presentan en los compuestos obtenidos por síntesis convencionales. Como un caso específico, Ameen [86] sintetizó polianilina sobre la superficie del óxido de titanio con acoplamiento resistivo por descargas de resplandor a 13.5 MHz y 120 W. La síntesis de compuestos heterocíclicos en combinación con algún compuesto fotosensible puede promover la movilidad electrónica en sus estructuras químicas, debido a los enlaces conjugados y sitios polares formados en sus estructuras, dando como resultado un cambio en sus propiedades eléctricas y químicas.

1.6. Técnicas de Caracterización

1.6.1. Morfología (Microscopía Electrónica de Barrido)

El análisis morfológico en los materiales sólidos, proporciona información relacionada con las múltiples configuraciones que se pueden encontrar en la superficie, como: partículas, poros, películas o formas irregulares. Su análisis se realiza mediante microscopía electrónica de barrido. El principio básico consiste en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la superficie produciendo diferentes interacciones energéticas sobre la superficie de la muestra, como dispersión y emisiones secundarias. Los electrones secundarios producidos son recolectados con ayuda de lentes electromagnéticas, que proveen la información necesaria para ser transformados y procesados como imagen. La profundidad de los electrones incidentes sobre el material podría ser alrededor de 1.5 micrómetros [87].

1.6.2. Estructura (Espectroscopía de Infrarojo)

La estructura química de los materiales puede conocerse mediante la absorción molecular de energía electromagnética de longitud de onda en infrarrojo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), en la cual especies moleculares pueden vibrar o rotar a diferentes longitudes de onda, sincronizando su frecuencia de absorción con la frecuencia del haz incidente. La vibración molecular característica de ciertos enlaces químicos, es distintiva con el centro de absorción y ancho de banda. Entre mayor sea el número de interacciones moleculares el ancho y alargamiento de banda pueden ser mayores. El resultado que se puede obtener mediante esta técnica es la imagen de un espectro con diferentes centros y anchos de banda, que permitirán conocer los diferentes enlaces o grupos químicos característicos relacionados con la estructura química del material analizado [88].

1.6.3. Estructura de superficie (Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X)

La superficie de la mayoría de los materiales puede contener una composición muy diferente al resto del volumen de la muestra analizada. Por lo tanto, la información que puede proporcionar un análisis en esta zona, podría ser útil para saber las interacciones atómicas y elementales de la superficie respecto al medio. En un espectro general, se puede observar la información elemental de las primeras 3 capas atómicas de un material, así como los espectros elementales en un intervalo de energía de orbital característico. La composición elemental de la superficie se obtiene considerando la distribución energética del orbital para cada elemento. Esta energía de capas internas en uno de los orbitales del átomo se calcula por diferencia de las energías medidas por el espectrómetro de rayos X, mediante un balance energético, que considera un haz electromagnético de rayos X con energía de incidencia $h\nu$ sobre el orbital atómico, los fotoelectrones de alta frecuencia alcanzan al electrón del orbital, el cual será perturbado y absorberá energía suficiente para ser desprendido considerando una función de trabajo (W) de su ubicación en su



órbita y nivel energético. Como consecuencia, el electrón eyectado saldrá del orbital con una energía cinética (KE). A la energía que se requirió para que el electrón fuera desplazado de su posición original y perturbada para ser desprendido se conoce como energía del orbital (BE). El balance de energía de BE está representado por la ecuación 11[89].

$$BE = h\nu - KE - W \quad (11)$$

2. METODOLOGÍA

2.1. Condiciones de síntesis para obtener compuestos de TiOx-Py y TiOx-Th

Los compuestos de TiOx-Py y TiOx-Th se sintetizaron con precursores de óxido de titanio, TTP (Tetrapropóxido de Titanio) y TTIP (Tetraisopropóxido de titanio) combinados con Py (Pirrol) o Th (Tiofeno) en fase líquida con relación másica 1:1. Para evitar su oxidación y reacción con el medio ambiente, los reactivos fueron puestos sobre portaobjetos de vidrio y congelados con nitrógeno líquido a -180°C , posteriormente se colocaron dentro de un reactor tubular de vidrio de aproximadamente 1500 cm^3 como se muestra en la Figura 13. Se produjeron descargas de resplandor de vapor de agua con un generador de potencia a radio frecuencia Dressler Cesar RF VM1000A a 13.56 MHz con acoplamiento resistivo. Los electrodos empleados fueron de acero inoxidable con 6.5 cm de diámetro y separación entre ellos de 9 cm. Las condiciones de síntesis para los compuestos TiOx-Py fueron: 0.7-0.8 mbar, 100 W en intervalos de síntesis de 60 a 240 min. Para la obtención de TiOx-Th, el tiempo de reacción fue de 60 min con potencias desde 20 hasta 120 W, la presión se mantuvo constante.

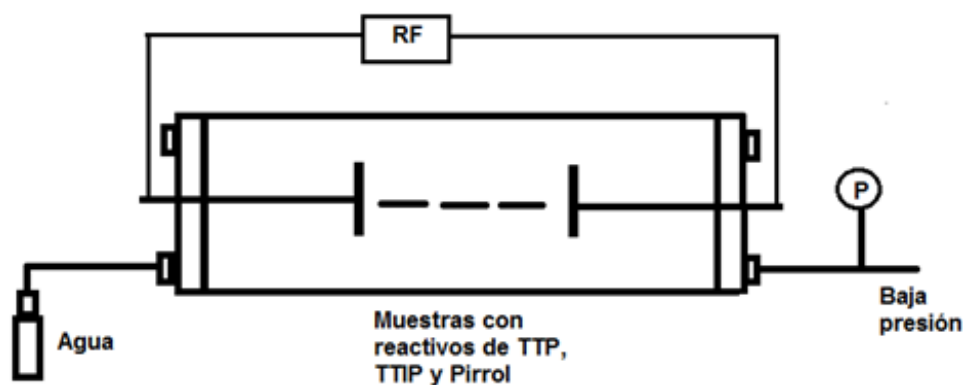


Figura 13. Reactor tubular de síntesis por plasma y acoplamiento resistivo.

2.2. Análisis de la Morfología

El análisis morfológico de las matrices de TiOx-Py y TiOx-Th se realizó con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM modelo 5900 LV. Las muestras en polvo se fijaron sobre cinta de carbono y se recubrieron con oro durante 120 s. La medición del tamaño de partícula o del espesor de las películas sólidas se realizó de las micrografías tomadas procesadas con el programa measureIT[®]. Los histogramas de frecuencia, curva de distribución normal y estadística básica, se construyeron con el programa Origin[®] 8.1.

2.3. Caracterización de la estructura (FTIR y XPS)

La estructura química de los compuestos sintetizados fue analizada con un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet® iS5 FTIR en modo ATR de reflectancia difusa con celda de diamante en el intervalo de 500-4000 cm^{-1} y 150 barridos. La superficie de los compuestos de TiOx-Py y TiOx-Th se analizó en un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X, marca THERMO Scientific® modelo K-Alpha con fuente de fotoelectrones de Al (K_{α}). La muestra del material fue colocada en el portamuestras sobre cinta de carbono. Los parámetros de operación del equipo fueron: 10 barridos, diámetro de muestreo de 400 μm , con incremento de energía entre 0.3 y 1.0 eV para los barridos amplios y de 0.03 eV para los barridos cercanos. Los elementos analizados fueron O, Ti, N y C, para el estudio de TiOx-Py. Para las matrices TiOx-Th, los elementos fueron: O, Ti, S y C. El espectrómetro muestra un esquema elemental general de la distribución energética de los orbitales 1s o 2p (BE) para cada elemento. Cada espectro se deconvolucionó en curvas gaussianas internas como función de la anchura media de cada curva (FWHM (eV)) basado en el trabajo de Crist [90] para ajustes avanzados de espectros XPS monocromáticos.

2.4. Estudio eléctrico y de absorción electromagnética

2.4.1. Absorción electromagnética y energía de activación para el proceso de absorción

La absorción electromagnética en las regiones UV-Vis de los compuestos cerámico poliméricos en el intervalo de 190 a 900 nm se llevó a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific Evolution® 600 UV-Vis de reflectancia difusa con lámparas de deuterio y tungsteno. Las energías de activación del proceso de absorción (E_a) en las diferentes regiones de longitud de onda se calcularon con la ecuación combinada de Arrhenius, basada en el modelo diferencial de la ecuación 12. La cual relaciona el cambio de absorbancia (A) respecto a la temperatura electrónica, energía absorbida por los electrones (T) y la constante de Boltzmann k . La cual se expresa en la ecuación 13 y se linealiza para relacionar el valor de su pendiente con el de E_a en cada curva e intervalo de absorción.

$$\frac{dA}{dT} = \frac{E_a}{k} \left(\frac{A}{T^2} \right) \quad (12)$$

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (13)$$

2.4.2. Conductividad eléctrica y energía de activación

Para calcular la conductividad eléctrica se midió la resistencia eléctrica mediante un dispositivo de dos placas paralelas de teflón unidas a dos electrodos de acero inoxidable entre los cuales se colocó el material

sintetizado, el diagrama del dispositivo se observa en la Figura 14. El material se calentó con una resistencia eléctrica de 20° a 100°C, el cambio de temperatura y la resistencia eléctrica se registraron con un multímetro y sensor de temperatura STEREN® MUL-270. El polvo se dejó enfriar al ambiente y el espesor de la muestra se midió con un micrómetro marca Mitutoyo®. Los datos de temperatura, resistencia eléctrica y espesor del material se utilizaron para calcular la conductividad eléctrica, mediante la ecuación linealizada (ecuación 9), en la cual la Conductividad eléctrica (σ), es igual al Factor de frecuencia (A) por la relación de energía de activación (E_a) sobre el recíproco de la temperatura ($1/T$) que multiplica a la constante de Boltzmann (k).

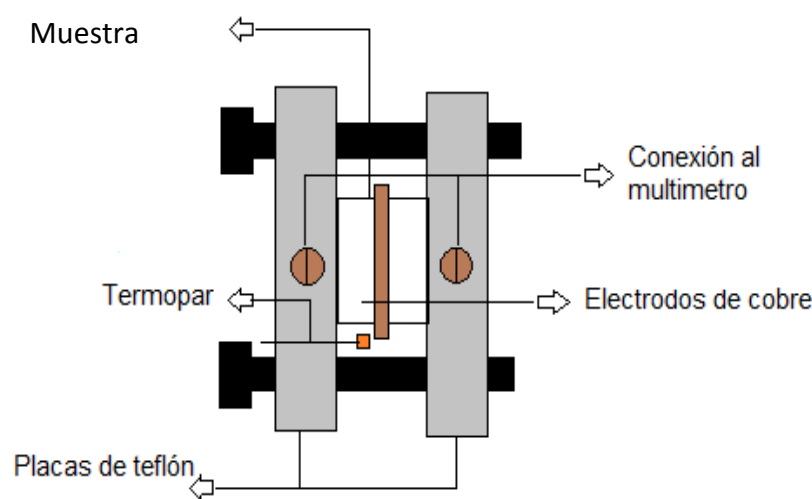


Figura 14. Diagrama del dispositivo de placas paralelas para medir la resistencia eléctrica en los compuestos de síntesis.

La energía de activación se calculó empleando los datos de conductividad eléctrica y temperatura en las fases de calentamiento y enfriamiento mediante las ecuaciones 8 y 9, graficando el logaritmo natural de la conductividad eléctrica contra el recíproco de temperatura. La pendiente de la recta se relaciona directamente con la energía de activación. Se simuló el máximo de la intensidad solar con un láser con longitud de onda de 470 nm, por intervalos de 5°C durante la etapa de enfriamiento. El dispositivo que se empleó fue de placas paralelas con adaptación para la incorporación del láser.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Morfología

3.1.1. Morfología de los compuestos TiOx-Py

En las Figuras 15 a-d) se muestran las características morfológicas de los compuestos TiOx-Py sintetizados por la ruta TTP-Py de 60 y hasta 180 min de tiempo de reacción. Se observa que durante los primeros 60 min se forman algunas partículas agrupadas con fragmentos de películas (Figura 15 a). Al aumentar el tiempo de síntesis se presenta aglomeración de partículas en la superficie de las películas sólidas (Figuras 15 b y c). Las películas obtenidas a 180 min tienen espesor de 6.7 μm y velocidad de crecimiento de 37.2 nm/min. La disgregación de partículas sobre las películas sólidas se puede relacionar con la formación de canales y pliegues a 240 min de reacción (Figura 15 d). El espesor medio de estas películas es de 14 μm con tasa de crecimiento de 58.3 nm/min, lo que representa un aumento de 21.1 nm/min a partir de 180 min de reacción.

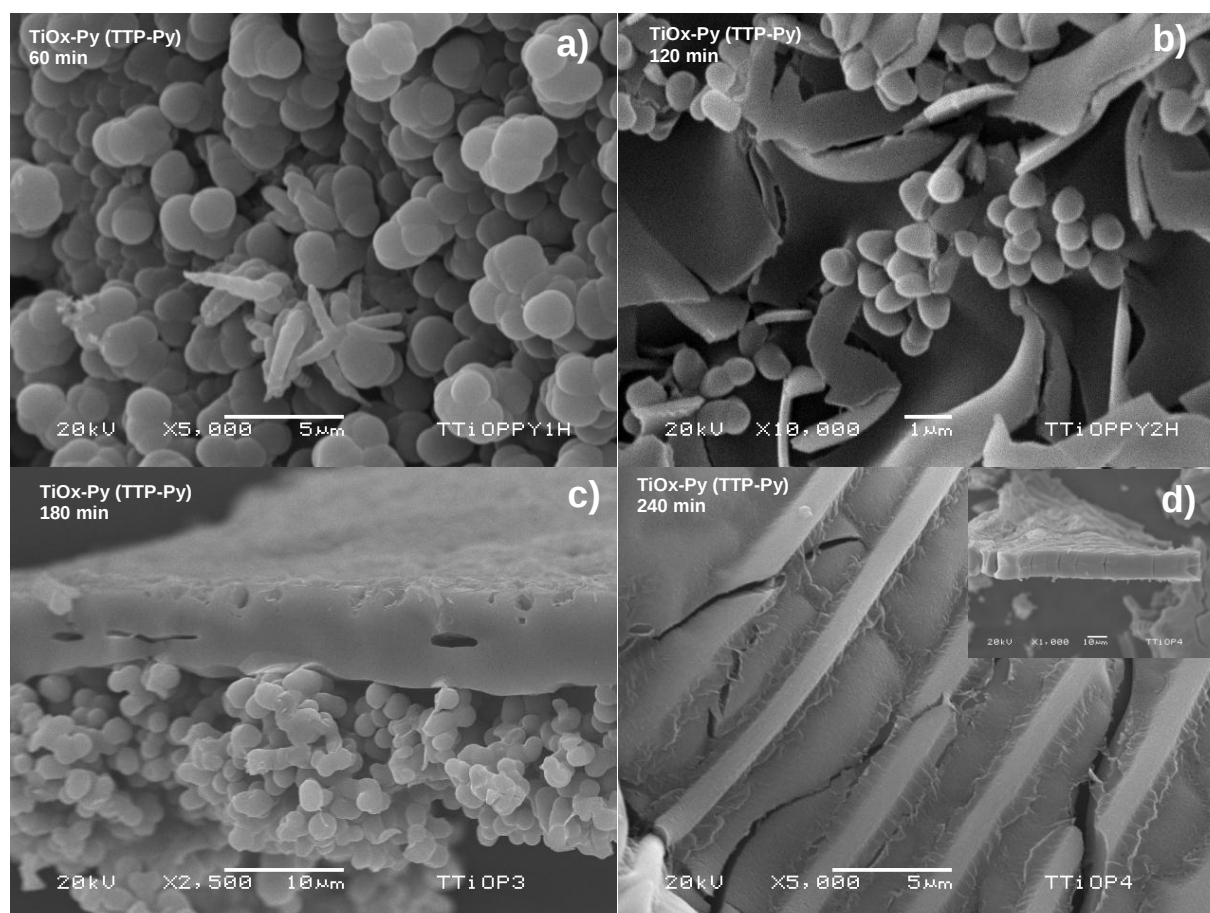


Figura 15. Morfología de TiOx-Py, a - d) Sintetizados por la ruta TTP-Py. Las micrografías corresponden a 100 W e intervalos de síntesis de a) 60 min, b) 120 min, c) 180 min y d) 240 min.

A diferencia de los materiales obtenidos a tiempos mayores de 180 min y la ruta de síntesis TTP-Py, la fase TiOx-Py favoreció un crecimiento tridimensional que da lugar a la formación de partículas, debido probablemente a la facilidad que tiene la cadena orgánica de TTP (n-Pr) de separarse de los enlaces Ti-O por interacción con las partículas del plasma.

En la Figura 16 se muestran los histogramas correspondientes al diámetro de partícula de las Figuras 15 a), b) y c) con el mismo orden de asignación, en los cuales se grafican las frecuencias en función del diámetro medio de las partículas (ϕ). La distribución de diámetro de la Figura 15 a) y 60 min de reacción se encuentra en el intervalo de 600 a 2000 nm con máximo de 1244 nm. El histograma de frecuencia perteneciente a 120 min de la Figura 15 b) tiene diámetro promedio de 532 nm. Para la síntesis de 180 min, el diámetro promedio de partícula aumenta a 1385 nm (Figura 15 c). El mecanismo de aglomeración surge nuevamente a partir de 180 min, sugiriendo agrupación de partículas, que en su conjunto forman otras de mayor diámetro. La ruta de síntesis TTP-Py a partir de 180 min permite la formación de películas sólidas.

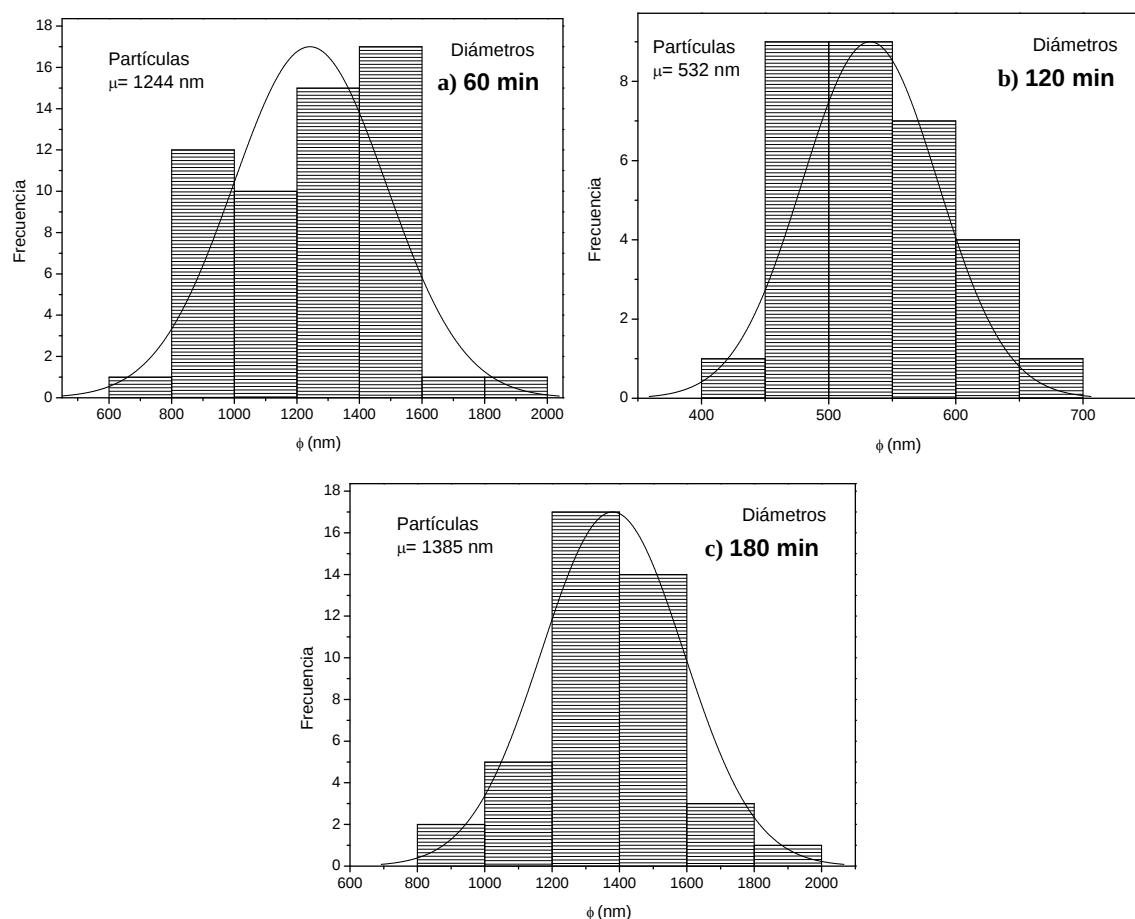


Figura 16. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de las partículas de las figuras 15 a), b) y c). Los diámetros promedios son 1244, 532 y 1385 nm, respectivamente.

Por su parte, los compuestos TTIP-Py en el intervalo de síntesis de 60 a 180 min (Figuras 17 a-c), no presentan partículas completas, sino algunas fases de nucleación y zonas porosas en la superficie de las películas. Las partículas aparecen hasta 240 min, donde aparentemente superaron la nucleación formando aglutinamientos en la superficie. Estos resultados muestran que el tiempo de síntesis y los precursores de titanio empleados definen la morfología de las partículas o películas en los compuestos TiOx-Py.

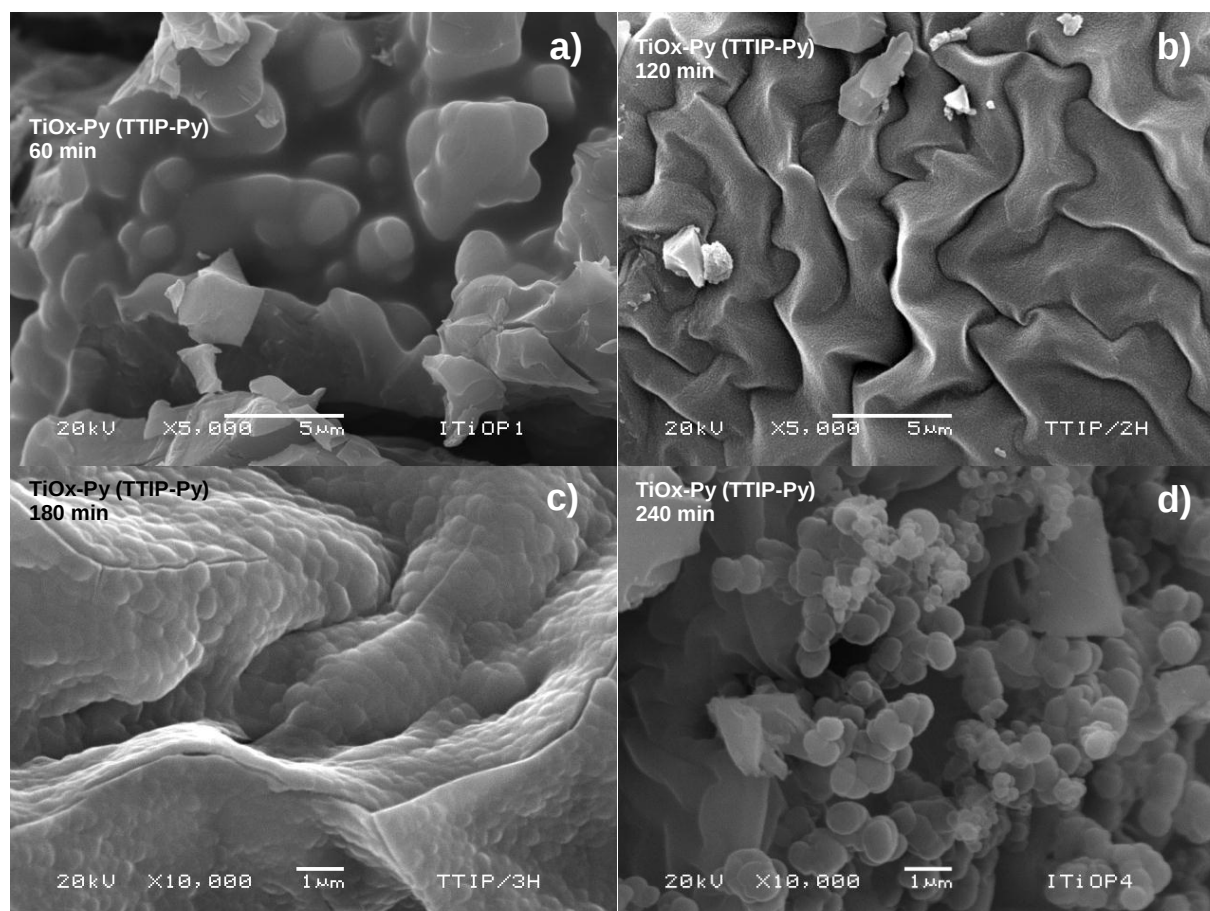


Figura 17. Morfología de TiOx-Py sintetizados mediante TTIP-Py. Las micrografías corresponden a 100 W e intervalos de síntesis de a) 60 min, b) 120 min, c) 180 min y d) 240 min.

En la Figura 18 se muestra el histograma que corresponde a la Figura 17 d), en el cual se graficaron las frecuencias en función del diámetro promedio de las partículas obtenidas (ϕ). La distribución de diámetro se encuentra entre 200 y 800 nm con un máximo de 438 nm. Los compuestos TTIP-Py forman películas sólidas con partículas de geometría esférica en la superficie a partir de 240 min, también se observó que se obtienen partículas de menor diámetro que con TTP-Py, pero con mayor tiempo de formación.

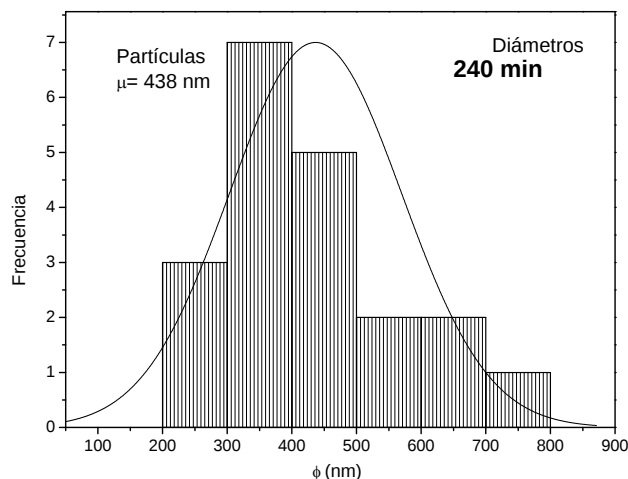


Figura 18. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas que se muestran en la Figura 17 d). El diámetro promedio se encuentra en 438 nm.

3.1.2. Morfología de los compuestos TiOx-Th

En las Figuras 19 a-f) se muestran las características morfológicas de los compuestos de TiOx-Th con precursores TTP-Th a diferentes potencias. Como se observa, se forman películas y partículas aglomeradas al azar, cuyo tamaño se reduce conforme aumenta la potencia de síntesis.

La magnificación de las micrografías de 10000X muestra que a partir de 20 W y conforme aumenta la potencia, el diámetro de partícula va disminuyendo gradualmente hasta mantener diámetros de entre 230 y 260 nm después de 80 W.

En la Figura 20 se muestran los histogramas correspondientes al diámetro de partícula de la Figura 19. La distribución de diámetro de la Figura 20 a) a 20 W de reacción se encuentra en el intervalo de 300 a 750 nm, con máximo de 476 nm.

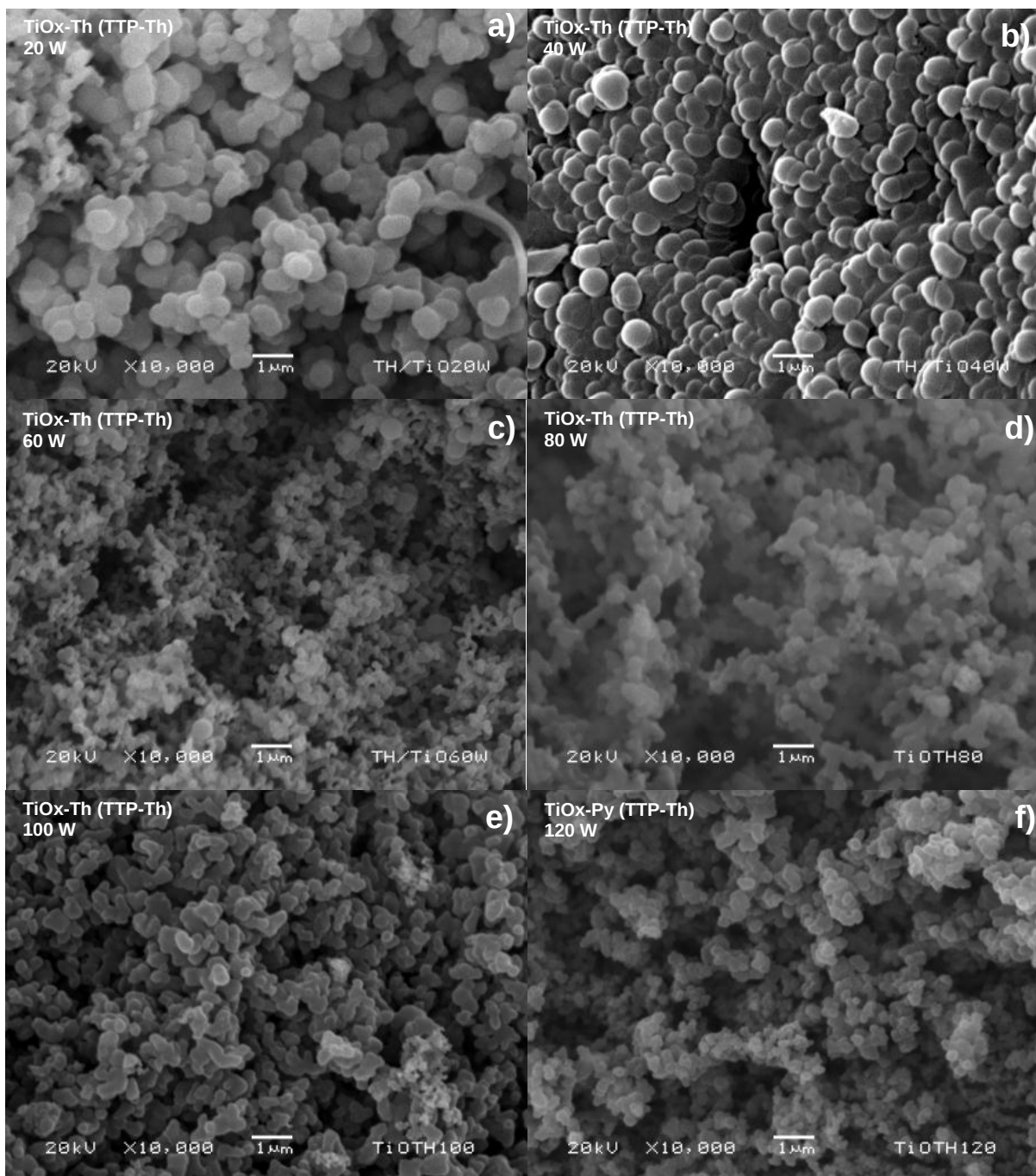


Figura 19. Morfología de TiOx-Th con precursores TTP-Th. a) - f) Las micrografías corresponden a 60 min e intervalos de potencia de a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

El histograma de frecuencia que corresponde a 40 W se observa en la Figura 20 b) con diámetro promedio de 439 nm. Para la síntesis de 60 W, el diámetro promedio de partícula disminuyó a 229 nm (Figura 20 c) y para 80 W fue de 239 nm (Figura 20 d). Los promedios de partículas para 100 y 120 W fueron de 222 y 257 nm respectivamente (Figuras 20 e y f).

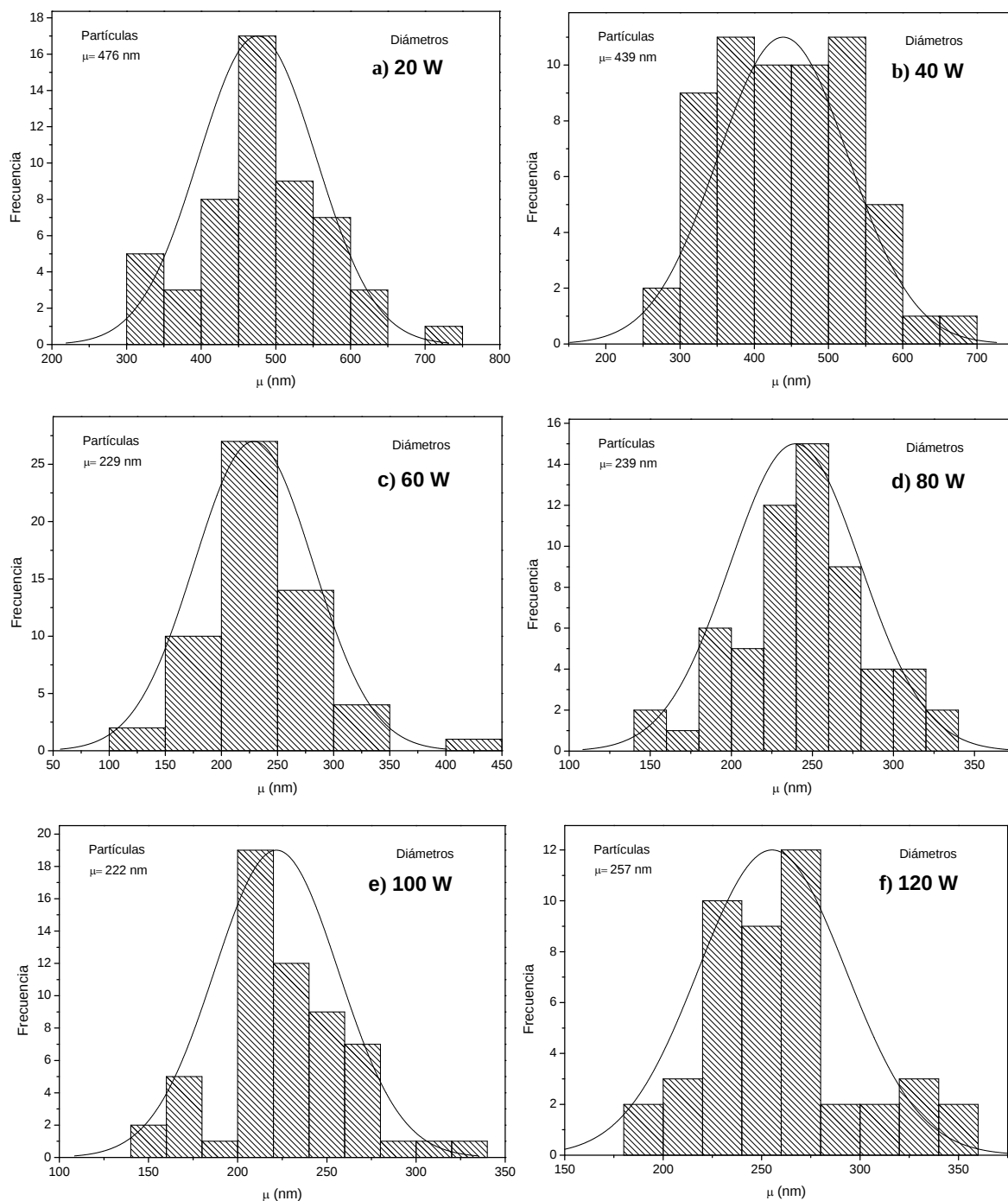


Figura 20. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas aglomeradas que se muestran en las figuras 19 a-f).

Los promedios de diámetro de partícula en función de la potencia de síntesis se pueden ver en la Figura 21.

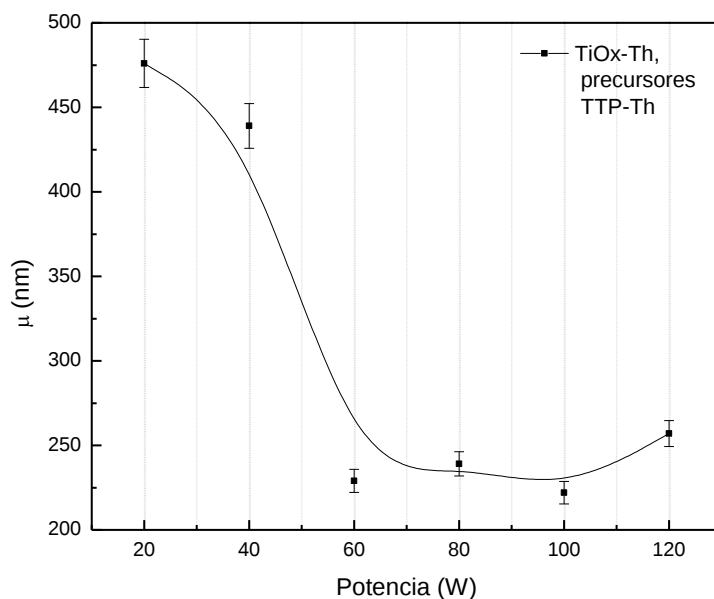


Figura 21. Diámetro promedio de partícula como función de la potencia de síntesis de los compuestos TiOx-Th y precursores TTP-Th.

Por otro lado, en las Figuras 22 a-f) se muestran las características morfológicas de los compuestos de TiOx-Th con precursores TTIP-Th y potencias de síntesis desde 20 hasta 120 W. En las micrografías se puede observar que la formación de partículas es independiente de la potencia suministrada al sistema. Las partículas tienen geometría esférica y se encuentran agrupadas en cúmulos en algunas zonas de la superficie, el diámetro de las partículas disminuye conforme aumenta la potencia de síntesis. Posiblemente, la configuración espacial del precursor TTIP promueve la formación de partículas en las matrices TiOx-Th.

La energía suministrada durante las reacciones químicas llevadas a cabo por los plasmas de vapor de agua, aceleran las partículas del plasma, las cuales colisionan con mayor energía cinética sobre la fracción orgánica de la molécula de TTIP, promoviendo la deshidrogenación de los anillos de Th e inducen la unión de los compuestos de TiOx con Th para la formación de partículas de menor diámetro. Sin embargo, en algunas zonas de la superficie por mecanismos de atracción, las partículas se aglomeran para dar lugar a conjuntos de mayor tamaño.

En la Figura 23 se muestran los histogramas correspondientes al diámetro de partícula de las micrografías incluidas en la Figura 22. La distribución de diámetro de la Figura 22 a) a 20 W de reacción se encuentra en el intervalo de 300 a 480 nm (Figura 23 a), con máximo de 367 nm.

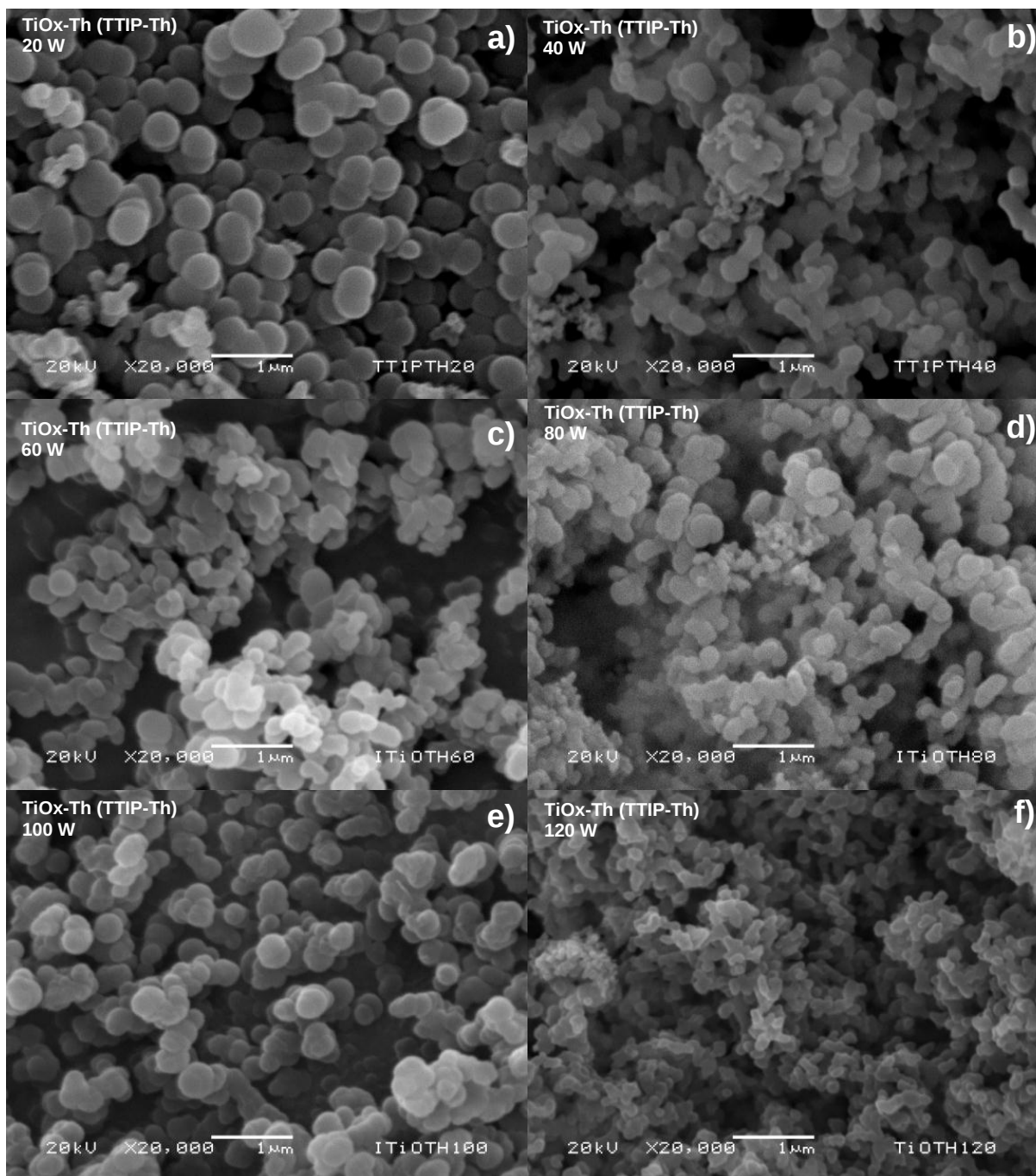


Figura 22. Morfología de TiOx-Th con iniciadores TTIP-Th. a-f) Las micrografías corresponden a 60 min e intervalos de potencia de a) 20 W, b) 40 W, c) 60 W, d) 80 W, e) 100 W y f) 120 W.

El histograma de frecuencia perteneciente a 40 W de la Figura 22 b) tiene diámetro promedio de 235 nm (Figura 23 b). El diámetro disminuyó para la síntesis de 60 W, 80 W y 100 W y los promedios de partícula fueron 199 nm, 195 nm y 198 nm respectivamente (Figura 23 c-e). El menor diámetro promedio de partícula se encontró en las síntesis de 120 W y fue de 137 nm (Figura 23 f).

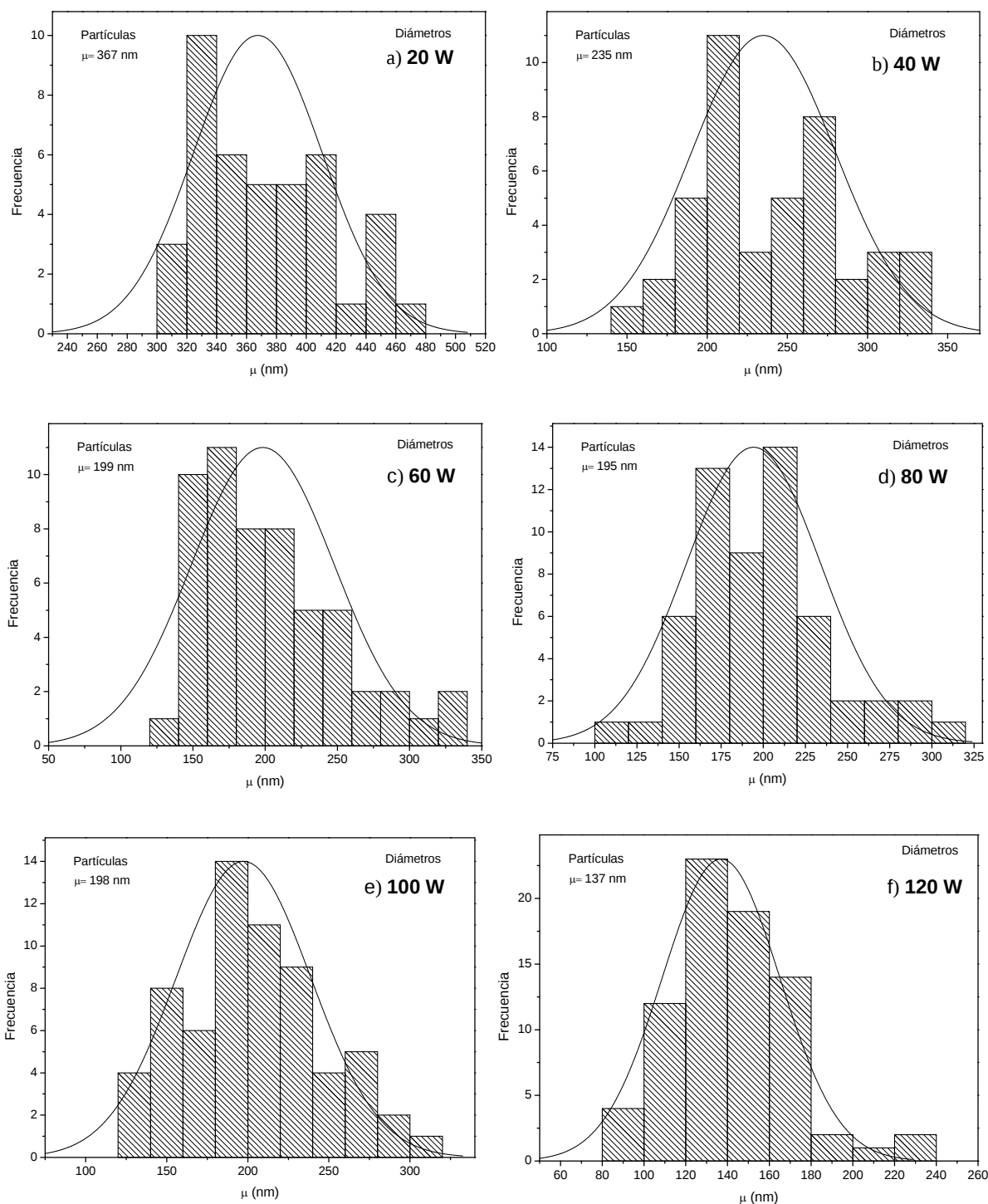


Figura 23. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas aglomeradas que se muestran en las figuras 22 a) - f).

Los promedios de diámetro de partícula en función de la potencia de síntesis se pueden ver en la Figura 24. El diámetro disminuye al aumentar la potencia.

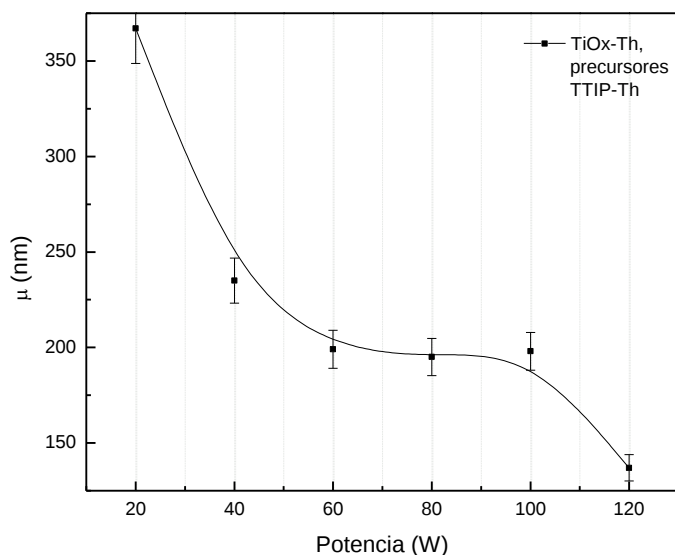


Figura 24. Diámetro promedio de partícula como función de la potencia de síntesis de los compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th.

3.2. Estructura

3.2.1. Estructura de las matrices TiOx-Py

Los espectros infrarrojos a) y b) de la Figura 25 pertenecen a TTP y TTIP, cuya absorción en 2868, 2960 y 840 cm^{-1} corresponde a los grupos C-H de sus cadenas alifáticas. El grupo C-O se puede encontrar en 1370 cm^{-1} y 1115 cm^{-1} . Los grupos químicos Ti-O que pertenecen al núcleo molecular de TTP y TTIP se observan en 612 cm^{-1} . El pirrol se presenta en el espectro c) con el grupo N-H en 3400 cm^{-1} [91].

Los grupos C-H correspondientes a los anillos de pirrol se pueden asociar a la absorción en 730 cm^{-1} . Los enlaces característicos -C-H para estructuras aromáticas se localizan en 986 cm^{-1} , los enlaces múltiples C=C se pueden observar en 1534 y 1071 cm^{-1} .

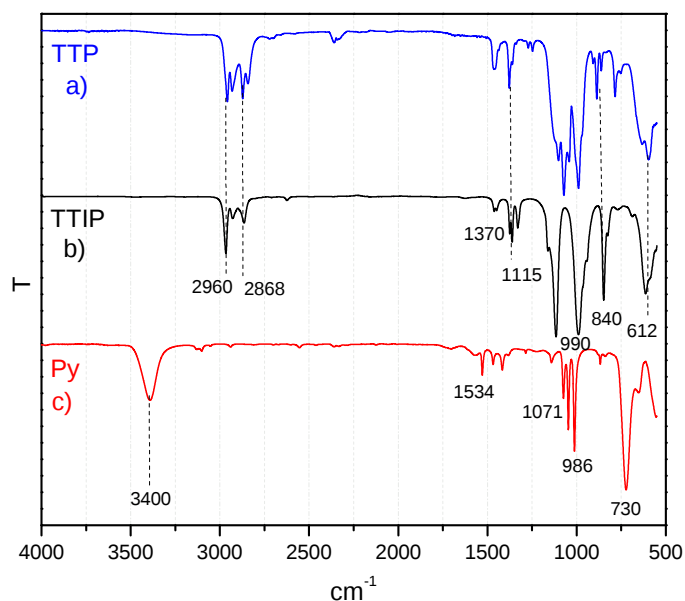


Figura 25. Espectro IR de los precursores a) TTP, b) TTIP y c) Py.

Las Figuras 26 a) y 26 b) muestran los espectros IR de los compuestos TTP-Py y TTIP-Py. Los grupos relacionados con formaciones C=C que corresponden a los compuestos derivados de Py y los compuestos inorgánicos del grupo Ti-O están superpuestos en la banda centrada en 612 cm^{-1} . La intensidad relativa es muy similar, lo que indica que se integraron formando compuestos organometálicos $\text{TiO}_x\text{-Py}$ sin gran diferencia entre ambos precursores. Un análisis similar resulta de la absorción ancha en el intervalo de $3700\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ como consecuencia de la superposición e interacción compleja de los grupos N-H, O-H, =C-H y -C-H de la combinación de precursores.

Dos absorciones aparecen en los compuestos TiO-Py que no pertenecen a los precursores. La absorción en 2351 cm^{-1} que puede asociarse con enlaces triples o dobles consecutivos $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ y $=\text{C}=\text{C}$ que aparece en todos los compuestos derivados de TTIP y no en todos los de TTP. Esto puede ser consecuencia del ángulo entre carbonos en el TTIP que tiene menor libertad que en TTP, y al deshidrogenar la molécula resulta una mayor oportunidad para crear enlaces múltiples. La absorción de enlaces dobles en 1643 cm^{-1} : C=C, C=O y C=N, aparecen en los polipirroles por plasma y en óxidos de titanio generados por plasma con ambos precursores [78, 92].

La absorción entre $3750\text{ y }2500\text{ cm}^{-1}$ resulta de la combinación de los grupos químicos C-H de los precursores TTP, TTIP y N-H del pirrol y son reminiscencias de ellos. Esta señal incluye también parcialmente a grupos O-H que se pudieron formar durante la síntesis.

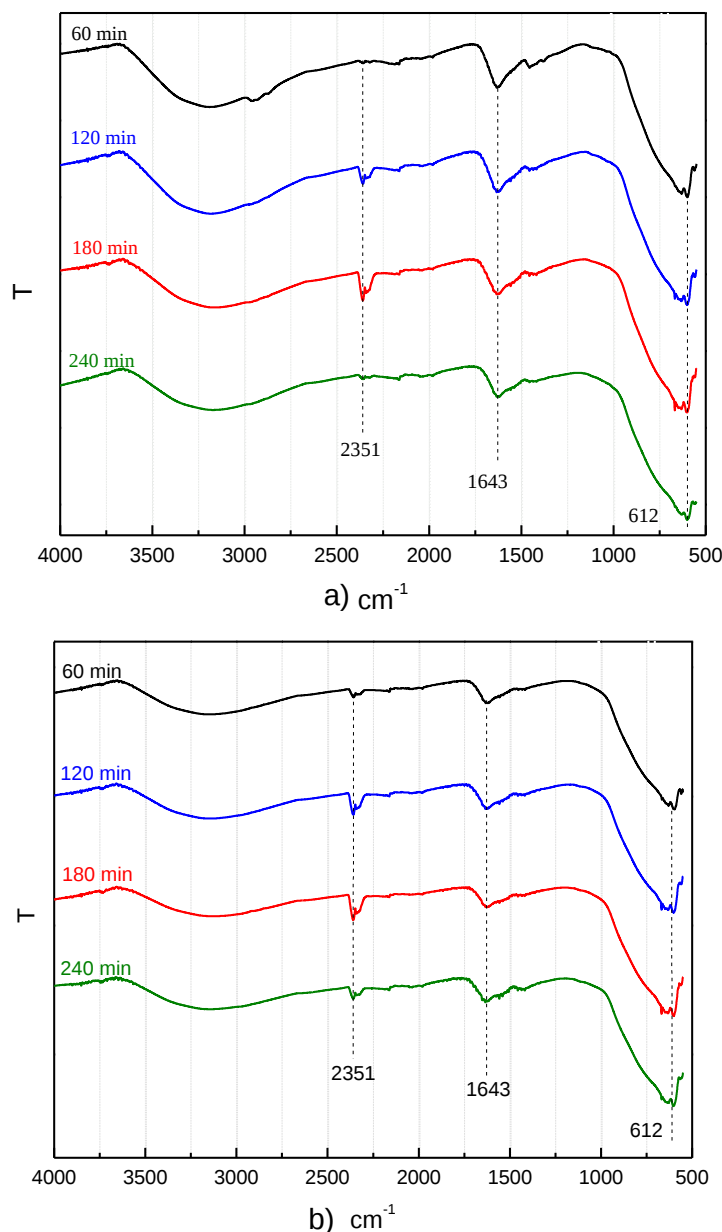


Figura 26. Espectros IR de $\text{TiO}_x\text{-Py}$ sintetizados por plasma con tiempos de reacción de 60 a 240 min por las rutas: a) TTP-Py y b) TTIP-Py.

3.2.2. Estructura de las matrices $\text{TiO}_x\text{-Th}$

Los espectros a y b) de la Figura 27 corresponden a los reactivos TTP y TTIP, que son iniciadores de los compuestos de TiO_x . Para los espectros a) y b), las absorciones en 2868, 2960 y 840 cm^{-1} corresponden a los grupos C-H de sus cadenas alifáticas. El grupo C-O se puede encontrar en 1370 y 1115 cm^{-1} . Los grupos químicos Ti-O que pertenecen al núcleo molecular de TTP y TTIP se observan alrededor de 612 cm^{-1} . El Th se presenta en el espectro c) con el grupo =C-H en 3100 y 1070 cm^{-1} . Los enlaces característicos C-H para estructuras aromáticas se localizan en 820 cm^{-1} , enlaces múltiples C=C se pueden

observar en 1405 cm^{-1} . Los grupos S-C correspondientes a los anillo de tiofeno se pueden asociar a la absorciones en 1250 y 710 cm^{-1} .

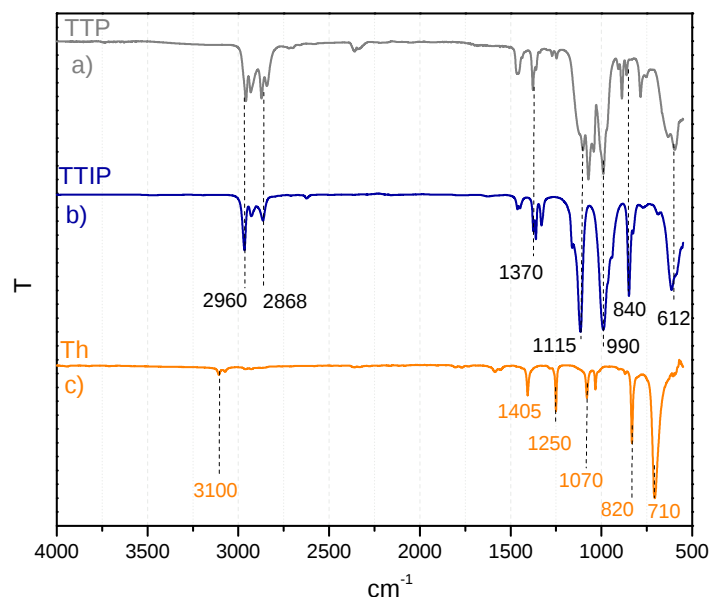


Figura 27. Espectro de IR de los precursores a) TTP, b) TTIP y c) Th.

Las Figuras 28 a y b) muestran los espectros IR de los compuestos TiOx-Th . Los grupos relacionados con esquemas C=C que corresponden a los compuestos derivados de Th y los compuestos inorgánicos del grupo Ti-O están superpuestos en la banda centrada y de mayor intensidad en 612 cm^{-1} . Un análisis similar resulta de la absorción ancha en el intervalo de 3700 a 2500 cm^{-1} , apareciendo una banda con centro de absorción en aproximadamente 2960 cm^{-1} como consecuencia de la superposición e interacción compleja de los grupos $=\text{C-H}$ y $-\text{C-H}$ de la combinación de precursores, los cuales se notan a partir de 60 W para la ruta TTIP-Th. La absorción en 1643 y 1450 cm^{-1} son características de enlaces C=C y C=O, que aparecen en los compuestos TiOx-Th los cuales no pertenecen a los precursores. Estos grupos se han reportado en óxidos de titanio generados por plasma [82, 83]. La absorción entre 3750 y 2500 cm^{-1} resulta de la combinación de los grupos químicos C-H de los precursores TTP-Th y TTIP-Th que son restos estructurales de ellos. Esta señal incluye también parcialmente a grupos O-H que se pudieron formar durante la síntesis.

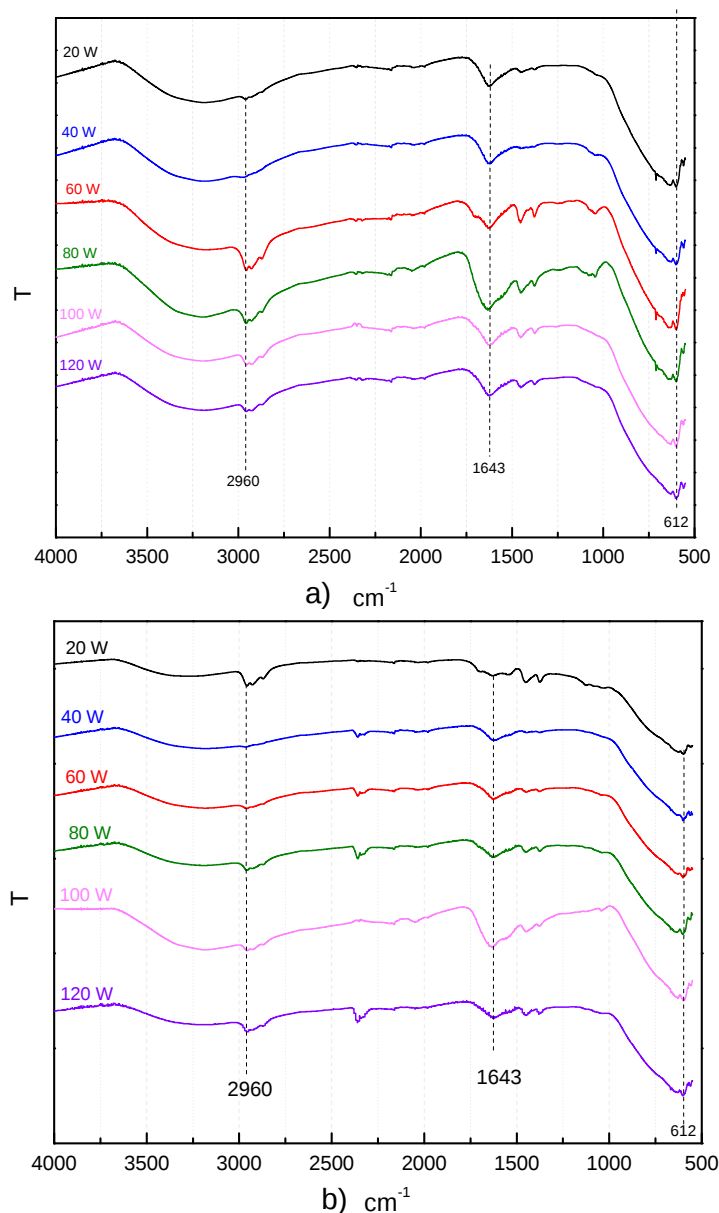


Figura 28. Espectros IR de TiOx-Th sintetizados por plasma con potencias de 20 a 120 W por las rutas: a) TTP-Th y b) TTIP-Th.

3.3. Estructura de superficie

3.3.1. Estructura de superficie de TiOx-Py

Se realizó un análisis de la superficie de los compuestos TiOx-Py debido al enfoque y aplicación en dispositivos fotoeléctricos de las matrices compuestas. Los espectros generales de las matrices organometálicas TiOx-Py sintetizadas se muestran en las Figuras 29 a y b) como función del tiempo (60 – 240 min), se presenta también el análisis elemental y porcentaje de participación atómico.

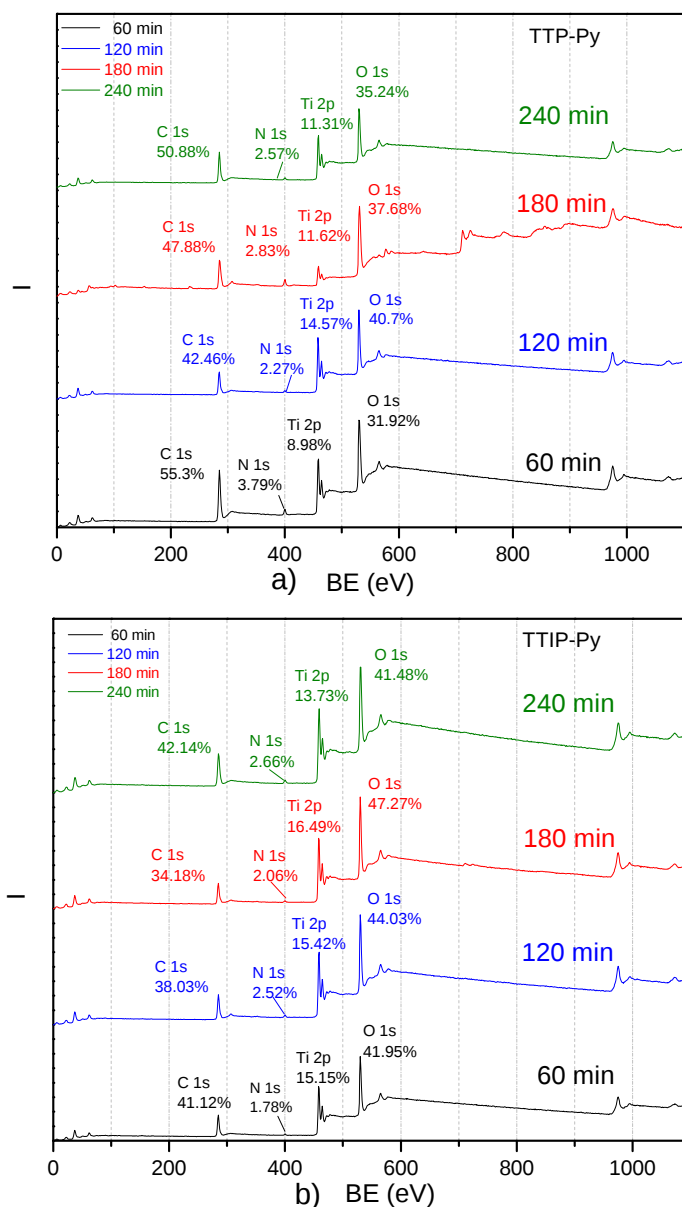


Figura 29. Espectro general elemental de C1s, N1s, O1s y Ti2p de los compuestos TiOx-Py sintetizados con: a) TTP-Py y b) TTIP-Py.

La contribución atómica más importante se atribuye a **C** y **O**. Con precursores TTP-Py estos elementos suman entre 83.16% y 87.22% y con los iniciadores TTIP-Py entre 81.45% y 83.62%. El **Ti** no mostró cambios significativos durante la síntesis, debido a que está rodeado por 4 átomos de **O** en ambos precursores formando estructuras de TiOx. Este hecho provoca que el oxígeno sea más reactivo para formar uniones poliméricas con Py promovidas por la deshidrogenación de TTP y TTIP.

3.3.1.1. Estados químicos de Titanio (Ti2p)

Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de Ti2p de los compuestos organometálicos se muestran en la Figura 30. Los espectros fueron deconvolucionados con 3 curvas con FWHM=1.0±0.1 eV. La mayor participación corresponde al estado O₂-Ti-O₂, localizado en 458.5 eV, lo que significa que la mayoría del titanio se encuentra en forma de óxidos, el estado representativo se encuentra señalado en la molécula del precursor (TTP), que corresponde a la fracción inorgánica. Aproximadamente en 459.4 eV se pueden identificar óxidos de titanio de la forma C-Ti-O₃ entre 5 y 17%, que pudieron ser producto de la unión química de Py por algún átomo de carbono del anillo y estructuras inorgánicas de Ti-O para formar matrices complejas de TiOx-Py. Por su menor energía de orbital y mayor energía de formación (Ef), las configuraciones Ti₂-Ti-O₂ y H-Ti-O₃ pueden estar ubicadas en 457.4 y hasta 457.8 eV y entre 3% y 7% de área. El estado más alejado de la tendencia general corresponde a C₂-Ti-O₂ TTP-Py 180 min y TTIP-Py 240 min con porcentajes de participación de 1% a 4.5%.

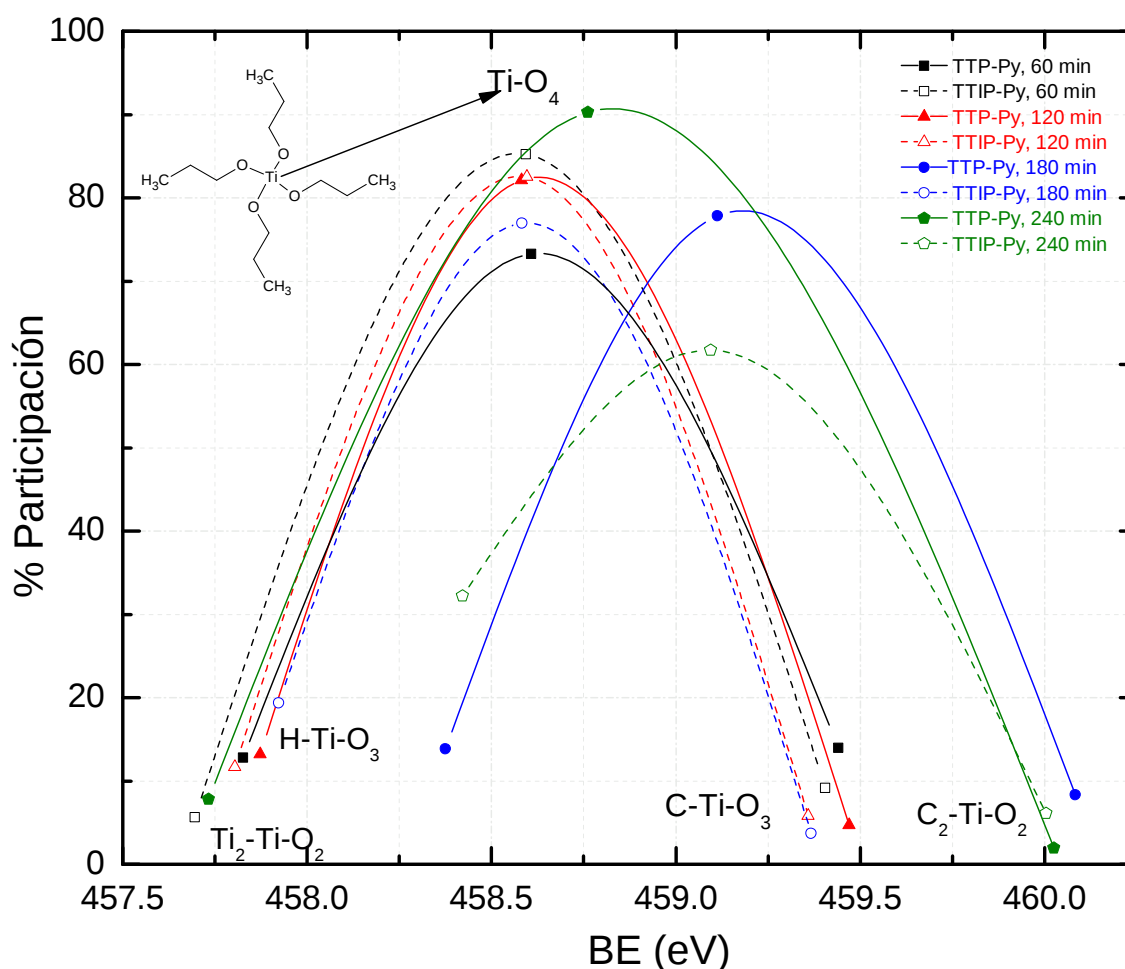


Figura 30. BE máxima de las curvas energéticas del orbital Ti2p de los compuestos de TiOx-Py sintetizados.

3.3.1.2. Estados químicos del Oxígeno (O1s)

Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros O1s se muestran en la Figura 31. Los espectros fueron deconvolucionados con 4 curvas y $FWHM=1.4\pm0.1$ eV. Los primeros estados químicos están asociados con el TiO_x y los siguientes estados que contienen N en su estructura corresponden a Py. La mayor aportación de oxígeno entre 61% y 74% de participación pertenece a óxidos de titanio. El estado químico $Ti-O-Ti$ con la mayor Ef se encuentra ubicado en el intervalo entre 530.0 y 530.64 eV y se relaciona con la energía típica de los óxidos de titanio.

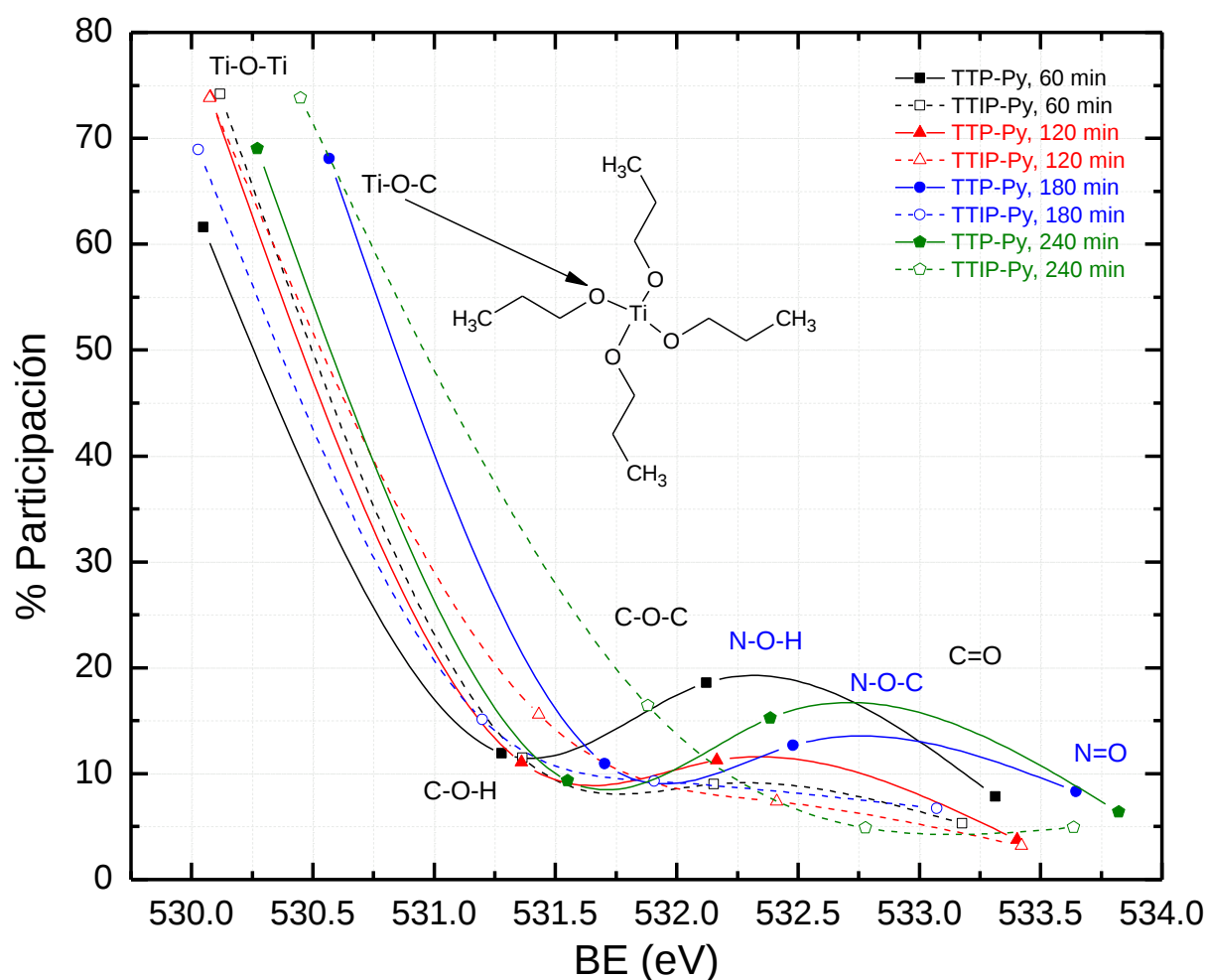


Figura 31. BE máxima de las curvas energéticas del orbital O1s de los compuestos de TiO_x -Py sintetizados.

El estado $Ti-O-C$ corresponde al núcleo de las estructuras de TTP y TTIP, (ver la molécula de la Figura 31 en la que se señala este estado químico, el cual se puede encontrar de 530.74 hasta 531 eV aproximadamente). En 531.25 eV se encuentra el estado $C-O-H$ con participación entre 9% y 11%,

posiblemente como recombinaciones de la fracción orgánica de los iniciadores de TiOx. La zona de mayor variación de energía se encuentra entre 531.75 y 532.5 eV con participación de 5% a 19% donde se pueden relacionar con los grupos C-O-C, que podrían ser puentes de oxígeno entre los carbonos, que se agrupan por efecto de la deshidrogenación y la reactividad del oxígeno. Esta oxidación también se observa en el grupo N-O-H relacionado con Py, la mayor participación fue con reactivos TTP-Py y 60 min, y conforme el tiempo de síntesis aumentó, su proporción disminuyó para dar lugar a N-O-C, este estado se forma por la sustitución de un átomo de hidrógeno por otro de carbono. Los estado más oxidados C=O y N=O aparecen entre 533 y 535.6 eV, siendo la ruta TTP la de mayor oxidación de Py.

Con reactivos TTP-Py y 180 min existe un ligero desplazamiento del estado químico Ti-O-Ti al estado Ti-O-C, posiblemente como resultado de la interacción con anillos de Py en la integración de estructuras más complejas de TiOx-Py. La formación de estados más oxidados de Py integrados con un átomo de oxígeno solo se presenta con reactivos TTP-Py con formación de posibles puentes de oxígeno entre compuestos orgánicos e inorgánicos de Ti-O, favoreciendo la formación de matrices organometálicas.

De acuerdo con estos datos se puede calcular el porcentaje general de las estructuras de TiOx como función del oxígeno total. El resumen de los datos para cada ruta de síntesis y tiempos de reacción se puede ver en la Tabla 1 que indican que la formación mayoritaria de los compuestos de óxido de titanio se ve favorecida con los reactivos TTIP-Py, ya que el estado Ti-O-Ti se encuentra aproximadamente en una tercera parte de los compuestos organometálicos. Por lo tanto, el reacomodo de los estados inorgánicos de Ti-O-Ti convergen con mayor facilidad para estructuras de TiOx con iniciador TTIP, con participación prácticamente constante a cualquier tiempo de síntesis (30.67% - 32.57%), a diferencia de su isómero TTP que varía de 19.72% a 30.1%.

Tabla 1. Porcentaje general de participación de las estructuras de TiOx para las rutas de síntesis TTP-Py y TTIP-Py con intervalos de reacción de 60 a 240 min.

Tiempo y ruta de síntesis (min)	TTP-Py TiOx (%)	TTIP-Py TiOx (%)
60	19.72	31.10
120	30.10	32.55
180	25.60	32.57
240	24.33	30.67

Por otro lado, la relación atómica O/Ti se puede observar en la Figura 32. Para la ruta TTP, la relación O/Ti varía entre 3.8 y 2.8 inversamente a la formación de estados Ti-O-Ti. Por la ruta TTIP, la relación atómica O/Ti aumenta ligeramente con el tiempo de reacción, sin una clara relación con los estados Ti-O-Ti.

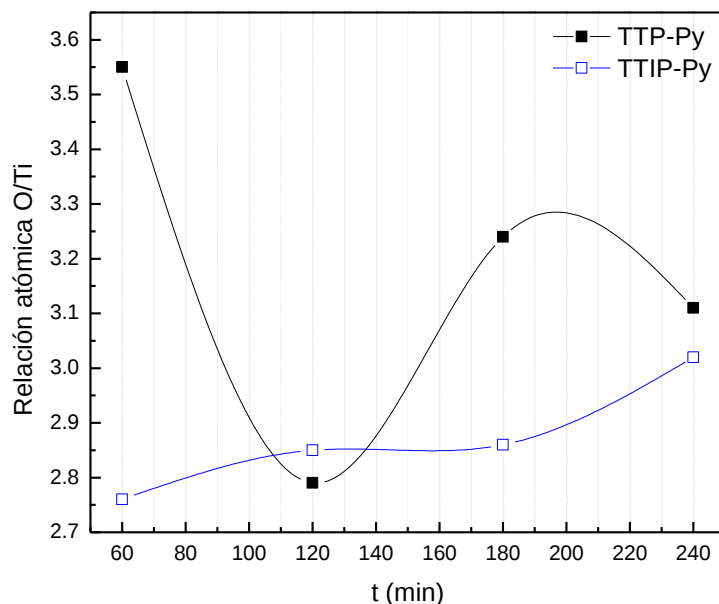


Figura 32. Relaciones atómicas O/Ti como función del tiempo de reacción con precursores TTP-Py y TTIP-Py.

3.3.1.3. Estados químicos de Nitrógeno (N1s)

La Figura 33 contiene los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas para el orbital N1s de los compuestos organometálicos sintetizados. Los espectros fueron deconvolucionados con 4 curvas usando $\text{FWHM}=1.3\pm0.1$ eV. Al igual que en los orbitales C1s y O1s, los estados químicos con mayor Ef (hidrogenados) fueron colocados en BE menores y los estados químicos menos energéticos (oxidados) se asignaron a energías de orbital (BE) mayores. Todos los estados químicos en esta sección están asociados con Py. El estado químico con mayor Ef, $\text{H}_2\text{-N-C}$, se puede encontrar entre 398.0 y 398.5 eV y de 7% con 12% de participación para la síntesis con TTIP-Py 180 min y TTP-Py 240 min. La fragmentación y deshidrogenación de Py se inicia con el estado C=N-H que se encuentra en el intervalo de 398.6 a 399.5 eV y área bajo la curva de 10% a 20%. El mayor porcentaje de área en esta zona con 20% corresponde a la ruta TTIP-Py y 120 min. El estado relacionado con la posición 1 del heteroátomo representado en la molécula de Py C-NH-C está ubicado alrededor de 400 eV con área entre 56% y 65%. Los estados más oxidados C=N-C , C-NC-C que pueden relacionarse con las uniones de los anillos de Py o con O-NH-C , se ubican entre 400.5 y 401.5 eV con áreas de entre 9% y 33%.

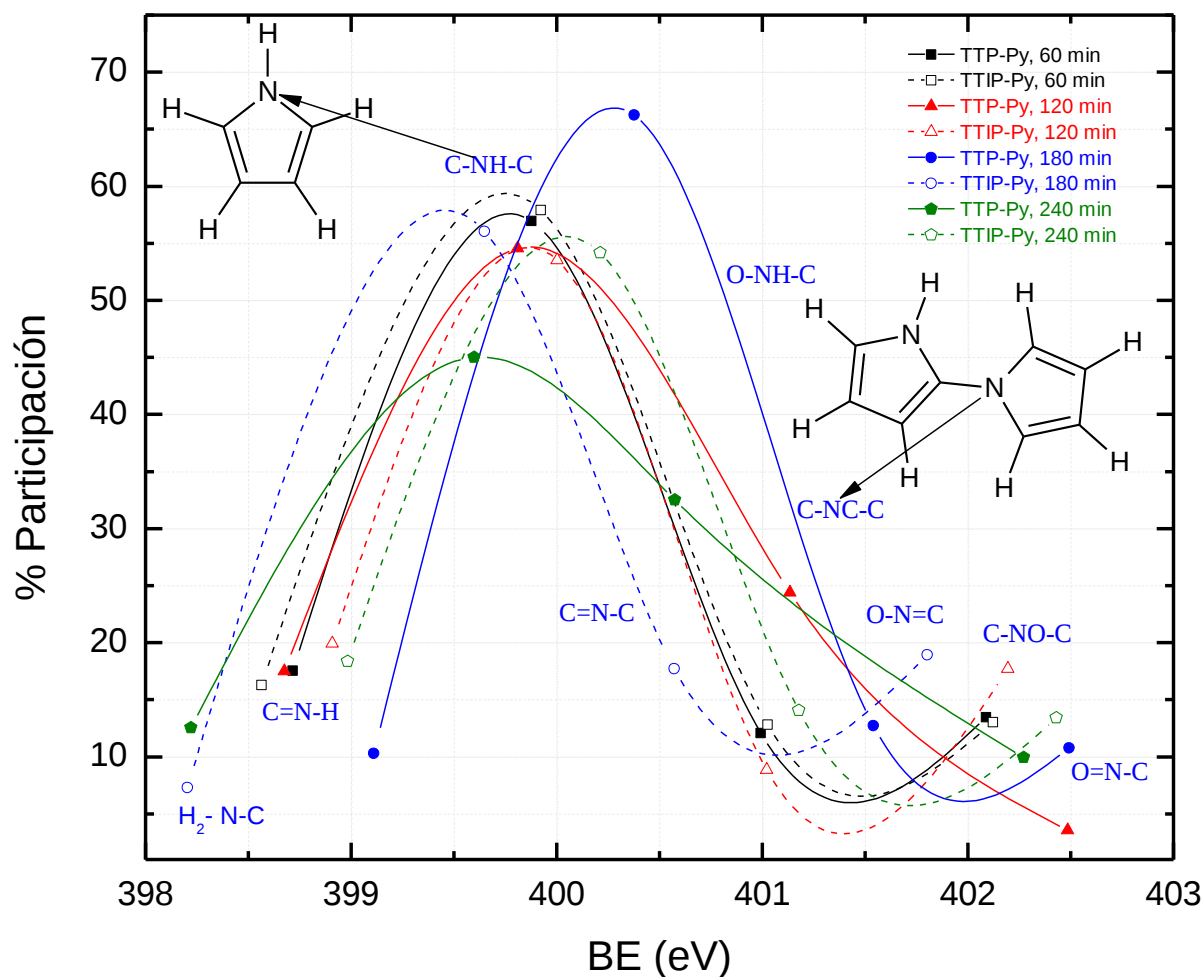


Figura 33. BE máxima de las curvas energéticas del orbital N1s de los compuestos TiOx-Py sintetizados.

Los enlaces múltiples y estados más oxidados O-N=C, C-NO-C y O=N-C se localizan a energías mayores a 401.5 eV con la menor área de participación en el intervalo de 4% a 17%, y representan los fragmentos de anillos de Py y oligómeros que interactuaron con el oxígeno superficial. La presencia de Py en las estructuras de los óxidos de titanio pueden deberse a las relaciones estequiométricas C/N, las cuales se obtuvieron con reactivos del TTP-Py y fueron de entre 14.94 y 19.7, y de 15.09 a 23.10 con TTIP-Py, considerando el trabajo de Li [93], en el que por análisis elemental de XPS se establece una relación estequiométrica C/N de 18 para compuestos de TiO₂-PPy, dato similar al que se observa en este trabajo para matrices de TiOx-Py. La ruta que presentó los estados más hidrogenados corresponde al TTIP-Py 180 min, por el contrario, los estados de mayor interacción con el oxígeno se observan con TTP-Py entre 120 y 180 min. Al igual que en análisis anteriores, la ruta TTP-Py a 180 min, tuvo un desplazamiento de 1 eV de energía aproximadamente, que corresponde a un estado menos hidrogenado.

3.3.1.4. Estados químicos de Carbono (C1s)

En la Figura 34 se muestran los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros del orbital C1s para todas las matrices TiOx-Py. Los espectros fueron deconvolucionados con 6 curvas y $FWHM=1.0\pm0.1$ eV. La asignación de los estados químicos más probables en la superficie fue respecto a su Ef basada en las energías atómicas de enlace. Los valores de Ef permiten asignar estados químicos como función de su grado de oxidación. Los estados más hidrogenados y con mayor Ef fueron colocados en BE menores y los estados químicos más oxidados a BE mayores. De los pares de estados químicos que se muestran en cada curva, el primero está asociado con TiOx y el siguiente con Py.

El primer grupo hidrogenado C-CH₂-C aparece entre 284 y 284.5 eV con porcentaje de participación entre 12.5% y 26% y se relaciona con la fracción orgánica del TTP y TTIP. Por otro lado, el rompimiento de anillos poliméricos permite la presencia de compuestos hidrogenados como C=CH₂, debido al reajuste de anillos fragmentados durante la síntesis. La mayor área de participación con 40% y 54% se encuentra entre 284.6 y 285.5 eV que se relacionan con C-CH-C₂ y C-CC₂-C como resultado de la deshidrogenación molecular constante y de la unión con los carbonos que ocupan los lugares vacantes por el hidrógeno en los remanentes orgánicos de los precursores de óxido de titanio.

Los estados químicos C=CH-C y C=CH-N son parte de los anillos de Py (ver anillos de pirrol y la posición del carbono representado dentro de la Figura 34) que resistieron las colisiones de las partículas aceleradas del plasma y se combinaron en la estructura general de las matrices compuestas de TiOx-Py. La sustitución de carbonos por hidrógenos de la fracción orgánica de TTP y TTIP y la absorción de energía por colisiones de partículas aceleradas en cadenas de carbono, son el inicio de la formación de enlaces múltiples C=CC-C que pueden ser uniones entre moléculas de pirrol o combinaciones con fracciones de TTP y TTIP. Esta transición surge entre 285.6 y 286.2 eV aproximadamente, con porcentajes de participación entre 11% y 20%. La unión entre anillos de Py se puede relacionar con el estado químico C=CC-N [94]. En 286.3 a 286.6 eV y de 7% a 11% de área, y corresponde a la región de enlaces múltiples y estados más oxidados como C=C=O. Combinaciones más oxidadas y complejas pueden originar la sustitución de H por N en los carbonos de los anillos de pirrol C=C-N₂ y se pueden encontrar entre 286.7 y 287 eV, el máximo porcentaje para este estado fue con iniciadores TTP-Py a 180 min. Los enlaces múltiples C-C≡C y O=C=N están alrededor de 287.5 a 288 eV y la región de triples enlaces que se asigna particularmente a fragmentos del monómero N-C≡C se observan entre 288.6 y 289.4 eV con una participación de entre 4% y 7%.

Bajo este esquema de estados químicos para el carbono, las síntesis con mayor participación de estados oxidados son TTP-Py (180 min) y TTIP-Py (240 min), muy probablemente como una relación entre su estructura y morfología. Es posible que a tiempos mayores de exposición de partículas aceleradas de plasmas de vapor de agua sobre los reactivos iniciales, la deshidrogenación se incremente.

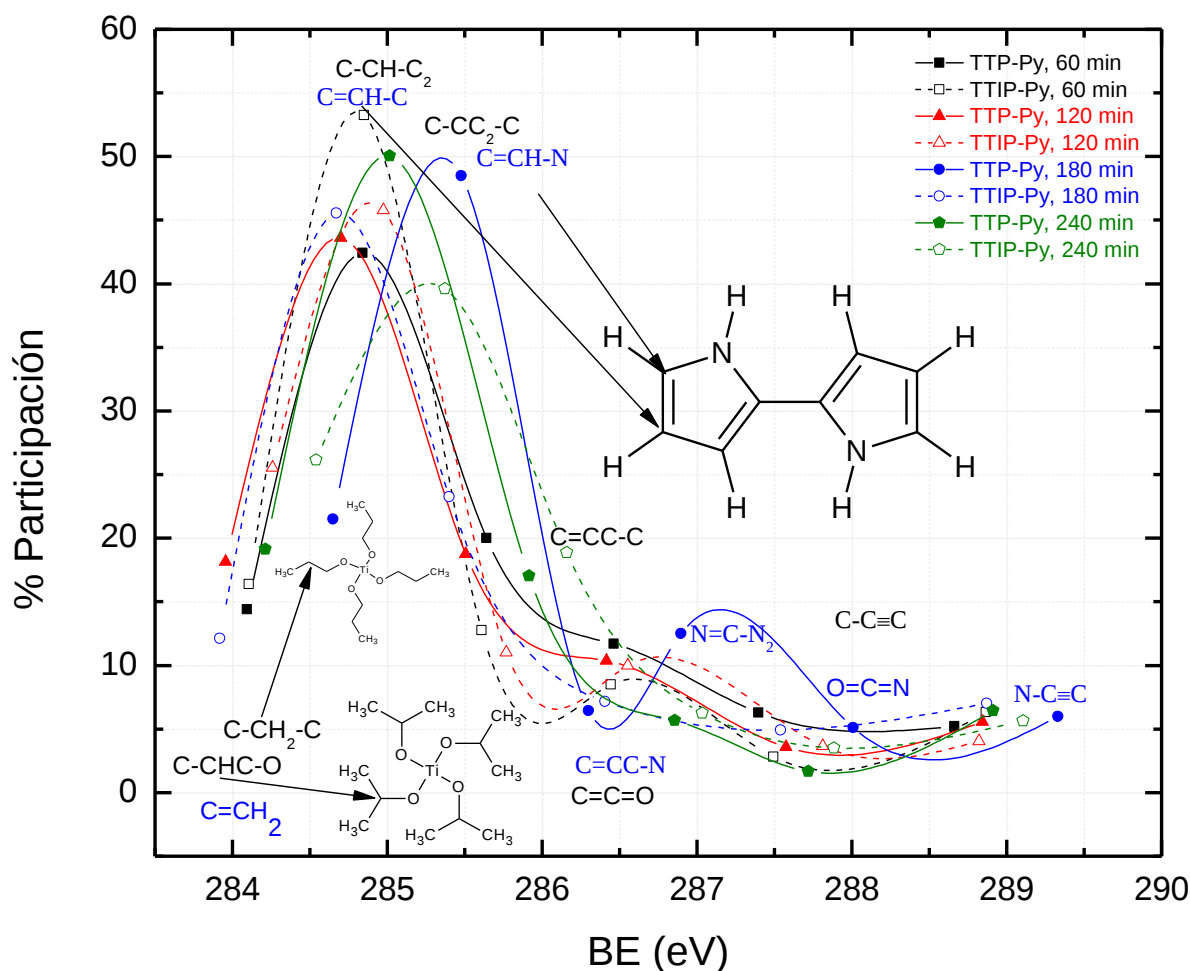


Figura 34. Participación de estados químicos de carbono en los compuestos TTP-Py y TTIP-Py.

3.3.2. Estructura de superficie de TiOx-Th

El estudio de la superficie de las matrices TiOx-Th se realizó para las rutas TTP-Th y TTIP-Th, los espectros se muestran en la Figura 35 a) y b) respectivamente, como función de la potencia, 20–120 W para ambas rutas, además se incluye el análisis elemental y porcentaje de participación atómico.

El porcentaje atómico mayoritario corresponde a **C** y **O** a todas las potencias de síntesis, estos elementos suman de 79.98% a 91.05% para la ruta TTP-Th y 85.63% a 92.73% con TTIP-Th. La participación del **Ti** se redujo a partir de 80 W con TTP-Th, el caso contrario sucede con TTIP-Th que a potencias mayores de

80 W la presencia del **Ti** disminuye, por otra parte el **S** aumenta a partir de esta potencia y solo disminuye a 120 W. Posiblemente para los precursores TTP-Th, la formación de estructuras de óxido de titanio aumenta en relación a potencias menores de 80 W y precursores TTIP-Th a intervalos de potencia superiores a 80 W para su formación y su unión con óxidos de titanio en la formación de matrices híbridas.

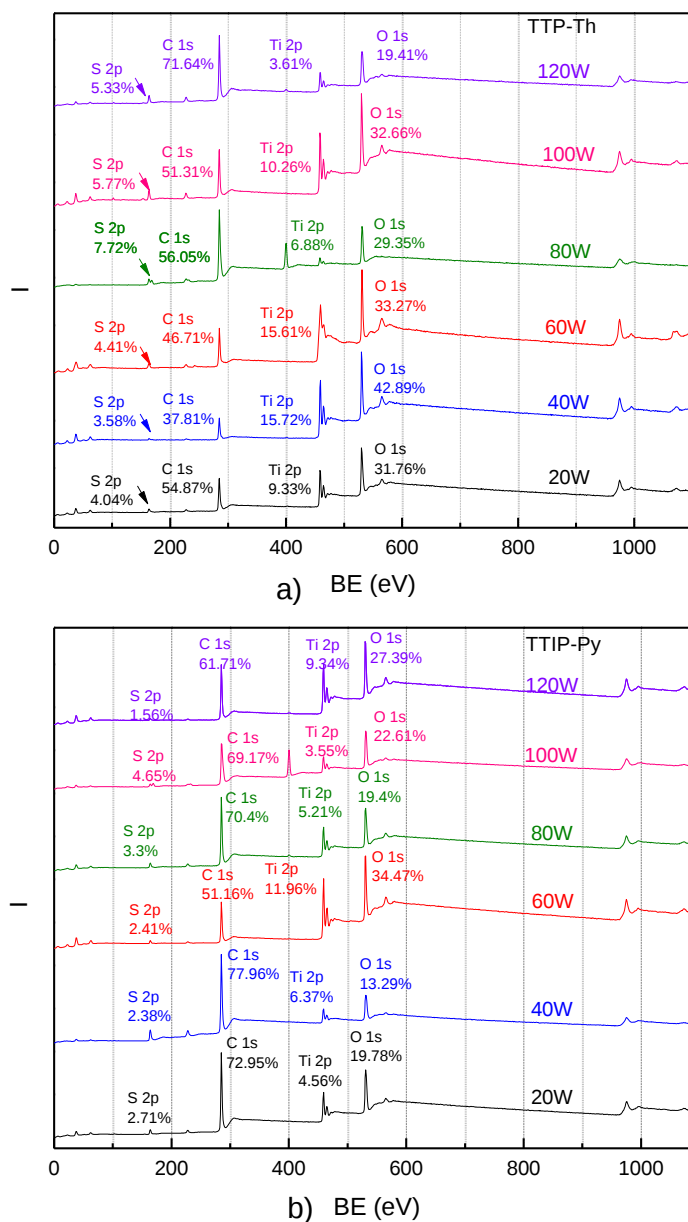


Figura 35. Espectro general elemental de S2p, C1s, O1s y Ti2p de los compuestos $\text{TiO}_x\text{-Th}$, a) ruta TTP-Th y b) TTIP-Th.

3.3.2.1. Estados químicos de Titanio (Ti2p)

Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de Ti2p de las matrices organometálicas para la ruta TTP-Th se muestran en la Figura 36. Los espectros fueron deconvolucionados con 3 curvas y FWHM=1.0±0.1 eV. La mayoría de las síntesis presentan combinaciones de estructuras orgánicas e inorgánicas. La mayor participación corresponde al estado O₂-Ti-O₂, se localizan en 458.5 eV, lo que significa que la mayoría del titanio se encuentra en forma de dióxido de titanio (observar la molécula representativa dentro de la Figura 36). Las configuraciones de mayor energía, Ti₂-Ti-O₂ y H-Ti-O₃ están ubicadas alrededor de 456.6 y hasta 457.8 eV con participación entre 8% y 20%. El estado más alejado de la tendencia general corresponde a C₂-Ti-O₂ con porcentajes de participación de 22% a 36%, que puede deberse a la interacción activa entre compuestos inorgánicos de TiOx y los anillos de tiofeno para formar compuestos organometálicos de TiOx-Th.

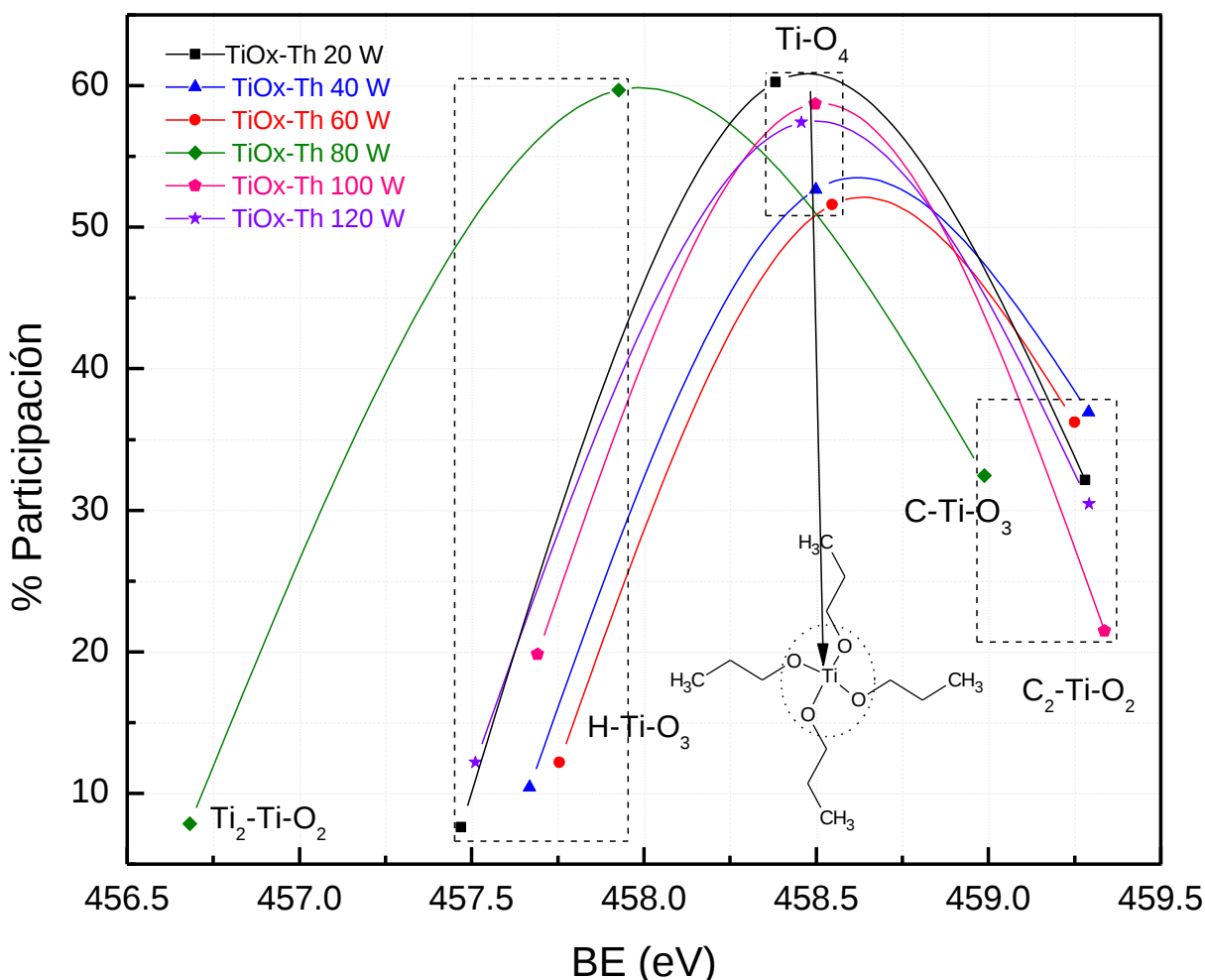


Figura 36. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital Ti2p de los compuestos de TiOx-Th y precursores TTP-Th.

Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de $\text{Ti}2p$ de las matrices híbridas e iniciadores TTIP-Th se muestran en la Figura 37. Los espectros fueron deconvolucionados con 3 curvas y $\text{FWHM}=1.0\pm0.1$ eV. Todas las síntesis muestran una tendencia de dos estados químicos con áreas de entre 3% y 20% para el estado más hidrogenado H-Ti-O_3 , así como para el más oxidado C-Ti-O_3 . La mayor área de participación corresponde al estado $\text{O}_2\text{-Ti-O}_2$, localizado alrededor de 458.5 eV, lo que significa que la mayoría del titanio se encuentra en forma de óxidos, debido a la alta energía que se requiere para romper el enlace Ti-O y por su ubicación entre la cadena de $i\text{-Pr}$ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) de la molécula de TTIP, permite que sea poco probable que se formen estructuras diferentes a los óxidos de titanio. Las síntesis con mayor porcentaje de las estructuras de óxido de titanio son: 60 y 120 W. La síntesis de 100 W tiene el menor porcentaje de estructuras de TiOx , debido a que posiblemente es una potencia de transición para la formación de compuestos híbridos de TiOx-Th .

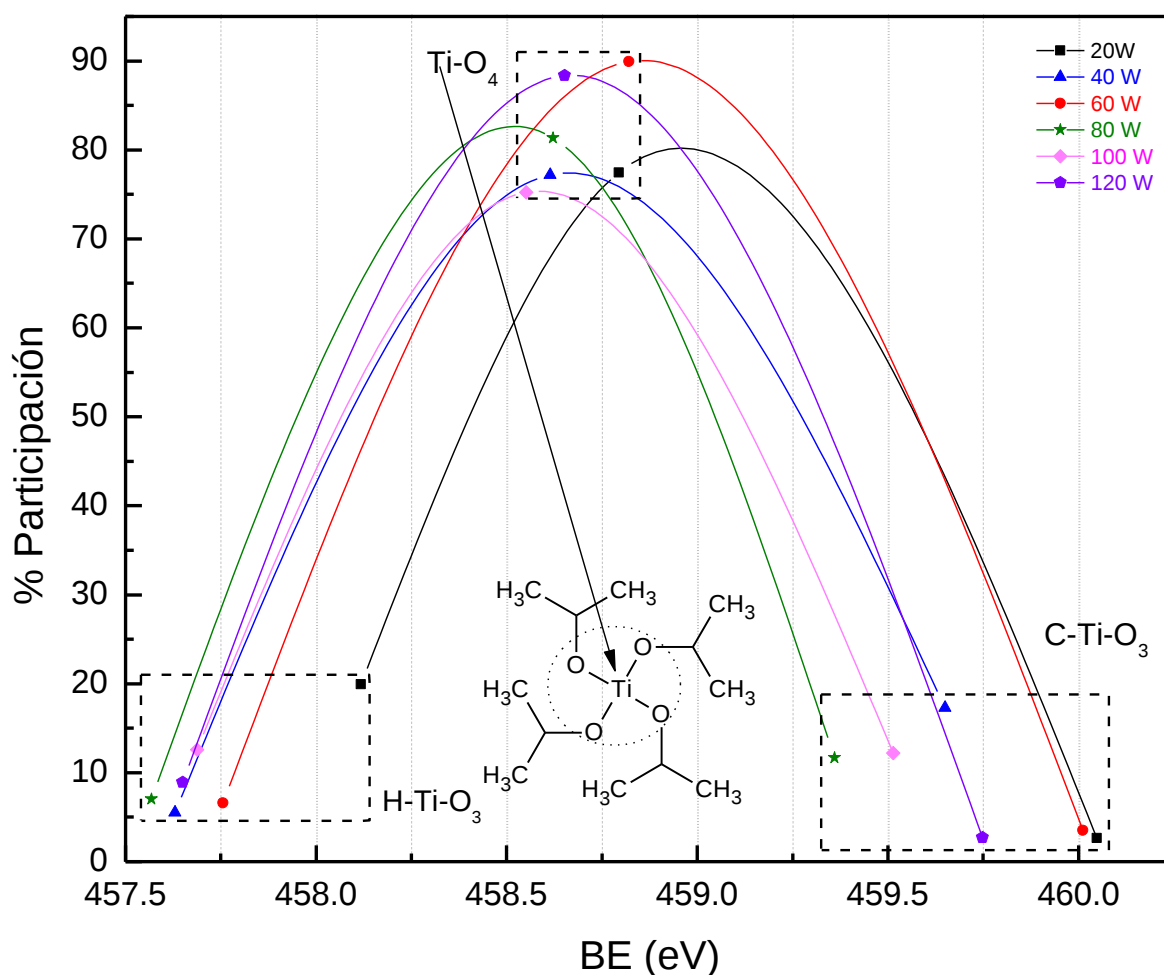


Figura 37. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital $\text{Ti}2p$ de los compuestos de TiOx-Th y la ruta TTIP-Th.

3.3.2.2. Estados químicos de Oxígeno (O1s)

Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de O1s para los precursores del TTP-Th se muestran en la Figura 38. Los espectros se deconvolucionaron con 5 curvas y $\text{FWHM}=1.4\pm0.1$ eV.

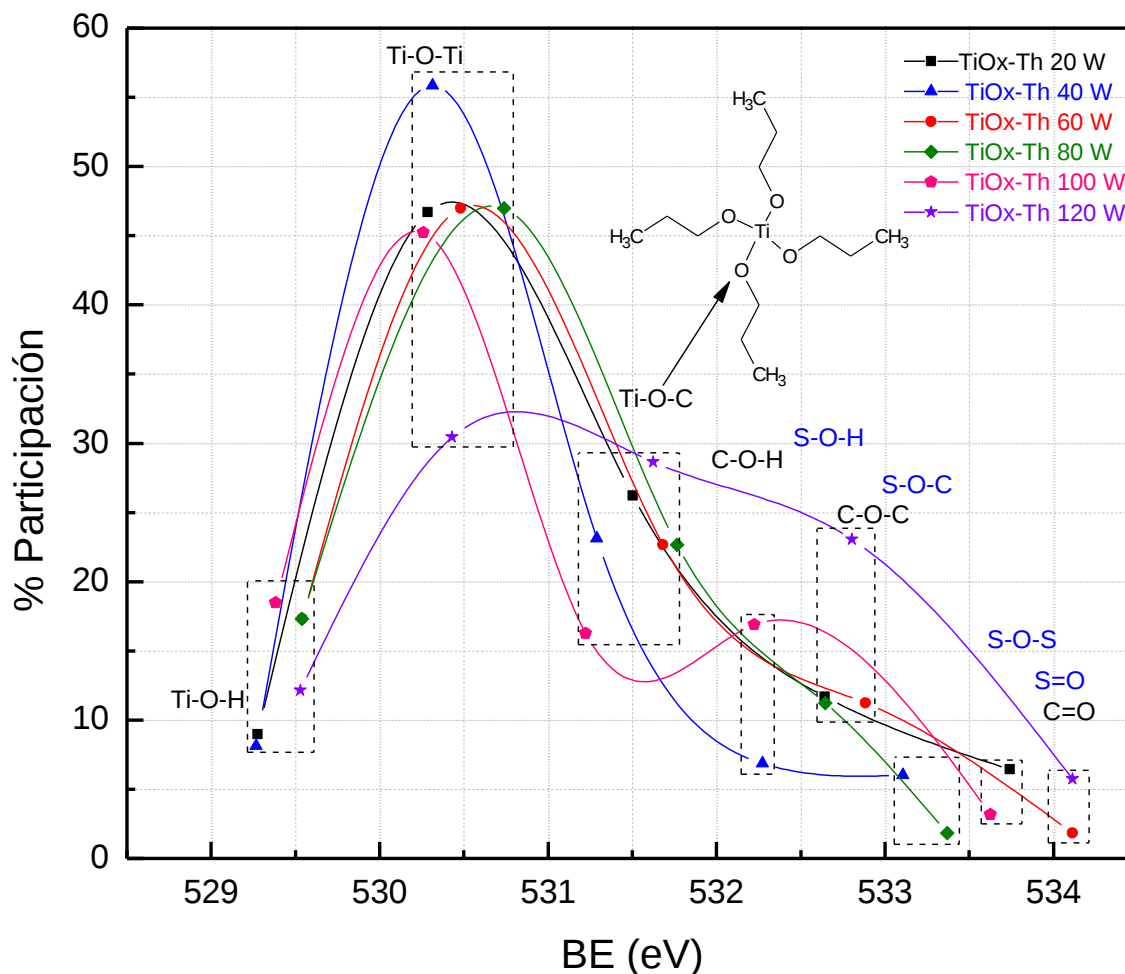
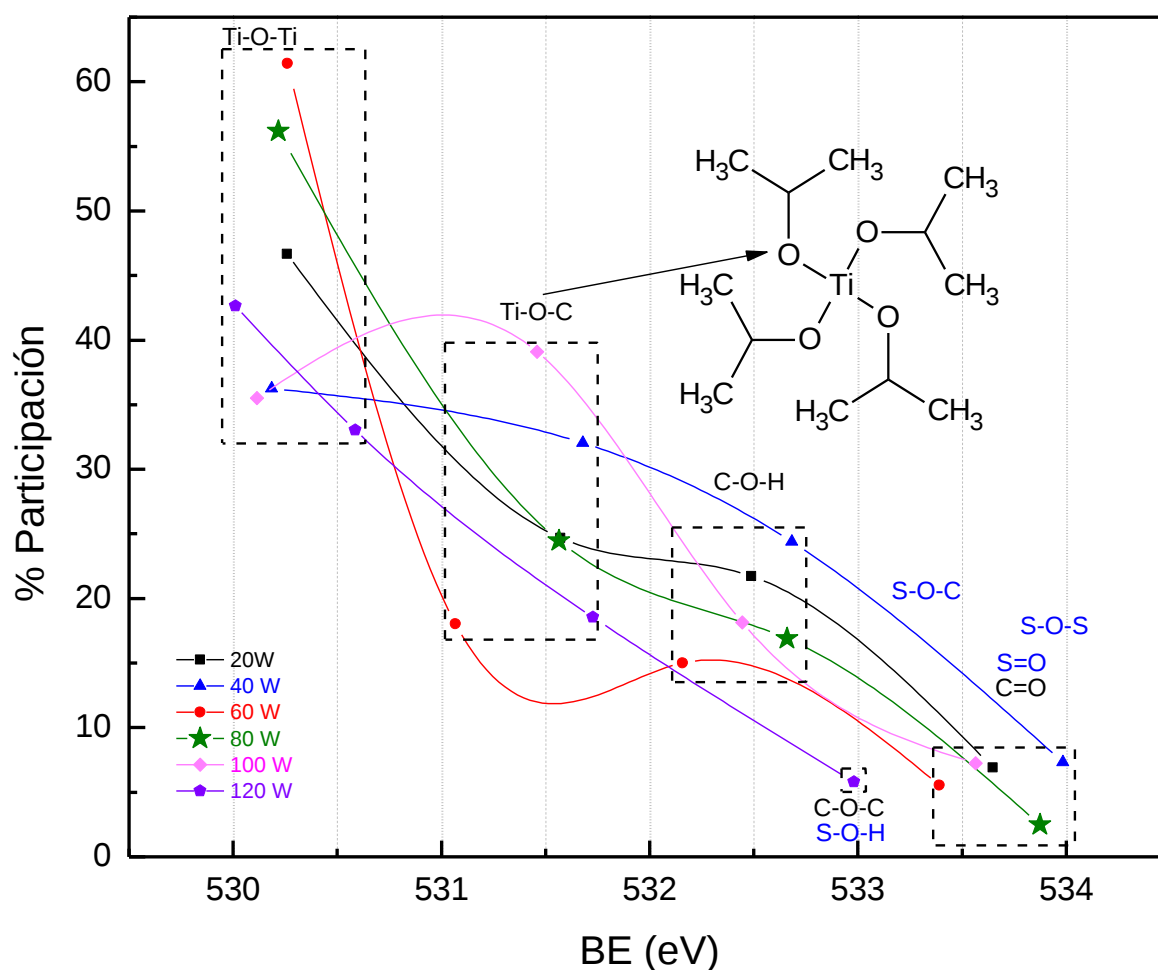


Figura 38. Distribución porcentual de estados químicos de las curvas energéticas del orbital O1s de los compuestos de TiOx-Th y reactivos TTP-Th.

La distribución de los estados químicos indican que una fracción relativamente baja, de menos del 17%, corresponde a estados hidrogenados del Ti-O-H, relacionados con los óxidos de titanio, donde Ti-O-Ti tiene la mayor participación, entre 30% y 55%. Los estados químicos supervivientes del precursor TTP se pueden ver en la configuración del Ti-O-C con participación entre 16% y 29%. Los estados químicos y máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de O1s para los precursores del TTP-Th se muestran en la Figura 39. La tendencia general de los estados químicos, a diferencia de la síntesis de 100 W, tienen la presencia de Ti-O-Ti en mayor porcentaje de formación de entre 35% y hasta

60%, posteriormente se encuentran en una disminución lineal de área los estados más oxidados de los anillos de tiofeno, así como de TTIP. En la mayoría de las síntesis la formación de las estructuras inorgánicas de Ti-O-Ti se ve favorecida por la constante deshidrogenación y rompimiento de los enlaces de carbono en TTIP. El estado que se puede relacionar con la unión de anillos de tiofeno y compuestos de TiOx, es Ti-O-C, aunque también podría estar relacionado con la fracción orgánica del precursor de óxidos de titanio. Sin embargo, la tendencia de este estado y su relación de área de entre 20% y 40%, es similar a la que aparece en los estados químicos del carbono.



3.3.2.3. Estados químicos del Azufre (S2p)

La Figura 40 contiene los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas para el orbital S2p de los compuestos organometálicos sintetizados. Los espectros fueron deconvolucionados con 4 curvas usando FWHM=1.0±0.1 eV. El orbital S2p se encuentra dividido por dos suborbitales que son Sp1/2 y Sp3/2 con

energías de 165 y 164 eV respectivamente. La posición de las curvas principales se ubica alrededor de 164 eV, las cuales están relacionadas con el suborbital 2p_{3/2} correspondiente a un azufre de valencia 2. Al igual que en los orbitales de C1s y O1s, los estados químicos con mayor Ef (hidrogenados) fueron colocados en BE menores y los estados químicos menos energéticos (oxidados) se asignaron a BE mayores. Todos los estados químicos en esta sección están asociados con la participación de Th.

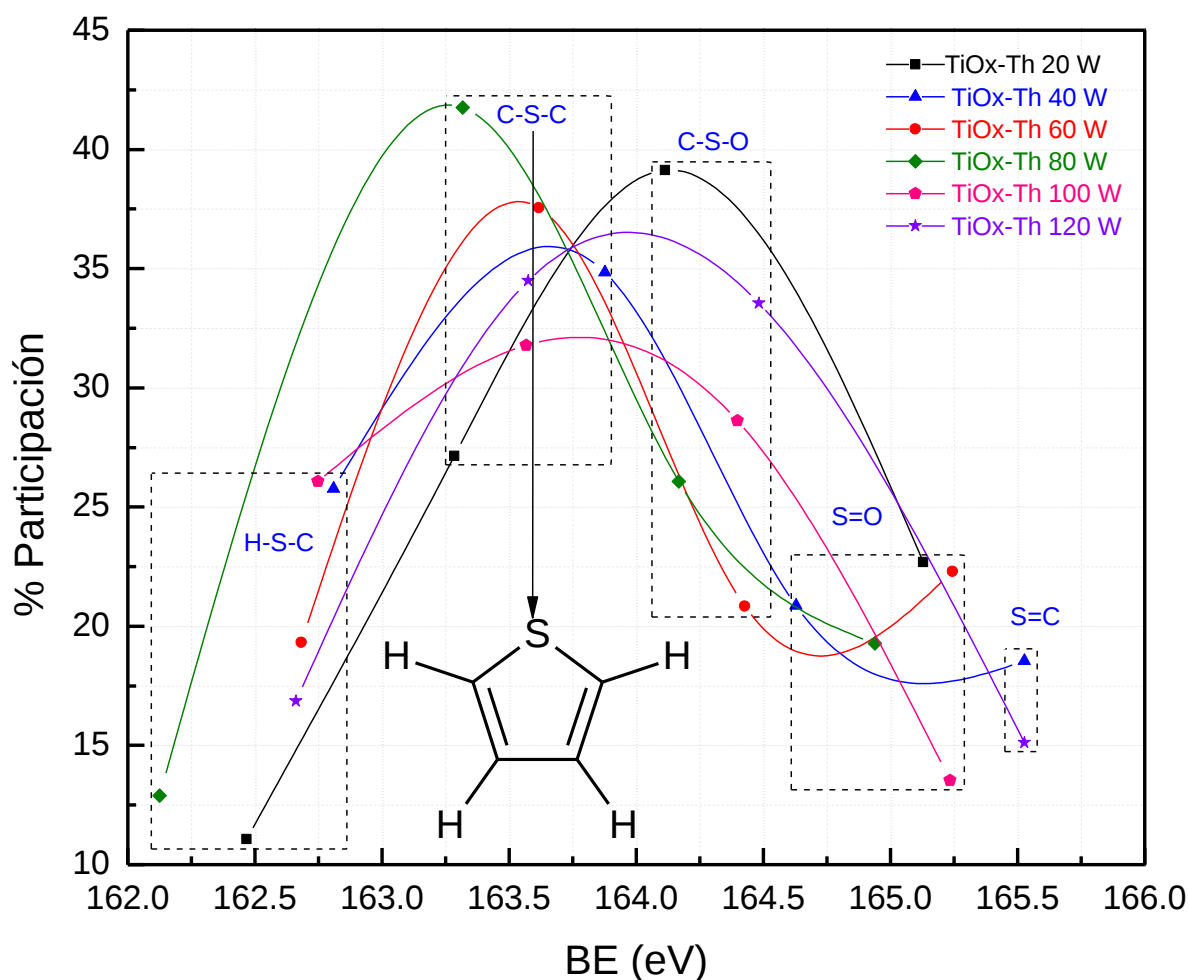


Figura 40. Distribución porcentual de estados químicos de las curvas energéticas del orbital S2p de los compuestos TiOx-Th y reactivos TTP-Th.

La tendencia general de los estados químicos para compuestos azufrados de Th contienen un estado hidrogenado H-S-C, otro principal con porcentaje mayoritario que corresponde al anillo de tiofeno C-S-C (ver molécula del anillo de Th señalando al S, ubicada dentro de la figura 40) y uno oxigenado C-S-O, así como dos estados que más se relacionan con la fragmentación del anillo, S=O y S=C, debido a las colisiones entre las partículas de los plasmas de vapor de agua con moléculas de tiofeno. El estado más hidrogenado C-S-H es producto de las múltiples recombinaciones entre átomos de hidrógeno y fragmentos

de tiofeno. La participación relacionada con los compuestos de tiofeno se encuentra entre 27% y 42%, y entre 15 y 37% que corresponde a fragmentos más oxidados. Los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas para el orbital S2p de los compuestos organometálicos de TiOx-Th sintetizados con reactivos TTIP-Th se observan en la Figura 41. Todas las síntesis mantienen la tendencia general de un estado hidrogenado, otro de mayor área que corresponde a la presencia de anillos en las matrices híbridas, así como de los estados en menor proporción que representan a las fracciones de los anillos. El estado más hidrogenado de S, H-S-C, se encuentra entre un 15% y 25%. Por otra parte, el estado con mayor área de participación C-S-C corresponde a los anillos de tiofeno, el mayor porcentaje de 50% es para la síntesis de 120 W. Posteriormente se pueden encontrar los estados más oxidados C-S-O, S=O y S=C con porcentajes de entre 35% y 7% aproximadamente, los de menor valor corresponden a la síntesis más energética (120 W).

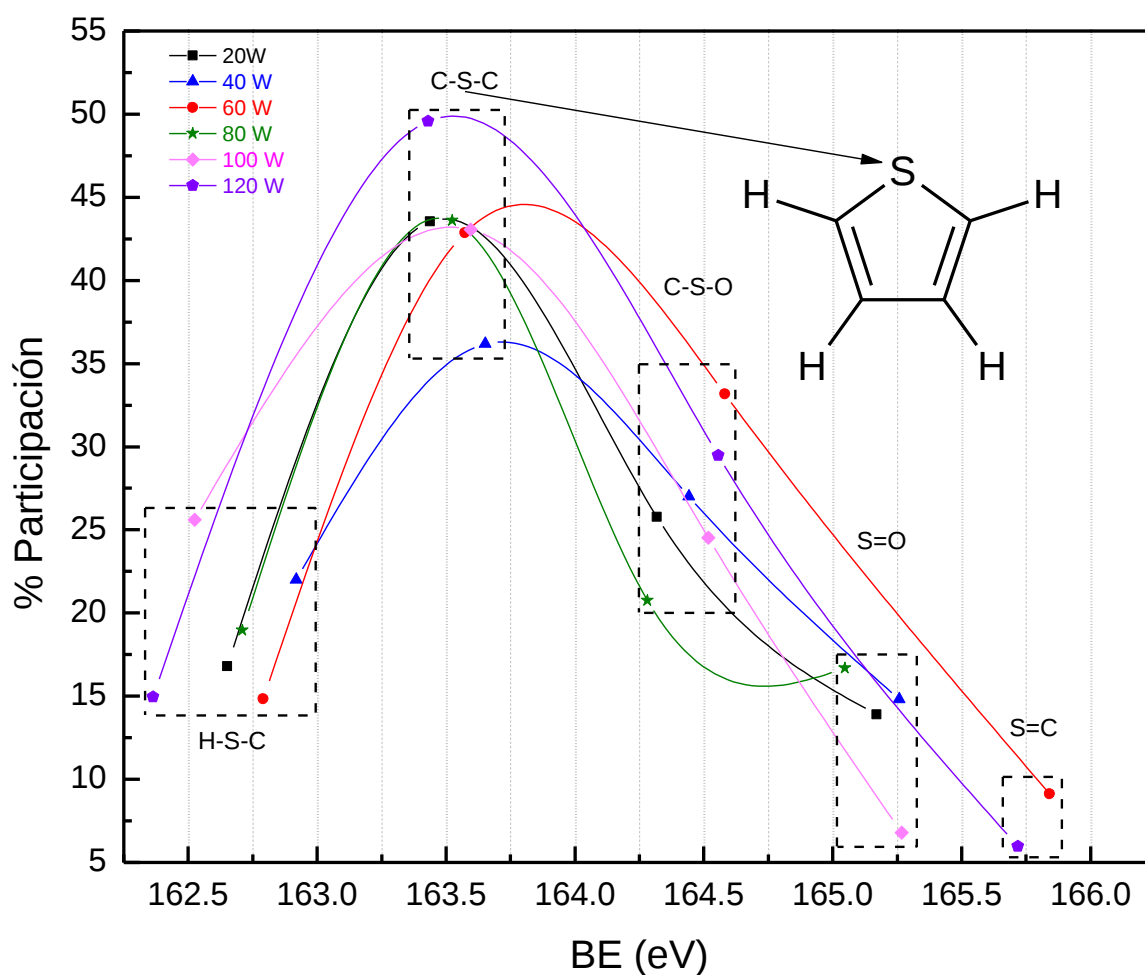


Figura 41. Distribución porcentual de los estados químicos de las curvas energéticas del orbital S2p de los compuestos TiOx-Th y reactivos TTIP-Th.

3.3.2.4. Estados químicos del Carbono (C1s)

En la Figura 42 se muestran los máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de C1s para todas las matrices TiOx-Th y ruta TTP-Th. Los espectros fueron deconvolucionados con 6 curvas y FWHM=1.0±0.1 eV. La asignación de los estados químicos más probables en superficie fue respecto a su Ef basada en las energías atómicas de enlace, estos valores permiten asignar una posición de estados químicos como función de su grado de oxidación. Los estados más hidrogenados y con mayor Ef fueron colocados con BE menores. Por otra parte, las energías menores y los estados más oxidados se asignaron a BE mayores. De los pares de estados químicos que se muestran en cada curva, el primero está asociado con los estados químicos de Th y el siguiente con TiOx.

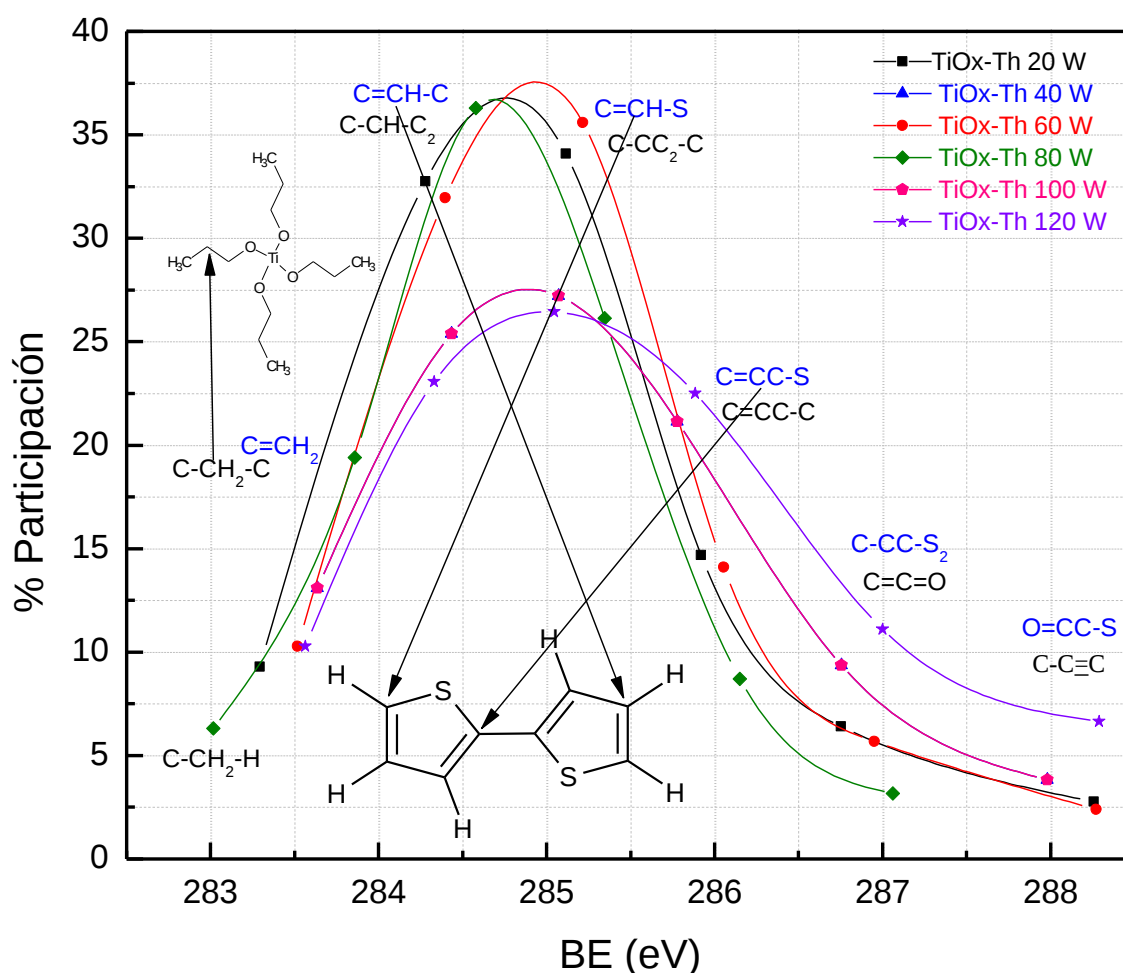


Figura 42. Estados químicos del TiOx-Th y los precursores TTP-Th, obtenidos en la distribución energética de los orbitales C1s en función de la potencia de síntesis.

Los estados químicos del C son combinaciones de ambos precursores C-CH-C₂, C-CC₂-C, C=CH-C y C=CH-S. Conforme aumenta la potencia de síntesis los estados químicos relacionados con los fragmentos de los reactivos iniciales disminuyen alrededor de 10% y los estados químicos que relacionan la unión de anillos de tiofeno, como se puede ver en las moléculas de Th, C=CC-S, aumentan hasta 10% a partir de 100 W. Esto sugiere la formación de estructuras de tiofeno a partir de 100 W, posiblemente la exposición constante de partículas aceleradas de plasmas de vapor de agua sobre los reactivos iniciales, provoca un incremento en la deshidrogenación y en la formación de estados químicos relacionados con la unión de anillos. Los remanentes de los anillos de tiofeno C-CC-S₂ y C=CC-S [95] y estados más oxidados de la fracción orgánica de TTP C=CC-C, C=C=O y C-C≡C se reducen a potencias más bajas.

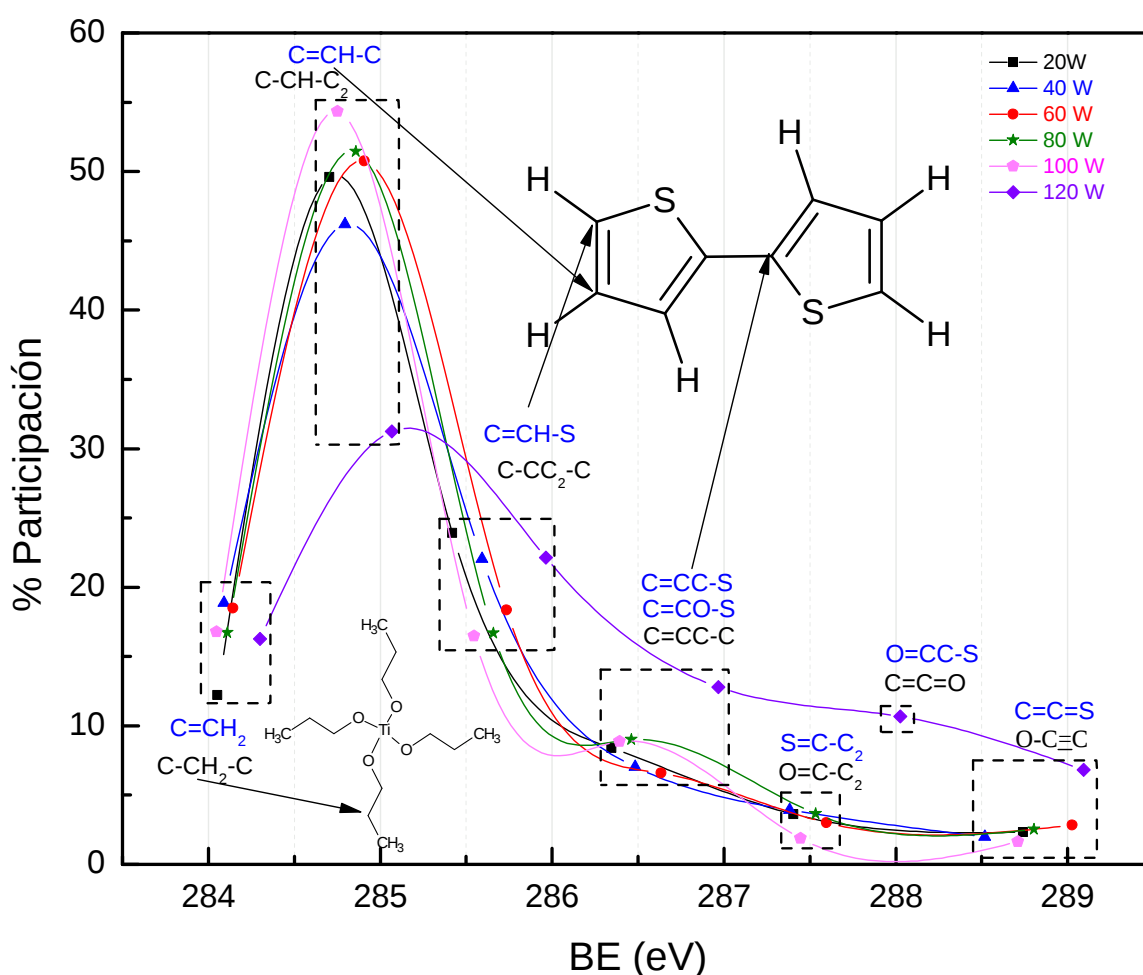


Figura 43. Participación de estados químicos en TiOx-Th y precursores TTIP-Th, obtenidos en la distribución energética de los orbitales C1s, en función de la potencia de síntesis.

La asignación de estados químicos y máximos energéticos de las curvas deconvolucionadas de los espectros de C1s para las matrices TiOx-Th y ruta TTIP-Th, los cuales contienen 6 curvas y FWHM=1.0±0.1 eV se observan en la Figura 43. La tendencia general de los estados químicos para el C es similar con excepción de la curva que corresponde a 120 W, en la cual se observa un incremento en el porcentaje correspondiente a estados más oxidados. Posiblemente estos cambios se deban al aumento en la energía cinética de las partículas aceleradas del plasma que fraccionan los compuestos sintetizados, siendo una potencia de transición, debido al aumento de energía suministrada al sistema. C=CH-C y C-CH-C₂, son los estados con mayor área, de hasta 55% para 100 W, el primer estado químico corresponde a la presencia de tiofeno y el segundo a los remantes de la fracción orgánica del reactivo TTIP. Los estados químicos que relacionan la unión de anillos de tiofeno C=CC-S disminuyen alrededor de 30%. Los estados químicos más oxidados están relacionados con anillos de tiofeno O=CC-S, S=C-C₂ y C=C=S, así como fracciones oxidadas de TTIP, con una presencia menor a 10% en los compuestos finales.

3.4. Análisis de estructuras híbridas de C, Ti, O, N y S

A continuación se presenta un análisis estructural relacionado con los estados químicos de cada elemento así como la unión de átomos de C (carbonización), H (hidrogenación), N (nitrogenación), O (oxigenación), Ti (titanización) y S (sulfurización) referente al átomo principal de estudio. El punto t=0, corresponde a los precursores antes de reaccionar. Debido a que se partió de una relación másica 1:1, la relación molar fue de 81.13% para Py y de 18.86% para el precursor de óxido de titanio. Para explicar el procedimiento general de cálculo, se puede tomar como ejemplo al C, considerando la carbonización que consiste en la suma de todos los carbonos unidos al C, considerando 4 posibilidades de enlace. Por lo tanto, cada unión C-C se cuantifica como 0.25, la unión puede provenir de enlaces sencillos C-C (0.25), dobles C=C (0.5) o triples C≡C (0.75). Los estados químicos relacionados pueden estar referidos al Py o al precursor de óxido de titanio. De la misma manera se podrán contabilizar los átomos de H, N o S, de acuerdo al análisis de unión al átomo central de C en el estado químico.

En la Figura 44 se presentan 4 gráficas que corresponden al C, N, O y Ti, así como sus respectivos análisis de unión y porcentaje de participación como función del tiempo de síntesis para las matrices TiOx-Py. En el caso de la Figura 44 a), la carbonización aumenta conforme la hidrogenación disminuye, con excepción de la síntesis a 180 min. La máxima carbonización y mínima hidrogenación se presenta a 240 min. En el caso de la nitrogenación, ésta aumenta con la reducción de la carbonización, que probablemente está relacionada con la unión de anillos de Py por carbonos, la asociación de anillos por el átomo de N se presenta con el aumento de la nitrogenación. En la Figura 44 b) se observa un incremento en la nitrogenación, así como una disminución de la hidrogenación en las estructuras conforme aumenta el

tiempo de síntesis, lo que puede tener una relación con la unión repetida de anillos por el átomo de N. Por lo tanto, la formación de compuestos de Py puede presentarse como una unión por átomos de C y N en el anillo, que se presenta mayormente en la carbonización. Por otro lado, el oxígeno de la Figura 44 c), en su gran mayoría está relacionado con el Ti, entre 60 y 75%. Las variaciones de titanización, posiblemente se deban al aumento de la carbonización en estructuras de Py en los compuestos finales. Este fenómeno se presenta en el Ti de la Figura 44 d), en el cual la oxigenación está relacionada con las estructuras de Ti. Los carburos de Ti se pueden observar en 180 min, su presencia podría estar relacionada con cadenas cortas alifáticas de remanentes de C en la fracción del precursor de TiO, o por la unión de los anillos de Py.

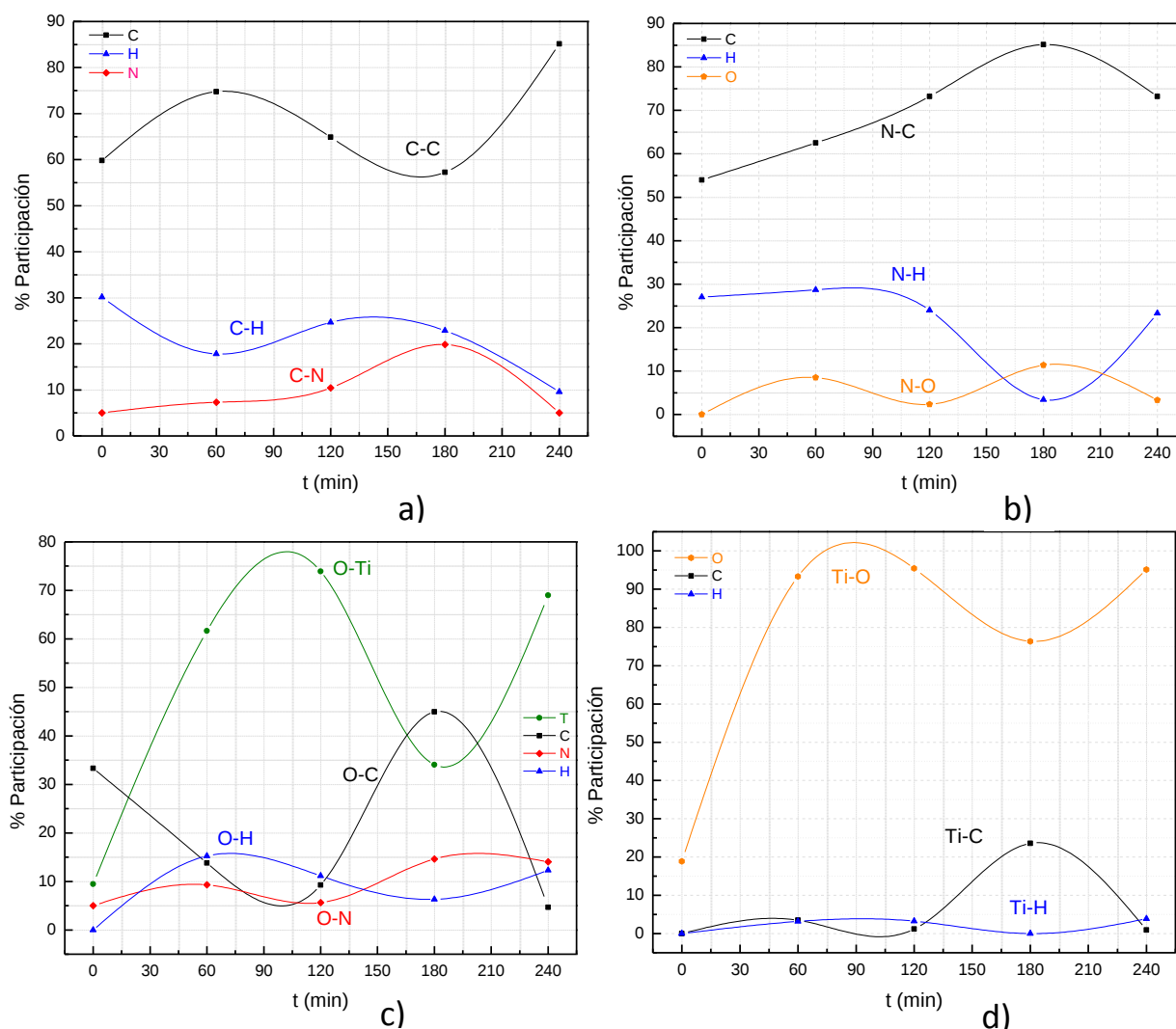


Figura 44. Análisis estructural de unión y porcentaje de participación como función del tiempo de síntesis correspondientes a) C, b) N, c) O y d) Ti en TiOx-Py.

De igual manera se analizaron los compuestos de TiOx-Th (Figura 45), en los cuales se encontró que la tendencia general de la carbonización tiene un aumento conforme incrementa la potencia de síntesis, de manera contraria pasa con la hidrogenación (Figura 45 a). El máximo aumento en la carbonización se encontró para la síntesis a 120 W de 75% aproximadamente, cabe mencionar que este cambio puede estar vinculado con la unión de anillos de Th en las estructuras organometálicas, debido a la deshidrogenación por colisión de partículas en los plasmas de vapor de agua. En el caso del S (Figura 45 b), la carbonización tiene una variación de entre 50 y 80%, y su disminución puede estar relacionada con la oxigenación de anillos de Th. Este cambio probablemente se debe a las reacciones químicas que se pueden presentar entre los compuestos de Th y las estructuras de óxido de titanio.

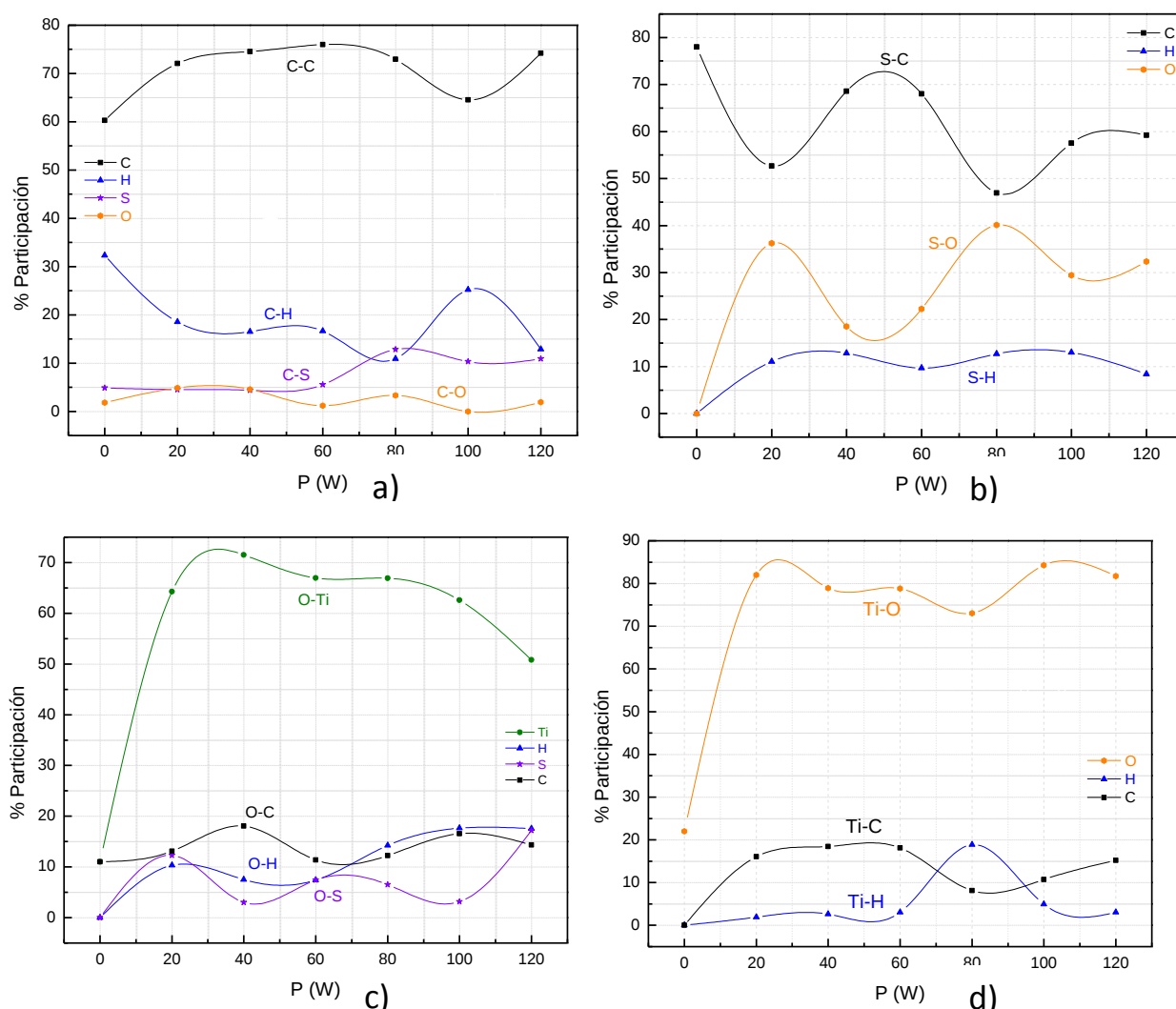


Figura 45. Análisis estructural de unión y porcentaje de participación como función de la potencia de síntesis correspondientes a) C, b) S, c) O y d) Ti en TiOx-Th.

En la Figura 45 c) la titanización disminuyó conforme aumentó la potencia de síntesis y la mínima titanización que se relaciona con la formación de estructuras de óxido de titanio, fue para 120 W. Posiblemente el aumento de la carbonización está relacionada con la disminución de las estructuras de TiO_x . Por otra parte, la presencia de fracciones inorgánicas de Ti-O en la oxigenación permaneció relativamente constante, entre 80 y 85%, por lo tanto este estudio podría asociarse con el porcentaje de conversión de óxido de titanio en los compuestos finales a partir del precursor usado (Figura 45 d)). El análisis general de la unión atómica de las estructuras organometálicas refleja que la carbonización tiene un aumento para ambas matrices ($\text{TiO}_x\text{-Py}$ y $\text{TiO}_x\text{-Th}$), que puede corresponder a la formación de cadenas de Py o Th con la fracción orgánica de los precursores, por la intensa deshidrogenación de anillos durante la síntesis. Sin embargo, este efecto presenta una tendencia relativamente constante en las matrices obtenidas por la variación de la potencia de síntesis. Por otro lado, la conversión de TiO_x a partir del precursor puede estar ligada al porcentaje de oxigenación en el análisis de Ti.

De acuerdo a los resultados obtenidos y discutidos anteriormente, se puede relacionar el cambio en el porcentaje de carbonización con la formación de partículas como una función del tiempo para las matrices $\text{TiO}_x\text{-Py}$. Por otra parte, la disminución del diámetro promedio de partícula puede corresponder de igual manera al cambio en el porcentaje de carbonización como función de la potencia de síntesis en los compuestos de $\text{TiO}_x\text{-Th}$.

La mayor absorción electromagnética, la cual está ligada a la presencia de partículas y a su diámetro promedio sobre la superficie del material, puede estar vinculada de igual manera con la morfología y porcentaje de carbonización en las matrices híbridas de $\text{TiO}_x\text{-Py}$ y $\text{TiO}_x\text{-Th}$. La formación de estructuras de óxido de titanio en compuestos híbridos está ligada principalmente a la oxigenación y titanización. La formación de estructuras de carbono y de óxido de titanio, así como el aumento en los porcentajes de carbonización y oxigenación, están relacionados con la deshidrogenación de los precursores de óxido de titanio como de los anillos de Py y Th promoviendo la formación de estructuras híbridas.

3.5. Cristalinidad de $\text{TiO}_x\text{-Py}$

En la Figura 46 a y b) se muestran los espectros de difracción de rayos X de los compuestos organometálicos de $\text{TiO}_x\text{-Py}$ en el intervalo 2θ entre 10° y 90° , considerando una tendencia similar en matrices de $\text{TiO}_x\text{-Th}$. En todos los casos se observa gran dispersión de los datos con centroide principal en aproximadamente 30° . Los difractogramas fueron deconvolucionados en tres curvas gaussianas internas en el intervalo de 10° a 50° con el propósito de conocer la tendencia global de la difracción sobre las

estructuras de las matrices organometálicas y relacionar a algún tipo de ordenamiento debido a la suma de múltiples difracciones individuales de alguna fase conocida de óxido de titanio (TiO_x).

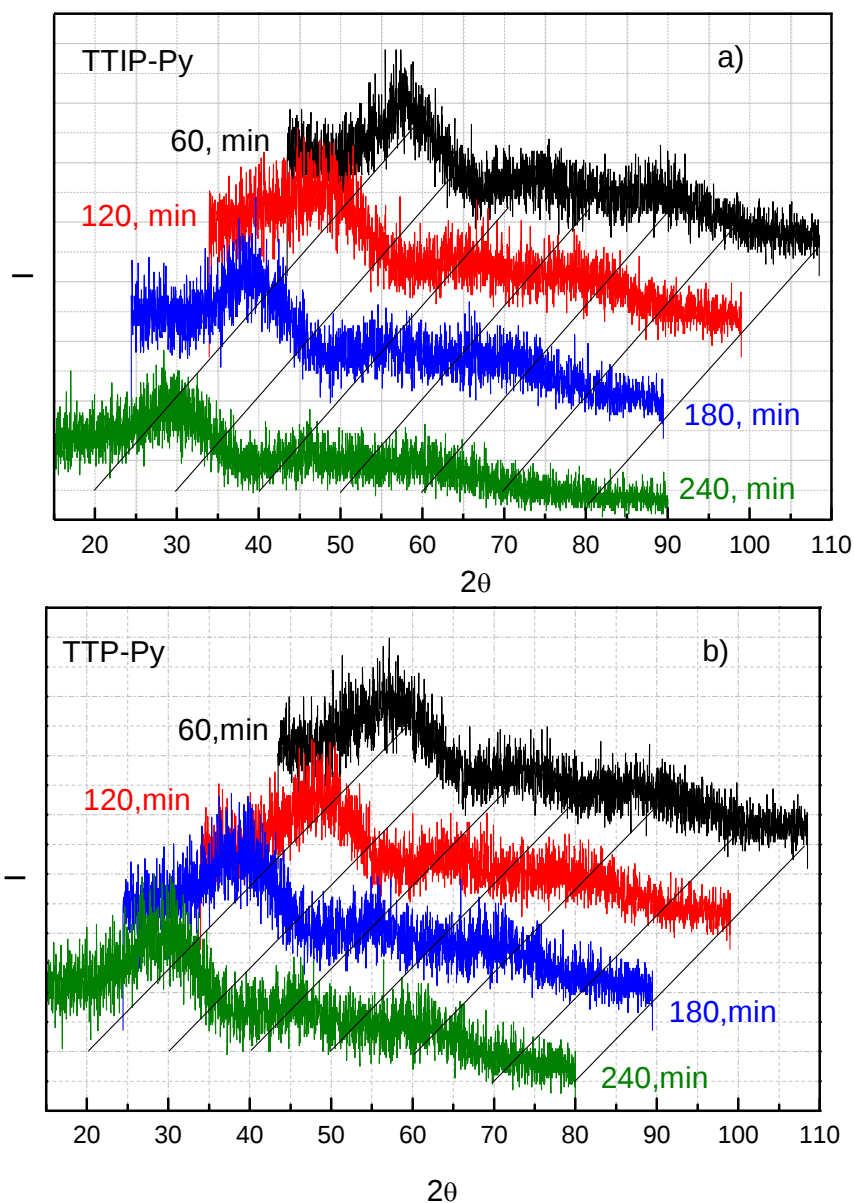


Figura 46. Difractogramas de rayos X de los compuestos de TiO_x -Py e iniciadores. a) TTIP-Py y b) TTP-Py.

El resultado de las deconvoluciones muestra tres curvas interiores para cada espectro, los centroides principales se muestran en la Figura 47. La amplitud de cada curva es muy grande, lo que sugiere muchos ordenamientos en planos que apuntan en diferentes direcciones en el intervalo de 10° a 50° . La mayoría de los máximos de las curvas oscilan entre 27.9° y 30° , lo que sugiere que una fracción de óxido de titanio

tiene tendencia a formar estructuras en fase rutilo, por la cercanía con uno de sus ángulos de difracción en 27.5° . En TTIP ese ángulo se reduce a tiempos mayores a 180 min de reacción. No se tienen planos dominantes de difracción debido a que las estructuras difractan el haz incidente en un amplio intervalo de ángulos por la formación de óxidos de titanio con fracciones orgánicas para formar estructuras organometálicas de TiOx-Py.

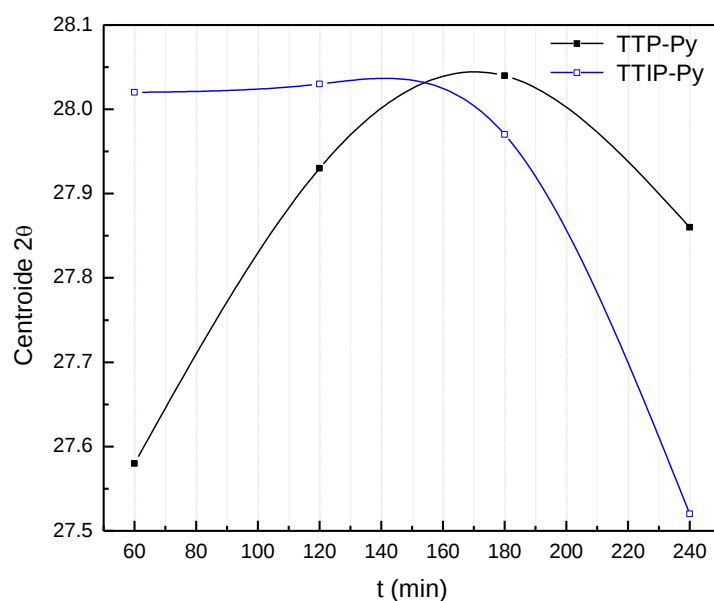


Figura 47. Centroides principales 2θ de los difractogramas deconvolucionados de la Figura 46.

El ordenamiento de corto alcance es una característica de los materiales amorfos, el cual tiene traslapes de múltiples ordenamientos. Por lo tanto, estos espectros pueden estar relacionados con la morfología del material como resultado del reacomodo y formación de estructuras variadas. Los tamaños de cristalita para los compuestos de TiOx-Py se presentan en la Figura 48 y varían de 3 a 14 Å con tendencia similar al ángulo de difracción donde se reduce el tamaño a partir de 180 min de reacción.

Este comportamiento puede estar relacionado con la naturaleza de los reactivos, que forman lentamente las estructuras de óxido de titanio y compuestos de Py por separado y conforme aumenta el tiempo de síntesis, a partir de 180 min, se incrementa la restructuración y la formación de matrices más complejas de TiOx-Py, así como diferentes ordenamientos en el material que permiten formar cristalitas de menor tamaño.

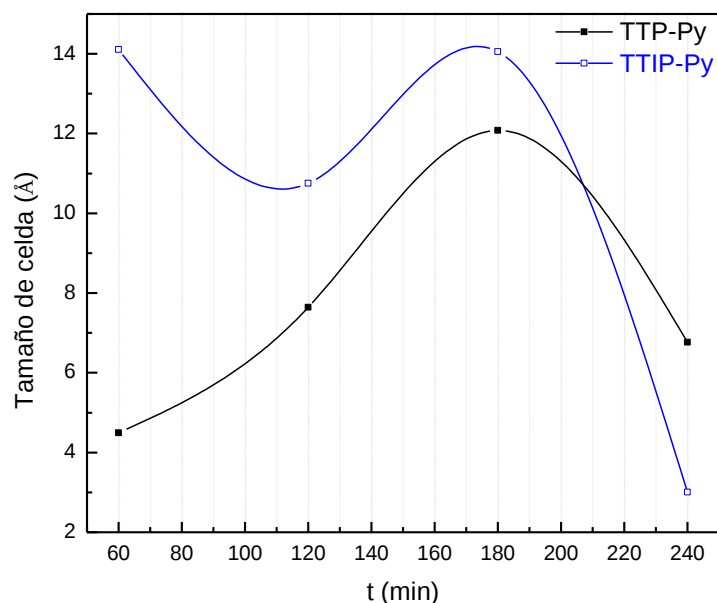


Figura 48. Tamaños de cristalita de los compuestos organometálicos TiOx-Py.

3.6. Absorción electromagnética y energía de activación

3.6.1. Absorción electromagnética y energía de activación de TiOx-Py

La absorción electromagnética en las regiones UV-Vis de los compuestos cerámico poliméricos de TiOx-Py en el intervalo de 200 a 850 nm se pueden observar en la Figura 49 a y b). Se pueden identificar dos zonas representativas de absorción, entre 200 y 350 nm y entre 350 y 850 nm aproximadamente. La sensibilidad electromagnética para este tipo de compuestos se presenta mayormente en la región de UV cercano como producto de la absorción fotónica de los óxidos de titanio y Py. La segunda etapa de absorción desciende lentamente hasta alrededor de 800 nm como resultado de la formación de estructuras más complejas entre TiOx [96] y Py [97], de esta manera los compuestos organometálicos de TiOx-Py presentan características de absorción electromagnética en mayor intervalo de longitud de onda que la que tienen por si solos. En términos generales, las rutas de síntesis que presentaron ligeramente menor sensibilidad electromagnética fueron con TTIP. Sin embargo, la mayor absorción se encontró con TTP-Py y 60 min de reacción y TTIP-Py a 240 min.

Los fenómenos de absorción electromagnética en superficie podrían estar relacionados con la morfología de partículas o películas, por la dispersión de luz que se puede presentar en presencia de partículas, o en caso contrario la reflexión de energía en superficies menos rugosas como en las películas. Las regiones de cambio así como el cálculo de sus respectivas energías de activación electrónica (E_a), se pueden ver en la Figura 49 a), la cual muestra los intervalos de absorbancia como función del recíproco de la temperatura electrónica. Para cada curva de la Figura 49 b), E_a se calculó con una ecuación combinada de Boltzmann

y Arrhenius, basada en el modelo diferencial de la ecuación (13). Los valores cálculos de E_a en cada zona y ruta de síntesis como función del tiempo de reacción, se observa en la Tabla 2.

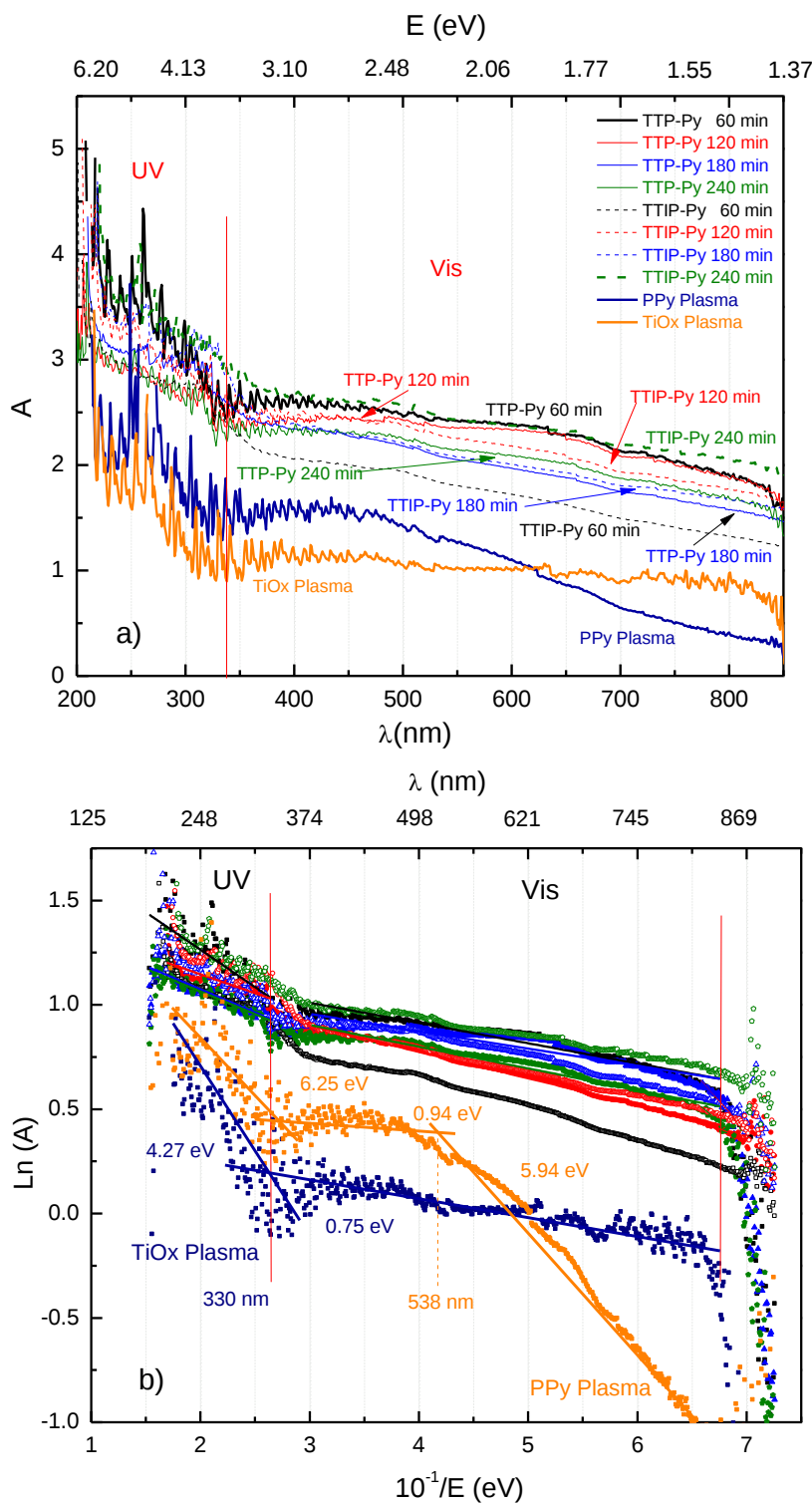


Figura 49. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Py, b) $\ln(A)$ como función del recíproco de la temperatura electrónica, para el cálculo de E_a de TiOx-Py.

Tabla 2. E_a (eV) para las dos zonas de absorción UV-Vis como función del tiempo de síntesis con precursores TTP-Py y TTIP-Py respectivamente.

Tiempo de reacción (min)	TTP-Py E_a (eV)	
	UV (250-350 nm)	Vis (350-850 nm)
60	3.58	0.73
120	2.27	0.47
180	1.82	1.29
240	1.99	0.84

Tiempo de reacción (min)	TTIP-Py E_a (eV)	
	UV (250-350 nm)	Vis (350-850 nm)
60	3.10	2.05
120	2.57	1.02
180	2.13	1.20
240	2.91	0.77

3.6.2. Absorción electromagnética y energía de activación de TiOx-Th

La absorción electromagnética en el intervalo de 270 a 850 nm de las regiones UV-Vis de los compuestos organometálicos TiOx-Th y reactivos TTP-Th se pueden observar en la Figura 50 a). Se identifican dos zonas representativas de absorción, 270-350 nm y 350-850 nm, aproximadamente. La sensibilidad electromagnética para este tipo de compuestos se presenta mayormente en la región UV cercana. La segunda etapa de absorción desciende lentamente hasta alrededor de 850 nm como resultado de la formación de estructuras más complejas entre TiOx y Th. Los compuestos pueden absorber energía electromagnética por haces más intensos y con menor longitud de onda.

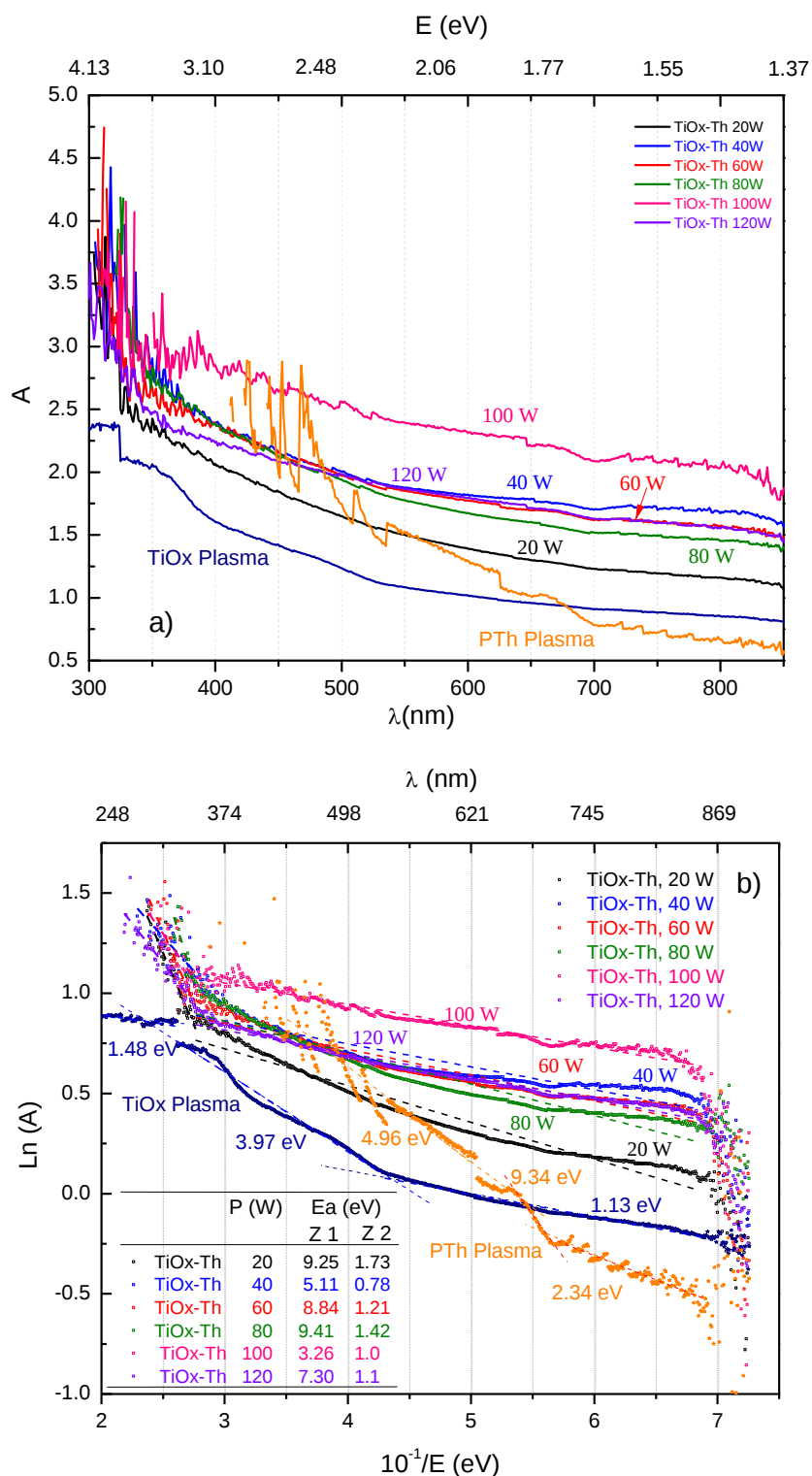


Figura 50. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Th, b) $\ln(A)$ como función del recíproco de la temperatura electrónica, para el cálculo de E_a de TiOx-Th.

Las dos regiones presentan un comportamiento de absorción similar, se calculó la energía de activación relacionada con el proceso de absorción electromagnética para cada zona por medio de la ecuación (13) linealizada de Arrhenius. La Figura 50 b) presenta la absorción electromagnética en función de la ecuación de Arrhenius y las energías de activación calculadas. La energía de activación mostró un cambio significativo en el proceso de absorción electromagnética de las regiones UV-Vis de 3.26 hasta 9.41 eV, posiblemente, derivado de los diferentes mecanismos de activación electrónica en el sistema.

La absorción electromagnética en el intervalo de 200 a 850 nm de las regiones UV-Vis de las matrices híbridas TiOx-Th y precursores TTIP-Th se pueden observar en la Figura 51 a). En donde se identifican dos zonas representativas de absorción, 200-350 nm y 350-850 nm, aproximadamente. La mayor sensibilidad electromagnética se presentó mayormente en la región del UV cercano [98] posiblemente por el efecto de los compuestos de óxido de titanio en las matrices híbridas. La segunda etapa de absorción desciende gradualmente hasta alrededor de 500 nm y posteriormente la absorción se mantiene constante hasta 850 nm, con una mayor absorción entre 350 y 450 nm para la síntesis a 100 W. El resultado combinado de los óxidos de titanio y politiofeno en los compuestos híbridos de TiOx-Th provoca un efecto de mayor absorción y un descenso gradual hasta 850 nm.

Las dos regiones presentaron un comportamiento de absorción similar así que se calculó la energía de activación relacionada con el proceso de absorción electromagnética para cada zona, para TiOx y PTh por medio de la ecuación (13) linealizada de Arrhenius. La Figura 51 b) presenta la absorción electromagnética en función de la ecuación de Arrhenius y las energías de activación calculadas. Los datos de energía de activación mostraron un cambio significativo en el proceso de absorción electromagnética de las regiones UV principalmente de hasta 7.63 eV, incluso mayor que en el TiOx sintetizado por plasma. Para la región visible los valores de E_a oscilaron entre 1.1 eV y 1.63 eV.

Es muy probable que las estructuras de tiofeno provoquen en las matrices de TiOx-Th una mayor absorción entre 350 y 500 nm y el efecto de los óxidos de titanio promuevan la absorción con decrecimiento gradual hasta 800 nm aproximadamente, requiriendo menor energía de activación para mantener la absorción electromagnética en un mayor intervalo de longitud de onda, debido al efecto combinado de ambos precursores, que el que se puede lograr individualmente.

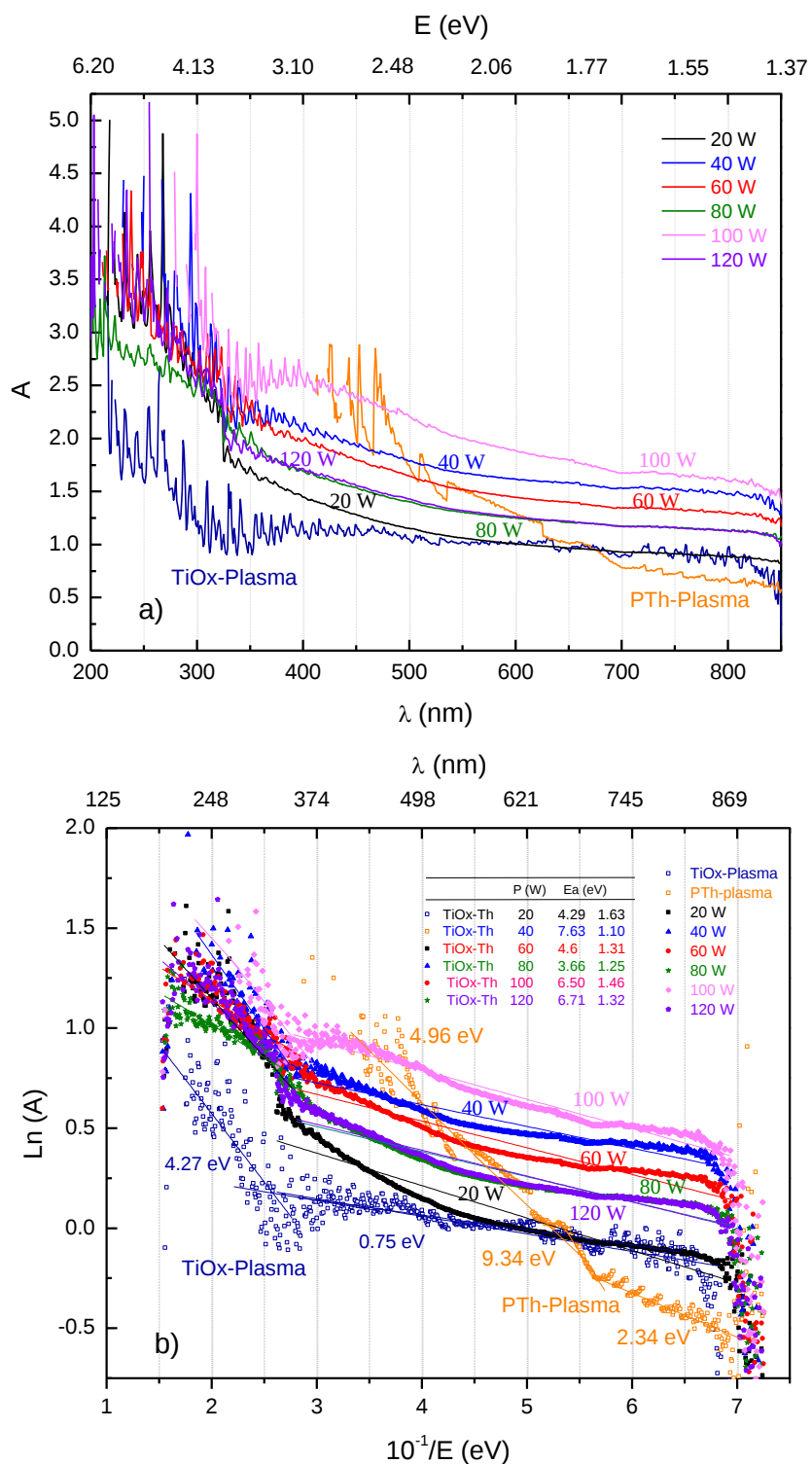


Figura 51. a) Absorción electromagnética en la región UV-Visible de TiOx-Th, b) Ln (A) como función del recíproco de la temperatura electrónica, para el cálculo de la Ea de TiOx-Th.

3.7. Conductividad eléctrica y energía de activación

3.7.1. Conductividad eléctrica y energía de activación de TiOx-Py

Las gráficas de las Figuras 52 y 53 muestran la conductividad eléctrica de TiOx-Py como función de la temperatura, durante etapas de calentamiento (20° a 100°C) y enfriamiento (100° a 25 °C). Los valores están relacionados con el comportamiento típico de los semiconductores de aumentar su conductividad eléctrica con incrementos en la temperatura. Por otro lado, el contenido de humedad en el material influye en su conductividad, por lo que para encontrar la conductividad intrínseca se tiene que calentar el material para reducir las influencias ambientales externas. La combinación de partículas sobre películas sólidas también puede tener influencia en la conductividad eléctrica, ya que la resistencia de contacto entre partículas y películas reduce la transferencia de cargas en superficie.

En la etapa de calentamiento, la mayor conductividad eléctrica y formación de partículas esféricas, fue con reactivos TTIP-Py de 240 min y TTP-Py de 180 min, 10^{-6} S/m. La humedad en esta etapa se reduce conforme se incrementa la temperatura. Por el lado contrario, la menor conductividad eléctrica se obtuvo con TTP-Py de 60 min de reacción en 10^{-10} S/m. El aumento de conductividad promedio de las matrices fue de 1 a 2 órdenes de magnitud.

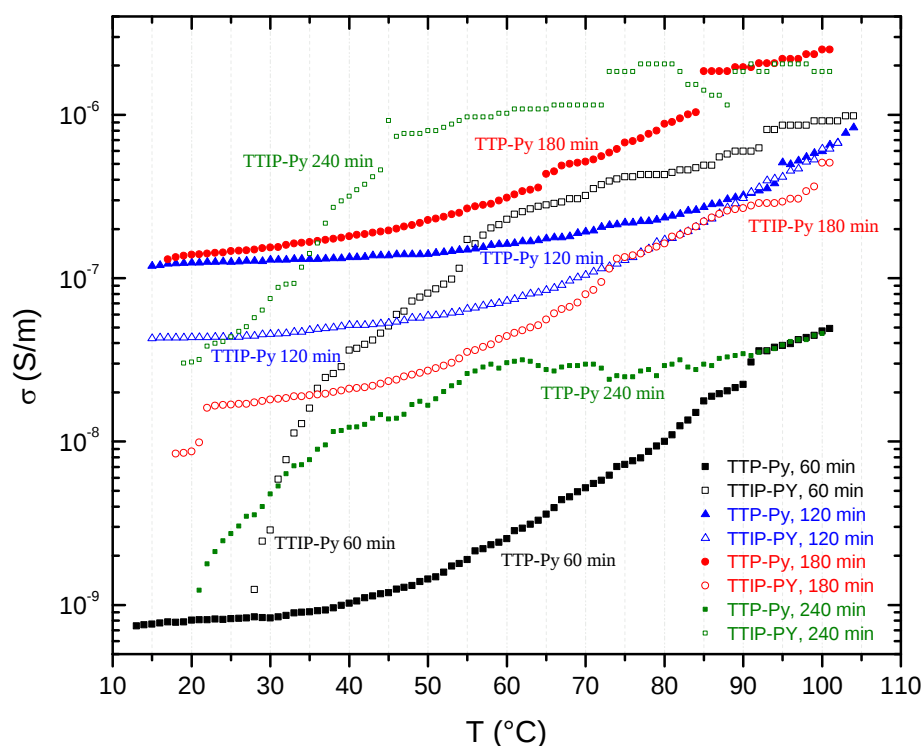


Figura 52. Conductividad eléctrica durante la etapa de 20° a 100°C, para TiOx-Py. Los símbolos sólidos son para el calentamiento y los huecos para el enfriamiento.

Durante la etapa de enfriamiento se pueden estudiar los mecanismos de transferencia de cargas eléctricas del material, que se pueden distinguir en la Figura 53, por los cambios de la pendiente de la conductividad, se pueden observar varios puntos de inflexión conforme reduce la temperatura. Los máximos valores de energía de activación se encontraron entre 1.23 y 1.37 eV y corresponden a iniciadores TTIP-Py 60 min y TTP-Py 240 min, respectivamente.

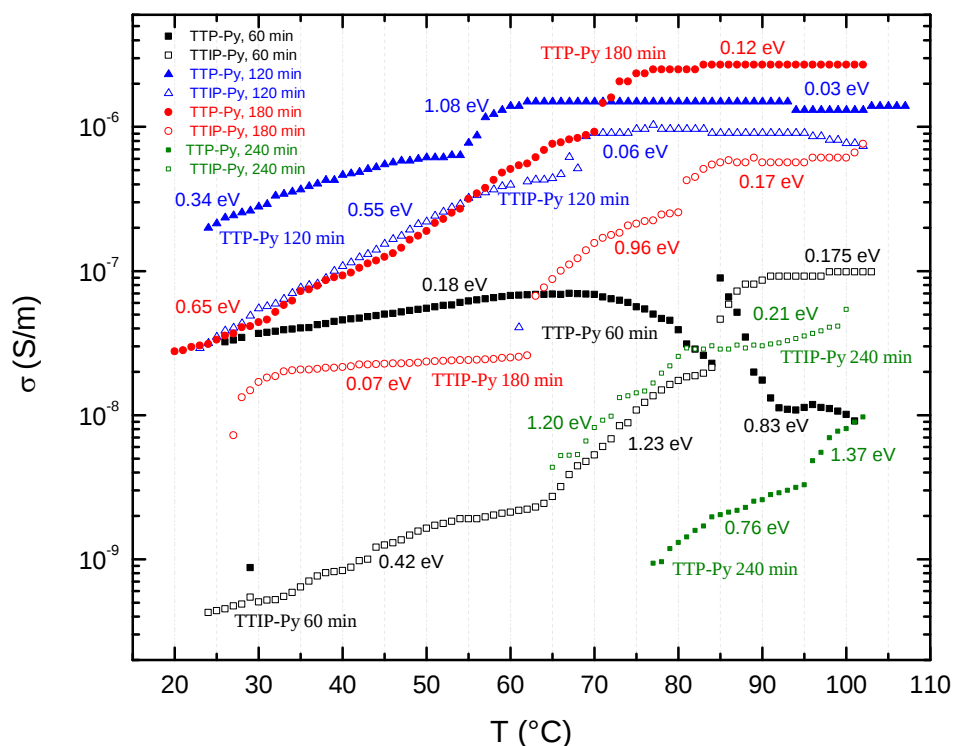


Figura 53. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C), para TiOx-Py. Los símbolos sólidos son el calentamiento y los huecos para el enfriamiento.

La energía de activación como función de la absorción electromagnética UV-Vis y la obtenida en función de la temperatura se pueden observar en la Tabla 3. Los datos de la energía de activación calculados por absorción UV-Vis mostraron un cambio de hasta 1.5 órdenes de magnitud aproximadamente, respecto a los obtenidos por calentamiento, derivado de los diferentes mecanismos de activación electrónica en el sistema, con un ligero incremento respecto al tiempo de reacción.

Sin embargo, mediante las etapas de calentamiento y enfriamiento, debido a los diversos mecanismos de absorción de energía térmica, los valores de E_a se mantuvieron entre 0.29 y 1.06 eV para ambas rutas de síntesis. Los valores de E_a menores se observaron con precursores TTIP-Py.

Tabla 3. Comparación de los promedios de E_a (eV) por UV-Vis y por temperatura durante las etapas de calentamiento y enfriamiento como función del tiempo de síntesis con precursores TTP-Py y TTIP-Py respectivamente.

Tiempo de reacción (min)	TTP-Py Ea (eV)		
	Absorción UV-Vis	Etapas de calentamiento	Etapas de enfriamiento
60	2.41	0.605	0.505
120	1.80	0.391	0.71
180	2.08	0.290	0.385
240	1.93	0.417	1.065
	TTIP-Py Ea (eV)		
	Absorción UV-Vis	Etapas de calentamiento	Etapas de enfriamiento
60	2.24	0.996	
120	1.82	0.397	0.305
180	2.16	0.478	0.515
240	1.55	0.264	0.705

3.7.2. Conductividad eléctrica y energía de activación de $\text{TiO}_x\text{-Th}$

Las gráficas de las Figuras 54 y 56 muestran la conductividad eléctrica como función de la temperatura de las matrices $\text{TiO}_x\text{-Th}$ y precursores TTP-Th, así como TTIP-Th en las Figuras 55 y 57 durante las etapas de calentamiento (10° a 100°C) y enfriamiento (100° a 20°C).

La conductividad eléctrica durante el calentamiento aumenta cuando incrementa la temperatura. El contenido de humedad en el material influye en su conductividad eléctrica, por lo tanto, la conductividad intrínseca del material se obtiene al reducir las influencias ambientales externas. Debido a que el material es particulado, la conductividad eléctrica está influenciada por la resistencia de contacto entre partículas. Durante la etapa de calentamiento, el valor máximo de conductividad eléctrica en la ruta TTP-Th de la Figura 54 se obtuvo a partir de 40 W de potencia y fue de 10^{-7} S/m.

Sin embargo, a esta potencia de síntesis el incremento de conductividad eléctrica es exponencial en el intervalo de 30° a 60°C. La humedad en los compuestos sintetizados disminuye conforme aumenta la temperatura. La menor conductividad eléctrica de 10^{-10} S/m se obtuvo a 20 W. La diferencia máxima de conductividad eléctrica entre la síntesis de 20 W y 120 W fue de aproximadamente 2 órdenes de magnitud.

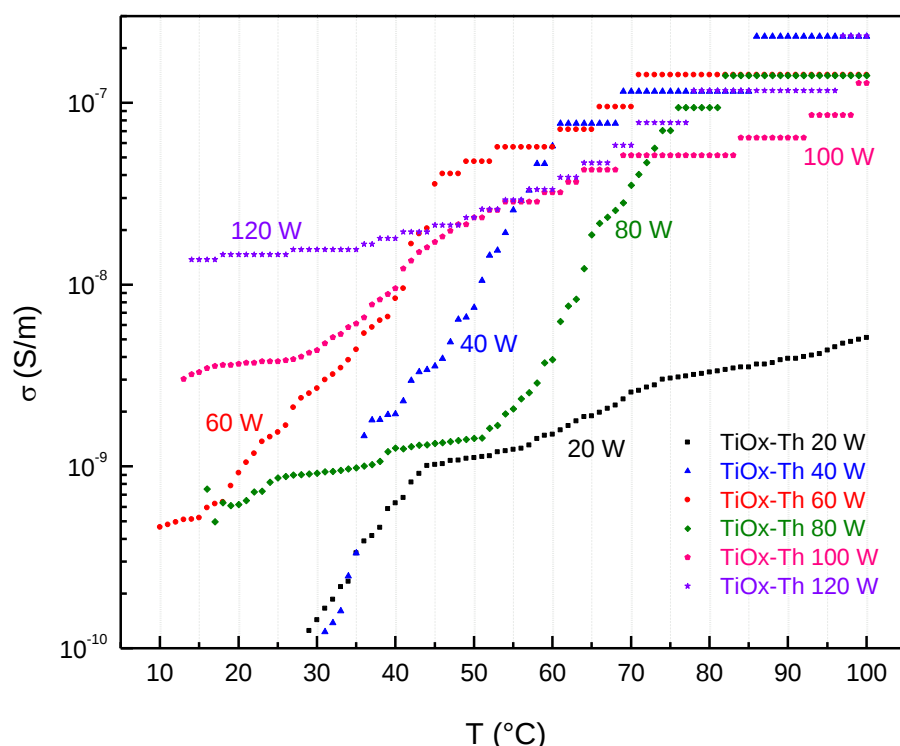


Figura 54. Conductividad eléctrica durante la etapa de 10° a 100°C, para compuestos TiOx-Th con precursores TTP-Th.

Para la ruta TTIP-Th de la Figura 55, los mayores valores de conductividad fueron ligeramente superiores de 10^{-6} S/m, para las síntesis de 20 W y 120 W. Los menores valores de conductividad eléctrica durante esta etapa se encontraron en 60 W y 10^{-9} S/m aproximadamente. El mayor incremento de conductividad eléctrica se presenta después de 85°C, posiblemente por una mayor fracción de humedad evaporada durante el calentamiento.

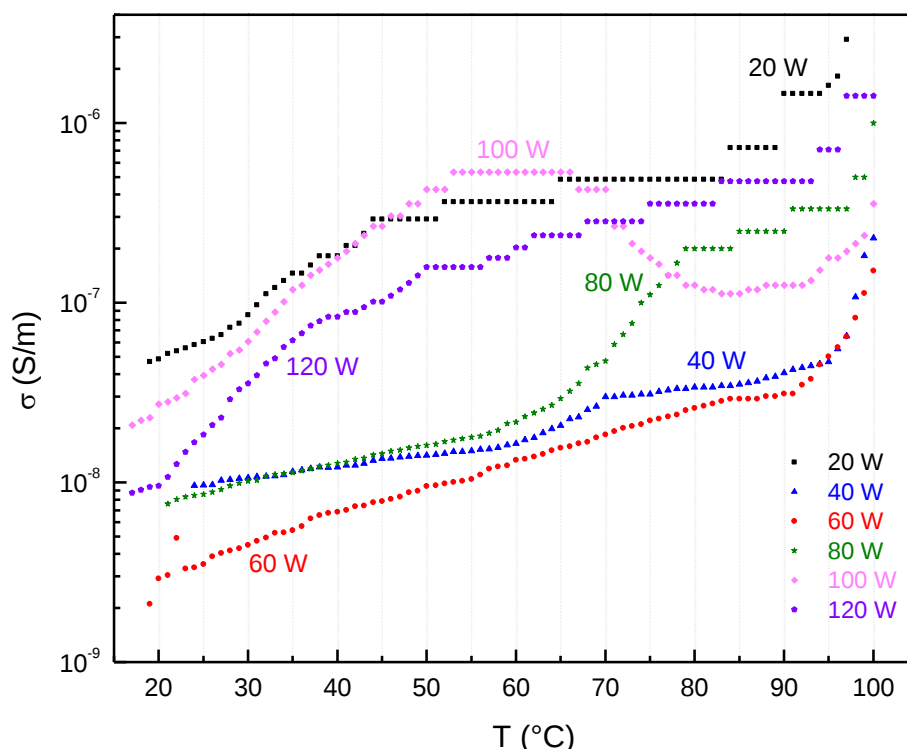


Figura 55. Conductividad eléctrica durante la etapa de 10° a 100°C, para compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th.

La Figura 56 muestra la conductividad eléctrica durante la etapa de enfriamiento y la energía de activación para cada cambio de pendiente durante esta etapa. Hay un punto de inflexión general de conductividad para estos materiales en alrededor de 55°C. Los máximos valores de energía de activación se encontraron entre 5.14 y 7.4 eV y corresponden a 120 y 60 W, respectivamente. Los valores más bajos de E_a se encontraron debajo de 2.04 eV a temperaturas mayores de 55°C, que es el punto de inflexión termo-eléctrico durante esta etapa.

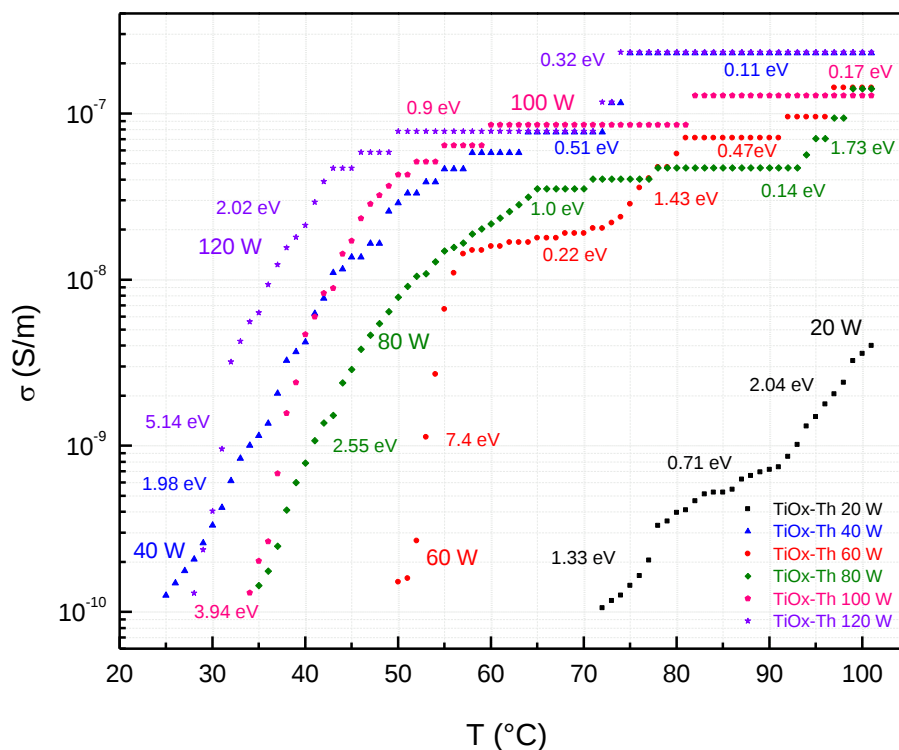


Figura 56. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para TiOx-Th y precursores TTP-Th.

En la Figura 57 se muestra la conductividad eléctrica durante la etapa de enfriamiento, así como la energía de activación para cada cambio de pendiente durante esta etapa. Se pueden distinguir dos puntos aproximados de inflexión general, los cuales se relacionan con el cambio de energía de activación. El primero se encuentra entre 75° y 80°C, el segundo entre 45° y 50°C, los valores más bajos de energía de activación de entre 0.23 y 0.86 eV se encontraron entre estos dos intervalos de temperatura.

Los máximos valores de energía de activación 0.82 y 3 eV fueron a temperaturas menores de 45°C. Los datos de conductividad eléctrica entre la última etapa de enfriamiento (20-45°C) disminuyó cerca de dos órdenes de magnitud en comparación con los valores más altos. Las síntesis con los datos más altos de conductividad eléctrica durante la etapa de enfriamiento son 20, 60 y 80 W.

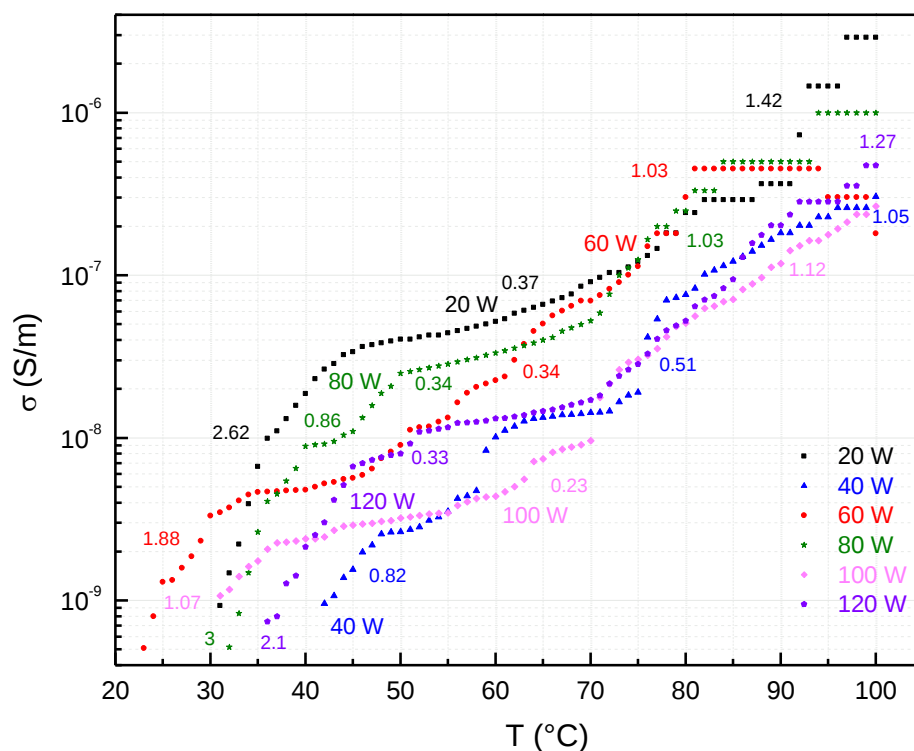


Figura 57. Conductividad eléctrica y energías de activación durante la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para TiOx-Th con precursores TTIP-Th.

3.7.3. Conductividad eléctrica de TiOx-Th con estimulación electromagnética (470 nm)

A continuación se muestran los datos de conductividad eléctrica para TiOx-Th durante la etapa de enfriamiento bajo estimulación electromagnética de 470 nm que es el máximo de longitud de onda de la irradiación solar (Figura 58). La conductividad eléctrica disminuye conforme decrece la temperatura de enfriamiento para todas las potencias de síntesis. Se puede observar un cambio de pendiente en la conductividad eléctrica entre 65 y 75°C, que puede corresponder a algún cambio relacionado con los mecanismos de transferencia de cargas durante la estimulación electromagnética. Los máximos valores de conductividad eléctrica con estimulación electromagnética se observan sobre 10^{-6} S/m y corresponde a la síntesis de 20 W, por otra parte, los menores valores de conductividad eléctrica fueron alrededor de 10^{-9} S/m para todas las síntesis.

Debido a que la conductividad eléctrica calculada es volumétrica y la estimulación electromagnética aplicada es superficial, el impacto en la conductividad eléctrica volumétrica puede ser pequeño inducido por la participación de estructuras foto-sensibles en la superficie. La comparación de conductividad eléctrica con y sin estimulación electromagnética se observa en la Figura 58. En la cual se puede apreciar un cambio de conductividad con estimulación electromagnética de hasta medio orden de magnitud.

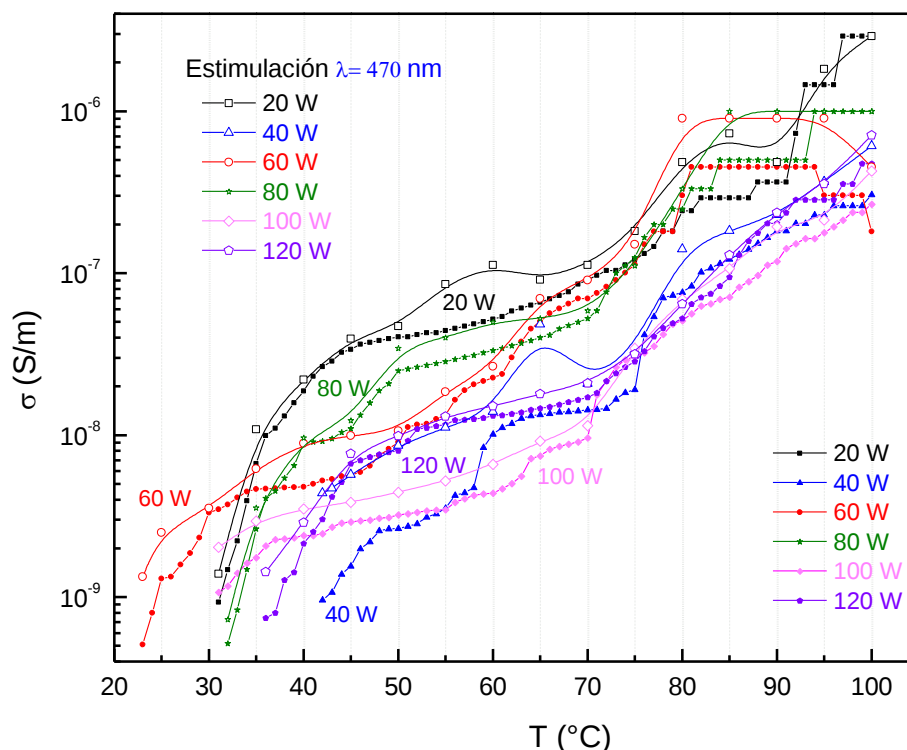


Figura 58. Conductividad eléctrica durante la estimulación electromagnética y en la etapa de enfriamiento (100°-20°C) para los compuestos TiOx-Th y precursores TTIP-Th. Los símbolos huecos corresponden a la conductividad eléctrica durante la estimulación electromagnética.

3.8. Comparación de energías de activación (E_a) en materiales fotosensibles

En la Tabla 4 se muestran los resultados de E_a de los materiales reportados en este trabajo, en la cual se observa que los menores valores de E_a corresponden a las matrices TiOx-Py y los precursores de TTP-Py (0.47-1.29 eV), relacionados posiblemente con la sensibilidad a los procesos de absorción electromagnética. Por otra parte, los compuestos con estructuras químicas más estables a dichos fenómenos son TiOx-Th y reactivos TTIP-Th.

Tabla 4. Energía de activación de la región visible (E_a) del proceso de absorción electromagnética de TiOx-Py y TiOx-Th, así como sus respectivos precursores.

Material	E_a (eV)	Material	E_a (eV)
TiOx-Py con Reactivos TTP-Py	0.47 - 1.29	TiOx-Th con Reactivos TTP-Th	0.78 - 1.73
TiOx-Py con Reactivos TTIP-Py	0.77 - 2.05	TiOx-Th con Reactivos TTIP-Th	1.1 - 1.63

Algunos compuestos fotosensibles usados para diversas aplicaciones fotoeléctricas o de fotoconducción y sus energías de activación, se pueden observar en la Tabla 5. Las matrices reportadas presentan energías de activación de entre 0.72 y 3.45 eV. Los valores más altos de E_a corresponden a matrices bicomponentes, principalmente cuando se incluye algún compuesto inorgánico. Los valores más bajos de E_a están relacionados con matrices más complejas, las cuales están enfocadas al uso de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de mayor sensibilidad. A diferencia de algunas matrices bicomponentes reportadas, las organometálicas estudiadas en este trabajo, tienen E_a en intervalos de entre 0.47 y 2.05 eV, con valores de hasta 1 eV menos en comparación con las matrices más complejas. Por su sensibilidad electromagnética en la región de UV-Vis, las matrices organometálicas de TiOx-Py y TiOx-Th pueden ser dirigidas para aplicaciones optoelectricas como fotocolectores solares en dispositivos fotoelectrónicos. Los compuestos TiOx-Th presentaron mayor sensibilidad y estabilidad de absorción en la región visible.

Tabla 5. Valores de energía de activación (E_a) del proceso de absorción electromagnética de compuestos fotosensibles relacionados con TiOx-Py y TiOx-Th.

Material	E_a (eV)	Aplicación
TiO₂ dopado con Co [99]	3.2 – 3.45	fluorescencia
PPy-Pt [100]	1.6	Dispositivos electrónicos
PPy-TiO₂ [101]	2.67 – 2.92	Material fotoconductor en la región visible
P3PUT poly(4-undecyl-2,20-bithiophene) [102]	0.72	Dispositivos optoelectrónicos
TiO₂/P3HT (dioxido de titanio/poli(3-hexyltiofeno) [103]	2.3 – 2.43	Material fotoconductor para Celdas solares
,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano (F4TCNQ) [104]	0.9	Material Semiconductor

CONCLUSIONES

Se sintetizaron matrices organometálicas de TiOx-Py y TiOx-Th para reunir en un solo material las propiedades químicas y opto-electrónicas de pirrol-óxido de titanio así como de tiofeno-óxido de titanio. Los compuestos formados por TTP-Py con tiempos de reacción de 60 a 180 min presentaron partículas esféricas que se aglomeraron al azar en la superficie de las películas sólidas. Sin embargo, conforme el tiempo de reacción se incrementó, se formaron menos partículas y más películas sólidas con tasa de crecimiento de 21.1 nm/min a 240 min. Un proceso inverso sucedió con TTIP. A tiempos de reacción menores de 180 min se formaron películas sólidas y las partículas en fase de nucleación surgieron a 240 min. Compuestos de TiOx-Th con rutas TTP-Th y TTIP-Th presentaron formación de partículas esféricas que se aglomeraron al azar en la superficie, su diámetro disminuyó entre 222 nm y 137 nm respectivamente para cada ruta, conforme aumentó la potencia de síntesis.

La estructura de los compuestos no mostró grandes diferencias con respecto al tiempo de síntesis, pero sí con respecto a los precursores, ya que se encontraron enlaces múltiples en todos los compuestos con TTIP y solo en algunos con TTP. La interacción de las partículas aceleradas de los plasmas de vapor de agua puede facilitar la ruptura de los enlaces O-C y C-H, dando lugar a la unión de compuestos de TiOx, Py y Th con crecimiento tridimensional que origina la formación de partículas y películas sólidas, preferentemente con los reactivos TTIP-Th. Todos los compuestos presentaron grupos C=C, Ti-O, C=O y C≡N a consecuencia de la deshidrogenación ocurrida durante la síntesis. Los estados químicos encontrados en superficie están relacionados en su mayoría con estructuras de anillos de tiofeno, pirrol y óxidos de titanio, considerando uniones organometálicas de óxido de titanio-tiofeno y óxido de titanio-pirrol. La carbonización de las matrices híbridas de TiOx-Py y TiOx-Th puede estar relacionada con la unión de anillos, así como la oxigenación con el porcentaje de conversión de las estructuras de TiOx a partir del precursor de partida.

El ordenamiento de las estructuras de TiOx para todos los casos sugiere la formación incipiente en fase rutilo, que se favorece con los reactivos TTP-Py a partir de 180 min. La absorción electromagnética UV-Vis presentó mayor afinidad con TTP-Py, 60 min y TTIP-Py, 240 min. La mayor sensibilidad de respuesta para TiOx-Th en ambas rutas fue de entre 200 y 350 nm. Sin embargo, los valores más bajos de energía de activación para este proceso se mantuvieron en el intervalo de la región visible. Los valores más altos de conductividad eléctrica en TiOx-Py fueron alrededor de 10^{-6} S/m y de aproximadamente 10^{-7} y 10^{-6} S/m, con precursores TTP-Th y TTIP-Th, respectivamente. Las matrices con mayor foto-sensibilidad fueron TiOx-Th, en las cuales se observó un cambio en la conductividad eléctrica volumétrica al aplicar estimulación electromagnética superficial de 470 nm.

FUENTES DE CONSULTA

-
- [1] Husains M., Ceccarelli R., Marchisio D. L., Fino D., Russo N., Geobaldo F. 2010. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO_2 nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 157: 45-51.
- [2] Piewnuan C., Wootthikanokkhan J., Ngaotrakanwivat P., Chiarakorn S., Meeyoo V. 2014. Preparation of $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O})$ /polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark, *Superlattices and Microstructures* 75: 105-117.
- [3] Zhang S., Ye L., and Hou J. 2016. Breaking the 10% efficiency barrier in organic photovoltaics: morphology and device optimization of Well-Known PBDTTT Polymers, *Advanced Energy Materials* 6: 1-20.
- [4] Lin S. H., Chen C. N., Juang R. S. 2009. Structure and thermal stability of toxic chromium (VI) species doped onto TiO_2 powders through heat treatment, *Journal Environmental Management* 90: 1950-1955.
- [5] Ani J. K., Savithri S., Surender G. D. 2005. Characteristics of titania nanoparticles synthesized through low temperature Aerosol Process, *Aerosol Air Quality Research* 5: 1-13.
- [6] Duraibabu D., Ganeshbabu T., Saravanan P., Ananda Kumar S. 2014. Development and characterization of novel organic-inorganic hybrid sol-gel films, *High Performance Polymers* 26(7): 725-733.
- [7] Wang G., Chen H., Zhang H., Yuan C., Lu Z., Wang G., Yang W. 1998. TiO_2 polypyrrole diodes prepared by electrochemical deposition of polypyrrole on microporous TiO_2 film, *Applied Surface Science* 135: 97-100.
- [8] Dziewonski P. M., Grzeszczuk M. 2010. Towards TiO_2 -conducting polymer hybrid materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 55: 3336-3347.
- [9] Yongye L., Zheng X., Jiangbin X., Szu-Ting T., Yue W., Gang L., Claire R., Luping Y. 2010. Solar cells with power conversion efficiency of 7.4%, *Synthesis Advanced Materials* 22: 135-138.
- [10] Rennie E. E., Holland D. M. P., Shaw D. A., Johnson C. A. F., Parker J. E. 2004. A study of the valence shell spectroscopic and thermodynamic properties of thiophene by photoabsorption and photoion spectroscopy, *Chemical Physics* 306: 295-308.
- [11] Marín T. A., Isaza F. J., Calderón J. A. 2009. Electrodeposition of polypyrrole/platinum films, *Portugaliae Electrochimica Acta* 27(3): 397-407.
- [12] Vu Q.-T., Pavlik M., Hebestreit N., Rammelt U., Plieth W., Pflieger J. 2005. Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: Structure and properties, *Reactive & Functional Polymers*, 65: 69-77.

- [13] Lopez O. G., Gomez L. Ma., Garcia-Rosales G., Cruz G. J., Gonzalez-Torres M., Olayo Ma. G., Gomez R. Ma. 2013. Gamma-Irradiation to modify properties in polypyrroles synthesized by plasmas, *Macromolecular Symposia* 325-326, 96-104.
- [14] Gómez L. M., Olayo M. G., Cruz G. J., López-Gracia O. G., González-Torres M., de Jesús C., González-Salgado F. 2012. Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma, *Superficies y Vacío* 25(2):88-91.
- [15] González-Salgado F., Olayo M. G., Cruz G. J., Gómez L. M., Ordoñez E., García-Rosales G. 2012. Synthesis of titanium oxide nanoparticles by plasma, *Superficies y Vacío* 25(1): 56-59.
- [16] Valencia-Alvarado R., López-Callejas R., Barocio S. R., Mercado-Cabrera A., Peña-Eguiluz R., Muñoz-Castro A. E., de la Piedad-Beneitez A., de la Rosa-Vázquez J. M. 2010. TiO₂ films in the rutile and anatase phases produced by inductively coupled RF plasmas, *Surface and Coatings Technology* 204 (18–19, 25): 3078-3081.
- [17] Uygun A., Oksuz L., A. Yavuz G., Guleç A., Sen S. 2011. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma, *Current Applied Physics* 11: 250-254.
- [18] Olayo M. G., F. González-Salgado, Cruz G. J., L. Gómez M., García-Rosales G., Gonzalez-Torres M., Lopez-Gracia O. G. 2013. Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma, *Advances in Nanoparticles* 2: 229-235.
- [19] Morales J., M. Olayo G., Cruz G. J., Castillo-Ortega M. M., Olayo R. 2000. Electronic conductivity of pyrrole and aniline thin films polymerized by plasma, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 38: 3247-3255.
- [20] Palacios J. C., Olayo M. G., Cruz G. J. 2013. Metallic interaction in polythiophene-Ti plasma composites, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 3: 34-38.
- [21] Ferreira C. A., Domenech S. C., Lacaze P. C. 2001. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel, *Journal of Applied Electrochemistry* 31(1): 49-56.
- [22] Wu J., Li Q., Fan L., Lan Z., Li P., Lin J., Hao S. 2008. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Journal of Powder Sources* 181: 172-176.
- [23] Qiao Q., Su L., Beck J. and McLeskey Jr J. T. 2005. Characteristics of water-soluble polythiophene: TiO₂ composite and its application in photovoltaics, *Journal of applied physics* 98: 094906.

- [24] Cruz G. J., Lozano R., Díaz-Ruiz A., Manjarrez J., Olayo R., Salgado-Ceballos H., Olayo Guadalupe M., Morales A., Morales J., Álvarez-Mejía L., Méndez-Armenta M., Plascencia N., Fernández M. C., Ríos C. 2012. Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 23: 2583-2592.
- [25] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives*. 2012. p34. Consultada en Noviembre de 2015 en https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/ETP2012_free.pdf.
- [26] Khan B. H. *Non-Conventional Energy resources*, 2nd edition, McGraw-Hill, 2008, pp. 1-12.
- [27] Sadorsky P. 2014. The effect of urbanization and industrialization on energy use in emerging economies: implications for sustainable development, *American Journal of Economics and Sociology*, 73: 392-409.
- [28] Sadorsky P. 2013. Do urbanization and industrialization affect energy intensity in developing countries?, *Energy Economics* 37: 59-59.
- [29] Lenhardt N., Götz A. E. 2014. Geothermal reservoir potential of volcanoclastic settings: The Valley of Mexico, Central Mexico, *Renewable Energy* 77: 423-429.
- [30] Secretaría de Energía (SENER), *Prospectivas del Sector Eléctrico 2012-2026*, p 163. Consultado en Noviembre de 2015 en http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PSE_2012_2026.pdf.
- [31] Cancino-Solórzano Y., Villicaña-Ortiz E., Gutiérrez-Trashorras A. J., Xiberta-Bernat J. 2010. Electricity sector in Mexico: Current status. Contribution of renewable energy sources, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 454-461.
- [32] Secretaría de Energía (SENER), *Inventario nacional de energía renovables*, 2014, Consultado en Noviembre de 2015 en <http://inere.energia.gob.mx/publica/version4.2/>
- [33] Secretaría de Energía (SENER), *Prospectiva de energías renovables 2012-2027*, 2012, Consultado en Noviembre de 2015 en http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PER_2012-2026.pdf
- [34] Secretaría de Energía (SENER), *Estadísticas destacadas del sector energético*, 2015. Consultado en Noviembre de 2015 en http://www.energia.gob.mx/res/documento/Figuras%20PSE_14-28.pdf
- [35] Secretaría de Energía, *Prospectiva del Sector Eléctrico 2013-2027*, 2013, Consultado en Noviembre de 2015 en http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_del_Sector_Electrico_2013-2027.pdf
- [36] Brogren M. 2004. Optical efficiency of Low-Concentrating solar energy systems with parabolic reflectors, *Acta Universitatis Upsaliensis*, 5-11.
- [37] Yongye L., Zheng X., Jiangbin X., Szu-Ting T., Yue W., Gang L., Claire R., Luping Yu. 2010. Solar cells with power Conversion Efficiency of 7.4%, *Synthesis Advanced Materials*, , 22: 135-138.

- [38] Matt L., Lori G., Justin-Johnson C., Richard S., Peidong Y. 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nature Materials* 4: 455-459.
- [39] Di W. 2010. Dye Sensitized Solar Cells, *International Journal of Molecular Science* 11: 1103-1113.
- [40] Mario P., Rosaria C., Giovanni P. 2008. Flexible solar cells, *Chemistry and Sustainability Energy and Materials* 1: 880-891.
- [41] Adams W. G., Day R. E. 1876, On the action light on Selenium, *The Royal Society*, , 23: 535, 24:263.
- [42] Vinaya K. N. 2013. Electricity generation using solar power, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* 2: 1-5.
- [43] Chapin D. M., Fuller C. S., and Pearson G. L. 1954. A New silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of Applied Physics* 25: 676-677.
- [44] Mora-Sero I., Bisquert J. 2010. Breakthroughs in the development of semiconductor sensitized solar cells, *Journal of Physics Chemistry and Letters* 1: 3046-3052.
- [45] Pagliaro M., Ciriminna R., Palmisano G. 2008. Flexible solar cells, *Chem Sus Chem*, 1: 880–891.
- [46] Kittel C. 1996. *Introduction to solid State Physics*, John Wiley and Sons, New York, 199-201.
- [47] Solymar L., Walsh D. 2010. *Electrical properties of materials*, 8 edition, Oxford University Press, New York 2-3.
- [48] IUPAC, *Compendium of chemical terminology*, pag. 68, 151; 1993, pag. 65, 2294; 1994, 1997, pag. 66, 1112.
- [49] González B., Ortiz A., and Gómez J. 2002. Synthesis and electrical characterization of cobalt Phtalocyanine assembled with 2, 6 Dihydro xyanthraquinone, *Informacion Tecnológica* 13: 77-82.
- [50] Pavasupree S., Ngamsinlapasathian S., Nakajima M., Susuki Y., Yoshikawa S. 2006. Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO_2 with meso porous structure, *Journal Photochemistry Photobiology A* 184: 163-169.
- [51] Huang C.-H., Yang Y.-T., Doon R.-A. 2011. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO_2 via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials* 142: 473-480.
- [52] Yang Y., Luo L., Xiao M., Li H., Pan X., Jiang F. 2015. One-step hydrothermal synthesis of surface fluorinated TiO_2 /reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of estrogens, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40: 128-137.
- [53] Leyva-Porras C., Toxqui-Teran A., Vega-Becerra O., Miki-Yoshida M., Rojas-Villalobos M., García-Guaderrama M., Aguilar-Martínez J. A. 2015. Low-temperature synthesis and characterization of

- anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 647: 627-636.
- [54] Parida K. M., Naik B. 2009. Synthesis of mesoporous TiO₂-xNx spheres by template free homogeneous co-precipitation method and their photo-catalytic activity under visible light illumination, *Journal of Colloid and Interface Science* 333: 269-276.
- [55] Mohammadi M. R., Fray D. J. 2010. Nanostructured TiO₂-CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol–gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties, *Sensor Actuator B-Chemical* 150: 631-640.
- [56] Liao D. L., Wu G. S., Liao B. Q. 2009. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 348: 270-275.
- [57] Zhang W., Zou L., Wang L. 2009. Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General* 37: 11-9.
- [58] Nakata K., Fujishima A. 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13: 169-189
- [59] Djaoued Y., Balaji S., Beaudoin N. 2013. Sol–gel synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ composite thin films for photochromic devices, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 65: 374-383.
- [60] Hamadani M., Jabbari V. 2011. Investigation on the energy conversion of dye sensitized solar cells based on TiO₂ core/shell using metal oxide as a barrier layer, *Applied Solar Energy* 47(4): 281-288.
- [61] Li G., Richter C. P., Milot R. L., Cai L., Schmuttenmaer C. A., Crabtree R. H., Brudvig G. W., Batista V. S. 2009. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells, *Dalton Transactions*, 10078-10085.
- [62] Zukalova M., Zukal A., Kavan L., Nazeeruddin M. K., Liska P., Gratzel M. 2005. Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells, *Nano Letters* 5(9): 1789-1792.
- [63] Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D. 1999. Organic-Inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors, *Science Magazine* 286: 295-297.
- [64] Askeland D. R., Phulé P. P. 2004. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, cuarta edición, ed. Thomson, México 670-674.
- [65] MacDiarmid A. G. 2001. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International edition* 40: 2581- 2590.
- [66] Cotton F. A. 2001. Wilkinson G., *Química inorgánica avanzada*, Limusa, México 126, 144, 431-432.
- [67] Bruce P. G. 1997. *Solid state electrochemistry*, sindicato de prensa de la Universidad de Cambridge 229-237.

- [68] Gomez L. M., Morales P., Cruz G. J., Olayo M. G., Palacios C., Morales J., Olayo R. 2009. Plasma copolymerization of ethylene glycol and allylamine, *Macromolecular Symposia* 283-284: 7-12.
- [69] Ferreira C. A., Domenech S. C., Lacaze, P. C. 2001. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel, *Journal of Applied Electrochemistry* 31(1): 49-56.
- [70] Cruz G. J., Olayo M. G., O López. G., L. M. Gómez, J. Morales, R. Olayo. 2010. Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma, *Polymer* 51: 4314-4318.
- [71] Mao C., A. Zhu, Q. Wu, X. Chen, J. Kim, J. Shen. 2008. New biocompatible polypyrrole-based films with good blood compatibility and high electrical conductivity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 67: 41-45.
- [72] Scrosati B. 1993. Applications of electroactive polymers, Chapman and Hall, 173 y 224.
- [73] Smestad G. P., S. Spiekermann, Kowalik J., Grant C. D., Schwartzberg A. M., Zhang J., Tolbert L. M., Moons E. 2003. A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO solar cells to liquid junction devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76: 85-105.
- [74] Boylestad R. L., Nashelsky L. 2009. *Electronica: Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, Pearson 4-11, 814-821.
- [75] Auciello O. 1990. Plasma-Surface interactions and processing of materials, Kluwer Academic Publisher 1-3.
- [76] Palacios J. C., Olayo M. G., Cruz G. J., Chávez J. A. 2012. Thin film composites of polyallylamine-silver, *Superficies y Vacío*; 25(2): 97-100.
- [77] Inagaki N. 1996. Plasma surface modification and plasma polymerization, *TECHNOMIC*, pp 15-16.
- [78] Szabova R., Cernáková L., Wolfová M., Cernák M. 2009. Coating of TiO₂ nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers, *Acta Chimica Slovaca*, 2(1): 70-76.
- [79] Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. 2005. High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, *Grain Growth Kinetics, and Surface Hydration Chemistry* 127(24): 8659-8666.
- [80] González-Salgado F., Cruz G. J., Olayo M. G., García-Rosales G., Gómez L. M. 2012. Organometallic titanium oxides obtained by low-pressure plasmas of water on titanium tetrapropoxide, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 25(1): 56-59.
- [81] Yuvaraj H. E., Park, J., Gal, Y.-S., Lim, K. T. 2008. Synthesis and characterization of polypyrrole-TiO₂ nanocomposites in supercritical CO₂, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 313-314: 300-303.
- [82] Lenz D. M., Delamar M., Ferreira C. A. 2003. Application of polypyrrole-TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 540: 35-44.

- [83] Su, B., Ming, S., She, S., Tong, Y., Bai, J. 2007. Synthesis and characterization of conductive polyaniline-TiO₂ composite nanofibers, *Frontiers of Chemistry in China* 2(2): 123-126.
- [84] Xiong S., Wang Q., Xia H. 2004. Template synthesis of polyaniline/TiO₂ bilayer microtubes, *Synthetic Metals*; 146(1): 37-42.
- [85] Uyguna A., Oksuzb L., Yavuza A. G., Guleçb A., Senc Songul., Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma, *Current Applied Physics*, 2011, 11(2): 250-254.
- [86] Ameen S., Y.-B. Im, M. D. Song, G. Kim, Y.-S. Kim, H.-S. Shin, A comparative study of plasma enhanced polymerization of aniline on single and bilayered TiO₂ thin film electrode for heterostructure diode, *Theories and Applications of Chemistry. Engineering*, 2010, 16(2): 1635-1638.
- [87] M. J. Yacamán, J. Reyes. *Microscopia Electrónica. Una visión del microcosmos*, CONACYT-Fondo de Cultura Económica, México, pág. 87, (1995).
- [88] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*, editorial Thomson Learning, cop., Australia, pág. 435-452 (2007).
- [89] J. F. Watts and J. Wolstenholme. *An Introduction to surface analysis by XPS and AES*, editorial Wiley, West Sussex; England, pág. 1-9 (2003).
- [90] Crist BV. 1998. Advanced peak-fitting of monochromatic XPS spectra, *Journal of Surface Analysis* 4(3):428-34.
- [91] Li X., He G., Han Y., Xue Q., Wu X., Yang S. 2012. Magnetic titania-silica composite-polypyrrole core-shell spheres and their high sensitivity toward hydrogen peroxide as electrochemical sensor, *Journal of Colloid and Interface Science* 387: 39-46.
- [92] Olayo M. G., Arreola M. L., Cruz G. J., García-Rosales G., González-Castillo S., Gómez L. M. and González-Torres M. 2013. Synthesis of Ti-O superficial composites by plasmas of Titanium Tetraisopropoxide, *Macromolecular Symposia* 1(325-326): 105-111.
- [93] Li X., Jianga G., Hea G., Zhenga W., Tanb Y., W. 2014. Preparation of porous PPy-TiO₂ composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism, *Chemical Engineering Journal* 236: 480-489.
- [94] Fedorková A., Orináková R., Orinák A., Kupková M., Wiemhöfer H.- D., Audinot J. N., Guillotd J. 2012. Electrochemical and XPS study of LiFePO₄ cathode nanocomposite with PPy/PEG, *Solid State Sciences* 14: 1238-1243.
- [95] Heeg J., Kramer C., Wolter M., Mchaelis S., Plieth W., Fisher W.-J. 2001. Polythiophene-O₃ surface reactions studied by XPS, *Applied surface science* 180: 36-41.

- [96] Tian B., Shao Z., Ma Y., Zhang J., Chen F. 200. Improving the visible light photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 via the synergic effects of B doping and Ag loading, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (11): 1290-1295.
- [97] Navale S. T., Khuspe G. D., Chougule M. A., Patil V. B. 2014. Polypyrrole, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and their hybrid nanocomposite sensor: An impedance spectroscopy study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2): 236-243.
- [98] Wang T. L., Huang S. C., Yang C. H., Chuang Y. Y., Chen C. H. 2015. The effect of intramolecular donor-acceptor moieties with donor- π -bridge-acceptor structure on the solar photovoltaic performance, *eXPRESS Polymer Letters* 9 (10): 881-893.
- [99] Alamgir., Khan W., Ahmad S., Hassan M. M., Naqvi A. H. 2014. Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO_2 nanoparticles, *Optical Materials* 38: 278-285.
- [100] Kaminski W., Rozsival V., and Jelínek P. 2010. Theoretical study of electronic and transport properties of PPy-Pt(111) and PPy-C(111):H interfaces, *Journal of Physics Condensed Matter* 20: 045003.
- [101] Li X., Jiang G., He G., Zheng W., Tan Y., Xiao W. 2014. Preparation of porous PPy single bond TiO_2 composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism, *Chemical Engineering Journal* 236: 480-489.
- [102] Smestad G. P., Spiekermann S., Kowalik J., Grant D. C., Schwartzberg A. M., Zhang J., Tolbert L. M., Moons E. 2002. A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO_2 solar cells to liquid junction devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76: 85-105.
- [103] Wu J., Yue G., Xiao Y., Lin J., Huang M., Lan Z., Tang Q., Huang Y., Fan L., Yin S. & Sato T. 2013. An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene), *Science report* 3: 1283.
- [104] Mendez H., et al. 2015. Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants. *Nature Communications* 6: 8560.