



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE POLIANILINA (PANI) CON BASE
EN NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO PARA
APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS”**

TESIS

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

P R E S E N T A:

JUAN CARLOS CARRANZA CRUZ

Número de Control: 1928D1239

DIRECTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR:

DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA

Metepec, Estado de México, julio de 2023.



Metepec, Edo. de México, 20/junio/2023
DEPI-3200-DCAM-86/2023

**JUAN CARLOS CARRANZA CRUZ
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE**

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"Síntesis de películas de polianilina (PANI) con base en nanotubos de carbono y grafeno para aplicaciones en celdas solares orgánicas"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la Impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Educación, inspiración y ciencia"

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



ccp. Archivo
JLGR/RCR

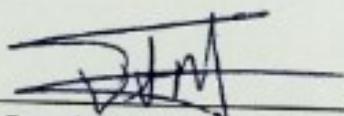


Metepec, Edo. de México, 20/junio/2023

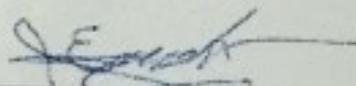
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE POLIANILINA (PANI) CON BASE EN NANOTUBOS DE CARBONO Y GRAFENO PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. JUAN CARLOS CARRANZA CRUZ con número de control 1928D1239 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

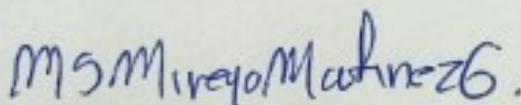
ATENTAMENTE



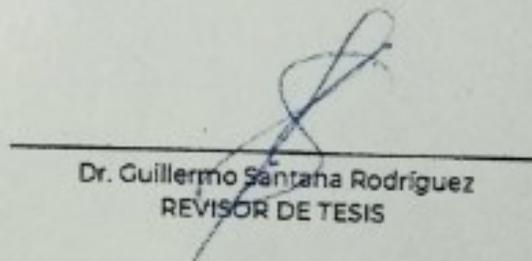
Dr. Francisco Javier Illescas Martínez
DIRECTOR DE TESIS



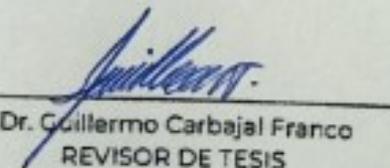
Dr. Ernesto Rivera García
CODIRECTOR DE TESIS



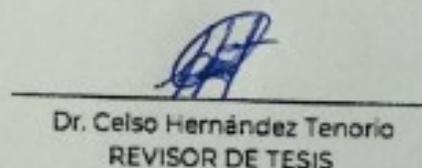
Dra. María Sonia Mireya Martínez Gallegos
REVISOR DE TESIS



Dr. Guillermo Santaha Rodríguez
REVISOR DE TESIS

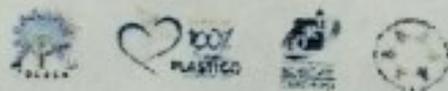


Dr. Guillermo Carbajal Franco
REVISOR DE TESIS



Dr. Celso Hernández Tenorio
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JLGR/RCR



“Los tiempos de Dios son perfectos”

A Dios por su verídico respaldo.

*A mi madre, quien con gran esfuerzo y apoyo me ha permitido tener una
vida llena de logros.*

*A Yazmín, por su completa disposición, amor y apoyo
incondicionalidad.*

*A mis compañeros que se han convertido en amigos, por contribuir en
mi formación y que son un pilar de conocimientos.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mis asesores que me ha guiado en todo momento. Sus consejos, palabras de aliento y apoyo incondicional son invalorable. Agradezco al Doctor Javier Illescas por abrirme las puertas del tecnológico. Agradezco al Doctor Ernesto Rivera por brindarme apoyo desde el inicio de este proyecto y por transmitirme parte de sus amplios conocimientos.

Agradezco el apoyo del Doctor Guillermo Santana y al Doctor Carlos Ramos, gracias por la paciencia y el nunca negarme algún estudio de caracterización, así como las horas que me han dedicado a lo largo de esta formación.

Agradezco a la Doctora Sonia Martínez Gallegos por abrir las puertas de su laboratorio, que además de ser mi tutora realizó un gran trabajo con mi formación y sin mencionar los consejos que brinda cuando uno los necesita.

Agradezco a los miembros de mi comité, aquellos que no deseaban que este trabajo continuara y agradezco en particular a los que se sumaron en la revisión de este trabajo.

Agradezco a mis alumnos, en especial a Eder, Aurora, Monse y Emmanuel que fueron un pilar para el desarrollo de los materiales.

Agradezco a mis compañeros y ahora amigos de posgrado a Ana, Dulce, Erika, Frank, Salomón, Samantha y Esmeralda.

Agradezco a mi familia que cada día crece más, por estar dispuestos a ayudarme y estar pendiente de mí, por dedicarme parte de su tiempo y más que amar soportar, demostrando que no hay mejor apoyo que el que puede brindar una familia.

Agradezco al CONACYT por el financiamiento otorgado en este trabajo a través del programa 003632 Doctorado en Ciencias Ambientales.

Muchas gracias a todos

Juan Carlos Carranza Cruz

RESUMEN

La posibilidad de utilizar fuentes de energía alternativas a las conocidas provenientes de combustibles fósiles permitirá el desarrollo de nuevas formas de aprovechamiento de energías renovables. Hoy en día, las celdas solares transforman de manera directa la luz solar en electricidad empleando una tecnología basada en el efecto fotovoltaico; sin embargo, presentan una eficiencia baja de aprovechamiento y un alto costo de producción. El aprovechamiento de la energía solar y el estudio de nuevos compuestos orgánicos ofrecen grandes ventajas en aspectos económicos, ambientales y tecnológicos. Por lo anterior, el desarrollo de la tecnología orgánica fotovoltaica como fuente de energía renovable es de vital importancia, lo cual puede ayudar al aprovechamiento de la energía solar, lo que significa un menor costo para los consumidores y, por tanto, favorece el cuidado del medio ambiente.

Las celdas solares inorgánicas han mostrado ser un gran desarrollo; no obstante, el alto costo de producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa que actualmente está en desarrollo por diversos grupos de investigación a nivel mundial. Los principales desafíos en el desarrollo de nuevas tecnologías de celdas orgánicas fotovoltaicas son: el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y el alcanzar un mayor tiempo de vida. En el entendido de lo anterior, se desarrolla de forma interdisciplinaria la síntesis de nuevos materiales orgánicos conductores y electrodos con base en grafeno, para el desarrollo de celdas fotovoltaicas orgánicas.

En la actualidad, las películas de polímeros conductores son frecuentemente utilizadas para la fabricación de electrodos. Estas películas han mostrado una buena selectividad molecular y electrocatálisis en diferentes sistemas; de manera que su interesante comportamiento es aprovechado en numerosas aplicaciones electroanalíticas y sensores. Finalmente, la polianilina es un polímero que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades conductoras, pero a causa de su

baja procesabilidad es común su dopaje con el fin de aumentar sus propiedades conductoras y su procesabilidad. Además, en el presente trabajo se estudian las propiedades eléctricas que presenta este polímero.

ABSTRACT

The possibility of using alternative energy sources to those known from fossil fuels will allow the development of new forms of use of renewable energy. Today, solar cells directly transform sunlight into electricity using a technology based on the photovoltaic effect; however, they present a low utilization efficiency and a high production cost. The use of solar energy and the study of new organic compounds offer great advantages in economic, environmental, and technological aspects. Therefore, the development of organic photovoltaic technology as a source of renewable energy is of vital importance, which can help to take advantage of solar energy, which means a lower cost for consumers, thereby favoring an environmental cared atmosphere.

Inorganic solar cells have shown to be a great development; however, the high cost of production has made its wide use impossible. On the other hand, the use of organic materials in the manufacture of cells is an alternative that is currently being developed by various research groups worldwide. The main challenges in the development of new technologies for organic photovoltaic cells are: increasing the efficiency of converting solar energy into electricity, reducing manufacturing costs and achieving a longer life time. In the understanding of the above mentioned, the synthesis of new conductive organic materials and electrodes based on graphene is developed in an interdisciplinary way, for the development of organic photovoltaic cells.

Currently, conductive polymer films are frequently employed for the manufacture of electrodes. These films have shown good molecular selectivity and electrocatalysis in different systems, so that its interesting behavior is used in numerous electroanalytical applications and sensors. Finally, polyaniline is a polymer that has been extensively studied due to its conductive properties, however, due to its low processability it must be doped to increase its conductivity or processability properties. In addition, in the present work the electrical properties of this polymer are studied.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ABSTRACT _____	iii
ÍNDICE DE CONTENIDO _____	iv
INTRODUCCIÓN _____	1
1. FUNDAMENTOS _____	3
1.1 Antecedentes _____	3
1.2 Polímeros de conducción eléctrica _____	10
1.2.1 Mecanismo de conductividad _____	10
1.3 Técnicas de polimerización de polímeros conductores (PANI) _____	13
1.3.1 Polianilina, PANI _____	13
1.3.2 Polimerización por precipitación _____	14
1.3.3 Polimerización química oxidativa de la anilina _____	16
1.4 Compósitos de PANI-NTC-GRAFENO _____	18
1.4.1 Nanotubos de carbono, NTC _____	18
1.4.2 Nanotubos de carbono: estructura geométrica y simetría _____	19
1.4.3 Propiedades de los nanotubos de carbono _____	20
1.5 Grafeno _____	21
1.6 Celdas solares orgánicas _____	22
1.6.1 Electrodo de película delgada ÁNODO _____	23
1.6.2 Electrodo de película delgada CÁTODO _____	23
1.6.3 Capa para la inyección de electrones _____	23
1.6.4 Principio de funcionamiento _____	24
1.7 Spin coating _____	25
1.7.1 Descripción del proceso de spin coating _____	26
1.7.2 Etapas del proceso spin coating _____	27

1.7.3 Películas delgadas	28
1.8 Técnicas de caracterización	28
1.8.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	28
1.8.2 Termogravimetría (TG)	29
1.8.3 Microscopía electrónica de barrido	29
1.8.4 Difracción de rayos X (DRX)	30
2. METODOLOGÍA	32
2. 1 Obtención de PANI por el método de oxidación química	32
2.1.1 Materiales y reactivos a utilizar	32
2.1.2 Síntesis de la polianilina por medio de polimerización oxidativa	32
2.2 Metodología del diseño del spin coater	35
2.2.1 Materiales y métodos	35
2.2.2 Módulo mecánico	36
2.2.3 Mecanismo de depósito de la sustancia	36
2.2.4 Disco giratorio, rpm	37
2.2.5 Módulo electrónico	37
2.2.6 Control de velocidad de motor	38
2.2.7 Medición de velocidad, rpm	38
2.2.8 Deposición por spin coating	40
2.3 Obtención de películas delgadas	40
2.3.1 Búsqueda de disolventes para disolver el polímero PANI	41
2.3.2 Compuestos poliméricos PANI-CNT-Grafeno	41
2.3.3 Preparación de películas delgadas por spin coating	42
ETAPA 2 Deposición por spin coating	43
ETAPA 3 Secado de las películas	44
2.4 Obtención de películas por el método de “casting”	44

2.4.1	Identificación y etiquetado de las muestras	45
2.4.2	Depósito de la PANI-NTC y PANI-Grafeno	45
3.	RESULTADOS	47
3.1	Depósito de películas de PANI	47
3.2	Películas de polianilina	47
3.3	Medición de espesores de películas de PANI	48
3.4	Método de 4 puntas	52
3.5	Obtención del borde de transferencia de energía.	54
3.6	Análisis de difracción de rayos X (DRX)	56
3.10	Análisis FTIR	57
3.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.8	Análisis termogravimétrico (TGA)	59
3.9	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
4.	CONCLUSIONES	63
5.	FUENTES CONSULTADAS	65
6.	ANEXOS	69
6.1	Congresos	69
6.2	Publicaciones	72
6.3	Proyectos	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Esquema de las estructuras monoméricas de polímeros Conductores (Chandrasekhar, 1999).	10
Figura 1.2 Ilustración esquemática para las brechas de energía en metal (a), aislante (b) y semiconductor (c).	11
Figura 1.3 Ilustración de los procesos p-dopaje y n-dopaje para polímeros.	11
Figura 1.4 Pasos propuestos para la formación de estructuras de polarón y bipolar.	12
Figura 1.5 Ilustración esquemática del mecanismo de conducción en polianilina por mecanismo de salto de electrones	13
Figura 1.6 Modelo estructural de la PANI compuesta por “y” fragmentos de tipo aril-amina y “1-y” fragmentos de tipo quinona-imina.	14
Figura 1.7 Esquema para la técnica de polimerización por precipitación (Nedal, 2016).	15
Figura 1.8 Ejemplos de monómeros que pueden ser polimerizados por Polimerización Química Oxidativa (Nedal y Abu-Thabit, 2016).	16
Figura 1.9 Polimerización oxidativa química de la anilina en medio ácido (Sapurina y Shishov 2012).	17
Figura 1.10 Diferentes estructuras convertibles de polianilina (Nedal y Abu-Thabit, 2016).	17
Figura 1.11 Ilustración para el proceso de dopaje y dedopaje de la PANI (Nedal y Abu-Thabit, 2016).	18
Figura 1.12 Diagrama esquemático de una hoja de grafeno bidimensional que representa los vectores de red a_1 y a_2 , y el vector de enrollamiento $ch = na_1 + ma_2$. Los vectores que representan los casos de $(n, 0)$ zigzag y (n, n) tubos de sillón se indican con líneas azules y verdes, respectivamente (Archana., et al. 2023)	20
Figura 1.13 (a) Estructura del grafeno y (b) madre de todas las formas gráficas (Geim et al., 2007).	22
Figura 1.14 Esquema más simple para dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV (Vázquez et al., 2008).	23
Figura 1.15 Diferentes estructuras de dispositivos con capas intermedias. Dispositivos con un adicional (A) capa de transporte de agujeros, (B) capa de transporte de electrones, y con (C) agujeros y capas de transporte de electrones (Monteiro et al., 2018).	24
Figura 1.16 Modelo de celda (Hoppe et al., 2004).	25
Figura 1.17. El sustrato gira a alta velocidad constante y la disolución se dispersa sobre el sustrato (Lee y Ebong, 2017).	27
Figura 1.18 Diagrama esquemático de las etapas para el sistema de recubrimiento por rotación Spin Coating (Hossain et al., 2014).	28
Figura 1.19 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900 LV instalado en el Instituto Tecnológico de Toluca.	30

Figura 1.20 Esquema de (A) aparato difractómetro y (B) difracción por partículas (átomos) en paralelo (Al-Ali et al., 2020).	31
Figura 2.1 a) Colocación de persulfato de amonio a la solución b) Agitación de la solución y el monómero (anilina).	33
Figura 2.2 Adición del monómero (anilina) mediante una pipeta gota a gota en la solución.	33
Figura 2.3 Registro de temperatura de la solución y cambios de coloración de la reacción de oxidación; a) color amarillo, b) color marrón, c) color verde intenso.	34
Figura 2.4 Filtrado de polianilina obtenida por oxidación.	34
Figura 2.5 Lavado de polianilina obtenida por oxidación.	35
Figura 2.6 Secado de polianilina mediante una parrilla de agitación.	35
Figura 2.7 Etapas de la fabricación del equipo de spin coating.	36
Figura 2.8 Representación del módulo de mecánica.	36
Figura 2.9 Mecanismo del depósito de sustancia.	37
Figura 2.10 Diagrama de control para la velocidad de un motor CD.	38
Figura 2.11 Toma de datos del sensor encoder en el disco giratorio para la medición de las rpm.	39
Figura 2.12 Toma de datos del sensor encoder en el disco giratorio para la medición de rpm en la pantalla LCD.	39
Figura 2.13 Formación de películas delgadas por spin coating.	40
Figura 2.14 Síntesis de los compuestos de PANI-Grafeno-NTC.	42
Figura 2.15 Etapas para la preparación de películas delgadas.	42
Figura 2.16 Concentraciones que se utilizaron para el baño ultrasónico.	43
Figura 2.17 Método de spin coating para el desarrollo de películas delgadas de polianilina.	44
Figura 2.18 Secado de películas delgadas de polianilina.	44
Figura 2.19 Etapas para la elaboración de películas por el método de casting.	45
Figura 2.21 Depósito de PANI a temperatura controlada.	46
Figura 3.1 Prototipo final de spin coating.	47
Figura 3.2 Color verde intenso de la polianilina EB depositada y que formó una película delgada.	48
Figura 3.3. Comparación de diferentes sustratos a) Película adherida en vidrio (liso); b) Película adherida en vidrio (poroso).	48
Figura 3.4 Vista de una película delgada a través de un microscopio estereoscópico.	49
Figura 3.5 Vista de una película por la técnica de drop casting a través de un microscopio estereoscópico.	49
Figura 3.6 Calibración de pixeles con una escala de 1mm por medio de un microscopio estereoscópico.	50
Figura 3.7 Película de PANI colocada de manera vertical para medir el espesor.	50
Figura 3.8 Medición del tamaño del espesor de la película de PANI.	51
Figura 3.9 Energía de Borde de polianilina EB.	55
Figura 3.10 Energía de Borde de PANI-EB, PANI-NTC Y PANI-GRAFENO.	55
Figura 3.11. Difractograma de rayos x de polianilina EB.	57
Figura 3.12. Espectros de infrarrojo para el análisis de PANI, PANI-Grafeno y PANI-NTC.	58

Figura 3.13 Aglomerados granulares microscópicos de polianilina. a) a una resolución de x10000 y b) para una resolución de x30000 para ambos materiales.	59
Figura 3.14 Técnica de TGA para el análisis de PANI en su estructura basal EB	60
Figura 3.15 Técnica de TGA para el análisis de PANI, PANI-Grafeno y PANI-NTC.	61
Figura 3.16 Técnica de DSC para el análisis de PANI, PANI-Grafeno y PANI-NTC.	62

INTRODUCCIÓN

El sistema energético actual está basado en el uso de combustibles fósiles y se estima que en un año la humanidad consume lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir, por lo tanto, el agotamiento de las reservas existentes es el resultado de este consumo acelerado.

En la actualidad, la contribución de las energías renovables al consumo energético y su conversión en energía eléctrica a nivel mundial se encuentra en alrededor del 8%. La energía solar está disponible casi en cualquier lugar sobre la superficie de la tierra, y es considerada como una de las fuentes de energía renovable más prometedoras, sin embargo, su aprovechamiento depende del uso de materiales semiconductores, mismos que aún tienen una baja eficiencia y un costo muy elevado de fabricación.

Hoy en día las altas tasas de consumo eléctrico representan una problemática mundial, debido a los daños medioambientales que causa la producción de una alta generación de energía eléctrica.

Los nuevos requerimientos de dispositivos eléctricos buscan una estabilidad energética que no siempre logra reducir el consumo. Una propuesta que pretende contribuir al ahorro de energía, es el uso de celdas fotovoltaicas orgánicas que tienen un mayor campo de captación de fotones y una eficiencia energética adecuada, lo cual puede ayudar al aprovechamiento de la energía solar, lo que significa un menor costo para los consumidores y por tanto, al cuidado del medio ambiente.

Las diferencias económicamente relevantes entre las celdas que existen en la actualidad a base de silicio y germanio se relacionan con sus métodos de fabricación. Mientras que una celda fotovoltaica inorgánica de estos materiales necesita condiciones muy especializadas para la fabricación de cristales semiconductores, las celdas orgánicas fotovoltaicas pueden fabricarse bajo

condiciones ambientales que son usuales en laboratorios no muy especializados. Adicionalmente, las películas delgadas orgánicas se han obtenido como una nueva alternativa, debido a su bajo costo, y su síntesis desarrollada en laboratorio que se podría llevar a usos industriales dada su confiabilidad, por lo que a gran escala no requiere de nuevas técnicas de fabricación.

No obstante, las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV, por sus siglas en inglés) existentes están limitadas en conducción eléctrica cuando se presenta un cambio de temperatura. La inclusión del grafeno busca reducir este efecto y mejorar la conducción eléctrica, siendo ésta un área importante de investigación el desarrollo de dispositivos OPV transparentes para el aprovechamiento de la energía solar.

Por lo anterior, este trabajo busca proponer películas de polianilina (PANI) para su uso en celdas solares. Actualmente las celdas solares orgánicas que se han presentado hasta el momento muestran puntos débiles, debido a que su proceso de obtención no es sencillo ni económico. De esto se deriva que estos sistemas no puedan usarse como fuente primaria de energía, a menos que se encuentren métodos de fabricación de celdas de bajo costo y de implementación accesible en comparación con los ya existentes en la actualidad.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Antecedentes

A continuación, se describirán algunas investigaciones relacionadas con el desarrollo de la polianilina (PANI), celdas solares orgánicas y técnicas de depósito que se encuentran reportados en la literatura.

Desde el desarrollo de materiales, uno de los principales objetivos de la ciencia e ingeniería de los materiales es el descubrimiento y desarrollo de nuevas sustancias. Por ello se han implementado nuevas maneras de manipular la materia con el fin de producir materiales con propiedades únicas, tales como los plásticos, algunos polímeros conductores y toda clase de dispositivos fotovoltaicos. La síntesis y caracterización de superficies con el fin de mejorar y/o desarrollar nuevas propiedades en los semiconductores es una rama en gran desarrollo.

Las OPV son atractivas para aplicaciones eléctricas y de iluminación. Sin embargo, se requieren más desarrollos de materiales, dispositivos y modelado teórico. En el artículo presentado por Ingram y colaboradores (2019) muestran, una función analítica para predecir la pérdida del material por su degradación en función del tiempo, esta función analítica describe la dependencia del tiempo en la degradación de la luminiscencia en una amplia gama de celdas y dispositivos luminiscentes orgánicos. Para el experimento las muestras se fabricaron en sustratos de vidrio con revestimiento de óxido de estaño e indio (ITO) pre-estampados. Los datos de voltaje y corriente se miden usando un medidor de fuente y espectroscopia de electroluminiscencia (EL). Con la recolección de datos de la ecuación se espera que la función derivada permita comprender ampliamente la causa raíz en dispositivos degradantes y para modelar la vida útil de los materiales orgánicos.

Hoy en día, los materiales provenientes de la síntesis y caracterización de polímeros conductores orgánicos han tenido un mayor desarrollo de investigación, debido a la aplicación en dispositivos ópticos. Una de las aplicaciones de los polímeros

conductores son las celdas solares orgánicas, siendo una alternativa prometedora para las energías renovables (Jeong *et al.*, 2021).

Entre los diversos polímeros conductores, la PANI ha atraído la atención, ya que tiene enlaces de nitrógeno e hidrógeno a cada lado de un anillo de fenileno, que es muy reactivo (Mozafari y Narendra 2019); por lo tanto, tiene un inmenso potencial para muchas aplicaciones debido a sus características únicas, como fácil preparación, respeto al medio ambiente, estabilidad y rentabilidad. La PANI es un polímero muy prometedor debido a sus propiedades conductoras; sin embargo, presenta una baja procesabilidad dificultando la creación de dispositivos por lo que su procesamiento se sigue estudiando y ha atraído mucho interés debido a su bajo costo de producción, estabilidad mecánica y ambiental y conductividad ajustable (Kaur *et al.*, 2015).

Así como los métodos de obtención de materiales han avanzado a lo largo del tiempo, pasa lo mismo con la obtención de polímeros, un ejemplo de obtención de PANI es por medio de precipitación, esto se produce cuando el polímero formado se precipita fuera de la solución debido a la incapacidad de su monómero o el disolvente para que el monómero disuelva el polímero resultante (Hasirci *et al.*, 2011). Las polimerizaciones de precipitación comienzan como polimerizaciones homogéneas, pero se convierten rápidamente en polimerizaciones heterogéneas. Esto ocurre en la polimerización de un monómero, ya sea en masa o en solución (generalmente acuoso, pero a veces orgánico), donde el polímero formado es insoluble en el medio de reacción (Nedal, 2016). Algunos ejemplos de polimerización por precipitación incluyen la de acrilonitrilo en soluciones acuosas y dióxido de carbono supercrítico, polimerización de cloruro de polivinilo en masa, de polímeros de conducción eléctrica, como PANI y polipirrol, en soluciones ácidas acuosas, entre otras (Li *et al.*, 2013).

Actualmente se han trabajado con láminas delgadas flexibles de PANI, mismas que se llevaron a pruebas de ensayo en función del tiempo por deformación por pasos. Algunos hidrogeles mostraron propiedades de detección de pH y una rápida

capacidad de autocuración. Los hidrogeles híbridos también demostraron buena biocompatibilidad, moldeabilidad y termorreversibilidad. Además, los autores muestran hidrogeles conductores multifuncionales, dispositivos electrónicos suaves, auto-curables e implantables (Han *et al.*, 2019).

Zarrintaj y colaboradores (2018) muestran que, en función de la ruta de síntesis, la conductividad de la polianilina puede modificarse de semiconductores a materiales altamente conductores, lo que convierte en un candidato prometedor para aplicaciones de ingeniería. Los autores sintetizaron la PANI a través de varios métodos como oxidativo convencional, polimerización, rutas enzimáticas, polimerización por irradiación y técnicas electroquímicas. Las características de preponderancia de la PANI fueron facilidad de síntesis, alta conductividad, estabilidad y bajo costo. Gracias a estos aspectos beneficiosos, se han diseñado y realizado diversas estructuras de PANI para diferentes usos incluyéndose en celdas solares.

Los polímeros conductores presentan una alta conductividad y su proceso de síntesis es muy rentable. La PANI hoy en día es muy utilizada a su mayor capacitancia específica, debido a reacciones multi-redox, a que tiene buenas propiedades electrónicas, a la protonación y a su producción rentable. Estas características hacen de este polímero una opción atractiva para aplicaciones multifacéticas desde supercapacitores, celdas solares, películas conductoras, baterías, electrodos, sensores entre otros materiales conductores. Las investigaciones de sensores utilizando PANI son muy diversas; debido a que tiene diferentes estructuras morfológicas, se pueden diseñar diferentes tipos de sensores precisos, como químicos y biosensores, (Zhu *et al.*, 2015). Gracias a su biocompatibilidad, estabilidad ambiental y mediación de transferencia de electrones en reacciones redox o enzimáticas, la PANI se puede aplicar como biosensor. Por ejemplo, la glucosa es uno de los materiales con más atención en el cuerpo, ya que el excedente de azúcar pasa de la sangre a la orina, desencadenando un proceso de eliminación del excedente afectando órganos como son los riñones, y los elevados índices en forma alterada, causa diabetes; por lo tanto, el control de la

glucosa es uno de los principales problemas en la construcción de biosensores (Zhai *et al.*, 2013).

Por otra parte, se han utilizado sensores desde hace décadas para la detección del gusto similares a los receptores del gusto humano, estas aplicaciones se desarrollaron para mejorar la calidad de los productos provenientes de la industria de alimentos. Los electrodos de PANI han permitido distinguir las soluciones saladas, dulces, amargas, ácidas en agua mineral, té y café (Riul *et al.*, 2003). También se han construido electrodos con compositos de PANI y poliamida para detectar residuos de tetraciclina en muestras de grasa y leche desnatada (Scagion *et al.*, 2016).

Así como los métodos de obtención de materiales han avanzado a lo largo del tiempo, sucede lo mismo con la obtención de polímeros y con la fabricación de nuevos materiales como lo son las películas delgadas, así como con sus diferentes dopajes. En la mejora del uso de materiales, las películas delgadas han sido investigadas desde muchos años atrás, debido a propiedades que exhiben ciertos materiales al variar su espesor, por ejemplo, aumento de la resistividad eléctrica, aumento en la inducción magnética, interferencias ópticas, etc. (Khan *et al.*, 2017).

El trabajo presentado por Rana y colaboradores (2014) muestra el uso de películas de grafeno como reemplazos para colectores de corriente convencionales y electrodos libres de aditivos en litio. En este trabajo se describe una síntesis de dos pasos para la preparación de un grafeno grueso e independiente; la síntesis comenzó con el crecimiento de una gruesa película de grafeno sobre níquel usando el método de deposición química en fase de vapor (CVD). El espesor de la película de grafeno fue aproximadamente 8 μm y los límites de grano actúan como sitios favorables para nucleación de grafeno debido al cambio local en la estructura en intersecciones de límite de grano. El grafeno debido a su alta estabilidad estructural plana, buena conductividad electrónica y bajo costo muestra ser un material prometedor para distintas aplicaciones en conductores, y es un atractivo material de almacenamiento de energía para usarlo en baterías de litio.

Otra aplicación de dopaje se presenta con la síntesis de grafeno, el cual exhibe un gran potencial como alternativa a los óxidos metálicos transparentes conductores convencionales como el óxido de indio dopado con estaño (ITO). El grafeno presenta excelentes propiedades mecánicas, como flexibilidad, rigidez y resistencia, junto con una alta conductividad térmica y eléctrica para dispositivos electrónicos y una buena transparencia (Naghdi *et al.*, 2019). Los autores presentan la función de trabajo del grafeno, ellos trabajaron con diferentes grupos funcionales y manipularon la concentración de estos grupos lo que produjo un cambio de posición en las hojas de grafeno y esto originó diferentes características del grafeno, dando como resultado un nivel de Fermi óptimo, el cual aumenta sus propiedades electrónicas.

La síntesis y caracterización de superficies con el fin de mejorar y/o desarrollar nuevas propiedades en los semiconductores es una rama en gran desarrollo, son de especial interés los semiconductores con propiedades optoelectrónicas por las ventajas que estos ofrecen para desarrollar diferentes aplicaciones como son los procesos de oxidación avanzada de un gran número de partículas orgánicas, celdas solares, superficies auto-limpiables, detectores etc. (Díaz *et al.*, 2015). Las metodologías empleadas para la fabricación de películas delgadas han evolucionado ampliamente, permitiendo un depósito controlado de numerosos materiales.

Existen varias técnicas para manufacturar recubrimientos. El empleo de una técnica depende de las características de la película que se quiere obtener, así mismo, las características de los precursores y la aplicación a la cual va dirigida la investigación, entre otras (Mendoza *et al.*, 2017). En la mejora del uso de materiales las películas delgadas han sido investigadas desde hace muchos años, debido a las propiedades que exhiben ciertos materiales al variar su espesor, al aumentar su resistividad eléctrica, su inducción magnética, las interferencias ópticas, etc. (Khan *et al.*, 2017).

Uno de los métodos para la obtención de películas delgadas es el recubrimiento por centrifugación, también conocido como “spin coating” por su nombre en inglés

(Rojas *et al.*, 2020). Se trata de un método ampliamente utilizado por su facilidad de deposición de películas delgadas uniformes; las películas se forman debido a la rotación en círculos en el centro del equipo y depositándose el material que se va suministrando sobre un sustrato. Este método ha sido usado, principalmente, para fabricar películas delgadas de materiales conductores y/o semiconductores, así como también para el estudio de las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, estructurales, de otros materiales (Abbas *et al.*, 2016).

El “spin coater” es un instrumento muy empleado en laboratorios de todo el mundo, y sirve, como ya se mencionó previamente, para aplicar de manera uniforme capas muy finas en superficies planas (sustratos) hasta formar una película de espesor homogéneo; sin embargo, su costo comercial es muy elevado. Por lo anterior, en algunas ocasiones es una limitante en los centros de investigación debido a su alto costo de adquisición e instalación. Por tal razón, es importante considerar la fabricación de un equipo para spin coating, lo que sería muy útil en la manufactura de películas delgadas y el estudio posterior de sus propiedades.

Con respecto a la PANI, otra aplicación es como adsorbente de metales pesados. Este polímero conductor con grupo amina terminal ($-NH_2$) tiene excelentes propiedades como área superficial alta, química de superficie ajustable, distribución de tamaño de poro deseable, rigidez y regeneración económica. Los composites de PANI con fibras de coco como adsorbentes ($0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) a diferentes concentraciones (15, 25, 50 y 75 p/p%) para la remoción de cromo hexavalente ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de su solución acuosa. Los autores muestran que los composites muestran una adsorción del 93.11% en 30 min, así mismo proponen que el pH ácido es más adecuado para la adsorción de Cr (VI) en solución acuosa, a diferencia de un pH básico (Jha *et al.*, 2022). El desarrollo de compuestos PANI con diferentes materiales continúa evolucionando. Una aplicación particular es la eliminación de metales pesados en el agua, dando como resultado un buen rendimiento. Esta aplicación contribuye a la síntesis de otro tipo de composites con base en PANI para la remoción de contaminantes nocivos en el campo de la adsorción.

Así como PANI es usada en la remoción de metales pesados, también tiene aplicación en la absorción de tintes y colorantes. El uso y la dispersión de tintes sintéticos han aumentado considerablemente; la problemática se presenta porque ciertos tintes sintéticos no se degradan fácilmente en el ecosistema natural, se vuelven altamente tóxicos y cancerígenos, causan problemas de contaminación, ya que evitan la reoxigenación del agua al inhibir la penetración de la luz (Khan y Malik, 2018). Numerosos estudios han informado que la carga de tinte en las aguas residuales industriales textiles varía de 10 a 60 mg·L⁻¹, una fuente importante de contaminación por tinte en el ecosistema (Yaseen y Scholz, 2019). Por lo tanto, la eliminación de colorantes de las aguas residuales antes de su liberación al medio ambiente es la necesidad del momento. Los compuestos de PANI utilizados para la eliminación de tintes de soluciones acuosas y aguas residuales en la mayoría de los estudios se reporta una alta eficiencia de eliminación de colorantes mayores al 80% hasta llegar a un 99%. Un ejemplo es el compósito de polianilina y nitrato de bismuto que eliminó el 99% del naranja de metilo (Vidya *et al.*, 2019).

La PANI, debido a su procesabilidad, estabilidad ambiental, síntesis económica y la creación de nuevos materiales, tiende a ser uno de los polímeros más prometedores en cuanto a su estudio y las aplicaciones medioambientales con las que hoy en día se está trabajando. La PANI se está trabajando, desde la creación de celdas solares hasta el involucramiento en el área médica, sin olvidar que en el área de electrónica ya existen diversos dispositivos electrónicos a base de este polímero. Se espera en un futuro muy próximo su optimización en la procesabilidad, la conductividad y la estabilidad.

1.2 Polímeros de conducción eléctrica

Los polímeros conductores eléctricos (ECP) fueron descubiertos en 1976 por Heeger, MacDiarmid y Shirakawa, por los que fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000 (Shirakawa *et al.*, 2003). Los polímeros ECPs pertenecen a aquella clase de polímeros que tienen la conjugación pi a lo largo de la cadena principal del polímero. La conductividad en estos polímeros parte de una reorganización en la estructura electrónica, generada por portadores de carga en movimiento en la macromolécula y puede llegar a tener valores cercanos a los de los metales. Son ejemplos de polímeros conductores el poliacetileno, el poli-p-fenileno, la polianilina, el polipirrol y el politiofeno, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.1

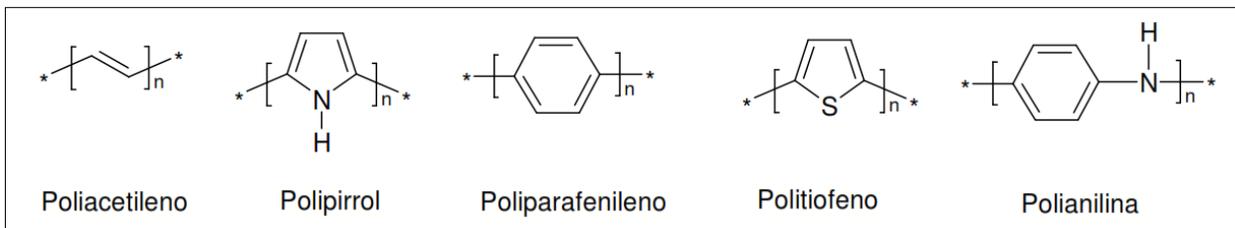


Figura 1.1 Esquema de las estructuras monoméricas de polímeros Conductores (Chandrasekhar, 1999).

Entre los polímeros conductores, la PANI ha atraído mucho interés debido a su bajo costo de producción, estabilidad mecánica y ambiental y conductividad ajustable (Kaur *et al.*, 2015).

1.2.1 Mecanismo de conductividad

La conductividad eléctrica de los polímeros conductores se origina en la deslocalización completa de los electrones pi en la estructura del polímero. Por ejemplo, en el poliacetileno, los electrones se mueven entre los dobles enlaces alternos a través de varias cadenas poliméricas. De acuerdo con la teoría de bandas, los orbitales de unión y antienlace de los materiales hibridados sp^2 con dobles enlaces conjugados (por ejemplo, polienos) generan bandas de energía que son bandas completamente ocupadas y bandas vacías. La banda ocupada más alta

se llama banda de valencia (VB) y la banda desocupada más baja se llama banda de conducción (CB). La diferencia de energía (ΔE) entre las dos bandas se denomina banda prohibida. Para que un material sea conductor, se requieren dos condiciones:

- 1) Los electrones deben tener suficiente energía para pasar de VB a CB.
- 2) Tanto VB como CB deben estar parcialmente llenas, ya que ni las bandas llenas ni las vacías pueden transportar electricidad.

La mayoría de los polímeros convencionales son aislantes porque tienen VB llenas y CB vacías que están separados por una banda ancha, (Figura 1.2). Sin embargo, los polímeros conductores tienen espacios de banda más estrechos, Figura 1.2c, y su estructura de banda se puede alterar durante el proceso de dopaje, ya sea agregando electrones a CB (dopaje n) o eliminando electrones de VB (dopaje p).

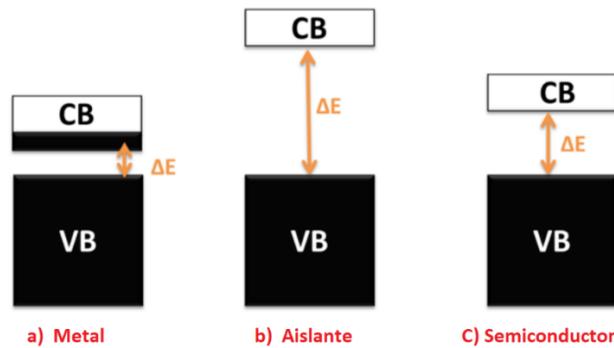


Figura 1.1 esquemática para las brechas de energía en metal (a), aislante (b) y semiconductor (c).

Como se ilustra en la Figura 1.3, el proceso de dopaje produce polímeros cargados positivamente como PANI, polipirrol y poliofeno; mientras que el proceso n-dopaje produce polímeros cargados negativamente como el poliacetileno.

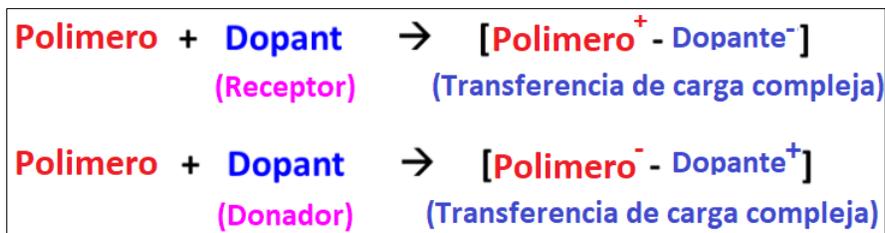


Figura 1.32 Ilustración de los procesos p-dopaje y n-dopaje para polímeros.

Como se muestra en la Figura 1.4 la forma base esmeraldina (EB) de la PANI es un semiconductor. La protonación (dopaje de protones) de los sitios de imina antes no protonadas ($-N=$) aumenta la conductividad en un factor de 10^{10} , alcanzando $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a pesar de la concentración de electrones sin cambios. El proceso de protonación conduce a la segregación de fase de los dominios no protonados y completamente protonados. Como se muestra en la Figura 1.4, se sugiere un modelo de dos pasos para la transición de bipolarones aislados, doblemente cargados sin espines a un metal polarónico.

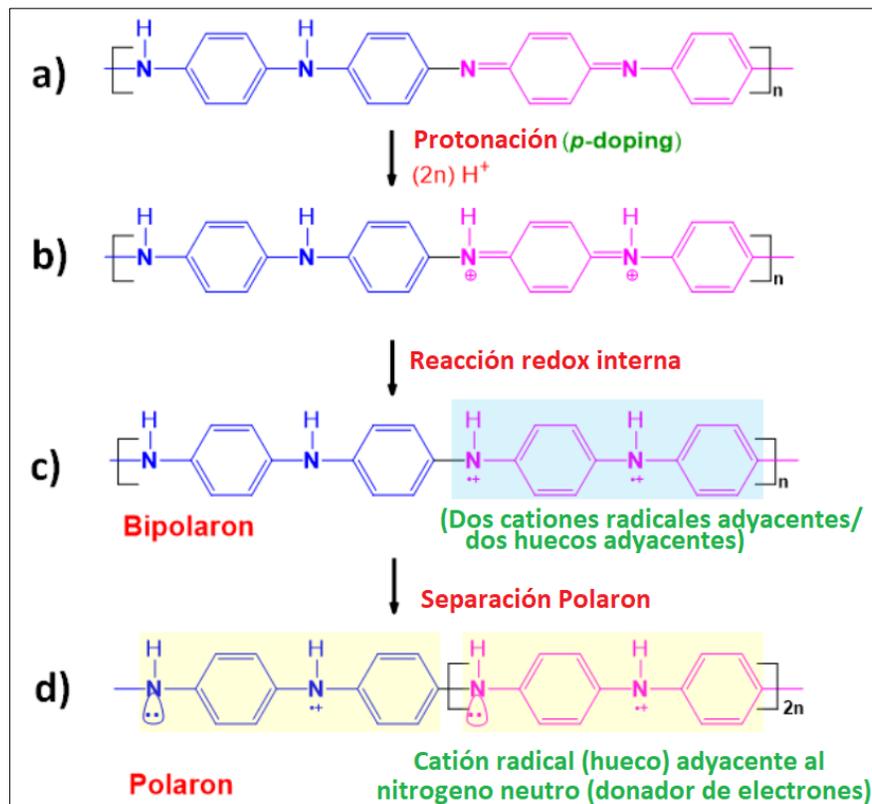


Figura 1.3propuestos para la formación de estructuras de polarón y bipolar.

1) El primer paso está relacionado con la inestabilidad de un bipolaron en la cadena de poliemergaldina, Figura 1.4b, con respecto a la formación de dos polarones, Figura 4c.

2) El segundo paso es su separación para producir una red de polarones. Esta estructura de polarón es responsable de la conducción eléctrica a través del mecanismo de salto de electrones.

Como se ilustra en la Figura 1.5a, el "catión radical" polarón, con un giro de $\frac{1}{2}$, actúa como un "hueco" portador de carga positiva que puede albergar los electrones que saltan del átomo de nitrógeno neutro adyacente. De esta manera, el hueco del portador de carga inicial se llena (es decir, tiene 2 electrones con un espín de 0) y el átomo de nitrógeno neutro adyacente se llena parcialmente (es decir, tiene un electrón con un espín de $\frac{1}{2}$) y actúa como un nuevo portador de hueco o carga positiva, Figura 1.5b. Sin embargo, en el caso de la estructura bipolaron, Figura 1.4c, el movimiento de electrones por mecanismo de salto no está permitido, ya que hay dos huecos adyacentes, que impiden el flujo continuo de electrones y, por lo tanto, evitan la conducción de electricidad.

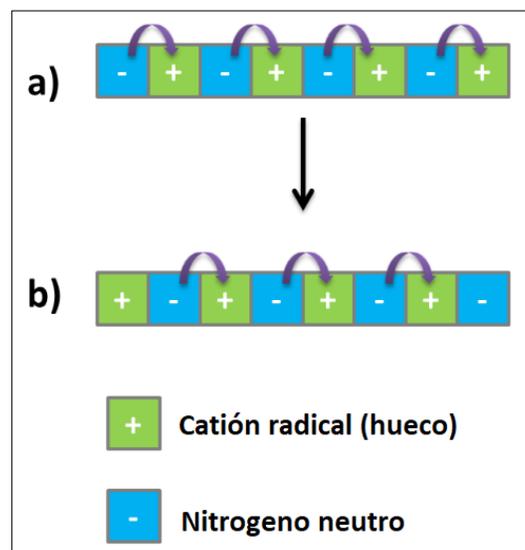


Figura 1.5 Ilustración esquemática del mecanismo de conducción en polianilina por mecanismo de salto de electrones

1.3 Técnicas de polimerización de polímeros conductores (PANI)

1.3.1 Polianilina, PANI

La polianilina (PANI) y sus derivados son uno de los polímeros conductores que más se están estudiando, debido a su electrocromía y propiedades de

fotoconductividad en conjunto con su mayor estabilidad en el aire y un proceso de dopaje más fácil, en comparación con otros polímeros conductores. Estas propiedades hicieron que la PANI fuera atractiva para usar en células solares, pantallas, electrodos de batería livianos, dispositivos de protección electromagnética, recubrimientos anticorrosión y sensores. Los esfuerzos de investigación recientes se ocupan del control y la mejora de las propiedades puras de la PANI, principalmente mediante la formación de cadenas del polímero organizadas en mezclas, compuestos y nanofibras. La síntesis de la PANI nanoestructurada, especialmente como nanofibras, puede mejorar su estabilidad eléctrica, térmica y mecánica. Estos materiales pueden tener un impacto importante para su aplicación en dispositivos electrónicos y sensores moleculares debido a su área de superficie extremadamente alta, versatilidad sintética y bajo costo. La síntesis convencional de la PANI está basada en la polimerización oxidativa de la anilina. En el estado completamente oxidado la mitad de los anillos del polímero son de tipo quinoide y se encuentran alternados con anillos aromáticos ($y=0$, 100% de fragmentos tipo quinona-imina). Los fragmentos fundamentales serían segmentos de 2 unidades: aril-amina y quinona-imina (Figura 1.6).

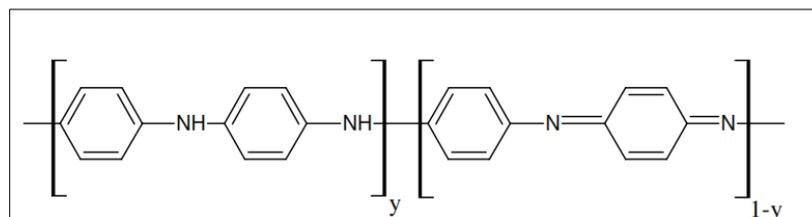


Figura 1.6 Modelo estructural de la PANI compuesta por “y” fragmentos de tipo aril-amina y “1-y” fragmentos de tipo quinona-imina.

1.3.2 Polimerización por precipitación

La polimerización por precipitación se produce cuando el polímero formado se precipita fuera de la solución, debido a la incapacidad del monómero o el disolvente para que aquel disuelva el polímero resultante, tal como se muestra en la Figura 1.7 (Hasirci *et al.*, 2011). Las polimerizaciones por precipitación comienzan como polimerizaciones homogéneas, pero se convierten rápidamente en polimerizaciones heterogéneas. Esto ocurre en la polimerización de un monómero, ya sea en masa

o en solución (generalmente acuoso pero a veces orgánico) donde el polímero formado es insoluble en el medio de reacción (Nedal, 2016).

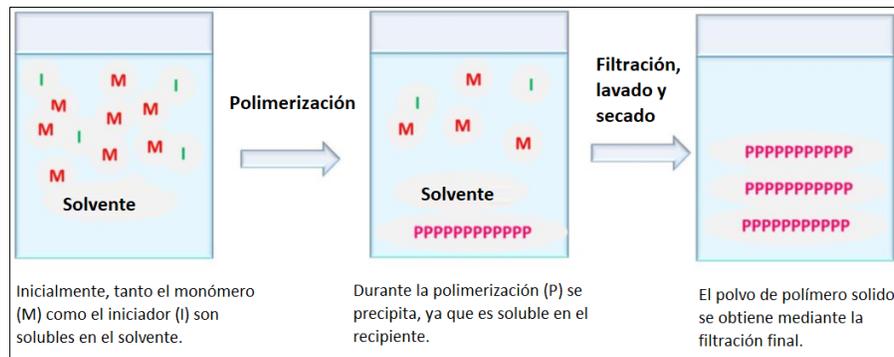


Figura 1.4 Esquema para la técnica de polimerización por precipitación (Nedal, 2016).

Algunos ejemplos de la polimerización por precipitación incluyen la polimerización del acrilonitrilo en disoluciones acuosas y dióxido de carbono supercrítico, la polimerización de cloruro de polivinilo en masa, la polimerización de polímeros conductores, como PANI y polipirrol, en disoluciones ácidas acuosas, entre otras (Blinova *et al.*, 2007). La polimerización por precipitación se utiliza ampliamente para la preparación de microesferas de núcleo complejas a través de reacciones de reticulación entre las cadenas poliméricas cultivadas y un agente de reticulación adecuado (Li *et al.*, 2013). La técnica de polimerización por precipitación es única porque es un sistema de polimerización limpio sin tensoactivo o agente dispersante para permitir microesferas de polímero (micropartículas) con una superficie limpia, tamaño y forma uniformes, que es fundamental para las aplicaciones biológicas y tecnológicas. En la polimerización por precipitación, los polímeros se colectan mediante un proceso de filtración simple sin necesidad de evaporación de disolventes o lavado y separación extensos de tensoactivos o agentes dispersantes.

1.3.3 Polimerización química oxidativa de la anilina

La polimerización química oxidativa (COP, por sus siglas en inglés) se utiliza para la síntesis de polímeros (oligómeros) de compuestos aromáticos como la anilina, el pirrol, los fenoles, el sulfuro de difenilo, los tiofenoles y el tiofeno, Figura 1.8, (Higashimura y Kobayashi 2002).

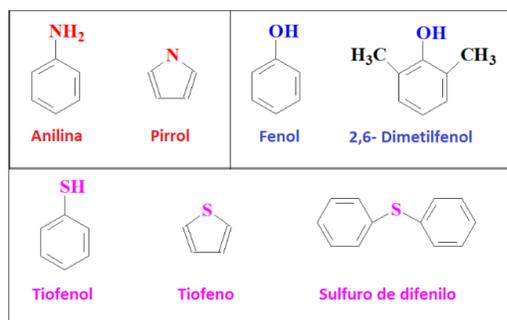


Figura 1.8 Ejemplos de monómeros que pueden ser polimerizados por Polimerización Química Oxidativa (Nedal y Abu-Thabit, 2016).

Los monómeros utilizados en COP se caracterizan por pronunciadas propiedades donantes de electrones con alta tendencia a la oxidación. La oxidación del monómero se logra mediante el uso de un agente oxidante inorgánico (u orgánico) o un potencial aplicado (es decir, polimerización electroquímica oxidativa). Durante el COP, se generan cationes o sitios de radicales catiónicos en la molécula del monómero, iniciando así el crecimiento del polímero (Sapurina y Shishov 2012). En este experimento, la PANI se preparará mediante la COP del monómero de anilina utilizando APS como iniciador redox a temperatura ambiente. La ecuación química balanceada para la polimerización oxidativa de la anilina se muestra en la Figura 1.9. La polimerización oxidativa de la anilina es exotérmica debido al calor desprendido durante la reacción de oxidación-reducción con un cambio de entalpía de (-105 kcal/mol).

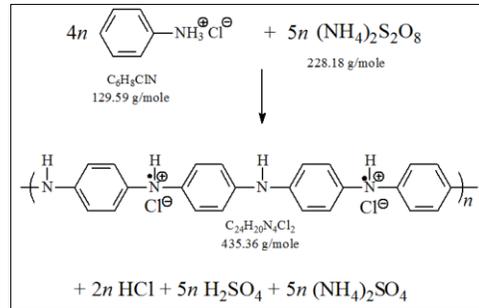


Figura 1.9 Polimerización oxidativa química de la anilina en medio ácido (Sapurina y Shishov 2012).

La síntesis de la PANI se puede realizar mediante la polimerización química oxidativa y la polimerización electroquímica. La PANI se puede representar en tres estructuras convertibles diferentes, la forma oxidada (leucoemeraldina), la forma reducida (pernigranilina) y la base esmeraldina (EB), (Figura 1.10).

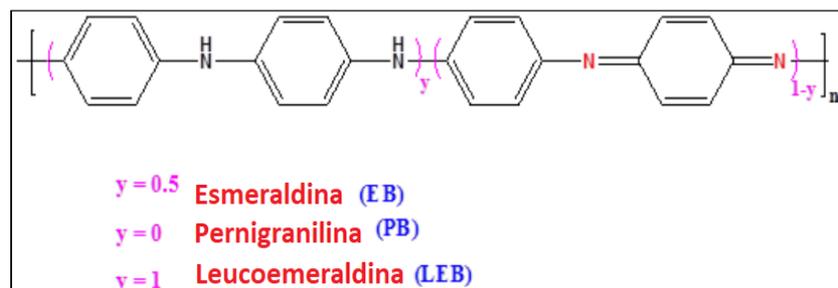


Figura 1.10 Diferentes estructuras convertibles de polianilina (Nedal y Abu-Thabit, 2016).

La estructura más útil es el EB no conductora, que se puede convertir en la sal conductora ES mediante su tratamiento ácido, un proceso conocido con el nombre de "dopaje" (Figura 1.11). Los materiales iónicos/electrolitos asociados se denominan "dopantes". La conductividad aumenta a medida que aumenta el nivel de dopaje.

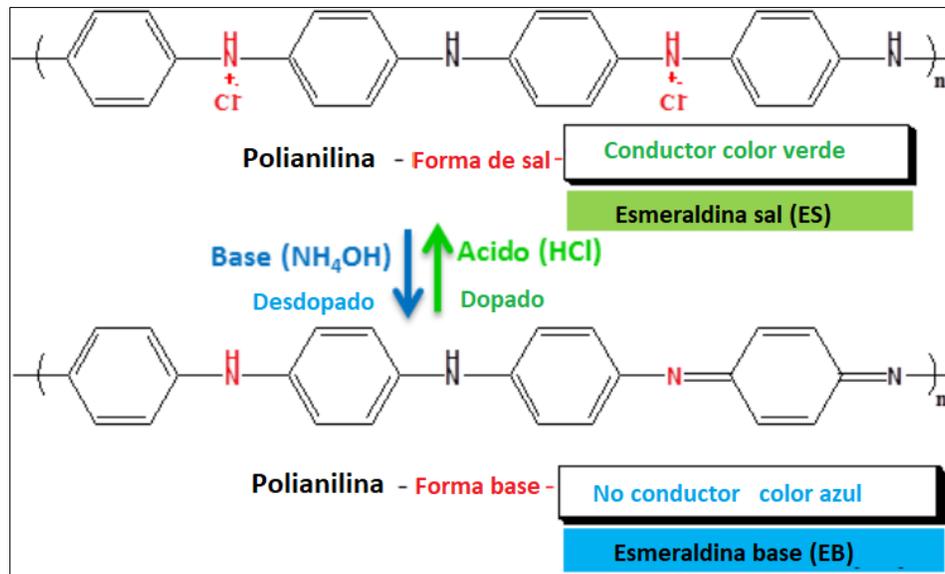


Figura 1.11 Ilustración para el proceso de dopaje y dedopaje de la PANI (Nedal y Abu-Thabit, 2016).

1.4 Compósitos de PANI-NTC-GRAFENO

Los compósitos poliméricos de grafeno y nanotubos de carbono (NTC) continúan ganando interés en diversas investigaciones científicas y campos tecnológicos. Tanto para los NTC como para el grafeno, las ventajas de ser utilizados por su conductividad eléctrica y térmica, además de sus costos de producción significativamente más bajos en comparación con otros materiales, mejoran las propiedades mecánicas, así como su biocompatibilidad, generalmente buena, lo que permite su uso en aplicaciones biomédicas como la administración de fármacos, entre otras aplicaciones (Sapurina y Shishov, 2012).

1.4.1 Nanotubos de carbono, NTC

Los nanotubos de carbono (NTC) son un alótropo del carbono con estructuras especializadas de átomos de carbono con hibridación sp^2 que tienen una amplia gama de aplicaciones prometedoras, debido a sus increíbles características que los hacen indispensables en muchos campos. Son macromoléculas que consisten en átomos de carbono dispuestos en cilindros coaxiales de láminas de grafito que se pueden categorizar como un nanomaterial casi unidimensional. Cada estructura

cilíndrica de los NTC consta de varios hexágonos de átomos de carbono (panal de abeja) dispuestos en forma helicoidal alrededor del eje de una estructura tubular alargada con ambos extremos normalmente cubiertos por estructuras similares al fullereno.

Los fullerenos a menudo se denominan formas moleculares de carbono o moléculas de carbono. Los NTC pertenecen a la familia de los fullerenos. Como exige la palabra “nanotubo” en los NTC el material consta de dos cilindros coaxiales. Son macromoléculas impecables en forma de cilindro que tienen radio de unos pocos nanómetros y hasta algunos micrómetros de longitud. Las paredes de estos tubos están formadas por una red hexagonal de átomos de carbono y están cubiertas por estructuras de tipo fullereno. Según su estructura existen de dos tipos, de pared simple y de pared múltiple. La disposición coaxial de dos o más capas cilíndricas concéntricas de láminas de grafeno alrededor de un área hueca central que tiene un espacio entre ambas capas formará un nanotubo de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés) y tienen un diámetro grande que se encuentra entre 2 y 100 nm (Lahiff *et al.*, 2010). Mientras que una lámina de grafito de un solo cilindro unida por los enlaces Van der Waals formarán un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) y tendrán un diámetro inferior a 2 nm (Hu *et al.*, 2018).

1.4.2 Nanotubos de carbono: estructura geométrica y simetría

Los NTC de pared simple tienen una estructura tubular formada por el mapeo de la red hexagonal 2-D de una sola hoja de grafeno en la superficie de un cilindro. Las condiciones de contorno del cilindro se cumplirán solo si uno de los vectores de la red de Bravais de la lámina de grafeno está en correspondencia con la circunferencia alrededor del cilindro. Por lo tanto, se sabe que el vector de la red 2-D determina teóricamente las diferentes formas de enrollar las láminas de grafeno para hacer los tubos, y también influye en las propiedades. También se sabe que las propiedades de los NTC se deben al diámetro y la quiralidad. La estructura geométrica y la quiralidad de un nanotubo pueden determinarse teóricamente a

partir del vector $c_h = na_1 + ma_2$, donde a_1 y a_2 representan los vectores de red de grafeno y, n y m los enteros, respectivamente como se muestra en la Figura 1.12.

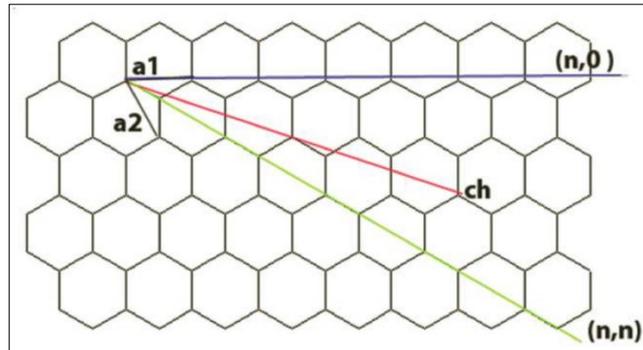


Figura 1.12 Diagrama esquemático de una hoja de grafeno bidimensional que representa los vectores de red a_1 y a_2 , y el vector de enrollamiento $c_h = na_1 + ma_2$. Los vectores que representan los casos de $(n, 0)$ zigzag y (n, n) tubos de sillón se indican con líneas azules y verdes, respectivamente (Archana., *et al.* 2023)

Se sabe que los NTC de pared simple sintetizados con el vector c_h tienen una dirección axial perpendicular al vector de red y la síntesis de varios NTC se basa en los valores de los índices en el vector (n, n) . Varios nanotubos de pared simple, como los de zigzag y los de sillón, se sintetizan a partir de láminas de grafeno, que se enrollan a lo largo de las direcciones equivalentes a los índices de red de $(n, 0)$ y (n, n) donde $n = m$, respectivamente. Las construcciones cartográficas en direcciones equivalentes a los índices de transición $(n, 0)$ a (n, m) por 30 grados de rotación genera un quiral (n, m) de nanotubo de pared simple, donde $n \neq m \neq 0$.

1.4.3 Propiedades de los nanotubos de carbono

El enlace covalente carbono-carbono y la arquitectura de red hexagonal sin costuras hacen que los NTC sean los materiales moleculares más fuertes y flexibles. Los NTC poseen una gran área superficial, resistencia mecánica notablemente alta, tienen una resistencia a la tracción que es 100 veces mayor que el acero y sus propiedades eléctricas y térmicas se acercan a las del cobre (Ebbesen, 1996). Las propiedades eléctricas dependen propiamente de la estructura del NTC y al existir

defectos en la estructura este se verá reflejado en la conductividad del material. Cada átomo de carbono de los NTC está unido covalentemente entre sí con una hibridación sp^2 , por lo que en cada unidad, el cuarto electrón de valencia permanece libre. Por lo tanto, ocurrirá la deslocalización de estos electrones libres sobre todos los átomos y este movimiento ayudará a alcanzar la naturaleza eléctrica de los NTC. Según el tipo de quiralidad, los NTC pueden ser materiales conductores o semiconductores. Lo más probable es que los NTC de pared simple sean semiconductores de tipo p (Amente *et al.*, 2015).

1.5 Grafeno

El término “grafeno” fue propuesto por primera vez por Boehm *et al.*, en 1986, quien recomendó que el término "capa de grafeno" se use para la estructura grafitica aislada construida solo por átomos de carbono en un plano, lo que significa que el grafeno es la estructura más básica del grafito (Boehm *et al.*, 1994). Novoselov y colaboradores utilizaron el enfoque mecánico para sintetizar grafeno en 2004, en el que la superficie de grafito pirolítico altamente ordenada se presionó contra una superficie de oblea de silicio y, cuando se retiró con una cinta adhesiva, se detectaron y caracterizaron finas escamas de grafeno (Novoselov *et al.*, 2004). Esta fue la primera vez que se demostró la existencia del grafeno a través de pruebas experimentales.

El grafeno se define como una sola capa aislada de hexágonos de carbono con enlace C—C con hibridación sp^2 . En otras palabras, el grafeno es un nuevo alótropo bidimensional (2D) de materiales de carbono que tiene una estructura reticular de panal grueso monoatómico, como se muestra en la Figura 1.13a. Por lo tanto, se puede considerar como el bloque de construcción básico para construir otros materiales grafiticos, p. envuelto en fullerenos 0D, enrollado en NTC 1D y apilado en grafito 3D (Figura 1.13b). La estructura distintiva y las propiedades físicas del grafeno lo hacen importante para aplicaciones en el campo tecnológico, como nanocompuestos basados en polímeros, dispositivos de almacenamiento y conversión de energía (por ejemplo, baterías de iones de litio, supercondensadores,

baterías de aire y celdas de combustible), dispositivos electrónicos y ópticos flexibles y sensores químicos.

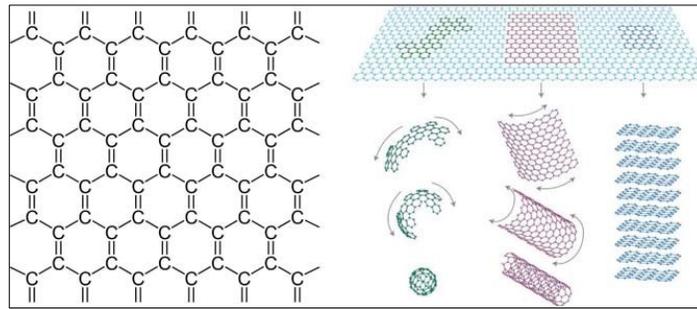


Figura 1.13 (a) Estructura del grafeno y (b) madre de todas las formas gráficas (Geim *et al.*, 2007).

1.6 Celdas solares orgánicas

Los altos costos en la fabricación de las celdas solares con base en silicio han supuesto diferentes alternativas. Una de las tecnologías más prometedoras en este campo son las “Celdas Fotovoltaicas Orgánicas” (OPV por sus siglas en inglés). La electroluminiscencia es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz, empleando materiales incandescentes (tal como sucede en el filamento metálico de un foco cuando circula una corriente eléctrica a través de éste) (Maldonado *et al.*, 2008). Para el caso de materiales orgánicos, el dispositivo basado en la electroluminiscencia es el diodo orgánico luminiscente “Organic Light Emitting Diode” u OLED. El proceso inverso a la electroluminiscencia, esto es, el proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones se conoce como efecto fotovoltaico (PV) (Vázquez *et al.*, 2008). En una celda OPV el material orgánico absorbe la luz, haciendo que ésta se ilumine, dando como resultado un excitón que produce un voltaje y una corriente. En la Figura 1.14 se representan ambos fenómenos en su configuración más simple, el de una sola película orgánica entre dos electrodos (ánodo y cátodo), para una celda OPV y un OLED.

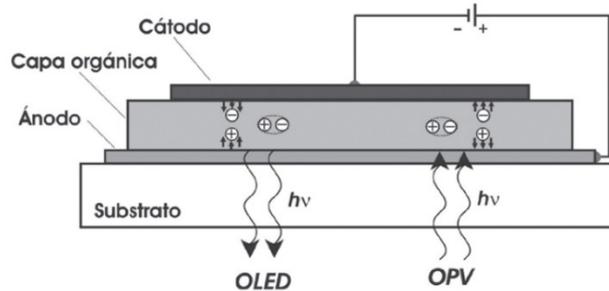


Figura 1.14 Esquema más simple para dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV (Vázquez *et al.*, 2008).

1.6.1 Electrodo de película delgada ÁNODO

Uno de los electrodos de la OPV es generalmente transparente, y pueden emitir desde la parte superior o desde la inferior. En las OPV de emisión inferior convencionales, un ánodo es transparente con el fin de que los fotones emitidos salgan del dispositivo a través de su sustrato. El óxido de indio-estaño (ITO) se utiliza comúnmente como el ánodo, debido a su transparencia, su funcionalidad de baja resistencia y su proceso de fabricación bien consolidado. No obstante, el ITO es frágil, y es susceptible a la formación de grietas inducidas por la flexión.

1.6.2 Electrodo de película delgada CÁTODO

Para el diseño y construcción de las OPV las láminas de compuestos orgánicos se apilan en varias capas ultra-delgadas sobre sustratos de vidrio, de papel de aluminio, o de plástico y se intercalan entre dos electrodos (cátodo y ánodo). Cuando se aplica voltaje a través de los electrodos, los electrones del cátodo y los huecos (cargas positivas) del ánodo se atraen entre ellos y se encuentran en la capa emisiva.

1.6.3 Capa para la inyección de electrones

En la OPV, para su correcto proceso de emisión de luz, los huecos y electrones deben transportarse eficientemente a la capa de emisión y recombinarse solo allí. La capa de emisión ideal debe tener una alineación energética perfecta entre el

ánodo y su HOMO, y el cátodo y su LUMO. Con frecuencia, esto no se puede lograr y, por lo tanto, se agregan capas intermedias que facilitan el transporte de electrones y agujeros a los dispositivos, como se muestra en la Figura 1.15.

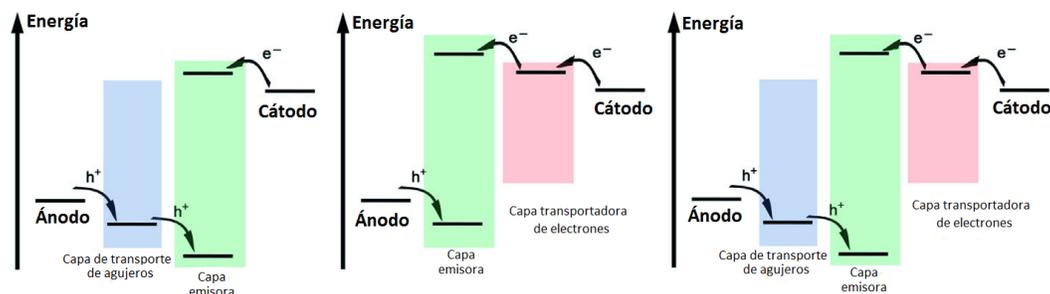


Figura 1.15 Diferentes estructuras de dispositivos con capas intermedias. Dispositivos con un adicional (A) capa de transporte de agujeros, (B) capa de transporte de electrones, y con (C) agujeros y capas de transporte de electrones (Monteiro *et al.*, 2018).

Las capas de transporte de electrones deben mostrar buenas propiedades de inyección de electrones, alta movilidad de electrones, y si es posible, bloqueo de huecos. Existen algunos compuestos aromáticos deficientes en electrones tales como oxadiazoles, triazoles, imidazoles, piridinas y pirimidinas. Estos tienen una capacidad mejorada de aceptación de electrones y, por lo tanto, se usan como capas de transporte de electrones que deben mostrar una movilidad de alta carga, energía adecuada, y si es posible, propiedades de bloqueo de electrones.

Dependiendo de las condiciones experimentales y la arquitectura del dispositivo, algunos compuestos se pueden usar como capas de transporte de electrones o huecos. El número de posibles compuestos es alto, lo que indica que la elección de las capas apropiadas de transporte de electrones y huecos no es sencilla.

1.6.4 Principio de funcionamiento

La luz en forma de fotón incide sobre el material semiconductor, y si la frecuencia de incidencia del fotón es la adecuada, es probable que la energía del fotón sea absorbida por los electrones del material, hasta alcanzar un estado excitado. Si bien en este estado el electrón no se encuentra completamente libre de la influencia del

material, sí tiene la suficiente energía como para moverse con cierta libertad en el interior del medio. Ya en este punto se puede entender la formación de un par de cargas (electrón y hueco) en el material semiconductor, después de que el fotón aumentó la energía del material. Los excitones al no ser estados estables tienden a tener pequeños periodos de tiempo antes de decaer (recombinarse) y liberar la energía absorbida en forma de otro fotón.

En la Figura 1.16 se muestra el principio de funcionamiento, la luz en forma de fotón incide sobre el material, esta luz puede ser absorbida por los electrones presentes en el material y llegar a excitarse. El electrón al ser excitado se puede mover libremente en el interior del material, provocando una formación de cargas (electrón y hueco). Por lo anterior, para que una celda solar funcione, esta debe tener una absorción de luz apropiada para formar excitones y así tener un aprovechamiento de cargas, la capa donadora de electrones que interactúa con la luz (fotón), al incidir la luz forma excitones, misma que se introduce en una región próxima al receptor. Estos excitantes al estar en esa región cercana al receptor se separan en electrones y en huecos teniendo cargas libres. La luz en forma de fotón estimula el medio activo, los electrones (círculos negros) y los huecos (círculos blancos).

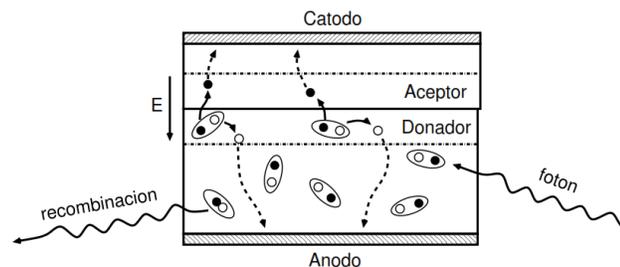


Figura 1.16 Modelo de celda (Hoppe *et al.*, 2004).

1.7 Spin coating

La técnica de recubrimiento por centrifugación, también llamada “spin coating” ha sido utilizada para las aplicaciones de películas delgadas. Un típico proceso implica depositar una pequeña solución de una muestra fluida encima del centro de un sustrato y entonces hacerlo girar a una gran velocidad (típicamente alrededor de 3000 rpm). El espesor final de la película y otras características dependerán de la

naturaleza de la muestra (la viscosidad, la tasa de secado, el porcentaje de sólido, la tensión superficial, etc.) La creación de películas delgadas muestra espesores que van desde las micras hasta los nanómetros (Kistler y Schwizer, 1997).

1.7.1 Descripción del proceso de spin coating

La muestra es depositada en la superficie del sustrato, un paso de giro de alta velocidad para adelgazar el fluido, y un paso de secado para eliminar los disolventes que están en exceso en la película resultante. Los factores como la velocidad final de giro, la aceleración, y los gases de escape contribuyen a las propiedades de las películas obtenidas. Uno de los factores más importantes en la técnica de spin coating es la habilidad de repetición. Las variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso de giro pueden dar como resultado variaciones drásticas en la película que se obtiene (Celmer, 2019). Después de que el material se ha dispensado, es común acelerar hasta una velocidad relativamente alta para adelgazar el fluido y acercarse al espesor deseado final.

La velocidad típica con la que se han obtenido las películas delgadas por medio de esta técnica oscila entre los 1500-6000 rpm, lo que depende de las propiedades del fluido, así como del sustrato. El tiempo es otra variable a considerar y éste puede tomar desde 10 seg hasta varios min (Lee y Ebong, 2017).

El proceso de spin coating implica un gran número de variables que se tienden a cancelar y se compensan durante el proceso de giro, y es mejor tener previsto suficiente tiempo para que esto ocurra. Un paso separado de secado se realiza algunas veces después del paso de giro de alta velocidad para promover el secado de la película sin adelgazarla. Esto puede ser muy ventajoso, pues las películas gruesas que son obtenidas con largos tiempos de secado pueden ser necesarias para aumentar la estabilidad física de la película antes de manipularla (Figura 1.17).

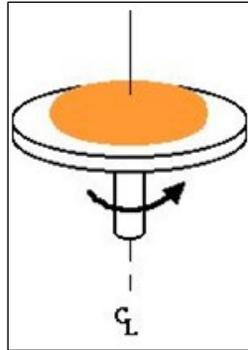


Figura 1.17. El sustrato gira a alta velocidad constante y la disolución se dispersa sobre el sustrato (Lee y Ebong, 2017).

1.7.2 Etapas del proceso spin coating

Esta técnica de fabricación de películas delgadas conduce a la obtención de recubrimientos uniformes, planos y de alta calidad. Sin embargo, pueden surgir deformaciones como consecuencia de varias causas posibles, como el uso de disoluciones de partida demasiado complejas o que contengan impurezas (Pérez, 2005).

Etapa 1: Se deposita una cantidad de la disolución sobre el sustrato antes de comenzar la rotación, se cubre toda la superficie del sustrato, debido a que dicha cantidad de volumen impactará en la superficie homogénea de la película.

Etapa 2: comienza el movimiento centrífugo del sustrato, que se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación final deseada. Debido a la fuerza centrípeta generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato y otra parte se expulsa de forma violenta.

Etapa 3: el sustrato gira a velocidad constante y se produce un adelgazamiento gradual del fluido, generalmente uniforme sobre toda la superficie, en función de la tensión superficial, la viscosidad del fluido y la velocidad de rotación. Es importante mencionar que el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.

Etapa 4: finalmente, el soporte continúa girando a velocidad constante y en este paso la evaporación del disolvente es el fenómeno predominante, (Figura 1.18).

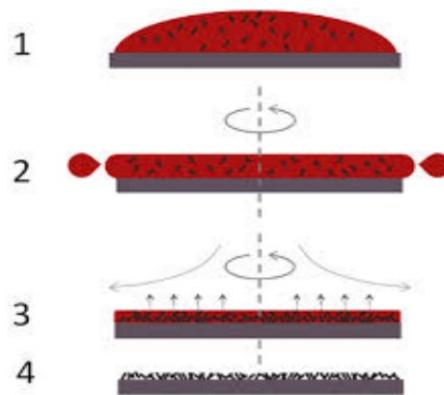


Figura 1.18 Diagrama esquemático de las etapas para el sistema de recubrimiento por rotación Spin Coating (Hossain *et al.*, 2014).

1.7.3 Películas delgadas

Las modernas técnicas de deposición de películas delgadas poseen un rol importante en la fabricación de filtros ópticos, componentes opto-electrónicos, dispositivos semiconductores, celdas solares, etc., por citar sólo algunos pocos ejemplos. En nuestros días, los compuestos semiconductores y aislantes han recibido la atención científica por su potencial uso en varios dispositivos ópticos. Por otro lado, las películas delgadas de semiconductores tienen varias e importantes aplicaciones en la industria y tecnologías modernas, donde pueden ser usadas en electrónicos, comunicación, catálisis, recubrimientos y generación de energía (Hassanien y Akl, 2016).

1.8 Técnicas de caracterización

1.8.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica que combina la facilidad de mediciones de curvas de calentamiento y enfriamiento, con las características cuantitativas de la calorimetría. La temperatura es una medida continua, y una técnica diferencial es utilizada para evaluar el flujo de calor en la muestra y para igualar las ganancias y pérdidas de calor incidentales entre la referencia y muestra. La calorimetría nunca es una determinación directa del

contenido de calor. La curva DSC es directamente proporcional a la variación de entalpía (Mothé *et al.*, 2002).

La degradación, la oxidación y la cristalización de polímeros se pueden estudiar utilizando la DSC por orden exotérmico. La transición de un sólido a un caucho quebradizo y la transición vítrea son algunos ejemplos más allá de la determinación del calor específico, grado de cristalización, temperatura de fusión del cristal, etc. (Wendlandt *et al.*, 1986).

1.8.2 Termogravimetría (TG)

La termogravimetría (TG) es la rama del análisis térmico que examina el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura en el modo de exploración o en función del tiempo en el modo isotérmico. No todos los eventos térmicos provocan un cambio en la masa de una muestra (por ejemplo, fusión, cristalización o transición vítrea), pero hay algunas importantes excepciones que incluyen la desorción, la absorción, la sublimación, la vaporización, la oxidación, la reducción y la descomposición. La TG se utiliza para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo una variedad de condiciones, y para examinar la cinética de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la muestra. Esta se coloca en una microbalanza térmica, se establece un programa de calentamiento a razón predeterminado, y entonces se detecta el cambio en el peso de la muestra. Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material reaccionando con la atmósfera circundante. Esto produce escalones en la curva (TG) o picos en la curva. Diferentes efectos pueden hacer que una muestra pierda, o incluso gane, masa y por lo tanto produzca pasos en la curva (TGA) (Gabbott y Paul, 2008).

1.8.3 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico ha ampliado la resolución disponible para estudios morfológicos, desde el dictado por la longitud de onda de la luz visible hasta las dimensiones que están bien en el rango de obtener una imagen de los planos de la

red en cualquier estructura cristalina que sea del orden de $0.3 \mu\text{m}$ al orden de 0.15 nm (Brandon *et al.*, 1999), (Figura 1.19).



Figura 1.19 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900 LV instalado en el Instituto Tecnológico de Toluca.

1.8.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta para la investigación de la estructura fina de la materia. Al principio, esta se usó solo para la determinación de la estructura cristalina. Sin embargo, más tarde, otros usos fueron desarrollados y hoy el método se aplica no sólo a la determinación de la estructura, sino a problemas diversos tales como el análisis químico y la medida de tensiones hasta el estudio de los equilibrios de fase y medición del tamaño de partícula. También se aplica en la determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de orientaciones en los agregados policristalinos (Cullity y Bernard, 1978). La difracción de rayos X fue utilizada durante varios años principalmente para la determinación de los elementos más pesados, particularmente aquellos como el niobio, el tántalo y las tierras raras, cuya determinación por métodos químicos o de otro tipo era una empresa difícil y poco fiable. Los rayos X, así como la luz y la radiación ultravioleta, son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda oscila entre 0.1 y 100 \AA y son generalmente como una forma de posesión de radiación de gran poder de penetración. Cerca de 70 elementos se identifican fácilmente por métodos espectrales. Los que son más difíciles de identificar incluyen los gases y algunos no

metales, principalmente porque las líneas sensibles se encuentran cerca de la radiación ultravioleta (Schrenk *et al.*, 1975), (Figura 1.20).

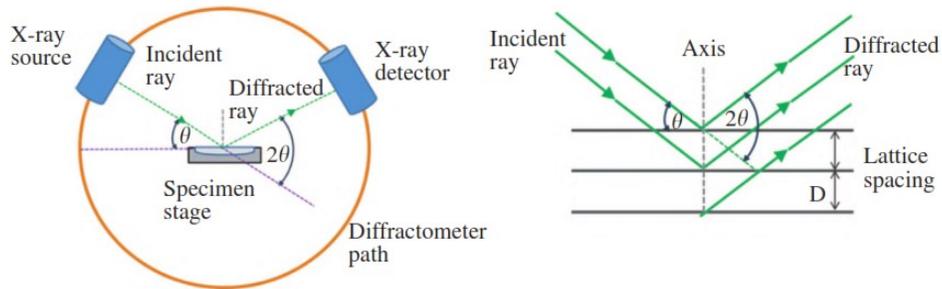


Figura 1.20 Esquema de (A) aparato difractómetro y (B) difracción por partículas (átomos) en paralelo (Al-Ali *et al.*, 2020).

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología para la síntesis de PANI por medio de oxidación química, el diseño y fabricación del spin coater y la preparación de las películas de PANI sobre sustratos, empleando dos técnicas: la de spin coating y la de drop casting.

2.1 Obtención de PANI por el método de oxidación química

En la síntesis de este material mediante la polimerización química oxidativa, se utilizaron para la síntesis del polímero compuestos aromáticos tales como anilina, pirrol, fenoles, sulfuro de difenilo, tiofenoles y tiofeno (Sapurina, 2012). Los monómeros utilizados se caracterizaron por sus pronunciadas propiedades donadoras de electrones con alta tendencia a la oxidación (Nedal, 2016).

2.1.1 Materiales y reactivos a utilizar

- ANILINA ($C_6H_5NH_2$), con una pureza de 99.5%, Sigma Aldrich.
- PERSULFATO DE AMONIO ($(NH_4)_2S_2O_8$), con 99% de pureza, Sigma Aldrich.
- ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCl), con 99% de pureza, Sigma Aldrich.
- ACETONA ($CH_3(CO)CH_3$), con 99% de pureza, Sigma Aldrich.
- ALCOHOL ETÍLICO CH_3CH_2OH , con 99.5% de pureza, Sigma Aldrich.
- N-METILPIRROLIDONA C_5H_9NO , con 99% de pureza, Sigma Aldrich.
- AGUA DESTILADA.
- GRAFENO de alta pureza $0.05g/cm^3$, IDNano G-ID01
- NANOTUBOS DE CARBONO de alta pureza, doble pared (MWNT).

2.1.2 Síntesis de la polianilina por medio de polimerización oxidativa

En un vaso de precipitado de 100 mL, etiquetado como iniciador, se colocaron 1.55 gramos de iniciador de persulfato de amonio y se disolvieron mediante la adición de

50 mL de solución de HCl 1 M, ver Figura 2.1a. En otro vaso de precipitado de 100 mL, se colocaron 50 mL de solución de HCl 1 M y, finalmente, 0.50 g de monómero de anilina (≈ 0.5 mL). Todo esto se agitó con una velocidad constante de 600 rpm durante 5 min, Figura 2.1b.

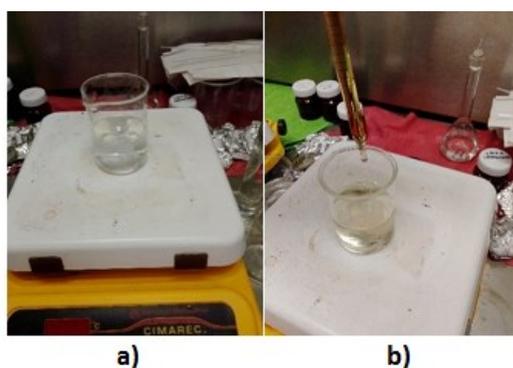


Figura 2.1 a) Colocación de persulfato de amonio a la solución b) Agitación de la solución y el monómero (anilina).

La adición del monómero de la anilina se tiene que hacer con una pipeta, en este caso se utilizó una pipeta de 0.5 mL, la disolución del monómero al iniciador se realizó gota a gota a temperatura ambiente (Figura 2.2). Después, se realizó el monitoreo de la temperatura de oxidación.



Figura 2.2 Adición del monómero (anilina) mediante una pipeta gota a gota en la solución.

Durante la agitación se vertió el monómero durante un tiempo aproximado de 10 min. Durante este proceso, se continuó tomando las lecturas del termómetro y, al

seguir añadiendo más monómero, la tonalidad del precipitado va cambiando debido a la oxidación que está ocurriendo, Figura 2.3.

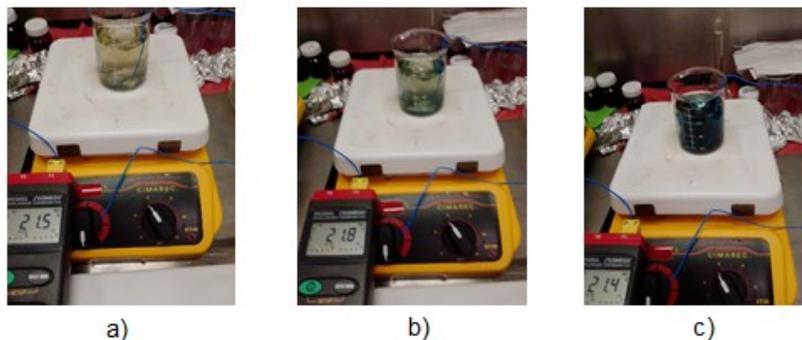


Figura 2.3 Registro de temperatura de la solución y cambios de coloración de la reacción de oxidación; a) color amarillo, b) color marrón, c) color verde intenso.

Se agregó la solución de iniciador a la solución de monómero, todo esto se realizó midiendo tiempos inmediatamente cuando se hace la reacción, teniendo un tiempo total de reacción de 15 min. Transcurridos los 15 min, se recogió la PANI precipitada mediante filtración, para lo cual se utilizó papel filtro Whatman de 150 mm de diámetro, (Figura 2.4).



Figura 2.4 Filtrado de polianilina obtenida por oxidación.

Posterior al filtrado, se lava la polianilina con 50 mL de acetona para eliminar el exceso de monómero, el exceso de iniciador y los oligómeros solubles en agua. Cabe mencionar que la solución de filtrado fue incolora después del proceso de lavado, (Figura 2.5).



Figura 2.5 Lavado de polianilina obtenida por oxidación.

Se lavó la polianilina dos veces con 50 mL de acetona. Después se secó la polianilina en la campana de extracción por 24 h y posteriormente en la parrilla de agitación a 35 °C durante 24 h (Figura 2.6).



Figura 2.6 Secado de polianilina mediante una parrilla de agitación.

2.2 Metodología del diseño del spin coater

2.2.1 Materiales y métodos

Esta parte del proyecto de investigación consistió en el diseño y construcción de un modelo de utilidad para depositar películas delgadas utilizando la fuerza centrífuga generada por el equipo. El diseño y construcción de este se compone principalmente de dos partes: el módulo mecánico y el módulo electrónico, (Figura 2.7).

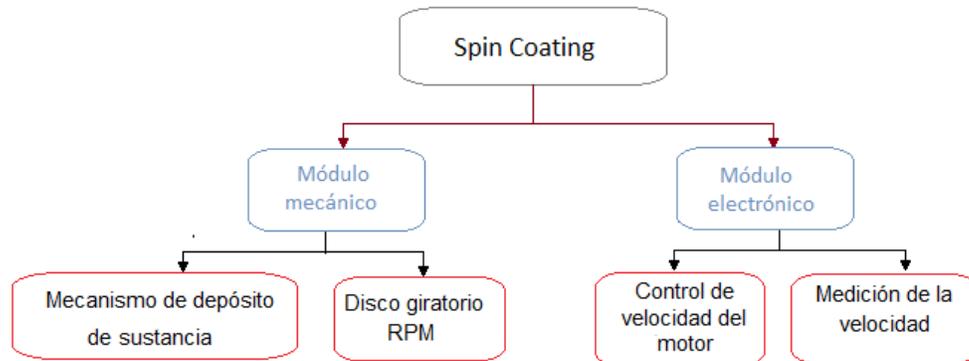


Figura 2.7 Etapas de la fabricación del equipo de spin coating.

2.2.2 Módulo mecánico

Está formado por un mecanismo de depósito de sustancia y un disco giratorio de velocidad, cada uno con un motor de corriente directa (CD). El motor se ajustó para soportar un mecanismo de depósito de sustancia, en donde se hará gotear el polímero conductor y con esto tener un mejor control de la sustancia depositada. La sustancia se colocará sobre la plataforma de rotación del spin coater y al mismo tiempo se medirán las revoluciones por minuto (rpm) generadas por el motor, tal y como se muestra en la Figura 2.8.

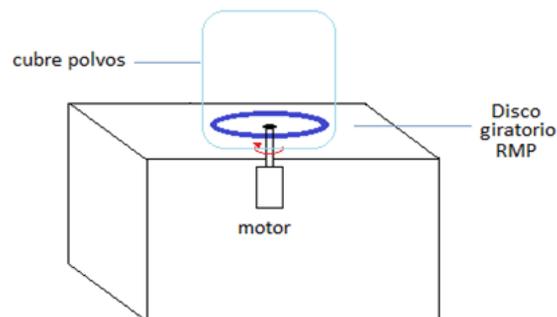


Figura 2.8 Representación del módulo de mecánica.

2.2.3 Mecanismo de depósito de la sustancia

Para el tipo de muestras que se trabajará con este equipo, la sustancia se dispone en la parte superior del spin coater, con esto se evita que la disolución del polímero se contamine, se difumine o salpique fuera del plato giratorio. Asimismo, se desarrolló un control que protegiera la muestra, del tal modo que permita realizar

deposiciones de diferentes tipos de sustancias. El tipo de muestras que se podrán utilizar en el proceso de deposición pueden ser de diversos tipos, por ejemplo, disolventes orgánicos, ácidos inorgánicos o polímeros disueltos en algún disolvente.

2.2.4 Disco giratorio, rpm

Se construyó una base metálica de aluminio de 30 x 12.5 cm y un espesor de 2 cm para el soporte del disco giratorio y el sensor de las rpm generadas por el equipo. Esta base le proporciona el peso necesario para evitar vibraciones excesivas al momento del funcionamiento, (Figura 2.9).

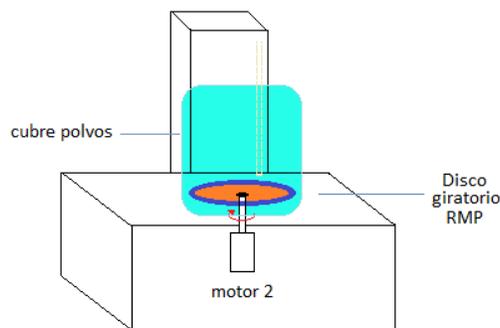


Figura 2.9 Mecanismo del depósito de sustancia.

El mecanismo central está conformado por dos componentes: un rotor, el cual se encuentra unido mecánicamente con el motor de CD en su interior. En el centro geométrico, se encuentra un disco, el cual, cuando el rotor gira por acción del motor, se desplaza circularmente y la adquisición de datos se obtiene mediante dos etapas, que son: la medición de las revoluciones por minuto (rpm) y el control de velocidad del motor.

2.2.5 Módulo electrónico

Las lecturas de los sensores están controladas mediante Arduino, el cual manda señales a los sensores para su funcionamiento adecuado.

2.2.6 Control de velocidad de motor

La velocidad de giro es uno de los factores más importantes en la técnica de spin coating. La velocidad (rpm) afecta el grado de fuerza radial centrífuga aplicada a la muestra que se desea obtener. En particular, el paso de giro de alta velocidad es el que por lo regular define el espesor final de la película obtenida.

La importancia del control de velocidad del motor CD, a través de un potenciómetro, radica en que se podrá regular directamente la velocidad del motor CD, ajustándolo de esta manera a sus necesidades. En el caso de esta parte del proyecto de investigación, asociado al desarrollo de este modelo de utilidad, la velocidad del equipo en las diferentes pruebas de obtención de películas delgadas se reguló para estudiar el efecto del espesor de las películas obtenidas.

Particularmente, en este diseño se utilizó un potenciómetro y transistor 222 acoplados en serie, debido a que es un circuito de baja corriente. La tarjeta de control Arduino envía los valores del PWM, que son acondicionados por el potenciómetro y el transistor que regulan la velocidad del motor, tal y como se aprecia en la Figura 2.10.

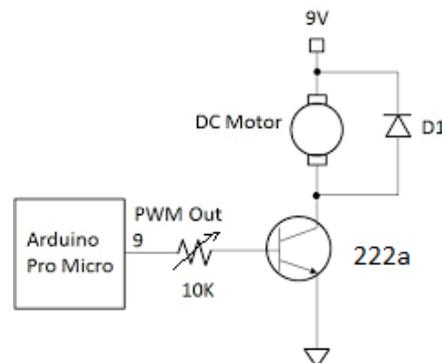


Figura 2.10 Diagrama de control para la velocidad de un motor CD.

2.2.7 Medición de velocidad, rpm

Para la medición de las rpm generalmente se utiliza un encoder acoplado a un sensor optoacoplador. Este generará pulsos de acuerdo con el número de franjas blancas o transparentes que sean detectadas. Estos pulsos serán contados por la

tarjeta Arduino Nano (Arduino, 2022), y para evitar la mala sensibilidad de los sensores se añadió un disparador “schmitt trigger” (74LS14) previniendo dicho ruido y con esto tener un mejor conteo de las rpm. Este conteo se realiza mediante los pulsos, los cuales tienen únicamente dos respuestas ALTO(1) y BAJO(0) y que dan lugar a la entrada digital de la placa Arduino, como se observa en la Figura 2.11.

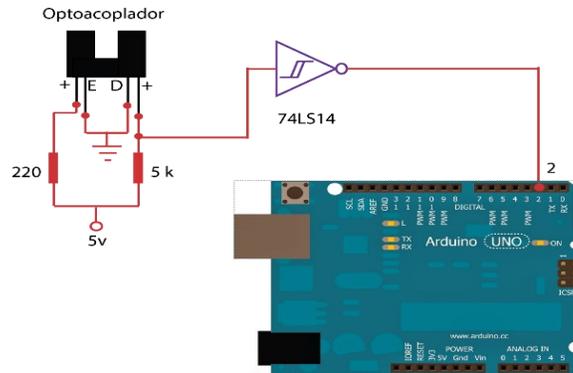


Figura 2.11 Toma de datos del sensor encoder en el disco giratorio para la medición de las rpm.

Después de tener el elemento que va a crear la variable a medir (pulsos 0 y 1), se acopló una pantalla LCD para que hiciera el registro de vueltas que el motor hace en cierta cantidad de tiempo, al igual que el acondicionamiento del sensor del optoacoplador para que pueda interpretar la señal a la tarjeta. En el siguiente esquema de conexiones se ilustra cómo se realizó este circuito, (Figura 2.12).

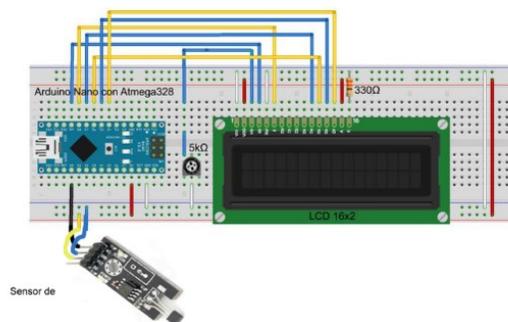


Figura 2.12 Toma de datos del sensor encoder en el disco giratorio para la medición de rpm en la pantalla LCD.

2.2.8 Deposición por spin coating

Los sustratos que se utilizaron fueron portaobjetos de vidrio (24 x 24 mm), se sometieron a un proceso de limpieza que garantizó la adhesión de la película. Los sustratos se sumergieron en acetona durante 4 min; posteriormente, se secaron a temperatura ambiente por 30 min, con el objeto de evaporar todas las trazas posibles de acetona.

El depósito de las disoluciones se realizó sobre los sustratos mediante el método de spin coating a diferentes velocidades, desde 500 hasta 1400 rpm, a una temperatura de 25 °C. Inicialmente se dejaron caer gotas de la solución de N-metilpirrolidona y polianilina, este proceso tuvo una duración de 3 min, utilizando una rampa de velocidad de 500 rpm durante el primer minuto; después, 800 rpm durante 2 min y por último 1400 rpm durante otros 2 min para su evaporación, (Figura 2.13). En cada aumento de velocidad se agregó gota a gota una pequeña cantidad de depósito en el sustrato.



Figura 2.13 Formación de películas delgadas por spin coating.

2.3 Obtención de películas delgadas

El objetivo primordial de los recubrimientos superficiales es ofrecer la posibilidad de modificar las propiedades superficiales de un componente o material, por consiguiente mejorar el desempeño o confiabilidad de la misma en ciertas condiciones de trabajo. En este trabajo se utilizaron cinco materiales con distinta composición y propiedades conductoras: aluminio, latón, acero, vidrio y plástico

(acetato), para elaborar películas delgadas por medio de las técnicas de spin coating y evaporación térmica.

2.3.1 Búsqueda de disolventes para disolver el polímero PANI

Para las pruebas de disolución en disolventes orgánicos se eligieron diferentes tipos con el fin de evaluar cuál es capaz de disolver la PANI. Para tal fin se eligieron: el alcohol etílico, la N-metilpirrolidona, la acetona y el agua destilada.

En el proceso subsecuente a la obtención del polímero, se procedió a trabajar con la solubilidad de la PANI y para ello se realizó la disolución en los disolventes orgánicos antes mencionados. Se comenzó agregando una cantidad de 0.2 g de PANI en 6 mL de disolvente como punto de partida. Después, se incrementó la cantidad de PANI, agregándole 0.6 g en cada parte hasta lograr una disolución saturada. Para mejorar la disolución, se hizo pasar la mezcla de PANI con disolventes en un baño ultrasónico por un tiempo de 60 min. Por último, se evaluó por segunda vez al mejor disolvente no tomando en cuenta el agua, en este caso se consideraron solo 3 disolventes orgánicos, alcohol etílico, N-metilpirrolidona y acetona en espera de una buena disolución y un buen comportamiento del polímero, obteniendo así la N-metilpirrolidona como mejor disolvente para la PANI.

2.3.2 Compuestos poliméricos PANI-CNT-Grafeno

La PANI se sintetizó por polimerización oxidativa y luego se incorporó N-metilpirrolidona a la matriz polimérica para obtener una solución homogénea completamente dispersa de PANI. Por otro lado, los NTC se trabajaron en un porcentaje de 1, 2 y 3% con respecto al total de PANI, se llevaron a un baño ultrasónico disolviéndolos en N-metilpirrolidona durante 1 h hasta tener una buena dispersión. Finalmente, se incorporaron en la matriz PANI para la formación de los compuestos como se muestra en la Figura 2.14. Para los compuestos de grafeno se realizó el mismo procedimiento y se utilizaron los mismos valores de impurificación.

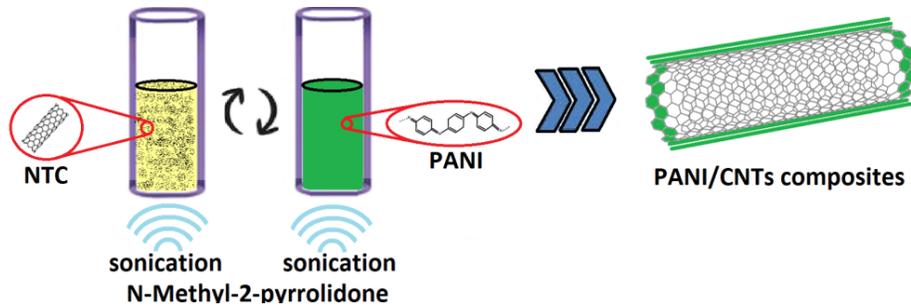


Figura 2.14 Síntesis de los compuestos de PANI-Grafeno-NTC

2.3.3 Preparación de películas delgadas por spin coating

Para la preparación de películas delgadas por medio de spin coating, se llevó a cabo en 4 etapas generales (Figura 2.15), las cuales se describen a continuación:

ETAPA 1 Sonicación

ETAPA 2 Deposición por spin coating

ETAPA 3 Secado de las películas

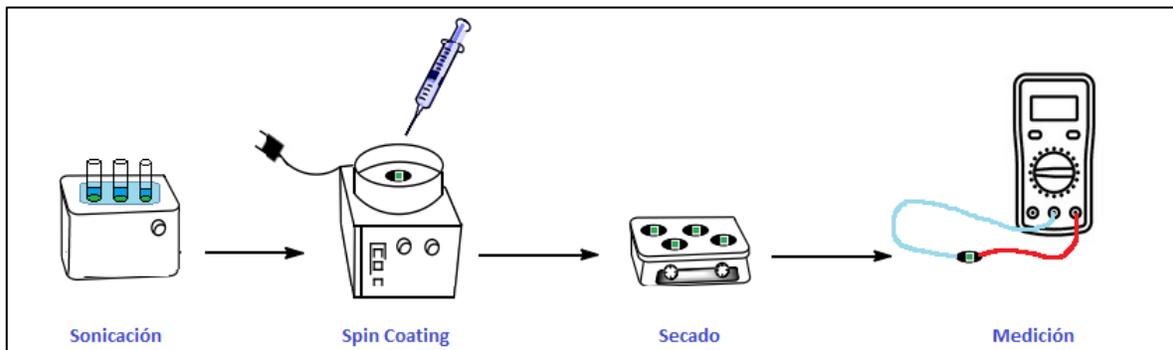


Figura 2.15 Etapas para la preparación de películas delgadas.

ETAPA 1 Sonicación

A continuación, se representa un esquema de cómo se llevan a cabo las disoluciones seriadas y la proporción de cada muestra de PANI EB con N-metilpirrolidona por medio del baño ultrasónico (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones que se utilizaron para el baño ultrasónico.

Muestra	Polianilina EB (g)	N- metilpirrolidona (mL)
1	0.20	10
2	0.20	7.5
3	0.20	5
4	0.20	2.5

Una vez obtenida la PANI se procedió a triturar en un mortero de ágata por 20 minutos hasta alcanzar un polvo fino. Para la primera muestra se utilizó 200 mg de PANI con 2.5 mL del líquido N-metilpirrolidona y finalmente se llevó a baño ultrasonido durante 4 h. Tras ese período se observó una mezcla homogénea en cada una de las muestras a trabajar. Tras la sonicación, los tubos se retiraron y lavaron para su uso posterior. La metodología se repite con las concentraciones que se muestran en la Tabla 1 y Figura 2.16.

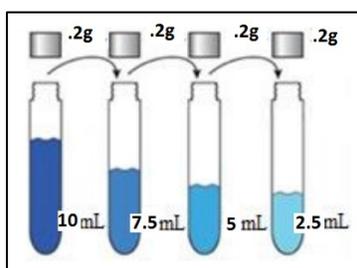


Figura 2.16 Concentraciones que se utilizaron para el baño ultrasónico.

ETAPA 2 Deposición por spin coating

Los sustratos que se utilizaron fueron portaobjetos de vidrio (24 x 24 mm). Los sustratos se lavaron manera cuidadosa en acetona; posteriormente, se secaron a temperatura ambiente por 30 min. Este proceso de limpieza garantizó la adhesión de PANI en la película.

El depósito de las disoluciones se realizó sobre los sustratos mediante el método de spin coating a diferentes velocidades, desde 500 hasta 1400 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Inicialmente se dejaron caer gotas de la solución de N-metilpirrolidona y PANI, este proceso tuvo una duración de 3 min, utilizando una rampa de velocidad de 500 rpm durante el primer minuto, posteriormente de 800

rpm durante 2 min y por último de 1400 rpm durante los últimos 2 min para su evaporación (Figura 2.17). En cada aumento de velocidad se agregó gota a gota una pequeña cantidad de depósito en el sustrato.



Figura 2.17 Método de spin coating para el desarrollo de películas delgadas de polianilina.

ETAPA 3 Secado de las películas

El recubrimiento obtenido se calentó durante 120 min a 60 °C, con el fin de evaporar el disolvente, luego se sometió a un proceso de calentamiento constante durante 8 h a una temperatura de 40 °C (Figura 2.18).



Figura 2.18 Secado de películas delgadas de polianilina.

2.4 Obtención de películas por el método de “casting”

Para la preparación de películas por el método de “casting” se sigue la metodología que se muestra a continuación, (Figura 2.19).

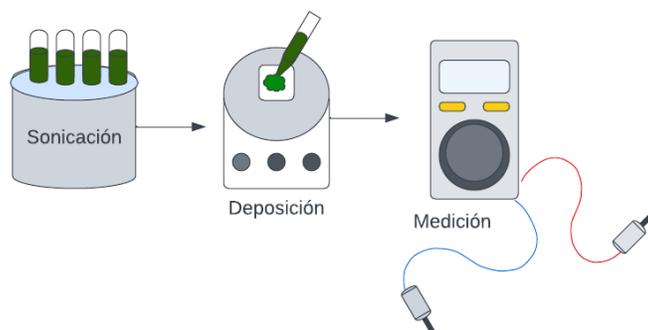


Figura 2.19 Etapas para la elaboración de películas por el método de casting.

Después de sonicar bajo el mismo proceso que en spin coating, se realizaron los siguientes pasos.

2.4.1 Identificación y etiquetado de las muestras

Al sustrato se le coloca una etiqueta que indique la cantidad de PANI con NTC y con grafeno, con la intención de observar cual tenía un mejor comportamiento en la formación de películas; ya que se le coloca al sustrato su etiqueta correspondiente, éste se limpia con alcohol y papel, retirando al máximo la suciedad, (Figura 2.20).



Figura 2.20 Identificación y etiquetado del sustrato.

2.4.2 Depósito de la PANI-NTC y PANI-Grafeno

Los depósitos de las películas se realizan a temperatura ambiente (22 °C), a cada sustrato se le suministraron cantidades distintas de PANI, siendo estas de 0.125, 0.25, 0.325 y 0.50 mL, respectivamente.

Después de alinear la parrilla, se realiza el depósito de la película sobre el sustrato. El depósito se hace llenando la pipeta hasta el nivel correspondiente, y depositando después el material, partiendo del centro, y expandiéndolo en toda la superficie del sustrato, cuidando que no se derrame (Figura 2.21).



Figura 2.21 Depósito de PANI a temperatura controlada.

Después de realizar el depósito, las películas pasan por un secado en las parrillas eléctricas, calentándolas hasta que el indicador digital marque 120 °C, que de acuerdo con algunas medidas hechas con el termómetro infrarrojo, la temperatura real de calentamiento es de 100 °C. Finalmente, se espera suficiente tiempo hasta que se evapore en su totalidad el disolvente; una vez lograda esta acción, se apaga la parrilla y se deja reposar la película un lapso de 5 min, antes de colocar la película en otra superficie para evitar el choque térmico y agrietamiento de la película.

3. RESULTADOS

3.1 Depósito de películas de PANI

El spin coater que se construyó fue funcional y con él ya se han elaborado películas delgadas de PANI con un tiempo de trabajo de 8 h continuas de uso. Hasta el momento, este modelo no ha presentado fallas ni sobrecalentamiento en ninguno de sus componentes, por lo cual se procedió a cambiar su montaje superficial con su respectivo etiquetado, como se aprecia en la Figura 3.1.



Figura 3.1 Prototipo final de spin coating.

Para la elaboración de películas delgadas por el método de spin coating, se determinó que la velocidad de preparación estuvo entre 800 a 1400 rpm, debido a que se requiere que tenga una geometría adecuada y se realizaron 5 depósitos de PANI en el sustrato.

3.2 Películas de polianilina

Las películas presentaron un color distintivo en función del estado de oxidación; además, de acuerdo con el predominio de la conductividad, se observó un color verde intenso en las películas de PANI EB. Esta tendencia en los colores se puede observar en la Figura 3.2, donde se muestra un color verde intenso correspondiente al estado de oxidación de la EB.

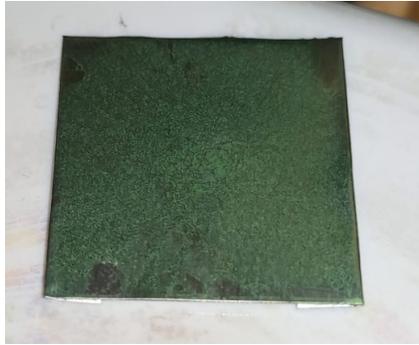


Figura 3.2 Color verde intenso de la polianilina EB depositada y que formó una película delgada.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las películas que presentaron una mejor adherencia y homogeneidad fueron aquellas en las que se utilizó como sustrato vidrio y acero, (Figura 3.3). Además, se observó que las películas en las que se utilizó un sustrato más poroso presentaron una tonalidad más intensa a diferencia de las muestras en las que el sustrato fue menos poroso, porque existe una mayor cantidad de material depositado y al mismo tiempo un mayor incremento de grosor de la película, así mismo, al existir una superficie más lisa, el material que va a hacer depositado a alta velocidad es expulsado por el spin coater y no se forma un depósito adecuado de la película.

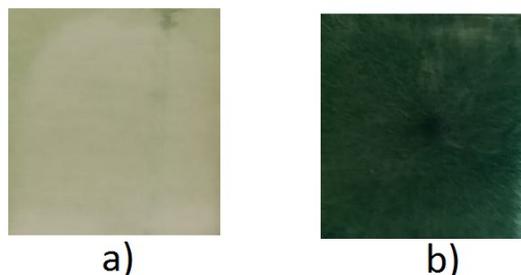


Figura 3.3. Comparación de diferentes sustratos a) Película adherida en vidrio (liso); b) Película adherida en vidrio (poroso)

3.3 Medición de espesores de películas de PANI

Al realizar las mediciones de conductividad, se observó que las películas obtenidas por spin coating tuvieron una alta resistividad, esto se debe a las imperfecciones del material en el depósito y a que no existía suficiente grosor en el material para cubrir

en su totalidad la película. En el estudio de la morfología de la película, los límites de grano son muy grandes y se denota una estructura agrietada en su totalidad, esto se debe a las limitaciones del propio material y al formar un composito se tienen orientaciones discontinuas y al azar (Figura 3.4).

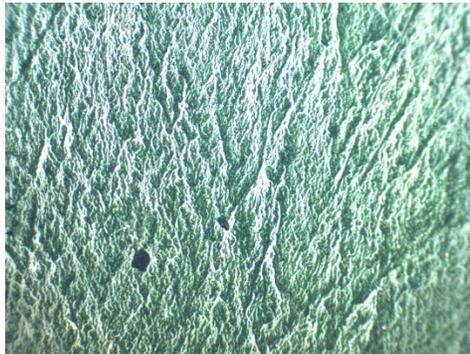


Figura 3.4 Vista de una película delgada a través de un microscopio estereoscópico.

Para mejorar la homogeneidad de las películas se optó por cambiar la técnica de depósito de spin coating por la técnica de evaporación de goteo (drop casting), y así aumentar el espesor de la película. Al hacer el cambio de depósito se notó una mejora muy significativa en la película, se muestra que ya no existen superficies sin material (Figura 3.5).



Figura 3.5 Vista de una película por la técnica de drop casting a través de un microscopio estereoscópico.

Para realizar las mediciones de grosor se utilizó un microscopio estereoscópico Velab Stereo VE-SSC, con el cual se realizó una calibración de píxeles con respecto a micras. Se trabajó con una escala de acetato de 1mm a la cual se le aplicó un

acercamiento y se comparó la cantidad de pixeles que representan la longitud de 1 mm (Figura 3.6)



Figura 3.6 Calibración de pixeles con una escala de 1mm por medio de un microscopio estereoscópico.

Como primer paso se preparó la muestra para poder medir el espesor, por lo cual se colocó la muestra de manera vertical, para así poder hacer un estudio del espesor de la película como se muestra en la Figura 3.7.

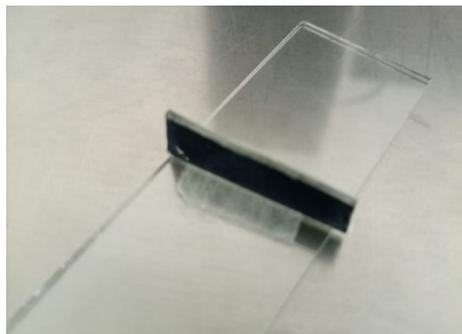


Figura 3.7 Película de PANi colocada de manera vertical para medir el espesor.

Se hizo una relación de pixeles con respecto a micras para poder determinar el tamaño del espesor de la película de PANi. En la Figura 3.8 se observa la relación de pixeles que ofrece el microscopio en relación con el tamaño en μm . En la Tabla 2 se observan los resultados del tamaño de grosor de las películas con respecto al tipo de composito y la cantidad de mL que se utilizaron para su formación de película.



Figura 3.8 Medición del tamaño del espesor de la película de PANI.

Tabla 2. Valores obtenidos del grosor de películas de PANI por medio del microscopio estereoscópico

Muestra	Espesor (micras)	compósitos	Porcentaje (%)	Volumen (mL)
1.00	10.00	NTC	0.50	0.13
2.00	10.00	NTC	1.00	0.13
3.00	10.00	NTC	1.50	0.13
4.00	14.00	NTC	0.50	0.25
5.00	14.00	NTC	1.00	0.25
6.00	14.00	NTC	1.50	0.25
7.00	19.00	NTC	0.50	0.38
8.00	19.00	NTC	1.00	0.38
9.00	19.00	NTC	1.50	0.38
10.00	25.00	NTC	0.50	0.50
11.00	25.00	NTC	1.00	0.50
12.00	25.00	NTC	1.50	0.50
13.00	40.00	NTC	0.50	0.63
14.00	40.00	NTC	1.00	0.63

15.00	40.00	NTC	1.50	0.63
16.00	10.00	Graf	0.50	0.13
17.00	10.00	Graf	1.00	0.13
18.00	10.00	Graf	1.50	0.13
19.00	14.00	Graf	0.50	0.25
20.00	14.00	Graf	1.00	0.25
21.00	14.00	Graf	1.50	0.25
22.00	19.00	Graf	0.50	0.38
23.00	19.00	Graf	1.00	0.38
24.00	19.00	Graf	1.50	0.38
25.00	25.00	Graf	0.50	0.50
26.00	25.00	Graf	1.00	0.50
27.00	25.00	Graf	1.50	0.50
28.00	40.00	Graf	0.50	0.63
29.00	40.00	Graf	1.00	0.63
30.00	40.00	Graf	1.50	0.63

3.4 Método de 4 puntas

Se utilizó el método de cuatro puntas utilizando un equipo marca Ossila tipo sonda de cuatro puntas. En la Tabla 3, se muestran los resultados obtenidos para las películas de polianilina impurificadas con grafeno y nanotubos de carbono (NTC) para 0.5, 1 y 1.5% de impurificación, respectivamente. En los resultados de la Tabla 3 se observa que existe una correlación entre el grosor de la película y $\frac{\rho}{sq}$, a mayor es el grosor de la película existe una mayor conductividad en la película y a menor es el grosor existe una mayor resistividad en la película conductora. Por otro lado, con estos datos podemos saber porque no fue posible tener una buena eficiencia de conductividad en las muestras que se realizaron por la técnica de spin coating.

Tabla 2. Valores obtenidos por el método de 4 puntas de las películas de polianilina impurificadas con grafeno y nanotubos de carbono (NTC).

Muestra	Espesor (micras)	compósitos	Porcentaje (%)	Volumen (mL)	$\frac{\Omega}{sq}$	Outer probe (V)	Current (mA)	Inner probe (mV)
1.00	10.00	NTC	0.50	0.13	1.08 k	2.99	0.98	241.52
2.00	10.00	NTC	1.00	0.13	1.11 k	2.99	1.35	341.68
3.00	10.00	NTC	1.50	0.13	604.35	1.99	1.46	200.40
4.00	14.00	NTC	0.50	0.25	276.11	3.99	0.86	53.84
5.00	14.00	NTC	1.00	0.25	810.19	1.98	1.27	233.03
6.00	14.00	NTC	1.50	0.25	249.29	0.99	1.19	67.34
7.00	19.00	NTC	0.50	0.38	340.57	2.99	0.85	65.54
8.00	19.00	NTC	1.00	0.38	262.18	0.99	1.28	76.32
9.00	19.00	NTC	1.50	0.38	227.32	3.99	0.12	6.10
10.00	25.00	NTC	0.50	0.50	152.93	1.98	0.21	7.21
11.00	25.00	NTC	1.00	0.50	199.26	2.99	1.43	64.85
12.00	25.00	NTC	1.50	0.50	140.70	2.98	0.19	0.62
13.00	40.00	NTC	0.50	0.63	207.88	2.99	0.58	27.22
14.00	40.00	NTC	1.00	0.63	---	---	---	---
15.00	40.00	NTC	1.50	0.63	---	---	---	---
16.00	10.00	Graf	0.50	0.13	938.52	1.99	0.42	0.89
17.00	10.00	Graf	1.00	0.13	2.38		0.85	45.87
18.00	10.00	Graf	1.50	0.13	1.50	3.99	0.89	305.25
19.00	14.00	Graf	0.50	0.25	---	---	---	---
20.00	14.00	Graf	1.00	0.25	---	---	---	---
21.00	14.00	Graf	1.50	0.25	369.90	2.99	1.02	86.16
22.00	19.00	Graf	0.50	0.38	---	---	---	---
23.00	19.00	Graf	1.00	0.38	---	---	---	---
24.00	19.00	Graf	1.50	0.38	---	---	---	---
25.00	25.00	Graf	0.50	0.50	443.72	7.99	0.31	3.14

26.00	25.00	Graf	1.00	0.50	---	---	---	---
27.00	25.00	Graf	1.50	0.50	---	---	---	---
28.00	40.00	Graf	0.50	0.63	---	---	---	---
29.00	40.00	Graf	1.00	0.63	---	---	---	---
30.00	40.00	Graf	1.50	0.63	197.42	1.98	2.01	90.33
31.00	---	Graf	0.50	1000 RPM	7.04 k	3.99	0.11	179.79
32.00	---	Graf	1.00	1001 RPM	---	---	---	---
33.00	---	Graf	1.00	1002 RPM	787.86 k	4.00	0.13	233.36

3.5 Obtención del borde de transferencia de energía.

El procedimiento se realizó como el propuesto por Weber, se graficó $[F(R)-hv]^2$ vs energía. Por esta razón, se procedió a transformar las unidades de longitud de onda a unidades de energía de los espectros UV-visíble-NIR, de la siguiente manera:

$$E = h * v$$

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = \frac{h * c}{\lambda}$$

Donde:

$$c = 2.998 \times 10^7 \frac{\text{nm}}{\text{s}} \text{ Velocidad de la luz}$$

$$h = 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} * \text{s} \text{ Constante de Plank}$$

$$E = \frac{h * c}{\lambda}$$

Se transformó el espectro y se trazó la gráfica: $[F(R)-hv]^2$ vs energía. En la Figura 3.9 se muestra la polianilina (PANI), obteniendo el Band Gap. La parte lineal se toma

y se traza una línea que intersecta al eje; se tomaron la mayor cantidad de puntos y se obtuvo la ecuación de una línea recta.

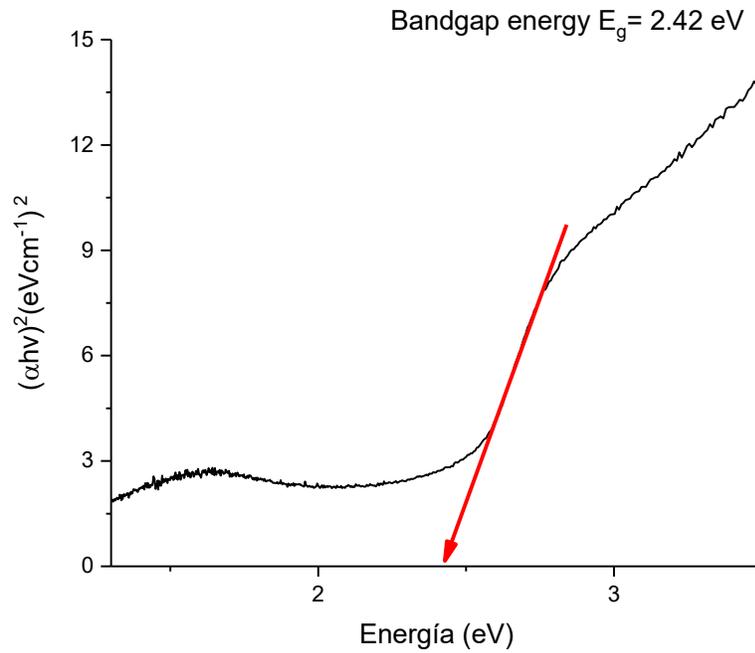


Figura 3.9 Energía de Borde de polianilina EB.

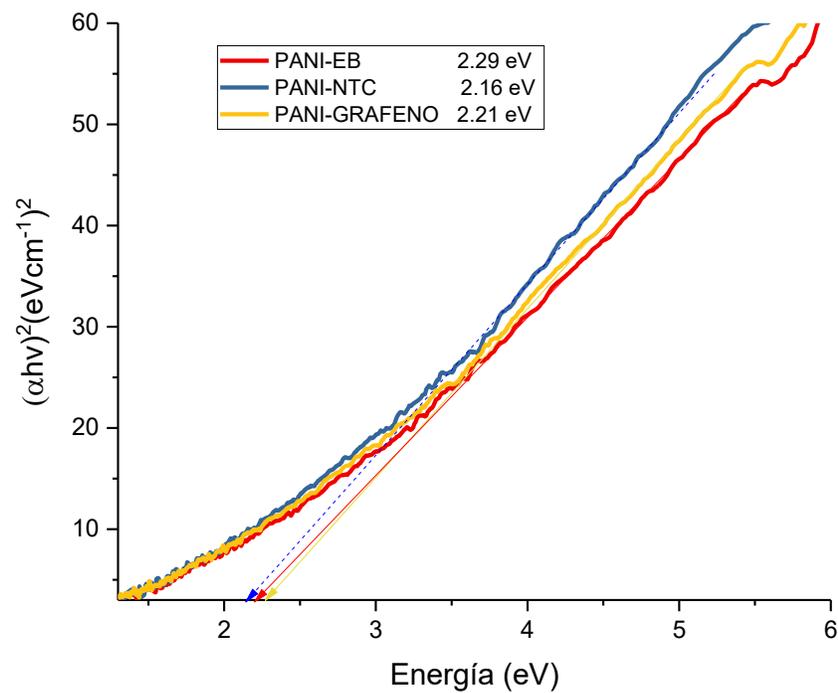


Figura 3.10 Energía de Borde de PANI-EB, PANI-NTC Y PANI-GRAFENO.

Del mismo modo, se realizaron los cálculos de los dopajes; en la Figura 3.9 se muestra la obtención del Band gap de la PANI, en donde se observa una energía de borde de PANI en su estado basal corresponde a 2.42 eV.

Los siguientes resultados de Band gap corresponden para PANI-EB de 2.29 eV, PANI-NTC DE 2.16 eV y PANI-Grafeno 2.21 eV (Figura 3.10). Estos resultados son en película, por lo que existe una variación del Band gap con respecto al Band gap de PANI en su estado basal, la variación se debe al cristal en donde se han depositado el material y este oscila entre 2 a 4 eV.

3.6 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Se realizó el análisis XRD para estudiar la naturaleza cristalina o amorfa de PANI, utilizamos el método de polvo de XRD para PANI puro, PANI-NTC y PANI-Grafeno. Las cifras de XRD de PANI se observan en la Figura 3.11. Los espectros de difracción de rayos X en el presente estudio se obtienen utilizando un difractómetro Bruker©D8 Advance Eco. Los difractogramas se registraron en términos de 2θ en el rango de 10 a 50 grados con una velocidad de exploración de 10 grados por minuto.

La polianilina, siendo de naturaleza semicristalina muestra un pico amplio que se produjo en $2\theta = 20.49^\circ$, teniendo un plano cristalino de 255 predominante y un tamaño de cristal que se sitúa en 0.43 nm (Figura 3.11), estos datos exhibieron una buena concordancia con los de la literatura (Ambalagi *et al.*, 2018). En el caso de la PANI-EB se observaron dos picos más, a $2\theta = 20.23^\circ$ y $2\theta = 22.86^\circ$. De acuerdo con la literatura, los picos centrados en 19° - 20° representan periodicidades paralelas y perpendiculares a la cadena polimérica (Fernando y Vedhi, 2020).

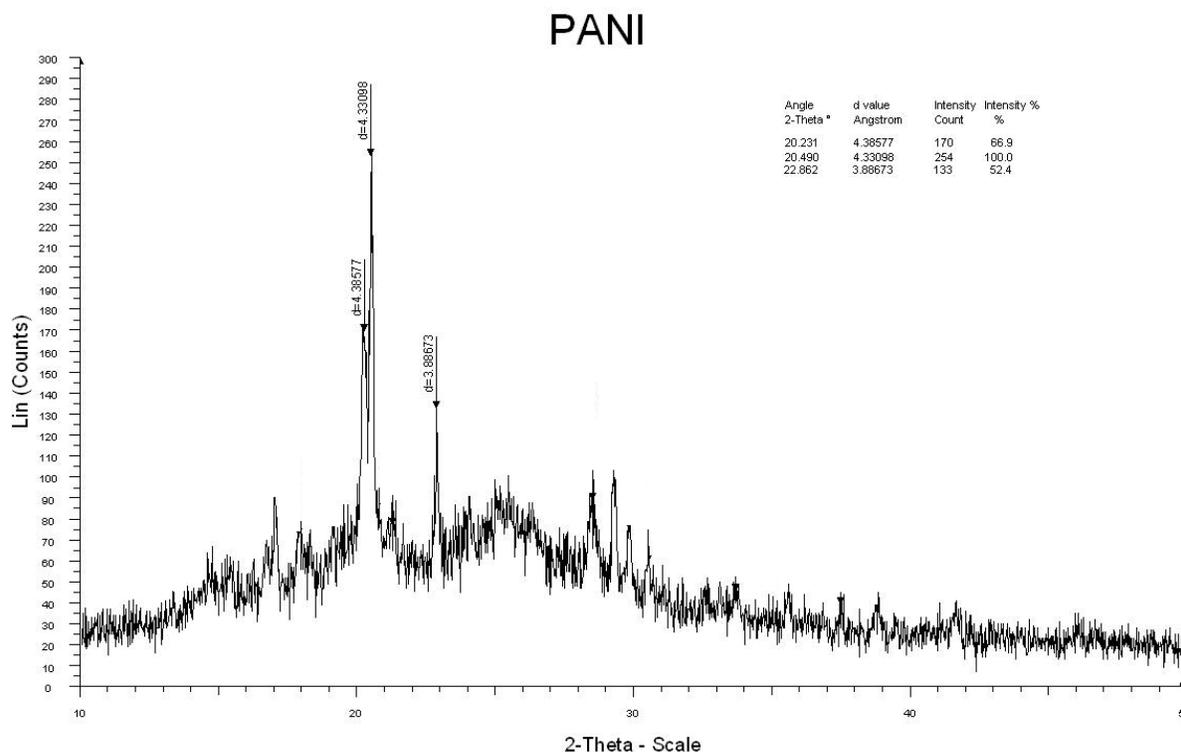


Figura 3.11. Difractograma de rayos x de polianilina EB.

3.10 Análisis FTIR

La estructura de los composites de PANI, PANI-NTC Y PANI-grafeno fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo, las muestras fueron analizadas en polvo una vez que fueron lavadas y secadas. La Figura 3.12 muestra los espectros de infrarrojo de la PANI, PANI-grafeno y PANI-NTC; en la región de 700 a 1700 cm^{-1} se aprecian las bandas más significativas del infrarrojo medio. La región del espectro infrarrojo de 3500-3200 cm^{-1} muestra una vibración de tensión para los enlaces N-H. En la región que comprende de 2300 a 2000 cm^{-1} absorben los enlaces triples, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{O}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$. El espectro de PANI presenta una banda a 1230 cm^{-1} , la cual se asigna al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), que se presenta durante la polimerización para la formación de la quinona. La banda a 1560 cm^{-1} se debe al estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo de la quinona. Las bandas a 1573 y 1500 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento de la quinona y el anillo bencénico en 1351; a 1348 cm^{-1} aparece el estiramiento simétrico del grupo NO_2 . A 1290 y 1174 cm^{-1}

se presentan las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–N y C=N. Finalmente, a 1138 cm^{-1} aparece la banda debida al estiramiento N=quinona=N, estructura principal del polímero.

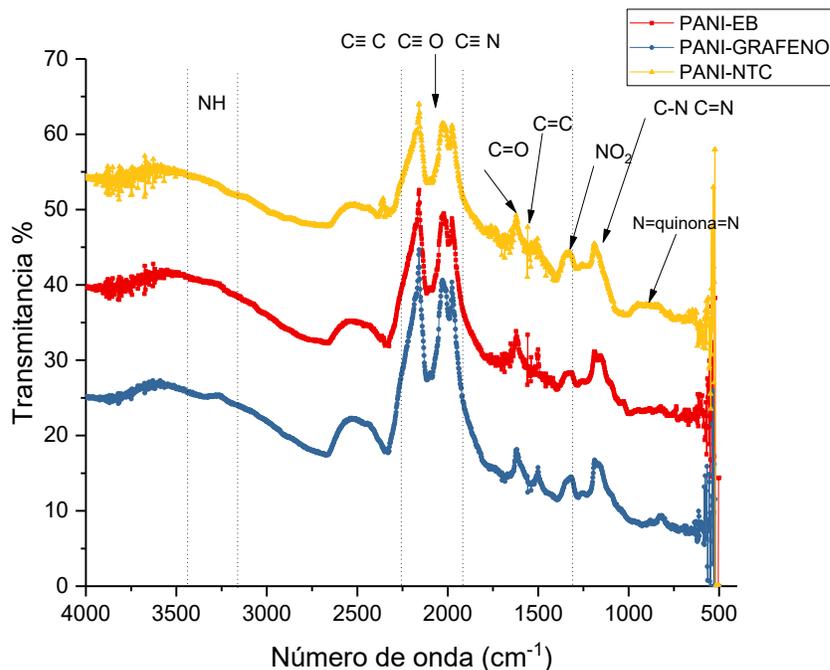


Figura 3.12. Espectros de infrarrojo para el análisis de PANI, PANI-Grafeno y PANI-NTC.

3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó con el objeto de estudiar la morfología de los sistemas preparados en este trabajo. La morfología del polímero se verificó, usando un microscopio JEOL JSM 5900 LV. Cada uno de los polímeros bajo estudio se adhirió a un trozo de cinta de grafito soportada en un porta-muestras de aluminio. Posteriormente, se aplicó un recubrimiento de oro mediante sputtering. Por lo general, las muestras obtenidas de PANI sin el uso de un agente que fomente la orientación y crecimiento orientado de las cadenas, exhiben la formación de estructuras granulares (Mozafari y Chauhan, 2019). De igual forma, en la PANI

obtenida por síntesis oxidativa, aparecen las formaciones granulares comentadas anteriormente.

La Figura 3.13 muestra las imágenes de microscopía SEM de los productos de reacción de las diferentes síntesis. Se observa a una escala micrométrica que el producto de oxidación de la anilina presentó formas granulares con gran aglomeración, observándose material donde no se distinguen las estructuras individuales.

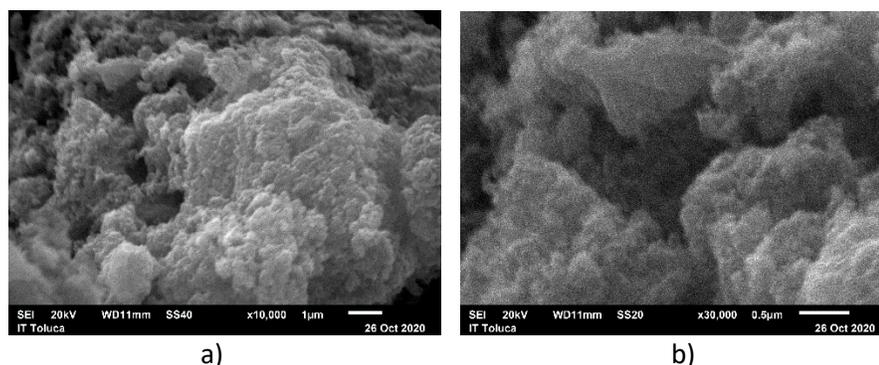


Figura 3.13 Aglomerados granulares microscópicos de polianilina. a) a una resolución de x10000 y b) para una resolución de x30000 para ambos materiales.

El diámetro de los granos encontrados de las diferentes muestras oscila entre 20 y 30 μm . En la polimerización química oxidativa convencional de la anilina, la polianilina muestra una morfología no fibrilar (partículas de formas irregulares aglomeradas) para ambas muestras. Lo que se relaciona con las condiciones fuertemente ácidas que se utilizan para obtener la PANI con altos valores de conductividad eléctrica (Pérez, 2015).

3.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó la técnica de TGA para el análisis de PANI en su estructura basal EB (Figura 3.14). Con esta técnica de TGA se determinó la pérdida de la masa con respecto a la temperatura de PANI. En primera instancia se observa una primera pérdida de masa a los 40 $^{\circ}\text{C}$, debido a la humedad presente en el material, ya que la PANI es un material higroscópico

Posteriormente de los 80 a 120 °C la masa permanece constante, por lo que no hay pérdida de masa. Al superar los 120 °C se observa un nuevo proceso de pérdida de masa y al llegar a los 200 °C se ve otra pérdida drástica, consecuencia de la degradación de la N-metilpirrolidona, ya que su punto de ebullición tiene lugar a los 200 °C y a partir de los 245 °C comienza su temperatura de ignición (Merck KGaA, 2023). Existe un tercer proceso de pérdida de masa que se mantiene más estable hasta llegar a los 600 °C, dicho proceso se refiere a la masa que va perdiendo la PANI. En general, esta curva también muestra una reacción de descomposición de múltiples etapas con intermedios relativamente estables.

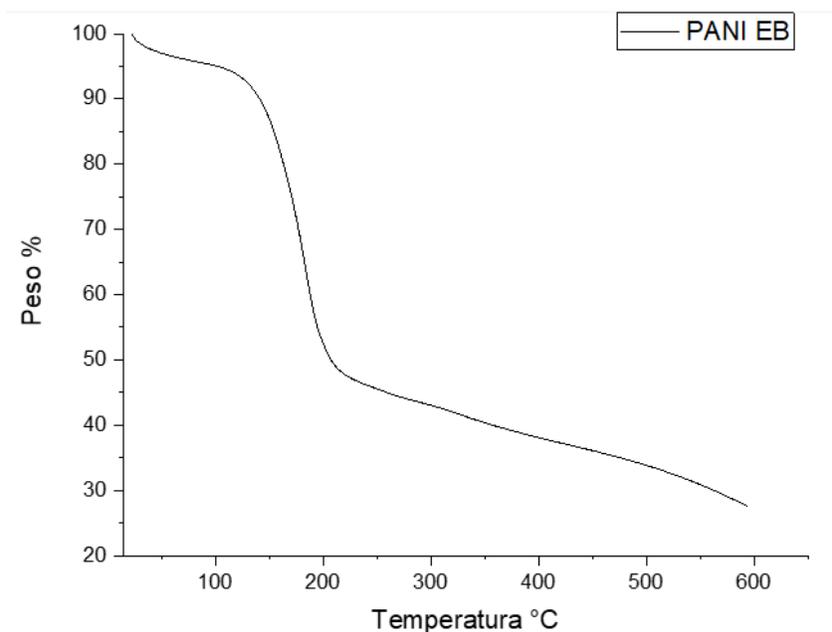


Figura 3.14 Técnica de TGA para el análisis de PANI en su estructura basal EB

Para el análisis de los composites de PANI-NTC y PANI-grafeno, las curvas TGA se muestran en la Figura 3.15. En todas las muestras se detecta una pérdida gradual de peso aproximadamente a los 100 °C, principalmente debido a la evaporación del agua absorbida. Los compuestos PANI-NTC muestran una variación de peso a temperaturas más bajas tendieron que los compuestos PANI-grafeno dentro del rango de temperatura de 130–600 °C. Ambos composites muestran una ganancia térmica ante su descomposición, en especial los compuestos de PANI-grafeno,

mostrando pérdidas de masa significativas a partir de los 230 °C y para los compuestos de PANI-NTC a partir de los 130 °C, intervalos aproximados a la oxidación de los materiales.

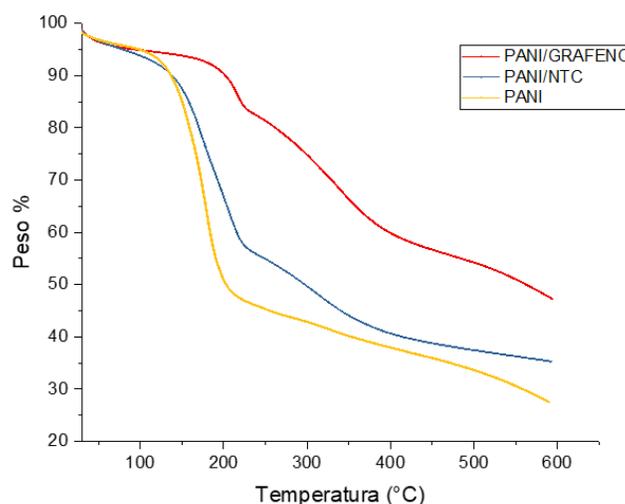


Figura 3.15 Técnica de TGA para el análisis de PANI, PANI-Grafeno y PANI-NTC.

3.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizó el análisis de DSC para conocer la temperatura de transición vítrea (T_g), los mecanismos de degradación, así como la estabilidad de la PANI. El termograma de DSC obtenido revela al menos 2 transiciones endotérmicas (Figura 3.16), la primera es de muy poca energía y comienza desde los 100 °C llegando a los 152 °C, la cual se atribuye a la evaporación del disolvente N-metilpirrolidona, esta transición endotérmica alcanza un punto máximo a los 127 °C. Posteriormente, se observa una segunda transición de gran energía en comparación con la primera transición, que comienza a los 214 °C hasta llegar a los 295°C teniendo un pico máximo a los 224 °C. Dicha transición se debe a la pérdida del dopante de la cadena polimérica HCl y a los cambios morfológicos del polímero (Katarzyna *et al.*, 2021). La T_g de PANI-EB se observa a 123°C, para PANI-NTC y para PANI-grafeno la T_g oscila entre 150-155°C. La T_g reportada en la literatura tiene un valor de $T_g = 36^\circ\text{C}$ (Sambhu y Khastgir 2009). En otro estudio se obtuvo una T_g de PANI de 98°C (Katarzyna *et al.*, 2021). La T_g de la PANI cambia considerablemente debido al

método de síntesis del polímero, agente oxidante y la técnica de determinación de la T_g , por lo que la temperatura de transición vítrea cambia considerablemente de un autor a otro.

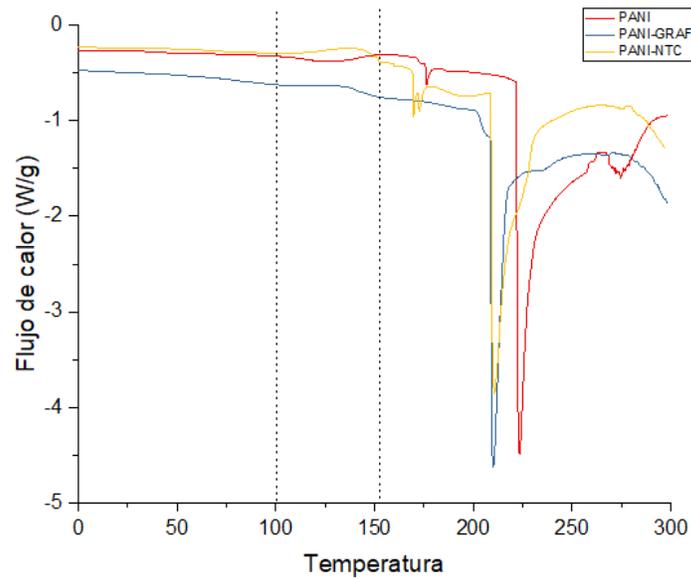


Figura 3.16 Técnica de DSC para el análisis de PANI, PANI-Gráfico y PANI-NTC.

4. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del presente trabajo de tesis, se sintetizaron y caracterizaron polímeros conductores con base en PANI, con el objetivo de obtener películas del material para su aplicación en celdas solares. Los resultados obtenidos en el estudio pueden ser resumidos en las siguientes conclusiones:

- El método de polimerización oxidativa de PANI muestra ventajas en la obtención de polímeros conductores de una manera más productiva, ya que la síntesis de PANI se puede realizar con diferentes tipos de iniciadores y su síntesis no requiere costos elevados, en comparación con la obtención de otros polímeros orgánicos. Cabe resaltar que la síntesis del material se realizó a temperatura ambiente, lo que hace más relevante su obtención en comparación con otras metodologías en donde se realiza a temperatura controlada.
- Se utilizaron diferentes disolventes para PANI, para así poder hacer la adherencia a los sustratos y fabricar las películas conductoras. De los disolventes empleados, el más apropiado fue la N-metilpirrolidona, observándose una mezcla homogénea en las muestras en comparación con alcohol etílico, acetona y agua destilada. La cantidad adecuada para poder disolver PANI para ser depositada en el sustrato es de 0.4 g PANI y 5.5 mL de N-metilpirrolidona. También se fabricaron películas en diferentes sustratos y se logró adherir PANI en cualquier superficie, comprobándose la adherencia del material en vidrio y metal. Además, se observa que existe una mejor adherencia en superficies porosas en comparación con superficies más lisas.
- Para la preparación de los composites de PANI-grafeno y PANI-NTC, se determinó que la proporción adecuada en la composición del composite fue una relación de 99% PANI y 1% del material a adicionar. En la literatura aún no se tiene establecido un porcentaje óptimo para la preparación del composite, esto se debe al método de obtención de la PANI y al porcentaje de pureza de los NTC y el grafeno. En nuestro caso, si el porcentaje de carbono es mayor a 1% se

obtiene una saturación de carbono y se satura la matriz polimérica, causando separación en el compuesto.

- Se obtuvo un material granular poroso, no fibroso, empleando únicamente los ácidos para su propagación y el monómero anilina como molécula directriz para el crecimiento orientado de las cadenas. Las imágenes de SEM revelan estas formas granulares que presentaron en promedio diámetros de 20 y 30 nm.
- El promedio para una buena obtención de películas sin que el material se fracture es de aproximadamente 50 μm , valor que se utilizó para continuar con las impurificaciones de las películas delgadas.
- Los resultados estructurales indicaron que la fase cristalina más abundante fue en tres picos, a $2\theta = 20.49^\circ$, $2\theta = 20.23^\circ$ y $2\theta = 22.86^\circ$ representando periodicidades paralelas y perpendiculares a la cadena polimérica, lo que indica que la mayoría de las cadenas PANI estaban orientadas en estos 3 planos de cristal.
- Para la medición de la conductividad de las películas de PANI, se notó que las películas con concentraciones de 1 % tanto de grafeno como de NTC fueron más conductoras que las impurificadas con 2 y 3%, teniendo una relación de máxima de 74 Ω/sq para los nanotubos de carbono y 442 Ω/sq para el grafeno. Por lo anterior, se da por entendido que al aumentar la cantidad de material impurificador, éste queda sobresaturado y se obtiene un material más resistivo.
- Los resultados de los valores del band gap van desde 2.16 a 2.29 eV. Los valores ideales para hacer celdas solares necesitan presentar un band gap de 0.5 a 3 eV, por lo que se propone utilizar películas de PANI para celdas solares.
- Para el análisis térmico de los composites de PANI-NTC y PANI-grafeno, las curvas TGA muestran una pérdida gradual de peso aproximadamente a 100 $^\circ\text{C}$, debido principalmente a la evaporación del agua absorbida. Los compuestos de NTC tienen mejor estabilidad térmica que el grafeno; sin embargo, los composites muestran una oxidación en comparación con solo utilizar PANI y los picos endotérmicos lo reflejan.
- Por último, se sugiere hacer pruebas optoelectrónicas para saber si las películas de PANI son óptimas para ser utilizadas como parte de las celdas solares.

5. FUENTES CONSULTADAS

Abbas, A. K., Khalaf, M. K., & Athab, L. K. (2016). Growth of TiO₂ films by RF magnetron sputtering studies on the structural and optical properties. *Growth*, 3(9).

Al Ali Mariam AlMaadeed, Deepalekshmi Ponnamma, Marcelo A. Carignano. (2020). *Polymer Science and Innovative Applications Materials, Techniques, and Future Developments*. Center for Advanced Materials, Qatar University, Doha, Qatar. ISBN: 978-0-12-816808-0

Amente, C., Dharamvir, K. (2015). Thermally Agitated Self Assembled Carbon Nanotubes and the Scenario of Extrinsic Defects. *World J. Nano Sci. Eng.* 2015, 5, 17–25.

Blinova, N.V., et al., (2007) Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal*. 43(6): p. 2331-2341

Boehm, H.P., Setton, R., and Stumpp, E. (1994). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure and Applied Chemistry. Chimie pure et appliqueé* 66 (9): 1893.

Celmer, S. (2019). U.S. Patent Application No. 16/477,010.

Cinthia Jhovanna Pérez Martínez (2015). *Bioactivación de Polianilina para Aplicaciones Biomédicas*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

Díaz Uribe Carlos E., William A. Vallejo, Karen Navarro (2015). *TiO₂ Thin Films Prepared by Doctor Blade and Spin Coating Methods*. Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia.

Ebbesen, T-W. (1996). Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Nature* 1996, 382, 54–56.

F. Hartmut y K. Hamid (2015). *Handbook of Thin-Film Technology*, Estados Unidos: Springer.

Geim, A. K.; Novoselov, K. S. (2007). The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183–191.

Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials* 6 (3): 183–191.

H. Hoppe et al., (2004). “Organic solar cells: An overview”, *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945.

Han, J., Ding, Q., Mei, C., Wu, Q., Yue, Y., & Xu, X. (2019). Electrochimica Acta An intrinsically self-healing and biocompatible electroconductive hydrogel based on nanostructured nanocellulose-polyaniline complexes embedded in a viscoelastic polymer network towards flexible conductors and electrodes. *Electrochimica Acta*, 318, 660–672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.132>

Hasirci, V. (2011). *Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis*.

Hasirci, V. (2011). *Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis*.

Hassanien, A. S.; Akl, A. A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153-169.

Higashimura, H. and S. Kobayashi (2002)., *Oxidative Polymerization*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J.

Hu, C.; Qu, J.; Xiao, Y.; Zhao, S.; Chen, H.; Dai, L. (2018). *Carbon Nanomaterials for Energy and Biorelated Catalysis: Recent Advances and Looking Forward*. 2018. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00714>.

Jeong, J. H., Jahandar, M., Prasetio, A., Kim, J. M., Kim, J. H., Kim, S., & Lim, D. C. (2021). Multi-dimensional interfacial engineering for a practical large-area transparent flexible organic photovoltaics. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129672. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129672>

Jha, S., Gaur, R., Shahabuddin, S., Ahmad, I., & Sridewi, N. (2022). Kinetic and Isothermal Investigations on the Use of Low Cost Coconut Fiber-Polyaniline Composites for the Removal of Chromium from Wastewater. *Polymers*, 14(20), 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym14204264>

Kaur, G. (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 2015. 5(47): p. 37553-37567

Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by solgel spin coating technique. *Results in physics*, 7, 651-655.

Khan, S., & Malik, A. (2018). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4446–4458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0783-7>

Kistler Stephan F., Peter M. Schwizer (1997). *Liquid film coating, Scientific principles and their technological implications*, Springer science+business media.

Lahiff, E.; Lynam, C.; Gilmartin, N.; O’Kennedy, R.;Diamond, D. (2010). The Increasing Importance of Carbon Nanotubes and Nanostructured Conducting Polymers in Biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 1575–1589.

Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.

Li, G.L., H. Möhwald, and D.G. Shchukin (2013). Precipitation polymerization for fabrication of complex core–shell hybrid particles and hollow structures. *Chemical Society Reviews*. 42(8): p. 3628-3646

Li, G.L., H. Möhwald, and D.G. Shchukin (2013). Precipitation polymerization for fabrication of complex core–shell hybrid particles and hollow structures. *Chemical Society Reviews*. 42(8): p. 3628-3646

M. F. Hossain, Shuva Paul, Md. Abu Raihan, M.A. Goffar Khan (2014). *Fabrication of Digitalized Spin Coater for Deposition of Thin Films*. Department of Electrical & Electronic Engineering Rajshahi University of Engineering & Technology Rajshahi-6204, Bangladesh.

Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Miranda, M. L., Vázquez-Córdova, S., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. and Ortiz-Gutiérrez, M. (2008). Two examples of organic optoelectronic devices: Light emitting diodes and solar cells. *Am. J. Phys.* 76: pp. 1130-1136

Masoud Mozafari y Narendra Pal Singh Chauhan (2019). *Fundamentals and emerging applications of polyaniline*. ISBN: 978-0-12-817915-4.

Mendoza Romero Arturo, Munive Roldán Enrique Gabriel, Amaro Calderón Eduardo, Barreto Sánchez Víctor Francisco (2017). *Diseño y construcción de un dispositivo generador de películas por centrifugado "spin coater"*.

Monteiro, J. H. S. K., & de Bettencourt-Dias, A. (2018). Lanthanide ion emission in multicolor OLEDs, and white light hybrid systems. and device characterization. In *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813840-3.00003-x>

Naghdi, S., Sanchez-Arriaga, G., & Yop, K. (2019). Tuning the work function of graphene toward application as anode and cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 1117–1134. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.187>

Nedal Y. Abu-Thabit (2016). *Chemical Oxidative Polymerization of Polyaniline: A Practical Approach for Preparation of Smart Conductive Textiles*. Department of Chemical and Process Engineering Technology, Jubail Industrial College, Jubail Industrial City 31961, Saudi Arabia.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V. et al. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (5696): 666–669.

Pérez Morales Marta R. (2005). "Películas Orgánicas Preparadas Mediante Diversos Métodos". Tesis doctoral, Departamento de Química Física Y Termodinámica Aplicada. Universidad de Córdoba, España.

Rana, K., Singh, J., Lee, J. T., Park, J. H., & Ahn, J. H. (2014). Highly conductive freestanding graphene films as anode current collectors for flexible lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(14), 11158–11166. <https://doi.org/10.1021/am500996c>

Riul, A., Soto, A. M. G., Mello, S. V., Bone, S., Taylor, D. M., & Mattoso, L. H. C. (2003). An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. *Synthetic Metals*, 132(2), 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00107-8)

6. ANEXOS

6.1 Congresos





**We deliver the present
ATTESTATION to:**

Juan Carlos Carranza-Cruz, Javier Mescas, Sonia
Martinez-Gallegos, Ernesto Rivera*

**For their participation with the
POSTER
presentation entitled:**

**“COMPARISON OF THE PROPERTIES OF POLYANILINE
FILMS DOPED WITH GRAPHENE OR CARBON
NANOTUBES PREPARED BY DROP CASTING AND SPIN
COATING TECHNIQUES”**

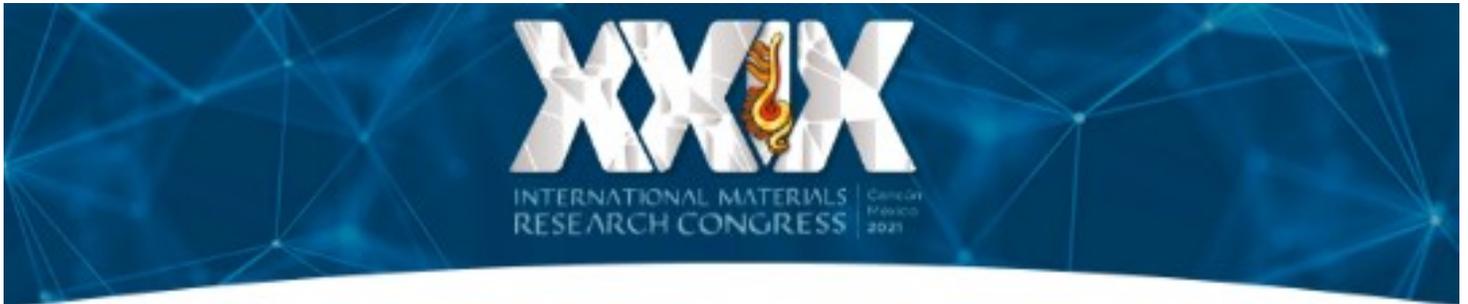
in the

**International Conference on Polymers and Advanced
Materials “Polymat-2022”**

Huatulco, Mexico. October 16-21, 2022.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA".

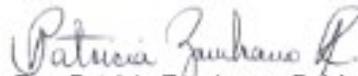
**Prof. Ernesto Rivera Garcia
President of the Organizing Committee**



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Juan Carlos Carranza

in the
XXIX International Materials Research Congress
held in Cancun, Mexico
from August 15th to 20th, 2021


Dra. Patricia Zambrano Robledo
President 2021-2022



6.2 Publicaciones

MRS Advances (2021) 6:965–968
<https://doi.org/10.1557/s43580-021-00178-y>



ORIGINAL PAPER



Synthesis of polyaniline (PANI) through chemical oxidation for its preparation in thin films

Juan Carlos Carranza-Cruz¹ · Ernesto Rivera² · Guillermo Santana² · Sonia Martínez-Gallegos¹ · Javier Illescas¹

Received: 21 September 2021 / Accepted: 9 November 2021 / Published online: 2 December 2021
 © The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2021

Abstract

One of the most studied conducting polymers is polyaniline (PANI) which exists in different forms depending on its level of oxidation, and its conductivity can be determined depending on the level of the obtained oxidation state. The polymer can achieve some electrical conductivity properties by means of a doping process of the protonated form known as emeraldine salt (ES). Also, PANI is a polymer that has been widely studied because of its conductive properties, ease of preparation, low cost, and high chemical stability under normal environmental conditions; however, since it possesses a low processability, it is common to dope it in order to increase its conductive properties. In this study, PANI was obtained by the oxidation polymerization method and its deposition into thin films by the spin coating method.

Introduction

Nowadays, the synthesis and characterization of organic conducting polymers has grown, due to its application in optical devices [1, 2]. One of the most important applications of conductive polymers is on the photovoltaic energy field, which is a promising alternative on the field of renewable energies [3]. Among the various conductive polymers, polyaniline (PANI) has attracted attention as there are nitrogen atoms and hydrogen bonds on either side of a phenylene ring, which is highly reactive [4]. Therefore, it has immense potential for many applications due to its unique characteristics, such as ease of preparation, environmental friendliness, stability, cost-effectiveness, and applicability [5–10]. Future advances are expected to optimize the processability, conductivity, and stability of PANI through modification of

the oxidation state, dopant, and polymerization conditions for specific applications [11]. One of the most employed methods to obtain PANI is through the oxidation synthesis. In this process, aniline is solubilized in an acid, followed by the addition of oxidant, where the amount of acid determines the amount of oxidation of the material, as well as its coloration [12, 13]. Aniline monomers are characterized by pronounced electron donor properties with a high tendency to oxidation. This oxidation of the monomer is achieved using an inorganic (or organic) oxidizing agent, and the oxidation cations or cationic radical sites are generated in the monomer molecule (polymer), which initiates the growth of the polymeric chain in the aniline [14].

PANI can be represented in three different convertible structures, the oxidized form PANI-LEB (leucoemeraldine), the reduced form PANI-PB (pernigraniline), and the PANI-EB (emeraldine base). The most useful structure is conductive PANI-ES (emeraldine salt) obtained by an oxidative treatment known as “doping” [15]. Therefore, in this study, we made a comparison of the structural, morphological, and electrical properties of PANI-ES.

Javier Illescas was an editor of this journal during the review and decision stage. For the MRS Advances policy on review and publication of manuscripts authored by editors, please refer to mrs.org/editor-manuscripts.

✉ Javier Illescas
 jillescas@toluca.tecnm.mx

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, 52149 Metepec, Mexico

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, Mexico

Experimental section

Synthesis of PANI by the oxidation method

The obtainment of the PANI-ES was achieved through the oxidation method that has been reported elsewhere [16].

Celdas orgánicas fotovoltaicas

Juan Carlos Carranza-Cruz¹, Javier Illescas^{1,*}, Sonia Martínez-Gallegos¹, Guillermo Santana², Ernesto Rivera²

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca,
Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149. Metepec, Estado de México.

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F., México.

fillescasm@toluca.tecnm.mx

Resumen. La posibilidad de utilizar energía de fuentes conocidas, derivadas de combustibles fósiles, ha permitido la mejora de nuevas formas de aprovechamiento de energías renovables. Hoy en día, las celdas solares convierten la luz proveniente del sol en electricidad, empleando una tecnología con base en el efecto fotovoltaico; no obstante, en la actualidad presenta una baja eficiencia de aprovechamiento y un elevado costo al producirse. El estudio de nuevos compuestos orgánicos muestra una alternativa de mejora para el aprovechamiento de la energía solar ofreciendo ventajas en aspectos económicos, ambientales y tecnológicos. Por lo anterior, el desarrollo de nuevas tecnologías orgánicas con base en el efecto fotovoltaico como fuente de energía renovable es de vital importancia, lo cual puede ayudar al aprovechamiento de la energía solar, lo que significa un menor costo para los consumidores, y por tanto favorecer el cuidado del medio ambiente. Los materiales orgánicos en la producción de celdas están en desarrollo por diversos grupos de investigación. Por todo lo mencionado, este trabajo se enfoca en la obtención de la polianilina (PANI) con grafeno y nanotubos de carbono (NTC) para el desarrollo de celdas fotovoltaicas orgánicas.

Palabras clave: Polianilina, NTC, grafeno, celda solar.

1. Introducción

Los principales desafíos en el desarrollo de nuevas tecnologías de celdas orgánicas fotovoltaicas (OPV) son: aumentar la eficiencia en la conversión de energía solar en eléctrica, reducir costos de fabricación y aumentar la vida útil de los dispositivos. Hoy en día, la síntesis y caracterización de polímeros conductores orgánicos ha tenido un crecimiento, debido a la aplicación en dispositivos ópticos [1]. Una de las aplicaciones de los polímeros conductores son las OPV's siendo una alternativa prometedora para las energías renovables [2]. Entre los diversos polímeros conductores, la PANI ha atraído la atención ya que tiene enlaces de nitrógeno e hidrógeno



Influence of the structural features of pyrene-dendronized bodipys on the optical and photophysical properties

Aldo S. Estrada-Montaña¹ · Pasquale Porcu¹ · Mireille Vonlanthen¹ · Andrea García-Rodríguez¹ · Juan Carlos Carranza Cruz² · Javier Illescas² · Ernesto Rivera¹

Received: 26 September 2021 / Accepted: 5 November 2021
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2021

Abstract

A comparative study between two pyrene-dendronized bodipys, one bearing a first-generation Fréchet-type dendron with two pyrenes in the *meso* position, and the other with two pyrenes linked to positions 3 and 5 of bodipy via additional double bonds, was performed. The optical and photophysical properties of these dyads containing the donor–acceptor pair pyrene–bodipy were studied by absorption and fluorescence spectroscopies. The results were compared and supported by theoretical calculations performed by Density Functional Theory methodologies. The effect of the structure on the optical and photophysical properties was studied in detail; both dyads exhibited high energy transfer efficiencies.

Introduction

Photoactive dyads bearing donor–acceptor groups have attracted the scientific interest because they exhibit fluorescence resonance energy transfer (FRET) and light harvesting [1–3]. That is why many scientists got involved in the design of new materials for energy conversion [4, 5]. FRET is a non-radiative process occurring from one or more donor(s) to an acceptor group in a molecule [6–8]. For this purpose, dendritic constructs are used where the donor groups are located at the periphery and the acceptor group in the core.

FRET often occurs via the Förster mechanism, when the donor–acceptor groups are separated at a distance $> 10 \text{ \AA}$. The main condition is that the emission spectrum of the donor has to overlap with the absorption spectrum of the acceptor [9, 10]. Thus, FRET is a valuable tool to study

structural, conformational, and dynamic aspects of D–A (Donor–Acceptor) biomacromolecules [11–14]. There are many reports of FRET in the literature [15], some of them involving bodipys (boron-dipyrromethene fragments, $C_9H_7BN_2F_2$) as the acceptor groups [16–21], which are sensitive to the polarity of the medium and pH, showing good stability at physiological conditions and good solubility in organic solvents [22–24]. Their absorption/emission properties can be tuned by changing the substituents [25, 26].

In our dendritic systems, pyrene (a flat polycyclic aromatic hydrocarbon with chemical formula $C_{16}H_{10}$) is the donor group since it has a long lifetime, high quantum yield, and the ability to form excimers [27–29]. We have reported various dendritic systems having pyrene as donor and different acceptor groups [30–35].

There are a few reports of dyads bearing pyrene–bodipy as donor–acceptor pair linked via short spacers [15, 26, 36–38]. Therefore, we decided to investigate the properties of two dendritic dyads bearing the pyrene–bodipy pair. Previously, we reported two series of dendritic systems containing pyrene–bodipy as donor–acceptor pair [39, 40].

Herein, we present a comparative study of optical and photophysical properties between two dendritic bodipy dyads: one having a first-generation Fréchet-type dendron (a main branch of a dendrimer based on aryl building blocks) with two pyrene groups in the *meso* position (**1**), and the other where two pyrenes are linked in positions 3 and 5 of bodipy via additional double bonds (**2**). Theoretical calculations were performed to support the experimental results.

Javier Illescas was an editor of this journal during the review and decision stage. For the MRS Advances policy on review and publication of manuscripts authored by editors, please refer to mrs.org/submit-manuscripts.

✉ Ernesto Rivera
rriverage@unam.mx

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510 Mexico City, Mexico

² Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149 Metepec, Mexico

MRS Advances © The Author(s), 2020, published on behalf of Materials Research Society by Cambridge University Press
DOI: 10.1557/adv.2020.428



Synthesis, characterization and optical properties of a series of copolymers bearing 1-ethynylpyrene and ethynylbenzene units

Pasquale Porcu¹, Andrea García-Rodríguez¹, Juan Carlos Carranza-Cruz², Javier Illescas^{2,*} Ernesto Rivera^{1,*}

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior Ciudad Universitaria C.P. 04510 México D.F. México. e-mail: riverage@unam.mx

² Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, México. e-mail: fillescasm@toluca.tecnm.mx

ABSTRACT:

A novel series of copolymers were obtained from the copolymerization of 1-ethynylpyrene (EP) (known as pyrenylacetylene) and ethynylbenzene (EB) (named also phenylacetylene) with WCl_6 as catalyst and toluene as solvent, using different monomer molar ratios EP/EB (80:20, 60:40, 50:50; 40:60, 20:80). The optical properties of the obtained copolymers Poly(EP-co-EB) were determined by absorption and fluorescence spectroscopy. Absorption spectra of the copolymers Poly(EP-co-EB) showed that copolymers containing phenylacetylene units possess a lower degree of conjugation than the homopolymer trans-poly(1-ethynylpyrene) (trans-PEP), since they showed a twisted conformation. These results were confirmed by emission spectroscopy showing the formation of excimers for those copolymers containing high pyrene content.

6.3 Proyectos



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 26/enero/2023

COMISIÓN DE EVALUACIÓN DE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, DESARROLLO TECNOLÓGICO E INNOVACIÓN PRESENTE

Por medio de la presente y en referencia a la CONVOCATORIA TECN M 2022 DE PROYECTOS DE DESARROLLO TECNOLÓGICO E INNOVACIÓN PARA ESTUDIANTES me permito informarles lo siguiente: en reunión del Claustro del Doctorado en Ciencias Ambientales se presentaron dos reportes de investigación, elaborados durante el período que comprende del 01 de enero al 31 de diciembre de 2022, cuyos títulos son: "Análisis de la morfología en películas delgadas de polianilina (PANI) a través de microscopia SEM" y "Determinación de la conductividad en películas delgadas de polianilina (PANI)" y se comprobó que cumplían con las características necesarias para que fueran aceptados como productos de investigación para el proyecto TecNM clave 14656.22-P que tiene por título "Obtención de películas delgadas de polianilina para la fabricación de celdas fotovoltaicas" y como responsable técnico al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez y como colaborador principal al estudiante de doctorado Juan Carlos Carranza Cruz.

Sin otro particular, agradezco sus finas atenciones y estoy a sus órdenes para cualquier otra información adicional que ustedes soliciten.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Educación, innovación y ciencia"

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



ccp. Archivo



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P.52149. Tels. Dirección: 722 208 72 05, Subd. Académica: 722 208 7207, Subd. de Planeación: 208 7206, Subd. Administrativa: 722 208 7208, Conmut: 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



MODELO DE UTILIDAD: EQUIPO DE SPIN COATING**CLAVE DEL PROYECTO TecNM:** 11809.21-P**PROYECTO TecNM:** DISEÑO DE UN EQUIPO DE SPIN COATING PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Juan Carlos Carranza Cruz*, Javier Illescas*

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, México

e-mail: jcarranzac@toluca.tecnm.mx, fillescasm@toluca.tecnm.mx

INTRODUCCIÓN

Desde su creación, uno de los principales objetivos de la química es el descubrimiento y desarrollo de nuevas sustancias. Los químicos han implementado nuevas maneras de manipular la materia con el fin de producir materiales que posean propiedades únicas (Kiyotaka et al., 2004). En las últimas décadas, numerosas investigaciones han sido enfocadas al desarrollo y optimización de nuevos materiales; con esto se ha logrado la creación de dispositivos electrónicos fotovoltaicos, emisores de luz, transistores, etc. (Hartmut y Hamid 2015).

La deposición de películas delgadas a través del recubrimiento por rotación, también conocido como spin coating, es una técnica simple y ampliamente utilizada para fabricar películas delgadas que pueden ser empleadas como capas aislantes para la fabricación de microcircuitos, discos magnéticos para pantallas planas, superficies de capas en celdas solares, etc. El presente proyecto consiste en el diseño y construcción de un modelo de utilidad para depositar películas delgadas aprovechando la fuerza centrífuga generada por el equipo, para obtener así películas delgadas de diferente espesor.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente proyecto consiste en el diseño y construcción de un modelo de utilidad para depositar películas delgadas utilizando la fuerza centrífuga generada por el equipo. El diseño y construcción de este se compone de dos partes, principalmente: el módulo mecánico y el módulo electrónico, ver Figura 1.