



SEP

SESTNM

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS POLIPIRROL-YODO POR PLASMA
POLIMERIZACIÓN PARA SU POSIBLE APLICACIÓN
A CELDAS SOLARES ORGÁNICOS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA:

IA ERNESTO DE LA CRUZ REYES

NO. CONTROL 1828M1299

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, SEPTIEMBRE DE 2020.



SÍNTESIS DE PELÍCULAS POLIPIRROL-YODO POR PLASMA POLIMERIZACIÓN PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICOS



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Toluca

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la

Metepec, Edo. de México., 24/Agosto/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-341/2020

C. ERNESTO DE LA CRUZ REYES
CANDIDATO A MAESTRO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA
P R E S E N T E

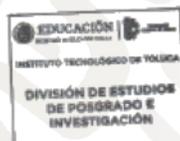
De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "SÍNTESIS DE PELÍCULAS POLIPIRROL-YODO POR PLASMA POLIMERIZACIÓN PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICOS", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

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



JLGR/IMAB



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



Número de registro: RPril-072
Fecha de inicio: 2017-04-10
Término de la certificación: 2021-04-10



SÍNTESIS DE PELÍCULAS POLIPIRROL-YODO POR PLASMA POLIMERIZACIÓN PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICOS



Instituto Tecnológico de Toluca

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Metepec, Edo. de México., 19/Agosto/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-335/2020

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 "SÍNTESIS DE PELÍCULAS POLIPIRROL-YODO POR PLASMA POLIMERIZACIÓN PARA SU POSIBLE APLICACIÓN A CELDAS SOLARES ORGÁNICOS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias de la Ingeniería presenta el C. Ernesto De la Cruz Reyes con número de control 1828M1299 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 HERNANDEZ TENORIO
DIRECTOR DE TESIS

DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA
REVISORA DE TESIS

DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO
REVISOR DE TESIS

DR. JUAN HORACIO PACHECO SANCHEZ
REVISOR DE TESIS



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



Número de registro: IPPI-072
Fecha de inicio: 30-7-04-10
Término de la certificación: 2021-04-30





Dedicatorias

*“A mis amados y admirados padres que siempre creen en mí y día a día me
alientan y me dan su apoyo y amor incondicional”*



Agradecimientos

Agradezco de manera especial al Dr. Celso Hernández por el tiempo dedicado a la dirección de este trabajo de investigación, y por la confianza que me dio desde el día que nos conocimos. A la Dra. Hilda Moreno por su enorme apoyo y consejos para la conclusión de este trabajo.

Agradezco el apoyo de CONACYT por la beca otorgada durante el periodo del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería y al Instituto Tecnológico de Toluca por facilitar los recursos materiales e instalaciones.

Doy gracias a mis padres, Don Chino y Lupita, a quienes amo profundamente, a mis dos bellísimas hijas Marijón y mi Ali quienes me dan fortaleza y apoyo incondicional.



RESUMEN

En esta tesis se sintetizaron películas de polipirrol (PPy) para uso potencial en celdas solares orgánicas, en un reactor de plasma de placas paralelas de corriente alterna (AC) de frecuencia variable, 1.4 kV de voltaje de entrada, 72 Pa de presión a un tiempo de reacción de 180 minutos. Las potencias de síntesis fueron de 45, 58, 80, 105, 125 y 147 W. La polimerización y el dopado de las películas de PPy con yodo se realizaron simultáneamente, con flujos de entrada de 0.60 L/min de pirrol y 0.28 L/min de yodo.

Las películas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, FTIR y espectroscopía ultravioleta visible. El análisis espectroscópico infrarrojo muestra principalmente picos de PPy característicos que evidencian la ruptura de los anillos de pirrol por la energía de descarga de plasma aplicada durante la síntesis, se observan absorciones importantes en los números de onda 3480, 2932, 1680 y 635 cm^{-1} correspondientes a los enlaces químicos N-H, C-H, C=C y C-I, respectivamente, con niveles de intensidad variables en función de la potencia que se aplicó para la generación del plasma. La morfología por MEB mostró la formación de polímeros porosos de partículas irregulares poligonales, partículas esféricas y de tipo coliflor sobre la superficie, con mayor densidad de partículas en las películas de PPy/I que en las películas de PPy. La absorción electromagnética de las películas de PPy y PPy/I presentaron alta actividad en la región de 340 a 800 nm en la región ultravioleta y visible, la energía de activación para la absorción superficial de la película se encuentra en el intervalo -4.33 y 3.10 eV. La conductividad intrínseca de las películas fue calculada reduciendo la influencia de la humedad en el polímero obteniéndose en el intervalo de 10^{-11} y 10^{-8} S/cm, con energía de activación electrónica de -0.14 a 0.71 eV.



ABSTRACT

In this thesis, polypyrrole (PPy) films were synthesized for potential use in organic solar cells, in a variable-frequency parallel-plate alternating current (AC) plasma reactor, 1.4 kV input voltage, 0.54 Torr pressure at a reaction time of 180 minutes. The synthesis powers were 45, 58, 80, 105, 125 and 147 W. The polymerization and doping of the PPy films with iodine was carried out simultaneously, with input flows of 0.60 L / min of pyrrole and 0.28 L / min of iodine.

The films were characterized by scanning electron microscopy, FTIR, and visible ultraviolet spectroscopy. Infrared spectroscopic analysis mainly shows characteristic PPy peaks that show the breakdown of the pyrrole rings by the plasma discharge energy applied during the synthesis, significant absorptions are observed at wave numbers 3480, 2932, 1680 and 635 cm^{-1} corresponding to the chemical bonds NH, CH, C = C and CI, respectively with varying intensity levels depending on the power applied for the plasma generation. SEM morphology showed the formation of porous polymers of irregular polygonal particles, spherical and cauliflower-like particles on the surface, with higher particle density in PPy/I films than in PPy films. The electromagnetic absorption of the PPy and PPy/I films showed high activity in the region of 340 to 800 nm in the ultraviolet and visible region, with activation energy between -4.33 and 3.10 eV. The conductivity of the films was calculated in the range of 10^{-11} and 10^{-8} S / cm, with electronic activation energy of -0.14 to 0.71 eV.



CONTENIDO

<i>Dedicatorias</i>	
<i>Agradecimientos</i>	
RESUMEN	i
ABSTRACT.....	ii
CONTENIDO	iii
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	iv
LISTADO DE PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	vi
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	4
1.1 Tendencias de electricidad en Norteamérica	4
1.2 Celdas solares.....	5
1.3 Polímeros semiconductores	7
1.4 Dopaje.....	9
1.4.1 Tipos de Dopaje.....	11
1.5 Plasma.....	12
1.5.1 Polimerización por plasma	13
1.5.2 Películas de Polipirrol sintetizadas por plasma	15
1.6 Técnicas de caracterización	15
1.6.1 Espectroscopía Infrarroja.....	15
1.6.2 Espectrometría de absorción molecular Ultravioleta-Visible.....	16
1.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido	16
1.6.4 Conductividad Eléctrica	17
1.6.5 Energía de activación.....	19
2. METODOLOGÍA.....	20
2.1 Reactor	20
2.2 Condiciones de la síntesis de películas por plasma polimerización	21
2.3 Caracterización de la película de polipirrol	22
2.3.1 Caracterización de la estructura (FTIR)	22



2.3.2 Caracterización de la morfología (MEB)	23
2.3.3 Estudio eléctrico y de absorción electromagnética (UV-Vis)	23
2.3.4 Conductividad eléctrica y energía de activación	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Compuestos de PPy/I	26
3.2 Análisis estructural.....	27
3.3 Morfología	29
3.4 Análisis Elemental Superficial EDS	34
3.5 Absorción electromagnética y energía de activación.....	38
3.6 Conductividad eléctrica y energía de activación	42
3.7 Comparación de energías de activación (E_a) en materiales fotosensibles	45
4. CONCLUSIONES	47
TRABAJOS FUTUROS	49
BIBLIOGRAFÍA	50



ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

	Pág.
Figura 1.1. Esquema general de una celda solar de unión tipo p-n	6
Figura 1.2 Estructura química del polipirrol	8
Figura 1.3. Representación de orbitales s y p de dos átomos de carbono en el pirrol	8
Figura 1.4 Esquema representativo de un a) polarón y b) bipolarón.	10
Figura 1.5 Proceso Redox del Polipirrol.....	12
Figura 1.6. Posibles acoplamientos del polipirrol durante la síntesis por plasma.	14
Figura 2.1. Reactor de plasma para la síntesis de PPy y PPy/I.....	20
Figura 2.2. Reacción de plasma polimerización.	21
Figura 2.3 Espectrofotómetro FT-IR Varian modelo 640-IR.	22
Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6610 LV.	23
Figura 2.5. Espectrómetro Evolution Ray UV/Vis.	24
Figura 2.6 Dispositivo de placas paralelas para medir la resistencia eléctrica [27].	25
Figura 3.1. Película PPy/I 147W a) película en el electrodo, b) película lista para caracterizar ..	26
Figura 3.2. Espectros de IR de las películas de PPy y PPy/I.	28
Figura 3.3. Micrografía de PPy sintetizada a 147W.	29
Figura 3.4. Histograma de distribución de diámetro promedio de las partículas de PPy.	30
Figura 3.5. Micrografías de PPy/I sintetizadas a 45, 58, 80, 105, 125 y 147 W.....	32
Figura 3.6. Histograma de distribución de diámetro promedio de partículas de PPy/I.	33
Figura 3.7. Diámetro de partícula como función de la potencia de síntesis de PPy/I.....	34
Figura 3.9 Difractogramas de las películas de PPy/I.	37
Figura 3.10. Absorción electromagnética en la región UV-Visible de PPy y PPy/I.	39
Figura 3.11. Gráfica de la energía electromagnética para el cálculo de la E_a de PPy y PPy/I.	41
Figura 3.12. Gráfica de conductividad intrínseca de las películas de PPy y PPy/I.....	43
Figura 3.13. Gráfica de Arrhenius de las películas de Polipirrol en función de la Temperatura..	44



LISTADO DE PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

- ✓ Participación en el XXVIII International Materials Research Congress, en el simposio: “In the new trends in polymer chemistry and characterization” con el trabajo titulado “Synthesis and characterization of polypyrrole thin films in a resistive plasma reactor by high frequency” en la modalidad de póster, obteniendo un certificado de participación.
- ✓ Publicación del artículo “Synthesis and characterization of polypyrrole thin films in a resistive plasma reactor by high frequency”, en la revista MRS Advances publicado en enero del año 2020. Materials Research Society, DOI: 10.1557/adv.2020.49



INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores se han convertido en un área fascinante de investigación debido a su característica única de ser materiales orgánicos con conductividad eléctrica. Desde su descubrimiento, han atraído la atención de un gran grupo de investigadores que trabajan en aplicaciones tecnológicas de punta en áreas médicas, electrónicas, ambientales y energéticas [1]. El polipirrol (PPy) es uno de los polímeros orgánicos más estudiados, ya que su estructura consiste en anillos heterocíclicos, que le permite presentar buena conductividad eléctrica, estabilidad ambiental y relativa facilidad de síntesis [2]. El PPy puede prepararse mediante síntesis electroquímica [3], oxidación química del pirrol, mediante plasma y otros métodos [4].

El plasma no térmico (PNT) es un gas ionizado creado típicamente por descargas eléctricas. En contraste con los otros tipos de plasma, el PNT se caracteriza por los siguiente: (1) la energía contenida excita a los electrones y (2) solo hay una transferencia limitada de cantidad de momento entre los electrones y las partículas grandes que son muy pesadas. Por lo tanto, los electrones muestran una temperatura alta que llega a decenas de miles de Kelvin, mientras que la temperatura de los iones suele estar cerca de la temperatura ambiente [5]. Sin embargo, la distribución de energía de los electrones todavía está cerca de la distribución térmica. Estas condiciones determinan las cualidades principales y el rendimiento de PNT [6]. La ionización y los procesos químicos inducidos por PNT están directamente relacionados con la energía electrónica (aproximadamente 1-7 eV). Las colisiones de estos electrones con otras partículas provocan la creación de radicales reactivos, partículas con cargas iónicas y radiación electromagnética que se extiende principalmente desde la región espectral ultravioleta a la visible [7, 8]. Por lo tanto, el PNT tiene la potencialidad para iniciar varias reacciones químicas, frecuentemente únicas, rápidas, respetuosas con el medio ambiente y rentables, y promover modificaciones específicas en la superficie sin daño alguno provocado por la temperatura, que incluye los materiales más resistentes [9].



La conductividad de los polímeros orgánicos se puede aumentar considerablemente mediante modificación química y dopaje. Entre los materiales poliméricos orgánicos, el polipirrol es uno de los ampliamente estudiados para aprovechar sus propiedades conductoras, que han permitido el desarrollo experimental de aplicaciones tecnológicas, como electrodos transparentes, diodos emisores de luz, celdas fotoelectroquímicas, dispositivos electrónicos flexibles y baterías [10, 11]. Aunque este material recibió un interés considerable, procesarlo en una película delgada sigue siendo una tarea difícil debido a su intratabilidad, insolubilidad e infusibilidad en la mayoría de los solventes orgánicos comunes y varias aplicaciones tecnológicas. La técnica de polimerización por plasma, ofrece a sí misma un medio de fabricación de película alternativo eficiente por las reacciones del monómero en la fase gaseosa para producir películas de polímero sin tener que redissolver el polímero a películas fundidas [12].

Existen diversos trabajos de investigación sobre la síntesis de PPy, utilizando diversas técnicas para la generación de plasma, en distintos rangos de radio frecuencia (RF 3 Hz – 300 GHz), ya sea utilizando tanto corriente directa como corriente alterna. Sin embargo, existen pocos trabajos que sintetizan PPy por polimerización con plasma de alta frecuencia generado por corriente alterna. En este estudio, se presenta un método de obtención de películas de PPy en un reactor de plasma de corriente alterna; se prevé que este podría ser un medio simple de fabricación de películas, no requiere circuitos complicados, alta temperatura de plasma ni alta densidad de plasma [7, 13, 14].

El presente trabajo se conforma de cuatro capítulos. Primeramente, se presentan los fundamentos correspondientes al tema de investigación necesarios para su comprensión. Esta base teórica está enfocada al entendimiento del fenómeno de la polimerización por plasma en la síntesis de polímeros orgánicos, particularmente de PPy.

El siguiente capítulo comprende la metodología que se siguió para alcanzar los objetivos del presente trabajo. Desde la formación y dopado simultáneos de una película de PPy hasta la caracterización del material para determinar si es viable su aplicación en celdas solares orgánicas. En lo que respecta al tercer capítulo, se analizan los resultados obtenidos, los cuales están



relacionados a la posible aplicación de los materiales a celdas solares orgánicas y en probar la hipótesis planteada de que el dopaje permitiría aumentar la conductividad eléctrica de PPy en el rango de un material semiconductor. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones obtenidas de la investigación.



1. FUNDAMENTOS

1.1 Tendencias de electricidad en Norteamérica

Ante el compromiso en todas las regiones del mundo de reducir las emisiones de CO₂, los países buscan diversificar la matriz energética. Hoy en día, las políticas están favoreciendo a las opciones energéticas de bajas emisiones de CO₂, algunas medidas para lograr este es el incrementar las inversiones en tecnologías renovables en el sector eléctrico y eliminar subsidios a los combustibles fósiles.

Aun cuando México mantiene una importante capacidad de generación con base en combustibles fósiles, ha buscado mecanismos para promover la diversificación de su matriz energética. En este sentido, se busca impulsar el desarrollo de fuentes como la energía geotérmica, solar y eólica que buscan incrementar su participación en el total de la capacidad eléctrica neta. Se busca que la nueva capacidad de generación eléctrica a introducir sustituya a plantas con alto nivel de contaminantes o ineficientes, de ahí que exista un constante intercambio entre estos países de información tecnológica que contribuya al mejoramiento del parque de generación en la región de América del Norte.

La generación a partir de energía renovable y fuentes limpias avanza rápidamente en la región de América del Norte, incrementando su participación en la matriz de energía eléctrica. Sin embargo, en el caso de México, alrededor del 80% de la producción total de energía eléctrica proviene de combustibles fósiles, principalmente carbón y gas natural [15]. Para resolver estos dos problemas clave, es necesario desarrollar sistemas de conversión de energía alternativa que puedan depender únicamente de los recursos de energía renovable (por ejemplo, energía solar, eólica, mareomotriz y geotérmica).



1.2 Celdas solares

Las celdas solares son uno de los dispositivos de conversión de energía prominentes, en los cuales la conversión directa de energía solar a eléctrica podría ser factible. Además, el sol suministra una cantidad abundante de energía solar a lo largo del día, lo que indica que esta fuente de energía es ilimitada [16].

La tecnología de celdas solares actualmente disponible en el mercado se basa en celdas solares de primera y segunda generación (por ejemplo, de silicio, CdTe y cobre indio-galio) que tienen las ventajas de alta eficiencia y estabilidad a largo plazo. Sin embargo, el costo de estos módulos es muy alto, lo que impide que esta tecnología llegue en forma masificada a la vida cotidiana en todos los sectores de la población [17].

Para reducir el costo de estos dispositivos, las celdas solares de tercera generación han estado bajo investigación progresiva durante las últimas décadas. Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son un tipo de celdas solares de tercera generación que ha atraído a muchos investigadores debido a sus numerosos méritos, entre los que se incluyen los siguientes: bajo costo, facilidad de fabricación, variedad de colores y alta eficiencia de conversión de potencia [18].

Generalmente estos dispositivos fotovoltaicos están constituidos por compuestos como silicio, galio, óxido de titanio y polímeros semiconductores entre los que se pueden encontrar el polipirrol, polifurano y politiofeno, así como sus múltiples combinaciones [2, 3, 19]. En una celda con un semiconductor común, la luz proveniente del sol es absorbida por el material colocado lo más perpendicular posible al haz incidente, el material sobre el cual incide la radiación solar es de tipo n (negativo), el cual se encuentra ubicado en la parte frontal de la celda, esta capa comúnmente se cubre con un material antirreflejante con el objetivo de reducir la reflexión de la luz absorbida por el semiconductor. La celda se cubre por una capa transparente que la protege de la degradación ocasionada por el medio ambiente [20].

La parte posterior de la celda se integra por una capa de material p (positivo), la cual está unida a una subcapa metálica, que en su conjunto forman una celda solar de unión p-n. Un fotón puede chocar con un electrón de valencia y cederle suficiente energía para provocar un efecto fotoeléctrico que le permita migrar y moverse libremente. El resultado general de este fenómeno es la generación de electrones libres y huecos que se repetirán entre los dos componentes de la unión n-p. Por otra parte, el incremento de movilidad electrónica y su difusión dependerá de la frecuencia y energía electromagnética que incide sobre la superficie [21, 22]. La figura 1.1 se ilustra el modelo general de una celda solar tipo p-n.

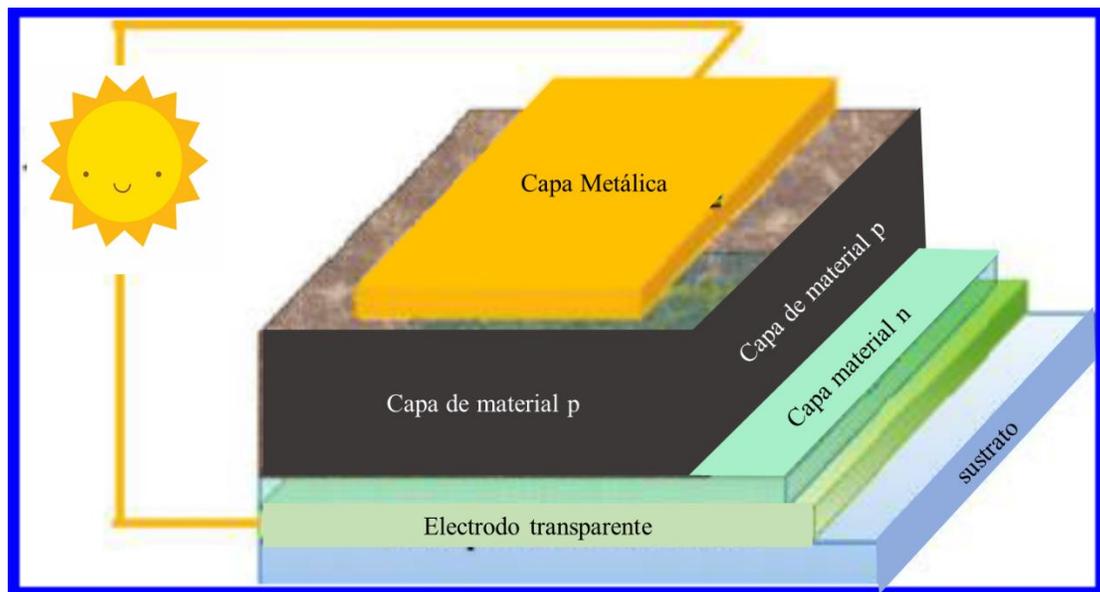


Figura 1.1. Esquema general de una celda solar de unión tipo p-n (modificado de [20])

La energía fotovoltaica orgánica solo recientemente se ha convertido en un interés más amplio. Los materiales orgánicos, especialmente los polímeros conductores, se han estudiado ampliamente debido a su aplicación potencial en dispositivos electrónicos activos. El uso de polímeros conductores ofrece un gran potencial tecnológico como fuente alternativa de energía eléctrica renovable. Las ventajas potenciales de una celda solar polimérica incluyen: bajo costo de producción a gran escala, gran área de aplicación, flexibilidad; además, estos materiales no son tóxicos y de muy bajo impacto en el medio ambiente [1, 23].



Alangmir y colaboradores investigaron el efecto del espesor de la capa de polipirrol (PPy) en el rendimiento/eficiencia de una celda solar FTO/PPy/PTph/ZnO/Al que fue fabricada mediante métodos electroquímicos (Síntesis Química Húmeda, Deposición por Baño Químico CBT, Adsorción y Reacción Sucesiva de Capa Iónica SILAR). Su experimento demostró que el espesor de la capa de Polipirrol dentro de la fotocelda afecta directamente el desempeño del dispositivo respecto a la recolección activa de energía UV [24].

1.3 Polímeros semiconductores

Los polímeros electrónicamente conductores son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena carbonada del polímero consiste en enlaces alternados sencillos y dobles o triples. En estos polímeros la distancia interatómica de los carbonos no es igual, lo cual provoca la disminución de la energía de los electrones π , en comparación a los mismos niveles energéticos en otros compuestos con distancias interatómicas iguales [10].

La continua investigación ha provocado que el avance científico y el mejoramiento tecnológico que han dado lugar a la obtención de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los polímeros conductores extrínsecos y los polímeros conductores intrínsecos. Los polímeros conductores extrínsecos con matriz polimérica son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga positiva o negativa dentro de las cadenas poliméricas, por ejemplo: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etcétera [25].

Los polímeros conductores intrínsecos son asociaciones poliméricas de moléculas monoméricas que son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una de las propiedades intrínseca de los materiales. Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena: poliacetileno (PAE), polipirrol (PPy), Politiofeno (PTPh), Polianilina (PA), entre otros (Figura 1.2). Este tipo de compuestos también son llamados polímeros heterocíclicos [26].

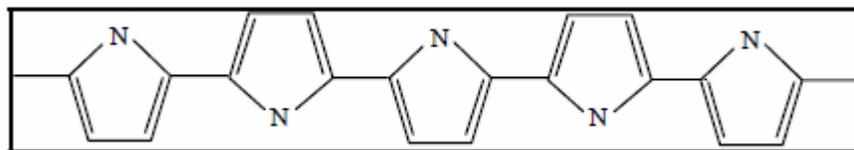


Figura 1.2 Estructura química del polipirrol [27].

La formación del heterociclo se presenta por la hibridación sp^2 entre sus carbonos. En este tipo de hibridación, el solapamiento lateral se presenta en el orbital p_z el cual no participa en la hibridación. Sin embargo, el electrón restante en esta subcapa busca completar su par electrónico para formar un enlace doble con el carbono vecino, los enlaces restantes para cada átomo de carbono se dan por solapamiento extremo de los orbitales s , p_x y p_y por hibridación sp^2 . Estos últimos forman enlaces tipo σ , en los cuales la densidad electrónica se concentra entre los núcleos de los átomos enlazados. El solapamiento lateral forma un enlace tipo π , en el cual la densidad electrónica se concentra en los planos superior e inferior de los núcleos de los átomos enlazados. Una representación de este enlace químico se observa en la Figura 1.3 [28].

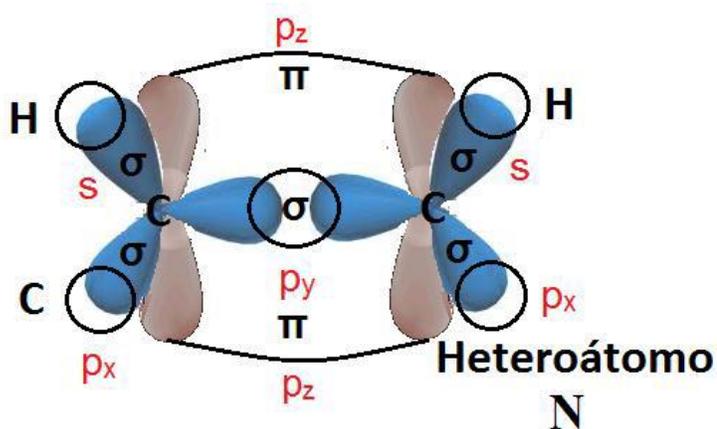


Figura 1.3. Representación de los enlaces químicos en los orbitales s y p de dos átomos de carbono en una molécula de pirrol [26].

Los polímeros heterocíclicos en su mayoría son muy susceptibles a presentar movilidad en su nube electrónica debido a la presencia de los enlaces tipo π . Esta característica permite la formación de sitios polares, y debido a la configuración electrónica puede facilitar la difusión electrónica sobre



el heterociclo o bien en la cadena o red polimérica, además se pueden llevar a cabo procesos de adición y pérdida electrónica, así como ruptura de enlaces de hidrógeno, lo que permite a su vez los procesos que dan origen a la polimerización [24, 25].

Los métodos de síntesis más habituales de polímeros conductores son: por síntesis directa, por oxidación química del monómero, por oxidación electroquímica, a partir de precursores, por pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación y por plasma [29].

En la actualidad, los polímeros conductores tienen diversas aplicaciones en muchos campos de la ciencia, principalmente: procesamiento a nivel molecular, transistores, biosensores, litografía por haz de electrones, dispositivos electrocrómicos, intercambiadores de iones, baterías recargables, implantes celulares, medicina inteligente, músculos artificiales y celdas solares [30].

1.4 Dopaje

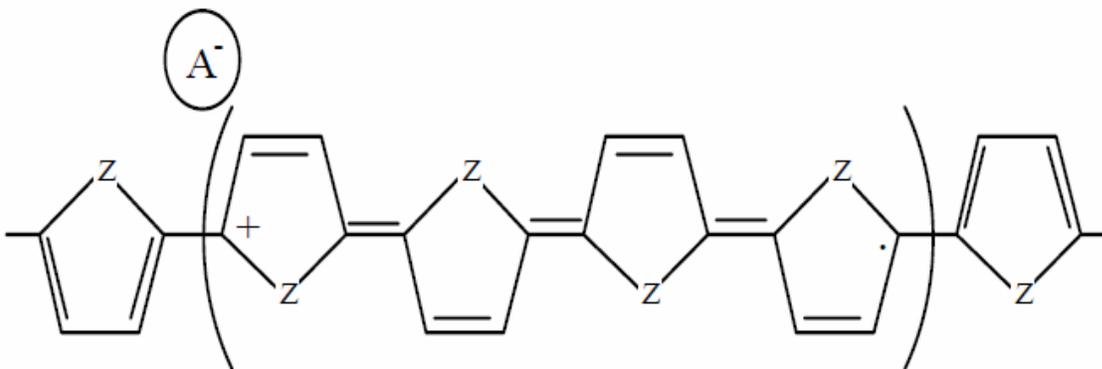
Se le denomina dopaje al efecto de impurificar un material con otro material completamente ajeno, con la finalidad de modificar una o varias de sus propiedades. El dopaje de polímeros conjugados causa alteraciones en su estructura electrónica y cambios importantes en su geometría [3]. Estas alteraciones ocasionan que se incremente significativamente la conductividad eléctrica, inclusive hasta valores en los que los materiales poliméricos pueden ser considerados como materiales conductores. Para que las cargas puedan moverse a lo largo de las cadenas de moléculas dentro de la cadena del polímero semiconductor, se necesita agregar portadores de carga en forma de electrones extra o bien en forma de huecos, es decir, eliminar electrones de algún enlace dentro del polímero [7, 19].

Si se aplica un campo eléctrico, los electrones que constituyen los enlaces p pueden mover las cargas eléctricas a través de la cadena polimérica. Cuando un hueco se llena con un electrón proveniente de una molécula vecina, se crea un nuevo hueco, permitiendo a la carga recorrer toda

la cadena [2].

La conductividad de un polímero neutro es baja (10^{-12} - 10^{-9} S.m⁻¹). Al ser oxidado la conductividad del material aumenta progresivamente hasta entre tres y cuatro ordenes de magnitud mayor al polímero neutro [30, 31]. Los polímeros conductores son, en realidad polímeros oxidados, comúnmente por agentes oxidante o bien al ser sometidos a energías muy altas durante su polimerización. La oxidación supone la generación de radical-cationes, llamados polarones, o dicaciones a lo largo de la cadena polimérica o bipolarones [33] (Figura 1.4)

a) Polarón



b) Bipolarón

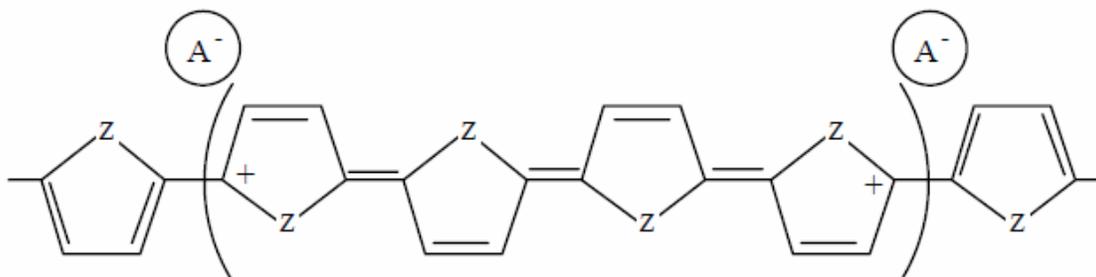


Figura 1.4 Esquema representativo de un a) polarón y b) bipolarón [34].



Mei Li y colaboradores sintetizaron películas de polipirrol dopado mediante oxidación química con cloruro de hierro III (FeCl_3), utilizando tres diferentes surfactantes: SDS (dodecil sulfato de sodio), β -NSA (ácido β -naftalesulfónico) y SDBS (dodecil bencensulfonato sódico). Esta técnica de polimerización reveló que la morfología y las características conductoras de las películas de PPy obtenidas están fuertemente influenciadas por el surfactante aniónico utilizado. También demostró que el nivel de dopaje y el grado del orden estructural de los contraiones en las cadenas de polímero influyen en la conductividad del PPy dopado obtenido [11].

Para que el principio de electroneutralidad en los materiales se mantenga, es necesaria la incorporación de contraiones (aniones). La oxidación es un proceso de carácter progresivo y tiene la particularidad que es un proceso reversible, que da lugar a la formación de un complejo polímero-contraión de estequiometría variable. La conductividad varía en función a el grado de oxidación del material. En diferentes investigaciones se ha demostrado que un mismo material puede presentar un intervalo de conductividades de 6 a 10 órdenes de magnitud, en función de su nivel de dopaje [28, 29].

1.4.1 Tipos de Dopaje

Para el dopaje de polímeros semiconductores, principalmente se ocupa dos tipos: el dopaje tipo “n” y el dopaje tipo “p”. En el caso del dopaje tipo n, todos los polímeros dopados contienen contraiones unidos de forma covalente y cargados negativamente. Sin embargo, en los polímeros dopados, los sitios catiónicos actúan como dopantes y se incorporan al polímero [36].

El dopaje tipo p es, con mucho, el tipo más común de dopaje encontrado en la literatura y hay muchos ejemplos basados en polímeros conjugados derivados de polianilina, polipirrol, politiofeno y polietilenos. En general, cuando los polímeros conjugados no sustituidos se oxidan por el dopaje, los aniones se incorporan para preservar la neutralidad de la carga en los materiales a medida que se desarrollan las cargas positivas a lo largo de la estructura del polímero. El polipirrol es de los polímeros que más se alteran con la acción de un dopante; generalmente los

polímeros son parcialmente oxidados para producir materiales p-dopados, tal como se muestra en la figura 1.5 [18].

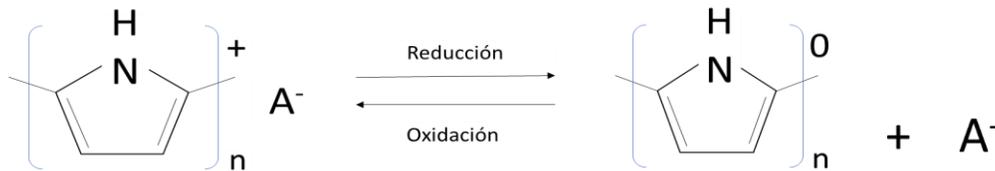


Figura 1.5 Proceso Redox del Polipirrol [27].

La elección del dopante aniónico (I_2 , $FeCl_3$, etc.) está dictada por los requisitos impuestos sobre las propiedades del polímero. La presencia de aniones hidrófobos conduce a una sensibilidad reducida del polipirrol a la humedad. Para obtener películas flexibles y suaves que se puedan separar fácilmente del electrodo, se utilizan aniones orgánicos. El dopaje con sulfonatos de superficie y aromáticos proporciona una mayor conductividad y estabilidad del polímero [37]. Los dopantes de mayor aplicación en la síntesis de polímeros conductores son el yodo y el perclorato de litio. Las principales técnicas para realizar el dopaje son: por procesos electroquímicos, por plasma en medio acuoso, plasma a bajas presiones, entre otros [2, 5, 19].

1.5 Plasma

Un plasma es un gas compuesto de un número casi igual de iones positivos y negativos, formando un conjunto neutro desde el punto de vista global. La ionización de los átomos se inicia por las continuas colisiones entre los átomos que eventualmente desprenden electrones, los cuales también participan activamente en las siguientes colisiones incrementando el número de iones y electrones en el gas de inicio. Cuando el gas es alterado por cualquiera de estos procesos se genera un plasma, y regresa a su estado basal cuando la ionización o excitación se deja de aplicar. Al final se produce una recombinación de los elementos que fueron separados durante el proceso [6, 32].



El campo eléctrico aplicado para este tipo de plasmas puede ser generado por corriente directa (DC) y por corriente alterna (AC), con distintas radiofrecuencias (RF 3 hz-300Gz), que pueden ser de alta frecuencia (HF 3-30 MHz), o baja frecuencia (LF 30-300 kHz), o por microondas (MW 300 MHz-30 GHz). Este tipo de descargas son sostenidas bajo la acción de un campo eléctrico que acelera suficientemente las partículas para que ocurra la ionización o excitación por colisiones inelásticas, donde los átomos pierden o ganan electrones del campo eléctrico para convertirse en iones [39].

El sistema se puede acoplar de forma resistiva, capacitiva e inductiva. En el *acoplamiento resistivo*, el gas ionizado está en contacto con los electrodos en un campo eléctrico. En este caso, el gas actúa como resistencia eléctrica. Por otro lado, en un *acoplamiento capacitivo*, los electrodos forman una especie de capacitor, y el dieléctrico lo forma el gas de trabajo junto con algunos otros elementos. Los electrodos no están en contacto con el gas. En el *acoplamiento inductivo*, las descargas se inducen por medio de bobinas que se colocan en el exterior del reactor que induce un campo electromagnético debido al flujo de electrones que pasa por la bobina [14, 33, 34].

González-Torres y colaboradores, en su investigación, copolimerizaron pirrol y etilenglicol mediante oxidación por plasma utilizando un reactor en acoplamiento resistivo a 10^{-1} mbar y [40-60]W utilizando yodo y agua como agentes dopantes. Se obtuvieron películas delgadas y polímeros en forma de polvo, estos polímeros fueron sometidos a absorción de líquidos y congelación con lo que lograron crear poros en la morfología de los polímeros, lo cual aumenta las propiedades electroconductoras de los materiales presentadas por sí solos [12].

1.5.1 Polimerización por plasma

En la polimerización por plasma, la secuencia de las reacciones químicas no es clara debido a la complejidad del proceso de polimerización. Depende de las condiciones eléctricas del sistema, de las especies químicas producidas por el plasma, y de las termodinámicas como son: presión, potencia, flujo del monómero y temperatura en el reactor [5, 28]. Los polímeros sintetizados

mediante esta técnica presentan características importantes como excelente adhesión al sustrato, fuerte resistencia a los agentes químicos, promueven cierta funcionalidad a la superficie del material. También los polímeros por plasma se caracterizan por formar arreglos espaciales tridimensionales, que comúnmente no se observa en un polímero convencional, tal como lo muestra la figura 1.6 [35, 36].

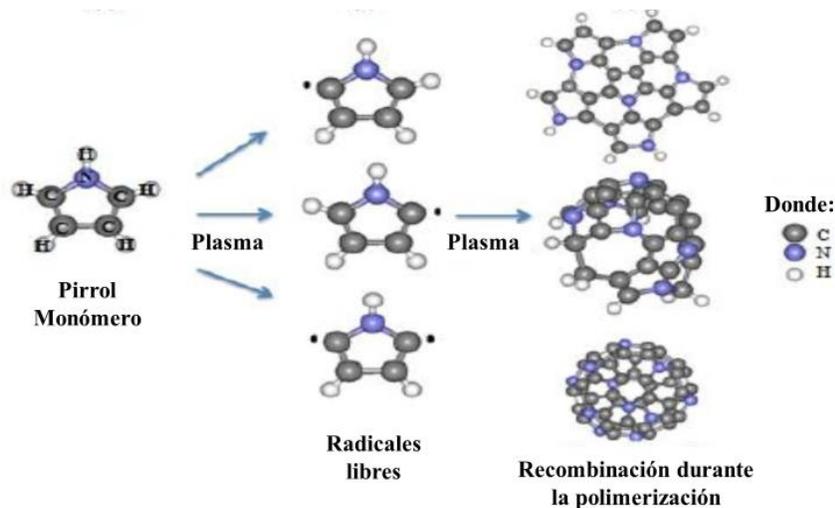


Figura 1.6. Posibles acoplamientos del polipirrol durante la síntesis por plasma [40].

Existen plasmas de alta y de baja energía. En los plasmas de alta energía, la densidad de partículas es relativamente alta y los choques inelásticos entre éstas son frecuentes. Estos plasmas se caracterizan por un alto grado de ionización. Los plasmas de baja energía son menos densos que los anteriores, por lo que los choques inelásticos entre partículas son menos frecuentes, resultando en periodos largos de desequilibrio energético. El grado de ionización es menor que en los de alta energía [5, 16].

Los mecanismos de polimerización por plasma más estudiados son por radicales libres, conocidos como polimerización por adición, donde los electrones π de los dobles enlaces de las moléculas se unen en diferentes arreglos. Este mecanismo consta de 3 etapas: iniciación, propagación y terminación [33, 37].



1.5.2 Películas de Polipirrol sintetizadas por plasma

El PPy es de los polímeros más estudiados en aplicaciones potencialmente como semiconductores, inclusive como conductores, con aplicaciones en dispositivos eléctricos, fotoelectrónicos, electrocrómicos y en el área de los biomateriales. Las estructuras de PPy obtenidas mediante síntesis por plasma presentan características electroconductoras y ópticas que posibilitan su aplicación en biosensores, como soporte en el crecimiento de células nerviosas y como sustrato para interfaces electrónicas entre neuronas, colectores solares y microelectrodos [29]. Las posibles combinaciones de los monómeros anteriores generan estructuras que le dan las propiedades características al polímero; para conocer los grupos predominantes es necesario estudiar su estructura con las diferentes técnicas de caracterización.

1.6 Técnicas de caracterización

Las películas de polipirrol se puede analizar con diversas técnicas ya sea para conocer su composición química, estructura superficial, propiedades eléctricas, propiedades ópticas y morfológicas. La caracterización de los materiales permite ver la relación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de síntesis, a continuación se describen algunas técnicas.

1.6.1 Espectroscopía Infrarroja

La estructura química de los materiales se puede conocer utilizando la absorción molecular electromagnética, puesto que la materia está compuesta por moléculas con movimientos vibracionales entre átomos capaces de absorber energía electromagnética, si está incide con la frecuencia necesaria para acoplarse a esos movimientos vibracionales o rotacionales a diferentes longitudes de onda [16, 38]. Esta frecuencia está en la región del infrarrojo medio para sistemas binarios atómicos de compuestos orgánicos y comprende el intervalo de número de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} y longitud de onda $\lambda=2.5-25 \mu\text{m}$. Así pues, la espectroscopía infrarroja (IR) se



usa para identificar a los grupos funcionales mediante la imagen de un espectro con diferentes anchos de banda, que permiten identificar los diferentes enlaces y grupos químicos que caracterizan la estructura química del material analizado [38–40].

1.6.2 Espectrometría de absorción molecular Ultravioleta-Visible

Las medidas de absorción de radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y en la determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas. Es probable que los métodos de absorción molecular ultravioleta/visible sean los más utilizados de entre todas las técnicas de análisis cuantitativo en los laboratorios químicos y clínicos a lo largo del mundo [47]. El método es excepcionalmente aceptable para la determinación de bandas prohibidas (Band Gap) de materiales y nanomateriales; la determinación de las bandas prohibidas es muy importante para concluir sobre la fotoactividad y la conductancia del material [46].

Las especies absorbentes que contienen electrones π , σ , n incluyen iones y moléculas orgánicas, así como algunos aniones inorgánicos. Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados. La absorción de radiación visible y electromagnética contempla principalmente grupos cromóforos y aromáticos [34, 39, 41]. El espectro de absorción de los materiales se divide en dos regiones, la primera zona es la región UV se localiza entre 200-350 nm y la segunda región con muchas variaciones en las señales de absorción es la visible, localizándose en 350-850 nm. La absorción electromagnética produce la excitación y el movimiento de los electrones entre los niveles atómicos energéticos en los materiales. Este movimiento requiere de cierta energía dada por la energía de activación (E_a) electromagnética de la absorción [42, 43].

1.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite la observación y caracterización morfológica y topográfica superficial de los materiales. En esta técnica analítica, la muestra se



bombardea con electrones acelerados emitidos por una fuente de tungsteno o hexaboruro de lantano. La intensidad de los electrones dispersados o retrodispersados por la superficie se usa para generar una imagen de alta resolución; el haz de electrones se mueve a lo largo y ancho sobre la región de la superficie de interés, lo que se conoce como barrido de la superficie; de esta forma, el rastreo programado de electrones genera la imagen de la superficie [44, 45]. Esta técnica también es muy útil para estudiar no solo la morfología de sus nanomateriales, sino también la dispersión de las partículas en la matriz superficial [46].

El análisis micro elemental EDS utiliza espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) que analiza los rayos X generados por la interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido con material sometido a análisis para la identificación y cuantificación de rayos X característicos de elementos desde el Berilio hasta el Americio [51]. Los materiales se componen de elementos constituyentes y cada uno de ellos emite características de rayos X de energía por irradiación de haz de electrones. La intensidad de los rayos X específicos es directamente proporcional a la concentración del elemento explícito en la partícula. Esta técnica es ampliamente utilizada por los investigadores para apoyar el SEM y otras técnicas para la confirmación de sus elementos en materiales sintetizados [46].

Para el procesamiento del análisis EDS, se emplea un detector fabricado con silicio y litio en estado sólido que capta los rayos x para luego ser enviados a un amplificador de señal y convertidores de señal que envían la información a un analizador o sistema de cómputo que presenta la información como espectros intensidad (conteos por segundo – cps) contra energía de emisión (keV) [41].

1.6.4 Conductividad Eléctrica

La conductividad electrónica en polímeros semiconductores es compleja y depende de su preparación y dopado. Es debida a la facilidad de saltos electrónicos entre las cadenas poliméricas, dichos saltos electrónicos suceden por efecto de agentes dopantes, que modifican la cantidad de electrones entre las bandas (banda de valencia-banda prohibida-banda de conducción) [43, 47].



Al dopar el poliacetileno con vapor de yodo, Shirakawa y sus colaboradores lograron por vez primera aumentar la conductividad del poliacetileno en mil millones de veces [53]. A partir de este descubrimiento, se ha podido emplear el dopaje en diversos polímeros orgánicos, como las polianilinas, el polipirrol, el politiofeno, etc., logrando nuevamente un aumento considerable de la conductividad [54].

La conductividad eléctrica es el movimiento de cargas eléctricas en un material cuando se aplica un campo eléctrico [54], experimentalmente, la conductividad eléctrica de un sólido puede ser calculada a partir de la ecuación (1.1) [2-4]:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (1.1)$$

Donde:

σ = conductividad eléctrica, $1/(\Omega \cdot \text{cm})$ o S/cm

l = longitud del material, cm

R = resistencia eléctrica, Ω

S = área de la sección transversal del material, cm^2

En el caso de materiales particulados, para evaluar su conductividad eléctrica es necesario confinar al conjunto de partículas en un recipiente de dimensiones conocidas donde se tenga gran contacto entre partículas. Se puede recurrir a compactar el material para incrementar ese contacto [14].



1.6.5 Energía de activación

El movimiento de cargas puede ser estimulado térmicamente aumentando la energía interna del material. Por lo tanto, la energía mínima necesaria para llevar a cabo la movilidad electrónica puede denominarse energía de activación. Si dos electrones de las capas exteriores están en equilibrio, para que puedan desplazarse deben incrementar su energía hasta un estado mínimo de movilidad. La ecuación 1.2 define este concepto [26]. Donde: R es la constante de los gases ideales ($8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$E_g = RT^2 \quad (1.2)$$

Esta ecuación puede tener correlación con la conductividad eléctrica, donde la movilidad y excitación de los electrones desde los estados de mínima energía hacia los más energéticos de activación siguen un comportamiento exponencial relacionado a un factor de frecuencia (A), como se observa en la ecuación 8 [24, 47].

$$\sigma = Ae^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (1.3)$$

Para facilitar el cálculo de la energía de activación se puede linealizar la ecuación 1.3 como se muestra en la ecuación 1.4 [2, 4].

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_g}{kT} \quad (1.4)$$

El modelo de Arrhenius sugiere que la conductividad eléctrica depende de la producción de portadores de carga por la activación térmica [43, 51].

2. METODOLOGÍA

En este apartado se presentan las condiciones para realizar la síntesis de las películas PPy/I por plasma-polimerización. Posteriormente, el procedimiento para la caracterización de las películas, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y análisis elemental de superficie (MEB), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), espectroscopía UV-vis, el cálculo de la conductividad eléctrica, así como la energía de activación de las películas de PPy/I y la medición del espesor de las películas.

2.1 Reactor

Para la síntesis por plasma de las películas de PPy/I se utilizó un reactor cilíndrico constituido de una cámara cilíndrica de tubo pyrex transparente, las dimensiones de la cámara de 18 cm de largo y 8 cm de diámetro, se instalaron dos electrodos de acero inoxidable de forma circular de 6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor; como se muestra en la figura 2.1. Los electrodos previamente a su utilización fueron pulidos hasta acabado espejo. Un medidor de presión Pirani Thermovac y el sistema de vacío que consta de una bomba Alcatel Pascal 2015.

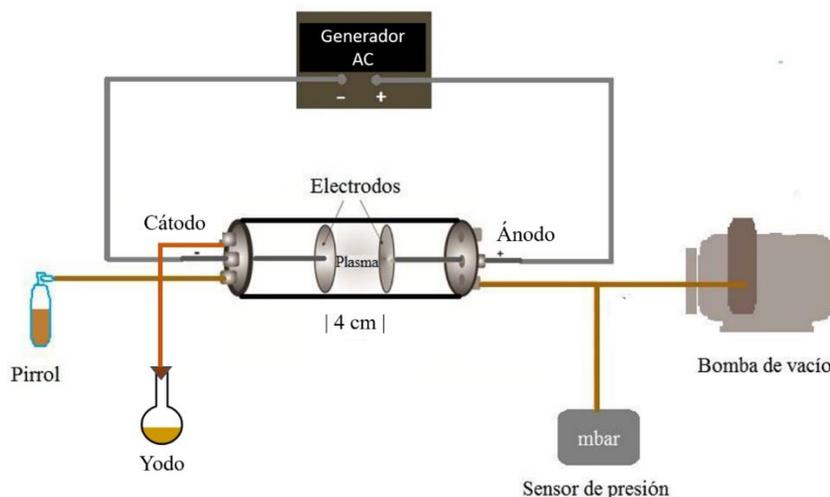


Figura 2.1. Reactor de plasma para la síntesis de PPy y PPy/I (modificado de [40]).

2.2 Condiciones de la síntesis de películas por plasma polimerización

Para la síntesis de PPy se utilizó pirrol (C_4H_5N) marca Aldrich (pureza 96%), como agente dopante se utilizó yodo ACS (I_2) liofilizado en forma de esferas marca Fermount (99.9 %). El pirrol se colocó en un recipiente hermético con volumen de 20 ml; el yodo se colocó en un recipiente hermético con aproximadamente 1 g, los flujos de entrada de ambos reactivos se monitorearon con dos flujómetros marca Omega.

El plasma para la síntesis de las películas de PPy se generó con descargas a frecuencias variables, con un voltaje de salida de 1.4 kV, 72 Pa de presión, y tiempo de reacción de 180 min. Las descargas eléctricas se iniciaron con el aire residual que había en el reactor (figura 2.2) y la potencia varió de 45 y 147 Watts.



Figura 2.2. Reacción de plasma polimerización.

Transcurrida la síntesis y el dopaje simultáneos, para el apagado del sistema se disminuyó el voltaje de la fuente hasta cero, posteriormente se desmonta el sistema para retirar las películas depositadas en los electrodos. El procedimiento de desprendimiento de las películas se realiza

embebiendo la película con agua desionizada, para posteriormente someter las películas a un secado por 10 minutos utilizando una lámpara infrarroja BR40.

2.3 Caracterización de la película de polipirrol

A continuación se describen las técnicas y equipos utilizados para los análisis cualitativos, como FTIR y morfología; así como los análisis cuantitativos, como tamaño de partícula, energía de activación, absorbancia, conductividad, de las películas de PPy y PPy/I obtenidas en la investigación.

2.3.1 Caracterización de la estructura (FTIR)

La estructura de los polímeros se analizó utilizando el método de reflectancia total atenuada en un espectrofotómetro FT-IR Varian 640-R (figura 2.7) usando 100 barridos en el intervalo de absorción de $4000-500\text{ cm}^{-1}$. Se caracterizaron partes pequeñas de las películas de PPy y PPy/I del tamaño similar al prisma del equipo. Esta técnica se emplea para identificar las frecuencias de las bandas de absorción de los grupos funcionales en la estructura química de los materiales obtenidos.



Figura 2.3 Espectrofotómetro FT-IR Varian modelo 640-IR.

2.3.2 Caracterización de la morfología (MEB)

El análisis morfológico de las películas de PPy/I se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6610 LV (figura 2.4) con voltaje de aceleración 0 a 20 kV y ampliificaciones entre 1000 y 10000X. Las muestras en pequeños pedazos de película, se fijaron sobre una cinta de carbono, y con este mismo equipo se realizó el análisis EDS. La superficie es considerada como la capa límite entre un sólido y sus alrededores, y comprende no sólo la capa superior de átomos o moléculas de un sólido, sino también la capa de transición con una composición no uniforme y que varía continuamente desde la capa más externa hasta alcanzar el resto del volumen del sólido.



Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6610 LV.

2.3.3 Estudio eléctrico y de absorción electromagnética (UV-Vis)

Se analizó el potencial de absorción de los polímeros con un espectrómetro Thermo Scientific modelo Evolution Ray UV/Vis (figura 2.5), en el intervalo de 190-1000 nm. Se realizó pulverizado de cada una de las películas sintetizadas, posteriormente se diluyeron en dimetil sulfoxido y se homogenizaron en baño ultrasonico durante cinco minutos, inmediatamente antes de cada análisis de UV-Vis [27]. Los espectros de absorción que se obtienen en el intervalo UV-vis están relacionados con las transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos de los átomos; generalmente por la excitación de los electrones de enlace.

Por eso, la longitud de onda de los picos de absorción se relaciona con los tipos de enlaces existentes en la especie que se estudia.



Figura 2.5. Espectrómetro Evolution Ray UV/Vis.

Las energías de activación del proceso de absorción (Ea) en las diferentes regiones de longitud de onda se calcularon con la ecuación linealizada de Arrhenius

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{Ea}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

Basada en el modelo diferencial de la ecuación

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Ea}{k} \left(\frac{A}{T^2} \right) \quad (2.2)$$

Que relaciona el cambio de la absorbancia (A) en función de la temperatura electrónica o energía absorbida por los electrones (T) y la constante de Boltzmann k de esta forma se relaciona el valor de la pendiente con el de Ea en cada curva e intervalo de absorción.

2.3.4 Conductividad eléctrica y energía de activación

Para calcular la conductividad eléctrica se midió la resistencia eléctrica mediante un dispositivo de dos placas paralelas de nylon unidas a dos electrodos de cobre entre los cuales se colocó un fragmento de cada uno de los materiales sintetizados, que cubran el área

de los electrodos (1 cm^2), el diagrama del dispositivo se observa en la Figura 2.6. El material se calentó con una resistencia eléctrica de 20° a 110°C , el cambio de temperatura y la resistencia eléctrica se registraron con un multímetro y sensor de temperatura STEREN® MUL-270. Los datos de temperatura, resistencia eléctrica y espesor del material se utilizaron para calcular la conductividad eléctrica, mediante la ecuación linealizada (ecuación 1.3), en la cual la conductividad eléctrica (σ), es igual al Factor de frecuencia (A) por la relación de energía de activación (Ea) sobre el recíproco de la temperatura ($1/T$) que multiplica a la constante de Boltzmann (k).

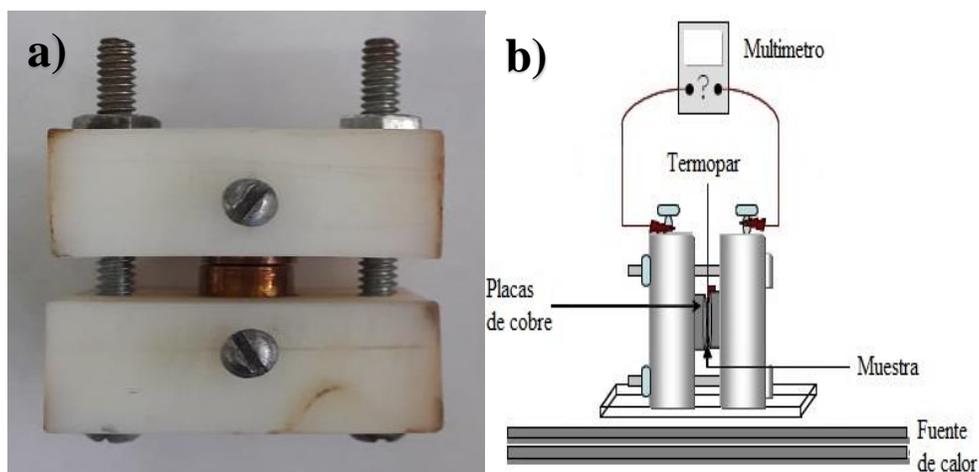


Figura 2.6 a) Dispositivo de placas paralelas para medir la resistencia eléctrica, b) sistema de medición [27].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de las películas delgadas de polipirrol dopadas por yodo obtenidas mediante plasma luminiscente. Se realizó la caracterización de morfología y análisis superficial EDS mediante MEB, absorción atómica con análisis de UV-Visible, análisis de estructura química mediante FTIR y conductividad eléctrica mediante dispositivo de placas paralelas.

3.1 Compuestos de PPy/I

Al concluir la síntesis de los polímeros, las películas se depositan tanto en el cátodo, como en el ánodo; se obtuvieron como una capa que presentó color negro/café/azul oscuro con una apariencia lisa con algunos ligeros grumos dispersos por la superficie como se muestra en la figura 3.1a. Una vez que la película se secó y se desprendió de forma cuidadosa se procedió a la caracterización (figura 3.1b). Se obtuvieron películas a diferentes potencias: 45W, 58W, 80W, 105W, 125W y 147W.

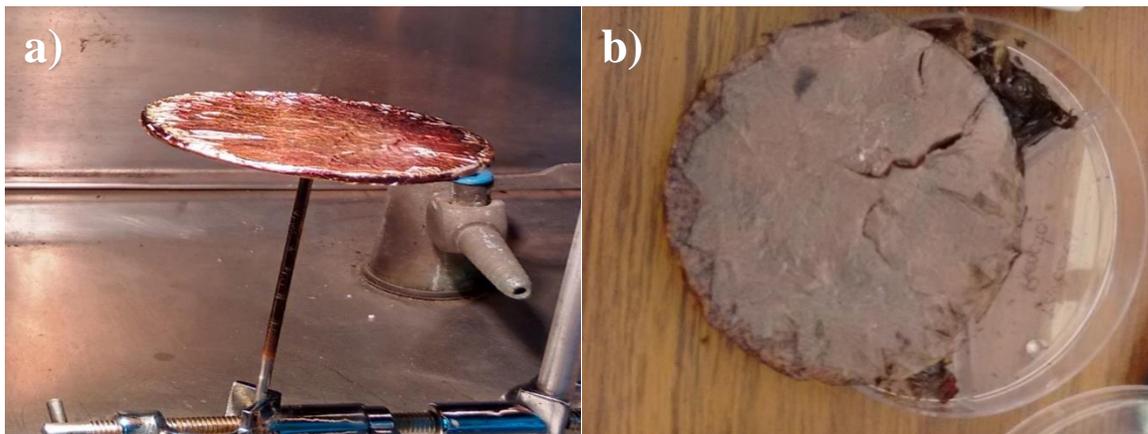


Figura 3.1. Película PPy/I 147W a) película en el electrodo, b) película lista para caracterizar.

3.2 Análisis estructural

La figura 3.2 muestra los espectros de infrarrojo normalizados de las películas de PPy y PPy/I en la región de 4000 a 500 cm^{-1} sintetizadas por plasma. El análisis muestra una banda ancha entre 3640 y 2990 cm^{-1} que corresponde a la superposición de los enlaces =C-H y N-H del pirrol [3, 14, 19], claramente se nota que dicha banda es casi imperceptible en las películas sintetizadas a valores de potencias más bajas 45W y 58W, lo que sugiere deshidrogenación parcial de los anillos de pirrol que origina aminas terciarias, si en la posición dejada por el hidrógeno se une otro anillo de pirrol. Este tipo de enlaces son el indicio de entrecruzamiento del polímero [2, 13, 34]; las películas obtenidas a partir de 80W denotan esta banda más pronunciada conforme aumenta el valor de la potencia de síntesis. Esta vibración denota la unión de anillos de pirrol a través de enlace =C-C- en una polimerización lineal.

La absorción centrada en 2372 cm^{-1} aparece en todas las películas sintetizadas, la cual corresponde a la banda característica de los enlaces dobles o triples consecutivos de =C=, C=C y C=N [13, 14, 38]. La absorción en 1672 cm^{-1} correspondiente a enlaces dobles C=C, C=O y C=N estos enlaces químicos pueden asociarse a la formación de enlaces conjugados por efecto del incremento de la potencia y el efecto del dopado del material con yodo. Todos estos enlaces múltiples son indicio de deshidrogenación y oxidación de los polímeros [7, 14, 34].

La absorción en 1412 cm^{-1} correspondiente al enlace C-N que se observa en las películas sintetizadas a 45W y 58W, se asocia a la sustitución de hidrógenos en los anillos de pirrol, que sugieren que los anillos de pirrol se deshidrogenan en cualquiera de sus cuatro carbonos y se unen en cualquiera de estas posiciones con otro anillo de pirrol en cualquiera de sus posiciones, dando lugar a un acomodo entrecruzado durante la polimerización. Así mismo, conforme aumenta la potencia de síntesis se incrementa la absorción centrada en 1195 cm^{-1} correspondiente al enlace C-C cuaternario, que sugiere un arreglo lineal durante la polimerización [2, 13, 27, 52].

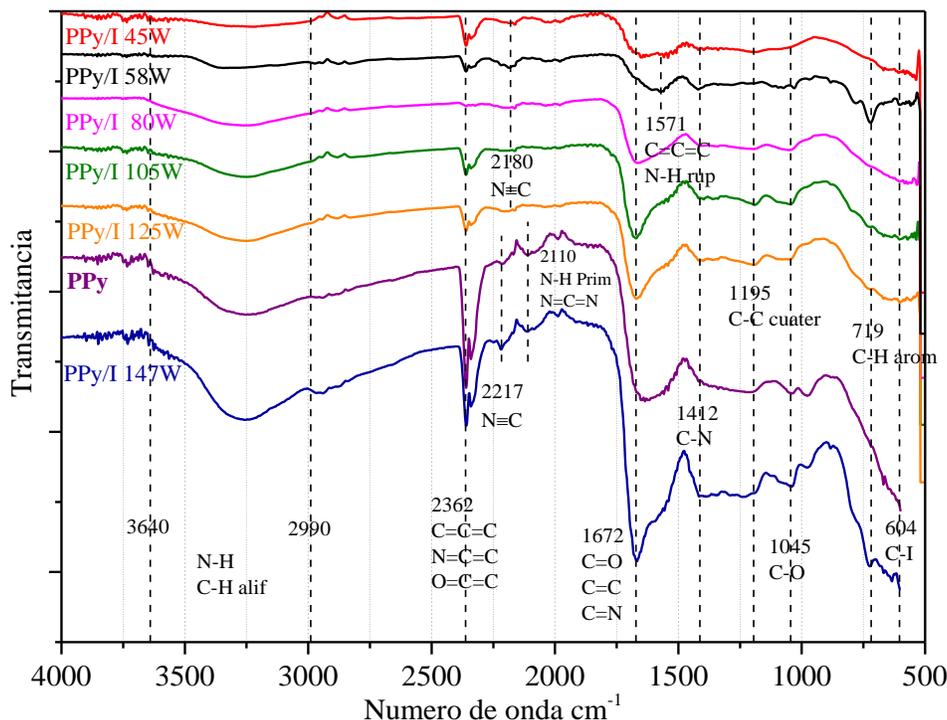


Figura 3.2. Espectros de IR de las películas de PPy y PPy/I.

En los polímeros dopados con yodo, el enlace C-I se encuentra centrado en 604 cm^{-1} , a excepción de PPy/I 45W, porque la energía del plasma es menor y así mismo, el nivel de dopado sea menor a todos los demás polímeros debido al efecto de la baja potencia durante la síntesis [7, 12, 34]; este pico sugiere la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de yodo, esta banda muestra cambios estructurales en el polipirrol por influencia del dopaje con yodo [4, 43, 52].

La película de PPy sin dopar fue sintetizada a 147W, presenta vibraciones muy similares a la película dopada PPy/I 147W, con la excepción en el enlace C-I en 604 cm^{-1} , y en la vibración en 719 cm^{-1} por el enlace C-H aromático, que confirma la sustitución de átomos de hidrogeno por átomos de yodo dentro de las cadenas del polímero por efecto del dopante [4, 9].

3.3 Morfología

La figura 3.3 se muestra las características morfológicas de PPy sintetizado a 147 W la cual se observa una superficie no homogénea, libre de orificios, presenta partes lisas con evidencia de estrías y algunas aglomeraciones de partículas [13, 35]. Principalmente se observa la presencia de dos tipos de partículas: las primeras corresponden a partículas cuasi esféricas ligeramente rugosas [30]. El otro grupo de partículas corresponde a aglomerados de forma irregular similares a coliflores en crecimiento tridimensional [14].

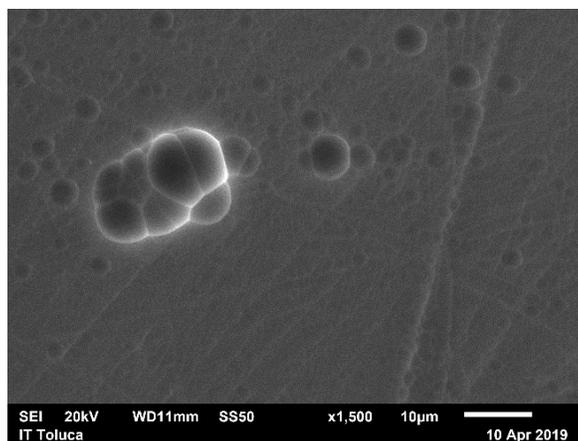


Figura 3.3. Micrografía de PPy sintetizada a 147W.

La figura 3.4 muestra el histograma correspondiente al diámetro de partícula de la película PPy 147W sin dopar (Figura 3.3), en la cual se grafican las frecuencias en función del diámetro medio (ϕ) de las partículas. La distribución del diámetro se encuentra en el intervalo de 1 a 11 μm con un promedio de 2.62 μm , se confirma que no existe uniformidad de tamaño de las partículas [44]. El tamaño de partícula se concentra en la zona de valores de diámetro menores entre 1 y 3 μm , lo que indica que no hay tendencia de aglomeración entre las partículas para formar arreglos tridimensionales [40].

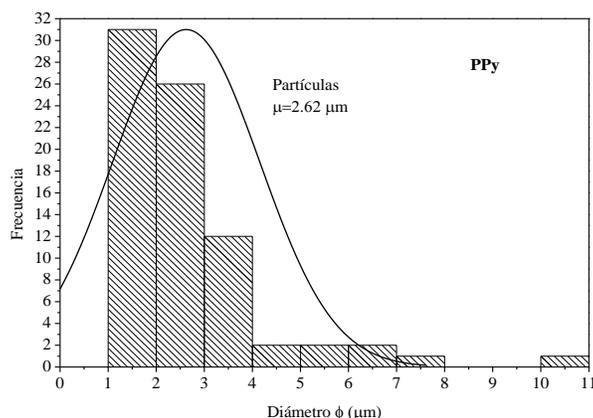


Figura 3.4. Histograma de distribución de frecuencias y diámetro promedio de las partículas de la película de PPy.

Por otro lado, la morfología de las superficies de las películas dopadas con yodo PPy/I se muestran en las figuras 3.5 a-f sintetizadas por plasma de 45 y hasta 147 W de potencia. Se observa en la figura 3.5a que al valor de potencia de síntesis más baja se forma una película con superficie lisa, con la presencia de estrías similares a pequeños hilos, que demuestran la formación de un polímero homogéneo, sin la presencia de cristales ni partículas geométricas en la superficie de la película [2, 4, 13]. Esta característica del material puede ser atribuible a que los iones de I^- generados durante la descarga luminiscente de plasma penetraron en las películas liberando fuerzas electrostáticas que redujeron las protuberancias en el polímero [4, 42].

Al aumentar la potencia en la síntesis se observa mayor aglomeración de partículas en la superficie de las películas sólidas como lo mencionan Paosawatyanong y Gómez en sus respectivos trabajos de investigación [7, 13, 34] Las figuras 3.5b-f muestran películas con superficies irregulares libres de agujeros, con presencia de gránulos depositados uniformemente, formando protuberancias semi esféricas y esféricas, debido también al efecto del dopaje de los polímeros con los iones de I^- [2-4, 12, 19].

La aglomeración de las partículas genera superficies rugosas y ásperas, lo que es muy importante para mejorar la absorción electromagnética, ya que la luz incide en las



protuberancias o en las partículas de la superficie, y puede reflejarse varias veces en diferentes direcciones con una gran posibilidad de ser absorbida [4, 42]. El dopaje de los polímeros genera cambios morfológicos en comparación con el PPy sin dopar, debido a que las películas son densas y sin agujeros de aguja, lo que facilita la transferencia de cargas en el material. [13, 21].

En la figura 3.6 se muestran los histogramas correspondientes al diámetro de partícula de PPy/I (figura 3.5). La distribución del diámetro de la figura 3.5a a 58 W se encuentra en el intervalo de 0 a 5 μm , un diámetro promedio de 1.27 μm . La figura 3.6 b) corresponde a 80W con una distribución del diámetro de las partículas entre 0 y 11 μm , con un diámetro promedio de 1.47 μm . Para la síntesis de 105W (figura 3.6c), el diámetro promedio de partícula aumentó a 1.91 μm , con distribución de diámetro 0 a 6 μm . Los diámetros promedios de las partículas muestran un aumento significativo en las síntesis a 125W y 147W con 3.60 μm y 4.50 μm , respectivamente (figuras 3.6e y 3.6f); debido a que existe más dispersión en la distribución del diámetro entre 0 y 11 μm en PPy/I 125W y entre 0 y 18 μm en PPy/I 147W.

Los diámetros promedios de partícula en función de la potencia de síntesis se pueden ver en la figura 3.7, donde se muestra que el diámetro de partículas en las películas dopadas con yodo aumenta con el incremento de la potencia medida, coincidiendo con lo obtenido por Paosawatyanong y colaboradores [13]. Se observan valores muy similares en las películas sintetizadas a 58W, 80W y 105W, con diámetros promedios de 1.27, 1.47 y 1.91 μm , respectivamente. Mientras que en las películas dopadas obtenidas a 125W y 147W existe un aumento significativo en el valor promedio de diámetro de las partículas del polímero de 3.6 y 4.5 μm , respectivamente. La variación en el tamaño de partícula también aumenta conforme se incrementa la potencia en películas PPy/I.

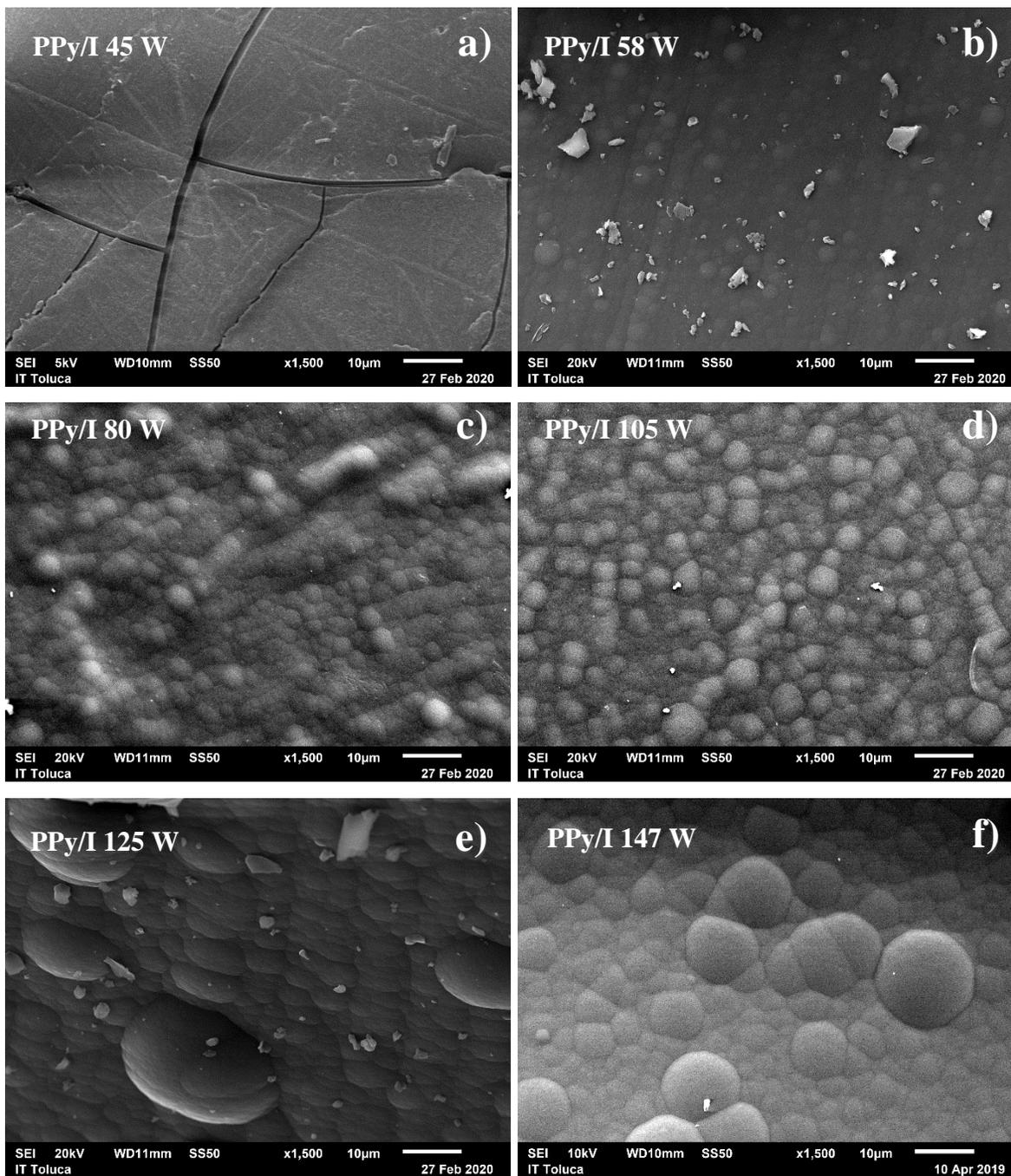


Figura 3.5. Micrografías de PPy/I sintetizadas a a)45W, b)58W, c)80W, d)105, e)125W y f)147W.

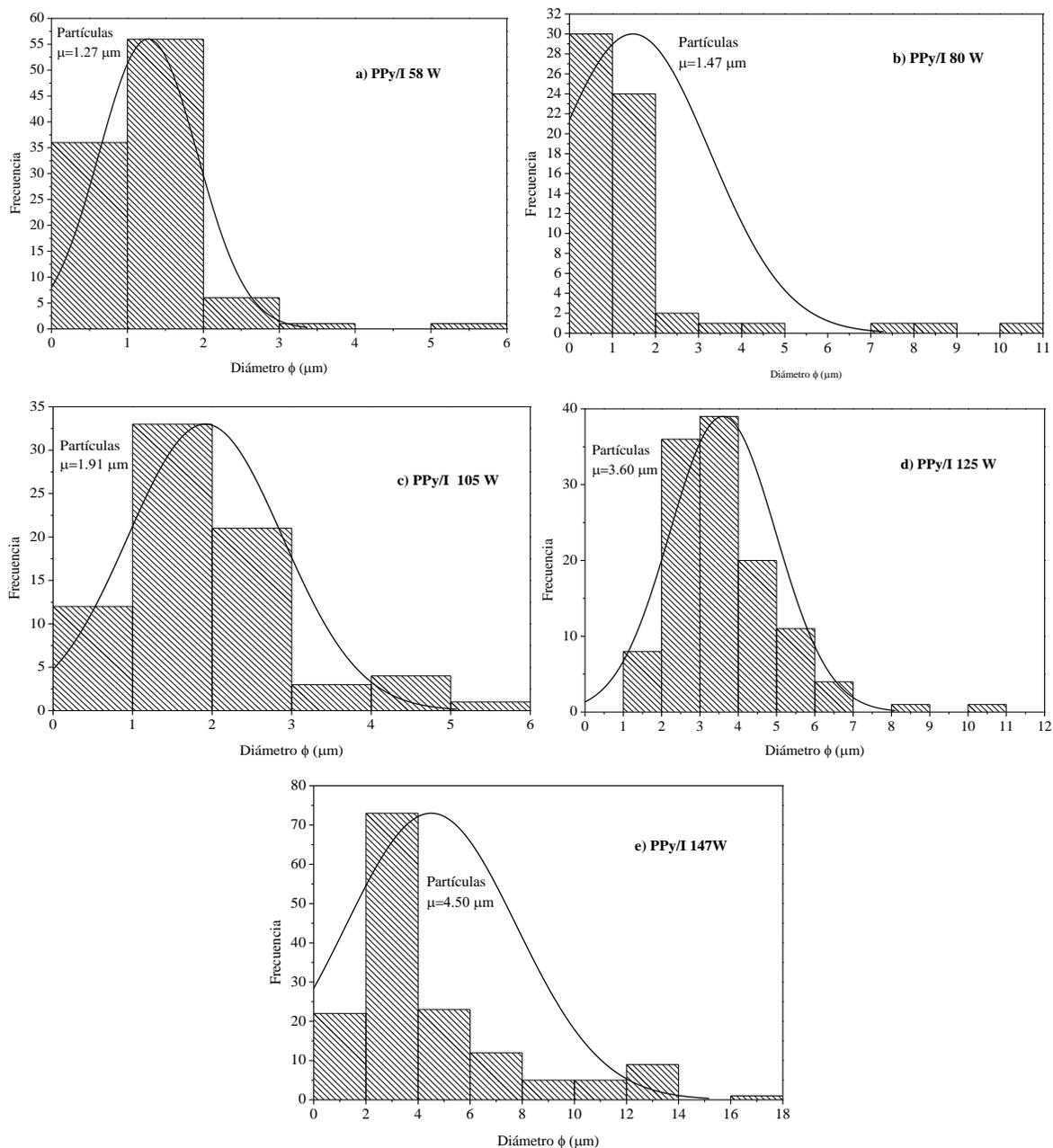


Figura 3.6. Histograma de distribución de frecuencia y diámetro promedio de partículas aglomeradas de las películas de PPy/I a) 58W, b) 80W, c) 105W, d) 125W y-e) 147W.

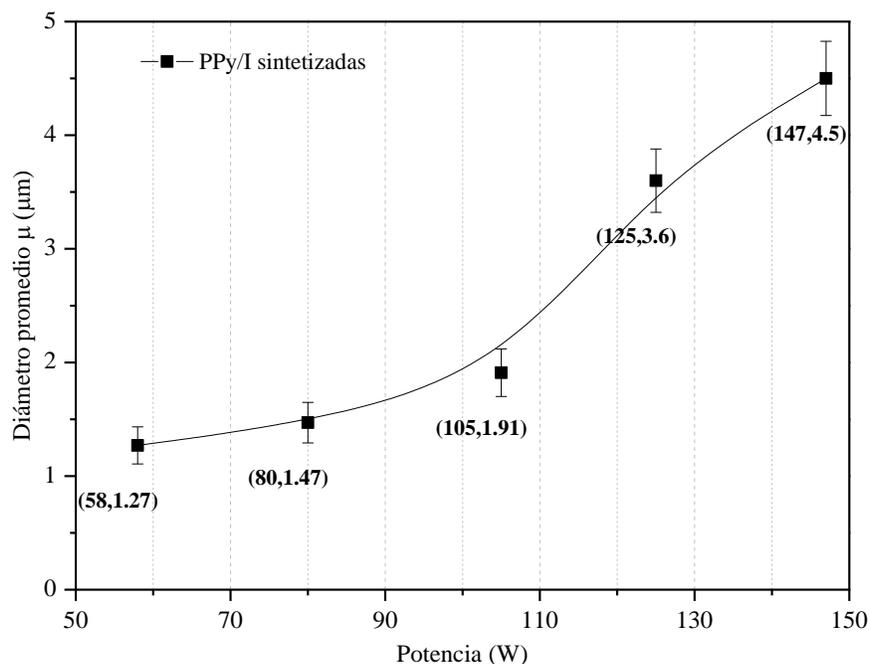


Figura 3.7. Diámetro promedio de partícula como función de la potencia de síntesis de las películas PPy/I.

3.4 Análisis Elemental Superficial EDS

El análisis elemental EDS de las superficies de la muestra se obtuvo de los espectros de rayos X generados por el bombardeo de electrones en zonas puntuales de las micrográficas del microscopio electrónico de barrido MEB a 4500X con electrones retrodispersados. En la figura 3.8 se muestra el difractograma de la película PPy sin dopar, se observa la presencia de los elementos esperados carbono y nitrógeno por la estructura química del pirrol precursor ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), adicionalmente se identifica la presencia de oxígeno, indicando la oxidación del material por el efecto del plasma [5, 26, 35]. Los porcentajes atómicos de cada elemento presente en PPy 147W se presentan en la tabla 3.1. Así como las relaciones atómicas C/N y C/O calculadas con el análisis elemental. Por estequiometría en el pirrol se tiene una relación C/N de 4:1, que idealmente debería presentarse en el PPy si la polimerización se llevara a cabo sin fragmentación del anillo de pirrol. Las relaciones C/N y C/O en PPy 147W son de

6.5 y 3, respectivamente; claramente muestran la oxidación del material por efecto del plasma y la disminución de nitrógeno por la incorporación de oxígeno en las cadenas del polímero sintetizado [14, 22, 37].

Es notable que algunos anillos de pirrol se fragmentan en diferentes conjuntos de átomos por el constante impacto de las partículas, y que algunos fragmentos sean extraídos del reactor por el sistema de vacío o unidos en otras posiciones en las cadenas del polímero [4, 34, 35].

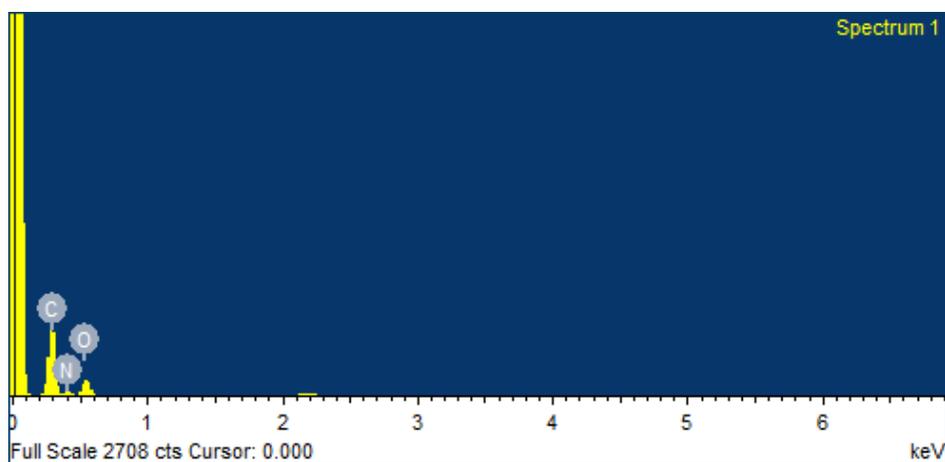


Figura 3.8. Difractograma de la película PPy.

Tabla 3.1. Contenido elemental en porcentaje y relaciones atómicas C/N C/O de PPy.

% Atómico	PPy
Elemento	
C	67.03
N	10.25
O	22.71
C/N	6.5
C/O	3.0



Los difractogramas de las películas dopadas con yodo PPy/I sintetizadas a diferentes potencias se muestra en la figura 3.9, se observa un comportamiento muy similar en las películas, a excepción de PPy/I 45W donde no se detecta la presencia de yodo en la superficie del polímero, lo cual puede asumirse a un bajo efecto del dopaje del polímero durante la síntesis, por la baja potencia de síntesis [22, 45], lo que corrobora lo obtenido en el análisis estructural FTIR. En las películas en las que si se aprecia la presencia de yodo no hay diferencias significativas en el tamaño de picos entre cada uno de los difractogramas.

El porcentaje atómico de C, N, O y I y las relaciones atómicas C/N y C/O de cada una de las películas PPy/I se presentan en la tabla 3.2. Se observa que el porcentaje de yodo es muy bajo, entre 0.03 y 0.19 % en comparación a lo obtenido por Villanueva en películas dopadas con yodo en su trabajo de investigación [4] lo cual puede ser indicativo de la acción de la corriente alterna utilizada para la generación del plasma [7, 12, 13, 19]. La relación C/N varía en los materiales entre 3.3 y 5.8, lo que sugiere formaciones de enlaces diferentes entre cada una de las películas como ya se había reflejado en el análisis estructural mediante FTIR. Por su parte la relación C/O se encuentra entre 2.5 y 13, siendo la película PPy/I 125W, cuya morfología presenta alta homogeneidad y presencia de partículas en arreglo tipo 3D; por el contrario, la película con mayor nivel de oxidación es PPy/I 147 W cuya morfología es la de mayor variación en el tamaño de partícula.

La oxidación y los fragmentos de monómeros en los polímeros son importantes porque influyen cambios en la conductividad eléctrica, la morfología y en la absorción atómica; debido a que modifican la secuencia de conjugación de enlaces en las cadenas poliméricas [2, 33, 53].

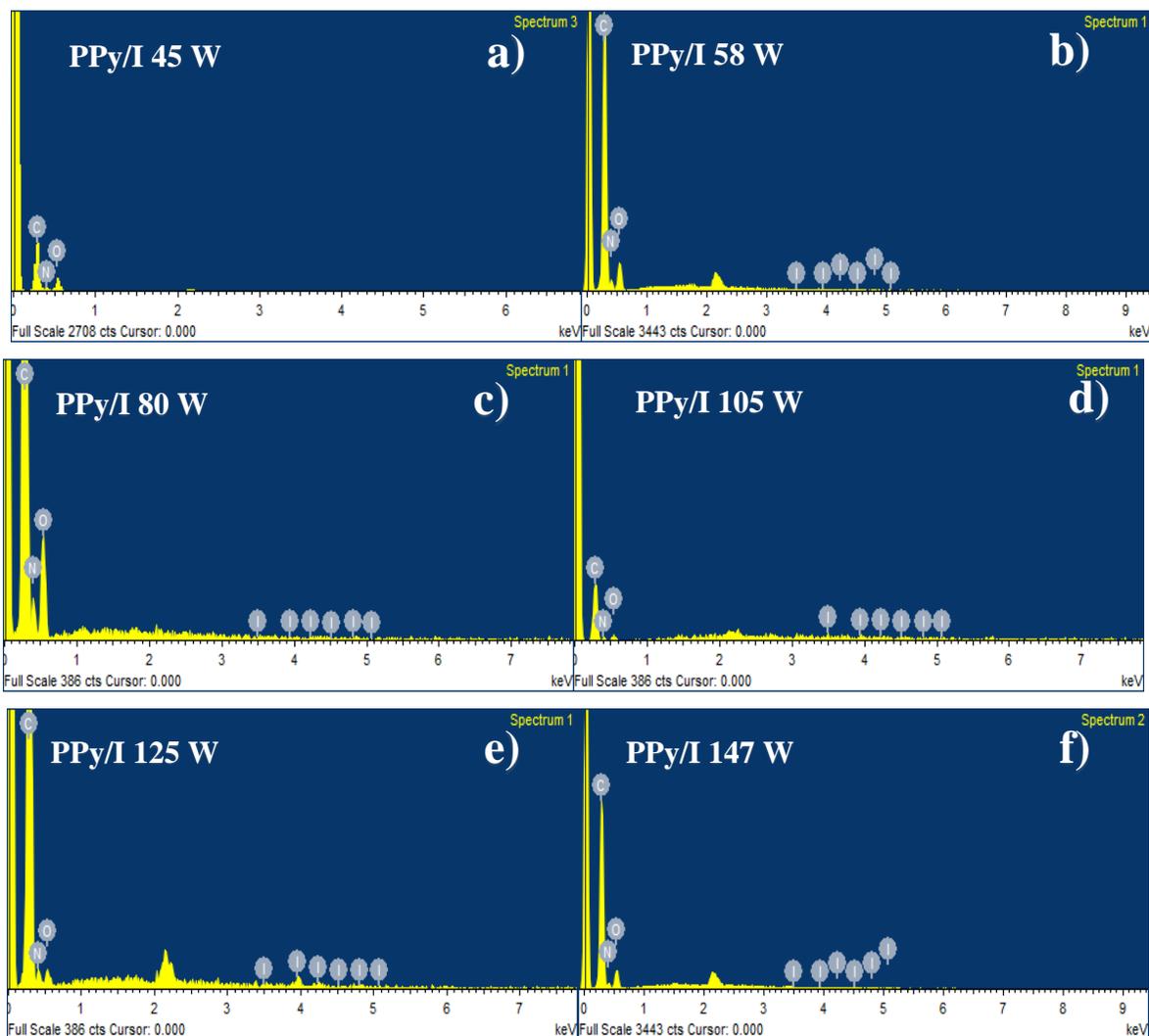


Figura 3.9 Difractogramas de las películas de PPy/I sintetizadas a) 45W, b) 58W, c) 80W, d) 105W, e) 125W y f) 147W.

Tabla 3.2 Contenido elemental en % y relaciones atómicas C/N C/O de las películas PPy/I.

% Atómico	PPy/I					
	45W	58W	80W	105W	125W	147W
C	66.1	71.75	69.73	65.65	79.88	60.83
N	14.22	18.76	21.43	16.85	13.79	15
O	19.67	9.46	8.81	16.8	6.16	23.98
I	-	0.03	0.04	0.7	0.16	0.19
C/N	4.6	3.8	3.3	3.9	5.8	4.1
C/O	3.4	7.6	7.9	3.9	13.0	2.5

3.5 Absorción electromagnética y energía de activación

La absorción electromagnética en las regiones UV-Vis de las películas PPy y PPy/I en el intervalo de 200 a 800 nm se presentan en la figura 3.10. Se muestra la evolución de la absorción ultravioleta en función de la longitud de onda de la película PPy 147W y las películas dopadas PPy/I 45, 58, 80, 125 y 147 W sintetizadas por plasma de descarga luminiscente, dichas absorciones están relacionadas con las transiciones π - π^* en el sistema conjugado de los anillos heterocíclicos [2, 16]. Se identificaron dos zonas representativas de absorción, la primera de los 200 a 240 nm y la segunda a partir de 265 a 800 nm, aproximadamente.

La película PPy 147W presentó sensibilidad electromagnética a partir de los 223 nm en la región ultravioleta (UV) con baja absorbancia, mientras que en 265 nm se observó un incremento muy notable, que se mantuvo constante hasta los 480 nm de la región visible; en esta zona es evidente la presencia de varios picos de absorción en 350, 420 y 450 nm aproximadamente, que son el indicio de la presencia de enlaces conjugados, polarones y bipolarones en el polímero por la síntesis a potencia de 147 W [7, 28, 42]. Se observó absorción electromagnética en PPy mayor a lo reportado por Villanueva y Hernández en sus trabajos de investigación [2, 4].

Por otro lado, las películas dopadas con yodo PPy/I muestran sensibilidad electromagnética mayormente en la región UV a partir de los 200 nm en la región UV con baja absorbancia, mientras que en 265 nm se observó un incremento muy notable en la absorbancia, exceptuando las películas sintetizadas a 45 y 58 W que presentan baja absorción y muy baja actividad en la zona visible como resultado del alto entrecruzamiento en las cadenas del polímero determinado en el análisis morfológico y estructural FTIR. Para el caso de las películas PPy/I sintetizadas a 80, 105, 125 y 147 W se observa absorción electromagnética mayor a la de PPy sin dopar sintetizada a 147 W. Sin embargo, la mayor absorción se encontró con PPy/I 147W.

Cuando hay rompimiento en los anillos heterocíclicos de PPy no se presentó una absorción UV definida como se muestra en las películas PPy/I obtenidas a 45 y 58 W; cuando el PPy es dopado con yodo y se sintetizó a mas de 80 W se tiene una mayor absorbancia, esto se debe a las dislocaciones originadas por el yodo en las nubes electrónicas de las cadenas que promueven la transferencia de cargas entre orbitales [7, 35, 54]. La sensibilidad electromagnética para el PPy y PPy/I se presentó mayoritariamente en la región visible, evidentemente mayor en los materiales dopados PPy/I. Sin embargo ambos materiales presentan picos pronunciados de absorbancia en la región ultravioleta (UV) como un producto de la absorción fotónica en el intervalo de longitud de onda de 265 a 350 nm, obteniendo características de absorción electromagnética en mayor intervalo de longitud de onda que la que tiene el PPy. Se puede asociar la presencia de polarones y bipolarones en los materiales, ya que se observa la presencia de varios máximos de absorción tanto en la región visible como en la zona UV; claramente en mayor presencia en la película PPy/I debido a un mayor número de portadores de carga generados por la presencia del yodo dopante en el polipirrol [5, 50, 55].

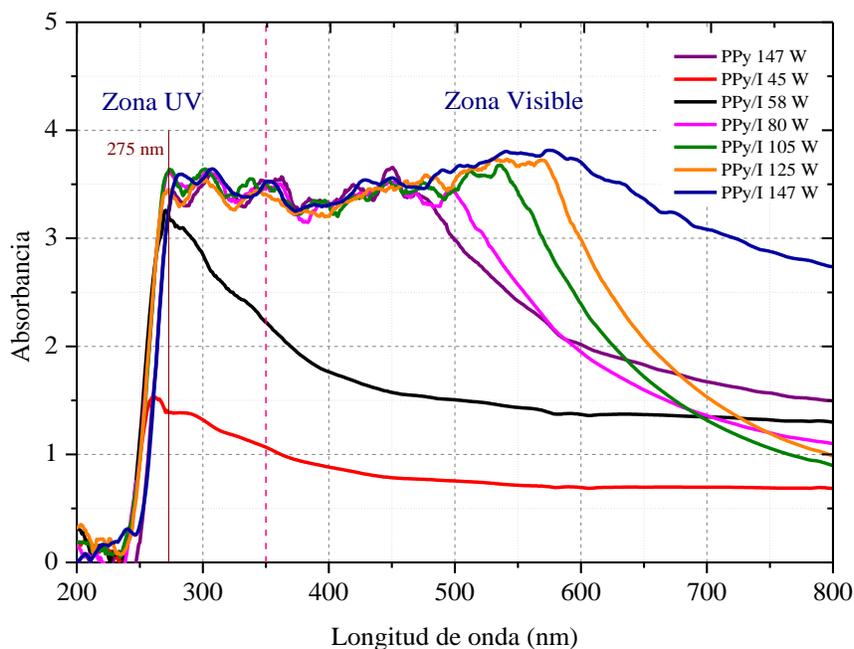


Figura 3.10. Absorción electromagnética en la región UV-Visible de PPy y PPy/I.

Los fenómenos de absorción electromagnética en la superficie están relacionados con la morfología de partículas o películas, por la dispersión de luz que se presenta en presencia de partículas, o en caso contrario la reflexión de energía en superficies menos rugosas como en las películas [2, 4, 42, 56]. En la figura 3.10 se muestran las regiones de cambio y la energía necesaria para la absorción electromagnética de PPy y PPy/I, teniendo en cuenta las características fisicoquímicas de la superficie, puede expresarse como una energía de activación (E_a), calculada con la ecuación combinada de Arrhenius, basada en el modelo diferencial de la ecuación (2.1).

La figura 3.11 muestra los mecanismos de absorción de los materiales sintetizados, en donde se observa que la película PPy 147W presentó tres mecanismos de absorción, mientras que las películas dopadas PPy/I 45W, 58W, 80W, 105W, 125W y 147W, tienen dos mecanismos de absorción en el intervalo entre 275 y 850 nm; los primeros intervalos de cada una de estas curvas tienen varios picos de absorción. PPy 147W presenta su primer mecanismo entre 275 y 450 nm con $E_a=0.05$ eV, otro entre 450 y 580 nm con $E_a=-5.09$ eV, y uno más entre 580 y 850 nm con $E_a=-1.59$ eV. La película dopada PPy/I 45W presentó su primer mecanismo de absorción entre 270 y 410 nm con $E_a=-4.55$ eV, el segundo entre 410 y 850 nm con $E_a=-0.35$ eV. Aproximadamente en el mismo intervalo, PPy/I 58W presenta sus dos mecanismos de absorción con $E_a=-5.58$ eV y -0.61 eV, respectivamente. PPy/I 80W presenta sus dos mecanismos de absorción con $E_a=0.07$ eV entre 275 y 500 nm y -4.09 eV entre 500 y 850 nm. PPy/I 105W presenta su primer mecanismo de absorción entre 275 y 535 nm con $E_a=0.07$ eV, el otro entre 535 y 850 nm y $E_a=-6$ eV. En el intervalo entre 275 y 573 nm PPy/I 125W y PPy/I 147W tienen sus dos mecanismos de absorción, con $E_a=0.45$ eV y -6.36 eV para la muestra dopada y sintetizada a 125 W; por último, para la película dopada obtenida a 147 W y $E_a=0.53$ eV y -1.62 eV.

Los valores positivos de E_a indican que la absorción electromagnética aumenta, por el contrario, los valores de E_a negativos indican que la absorción disminuye, lo que sugiere una sensibilidad específica de los polímeros en diferentes intervalos de longitud de onda [16, 28]. Los materiales con una absorción monotónica tienen una estructura electrónica relativamente

estable, como en el caso de PPy 147W, PPy/I 45 y PPy/I 58W. Pero si la absorción cambia bruscamente significa que el haz electromagnético incidente excitó segmentos electrónicos específicos del material que pueden saltar entre las configuraciones electrónicas como es el caso de las películas dopadas sintetizadas a 80, 105, 125 y 147 W [4, 26, 43].

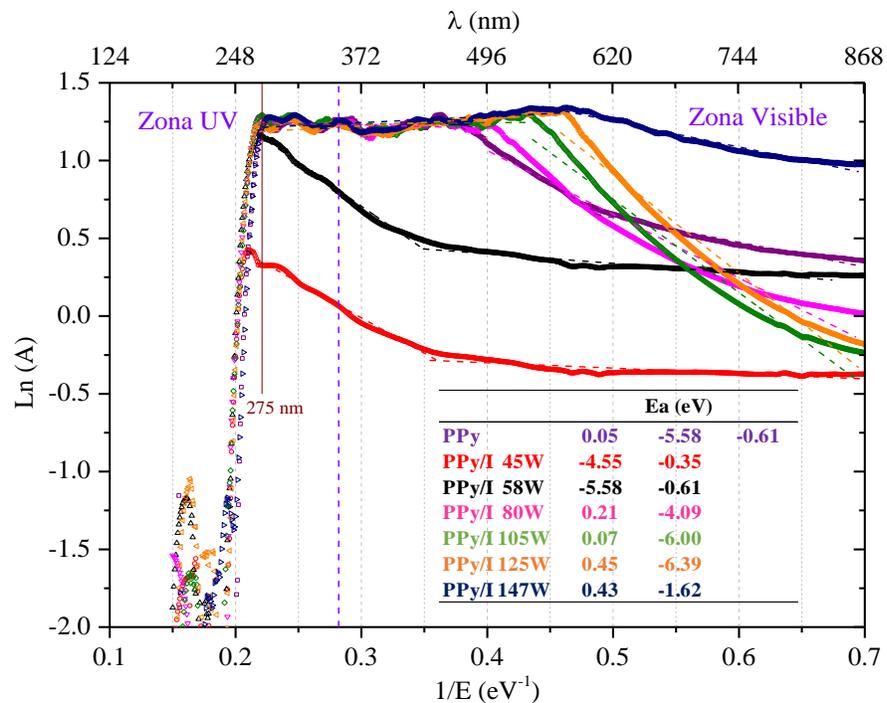


Figura 3.11. Gráfica de Arrhenius de la energía electromagnética Ln (A) como función de la temperatura electrónica, para el cálculo de la Ea de PPy y PPy/I.

Los gráficos obtenidos sugieren que las películas sintetizadas a valores más bajos de potencia tienen una configuración electrónica relativamente estable y que el aumento en la potencia de síntesis en combinación con el dopaje con yodo aumenta la sensibilidad a la radiación ultravioleta, produciendo aumentos y disminuciones repentinos de la absorción electromagnética [4, 42].

3.6 Conductividad eléctrica y energía de activación

En la figura 3.12 se presenta la conductividad eléctrica intrínseca de los polímeros de PPy sintetizados como función de la temperatura, durante la etapa de enfriamiento de 100 a 20 °C, una vez que ya se ha eliminado la humedad de los materiales en la etapa de calentamiento de 20 a 100 °C. Los valores están relacionados con el comportamiento típico de los semiconductores de aumentar su conductividad eléctrica cuando se incrementa la temperatura. La interacción de las partículas sobre las películas sólidas influye en la conductividad eléctrica, debido a que la resistencia eléctrica de contacto entre partículas sólidas reduce la transferencia de cargas en la superficie [43, 50].

La conductividad eléctrica de PPy 147W varió de 9×10^{-11} a 1.6×10^{-10} S/cm, incrementando con la temperatura, presentando un comportamiento típico de un semiconductor, a partir de valores de temperatura menores de 76 °C el material se comporta como un material aislante, con conductividad de 10^{-12} S/cm, en el intervalo de 20 a 75 °C.

Las películas dopadas con yodo PPy/I aumentan su conductividad de 5×10^{-9} a 5×10^{-8} S/cm dependiendo de la potencia a la que fueron sintetizadas, que es aproximadamente dos órdenes de magnitud más alto que los valores observados en la película sin dopar PPy 147W, este resultado sugiere que el dopaje con yodo mejora la conductividad eléctrica de las películas [3, 7, 57].

La conductividad eléctrica de PPy/I 45W se calculó en el rango de 5×10^{-9} a 9×10^{-9} S/cm, con ligero incremento a medida que se aumenta la temperatura; mientras que en el caso de PPy/I 58W se calculó su conductividad eléctrica en el rango de 5×10^{-9} a 1.5×10^{-8} S/cm, ambos materiales tienen un comportamiento de semiconductor en el intervalo de temperatura de 73 a 100 °C y comportamiento de aislante a temperaturas menores de 73°C. La conductividad eléctrica de las películas dopadas y sintetizadas a 105 y 125 W presentan un comportamiento muy similar entre ellas con valores calculados entre 5×10^{-9} y 1.65×10^{-8} S/cm, con

características conductores de semiconductor en el rango de temperatura de 65 a 100°C, se observa un aumento en el rango de temperatura en que los polímeros se comportan como semiconductores, con respecto a las muestras obtenidas a 45 y 58 W. La película PPy/I obtenida a 80 W tuvo conductividad eléctrica entre 5×10^{-9} a 3.5×10^{-8} S/cm, incrementando con la temperatura entre 73 y 100 °C. Por último, se observaron los valores más altos de conductividad electrónica en la película de PPy/I sintetizada a 147 W entre 10^{-8} y 5.6×10^{-8} S/cm. Estos resultados sugieren que la conductividad electrónica de los polímeros de pirrol aumenta en función de la potencia utilizada para la síntesis [7, 14, 26].

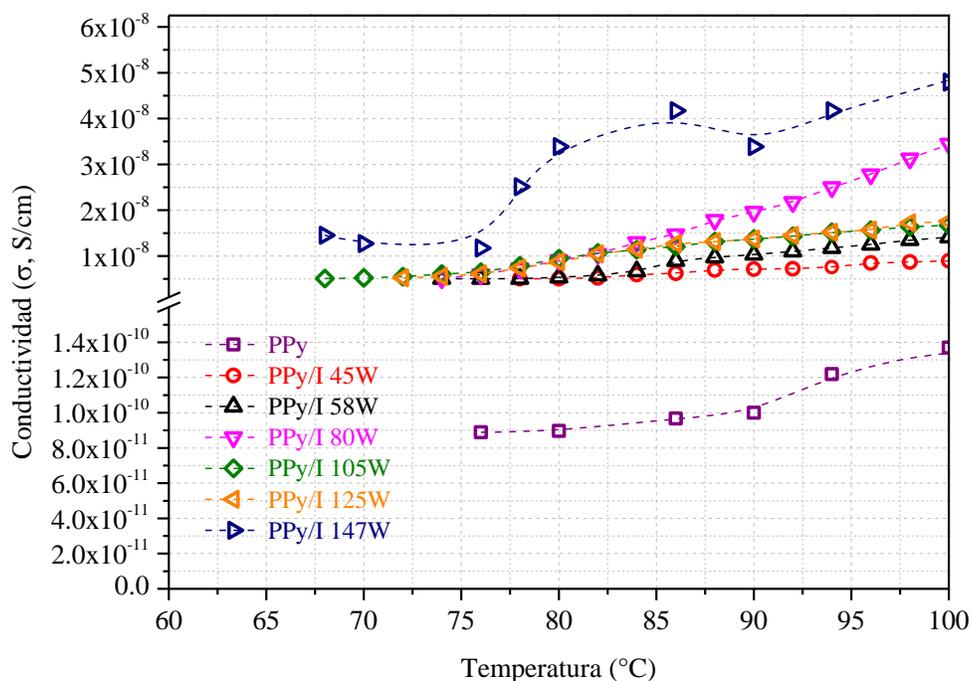


Figura 3.12. Gráfica de conductividad intrínseca de las películas de PPy y PPy/I

La energía de activación se calculó utilizando la ecuación de Arrhenius linealizada adaptada a la conductividad eléctrica σ en función de la temperatura. En la figura 3.13 se muestran las energías de activación para cada cambio de pendiente, valores negativos de E_a indican un mecanismo inverso para cargar la transferencia en todo el volumen que los valores de E_a positivo; es decir, si E_a es positivo sugiere un mecanismo de transferencia de cargas de un material semiconductor, mientras que E_a negativa sugiere mecanismos de materiales conductores [4, 42, 43].

La película sin dopar PPy 147W presenta dos mecanismos, antes y después de 97 °C, con su respectiva $E_a = -0.14$ y 0.21 eV. Las películas dopadas PPy/I sintetizadas a 45, 80, 105 y 125 tienen solamente un mecanismo con E_a positiva de 0.26, 0.71, 0.20 y 0.38 eV, respectivamente. PPy/I 58W tiene dos mecanismos antes y después de 85 °C, con $E_a = 0.31$ y 0.28 eV. Para el caso de PPy/I 147W se determinaron dos mecanismos, antes y después de 76 °C y $E_a = 0.20$ y 0.67 eV. Esto sugiere que el incremento de la conductividad eléctrica es mayor a medida que aumenta la temperatura, debido al aumento en la eficiencia de la transferencia de carga por la modificación del dopaje con yodo y la potencia de generación de plasma para la síntesis [2, 14, 34, 50]. Todos los valores de E_a positivos son menores a 1, lo que indica que en ciertos intervalos de temperatura son eficientes para el transporte de cargas como uso alternativo a un material semiconductor.

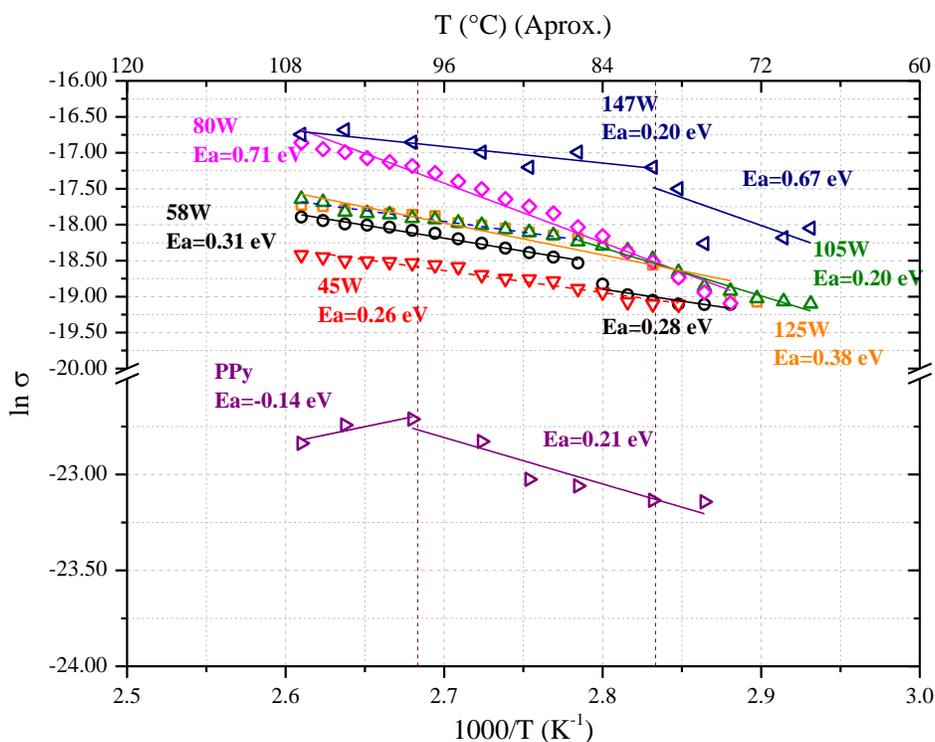


Figura 3.13. Gráfica de Arrhenius de las películas de Polipirrol en función de la Temperatura.

3.7 Comparación de energías de activación (E_a) en materiales fotosensibles

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de los polímeros reportados en este trabajo, se observa que los valores menores de E_a corresponden a los materiales sintetizados a 147 W (-0.14- 0.20), relacionados posiblemente con los procesos de absorción electromagnética de los polímeros ocasionados por las características morfológicas.

Tabla 3.3. Comparación de E_a (eV) por UV-Vis y por temperatura

Material	E_a (eV)	
	Absorción UV-Vis	Conductividad Eléctrica
PPy 147W	0.05 y -2.61	-0.14 y 0.21
PPy/I 45W	-1.30	0.26
PPy/I 58W	-1.50	0.28 y 0.31
PPy/I 80W	0.21	0.71
PPy/I 105W	0.07	0.20
PPy/I 125W	0.45	0.38
PPy/I 147W	0.53	0.20 y 0.67

Algunos compuestos fotosensibles usados para diversas aplicaciones fotoeléctricas o de fotoconducción y sus energías de activación se presentan en la Tabla 3.3. Los materiales reportados presentan energías de activación de entre 0.72 y 3.45 eV. Los valores más altos de E_a corresponden a matrices bicomponentes, principalmente cuando se incluye algún compuesto inorgánico. Los valores más bajos de E_a están relacionados con matrices más complejas, las cuales están enfocadas al uso de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de mayor sensibilidad. A diferencia de algunas matrices bicomponentes reportadas, las películas estudiadas en este trabajo tienen E_a en intervalos de entre 0.14 y 2.61 eV, con valores de hasta 1 eV menos en comparación con las matrices más complejas. Por su sensibilidad electromagnética en la región de UV-Vis, las películas de PPy/I pueden ser



dirigidas para aplicaciones optoelectricas como fotocolectores solares en dispositivos fotoelectronicos. Los compuestos TiOx-Th presentaron mayor sensibilidad y estabilidad de absorción en la región visible [26].

Tabla 3.3. Valores de energía de activación (Ea) del proceso de absorción electromagnética de compuestos fotosensibles relacionados con compuestos orgánicos.

Material	Ea (eV)	Aplicación
TiO₂ dopado con Co [24]	3.2-3.45	Fluorescencia
PPy-Pt [62]i	1.6	Dispositivos electrónicos
PPy-TiO₂ [63]	2.67-2.92	Material fotoconductor en la región visible
P3PUT poly(4-undecyl-2,20-bithiopheno) [64]	0.72	Dispositivos optoelectronicos
TiO₂/P3HT (dióxido de titanio/poli(3-hexyltiofeno) [65]	2.3-2.43	Material fotoconductor para celdas solares
3,5,6-tetrafluoruro-7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano [66]	0.9	Material semiconductor
TiOx-Py y TiOx-Th [26]	0.47-2.05	Aplicaciones optoelectricas
PPy/I obtenido	0.14-0.67	Aplicaciones optoelectricas Material semiconductor



4. CONCLUSIONES

En esta tesis se estudió el efecto de la potencia en la síntesis de películas de polipirrol dopadas *in situ* con yodo, las cuales se sintetizaron por plasma de corriente alterna generada a 45, 58, 80, 105, 125 y 147 W durante 180 minutos. El plasma se generó en condiciones de vacío a 72 Pa. Se obtuvieron películas PPy y PPy/I las cuales en su análisis morfológico por MEB presentaron aglomerados de partículas esféricas, poliméricas irregulares y otros de tipo coliflor o micelas sobre la superficie del polímero. Se pudo comprobar que existe mayor densidad de partículas y mayor homogeneidad de tamaños en el PPy/I obtenida a 80, 105 W y que PPy/147W presenta mayor variación en el tamaño de partícula.

La estructura de los compuestos mostró grandes diferencias con respecto a los valores de potencia utilizados durante la síntesis de cada material, ya que se encontraron enlaces múltiples en las películas obtenidas a partir de 80 W diferentes a los sintetizados a 45 y 58 W. La interacción de las partículas aceleradas en plasmas de mayor potencia puede facilitar la ruptura de los enlaces C-N y C-H, dando lugar a una polimerización con crecimiento tridimensional que origina la formación de partículas y películas. Todos los polímeros obtenidos presentaron grupos C-N, C=C, C=O y C-H en 3156, 2932, 2300 y 1680 cm^{-1} , respectivamente; a consecuencia de la deshidrogenación ocurrida durante la síntesis. Sin embargo, las muestras de PPy/I 80, 105 125 y 147 W presentaron evidencia de grupos N-H y C-I a 3480 y 635 cm^{-1} , respectivamente. La ausencia del enlace C-I en las muestras de PPy/45W y PPy/I 58W sugieren que la energía del plasma es insuficiente para obtener un buen nivel de dopaje en el material.

Los espectros EDS ponen de manifiesto una distribución heterogénea del nitrógeno y también muestran el efecto de la potencia sobre las características del material, demostrando que, a mayor potencia de síntesis, se obtiene mayor presencia de oxígeno y mayor nivel de dopaje, sugiriendo mayor oxidación a medida que aumenta la potencia del plasma. Las relaciones atómicas C-N y C-O sugieren arreglos estructurales variables entre cada polímero por efecto



de la potencia de síntesis. Los valores más altos de yodo se encontraron en las películas obtenidas a 147, 125 y 105 W. sin embargo en las muestras de 45 y 58 W muestran nula presencia de yodo en la superficie de las películas, lo que puede estar relacionado con un bajo nivel de dopaje en las películas PPy/I sintetizadas.

La absorción electromagnética UV-Vis presentó mayor afinidad con PPy/I 147 W; la mayor sensibilidad de respuesta de esta película fue entre 265 y 667 nm, así mismo fue la que presentó la energía de activación más baja en la zona visible. Las películas PPy 147 W y las películas dopadas sintetizadas a partir de 80 W presentan sensibilidad electromagnética muy similar, así como energía de activación en las zonas UV y visible. Los valores más altos de conductividad eléctrica de PPy/I fue alrededor de 5×10^{-8} S/cm, casi dos órdenes de magnitud mayor que la muestra sin dopar PPy. Las energías de activación se encontraron en valores correspondientes a semiconductores, lo que las posibilita para ser utilizadas en materiales fotoelectrónicos.



TRABAJOS FUTUROS

Es factible seguir con el estudio de la fotoconductividad y absorción electromagnética en las películas de PPy/I utilizando un haz de luz para excitar el material. Realizar la síntesis por plasma de corriente alterna a potencias mayores de 80 W con temperaturas por debajo de las ambientales o manejar diferentes agentes dopantes, como perclorato de litio. Así mismo, se puede experimentar la incorporación de surfactantes durante la síntesis para mejorar la resistencia de las películas obtenidas.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Uribe, “Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical-Chiral Sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 9, pp. 4731–4816, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00482.
- [2] T. De La Cruz-Hernandez, C. Hernandez-Tenorio, M. Villanueva-Castañeda, H. Moreno-Saavedra, and J. H. Pacheco-Sánchez, “Effects produced by sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant on polypyrrole film electrochemically synthesized and doped with glow discharge plasma,” *MRS Adv.*, vol. 3, no. 63, pp. 3839–3846, 2018, doi: 10.1557/adv.2018.611.
- [3] C. Hernández-Tenorio, M. Villanueva-Castañeda, J. N. Balderas-Gutiérrez, H. M.- Saavedra, and J. H. Pacheco-Sánchez, “Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped with iodine by luminescent discharge plasma,” *MRS Adv.*, vol. 357, no. Feb, pp. 3847–3852, 2019, doi: 10.1557/adv.2019.25.
- [4] M. Villanueva-Castañeda, C. Hernández-Tenorio, H. Moreno-Saavedra, M. G. Olayo, and G. J. Cruz, “Liquid Plasma Iodine Doping of Electrochemically Synthesized Polypyrrole to Enhance the Electromagnetic Absorption,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, no. 6, pp. 2098–2104, 2020, doi: 10.1007/s10904-019-01371-1.
- [5] C. S. Park, D. H. Kim, B. J. Shin, D. Y. Kim, H. K. Lee, and H. S. Tae, “Conductive polymer synthesis with single-crystallinity via a novel plasma polymerization technique for gas sensor applications,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 10, pp. 1–11, 2016, doi: 10.3390/ma9100812.
- [6] Fridman, “Plasma Polymerization Mechanism,” *Polym. surfaces*, 2011.
- [7] B. Paosawatyanong, K. Tapaneeyakorn, D. Lapsongphol, and W. Bhanthumnavin, “Polypyrrole Nanofilm with Improved Conductivity,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 55–57, pp. 1332–1335, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.55-57.1332.
- [8] M. González-Torres, M. G. Olayo, G. J. Cruz, L. M. Gómez, V. Sánchez-Mendieta, and F. González-Salgado, “XPS Study of the Chemical Structure of Plasma Biocopolymers of Pyrrole and Ethylene Glycol,” *Adv. Chem.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1155/2014/965920.
- [9] L. Alvarez-Mejia *et al.*, “Functional recovery in spinal cord injured rats using polypyrrole/iodine implants and treadmill training,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, no. 7, 2015, doi: 10.1007/s10856-015-5541-0.



- [10] H. Khan, K. Malook, and M. Shah, "Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole–bimetallic oxide composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 2, pp. 2–10, 2020, doi: 10.1002/app.47680.
- [11] M. Li, W. Li, J. Liu, and J. Yao, "Preparation and Characterization of PPy Doped With Different Anionic Surfactants," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 2013, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1002/pen.
- [12] M. González-Torres *et al.*, "Plasma copolymerization of pyrrole and ethylenglycol to obtain porous polymers," *Superf. y Vacío*, vol. 25, no. 3, pp. 179–182, 2012.
- [13] B. Paosawatyanong, K. Tapaneyakorn, and W. Bhanthumnavin, "AC plasma polymerization of pyrrole," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 18–19, pp. 3069–3072, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.049.
- [14] M. González-Torres, "ESTUDIO DE POLÍMEROS POROSOS SINTETIZADOS POR PLASMA," Universidad Autonoma del Estado de México, 2012.
- [15] Secretaría de Energía (SENER), "Prospectiva del Sector Eléctrico 2007-2016," 2007.
- [16] J. Day, S. Senthilarasu, and T. K. Mallick, "Improving spectral modification for applications in solar cells: A review," *Renew. Energy*, vol. 132, pp. 186–205, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.07.101.
- [17] S. E. Ela, M. Remskar, G. Y. Karaca, L. Oksuz, E. Uygun, and A. U. Oksuz, "RF plasma modified W5O14 and MoS2 hybrid nanostructures and photovoltaic properties," *Part. Sci. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1080/02726351.2017.1414091.
- [18] M. Elawad, L. Sun, G. T. Mola, Z. Yu, and E. A. A. Arbab, "Enhanced performance of perovskite solar cells using p-type doped PFB:F4TCNQ composite as hole transport layer," *J. Alloys Compd.*, vol. 771, pp. 25–32, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.025.
- [19] L. M. Gómez, M. G. Olayo, G. J. Cruz, M. González-Torres, O. G. López, and C. De Jesús, "Interaction of plasma polypyrrole particles with ionic solutions," *Macromol. Symp.*, vol. 325–326, no. 1, pp. 112–119, 2013, doi: 10.1002/masy.201200024.
- [20] H. (University of N. C. at C. H. Zhou, L. (University of N. C. at C. H. Yang, and W. (University of N. C. at C. H. You, "Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells," *Macromolecules*, vol. 2012, no. 45, pp. 607–632, 2012, doi: dx.doi.org/10.1021/ma201648t |.
- [21] T. Ye, S. L. Lim, X. Li, M. Pretrovic, X. Wang, C. Jiang, W. P. Goh, C. Vijila, S. Raamakrishna, "Pinhole-free mixed perovskite film for bending durable mixed perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 175, no. October 2017, pp. 111–117, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.10.031.



-
- [22] M. M. Manzano, E. Manzano, C. R. J. Lanuza, and R. Quiroga, “Structure, Design and Fabrication of a Novel Conducting Polypyrrole Based Photovoltaic Cell and Storage Device.,” *DLSU Res. Congr.*, pp. 1–7, 2014.
- [23] T. A. Yourre, L. I. Rudaya, N. V. Klimova, and V. V. Shamanin, “Organic materials for photovoltaic and light-emitting devices,” *Semiconductors*, vol. 37, no. 7, pp. 807–815, 2003, doi: 10.1134/1.1592855.
- [24] Alamgir, W. Khan, S. Ahmad, M. Mehedi Hassan, and A. H. Naqvi, “Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO₂ nanoparticles,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 38, pp. 278–285, 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.10.054.
- [25] F. A. Cotton, *Química inorgánica avanzada*, 5a edición. México: Limusa, 2001.
- [26] F. González-Salgado, “SÍNTESIS DE COMPUESTOS CERÁMICO- POLIMÉRICOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS CON APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOELÉCTRICOS,” Instituto Tecnológico de Toluca, 2016.
- [27] T. Hernandez-De la cruz, “Efecto de un surfactante en las películas de polipirrol dopadas con yodo para su posible aplicación a Oleds,” Instituto Tecnológico de Toluca, 2019.
- [28] P. G. Bruce, *Solid state electrochemistry*. Cambridge: sindicato de prensa de la Universidad de Cambridge, 1997.
- [29] H. K. Koduru, L. Marino, J. Vallivedu, C. J. Choi, and N. Scaramuzza, “Microstructural, wetting, and dielectric properties of plasma polymerized polypyrrole thin films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 38, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1002/app.43982.
- [30] V. V. Karambelkar, S. N. Paul, and J. D. Ekhe, “Heterogeneous conducting polypyrrole based sensing composites,” *Rasayan J. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 832–837, 2017, doi: 10.7324/RJC.2017.1031687.
- [31] G. J. Cruz, M. G. Olayo, O. G. López, L. M. Gómez, J. Morales, and R. Olayo, “Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 19, pp. 4314–4318, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.07.024.
- [32] M. G. Olayo, G. J. Cruz, S. López, J. Morales, and R. Olayo, “Conductivity and activation energy in polymers synthesized by plasmas of thiophene,” *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 18–23, 2010, doi: 10.29356/jmcs.v54i1.960.
- [33] J. John, S. Sivaraman, S. Jayalekshmy, and M. R. Anantharaman, “Investigations on the mechanism of carrier transport in plasma polymerized pyrrole thin films,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 7, pp. 935–939, 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2010.03.047.
- [34] T. Fernandez, “Polímeros Conductores: Sintesis, Propiedades Y Aplicaciones
-



- Electroquímicas,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 4, no. 4, pp. 1–32, 2003.
- [35] M. S. Freund and B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, First. Manitoba, Canada: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [36] R. K. John and D. S. Kumar, “Structural, electrical, and optical studies of plasma-polymerized and iodine-doped poly pyrrole,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 9, pp. 1856–1859, Feb. 2002, doi: 10.1002/app.2312.
- [37] M. J. García-Fernández, S. Sancho-Querol, M. M. Pastor-Blas, and A. Sepúlveda-Escribano, “Surfactant-assisted synthesis of conducting polymers. Application to the removal of nitrates from water,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 494, pp. 98–106, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.081.
- [38] M. Drabik *et al.*, “Structure and Stability of C:H:O Plasma Polymer Films Co-Polymerized Using Dimethyl Carbonate,” *Plasma*, vol. 1, no. 1, pp. 156–176, 2018, doi: 10.3390/plasma1010015.
- [39] Yasuda, *Plasma Polymerization*, First edit. USA: Academia Press Inc., 1985.
- [40] L. M. Gómez-Jimenez, “Formacion de Partículas por Plasma Derivadas de Pirrol,” Universidad Autonoma del Estado de México, 2013.
- [41] E. Colín-Orozco, “Síntesis de Polímeros Biocompatibles por Plasma,” Universidad Autónoma Metropolitana, 2007.
- [42] M. Eduardo, M. Ramos, Á. Ángel, and A. Almario, “Síntesis y caracterización electroquímica biopelículas de PPy / PTS soportados en polímeros conductores de almidón de yuca (Cassava) para aplicaciones en sistemas acumuladores de carga,” pp. 225–228, 2017.
- [43] M. A. Lieberman and A. J. Lichtengerg, *PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING*, Second Edi. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [44] L. M. Gómez *et al.*, “Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma,” *Superf. y Vacío*, vol. 25, no. 2, pp. 88–91, 2012.
- [45] D. A. Skoog, F. James Holler, and T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5a edicion. Madrid, España: McGraw-Hill, 2001.
- [46] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arab. J. Chem.*, 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [47] K. A. Rubinson and J. F. Rubinson, *Analisis Instrumental*, Primera. Madrid, España: Prentice Hall, 2001.
- [48] F. González-Salgado, M. G. Olayo, G. García-Rosales, L. M. Gómez, M. González-Torres, and G. J. Cruz, “Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiOx–Py

- plasma compounds,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 5, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0059-y.
- [49] F. A. Mahmoud, Y. Assem, A. B. Shehata, and D. E. Motaung, “Synthesis and characterization of MEH-PPV for solar cell application,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 59, no. 5, pp. 911–933, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.11.025.
- [50] M. Ipohorski and P. Bozzano, “Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,” *Cienc. Invest.*, vol. 63, pp. 43–53, 2013.
- [51] F. C. Rivasa, I. R. Iznagab, and V. Petranovskiic, “Caracterización por SEM , EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO 2 / Al 2 O 3 y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5,” *Rev. Mex. Física*, vol. 60, no. October, pp. 340–349, 2014.
- [52] M. G. Olayo *et al.*, “Structure and morphology of plasma polyfuran particles,” *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 2, pp. 571–581, 2017, doi: 10.1007/s00289-016-1730-3.
- [53] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, no. 16, p. 578, Jan. 1977, doi: 10.1039/c39770000578.
- [54] A. Samide, B. Tutunaru, G. Bratulescu, and C. Ionescu, “Electrochemical synthesis and characterization of new electrodes based on poly-hematoxylin films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 687–697, Oct. 2013, doi: 10.1002/app.39218.
- [55] Y. Huai *et al.*, “Characteristic study of an atmospheric-pressure radio-frequency capacitive argon/nitrogen plasma discharge,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1648–1653, 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2320263.
- [56] A. Morales-Guadarrama *et al.*, “CAT and MRI studies of spinal cord injured rats implanted with PPy/I,” *Rev. Mex. Ing. Biomed.*, vol. 34, no. 2, pp. 145–155, 2013.
- [57] J. S. Scholtz, L. C. Fontana, and M. Mezaroba, “Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply to Increase the Secondary Electrons Emission in Capacitive Coupling Plasmas,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 2999–3007, 2018, doi: 10.1109/TPS.2018.2851071.
- [58] G. J. Cruz *et al.*, “Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 1005–1013, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0396-4.
- [59] D. Vangeneugden, “Atmospheric Pressure Plasma Polymerization of In Situ Doped Polypyrrole,” *Open Plasma Phys. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 7–13, 2013, doi: 10.2174/1876534301306010007.
- [60] C. I. Montoya, “effect of the incorporation on the electrical properties of coatings of polypyrrole deposited on stainless steel,” *Sci. Tech. Sci. Tech. Año XIII*, vol. 36, no. 36, pp.



- 19–24, 2007.
- [61] L. M. Gómez *et al.*, “Plasma polypyrrole micro-coatings on metallic stents,” *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 4, pp. 1253–1266, 2017, doi: 10.1007/s00289-016-1775-3.
- [62] W. Kamiński, V. Rozsival, and P. Jelínek, “Theoretical study of electronic and transport properties of PPy-Pt(111) and PPy-C(111):H interfaces,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 4, 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/4/045003.
- [63] X. Li, G. Jiang, G. He, W. Zheng, Y. Tan, and W. Xiao, “Preparation of porous PPyTiO₂ composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism,” *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 480–489, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.10.057.
- [64] G. P. Smestad *et al.*, “A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized TiO₂ solar cells to liquid junction devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 76, no. 1, pp. 85–105, 2003, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00252-0.
- [65] J. Wu *et al.*, “An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene),” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 3–8, 2013, doi: 10.1038/srep01283.
- [66] H. Méndez *et al.*, “Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants,” *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms9560.
-