



SEP

SESTNM

TecNM

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“Estudio de la respuesta a la absorción electromagnética de compuestos de Polipirrol-Aluminio para su posible aplicación a celdas solares orgánicas”**

**Tesis**

**Que para obtener el título de  
Doctor en Ciencias Ambientales**

**PRESENTA:**

**M. en C. Miguel Villanueva Castañeda**

**No. CONTROL: 0828D1067**

**Director:**

**Dr. Celso Hernández Tenorio**

**Co-Director**

**Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz**



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De  
México., 29/enero/2021  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-050/2021

C. MIGUEL VILLANUEVA CASTAÑEDA  
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS AMBIENTALES  
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **“ESTUDIO DE LA RESPUESTA A LA ABSORCIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE COMPUESTOS DE POLIPIRROL-ALUMINIO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICAS”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E  
“Ecelencia em Educación tecnológica”

*“Educación, integridad y ciencia”*

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



JLGR/IMAB





Metepec, Edo. de México, **26/Enero/2021**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-047/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **“ESTUDIO DE LA RESPUESTA A LA ABSORCIÓN ELECTROMAGNÉTICA DE COMPUESTOS DE POLIPIRROL-ALUMINIO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICAS”**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el **C. MIGUEL VILLANUEVA CASTAÑEDA** con número de control **0828D1067** 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. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO**  
DIRECTOR DE TESIS

**DR. GUILLERMO JESÚS CRUZ CRUZ**  
CODIRECTOR DE TESIS

**DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN**  
REVISORA DE TESIS



**DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA**  
REVISORA DE TESIS

**DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NUÑEZ**  
REVISORA DE TESIS

**DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE**  
REVISORA DE TESIS





## Dedicatoria

Dedico este trabajo a todas aquellas personas que llegaron a mi vida y compartieron momentos dulces, agradables y tristes, principalmente a mi familia por alentarme y apoyarme en las decisiones tan alocadas que a veces tomo.

A todas las personas que conocí, por brindar un agradable ambiente de trabajo y la creencia ciega de que lo lograría. Jaqueline, Diego, Jess, Tere, Arturo, Nabor, Yess, Adri, Fer, Chayito y Alejandra todos ustedes fueron de gran ayuda y aportaron mucho a mi persona.

A Dulce M. que casi al final de esta etapa con sus palabras de aliento, consejos y apoyo me ayudó a concluir, has sido verdaderamente una experiencia increíble y mi mas grande casualidad.

Gracias a ustedes he aprendido a valorar más las cosas que a simple vista parecen sencillas, porque lo que conseguimos con mucha facilidad no es motivo de elogio ni estimación, sino aquello que nos cuesta obtener, “el cielo sabe poner un precio adecuado a sus bienes”.

Finalmente, para todo aquel que crea que es difícil o imposible, recuerda que no podemos avanzar al querer modificar nuestro entendimiento sin cambiar simultaneamente nuestra forma de ser y viceversa, el habito se forma en la interseccion del conocimiento, capacidad y deseo.

Aceptemos la espiral acendente del desarrollo para evitar convertirnos en el mudo testigo de una existencia inutil, sin razon y sin sentido, recuerda la gran diferencia entre hacer lo posible y hacerlo posible.

*“Just as a well filled day brings blessed sleep, so a well employed life brings a blessed death”*



## Agradecimientos

Mis mas sinceros agradecimientos al Dr. Guillermo J. Cruz y a la Dra. Ma. Guadalupe Olayo, por su actitud siempre positiva, paciencia invertida en mi persona al explicar los temas complejos o difíciles de entender, por su apoyo en los laboratorios y por tomarse el tiempo para mostrarme que hay tiempo para todo.

A mi director el Dr Celso Hernandez Tenorio, por su paciencia, confianza y toda la ayuda que me proporcionó durante la realización de este trabajo, continuare dando lo mejor.

A la Dra Hilda Moreno Saavedra por los comentarios de apoyo, asesoría y su intervención, ha sido un apoyo incalculable .

Al departamento de posgrado del instituto tecnologico de Toluca, por la siempre disponibilidad, el apoyo y por brindarme la oportunidad de ahondar mas en los conocimientos de investigación de un tema que me parece facinante.

Finalmente agradezco al CONACYT por el apoyo otorgado para el desarrollo y culminación de mis estudios de posgrado de nivel doctorado por medio de la beca Núm. de CVU 637039

A la Maestra Adriana Ventolero y al Dr J. Cuauhtémoc Palacios González por las facilidades y enseñanzas del equipo de pulverización cátodica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Gracias.



## RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis de investigación consistió en estudiar la capacidad de absorción a la radiación electromagnética y de transporte de cargas eléctricas que poseen los compuestos de Polipirrol sintetizados electroquímicamente y por plasma luminiscente dopados con yodo, recubiertos con nanopartículas de aluminio en la superficie, con el fin de evaluar su uso en dispositivos fotoeléctricos.

La síntesis electroquímica de compuestos de Polipirrol se realizó por técnicas galvanostáticas en una celda de vidrio Pyrex con dos electrodos circulares de acero inoxidable enfrentados y sumergidos en una solución 0.1 M de pirrol y 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 5 V manteniendo una densidad de corriente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  durante 120 min.

Para la síntesis por plasma se empleó un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de  $162 \text{ cm}^3$  con acoplamiento resistivo, empleando dos electrodos de acero inoxidable de 6 cm de diámetro, con una diferencia de potencial de 1.7 kV a una presión de 133 Pa; una vez formado el plasma, se introdujeron al interior de la cámara el monómero Pirrol y yodo en forma de gas durante 300 min.

La morfología y estructura química de los compuestos sintetizados prácticamente no tuvieron cambios en ambos métodos de síntesis, sin embargo, la absorción electromagnética en los intervalos 200-350 nm y 600-800 nm tuvo un gran incremento después del dopaje con Yodo en las muestras electroquímicas, mostrando valores positivos y negativos al calcular la energía de activación de la absorción de radiación electromagnética, lo que sugiere diferentes mecanismos de absorción promovidos por el tratamiento con plasma y yodo.

La conductividad eléctrica incrementó aproximadamente un orden de magnitud con el dopaje, variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ S/cm}$  en comparación con los compuestos sintetizados por plasma, con conductividades en el orden de  $10^{-8} \text{ S/cm}$ , mostrando dos comportamientos de semiconductores para la transferencia de cargas, separados aproximadamente a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  independientemente del dopaje con yodo.

Así mismo, el análisis de los estados químicos por XPS mostró que además de tener un mayor grado de oxidación en el interior, el Polipirrol sintetizado electroquímicamente presenta un dopaje adicional con azufre que se extiende por todo el polímero.



## Abstract

The main objective of this thesis was study the absorption capacity to electromagnetic radiation and the transport of electric charges that the polypyrrole compounds synthesized electrochemically and by luminescent plasma doped with iodine and coated with aluminum nanoparticles on the surface have, in order to evaluate its use in photoelectric devices.

The electrochemical synthesis of Polypyrrole compounds was carried out by galvanostatic techniques in a Pyrex glass cell with two circular stainless steel electrodes facing each other and immersed in a solution of 0.1 M pyrrole and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 5 V maintaining a current density of  $40 \text{ mA/cm}^2$  for 120 min.

For plasma synthesis, a  $162 \text{ cm}^3$  Pyrex glass cylindrical reactor with resistive coupling was used, using two stainless steel electrodes of 6 cm in diameter, with a potential difference of 1.7 kV at a pressure of 133 Pa; Once the plasma was formed, the monomer Pyrrole and iodine were introduced into the chamber in the form of a gas for 300 min.

The morphology and chemical structure of the synthesized compounds had practically no changes in both synthesis methods, however, the electromagnetic absorption in the 200-350 nm and 600-800 nm intervals had a large increase after doping with Iodine in the electrochemical samples, showing positive and negative values when calculating the activation energy of the absorption of electromagnetic radiation, which suggests different absorption mechanisms promoted by treatment with plasma and iodine.

Electrical conductivity increased approximately one order of magnitude with doping, varying from  $10^{-4}$  to  $10^{-2} \text{ S/cm}$  compared to compounds synthesized by plasma, with conductivities in the order of  $10^{-8} \text{ S/cm}$ , showing two behaviors of semiconductors for the transfer of charges, separated at approximately  $50^\circ \text{ C}$  regardless of iodine doping.

Likewise, the analysis of the chemical states by XPS showed that in addition to having a higher degree of oxidation inside, the electrochemically synthesized Polypyrrole presents an additional doping with sulfur that extends throughout the polymer.



## ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	vi
<b>Índice</b> .....	viii
<b>Índice de Figuras</b> .....	x
<b>Introducción</b> .....	1

### Capítulo 1 Fundamentos

1.1 Energía solar .....	3
1.2 Interacción de la luz y la materia .....	6
1.3 Celdas solares .....	7
1.4 Materiales eléctricos .....	8
1.5 Energía de activación .....	10
1.6 Dopaje .....	12
1.7 Conductividad eléctrica en polímeros .....	13
1.7.1 Polipirrol (PPy) y movimiento de cargas eléctricas .....	14
1.8 Síntesis electroquímica .....	16
1.8.1 Síntesis electroquímica de Polipirrol .....	17
1.9 Plasma .....	18
1.9.1 Síntesis por plasma .....	20
1.10 Dopaje de Polipirrol .....	20
1.11 Nanopartículas metálicas para mejorar la eficiencia de conversión solar .....	21
1.12 Técnicas de caracterización .....	23
1.12.1 Grupos funcionales .....	24
1.12.2 Morfología .....	24
1.12.3 Absorción electromagnética .....	24
1.12.4 Conductividad eléctrica .....	24
1.12.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X .....	25



## Capítulo 2 Metodología

2.1 Síntesis por plasma de polímeros derivados de Pirrol .....	26
2.2 Síntesis electroquímica de compuestos de Pirrol .....	27
2.2.1 Dopaje de compuestos de PPy sintetizados electroquímicamente .....	28
2.3 Depósito de partículas de aluminio para mejorar la eficiencia de absorción de radiación solar .....	30
2.3.1 Depósito de nanopartículas de aluminio por pulverización cátodica de plasma .....	31

## Capítulo 3 Discusión y Resultados

3.1 Compuestos de PPy, PPy/I sintetizados por plasma .....	33
3.2 PPy, PPy/I sintetizados electroquímicamente .....	33
3.3 Morfología .....	34
3.4 Análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva (EDS) .....	37
3.5 Análisis estructural .....	40
3.6 Absorción electromagnética .....	43
3.7 Conductividad eléctrica y energía de activación .....	48
3.7.1 Compuestos de PPy, PPy/I sintetizados electroquímicamente .....	48
3.7.2 Compuestos de PPy/I sintetizados por plasma .....	50
3.8 Depósito de aluminio .....	51
3.9 Depósito de partículas de aluminio por técnica de pulverización catódica.....	52
3.10 Evaluación de los estados químicos asociados a los orbitales .....	54
3.10.1 Estados químicos del Carbono asociados al orbital C1s.....	55
3.10.2 Estados químicos del Nitrógeno asociados al orbital N1s.....	60
3.10.3 Estados químicos del Oxígeno asociados con los orbitales O1s .....	61
3.10.4 Estados químicos del Azufre asociados con los orbitales S2p.....	64
3.10.5 Estados químicos del Yodo asociados con los orbitales I3p .....	67
<b>Conclusiones</b> .....	<b>70</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>71</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo 1 Fundamentos

Figura 1.1	Espectro de radiación solar a diferentes niveles de la corteza terrestre .....	4
Figura 1.2	Deconvolución del espectro de radiación solar al nivel de la corteza terrestre .....	5
Figura 1.3	Intensidad de radiación solar presente en la República Mexicana.....	6
Figura 1.4	Interacción de la radiación solar y la materia .....	7
Figura 1.5	Mecanismo del funcionamiento de una celda solar .....	8
Figura 1.6	Esquema de la estructura de bandas para materiales metálicos, semiconductores y aislantes .....	9
Figura 1.7	Gráfica de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación .....	11
Figura 1.8	Esquema del arreglo de Si y Sb y su estructura electrónica de bandas de energía, mostrando el proceso de dopaje.....	12
Figura 1.9	Esquema del dopaje del Si con B y su estructura electrónica de bandas de energía .....	13
Figura 1.10	Polímeros conductores comunes .....	14
Figura 1.11	Diagrama de la forma del enlace $\sigma$ y $\pi$ .....	14
Figura 1.12	Estructura química de una molécula de pirrol .....	15
Figura 1.13	Representación de la movilidad de cargas eléctricas en Polipirrol entrecruzado .....	16
Figura 1.14	Esquema básico de una celda electroquímica .....	17
Figura 1.15	Mecanismo de formación del Polipirrol .....	18
Figura 1.16	Representación del proceso de ionización de un átomo .....	18
Figura 1.17	Representación del proceso de ionización por descargas eléctricas entre dos electrodos .....	19
Figura 1.18	Tipos de reactores de plasma clasificados según su acoplamiento a la fuente de energía .....	19
Figura 1.19	Representación del mecanismo de yodación del Pirrol en solución propuesto por Borkar y colaboradores.....	21
Figura 1.20	Oblea de Si con depósito de nanopartículas de Al.....	22
Figura 1.21	Esquema a) parámetros geométricos para el cálculo de conductividad eléctrica y b) dispositivo de placas paralelas empleado para la medición de resistencia .....	25



## Capítulo 2 Metodología

Figura 2.1	Esquema de la estructura del reactor de plasma con acoplamiento resistivo.....	27
Figura 2.2	Esquema de la celda electroquímica .....	28
Figura 2.3	Esquema del reactor de descarga de plasma con cátodo electrolítico .....	29
Figura 2.4	Descarga de plasma para el tratamiento con yodo .....	29
Figura 2.5	Esquema del reactor para la pulverización cátodica de aluminio.....	31

## Capítulo 3 Discusión y Resultados

Figura 3.1	Compuestos de PPy sintetizado por plasma .....	33
Figura 3.2	Compuestos de PPy sintetizado electroquímicamente a) Adherido al electrodo de trabajo y b) Retirado del electrodo .....	34
Figura 3.3	Estructura de partículas aglomeradas de compuestos de PPy sintetizados a) electroquímicamente y b) por plasma.....	34
Figura 3.4	Micrografías de los compuestos de a) PPy con aumento de x1000, b) PPy con aumento de x10000 y c) PPy/I con aumento de x1000 y d) PPy/I con aumento de x2500 sintetizados electroquímicamente.....	35
Figura 3.5	Histograma de la distribución de diámetro de las partículas de los compuestos de PPy y PPy/I sintetizado por plasma y electroquímicamente .....	36
Figura 3.6	Grosor de los compuestos de PPy/I sintetizados por a) plasma y b) EQ.....	37
Figura 3.7	Micrografía y distribución elemental de los compuestos de PPy sintetizados electroquímicamente .....	38
Figura 3.8	Micrografía y distribución elemental de los compuestos de PPy/I sintetizados electroquímicamente .....	39
Figura 3.9	Espectro IR de las muestras de PPy sintetizadas por plasma .....	40
Figura 3.10	Espectro IR de las muestras de PPy electroquímico con y sin tratamiento con plasma .....	41



Figura 3.11 Espectro IR de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma y electroquímicamente .....	42
Figura 3.12 Absorción electromagnética en la región UV-Vis de los compuestos de PPy tratados con yodo, sintetizados por plasma y electroquímicamente .....	43
Figura 3.13 Energía de activación de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma y electroquímicamente, calculados a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius .....	45
Figura 3.14 Comparación de los espectros de absorción en el rango UV-Vis para compuestos de PPy dopados por medio de tres técnicas diferentes .....	47
Figura 3.15 Espectro de absorción de radiación electromagnética en el rango UV-Vis para PPy y PPy/I sintetizados electroquímicamente comparados con una celda solar comercial.....	48
Figura 3.16 Conductividad eléctrica en función de la temperatura de los compuestos de PPy/I electroquímicos.....	49
Figura 3.17 Energía de activación calculada por la ecuación linealizada de Arrhenius para compuestos sintetizados electroquímicamente .....	50
Figura 3.18 Conductividad eléctrica (derecha) y gráfica de Arrhenius (izquierda) para el cálculo de la energía de activación para PPy/I sintetizado por plasma .....	51
Figura 3.19 Distribución de nanopartículas de aluminio sobre la superficie de PPy/I sintetizado electroquímicamente .....	51
Figura 3.20 Morfología de PPy sintetizado electroquímicamente y tratado por pulverización catódica de aluminio con diferentes tipos de descargas .....	53
Figura 3.21 Comparación del tamaño de partícula resultante entre los compuestos tratados por pulverización catódica con diferente tipo de descarga eléctrica.....	54
Figura 3.22 Análisis elemental XPS de la muestra de PPy sintetizado electroquímicamente....	55
Figura 3.23 Estados químicos C1s del PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie .....	56
Figura 3.24 Estados químicos C1s del PPy sintetizado electroquímicamente en el interior .....	57
Figura 3.25 Estados químicos C1s del PPy dopado sintetizado electroquímicamente en la superficie.....	58



Figura 3.26 Estados químicos C1s del PPy dopado sintetizado electroquímicamente en el interior .....	58
Figura 3.27 Comparación en los estados químicos de carbono en los polímeros dopados con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida y los no dopados. ....	59
Figura 3.28 Estados químicos del N1s para el PPy sintetizado electroquímicamente .....	60
Figura 3.29 Comparación de los estados químicos del N1s para el PPy y el PPy/I sintetizado electroquímicamente .....	61
Figura 3.30 Estados químicos del O1s para el PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie .....	62
Figura 3.31 Estados químicos del O1s para el PPy sintetizado electroquímicamente en el interior .....	62
Figura 3.32 Estados químicos en la superficie del O1s para el PPy sintetizado electroquímicamente y tratado con plasma. ....	63
Figura 3.33 Estados químicos en el interior del O1s para el PPy sintetizado EQ y tratado con plasma.....	63
Figura 3.34 Comparación en los estados químicos de Oxígeno en los polímeros dopados y sin dopar con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida. ....	64
Figura 3.35 Estados químicos del S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie.....	65
Figura 3.36 Estados químicos del S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en el interior del polímero.....	65
Figura 3.37 Estados químicos S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en a) la superficie y b) en el interior del polímero.....	66
Figura 3.38 Estados químicos S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en el interior del polímero .....	66
Figura 3.39 Comparación en los estados químicos de azufre en los polímeros dopados con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida y los no dopados.....	67
Figura 3.40 Mecanismo de síntesis de yodo.....	68
Figura 3.41 Mecanismo de yodación en solución propuesto por Borkar [31] .....	68



Figura 3.42 Estados químicos de suborbitales I3d para el PPy EQ superficial dopado con yodo en presencia de plasma.....	68
Figura 3.43 Estados químicos de suborbitales I3d para el PPy EQ en su interior dopado con yodo en presencia de plasma.....	69
Figura 3.44 Comparación del porcentaje de participación de los estados químicos de yodo en los compuestos tratados por plasma .....	69



## Liquid Plasma Iodine Doping of Electrochemically Synthesized Polypyrrole to Enhance the Electromagnetic Absorption

Miguel Villanueva-Castañeda<sup>1</sup> · Celso Hernández-Tenorio<sup>1</sup> · Hilda Moreno-Saavedra<sup>1</sup> · Ma. Guadalupe Olayo<sup>2</sup> · Guillermo J. Cruz<sup>2</sup>

Received: 30 August 2019 / Accepted: 25 October 2019  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

### Abstract

Polypyrrole (PPy) was electrochemically synthesized and doped with plasma glow discharges on a liquid solution with iodine to enhance the electromagnetic absorption and the transference of electrical charges in the polymer. The results indicated that the electromagnetic absorption in the 200–350 nm wavelength interval increased submerging the polymers in the iodine solution; however, when plasma glow discharges were applied, the absorption increased, and additional peaks appeared in the 600–800 nm interval. The electrical conductivity had also an increase of approximately one magnitude order in average with the plasma doping, from 0.0086 to 0.05 S/cm at 50 °C. The activation energy of electromagnetic absorption as a function of wavelength and conductivity as a function of temperature was calculated finding positive and negative values, which suggest different mechanisms of electromagnetic absorption for non-, semi- and conducting polymers promoted by the liquid plasma iodine doping. This kind of plasma doping can also be used to enhance other surface properties in different materials.

**Keywords** Polypyrrole · Iodine · Doping · Electrochemical synthesis · Plasma

### 1 Introduction

Most polymers have low capacity to transfer electric charges and to improve the electrical conductivity, small amounts of other elements (dopants) are usually added during or after the synthesis by chemical or physical contact between polymers and dopant, and depending on the desired interaction with the polymeric structure, dopants can be donors or acceptors of electrons. This process can be used to enhance the absorption of electromagnetic energy in polymers which is mainly a surface property [1–3]. In a volumetric doping, the dopant usually participates in the chemical reactions during the polymerization, which spread the dopant in the entire polymeric structure. This kind of doping can

be obtained during plasma polymerizations and can be used also to modify the electrical conductivity and other volumetric properties.

In polymeric thin films already synthesized, plasmas of electrical discharges in liquid solutions can be used to add dopants on the wetted polymer due to the excitation caused by the discharges in the liquid with the dopant inside [4, 5]. If the discharge energy is high enough, ions and radicals of the dopants are generated in the liquid which would chemically interact with the polymer. This effect is practically on the surface and becomes volumetric as the liquid with the dopant penetrate the polymer [6]. The process involves many variables as electric fields, energetic charged particles, ultraviolet (UV) and visible (Vis) light among others [7–11].

Energetic electric discharges on liquid surfaces have been studied for a long time in electrolysis and sanitization of water due to the formation of ions, radicals and the cascade of process mentioned before that kill virus and bacteria [12, 13]. These discharges have also been applied to oligomerize pyrrole [14]. In this work, these glow discharges are applied on iodine-water solutions to dope polypyrrole (PPy) synthesized electrochemically with iodine (PPy/I). This kind of doping in PPy was performed to enhance the UV-Vis electromagnetic absorption and the electrical conductivity

✉ Guillermo J. Cruz  
guillermoj.cruz@hotmail.com

<sup>1</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, CP 52149 Metepec, EdMx, Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n, La Marquesa, CP 52750 Ocoyoacac, EdMx, Mexico

in the polymer, which are surface and volume properties, respectively.

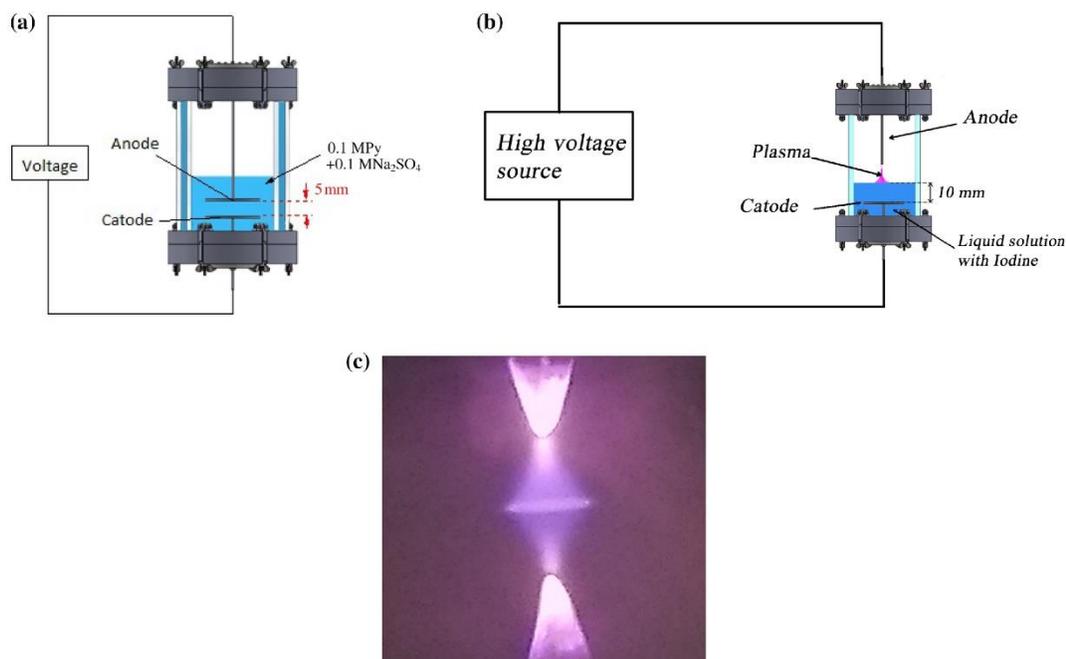
## 2 Experimental Setup

PPy films were obtained by electrochemical oxidation of pyrrole (Aldrich, 98%) in a tubular glass reactor, 18 cm length and 10 cm diameter, with stainless steel electrodes of 6 cm diameter separated 5 mm between them, see Fig. 1a. The electrochemical polymerization of PPy was carried out in a 0.1 M of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fermont, 99.6%) solution with 0.1 M of pyrrole mixed in 100 mL deionized water. The solution covered the electrodes and was degassed bubbling Ar for 5 min. The potential between electrodes was adjusted to 5 V with a Tenma 72-7570 dual power supply [3], the current was  $0.004 \text{ A/cm}^2$  in synthesis during 120 min. PPy films obtained in this way were rinsed at the end with deionized water.

Two different doping procedures were applied to PPy. The first was submerging the PPy films in a solution of iodine (Golden Bell) 0.1% vol in 100 mL of deionized water during 1 h. PPy doped in that way was named as PPy/I Sub. In the other doping, plasma glow discharges were applied to the submerged PPy films during 1 h. PPy doped in that

way was named as PPy/I Plasma. Two vertical electrodes were used, one stainless-steel pointed upper electrode placed 3 mm above the solution connected to the negative terminal of a high voltage-power supply square pulse type fly back, and another plain lower electrode with the PPy films on the surface connected to the positive terminal of the power supply, see Fig. 1b. The reactor was sealed and purged for 5 min with Ar to evacuate the residual air in the chamber. Glow discharges were applied between the pointed electrode and the liquid surface, see Fig. 1c, at 2.8 mA and 2.6 kV, measured with a Tektronix P6015A current probe and a Tektronix A622 voltage probe, both coupled with a Tenma 72-8390 oscilloscope.

Morphology of the polymers was analyzed with a JEOL JSM IT100LV scanning electron microscope. The elemental atomic content was obtained by energy dispersive spectroscopy (EDS) performed with a probe coupled to the microscope. The chemical functional groups in the polymers were analyzed with a Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR spectrometer in attenuated reflectance mode (ATR) with a diamond cell in the  $550\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  interval applying 100 scans. The electromagnetic absorption in the UV-Vis, 200–800 nm, wavelength range was studied in an UV-Vis Thermo Scientific Evolution 600 spectrometer with a diffuse reflectance cell using dry samples. Conductivity of PPy was



**Fig. 1** a Electrochemical cell used for the PPy synthesis and the iodine doping by immersion. b Liquid plasma doping with PPy films on the cathode. c Glow discharges on the iodine solution

calculated with the electrical resistance measured in a parallel arrangement of two electrodes with the polymers in the middle using a digital standard Steren MUL-605 multimeter in two steps, 20–100 °C and 100–20 °C temperature intervals. During the first step, the polymers evaporated water and solvents; thus, the intrinsic volumetric conductivity was calculated during the second step, 100–20 °C. All analyses were done in PPy before and after the iodine doping.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Morphology and Atomic Distribution of PPy and PPy/I

Micrographs of PPy and PPy/I films, Sub and Plasma, with their respective EDS spectrum and atomic participation are presented in Fig. 2. PPy shows an irregular surface formed by semi-spherical protrusions with spherical tiny particles [15]. PPy/I Plasma shows similar protrusions with less participation of the tiny spherical particles. PPy/I Sub shows a rather smooth surface with wrinkles. The solution of iodine in which PPy was submerged penetrated into the films releasing forces which reduced protrusions on the polymer. PPy/I Plasma was also submerged but had additional forces of the electric discharges. Roughness is very important to enhance the electromagnetic absorption, because the incident light on the protrusions or on the particles of the surface may reflect several times in different direction with a great possibility to be partially absorbed in each reflection [16].

The atomic content on the polymers is presented in Table 1, which shows that the highest S content is in PPy/I Sub (2.53%), suggesting that the iodine solution modified the surface. S atoms belong to oxidation and residues of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  used in the synthesis, they are not part of the polymeric structures and can be considered a first PPy doping. The highest I content is in PPy/I Plasma (1.64%), may be due to the plasma exposure. If S is considered a first dopant in PPy, iodine could be considered a second dopant in PPy, as the atomic percentages of S (1.81%) and I (1.64%) are comparable in PPy/I Plasma.

#### 3.2 Chemical Structure

Chemical structures of PPy and PPy/I were analyzed by FTIR-ATR spectroscopy. IR absorption curves of the polymers are shown in Fig. 3; PPy in black, PPy/I Plasma in blue and PPy/I Sub in green. This technique is useful in the identification of the main functional chemical groups on the surface. The widest absorption band in the three polymers is centered in approximately in  $3121\text{ cm}^{-1}$  and can be associated to  $=\text{C}-\text{H}$  and  $\text{N}-\text{H}$  bonds [14] of pyrrole. IR absorption of PPy and PPy/I Plasma is similar, with the highest peak in

$1551\text{ cm}^{-1}$  associated with  $\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}-\text{N}$  bonds, which are part of the pyrrole structure [17]. PPy/I Sub has a slightly different absorption with the highest peak in  $668\text{ cm}^{-1}$  associated with  $\text{C}=\text{O}$  groups suggesting greater oxidation in this polymer. Another  $\text{C}=\text{O}$  absorption is centered in  $1689\text{ cm}^{-1}$ , which is higher in PPy/I Plasma than in PPy indicating that the iodine plasma doping promoted oxidation in the polymer. Other oxygenated groups found before and after the iodine doping are in  $1177$  and  $1040\text{ cm}^{-1}$ , probably due to oxidation reactions during the polymerization. In PPy/I Sub these signals are barely identified because they are slightly shifted to other positions.

In the doped polymers,  $\text{C}-\text{I}$  overlapped with  $=\text{C}-\text{H}$  bonds are centered in  $602\text{ cm}^{-1}$ , which in PPy/I Plasma appears more identifiable, maybe because this polymer has more  $\text{C}-\text{I}$  bonds than the others. In other works, analyses of the iodine role in the simultaneous synthesis and doping by plasma of polyallylamine showed that iodine acted as a catalyst promoting dehydrogenation, crosslinking and almost disappearing in the final polymer [18]. In this work, the slightly different structure of PPy/I Sub suggests that even without plasma, polymer and dopant interacted chemically to increase oxidation. This analysis shows that the liquid plasma iodine doping was not a physical process, but a chemical one, promoting oxidation with  $\text{C}=\text{O}$  groups and iodination with  $\text{C}-\text{I}$  bonds on the polymer.

#### 3.3 UV-Vis Absorption and Activation Energy

UV-Vis absorption of PPy and PPy/I Plasma and Sub is presented in the plot of Fig. 4a, where A is the absorption intensity and  $\lambda$  is the incident wavelength in the 200–800 nm interval divided for the discussion in two absorption regions, UV in 200–350 nm and visible in 350–800 nm interval. PPy has electromagnetic absorption without great changes in both intervals; however, after the iodine doping, the absorption has several big increases in the UV interval. PPy/I Sub has peaks in 212, 267 and 278 nm and PPy/I Plasma has much higher peaks centered in 220, 257, 275 and 292 nm. In the visible zone, PPy and PPy/I Sub have approximately the same low absorption; however, PPy/I Plasma has great absorption peaks in 660 and 752 nm, and slight peaks in 723 and 738 nm.

As wavelength reduces, the energy of the wave increases and penetrates deeper into the material with more probabilities to be absorbed inside. For this reason, practically all materials have more absorption in UV than in the visible zone. In polymers, absorption peaks of narrow wavelength intervals usually suggest specific resonances of conjugated atomic bonds with the incident beam. These characteristics can be barely detected by FTIR spectroscopy in the chemical structure of PPy and PPy/I Plasma; what was detected in those analyses is a small oxidation

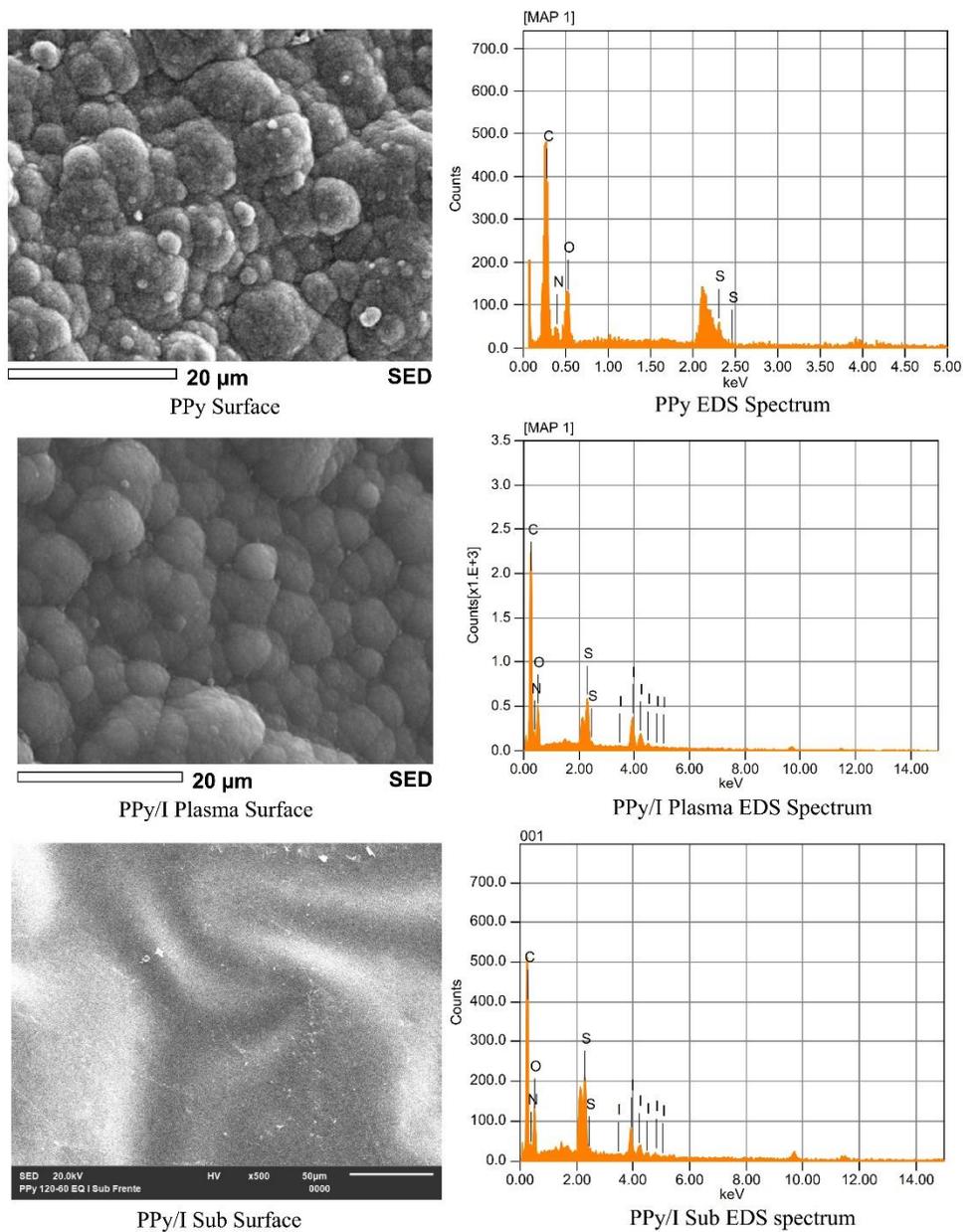


Fig. 2 Morphology of PPy and PPy/I with the respective EDS spectrum. PPy/I Sub has a smother surface

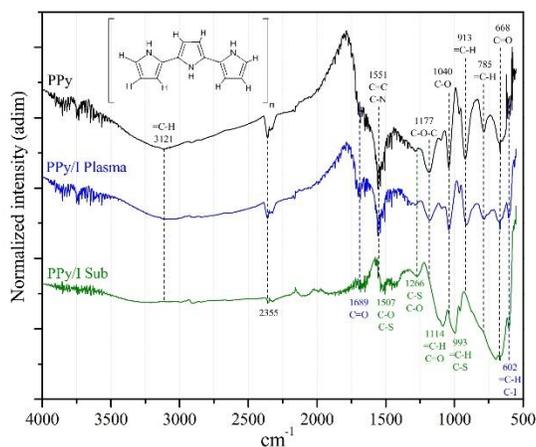
and iodination promoted by the plasma doping, which increased greatly the electromagnetic absorption. PPy and PPy/I Sub practically does not present absorption in the visible region, suggesting that the electric discharges on the surface of the iodine solution promoted additional

chemical reactions than those obtained only submerging PPy in the iodine solution.

The energy needed for the electromagnetic absorption of PPy and PPy/I, considering the physicochemical characteristics of the surface, can be expressed as an activation energy

**Table 1** Elemental content in % atom of PPy, PPy/I Sub and PPy/I plasma

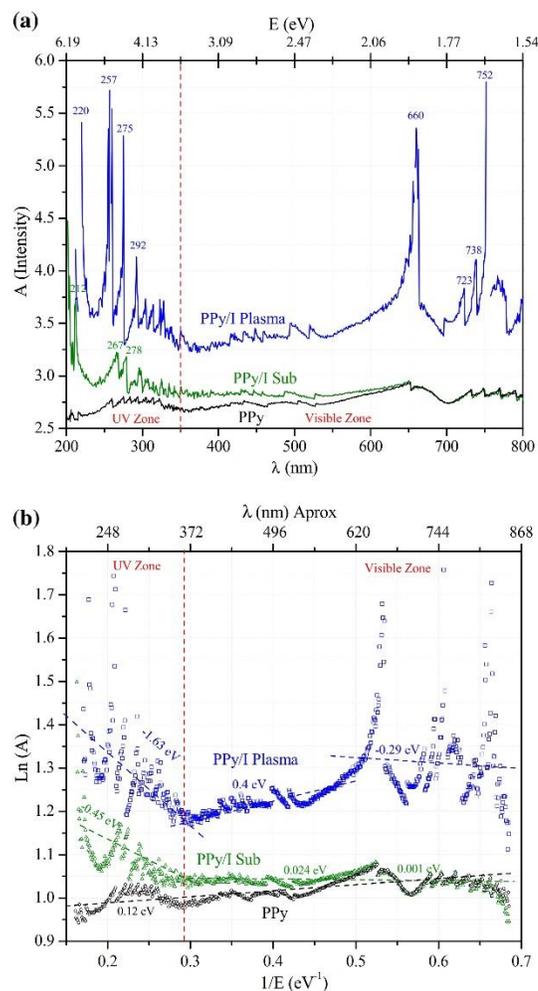
% Atom	PPy	PPy/I	
		Plasma	Sub
C	69.32	70.68	68.92
N	8.01	5.12	5.50
O	21.71	20.75	21.81
S	0.96	1.81	2.53
I		1.64	1.24



**Fig. 3** IR spectra of PPy, PPy/I Plasma and PPy/I Sub. The polymers have approximately the same chemical groups, except in 1507, 1114 and 993  $\text{cm}^{-1}$ , which are different in PPy/I Sub

( $E_a$ ), which can be calculated with the Arrhenius expression shown in Eq. (1), in which  $E$  is the incident energy calculated with the Planck equation,  $E = hc/\lambda$ , where  $h$  is the Planck constant and  $c$  is the speed of light. Thus, to obtain  $E_a$ , Eq. (1) was linearized applying logarithms and plotted, where  $E_a$  is the slope of the curves of Eq. (2) with  $1/E$  in x-axis and  $\ln(A)$  in y-axis, see Fig. 4b. Each linear segment has different  $E_a$ , which can be associated with a specific absorption mechanism in the material in that wavelength interval.

Figure 4b presents the absorption plots of PPy and PPy/I Sub and Plasma in the Arrhenius scheme showing that PPy has only one absorption mechanism in the 200–800 nm interval with  $E_a = 0.12$  eV. PPy/I Plasma has 3 mechanisms, one in the 200–350 nm interval with  $E_a = -1.63$  eV, another in the 350–600 nm interval with  $E_a = 0.4$  eV and another in the 600–800 nm range with  $E_a = -0.29$  eV. The first and third intervals have great absorption peaks in which  $E_a$  is only a rough approximation. In approximately same wavelength intervals, PPy/I Sub has also 3 absorption mechanisms with



**Fig. 4** UV-Vis spectra of PPy and PPy/I Sub and Plasma. **a** Electromagnetic absorption in the UV-Vis interval. The absorption is much higher when PPy was doped with liquid iodine solutions enhanced with plasma glow discharges. **b** Arrhenius plot of the electromagnetic absorption allows the calculation of activation energies and the identification of intervals with different absorption mechanism

$E_a = -0.45, 0.024$  and  $0.001$  eV. Absolute  $E_a$  decreases 10 times increasing  $\lambda$  from UV to the visible region. This is a great difference between PPy/I Plasma and Sub.

$$A = A_0 e^{-E_a/E} \quad (1)$$

Arrhenius equation adapted to electromagnetic absorption variables.

$$\ln A = \ln A_0 - E_a/E \quad (2)$$

Positive and negative values indicate that the absorption increases or decreases, respectively, suggesting specific sensitivity of the polymers in different wavelength intervals. Materials with a monotonic absorption have a relatively stable electronic structure, but if the absorption sharply change means that the incident electromagnetic beam excited specific electronic segments of the material which may jump among electronic configurations. The plots in this work suggest that PPy has a relatively stable electronic configuration and that the liquid plasma iodine doping increased the sensitivity to electromagnetic beams producing sudden increases and decreases of the electromagnetic absorption. Another characteristic is that the first S doping, added in one of the chemical agents ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) during the polymerization, is not enough to reach such sensitivity.

### 3.4 Conductivity and Activation Energy

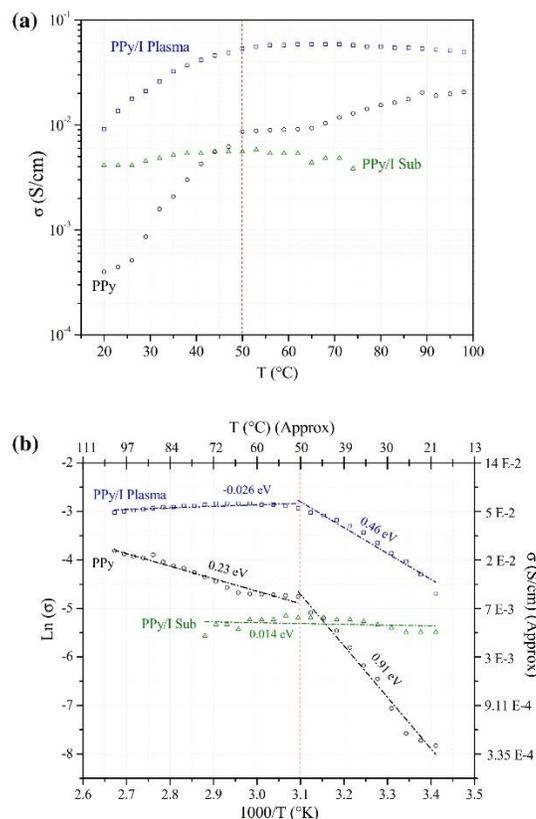
Electrical conductivity of PPy and PPy/I was calculated measuring their volumetric resistance in a device with two parallel electrodes in the 20–100–20 °C intervals. The intrinsic conductivity was calculated reducing the influence of humidity in the polymers [19, 20], which was expressed during the cooling step, from 100 to 20 °C, see Fig. 5. Conductivity of PPy varied from 0.0004 to 0.021 S/cm increasing with temperature, which is a typical behavior of non- or semi-conductors. PPy/I Plasma conductivity was calculated in the 0.009–0.059 S/cm range, increasing with temperature up to 50 °C to stabilize at higher temperature. PPy/I Sub had conductivity without great changes between 0.004 and 0.006 S/cm, in the middle of that of PPy, practically a constant conductivity in the 20–75 °C interval. PPy/I Plasma has conductivity one magnitude order higher than PPy, because of the plasma iodine doping.

The activation energy for this process was calculated using the linearized Arrhenius equation adapted to the conductivity variables as a function of temperature, where  $\sigma$  is conductivity in S/cm,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  is temperature in K, see Eqs. (3) and (4). Two different mechanisms, before and after 50 °C, with its respective  $E_a$  can be detected in PPy and PPy/I Plasma, 0.91 and 0.23 eV for PPy, and 0.46 and  $-0.026$  eV for PPy/I Plasma. PPy/I Sub has only one  $E_a=0.014$  eV. As in the electromagnetic absorption, negative  $E_a$  indicates inverse mechanisms than positive ones; thus, if positive  $E_a$  suggests non- or semi-conducting mechanisms, increasing with temperature, negative  $E_a$  suggests conducting mechanisms.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (3)$$

Arrhenius equation adapted to electrical conductivity variables.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/kT \quad (4)$$



**Fig. 5** Electric conductivity and Arrhenius plot of PPy and PPy/I Sub and Plasma as a function of temperature. **a** Conductivity of PPy and PPy/I. Note that PPy/I Plasma has conductivity higher than PPy increasing with temperature and that PPy/I Sub has conductivity practically constant in the middle of that of PPy. **b** Arrhenius plot of conductivity. Slopes can be associated with different conduction mechanisms. At  $T > 50$  °C,  $E_a$  becomes negative in PPy/I Plasma suggesting a conductor mechanism

### 4 Conclusions

PPy films were sequentially synthesized and submerged in a liquid iodine solution with electrical discharges on the solution to dope the polymers with iodine. The purpose was to study the modification of electromagnetic absorption and electric properties of the polymers with the doping. This kind of discharges has been used for a long time in the sanitization of water. PPy without doping and PPy/I doped by plasma did not show great changes in the morphology and chemical structure; however, the absorption of electromagnetic energy had a great improvement with the doping. Without doping, an almost plain absorption was detected in PPy; but after the plasma doping, great sharp absorption increases were detected in the 200–350 nm and 600–800 nm intervals.



PPy submerged in the same liquid solutions without plasma had a slightly different chemical structure which suggested chemical interaction of iodine with PPy, producing electromagnetic absorption between those of PPy and PPy/I Plasma in the UV interval, but in the visible range, the absorption was similar to that of PPy.

The electrical conductivity was calculated in the 100–20 °C interval to remove humidity in the polymers. Conductivity of PPy varied from 0.0004 to 0.021 S/cm, increasing with temperature, which is a typical behavior of non- or semi-conductors. PPy/I Plasma conductivity was calculated in the 0.009–0.059 S/cm range, increasing with temperature up to 50 °C to stabilize at higher temperature. With the plasma doping, conductivity increased approximately one magnitude order compared with PPy. PPy/I Sub had conductivity practically constant between 0.004 and 0.006 S/cm, in the middle of that of PPy. PPy and PPy/I Plasma showed two semiconducting mechanisms separated at approximately 50 °C, in which the mechanism of charge transference changed between non- or semi-conductor and a slight conduction one. These results suggest that the liquid plasma doping can be used to enhance different properties in polymers without modifying the synthesis.

**Acknowledgement** The authors acknowledge CONACyT in Mexico for the doctor scholarship given to Miguel Villanueva Castañeda.

### Compliance with Ethical Standards

**Conflict of interest** The authors of this work declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this paper.

### References

1. A.A.M. Farag, A. Ashery, M.A. Shenashen, *Phys B: Cond. Mater.* **407**, 2404 (2012)
2. B. Paosawatyanong, K. Tapaneeyakorn, W. Bhanthumnavin, *Surf. Coat. Tech.* **204**, 3069 (2010)
3. S.H. Abdulla, I.A. Abbo, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 10666 (2012)
4. J. Senthilnathan, K.R. Sanjeeva, M. Yoshimura, *J. Mater. Chem. A* **2**, 3332 (2014)
5. J. Senthilnathan, Y.F. Liu, K.R. Sanjeeva, M. Yoshimura, *Sci. Rep.* **4**, 4395 (2014)
6. C.E. Anderson, N.R. Cha, A.D. Lindsay, D.S. Clark, D.B. Graves, *Plasma Chem. Plasma Process.* **36**, 1393 (2016)
7. M. Vazquez, G.J. Cruz, M.G. Olayo, T. Timoshina, J. Morales, R. Olayo, *Polymer* **47**, 7864 (2006)
8. J. Morales, M.G. Olayo, G.J. Cruz, R. Olayo, *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 263 (2002)
9. J.E. Foster, *Phys. Plasmas* **24**, 05550 (2017)
10. V.T. Borkar, V.T. Dangat, S.L. Bonde, R.P. Bhadane, K. Yadav, *Res. J. Chem. Sci.* **4**, 77 (2014)
11. P. Rumbach, J.P. Clarke, D.B. Go, *Phys. Rev. E* **95**, 053203 (2017)
12. B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann, J.S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 (2006)
13. R. Bastasz, W. Eckstein, *J. Nucl. Mater.* **290–293**, 19 (2001)
14. D. Wahyu, H. Watanabe, S. Machmudah, T. Kiyam, M. Sasaki, H. Akiyama, M. Goto, *Chem. Eng. Process.* **61**, 51 (2012)
15. L.M. Gómez, M.G. Olayo, G.J. Cruz, O.G. López-Gracia, M. González-Torres, C. de Jesús, F. González-Salgado, *Superficies y Vacío* **25**, 88 (2012)
16. F. González-Salgado, M.G. Olayo, G. García-Rosales, L.M. Gómez, M. González-Torres, G.J. Cruz, *Appl. Phys. A* **122**, 545 (2016)
17. S. Roy, S. Mishra, P. Yogi, S.K. Saxena, P.R. Sagdeo, R. Kumar, *J. Inorg. Organomet. Polym.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0680-z>
18. G.J. Cruz, L.M. Gómez, M. Gonzalez-Torres, F. Gonzalez-Salgado, R. Basurto, E. Colín, J.C. Palacios, M.G. Olayo, *J. Mater. Sci.* **52**, 1005 (2017)
19. T. Hernández, C. Hernández, M. Villanueva-Castañeda, H. Moreno-Saavedra, J.H. Pacheco-Sánchez, *MRS Adv.* **3**, 3839 (2018)
20. C. Hernández, M. Villanueva-Castañeda, J.N. Balderas-Gutiérrez, H. Moreno-Saavedra, J.H. Pacheco-Sánchez, *MRS Adv.* **3**, 3847 (2019)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética, que se ha visto impulsada por el crecimiento socioeconómico de las naciones y por el aumento en la población mundial, plantea un enorme reto a los investigadores e ingenieros en la búsqueda de nuevas fuentes de energía limpia y renovable para un mejor aprovechamiento de los recursos naturales impidiendo a su vez el creciente deterioro ambiental.

Por lo anterior, una de las opciones más promisorias para la generación de energía limpia es por medio de celdas solares, las cuales generan energía eléctrica a partir de la absorción de radiación electromagnética proveniente del sol sin la emisión de contaminantes. Por otro lado, la radiación solar que llega a la superficie terrestre es parcialmente absorbida en su paso por la atmósfera por lo que solo parte del espectro electromagnético llega a la Tierra.

Respecto a lo anterior cabe señalar que México, gracias a su ubicación geográfica, cuenta con uno de los promedios de radiación solar más altos en el planeta ( $> 5.2 \text{ kWh/m}^2$ ). El valor máximo de radiación solar se encuentra aproximadamente en el intervalo de 400-700 nm, que posteriormente se reduce gradualmente al acercarse a 4000 nm. Sin embargo, el espectro electromagnético incidente es muy amplio con longitudes de onda que van desde unos cuantos nanómetros hasta varios metros y una de las principales desventajas de las celdas solares basadas en silicio (Si) es que estas solo capturan una pequeña porción de la luz solar en el rango UV con eficiencia de 4-10% aproximadamente [1].

Una de las maneras de hacer más eficiente el proceso de conversión de energía de las celdas solares consiste en emplear materiales que extiendan el rango de absorción del espectro electromagnético a la región visible [2]. Del mismo modo, otra técnica que se ha empleado para optimizar los parámetros físicos de las celdas solares es la dispersión de nanopartículas metálicas sobre la superficie para mejorar la dispersión de la luz permitiendo que una mayor



cantidad de átomos interactúe con la radiación electromagnética generando en consecuencia un mayor flujo de corriente eléctrica [3-10].

Las celdas solares orgánicas presentan una alternativa a dicho problema debido a la gran capacidad de estos materiales de alterar sus propiedades físicas como masa molecular, bandas de energía y absorción óptica, al variar el proceso de síntesis o al adicionar grupos funcionales que promuevan la conductividad

Entre los incontables materiales fotocatalíticos empleados para la construcción de celdas orgánicas, el Polipirrol es uno de los más estudiados por su estabilidad ambiental y sus propiedades ópticas y eléctricas, que a su vez lo hacen un excelente candidato en otras aplicaciones como: baterías, supercapacitores, sensores químicos y actuadores mecánicos.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal el mejoramiento de las propiedades ópticas y eléctricas de compuestos de Polipirrol sintetizados por plasma mediante técnicas electroquímicas, al ser expuestos a un tratamiento con iones de Yodo y añadiendo nanopartículas de Aluminio sobre su superficie.

El presente escrito aborda una breve introducción al estudio que se desarrolla, presentando los fundamentos que forman parte de la base teórica que comprende los fenómenos de absorción electromagnética y generación del flujo de corriente eléctrica. También se describen los materiales y técnicas empleadas en la síntesis de los compuestos de Polipirrol por plasma y por técnicas electroquímicas, además del procedimiento para el dopaje con yodo y el depósito de nanopartículas de Aluminio sobre la superficie de los compuestos resultantes. De igual forma, para concluir el escrito se presenta un análisis de los resultados sobre las propiedades ópticas, eléctricas y físicas de los compuestos finales y las técnicas empleadas.



## **Capítulo 1**

### **Fundamentos**

#### 1.1 Energía solar

El consumo de combustibles fósiles para la producción de energía ha generado una gran problemática ambiental. Por lo que uno de los principales retos de los investigadores consiste en encontrar nuevas fuentes de energía renovable y limpia.

Una de las opciones más promisorias para la generación de energía limpia es por medio de celdas solares, las cuales captan la radiación solar y la convierten directamente en energía eléctrica. Diariamente el sol emite a la Tierra un aproximado de 120 000 Terawatt de energía que se transforma en calor y energía química para sustentar la vida en la Tierra. Sin embargo, es posible con el uso de dispositivos fotovoltaicos convertir la energía solar en energía eléctrica y reducir de esta manera la emisión de contaminantes a la atmosfera.

La radiación procedente del sol incluye un gran número de frecuencias con longitudes de onda que van desde algunos nanómetros hasta varios cientos de metros y comúnmente se divide en tres grandes regiones: radiación ultravioleta (UV,  $\lambda < 400$  nm) con menos del 9%, radiación visible (Vis,  $400 < \lambda < 800$ ) aproximadamente 39% del espectro y radiación infrarroja (IR,  $\lambda > 800$ nm) superior al 52% del espectro de radiación electromagnética [1, 11, 12].

De la radiación proveniente del sol, solo una parte llega hasta la Tierra ya que esta es absorbida en su paso a través de las capas exteriores de atmósfera, principalmente por tres tipos de moléculas: vapor de agua ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y ozono ( $O_3$ ), de manera que el máximo de la radiación solar incidente se encuentra aproximadamente en la longitud de onda de 470 nm y posteriormente decrece gradualmente, en la Figura 1.1 se grafica estas intensidades con los datos obtenidos de la recolección de mapas de radiación electromagnética [12]

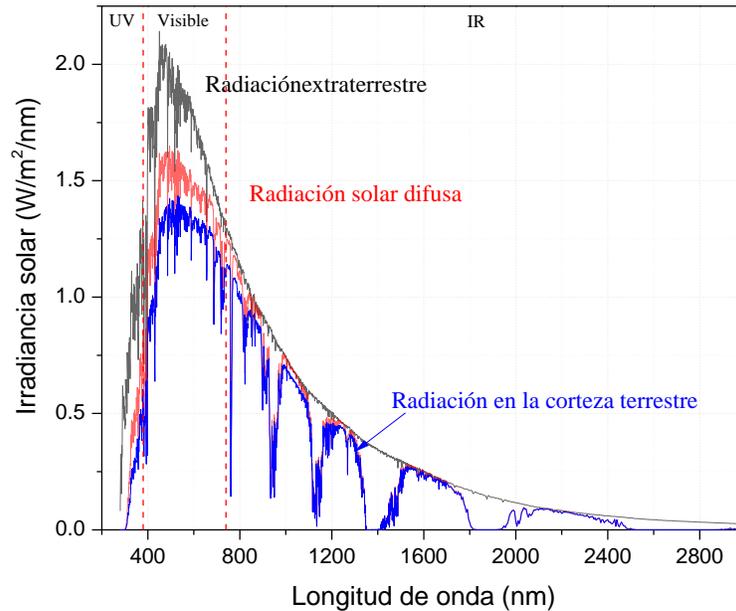


Figura 1.1 Espectro de radiación solar a diferentes niveles de la corteza terrestre.

En los materiales conductores la energía electromagnética que se absorbe es altamente influenciada por la orientación, tamaño de partícula rugosidad y morfología superficial, esta se disipa o reduce por pérdidas de inducción por corrientes parásitas ocasionadas por la naturaleza del material. Es por esta razón que la correcta selección del material es de vital importancia para incrementar la cantidad de radiación absorbida, para extender el rango de absorción del material a regiones donde se presenta la mayor intensidad de radiación solar.

Tomando el espectro de emisión de la radiación electromagnética (EM) que llega a la atmósfera y empleando un método de deconvolución se logra descomponer la intensidad de radiación electromagnética en curvas gaussianas donde el FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) corresponde al conjunto de frecuencias que integran el espectro electromagnético en el intervalo 250 a 2750 nm. La Figura 1.2 muestra que las curvas presentan mayor área son la 1 y 2 con 23.5 % y 50.6 % del área total respectivamente, estas curvas tienen su centro en 498 y 791 nm lo que corresponde a la región visible y poseen una extensión de área de 250 a 1250 nm.



Lo que demuestra que aproximadamente un 70 % de la radiación proveniente del sol que logra penetrar hasta la capa terrestre se encuentra en la región visible y esta es la zona donde se localiza la mayor intensidad de radiación EM, por lo que la técnica de extender el rango de absorción consiste en adaptar materiales para que su rango de trabajo se encuentre en el intervalo de 250 a 1250 nm.

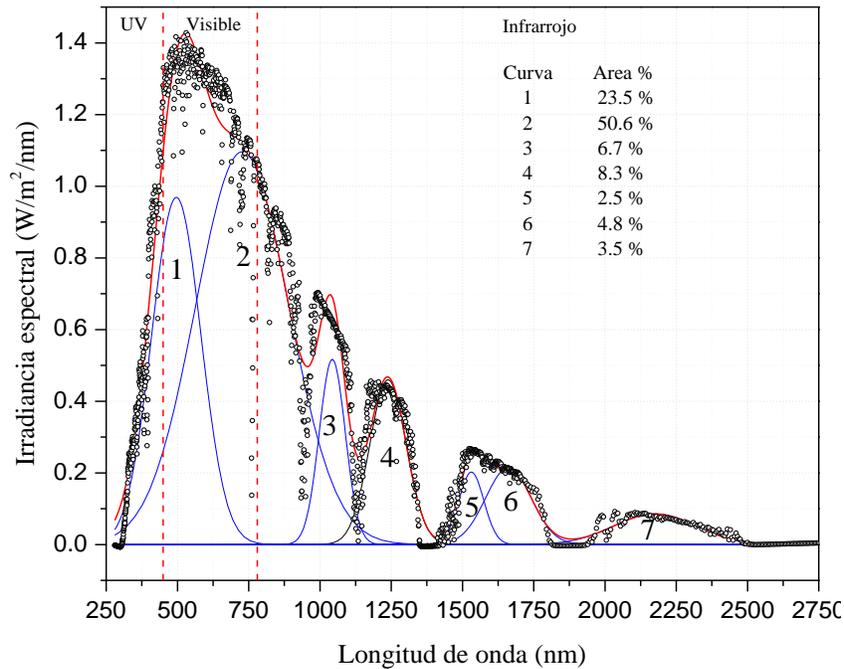


Figura 1.2 Deconvolución del espectro de radiación solar al nivel de la corteza terrestre, con datos recuperados de mapas de radiación electromagnética [12]

La intensidad de radiación en este intervalo de frecuencias comprende en su mayoría la región del espectro visible y parte del infrarrojo, y de acuerdo a los mapas de radiación solar, en México latitudes como Sonora, Chihuahua y Baja California, reciben un promedio de 5 kWh/m<sup>2</sup> en este intervalo. Es decir, la mayoría del territorio mexicano recibe directamente una mayor intensidad de la radiación solar, que, en comparación con el resto del mundo con un promedio de 2 kWh/m<sup>2</sup>, ver Figura 1.3 [12, 13].



Figura 1.3 Intensidad de radiación solar presente en la República Mexicana.

## 1.2 Interacción de la luz y la materia

La radiación electromagnética se presenta en diferentes longitudes de onda; a bajas frecuencias los fotones no son muy energéticos, sin embargo, cuando se aumenta la frecuencia, los fotones tienen energía suficiente para causar que las moléculas se exciten, rompan y formen nuevos enlaces.

Los fotones que se encuentran en este rango de frecuencia poseen la suficiente energía para provocar la excitación de los electrones de las moléculas y promoverlos a niveles más altos de energía. Así mismo, la interacción de la radiación electromagnética con la materia trae consigo diferentes fenómenos [11], como son:

**Reflexión:** Este fenómeno ocurre en la interface de dos materiales con diferente índice de refracción y describe la fracción de energía que es reflejada del material, ver Figura 1.4.

**Dispersión:** Se refiere al cambio aleatorio de la dirección de la luz. Este fenómeno reduce el número de fotones que son dirigidos hacia una dirección específica, por lo que es considerado también como un fenómeno de atenuación.



**Transmisión:** Ocurre cuando la onda de luz se propaga a través del material sin perturbarse por las interacciones atómicas.

**Absorción:** Ocurre cuando la frecuencia de la onda de luz entra en resonancia con la frecuencia de transición de los electrones en el material, provocando absorción parcial de la energía del haz electromagnético. La energía del fotón tiene que ser suficientemente alta para excitar a los electrones y enviarlos a niveles superiores de energía. Cuando el electrón excitado salta a una banda superior de energía, deja en su lugar un hueco y a este estado se le conoce como generación par electrón-hueco o excitón, ver Figura 1.4

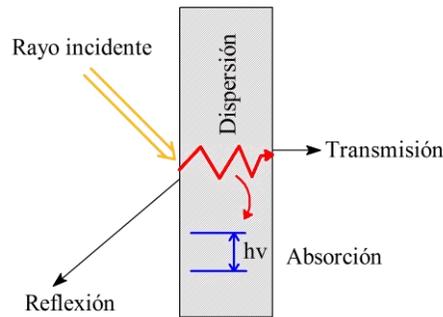


Figura 1.4 Interacción de la radiación solar y la materia.

### 1.3 Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que mediante la absorción de radiación electromagnética generan energía eléctrica, esto se debe a que los materiales fotovoltaicos con los que son construidos tienen átomos con electrones distribuidos en orbitales energéticos parcialmente llenos.

Cuando el material es irradiado con luz solar, los electrones absorben energía y adquieren movilidad para desplazarse entre orbitales y de esta manera producir un campo eléctrico a través del material [7]. Al conectar la celda a un circuito externo mediante un electrodo selectivo especial, los electrones generan un flujo eléctrico a través del circuito y al perder



energía al realizar trabajo retornan a la celda por un segundo electrodo a los orbitales iniciales. La Figura 1.5 muestra un esquema general de este proceso

Al movimiento de los electrones a través del circuito externo se le conoce como corriente eléctrica, la potencia eléctrica producida es el producto de esta corriente por el voltaje, es decir, la potencia es entonces el número de electrones libres multiplicada por la carga eléctrica y por el voltaje, por ende, entre más luz solar excite a los electrones se generará un mayor flujo de electrones libres lo que se traduce en un incremento en la eficiencia de la celda [5,6,14, 15].

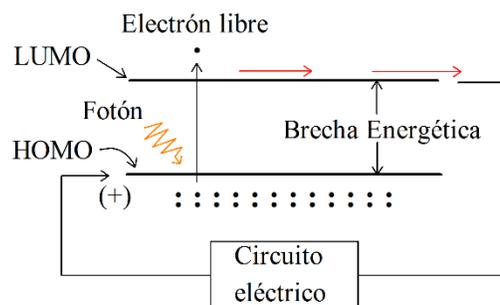


Figura 1.5 Mecanismo del funcionamiento de una celda solar.

#### 1.4 Materiales eléctricos

Según sus propiedades eléctricas, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes. Dos variables son importantes en esta clasificación, la conductividad eléctrica y la brecha energética entre orbitales atómicos o moleculares, que hablando en términos de semiconductores orgánicos sería la separación energética entre los orbitales moleculares ocupados HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés) y los parcialmente ocupados LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

De ahí que, los materiales metálicos conocidos por ser muy buenos conductores eléctricos presenten una brecha energética de menos de 1.0 eV o inclusive a veces pudiera tener 0 eV, por superposición continua entre orbitales, en contraste con los materiales aislantes cuya brecha es mucho mayor a 5.0 eV, por lo que la energía necesaria para que los electrones se

trasladen de un nivel energético a otro es mucho mayor en comparación con los materiales conductores.

Asimismo, existen materiales cuya brecha energética entre orbitales se encuentra en el intervalo de 1.5 a 3.0 eV, estos materiales pudieran ser considerados como aislantes, pero cuando absorben energía se convierten en conductores y por eso a estos materiales se les clasifica como semiconductores [11], una representación gráfica de los tres casos se muestra en la Figura 1.6.

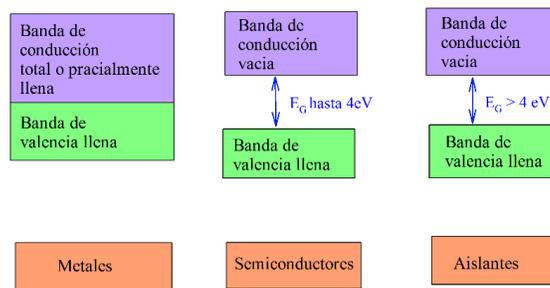


Figura 1.6 Esquema de la estructura de bandas para materiales metálicos, semiconductores y aislantes.

Para promover el movimiento de los electrones entre los niveles energéticos, se somete el material semiconductor a alguna fuente de energía, por ejemplo, un campo eléctrico ( $E$ ). Así se puede cuantificar la facilidad con que un electrón se desplaza debido a la acción de este campo eléctrico, es decir, la movilidad ( $\mu$ ) de los electrones se puede describir como:

$$\mu = \frac{e^2 \tau}{m} \quad (1.1)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\tau$  es el tiempo y  $m$  es la masa efectiva del electrón, ahora al considerar un desplazamiento constante, la aceleración se volverá casi cero y tomando en cuenta la masa efectiva, un número de portadores de carga ( $n$ ) y la carga eléctrica, podemos describir la densidad de corriente como:

$$j = \frac{ne^2 \tau E}{m} \quad (1.2)$$

De la ecuación anterior podemos escribir la densidad de corriente como  $j = nq\mu$ , tomando en cuenta una carga eléctrica en un punto ( $q=-e$ ), y la densidad de cargas en ese punto  $\mu$ , por



Lo que la ecuación 1.2 quedaría de la forma  $j = nq\mu E$  que al aplicar la ley de ohm podemos reescribir:

$$j = nq\mu E = \sigma E \quad (1.3)$$

Es decir, al aplicar un campo eléctrico  $E$  durante un tiempo  $\tau$ , los electrones sufrirán un desplazamiento como resultado de la movilidad de cargas en la zona, a esta movilidad se conoce como conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y se relaciona, así como la temperatura, con la brecha energética entre bandas por lo que la ecuación de la conductividad eléctrica se puede escribir como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_G}{K_B T}} \quad (1.4)$$

donde,  $E_G$  es la energía mínima necesaria para provocar el movimiento de un electrón entre bandas o también llamada energía de activación (eV),  $K_B$  es la constante de Boltzmann ( $8.6173 \times 10^{-5}$  eV/K) y  $T$  es la temperatura termodinámica ( $^{\circ}\text{K}$ ) [1, 7-9, 16].

### 1.5 Energía de activación

La energía de activación describe la facilidad con que las partículas se propagan a través de un material, una rápida propagación está dada por una baja energía de activación. En el caso de los semiconductores, estos presentan un mecanismo de conducción basado en su estructura química, de forma que es posible calcular la energía de activación al graficar  $\ln(\sigma)$  contra  $1/T$  de la ecuación linealizada de Arrhenius (ecuación 1.5).

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_G}{K_B T} \quad (1.5)$$

Dependiendo del material, la forma de la recta de la energía de activación se ve modificada, ver Figura 1.7 [20]. Si la conductividad aumenta con la temperatura, entonces se trata de un sistema no-metálico, por lo tanto, el gráfico se vería como una línea recta con una pendiente negativa y una energía de activación positiva [17].

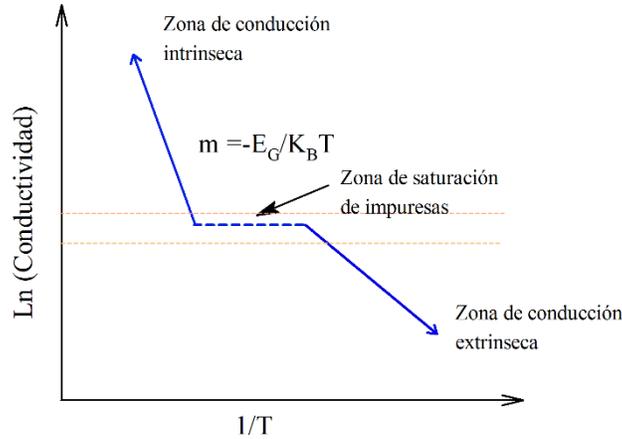


Figura 1.7 Ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación.

La energía de activación puede incrementarse al aumentar la energía al sistema, por lo que puede derivar también de la absorción electromagnética, entonces la energía mínima necesaria para vencer la brecha energética está relacionada con la energía de los fotones:

$$E_G = h\nu \quad (1.6)$$

donde,  $h$  es la constante de Planck ( $6.5822 \times 10^{-16}$  eV s) y  $\nu$  es la frecuencia del fotón ( $s^{-1}$ ). Si cambiamos el término de energía incidente  $K_B T$  de la ecuación 1.4, podremos calcular la energía de activación a partir de la energía de los fotones y podría reescribirse como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_G}{E}} \quad (1.7)$$

donde  $E$  se refiere a la energía del fotón  $E = hc/\lambda$ ,  $c$  es la velocidad de la luz ( $299,792,458$  m/s) y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón.

## 1.6 Dopaje

Una manera de incrementar las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores, es agregarles pequeñas impurezas con átomos que reduzcan la brecha energética de los orbitales moleculares, lo que incrementa la probabilidad de que los electrones de menor energía sean liberados, estos materiales dopantes se dividen en dos, del tipo N, cuyos electrones tienen una mayor densidad electrónica que los del material receptor, con lo que la conductividad eléctrica será dominada por portadores de carga negativa y el dopaje tipo P cuyos electrones son menos numerosos que los del material anfitrión, por lo que la conductividad eléctrica será dominada por portadores de carga positiva, en la Figura 1.8 se muestra la disposición de electrones libres, huecos para un material semiconductor intrínseco [11, 18].

Para comprender el comportamiento de estos materiales, tomemos de ejemplo el silicio (Si), el cual al ser dopado con antimonio (Sb), cuatro de sus cinco electrones de valencia participan en procesos de enlaces covalentes con el Si, mientras que el electrón extra entra en un nivel donador justo debajo de la banda de conducción, ver Figura 1.8

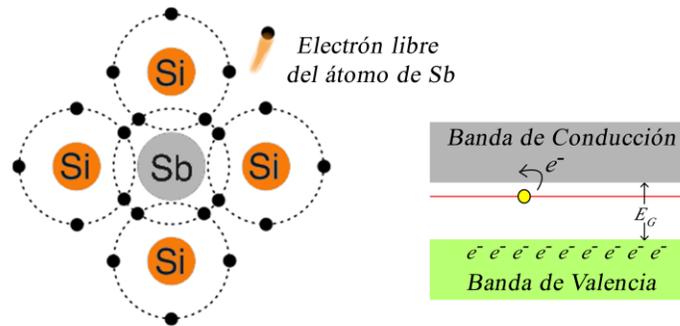


Figura 1.8 Esquema del arreglo atómico de Si y Sb y sus bandas de energía durante el proceso de dopaje. [18].

Ya que no existe un enlace químico con el Si, un ligero aumento de energía se requiere para que este electrón entre en la banda de conducción y a su vez se generen vacantes o huecos en la banda de valencia.

Por otro lado, si al Si se le añade Boro (B) como material dopante, no existe un suficiente número de electrones para completar los enlaces covalentes y entonces se crea una vacante con energía más alta del resto en la banda de valencia que trata de llenarse con electrones de otros puestos de la banda. Estas vacantes crean un nivel aceptador de electrones sobre la banda de valencia, como se muestra en la Figura 1.9.

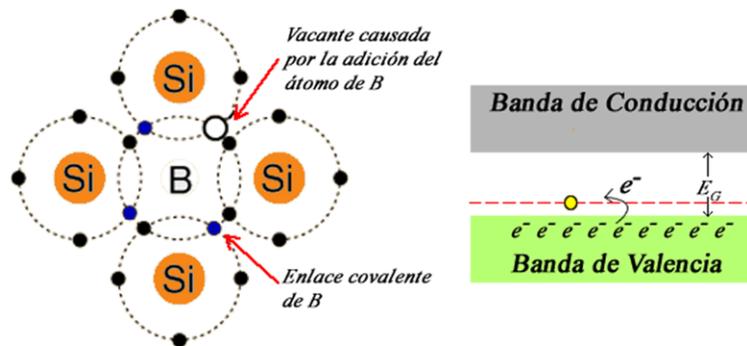


Figura 1.9 Esquema del dopaje del Si con B y su estructura electrónica de bandas de energía [18].

## 1.7 Conductividad eléctrica en polímeros

Los polímeros son compuestos que se forman a partir de reacciones químicas que añaden de forma repetida una unidad denominada monómero, los cuales forman cadenas y de acuerdo a su formación, se dividen en homopolímeros cuyas cadenas son del mismo monómero o copolímeros cuya composición es de dos o más tipos de monómeros [19].

La conductividad eléctrica en estos materiales se relaciona con el movimiento de electrones entre cadenas, gracias a la deslocalización de vacantes que generan deformaciones estructurales. Estas deformaciones se deben a que el catión formado por la liberación del electrón tiene una energía mayor con un orbital inestable y es posible que un electrón vecino ocupe su lugar, de esta manera genera otra vacancia que a su vez es ocupada por otro electrón vecino y de esta forma se genera el movimiento de electrones, en la Figura 1.10 se muestran algunos de los polímeros comúnmente empleados en materiales semiconductores [8].

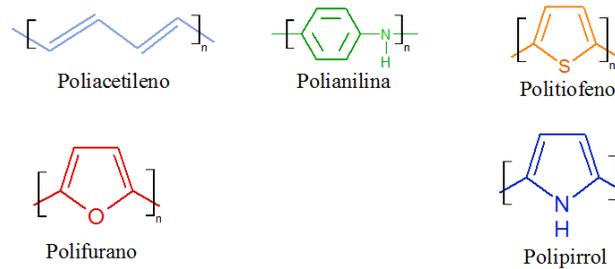


Figura 1.10 Polímeros conductores comunes.

Los polímeros heterocíclicos que presentan algún grado de conductividad poseen un átomo diferente a los átomos de carbono en su anillo como Nitrógeno (N), Oxígeno (O), y Azufre (S) que forman enlaces cuya densidad electrónica se concentra entre los núcleos de los átomos enlazados, también llamados del tipo  $\sigma$ , sin embargo estos polímeros presentan mayor movimiento en la nube electrónica debido a enlaces del tipo  $\pi$ , este principio de formación de sitios polares debido a la configuración electrónica facilita la difusión electrónica sobre el anillo y a su vez en la cadena o red polimérica como se muestra en el esquema de la Figura 1.11 [20].

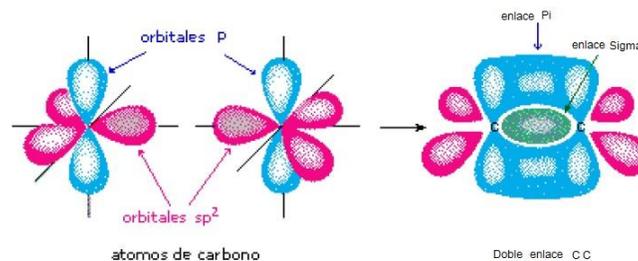


Figura 1.11 Diagrama de la forma del enlace  $\sigma$  y  $\pi$ .

### 1.7.1 Polipirrol (PPy) y movimiento de cargas eléctricas.

Dentro del campo de los polímeros conductores el Polipirrol (PPy) es uno de los más estudiados por su facilidad de alterar sus características eléctricas y ópticas con pequeñas perturbaciones energéticas o químicas. Es un polímero heterocíclico formado por la sucesión de anillos pentagonales compuestos por cuatro carbonos con enlaces conjugados en las posiciones 2-3 y 4-5, su fórmula química condensada es  $C_4H_5N$  y posee un heteroátomo de Nitrógeno, ver Figura 1.12 [21]

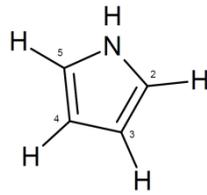


Figura 1.12 Estructura química de una molécula de pirrol.

El Polipirrol es un compuesto fácilmente sintetizado por medios químicos, electroquímicos o por plasma, debido a que estos métodos promueven la formación de cadenas lineales por ruptura de enlaces C-H del pirrol mediante la deshidrogenación de las unidades básicas sin la necesidad del uso de precursores.

Los polímeros poseen excelentes propiedades aislantes y de resistencia mecánica. Sin embargo, bajo algunas condiciones o al ser dopado con otros materiales son capaces de incrementar el transporte de cargas eléctricas, mostrando conductividad en el orden de los semiconductores o inclusive metálicas [8].

En un polímero existen diversos factores que influyen directamente en la capacidad de transporte de cargas eléctricas como su estructura electrónica, estructura química, interacción entre cadenas y las condiciones del medio en que se encuentran. Uno de los primeros factores que se puede considerar es la estructura electrónica de los átomos del polímero ya que la interacción de los electrones entre bandas marca la disponibilidad de electrones para la conducción entre átomos.

Este factor se puede modificar al incluir dopantes creando una distorsión en los niveles energéticos con pequeños potenciales eléctricos que favorecerían la conductividad bajo condiciones termodinámicas y ambientales específicas. Las cadenas poliméricas podrían estar de forma lineal o ramificada, lo que tiene un efecto en el movimiento de los electrones a través de las cadenas debido a que la estructura ramificada o entrecruzada hace que los electrones recorran trayectorias más largas de un punto a otro, aumentando así su resistencia eléctrica [12, 22-24].

En la Figura 1.13 se muestra la representación de estas situaciones simulando la trayectoria que tendría que recorrer una carga eléctrica en diferentes estructuras con distinto nivel de entrecruzamiento.

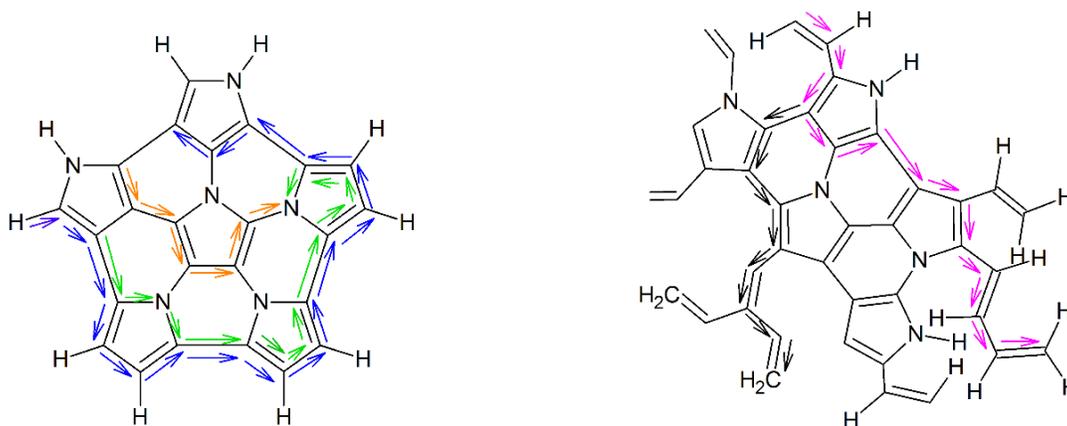


Figura 1.13 Representación de la movilidad de cargas eléctricas en Polipirrol entrecruzado.

## 1.8 Síntesis electroquímica

El proceso de síntesis electroquímica oxida al monómero produciendo el polímero al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en la celda electroquímica, esto inicia reacciones de óxido-reducción dentro de la solución en la superficie de los electrodos.

Este proceso es relativamente rápido y no requiere de dispositivos especiales, incluso es posible trabajar con diferentes monómeros a presiones y condiciones ambientales [25- 27].

Por definición, el electrodo donde ocurre la reducción recibe el nombre de cátodo y el electrodo donde ocurre la oxidación toma el nombre de ánodo, siendo este de menor tamaño que el cátodo. Ambos electrodos son sumergidos en la solución como se muestra en el esquema de la Figura 1.14 donde se presenta una topología básica de una celda electroquímica [21].

Una de las ventajas de este método es que los compuestos sintetizados se caracterizan por presentar altas conductividades electrónicas (hasta  $10^5$  S/cm), dependiendo del flujo de corriente anódico que se aplique para su síntesis.

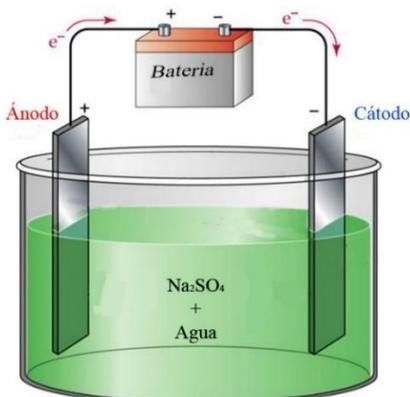


Figura 1.14 Esquema básico de una celda electroquímica.

### 1.8.1 Síntesis electroquímica de Polipirrol

La síntesis electroquímica de compuestos de Polipirrol, se muestra de manera general en la Figura 1.15, la oxidación inicia cuando entre los electrodos de la celda electrolítica se aplica un potencial eléctrico comúnmente de 800-1400 mV, ocasionando que las moléculas de pirrol se deshidrogenen y se unan unos a otras formando compuestos con enlaces dobles y simples alternados sobre los electrodos.

El mecanismo de la formación de Polipirrol por medio de técnicas electroquímicas más aceptado es el propuesto por Toribio [25-28], donde explica que al solubilizar el pirrol en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y agua, se forma un medio donde los anillos son susceptibles al efecto del campo eléctrico de los electrodos, lo que elimina el hidrogeno del anillo y los obliga a formar enlaces entre ellos, formando las cadenas con los eslabones de los anillos del pirrol oxidado.

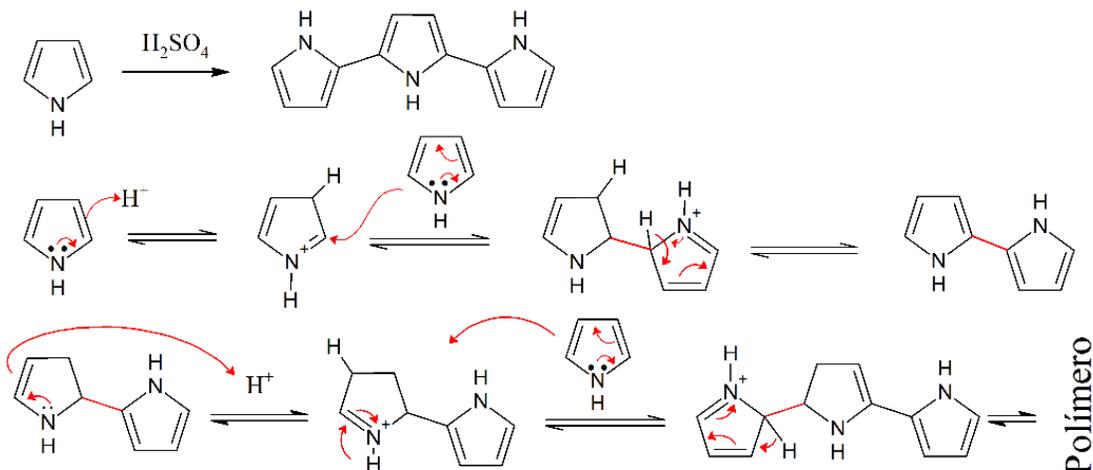


Figura 1.15 Mecanismo de formación del Polipirrol propuesto por Toribio [25-28].

### 1.9 Plasma

En esencia el término plasma se refiere a un gas total o parcialmente ionizado compuesto por electrones, iones y moléculas neutras, es decir, que al menos un electrón no se encuentra enlazado a su átomo o una molécula, esto los convierte en iones de carga positiva y sucede por la existencia de colisiones elásticas e inelásticas entre las partículas, que se producen cuando los iones son acelerados por el campo eléctrico y chocan con suficiente energía contra otra partícula neutra [28], como se muestra en la imagen ilustrativa de la Figura 1.16.

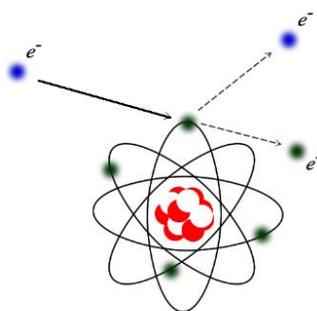


Figura 1.16 Representación del proceso de ionización de un átomo.

La energía mínima de ionización es una característica propia de cada tipo de átomo y generalmente suele estar por encima de 10 eV, entonces cuanto más exceda la energía cinética del electrón este valor, mayor será la probabilidad de ionizar el gas.

Cuando los electrones son liberados, son acelerados por el campo eléctrico aplicado, de forma que algunos ganan suficiente energía para producir nuevas ionizaciones que producen nuevos electrones, y así sucesivamente, como se muestra en la Figura 1.17. En consecuencia, la carga eléctrica de los electrones libres y los iones hacen del plasma un elemento eléctricamente conductor, este mecanismo de colisiones consecutivas se le conoce como avalancha de Townsend [29].

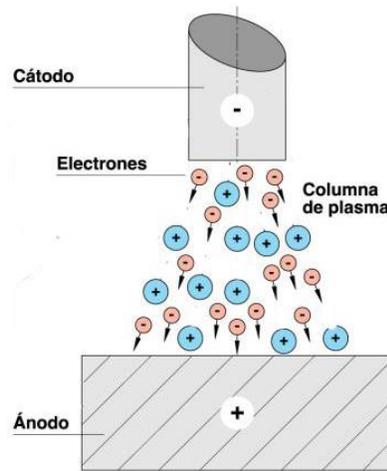


Figura 1.17 Representación del proceso de ionización por descargas eléctricas entre dos electrodos.

Los plasmas de descarga luminiscente reciben su nombre de la luminosidad que producen los fotones que son originados cuando los electrones son desplazados de sus orbitas, estos procesos generalmente son de baja energía (1-10 eV) y pueden ser iniciados y sostenidos por descargas de corriente directa (CD), radiofrecuencia (RF) o microondas (MO) en un reactor con cualquiera de las topologías mostradas en la Figura 1.18 o con combinaciones de ellas

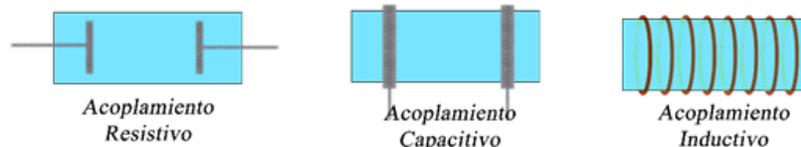


Figura 1.18 Tipos de reactores de plasma clasificados según su acoplamiento a la fuente de energía.



### 1.9.1 Síntesis por plasma

La polimerización por plasma se refiere a la formación de materiales poliméricos bajo la influencia de un gas ionizado (plasma), lo que genera materiales diferentes de los polímeros convencionales por el entrecruzamiento y deshidrogenación inherente a las colisiones de las partículas aceleradas por el campo eléctrico impuesto al sistema.

El plasma para este proceso se genera a baja presión introduciendo el monómero precursor al interior de la cámara y la polimerización puede llevarse a cabo por eliminación de hidrógeno principalmente y ruptura de enlaces C-C como resultado de las colisiones de los electrones acelerados en el campo eléctrico. En la tabla 1.1 se presentan un listado de las energías requeridas para la disociación de algunos enlaces en elementos orgánicos [30].

Tabla 1.1 - Energía de disociación de enlace para algunos elementos orgánicos

Tipo de Enlace	Energía de disociación (eV)	Tipo de Enlace	Energía de disociación (eV)
$C - C$	3.61	$C = O$	7.78
$C = C$	6.35	$N - H$	4.04
$C - H$	4.30	$O - H$	4.83
$C - N$	3.17	$C - O$	3.74
$C = N$	9.26	$O - O$	1.52

### 1.10 Dopaje de Polipirrol

El dopaje de los polímeros usualmente se aplica-para incrementar la capacidad de movilidad de cargas eléctricas añadiendo (reducción) o extrayendo (oxidación) electrones de la cadena polimérica principal. En la síntesis por plasma se realiza a la par de la síntesis [1, 19]. La selección del dopante es de vital importancia para la modificación de las propiedades eléctricas de los materiales orgánicos.

En la tabla 1.2 se muestran una lista de algunos polímeros y de los materiales dopantes más empleados junto con las conductividades que se han logrado medir en diferentes trabajos para su aplicación como polímeros conductores.

Tabla 1.2 - Materiales dopantes y conductividades alcanzadas de polímeros conductores.

Polímero	Dopante	Conductividad S/cm
Polipirrol	$BF_4^-$ , $ClO_4^-$ , $I_2$	$10^3$
Politiofeno	$BF_4^-$ , $ClO_4^-$ , $FeCl_4^-$	$10^3$
Polifenileno	$Li$ , $K$ , $AsF_5$	$10^3$
Poliazuleno	$BF_4^-$ , $ClO_4^-$	$10^0$
Polifurano	$BF_4^-$ , $ClO_4^-$	$10^1$
Polianilina	HCL	$10^1$

En el caso en particular de este experimento se empleará yodo (I) como material dopante para los compuestos de Polipirrol con el objetivo de modificar sus propiedades eléctricas. El yodo al ser oxidado por un agente externo como el plasma puede introducirse en el anillo aromático del polipirrol mediante una reacción electrofílica como se muestra en la Figura 1.19.

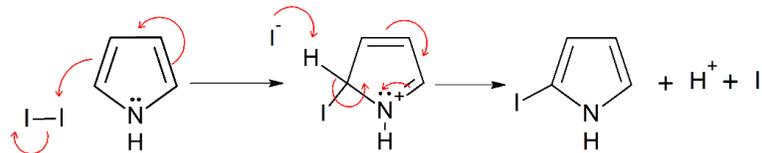


Figura 1.19 Representación del mecanismo de yodación del Pirrol en solución propuesto por Borkar y colaboradores [31].

## 1.10 Nanopartículas metálicas para mejorar la eficiencia de conversión solar

La principal desventaja de las celdas solares es que no absorben toda la radiación solar incidente que reciben del sol, sino que, solo capturan parte de la radiación UV y visible, lo que trae como resultado eficiencias de conversión del 4-10 %. Una forma de mejorar la eficiencia de conversión consiste en expandir el rango de absorción electromagnética al espectro visible e IR, ya que la radiación solar incidente en la corteza terrestre corresponde en su mayoría al rango comprendido entre 470 y 3750 nm [3].

Uno de los métodos para lograr el objetivo anterior consiste en modificar las propiedades físicas del Polipirrol mediante el dopaje con Yodo, y para permitir una mejor absorción de la radiación solar, se depositarán nanopartículas de aluminio sobre la superficie de los compuestos, como se ilustra en el esquema en la Figura 1.20.

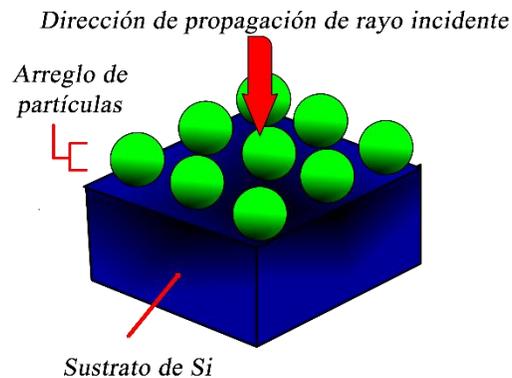


Figura 1.20 Oblea de Si con depósito de nanopartículas de Al.

Los nanocompuestos metálicos incrementan la eficiencia de dispersión y absorción del material, dado que cuando la luz golpea las nanopartículas, se dispersa sobre la superficie del material fotoeléctrico, permitiendo que más luz entre en contacto con un mayor número de átomos y de esta forma se genera un mayor número de electrones libres [5, 32- 34]

Los metales comúnmente empleados en este método son Ag y Au, por sus características ópticas, sin embargo, son costosos e imprácticos en procesos a gran escala, por esta razón una solución que se aplica a este problema es el uso de nanopartículas de Al sobre la superficie de los materiales [5, 35].

Entre las ventajas que posee el aluminio (Al) sobre otros metales es que puede soportar resonancias plasmónicas en un amplio rango de longitudes de onda, abarcando desde UV hasta NIR (infrarrojo cercano), es un material abundante en la Tierra y es relativamente barato. No obstante, uno de los problemas que representa el Aluminio es su pronunciada



tendencia a formar una capa de óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a condiciones ambientales, lo que afecta a la absorción electromagnética de las nanopartículas incrustadas [35].

## 1.12 Técnicas de caracterización

Las cuatro técnicas de caracterización que se tomarán en cuenta en este trabajo corresponden al estudio de la morfología, estructura, capacidad de transmisión de cargas eléctricas y capacidad de absorción de los compuestos y se detallan a continuación.

### 1.12.1 Grupos funcionales

La estructura química de los materiales puede conocerse a través de la absorción de energía electromagnética en el rango de rayos infrarrojos ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ). Cada grupo funcional absorbe energía infrarroja en frecuencias específicas. Esta energía es capaz de provocar vibraciones o rotaciones en la estructura química del material, pero no es lo suficientemente fuerte para provocar una ruptura de enlaces.

El resultado que se puede obtener mediante esta técnica es una gráfica del espectro con diferentes centros y anchos de banda en los números de onda donde se presenta la absorción electromagnética por parte del material que permite conocer los diferentes enlaces o grupos químicos presentes en la estructura.

### 1.12.2 Morfología

En la superficie de los materiales fotovoltaicos se produce la primera interacción de la luz con el material, cuya composición química puede ser diferente del resto del material, por lo que la información en esta zona es muy útil para conocer las interacciones atómicas y elementales que se llevan a cabo en primera instancia.

Mediante microscopía electrónica de barrido es posible conocer la morfología de la superficie como partículas, poros o formas irregulares. Este análisis se realiza por medio de un haz de



electrones acelerados que chocan y rebotan sobre la superficie de la muestra y son colectados con sensores que brinda la información necesaria para ser procesados como imagen [1].

### 1.12.3 Absorción electromagnética

Uno de los análisis más importantes para materiales fotoconductores consiste en conocer el intervalo de absorción de la energía electromagnética incidente. En este contexto, el análisis por espectroscopia UV-Vis es ampliamente empleado porque permite conocer el espectro de absorción de los materiales en el espectro ultravioleta y visible (200-850 nm), lo que resulta sumamente útil en el diseño de materiales fotoconductores con el propósito de incrementar la eficiencia de absorción [36].

### 1.12.4 Conductividad eléctrica

Si consideramos un electrón como una partícula libre, se esperaría que, al aplicar un campo eléctrico, este sea acelerado en la dirección del campo, Así la densidad de corriente dependerá en gran medida de la movilidad que poseen los electrones por la acción del campo eléctrico aplicado.

Es decir, la cantidad de electrones libres o densidad electrónica calculada con la ecuación 1.3 dependerá principalmente de la resistencia eléctrica que es la propiedad física que se refiere a la facilidad que tiene el material al movimiento de cargas eléctricas.

Por lo que, bajo condiciones adecuadas, la conductividad eléctrica se puede calcular por medio del área de la sección transversal perpendicular al campo eléctrico en  $m^2$  ( $A$ ), el grosor del material ( $l$ ) y la resistencia eléctrica del material ( $R$ ) en  $\Omega$ , empleando la ecuación 1.8.

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (1.8)$$

Para el cálculo de la conductividad eléctrica se empleó un dispositivo de placas paralelas de dimensiones conocidas para compactar el material, en la Figura 1.21 se muestra el esquema de la geometría del dispositivo empleado en la evaluación de la conductividad eléctrica [1, 22, 30, 40, 47].

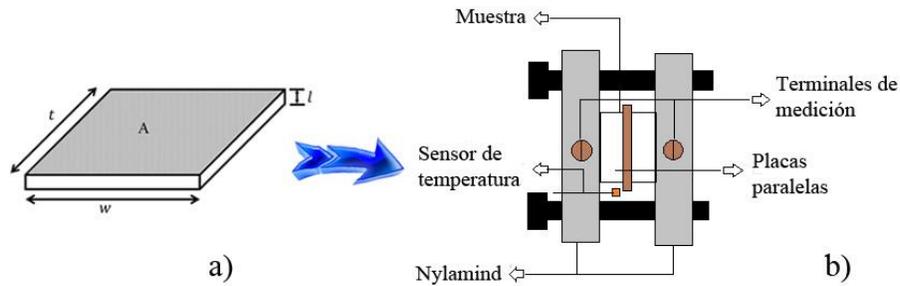


Figura 1.21 - Esquema a) parámetros geométricos para el cálculo de conductividad eléctrica y b) dispositivo de placas paralelas empleado para la medición de resistencia

#### 1.12.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos a excepción del H y He, para esto se mide la energía cinética resultante de los electrones que son emitidos por un material como consecuencia de haber absorbido radiación ionizante. Es decir si un fotón de energía  $h\nu$  incide en la superficie del sólido y es absorbido por un material con una energía de orbital  $E_b$ , puede salir eyectado con una energía cinética  $E_c$ . Por lo que, la resta de estas energías con los valores medidos de  $h\nu$  en el reacomodo electrónico, permiten identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material



## Capítulo 2

# METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis por plasma de polímeros derivados de Pirrol.

La síntesis de compuestos a partir del pirrol (Py) se realizó dentro de un reactor tubular de vidrio pyrex con diámetro de 9 cm y 17 cm de largo, con un volumen aproximado de 1200 cm<sup>3</sup> (Figura 2.1), cerrado herméticamente con dos bridas de aluminio, las cuales cuentan con conexiones de entrada de pirrol (Sigma Aldrich 98%), gas argón y yodo resublimado (Fermont 99.9%) como agente dopante, por puertos separados para que todos los componentes se mezclen en el interior del reactor. En el interior de la parte central de la cámara, localizados céntricamente en las bridas, se encuentran dos electrodos de acero inoxidable de 6 cm de diámetro enfrentados y separados 5 cm uno del otro.

Para realizar la síntesis se reduce la presión hasta 0.1 mbar y se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos para generar una descarga luminiscente de plasma entre el acoplamiento resistivo de la cámara, con una fuente de alto voltaje de frecuencia pulsada a 10 kHz y 1700 V. Una vez que la presión y la descarga de plasma se encuentran estables, se abren las válvulas del argón, el monómero y el dopante y se introducen en forma gaseosa al reactor debido a la diferencia de presión existente entre los contenedores y el reactor; mientras tanto, en el interior del reactor, la energía de las partículas aceleradas por el campo eléctrico hace que reaccionen los materiales ya sea ionizándolos, excitándolos como radicales libres, que al buscar la estabilidad forman un nuevo material.

El tiempo de síntesis fue de 300 min y una vez terminada la polimerización se interrumpe el flujo de los materiales químicos y se disipa la descarga luminiscente de plasma. Para retirar el material de las paredes del reactor se hincha la película con agua destilada en varios ciclos de humectación-secado y una vez desprendida la película se retira con una espátula.

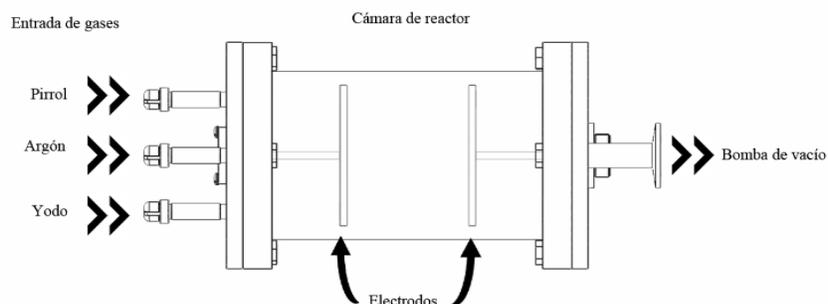


Figura 2.1 Esquema de la estructura del reactor de plasma con acoplamiento resistivo

## 2.2 Síntesis electroquímica de compuestos de Pirrol

El proceso para la obtención de Polipirrol dopado con yodo inicia con la oxidación electroquímica del Pirrol (Py, Sigma Aldrich 98%) en una solución 0.1 M del monómero con 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 100 ml de agua desionizada. La solución se introdujo en un reactor cilíndrico de tubo pyrex de 8 cm de diámetro con 10 cm de largo donde se sumergieron dos electrodos de acero inoxidable con diámetro de 6 cm separados 5 mm uno del otro.

Para establecer un medio inerte en el interior de la celda se aplica un burbujeo con Argón por 5 min. Para oxidar el pirrol se aplicó una diferencia de potencial entre los electrodos de 3 a 5 V, manteniendo una densidad de corriente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  por un tiempo de 120 min. esto genera radicales e iones que al propagarse inician la formación de oligómeros o polímeros conjugados [37, 38].

Para evitar una rápida difusión de las especies reactivas y su posterior entrecruzamiento por el incremento de temperatura en la síntesis, la oxidación del monómero se mantuvo a  $-3 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo el proceso, en la Figura 2.2, se muestra el diagrama de conexión del reactor para la síntesis electroquímica de compuestos de Py.

Una vez terminado el tiempo de síntesis, se interrumpe la corriente eléctrica del sistema y se drena la solución del reactor, posteriormente el Polipirrol y el reactor se enjuagan con abundante agua desionizada y se secan a temperatura ambiente.

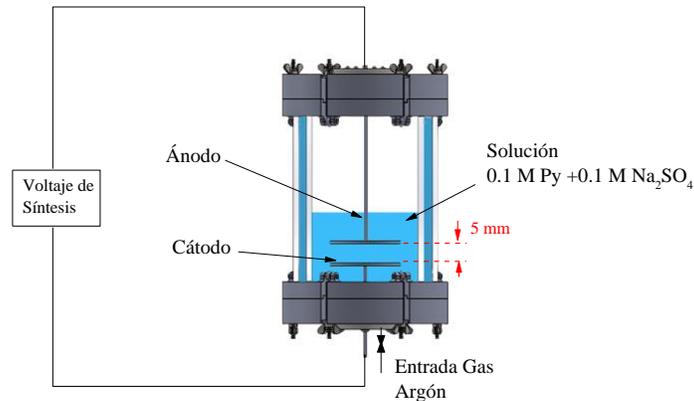


Figura 2.2 Esquema de la celda electroquímica.

### 2.2.1 Dopaje de compuestos de PPy sintetizados electroquímicamente

Para el proceso de dopaje se aprovecha la velocidad que alcanzan los electrones por acción del campo eléctrico para bombardear la superficie de la solución y excitar los elementos de la superficie. En consecuencia, se producen iones que posteriormente se combinan con el Polipirrol [37] sin que se comprometa la estructura física de los compuestos por la exposición al plasma [38].

Para dopar con yodo el Polipirrol, se introduce el electrodo de la síntesis electroquímica con el recubrimiento de PPy en el interior cámara del reactor y se sumerge en una solución de yodo con una concentración 0.1 % volumen en 100 ml de agua desionizada aproximadamente 10 mm por debajo de la superficie líquida. Para aplicar el plasma en el centro del PPy, se cambia el ánodo por un electrodo de punta de acero inoxidable y se ajusta a una distancia de 5 mm sobre la superficie de la solución, como se observa en la Figura 2.3.

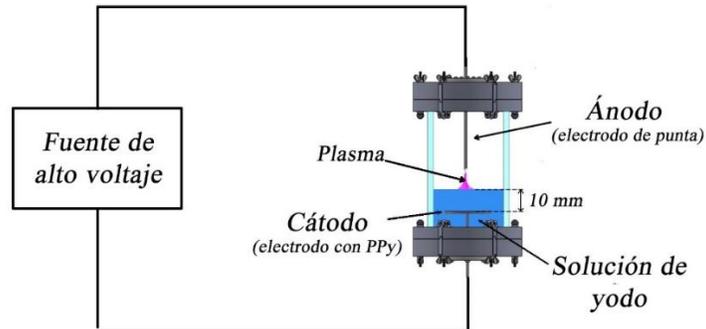


Figura 2.3 Esquema del reactor de descarga de plasma con cátodo electrolítico.

El plasma empleado para el dopaje se generó con una fuente de alto voltaje pulsado tipo flyback a 5 kHz y 2.6 kV entre el acoplamiento del electrodo de acero inoxidable y la superficie líquida a presión y temperatura atmosféricas, como se observa en la Figura 2.4.



Figura 2.4 Descarga de plasma para el tratamiento con yodo.

Las descargas eléctricas sobre superficies líquidas son empleadas para la adición de dopantes en materiales poliméricos, este proceso aprovecha tanto la velocidad de los electrones afectados por el campo eléctrico que forma el plasma como partículas cargadas, luz ultravioleta (UV) y luz visible (Vis), entre otras, generados por el plasma para producir iones y radicales que interactúan químicamente con el polímero sumergido modificándolo estructuralmente [39-44].



Con el fin de evaluar la capacidad y ventajas del uso de plasma en la adición de agentes dopantes en las películas de PPy, se realiza el dopaje de los compuestos por métodos químicos y electroquímicos. Un primer método consiste en sumergir la película en una solución con yodo y agua desionizada en una concentración idéntica a la empleada en el dopaje con plasma de 0.1 % vol. Por las propiedades electrofílicas del yodo este reacciona desplazando los hidrógenos de los anillos en una reacción química sin la necesidad de añadir otro agente externo.

Otro método empleado para agregar material dopante, consiste en colocar la película entre los electrodos sumergidos como en la Figura 2.2 y hacer circular una tensión de 1.5 V a 5 V con el fin de iniciar la reacción de activación para generar los iones de yodo y permitir que la película se impregne de estos elementos.

### 2.3 Depósito de partículas de aluminio para mejorar la eficiencia de absorción de radiación solar

Para incrementar la absorción de radiación electromagnética de PPy/I se depositaron partículas de aluminio sobre la superficie de los polímeros sintetizados, empleando polvo de aluminio (Golden Bell 98%), tratado en un molino de bolas por tiempos de 90 y 180 min, empleando un tamiz de 53 micrómetros para homogenizar el tamaño promedio de los gránulos del polvo de aluminio.

Para incrustar el polvo de aluminio en las superficies de los compuestos de PPy y PPy/I, las muestras se sometieron a un tratamiento de humectación por 24 h en agua desionizada y a un proceso de criolifilización para inducir la creación de poros al someterse a tratamientos de absorción líquida y congelamiento con cambios drásticos de temperatura, permitiendo de esta forma que el líquido penetrara para después ser congelado creando espacios dentro del material que al derretirse y evaporarse el líquido permanecen en el polímero.

Posteriormente, se agregó 10 mg de polvo de aluminio en 10 ml de agua desionizada donde se sumergieron los compuestos de PPy y PPy/I sintetizados por ambas técnicas. Debido a que la morfología del polímero es irregular, el polvo suspendido es fácilmente introducido en las cavidades de la superficie.

### 2.3.1 Déposito de nanopartículas de aluminio por pulverización cátodica de plasma

Para incrustar partículas de aluminio en las superficies de los compuestos de PPy, las muestras se someten a diferentes tipos de descarga: continua, pulsada y por radiofrecuencia a 13.56 MHz., el primero y segundo se realizaron en un reactor tubular de vidrio, de 10 cm de longitud y 10 cm de diámetro exterior, empleando un electrodo de aluminio como cátodo y otro electrodo liso de acero inoxidable con la película de PPy colocado a 10 mm de separación entre ellos, la presión de trabajo fue de  $2.7 \times 10^{-1}$  mBar aplicando dos descargas luminosas de plasma, ver Figura 2.5

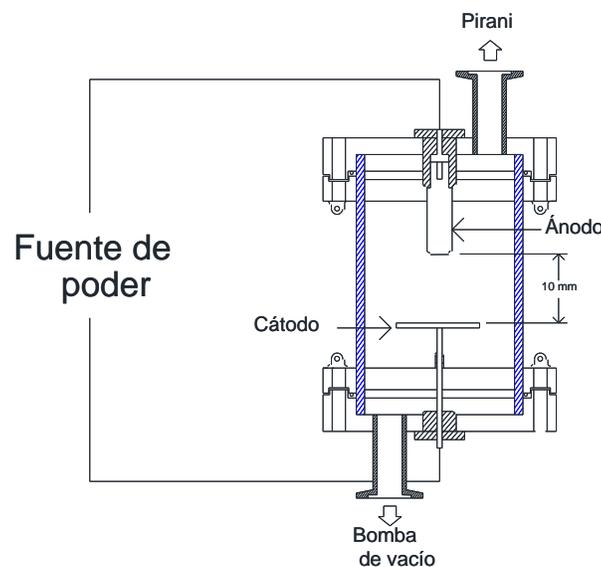


Figura 2.5 Esquema del reactor para la pulverización cátodica de aluminio.

Las descargas de plasma fueron independientes según el tipo de descarga requerida, la primera fuente de alimentación de alto voltaje fue de tipo pulso cuadrado con una potencia de salida superior a 1 KV y una frecuencia de 5 kHz, mientras que la segunda descarga de



plasma se realizó con una fuente de corriente continua (CC) con un rango de 0 a 1000 V CC, ambos procedimientos de pulverización catódica se mantuvieron por 30 minutos y el reactor se selló y se purgó previamente con Ar para evacuar el aire residual en la cámara.

En el caso de la pulverización catódica por RF se empleo el equipo de pulverización Intercovamex high vacuum deposition system (TE18) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México con la supervisión del Dr J. Cuauhtémoc Palacios González para exponer la muestra de PPy al plasma donde se colocó el compuesto en un portamuestra situado frente a la descarga de RF.

Las condiciones idóneas para la pulverización de materiales metálicos es por debajo de los  $10^{-5}$  mBar, sin embargo, la presión de trabajo se estandarizó en  $10^{-4}$  mBar, para permitir la entrada de gas Ar y O<sub>2</sub> a la cámara. La potencia de acople fue de 50 W y 18 W en la red de acoplamiento, permitiendo al equipo detenerse e iniciarse en todo momento.



## Capítulo 3

### Discusión y Resultados

En esta sección se evalúan las películas de PPy/I-Al sintetizadas bajo dos diferentes tipos de síntesis, plasma y electroquímica, teniendo al Pirrol como el monómero común con el fin de estudiar su comportamiento y mejorar la capacidad de absorción electromagnética como material base para celdas solares.

#### 3.1 Compuestos de PPy, PPy/I sintetizados por plasma

Las primeras síntesis fueron de PPy, PPy/I por plasma, estos compuestos se obtuvieron en forma de película delgada sobre los electrodos y la cámara del reactor, como se muestra en la Figura 3.1 b). Para retirarlo, el recubrimiento se sometió a ciclos de humectación-secado, permitiendo que el polímero se hinche por la absorción de agua dentro de su estructura ver Figura 3.1 a), se aprecia que el color de los compuestos es de un color ámbar oscuro.

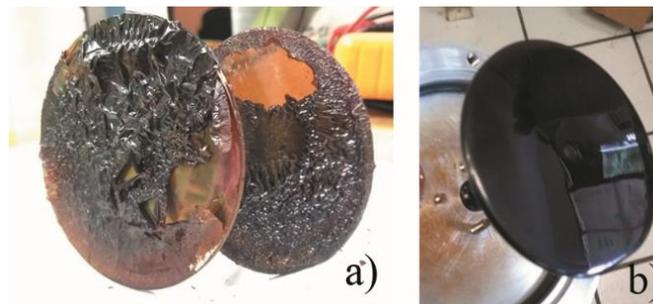


Figura 3.1 Compuestos de PPy a) después del proceso de humectación b) adherido al electrodo por acción del plasma.

#### 3.2 PPy, PPy/I sintetizados electroquímicamente

Los compuestos de PPy se sintetizaron al oxidar el Pirrol por técnicas galvanostáticas o de corriente controlada, aplicando un potencial de oxidación entre los dos electrodos sumergidos en la solución de pirrol. Para el dopaje del PPy con yodo se requiere de un tratamiento por

separado con plasma sobre el electrodo de trabajo donde se encuentra el PPy, Figura 3.2 a). Para eliminar la humedad en el compuesto de PPy, una vez retirado, se deja secar por 5 min bajo una lámpara de luz infrarroja, en la Figura 3.2 b) se observa el compuesto de PPy retirado del electrodo de trabajo después del secado.

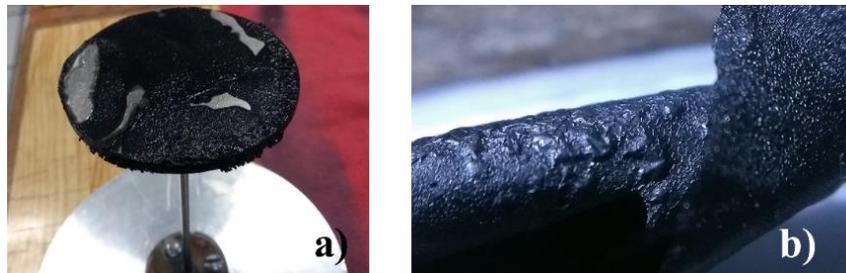


Figura 3.2 Compuestos de PPy sintetizados electroquímicamente a) Adherido al electrodo de trabajo y b) Retirado del electrodo.

### 3.3 Morfología

La morfología superficial de las películas de PPy se presenta en a Figura 3.3, se observa que las dos técnicas de síntesis presentan aglomeración de pequeñas partículas cuyo proceso repetitivo da origen a la formación de un sólido con superficie irregular donde los iones del material dopante pueden dispersarse y adherirse [39].

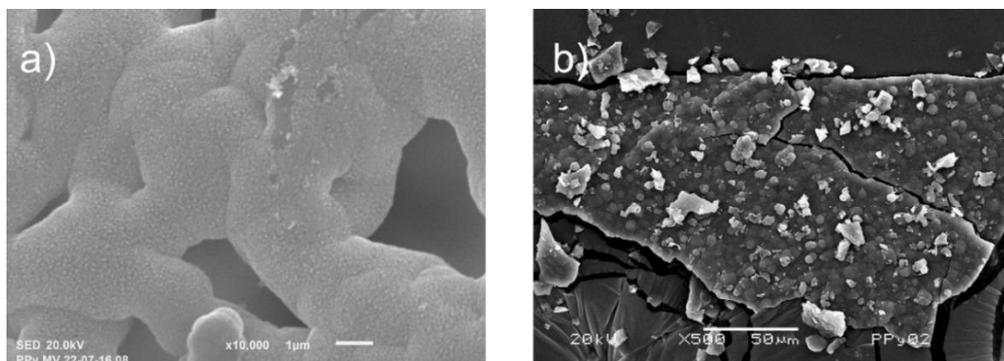


Figura 3.3 Estructura de partículas aglomeradas de compuestos de PPy sintetizados a) electroquímicamente y b) por plasma.

Por otra parte, en la Figura 3.4 a) y b) se muestra que los polímeros sintetizados electroquímicamente presentan superficies continuas, semi-lisas con zonas irregulares y al tratar los compuestos con la descarga de plasma luminiscente sobre la solución de yodo no se presentan cambios apreciables en la morfología de los materiales, las micrografías de la Figura 3.4 c) y d) muestran que los compuestos dopados con yodo presentan superficies irregulares formadas por salientes semiesféricas de partículas pequeñas, cuyo tamaño promedio es de  $2.3 \mu\text{m}$ , dando lugar a una estructura micrométrica que funciona como soporte para que otras partículas puedan adherirse [40].

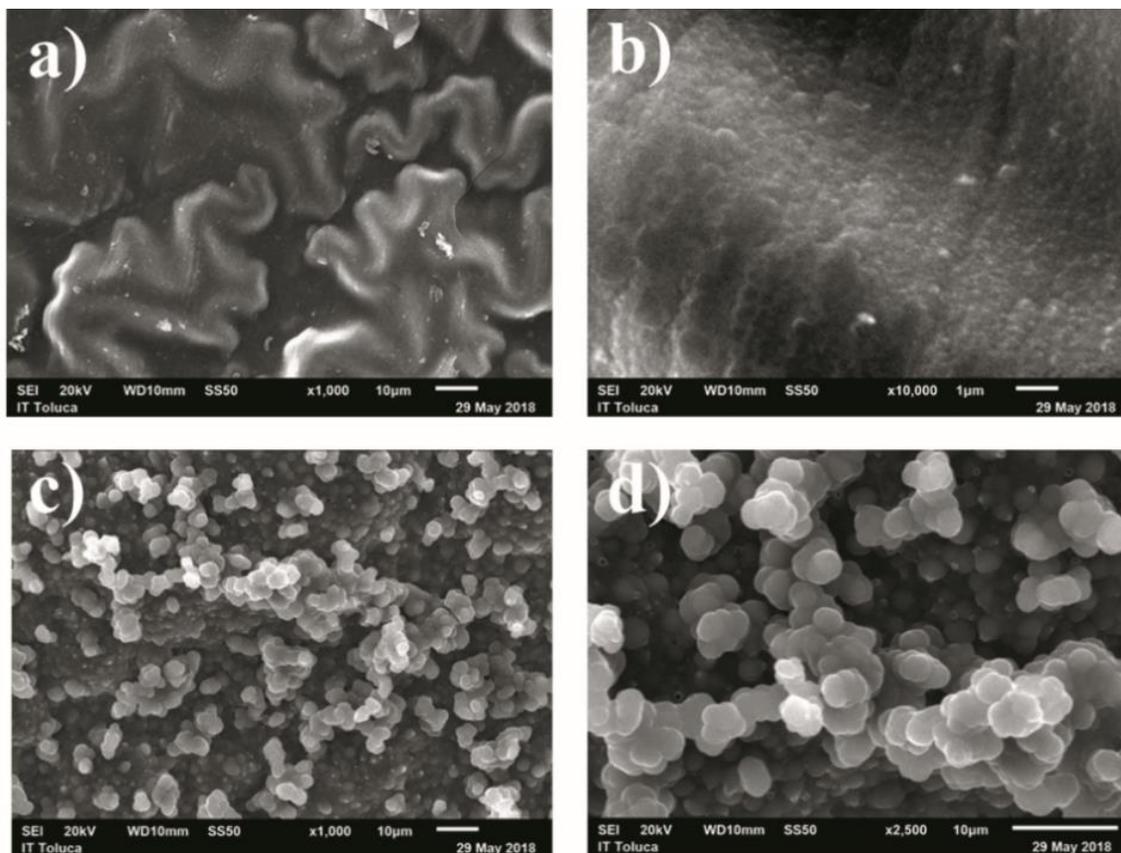


Figura 3.4 Micrografías de los compuestos de a) PPy con aumento de  $\times 1000$ , b) PPy con aumento de  $\times 10000$ , c) PPy/I con aumento de  $\times 1000$  y d) PPy/I con aumento de  $\times 2500$  sintetizados electroquímicamente.

En la Figura 3.5 se muestra una comparación de los diámetros obtenidos de las diferentes muestras de PPy, PPy/I sintetizadas electroquímicamente y por plasma luminiscente. La muestra con el mayor diámetro es la sintetizada electroquímicamente sin el tratamiento con plasma, con diámetro promedio de  $3.43 \mu\text{m}$ , lo que corresponde a 1.5 veces el diámetro de las partículas tratadas con yodo en descargas de plasma luminiscente en solución acuosa.

El diámetro de las partículas sintetizadas por plasma es de  $2.22 \mu\text{m}$  que se aproxima al diámetro de los compuestos de PPy/I sintetizados electroquímicamente con  $1.90 \mu\text{m}$ , esta característica es importante debido a que la conductividad eléctrica efectiva aumenta rápidamente al disminuir el tamaño de las partículas [33, 39], por lo que un diámetro promedio reducido mejoraría el comportamiento eléctrico de los compuestos.

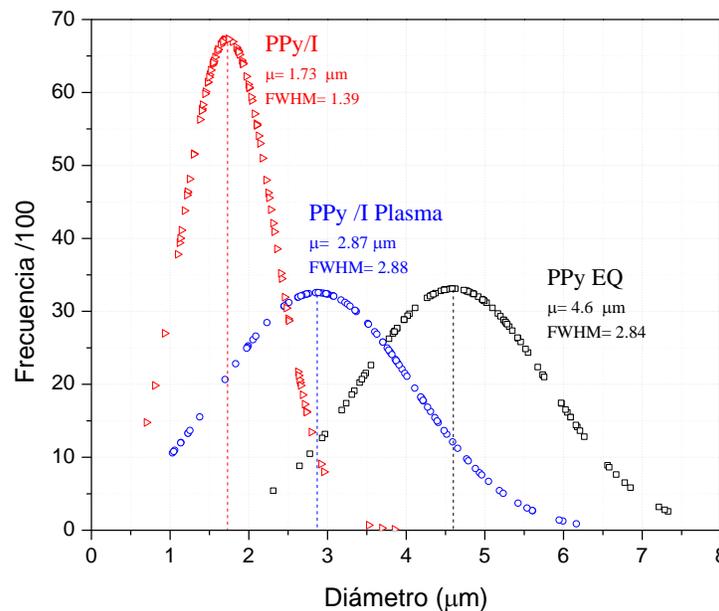


Figura 3.5 Histograma de la distribución de diámetro de las partículas de los compuestos de PPy y PPy/I sintetizado por plasma y electroquímicamente.

El espesor promedio de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma fue de  $3.7 \mu\text{m}$  con un tiempo de síntesis de 300 min, mientras que las películas sintetizadas electroquímicamente alcanzaron  $1.3 \mu\text{m}$  en un tiempo de síntesis de 120 min. La medición se realizó de forma

digital mediante el programa ImageJ, la Figura 3.6 muestra las micrografías de los espesores de las muestras, esta diferencia de espesores se debe principalmente a la diferencia en tiempo de síntesis, lo que se refleja en un mayor crecimiento tridimensional.

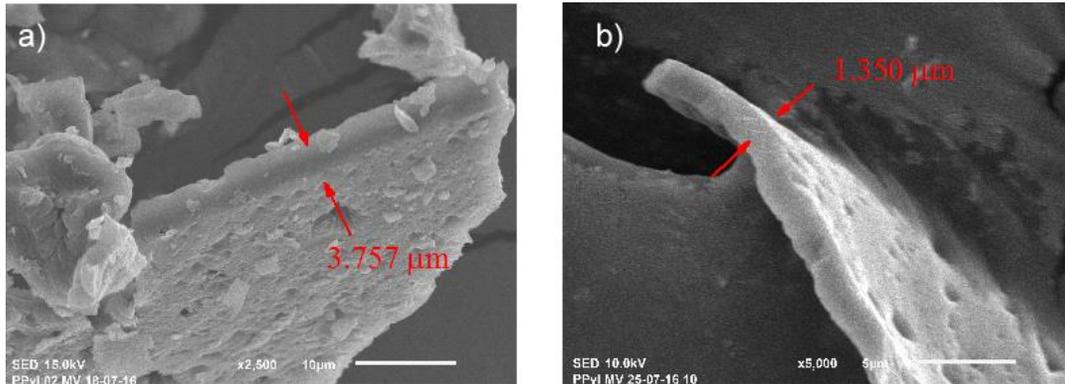
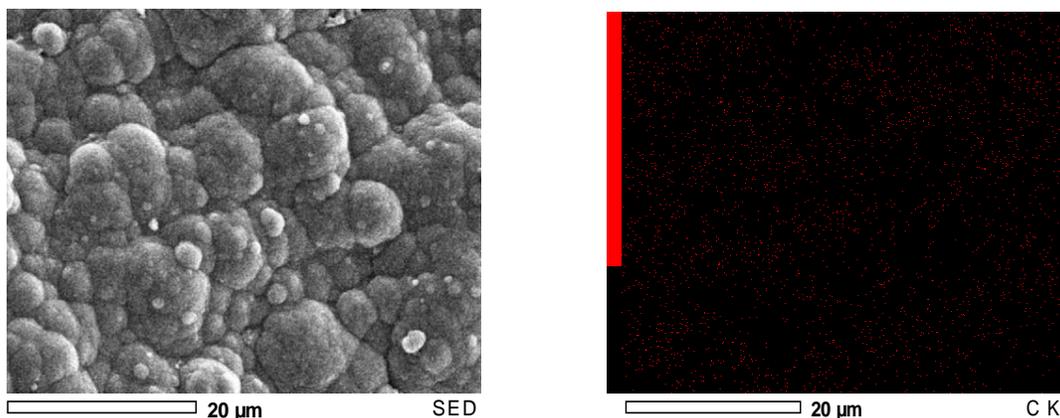


Figura 3.6 Grosor de los compuestos PP/I sintetizados por a) plasma y b) EQ

### 3.4 Análisis Elemental por Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

La distribución atómica de la superficie se presenta en la Figura 3.7, revelando que los compuestos de PPy sin dopar sintetizados electroquímicamente están formados principalmente de carbono (C, rojo) y nitrógeno (N, verde), sin embargo, también se muestra la presencia de azufre (S, amarillo) y oxígeno (O, magenta) dispersados en la superficie que pertenecen a los residuos de oxidación en la síntesis electroquímica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



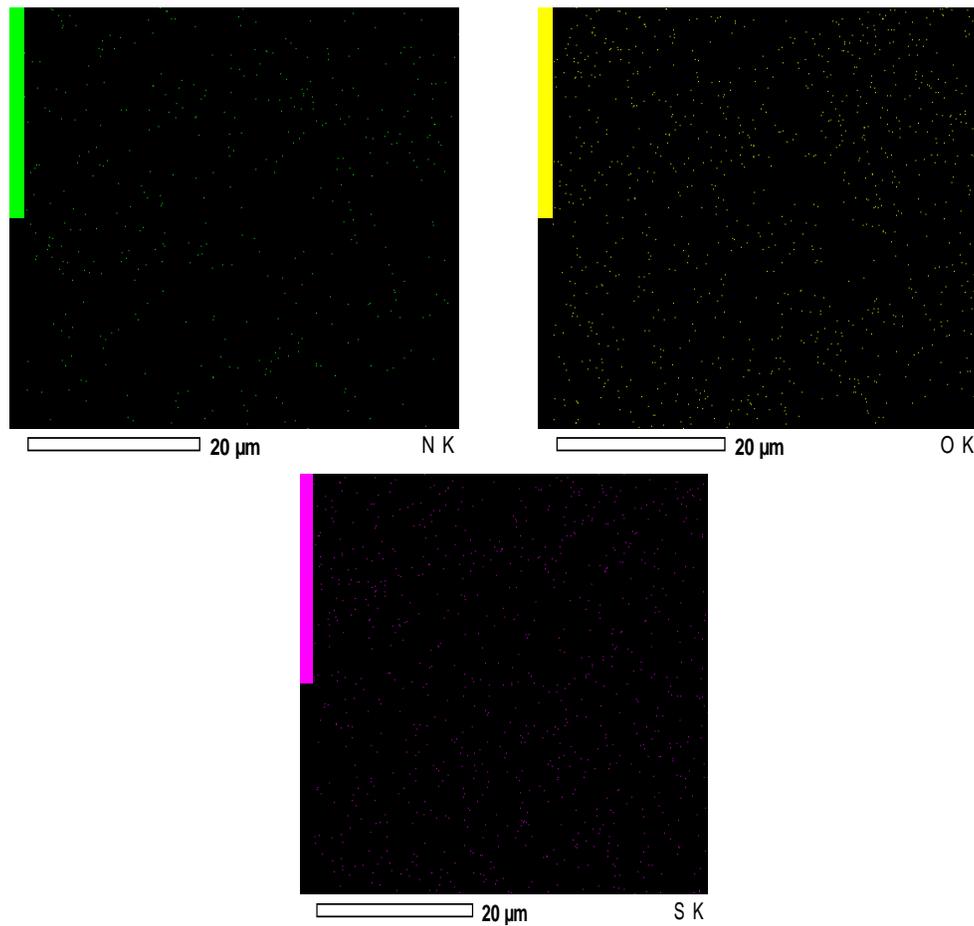


Figura 3.7 Micrografía y distribución elemental de los compuestos de PPy sintetizados electroquímicamente.

La Figura 3.8, muestra que los compuestos de PPy/I poseen una superficie similar a la de los compuestos sin tratamiento de plasma con la diferencia de que estos últimos poseen un mayor porcentaje de partículas independientes, lo que modifica la rugosidad de la superficie, esto mejora la capacidad de absorción electromagnética, debido a un mayor número de veces que el haz de luz incidente se ve reflejado en la superficie aumentando así, la posibilidad de que sea absorbido.

La distribución elemental de los elementos presentes en la superficie de los compuestos de PPy/I electroquímico muestra una mayor cantidad de azufre en la superficie, en comparación con las de PPy sin modificar, por lo que el tratamiento con plasma y yodo (I, azul) podría considerarse como un segundo dopaje de los compuestos de PPy.

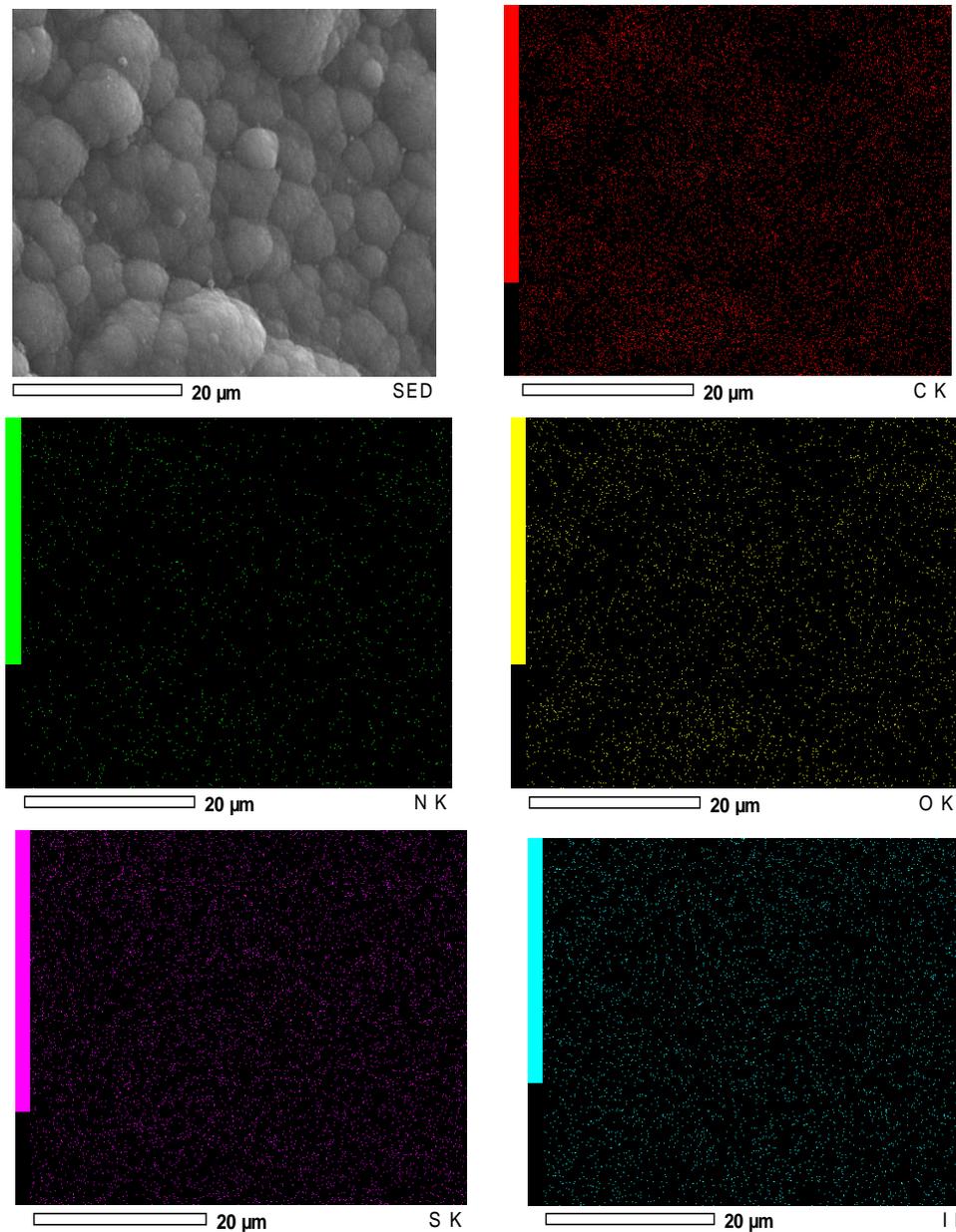


Figura 3.8 Micrografía y distribución elemental de los compuestos de PPy/I sintetizados electroquímicamente.

### 3.5 Análisis estructural

La Figura 3.9 muestra los espectros de los compuestos de PPy (línea negra), PPy/I (línea azul) sintetizados por plasma, la banda de absorción más amplia incluye a los grupos =C-H y N-H, característica de resonancia con el heteroátomo del PPy en  $3225\text{ cm}^{-1}$ , también se aprecia un aumento en los grupos -C-H alifáticos en las muestras tratadas con yodo en la banda  $2930\text{ cm}^{-1}$ .

En la banda  $2360\text{ cm}^{-1}$  se observa una reducción en la absorción de los grupos C=O en las muestras sin tratamiento, además de la desaparición de la banda  $882\text{ cm}^{-1}$  de enlaces C-H y la aparición de una banda de absorción en  $604\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a enlaces C-I, son el resultado del tratamiento con iones de yodo generados en un medio de plasma.

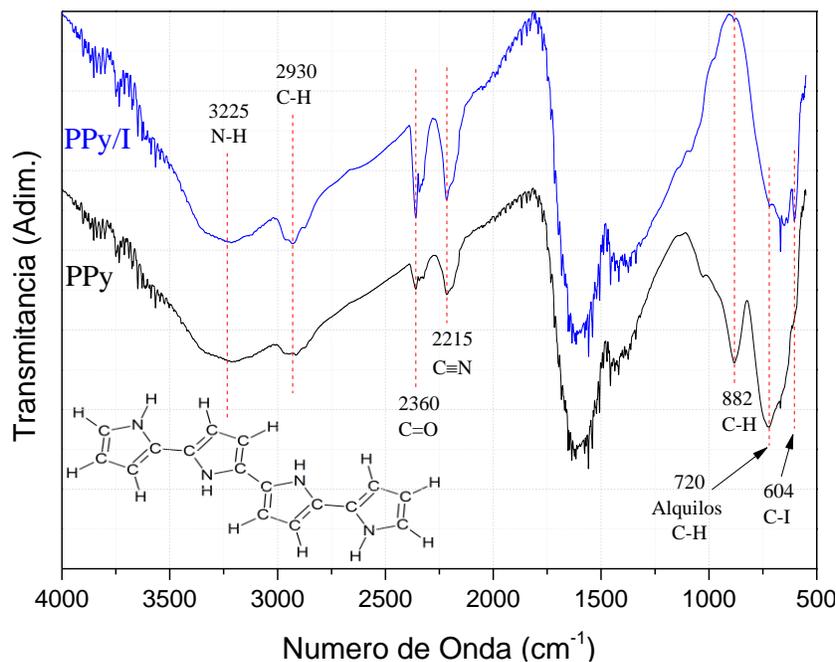


Figura 3.9 Espectro IR de las muestras de PPy sintetizadas por plasma.

Los espectros de la Figura 3.10 de los compuestos sintetizados electroquímicamente con y sin el tratamiento de yodo muestran prácticamente los mismos grupos químicos para ambos

compuestos, sin embargo, la principal diferencia en la estructura antes y después del dopaje con yodo se puede ver en el pico de absorción en  $1689\text{ cm}^{-1}$  asociado a los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  que incrementan después del dopaje, lo que sugiere un mayor grado de entrecruzamiento u oxidación en la muestra.

El pico de absorción centrado aproximadamente en  $3121\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a una gran variedad de grupos funcionales, sin embargo, en el caso del PPy, estos corresponden a los enlaces  $=\text{C}-\text{H}$  y  $\text{N}-\text{H}$ . La banda de absorción centrada en  $1551\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{N}$ , además de los grupos nitrogenados localizados en  $913$  y  $785\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son parte de la estructura del PPy. Por otra parte, los grupos oxigenados, en  $1177$ ,  $1040$  y  $668\text{ cm}^{-1}$ , presentan un incremento en la banda de absorción probablemente producto de reacciones de oxidación ocurridas durante la síntesis del polímero, lo que indica que el tratamiento de plasma sobre la solución de yodo es un proceso físico y químico

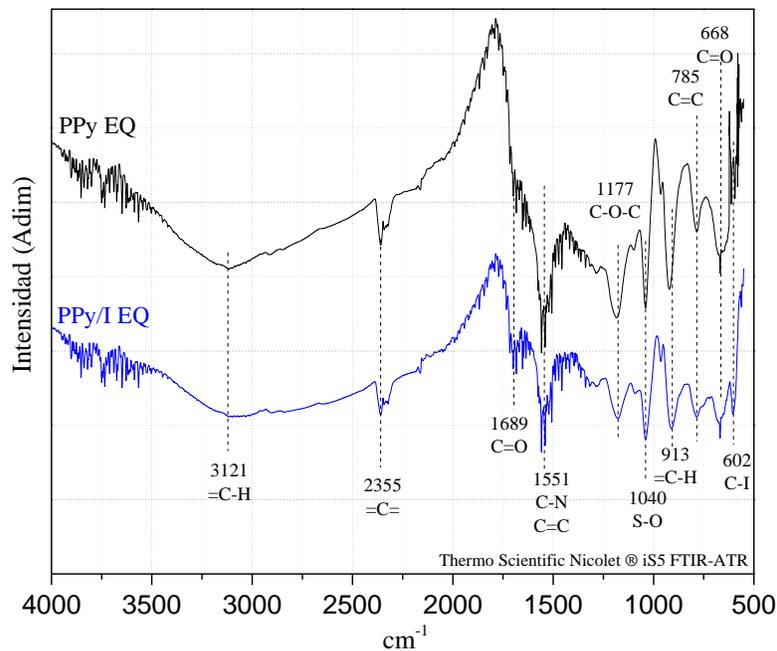


Figura 3.10 Espectro IR de las muestras de PPy electroquímico con y sin el tratamiento con plasma.

En la Figura 3.11 se muestra una comparación entre los espectros obtenidos de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma y electroquímicamente, se observa que ambas muestras comparten picos de absorción en 1668, 1189  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a la estructura del PPy o adquiridos por la exposición ambiental.

Por otra parte, la estructura electroquímica posee un mayor nivel de oxidación con respecto a las sintetizadas por plasma, ya que presentan enlaces con elementos diferentes en, 1668, 2930 y 3272 $\text{cm}^{-1}$ , como resultado de la síntesis en medio líquido, esto sugiere un tipo de dopaje de parte de estos compuestos, lo que se vería afectado en la capacidad de transferencia de cargas eléctricas, así mismo, la más apreciable diferencia se encuentra en la banda 1668  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente a los enlaces C=C que promueve la resonancia de los compuestos en su estructura química.

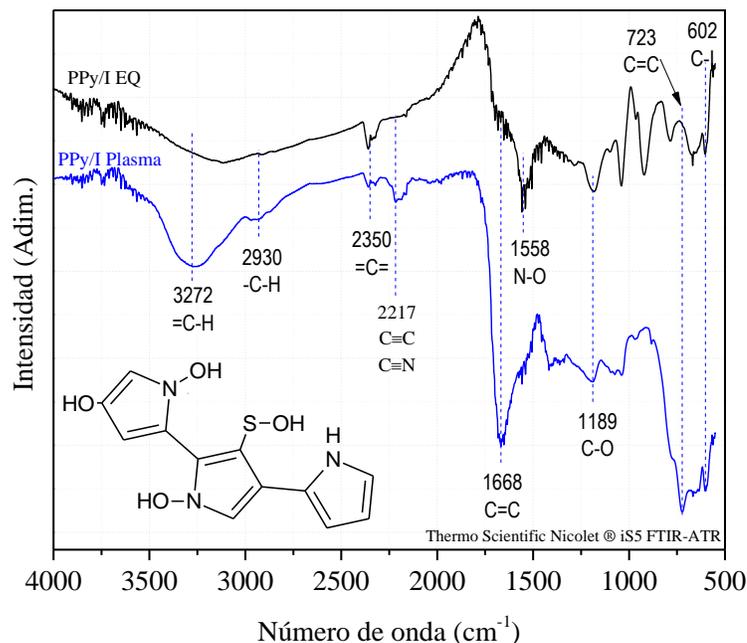


Figura 3.11 Espectro IR de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma y electroquímicamente

### 3.6 Absorción electromagnética

Los espectros de absorción electromagnética en las regiones UV-Vis de los compuestos de PPy y PPy/I sintetizados por plasma y por técnicas electroquímicas en el intervalo de 200-800 nm se estudiaron con un espectrómetro Thermo Scientific Evolution 600 y se muestran en la Figura 3.12. Este intervalo ha sido dividido en dos zonas de absorción, la ultravioleta en 200-350 nm y visible en 350-800 nm. Se aprecia que los compuestos de PPy sintetizados por plasma presentan una mayor sensibilidad en la zona ultravioleta en comparación con los sintetizados electroquímicamente, sin embargo, al acercarse a la región visible, la capacidad de absorción de estos desciende gradualmente.

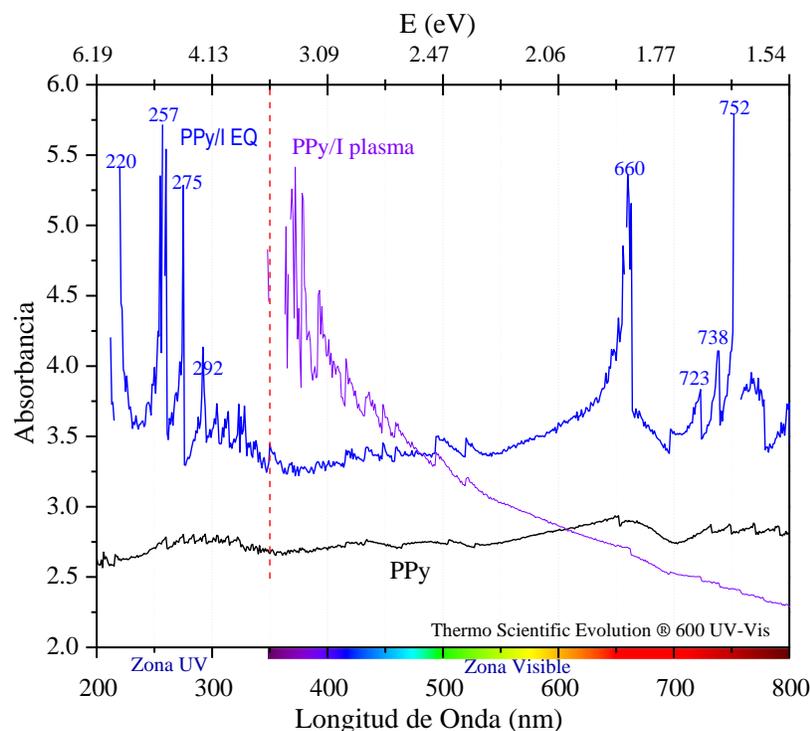


Figura 3.12 Absorción electromagnética en la región UV-Vis de los compuestos de PPy tratados con yodo, sintetizados por plasma y electroquímicamente.



En la misma gráfica también, se muestra el incremento de la capacidad de absorción electromagnética después del tratamiento con plasma para el dopaje con yodo, tal es el caso de los compuestos sintetizados electroquímicamente con picos en 220, 257, 275 nm en la región ultravioleta, y en 660 y 752 nm en la región visible. Lo anterior indica que a través de la oxidación química en presencia de yodo se modifica la capacidad de absorción electromagnética.

La energía necesaria para iniciar la absorción electromagnética, considerando las características fisicoquímicas de la superficie, puede ser vista como energía de activación ( $E_a$ ) y se calcula a través de la ecuación modificada de Arrhenius mostrada en la ecuación 1.7, donde la intensidad de absorción y la energía ( $E$ ) del haz incidente se calcularon a partir de la ecuación de Planck.

La Figura 3.13 muestra de forma aislada los espectros de absorción de PPy y PPy/I sintetizados electroquímicamente con los datos obtenidos por medio de la ecuación linealizada de Arrhenius. los resultados indican que PPy/I posee tres mecanismos de absorción, uno en el intervalo 200-350 nm con  $E_a=1.63$  eV, otro en el rango de 350-600 nm con  $E_a=-0.4$  eV y otro en el intervalo 600-800 nm con  $E_a=0.29$  eV.

En el primer mecanismo de absorción del PPy/I se perciben picos prolongados, así que el valor de  $E_a$  es una aproximación del valor real de la capacidad de absorción, la pendiente negativa que describe el segundo mecanismo de absorción indica un mecanismo de absorción “inversa”, que incrementa con la longitud de onda, lo que sugiere que la síntesis bajo condiciones electroquímicas que adicionó azufre a la muestra repercute de alguna manera en la capacidad de absorción, también se revela que el tratamiento con iones de yodo, incrementa la capacidad de absorción de PPy, siendo los compuestos sintetizados electroquímicamente los que presentan una mejor absorción en la región de 400 a 800 nm con respecto a los compuestos sintetizados por plasma, sin embargo, la capacidad de absorción también está relacionada con el tamaño de partícula y con la rugosidad de la superficie, debido a que se mejora la dispersión de la luz incidente en la superficie del sólido.

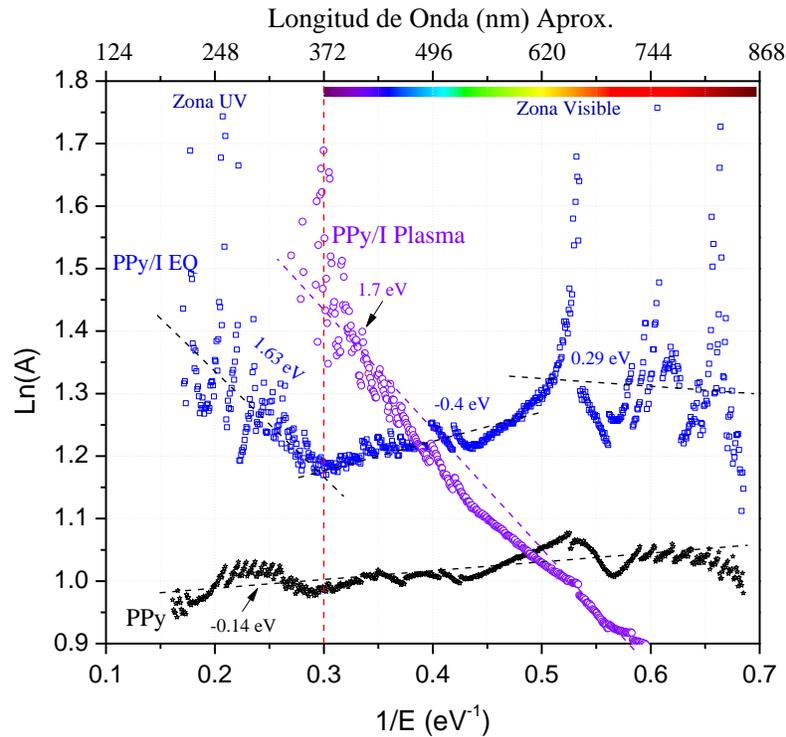


Figura 3.13 Energía de activación de los compuestos de PPy/I sintetizados por plasma y electroquímicamente, calculados a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius

Por otra parte, respecto a la comprobación de la efectividad del método de descarga de plasma como método de dopaje, se analizaron tres casos de exposición al yodo, la Figura 3.14 expone los espectros de absorción a la radiación electromagnética de los compuestos, se aprecia que la absorción del PPy sin dopaje como estado base es la menos intensa y mantiene un comportamiento sin grandes cambios en el rango de 200 a 800 nm.

Este comportamiento se ve alterado por la exposición al yodo, que, en el caso del experimento de dopaje donde solo se presentó la sustitución electrofílica por métodos químicos sin emplear algún tipo de catalizador, la capacidad de absorción incrementó en la región ultravioleta, sin embargo, conforme se acerca a la región visible, la capacidad de absorción se asemeja a la del precursor PPy sin presentar alguna variación relevante.



El dopaje electroquímico por otra parte, donde la deshidrogenación de los anillos del pirrol se inicia por la acción del campo eléctrico al que se somete la película sumergida, presenta una variación mucho más visible en la zona ultravioleta, respecto a las películas anteriores incrementando la absorción en las frecuencias con longitudes de onda menores correspondiente a la zona UV, sin embargo, como ocurre en la película de PPy/I sumergido conforme se acerca a la región visible esta absorción replica el comportamiento del PPy.

Ambos compuestos solo alteran su capacidad de absorción en la región ultravioleta, por cambios en la estructura del anillo al sustituir los hidrógenos por yodo que aporta una densidad de electrones mayor, lo que permite que fácilmente sean desprendidos del átomo y sean transportados entre las cadenas poliméricas, pero no presentan un incremento en el rango de frecuencias de la región visible.

Al contrario del comportamiento de los polímeros anteriores, el polímero dopado por plasma en medio líquido mostrado en la Figura 3.14. El espectro de la línea azul, presentó una absorción mayor con varios picos en el rango entre 200-350 nm y en 600-800 nm además de mostrar un incremento de absorción en la región visible.

Lo anterior sugiere que la absorción electromagnética en los materiales puede aumentarse por motivos físicos y químicos; por la parte física tenemos los cambios en la rugosidad del material con protrusiones al nivel de la longitud de onda incidente, el tamaño de partícula y las formaciones superficiales y por la parte química con el aumento en la resonancia electrónica del material con enlaces conjugados, lo que puede explicar el incremento de la absorción gracias a la aparición de grupos C=O que usualmente promueven resonancia en la estructura química y los grupos C-I con halógenos que tienen una gran densidad electrónica comparada con otros átomos.

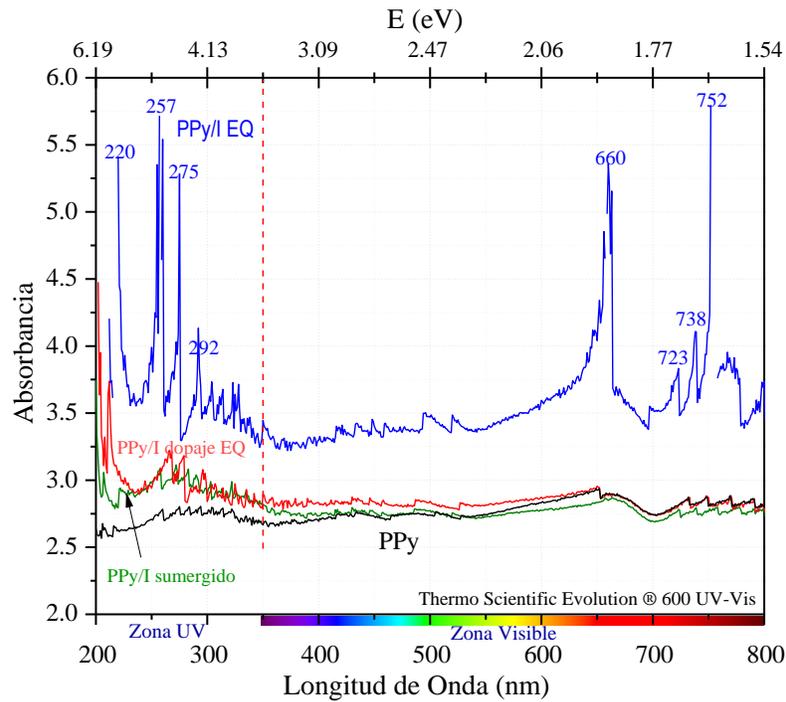


Figura 3.14 Comparación de los espectros de absorción en el rango UV-Vis para compuestos de PPy dopados por medio de tres técnicas diferentes.

La gráfica de la Figura 3.15 presenta la absorción de una celda comercial de silicio, y se observa que la celda tiene un pico de absorción en la región UV cercana a 350 nm; sin embargo, esta absorción se ve reducida conforme la longitud de onda disminuye al acercarse acerca a la región visible. También se muestra la pendiente (m) de cada espectro revelando el verdadero aumento que presentan los compuestos al ser dopados con yodo en plasma para la absorción de la radiación electromagnética. Esto muestra que PPy/I EQ dopado con plasma posee un gran potencial en el empleo de fabricación para materiales fotocatalíticos.

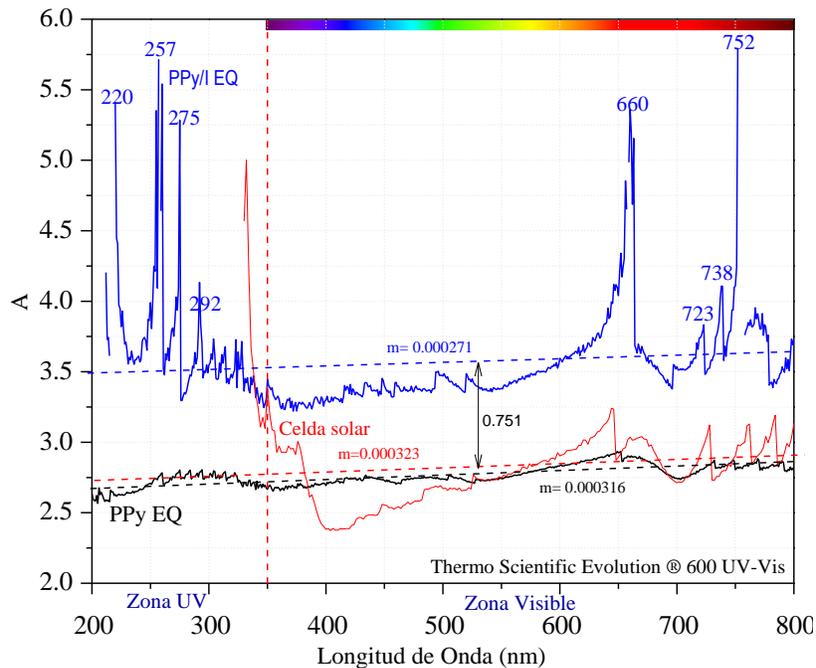


Figura 3.15 Espectro de absorción de radiación electromagnética en el rango UV-Vis para PPy y PPy/I sintetizados electroquímicamente comparados con una celda solar comercial

### 3.7 Conductividad eléctrica y energía de activación

#### 3.7.1 Compuestos de PPy, PPy/I sintetizados electroquímicamente

La conductividad eléctrica de los compuestos se calculó midiendo la resistencia volumétrica intrínseca de las películas en un dispositivo de placas paralelas con electrodos de cobre, eliminando la influencia de la humedad al variar la temperatura en el intervalo de 20-100 °C, con un multímetro estándar MUL-605, este comportamiento eléctrico de PPy electroquímico antes y después del dopaje se muestra en la Figura 3.16. La conductividad eléctrica varía en el intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  S/cm incrementando con la temperatura en un comportamiento típico de los materiales no- y semi-conductores; sin embargo, cuando los compuestos se someten al tratamiento con plasma, la conductividad eléctrica aumenta aproximadamente en un orden de magnitud estabilizándose en  $10^{-3}$  S/cm.

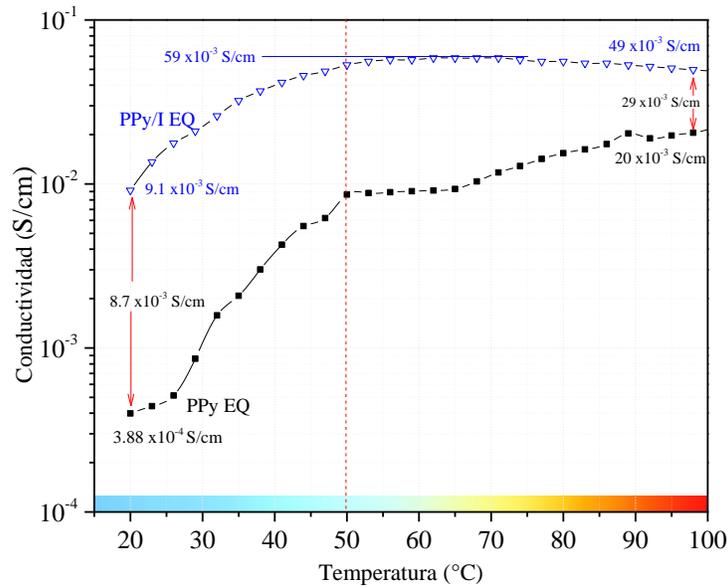


Figura 3.16 Conductividad eléctrica en función de la temperatura de los compuestos de PPy/I electroquímicos

La energía de activación fue calculada empleando el modelo lineal de Arrhenius adaptado a la conductividad eléctrica en función de la temperatura. Se pueden observar dos diferentes mecanismos en la transferencia de cargas eléctricas en los intervalos 18-50 °C y 50-100 °C.

La energía de activación para PPy se calculó en 0.9 y 0.23 eV mostrando siempre pendiente negativa que caracteriza a los materiales semiconductores, sin embargo, en el PPy/I, la energía de activación muestra un comportamiento distinto, primero muestra un incremento en la conductividad respecto a la temperatura con pendiente negativa, pero a partir de 50 °C cambia describiendo un comportamiento con pendiente positiva de  $E_a = -0.026$  eV que corresponde a materiales conductores, ver Figura 3.17.

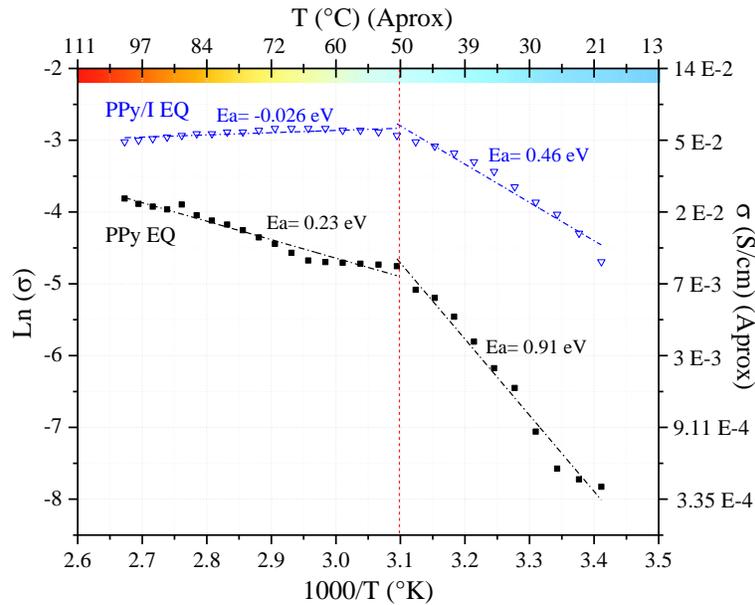


Figura 3.17 Energía de activación calculada por la ecuación linealizada de Arrhenius para compuestos sintetizados electroquímicamente.

### 3.7.2 Compuestos de PPy/I sintetizados por plasma

Las muestras de PPy/I sintetizadas con plasma en comparación con las sintetizadas electroquímicamente presentan una menor conductividad a partir de  $60^{\circ}\text{C}$  e incrementando gradualmente entre  $5 \times 10^{-9}$  y  $4 \times 10^{-8}$  S/cm, ver Figura 3.18, la resistencia antes de  $60^{\circ}\text{C}$  es más alta de lo que permite registrar el instrumento de medición, por lo que no fue posible calcularla por este método con temperaturas menores.

Sin embargo, el comportamiento eléctrico del material después de  $60^{\circ}\text{C}$  mantiene un incremento de conductividad respecto a la variación de temperatura, sugiriendo un comportamiento propio de materiales semiconductores. En la gráfica izquierda de la Figura 3.18 se muestra el comportamiento de la energía de activación calculada a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius, mostrando que la pendiente es negativa, lo que corresponde también a materiales semiconductores con energía de activación de  $1.58 \text{ eV}$ .

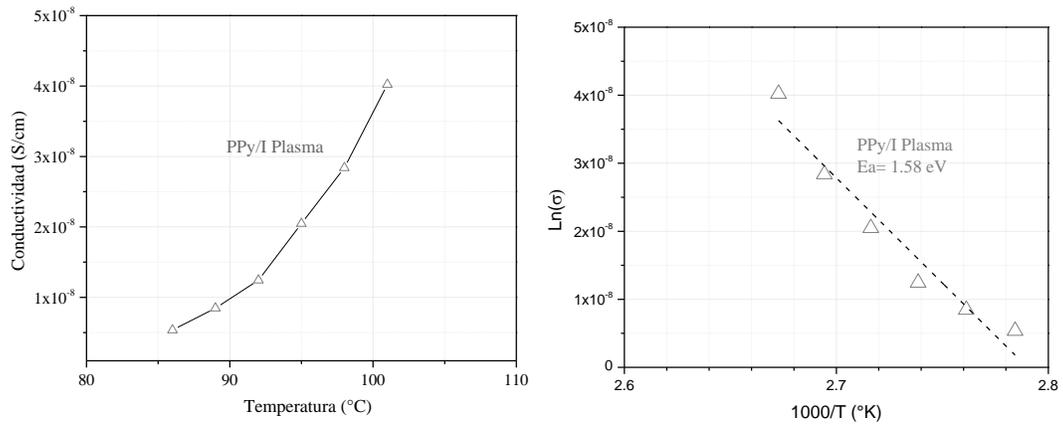


Figura 3.18 Conductividad eléctrica (derecha) y gráfica de Arrhenius (izquierda) para el cálculo de la energía de activación para PPy/I sintetizado por plasma.

### 3.8 Depósito de nanopartículas de aluminio

Las partículas de aluminio depositadas sobre la superficie después de un proceso para inducir la creación de poros con cambios drásticos de temperatura, empleando polvo de aluminio tratado en un molino de bolas, se muestran en la Figura 3.19 mostrando que el PPy/I sintetizado electroquímicamente después del proceso de inmersión, presenta una dispersión de partículas con diferentes diámetros.

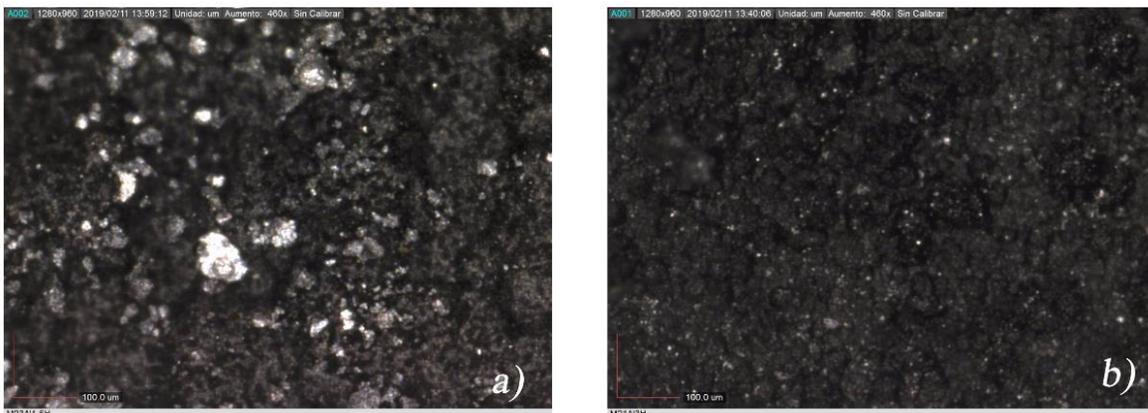


Figura 3.19 Distribución de partículas de aluminio sobre la superficie de PPy/I sintetizado electroquímicamente.



El tamaño de las partículas en los compuestos electroquímicos resulta ser mayor que en los sintetizados por plasma, esto sugiere que los compuestos electroquímicos presentan superficies con mayores irregularidades y protuberancias, albergando partículas de un tamaño promedio de  $4.64 \mu\text{m}$  a  $10.86 \mu\text{m}$  de tamaño promedio.

El tamaño de los metales depositados en la superficie de los compuestos resulta de vital importancia para mejorar la eficiencia de conversión solar en energía eléctrica; uno de los métodos consiste en aumentar el flujo de fotocorriente tanto como sea posible y la captura de luz mediante nanopartículas metálicas dispersas en la superficie, incrementando de forma significativa la longitud efectiva de la trayectoria de la luz al variar el también el tamaño de partícula.

### 3.9 Depósito de partículas de aluminio por técnica de pulverización catódica

El Polipirrol sintetizado electroquímicamente se expuso a descargas de pulverización con aluminio mediante tres tipos de descargas diferentes, continua, pulsada y por radiofrecuencia (RF) a 13.56 MHz. Las micrografías de la superficie de PPy EQ sin tratamiento con yodo (Figura 3.20), muestran arrugas con partículas irregulares dispersadas por la superficie [1,3], sin embargo, cuando los compuestos son expuestos a pulverización catódica, el tamaño y número de partículas cambia, esto como efecto de la energía suministrada, lo que sugiere que al poseer un mayor tiempo de trabajo se mejora el ataque con electrones de alta energía, lo que ayuda a reducir el tamaño de partícula de la película además de pulverizar el aluminio del blanco del sistema.

Por otra parte, el tratamiento por descarga de radiofrecuencia permitió modificar notablemente la superficie del PPy EQ, lo que mostró una formación de pequeñas partículas esparcidas sobre las partículas aglomeradas.

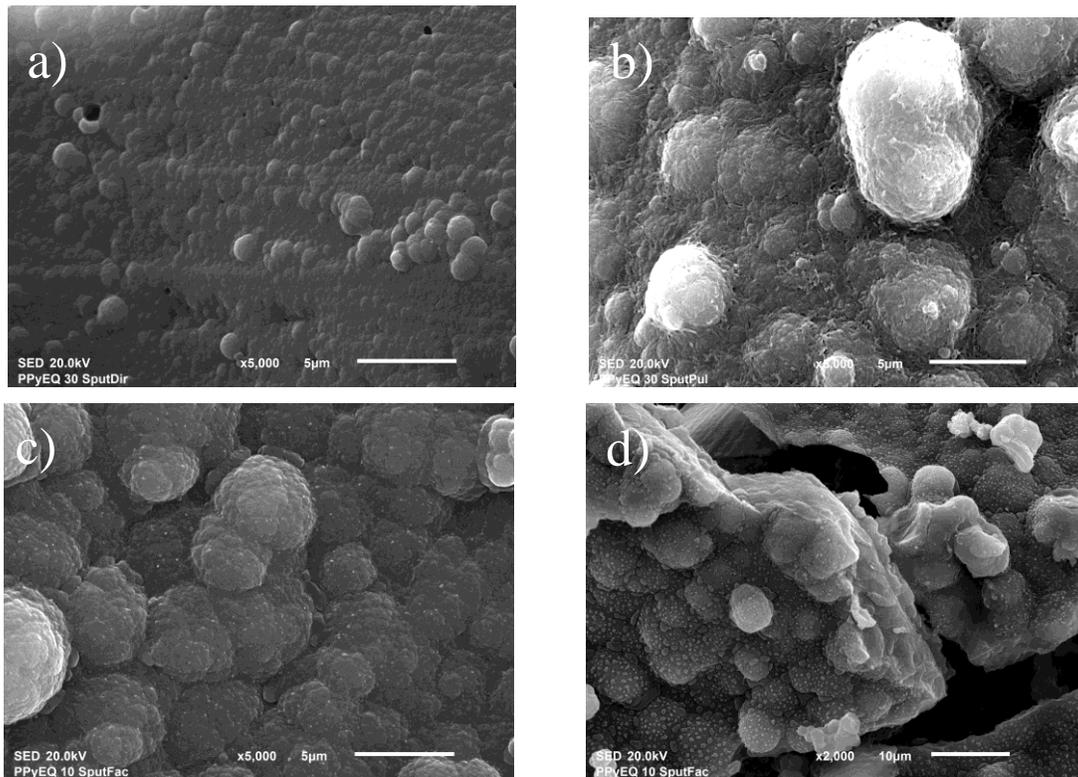


Figura 3.20 Morfología de pulverización catódica a) PPy EQ pulverización directa, b) PPy EQ pulverización pulsada, c) PPy EQ pulverización radiofrecuencia y d) aumento a x2500 pulverización por RF

En la gráfica de la Figura 3.21 se muestra la comparación del tamaño promedio de partículas entre los compuestos expuestos al plasma de pulverización catódica por medio de una distribución de probabilidad empleando como variable la media armónica. Se observó que la técnica que permitió la obtención del menor tamaño de partícula fue la descarga de corriente directa, y la descarga de pulverización pulsada obtuvo el mayor diámetro, hasta  $5.84 \mu\text{m}$ , aproximadamente 10 veces más, por lo que se puede deducir que al disminuir el tiempo entre pulsos se aumenta el número de colisiones del haz incidente.

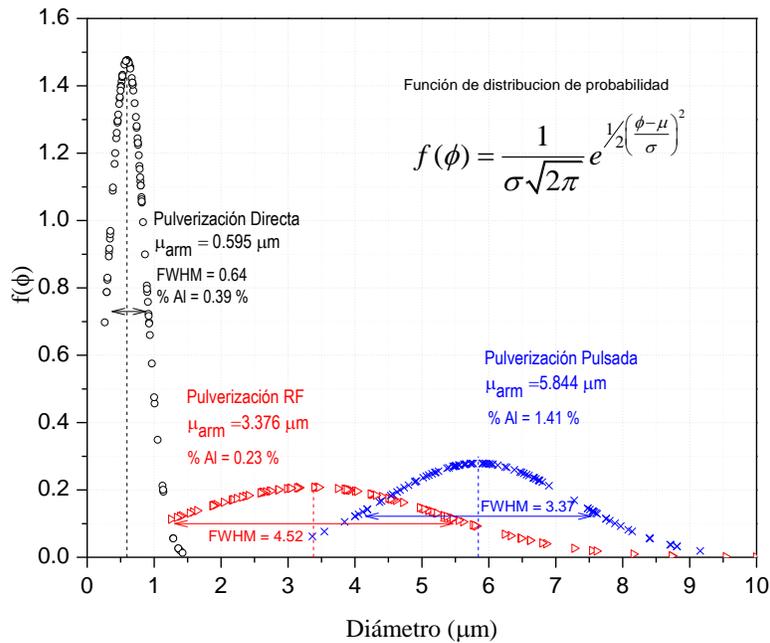


Figura 3.21. Comparación del tamaño de partícula entre los compuestos tratados por pulverización catódica con diferente tipo de descarga eléctrica.

### 3.10 Evaluación de los estados químicos asociados a los orbitales

La evaluación de los cambios estructurales en la parte interior y exterior de los compuestos de PPy electroquímico se hace identificando y cuantificando sus estados químicos con la técnica XPS, que emplean la distribución energética de los orbitales 1s, 2p, 3d o 4f de los átomos, cuya distribución de energía de los orbitales cambia al enlazarse con uno u otro átomo. Al perturbar la muestra con un haz de rayos X, se estimulan pequeñas variaciones de energía con las que se pueden identificar y cuantificar los estados químicos del elemento.

La Figura 3.22 muestra el análisis elemental por XPS de la superficie de la muestra antes (Superficie) y después de erosionarlo (Interior) por medio de un haz de iones de Argón, se observa que el oxígeno (O), el hierro (Fe) y el sodio (Na) se ven reducidos en el interior, véase el caso del oxígeno que en la superficie tiene 24 % y en el interior reduce hasta 2.95 %

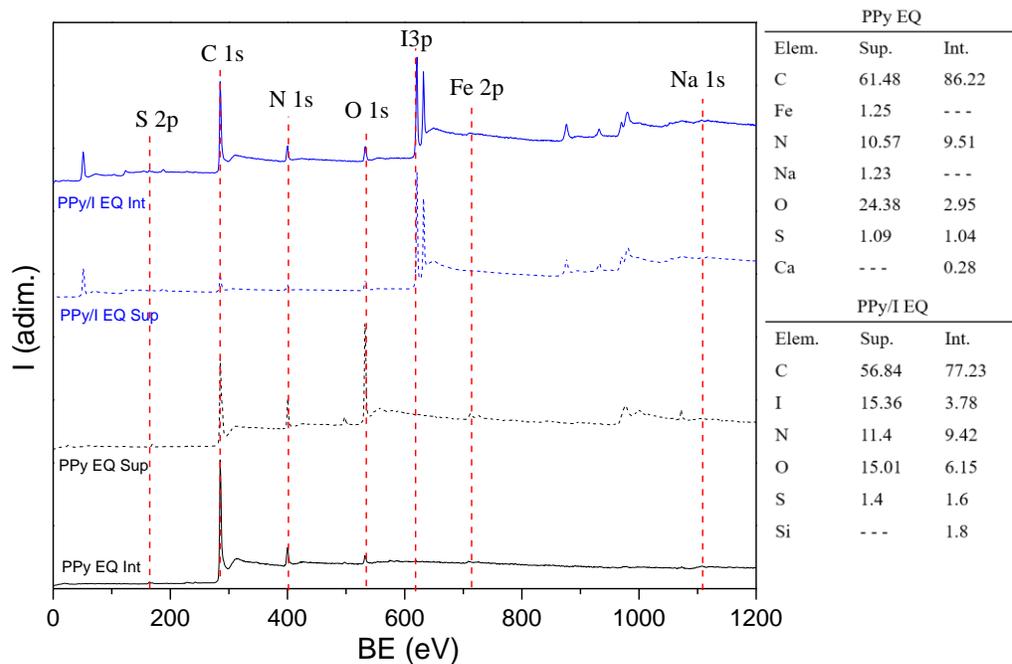


Figura 3.22 Análisis elemental XPS de PPy sintetizado electroquímicamente.

Para estudiar los estados químicos atómicos, las curvas energéticas de los orbitales fueron deconvolucionadas con curvas gaussianas, encontrando del punto máximo de cada estado energético. El ajuste de las curvas se realizó considerando la anchura de la curva gaussiana a la altura media o FWHM por sus siglas en inglés (Full Width at Half Maximum) [46]. De esta manera, cada estado energético se asoció a un estado químico específico involucrando todos los enlaces con otros átomos, debido a que cualquier pequeña variación afecta el equilibrio energético general del átomo.

### 3.10.1 Estados químicos del Carbono asociados al orbital C1s

Las gráficas de la Figura 3.23 muestran la distribución energética de los orbitales C1s del PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie (Figura 3.23) y en el interior del compuesto (Figura 3.24). Las curvas fueron ajustadas con 7 curvas gaussianas internas respectivamente, en todos los casos se empleó un FWHM de  $1.0 \pm 0.1$  eV.

Cada curva fue asociada al menos con un estado químico específica basada en su energía de orbital (BE); las energías más bajas se asociaron a estados más hidrogenados, mientras que las energías más altas se asociaron a estados más oxidados o de múltiples enlaces [47], el porcentaje de área de cada curva es directamente asociado con el porcentaje de participación de cada estado químico.

En la Figura 3.23 se muestran las primeras siete curvas correspondientes a los estados químicos de la superficie de PPy. Los estados C=CH-C y C=CH-N son parte de la estructura del anillo aromático. El estado S-CCH-O se asocia a la contaminación por azufre de la síntesis electroquímica. El estado C=CN-C sugiere entrecruzamiento del polímero y los restantes con dobles y triples enlaces indican deshidrogenación que no forma parte de los estados químicos de la fórmula típica.

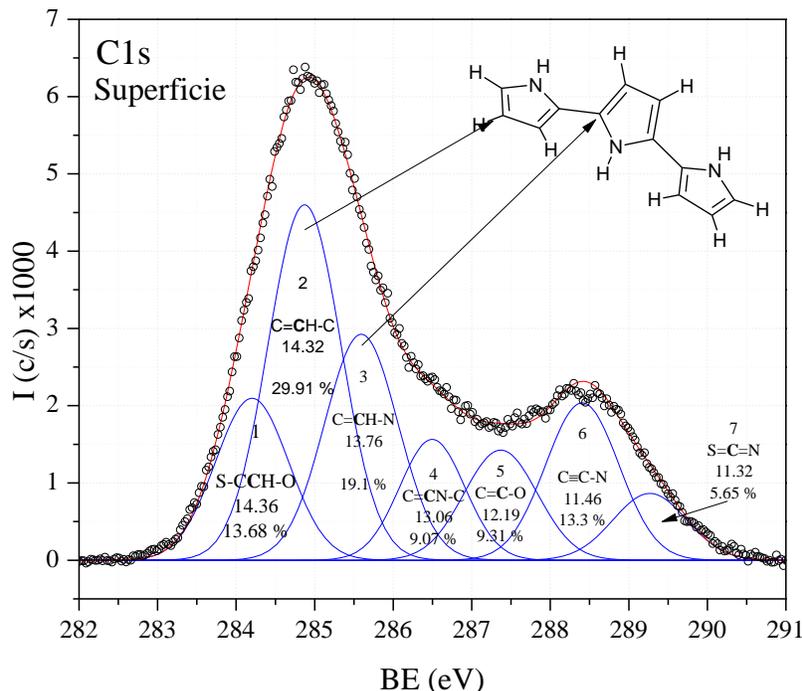


Figura 3.23 Estados químicos C1s del PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie



Por otra parte, en la Figura 3.24 se muestran las siete curvas pertenecientes a los estados químicos C1s del interior de la muestra, mostrando que los estados químicos pertenecientes al C1s no sufren un cambio significativo entre la superficie del polímero y su interior, sino más bien en el área de la curva C=CH-C, lo que podría indicar que las cadenas poliméricas en el interior del polímero tienen un mayor grado de entrecruzamiento que en la superficie del mismo.

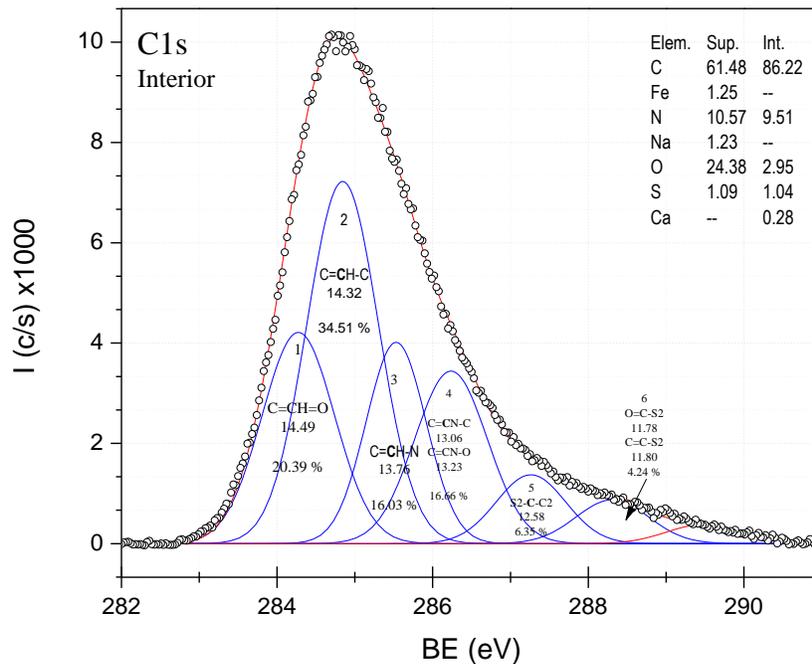


Figura 3.24 Estados químicos C1s del PPY sintetizado electroquímicamente en el interior

La gráfica de la Figura 3.25 muestran la distribución energética de los orbitales C1s del PPY sintetizado electroquímicamente después del tratamiento con yodo bajo el efecto de una descarga de plasma luminiscente, a diferencia de los compuestos sin tratamiento, estas curvas fueron ajustadas con 6 curvas gaussianas internas, empleando un FWHM de  $1.0 \pm 0.1$  eV, se observa en la gráfica que los compuestos poseen cierta similitud en los primeros estados químicos, asignados a la estructura del anillo del pirrol, sin embargo, en la curva 5 de los compuestos tratados por plasma, se hace evidente la aparición de un estado químico que no se observa en los compuestos sin tratamiento, donde aparece el yodo sustituyendo el hidrógeno unido al heteroátomo, dando paso al estado químico C=CN-I.

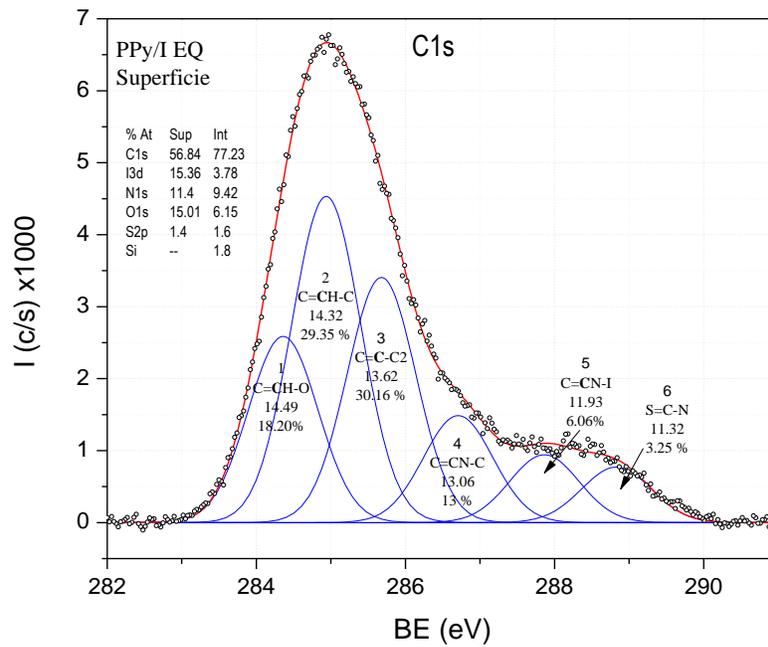


Figura 3.25 Estados químicos C1s del PPy dopado sintetizado electroquímicamente en la superficie

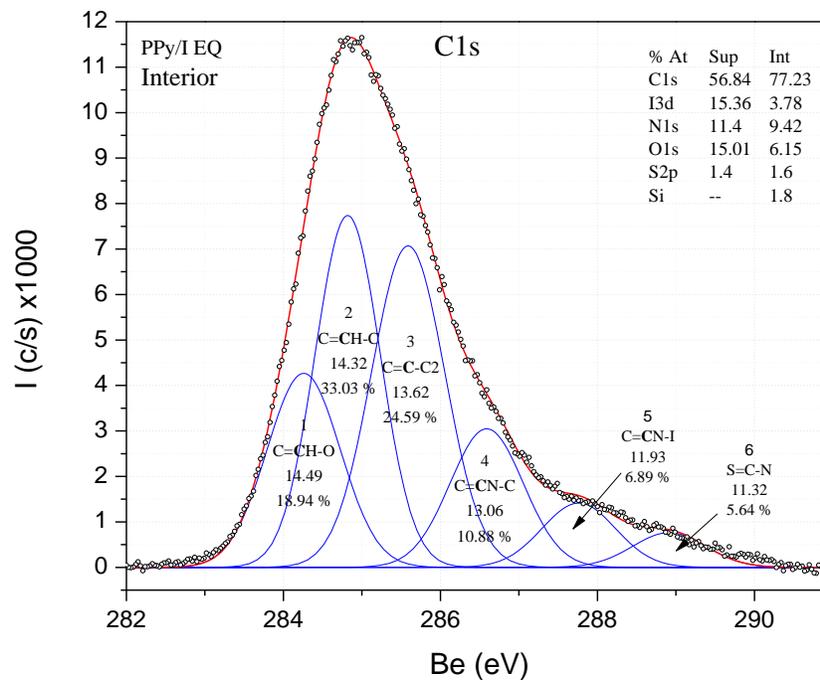


Figura 3.26 Estados químicos C1s del PPy dopado sintetizado electroquímicamente en el interior

La energía de orbital C1s (BE) de los máximos puntos de cada curva ajustada y su porcentaje de participación se muestran en la gráfica de la Figura 3.26 para comparar la evolución de los estados químicos antes y después del dopaje con yodo. Una de las principales diferencias entre los polímeros dopados con yodo en contraste con los que no recibieron el tratamiento es un estado más oxidado.

En la gráfica de la Figura 3.27 se observa que las cuatro curvas poseen 8 estados que comparten entre sí, pero solo los tres primeros son apreciables en los cuatro compuestos, estos estados son asignados a la estructura de los anillos del Polipirrol presentándose en un mayor porcentaje de participación. Así mismo, se observan ligeros aumentos en el porcentaje atómico del carbono del 7.5 % aproximadamente con respecto a los compuestos ya dopados en la superficie y de 10.43% en el interior de las muestras, también se observa un aumento en la concentración de azufre de 22% y 35% en la superficie y en el interior del polímero dopado, respectivamente. Aunque no existe una gran diferencia en el dopaje con yodo superficial con respecto al del interior, se hace evidente que el dopaje se presenta en su mayoría en la superficie del polímero

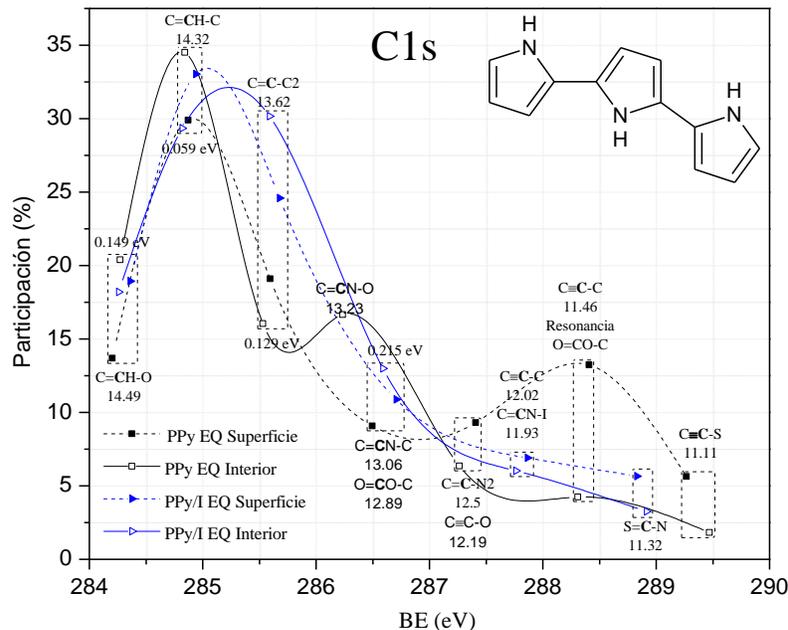


Figura 3.27 Comparación en los estados químicos de carbono en los polímeros dopados con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida y los no dopados.

### 3.10.2 Estados químicos del Nitrógeno asociados con los orbitales N1s

La distribución energética de los orbitales N1s se ajustó con 5 curvas gaussianas con  $\text{FWHM}=1.2\pm 0.1$  eV, las cuales se muestran en la Figura 3.28. La curva con mayor participación se asigna al estado  $\text{C}_2\text{-N-C}$  que indica entrecruzamiento en el polímero.

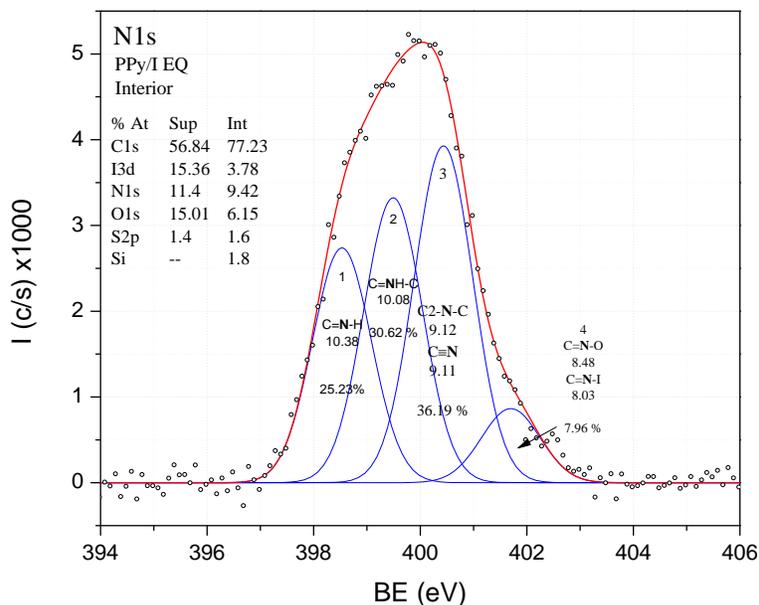


Figura 3.28 Estados químicos del N1s para el PPy sintetizado electroquímicamente

Por otra parte, al comparar los estados químicos del PPy con y sin dopar, una de las principales diferencias radica en el estado químico  $\text{C}_2\text{-N-C}$  representante de entrecruzamiento que aumenta en el interior del polímero. Los estados  $\text{C=N-H}$  y  $\text{C-NH-C}$  pertenecen a la estructura del anillo aromático, el primero podría ser alguna resonancia del segundo. El estado químico  $\text{C=N=S}$  indica una clara contaminación con azufre proveniente del medio de la síntesis electroquímica con un área de 11.4 % del total del orbital.

El estado con mayor participación es  $\text{C-NH-C}$  con 31%, le sigue  $\text{C=NH-C}$  con 26.6%, por lo que se deduce que la mayor parte de los estados que forman la estructura pertenece al pirrol, siendo la principal diferencia el aumento de las aminas terciarias que indican entrecruzamiento por los nitrógenos de la red, ver Figura 3.29.

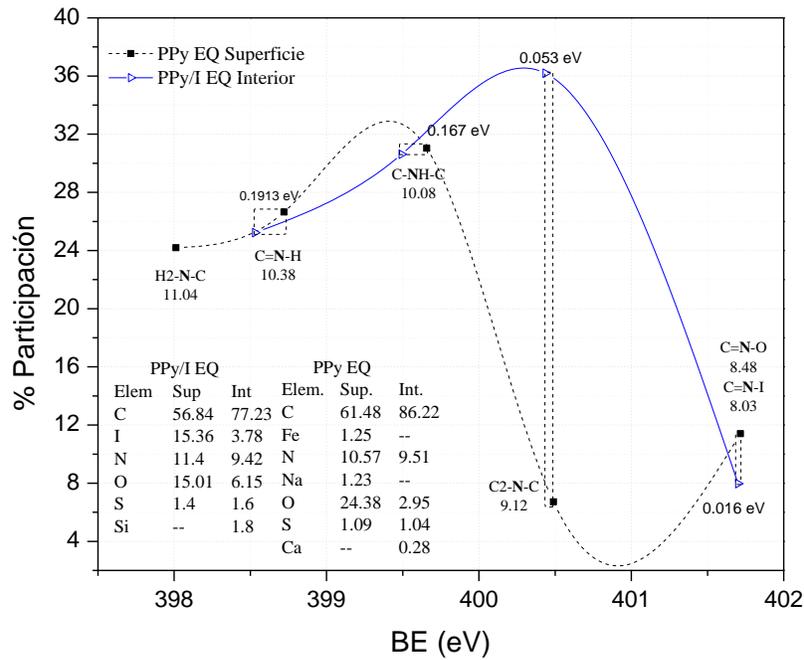


Figura 3.29 Comparación de los estados químicos del N1s para el PPy y el PPy/I sintetizado electroquímicamente

### 3.10.3 Estados químicos del Oxígeno asociados con los orbitales O1s

La Figura 3.30 muestra los estados químicos del orbital O1s del PPy sintetizado electroquímicamente, de la parte superficial del compuesto y del interior (Figura 3.31). Cada curva se ajustó con 5 y 3 curvas gaussianas, respectivamente, con  $FWHM=1.4\pm 0.1$  eV. Se puede ver que algunos oxígenos substituyen los hidrógenos de los anillos de PPy permitiendo la creación de polímeros con diferentes niveles de entrecruzamiento.

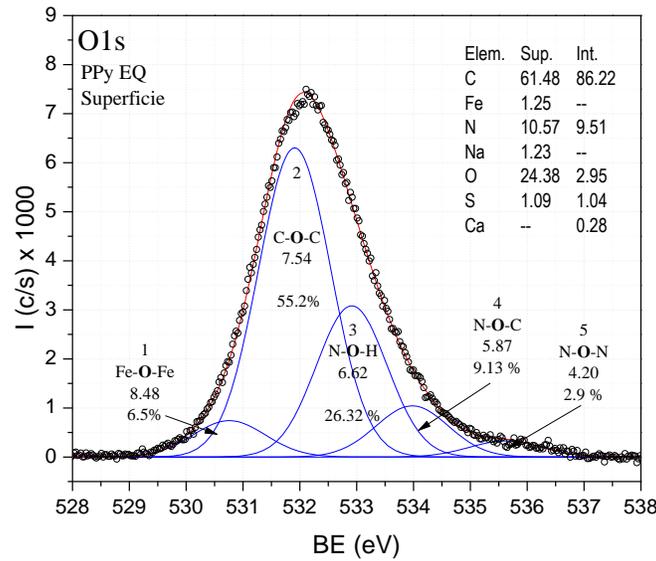


Figura 3.30 Estados químicos del O1s para el PPy sintetizado electroquímicamente en la superficie

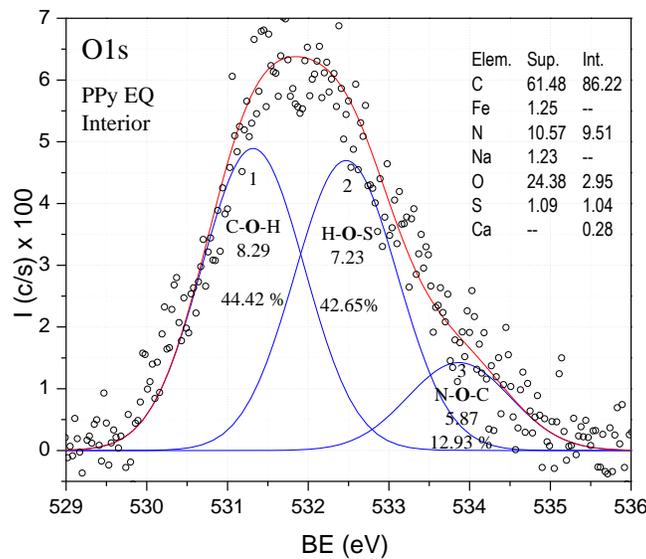


Figura 3.31 Estados químicos del O1s para el PPy EQ en el interior

Por otra parte, el análisis de los compuestos tratados por la descarga de plasma mostrados en la Figura 3.33 muestran una mayor cantidad de grupos C-O-C lo que sugiere que la acción del plasma genera puentes de oxígeno entre los anillos del PPy lo que es un factor que acentúa



la ramificación y entrecruzamiento de los polímeros. Por otra parte, la capacidad del plasma de activar las reacciones con oxígeno y nitrógeno se ha aplicado en la degradación de contaminantes con grupos  $-N=N-$ ,  $N-N$  y  $-N=$  provenientes de colorantes [4, 5].

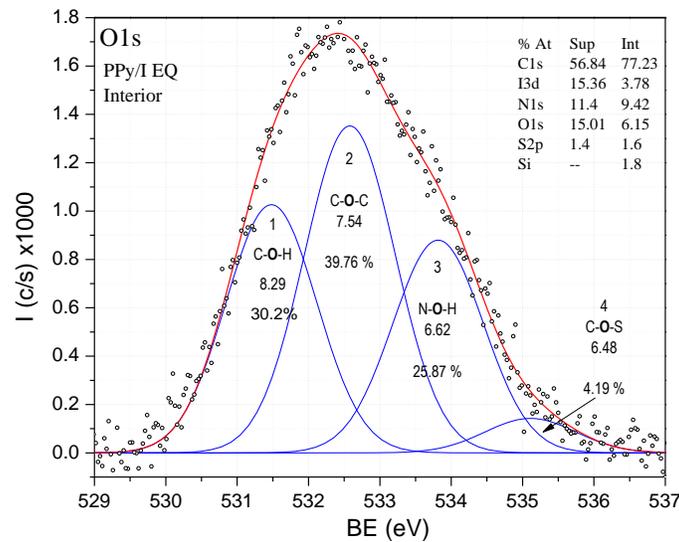


Figura 3.32 Estados químicos en la superficie del O1s para el PPY sintetizado electroquímicamente y tratado con plasma.

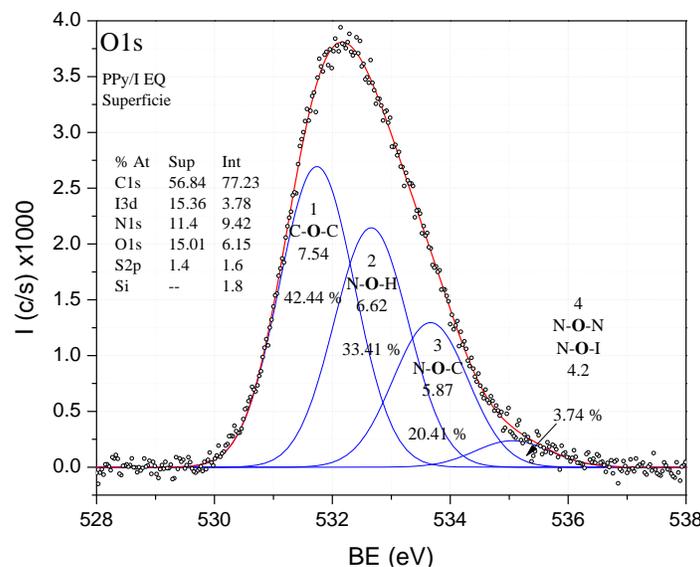


Figura 3.33 Estados químicos en el interior del O1s para el PPY sintetizado electroquímicamente y tratado con plasma.

La gráfica de la Figura 3.34 muestra los estados químicos pertenecientes a los orbitales O1s en el interior y en la superficie del material. Los porcentajes de participación de los estados químicos de los polímeros indican que la superficie de PPy está más oxidada que el interior, pero en PPy/I, la oxidación está más distribuida. En el contenido elemental se puede observar una pérdida significativa del oxígeno en la superficie del polímero dopado, a su vez se observa un aumento en la cantidad de oxígeno en el interior.

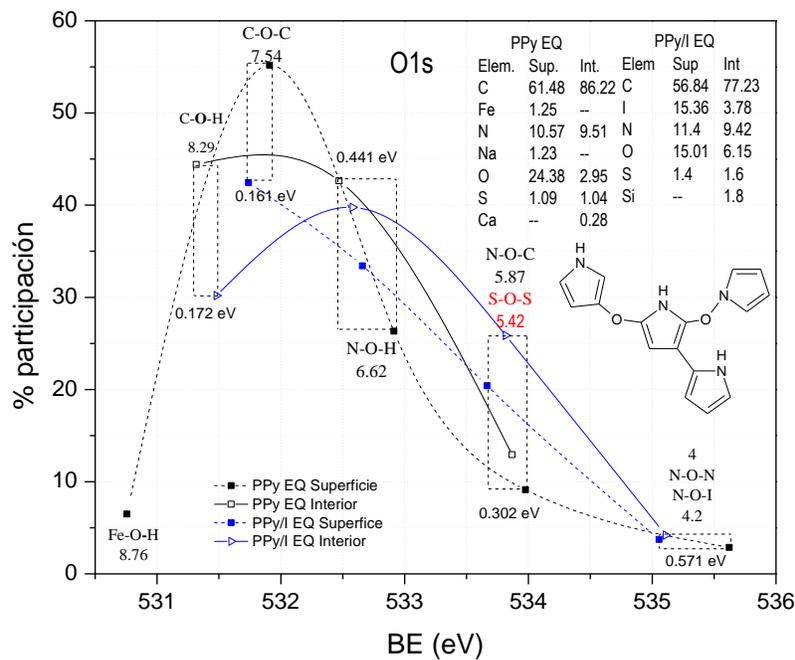


Figura 3.34 Comparación de los estados químicos de Oxígeno en los polímeros dopados con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida y los no dopados.

### 3.10.4 Estados químicos del Azufre asociados con los orbitales S2p

Debido a la cantidad de azufre que muestra el PPy electroquímico, es de vital importancia conocer sus grupos químicos relacionados con el polímero. La Figura 3.35 muestra la energía de distribución de los orbitales S2p en la superficie y en el interior del polímero, se muestra en la Figura 3.36, ajustadas con 5 y 8 curvas gaussianas respectivamente con FWHM= 0.8 ±0.1 eV. Como en los otros estados químicos, cada curva representa al menos un estado químico con su respectiva energía de formación.



Comúnmente, la distribución de orbitales S2p está dividido en dos suborbitales 1/2 y 3/2, cada uno con su propia distribución energética y sus estados de oxidación. Sin embargo, en el caso de la distribución energética de la Figura 3.36, la energía de separación de los suborbitales es menor a 1 eV, por lo que se vuelve prácticamente imposible distinguir la separación entre los orbitales, por tanto se toma como una distribución energética bimodal que contiene la información de todos los estados químicos.

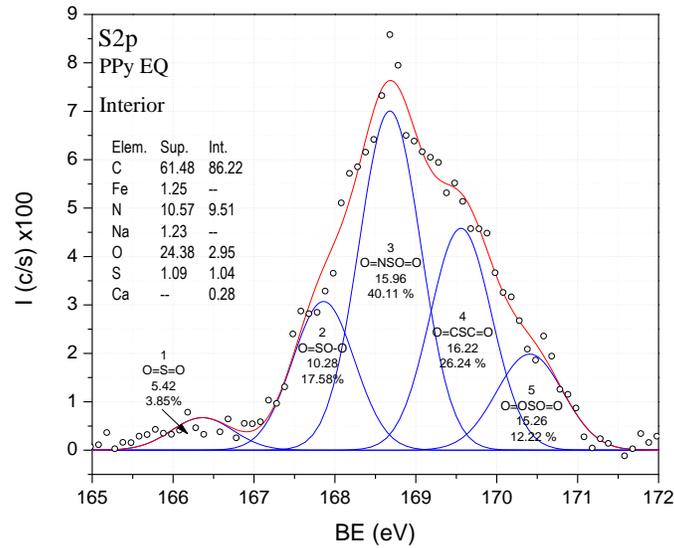


Figura 3.35 Estados químicos del S2p para el PPy EQ en la superficie

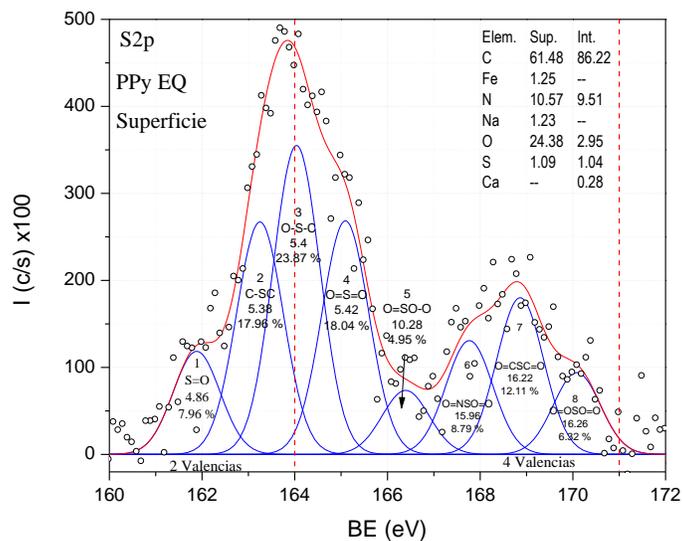


Figura 3.36 Estados químicos del S2p para el PPy EQ en el interior del polímero.



El análisis de los polímeros tratados con plasma empleando  $FWHM = 0.8 \pm 0.1$  eV, muestra, al igual que los compuestos sin tratamiento, un menor número de estados químicos en la superficie que en el interior del compuesto, ver Figura 3.37 y Figura 3.38. La capacidad de transferencia de cargas que posee el compuesto se debe en gran parte a los estados químicos de la superficie.

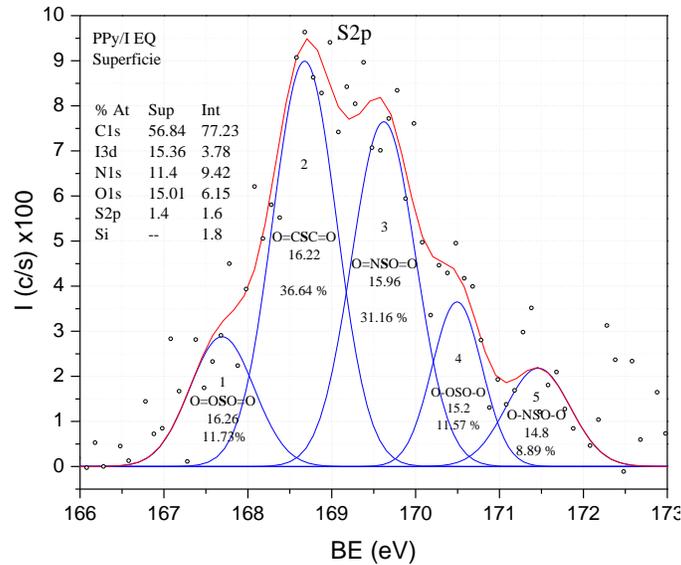


Figura 3.37 Estados químicos S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en a) la superficie y b) en el interior del polímero.

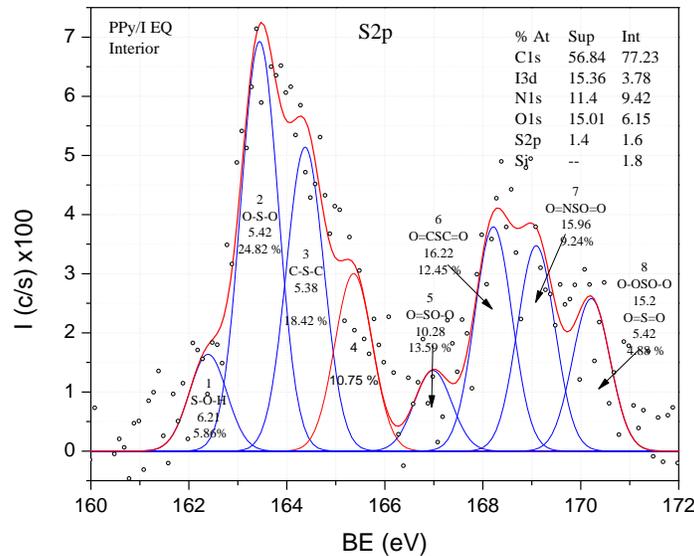


Figura 3.38 Estados químicos S2p para el PPy sintetizado electroquímicamente en el interior del polímero.

La Figura 3.39 muestra una comparación entre los estados químicos de la superficie y el interior de los polímeros dopados y sin dopar. En el interior se encuentran los estados menos oxidados como O-S-O y C-S-C construidos con azufre con valencia 2 y en la superficie los más resonantes construidos con azufre con valencia 6. En general, los estados químicos sugieren una estructura compleja que comprende todas las valencias posibles del azufre.

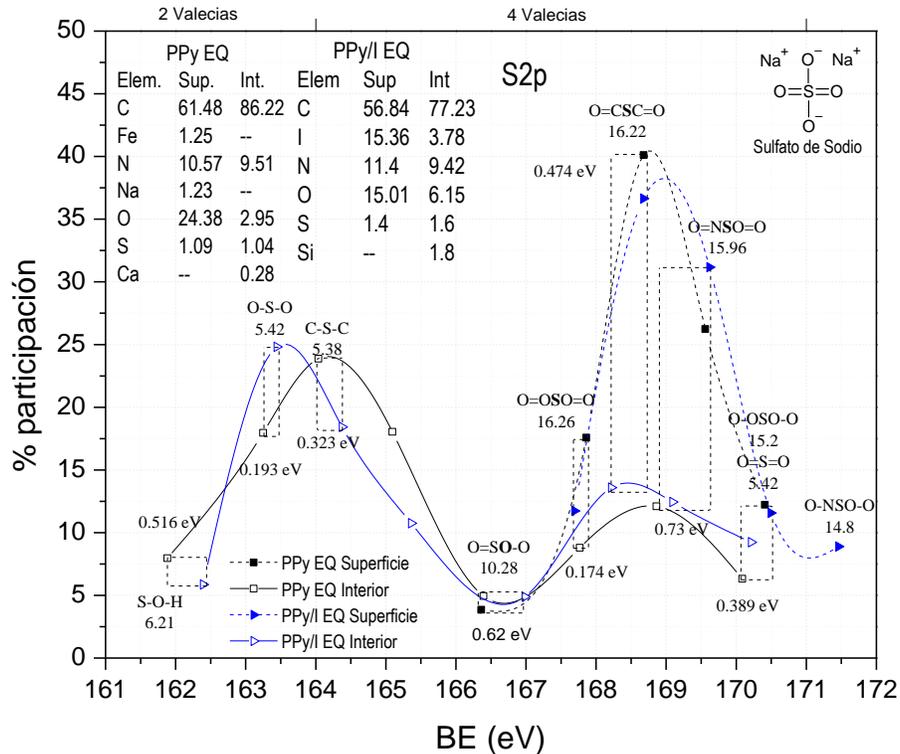


Figura 3.39 Comparación en los estados químicos de azufre en los polímeros dopados con yodo en una descarga de plasma sobre superficie líquida y los no dopados.

### 3.10.5 Estados químicos de yodo asociados con los orbitales I3p

Por otra parte, el dopaje de compuestos de pirrol con yodo es un método muy común, un ejemplo de esto es el tratamiento de pirrol con yodo en presencia de sosa, que es un método de síntesis de tetrayodo-pirrol o yodol, un compuesto ampliamente usado como antiséptico y anestésico local en medicina.

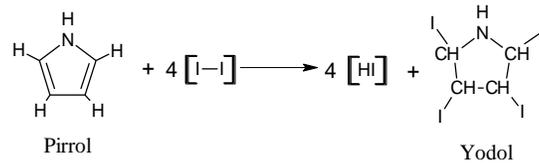


Figura 3.40 Mecanismo de síntesis de yodol

El experimento en el cual se estudia la yodación del pirrol, propuesto por Borkar y colaboradores, quienes estudian la velocidad de yodación de anillos de pirrol en medios con pH 7 a diferentes temperaturas, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción:

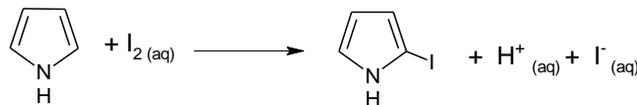


Figura 3.41 Mecanismo de yodación en solución propuesto por Borkar [31].

Ambos mecanismos, como muchos otros en literatura contemplan la sustitución por yodo en las posiciones 2 a 5 del anillo de pirrol, sin embargo, el dopaje con yodo por plasma de PPy revela una mayor cantidad de estados químicos donde el yodo interactúa directamente con el nitrógeno, ver Figura 3.42 y Figura 3.43.

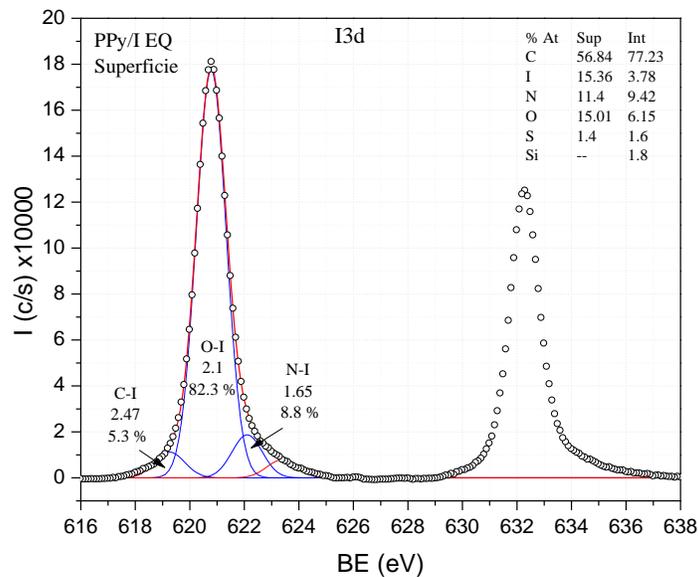


Figura 3.42 Estados químicos de suborbitales I3d para el PPy EQ superficial dopado con yodo en presencia de plasma

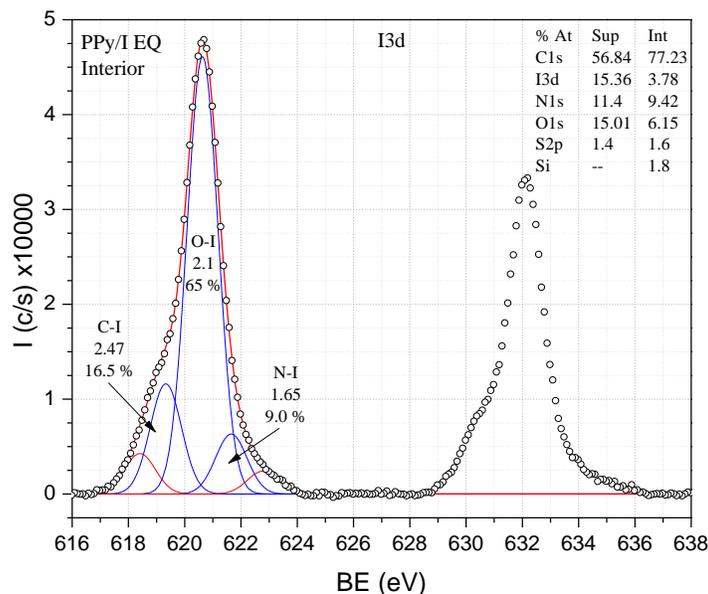


Figura 3.43 Estados químicos de suborbitales I3d para el PPy EQ en su interior dopado con yodo en presencia de plasma.

La relación de los enlaces C-I en comparación con los enlaces N-I en promedio se mantienen entre 10% y 15% de participación. Esto sugiere que el tratamiento con plasma y la contaminación con azufre genera compuestos complejos en la estructura del anillo de pirrol, las cuales son más difíciles de sustituir por yodo, Figura 3.44.

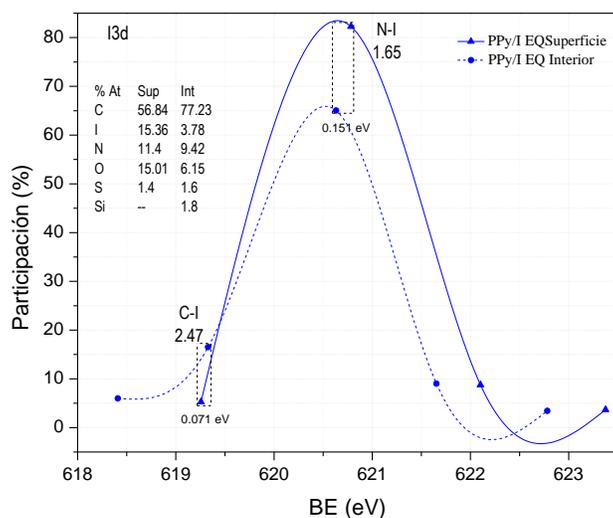


Figura 3.44 Comparación del porcentaje de participación de los estados químicos de yodo en los compuestos tratados por plasma.



## Conclusiones

Se sintetizaron compuestos de PPy empleando técnicas galvanométricas, modificando sus propiedades químicas y físicas a través del dopaje con yodo mediante descargas de plasma sobre una superficie líquida. Los análisis FTIR mostraron que la diferencia con respecto a los compuestos sintetizados por plasma radica en la banda de absorción de  $1688\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces C=C que favorecen la aromaticidad y resonancia e impacta directamente en el grado de entrecruzamiento de los compuestos electroquímicos, así mismo mostraron que el tratamiento por plasma crea enlaces C-I que poseen una mayor densidad electrónica respecto a otros grupos químicos.

La morfología muestra una superficie rugosa compuesta por pequeñas semiesferas aglomeradas y después de la pulverización catódica del aluminio sobre el polímero muestra también una distribución uniforme de partículas con mayor concentración con descargas pulsadas. Estas características en conjunto mejoran la absorción electromagnética, analizada por espectroscopía UV-Vis, que muestra un aumento en la capacidad absorción en el intervalo 200-350 y 600-800 nm, expandiendo el rango de absorción en la región visible, lo que otorga una gran ventaja en comparación con las celdas solares convencionales.

Respecto a la conductividad eléctrica, el PPy EQ dopado mostró un aumento de un orden de magnitud en la capacidad de transporte de cargas eléctricas. El análisis de los estados químicos de los polímeros fue realizado por XPS y sugiere que la exposición a la descarga de plasma promueve que el oxígeno actúe como puente entre cadenas, lo que le otorga al PPy/I un grado diferente de entrecruzamiento. Todo lo anterior muestra al PPy/I como una alternativa con gran potencial en el empleo como materiales fotocatalíticos.



## Bibliografía

- [1] Franciso Gonzalez Salgado (2016), “Síntesis de compuestos cerámicos-poliméricos de óxido de titanio y polímeros heterocíclicos con aplicación en dispositivos fotoeléctricos”, Tesis de Doctorado, Instituto Tecnológico de Toluca.
- [2] Hwajeong Kimi, Sungho Nami, Jaehoon Jeong, Sooyong Lee, Jooyeok Seo, Hyemi Han, and Youngkyoo Kim (2014) “Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances”, Korean Journal of Chemical Engineering, Springer 31:1095-1104 DOI: 10.1007/s11814-014-0154-8.
- [3] S. S. Shivani, J. Darelle Alfreda, S. Deepa and G. Siva Kumar (2016), “A study on increasing the efficiency of the solar cell using nano metals”, 3rd International Conference on Electrical Energy Systems (ICEES) 228-231 DOI: 10.1109/ICEES.2016.7510645.
- [4] George Kakavelakis, Emmanuel Stratakis and Emmanuel Kymakis (2013), “Aluminum nanoparticles for efficient and stable organic photovoltaics”, Royal Society of Chemistry Advances 3:16288-16291 DOI: 10.1039/c3ra42792g.
- [5] Saniat Ahmed Choudhury and Mustafa Habib Chowdhury (2016), “Use of plasmonic metal nanoparticles to increase the light absorption efficiency of thin-film solar cells”, IEEE International Conference on Sustainable Energy Technologies (ICSET) 196-201 DOI: 10.1109/ICSET.2016.781178.
- [6] Debao Zhang; Yawei Kuang, Xuekun Hong, Yushen Liu and Xifeng Yang (2017), “Plasmon enhancement of optical absorption in ultra-thin film solar cells by rear located aluminum nanodisk array”, Optical & Quantum Electronics 49:1-8 DOI 10.1007/s11082-017-0930-x.
- [7] Mohammad Mansoob Khan, Syed Farooq Adil and Abdullah Al-Mayouf (2015), “Metal oxides as photocatalyst”, Journal of Saudi Chemical Society 19:462-464 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- [8] Qin Yao, Lidong Chen and Sanyin Qu (2015), “Conducting Polymer-Based Nanocomposites for Thermoelectric Applications”, Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites: Synthesis, Properties and Applications Parveen Saini 339-378 DOI: 10.1002/9781119137160.ch6.
- [9] Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo, Dong-Yu Kim and Yoon-Chae Nah (2008), “Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles”, Applied Physics Letters 93:07330:1-3 <https://doi.org/10.1063/1.2967471>.
- [10] Sungmo Ahn, Devin Rourke and Wounghang Park (2016), “Plasmonic nanostructures for organic photovoltaic devices”, Journal of Optics 18:033001:1-24 DOI:10.1088/2040-8978/18/3/033001.
- [11] Suresh C. Ameta and Rakshit Ameta (2015), “Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes”, CRC Press Taylor and Francis Group ISBN 9781482246308.
- [12] ESMAP, Solargis Global Bank Group (2016), “Global Solar Atlas, electromagnetic radiation maps” recuperado de: <https://globalsolaratlas.info/downloads/mexico>.
- [13] Nuraje, Nurxat, Ramazan Asmatulu and Guido Mul, (2015), “Green photo-active nanomaterials: sustainable energy and environmental remediation”, Royal Society of Chemistry ISSN 1757-739.



- [14] Antonio Luque and Steven Hegedus (2011), “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc ISBN: 978-0-470-72169-8.
- [15] Jianhui Hou and Xia Guo (2013), “Active Layer Materials for Organic Solar Cells”, Organic Solar Cells Springer 17-42 DOI: 10.1007/978-1-4471-4823-4\_2.
- [16] Laszlo Solymar, Donald Walsh, and Richard R. A. Syms (2014), “Electrical properties of the materials”, Oxford University press ISBN 978-0-199-870277-1.
- [17] B. Sawicki, E. Tomaszewicz, M. Piątkowska, T. Groń, H. Duda and K. Górny (2016), “Correlation between the Band-Gap Energy and the Electrical Conductivity in  $MPr_2W_2O_{10}$  Tungstates (Where M = Cd, Co, Mn)”, Acta Physica Polonica A 129:94-96 DOI: 10.12693/APhysPolA.129.A-94.
- [18] Donald R. Askeland and Pradeep P. Phulé (2006), “The Science and Engineering of Materials”, 5<sup>o</sup> Edition, Cengage Learning ISBN 9780495244424.
- [19] Jingbi You, Chun-Chao Chen, Letian Dou, Seiichiro Murase, Hsin-Sheng Duan, Steven A. Hawks, Tao Xu, Hae Jung Son, Luping Yu, Gang Li and Yang Yang (2012), “Metal Oxide Nanoparticles as an Electron-Transport Layer in High-Performance and Stable Inverted Polymer Solar Cells”, Advanced Materials 24:1-6 DOI: 10.1002/adma.201201958.
- [20] Lidia María Gómez Jiménez, Enrique Vigueras Santiago, Ma. Guadalupe Olayo González and Guillermo J. Cruz Cruz (2013) “Formación de partículas por plasma derivadas de pirrol”, Universidad Autónoma Del Estado De México, Tesis de Maestría.
- [21] Meral Karakışla, Levent Aksu and Mehmet Saçak (2002), “Polypyrrole/Polyaniline conductive films obtained electrochemically on polycarbonate-coated platinum electrodes”, Polymer international 51:1371–1377 DOI: 10.1002/pi.1047.
- [22] L. M. Gomez, G. J. Cruz, M. G. Olayo, M. Gonzalez-Torres, F. Gonzalez-Salgado and O. G. Lopez-Gracia (2014), “Analysis of crosslinking in polypyrrole particles synthesized by plasma”, Polymer Bulletin 71:3275-3287 DOI: 10.1007/s00289-014-1249-4.
- [23] Thanh-Hai Le, Yukyung Kim and Hyeonseok Yoon (2017), “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers”, Polymers 9:1-4, <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- [24] A. H. Fallahpour, A. Gagliardi, F. Santoni, D. Gentilini, A. Zampetti, M. Auf der Maur and A. Di Carlo (2014), “Modeling and simulation of energetically disordered organic solar cells”, Journal of Applied Physics 116:184502:1-11 DOI: 10.1063/1.4901065.
- [25] Toribio F. Otero and Juana Ma. García de Otazo (2009), “Polypyrrole oxidation: Kinetic coefficients”, activation energy and conformational energy, Synthetic Metals 159:681-688 <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.12.017>.
- [26] M. Inés Roca, José G. Martínez, Mercedes Alfaro, Ma. Ángeles Pérez, Joaquín Arias-Pardilla and Toribio F. Otero (2010), “Influencia de distintos parámetros en la reacción de oxidación del Polipirrol”, III Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT, 3:53-55 ISSN: 1888-8356 <http://hdl.handle.net/10317/2047>.



- [27] Amir Reza Sadrolhosseini, Suraya Abdul Rashid, A. S. M. Noor, Alireza Kharazmi, H. N. Lim and Mohd. Adzir Mahdi (2016), "Optical Band Gap and Thermal Diffusivity of Polypyrrole-Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Layer", *Journal of Nanomaterials*, 2016:1-8 <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1949042>.
- [28] Alexander Fridman (2008), "Plasma Chemistry, Cambridge University Press", -ISBN 9780511546075 <https://doi.org/10.1017/CBO9780511546075>.
- [29] Teresa de los Arcos de Pedro and Isabel Tanarro Onrubia(2011), "Plasma: el cuarto estado de la materia", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, ISBN: 978-84-00-09303-7
- [30] Ma. Guadalupe Olayo, Guillermo J. Cruz, Salvador López, Juan Morales and Roberto Olayo (2010) "Conductivity and Activation Energy in Polymers Synthesized by Plasmas of Thiophene", *Journal of the Mexican Chemical Society* 54:18-23 ISSN 1870-249X.
- [31] Borkar VT, Dangat VT, Bonde SL, Bhadane RP, Yadav K (2014), "A Kinetic Assessment of the Rapid Iodination of Pyrrole in Aqueous Medium by Molecular Iodine using Hydrodynamic Voltammetry", *Res J Chem Sci* 4:77-81. [www.isca.in/rjcs/Archives/v4/i6/14.ISCA-RJCS-2014-87.pdf](http://www.isca.in/rjcs/Archives/v4/i6/14.ISCA-RJCS-2014-87.pdf)
- [32] Park S, Ryu S.G, Ji H, Kim M.J, Peck J.H. and Kim K. (2016), "Ag Nanodots Emitters Embedded in a Nanocrystalline Thin Film Deposited on Crystalline Si Solar Cells," *J. Nanosci. Nanotechnol*, 16:6018–6026.
- [33] Pradeep Bhatia, Suram Singh Verma and Murari Mohan Sinha (2017), "Size-dependent Optical Response of Magneto-plasmonic Core-shell Nanoparticles", *Advanced Nano Research* 1:1-13 <https://doi.org/10.21467/anr.1.1.1-13>.
- [34] Md. Habib Ullah and Chang-Sik Ha (2016), "In situ prepared polypyrrole–Ag nanocomposites: optical properties and morphology", *Journal of Materials Science* 51: 7536–7544 <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0033-2>.
- [35] Gennaro Picardi, Florent J. Colas, Raymond Gillibert, and Marc Lamy de la Chapelle (2016), "Spectral Shift of the Plasmon Resonance Between the Optical Extinction and Absorption of Gold and Aluminum Nanodisks", *the journal of physical chemistry* 120:26025-26033 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09000.
- [36] Frederik C. Krebs (2012), "Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells", John Wiley & Sons ISBN: 978-1-119-95251-0.
- [37] John E. Foster (2017), "Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future", *Physics of Plasmas* 24:1-5 <https://doi.org/10.1063/1.4977921>.
- [38] Sungyeon Kim, Hanul Moon, Hyukyun Kwon, Gilho Lee, Dahm Yu, Jungmin Choi, Jaehyeok Park, Sung Jin Kim, Seunghyup Yoo (2018), "Organic Vapor-Jet Printing with Reduced Heat Transfer for Fabrication of Flexible Organic Devices", *Advanced Material Technologies* 1800332:1-6 DOI: 10.1002/admt.201800332.



- [39] Anderson CE, Cha NR, Lindsay AD, Clark DS, Graves DB (2016), “The Role of Interfacial Reactions in Determining Plasma–Liquid Chemistry”, *Plasma Chem Plasma Process* 36:1393-1415. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9742-1>.
- [40] Vazquez M, Cruz GJ, Olayo MG, Timoshina T, Morales J, Olayo R (2006), “Chlorine dopants in plasma synthesized heteroaromatic polymers”, *Polymer* 47:7864-7870. [dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.029](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.029).
- [41] Morales J, Olayo MG, Cruz GJ, Olayo R (2002), “Plasma polymerization of random polyaniline– polypyrrole– iodine copolymers”, *J. Appl Poly Sci* 85:263-270. DOI: 10.1002/app.24085.
- [42] Foster JE (2017), “Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future”, *Phys Plasmas* 24:05550:1-15. <https://aip.scitation.org/doi/am-pdf/10.1063/1.4977921?class>.
- [43] Borkar VT, Dangat VT, Bonde SL, Bhadane RP, Yadav K (2014), “A Kinetic Assessment of the Rapid Iodination of Pyrrole in Aqueous Medium by Molecular Iodine using Hydrodynamic Voltammetry”, *Res J Chem Sci* 4:77-81. [www.isca.in/rjcs/Archives/v4/i6/14.ISCA-RJCS-2014-87.pdf](http://www.isca.in/rjcs/Archives/v4/i6/14.ISCA-RJCS-2014-87.pdf).
- [44] Rumbach P, Clarke JP, Go DB (2017), “Electrostatic Debye layer formed at a plasma-liquid interface”, *Phys. Rev. E*, 95: 053203:1-8, DOI: 10.1103/PhysRevE.95.053203.
- [45] M. Palencia, T. Lerma, A. Arrieta Almario, (2017), *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol., 37(1), pp. 11-18.
- [46] Crist B.V, (1998), “Advanced Peak-Fitting of Monochromatic XPS Spectra”, *Journal of Surface Analysis*. 4, 428-434.
- [47] M. Gonzalez-Torres, M.G. Olayo, L.M. Gómez, J. Morales, R. Olayo, R. Ramírez, F.G. Flores, M.R. Mejía-Cuero, G.J. Cruz (2019), “Chemical Interactions of heparin in porous Polypyrrole, an example of drug-carrier destructive interaction”, *Polymer Bulletin*, Springer, 1-11 <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02751-w>.