



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

SÍNTESIS ELECTRO-ASISTIDA DE POLÍMEROS HÍBRIDOS CONJUGADOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA

M.C.I. Rosario Ramírez Segundo

Director de Tesis: Dr. J. Cuauhtémoc Palacios González (UAEM)

Co-Director de Tesis: Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz (ININ)

Tutor Adjunto: Dra. Elena Colín Orozco (UAEM)

Toluca de Lerdo, Estado de México, Julio 2023.



“Síntesis electro-asistida de polímeros híbridos conjugados”









Índice

Abstract	XI
Resumen	XII
Introducción	XIV
Objetivos.....	XVI
Objetivo General	XVI
Objetivos Específicos	XVI
Hipótesis.....	XVI
Planteamiento del problema.....	XVI
Capítulo I	18
Marco Teórico.....	18
1.1 Síntesis electro-asistida	18
1.1.1 Síntesis electroquímica	18
1.1.2 Síntesis por plasma.....	19
1.1.3 Plasma híbrido	23
1.2 Polímeros conjugados	25
1.3 Polipirrol.....	28
1.4 Propiedades electro-ópticas	30
1.4.1 Propiedades ópticas	30
1.4.2 Conductividad eléctrica	34
1.4.3 Dopaje tipo “n” y “p”.....	35
1.5 Técnicas de caracterización de sólidos	36
1.5.1 Microscopia electrónica de barrido	36
1.6.2 Espectroscopia Infrarroja.....	37
1.6.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	37
Capítulo II	38
2. Estado del arte	38
2.1 Síntesis electroquímica	38
2.2 Síntesis por plasma.....	40
2.3 Síntesis por plasma híbrido	42
Capítulo III	46



Metodología	46
3.1 Materiales y equipos para la síntesis por plasma de PPy, vía electroquímica y por plasma híbrido.	46
3.2 Reactivos	46
3.3 Desarrollo experimental	47
3.3.1 Polimerización por vía electroquímica:	47
3.3.2 Polimerización por plasma	49
3.3.3 Polimerización por plasma híbrido	51
2.4 Técnicas de análisis	53
2.4.1 Microscopia electrónica de barrido	53
2.4.2 Espectroscopia Infrarroja	53
2.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X	53
2.4.4 Conductividad eléctrica	54
Capítulo IV	55
Resultados	55
4.1 PPy obtenido por síntesis electroquímica (PPy EQ)	55
4.1.1 Electropolimerización de PPy con Electroodos de Ti	55
4.1.2 Análisis morfológico	59
4.1.3 Análisis químico	60
4.1.4 Contenido elemental de la superficie	61
4.1.5 Estados químicos	62
4.1.6 Masa vs energía	69
4.1.7 Absorción y reflexión de luz	70
4.1.8 Conductividad eléctrica	71
4.1.9 Energía de activación	72
4.2 PPy sintetizado por plasma	73
4.2.1 Análisis morfológico:	74
4.2.2 Análisis químico	75
4.2.3 Contenido elemental de la superficie	76
4.2.4 Estados químicos	77
4.2.5 Masa vs energía	83
4.2.6 Absorción y reflexión de luz	83
4.2.7 Conductividad eléctrica	85



4.2.8 Energía de activación	87
4.3 PPyI por síntesis por plasma	88
4.3.1 Análisis morfológico	88
4.3.2 Análisis químico	89
4.3.3 Contenido elemental de la superficie	90
4.3.4 Estados químicos	92
4.3.5 Masa vs energía	99
4.3.6 Absorción y reflexión de luz	99
4.3.7 Conductividad eléctrica	101
4.3.8 Energía de activación	103
4.4 PPy sintetizado por plasma híbrido	104
4.4.1 Análisis morfológico	104
4.4.2 Análisis químico	105
4.4.3 Contenido elemental de la superficie	106
4.4.4 Estados químicos	107
4.4.5 Masa vs energía	111
4.4.6 Absorción y reflexión de luz	112
4.4.7 Conductividad eléctrica	112
4.4.8 Energía de activación	113
Capítulo V	115
Discusión	115
5.1. Morfología	115
5.2. Análisis químico	116
5.3. Contenido elemental de la superficie	117
5.4. Estados químicos	118
5.5. Masa vs energía	121
5.6. Conductividad eléctrica	122
5.7. Energía de activación	123
Conclusiones	125
Aportaciones	127
Perspectivas futuras	127
Referencias	128



Anexos.....145

Producción académica 145

Índice de figuras

Figura 1. 1. Esquema de una celda electrolítica [Elaboración propia] 19

Figura 1. 2. Representación gráfica de la polimerización por plasma. [Elaboración propia]..... 20

Figura 1. 3. Arreglo experimental del plasma híbrido [Elaboración propia]..... 23

Figura 1. 4. Descarga directa entre dos electrodos utilizando una fuente de alimentación de corriente alterna (CA). [Horikoshi S. et al. 2017]..... 24

Figura 1. 5. Descarga por contacto entre un electrodo y la superficie del electrolito mediante una fuente de alimentación de corriente continua (CC). [Horikoshi S. et al. 2017]. 24

Figura 1. 6. Descarga generada con radiofrecuencia (RF) o microondas (MW). [Horikoshi S. et al. 2017]..... 25

Figura 1. 7. Descarga generada con láser. [Horikoshi S. et al. 2017]..... 25

Figura 1. 8. Hibridación sp³ del átomo de C. 26

Figura 1. 9. Enlace σ de la combinación de dos átomos de C hibridación sp³..... 26

Figura 1. 10. El eteno forma un doble enlace por los enlaces σ y π [Cabriel, R.C., 2004]. 26

Figura 1. 11. Polímeros conjugados. 27

Figura 1. 12. Polímeros aminados conjugados [21, 41-42]..... 28

Figura 1. 13. a) Síntesis de nanopartículas de PPy, **b)** Síntesis de microfibras de colágeno incorporada de nanopartículas de PPy y células PC12. [Wu, 2019]. 29

Figura 1. 14. Espectro óptico. [Mignone C., 2011]. 31

Figura 1. 15. Proceso de absorción [Silvestre S., 2016]..... 32

Figura 1. 16. Orbitales moleculares que interactúan [Satrijo A., 2007]. 33

Figura 1. 17. Estructura del polipirrol polarón (iones radicales). 33

Figura 1. 18. Estructura del polipirrol bipolarón (dicationes) [Elaboración propia]. 34

Figura 1. 19. Clasificación de los materiales según su conductividad [Elaboración propia]. 35

Figura 1. 20. Clasificación de las bandas electrónicas energéticas de los materiales. [Elaboración propia]..... 36

Figura 3. 1. Diagrama de flujo de la Metodología Experimental [Elaboración propia]. 47

Figura 3. 2. Arreglo experimental de la síntesis vía electroquímica..... 48

Figura 3. 3. Síntesis electroquímica..... 49

Figura 3. 4. PPy obtenido por síntesis electroquímica. 49

Figura 3. 5. Arreglo experimental de la síntesis por plasma [Elaboración propia]..... 50

Figura 3. 6. Síntesis por plasma de PPy..... 50

Figura 3. 7. Películas de PPy formadas en las paredes y electrodos del reactor. 51

Figura 3. 8. Arreglo experimental del plasma híbrido [Elaboración propia]..... 52

Figura 3. 9. Síntesis de PPy por plasma híbrido. 53

Figura 3. 10. Arreglo para la medición de resistencia eléctrica del material [Elaboración propia]. 54

Figura 4. 1. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de PPy en el sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti a 20 mV/s..... 56

Figura 4. 2. Voltamperogramas cíclicos del blanco, primero y último ciclo de la electropolimerización de PPy en el sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti. 56

Figura 4. 3. Voltamperogramas cíclicos del estudio de velocidad (20 a 200 mV/s) del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti. . 57

Figura 4. 4. Intensidad de ip en función de v^{1/2} del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti..... 58

Figura 4. 5. Relación de corriente de picos (i_{pc}/i_{pa}) del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti..... 59



Figura 4.6. Morfología de PPy a; a) 20 mV/s, b) 100 mV/s y c) 200mv/s.	60
Figura 4.7. Espectro infrarrojo de PPy por síntesis electroquímica.	61
Figura 4.8. Contenido elemental de PPy.	62
Figura 4.9. Deconvolución del orbital C1s PPy 20 mV/s.	63
Figura 4.10. Distribución energética del orbital C1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.	64
Figura 4.11. Deconvolución del orbital N1s PPy 20 mV/s.	65
Figura 4.12. Distribución energética del orbital N1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.	66
Figura 4.13 Deconvolución del orbital I3d de PPy 20 mV/s.	66
Figura 4.14. Distribución energética del orbital I3d de PPy EQ a 20, 100, 200 mV/s.	67
Figura 4.15. Deconvolución del orbital O1s de PPy 20 mV/s.	68
Figura 4.16. Distribución energética del orbital O1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.	69
Figura 4.17. Masa de PPy por síntesis electroquímica.	70
Figura 4.18. Absorción y reflexión de luz de PPy 20 mV/s.	71
Figura 4.19. Conductividad eléctrica de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.	72
Figura 4.20. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy EQ.	73
Figura 4.21. Películas de PPy plasma t a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.	74
Figura 4.22. Películas de PPy plasma en los electrodos a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.	75
Figura 4.23. Espectro IR de PPy.	76
Figura 4.24 Contenido elemental de PPy a 20, 60 y 100 W; a) en las paredes del reactor y b) en los electrodos.	77
Figura 4.25. Distribución energética del orbital C1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.	78
Figura 4.26. Distribución energética del orbital C1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W.	79
Figura 4.27. Distribución energética del orbital N1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.	80
Figura 4.28. Distribución energética del orbital N1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W e.	81
Figura 4.29. Distribución energética del orbital O1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.	82
Figura 4.30. Distribución energética del orbital O1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W e.	82
Figura 4.31. Masa de PPy por plasma.	83
Figura 4.32. Absorción y reflexión de luz de; a) PPy 20 W t, b) PPy 20 W e.	85
Figura 4.33. Conductividad eléctrica de PPy plasma t.	85
Figura 4.34. Conductividad eléctrica de PPy plasma e.	86
Figura 4.35. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy plasma t.	87
Figura 4.36. Conductividad eléctrica y energía de activación de las películas de PPy plasma e.	88
Figura 4.37. PPyl plasma t a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.	89
Figura 4.38. PPyl plasma e a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.	89
Figura 4.39. Espectro infrarrojo de PPyl.	90
Figura 4.40. Contenido elemental de PPyl plasma t.	91
Figura 4.41. Contenido elemental de PPyl plasma e.	91
Figura 4.42. Distribución energética del orbital C1s de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.	93
Figura 4.43. Distribución energética del orbital C1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.	94
Figura 4.44. Distribución energética del orbital N1s de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.	95
Figura 4.45. Distribución energética del orbital N1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.	95
Figura 4.46. Distribución energética del orbital I3d de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.	96
Figura 4.47. Distribución energética del orbital I3d de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.	97
Figura 4.48. Distribución energética del orbital O1s de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.	98
Figura 4.49. Distribución energética del orbital O1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.	98
Figura 4.50. Masa de PPyl sintetizado por plasma.	99
Figura 4.51. Absorción y reflexión de; a) PPyl 20 W t y b) PPyl 20 W e.	101
Figura 4.52. Conductividad eléctrica de PPyl plasma t.	102
Figura 4.53. Conductividad eléctrica de PPyl plasma e.	102



Figura 4.54. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPyI plasma t.	103
Figura 4.55. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPyI plasma e.	104
Figura 4.56. Morfología de PPy PH a; a) 2.2 kV 1 h, b) 2.75-4.4 kV 2 h y c) 2.2 kV 3 h.	105
Figura 4.57. Espectro infrarrojo de PPy PH.	106
Figura 4.58. Contenido elemental de PPy PH.	107
Figura 4.59. Distribución energética del orbital C1s de PPy PH.	108
Figura 4.60. Distribución energética del orbital N1s de PPy PH.	109
Figura 4.61. Distribución energética del orbital I3d de PPy PH.	110
Figura 4.62. Distribución energética del orbital O1s de PPy PH.	111
Figura 4.63. Masa de PPy PH.	111
Figura 4.64. Absorción y reflexión de luz de PPy PH 2.2 kV 1h.	112
Figura 4.65. Conductividad eléctrica de PPy PH.	113
Figura 4.66. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy PH.	114
Figura 5. 1. Morfología de PPy a; a) PPy 100 mV/s, b) PPy 60 W t, c) PPy 60 W e, d) PPy 60 W t, e) PPy 60 W e y f) PPy PH 2.2 kV 2 h.	116
Figura 5. 2. Espectro infrarrojo de Py, PPy EQ, PPy plasma y PPy PH.	117
Figura 5. 3. Relación estequiométrica del pirrol.	118
Figura 5. 4. Estructuras de PPy.	121
Figura 5. 5. Conductividad eléctrica de PPy.	123
Figura 5. 6. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius.	124

Índice de tablas

Tabla 1 1 Mecanismos de polimerización por plasma y por vía electroquímica [Elaboración propia].	21
Tabla 2 1 Propiedades de las películas poliméricas para ser consideradas en aplicaciones como biomaterial y/o sistemas fotovoltaicos.	44
Tabla 3. 1. Condiciones de síntesis de PPy PH.	52
Tabla 5. 1. Contenido elemental (% atómico) de la superficie de PPy EQ, PPy plasma y PPy PH.	118
Tabla 5. 2. Porcentaje de participación de los estados químicos del C1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.	119
Tabla 5. 3. Porcentaje de participación de los estados químicos del N1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.	119
Tabla 5. 4. Porcentaje de participación de los estados químicos del I3d de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.	119
Tabla 5. 5. Porcentaje de participación de los estados químicos del O1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.	120
Tabla 5. 6. Masa de PPy.	122



Abstract

The physicochemical properties such as morphology, electrical conductivity and the structure of the polymeric chain of the conjugated amine polymers are affected by the type of synthesis, so in this work the study of three different synthesis methods is reported; via electrochemical (EQ), by plasma and synthesis by hybrid plasma (PH) with the objective of evaluating the differences in the behavior of polymers before an energy beam.

The synthesis via electrochemistry (PPy EQ) was carried out in the liquid phase using 0.1 M sodium iodide (NaI) as electrolyte with a voltage of +3 to -3 Volt, and scan speeds of 20, 100 and 200 mV/s. The plasma synthesis was carried out in the gas phase in a glass tubular reactor, with internal electrodes separated at a distance of 7 cm, powers of 20, 60 and 100 W, glow discharges of 13.56 MHz, pressure of 0.3 to 0.4 mbar. and a reaction time of 3h, the polymer grows on the walls of the reactor (PPy plasma t) and on the electrodes (PPy plasma e).

On the other hand, the hybrid plasma (PPy PH) occurs in the liquid-gas phase, a 0.1 M NaI solution was used, a distance between the electrolyte and the tip-shaped electrode of 0.5 cm, a voltage of 2.2 kV and 2.75-4.4 kV, with a reaction time of 3 and 2 hours, respectively.

As for morphology, except for PPy plasma t, in which smooth surfaces are found, in all cases PPy showed rough surfaces with globular particles. In the same way, in the PPy synthesized by the three techniques, the chemical groups C-H, =C-H, C-N, and C=C from the monomer is preserved; however, PPy polymerized by plasma and hybrid plasma presented N-H, C≡C and C≡N groups, which are not observed in PPy EQ. This suggests that when the polymer is synthesized by plasma, the energy of the ionized particles causes the amine group to dehydrogenate, forming new structures with N as the central atom. The XPS analysis of the polymers synthesized electrochemically and by hybrid plasma presented chemical states with single and double bonds throughout their chemical structure, which improves electromagnetic absorption, they presented greater absorption zones at wavelengths of 405, 532 and 650 nm belonging to the optical spectrum, and the electrical conductivity they showed was just an order of magnitude higher, from 0.01 to 1.52 S/m. Doped and undoped plasma PPy presented low electrical conductivity, from 0.004 to 0.93 μ S/m.

Considering the data in the table in chapter II, PPy plasma is synthesized in sterile environments, which favors its application as a biomaterial, in addition to presenting primary, secondary, and tertiary amines, however, it has fewer electromagnetic absorption zones, which is favorable for polymers. synthesized via electrochemistry and by hybrid plasma that showed larger absorption zones, which is beneficial to be a candidate material in applications of photovoltaic devices. Using electro-assisted synthesis, polymers with chemical states of single, double and triple bonds along the polymer chain in different proportions were obtained.



Resumen

Las propiedades fisicoquímicas como la morfología, conductividad eléctrica y la estructura de la cadena polimérica de los polímeros aminados conjugados se ven afectadas por el tipo de síntesis, por lo que en este trabajo se reporta el estudio de tres diferentes métodos de síntesis; vía electroquímica (EQ), por plasma y síntesis por plasma híbrido (PH) con el objetivo de evaluar las diferencias del comportamiento de los polímeros ante un haz energético.

La síntesis vía electroquímica (PPy EQ) se llevó a cabo en fase líquida usando como electrolito yoduro de sodio (NaI) a 0.1 M con voltaje de +3 a -3 Volt, y velocidades de barrido de 20, 100 y 200 mV/s. La síntesis por plasma se llevó a cabo en fase gas en un reactor tubular de vidrio, con electrodos internos separados a una distancia de 7cm, potencias de 20, 60 y 100 W, descargas de resplandor de 13.56 MHz, presión de 0.3 a 0.4 mbar y tiempo de reacción de 3h, el polímero crece en las paredes del reactor (PPy plasma t) y en los electrodos (PPy plasma e). Por otro lado, el plasma híbrido (PPy PH) ocurre en fase líquido-gas, se usó una solución NaI a 0.1 M, distancia entre el electrolito y el electrodo en forma de punta de 0.5 cm, voltaje de 2.2 kV y 2.75-4.4 kV, con tiempo de reacción de 3 y 2 horas, respectivamente.

En cuanto a la morfología, salvo el PPy plasma t, en el que se encuentran superficies lisas, en todos los casos el PPy mostró superficies rugosas con partículas globulares. De la misma forma, en el PPy sintetizado por las tres técnicas se conservan los grupos químicos C-H, =C-H, C-N, y C=C provenientes del monómero; sin embargo, los PPy polimerizados por plasma y plasma híbrido presentaron grupos N-H, C≡C y C≡N, que no se observan en PPy EQ. Esto sugiere que cuando el polímero es sintetizado por plasma la energía de las partículas ionizadas logra que el grupo amina se deshidrogene formando nuevas estructuras teniendo como átomo central el N. El análisis por XPS de los polímeros sintetizados por vía electroquímica y por plasma híbrido presentaron estados químicos con enlaces sencillos y dobles a lo largo de su estructura química lo que mejora la absorción electromagnética, presentaron mayores zonas de absorción a longitudes de onda de 405, 532 y 650 nm pertenecientes al espectro óptico, y la conductividad eléctrica que mostraron fue apenas un orden de magnitud superior, desde 0.01 hasta 1.52 S/m. PPy plasma, dopado y sin dopar presentaron baja conductividad eléctrica, desde 0.004 hasta 0.93 μ S/m.

Considerando los datos de la tabla del capítulo II, PPy plasma se sintetiza en ambientes estériles lo que favorece su aplicación como biomaterial además de presentar aminas primarias, secundarias y terciarias, sin embargo, presenta menores zonas de absorción electromagnética lo que es favorable para los polímeros sintetizados vía electroquímica y por plasma híbrido que mostraron mayores zonas de absorción lo cual es benéfico para ser un material candidato en aplicaciones de dispositivos fotovoltaicos. Con el empleo de síntesis electro-asistidas se



obtuvieron polímeros con estados químicos de enlaces sencillos y dobles y triples a lo largo de cadena polimérica en diferentes proporciones.



Introducción

El uso de campos eléctricos para la obtención de nuevos materiales podría modificar sus propiedades fisicoquímicas como estructura química morfología y conductividad eléctrica. A este tipo de síntesis se les conoce como electro-asistidas. Entre ellas destacan la polimerización por plasma, que se lleva a cabo en fase gaseosa; la electroquímica, que ocurre en fase líquida; y una combinación de las dos anteriores conocida como síntesis por plasma híbrido, debido a que ocurre en ambas fases (gas-líquido). La respuesta eléctrica-óptica de los compuestos dependerá de las condiciones de síntesis debido a que los promotores de las reacciones químicas son campos eléctricos y partículas aceleradas.

La síntesis electro-asistida es una alternativa para el procesamiento de polímeros conjugados, que tienen la característica de poseer enlaces sencillos, dobles y triples favoreciendo la transferencia de cargas a lo largo de la cadena polimérica. Bajo ese principio se pueden formar algunos materiales híbridos; los cuales son compuestos formados por elementos de distinta naturaleza, orgánica e inorgánica. En este contexto, el objetivo de este trabajo consistirá en estudiar la síntesis electro-asistida de polímeros híbridos conjugados y cuantificar la respuesta óptica de polímeros aminados como polipirrol (PPy) en función de la longitud de onda de un haz energético incidente. Para ello, esta tesis se compone de 4 capítulos.

En el capítulo I se presenta el marco teórico que consta de los conceptos básicos sobre la polimerización por plasma, síntesis electroquímica y síntesis por plasma híbrido. Además, se incluye la estructura y definición de los polímeros híbridos conjugados como polipirrol (PPy), y la absorción electromagnética en función de la longitud de onda de los materiales, clasificación de la conductividad eléctrica de los polímeros, así como aplicaciones de los polímeros aminados.

El capítulo II tiene por título “Estado del arte”, está compuesto por la investigación de distintos autores que han polimerizado PPy por síntesis electroquímica, síntesis por plasma y síntesis por plasma híbrido cada uno ha reportado diferentes propiedades fisicoquímicas de PPy que dependen del método de síntesis y de las variables involucradas en cada sistema.

En el capítulo III se presenta la metodología y las condiciones experimentales que se usaron en la síntesis electroquímica, la síntesis por plasma y la conjugación de ambas mediante la síntesis de PPy por plasma híbrido. Además, se presentan los arreglos experimentales de cada una de las técnicas de síntesis y las especificaciones de cada una de las técnicas de caracterización para el análisis de los polímeros.



El capítulo IV muestra los resultados del análisis morfológico; estructural, mediante los estados químicos que se formaron a diferentes profundidades en la película polimérica; el comportamiento óptico mediante el estudio de la absorción electromagnética, y también se muestran los valores de la conductividad eléctrica en función de la temperatura.

En el Capítulo V se presenta la discusión de los resultados en cuanto a las propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas de las películas sintetizados por plasma, vía electroquímica y por plasma híbrido.

Finalmente, se presentan las conclusiones finales de este proyecto de investigación.



Objetivos

Objetivo General

Estudiar la síntesis electro-asistida de polímeros conjugados aminados como el PPy y su respuesta ante un haz energético.

Objetivos Específicos

- Estudiar las condiciones de síntesis electroquímica de PPy considerando el tipo de electrolito, concentración y geometría de los electrodos.
- Sintetizar por plasma PPy considerando presión, tiempo, potencia, distancia entre electrodos y configuración del reactor.
- Polimerizar PPy por plasma híbrido considerando la potencia de síntesis, tiempo de reacción, distancia entre los electrodos y volumen del electrolito.
- Analizar la estructura química, composición elemental y la morfología de PPy sintetizadas por plasma, vía electroquímica y plasma híbrido.
- Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de PPy obtenidas por los tres métodos de síntesis en función de un haz energético incidente.

Hipótesis

Los polímeros aminados con enlaces conjugados podrían tener mayor conductividad eléctrica y absorción electromagnética si se incrementara la resonancia de su conjugación mediante las síntesis electro-asistidas.

Planteamiento del problema

Se ha reportado que la resonancia de enlaces alternados sencillos, dobles y triples a lo largo de la cadena polimérica afecta la absorción de energía electromagnética lo cual puede afectar o favorecer la conductividad eléctrica en los polímeros como poliacetileno (PA), politiofeno, polianilina y polipirrol [1].

En el caso del polipirrol sus propiedades eléctricas son diferentes de acuerdo al método de síntesis. Cuando se sintetiza por plasma, el PPy tiene propiedades de material aislante, pero al ser dopado con halógenos, como el yodo, se comporta como semiconductor. Por otro lado, cuando se obtiene mediante síntesis electroquímica o por plasma híbrido, los dopantes que agregan o retiran electrones al polímero pueden promover la conductividad eléctrica al rango de los conductores [2]. En los tres casos, la estructura del polímero se deshidrogena y entrecruza, aunque en diferentes proporciones. Por lo que el objetivo de este trabajo es estudiar las tres diferentes síntesis



electro-asistidas y analizar las características del polímero resultante en términos de morfología, estructura química, conductividad eléctrica, respuesta óptica y estados químicos.



Capítulo I

Marco Teórico

En este capítulo se describe el principio básico de la síntesis electro-asistida y de los métodos de síntesis pertenecientes a esta clasificación, así como las variables involucradas en cada síntesis. También se describen los polímeros aminados, sus propiedades opto-electrónicas y sus aplicaciones.

1.1 Síntesis electro-asistida

La síntesis electro-asistida consiste en hacer uso de campos eléctricos [1] para la obtención de un nuevo material. En este tipo de síntesis se encuentra la síntesis por plasma, por vía electroquímica y usando una combinación de ellas. A continuación, se describe cada una de las técnicas.

1.1.1 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica se lleva a cabo en una celda (Figura 1.1) integrada por un electrolito, que es la sustancia que se ioniza y se comporta como conductor eléctrico; electrodos semiconductores o conductores, donde ocurre el proceso de óxido-reducción; un conductor externo, que es el medio por donde se transportan los electrones (cableado); y una fuente eléctrica, que se encarga de proveer el potencial eléctrico al circuito.

Las reacciones de óxido-reducción se llevan a cabo al aplicar una corriente eléctrica a los electrodos, los cuales interactúan con la solución electrolítica que contiene al electrolito y al monómero, haciendo que el monómero se oxide recubriendo al electrodo con carga negativa, el cual es denominado como cátodo. El recubrimiento se lleva a cabo en dos interfaces; electrodo-polímero y polímero en crecimiento-disolución. En la interfaz electrodo-polímero se tiene pérdida de electrones, denominada oxidación, y en el ánodo los electrones se transmiten por un conductor externo para llegar al cátodo donde sucede la reducción, que es la ganancia de electrones por los elementos con carga en la solución [2-7].

Dentro de las variables que se involucran se encuentra el potencial de oxidación, concentración del monómero y electrolito, naturaleza del electrolito, tipo de disolvente, tipo de electrodos, tiempo de polimerización y pH de la solución electrolítica [8, 9]. La polimerización vía electroquímica se lleva en un arreglo como el que se observa en la Figura 1.1, consiste en un vaso de precipitado el cual contiene una solución electrolítica y al monómero, en el vaso se introducen dos electrodos en forma rectangular conectados a una fuente de voltaje que polariza a los electrodos en un polo positivo y negativo promoviendo reacciones de óxido-reducción entre el monómero y

electrolito en el electrodo con carga negativa se lleva a cabo la reducción por tal razón este electrodo es recubierto por el polímero.

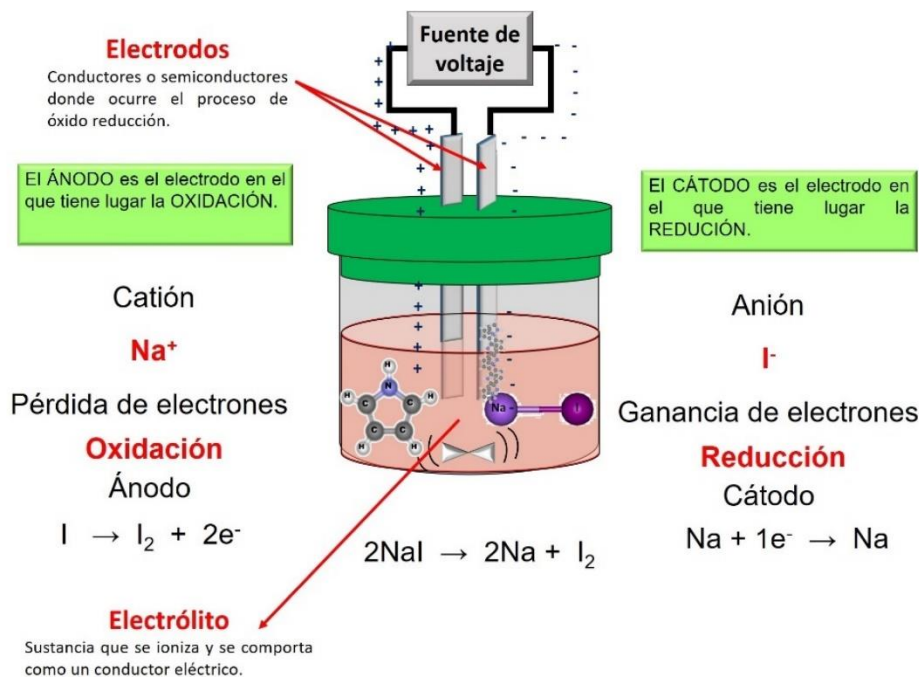


Figura 1. 1. Esquema de una celda electrolítica [Elaboración propia].

1.1.2 Síntesis por plasma

Se considera al plasma como un gas parcialmente ionizado donde coexisten iones, electrones y partículas neutras [10, 11]. La síntesis por plasma es un método que generalmente no produce residuos tóxicos [12]. En este contexto, los plasmas pueden producirse por altas temperaturas o por campos electromagnéticos con generadores de corriente directa (DC), radio frecuencia (RF) o microondas (MW) [13].

En la polimerización, cuando el plasma se genera mediante excitación eléctrica, se promueven colisiones entre el monómero y los electrones producidos por las descargas eléctricas, se forman aniones, cationes y radicales libres que se unen unos con otros en diferentes arreglos para la formación del polímero [12, 14]. Las reacciones de inicio suceden en fase gaseosa y el crecimiento del polímero ocurre por las colisiones continuas entre partículas en fase gaseosa. El material obtenido crece sobre la superficie interna del reactor en forma de película o partículas, como se observa en la Figura 1.2. El arreglo consiste en un reactor tubular con eje en posición vertical, el monómero entra en forma gaseosa por el tubo de acero inoxidable que es adaptado al electro superior. La concentración de los iones se ubica entre el electrodo inferior y el electrodo superior por lo que se obtienen dos fracciones del polímero, el que crece en las paredes del reactor y el polímero que crece en los electrodos.

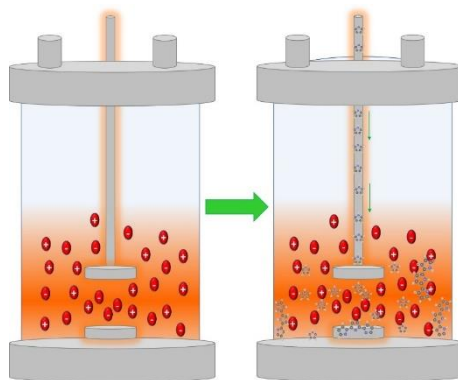


Figura 1. 2. Representación gráfica de la polimerización por plasma. [Elaboración propia].

Las variables que se involucran en la síntesis por plasma influyen directamente en las propiedades finales del material obtenido. Dentro de estas variables se encuentra la presión del sistema, flujo del monómero, potencia de descarga, distancia entre los electrodos, velocidad de reacción y temperatura del sistema [14, 15].

Se ha reportado, que los polímeros formados por plasma resultan con estructuras entrecruzadas por las altas energías de síntesis [16-25]. Además, generalmente, los polímeros obtenidos presentan propiedades aislantes, por lo que en diversos estudios se utiliza un agente dopante que se incorpora durante el proceso de polimerización para modificar parcialmente las reacciones químicas, con ello se forman nuevos enlaces químicos a lo largo de la cadena polimérica y de este modo aumenta la concentración de electrones libres y se difunden en todo el material para disminuir la resistencia eléctrica [26]. Tal como lo reporta Li y colaboradores, quienes sintetizaron polipirrol (PPy) y Polipirrol dopado con yodo (PPyI) por plasma a 10 W de potencia. Obtuvieron resistencia eléctrica media para PPy y PPyI de 1186 y 424 $\mu\Omega$, respectivamente. Con ello se observa que el PPyI presenta una resistencia dos veces menor comparada a la que presenta el PPy [27]. En este mismo sentido, Cruz y colaboradores reportaron la síntesis de PPy y PPyI por plasma con valores en la conductividad eléctrica de PPy de 10^{-12} a 10^{-9} S/cm, mientras que para PPyI fue de 10^{-9} a 10^{-3} S/cm [28].

Las propiedades ópticas y eléctricas de los polímeros, como ya se ha mencionado, dependen de las condiciones de síntesis, independientemente del método usado. La reacción de polimerización por plasma ocurre en la presencia de un monómero que entra al reactor en fase gaseosa a bajas presiones y descargas de gas ionizado hacen que las moléculas dentro del medio se ionicen formando radicales libres. Dado que estos tienen un electrón desapareado tienden a buscar estabilidad y se unen a otro radical, de esta forma continua el proceso sucesivamente hasta formar una estructura polimérica en los electros y en las paredes del reactor. En cambio, en fase líquida, la polimerización sucede a través de una corriente eléctrica que induce reacciones redox en la interfaz electrodo-



electrolito, los electrones se transfieren por los elementos con carga en la solución, de esta manera el monómero se oxida formándose el polímero alrededor de los electrodos.

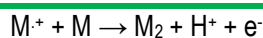
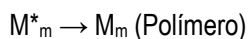
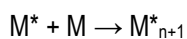
Aunque ambos procesos ocurren en diferente fase, el mecanismo de polimerización es similar debido a que ambos ocurren por vía radicales libres, en medio gaseoso (inicio, propagación, y terminación), que es el caso de la polimerización por plasma, mientras que la electro- polimerización ocurre en fase líquida (formación, nucleación y crecimiento). Ambos, implican la oxidación del monómero para formar cationes como resultado del potencial aplicado. Las moléculas del monómero se oxidan, y como tienen electrones no apareados, el acoplamiento entre dos cationes forma un di-catión que se recombina como catión-radical para propagar el crecimiento de la cadena. Cuando se han consumido todos los radicales libres termina el crecimiento de la molécula denominada etapa de terminación. En la Tabla 1.1 se hace un comparativo del mecanismo de polimerización para cada una de las técnicas.

Tabla 1 1 Mecanismos de polimerización por plasma y por vía electroquímica [Elaboración propia].

Mecanismos de polimerización	
<p>Plasma</p> <p>Iniciación: De acuerdo a el ambiente ionizado que se produce dentro del reactor hay una adición de energía, que convierte al monómero en radical libre (M[*]). Posteriormente se producen las uniones de una molécula del monómero (M) con otra.</p> $M + M \rightarrow M_2$ $M_2 + M \rightarrow M_3$ $M_n + M_m \rightarrow M_{n+m}$ <p>Propagación: el crecimiento de las moléculas sucede por la unión sucesiva del monómero en los centros activos.</p> $M^* + M \rightarrow M^*_2$	<p>Electroquímica</p> <p>Iniciación: Oxidación del monómero, electropolimerización directa sobre la superficie del electrodo (Generación de radicales catiónicos).</p> $M \rightarrow M^{+\cdot} + e^-$ <p>Nucleación de la fase polimérica: polimerización del monómero (Combinación del radical-catión). La polimerización se puede dar por:</p> <p>Polimerización de radicales catiónicos:</p> $M^{+\cdot} + M^{+\cdot} \rightarrow M_2 + 2H^+$ $M_n^{+\cdot} + M^{+\cdot} \rightarrow M_{n+1} + 2H^+$ <p>Por reacción del radical catión con el monómero:</p>



Terminación: Se eliminan radicales.



Por plasma las reacciones químicas se dan por la interacción de las moléculas en un medio común. Esto permite que colisionen provocando transferencia de electrones, formando iones, que a su vez se reagrupan produciendo compuestos químicos. Por vía electroquímica la polimerización no ocurre por condiciones moleculares si no por la interacción del monómero con los electrodos donde se da el flujo de electrones.

Considerando lo anterior, cada una de las técnicas presenta ventajas y desventajas. Por mencionar algunas, en la síntesis por plasma se tiene como ventaja la obtención de polímeros altamente entrecruzados, se lleva a cabo en ambientes estériles y no necesita de agentes químicos para la formación del polímero. Una de las desventajas es el consumo de energía, ya que a mayores potencias de la descarga eléctrica se obtiene mayor cantidad de polímero.

En cambio, por vía electroquímica el uso de sales como electrolito ayuda a obtener polímeros dopados debido a los remanentes del electrolito, lo que favorece el incremento en la conductividad eléctrica haciendo que en ocasiones lleguen a tener un comportamiento tipo conductor, por ejemplo, con el uso de sulfosuccinato de di(2-etilhexilo) (DEHS) Jang y colaboradores reportaron conductividad eléctrica de 10^{-2} S/cm [29]. Abduallah y colaboradores reportaron que usando polialcohol vinílico (PVA) y yoduro de sodio (NaI) la conductividad eléctrica fue de 1.53×10^{-5} S/cm [30] y García y colaboradores reportan que con el uso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) la conductividad eléctrica puede variar desde 3.7×10^{-3} hasta 1.06×10^{-3} S/cm [31]. En contraste con la síntesis por plasma, para polimerizar 1 mg de PPy por vía electroquímica se necesitan 0.13 kJ mientras que por plasma se utilizan de 2 a 4 kJ. Lo que une en común a estas dos síntesis es que son técnicas electro-asistidas, ya que ambas usan campos eléctricos para la formación del polímero en diferentes fases.

1.1.3 Plasma híbrido

Considerando lo anterior, en este trabajo se conjugaron ambos métodos de síntesis. Para ello, se desarrolló un arreglo experimental que involucra ambas fases, líquida y gaseosa. A este tipo de síntesis la denominamos “plasma híbrido” debido a que dentro del reactor se coloca la solución electrolítica y un electrodo en forma de punta, generándose una descarga eléctrica. Entre la superficie del electrolito y el electrodo hay una separación de 0.5 cm. Después se conecta el electrodo a una fuente de alto voltaje y la base del reactor se aterriza, con lo que se producen descargas eléctricas a presión atmosférica sobre el electrolito para la formación del polímero. En la Figura 1.3 se presenta el arreglo experimental usado para este trabajo.

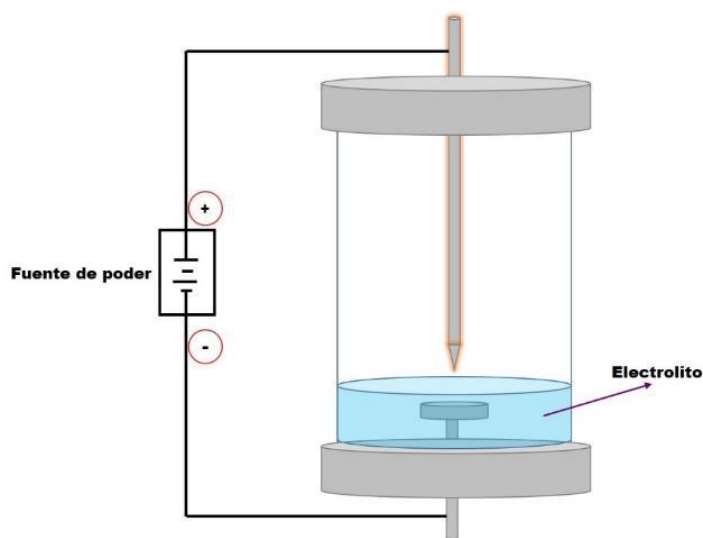


Figura 1. 3. Arreglo experimental del plasma híbrido [Elaboración propia].

El plasma híbrido se genera mediante una descarga de alto voltaje en un electrolito donde los iones, electrones y fotones interactúan con la interfaz líquida. A diferencia del plasma en fase gas, el plasma híbrido necesita mayor voltaje para generar la descarga eléctrica a presión atmosférica.

El plasma híbrido se puede generar por 4 métodos, como a continuación se describen [32]:

1.- *Descarga directa entre dos electrodos utilizando una fuente de alimentación de corriente alterna (CA):*

Se genera plasma en el líquido entre los dos electrodos sumergidos en la solución de electrolito al pasar una corriente eléctrica a través de la solución Figura 1.4.

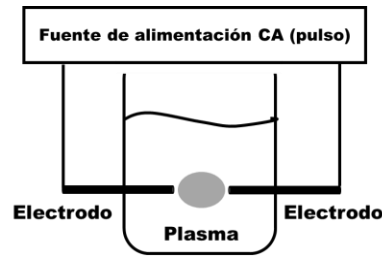


Figura 1. 4. Descarga directa entre dos electrodos utilizando una fuente de alimentación de corriente alterna (CA). [Horikoshi S. et al. 2017].

2.- *Descarga por contacto entre un electrodo y la superficie del electrolito mediante una fuente de alimentación de corriente continua (CC):*

En este tipo de arreglo, dos electrodos se sumergen en un electrolito, la distancia entre ellos va de 5 mm hasta más de 100 mm, el área de los electrodos es diferente, uno tiene una superficie más pequeña que el otro y la descarga ocurre sobre la superficie del electrodo pequeño Figura 1.5.

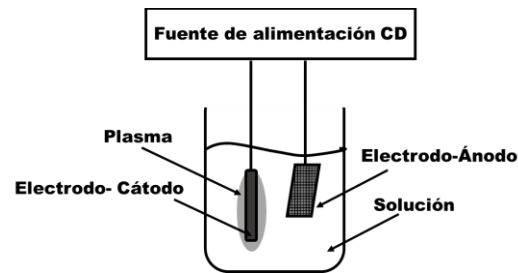


Figura 1. 5. Descarga por contacto entre un electrodo y la superficie del electrolito mediante una fuente de alimentación de corriente continua (CC). [Horikoshi S. et al. 2017].

3.- *Descarga generada con radiofrecuencia (RF) o microondas (MW):*

El plasma se genera por radiofrecuencia, en este tipo de plasma no es necesario usar un electrolito, se puede llevar a cabo en agua, la energía es absorbida parcialmente por el agua, Figura 1.6.

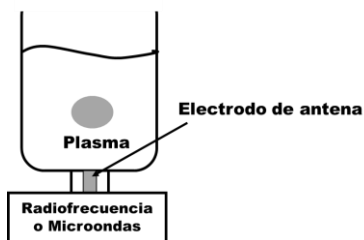


Figura 1. 6. Descarga generada con radiofrecuencia (RF) o microondas (MW). [Horikoshi S. et al. 2017].

4.- Descarga generada con láser:

En este tipo de plasma, el láser irradia un sustrato sólido sumergido en el líquido generando un plasma en la superficie del sólido Figura 1.7.

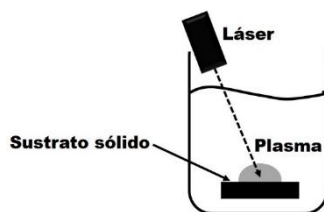


Figura 1. 7. Descarga generada con láser. [Horikoshi S. et al. 2017].

Con lo anterior, en un par de trabajos se reporta como se han favorecido las propiedades morfológicas, químicas y eléctricas de PPy, cuando se conjugan las técnicas de síntesis por plasma y vía electroquímica. Hernández y colaboradores obtuvieron PPy por síntesis electroquímica. Posteriormente, el material obtenido fue dopado usando plasma. El resultado fue que se obtuvieron valores de conductividad eléctrica de 5×10^{-6} hasta 2×10^{-5} S/cm [33]. Siguiendo el mismo objetivo, Villanueva y colaboradores sintetizaron PPy por vía electroquímica, después fue dopado mediante descargas luminiscentes en una solución líquida que contenía yodo. Sus valores de conductividades fueron de 8×10^{-3} S/cm hasta 5×10^{-2} S/cm. [34]. Ahora bien, de acuerdo con lo reportado anteriormente, las propiedades conductoras de los polímeros son favorecidas con la conjugación de síntesis, por una parte, se genera un ambiente energético con el plasma, fase gas, y con el electrolito, fase líquida, buscando un dopaje más eficiente.

1.2 Polímeros conjugados

En los polímeros conjugados, la estructura electrónica del carbono presenta dos diferentes hibridaciones sp^3 y sp^2 . En la sp^3 , el carbono tiene distribución electrónica en forma de pirámide tetragonal (ver Figura 1.8), cuando se combinan dos átomos con esta hibridación se forma un enlace σ (ver Figura 1.9). La hibridación sp^2 tiene forma

trivalente plana. Entonces, cuando el orbital p de la hibridación sp^2 está muy cerca de otro orbital p de otro átomo de carbono, estos se traslapan y se aparean formando un enlace π . Cuando se unen un enlace π y σ se forma un doble enlace (ver figura 1.10) [35, 36]. Los polímeros conjugados poseen una estructura de cadena larga de carbonos compuesta por enlaces sencillos, dobles o triples. Los electrones de estos enlaces tienen mayor movilidad, lo que produce mayor conducción eléctrica.

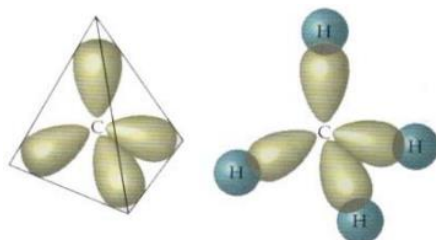


Figura 1. 8. Hibridación sp^3 del átomo de C.

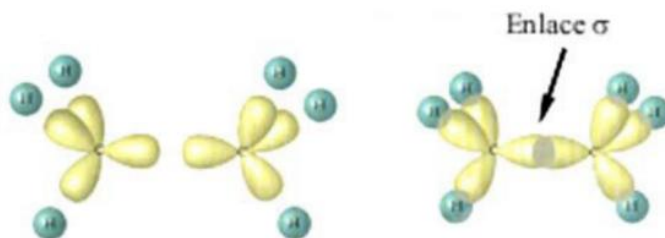


Figura 1. 9. Enlace σ de la combinación de dos átomos de C hibridación sp^3 .

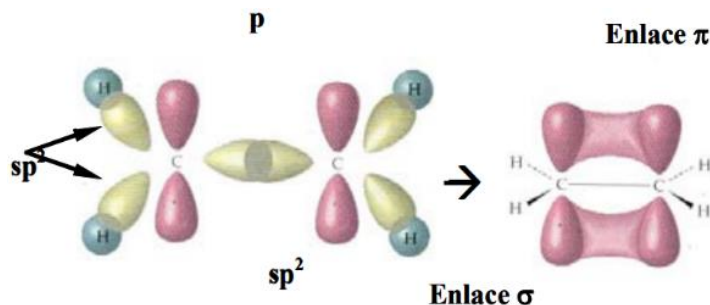


Figura 1. 10. El eteno forma un doble enlace por los enlaces σ y π [Cabriel, R.C., 2004].

En algunas ocasiones estos polímeros son potencialmente buenos conductores y pueden aplicarse en administración de fármacos, músculos artificiales, conexiones neuronales, ingeniería de tejidos, dispositivos electrónicos, supercondensadores, etc. [36]. Los polímeros conjugados más estudiados hasta ahora son: poliacetileno (PA), poli(p-fenileno) (PPP), poli(fenilenvinileno) (PPV), politiofeno (PTf), polianilina (PANI) y polipirrol (PPy) debido a los enlaces π situados a lo largo de su estructura [37, 38] (ver Figura 1.11).

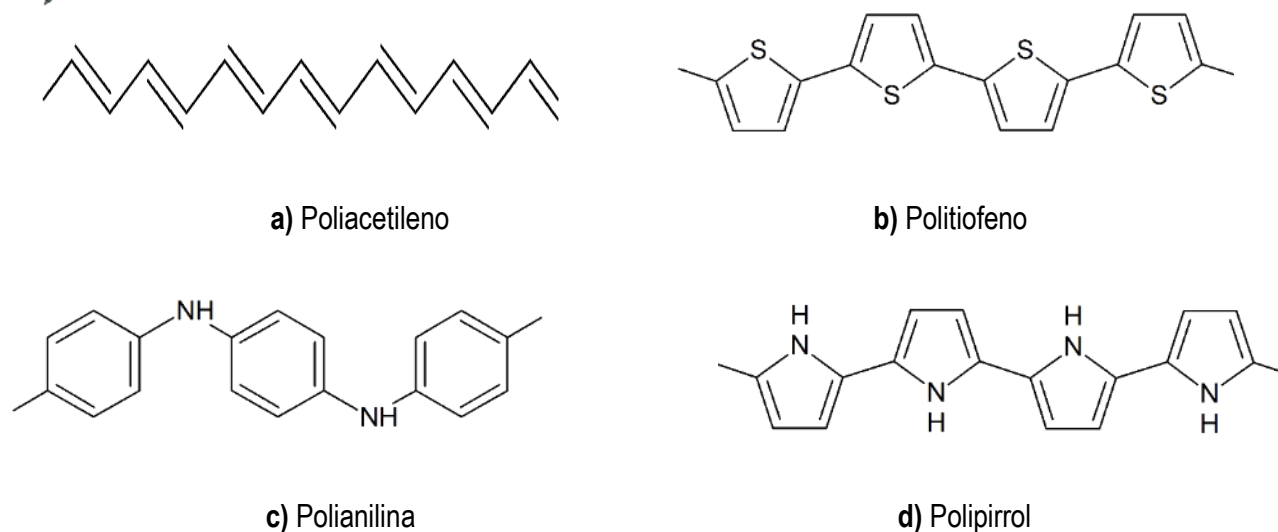


Figura 1. 11. Polímeros conjugados.

Los polímeros conjugados suelen clasificarse de acuerdo a la extensión dimensional que poseen, el primer caso se trata de estructuras unidimensionales (1D) poseen conjugaciones de enlaces π alineados a lo largo de la cadena principal, entre ellos se encuentran los polifenilenos, los polímeros conjugados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), tiofeno y/o polímeros conjugados que contienen tiofeno fusionado. El segundo corresponde a estructuras bidimensionales (2D) son moléculas ramificadas formadas por estructuras poliméricas y cadenas laterales simultáneamente, entre ellos se encuentra el grafeno, polímeros conjugados D-A, polímeros que contienen tiofeno y/o politiofenos derivados [39, 40]

A su vez se clasifican como polímeros conjugados aminados aquellos que tienen grupos amina (N-H) en su estructura química [21], ver Figura 1.12. El grupo amina les da la posibilidad de que estos polímeros sean compatibles con medios biológicos. Bajo este contexto, el polipirrol y polialilamina son los polímeros más estudiados en esa área ver (Figura 1.12 (a) y (c)). El esquema de polialilamina presentado en la Figura 1.12 (a) es una representación del polímero sintetizado por plasma, porque el sintetizado por medios químicos no posee enlaces conjugados.

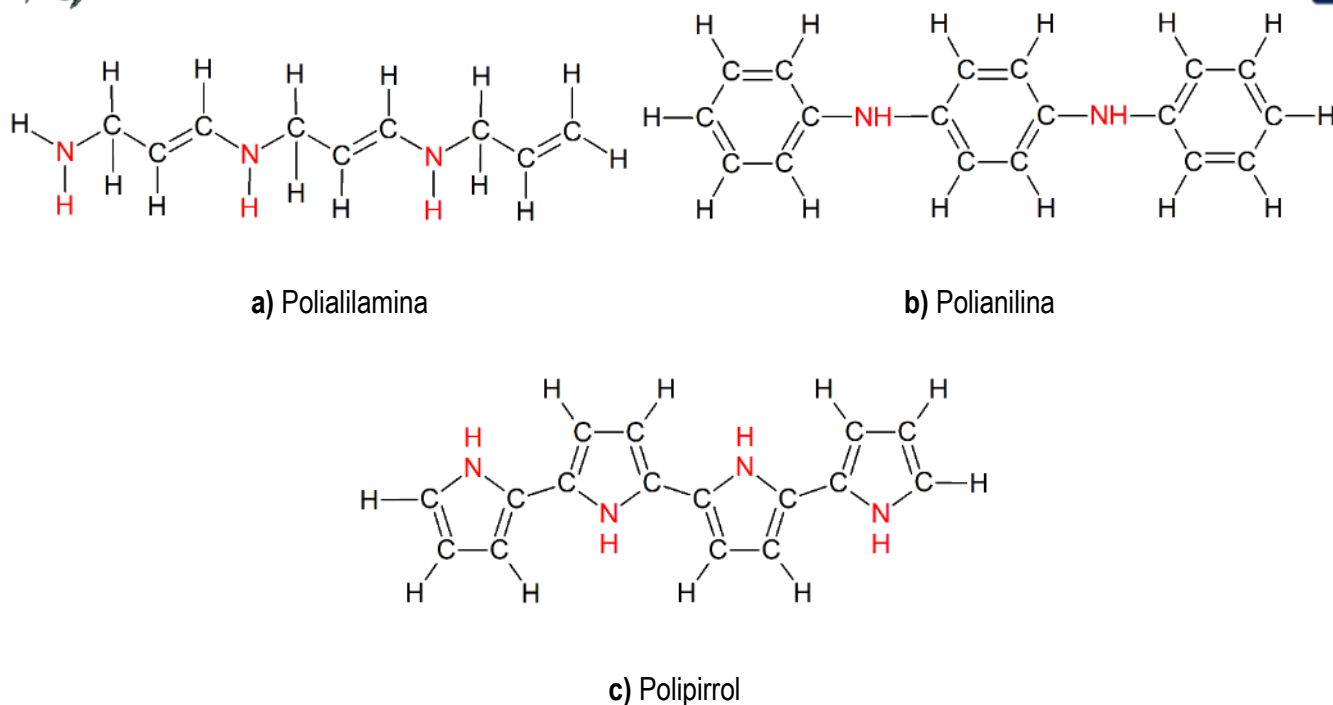


Figura 1. 12. Polímeros aminados conjugados [21, 41-42].

1.3 Polipirrol

El pirrol es un heterociclo compuesto de 4 átomos de carbono, un nitrógeno y 5 hidrógenos alrededor del ciclo, con peso molecular de 67.1 g/mol, insoluble en agua. El polipirrol (PPy) se forma a partir de la unión de moléculas de pirrol que se encuentran enlazadas entre sí, Figura 1.12 (c), y se caracteriza por la conjugación de sus enlaces sencillos (σ) y dobles (π) a lo largo de su estructura, y por la posible presencia de electrones deslocalizados al ser dopado, lo que aumenta significativamente su conductividad eléctrica [43]. Como ya se ha mencionado anteriormente, la conductividad eléctrica del PPy se ve influenciada por el método de síntesis y por los dopantes utilizados. Se ha reportado que cuando es sintetizado por plasma presenta conductividad eléctrica de 10^{-9} a 10^{-7} S/cm [22, 44] y al ser dopado con yodo incrementa de 10^{-9} a 10^{-5} S/cm [45]. Por síntesis química y electroquímica el PPy tiene conductividad eléctrica de 7.5 a 10^3 S/cm [46, 47].

El PPy es biocompatible por el grupo amina que posee por lo cual ha encontrado aplicaciones en el sistema nervioso central, en el crecimiento de tejido nervioso [48, 49], en la liberación de proteínas neurotróficas, en el crecimiento celular (epidermis, tejido muscular) [50-52] y en lesiones de médula espinal. Tal como lo reporta Wu y colaboradores, quienes electrohilaban una matriz extracelular nerviosa de colágeno cargada de células PC12, célula derivada de una feocromocitoma de la médula suprarrenal de una rata, con nanopartículas de PPy para inducir campos eléctricos sobre la matriz extracelular y de ese modo producir neurogénesis en lesiones nerviosas. En la

Figura 1.13 (a) se muestra la síntesis de nanopartículas de PPy en una solución acuosa. Después en la Figura 1.13 (b) se observa la formación de microfibras de colágeno cargadas de células PC12 y nanopartículas de PPy. Como resultados obtuvieron una malla polimérica que promovió neurogénesis de las células PC12 y la regeneración neuronal. Al aplicar estimulación eléctrica en el sitio de lesión nerviosa se promueven cargas eléctricas a través de la matriz polimérica haciendo que las fibras neuronales tengan señales eléctricas de un extremo a otro y regeneren el tejido nervioso [53].

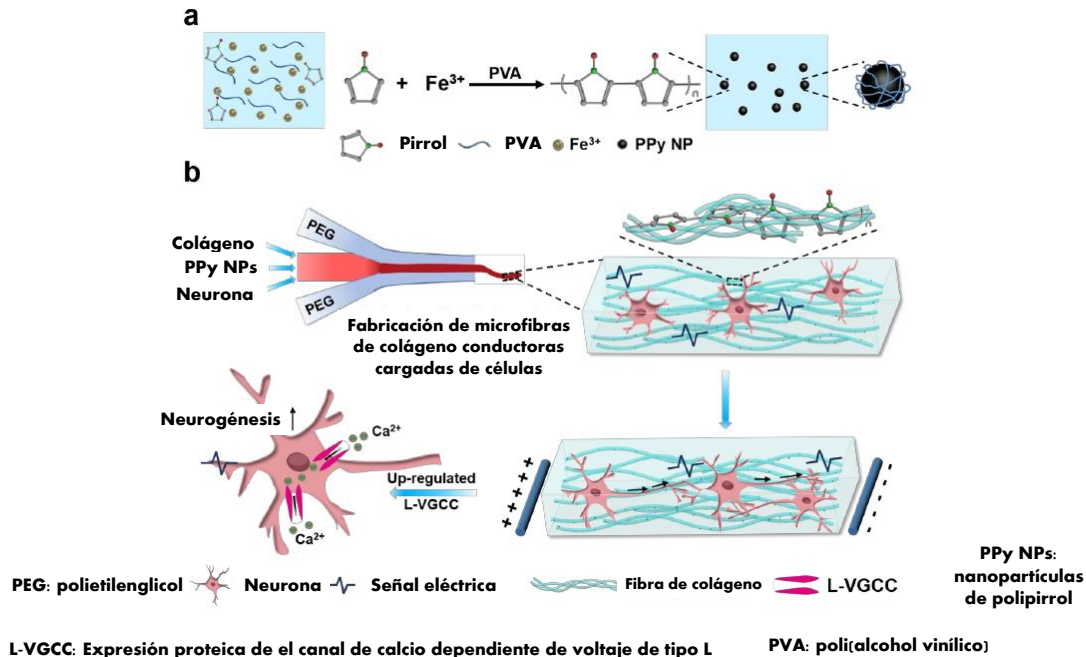


Figura 1. 13. a) Síntesis de nanopartículas de PPy, **b)** Síntesis de microfibras de colágeno incorporada de nanopartículas de PPy y células PC12. [Wu, 2019].

Dada la capacidad que tiene el PPy para oxidarse y/o reducirse es posible favorecer su interacción al combinarse con algún otro material mejorando así sus propiedades eléctricas y ópticas. Debido a ello se ha usado como blindaje eléctrico y de microondas [54], absorbente de colorantes en medios acuosos [55], dispositivo de almacenamiento de energía [56], en supercondensadores [57], dispositivos electrónicos [58], membranas [59] transistores, baterías y celdas solares orgánicas [60]. Por ejemplo, debido a la flexibilidad de la cadena que presenta el PPy, Jiao y colaboradores desarrollaron un supercondensador flexible y transparente basado en una película de PPy con tereftalato de polietileno (PET) (PPy/PET), el cual presentó uniformidad, ultraflexibilidad y buena conductividad eléctrica [61].



1.4 Propiedades electro-ópticas

1.4.1 Propiedades ópticas

La radiación electromagnética es una forma de energía que se caracteriza por una combinación de un campo eléctrico (E) y un campo magnético (H) que se propaga a través del espacio [62]. La luz se puede describir como magnitudes espectrales de frecuencia (ν) o de longitud de onda (λ) ver ecuación 1.1 y 1.2.

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.1})$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.2})$$

Donde:

ω = es la frecuencia angular.

c = es la velocidad de la luz en el vacío (299,792,458 m/s).

Sin embargo, la velocidad de la luz se modifica al pasar por un medio. A este proceso se le denomina refracción. Se define al índice de refracción, n , como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de luz en el medio (v) ecuación 1.3.

$$n = \frac{c}{v} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.3})$$

Las relaciones entre la electricidad, magnetismo y la velocidad de la luz en un medio está descrita por la ecuación 1.4.

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.4})$$

Donde:

ϵ_r = es la permitividad eléctrica relativa.

μ_r = es la permitividad magnética del medio.



La radiación electromagnética puede interactuar con la materia al ser emitida o absorbida en forma de fotones. La radiación electromagnética se comporta simultáneamente de manera ondulatoria o corpuscular. La energía, E , de un fotón depende únicamente de su frecuencia y se puede calcular con la ecuación de Planck-Einstein (1.5).

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.5})$$

Donde:

h = es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js o 4.13×10^{-15} eVs).

Espectro óptico

El espectro óptico o de la luz visible es un componente importante del espectro electromagnético, ver Figura 1.14 [63]. En este, el ojo humano puede detectar luces de longitud de onda del rango de 450 nm a 650 nm.

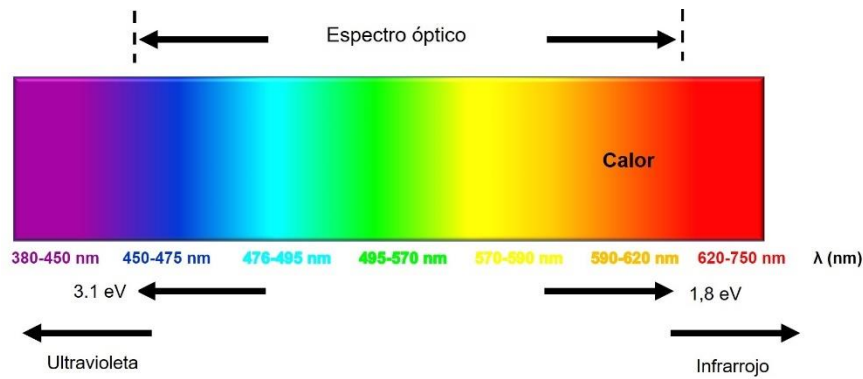


Figura 1. 14. Espectro óptico. [Mignone C., 2011].

Cuando la luz se propaga a través de un material, parte de esta luz es absorbida por el material, transmitida y reflejada en el medio. La absorción se define como la fracción de luz incidente que absorbe un material debido a la interacción de los fotones con la estructura electrónica del material. Se presentan tres distintas interacciones al incidir la luz con una superficie, intensidad de absorción (I_a), reflexión (I_r) y transmisión (I_t), ver ecuación 1.6.

$$I = I_a + I_r + I_t \dots\dots\dots(\text{Ecuación 1.6})$$

La fracción de luz transmitida depende de la cantidad de luz reflejada y absorbida. Para una longitud de onda específica, la suma de las fracciones de la luz incidente entrante con la reflejada, absorbida y transmitida, es igual a 1.

Al propagarse la luz a través del material parte de los fotones son absorbidos por el material, provocando que los electrones de los átomos se desplacen a estados de mayor energía por la absorción de la energía de los fotones (ver Figura 1.15). En el caso de los semiconductores, el fotón será absorbido si su energía es mayor a la brecha energética (E_g) del material. La E_g en aislantes y semiconductores es la diferencia de la energía del borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción (ecuación 1.7) [64].

$$E_g = E_c - E_v \dots\dots\dots \text{(Ecuación 1.7)}$$

Donde:

E_c y E_v son los niveles de energía correspondientes al borde inferior de la banda de conducción y al borde superior de la banda de valencia, respectivamente.

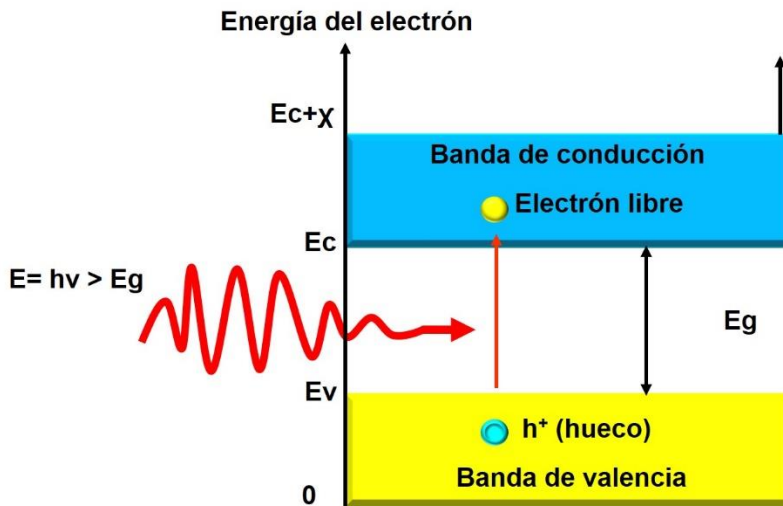


Figura 1. 15. Proceso de absorción [Silvestre S., 2016].

Sí al incidir un haz de luz el material se vuelve más conductor eléctrico se trata de un material fotoeléctrico. Sin embargo, también se puede presentar fotoemisión en el proceso si al incidir luz sobre el material algún electrón dentro del material absorbe la energía de un fotón y adquiere más energía que la función de trabajo del material.

Cuando los materiales presentan fotoconductividad son mejores conductores de la electricidad debido a la absorción de energía electromagnética. Como es el caso de los polímeros conjugados que presentan en su estructura química deslocalización de electrones π , y que al incidir un haz de luz sobre ellos generan pares de

electrón-hueco, resultado de la excitación de electrones que se dirigen a la banda de conducción [65], como se ilustra en la Figura 1.16.

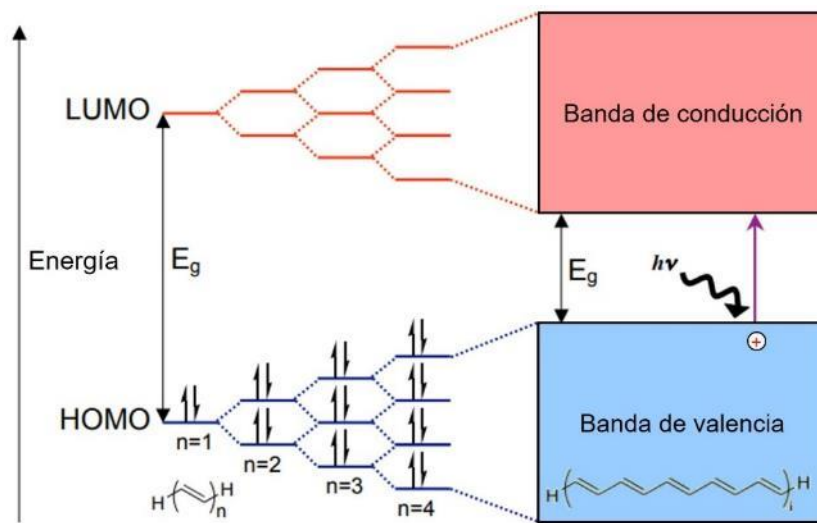


Figura 1. 16. Orbitales moleculares que interactúan [Satrijo A., 2007].

Por ejemplo, en el polipirrol se habla de un polarón cuando el radical catión, ion que presenta carga positiva, y un electrón desapareado se encuentra parcialmente deslocalizado a lo largo de la estructura del polímero (ver Figura 1.17) y provoca una distorsión local de la red, generando estados electrónicos dentro de la brecha prohibida. Posteriormente, si se extrae un segundo electrón de otro monómero, se promueve la formación de un dicatión que promueve una distorsión local más intensa de la cadena polimérica, lo que se conoce como bipolarón. Los polarones y bipolarones funcionan como portadores de carga ya que están deslocalizados sobre la cadena del polímero. El movimiento que hacen a lo largo de la cadena promueve la conductividad electrónica (ver Figura 1.18) [66].

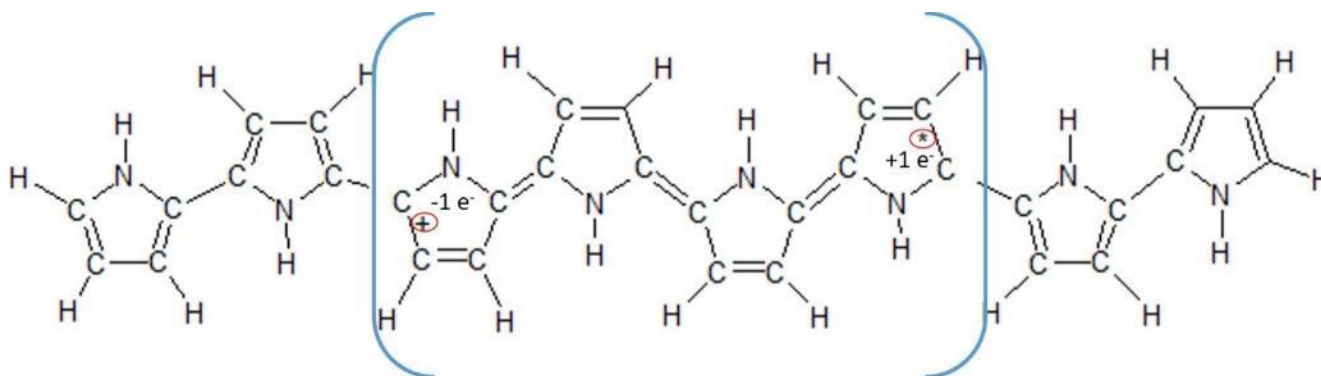


Figura 1. 17. Estructura del polipirrol polarón (iones radicales).

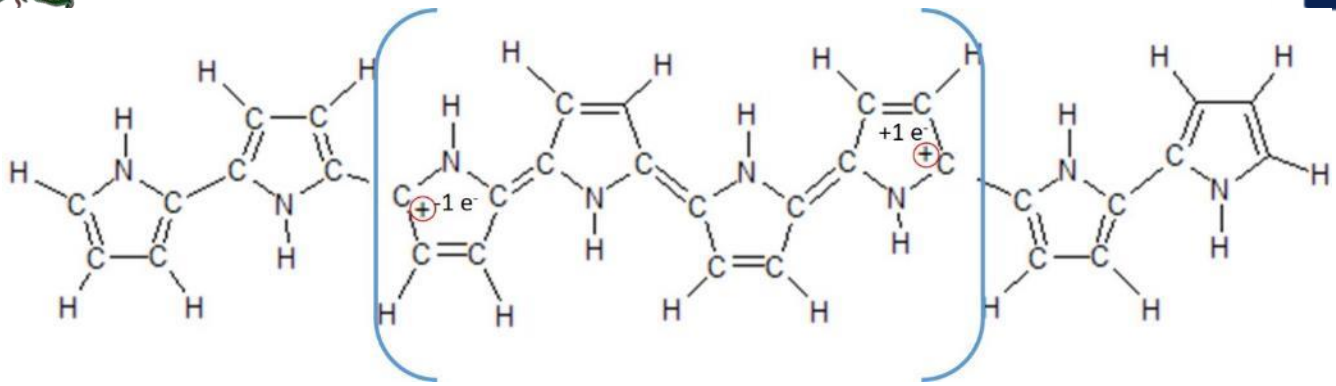


Figura 1. 18. Estructura del polipirrol bipolarón (dicationes) [Elaboración propia].

1.4.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para permitir el paso de corriente eléctrica y depende de su estructura electrónica [67]. Para representar la conductividad eléctrica se utiliza la letra griega sigma (σ) y su unidad de medición es el recíproco de ohm-metro ($\Omega \cdot m$)⁻¹ o Siemens sobre metro (S/m). La conductividad es el recíproco de la resistividad eléctrica, ecuación 1.8.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 1.8)}$$

Dónde:

σ = Conductividad (S/m) o ($\Omega \cdot m$)⁻¹.

ρ = resistividad eléctrica, $\Omega \cdot m$.

Teoría de bandas

Para estudiar el comportamiento eléctrico de los materiales se usa la teoría de bandas, de donde se puede clasificar a los materiales de acuerdo con el valor de su brecha energética o banda prohibida, ubicada entre la banda de valencia y la banda de conducción (E_g). En el caso de un aislante, la energía que se requiere para que el electrón salte de la banda de valencia a la de conducción, alrededor de 6 a 7 eV en el diamante [68], es más grande comparada con la de un semiconductor típico, de alrededor de 1 eV como en el silicio o el germanio. Este comportamiento se representa en la Figura 1.19.

Un conductor presenta poca resistencia al flujo de cargas. En estos materiales la banda de valencia y conducción se encuentran muy cerca entre sí, en algunos casos se encuentran sobrepuestas.

Los materiales aislantes tienen una resistencia alta al flujo de cargas lo que hace poco posible la conducción eléctrica. En estos materiales los electrones de la banda de valencia y la de conducción están separados por una banda de energía que dificulta sus movimientos. Dentro de estos materiales se encuentran el vidrio, madera, la mayoría de los polímeros y las cerámicas que presentan conductividad eléctrica en el rango de 10^{-16} a 10^{-7} S/m.

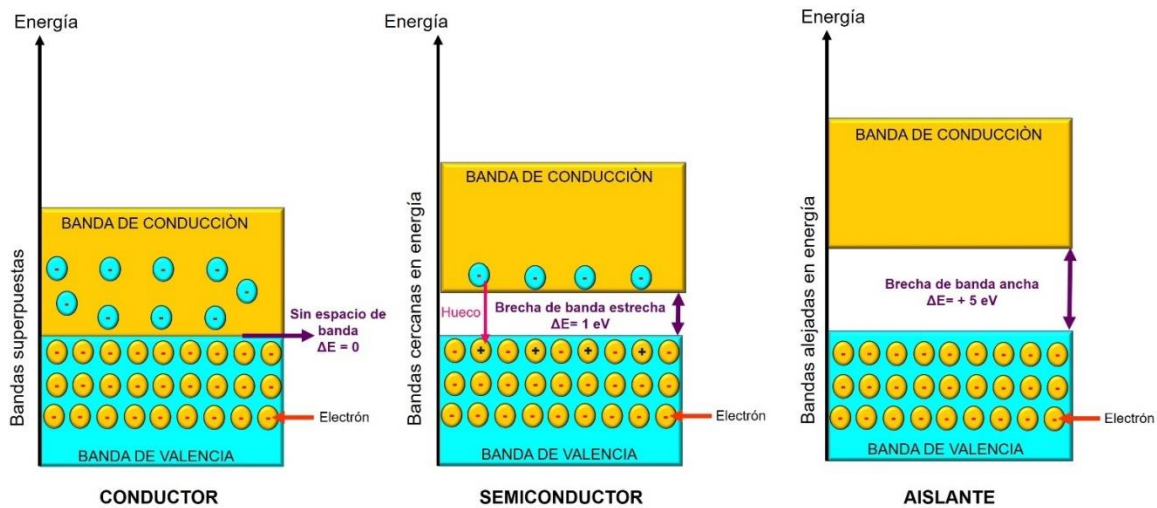


Figura 1. 19. Clasificación de los materiales según su conductividad [Elaboración propia].

En base a lo anterior, y en busca de mejorar las propiedades de los materiales, una de las alternativas que se tienen para disminuir la brecha energética consiste en introducir impurezas con el objetivo de mejorar el comportamiento eléctrico [69, 70], a este proceso se le conoce como dopaje.

1.4.3 Dopaje tipo “n” y “p”

El objetivo del dopaje tipo “n” consiste en incrementar la concentración de electrones libres en el material generando un semiconductor extrínseco. En caso contrario, cuando se reduce la cantidad de electrones se tiene un semiconductor extrínseco del tipo “p” [71]. Es importante mencionar que en el dopaje tipo p se genera un aceptor de electrones próximo a la banda de valencia cargando positivamente a la molécula, en cambio el dopaje tipo n forma un estado donador de electrones desplazados hacia la banda de conducción dejando la carga molecular negativa, ver Figura 1.20. Con ello y debido al movimiento de los portadores de carga se favorece la conductividad eléctrica en los materiales [72].

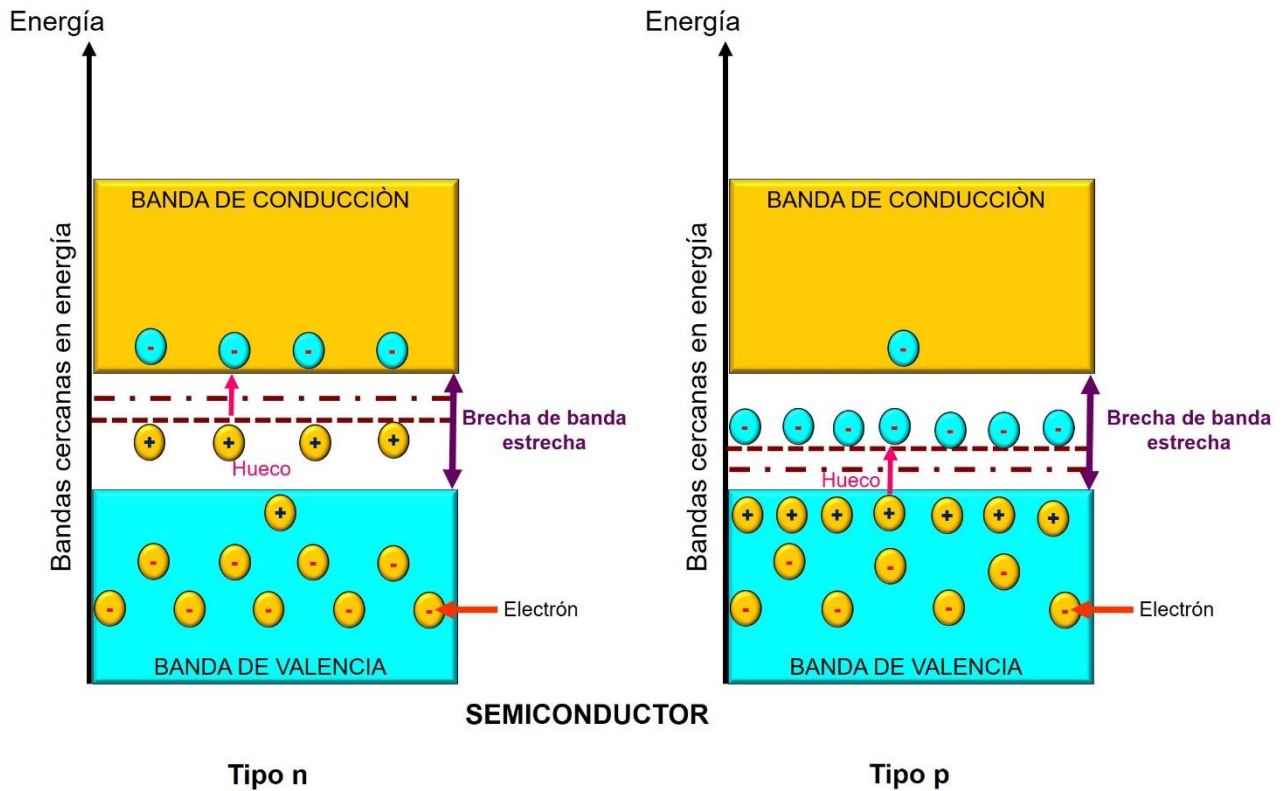


Figura 1. 20. Clasificación de las bandas electrónicas energéticas de los materiales. [Elaboración propia]

Dada la importancia de obtener materiales con diferentes propiedades para su aplicación en las distintas áreas de la ingeniería, el objetivo de este trabajo es estudiar PPy obtenido por tres diferentes métodos de síntesis independiente de las variables que se encuentren involucradas en cada técnica.

1.5 Técnicas de caracterización de sólidos

1.5.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra para obtener imágenes de la superficie del material. Cuando las muestras son aislantes, con la finalidad de eliminar sobrecargas en la superficie, se recubren con oro por pulverización catódica. Para evitar interacciones no deseadas de los electrones, las muestras se analizan en vacío, generando alta resolución en las imágenes [73]. En el microscopio el haz (electrones primarios) sale del cañón de electrones, pasa por una lente magnética para así concentrar el ancho del haz, posteriormente pasa a una bobina de barrido donde se direcciona para que recorra punto por punto la muestra. Los electrones del haz son absorbidos por la muestra y producen electrones secundarios de baja



energía que son captados por un colector que registra la intensidad de electrones emitidos [74]. Después la computadora manipula los datos obtenidos generando en pantalla la imagen de superficie del material.

1.6.2 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja sirve para identificar grupos funcionales de compuestos químicos a partir de la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio. En una molécula los átomos no ocupan posiciones fijas y al vibrar en su posición absorben energía [75]. El análisis consiste en pasar un haz de radiación IR a través de la muestra, las moléculas de las muestras absorben luz a frecuencias específicas que son características de su estructura química, cuando la frecuencia de la molécula de la muestra es idéntica a la frecuencia de radiación IR la molécula absorbe la radiación entonces el quipo detecta la absorción de luz en cada frecuencia transmitida generando un espectro de absorción en función de la frecuencia que proporciona información sobre los grupos funcionales de la muestra.

1.6.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Este análisis proporciona información cualitativa y cuantitativa de los estados químicos de los elementos presentes en las muestras excepto hidrógeno y helio. La técnica permite obtener información sobre la química superficial de un material. Se basa en la obtención de un espectro de los electrones que se desprenden de la superficie de un material cuando es irradiado con un haz de rayos X. Este espectro proporciona información del nivel atómico del cual provienen los electrones cercanos al núcleo, se puede mostrar ya sea la energía cinética (KE) o la energía del orbital (BE) del electrón antes de la perturbación [76, 77].



Capítulo II

Estado del arte

2. Estado del arte

Muchas variantes de síntesis electro-asistidas de polímeros con estructura conjugada a lo largo de su cadena polimérica, se han usado para obtener nuevos materiales con mejora en sus propiedades eléctricas y ópticas, entre otras. En particular, el polipirrol (PPy) se ha obtenido tanto por síntesis química, síntesis electroquímica, por plasma y por plasma híbrido. De acuerdo a lo reportado, las variables que se involucran en cada tipo de síntesis juegan un papel importante en el comportamiento electro-óptico del material.

2.1 Síntesis electroquímica

Una de las variables que ha sido estudiada por diferentes grupos de trabajo en la síntesis electroquímica es el tipo de electrodo [78-80], se han usado de diferentes materiales metálicos e incluso se han modificado física y químicamente con el único objetivo de disminuir la velocidad de transferencia de carga [78, 79]. Pérez y colaboradores modificaron electrodos de oro con pirrol y ácidos quirales por vía electroquímica encontrando que el PPy recubrió al electrodo con morfología rugosa. Con el análisis realizado usando técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica y cronocoulombimetría demostraron que el PPy era electroactivo, y que puede ser útil en el reconocimiento de fármacos en sistemas biológicos [80].

Por otro lado, modificando electrodos de grafito (GF) con PPy y óxido de grafeno (GO) con el objetivo de aumentar la transferencia de carga eléctrica, Zhisheng y colaboradores reportaron que el electrodo PPy/GO/GF mostró buena estabilidad química en comparación con los electrodos de PPy/GF y GF/GO; por lo que el compuesto PPy/GO/GF puede servir como base para modificar electrodos que promuevan la transferencia de cargas eléctricas [81].

Otro de los factores que influye en la síntesis electroquímica es la naturaleza y concentración del electrolito debido a que se pueden observar diferentes mecanismos de polimerización, así como superficies con morfologías diferentes. Sangiorgi y colaboradores mediante electropolimerización obtuvieron PPy usando la técnica de voltamperometría cíclica. Para ello usaron diferentes soluciones electrolíticas que contienen cloruros, percloratos, sulfatos a diferentes concentraciones desde 0.2 hasta 0.5 M. Dentro de sus resultados reportaron que a concentraciones de 0.5 M con NaCl se obtienen películas de superficie compacta con glóbulos esféricos. El análisis por espectroscopia UV-Vis mostró que el PPy dopado con NaCl absorbió en la zona visible a 525 nm con 65% de transmitancia [82].



También se ha reportado que la naturaleza del agente dopante influye en la conductividad eléctrica de los materiales, como lo reporta Shartawat y colaboradores que mediante síntesis química obtuvieron PPy usando ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico y acético como soluciones electrolíticas. Sus resultados mostraron que las películas dopadas con ácido fosfórico (H_3PO_4) presentaron conductividad eléctrica de 19.6 mS/cm con una energía de activación de 43.94 meV. Además, encontraron que la película dopada con H_3PO_4 favorece la formación de polarones y bipolarones en la estructura química del PPy, a los cuales se les atribuye el comportamiento eléctrico. Con ello concluyen que debido a la naturaleza triprótonica de H_3PO_4 , las moléculas tienden a disociarse 3 veces, por lo que el grado de dopaje aumenta con la disponibilidad de iones H^+ favoreciendo la conductividad eléctrica [83].

Arrieta y colaboradores reportaron el uso de cuatro diferentes sales: silicotungstato (SiW^{3-}), dodecibencenosulfonato (DBS^-), sulfato (SO_4^{2-}) y 1,5-naftalenodisulfonato (NDS^{2-}) a todos a concentración de 0.1 M y pirrol a 0.2 M para la electropolimerización de PPy usando voltamperometría cíclica. Reportan que la naturaleza del electrolito influye en el rendimiento electroquímico y por consecuencia en la electropolimerización debido a que se producen diferentes respuestas voltamperométricas. En los voltamperogramas que obtuvieron de las películas dopadas con DBS y NDS observaron mayor transferencia de electrones entre especies químicas. Este comportamiento, es el resultado de la capacidad del polímero para intercambiar iones con el electrolito que se ve influenciado por la naturaleza del dopante. Por otro lado, utilizando como dopante SO_4^{2-} , observaron que a altas concentraciones de monómero (0.3 y 0.5 M) se obtiene mayor cantidad de polímero, a mayor concentración de monómero, la carga positiva en el electrodo es rápidamente consumida por el pirrol. Con los resultados obtenidos, concluyen que a 0.1 y 0.2 M se tienen materiales con mejor estabilidad electroquímica [84].

Díaz y colaboradores sintetizaron PPy utilizando perclorato de litio ($LiClO_4$) y acetonitrilo como soluciones electrolíticas. Al analizar los resultados, observaron que el litio genera películas con morfología rugosa de manera homogénea. Además, la concentración del pirrol influye directamente en el espesor de la película [85].

Otra de las variables que también influye en la electropolimerización de polímeros conjugados es la velocidad de barrido, debido a que influye en la cantidad de masa y en el espesor de la película. Sharma y colaboradores reportaron un estudio de la influencia de la velocidad en la electropolimerización de PPy. Para ello usaron velocidades de barrido 5, 10, 25 y 50 mV/s. El análisis por microscopía electrónica (SEM) mostró que a 5 mV/s se obtiene un espesor de 27.40 nm comparado con la de 50 mV/s donde se obtuvo solo 1.63 nm. En cuanto a la morfología se observó que a velocidades entre 5 y 15 mV/s tienden a formarse fibras, mientras que entre 25 y 50 mV/s se obtienen superficies granulares [86].



Por otro lado, se han realizado trabajos que consisten en variar la concentración del monómero, ya que también se ha reportado que influye en la cantidad de película obtenida. En este sentido, Thakur y colaboradores utilizaron concentraciones de 25, 50 y 100 mM de pirrol y 0.5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para electropolimerizar PPy. Observaron que la capacitancia específica aumenta cuando incrementa la concentración de pirrol, además que con concentración de 100 mM se obtiene mayor masa de polímero. [87].

Los resultados de estas investigaciones enfatizan la importancia de las diferentes variables involucradas en la síntesis electroquímica como el tipo de electrodo, la naturaleza y concentración del electrolito, el agente dopante, la velocidad de barrido y el voltaje aplicado. Estos factores pueden influir significativamente en las propiedades de los polímeros conjugados como el polipirrol (PPy), afectando su conductividad eléctrica, estabilidad química, morfología, absorción electromagnética y la eficacia de la transferencia de carga. Estos hallazgos dan inicio a futuras investigaciones en la optimización de la síntesis electroquímica y el desarrollo de nuevas aplicaciones para estos materiales en diversas áreas, incluyendo la detección de medicamentos en sistemas biológicos, sistemas fotovoltaicos y entre otras aplicaciones en la electrónica.

2.2 Síntesis por plasma

Otra de las técnicas que se clasifica dentro del tipo de síntesis electro-asistida de polímeros conjugados es la polimerización por plasma. Dentro de las variables que influyen en las propiedades de los materiales se encuentra la potencia de síntesis y la configuración del reactor, como el tamaño y distancia entre electrodos, tipo de fuente de excitación etc. [88].

Considerando la potencia de síntesis, Koduru y colaboradores reportaron que influye en la formación de la microestructura, humectabilidad y en las propiedades ópticas, así como en las dieléctricas. Sintetizaron PPy usando una fuente de excitación interna de 10, 30 y 50 W, encontrando que a potencias mayores de 30 W se obtienen superficies con morfologías granulares, mientras que, a 10 W, las películas son rugosas. La conductividad eléctrica incrementó conforme aumentó la potencia de síntesis, ya que a 10 W el material presentó conductividad eléctrica de 1.35×10^{-12} S/cm, mientras que a 50 W fue de 6×10^{-12} S/cm. Se observó que la humectabilidad del PPy sintetizado a 50 W fue más hidrofílica, ya que presentó ángulos de contacto menores a 60° [89].

Siguiendo la misma línea de investigación, Li y colaboradores sintetizaron PPy a potencias de 30 a 70 W con incrementos de 10 W para estudiar la influencia de la potencia sobre el espesor y tasa de crecimiento en las películas. Como resultado obtuvieron películas con morfologías lisas. Además, observaron que a mayor potencia



también aumenta el espesor. El análisis por espectrofotometría UV-Vis mostró que los polímeros sintetizados a 50 W y 60 W presentaron mayor absorción en la zona UV [90].

Otro de los recursos que se tienen para incrementar la conductividad eléctrica de los materiales es mediante el uso de dopaje con óxidos metálicos y/o halógenos. En este sentido, Boonchoat y colaboradores sintetizaron PPy con y sin yodo por corriente alterna a 800 V y 1500 V. Los polímeros sin dopar presentaron superficie lisa. A partir de 1100 V forman granos sobre la superficie. El polipirrol dopado con yodo (PPyI), presentó morfología granular, sin embargo, cuando aumenta el voltaje de síntesis, los granos presentaron diámetros más grandes y tendieron a formar aglomerados. La conductividad eléctrica en los polímeros dopados aumentó en un orden de magnitud de 10^{-8} a 10^{-7} S/cm [91].

De la Cruz-Reyes E. y colaboradores sintetizaron PPy y PPy/I por plasma para estudiar la influencia del dopante en el comportamiento eléctrico-óptico. El análisis morfológico mostró superficies lisas y en algunas zonas se observaron protuberancias. La conductividad eléctrica de la película dopada fue mayor que la de PPy con dos órdenes de magnitud alcanzando valores de 1.5×10^{-10} a 3.5×10^{-8} S/cm. Mientras que la energía de activación fue de 90 y 490 meV, respectivamente. Reportaron que las películas de PPy muestran absorción en las zonas UV y visible, de 270 nm a 430 nm, sin embargo, en 560 nm la absorción disminuye. En cambio, el PPy/I absorbió más en la zona UV y visible entre 340 y 800 nm. Los autores concluyeron que el dopaje con yodo mejora la conductividad eléctrica y la absorción electromagnética [92].

En resumen, la polimerización por plasma emerge como una técnica significativa en la síntesis electro-asistida de polímeros conjugados, con parámetros operacionales clave como la potencia de síntesis y la configuración del reactor que pueden influir considerablemente en las propiedades de los polímeros resultantes. Los estudios muestran que la potencia utilizada puede modificar la microestructura, la humectabilidad, las propiedades ópticas y eléctricas del polipirrol (PPy). El ajuste cuidadoso de la potencia de síntesis permite un control efectivo de las propiedades en las películas de PPy. Además, la incorporación de dopantes como los óxidos metálicos y halógenos puede aumentar la conductividad eléctrica y la absorción electromagnética. Estos hallazgos subrayan el potencial de la polimerización por plasma en la optimización de la conductividad eléctrica y las propiedades ópticas de los polímeros conjugados, lo que puede abrir nuevas rutas para su aplicación en la electrónica y la tecnología de la energía.



2.3 Síntesis por plasma híbrido

Las propiedades de los polímeros sintetizados por plasma híbrido dependen de las variables involucradas en el proceso como: tipo de corriente, la distancia entre el electrodo y electrolito, el número de descargas de plasma, composición del gas y del electrolito, y el tiempo de reacción [93, 94].

Wang J. y colaboradores polimerizaron PPy por corriente pulsada (PCP PPy) y por corriente directa (DCP PPy) en una solución de pirrol a 0.1 M, ácido p-toluenosulfónico a 0.1 M y p-toluenosulfonato de sodio a 0.3 M. La síntesis de PCP PPy fue con un tiempo de pulso de 10 ms y 40,000 pulsos con densidad de corriente de 2 mA/cm², mientras que la DCP PPy se realizó a 2 mA/cm² durante 400 s. Reportaron que PCP PPy presentó superficie lisa y conductividad eléctrica de 170 a 200 S/cm. DCP PPy mostró superficie granular tipo coliflor y conductividad eléctrica de 76 a 100 S/cm [95].

Diono y colaboradores oligomerizaron pirrol mediante plasma pulsado en un reactor de acero inoxidable discontinuo de 15 ml, utilizaron una concentración de 0.1 mol/L de pirrol, como ánodo emplearon un alambre de cobre de 0.1 cm de diámetro el cual colocaron a 0.1 cm de distancia de la superficie del agua a 313 K y presión de 1 y 2 MPa, con descargas de 5000 y 10,000 pulsos. Como resultados, identificaron por espectroscopia UV-vis compuestos aromáticos que contienen principalmente grupos funcionales de nitrógeno además de compuestos intermedios de pirrol. La mejor conversión de pirrol que obtuvieron fue a 2 MPa con 10 000 pulsos de descarga de plasma [96].

Wang K. y colaboradores reportaron la polimerización de PPy en fase Gas-Líquido. Usaron un reactor de acero inoxidable con un electrodo de hierro colocado a 1.6 cm de distancia de la superficie de 5.5 mL de solución de sulfato de sodio (Na₂SO₄) al 0.66 % en peso con 0.2 mL de pirrol. Una vez que la solución se encontraba en el reactor dejaban abiertas las válvulas para alimentar el reactor de gas Argón (Ar) a 5 mL/min después cerraron las válvulas y realizaron las descargas eléctricas con una fuente de alimentación pulsada. Analizaron el tiempo de descarga, la alimentación del gas y la influencia de la composición del gas, encontraron que el tiempo de entrada del gas Ar determina el rendimiento de la polimerización y la morfología de las películas siendo 25 minutos el de mejor rendimiento. Reportaron que el gas N₂ podría afectar el grado de polimerización del pirrol [97].

Piña y colaboradores polimerizaron PPy por electroquímica usando sulfato de sodio (Na₂SO₄) a 0.1 M y pirrol a 0.1 M en 100 mL de agua desionizada a corriente de 40 mA y voltaje de 2.5 a -3.5 V, posteriormente doparon al polímero en una solución de yodo a 0.1 M en 100 mL de agua desionizada utilizando descargas luminiscentes de 1.6 V con frecuencia de 398.94 kHz. Con el dopaje la superficie de la película fue rugosa con partículas. Se incrementó la



presencia de dobles enlaces de C=C, C=O y C=N, y la conductividad eléctrica aumento con el dopaje de 0.075 a 0.32 S/cm [98].

En virtud de los resultados, las propiedades fisicoquímicas de los polímeros conjugados como el PPy sintetizados por plasma híbrido se ven afectadas por las variables de síntesis como el tipo de corriente, cuando se usa corriente por pulsos la superficie es lisa y el material presenta conductividad eléctrica de 200 S/m. Por otro lado, al usar corriente directa la morfología es granular con conductividad eléctrica menor a 100 S/m. Otra variable importante es la distancia entre el electrodo y electrolito al usar distancias menores a 0.1 cm el PPy resulta más aminado. Con respecto al dopaje de las películas de PPy con solución de yodo se incrementan los dobles enlaces individuales en la estructura. Estas aportaciones son claves para la producción de nuevos materiales con mejoras en sus propiedades optoelectrónicas.

Hasta el momento se ha presentado el comportamiento del PPy obtenido mediante tres métodos de síntesis electro-asistidas: plasma, electroquímica y plasma híbrido. Sin embargo, como ya se había mencionado en párrafos anteriores, cada una de las técnicas que se utilizan para la síntesis de nuevos materiales tienen sus ventajas y desventajas. En particular, para la síntesis por plasma, el monómero no interactúa con otro agente, además, la reacción ocurre en ambientes esterilizados. Con ello podría considerarse como una ventaja comparada con la síntesis electroquímica y por plasma híbrido para su uso como biomateriales. En estas dos últimas se usan sales como solución electrolítica, lo que puede mejorar la conductividad eléctrica de los materiales sintetizados; sin embargo, la desventaja es que el electrolito puede ser tóxico para un medio biológico e incluso los residuos que se generan pueden provocar daños al medio ambiente.

Para que un material sea considerado como candidato a aplicaciones como biomaterial o como sistema fotovoltaico debe cumplir ciertos requisitos. Recordemos que un biomaterial es aquel material sintético o natural que tiene la función de reemplazar parte de un sistema vivo, el cual interactúa con un medio biológico o con cualquier parte del cuerpo humano para restablecer una función fisiológica [99]. Por otro lado, los sistemas fotovoltaicos permiten la conversión de la luz solar a energía eléctrica [100].

Ahora bien, para que el PPy pueda ser considerado en dichas aplicaciones debe cumplir con las características mencionadas en la Tabla 2.1.



Tabla 2 1 Propiedades de las películas poliméricas para ser consideradas en aplicaciones como biomaterial y/o sistemas fotovoltaicos.

Propiedades	Biomaterial	Dispositivos fotovoltaicos
Grupos funcionales	Grupos hidroxilos (-OH), aminas primarias (-NH ₂), secundarias (R ₂ -NH), terciarias (R ₃ -N), carbonilo (C=O) [101], hacen que el material sea biocompatible con el sistema biológico.	NO ₂ , CO ₂ , -OH, electrones π deslocalizados absorben la radiación solar [102].
Toxicidad	Que no sea tóxico ni cancerígeno [103].	No tóxico con el ambiente [104].
Conductividad eléctrica	0.03 y 0.6 S/m [105, 106].	10 ³ S/m [107].
Propiedades mecánicas	Flexibilidad [108].	Flexibilidad [107].
Espesor de película	10 a 100 nm [109].	20 nm [110-112]. 100-500 nm [96].
Microestructuras	10 ⁻⁴ a 10 ⁻⁹ metros. [100], entre 10 ⁻¹¹ -10 ⁵ metros [113].	La incorporación de nanopartículas metálicas favorece la absorción de luz [114].
Morfología	Rugosa [115, 116] y/o porosa [117] favorece la adherencia celular.	superficie rugosa, ranuras, bordes favorece el rendimiento eléctrico [112].
Hidrofobicidad	Materiales hidrofílicos ángulos de contacto entre 55 y 85° [78, 118, 119].	Superficie hidrofóbica [120].
Aniones y cationes	Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ fundamentales para producir potenciales de acción [121].	
Umbral de excitación de una neurona.	Entre -50 y +50 mV [122, 123].	
Propiedades ópticas	Absorción a longitudes de onda entre 450 y 600 nm [124, 125].	Absorción a longitudes de onda entre 200 y 1200 nm [112, 126].
Energía de banda prohibida		Entre 1-1.7 eV [127].
Temperatura de soporte	40 °C [106]	25 a 100 °C [112].



Para garantizar el éxito del PPy en estas dos ramas de aplicación es importante que cumpla al menos con el 90 % de las especificaciones descritas. Por ello es de fundamental estudiar y analizar las variables que beneficia o deterioran las propiedades de los polímeros en cada una de las síntesis electro-asistidas.

Considerando todo lo anterior, en este trabajo se usan las técnicas antes mencionadas para obtener PPy con el objetivo de estudiar sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas para ambas aplicaciones.



Capítulo III

Metodología

En este apartado como parte del cumplimiento del objetivo de sintetizar películas de PPy por síntesis electro-asistida, se describe el diseño experimental establecido para el procesamiento de los métodos de síntesis de polipirrol, así como los materiales, instrumentos y equipos utilizados en su preparación y análisis.

3.1 Materiales y equipos para la síntesis por plasma de PPy, vía electroquímica y por plasma híbrido.

Para la síntesis de pirrol se hizo uso de los instrumentos y equipos de los laboratorios de química y de sistemas energéticos de la Facultad de Ingeniería de la UAEMex citados a continuación:

- Fuente Modelo 2450 Interactive SourceMeter® Instrument (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Fuente de radio frecuencia Kurt J. Lesker Company (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Fuente de alto voltaje diseño propio (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Reactor de plasma diseño propio (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Balanza analítica Ohaus Adventurer® (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Parrilla electromagnética Cole-Parmer StableTemp (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Estufa de cultivo Thermo Scientific (Laboratorio de química).
- pHmetro Serie 700 EUTECH INSTRUMENTS Technology Made Easy OAKION® (Laboratorio de sistemas energéticos).
- Medidor de Lcr portátil marca BK Precision modelo 878B (Laboratorio de sistemas energéticos).

3.2 Reactivos

Se utilizó pirrol marca Sigma-Aldrich de 98 % de pureza y yoduro de sodio marca Sigma-Aldrich de 99.5 % de pureza para la síntesis por plasma de PPy dopado y sin dopar.

Para la síntesis vía electroquímica y por plasma híbrido se prepararon soluciones de yoduro de sodio (NaI) por lo que se hizo uso de agua desionizada con resistividad de 18.2 Ω , yoduro de sodio marca Sigma-Aldrich de 99.5 % de pureza, también se utilizó pirrol marca Sigma-Aldrich de 98 % de pureza. Todos los instrumentos se desinfectaron con acetona marca Tecsiquim de 99.5 % de pureza para eliminar posibles contaminantes en espátulas, vasos de precipitado, electrodos de Titanio (Ti), tubo de vidrio y bridas de acero inoxidable del reactor.

3.3 Desarrollo experimental

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama del diseño experimental que se siguió para cumplir con el objetivo de este trabajo de investigación. La síntesis de polipirrol se realizó por tres técnicas de electropolimerización: electroquímica, plasma, y plasma híbrido. En el diagrama siguiente se presentan las condiciones de cada síntesis electro-asistida. En los siguientes puntos se profundiza a detalle cada método de síntesis.

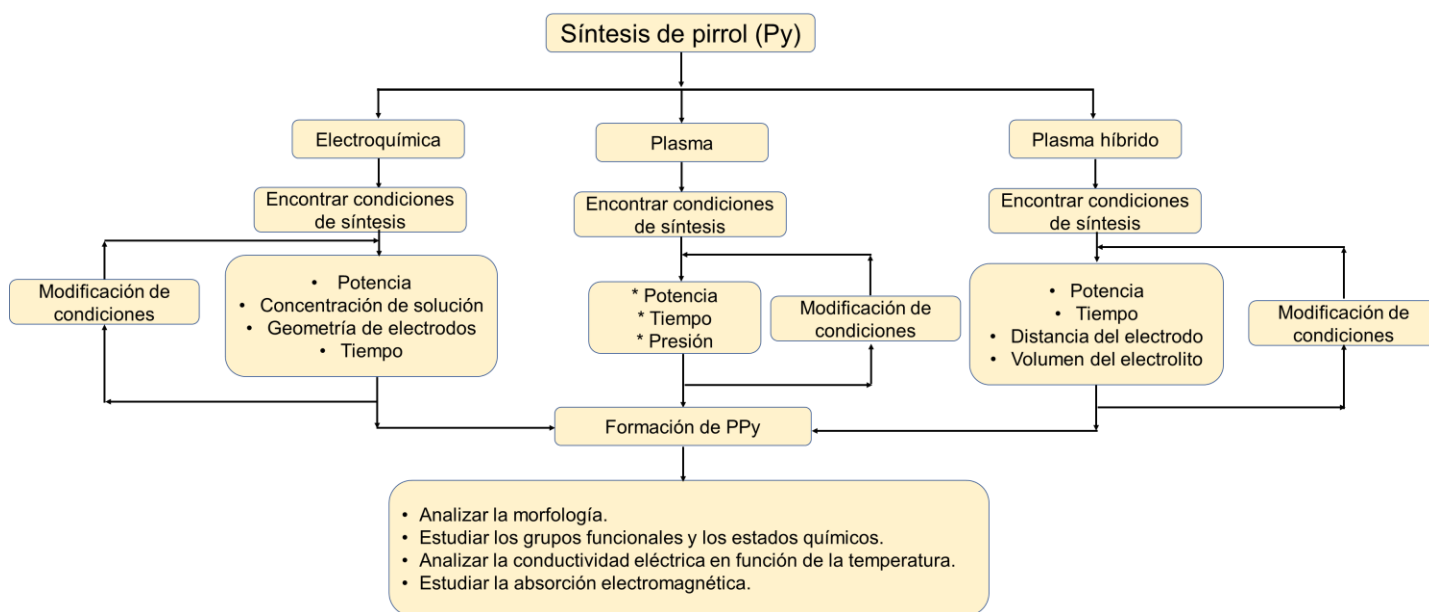


Figura 3. 1. Diagrama de flujo de la Metodología Experimental [Elaboración propia].

3.3.1 Polimerización por vía electroquímica:

Soluciones:

Se preparó una solución electrolítica de Yoduro de Sodio (NaI) 0.1 M a pH de 6.0. La concentración del pirrol que se agrega a la celda es de 0.1 M a pH 6.6. Al inicio de síntesis el pH de NaI/Py fue de 6.4 y al término fue de 11.4. Es importante mencionar que todas las soluciones se prepararon el mismo día de síntesis para evitar reacciones previas de oxidación.

Desarrollo experimental:

Se usó una Fuente eléctrica SourceMeter® Instrument Modelo 2450 Interactive. Este equipo permite registrar la corriente generada al aplicar un potencial eléctrico entre los electrodos, obteniendo como respuesta un voltamperograma cíclico donde se observa un pico anódico donde ocurre la oxidación y uno catódico que

corresponde a la reducción. El arreglo se muestra en la Figura 3.2. Para este estudio se usaron electrodos de Titanio (Ti) en forma rectangular con área aproximada de 0.18 cm^2 y espesor de 2 mm. Las variables que se consideraron fueron; potencia, concentración del electrolito, geometría de electrodos y tiempo.

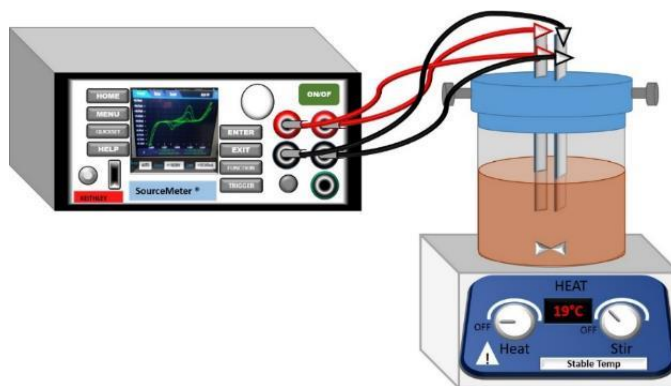


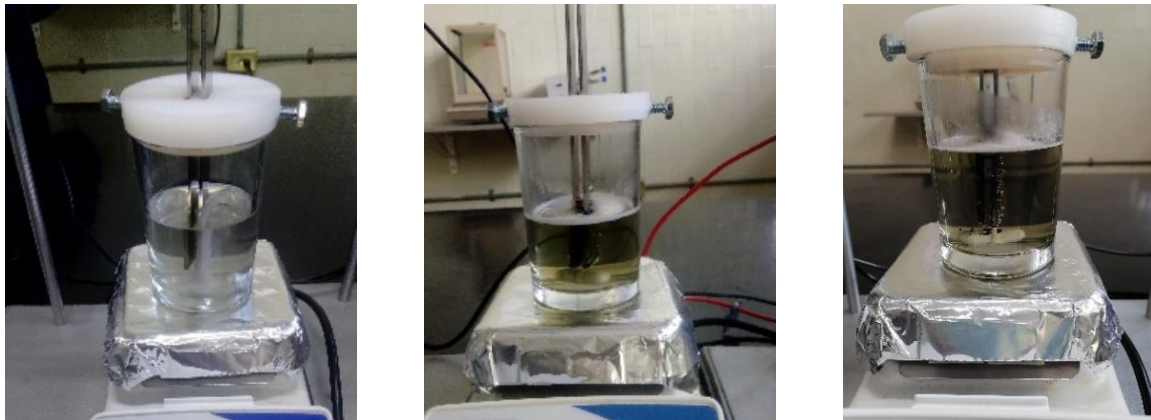
Figura 3. 2. Arreglo experimental de la síntesis vía electroquímica.

Estudio de velocidad

El proceso consistió en agregar a la celda electroquímica 125 mL del electrolito NaI, después se introdujeron a la solución los electrodos de Ti. Posteriormente, se aplicó un voltaje de -3 a $+3$ V a la solución para promover reacciones de oxidación y reducción, en el primer barrido se obtuvo la señal del blanco a 20 mV/s con agitación constante. Una vez terminado el proceso, a la celda se agregan $858 \mu\text{L}$ de pirrol, y se hacen barridos de 20 a 200 mV/s con incrementos de 20 mV/s . Siguiendo las mismas condiciones de electrosíntesis, se polimerizó PPy a 3 diferentes velocidades de barrido: 20 , 100 y 200 mV/s usando la técnica de voltamperometría cíclica [128, 129] por 3 h.

Electropolimerización

La síntesis electroquímica de PPy se realizó usando la técnica de voltamperometría cíclica. Para ello se usó una celda electrolítica como se puede observar en la Figura 3.3. La solución electrolítica y Py son de color transparente al inicio de la síntesis, Figura 3.3 (a). Durante la síntesis se torna marrón, Figura 3.3 (b) debido a la oxidación de las especies químicas. La Figura 3.3 (c) muestra una fotografía al finalizar la síntesis, se observa como el polímero se adhiere a los electrodos.



a) Inicio de síntesis

b) Durante la síntesis

c) Fin de síntesis.

Figura 3. 3. Síntesis electroquímica.

La Figura 3.4 (a) muestra cómo se recubrieron los electrodos con PPy, que se desprendió de los electrodos sumergiéndolos en agua desionizada caliente, después se llevó a la estufa para secarlo, como se muestra en la Figura 3.4 (b). Estas muestras se denotaron con las letras “EQ” al final del nombre que hace referencia a películas obtenidas por síntesis electroquímica (ejemplo: PPy EQ).



a) Electrodos recubiertos por PPy.



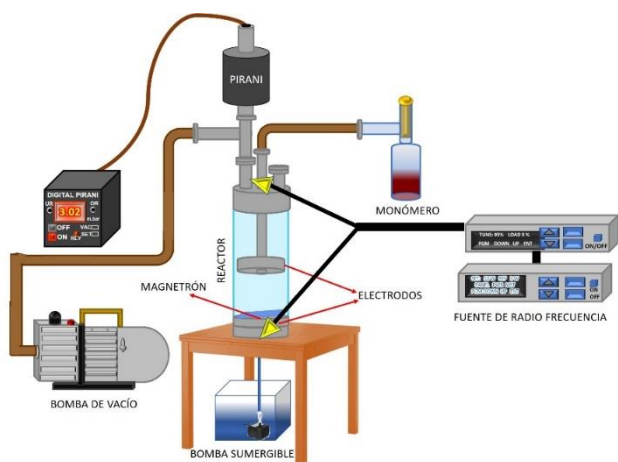
b) PPy.

Figura 3. 4. PPy obtenido por síntesis electroquímica.

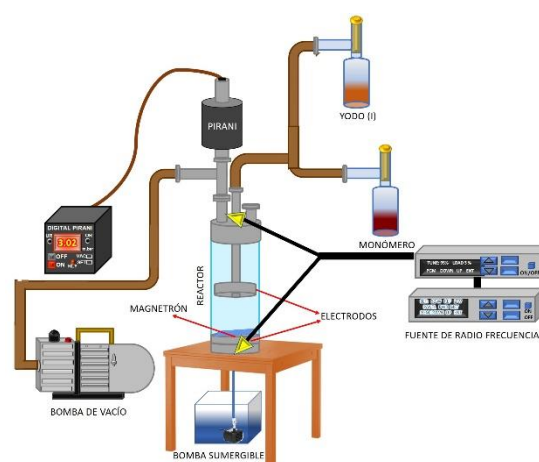
2.3.2 Polimerización por plasma

La síntesis por plasma de PPy se realizó en un reactor tubular de forma vertical (ver Figura 3.5 (a)) con descargas de resplandor. El arreglo consiste en un cilindro de vidrio de 1500 cm³ aproximadamente, donde se colocan 2 electrodos de acero inoxidable con una separación entre ellos de 7 cm. El electrodo inferior está sobre un magnetrón conectado a la base del reactor para concentrar iones esa región. En la parte superior de reactor se conecta un oscilador de radio frecuencia a 13.56 MHz con acoplamiento resistivo.

El monómero se introduce por la parte superior a través del tubo metálico que sostiene al electrodo. Los electrodos son conectados a la fuente de radio frecuencia de 13.5 MHz. Se sintetizó PPy a 3 diferentes potencias; 20, 60 y 100 W y un tiempo constante de 3 h. También se obtuvieron películas de PPy dopadas con yodo (I) usando el mismo arreglo experimental, donde el yodo se introduce en forma gaseosa al reactor mediante una ampolla ver Figura 3.5 (b), a la misma potencia y tiempo. Es importante mencionar que las variables que se consideraron fueron potencia, tiempo y presión [130, 131].



a) Síntesis de polipirrol.



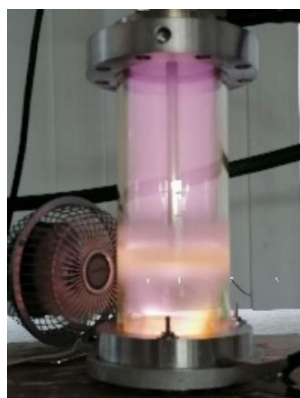
b) Síntesis de polipirrol dopado con yodo.

Figura 3. 5. Arreglo experimental de la síntesis por plasma [Elaboración propia].

En la Figura 3.6 se muestran fotografías del reactor que se usó para la síntesis de PPy. En el inicio de síntesis, Figura 3.6 (a), durante la síntesis, Figura 3.6 (b) y al término de síntesis, Figura 3.6 (c).



a) Inicio de síntesis.



b) Durante la síntesis.



c) Fin de síntesis.

Figura 3. 6. Síntesis por plasma de PPy.

Se obtuvieron películas de PPy en las paredes y electrodos del reactor como se muestra en la Figura 3.7. Para recolectar el material se colocó agua desionizada en las paredes del reactor y los electrodos fueron sumergidos en agua desionizada para que la película se hinchara y se desprendiera fácilmente al pasar sobre ella una espátula para su posterior secado.

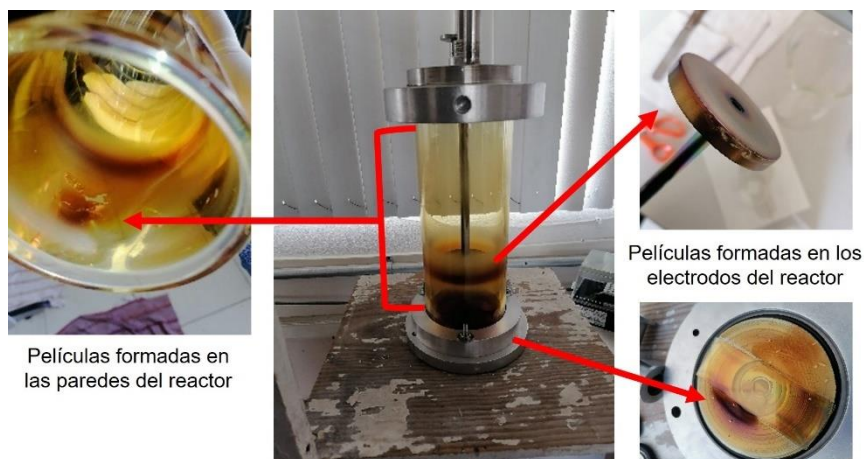


Figura 3. 7. Películas de PPy formadas en las paredes y electrodos del reactor.

Las películas de PPy obtenidas en las paredes del reactor se denotan con la letra “t” colocada al final del nombre de la muestra (ejemplo: PPy 20 W t) y las películas obtenidas en los electrodos del reactor se denotan al final del nombre de la muestra con “e” (ejemplo: PPy 20 W e).

2.3.3 Polimerización por plasma híbrido

Para la síntesis de PPy por plasma híbrido se preparó una solución de NaI a 0.1 M en un volumen de 50 mL. Se agregó 0.3 mL de pirrol a las soluciones y se agitó durante 15 min. Posteriormente, se realizó la síntesis usando varios componentes del arreglo experimental que se usó en la síntesis por plasma. Para evitar el derrame de la solución, se modificó el arreglo colocando una brida de acero inoxidable sin orificio, la cual fungió como base del reactor. Se agregó el electrolito con el pirrol dentro del reactor, después se selló con otra brida de acero inoxidable a través de la que se hace pasar una varilla, también de acero inoxidable, con terminación en punta, y que sirvió como electrodo. La separación entre la superficie libre del electrolito y del electrodo de punta fue de 0.5 cm. El electrodo de punta se conectó a una fuente de corriente directa y la brida base se conectó a tierra, como se muestra en la Figura 3.8.

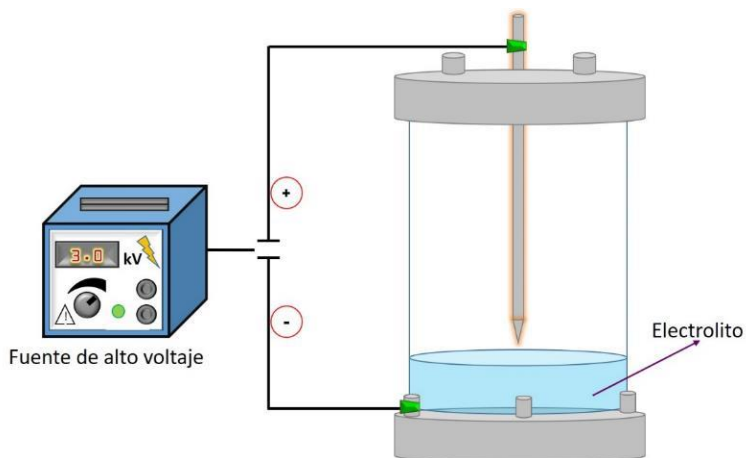


Figura 3. 8. Arreglo experimental del plasma híbrido [Elaboración propia].

Se obtuvo PPy por plasma híbrido en 3 diferentes condiciones como se muestra en la Tabla 3.1. Las condiciones de síntesis fueron: voltaje, tiempo, distancia entre el electrodo y electrolito, y volumen del electrolito [33, 132].

Tabla 3. 1. Condiciones de síntesis de PPy PH.

Voltaje	Volumen	Tiempo de reacción
2.2 kV	50 mL	3 h
2.75-4.4 kV	50 mL	2 h
2.2 kV	50 mL	1 h

Se estudió la síntesis electroquímica de PPy en fase líquida. También se sintetizó PPy por plasma en fase gaseosa. En esta sección se conjugan ambas para sintetizar PPy usando un electrolito y descargas eléctricas sobre el electrolito. Esta síntesis para este trabajo fue denominada como “Plasma Híbrido” (PH). Se muestra el arreglo experimental en la Figura 3.9.



a) Inicio de síntesis.

b) Durante la síntesis.

c) Fin de síntesis.

Figura 3. 9. Síntesis de PPy por plasma híbrido.

Los polímeros se formaron en las paredes del reactor y en el electrolito. Para retirar el material se colocó agua desionizada en las paredes del reactor. El material desprendido se colocó en un vaso de precipitado y posteriormente se llevó a secado en estufa a 45°C.

2.4 Técnicas de análisis

Para analizar la morfología, estructura química, estados químicos y conductividad eléctrica de los polímeros se hizo uso de la infraestructura de Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares los cuales se citan a continuación:

2.4.1 Microscopia electrónica de barrido

A las películas obtenidas de PPy en cada uno de los métodos de síntesis se les realizaron análisis morfológicos con Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol IT-100.

2.4.2 Espectroscopia Infrarroja

La estructura química de los polímeros se realizó mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con un equipo de la marca Thermo Scientific IS5 IR-ATR de reflectancia total atenuada. Cuenta con una celda de diamante y los análisis se hicieron en el intervalo de 550-4000 cm^{-1} con 150 barridos.

2.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Para cuantificar la composición de las superficies se usó un espectroscopio XPS de la marca Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromática de rayos X.

2.4.4 Conductividad eléctrica

Para calcular la conductividad eléctrica de los materiales se midió la resistencia eléctrica de las muestras en función de la temperatura en un intervalo de 25° a 100°C [21,133]. Se utilizó el arreglo experimental descrito en la Figura 3.10. Se registró la respuesta de la resistencia eléctrica a una señal de frecuencia de 10 kHz en función de la temperatura con un medidor de LCR portátil marca BK Precision modelo 878B.

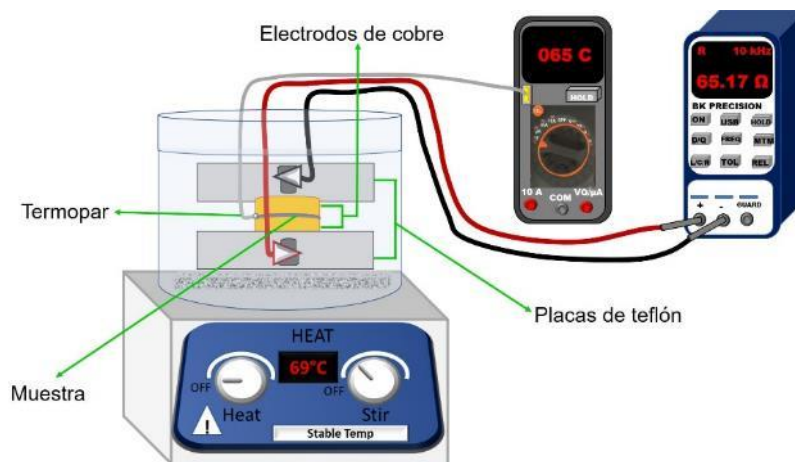


Figura 3. 10. Arreglo para la medición de resistencia eléctrica del material [Elaboración propia].



Capítulo IV

Resultados

Como ya se ha mencionado en este trabajo se obtuvo polipirrol por plasma, vía electroquímica y por la conjugación de ambos métodos, principalmente para comparar su comportamiento electro-óptico en función de la longitud de onda al incidir un haz sobre la superficie de los materiales.

4.1 PPy obtenido por síntesis electroquímica (PPy EQ)

A continuación, se presentan los análisis correspondientes a las síntesis de PPy por vía electroquímica, denotadas como “PPy EQ”. Se presenta el estudio de velocidad de PPy con el objetivo de analizar el comportamiento electroquímico.

4.1.1 Electropolimerización de PPy con Electroodos de Ti

En la Figura 4.1 se presentan los voltamperogramas cíclicos (VC) de la electropolimerización del PPy a 20 mV/s, en ellos se observan las corrientes de pico anódico (i_{pa}) y catódico (i_{pc}) en cada una de las curvas.

El potencial de pico anódico aumenta conforme al potencial aplicado, mientras que en el pico catódico pasa lo contrario, el potencial va disminuyendo a valores menores. Como se observa en ambos casos anódico y catódico, la corriente de pico aumenta de acuerdo con el valor absoluto del potencial eléctrico.

Cuando en un sistema, como este se observa simetría entre un pico de oxidación y uno de reducción y se les conoce como sistemas reversibles. Caso contrario a lo reportado por Jureviciute y colaboradores quienes sintetizaron películas de polipirrol por vía electroquímica usando una solución de hipoclorito de sodio (LiClO) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) a 0.1 M donde se observó un proceso irreversible, ya que sólo que sólo había picos de oxidación, pero no de reducción [134].

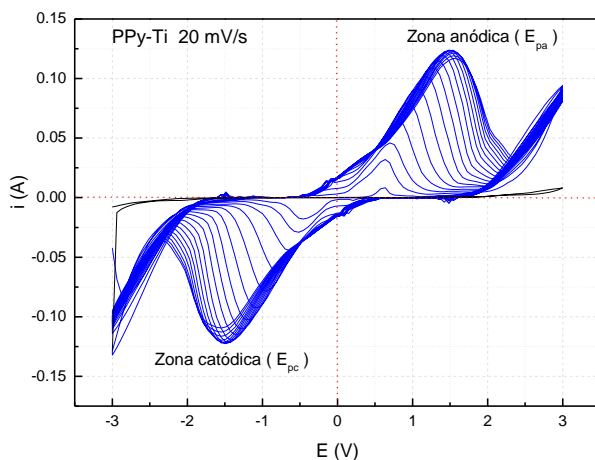


Figura 4. 1. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de PPy en el sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti a 20 mV/s.

Al comparar la señal del blanco (color negro), con la del primer barrido (azul) y el último en color verde, como se muestra en la Figura 4.2 en el NaI no se observaron zonas anódica ni catódica. Mientras que en el primer barrido el E_{pa} se encontró en 0.604 V y se desplazó a 1.552 V en el último ciclo. Los E_{pc} fueron de -0.457 V y disminuyó a -1.557 V. El que aumente el potencial de oxidación y disminuya el de reducción posiblemente sea debido a que las especies en el electrolito y del pirrol son consumidas en la superficie del electrodo.

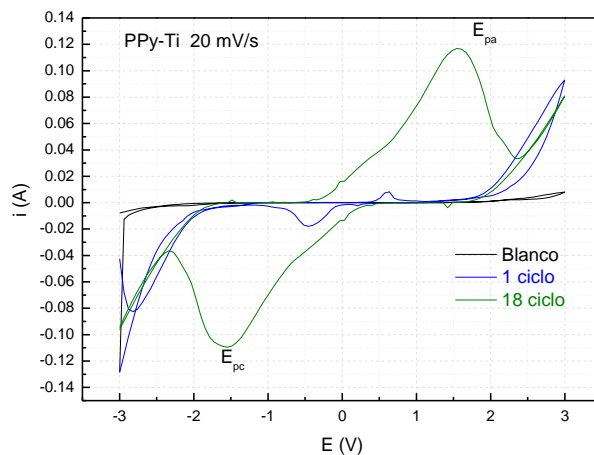


Figura 4. 2. Voltamperogramas cíclicos del blanco, primero y último ciclo de la electropolimerización de PPy en el sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti.

Estudio de velocidad

Para entender el proceso que se lleva a cabo en el sistema se realizó un estudio de velocidad desde 20 hasta 200 mV/s con incrementos de 20 mV/s, como se observa en la Figura 4.3. A 20 mV/s, el E_{pa} fue de 0.756 V y se desplazó

a 1.64 V a 200 mV/s; mientras que el E_{pc} inicial fue -0.44 V y se desplazó hacia potenciales menores hasta -1.49 V. La corriente incrementó para ambas zonas, anódica y catódica, al aumentar la velocidad de barrido debido a que necesitan mayor energía para que se lleve a cabo la reacción de óxido-reducción, cuando aumenta la velocidad de barrido disminuye el tiempo de reacción, entonces para mantener el mismo valor de carga, la corriente debe incrementar [135].

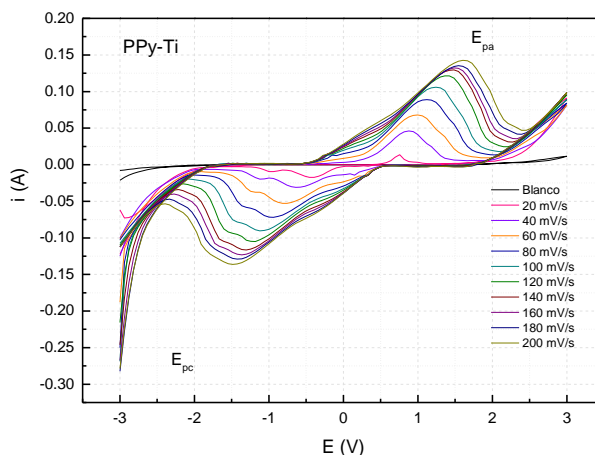


Figura 4. 3. Voltamperogramas cíclicos del estudio de velocidad (20 a 200 mV/s) del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti.

La cinética de Butler-Volmer que indica que al aumentar el potencial en el sistema también incrementa la transferencia de electrones. El transporte de masa ocurrió por procesos de difusión debido a que el PPy se formó en los electrodos por la difusión de los iones de NaI [136-138]. En la Figura 4.4 se presenta la gráfica de corriente de pico (i_p) en función de $v^{1/2}$. La linealidad de la corriente de pico anódico y catódico está dada por la ecuación de Randles-Servcik [139, 140], que permite la relación entre la corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La pendiente de la recta ajustada está relacionada con el número de electrones transferidos, el área del electrodo, la concentración de la especie electroactiva y con su respectivo coeficiente de difusión. De acuerdo con el comportamiento lineal de la curva se puede concluir que a mayor velocidad el sistema tiende a un proceso reversible con $i_{pa} \approx i_{pc}$. En este sistema, el potencial aumenta y presenta una separación considerable entre el pico de oxidación y el pico de reducción. La constante de velocidad (k^0) para este sistema fue de 0.4538 cm/s de acuerdo con la literatura en un sistema reversible k^0 debe ser mayor a $0.3 v^{1/2}$ [137, 141].

Del ajuste lineal mostrado en la figura 4.4, se encontró la relación de corriente de pico anódico

$$i_{pa} = 13609.75 v^{1/2} - 36296.39$$



y la del pico catódico:

$$i_{pc} = -13271.75 v^{\frac{1}{2}} + 46181.60$$

En donde la corriente se encuentra en μA y la velocidad en mV/s .

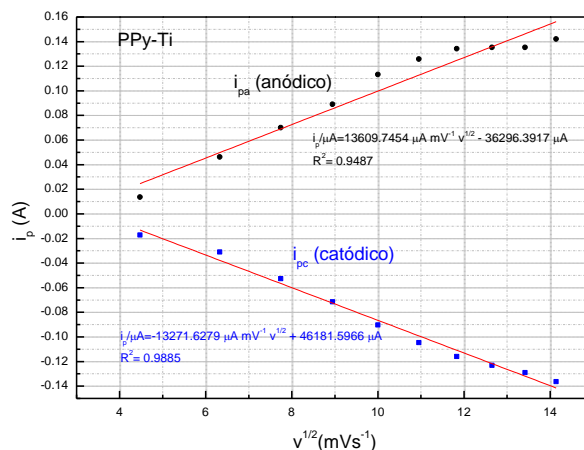


Figura 4. 4. Intensidad de i_p en función de $v^{1/2}$ del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti.

En la Figura 4.5 se presenta la relación de picos anódicos y catódicos (i_{pc}/i_{pa}) en función de la velocidad. Se observa que conforme se incrementa la velocidad, los valores se acercan a la unidad, lo que indica que en el sistema se presentan reacciones químicas promovidas por transferencia de electrones (reacciones químicas acopladas) [142].

Esta transferencia de electrones se comentó en el Capítulo 1, Sección 1.1.2, donde se presentan los mecanismos de polimerización por vía electroquímica y por plasma, que parten de un catión donde se transfiere el electrón, el cual busca estabilidad y se une con otro catión para formar un dicatión las que se denominan reacciones químicas acopladas y que permiten el crecimiento de la cadena polimérica.

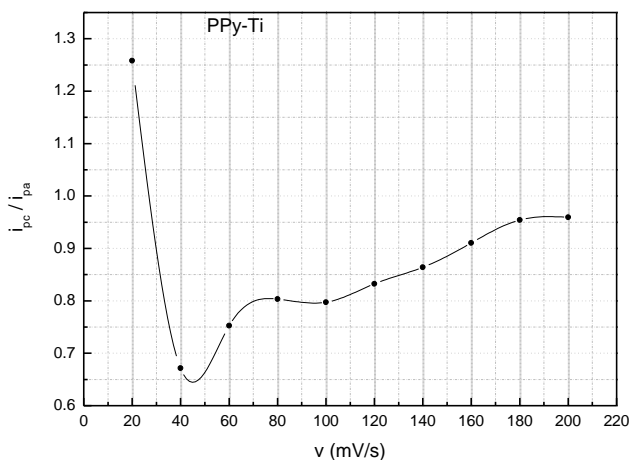


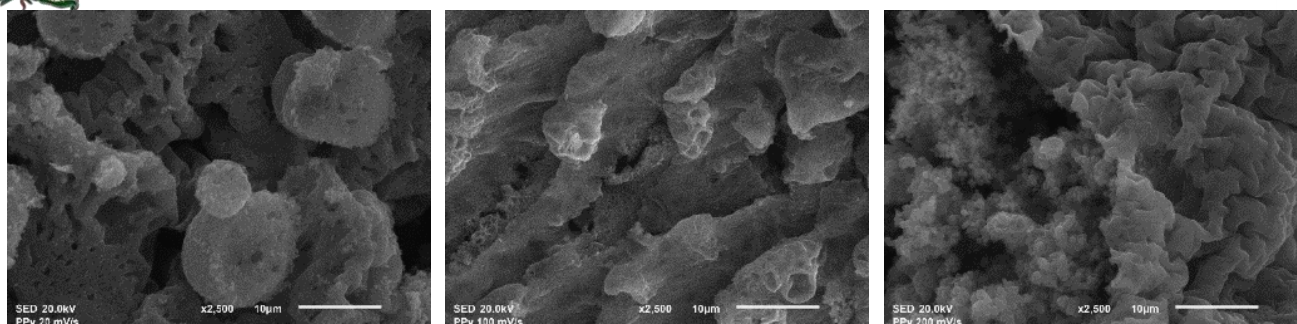
Figura 4. 5. Relación de corriente de picos (i_{pc}/i_{pa}) del sistema NaI 0.1 M y Pirrol con electrodos de Ti.

4.1.2 Análisis morfológico

La Figura 4.6 muestra micrografías del PPy obtenido a las diferentes velocidades de barrido. La Figura 4.6 (a) muestra una superficie heterogénea, en diferentes zonas se puede observar que el crecimiento del polímero se lleva a cabo por capas. En algunos otros puntos, la superficie presenta morfología rugosa con partículas en forma de glóbulos y algunos poros.

En la Figura 4.6 (b) se presenta la micrografía de PPy a 100 mV/s, se observa una superficie rugosa en capas con partículas esféricas aglomeradas en algunas zonas.

En la Figura 4.6 (c) se presenta el polímero obtenido a 200 mV/s en capas. De manera similar, la superficie es rugosa con partículas aglomeradas entre las capas del polímero. Se observa, sin embargo, que conforme aumenta la velocidad de barrido se eliminan los poros y la superficie tiende a formar gránulos más definidos. Wu y colaboradores obtuvieron PPy con diferentes sales orgánicas como electrolito, entre ellas NaI; sin embargo, ellos obtuvieron películas homogéneas con gránulos sobre la superficie [143]. El PPy obtenido en este trabajo con NaI presentó superficie rugosa con partículas, este tipo de morfología podría favorecer la absorción electromagnética al hacer incidir un haz de luz sobre su superficie [144].



a) PPy 20 mV/s

b) PPy 100 mV/s

c) PPy 200 mV/s

Figura 4.6. Morfología de PPy a; a) 20 mV/s, b) 100 mV/s y c) 200mV/s.

4.1.3 Análisis químico

En la Figura 4.7 se muestran los espectros infrarrojos de PPy obtenidos por síntesis electroquímica y se comparan con el espectro del monómero. Se muestra que el pirrol se deshidrogena principalmente en el grupo amina correspondiente a la banda de absorción de 3392 cm^{-1} [145], debido a que en las películas obtenidas a las diferentes velocidades de barrido no aparece esa absorción. En 2365 cm^{-1} se encuentra la resonancia de los dobles enlaces consecutivos $\approx\text{C}\approx$, en 1634 cm^{-1} se encuentran los enlaces individuales $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ que indican la deshidrogenación y oxidación del polímero [146]. En 1290 cm^{-1} se encuentra el grupo $\text{C}-\text{N}$, en 1334 cm^{-1} se encuentra el grupo $\text{C}-\text{O}$ debido a la deshidrogenación y oxidación de los carbonos α y β del pirrol. En 1150 , 1022 , 873 , 721 , 664 y 594 cm^{-1} se encuentran los grupos $\text{C}-\text{H}$ pertenecientes al pirrol.

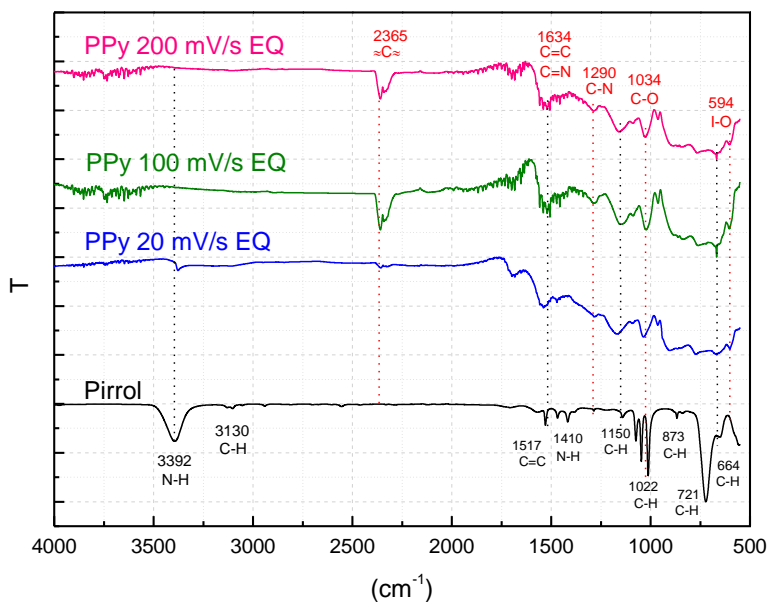


Figura 4.7. Espectro infrarrojo de PPy por síntesis electroquímica.

4.1.4 Contenido elemental de la superficie

El contenido elemental de las muestras se hace por que es importante saber cómo está compuesta la superficie y como interactúa con lo que la rodea. El estudio por XPS de la superficie de PPy sintetizado a 20, 100 y 200 mV/s se muestra en la Figura 4.8 mediante espectros amplios sin erosión, donde se encontró: Carbono (C), Nitrógeno (N), Oxígeno (O), Sodio (Na) y Yodo (I).

El porcentaje atómico mayoritario corresponde a C y N en las tres velocidades de barrido. A 20 mV/s se obtiene mayor porcentaje atómico de I (7.21 %) y Na (1.19 %), sin embargo, conforme aumenta la velocidad de barrido, el porcentaje atómico de ambos elementos disminuye (0.87 % y 0.25 % respectivamente). Para C, N y O pasa lo contrario, los porcentajes atómicos aumentan debido a la velocidad de barrido. La disminución de I y Na podría deberse a que a menor velocidad de barrido las especies electrofíticas interactúan en mayor proporción, mientras que a mayor velocidad de barrido las especies interactúan en menor proporción debido al menor tiempo en que se realiza el barrido.

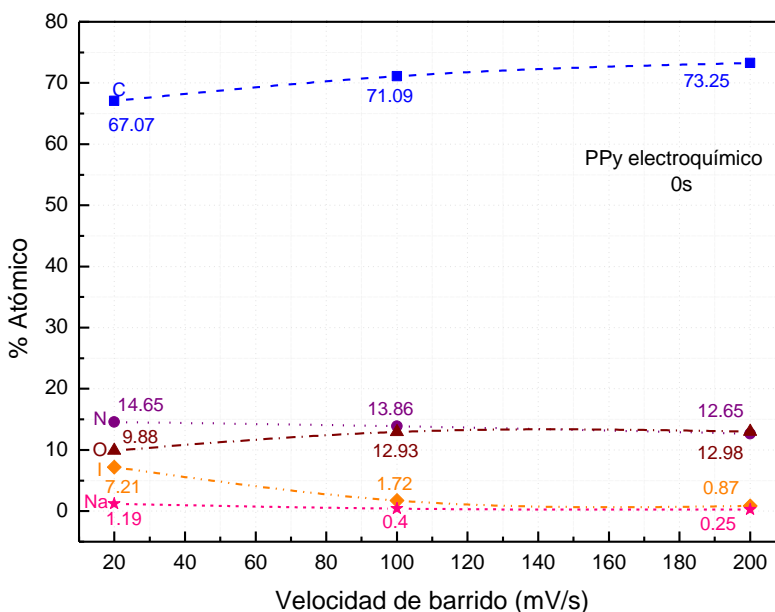


Figura 4.8. Contenido elemental de PPy.

4.1.5 Estados químicos

Los estados químicos de PPy EQ se analizaron mediante la distribución energética de los orbitales C1s, N1s, I3d y O1s. El C y N forman parte de la estructura química del PPy; sin embargo, se encontró I porque son residuos del electrolito NaI mientras que el O es debido a la oxidación durante la síntesis. Para el proceso de deconvolución el ancho a la altura media (FWHM) para ajustar curvas interiores Gaussianas en las curvas de distribución energética de los orbitales se tomó de las propuestas por Crist [147]. Una vez obtenidas las curvas interiores se asignaron a diferentes estados químicos de acuerdo a la energía de formación del estado. A continuación, se presenta este proceso para los orbitales atómicos C1s, N1s, O1s e I3d.

4.1.5.1 Distribución energética del orbital C1s

En la Figura 4.9 se muestra el espectro cercano del orbital C1s sobre la superficie sin erosión. En el eje vertical se tiene la intensidad (I) en c/s y en el eje horizontal se tiene la energía del orbital (BE) en eV. El orbital C1s se ajustó con 6 curvas gaussianas, el ancho a la altura media (FWHM) para cada curva fue de 1 ± 0.1 eV. Los círculos vacíos corresponden a los datos experimentales, las curvas ajustadas tienen color azul y en color rojo se tiene su sumatoria, que debe ajustar lo más posible a los datos experimentales.

Cada una de las curvas azules representa un estado químico, donde cada una tiene un porcentaje de participación, la sumatoria de esos porcentajes debe ser igual a 100 %. Para asignar el estado a cada curva azul se hace la suma de las energías de enlace del grupo propuesto, por ejemplo, en la segunda curva cerca de 285 eV se han reportado

enlaces simples y dobles entre carbono, tiene una energía de enlace de 6.42 eV, entre C-H 4.30 eV y entre C-C 3.60 eV. La suma de las energías de enlace es 14.32 eV entonces para la segunda curva se asigna a ese posible estado. Las energías de enlace del C disminuyen a medida que se desplazan a estados más oxidados estos estados se desplazan hacia la derecha.

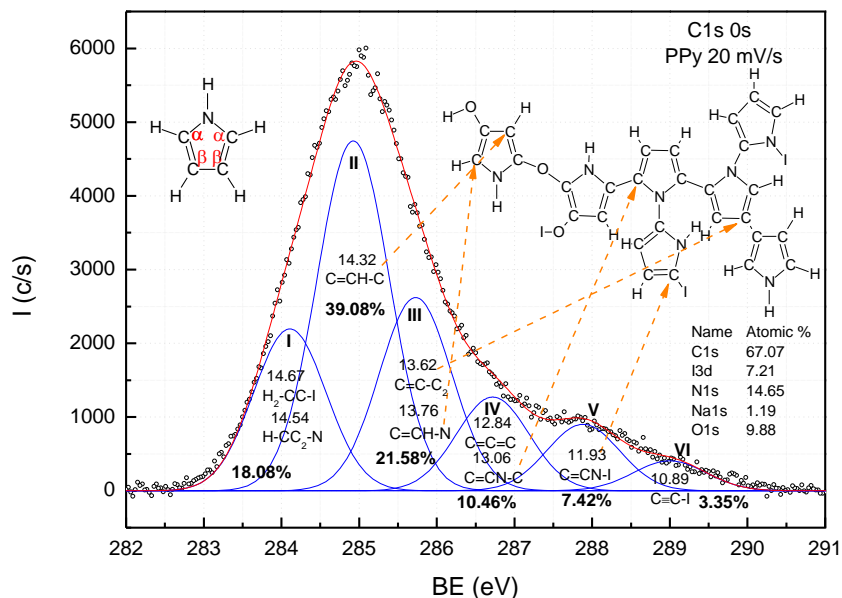


Figura 4.9. Deconvolución del orbital C1s PPy 20 mV/s.

En la Figura 4.10 se muestra la gráfica del porcentaje de participación de los estados químicos del orbital C1s. El eje horizontal corresponde a la energía del orbital, mientras que el eje vertical es el porcentaje de participación de los estados químicos. Tanto el porcentaje de participación y la energía de enlace en que se alcanza la intensidad máxima de cada curva del gráfico 4.9 se representa como un punto en el gráfico 4.10. Así mismo se grafica el porcentaje de participación de los estados asignados a las diferentes velocidades de barrido: 20 mV/s (azul), 100 mV/s (verde) y 200 mV/s (café). Los recuadros con líneas punteadas en color rojo indican que los puntos dentro de este rango corresponden al mismo estado.

La energía de 284.25 eV corresponde a los estados H=C-H₂ y H₂C-C-I [156] que podrían corresponder a fragmentos del monómero, este estado tiene entre 18.05-19.83 % de participación, en 284.93 eV se encuentra el estado C=CH-C [148] pertenecientes a los anillos de pirrol este es el estado con mayor porcentaje de participación entre 37.34-40.58 %. En 285.75 eV se encontraron los estados C=C-C₂ [148] y C=CH-N [149] pertenecientes a la unión de pirroles con 17.55 y 21.58 % de participación. Este estado sugiere el crecimiento de redes entrecruzadas por los carbonos del pirrol.

En 286.6 eV se encuentra el estado químico C=C=C [150] y C=CN-C perteneciente a la resonancia del polímero con 10.44 y 12 % de participación, en 287.7 eV está el estado C=CN-I [20], indica la deshidrogenación de N y probablemente puede ser la unión del dopante con el polímero a través del N con 7.42 y 7.71 % de participación, en 288.4 y 289 eV se encuentran los estados C≡C-N [148] y C≡C-I con 3.34 y 4.29 % de participación, respectivamente, estos estados indican la formación de nuevas estructuras altamente deshidrogenadas durante la síntesis.

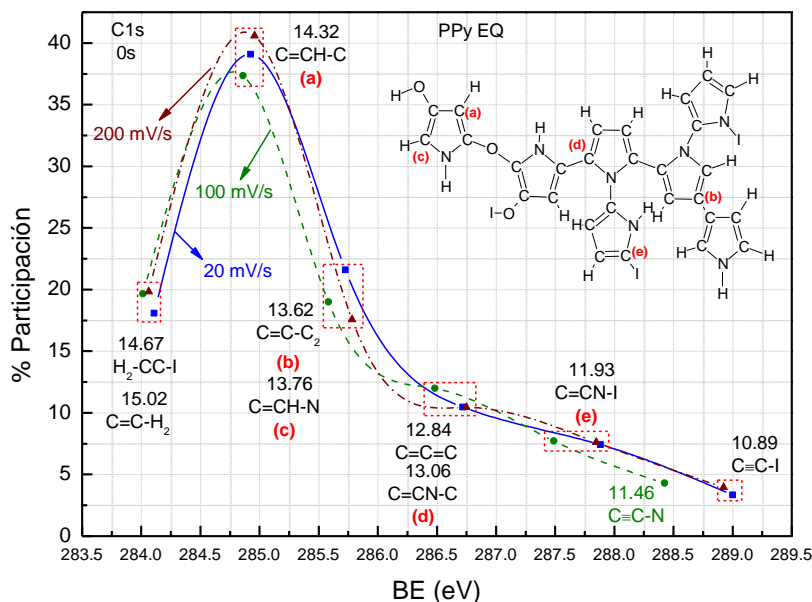


Figura 4.10. Distribución energética del orbital C1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.

4.1.5.2 Distribución energética del orbital N1s

En la Figura 4.11 se presenta el espectro cercano del orbital N1s a 0s. La distribución energética del orbital N1s se ajustó con 3 curvas gaussianas con FWHM de 1.2 ± 0.1 eV, tomando en cuenta la capacidad de enlaces del N. Este procedimiento se realizó también para cada velocidad de barrido (20, 100 y 200 mV/s).

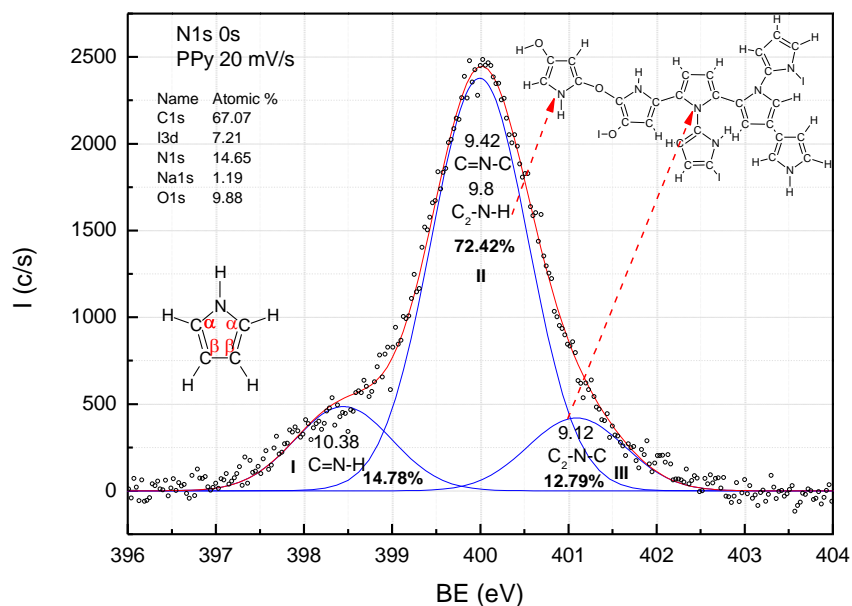


Figura 4.11. Deconvolución del orbital N1s PPy 20 mV/s.

En la Figura 4.12 se muestran los porcentajes de participación de cada estado asignado al orbital N1s para PPy 20, 100 y 200 mV/s a 0s. El estado con mayor porcentaje (entre 70.27 y 74.37 %) es el C=N-C y C₂-N-H [149] en 400 eV que indica deshidrogenación y resonancia del N, lo cual también se observó en los espectros infrarrojos. En 398.5 eV se asignó al estado C=N-H [20] el cual corresponde a la resonancia de N con 12.81 y 17.78 % de participación. El tercer estado asignado se localizó en 401 eV que corresponde al estado C₂-N-C [20] el cual indica la unión entre anillos de pirrol entre las cadenas del polímero teniendo como átomo central al N con un porcentaje de participación de 12.66 y 16.91 %, ver Figura 4.12.

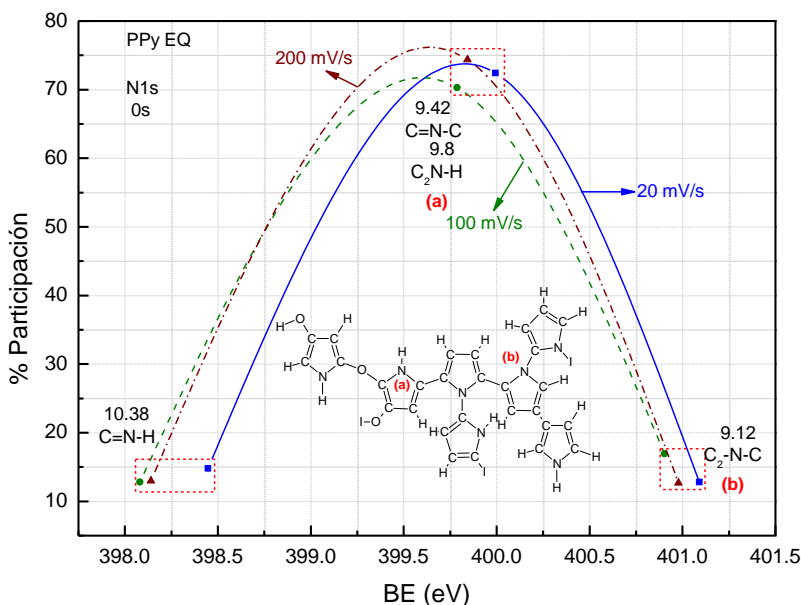


Figura 4.12. Distribución energética del orbital N1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.

4.1.5.3 Distribución energética del orbital I3d

En la Figura 4.13 se muestra la deconvolución del espectro cercano del orbital I3d. El I no es parte de la estructura química del pirrol, sin embargo, se encuentra presente debido a que se usó como electrolito en la síntesis, y se unió al PPy. La curva del orbital I3d se ajustó con 3 curvas gaussianas usando FWHM de 1.5 ± 0.1 eV.

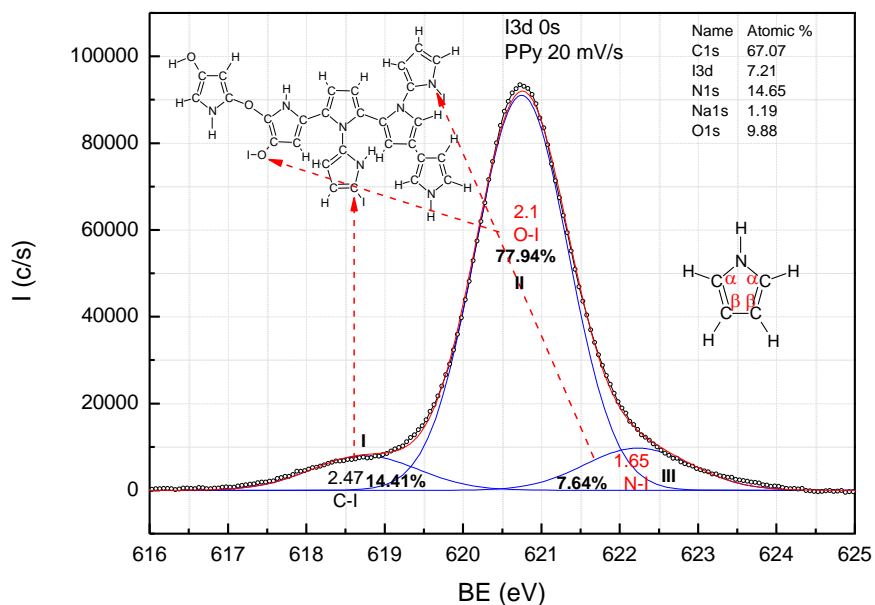


Figura 4.13 Deconvolución del orbital I3d de PPy 20 mV/s.

En la Figura 4.14 se muestra el porcentaje de participación de los estados asignados al orbital I3d a 0s. El gráfico muestra las 3 diferentes velocidades de barrido utilizadas en este trabajo para la formación de PPy. Se encontraron 3 estados para el orbital I3d. El primer estado se encontró en 618.5 eV que corresponde al grupo C-I [20] que presenta entre 7.85 y 35.25 % de participación, el cual indica deshidrogenación del C y posible unión C-I. El segundo estado se localiza en 620.7 eV que se asigna al estado N-I [20] con 61.37 y 81.96 % de participación correspondiente a la deshidrogenación del grupo amina para unirse con un átomo de I, al igual que con C-I. El tercer estado se localiza en 622.5 eV el cual no ha sido asignado en este trabajo ya que se encuentra desplazado. Podría ser O-I sin embargo se ha reportado que el enlace O-I se encuentra entre 619 y 620 eV [20].

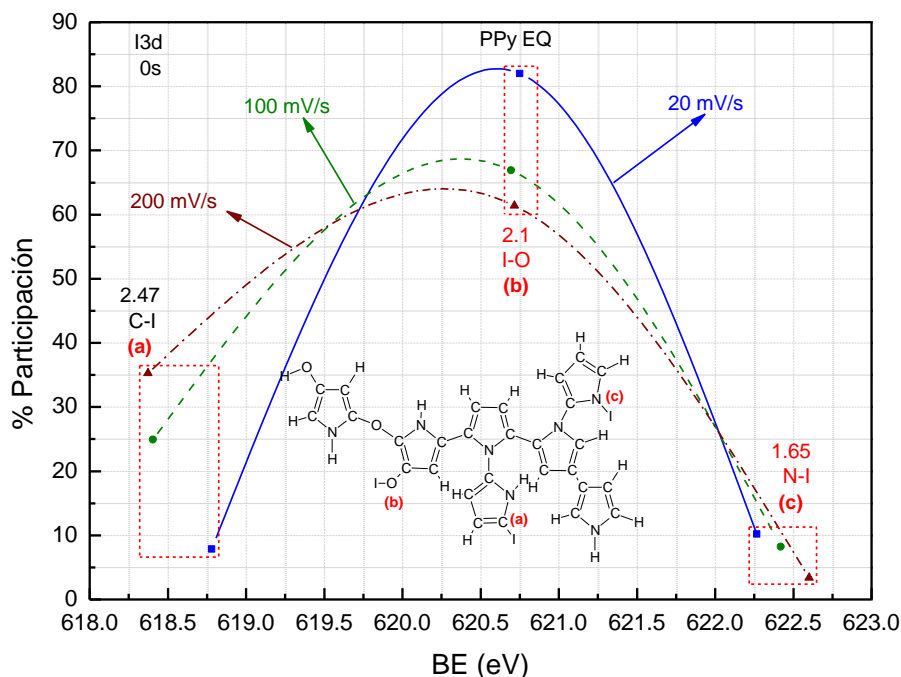


Figura 4.14. Distribución energética del orbital I3d de PPy EQ a 20, 100, 200 mV/s.

4.1.5.4 Distribución energética del orbital O1s

En la Figura 4.15 se presenta la distribución energética del orbital O1s. El O no forma parte de la estructura química del pirrol, sin embargo, es detectado debido a la oxidación del polímero al estar en contacto con el electrolito disuelto en agua. Esta oxidación puede ser también debido a la interacción con el medio. El orbital O1s se ajustó con 3 curvas gaussianas con FWHM de 1.4 ± 0.1 eV.

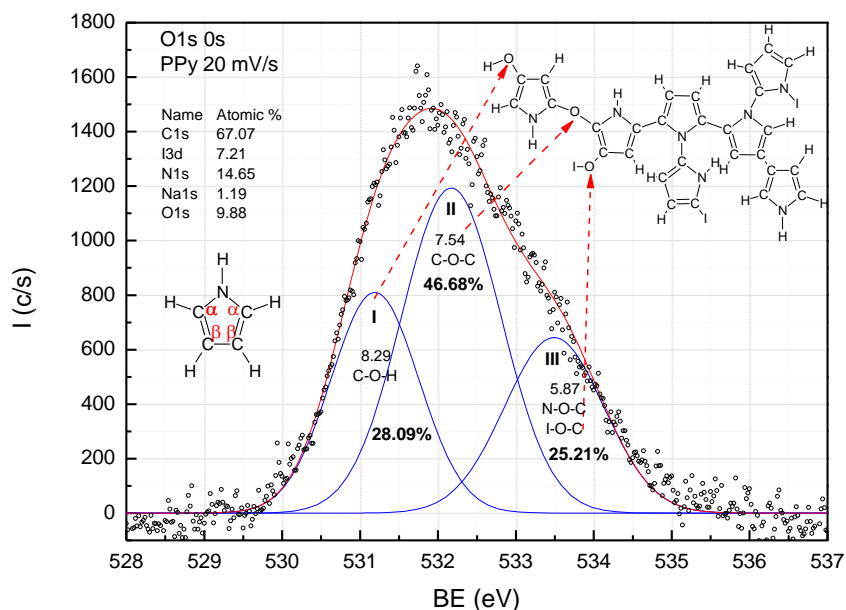


Figura 4.15. Deconvolución del orbital O1s de PPy 20 mV/s.

Figura 4.16 presenta el porcentaje de participación de los estados asignados al orbital O1s a 0s de las diferentes velocidades de barrido (20, 100 y 200 mV/s). El estado asignado en 531 eV corresponde al estado C-O-H [150] con participación del 28.09 y 32.07 %, que indica oxidación del pirrol. En 532.25 eV se encuentra el estado C-O-C [150] que indica la unión de los anillos de pirrol a través de puentes de oxígeno con 43.07 y 46.68 % de participación, en 533.6 eV se asigna a los estados N-O-C y I-O-C [150] producto de la deshidrogenación y oxidación del pirrol en el N y C (24.31 y 25.21 %).

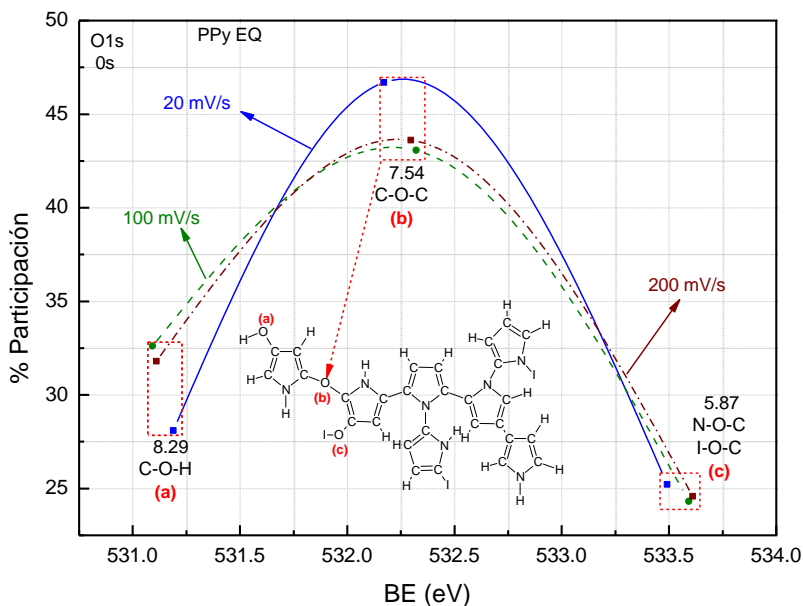


Figura 4.16. Distribución energética del orbital O1s de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.

4.1.6 Masa vs energía

En la Figura 4.17 se muestra la gráfica de la masa de PPy en miligramos (mg) en función de la energía eléctrica consumida (kJ) durante la síntesis. Este análisis se realizó para estudiar la cantidad de energía necesaria para la formación de PPy. La energía consumida por la fuente durante la síntesis se obtiene del consumo promedio, de 0.3962 W, multiplicado por el tiempo síntesis, 3h = 10 800 s

$$E = 0.3962 \text{ W} * 10.800 \text{ s} = 4278.96 \text{ W} * \text{s} = 4278.96 \text{ J} = 4.2789 \text{ kJ}$$

Una vez que se tienen los datos de energía consumida se grafica la masa de PPy en función de la energía ver Figura 4.17, se observa que conforme aumenta la energía consumida se obtiene menor cantidad de masa de PPy.

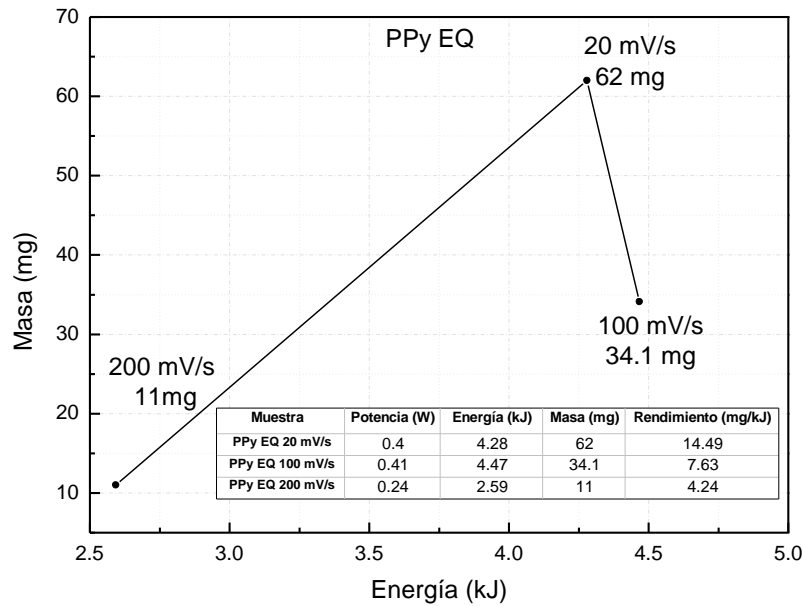
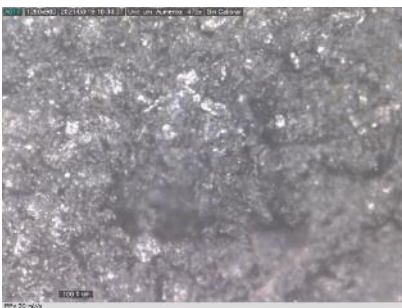


Figura 4.17. Masa de PPy por síntesis electroquímica.

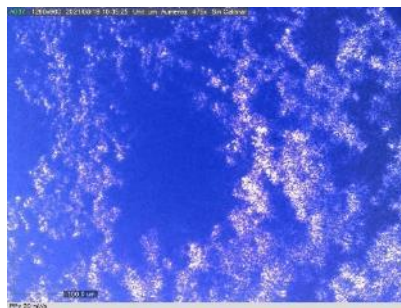
4.1.7 Absorción y reflexión de luz

La absorción y reflexión de luz se analizó incidiendo luz a diferentes longitudes de onda (λ): blanca, azul (405 nm) de 1 mW, verde (532 nm) de 30 mW y roja (650 nm) de 1 mW ver Figura 4.18.

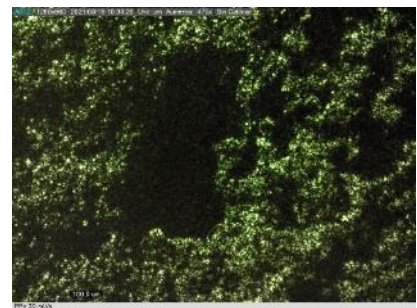
El análisis se realizó a las 3 diferentes velocidades de barrido, sin embargo, solo se presentan las fotografías de microscopia óptica a 20 mV/s. Al incidir una longitud de onda de 405 y 532 nm se observa una zona diferente en el polímero que con luz blanca no se aprecia. Probablemente la morfología rugosa que se observa en las películas favoreció la absorción a las 3 diferentes longitudes de onda ya que se visualizan zonas oscuras. En las fotografías también se observan zonas brillantes a la longitud de onda de 532 y 650 nm que muestran los residuos de yodo [151] impregnados en la superficie de la película.



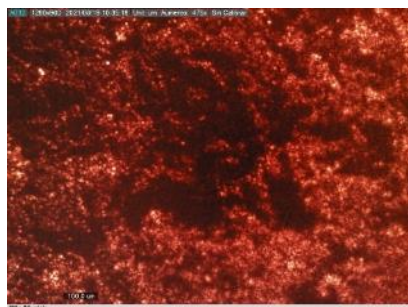
Luz blanca



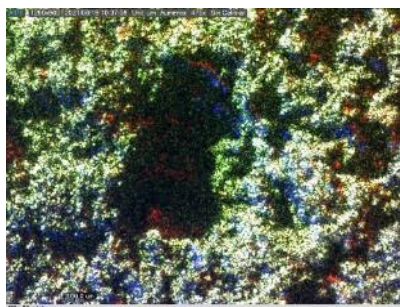
Láser azul ($\lambda = 405$ nm)



Láser verde ($\lambda = 532$ nm)



Láser rojo ($\lambda = 650$ nm)



Combinación de láseres

Figura 4.18. Absorción y reflexión de luz de PPy 20 mV/s.

4.1.8 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.19 se presenta la conductividad eléctrica del PPy EQ en función de la temperatura. A 20 mV/s (curva azul), 100 mV/s (curva verde) y 200 mV/s (curva café). Es importante mencionar que los datos que se reportan corresponden a los obtenidos en el enfriamiento, ya que en el calentamiento se elimina la humedad absorbida por el material. A 20 mV/s se calculó conductividad eléctrica de 0.012 a 0.05 S/m, mientras que 100 mV/s fue de 0.04 S/m y en 200 mV/s fue de 0.06 a 0.07 S/m.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en los materiales electropolimerizados a 20 y 200 mV/s se observó que al incrementar la temperatura la conductividad eléctrica se mantiene constante. Con lo anterior, y de acuerdo con la clasificación de la conductividad eléctrica de los materiales, el PPy EQ tiene un comportamiento tipo semiconductor inorgánico, en el que el yodo (I) actúa como dopante a lo largo de la cadena polimérica.

En trabajos ya reportados se menciona que la conductividad eléctrica del PPy es de 10^{-8} S/m y en su forma oxidada de 0.1 a 1 S/m [152], sin embargo, la conductividad eléctrica de PPy sintetizado por vía electroquímica depende del agente dopante [153]. Wang reporta que usando Cl (HCl) se obtiene conductividad eléctrica de 35 S/m [154], mientras que usando sodio (NaCl) su valor es de 1.9 a 3.3 S/m, según lo reportado por Firoz [155].

En este trabajo, los valores de la conductividad eléctrica del PPy son menores comparados con la de los trabajos reportados. Sin embargo, el uso de agentes dopantes dependerá de la aplicación. En este trabajo se usó NaI debido a que no es tóxico al cuerpo humano. En este sentido, se usaría como biomaterial. Otra ventaja, es que no causa daños al medio ambiente, como cuando se hace uso de ácidos.

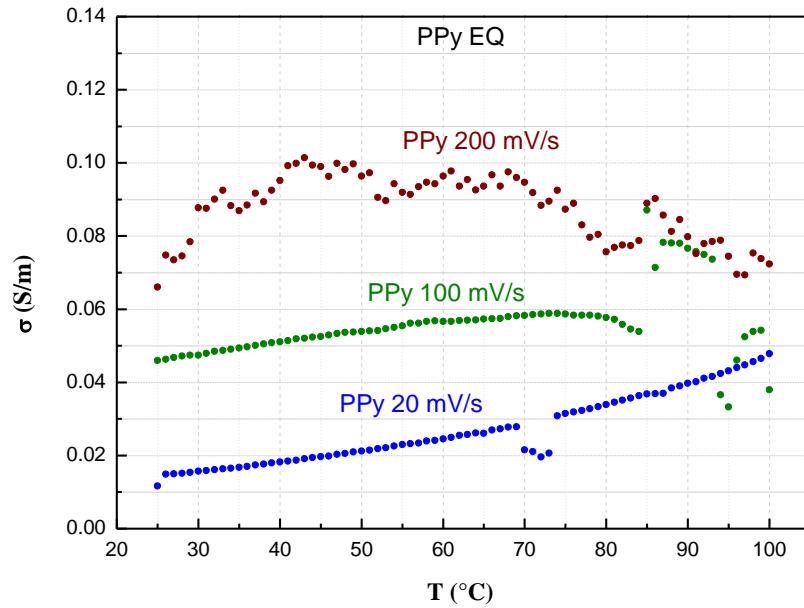


Figura 4.19. Conductividad eléctrica de PPy EQ a 20, 100 y 200 mV/s.

4.1.9 Energía de activación

Indica la energía que necesita el material para llevar a cabo la movilidad electrónica [156]. Con los datos de la Figura 4.19 se calculó la energía de activación (Ea) de los polímeros mediante la ecuación linealizada de Arrhenius (Ecuación 4) [157-159]. En la Figura 4.20 se muestra la Ea.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-Ea}{k_B T}} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 3)}$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{Ea}{k_B T} \dots\dots\dots \text{(Ecuación 4)}$$

Donde:

σ = Conductividad eléctrica en S/m (datos obtenidos de la Figura 4.19).

k_B = Constante de Boltzmann (8.6173×10^{-5} eV K⁻¹)

T = Temperatura en Kelvin.

La Figura 4.20 muestra que la transferencia de cargas es diferente para cada polímero. PPy EQ 20, 100 y 200 mV/s presentaron energía de activación de 0.14, 0.027 y -0.015 eV, respectivamente. En los tres casos la Ea es menor a 1 por lo cual la transferencia de cargas es más rápida.

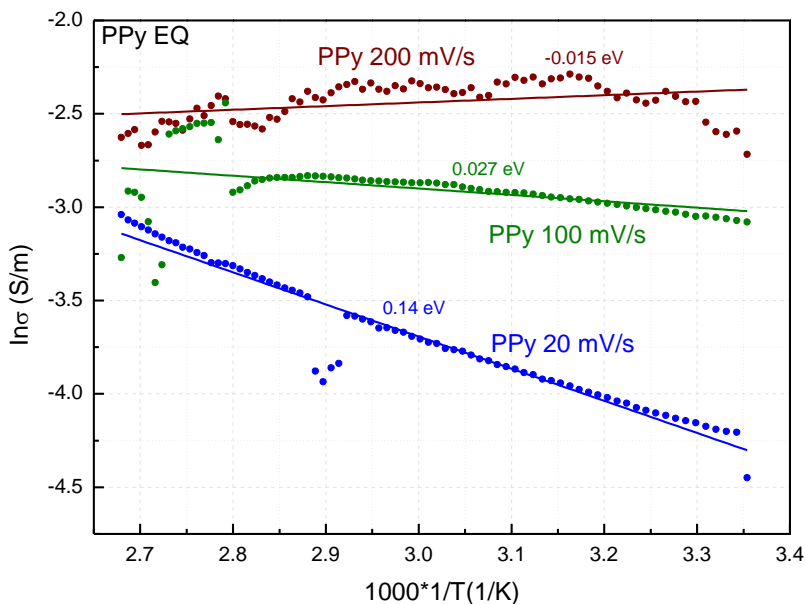


Figura 4.20. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy EQ.

Discusión

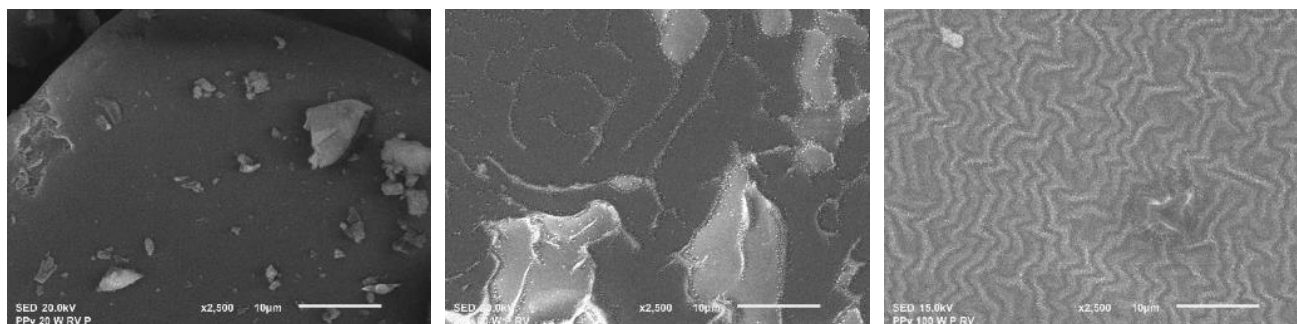
Mediante voltamperometría cíclica se sintetizó PPy vía electroquímica en fase gaseosa a 3 diferentes velocidades de barrido 20, 100 y 200 mV/s. El análisis morfológico mostró superficie rugosa y formación de partículas esféricas y globulares. Los grupos funcionales y estados químicos encontrados sugieren estructuras entrecruzadas en el polímero. De acuerdo con el contenido elemental sobre la superficie de los materiales se detectó: C, N, Na, I y O. El I y Na son residuos del electrolito yoduro de sodio, sin embargo, los residuos de I situados en la superficie de las películas favorecieron la conductividad eléctrica presentando valores de 0.012 a 0.07 S/m. La energía de activación de los polímeros es menor a 0.1 eV. La morfología rugosa del material favoreció la absorción electromagnética mostrando zonas de absorción al incidir tres diferentes longitudes de onda sobre la superficie. Para producir 1 mg de PPy se utilizaron en promedio 0.15 kJ.

4.2 PPy sintetizado por plasma

Se sintetizaron por plasma películas de PPy a 20, 60 y 100 W de potencia. En esta sección se presentan los resultados del análisis morfológico y estructural del material que se formó en las paredes del reactor (denotación PPy 20 W t) y en el electrodo (PPy 20 W e).

4.2.1 Análisis morfológico:

La Figura 4.21 muestra las micrografías de las películas de PPy sintetizadas por plasma obtenidas en las paredes del reactor. A 20 W se observa morfología lisa en algunas zonas de la película con fragmentos del polímero Figura 4.21 (a). En la Figura 4.21 (b) se muestra la película de PPy obtenida a 60 W, al igual que el caso anterior, presenta superficie lisa y granular, en otras zonas se observan bordes en la superficie de la película sobre las cuales hay partículas. La película obtenida a 100 W presentó morfología rugosa, con pliegues de tal forma que entre cada pliegue se formaron partículas (ver Figura 4.21 (c)).



a) PPy 20 W t

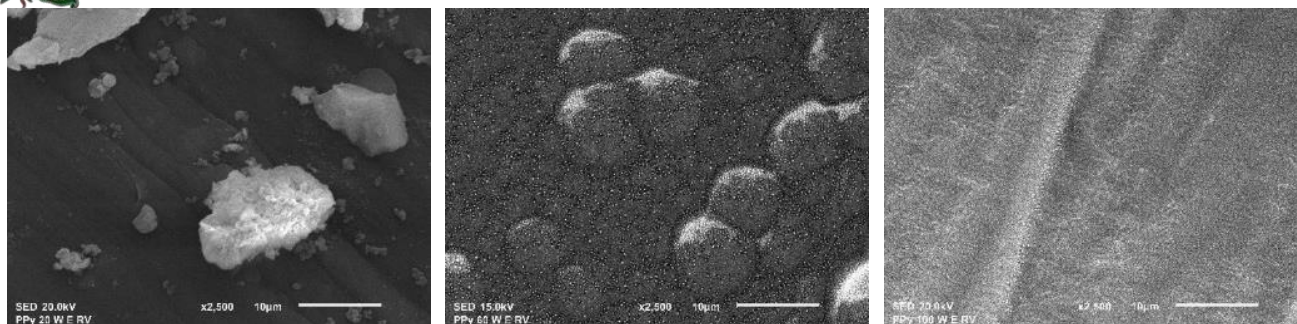
b) PPy 60 W t

c) PPy 100 W t

Figura 4.21. Películas de PPy plasma t a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.

En la Figura 4.22 se muestran micrografías de PPy obtenido en los electrodos del reactor. En la Figura 4.22 (a) se observa que la película obtenida a 20 W tiene morfología rugosa; en algunas zonas se forman grietas, sobre la superficie también se observan partículas esféricas aglomeradas. A 60 W se obtiene morfología granular típica de los polipirroles en forma de coliflor [160, 161] (ver Figura 4.22 b). En la Figura 4.25 (c) se muestra la película de PPy a 100 W de potencia, la superficie es rugosa con bordes sobre la superficie. Las películas obtenidas en los electrodos muestran morfologías más rugosas en comparación con las obtenidas en las paredes del reactor, esto podría ser debido a la alta energía que se concentra en los electrodos.

Morfologías globulares en forma de coliflor con bordes favorecen la adherencia y crecimiento celular, si se utiliza como biomaterial debido a que en las pequeñas cavidades de la superficie rugosa se adhieren las células [162,163]. Por otro lado, la rugosidad también es favorable si se aplica a celdas solares orgánicas debido a que, si la superficie es muy rugosa, habrá mayor acumulación de cargas debido a que el área de superficie será mayor, de ese modo se podrá captar mejor la luz y así mejorar la eficiencia de las celdas solares orgánicas [164,165].



a) PPy 20 W e

b) PPy 60 W e

c) PPy 100 W e

Figura 4.22. Películas de PPy plasma en los electrodos a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.

4.2.2 Análisis químico

Se analizó la estructura química de las películas de PPy sintetizadas por plasma a 20, 60 y 100 W. En la Figura 4.23 se muestra la absorción IR del pirrol en color negro y se compara con los polímeros obtenidos para observar si hay cambios significativos. De manera general, se observa que las bandas de absorción que presentó el espectro del polímero que se formó en las paredes del reactor y en los electrodos son las mismas, lo que probablemente indica que independientemente de la zona de crecimiento del material, no hay un cambio estructural.

La banda de absorción en 3307 cm^{-1} corresponde al grupo amina [22]. En 3229 y 2946 cm^{-1} se encuentran los grupos C-H aromáticos y alifáticos, respectivamente. En 2365 cm^{-1} se encuentran los dobles enlaces consecutivos ($\approx\text{C}\approx$) entre el C, N y O ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{C}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}=\text{C}$) pertenecientes a uniones de pirrol [166], en PPy 20 W e no presenta la absorción de la resonancia de los enlaces dobles posiblemente en el polímero no se formaron enlaces conjugados. La absorción de 2190 cm^{-1} corresponde a los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$. En 1637 cm^{-1} se encuentran los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ [167]. Las absorciones en 721 , 664 y 594 cm^{-1} corresponden a los C-H [168].

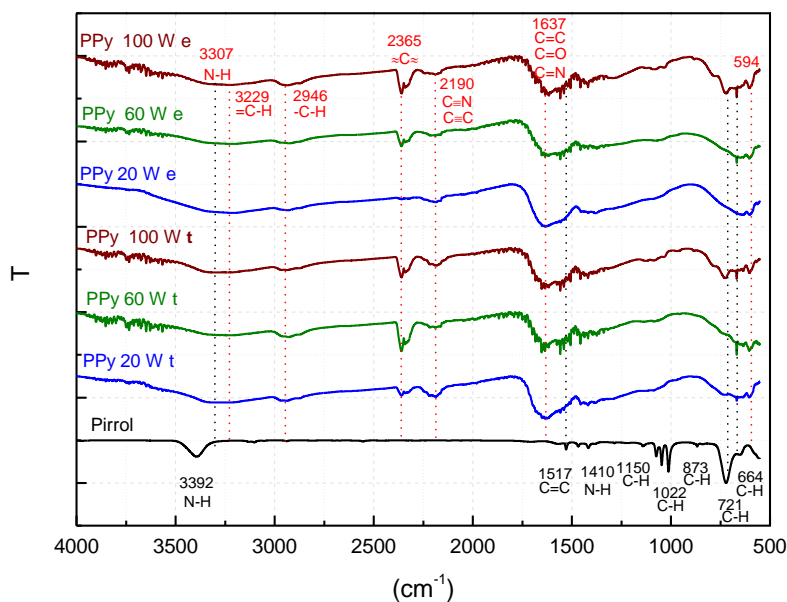


Figura 4 23. Espectro IR de PPy.

4.2.3 Contenido elemental de la superficie

En la Figura 4.24 se muestra el contenido elemental de las películas de PPy sintetizadas a 20, 60 y 100 W sin erosión. Los polímeros formados en las paredes del reactor incrementan ligeramente el porcentaje atómico de C y O a potencias de 20 y 60 W, pero a potencia de 100 W el porcentaje atómico de C y O disminuye, en el caso del N pasa lo contrario ver Figura 4.24 (a). PPy plasma e presentó mayor porcentaje atómico de C a 60 W y después disminuye ligeramente en 100 W. Para el O el porcentaje atómico disminuye conforme incrementa la potencia. Por otro lado, el N se comporta de la misma manera que en los polímeros obtenidos en las paredes del reactor Figura 4.24 (b). Lo que puede atribuirse a fragmentación de los anillos del pirrol que conduce a la pérdida de C conforme aumenta la potencia, posiblemente se forman nuevas estructuras con las rupturas del anillo.

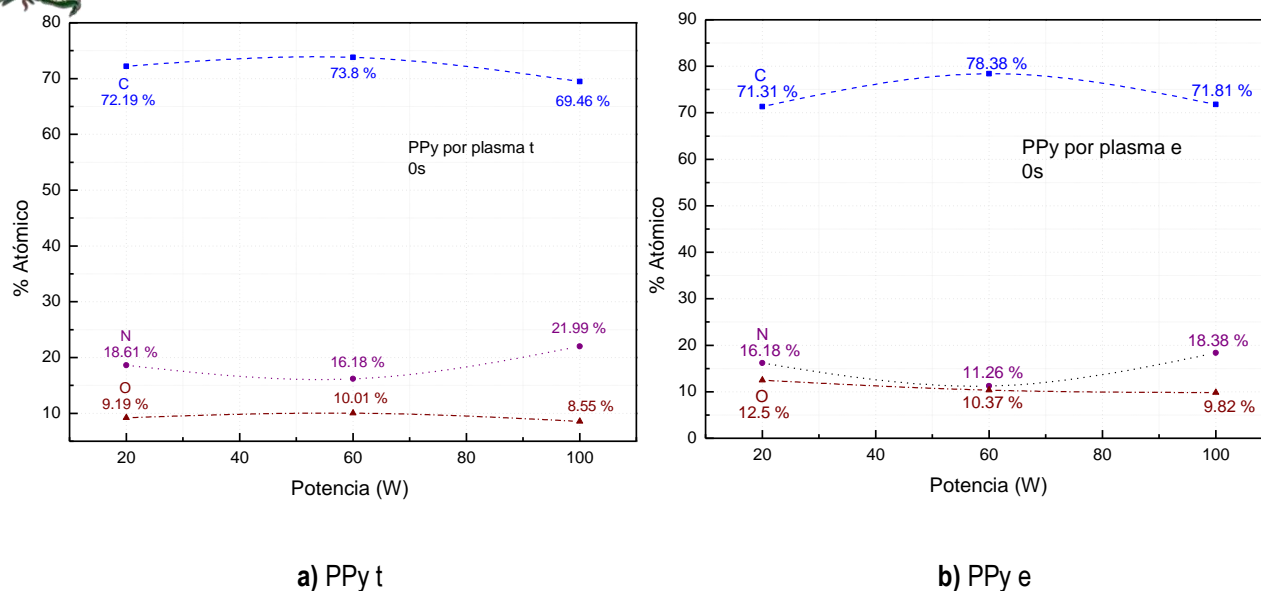


Figura 4.24 Contenido elemental de PPy a 20, 60 y 100 W; a) en las paredes del reactor y b) en los electrodos.

4.2.4 Estados químicos

Los estados químicos de PPy sintetizado por plasma se analizaron mediante la distribución energética de los orbitales C1s, N1s y O1s. Para la asignación de los estados se utilizó FWHM de 1.0 ± 0.1 eV para el orbital C1s, para el orbital N1s se utilizó 1.2 ± 0.1 eV y para el O1s 1.4 ± 0.1 eV como es propuesto por Crist [147].

4.2.4.1 Distribución energética del orbital C1s

En la Figura 4.25 se presenta el gráfico del porcentaje de participación de los estados químicos del orbital C1s de PPy plasma t en función del tiempo de erosión a 0s. Los resultados que se presentan corresponden a los materiales obtenidos a 20, 60 y 100 W en función de la energía del orbital. La línea en color azul corresponde a 20 W, la línea verde a 60 W, y la línea café a 100 W. Los estados químicos asignados en 284.25 eV corresponden a C=CH-C [20] perteneciente al C β del pirrol con 10% de participación; en 285.25 eV se asigna a C=CH-N [169] perteneciente al C α del pirrol, este es el estado químico con mayor porcentaje de participación con 35%; el estado C=CN-C [148] se encontró en 286 eV correspondiente a la deshidrogenación del C α y a la unión de otro anillo en ese C, es el segundo estado con mayor porcentaje de participación con 25%. En 286.75, 287.88 y 289 eV se encontraron los estados con triples enlaces N \equiv C-C, C \equiv C-C y C \equiv C-N [148,169] que indican la fragmentación del polímero y formación de nuevas estructuras.

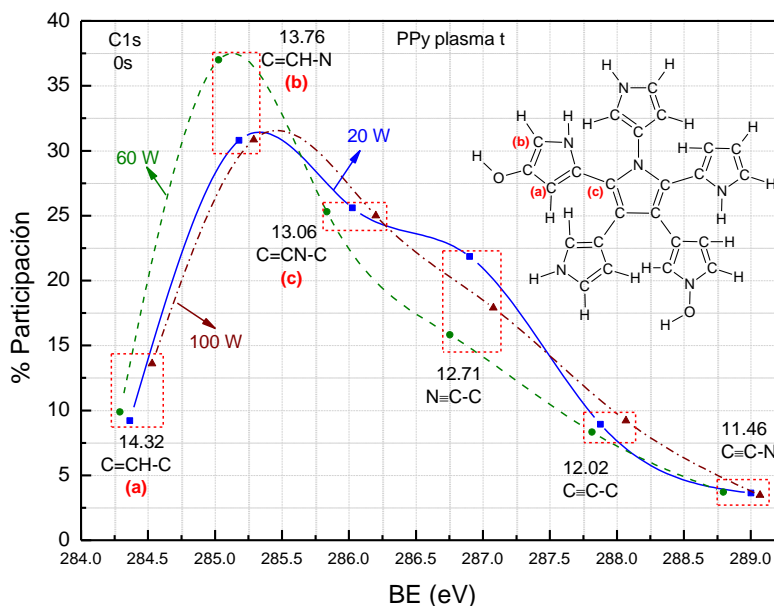


Figura 4.25. Distribución energética del orbital C1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.

El porcentaje de participación de los estados químicos asignados al orbital C1s de PPy e se muestra en la Figura 4.26. Los estados químicos de PPy 100 W e se encuentran desplazados hacia estados más oxidados, probablemente por las altas energías que se concentran en los electrodos. Los primeros estados asignados a PPy 20 W e y PPy 60 W e se encuentran en 284.3 eV que corresponden a C=CH-C y H-CC₂-N [19] que son los C β del anillo del pirrol y fragmentos del anillo para formar nuevas estructuras en la síntesis. El segundo estado asignado y el primero para PPy 100 W e fue C=CH-N [169] en 285.25 eV correspondiente al C α de anillo del pirrol, en 286 eV se asignó al estado C=CN-C [148] el cual sugiere la deshidrogenación del C α del pirrol para unirse a otro pirrol a través del carbono o a fragmentos del anillo. Los estados con triples enlaces se encontraron en 286.91, 287.95 y 288.99 eV correspondientes a los estados N≡C-C, C≡C-C y C≡C-N [148], respectivamente. Estos estados indican la fragmentacion de moléculas de pirrol y la formacion de nuevas especies químicas altamente deshidrogenadas. El último estado de PPy 100 W e no se pudo asignar debido a que se desplaza hacia la derecha, a estados más oxidados, y de acuerdo a las energías de enlaces reportadas no se encuentra un estado asociado a esa energía de orbital.

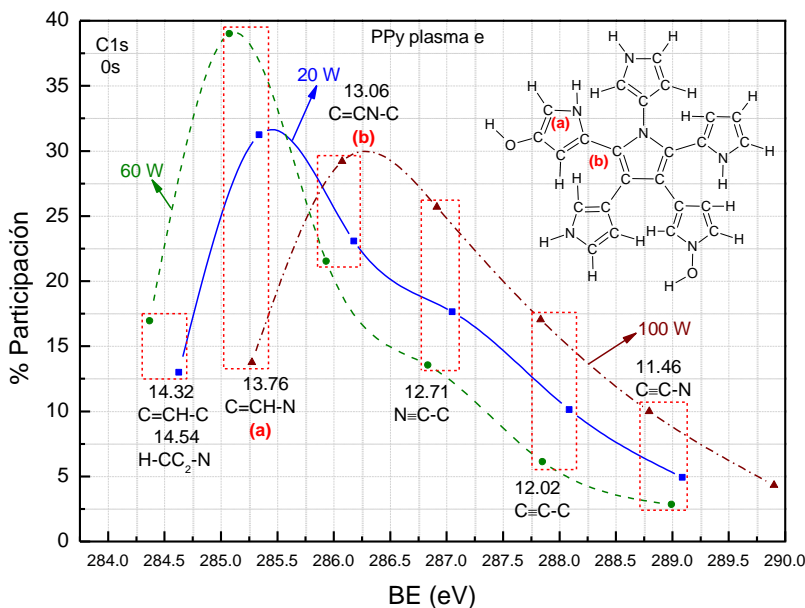


Figura 4.26. Distribución energética del orbital C1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W.

4.2.4.2 Distribución energética del orbital N1s

En la Figura 4.27 se presenta el porcentaje de participación de los estados asignados a PPy plasma t. Se asignó en 398.65 eV el estado C=N-H [148] que sugiere un grupo resonante del anillo pirrol, donde el N se une con C del anillo o fragmentos del pirrol con 25% de participación. En 399.75 eV se asigna al estado C=N-C [20] que indica deshidrogenación del N que se une a otro pirrol a través de los C. Este es el estado con mayor porcentaje de participación en las tres potencias, entre 50% y 60%. En 400.70 eV se encuentran los estados con triples enlaces del N, los cuales son C≡N y C₂-N-C [20]. El N puede ser el átomo central de la unión de pirroles o sus fragmentos.

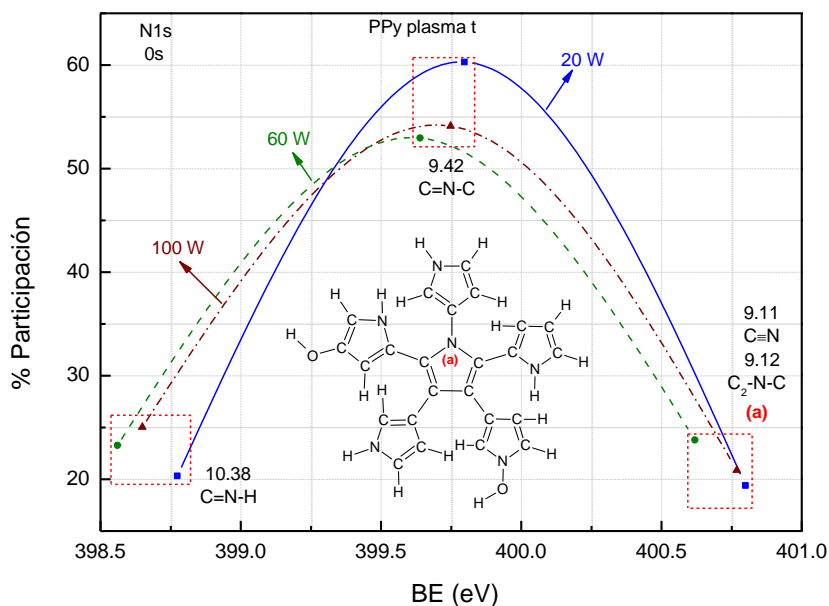


Figura 4.27. Distribución energética del orbital N1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.

La Figura 4.28 muestra el porcentaje de participación de los estados químicos del orbital N1s de PPy plasma e. Los estados de PPy 100 W e se desplazan a estados oxidados. En 398.82 eV se encuentran los estados C-NH-C [20] correspondientes al grupo amina del pirrol con 35% de participación y C=N-H [148] que indica fragmentos del anillo en la síntesis con 20% de participación. Para 20 y 60 W en 399.90 eV se encontró el estado C=N-C que indica interacción entre anillos de pirrol a través de átomos de N con 47% y 55% de participación, respectivamente. En 401 eV se encuentran los estados C≡N y C₂N-C que indican fragmentos del monómero en el primer caso y estructuras entrecruzadas en el segundo formadas por el N que se une a anillos del pirrol a través de los C, siendo este el átomo central. Para PPy 100 W e, el estado oxidado se encuentra en 402.11 eV asignado al O=N-C [149] que indica la oxidación del pirrol a través del nitrógeno.

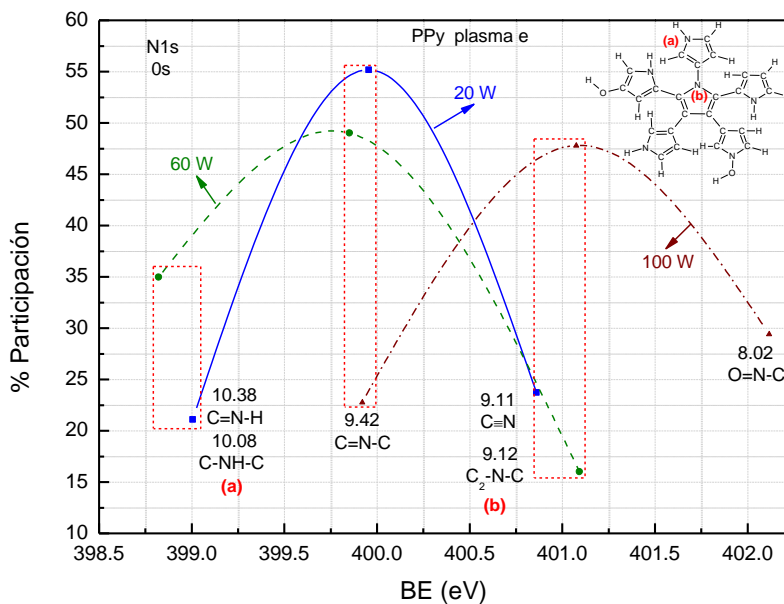


Figura 4.28. Distribución energética del orbital N1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W e.

4.2.4.3 Distribución energética del orbital O1s

En la Figura 4.29 se presenta el porcentaje de participación de los estados asignados a las películas de PPy t. En 531.25 eV se asignó el estado C-O-H [150] que indica la oxidación de C del pirrol, este estado presenta entre 29.61% y 37.99% de participación. En 532.36 eV se encuentra el estado N-O-H que indica la oxidación del grupo amina del pirrol con el mayor porcentaje de participación del 41.90 y 48.94%. En 533.6 eV se asignó al estado N-O-C [20] que indican la deshidrogenación y puentes de oxígeno entre C y N (18.25% y 21.44%).

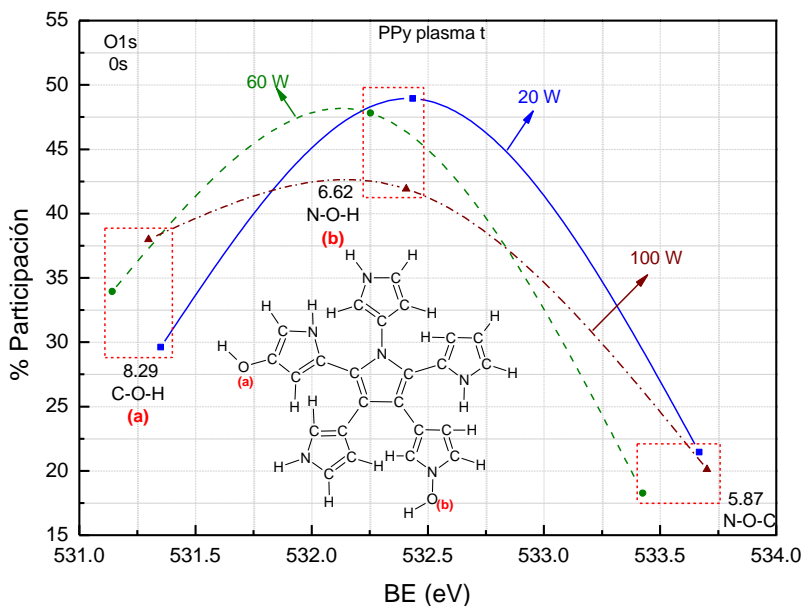


Figura 4.29. Distribución energética del orbital O1s de PPy 20 W t, PPy 60 W t y PPy 100 W t.

En la Figura 4.30 se muestra el porcentaje de participación de los estados asignados al orbital O1s de las películas de PPy e. Estos estados se desplazan hacia estados oxidados. En 531.5 eV se encuentra el estado C-O-C [20] que sugiere la unión de anillos de pirrol a través del oxígeno (24.79% y 37.17%). En 532.5 eV se asignó el estado N-O-H correspondiente a la oxidación del grupo amina del pirrol (46.35% y 51.01%). En 533.75 y 534.75 eV se asignó a los estados N-O-C y N=O [20], respectivamente, que indican la oxidación del C y N (16.46% y 24.18%).

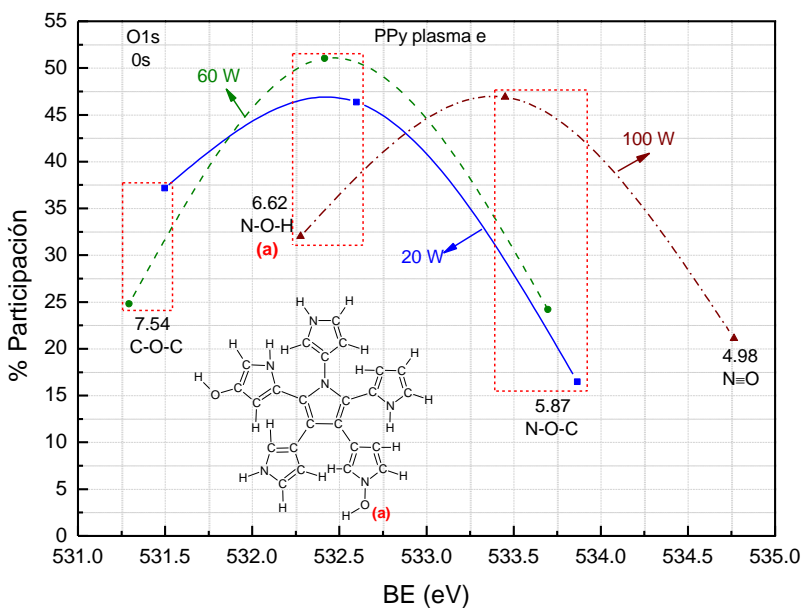


Figura 4.30. Distribución energética del orbital O1s de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W e.

De manera general los estados químicos de PPy en los electrodos presentan estados más oxidados y mayor formación de triples enlaces en comparación con los estados obtenidos en las paredes del reactor. Esto puede ser por la mayor concentración de energía en los alrededores de los electrodos.

4.2.5 Masa vs energía

En la Figura 4.31 se presentan las gráficas de la masa que se obtuvo en las paredes del reactor (color negro) y la de los electrodos (color azul) de las películas de PPy. De manera general, se observa que, al aumentar la energía de síntesis, la masa de PPy incrementa. Sin embargo, se obtiene mayor masa en las paredes del reactor comparada con la obtenida en los electrodos debido al área de depósito del polímero. PPy plasma t polimerizado a 100 W presentó mayor rendimiento con valor de 10.42 mg/W y PPy plasma e a 20 W fu el polímero con menor rendimiento de 2.06 mg/W.

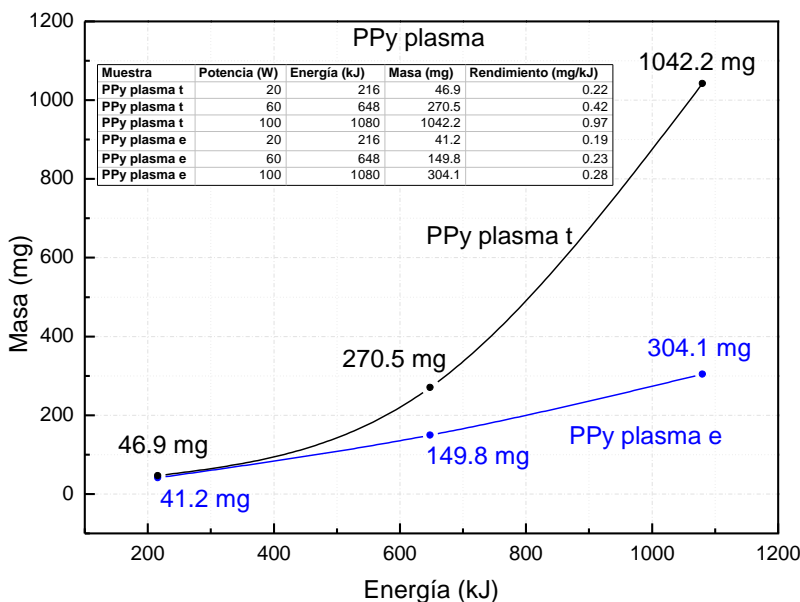


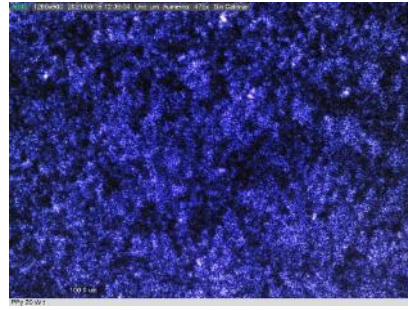
Figura 4.31. Masa de PPy por plasma.

4.2.6 Absorción y reflexión de luz

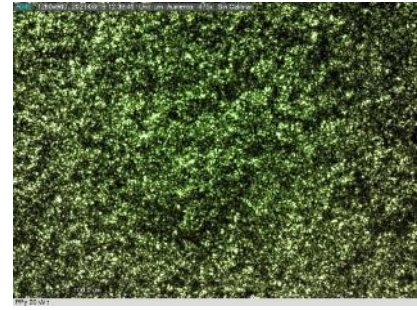
La Figura 4.32 muestra el comportamiento óptico al incidir diferentes longitudes de onda al PPy obtenido a 20 W de las paredes del reactor y de los electrodos. En ambas películas se observan zonas de absorción a λ de 405 nm y 532 nm. Con luz visible muestra zonas de reflexión, probablemente se debe a los fragmentos del polímero, como se observa en la Figura 4.32 (a). La Figura 4.32 (b) corresponde al PPy 20 W obtenido en los electrodos del reactor. Algo diferente que se observó en este material es que presentó mayor transparencia. Mientras que a 405 nm presenta mayores zonas de reflexión.



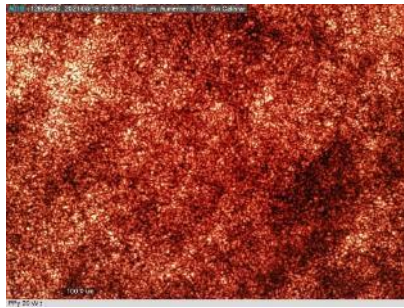
Luz blanca



Láser azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$)



Láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$)



Láser rojo ($\lambda = 650 \text{ nm}$)

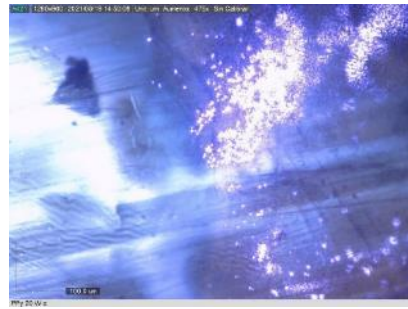


Combinación de láseres

a) PPy 20 W t



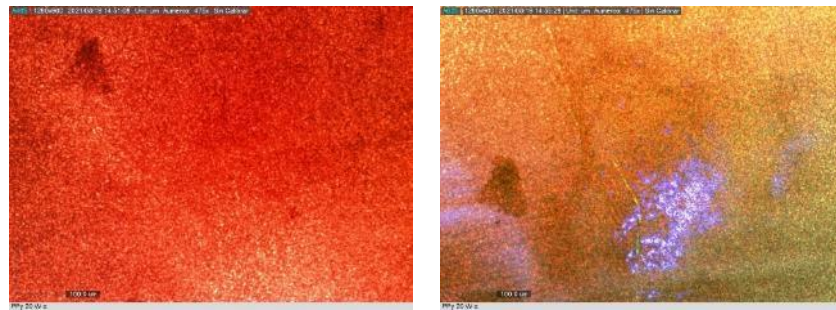
Luz blanca



Láser azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$)



Láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$)



Láser rojo ($\lambda = 650 \text{ nm}$)

Combinación de láseres

b) PPy 20 W e

Figura 4.32. Absorción y reflexión de luz de; a) PPy 20 W t, b) PPy 20 W e.

4.2.7 Conductividad eléctrica

La evolución de la conductividad eléctrica en función de la temperatura del PPy t, se muestra en la Figura 4.33. De manera general, se observa que ante un incremento de temperatura la conductividad aumenta. Los materiales de PPy 60 W t y PPy 100 W t presentaron conductividad de 0.02 a 0.93 $\mu\text{S/m}$; mientras que en PPy 20 W t, la conductividad va de 0.08 a 0.15 $\mu\text{S/m}$; conductividad en el intervalo de los semiconductores orgánicos debido a que se encuentra entre 0.1 y 10 $\mu\text{S/m}$ [170].

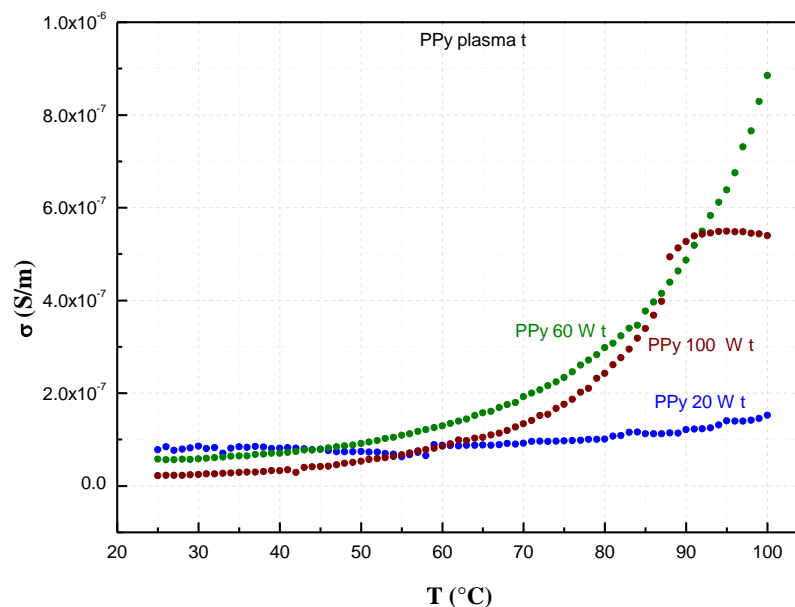


Figura 4.33. Conductividad eléctrica de PPy plasma t.



La Figura 4.34 muestra la gráfica del comportamiento eléctrico de PPy plasma e. La conductividad de PPy 20 W e y PPy 60 W e se encuentra entre 0.02 a 0.19 $\mu\text{S/m}$. Para PPy 100 W e, la conductividad se calculó de 0.28 hasta 0.84 $\mu\text{S/m}$. El cambio más significativo se observó a 100 W. Ambas películas muestran que conforme aumenta la temperatura, la conductividad eléctrica también incrementa ligeramente.

Es importante resaltar, que la película que creció en la superficie del electrodo presentó valores de conductividad más altos en comparación con la obtenida en las paredes del reactor. Hay que recordar que este material presentó estructuras deshidrogenadas y entrecruzadas debido a la alta energía que se concentra en los electrodos del reactor y/o por el campo magnético debido al magnetrón que se tiene como base del reactor. Los polímeros sintetizados por plasma y bajos campos magnéticos resultan con conductividades altas [171-172].

La conductividad que presentan estos polímeros en los electrodos como en las paredes del reactor es ligeramente iguales a lo reportado por González-Salgado y colaboradores quienes reportaron conductividad eléctrica de PPy de 0.001 a 1 $\mu\text{S/m}$ [22]. Otros investigadores como De la Cruz-Reyes reportan conductividad eléctrica de PPy de 0.003 a 0.036 $\mu\text{S/m}$ [92]. En este trabajo se tiene un aumento de conductividad de PPy en un orden de magnitud comparada con los trabajos reportados.

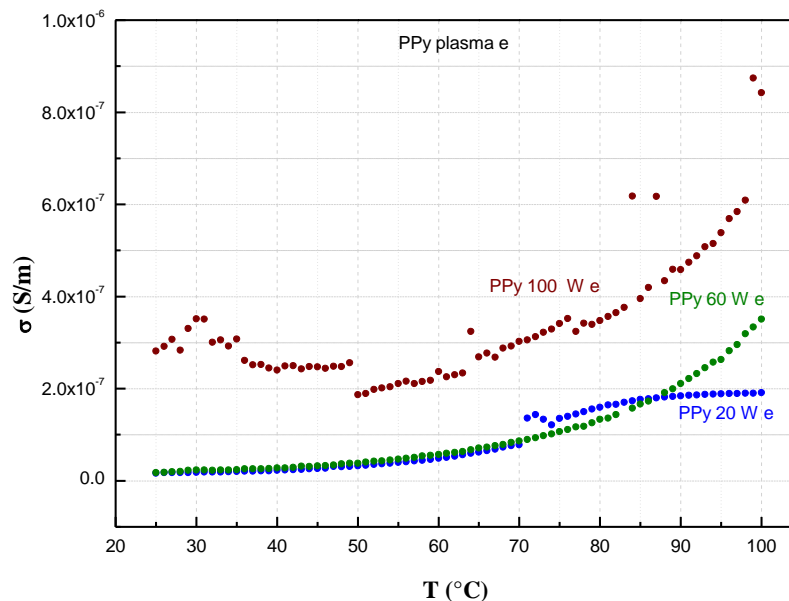


Figura 4.34. Conductividad eléctrica de PPy plasma e.

4.2.8 Energía de activación

Para calcular la energía que se requiere para llevar a cabo la transferencia de cargas en PPy se usa la energía de activación (E_a) tomando como base los resultados obtenidos en la conductividad eléctrica. De acuerdo a la ecuación linealizada de Arrhenius cada una de las pendientes de la gráfica indicará el valor de la E_a de PPy polymerizado a las diferentes potencias de síntesis. En la Figura 4.35 se grafica la energía de activación en función de la potencia de síntesis de PPy plasma t. La menor energía de activación se obtuvo en PPy 20 W t con 0.07 eV. PPy 60 y 100 W presentaron energías de activación de 0.33 y 0.44 eV, respectivamente. Esto indica que, a valores de energía más altos, se favorece la transferencia de cargas debido a la formación de estructuras conjugadas.

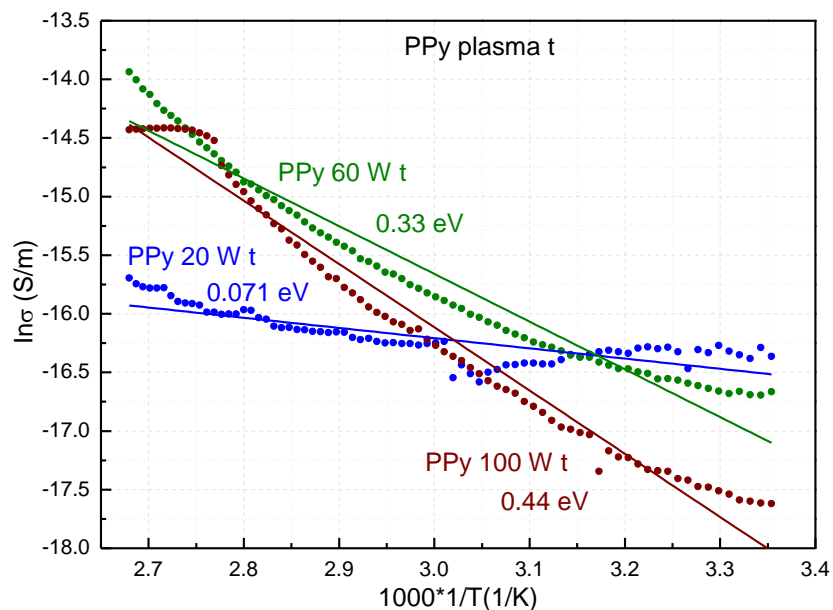


Figura 4.35. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy plasma t.

Figura 4.36 muestra la energía de activación de los polímeros formados en los electrodos. La menor energía de activación lo presentó PPy plasma 100 W e de 0.09 eV. Por otro lado, los polímeros sintetizados a 20 y 60 W presentaron E_a de 0.3 eV.

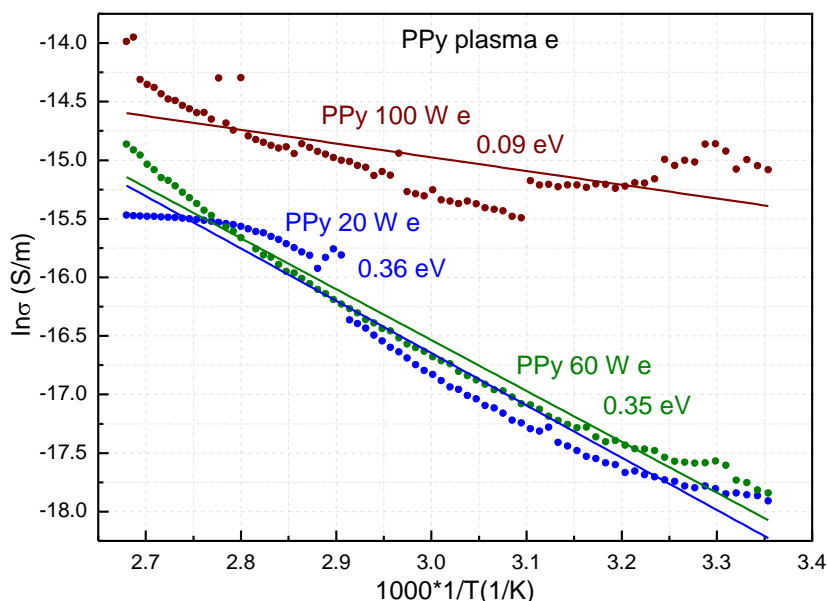


Figura 4.36. Conductividad eléctrica y energía de activación de las películas de PPy plasma e.

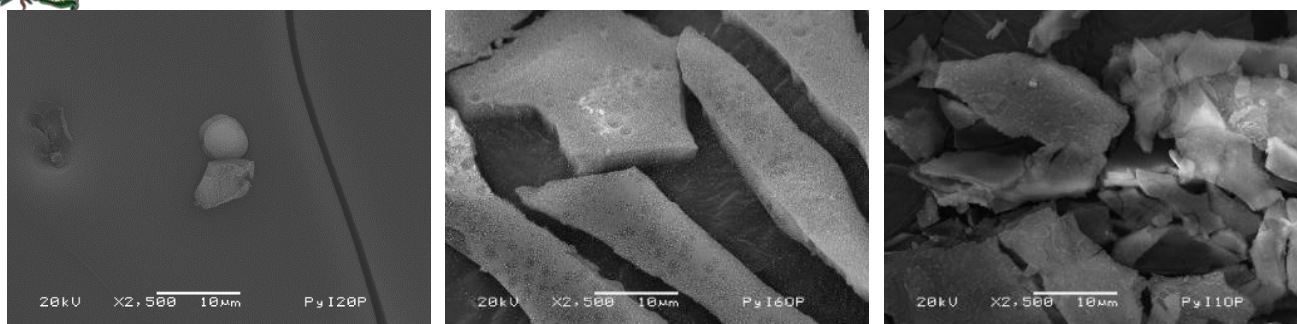
Finalmente, PPy t y e presentaron conductividad eléctrica similar, sin embargo, los polímeros formados en las paredes del reactor presentan linealidad en la energía de activación. Posiblemente se deba al mayor entrecruzamiento de los polímeros en esa zona.

4.3 PPyI por síntesis por plasma

Las películas de PPy EQ resultan dopadas debido al electrolito NaI, por lo que por plasma se dopa PPy con yodo durante la síntesis y se analizan sus propiedades fisicoquímicas. Se sintetizaron películas de polipirrol dopadas con yodo (PPyI) a 20, 60 y 100 W de potencia. A continuación, se presenta el análisis de PPyI obtenido en las paredes del reactor (PPyI t) y en los electrodos del reactor (PPyI e).

4.3.1 Análisis morfológico

El siguiente análisis morfológico corresponde al polipirrol dopado con yodo (PPyI) y sintetizado por plasma en las paredes del reactor, ver Figura 4.37. Las micrografías de la Figura 4.37 (a) muestran que la morfología del PPyI 20 W t es lisa con partículas dentro del polímero en algunas zonas, además se observan partículas que contienen partículas más pequeñas. En la Figura 4.37 (b) se presenta la película obtenida a 60 W de potencia, se observan superficies con zonas porosas y partículas dentro del polímero, en algunas zonas el material presenta zonas rugosas con partículas dentro del polímero. La película sintetizada a 100 W muestra crecimiento por capas con morfología rugosa, en otras zonas es lisa con fragmentos del polímero sobre la película.



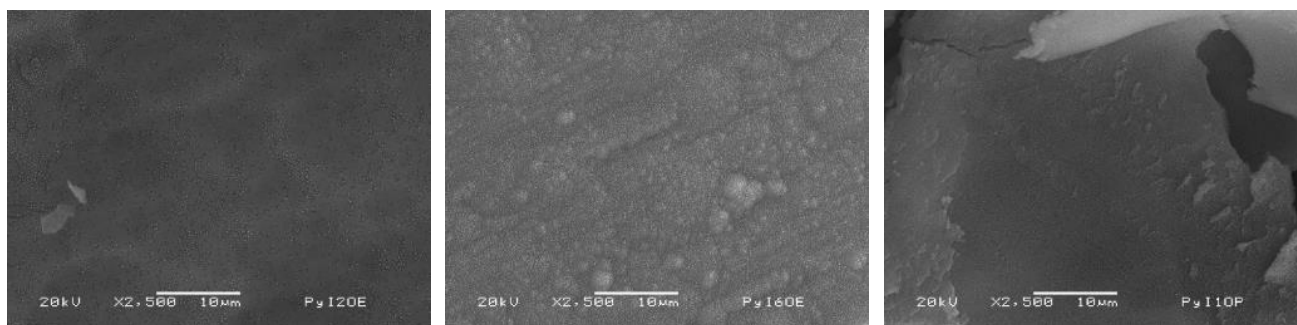
a) PPyl 20 W t

b) PPyl 60 W t

c) PPyl 100 W t

Figura 4.37. PPyl plasma t a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.

La morfología de los polímeros obtenidos en los electrodos del reactor se muestra en la Figura 4.38. En PPyl 20 W e la superficie es rugosa con partículas dentro del polímero, ver Figura 4.38 (a). En la Figura 4.38 (b) se muestra la película de PPyl 60 W e, su morfología es granular con zonas que presentan partículas dentro del polímero y superficie rugosa. La película PPyl 100 W e presenta crecimiento en capas con superficie granular y lisa en algunas zonas.



a) PPyl 20 W e

b) PPyl 60 W e

c) PPyl 100 W e

Figura 4.38. PPyl plasma e a; a) 20 W, b) 60 W y c) 100 W.

4.3.2 Análisis químico

En la Figura 4.39 se analizó la estructura química de PPyl por espectroscopia infrarroja. Con el fin de comparar su estructura química se grafican los datos, tanto de las películas obtenidas en las paredes del tubo, como las obtenidas en los electrodos. La absorción en 3262 y 2946 cm^{-1} corresponde a los C-H aromáticos y alifáticos respectivamente [173]. En 2361 cm^{-1} se encuentra el grupo $\approx\text{C}\approx$ perteneciente a la resonancia de los anillos a lo largo de la cadena ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{C}$) [174, 175]. Los enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ a lo largo de la cadena polimérica

están en 2187 y 1624 cm^{-1} , respectivamente, indican deshidrogenación del pirrol y formación de dobles enlaces [176]. La absorción en 2187 cm^{-1} corresponde a los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$.

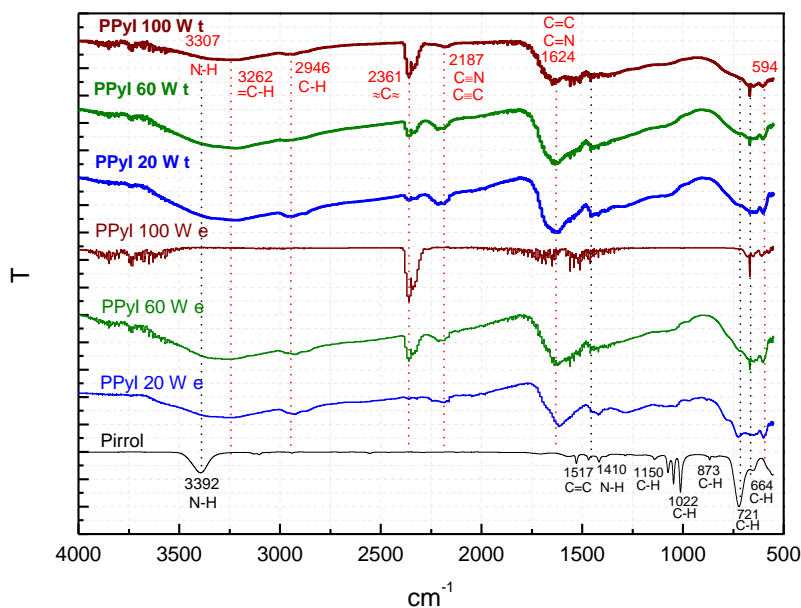


Figura 4.39. Espectro infrarrojo de PPyl.

4.3.3 Contenido elemental de la superficie

El contenido elemental de la superficie de PPyl plasma se realizó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Mediante un espectro amplio sin erosión sobre la superficie se detectó Carbono (C), Nitrógeno (N), Yodo (I), y Oxígeno (O). Usando los datos del espectro lejano se obtiene el gráfico de la Figura 4.40 del porcentaje atómico de los elementos encontrados sobre la superficie de las películas en función de la potencia de síntesis. En las paredes del reactor se observa que conforme aumenta la potencia de síntesis, el porcentaje atómico de C disminuye de 67.78% a 65.13%. Esta disminución podría ser efecto de las altas energías utilizadas en la síntesis que podrían deshidrogenar más el polímero en formación y formar nuevos compuestos con N y I. El N muestra porcentaje atómico de 21% en las tres potencias de síntesis. Solo a 60 W aumenta el porcentaje atómico de I de 0.64% a 1.26%. El porcentaje atómico del O aumenta significativamente conforme aumenta la potencia de síntesis esto se puede atribuir a la oxidación del medio asociada al O residual en el reactor.

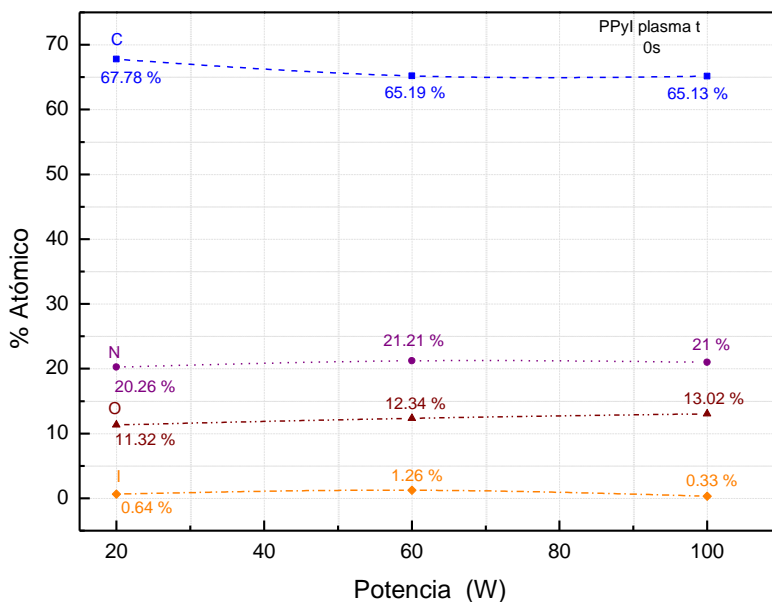


Figura 4.40. Contenido elemental de PPyl plasma t.

La Figura 4.41 muestra el contenido elemental de PPyl obtenidas en los electrodos del reactor. PPyl plasma e muestran mayor porcentaje atómico de C en comparación con PPyl plasma t, es probable que debido a las altas energía concentradas en los electrodos se forman estructuras entrecruzadas por lo que el porcentaje atómico de C es ligeramente mayor [177]. El porcentaje atómico del N y I disminuye ligeramente conforme aumenta la potencia de síntesis.

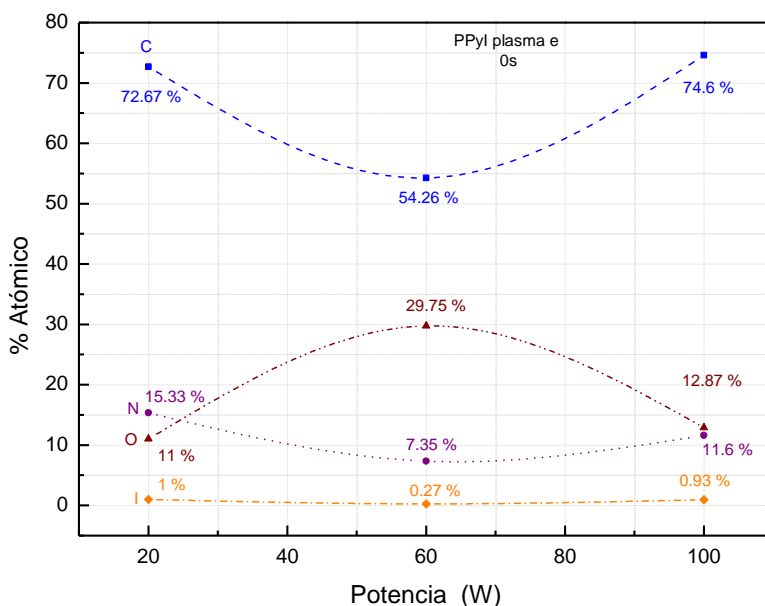


Figura 4.41. Contenido elemental de PPyl plasma e.



4.3.4 Estados químicos

Se analizaron los elementos C, N, I y O encontrados en el espectro XPS en un tiempo de erosión de 0s.

4.3.4.1 Distribución energética del orbital C1s

La Figura 4.42 muestra los estados químicos del PPy dopado con I a 20, 60 y 100 W de potencia formado en las paredes del reactor. El primer estado se encontró en 284.24 eV asignado al H-CC₂-N perteneciente a la ruptura del pirrol durante la síntesis con un porcentaje de participación de 10%. El segundo estado que presenta mayor porcentaje de participación de 35% se encontró en 285 eV que corresponde al C=CH-C [20] que es parte del monómero sin reaccionar. El tercer estado se encontró en 285.84 eV asignado a C=CH-N [169] que también es parte del monómero sin reaccionar con 25.54% de participación. En 286.15 y 286.59 eV se asignó a los estados C=CN-O y N=C=C correspondientes a la oxidación del carbono α del pirrol y a la resonancia de los fragmentos del polímero con 16% y 14% de participación respectivamente. Los estados C=C-N₂ y C=CCI localizados en 287 eV con 25% de participación corresponden a la deshidrogenación del pirrol y la unión de otro pirrol a través del N así como a la unión de un átomo I a un C a del pirrol. En el intervalo de 287.78 a 289.91 eV se encontraron los estados con formación de enlaces triples entre C y N estos estados son: N \equiv C-N, N \equiv C-I, C \equiv C-N [148] y C \equiv C-I que indican la formación de nuevas estructuras, así como posibles fragmentos resultado de la deshidrogenación de pirrol durante las síntesis. Los estados de PPyI 60 W t se desplazaron a la derecha por lo que el séptimo estado para esta potencia no se asignó ningún estado. De acuerdo a los estados propuestos en tablas la menor energía de enlace que podría tener el polímero es 10.89 eV por lo que a 291 eV no se encontró ningún posible estado asociado al polímero.

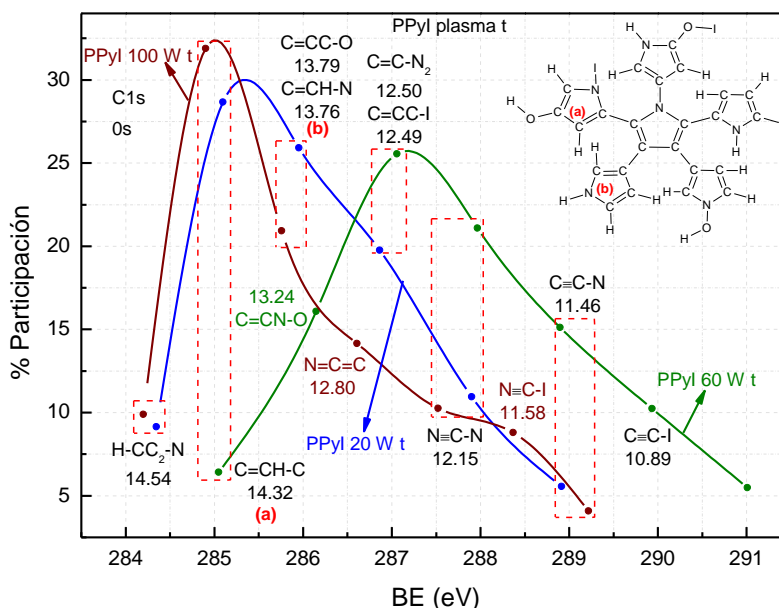


Figura 4.42. Distribución energética del orbital C1s de PPyI 20 W t, PPyI 60 W t y PPyI 100 W t.

En la Figura 4.43 se presentan los estados químicos del orbital C1s de los polímeros formados en los electrodos del reactor. El primer estado se encontró en 284 eV que se asignó al estado H-CC₂-N que indica la ruptura del pirrol, presenta un porcentaje de participación de 5 y 15 %. El segundo estado se encontró en 284.97 eV correspondiente al C=CH-C [20] perteneciente al C β del anillo de pirrol con 20% y 32% de participación. El tercer estado se localizó en 285.89 eV asignado al C=CN-O que indica la oxidación del polímero a través del N con participación de entre 7% y 27%. El cuarto estado se asignó a N≡C-C y N=C=C en 286.73 eV que indican la deshidrogenación del pirrol y formación de nuevas especies con 15% y 24% de participación. El quinto estado se encontró en 287.52 eV asignado al estado N≡C-N [148] con un porcentaje de participación entre 10% y 18%. El sexto estado se localizó en 288.11 eV asignado al estado C=CN-I con 23% de participación que indica que el polímero fue dopado a través del C α del pirrol. El séptimo estado se encontró en 289 eV correspondiente al estado C≡C-N [148] con 14% de participación que indica la fragmentación del anillo. Los estados de PPyI 20 W e se desplazaron hacia la derecha por lo que el último estado para esta potencia se asignó en 289.89 eV perteneciente al C≡C-I que indica la oxidación del pirrol y la interacción del C y I con 6% de participación.

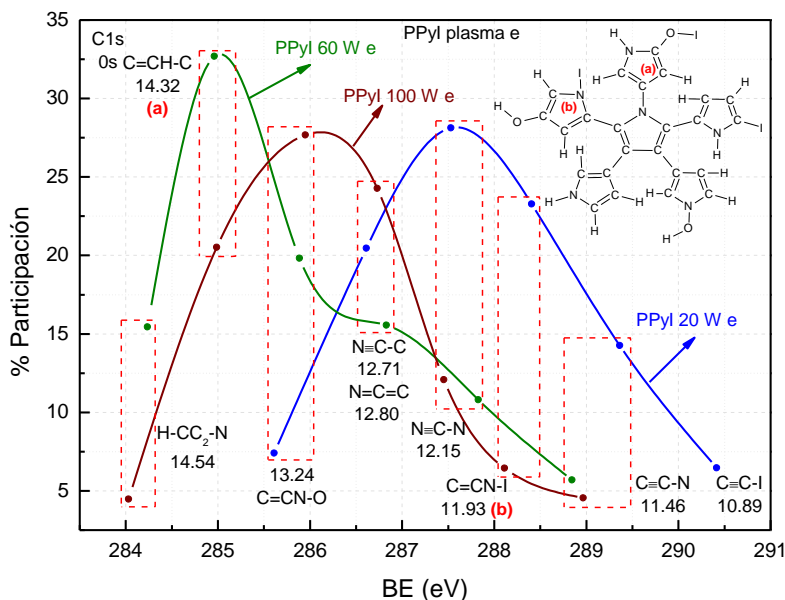


Figura 4.43. Distribución energética del orbital C1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.

4.3.4.2 Distribución energética del orbital N1s

Figura 4.44 muestra los estados químicos del orbital N1s de PPyl obtenido en las paredes del reactor. PPyl 20 W t presentó tres estados químicos mientras que PPyl 60 y 100 W t presentaron cuatro estados. Uno de los estados químicos se encontró en 398.65 eV y se asignó a C=N-H [148] con 25% de participación correspondiente a un estado resonante del anillo. En 399.64 eV se asignó a C₂-N-H [20] perteneciente al grupo amina del pirrol con 53% de participación. En 400.62 eV se asignó a C=N y C₂-N-C con 25% de participación que corresponde a la interacción entre anillos de pirrol a través del C y N. En 401.24 eV se asignó el estado C=N-O [168] que indica la oxidación e interacción de anillos de pirrol a través del O. El estado C₂-N-O [20] se localizó en 401.84 eV con 37% de participación. El último estado se asignó en 402.97 eV con el estado C₂-N-I [20] que indica la interacción de I a través de los átomos de N.

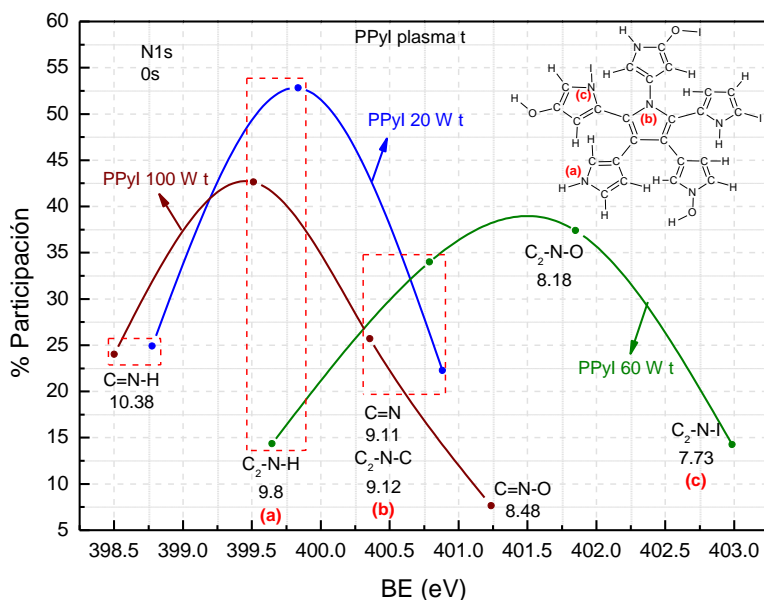


Figura 4.44. Distribución energética del orbital N1s de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.

Los estados del PPyl formado en los electrodos del reactor se muestran en la Figura 4.45. PPyl 20 W e se desplaza hacia los estados más oxidados. En 398.75 eV se asignó al estado C=N-H que pertenece al estado resonante del anillo de pirrol. El estado C₂-N-H se localizó en 400.22 eV que indica la interacción del pirrol entre átomos de N y C. En 401.5 eV se asignó el estado C=N-O [169] perteneciente a la interacción y formación de nuevas estructuras de pirrol. El estado C₂-N-I [20] indica la interacción del pirrol con el átomo I a través del N este estado se encontró en 402.5 eV.

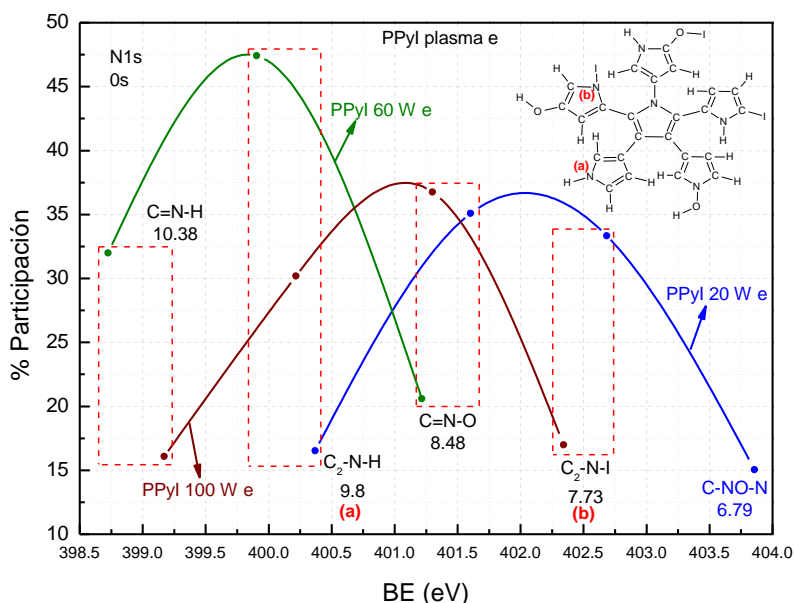


Figura 4.45. Distribución energética del orbital N1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.

4.3.4.3 Distribución energética del orbital I3d

La distribución energética del orbital I3d del PPyI formado en las paredes del reactor se muestra en la Figura 4.46. PPyI 20 y 100 W t se deconvolucionaron mediante dos curvas gaussianas con FWHM de 1.5 eV mientras que PPyI 60 W t se deconvolucionó con tres curvas. Los estados encontrados son: en 618.5 eV se asignó al estado C-I [20] debido a la deshidrogenación de C e interacción con I siendo este el estado con mayor porcentaje de participación, con 80%, en 621 eV se encontró el estado N-I [20] que indica la interacción entre el N y I. PPyI 60 W t presenta un estado en 620.06 eV perteneciente al I-O [20] que se asocia a fragmentos del polímero durante la síntesis.

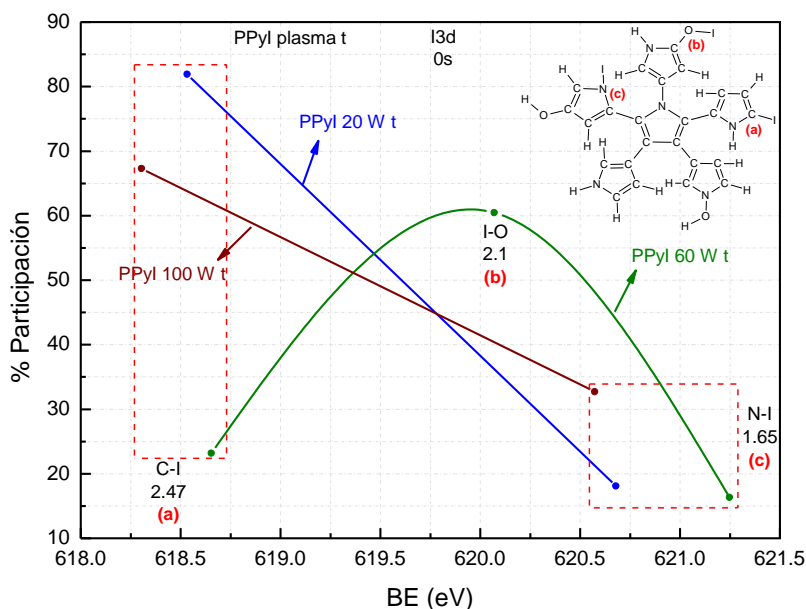


Figura 4.46. Distribución energética del orbital I3d de PPyI 20 W t, PPyI 60 W t y PPyI 100 W t.

PPyI obtenido en los electrodos del reactor presenta tres estados químicos, que a 20 W se desplazan hacia estados más oxidados por lo que el tercer estado para esta potencia no se ha asignado. El primer estado se encontró en 618.41 eV perteneciente a C-I [20] con 30% de participación. El segundo estado se encontró en 620 eV asignado al I-O [20] con 57%. El tercer estado se localizó en 621 eV correspondiente al N-I [20]. Estos estados indican la interacción de I con los átomos de C y N del pirrol (ver Figura 4.47).

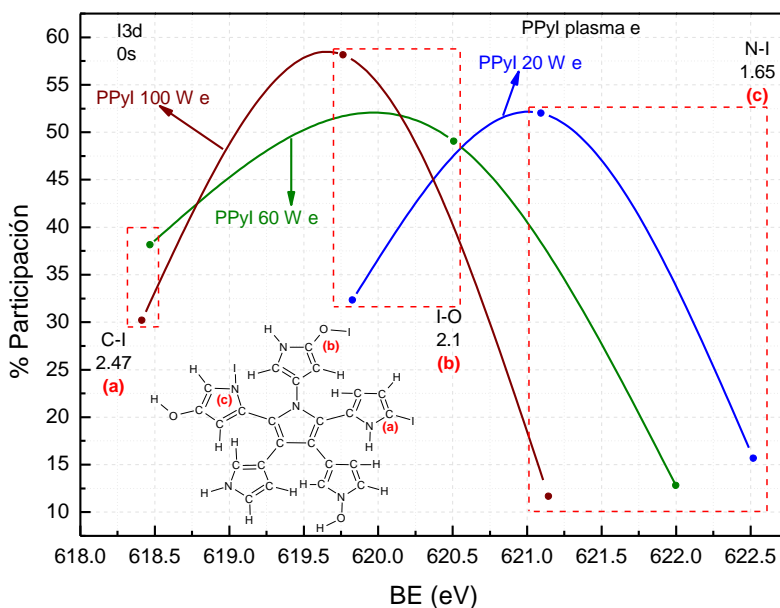


Figura 4.47. Distribución energética del orbital 13d de PPy 20 W e, PPy 60 W e y PPy 100 W e.

4.3.4.4 Distribución energética del orbital O1s

En la Figura 4.48 se presenta la distribución energética del orbital O1s de PPy formado en las paredes del reactor conformado por tres estados químicos. El primer estado se localizó en 531.12 eV correspondiente a C-O-H [166], el segundo estado se localizó en 532.02 eV perteneciente a C-O-C [20], ambos estados sugieren interacción con el aire residual dentro del reactor durante la síntesis, aunque, también podría ser una unión de anillos de pirrol mediante puentes de oxígeno. El tercer estado se localizó en 536 eV asignado a C=O [178] y en 534.34 eV se asignó a N=O [20] por oxidación más intensa del polímero durante la síntesis.

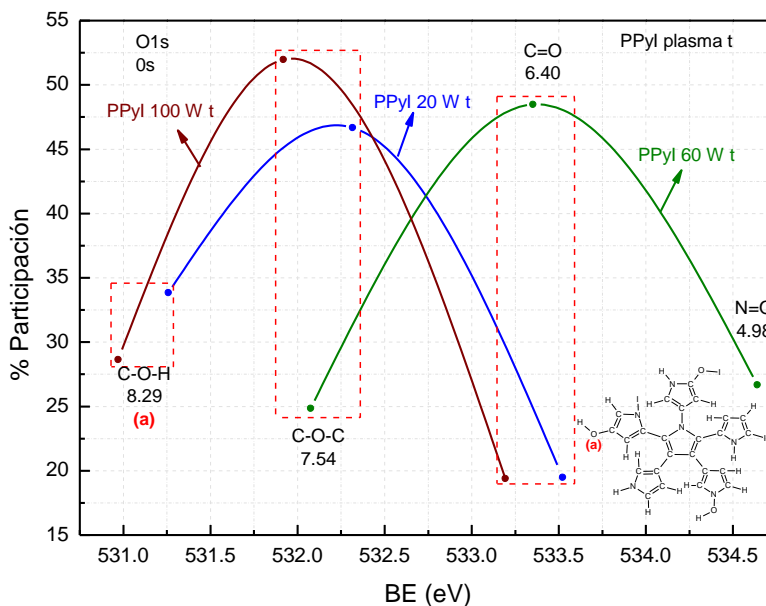


Figura 4.48. Distribución energética del orbital O1s de PPyl 20 W t, PPyl 60 W t y PPyl 100 W t.

La distribución energética del orbital O1s de PPyl obtenido en los electrodos del reactor se muestra en la Figura 4.49. En 529.92 eV se asignó el estado H-O-H que pudieran ser residuos de humedad en el polímero. En 531.23 eV se encontró al estado C-O-H [150] que indica la oxidación del pirrol por el aire residual durante la síntesis, en 532.65 corresponde al estado C=O [178]. Los estados N-O-C [20], I-O-C [20], N-O-N y N-O-I que indican la unión de anillos de pirrol por puentes de oxígeno entre N, C y I se localizaron en 534.11 y 535.26 eV.

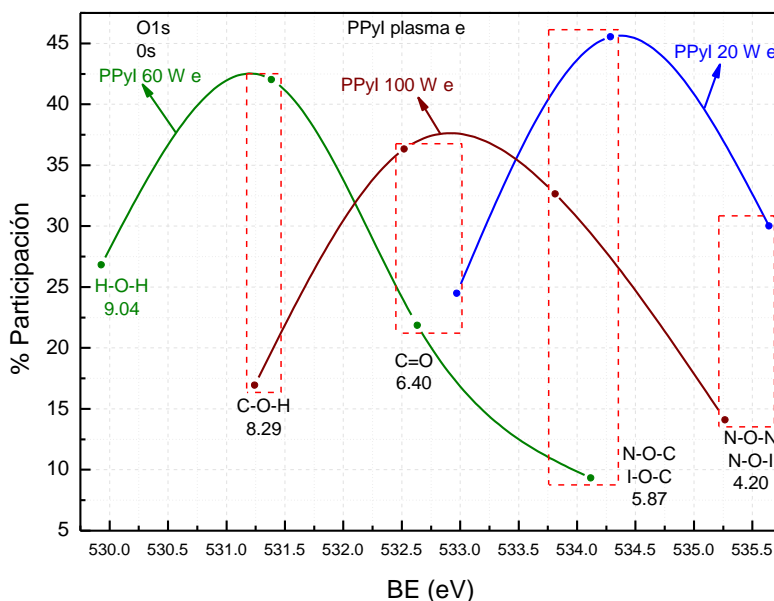


Figura 4.49. Distribución energética del orbital O1s de PPyl 20 W e, PPyl 60 W e y PPyl 100 W e.

4.3.5 Masa vs energía

La Figura 4.50 corresponde a la gráfica de la masa de PPyl plasma t (curva negra) y PPyl plasma e (curva azul) en función de la energía. Para calcular la energía, se relacionó la potencia de síntesis y el tiempo de reacción con la Ley de Ohm como se expresa en la ecuación 1. PPyl plasma e presenta es el polímero con mayor rendimiento por cada kJ se obtiene 0.836 mg/kJ y PPyl plasma t a 100 W es quien tiene el menor rendimiento de 0.026 mg/kJ.

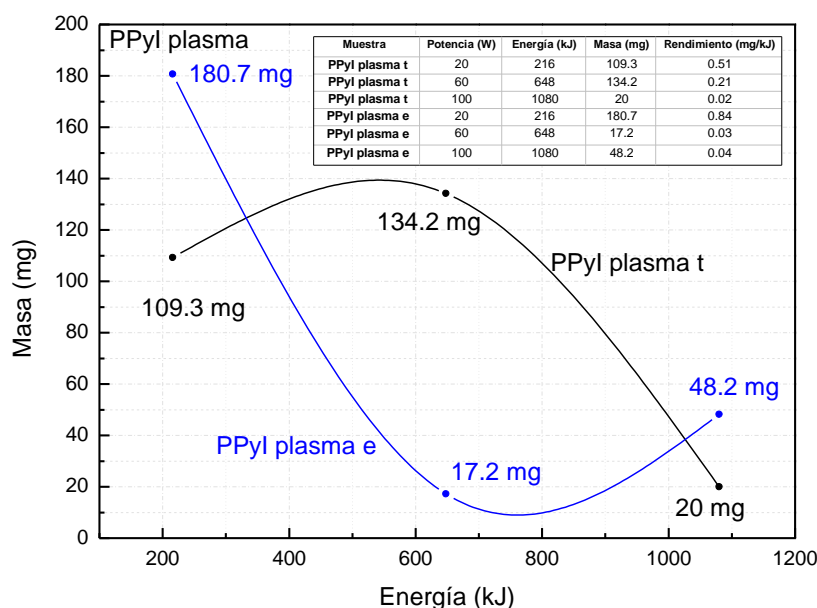


Figura 4.50. Masa de PPyl sintetizado por plasma.

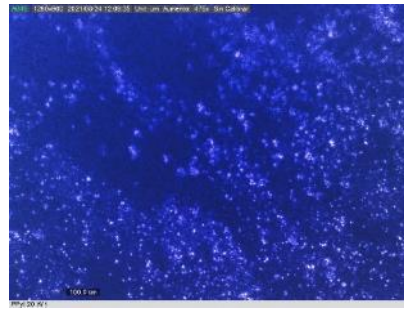
4.3.6 Absorción y reflexión de luz

Para analizar el comportamiento óptico de PPyl mediante microscopia óptica se tomaron fotografías incidiendo haces de tres longitudes de onda 405, 532 y 650 nm sobre la superficie de los polímeros.

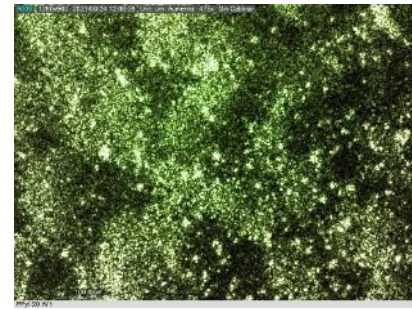
En la Figura 4.51 se muestran imágenes de PPyl 20 W t (ver Figura 4.51 (a)) y PPyl 20 W e (ver Figura 4.51 (b)). Las películas obtenidas en las paredes del reactor son opacas con superficie rugosa, sin embargo, cuando se les inciden longitudes de onda de 405 y 532 nm se observan zonas de absorción (parte oscura) y reflexión (parte brillante). El PPyl 20 W e es una película opaca debido a que al incidir el haz con diferente longitud de onda parte de la energía se refleja a través de las zonas brillantes del material.



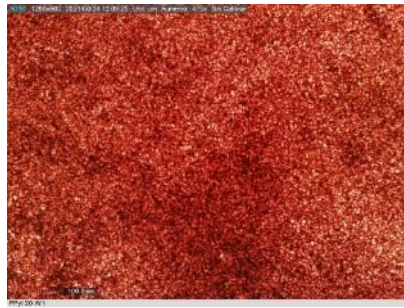
Luz blanca



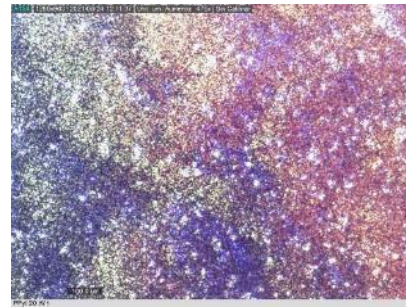
Láser azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$)



Láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$)



Láser rojo ($\lambda = 650 \text{ nm}$)

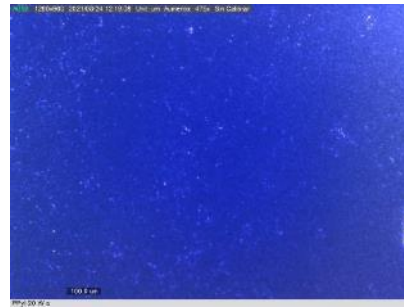


Combinación de láseres

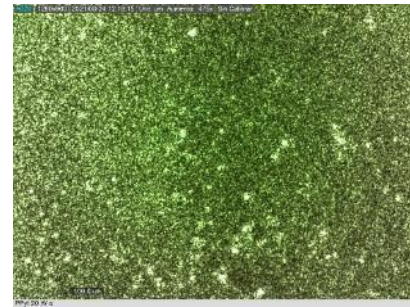
a) PPyl 20 W t



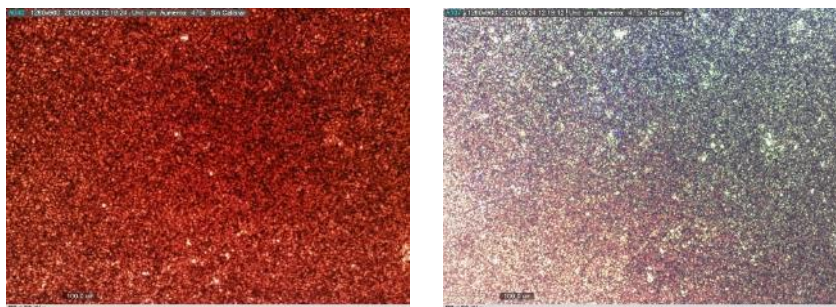
Luz blanca



Láser azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$)



Láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$)



Láser rojo ($\lambda = 650 \text{ nm}$)

Combinación de láseres

b) PPyI 20 W e

Figura 4.51. Absorción y reflexión de: a) PPyI 20 W t y b) PPyI 20 W e.

4.3.7 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.52 se muestra el comportamiento eléctrico de PPyI obtenido en las paredes del reactor a 20, 60 y 100 W de potencia. Para calcular la conductividad eléctrica de los polímeros se midió la resistencia eléctrica en función de la temperatura de 25° a 100°C. Las películas sintetizadas a 20 W tienen conductividad eléctrica de 0.004 a 0.01 $\mu\text{S/m}$, a 60 W y a 100 W es de 0.01 y 0.03 $\mu\text{S/m}$, respectivamente.

Los polímeros obtenidos en las paredes del reactor tienen un comportamiento tipo semiconductor orgánico. Gómez y colaboradores reportaron conductividad eléctrica de PPyI de 0.001 a 0.1 $\mu\text{S/m}$ cuando es sintetizado por plasma [19]. Los resultados que se obtienen en este trabajo se asemejan a lo obtenido por Gómez; sin embargo, comparado con las películas sin dopar de este trabajo la conductividad eléctrica no aumenta, esto podría ser debido al arreglo experimental del reactor, ya que el yodo y el polímero se concentran entre los electrodos de tal modo que se obtienen diferentes fracciones de PPy y es probable que las películas utilizadas para este análisis tengan fracciones con menor cantidad de yodo que las analizadas en XPS donde muestra mayor porcentaje atómico de I.

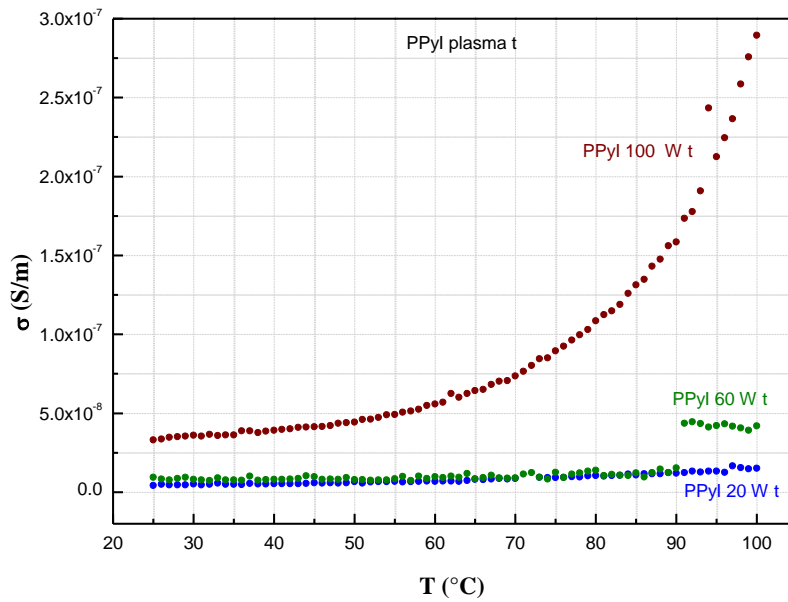


Figura 4.52. Conductividad eléctrica de PPyl plasma t.

El comportamiento eléctrico de PPyl plasma e se observa en la Figura 4.53. PPyl 20 W e presenta conductividad de 0.006 a 0.12 $\mu\text{S/m}$. PPyl 60 W e tiene conductividad en el intervalo de 0.01 a 0.03 $\mu\text{S/m}$. La conductividad de PPyl 100 W e está en el intervalo de 0.01 a 0.12 $\mu\text{S/m}$.

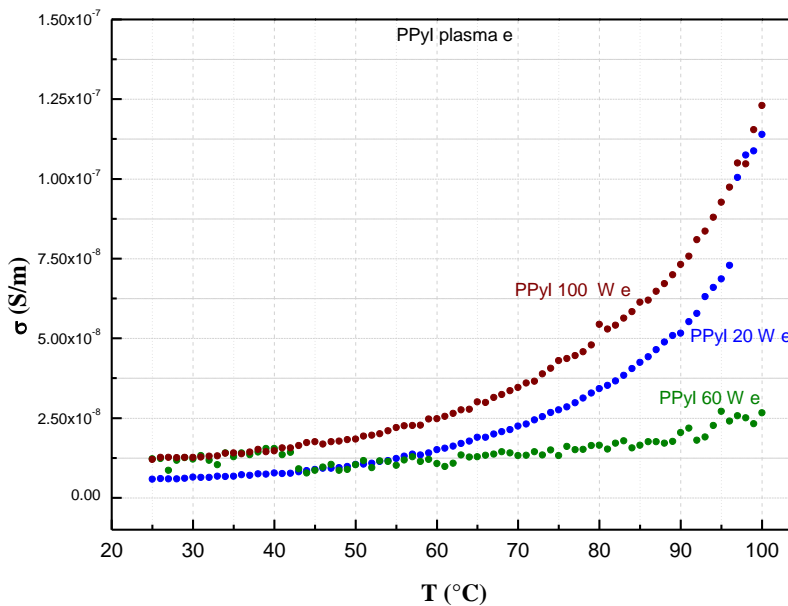


Figura 4.53. Conductividad eléctrica de PPyl plasma e.

4.3.8 Energía de activación

En la Figura 4.54 se presenta la conductividad tipo Arrhenius de las películas de PPyI obtenidas en las paredes del reactor. PPyI 20 W t tiene una energía de activación de 0.13 eV. PPyI 40 W t y PPyI 100 W t presentaron conductividades de 0.13 y 0.24 eV, respectivamente.

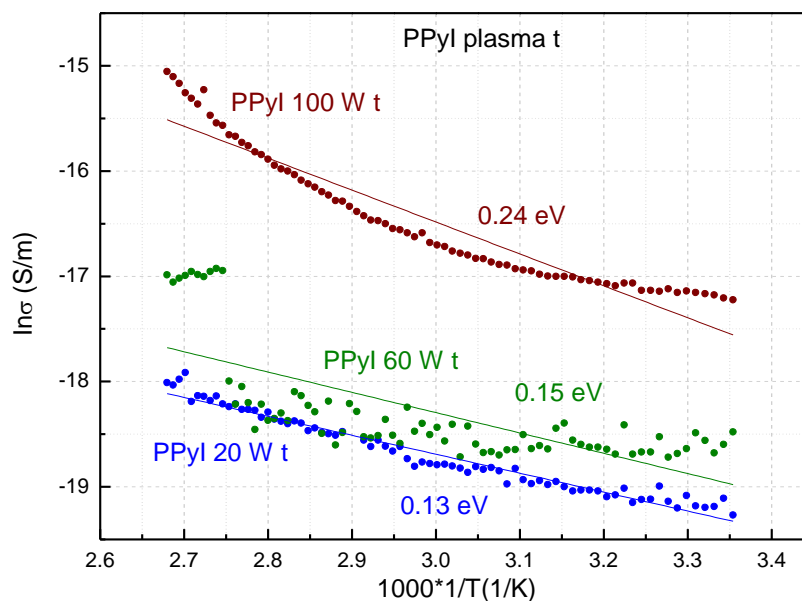


Figura 4.54. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPyI plasma t.

En la Figura 4.55 se muestra la conductividad eléctrica tipo Arrhenius de las películas obtenidas en los electrodos del reactor. La energía de activación a 20 W es de 0.08 eV, a 60 W se presentó energía de activación de 0.34 eV, PPyI 100 W e tiene 0.26 eV. Las películas obtenidas en los electrodos presentan mayor conductividad en comparación con las obtenidas en las paredes del reactor, posiblemente el arreglo experimental influyó en el incremento de conductividad, ya que el yodo está direccionado hacia los electrodos de modo que el polímero podría tener mayor fracción de yodo.

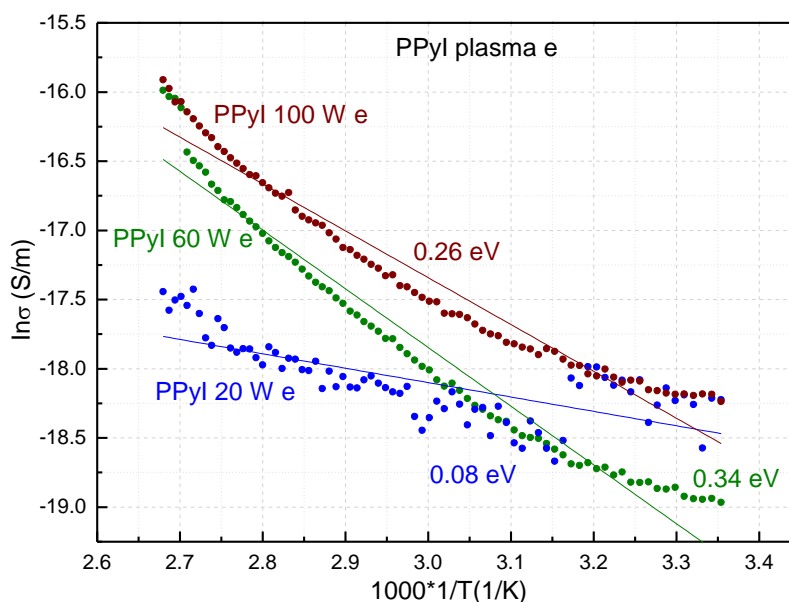


Figura 4.55. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPyI plasma e.

Discusión

Se sintetizó PPy dopado y sin dopar por plasma a diferentes potencias 20, 60 y 100 W. en ambos polímeros se formaron películas en las paredes del reactor y en los electrodos. Los polímeros formados en las paredes del reactor presentan superficie lisa con fragmentos del polímero sobre su superficie, en los electrodos los polímeros presentan morfología rugosa y a potencia de 60 W gránulos en forma de coliflor. El espectro infrarrojo mostró las mismas bandas de absorción en el PPy dopado y sin dopar, sin embargo, el análisis de XPS mostro la interacción del I en la estructura de PPy. La conductividad eléctrica de los polímeros se encuentra entre 10^{-8} a 10^{-6} S/m. Se obtuvo mayor masa del polímero en las paredes del reactor que en los electrodos. Para producir 1mg de PPy por plasma se necesitan 4.83 kJ.

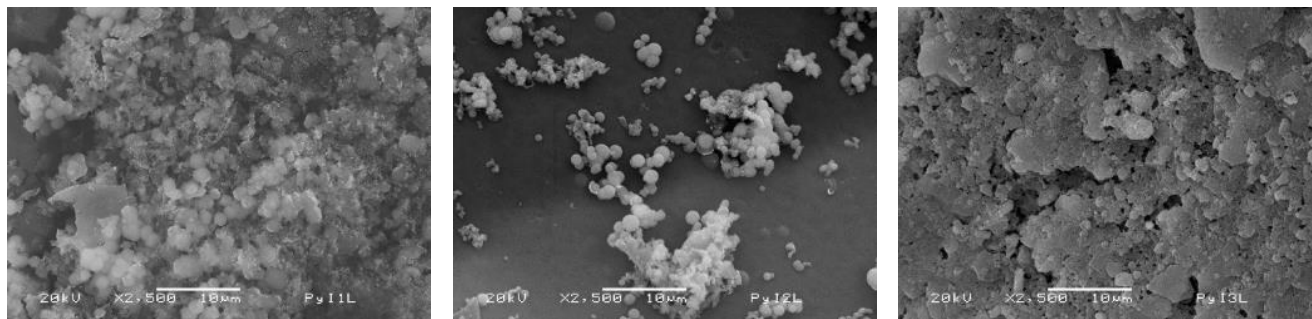
4.4 PPy sintetizado por plasma híbrido

A continuación, se presenta el análisis de PPy sintetizado por plasma híbrido a 2.2 kV con tiempo de reacción de 1 y 3 h y a 2.75-4.4 kV con tiempo de reacción de 2 h. Estas muestras se denotaron con “PH” (Ejemplo: PPy PH 2.2 kV 1 h).

4.4.1 Análisis morfológico

En la Figura 4.56 se muestran las micrografías del PPy PH obtenido por plasma híbrido. El PPy PH a 2.2 kV con tiempo de reacción de 1 h presenta fracciones de película y partículas esféricas aglomeradas, ver Figura 4.56 (a).

El PPy PH a 2.75-4.4 kV con tiempo de reacción de 2 h presenta superficie lisa con partículas aglomeradas sobre la película Figura 4.56 (b). Para el PPy PH a 2.2 kV con tiempo de reacción de 3 h muestra morfología granular y en algunas zonas se observan capas con superficie rugosa Figura 4.56 (c).



a) PPy PH 2.2 kV 1 h

b) PPy PH 2.75-4.4 kV 2 h

c) PPy PH 2.2 kV 3 h

Figura 4.56. Morfología de PPy PH a; a) 2.2 kV 1 h, b) 2.75-4.4 kV 2 h y c) 2.2 kV 3 h.

4.4.2 Análisis químico

En la Figura 4.57 se presentan los espectros infrarrojos de PPy PH. Los grupos funcionales encontrados son: el grupo amina del pirrol (N-H) en 3392 cm^{-1} , en 3313 cm^{-1} los grupos O-H de los residuos de la síntesis y de la oxidación, en 3229 cm^{-1} los =C-H aromáticos del pirrol, en 1606 cm^{-1} los dobles enlaces individuales C=C y C=N provenientes de la deshidrogenación y oxidación del polímero durante la síntesis, en 1232 cm^{-1} los grupos C-N, en 949 y 600 cm^{-1} el grupo C-H. PPy PH 2.75-4.4 kV 2 h presenta una absorción adicional en 2358 cm^{-1} que corresponde a dobles enlaces consecutivos $\approx\text{C}\approx$ de los enlaces dobles del pirrol (C=C=C, N=C=C y O=C=C).

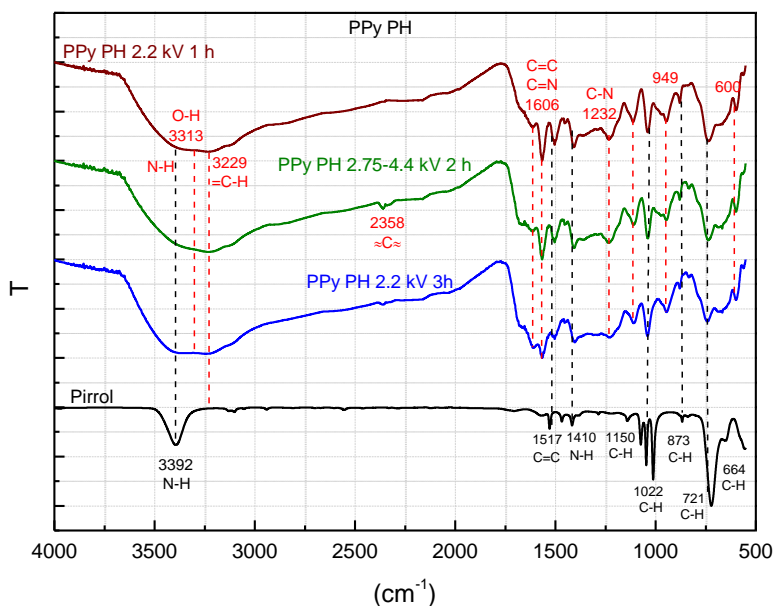


Figura 4.57. Espectro infrarrojo de PPy PH.

4.4.3 Contenido elemental de la superficie

En la Figura 4.58 se muestra el contenido elemental del PPy PH. Los porcentajes atómicos se tomaron del espectro amplio de XPS sin erosión. El gráfico, corresponde al porcentaje atómico en función del tiempo de reacción. Los elementos encontrados en el análisis fueron C, N, I, O y Na. El C y N forman parte de la estructura química del polímero, O es debido a la oxidación con el medio, Na, e I es por el yoduro de sodio que se usó como electrolito.

Se observa que el porcentaje atómico de C aumenta 5.78% de 1 a 3 h con voltaje de 2.2 kV, sin embargo, cuando se utilizan voltajes de 2.75 a 4.4 kV, aumenta 8.48% con tiempo de reacción de 2 h. En 1 h se obtienen polímeros con mayor porcentaje atómico de I y N y cuando aumenta el tiempo de reacción y el voltaje, disminuye el porcentaje atómico de dichos elementos. La disminución podría ser ocasionada por la formación de nuevas estructuras a través del C y N en la ruptura de los anillos de pirrol de acuerdo al tiempo de reacción y voltaje aplicado.

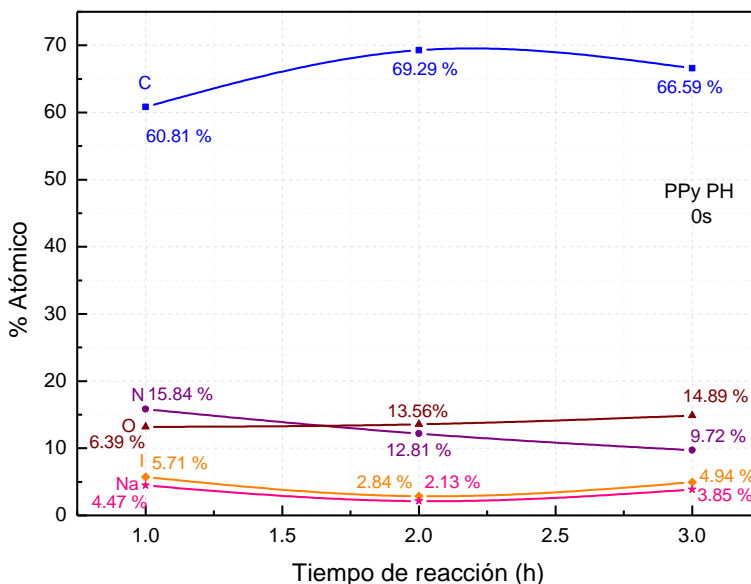


Figura 4.58. Contenido elemental de PPy PH.

4.4.4 Estados químicos

Los estados químicos de los polímeros sintetizados por PH se asignaron de acuerdo a la Distribución energética de los orbitales C1s, N1s, I3d y O1s. Se utilizó FWHM de 1.0, 1.2, 1.5 y 1.4 ± 0.1 eV propuesto por Crist [147], respectivamente.

4.4.4.1 Distribución energética del orbital C1s

Los estados químicos encontrados en la distribución energética del orbital C1s se muestran en la Figura 4.59. Se asignaron seis estados químicos siendo los mismos para las tres muestras de estudio. El primer estado se asignó en 284 eV correspondiente al estado H-CC₂-N proveniente de la ruptura del pirrol. El segundo estado se encontró en 285 eV perteneciente al C=CH-C [20] que indica la estructura del carbono β del pirrol. El tercer estado se asignó a C=C-C₂ [148] en 285.75 eV indica la unión de anillos de pirrol a través del C β del pirrol. El cuarto estado se localizó en 286.5 eV, C=C=C [150], que es la resonancia de los fragmentos del anillo de pirrol. En 287.65 y 288.75 eV se formaron los enlaces triples del carbono C≡C-C y C≡C-N [169, 172,175] respectivamente.

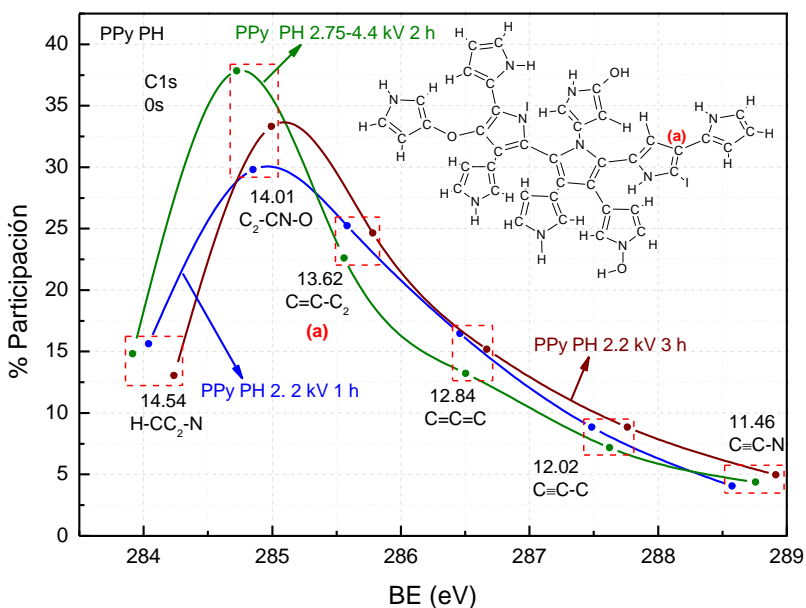


Figura 4.59. Distribución energética del orbital C1s de PPy PH.

4.4.4.2 Distribución energética del orbital N1s

En la Figura 4.60 se muestran los estados químicos de la distribución energética del orbital N1s de los diferentes tiempos de reacción. Para cada muestra se asignaron tres estados excepto PPy PH 1 h 2.2 kV que presentó un estado más. En 398.75 y 399.80 eV se asignaron aminas insaturadas C=N-H [20] y C=N-C respectivamente. El primer estado corresponde a un estado resonante de pirrol de la unión de C y N. El segundo estado indica la unión de anillos de pirrol a través del N. El tercer estado en 401.25 eV asignado a C₂-N-C indica la formación de aminas terciarias correspondiente a la ruptura del pirrol y la formación de polímeros entrecruzados. A menor tiempo de reacción se encontró un cuarto estado en 401.95 asignado a C₂-N-O y C-NI-O indican oxidación del polímero.

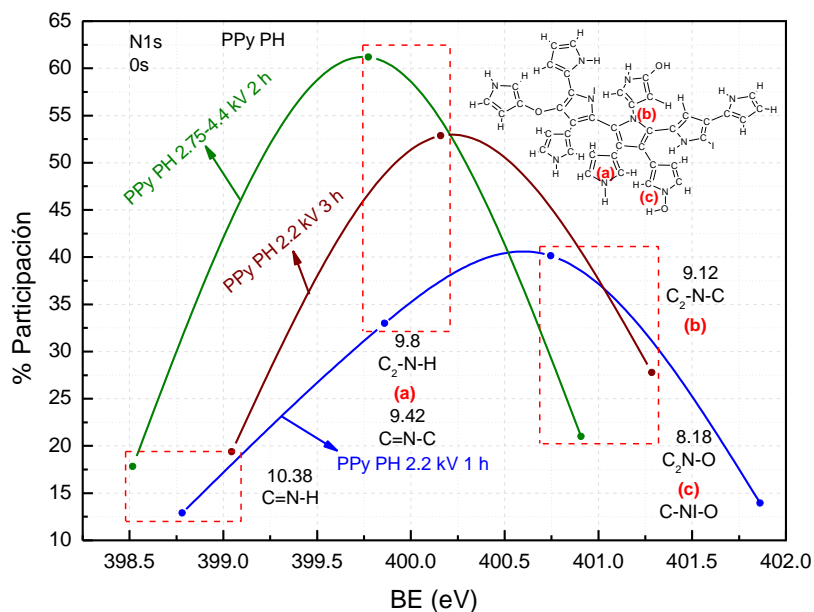


Figura 4.60. Distribución energética del orbital N1s de PPy PH.

4.4.4.3 Distribución energética del orbital I3d

En la Figura 4.61 muestra los estados químicos del orbital I3d a los diferentes voltaje y tiempos de reacción. A voltaje de 2.75 a 4.4 kV se asignaron tres estados químicos sin embargo a 2.2 kV con tiempo de reacción de 1 y 2 h se asignaron cuatro estados. El primer estado se localizó en 618.75 eV perteneciente al estado C-I [20]. El segundo estado en 619.75 eV correspondiente al I-O [20]. El tercer estado en 620.75 eV se asignó a N-I. El primer y tercer estado indican la interacción del I con la estructura del pirrol a través de C y N. El estado con mayor porcentaje de participación es el C-I [20] que indica que el polímero fue dopado al agregar a la estructura del pirrol átomos de I.

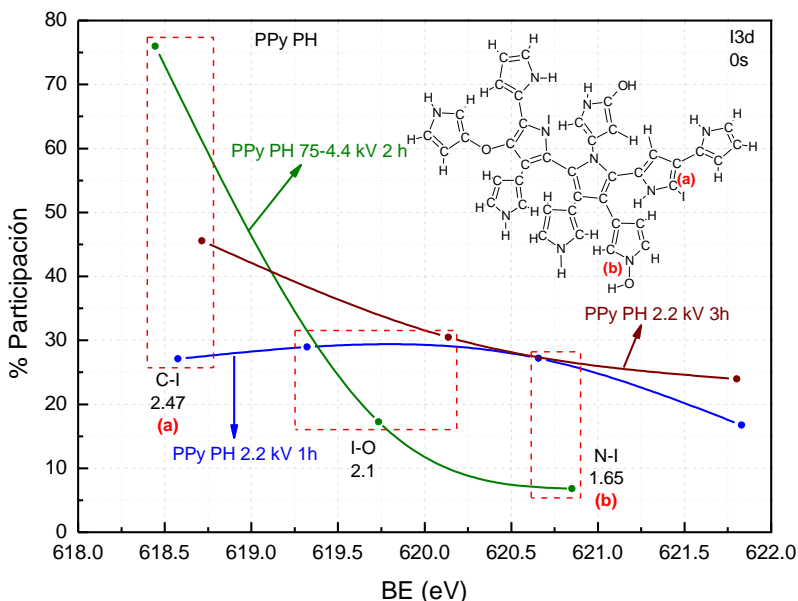


Figura 4.61. Distribución energética del orbital I3d de PPy PH.

4.4.4.4 Distribución energética del orbital O1s

En la Figura 4.62 se muestran los estados químicos de la distribución energética del orbital O1s de PPy sintetizado por plasma híbrido. PPy 1 h 2.2 kV presentó cinco estados químicos, PPy 2 h 2.75-4.4 y PPy 3 h 2.2 kV muestran tres estados químicos. En 531.5 eV se asignó C-O-C [150] indica la formación de puentes de oxígeno en la unión de dos anillos del pirrol a través de C. En 532.5 eV corresponde a N-O-H y C=O son fragmentos del polímero resultado de las altas energías utilizadas durante la síntesis. En 533.75 eV se asignó N-O-C y I-O-C [150] indican interacción entre C, N y I a través de puentes de oxígeno. En 535.25 eV se asignó a N=O y en 537 eV se formó un nuevo estado.

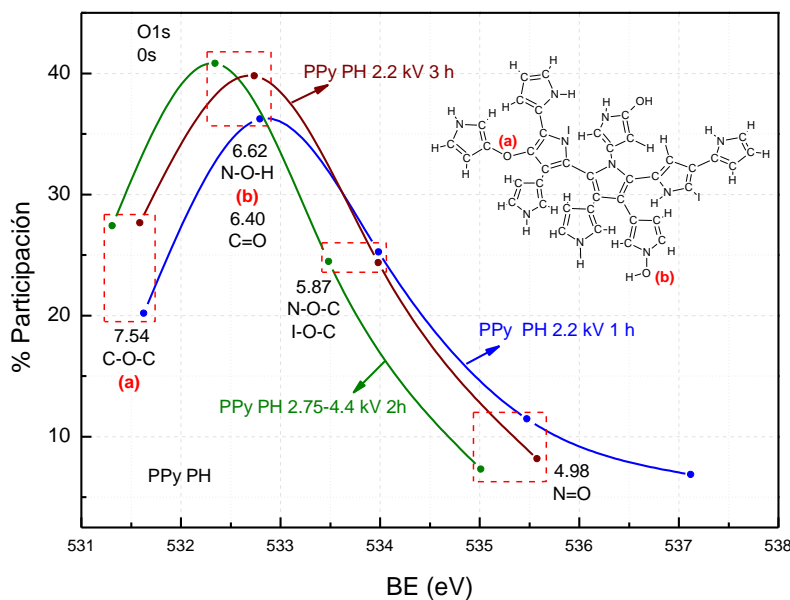


Figura 4.62. Distribución energética del orbital O1s de PPy PH.

4.4.5 Masa vs energía

La Figura 4.63 se presenta la masa de PPy PH obtenida en función de la energía de síntesis. En los tres casos se usaron 3 A. Se observa que conforme aumenta el tiempo de síntesis, la masa incrementa. En PPy PH a 2.2 kV con tiempo de reacción de 1 y 3 h tiene masa de 727.4 y 810 mg, respectivamente. En el caso de PPy PH 2.75-4.4 kV 2 h se obtiene 743.4 mg.

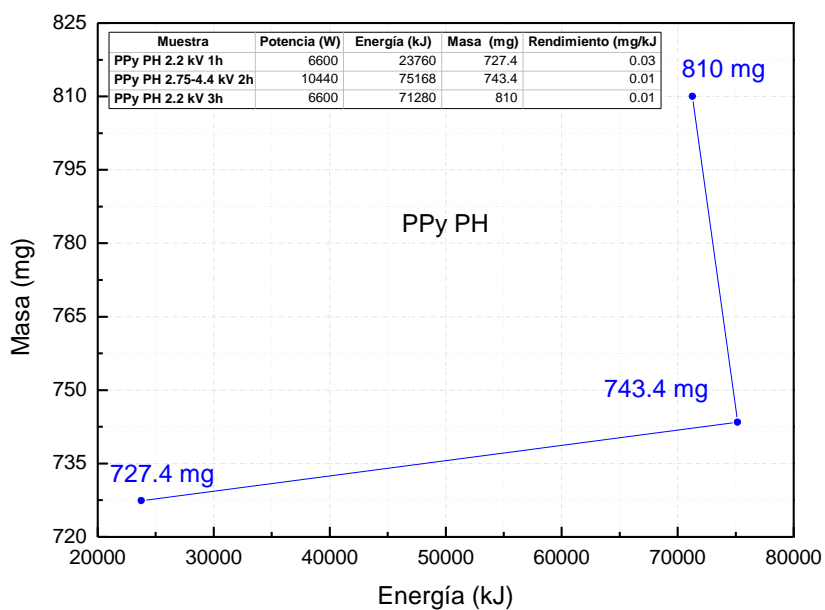


Figura 4.63. Masa de PPy PH.

4.4.6 Absorción y reflexión de luz

En la Figura 4.64 se muestran las fotografías obtenidas en la microscopía óptica a 480 X de PPy PH 2.2 kV 1h. Se aplicaron láseres de diferentes longitudes de onda sobre el material para observar el comportamiento óptico de PPy PH. Las superficies son oscuras y rugosas. En la Figura 4.64 se observa que cuando al material se le aplica luz blanca se presentan zonas reflejantes (puntos blancos) que pueden ser fragmentos de I; sin embargo, cuando inciden longitudes de onda mayores, se observan zonas que absorben (zonas oscuras) que en luz blanca no se aprecian.

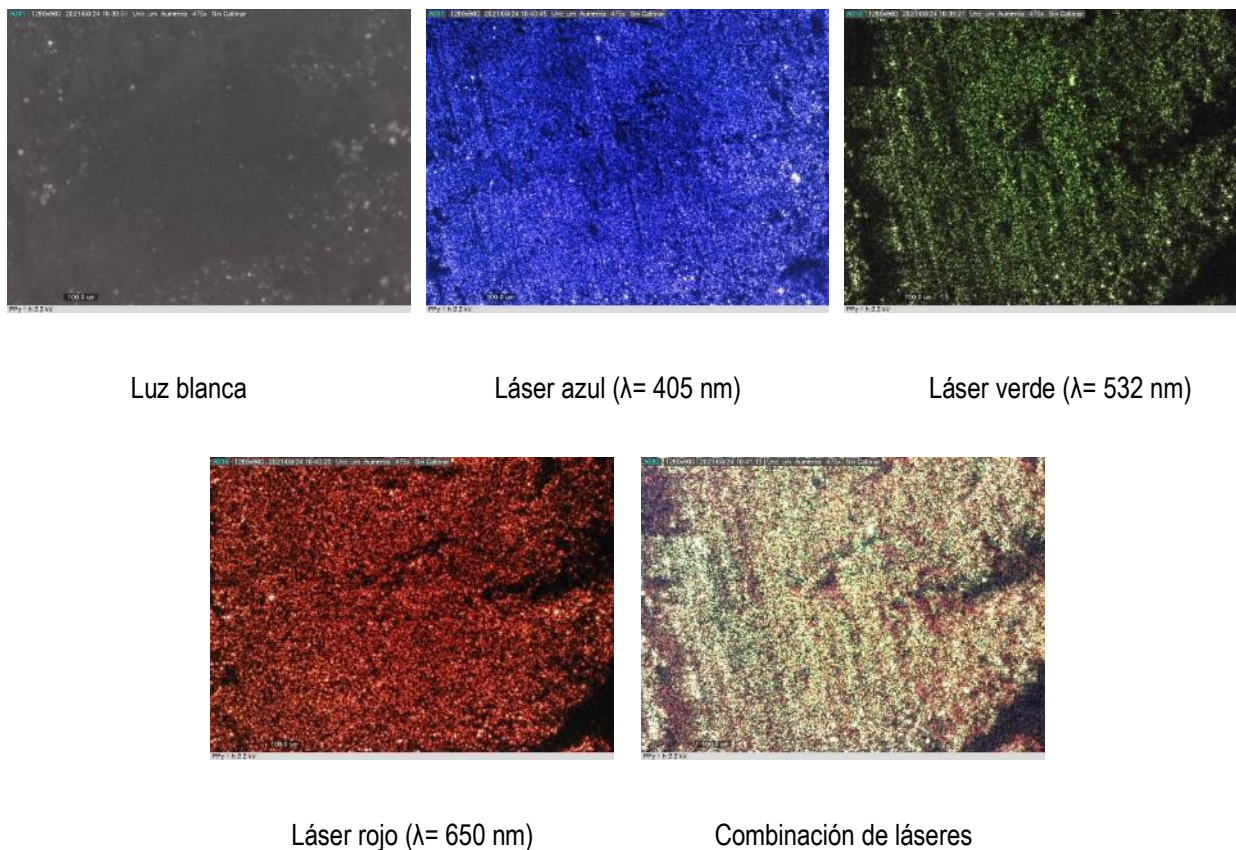


Figura 4.64. Absorción y reflexión de luz de PPy PH 2.2 kV 1h.

4.4.7 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.65 se presenta la conductividad de PPy PH a diferente voltaje y tiempo de reacción. Se calculó la conductividad eléctrica a partir de mediciones de resistencia eléctrica en el intervalo de temperatura desde 25° hasta 100°C. PPy PH a 2.2 kV con tiempo de reacción de 1 y 3 h presenta conductividad de 0.10 a 1.52 y 0.04 a 0.60 S/m, respectivamente. Cuando el voltaje de síntesis aumenta, la conductividad incrementa significativamente

de 0.03 a 3.08 S/m. En la gráfica se observan saltos en los valores de conductividad en diferentes muestras alrededor de 40 °C y 80 °C asociados posiblemente al cambio de escala de voltaje del voltímetro usado.

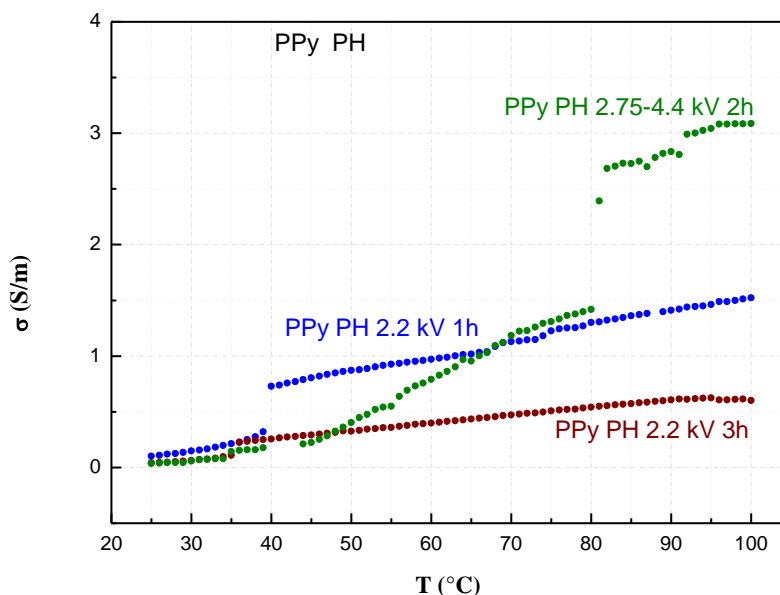


Figura 4.65. Conductividad eléctrica de PPy PH.

4.4.8 Energía de activación

En la Figura 4.66 se muestran ajustes de Arrhenius de la conductividad eléctrica de PPy PH. En los puntos de discontinuidad de las curvas parecería cambiar la pendiente de las rectas. Alrededor de la temperatura ambiente la E_a , independientemente de la potencia y tiempo de síntesis es de 0.59 eV, mientras que conforme la temperatura se eleva, la energía de activación alcanza los 0.12 eV. Como puede verse la conductividad de los polímeros no se ajusta del todo al modelo de Arrhenius, de conductividad térmicamente activada. De cualquier manera, los valores de energía de activación se encuentran en el intervalo típico de los semiconductores, y se podría aprovechar el comportamiento de la conductividad para aplicaciones electrónicas, en donde se requiera que a temperaturas elevadas el comportamiento eléctrico sea más metálico que a baja temperatura.

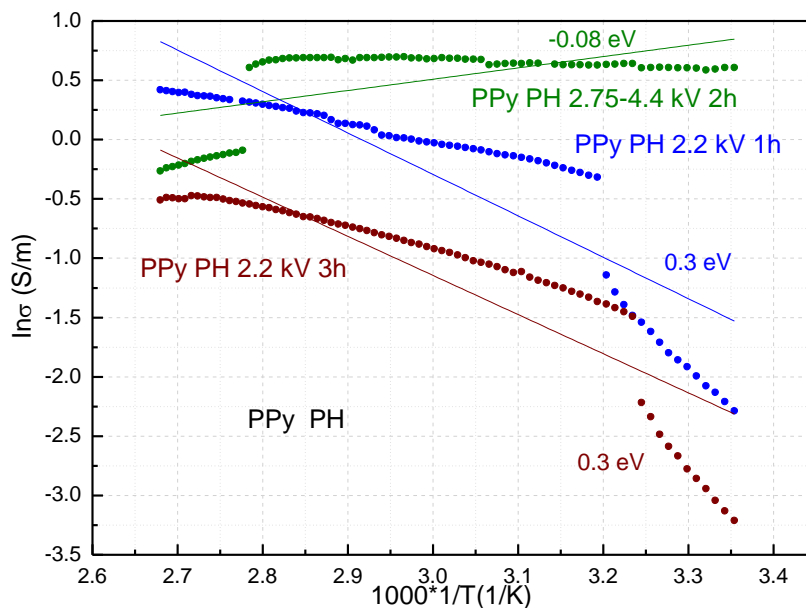


Figura 4.66. Conductividad y energía de activación tipo Arrhenius de PPy PH.

Discusión

Se polimerizo PPy a diferentes tiempos de reacción de 1, 2 y 3 h con campos eléctricos de 2.2 a 4.4 kV. Independientemente del tiempo y del campo eléctrico se forman partículas de PPy, sin embargo, a 3 h con voltajes de 2.2 kV las partículas del polímero se compactan. Por otro lado, el análisis químico mostró dobles enlaces individuales, pese a que en esta síntesis se usan altos voltajes comparado con la síntesis por plasma no se encontraron triples enlaces en el espectro infrarrojo en cambio por espectroscopia fotoelectrónica se encontraron estados con triples enlaces del PPy con porcentajes de participación de 10%. Debido a la morfología de los polímeros se observan zonas de absorción a 650 nm. De acuerdo a los residuos del NaI los polímeros presentaron conductividad eléctrica en el rango de 0.01 a 1 S/m. Debido a que en este tipo de síntesis se rompe la resistencia del aire y del electrolito para la polimerización del polímero se utilizan 88 kJ por cada mg de PPy.

Capítulo V

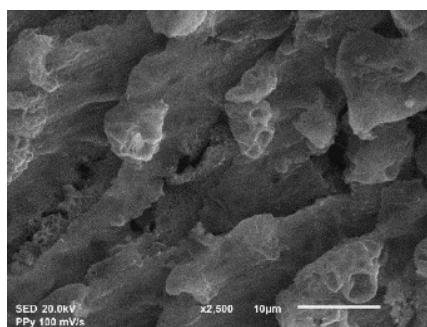
Discusión

En esta sección se compara el análisis morfológico, estructural, eléctrico y óptico de los materiales obtenidos por cada una de las técnicas de síntesis: Electroquímica, Plasma y Plasma Híbrido.

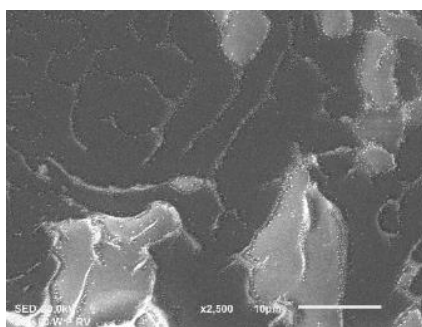
5.1. Morfología

En los tres tipos de síntesis se obtienen películas de PPy con superficies rugosas. Salvo en la síntesis por plasma y solo sobre las paredes del reactor, PPy t Figura 5.1 b y d, se observan superficies lisas. En todos los casos, la superficie de los polímeros dopados con yodo presenta formación de poros, que pueden favorecer la captura de humedad y modificar la conductividad eléctrica a partir de temperaturas superiores a 80 °C, donde se observó disminución de la energía de activación. La rugosidad es más pronunciada tanto en las síntesis por plasma híbrido, Figura 5.1 f, como en la síntesis electroquímica, Figura 5.1, en comparación con la rugosidad característica de las síntesis por plasma en las zonas de los electrodos, PPy e, donde se encuentran las partículas de plasma más energéticas, Figura 5.1 c. En esta última síntesis se puede observar morfología granular asociada al alto grado de entrecruzamiento debido a la activación de los meros, asociada con su deshidrogenación, como lo indica el análisis químico. También se puede observar crecimiento en capas de las películas poliméricas, tanto en las síntesis por plasma híbrido PPy PH, Figura 5.4 f, y en síntesis por plasma, Figura 5.1 d.

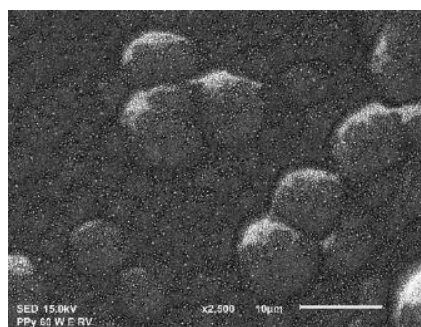
El obtener este tipo de morfologías en estos materiales favorece su posible aplicación como biomaterial, debido a que los poros benefician el crecimiento celular [179], ya que con un tratamiento posterior pueden tener funciones de andamio molecular. Otra área en la que se pueden usar, es en energía. Este tipo de polímeros podrían ser componentes de celdas solares orgánicas de acuerdo con la morfología que presenta es posible mejorar la absorción de luz por la superficie rugosa que poseen y propiedades eléctricas típicas de semiconductores.



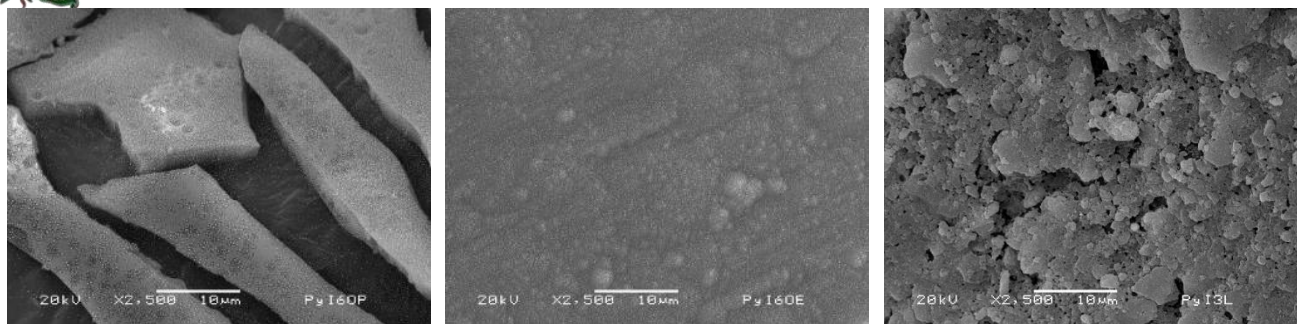
a) PPy EQ 100 mV/s



b) PPy 60 W t



c) PPy 60 W e



d) PPy 60 W t

e) PPy 60 W e

f) PPy PH 2.2 kV 3 h

Figura 5. 1. Morfología de PPy a; a) PPy 100 mV/s, b) PPy 60 W t, c) PPy 60 W e, d) PPy 60 W t, e) PPy 60 W e y f) PPy PH 2.2 kV 2 h.

5.2. Análisis químico

Los espectros IR correspondientes a los polímeros producidos por los tres métodos de síntesis se muestran en la Figura 5.2. Tras el análisis comparativo de las bandas de absorción, es notorio que los polímeros generados por los métodos de plasma y plasma híbrido exhiben la señal del grupo amina, N-H, en 3392 cm^{-1} [180]. No obstante, esta señal es ausente en el espectro de PPy EQ, presumiblemente debido al crecimiento de las redes poliméricas a través del grupo N-H.

En el caso del PPy PH, se detectó otra banda de absorción en 3313 cm^{-1} , que corresponde al grupo O-H. Esta banda sugiere la presencia de restos de agua en el polímero. Además, tanto PPy plasma como PPy PH mostraron absorción en 3229 cm^{-1} , indicativo de los grupos =C-H aromáticos, así como en 2946 cm^{-1} , correspondiente a -C-H alifático. Estos datos indican una deshidrogenación parcial, que se confirma en los estudios de XPS.

PPy EQ y PPy plasma exhibieron absorciones en 2365 cm^{-1} , perteneciente a la resonancia de los dobles enlaces consecutivos $\approx\text{C}\approx$, los cuales indican la deslocalización de electrones π [181], esta absorción es importante porque con ello se puede observar que del empleo de síntesis electro-asistidas resultan enlaces resonantes que favorecen las propiedades eléctricas y ópticas de los polímeros, de ahí que al tener el mayor número de enlaces resonantes la absorción de radiación electromagnética se ve favorecida dado que está estrechamente ligada con transiciones de electrones π - π . No obstante, la conductividad eléctrica también es favorecida ya que, al presentar conjugación de enlaces sencillos y dobles los electrones tienen mayor movilidad electrónica.

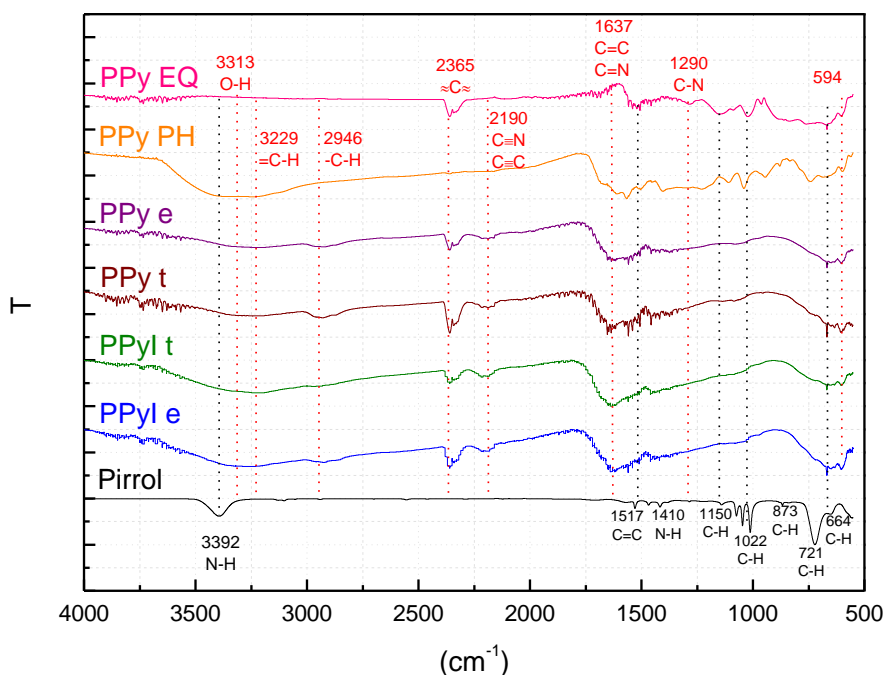


Figura 5. 2. Espectro infrarrojo de Py, PPy EQ, PPy plasma y PPy PH.

5.3. Contenido elemental de la superficie

En la Tabla 5.1 se presenta el porcentaje atómico de los polímeros que se obtuvieron en cada método de síntesis. Considerando el contenido elemental, se calculó la relación atómica C/N. La relación estequiométrica de Py es 4 ver Figura 5.3, de acuerdo con lo reportado por Gómez un valor mayor de 4 en la relación atómica indica deshidrogenación y/o desnitrogenación del polímero [182], por lo que el análisis elemental sugiere que valores cercanos a 4 indican polímeros con mayor porcentaje de estados con N, y los valores alejados de 4 son los polímeros menos nitrogenados.

Por consiguiente, el polímero más estequiométrico es PPy plasma obtenido en las paredes del reactor, con relación C/N de 4.6, sin embargo, en el mismo tipo de síntesis se encuentran también los menos estequiométricos, que son los sintetizados en los electrodos, dopados y sin dopar. Este mismo comportamiento lo presentó PPy sintetizado por plasma híbrido. Es posible que sea consecuencia de las altas energías concentradas en los electrodos en la síntesis por plasma, como en las descargas de arco en el caso de la síntesis por plasma híbrido.

Siguiendo el mismo valor estequiométrico se podría saber cuáles son los polímeros más oxidados, así como los polímeros más dopados. PPy l plasma y PPy PH son los polímeros más oxidados puesto que presenta una relación estequiométrica de 0.25 y 0.65, respectivamente. Por otro lado, el polímero más dopado es el PPy PH.

De eso se desprende que las síntesis electro-asistidas pueden favorecer las propiedades de los polímeros de acuerdo con el medio en que se sintetizan. Al emplear la síntesis por plasma se producen polímeros aminados en las paredes de vidrio del reactor y en los electrodos se obtienen polímeros oxidados, mientras que el uso de una solución electrolítica, como en la síntesis electroquímica y en la síntesis por plasma híbrido, promueve la obtención de polímeros dopados.

Tabla 5. 1. Contenido elemental (% atómico) de la superficie de PPy EQ, PPy plasma y PPy PH.

Polímero	C	N	I	O	Na	C/N	N/O	I/N
PPy EQ 100 mV/s	71.09	13.86	1.72	12.93	0.40	5.10	1.07	0.10
PPy 60 W t	73.80	16.18		10.01		4.60	1.62	
PPy 60 W e	78.38	11.26		10.37		7.00	1.09	
PPyI 60 W t	65.19	21.21	1.26	12.34		3.00	1.72	0.05
PPyI 60 W e	54.26	7.35	0.27	29.75		7.40	0.25	0.04
PPy PH 2.2 kV 3 h	66.59	9.72	4.94	14.89	3.85	6.90	0.65	0.50

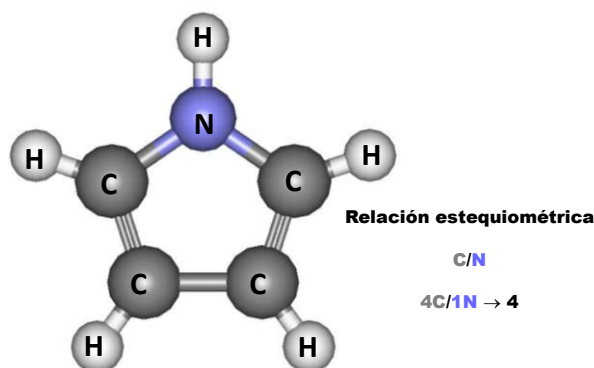


Figura 5. 3. Relación estequiométrica del pirrol.

5.4. Estados químicos

En ambos análisis, IR y XPS se observaron enlaces resonantes. Los resultados de XPS se muestra en la Tabla 5.2. La resonancia en el estado C=C=C que se encontró en síntesis electroquímica y síntesis por plasma híbrido, sin embargo, en PPy PH presentó mayor participación, con 15.19 %. Este polímero presenta mayor absorción electromagnética y a su vez mayor conductividad eléctrica de 1 μ S/m. Los PPy plasma dopado y sin dopar mostraron la formación de enlaces dobles en su cuarto estado a través del C y N, que no se observan en los otros dos métodos de síntesis. El estado N=C=C tuvo un porcentaje de participación importante, alcanzando hasta el



15.55 %. Por otro lado, en las síntesis por plasma y por plasma híbrido se encontraron enlaces triples que no se forman por síntesis electroquímica. Los mayores porcentajes de participación se encuentran en síntesis por plasma, llegando a alcanzar valores tan altos como 21.09 %.

Tabla 5. 2. Porcentaje de participación de los estados químicos del C1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.

Estados químicos del C 1s																			
Estados	1	2	3	4	5	6													
Muestra	15.02	14.67	14.54	14.32	14.01	13.76	13.62	13.24	13.06	12.84	12.80	12.71	12.50	12.49	12.15	12.02	11.93	11.46	10.89
	C=C-H ₂	H ₂ -CC-I	H-CC ₂ -N	C=CH-C	C ₂ -CN-O	C=CH-N	C=C-C ₂	C=CN-O	C=CN-C	C=C=C	N=C=C	N≡C-C	C=C-N ₂	C=CC-I	N≡C-N	C≡C-C	C=CN-I	C≡C-N	C≡C-I
PPy EQ	19.66			37.34			18.98		12.00								7.71		4.30
PPy plasma t				9.87		37.00			25.30			15.81				8.32		3.70	
PPy plasma e			16.95			39.01			21.53			13.55				6.13		2.84	
PPyI plasma t				6.42				16.08					25.56		21.09			15.12	10.24
PPyI plasma e			15.44	32.69				19.82			15.55				10.80			5.69	
PPy PH			13.05		33.32		24.63		15.19							8.84		4.96	

Por las tres técnicas de síntesis se formaron aminas secundarias, terciarias y nitrilos. En el análisis de IR de PPy EQ no se encontró la absorción de las aminas, sin embargo, mediante el análisis de XPS se observa que el polímero se formó principalmente por la desnitrigenación, ya que tienen el 70.27% de participación del estado C=N-C, ver tabla 5.3.

Tabla 5. 3. Porcentaje de participación de los estados químicos del N1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.

Estados químicos N1s									
Estados	1	2	3						
Muestra	10.38	10.08	9.8	9.42	9.12	9.11	8.40	8.18	7.73
	C=N-H	C-NH-C	C ₂ N-H	C=N-C	C ₂ -N-C	C≡N	C=N-O	C ₂ N-O	C ₂ N-I
PPy EQ	12.82		70.27		16.91				
PPy plasma t	23.27			52.94	23.78				
PPy plasma e	34.97			49.00	16.02				
PPyI plasma t			14.35		34.00			37.40	14.24
PPyI plasma e	32.00		47.42				20.58		
PPy PH	19.38		52.85		27.78				

En la Tabla 5.4 se puede muestra el porcentaje de participación de los estados del yodo, quien formó parte de la estructura de los polímeros en diferentes proporciones debido a que en cada uno de los polímeros se encontró el estado C-I y N-I siendo PPy PH el polímero con mayor participación de 45.56 y 23.97 %.

Tabla 5. 4. Porcentaje de participación de los estados químicos del I3d de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.



Estados químicos I3d			
Estados	1	2	3
Muestra	2.47	2.1	1.65
	C-I	I-O	N-I
PPy EQ	24.90	66.89	8.21
PPy plasma t			
PPy plasma e			
PPyI plasma t	23.20	60.46	16.34
PPyI plasma e	38.13	49.07	12.80
PPy PH	45.56	30.47	23.97

El polímero que tuvo mayor porcentaje de puentes de oxígeno fue PPy EQ con 43.07%. Además, por PPyI plasma t, PPyI plasma e y PPy PH se formaron grupos carbonilos siendo el de mayor porcentaje de participación el polímero sinterizado por plasma obtenido en las paredes del reactor, ver Tabla 5.5.

Tabla 5. 5. Porcentaje de participación de los estados químicos del O1s de PPy EQ, PPy plasma, PPyI plasma, PPy PH.

Estados químicos O1s							
Estados		1	2	3	4		
Muestra	H-O-H 9.04	8.29 C-O-H	7.54 C-O-C	6.62 N-O-H	6.40 C=O	5.87 N-O-C I-O-C	N=O 4.98
PPy EQ		32.61	43.07			24.31	
PPy plasma t		33.93		47.82		18.25	
PPy plasma e			24.79	51.02		24.19	
PPyI plasma t			24.84		48.48		26.68
PPyI plasma e	26.81	42.01			21.86	9.32	
PPy PH			27.65	39.80		24.37	8.17

De acuerdo con los resultados encontrados por XPS. se observa que los estados encontrados en PPy EQ corresponden con las bandas de absorción de análisis IR ya que presenta mayor porcentaje de participación de estados en los que el N es el átomo central. Además, se observan estados con dobles y triples enlaces lo que sugiere una estructura entrecruzada, sin embargo, sobresalen los estados con dobles enlaces. Con base en los análisis de IR y en los estados encontrados por XPS en la Figura 5.4 a se propone una estructura de PPy obtenida por síntesis electroquímica.

En cuanto a los polímeros sintetizados por plasma y por plasma híbrido presentaron estados con enlaces sencillos, dobles y triples como C=CH-N, C=CN-C, N≡C-C, C≡C-C y C≡C-N. Recordemos que en el análisis elemental de la superficie el polímero dopado por plasma obtenido en los electrodos es el más oxidado por lo que en análisis XPS

se encontraron estados más oxidados como se muestra en la Figura 5.4 b, en donde se propone la estructura promedio de los PPy plasma. Además, el análisis por IR mostró grupos funcionales con dobles y triples enlaces que se pueden observar también en el análisis XPS, por esta razón se propone una estructura de PPy PH en la Figura 5.4 c. La formación de estos grupos con enlaces dobles y triples en síntesis por plasma y plasma híbrido sugieren estructuras entrecruzadas como las propuestas en las Figuras 5.4 b y c.

Como resultado de las síntesis electro-asistidas, se obtienen polímeros con enlaces π deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica de PPy sintetizado por plasma, vía electroquímica y por plasma híbrido, se observa que PPy EQ se desnitrógeno para formar nuevas estructuras. Con lo que respecta a PPy plasma y PPy PH se deshidrogeno en mayor proporción comparado en el PPy EQ. En base a los estados químicos, si se desean polímeros entrecruzados la mejor opción son los polímeros sintetizados por plasma y por plasma híbrido.

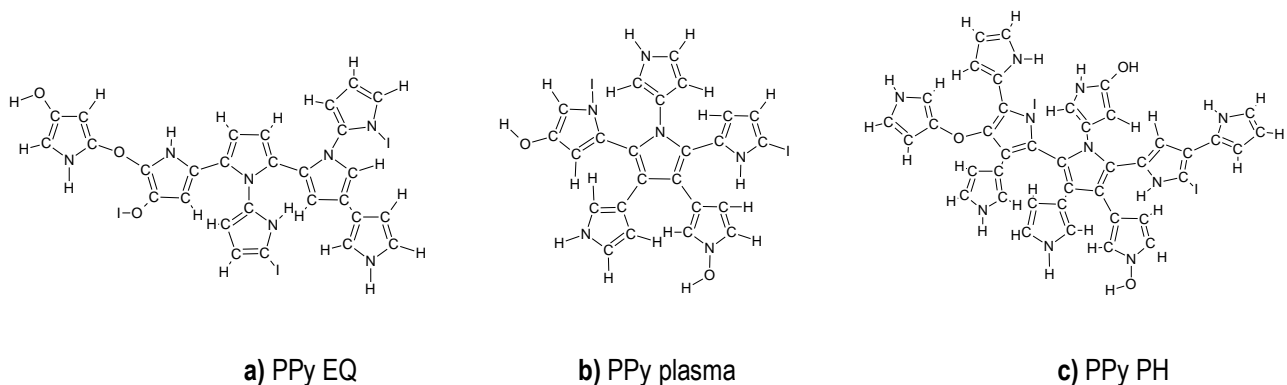


Figura 5. 4. Estructuras de PPy.

5.5. Masa vs energía

Al comparar la masa obtenida en función de la energía se observa que los polímeros sintetizados por plasma y plasma híbrido requieren mayor energía en comparación con los polímeros sintetizados por vía electroquímica. Es decir, por cada mg de PPy EQ se necesita 0.13 kJ, mientras que para PPy plasma se necesita entre 2.40 y 4.8 kJ. Sin embargo, la síntesis energéticamente menos eficiente es la de plasma híbrido, donde para producir 1 mg de PPy se necesitan 88 kJ. A pesar de que la cantidad de masa varía enormemente con el tipo de síntesis, en cada una es proporcional a la energía consumida durante su síntesis. Los resultados se resumen en la Tabla 5.2.



Tabla 5. 6. Masa de PPy.

Polímero	Energía (kJ)	Masa (mg)	Rendimiento (mg/kJ)	E (kJ)/M(mg)
PPy EQ 100 mV/s	4.47	34.1	7.63	0.13
PPy 60 W t	648	270.5	0.42	2.40
PPy 60 W e	648	149.8	0.23	4.33
PPyI 60 W t	648	134.2	0.21	4.83
PPyI 60 W e	648	17.2	0.03	37.67
PPy PH 2.2 kV 3 h	71 280	810	0.01	88

5.6. Conductividad eléctrica

Los polímeros sintetizados por plasma híbrido y por vía electroquímica presentaron conductividad eléctrica en el rango de 0.01 a 0.1 S/m. Mientras que los materiales obtenidos por plasma presentaron conductividad eléctrica tres órdenes de magnitud por debajo, entre 0.01 μ S/m a 1 μ S/m. Como ya se había mencionado anteriormente, la presencia de un halógeno como el yodo en la estructura polimérica actúa como dopante, lo que favorece las propiedades eléctricas de los materiales. A pesar de la presencia de enlaces triples, dobles y simples, y de la variación entre el entrecruzamiento del PPy en los tres métodos de síntesis, el factor dominante sobre la conductividad eléctrica es la presencia de yodo como dopante.

De acuerdo con el comportamiento eléctrico en función de la temperatura, los valores de conductividad eléctrica obtenidos en este trabajo se clasifican en el intervalo de los semiconductores orgánicos, como se observa en la Figura 5.9. Sin embargo, cuando se involucran electrolitos como el caso de PPy EQ y PPy PH, los residuos en los polímeros, aunque favorecen la conductividad eléctrica, pueden desfavorecer su biocompatibilidad en medios biológicos por lo que se tendría que ser muy cuidadoso en esa elección. Por otro lado, los valores de conductividad, en el intervalo de los semiconductores podrían ser favorables en aplicaciones energéticas como en celdas solares orgánicas y dispositivos electrónicos.

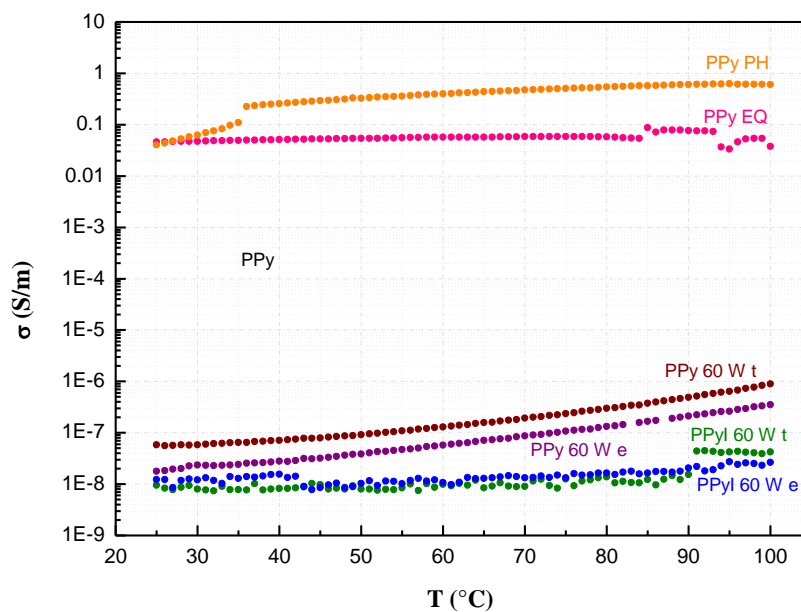


Figura 5. 5. Conductividad eléctrica de PPy.

5.7. Energía de activación

En la Figura 5.6 se muestra la energía de activación de PPy en los tres métodos de síntesis. PPy EQ presentó no solo una de las conductividades eléctricas más altas, sino también la menor energía de activación de 0.027 eV manteniendo variaciones muy pequeñas de la conductividad eléctrica en el intervalo de temperatura estudiado. La energía de activación del PPy sintetizados por plasma dopado o sin dopar, al igual que la energía de activación de PPy sintetizado por plasma híbrido se encuentra alrededor de 0.3 eV. Este es un resultado favorable para aplicaciones energéticas, debido a que se encuentra en el valor de los semiconductores no orgánicos comúnmente usados en dispositivos fotovoltaicos, mientras que el dopaje les da la posibilidad de incrementar la conductividad eléctrica en al menos tres órdenes de magnitud.

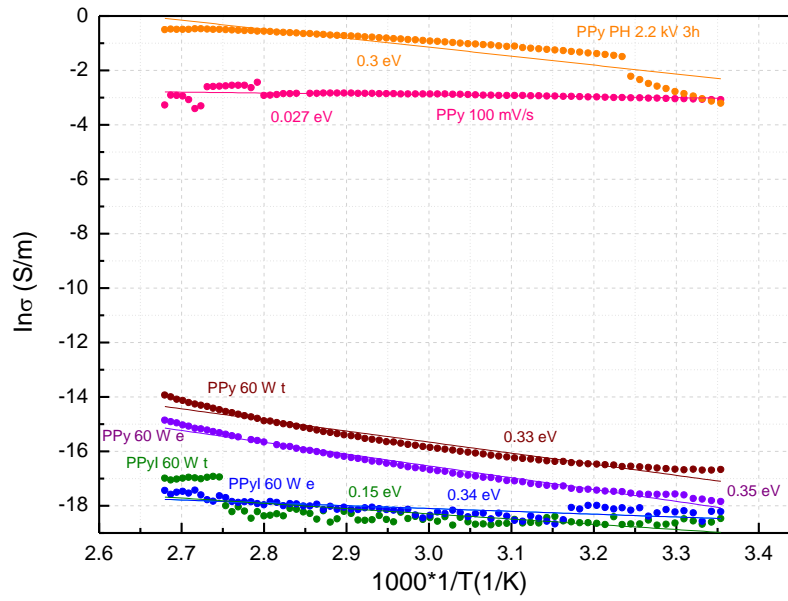


Figura 5. 6. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius



Conclusiones

Se polimerizó PPy por tres métodos de síntesis electro-asistida: electroquímica, por plasma y plasma híbrido. En cada uno de los métodos de síntesis se involucraron distintas variables que favorecieron o disminuyeron las propiedades estudiadas de los polímeros.

Los polímeros sintetizados por vía electroquímica mostraron superficies rugosas y partículas, por consiguiente, mostraron zonas de absorción de radiación electromagnética. Los grupos funcionales encontrados en el análisis IR son C=C, C=N y C-N, estos polímeros ocupan el segundo lugar de los polímeros más dopados de las síntesis electro-asistidas empleadas. Los estados químicos encontrados sugieren estructura lineal y entrecruzada, la conductividad eléctrica fue favorecida por el uso del electrolito NaI. Los polímeros mostraron estados con conjugación de enlaces sencillos y dobles que favorecieron la conductividad eléctrica del material superando en tres órdenes de magnitud la conductividad eléctrica de los polímeros sintetizados por plasma. La conductividad eléctrica se mantiene casi constante desde temperatura ambiente hasta cerca de 100.

Por otra parte, los polímeros sintetizados por plasma dopados y sin dopar presentaron superficie lisa y poros por esa razón presentaron mayores zonas de reflexión. En el análisis estructural se encontró que el mecanismo de crecimiento fue por deshidrogenación ya que mostró ruptura de los anillos de pirrol debido a la energía de síntesis. Los estados químicos estaban constituidos por dobles y triples enlaces como $N\equiv C-C$, $C\equiv C-C$, $C\equiv C-N$, $C=N-H$, $C=N-C$ y $C\equiv N$.

El PPy sintetizado por plasma híbrido presentó morfología rugosa con partículas, el análisis IR mostró mayor ruptura de los anillos de pirrol debido a las descargas de arco que son más energéticas comparadas con las de plasma y electroquímica. Además de ser uno de los polímeros más dopados, el análisis de XPS mostro estados con triples enlaces como $H-CC_2-N$, C_2CN-O , $C=C-C_2$, $C=C=C$, $C\equiv C-C$, $C\equiv C-N$, que sugieren estructuras entrecruzadas. La conductividad eléctrica fue ligeramente mayor a la de los polímeros sintetizados por vía electroquímica, aunque la energía de activación es prácticamente la misma de los polímeros sintetizados por plasma, de alrededor de 0.3 eV. Este método de síntesis favorece el dopaje de los polímeros y da la posibilidad de modular su la conductividad eléctrica, sin embargo, desde el punto de vista energético es la técnica menos eficiente en cuanto a la cantidad de polímero sintetizado.

Con los datos de este trabajo se puede elegir la mejor opción de síntesis de polímeros de acuerdo al fin deseado, ya sean como biomateriales o aplicaciones energéticas.



PPy EQ y PPy PH son materiales que podrían considerarse en aplicaciones en sistemas fotovoltaicos, ya que poseen morfología rugosa, poseen electrones π deslocalizados (enlaces sencillos, dobles), el yoduro de sodio empleado para la síntesis no es tóxico con el ambiente, presenta zonas de absorción entre 200 y 800 nm, además de que su conductividad eléctrica y energía de activación se encuentran en el intervalo de los semiconductores inorgánicos comunes. Una de las desventajas considerable es la poca masa obtenida en cada síntesis y en el caso de PPy PH el consumo energético es mayor.

Si se desea utilizar al polímero como biomaterial, se elegiría al sintetizado por plasma debido al menor porcentaje de residuos que poseen, ya que durante la síntesis solo interactúa el monómero y el yodo, además de tener en su estructura química grupos aminas, secundarias, terciarias y carbonilos, lo que favorece su biocompatibilidad. Por otro lado, el espesor de la película y la morfología rugosa o con poros es característica de materiales hidrofílicos.

Cabe mencionar que no son los únicos requisitos que deben cubrirse sin embargo dichas especificaciones sirven como soporte para la posible aplicación de los polímeros en ambas áreas. Además, con los resultados obtenidos ya se tiene como base las variables a manipular para mejorar las propiedades de los polímeros en cada método de síntesis.



Aportaciones

- Las síntesis electro-asistida genera polímeros con estructura entrecruzada con enlaces sencillos y dobles distribuidos a lo largo de la cadena polimérica.
- El uso de soluciones electrolíticas como NaI en la síntesis electroquímica y por plasma híbrido favorece la formación de poros y partículas en los polímeros, lo que se ve reflejado en la absorción de radiación electromagnética a longitudes de onda de 405-650 nm y sobre todo, puede mejorar en tres órdenes de magnitud la conductividad eléctrica.
- .
- Los polímeros sintetizados por plasma son más aminados comparados con los obtenidos por vía electroquímica y por plasma híbrido.

Perspectivas futuras

- Hacer estudio de la absorción electromagnética a los polímeros mediante Espectroscopia ultravioleta-visible. Debido a que el polímero presentó zonas de absorción de la radiación electromagnética sería bueno hacer el análisis y generar datos cuantitativos que ayuden a soportar la formación de estructuras resonantes con campos eléctricos.
- Realizar pruebas de humectabilidad de los polímeros ante diferentes soluciones mediante ángulo de contacto. Es interesante la morfología que se obtuvo en cada método por lo que con este análisis se tendría un valor hidrofóbico o hidrofílico que sumaría o restaría como característica para su posible aplicación como biomaterial o como sistema fotovoltaico.
- Hacer pruebas biológicas a los polímeros sintetizados por plasma y por vía electroquímica. Debido a los poros y partículas de las películas podría estudiarse cuál de los dos sistemas es mejor para la proliferación de tejido celular.



Referencias

- [1] Cometa S., Bonifacio M.A., Ferreira A.M., Gentile P., De Giglio E. (2020). Surface Characterization of Electro-Assisted Titanium Implants: A Multi-Technique Approach. *Materials*, vol. 13 (3), pp. 705.
- [2] Guillen-Santiago A., Olvera M.L., Maldonado A., (2001), Películas delgadas de ZnO:F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de sustrato sobre las propiedades físicas, *Superficies y Vacío*, vol. (13), pp. 77-79.
- [3] Jung S., Lee J., Lim Y., Wonho Yong H., Cheorun J., (2017), Direct on fusion of nitrite into meat batter by atmospheric pressure plasma treatment, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 39, pp. 113-118.
- [4] Diaz A.F., Castillon J.I., Logan J.A., Lee W.L. (1981). Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 129(1–2), pp. 115-132.
- [5] Fomo G., Waryo T., Feleni U., Baker P., Iwuoha E. (2019). Electrochemical Polymerization. In: Jafar Mazumder, M., Sheardown H., Al-Ahmed A. (eds) *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham.
- [6] Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. (2013). The General Mathematical Model for the Oscillatory Behavior of the Electrochemical Systems with Electropolymerization of Heterocyclic Compounds in Organic Solvents in Passivation Conditions. *Avances en Química*, vol. 8(2), pp. 97-104.
- [7] Sadki S., Schottland P., Brodiec N., Sabouraud G. (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, vol.29, pp. 283–293
- [8] Otero T.F., Cheng S.A., Huerta F. (2000). Hybrid Materials Polypyrrole/PW12O403-. 1. Electrochemical Synthesis, Kinetics and Specific Charges, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104(45), pp.10522-10527.
- [9] Gómez-Biedma S., Soria E., Vivo M. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnostico Biológico*, vol.51(1), pp. 18-27.
- [10] Bers A., (2016). 'Ionized gases and plasmas—Historical overview, basic concepts, and applications: — Appendix: Plasmas in controlled fusion energy generation', *Plasma Physics and Fusion Plasma Electrodynamics* (Oxford, 2016; online edn, Oxford Academic, 17 Nov. 2016).



- [11] Jang H.J., Jung E.Y., Parsons T., Tae H.S., Park C.S. (2021). A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions. *Polymers*, vol. 13(14), pp. 2267.
- [12] Alvarado-Muñoz E.J., (2018), Estudio del efecto de polímeros aminados sintetizados por plasma sobre la diferenciación neuronal en un modelo in vitro, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- [13] Jung S., Lee J., Lim Y., Wonho, Yong H., Cheorun J., (2017), Direct on fusion of nitrite into meat batter by atmospheric pressure plasma treatment, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 39, pp. 113-118.
- [14] Iqbal M., Dinh D.K., Abbas Q., Imran M., Sattar H., Ul Ahmad A., (2019). Controlled Surface Wettability by Plasma Polymer Surface Modification. *Surfaces*, vol. 2(2), pp. 349–371.
- [15] Gómez-Jiménez L.M., (2013), Formación de partículas por plasma derivadas de pirrol, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [16] Morales P., Gómez L.M., Olayo M.G., Cruz G.J., Palacios C., Morales J., Ordoñez E., (2009), Polyethylene obtained by plasma polymerization of hexene, *Macromolecular Symposia*, vol. 283-284, pp.13-17.
- [17] Gómez L.M.; Cruz G.J.; Olayo M.G.; González-Torres M.; González-Salgado F.; López-Gracia O.G., (2014). Analysis of crosslinking in polypyrrole particles synthesized by plasma. *Polymer Bulletin*, vol. 71(12), pp. 3275–3287.
- [18] Gómez L.M., Olayo M.G., González-Torres M., González-Salgado F., Basurto R., Cruz G.J. (2017), Chemical States of Plasma Polypyrrole Coatings on Stainless Steel Stents. *Macromolecular Symposia*, vol. 374(1), pp. 1600099.
- [19] Gómez L.M., Olayo M.G., Cruz G.J., González-Torres M., López O.G., De Jesús C., (2013), Interaction of Plasma Polypyrrole Particles with Ionic Solutions, *Macromolecular Symposia*, vol. 325-326(1), pp. 112–119.
- [20] Gómez L.M., Olayo M.G., Sánchez-Mendieta V., González-Torres M., González-Salgado F., Lozano R.M., Basurto R., Cruz G.J. (2016). Plasma polypyrrole micro-coatings on metallic stents. *Polymer Bulletin*, vol. 74(4), pp. 1253–1266.
- [21] Gómez, L.M., Olayo M.G., González-Torres M., Morales J., Olayo R., Mejía-Cuero M.R., Cruz G.J., (2018), Synthesis of Hybrid Aminated Polymers with Ag Sensitive to Electromagnetic Pulses, as Potential Inhibitors or



Stimulators of Cell Growth in the Central Nervous System, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 28(6), pp. 2742–2748.

[22] González-Salgado F., Olayo M.G., García-Rosales G., Gómez L.M., González-Torres M., Cruz G.J., (2016), Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO_x–Py plasma compounds. *Applied Physics A*, vol. 122(5), pp. 545 (2-8).

[23] González-Torres M., Olayo M.G., Gómez L.M., Morales J., Olayo R., Ramírez R., Flores F.G., Mejía-Cuero M.R., Cruz G.J., (2019), Chemical interactions of heparin in porous polypyrrole, an example of drug–carrier destructive interaction, *Polymer Bulletin*, vol. 77(2), pp. 1-11.,

[24] Álvarez, L., Salgado, H., Olayo R., Cruz G.J., Olayo M.G., Diaz A., Rios C., Mondragon R., Morales A., Sánchez S., Morales J., (2015), Effect of Pyrrole Implants Synthesized by Different Methods on Spinal Cord Injuries of Rats, *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, vol. 36(1), pp. 7-21.,

[25] Cruz, G.J., Mondragón-Lozano, R., Díaz-Ruiz, A. et al. (2012), Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 23 (10), pp. 2538-2592.

[26] Fernández T., (2003), Polímeros Conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 4(4), pp. 1-31.

[27] Li C., Hsieh J.H., Lee Y.T., (2017), Fabrication and structural characterization of plasma polymerized polypyrrole thin film. *Surface and Coatings Technology*, vol. 320, pp. 206–212.

[28] Cruz G.J., Morales J., Olayo R., (1999). Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin solid films*, vol. 342(1-2), pp. 119–126.

[29] Jang K.S., Han S.S, Suh J.S., Oh E.J., (2001). Synthesis and characterization of alcohol soluble polypyrrole, vol. 119(1-3), pp. 0–108.

[30] Abdullah A.M., Aziz S.B., Saeed S.R., (2021). Structural and electrical properties of polyvinyl alcohol (PVA): Methyl cellulose (MC) based solid polymer blend electrolytes inserted with sodium iodide (NaI) salt. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14(11), pp. 103388.

[31] García F.C., González J.T., (2020). Electrochemical polymerization of polypyrrole coatings on hard-anodized coatings of the aluminum alloy 2024-T3. *Electrochimica Acta*, vol. 347, pp.136272.



- [32] Horikoshi S., Serpone N., (2017). In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters. *RSC Advances*, vol. 7(75), pp 47196–47218.
- [33] Hernández-de la Cruz T., Hernández-Tenorio C., Villanueva-Castañeda M., Moreno-Saavedra H., Pacheco-Sánchez J.H., (2018). Effects produced by sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant on polypyrrole film electrochemically synthesized and doped with glow discharge plasma. *MRS Advances*, vol. 3(63), pp. 3839-3846.
- [34] Villanueva-Castañeda M., Hernández-Tenorio C., Moreno-Saavedra H., et al. (2020). Liquid Plasma Iodine Doping of Electrochemically Synthesized Polypyrrole to Enhance the Electromagnetic Absorption. *J Inorg Organomet Polym*, vol. 30, pp. 2098–2104.
- [35] Cabriel, R.C., (2004), Luminiscencia en polímeros conductores, *Ingenierías*, vol. VII (23), pp. 12-16.
- [36] Zimmerman R., Broitman E., (1986), Aplicaciones de las Películas Delgadas en Microelectrónica, *Revista Telegráfica Electrónica*, vol. 75, pp. 2052-2056.
- [37] Nieto E., Fernández J.F., Duran P., Moure C., (1994), Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, *Boletín de la sociedad de Cerámica y vidrio*, vol. 33(5), pp. 245-258.
- [38] Nix W.D., (1989), Mechanical properties of thin films, *Metallurgical Transactions A*, vol. 20(11), pp. 2217–2245.
- [39] Guo X., Baumgarten M., Müllen K. (2013). Designing π -conjugated polymers for organic electronics, *Progress in Polymer Science*, vol. 38(12), pp. 1832-1908.
- [40] Yoon K.Y., Dong G. (2020). Multicomponent Polymerization for π -Conjugated Polymers. *Multicomponent Reactions in Polymer Science*, vol. 42(6), pp. 2000646.
- [41] Cruz G.J., Gómez L. M., González-Torres M., González-Salgado F., Basurto R., Colín E., Palacios J.C., Olayo M.G. (2017). Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine. *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 1005–1013.
- [42] Gutsche C.D., Pasto D.J. (1978). Capítulo 12 Aminas. *Fundamentos de química orgánica*. Editorial REVERTE, pp. 304-328.
- [43] Talebi A., Labbaf S., Karimzadeh F., (2019). A conductive film of chitosan-polycaprolactone-polypyrrole with potential in heart patch application. *Polymer Testing*, vol. 75, pp. 254–261.



- [44] Wang J., Xu Y., Wang J., Du X., Xiao F., Li J. (2010). High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization, *Synthetic Metals*, vol. 160 (17–18), pp. 1826-1831.
- [45] Cruz G.J., Olayo M.G., López O.G., Gómez L.M, Morales J., Olayo R., (2010), Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma, *Polymer*, vol.51(19), pp. 4314-4318.
- [46] Zare E.N., Agarwal T., Zarepour A., Pinelli F., Zarrabi A., Rossi F., Makvandi P., (2021). Electroconductive multi-functional polypyrrole composites for biomedical applications. *Applied Materials Today*, vol. 24, pp. 101117.
- [47] Wang Y., Song R., Li L., Fu R., Liu Z., Li B., (2022). High Crystalline Quality Conductive Polypyrrole Film Prepared by Interface Chemical Oxidation Polymerization Method. *Applied Sciences*, vol. 12(1), pp. 58.
- [48] Talikowska M., Fu X., Lisak G., (2019). Application of conducting polymers to wound care and skin tissue engineering: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, vol 135, pp. 50-63.
- [49] Lu Y., Wang Y., Zhang J., Hu X., Yang Z., Guo Y., Wang Y., (2019). In-situ doping of a conductive hydrogel with low protein absorption and bacterial adhesion for electrical stimulation of chronic wounds. *Acta Biomaterialia*, vol. 89, pp. 217-226.
- [50] Oyola D., Rojas Y.A., Bustos H.I., (2009), Obtención y caracterización de películas delgadas del sistema NdFeB por sputtering, *Revista Tumbaga*, vol. 4, pp. 7-12.
- [51] Zhao Y., Liang Y., Ding S., Zhang K., Mao H.Q., Yang Y., (2020). Application of conductive PPy/SF composite scaffold and electrical stimulation for neural tissue engineering. *Biomaterials*, vol. 255, pp. 120164.
- [52] Wang J., Cheng Y., Chen L., Zhu T., Ye K., Jia C., Wang H., Zhu M., Fan C., Mo X., (2018). In vitro and in vivo studies of electroactive reduced graphene oxide-modified nanofiber scaffolds for peripheral nerve regeneration. *Acta Biomaterialia*, vol. 84, pp. 98-113.
- [53] Wu C., Liu A., Chen S., Zhang X., Chen L., Zhu Y., Xiao Z., Sun J., Luo H., Fan H., (2019). Cell-laden Electroconductive Hydrogel Simulating Nerve Matrix to Deliver Electrical Cues and Promote Neurogenesis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11 (25), pp.22152-22163.
- [54] Gahlout P., Choudhary V. (2020). EMI shielding response of polypyrrole-MWCNT/polyurethane composites, *Synthetic Metals*, vol. 266, pp. 116414.



[55] Adames R.P., Segura J.A., Gómez D.P., Ardila A.M, (2014), Fabricación y caracterización de películas delgas de Alq3, Ingeniería y Ciencia, vol. 10(20), pp. 37-50.

[56] Kong K., Xue W., Zhu W., Ye W., Zhang Z., Zhao R., He D., (2020). The fabrication of bowl-shaped polypyrrole/graphene nanostructural electrodes and its application in all-solid-state supercapacitor devices. Journal of Power Sources, vol. 470, pp. 228452.

[57] Tadesse M.G., Kasaw E., Fentahun B., Loghin E., Lübben J.F. (2022). Banana Peel and Conductive Polymers-Based Flexible Supercapacitors for Energy Harvesting and Storage. Energies, vol. 15, pp. 2471.

[58] Wang J., Sun L., Mpoukouvalas K., Lienkamp K., Lieberwirth I., Fassbender B., Bonaccorso E., Brunklaus G., Muehlebach A., Beierlein T., Tilch R., Butt H.J., Wegner G., (2009). Construction of Redispersible Polypyrrole Core-Shell Nanoparticles for Application in Polymer Electronics., vol. 21(10-11), pp. 1137–1141.

[59] Lay M., González I., Tarrés J.A., Pellicer N., Bun K.N., Vilaseca F., (2017). High electrical and electrochemical properties in bacterial cellulose/polypyrrole membranes. European Polymer Journal, vol. 91, pp. 1–9.

[60] Albella J.M., (2003). Laminas delgadas y recubrimientos, Preparación, Propiedades y Aplicaciones, Consejo Superior de Investigación Científica.

[61] Jiao X., Zhang C., Yuan Z., (2018). A Facile and Large-Area Preparation of Polypyrrole Film for Low-Haze Transparent Supercapacitors. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 18 (48), pp. 41299-41311.

[62] Hussein E.M.A. (2007). CHAPTER THREE - CROSS SECTIONS, Radiation Mechanics, Elsevier Science Ltd, pp. 153-245.

[63] Mignone C., Barnes R., (2011) More than meets the eye: the electromagnetic spectrum. Science in School, vol. 20, pp. 51-59.

[64] Silvestre S., (2016). Optoelectrónica, fotónica y sensores, Prague: European Virtual Learning Platform for Electrical and Information Engineering.

[65] Satrijo A., (2007), Controlling the Architectures and Optical Properties of Conjugated Polymer Aggregates and Films, Degree of Doctor of Philosophy, Massachusetts Institute of Technology.

[66] Lara V.C., Vallejo J.E., Henao L.J., Vargas-Hernández C., (2006) Depósito por baño químico de películas de cobre sobre substratos de vidrio, Revista Colombiana de Física, vol. 38 (4), pp. 1531-1534.



- [67] Lakard B., Ploux L., Anselme K., Lallemand F., Lakard S., Nardin M., Hihn J.Y., (2009). Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells, vol., 75(2), pp.,148–157.
- [68] Smith W.F., Hashemi J., (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 4 edición, McGraw-Hill.
- [69] Cui X., Hetke J.F., Wiler J.A., Anderson D.J., Martin D.C., (2001). Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. Sensors and Actuators A-physical, vol.93(1), pp. 8–18.
- [70] Su D., Zhou J., Ahmed K.S., Ma Q., Lv G., Chen J., (2019). Fabrication and characterization of collagen-heparin-polypyrrole composite conductive film for neural scaffold. International Journal of Biological Macromolecules, vol. 129, pp.895-903.
- [71] Li Y., Huang Z., Pu X., Chen X., Yin G., Wang Y., Miao D., Fan J., Mu J., (2020). Polydopamine/carboxylic graphene oxide-composited polypyrrole films for promoting adhesion and alignment of Schwann cells. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol.191, pp. 110972.
- [72] Kim S., Jang Y., Jang M., Lim A., Hardy J.G., Park H.S., Lee J.Y., (2018). Versatile biomimetic conductive polypyrrole films doped with hyaluronic acid of different molecular weights. Acta Biomaterialia, vol. 80, pp. 258-268.
- [73] Akhtar K., Khan S.A., Khan S.B., Asiri A.M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: Sharma, S. (eds) Handbook of Materials Characterization. Springer, Cham.
- [74] Ipohorski M, Bozzano PB, (2013). Microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales, Ciencia e Investigación, vol. 63(3), pp.43-53.
- [75] Pique TM, Vázquez A, (2012). Uso de Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de hidratación del cemento, Concreto y Cemento, Investigación y desarrollo, vol. 3 (2), pp. 62-71.
- [76] Engelhard M.H., Droubay T.C., Du Y., (2017), X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), Academic Press, pp. 716-724.
- [77] Mather, R.R. (2009). Surface modification of textiles by plasma treatments. Q. Wei (Ed.), Surface Modification of Textiles, pp. 296–317. Woodhead Publishing.



- [78] Menolasina S., De Santis A., Díaz F., Sánchez A., Aguilar A., Contreras O., (2010). Factores que influyen en el comportamiento electroquímico de sustancias de interés médico y farmacológico en electrodos modificados, *Avances de Química*, vol. 5(1), pp. 3-14.
- [79] Pang A.L., Arsad A., Ahmadipour M., (2020). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32(4), pp. 1428–1454.
- [80] Pérez AI, Balbin AI, Mardini P.A., Costa C.J., (2017), Study of polypyrrole electropolymerization in the presence of a chiral acid, *Revista Cubana de Química*, vol.29 (1), pp. 39-53.
- [81] Zhisheng L, Yanfeng C., Hengchen W., Fusheng L., Yun H., Chaohai W., Chunhua F., (2013), One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application, *Electrochimica Acta*, vol. 111, pp. 366-373.
- [82] Sangiorgi N, Sanson A, (2017), Influence of electropolymerized polypyrrole optical properties on bifacial Dye-Sensitized Solar Cells, *Polymer*, vol. 125, pp. 208–216.
- [83] Shartawat V, Sharma K, Saxena NS, (2010), Structural and electrical characterization of protonic acid doped polypyrrole, *Journal of Ovonic Research*, vol. 6(6), pp. 239-245.
- [84] Arrieta A.A., Tarazona R.L., (2009). Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 54(1), pp. 14-19.
- [85] Díaz M, Rojas A, Vera E, Cortez M, (2005), Síntesis electroquímica y caracterización eléctrica de polímeros conductores a partir de pirrol, *Revista Colombiana de Física*, vol. 37(2), pp. 357-360.
- [86] Sharma P., Gupta G., Singh V.V., Tripathi B.K., Pandey P., Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R., (2010). Synthesis and characterization of polypyrrole by cyclic voltammetry at different scan rate and its use in electrochemical reduction of the simulant of nerve agents, *Synthetic Metals*, vol. 160(23-24), pp. 2631–2637.
- [87] Thakur AV, Lokhande B.J., (2019). Effect of the molar concentration of pyrrole monomer on the rate of polymerization, growth and hence the electrochemical behavior of highly pristine PPy flexible electrodes, *Heliyon*, vol. 5(11), pp. e02909
- [88] Castillo E.L., Tesis de especialidad, Aplicación de recubrimientos vía plasma en superficies metálicas, Septiembre 2004, Centro de investigación en química aplicada, México.



- [89] Koduru H.K., Marino L., Vallivedu J., Choi C.J., Scaramuzza N. (2016). Microstructural, wetting, and dielectric properties of plasma polymerized polypyrrole thin films. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(38), pp. 43982(1-10).
- [90] Li C., Hsieh J.H., Lee Y.T. (2017). Effects of radio frequency power on the microstructures and properties of plasma polymerized polypyrrole thin films. *Vacuum*, vol. 140, pp.132–138.
- [91] Boonchoat P., Kanya T., Worawan B., (2010). AC plasma polymerization of pyrrole, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204(18-19), pp. 3069–3072.
- [92] De la Cruz-Reyes E., Hernández-Tenorio C., Villanueva-Castañeda M., Moreno-Saavedra H., Alejo-Eleuterio R., (2019). Synthesis and characterization of polypyrrole thin films in a resistive plasma reactor by high frequency. *MRS Advances*, vol. 4(59-60), pp. 3311-3317.
- [93] Shao T., Wang R., Zhang C., Yan P. (2018). Atmospheric-pressure pulsed discharges and plasmas: mechanism, characteristics and applications. *High Voltage*, vol. 3(1), pp. 14-20.
- [94] Rumbach P., Clarke J.P., Go D.B. (2017). Electrostatic Debye layer formed at a plasma-liquid interface. *PHYSICAL REVIEW E*, vol.95 (5), pp. 053203.
- [95] Wang J., Xu Y., Wang J., Du X., Xiao F., Li J. (2010). High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization, *Synthetic Metals*, vol. 160 (17–18), pp. 1826-1831.
- [96] Diono W., Watanabe H., Machmudah S., Kiyari T., Sasaki M., Akiyama H., Goto M. (2012). Pyrrole conversion induced pulse discharge plasma over a water surface under high-pressure argon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 61, pp. 51-57.
- [97] Wang K, Tan H, Lin Y, Diono W., Zhao Y., Goto M. (2020). Direct current gas-liquid phase pulsed plasma polymerization of polypyrrole under atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*, vol. 18 (4), pp. 2000186.
- [98] Piña-Beltrán D.U., Hernández-Tenorio C., Escobedo C.A.C., Villanueva-Castañeda M., Moreno-Saavedra H. (2022). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on T304 stainless steel. *MRS Advances*, vol. 7, pp. 69–72.
- [99] Duffo, G. (2011). *Materiales y materias primas*. *Materiales y Materias Primas*, vol. 8(1), pp. 1-43.



- [100] Kiran A., Ramakrishna S. (2021). Chapter 4 Biomaterials: Basic principles. An Introduction to Biomaterials Science and Engineering. World Scientific, pp. 82-95.
- [101] González González, V. A., Guerrero Salazar, C. A., Ortiz Méndez U. (2002). Estructura química y compatibilidad de poliamidas con quitina y quitosán. Ciencia UANL, vol. 5(1), pp. 39-47.
- [102] Horley P.P., Licea Jiménez L., Pérez García S.A., Álvarez Quintana J., Vorobiev Yu.V., Ramírez Bon R., Makhniy V.P., González Hernández J. (2013). Thin Film Solar Cells: Modeling, Obtaining and Applications. Chapters, in: Radu Dan Rugescu (ed.), Application of Solar Energy, IntechOpen.
- [103] Colorado A.C., Agudelo C.A., Moncada M.E. (2013). ANÁLISIS DE BIOMATERIALES PARA USO EN INGENIERÍA DE TEJIDO DE PIEL: REVISIÓN. Revista Ingeniería Biomédica, vol. 7(14), pp. 11-23.
- [104] Hussein Z., Laref A., Alqahtani H.R., Alghamdi E.A., El Amine Monir M., Noor N.A., Huang H.M., Xiong Y.C., Yang J.T., Yakout H.A. (2021). Optoelectronic properties of solar cell materials based on copper-zinc-tin-sulfide $Cu_2ZnSn(S_xTe_{1-x})_4$ alloys for photovoltaic device applications. Solar Energy, vol. 225, pp. 851-862.
- [105] Zarrintaj P., Manouchehri S., Ahmadi Z., Saeb MR, Urbanska AM, Kaplan DL, Mozafari M. (2018). Agarose-based biomaterials for tissue engineering. Carbohydrate. vol. 187, pp. 66–84.
- [106] You J.O., Rafat M., Ye G.J., (2011). Nanoengineering the Heart: Conductive Scaffolds Enhance Connexin 43 Expression. Nanoletters. vol. 11, pp. 3643–3648.
- [107] Atwate H.A., Polman A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. Nature materials, vol. 9(3), pp.205-213.
- [108] Sánchez L.A.P., Ballén A.B., Marchand L.C.S. (2019). Preparación y caracterización de una película de quitosano plastificado: un biomaterial de gran potencial en el campo de la medicina. Reto, vol. 7(1), pp. 11-24.
- [109] Shah R., Saha N., Saha P. (2015). Influence of temperature, pH and simulated biological solutions on swelling and structural properties of biomineralized $(CaCO_3)$ PVP–CMC hydrogel. Progress Biomaterials, vol.4, pp. 123–136.
- [110] Martínez F., Neculqueo G., Bernède C., Cattin L., Makha M. (2014). Síntesis y propiedades fotovoltaicas de oligomero hexatienilenovinileno ramificado en celdas solares organicas con heterounion planar. Technology Letters, vol.1(9), pp.5-14.



- [111] Anand V., Thomas R., Raman K.T., Gowravaram M.R. (2019). Plasma-induced polymeric coatings. In Non-thermal plasma technology for polymeric materials. Elsevier, pp. 129-157.
- [112] Zamora P.P., Bieger K. (2018). Polymers in Solar Cells. In Solar Cells. IntechOpen.
- [113] Kaur G., Adhikari R, Cass P., Bown M., Gunatillake P. (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. Royal Society of Chemistry, vol.5, pp. 37553-37567.
- [114] Sahar H., Akhtar J., Aamir M., Gilani M.R.H.S., Jabeen U. (2023). Self-cleaning coating materials. In Antiviral and Antimicrobial Smart Coatings. Elsevier, pp.289-308.
- [115] Ratner B.D. (2013). The Biomaterials Literature. Biomaterials Science (Third Edition), Academic Press. pp.36-54.
- [116] McLister A., McHugh J., Cundell J., Davis J. (2016). New Developments in Smart Bandage Technologies for Wound Diagnostics. Advanced Materials. vol.28(27), pp. 5732-5737.
- [117] Griffith L.G., Swartz M.A. (2006). Capturing complex 3D tissue physiology in vitro. Nat Rev Mol Cell Biol, vol. 7(3), pp.211-24.
- [118] Heath D.E., Cooper E.L. (2013). Chapter 1.2.2 - Polymers: Basic Principles, Biomaterials Science (Third Edition). Academic Press, pp. 64-79.
- [119] Aronov D., Rosen R., Ron E.Z., Rosenman G. (2006). Tunable hydroxyapatite wettability: Effect on adhesion of biological molecules, Process Biochemistry, vol. 41(12), pp. 2367-2372.
- [120] Attar A., Alharthy R.D., Zwawi M., Algarni M., Albatati F, Bassyouni M., Abdel-Aziz M.H., Zoromba M.S. (2021) Al-Hossainy A.F. Fabrication and Characterization of Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotubes Thin Films Using Thermal Evaporation. Polymers, vol. 13, pp. 4045.
- [121] Zuñiga-Aguilar E, Olayo R, Ramírez-Fernández O., Morales J., Godínez R. (2014) Nerve cells culture from lumbar spinal cord on surfaces modified by plasma pyrrole polymerization, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, vol.25 (7), pp.729-747.
- [122] Buño W., Araque A. (2007). 4. Propiedades eléctricas de las membranas de las células excitables. Maestría en Neurociencia y Biología del Comportamiento. Sección II. Características de los componentes celulares del tejido nervioso, Viguera editores, S.L.



- [123] Zarco, L. A. (2003). Bases neurofisiológicas de la conducción nerviosa y la contracción muscular y su impacto en la interpretación de la neurografía y la electromiografía. Asociación Colombiana de Neurología.
- [124] Ionescu A.M., Chato-Astrain J., Cardona Pérez J.C., Campos F., Pérez Gómez M., Alaminos M., Garzón Bello I.(2020). Evaluation of the optical and biomechanical properties of bioengineered human skin generated with fibrin-agarose biomaterials. *Journal Biomedical Optics.*, vol. 25(5), pp.1-16.
- [125] Shan D., Gerhard E., Zhang C., Tierney J.W., Xie D., Liu Z., Yang J. (2018). Polymeric biomaterials for biophotonic applications. *Bioactive Materials*, vol.3(4), pp. 434-445.
- [126] Chakraborty A., Herrera D., Fallen P., Hall D., Bampton N., Olivero T., Orlowski M. (2023). Conductive organic electrodes for flexible electronic devices. *Scientific Reports*, vol. 13, pp. 4125.
- [127] Kumar S.G., Rao K.S.R.K. (2014). Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: Fundamental and critical aspects. *Energy Environ Science*, vol. 7, pp. 45–102.
- [128] Climent V., (2018), *Cyclic Voltammetry*. Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier, pp. 48-74.
- [129] Kenneth A Rubinson, Judith F. Rubinson, *Análisis Instrumental*, Pearson Educación, Madrid, 2001.
- [130] Cruz G.J., Gómez L.M., González-Torres M., González-Salgado F., Basurto R., Colín E., Palacios J.C., Olayo M.G., (2017), Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine. *Journal of Materials Science*, vol. 52 (2), pp. 1005–1013.
- [131] Jang H.J., Jung E.Y., Parsons T., Tae H.S., Park C.S., (2021), A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions. *Polymers*, vol. 13, pp. 2267.
- [132] Vanraes P., Bogaerts A., (2021), The essential role of the plasma sheath in plasma–liquid interaction and its applications—A perspective, *Journal of Applied Physics*, vol. 129(22), pp. 220901.
- [133] Zhao Q., Zhang K., Zhu s., Xu H., Cao D., Zhao L., Zhang R., Yin W., (2019). Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer. *Applied Sciences*, vol. 9(11), pp. 2390.
- [134] Jureviciute I., Bruckenstein S., (2003). Electrochemical activity of chemically deposited polypyrrole films, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7(9), pp. 554–560.
- [135] Zhang J., (2013). *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis || Chapter 3-Techniques for PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*. pp. 81–119.



- [136] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38 (12), pp.1364–1365 (2002).
- [137] Wang J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd Edition, WILEY-VCH Publication (2006).
- [138] Perez N. (2016). Mass Transport by Diffusion and Migration. In: *Electrochemistry and Corrosion Science*. Springer. pp 151-197.
- [139] Wang Q., Nanqiang L., Wang W., (2002). Electrocatalytic Response of Dopamine at a Metallothioneins Self-Assembled Gold Electrode. *Analytical Sciences*, vol. 18(6), pp. 635–639.
- [140] Louie M W.C., (2011). *Electrocatalysis in Solid Acid Fuel Cells*. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology.
- [141] Yamada H., Yoshii K., Asahi M., Chiku M., Kitazumi Y. (2022). Cyclic voltammetry Part 1: Fundamentals. *J-STAGE Electrochemistry*, vol. 90(10), pp. 102005.
- [142] Baeza-Reyes A., García-Mendoza A.J., *Principios de electroquímica analítica*, Colección de documentos de apoyo. UNAM. 2011.
- [143] Wu, J., Wu, S., Sun, W. (2020). Electropolymerization and application of polyoxometalate-doped polypyrrole film electrodes in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, vol. 122, pp.106879.
- [144] Niu C., Zhu T., Lv Y., (2019). Influence of Surface Morphology on Absorptivity of Light-Absorbing Materials. *International Journal of Photoenergy*, vol. 2019, pp. 1–9.
- [145] Khoder R., Korri-Youssoufi H., (2016). Electrochemical functionalization of polypyrrole through amine oxidation of poly(amidoamine) dendrimers: Application to DNA biosensor, *Talanta*, vol. 154, pp. 446–454.
- [146] Peng C., Cao N., Qi Z., Yan Y., Wu R., Wang G., (2021). Preparation and Corrosion Performance of PPy/Silane Film on AZ31 Magnesium Alloy via One-Step Cyclic Voltammetry, *Polymers*, vol. 13, pp. 3148.
- [147] Crist, B.V., (1998). Advanced peak-fitting of monochromatic XPS spectra, *Journal of Surface Analysis*, vol. 4, pp. 428-434.
- [148] Gómez L.M., Cruz G.J., Olayo M.G., González-Torres M., González-Salgado F., López-García O.G. (2014). Analysis of crosslinking in polypyrrole particles synthesized by plasma. *Polymer Bulletin*, vol. 71, pp. 3275–3287.



- [149] Cruz G.J., Gómez L.M., González-Torres M., González-Salgado F., Basurto R., Colín E., Palacios J.C., Olayo M.G., (2017). Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine. *Journal of Materials Science*, vol. 52(2), pp. 1005–1013.
- [150] Olayo Ma.G., González-Salgado F., Cruz G.J., Gómez L.Ma., García-Rosales G., González-Torres M., López-Gracia O.G. (2013). Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma. *Advances in Nanoparticles*, vol. 2(3), pp. 229-235.
- [151] Kaino T. (2014). Optical Absorption of Polymers. In: Kobayashi S., Müllen K. (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [152] Hasoon S., Abbo A., (2012). Optical and electrical properties of thin films of polyaniline and polypyrrole. *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 10666-10678.
- [153] Pang A.L., Arsad A., Ahmadipour M., (2020). Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review. *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32(4), pp. 1428-1454.
- [154] Wang Y., Song R., Li L., Fu R., Liu Z., Li B., (2022). High Crystalline Quality Conductive Polypyrrole Film Prepared by Interface Chemical Oxidation Polymerization Method. *Applied Sciences*, vol. 12(1), pp.58.
- [155] Firoz K., Senthilkumar R., Noel M., Anbu M., (2009). Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics, vol. 159(13), pp. 0–1358.
- [156] Schmidlin F.W., Roberts G.G. (1968). Interpretation of Thermal Activation Energies in Wide Band-Gap Materials. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol.20, pp.1173.
- [157] González-Salgado F., Olayo M.G., García-Rosales G., Gómez L.M., González-Torres M., Cruz G.J. (2016). Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiOx–Py plasma compounds. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, vol. 122, pp. (545).
- [158] González-Salgado F., Cruz G.J., Olayo M.G., García-Rosales G., Gómez L.M. (2012). Organometallic Titanium Oxides Obtained by Low-Pressure Plasmas of Water on Titanium Tetrapropoxide. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 2(4), pp. 25966.
- [159] Mejía-Cuero M.R., Colín-Orozco E., Cruz G.J., Gómez L.M., González-Torres M., Palacios J.C., Olayo M.G. (2019). Bimetallic CoOy–CuOx Particles in Polyfuran Films, Electromagnetic Absorption and Electric Conductivity. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 29, pp. 676–683.



- [160] Totolin M., Grigoras M., (2007). Plasma induced pyrrole polymerization. *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 52(10), pp. 999-1005.
- [161] Paosawatyanong B., Tapaneeyakorn K., Bhanthumnavin W., (2010). AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface & Coatings Technology*, vol. 204(18-19), pp. 3069–3072.
- [162] González-Torres M., Cruz G.J., Olayo M.G., Gómez L.M., López O.G., Sánchez-Mendieta V., De Jesús C., (2012). Plasma copolymerization of pyrrole and ethylenglycol to obtain porous polymers. *Superficies y Vacío*, vol. 25(3), pp. 179-182.
- [163] Mattioli-Belmonte M., Gabbanelli F., Marcaccio M., Giantomassi F., Tarsi R., Natali D., Callegari A., Paolucci F., Biagini G., (2005), Bio-characterisation of tosylate-doped polypyrrole films for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25 (1), pp. 43-49.
- [164] Kim M.S., Lee J.H., Kwak M.k., (2020). Review: Surface Texturing Methods for Solar Cell Efficiency Enhancement. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 21, pp. 1389-1398.
- [165] Scholtz L., Ladanyi L., Mullerova J., (2015), Influence of Surface Roughness on Optical Characteristics of Multilayer Solar Cells, *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, vol. 12(6), 2014, pp. 631-638.
- [166] Gómez L.M., Olayo M.G., López Gracia O.G., González Torres M., De Jesús C., González Salgado F., (2012). Effect of energy in the size of pyrrole-derived particles synthesized by plasma. *Superficies Y Vacío*, vol. 25(2), pp. 88-91.
- [167] Zhang M., Nautiyal A., Du H., Li J., Liu Z., Zhang X., Wang R. (2020). Polypyrrole film based flexible supercapacitor: mechanistic insight into influence of acid dopants on electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, vol. 357, pp. 136877
- [168] Kasisomayajula S.V., Qi X., Vetter C., Pavlacky D., Gelling V.J. (2010). A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly(pyrrole). *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 7, pp. 145–158.
- [169] González-Torres M., Cruz-Cruz G.J., Sánchez-Mendieta V., Gómez-Jiménez L.M., González-Salgado F., Mondragón-Lozano R., Olayo-Gonzalez M.G., (2017). Dapsone uptake and release from plasma polypyrrole for drug administration. *Polymer Bulletin*, vol. 74(5), pp. 1761–1773.



- [170] Sharpe W.N., (2008), Springer handbook of experimental solid mechanics, Boston, MA: Springer Science+Business Media.
- [171] Sumark M., Dibyendu S.B., (1994), Magnetic field effect on polymers and polymerization. *Advances in Contemporary Reserch*, vol. 34 A, pp. 673-687.
- [172] Sato K., (1989), Plasma polymerization by magnetron glow discharge. II. Effect of magnetic field on chemical characteristics of plasma polymers of tetrafluoroethylene revealed by electron spectroscopy for chemical analysis. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7(6), pp. 3188.
- [173] Cruz G.J., Olayo M.G., López O.G., Gómez, Morales J., Olayo R., (2010), Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*, vol. 51 (19), pp. 4314-4318.
- [174] González-Torres M., Olayo M.G., Gómez L.M., Morales J., Olayo R., Ramírez R., Flores F.G., Mejía-Cuero M.R., Cruz G.J., (2019), Chemical interactions of heparin in porous polypyrrole, an example of drug-carrier destructive interaction. *Polymer Bulletin*, vol. 77, pp. 375-385.
- [175] Cruz G.J., Gómez L.M., González-Torres M., González-Salgado F., Basurto R., Colín E., Palacios J.C., Olayo M.G., (2017). Polymerization mechanisms in plasma polyallylamine. *Journal of Materials Science*, vol. 52(2), pp. 1005–1013.
- [176] Iriyama Y., Hanawa M., (2001), Plasma Polymerization of Pyrrole and Structures and Properties of the Polymerized Films. *Polymer Journal*, vol. 33, pp. 419–423.
- [177] Li C., Hsieh J.H., Lee Y.T., (2017). Fabrication and structural characterization of plasma polymerized polypyrrole thin film. *Surface and Coatings Technology*, vol. 320, pp. S02578721730049X.
- [178] Olayo M.G., Zúñiga R., González-Salgado F., Gómez L.M., González-Torres M., Basurto R., Cruz G.J. (2016). Structure and morphology of plasma polyfuran particles. *Polymer Bulletin*, vol. 74, pp. 571–581.
- [179] Salgado-Delgado A.M., Vargas-Galarza Z., Salgado-Delgado R., García-Hernández E., Hernández-Díaz W.N., Rubio-Rosas E., Salgado-Rodríguez R., (2016). Caracterización morfológica y térmica de un biomaterial compuesto de alta porosidad pema-quitosano-cerámica(hidroxiapatita). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 15(2), pp. 625-632.
- [180] Zhao F., Wang C., Zhan X. (2018), Morphology Control in Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, vol. 8, pp. 1703147.



[181] Haro-Castellanos J.A., Ramírez-Chavarín N.L., Arias-Margarito L., Canchola-Martínez E., James-Molina G., Romero-Martínez A. (2004). Reglas de resonancia, Educación química, vol.15(4), pp.446-450.

[182] Gómez L.M., Olayo M.G., Cruz G.J., López-Gracia O.G., González-Torres M., de Jesús C., González-Salgado F. (2012). Efecto de la energía en el tamaño de partículas derivadas de pirrol sintetizadas por plasma. Superficies y vacío, vol. 25 (2), pp. 88-91.



Anexos

Producción académica

Artículos publicados

Primer autor

1. **Ramírez R.**, Olayo M. G., Palacios J. C., Flores F. G., González Torres M., Colín Orozco E., Cruz, G. J., (2021). Hydrophilicity of electrospun microfibers of polyethylene oxide with semisoluble polyaniline for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(45): e50740. doi:10.1002/app.50740
2. **Ramírez R.**, Palacios J.C., Olayo M.G., Colín-Orozco E., Flores-Nava F.G., Cruz G.J., González-Torres M., Gómez-Jiménez L.M., Valdivia-Barrientos R., (2022), Electropolimerización de polipirrol usando electrodos de titanio. *Ideas en Ciencias de la Ingeniería*, 1(2), 42-45, <https://ideasencienciasingenieria.uaemex.mx/article/view/17327>

Coautor:

1. González-Torres M., Olayo M.G., Gómez L. M., Morales J., Olayo R., **Ramírez R.**, Flores F.G., Mejía-Cuero M.R., Cruz G.J., (2019). Chemical interactions of heparin in porous polypyrrole, an example of drug–carrier destructive interaction. *Polymer Bulletin*, 77(2):1-11. doi:10.1007/s00289-019-02751-w
2. Flores-Nava F.G., Cruz G.J., Colín-Orozco E., Palacios J.C., Valdivia-Barrientos R., **Ramírez R.**, Gonzalez-Torres M., Olayo M.G., (2022), Microfibers of polylactic acid with polypyrrole particles with ultrahydrophobic surface. *MRS Advances*. <https://doi.org/10.1557/s43580-022-00277-4>
3. Gómez L.M, Cruz G.J., González-Torres M., Morales J., Olayo R., **Ramírez R.**, Flores-Nava F.G., Olayo M.G., (2022), Attachment and permanence of polyaniline coatings on stainless steel submerged in saline fluids. *Polym. Bull.* <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04222-1>
4. Flores-Nava F.G., **Ramírez R.**, Olayo González M.G., Colín-Orozco E., Palacios González J.C., Cruz G.J. (2022). Aminated polyallylamine particles synthesized by plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 140(10), pp. e53604. DOI: 10.1002/app.53604.

Artículos enviados



1. **Ramírez R.**, Flores-Nava F.G., Colín-Orozco E., Palacios J.C., Olayo M.G., González-Torres M., Gómez L.M., Cruz G.C. (2023). Comparison of pyrrole electropolymerization, electrochemistry, arc and glow discharges, structure and electric properties, Journal of Polymer Research.

Congresos

Nacionales

Primer autor

1. **Rosario Ramírez**, J. Cuauhtémoc Palacios, Ma. Guadalupe Olayo, Fernando G. Flores, Elena Colín, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez, Ricardo Valdivia, Guillermo J. Cruz, Análisis químico de fibras binarias electrohiladas de polianilina con óxido de polietileno, XXIX Congreso Técnico Científico ININ-STIN, poster, 9-11 diciembre 2019.
2. **Rosario Ramírez**, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín Orozco, Ricardo Valdivia Barrientos, Fernando G. Flores Nava, Maribel González Torres y Guillermo J. Cruz, Comparación morfología y estructural de películas de PPy electroquímicas usando diferentes electrolitos, XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020.
3. **Rosario Ramírez**, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín-Orozco, Fernando G. Flores-Nava, Erwin A. González Beltrán, Ricardo Valdivia-Barrientos, Lidia M. Gómez, Maribel González-Torres, Guillermo J. Cruz. Comparación de polipirroles electro-sintetizados en fases líquida y gaseosa. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021.
4. **Rosario Ramírez**, M. Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores Nava, Maribel González Torres, Lidia M. Gómez, Erwin A. González-Beltrán, Adriana Ventolero y Guillermo J. Cruz. “Conjugación de descargas eléctricas Líquido-Gas para la polimerización de pirrol”. XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Monterrey, Nuevo León, México 17-21 de octubre de 2022.
5. **Rosario Ramírez**, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores, Maribel González Torres, Elena Colin Orozco, Ricardo Valdivia, Lidia Ma. Gómez, Erwin Alejandro González, Adriana Ventolero y Guillermo J. Cruz. Polimerización de pirrol por plasma híbrido Líquido-Gas. 31 CONGRESO TECNICO CIENTIFICO ININ-SUTIN. 5-7 dic.2022.



6. **Rosario Ramírez Segundo**, María Guadalupe Olayo González, Guillermo Jesús Cruz Cruz, Elena Colín, J. Cuauhtémoc Palacios González, Fernando Gabriel Flores Nava, Maribel González Torres, Lidia María Gómez Jiménez, Ricardo Valdivia Barrientos. Electropolimerización de polipirrol usando electrodos de titanio. 4° Coloquio de Investigación en Ingeniería y el 13° Curso Taller en Temas Actuales en Ciencias del Agua, modalidad virtual, presentación, 9 al 12 de noviembre del 2021.

Coautor

1. Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Rosario **Ramírez Segundo** y Ma. Guadalupe Olayo*. “Síntesis por plasma de micropartículas de polialilamina para aplicaciones biomédica”. XXXIII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO, A.C. Virtual. Guadalajara, Noviembre, 2020.
2. Maribel González Torres, Ma. Guadalupe Olayo, Briseida Vázquez Siles, Elena Colín Orozco, Fernando G. Flores Nava, **Rosario Ramírez Segundo**, Lidia Ma. Gómez Jiménez y Guillermo J. Cruz, Modificación de polietileno por plasma para simular su degradación ambiental. XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020.
3. Adriana Ventolero Hernández, Elena Colín Orozco, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores Nava, **Rosario Ramírez Segundo**, Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez Jiménez y Guillermo J. Cruz, Análisis optoelectrónico de películas delgadas de óxidos metálicos sobre Polietileno. XXXIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C., poster, Congreso virtual, 8-12 de noviembre del 2020.
4. Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Rosario Ramírez**, M. Guadalupe Olayo*. “Formación de micropartículas esféricas de polialilamina sintetizadas por plasma”. Congreso 30 años de la Difusión Técnico Científica del ININ. Retos y perspectivas ante el cambio climático. Virtual, México, Mayo 2021.
5. Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Rosario Ramírez**, Erwin A. González Beltrán, Lidia M. Gómez, Maribel González-Torres, M. Guadalupe Olayo*, “Partículas de polialilamina a partir de aminas primarias sintetizadas por plasma como posible biomaterial”. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales. Virtual. 20 al 21 de diciembre, 2021.
6. Erwin Alejandro González-Beltrán, Guillermo J. Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín-Orozco, **Rosario Ramírez**, Fernando G. Flores-Nava, Adriana Ventolero-Hernández, Maribel González-Torres, Ma.



- Guadalupe Olayo, Síntesis de compuestos PPy-Ag por plasma para posibles implantes en el sistema nervioso central. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021.
7. Adriana Ventolero-Hernández, Ma. Guadalupe Olayo, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores-Nava, **Rosario Ramírez-Segundo**, Erwin A. González Beltrán, Maribel González-Torres, Lidia Ma. Gómez-Jiménez, Guillermo J. Cruz. Formación de compuestos híbridos PE-AgO para posible aplicación antibacteriana. II Congreso Virtual de Neuro-Biomateriales, presentación, 20 al 21 de diciembre 2021.
 8. Adriana Ventolero-Hernández, Elena Colín-Orozco, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores-Nava, **Rosario Ramírez-Segundo**, Maribel González Torres, Lidia M. Gómez-Jiménez y Guillermo J. Cruz. “Relación de la composición química en la conductividad eléctrica en películas delgadas de SnOx polietileno”. XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Monterrey, Nuevo León, México 17-21 de octubre de 2022.
 9. Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Rosario Ramírez** y Ma. Guadalupe Olayo. “Dopaje superficial con plata en partículas de PAI por plasma para posibles aplicaciones biomédicas”. XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Monterrey, Nuevo León, México 17-21 de octubre de 2022
 10. Adriana Ventolero Hernández, Elena Colin Orozco, Ma. Guadalupe Olayo, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores Nava, **Rosario Ramírez Segundo**, Maribel González Torres, Lidia Ma. Gómez Jiménez y Guillermo J. Cruz. Relación estequiométrica (O/Cu) de películas de PET/CuO y formadas por pulverización catódica. 31 CONGRESO TECNICO CIENTIFICO ININ-SUTIN. 5-7 dic.2022.
 11. Fernando Flores, Guillermo Cruz, Elena Colín, Guadalupe Olayo, Cuauhtémoc Palacios, **Rosario Ramírez**, Maribel González, Lidia Gómez. “Efecto del tipo de plasma en la morfología y estructura química en partículas PAI”. 4° Coloquio de Investigación en Ingeniería y el 13° Curso Taller en Temas Actuales en Ciencias del Agua. Virtual. Noviembre, 2021.

Internacionales

Primer autor

1. **Rosario Ramírez**, M. Guadalupe Olayo, Elena Colín Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, Fernando G. Flores Nava, Maribel González Torres, Erwin A. González Beltrán Guillermo J. Cruz, Structure of plasma and electrochemical polypyrroles. MACROMEX 2021 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in



Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society, poster, Riviera Maya 1-4 Nov 2021.

Coautor

1. Maribel González Torres, Guillermo J. Cruz, Elena Colín Orozco, **Rosario Ramírez**, Fernando G. Flores Nava, Cristina A. De León-Condes, Alien Blanco-Flores, Lidia M. Gómez, M. Guadalupe Olayo, Accelerated aging of polypropylene wastes by glow discharges. MACROMEX 2021 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society, poster, Riviera Maya 1-4 Nov 2021.12.
2. Fernando G. Flores Nava, Guillermo J. Cruz, Elena Colín-Orozco, J. Cuauhtémoc Palacios, **Rosario Ramírez**, Erwin A. González Beltrán, Lidia M. Gómez, Maribel González Torres M. Guadalupe Olayo, Preparation of pure plasma polyallylamine particles. MACROMEX 2021 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society, poster, Riviera Maya 1-4 Nov 2021.
3. Erwin A. González Beltrán, Guillermo J. Cruz, J. Cuauhtémoc Palacios, Elena Colín Orozco, **Rosario Ramírez**, Fernando G. Flores Nava, Maribel González Torres M. Guadalupe Olayo, Hybridization of polypyrrole with Ag in simultaneous polymerization and ablation by plasma. MACROMEX 2021 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science. XXXIV National Congress of the Mexican Polymer Society, poster, Riviera Maya 1-4 Nov 2021.