

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis de compositos a base de politiofeno y
óxido de cobre para aplicación en dispositivos
electrocromicos**

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE: DOCTORADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**PRESENTA:
M.I.C.A. ATALIA GOMEZ CORTEZ**

DIRECTORA: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

CUERNAVACA, MORELOS

ABRIL 2024



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

RESUMEN

En este trabajo se realizaron dispositivos electrocrómicos con nuevos materiales compuestos de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y óxido cobre (CuO) (P3HT:CuO) sintetizados por método *in-situ* (sometidos a extracción Soxhlet y sin extracción Soxhlet) y por método de *mezcla*, variando la concentración de las nanohojuelas de CuO. Mediante difracción de rayos X se determinó que la incorporación de CuO en P3HT mejoró la cristalinidad y por tanto el ordenamiento de las cadenas poliméricas de P3HT. Por FTIR se confirmó la incorporación de CuO en P3HT, se observó la interacción del anillo de tiofeno con el CuO, siendo mayor dicha interacción para los materiales compuestos que fueron sintetizados por el método de *mezcla*. Para estos materiales compuestos en *mezcla*, mediante micrografías SEM se comprobó una mayor cantidad de nanohojuelas de CuO sobre la matriz polimérica del P3HT. Dependiendo del método de síntesis los materiales compuestos mostraron un mayor valor de band gap de energía (método *mezcla*) y un menor valor de band gap de energía (método *in-situ*), en relación con el P3HT.

Estos nuevos materiales compuestos de P3HT:CuO sintetizados fueron utilizados en la elaboración de dispositivos electrocrómicos simples y duales, para los dispositivos electrocrómicos simples la configuración utilizada fue VIDRIO/ITO/P3HT o P3HT:CuO/PE/ITO/VIDRIO; mientras que para los dispositivos electrocrómicos duales se utilizó un electrodo complementario de PANI, y su configuración consistió fue VIDRIO/ITO/P3HT o P3HT:CuO/PE/PANI/ITO/VIDRIO. Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a las películas poliméricas, las cuales presentaron los picos de oxidación-reducción con sus respectivas coloraciones tanto para el P3HT como para los materiales compuestos. Además, con la incorporación de CuO en P3HT, se presentó una mayor carga almacenada y descargada para todos los materiales compuestos en comparación con el P3HT. Por otra parte, también se observó que el porcentaje en peso del CuO, así como el método utilizado son factores importantes para el funcionamiento de los dispositivos, ya que la estabilidad, el contraste óptico y las tonalidades dependen de ello.

En los dispositivos electrocrómicos simples se obtuvo un contraste óptico máximo de 33.568 % a 502 nm para el material compuesto por el método *in-situ* sin extracción Soxhlet con 5 p/p de CuO en P3HT, mientras que para los dispositivos electrocrómicos duales usando el mismo método se obtuvo un contraste óptico máximo de 49.45 % a 492 nm, pero con 8 p/p de CuO en P3HT.

Debido a que la incorporación de las nanohojuelas de CuO sobre la matriz del polímero mejora el ordenamiento de las cadenas poliméricas presentando una mayor cristalinidad, pueden almacenar una mayor carga y además aumentan el contraste óptico en la región visible, los hace adecuados para poder ser utilizados en aplicaciones electrocrómicas. Además, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánica y ópticas podrían ser utilizados no solamente en dispositivos electrocrómicos sino, en diodos, sensores, baterías, supercapacitores, celdas solares entre otras posibles aplicaciones.

ABSTRACT

In this work, electrochromic devices were made with new materials composed of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and copper oxide (CuO) (P3HT:CuO) synthesized by in-situ method (subjected to Soxhlet extraction and without Soxhlet extraction) and by mixing method, varying the concentration of the CuO nanosheets. Using X-ray diffraction, it was determined that the incorporation of CuO in P3HT improved the crystallinity and therefore the ordering of the polymer chains of P3HT. By FTIR, the incorporation of CuO in P3HT was confirmed, the interaction of the thiophene ring with CuO was observed, this interaction being greater for the composite materials that were synthesized by the mixing method. For these composite materials in mixture, a greater amount of CuO nanosheets on the P3HT polymer matrix was verified using SEM micrographs. Depending on the synthesis method, the composite materials showed a higher energy band gap value (mixture method) and a lower energy band gap value (in-situ method), in relation to P3HT.

These new synthesized P3HT:CuO composite materials were used in the preparation of single and dual electrochromic devices. For simple electrochromic devices, the configuration used was GLASS/ITO/P3HT or P3HT:CuO/PE/ITO/GLASS; while for the dual electrochromic devices, a complementary PANI electrode was used, and its configuration consisted of GLASS/ITO/P3HT or P3HT:CuO/PE/PANI/ITO/GLASS.

Cyclic voltammetry measurements were carried out on the polymer films, which presented the oxidation-reduction peaks with their respective colorations for both P3HT and the composite materials. Furthermore, with the incorporation of CuO in P3HT, a higher stored and discharged charge occurred for all composite materials compared to P3HT. On the other hand, it was also observed that the weight percentage of CuO, as well as the method used, are important factors for the operation of the devices, since the stability, optical contrast and tones depend on it. In the single electrochromic devices, a maximum optical contrast of 33.568 % at 502 nm was obtained for the composite material by the in-situ method without Soxhlet extraction with 5 wt% of CuO in P3HT, while for the dual electrochromic devices

using the same method, a maximum optical contrast of 49.45% was obtained at 492 nm, but with 8 wt% of CuO in P3HT.

Because the incorporation of CuO nanosheets into the polymer matrix improves the ordering of the polymer chains, presenting greater crystallinity, they can store a greater charge and increase the optical contrast in the visible region, which makes them suitable for can be used in electrochromic applications. Furthermore, due to their excellent electrical, mechanical, and optical properties, they could be used not only in electrochromic devices but also in diodes, sensors, batteries, supercapacitors, solar cells, among other possible applications.

DEDICATORIA

A MIS PADRES

Porque a pesar de la distancia siempre han estado a mi lado para motivarme a seguir adelante y ser una mejor persona. Gracias y mil gracias por todo su invaluable amor y cariño que no me alcanzaría la vida para poder agradecerles todo lo que han hecho por mí.

A MI ESPOSO

Quien me ha tomado de la mano durante todos estos años. Por todo el apoyo y amor que me brinda día con día, pero sobre todo porque a su lado esta vida ha sido más amena. Te amo.

A MIS HIJOS

Porque desde su llegada cambiaron mi vida por completo haciéndome más feliz, son la bendición más grande que Dios me ha dado. Porque a pesar de los momentos difíciles siempre tienen un abrazo y un beso para alegrarme. Los amo con todo mi corazón y atesoro cada momento que comparto a su lado.

A MIS HERMANAS

Por el tiempo que hemos compartido, ya que a pesar de las diferencias siempre han estado junto a mí. Pero sobre todo por ser excelentes tías.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por todas las bendiciones que me ha dado. Por ser mi fortaleza y guía en cada momento.

A la Dra. María Elena Nicho Díaz, por su paciencia y todo el apoyo que siempre me ha brindado. Por haberme dado la oportunidad de poder aprender mucho más de usted, por ser siempre una excelente tutora y persona.

Al Dr. Francisco, por ayudarme a sintetizar el material polimérico y al Dr. Alejandro, quien durante todo este tiempo me ayudo con la caracterización de los dispositivos electrocrómicos, pero principalmente les agradezco por sus consejos y apoyo.

Al comité revisor: Dr. Jesús Castellón Uribe, Dr. Diego Hernández Martínez, Dra. Alma Beatriz Medrano Solís, Dra. Mary Cruz Reséndiz González, Dr. Ulises León Silva y al Dr. Marcos Fuentes Pérez, por los consejos y apoyo que me brindaron durante este proyecto.

A mis amigos, Adriana, Stefanny, Liliana, Nancy, Lailani, Diego, y Eduardo, ya que gracias a ellos esta etapa ha sido más amena, pero principalmente les agradezco por su gran amistad y todo el apoyo que siempre me han brindado.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, por darme la oportunidad de poder realizar este trabajo de investigación y por las facilidades para poder culminarlo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado de las becas Nacional (Tradicional) 2020-1 con número 2020-000013-01NACF-04740.

Al Laboratorio Nacional LIFyCS (315801) por las facilidades que me brindaron para llevar a cabo la caracterización de los dispositivos electrocrómicos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
ÍNDICE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.3 HIPÓTESIS.....	5
1.4 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 MATERIALES COMPUESTOS.....	7
2.1.1 ESTRUCTURA DE NANOCOMPUESTOS.....	9
2.1.2 SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS.....	10
2.1.3 MÉTODO <i>EX-SITU</i>	10
2.1.4 MÉTODO <i>IN-SITU</i>	11
2.1.5 MEZCLADO EN FUNDIDO.....	11
2.1.6 MEZCLADO EN SOLUCIÓN.....	11
2.2 NANOMATERIALES Y NANOPARTÍCULAS DE CuO.....	12
2.2.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS METALES.....	13
2.2.2 TEORÍA DE BANDAS.....	13
2.2.3. TIPOS DE SEMICONDUCTORES.....	16
2.2.4 ÓXIDO DE COBRE (CuO).....	18
2.2.5 SÍNTESIS DEL CuO: DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO.....	19
2.3 POLÍMEROS CONDUCTORES.....	20
2.3.1 TEORÍA DE BANDAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES.....	21
2.3.2 POLITIOFENOS.....	23
2.3.3 SÍNTESIS QUÍMICA DE POLITIOFENOS.....	24
2.3.4 SÍNTESIS DE POLIALQUILTIOFENOS.....	26
2.3.5 REGIOREGULARIDAD (RR).....	27
2.3.6 POLI(3-HEXILTIOFENO) (P3HT).....	28

2.3.7 SÍNTESIS OXIDATIVA DE P3AT CON FeCl ₃	29
2.3.8 SÍNTESIS GRIM (TRANSMETALIZACIÓN DE GRIGNARD) PARA P3AT	30
2.3.9 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.....	30
2.3.10 POLIANILINA.....	31
2.3.11 POLIMERIZACIÓN QUÍMICA DE LA POLIANILINA.....	33
2.4 ELECTROCROMISMO.....	34
2.4.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DEL ELECTROCROMISMO.....	35
2.4.2 APLICACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS	36
2.5 DISEÑO Y COMPONENTES DE UN DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO.....	37
2.5.1 ELECTROLITO.....	37
2.5.2 SUSTRATOS ITO.....	38
2.6 PARÁMETROS ELECTROCRÓMICOS.....	38
2.6.1 CONTRASTE ELECTROCRÓMICO.....	38
2.6.2 EFICIENCIA DE COLORACIÓN	39
2.6.3 VELOCIDAD DE CONMUTACIÓN	40
2.6.4 ESTABILIDAD.....	40
2.6.5 MEMORIA ÓPTICA.....	40
2.7 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	40
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	44
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	45
3.2 SÍNTESIS DEL CuO POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO	45
3.3 PROCESO DE SÍNTESIS PARA EL P3HT.....	47
3.3.1 DESTILACIÓN DEL MONÓMERO	47
3.3.2 SECADO DE CLOROFORMO	50
3.3.3 SÍNTESIS DEL P3HT.....	51
3.3.4 EXTRACCIÓN SOXHLET	53
3.4 SÍNTESIS OXIDATIVA DEL P3HT:CuO.....	55
3.5 SÍNTESIS DE LA POLIANILINA POR DEPÓSITO DE BAÑO QUÍMICO	58
3.6 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE P3HT Y P3HT:CuO.....	59
3.6.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS DE VIDRIO CORNING Y VIDRIOS ITO's....	59
3.6.2 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS POR SPIN-COATING.....	59
3.6.3 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DROP-CASTING61	
3.7 FABRICACIÓN DEL POLIELECTROLITO PARA LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	62
3.7.1 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS SIMPLES Y DUALES.....	63

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA)..	66
4.1 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	67
4.2 ESPECTROSCOPÍA UV-Vis.....	68
4.2.1 ABSORBANCIA.....	68
4.2.2 CÁLCULO DEL BAND GAP.....	71
4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	77
4.3.1 TAMAÑO DE CRISTAL.....	83
4.4 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	85
4.5 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	88
4.5.1 ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).....	92
4.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	104
4.7 CARACTERIZACIÓN ECDs SIMPLES.....	116
4.7.1 TRANSMITANCIA UV-VIS EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	117
4.7.2 CINÉTICA ÓPTICA DE LOS ECDS SIMPLES.....	122
4.7.3 ESTABILIDAD DE ECDs SIMPLES.....	126
4.7.4 EFICIENCIA DE COLORACIÓN.....	127
4.8 CARACTERIZACIÓN PARA LOS ECDs DUALES.....	129
4.8.1 TRANSMITANCIA.....	130
4.8.2 CINÉTICA ÓPTICA.....	133
5.0 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	140
5.1 CONCLUSIONES.....	141
5.2 TRABAJOS FUTUROS.....	142
REFERENCIAS.....	143
ANEXO 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	156
ANEXO 2. DOCUMENTOS PROBATORIOS.....	165
VOTOS APROBATORIOS.....	174

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos de estructura de compuestos. Creado a partir de [21].	10
Figura 2. Representación de los electrones en función de la separación interatómica para 12 átomos (N=12). Cuando se aproximan las distancias muy pequeñas cada uno de los niveles de energía 1s y 2s de los átomos se dividen y forman una banda de energía electrónica que consiste en 12 estados. Modificado de [46]	14
Figura 3. a) Representación de las bandas de energía. b) Energía de los electrones frente a la separación interatómica para la estructura de bandas de energía en equilibrio de la primera imagen. Modificado de [44, 46].	15
Figura 4. Semiconductor intrínseco. a) Representación esquemática de la unión de los átomos de Si o Ge y b) Bandas de energía. Diseñado de [50]	17
Figura 5. Semiconductor extrínseco a) Tipo <i>n</i> y b) Tipo <i>p</i> . Diseñado a partir de [50]	18
Figura 6. Representación esquemática del método depósito por baño químico. Creado a partir de [58].	19
Figura 7. Principales polímeros conductores. Imagen creada de Chiang et al., 1977 [61].	20
Figura 8. Formación de nuevos estados de oxidación polarón y bipolarón en una cadena de politiofeno. Realizado a partir [70].	22
Figura 9. Primeras síntesis químicas para la formación de politiofenos. Tomado de McCullough, 1998 [91].	25
Figura 10. Diferentes regioisómeros del tiofeno. Imagen creada a partir Kim et al., 2022 [95].	27
Figura 11. Condiciones para la polimerización vía oxidativa usando FeCl ₃ como oxidante. Imagen creada a partir de [96].	29
Figura 12. Primeras síntesis que se realizaron para los politiofenos. Modificada de [99].	30
Figura 13. Esquema de las diferentes estructuras de la PANI según su estado de oxidación. a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base y f) Pernigranilina sal. Tomado de [115].	32
Figura 14. Polimerización química de la anilina. Modificada de [119].	33
Figura 15. Diferentes estados de oxidación de la PANI, a) Antes de la protonación en estado Emeraldina base, b) después de la protonación Emeraldina sal, c) formación del bipolarón (inestables) y d) polarón estable y aumento de la conductividad. Modificado de [117]	34
Figura 16. Diseño de un dispositivo electrocrómico dual. Modificado de [130]	41
Figura 17. Síntesis del óxido de cobre mediante la técnica de baño químico	46
Figura 18. Sistema de destilación para el monómero 3HT	48
Figura 19. a) Monómero antes de la destilación y b) después de la destilación.	49
Figura 20. Sistema de secado para el cloroformo	50
Figura 21. a) Cámara de guantes con purgado de nitrógeno, b) Proceso para agregar el monómero al FeCl ₃ .	52
Figura 22. Lavados con ayuda de un mezclador vortex.	53
Figura 23. a) Extracción del P3HT primer día, b) extracción del P3HT después de 4 días.	54
Figura 24. Evaporación del cloroformo mediante un rotavapor.	54
Figura 25. Película obtenida del P3HT	55
Figura 26. a) método utilizado para depositar la mezcla que contiene las nanohojuelas de CuO a la mezcla que contiene el monómero 3HT, b) Síntesis in- situ a 0 °C durante 24 h	56
Figura 27. a) Representación de los materiales compuestos obtenidos mediante extracción Soxhlet (con E.S.) y materiales compuestos obtenidos mediante lavados con diferentes solventes orgánicos (sin E.S.).	57
Figura 28. a) PANI después de agregar oxidante, b) PANI a los dos minutos de haber agregado el oxidante y c) PANI a los 5 min después de agregar el oxidante.	58

Figura 29. Películas de PANI, a) Después de la polimerización y b) Película homogénea	59
Figura 30. Elaboración de las películas delgadas, a) preparación de la solución para el P3HT y P3HT:CuO, b) spin-coating y c) Películas delgadas de P3HT.	61
Figura 31. Técnica de drop-casting	61
Figura 32. Elaboración de películas mediante la técnica de drop-casting.	62
Figura 33. Método de preparación de un dispositivo electrocrómico simple y dual.	64
Figura 34. Dispositivos electrocrómicos elaborados en el laboratorio.	65
Figura 35. Espectro UV-Vis del CuO.	68
Figura 36. Espectro UV- Vis del P3HT y P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p <i>in-situ</i> con E.S.	69
Figura 37. Espectro UV-Vis del P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p sin E.S.	70
Figura 38. Espectro UV-Vis del P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p <i>mezcla</i>	71
Figura 39. Transiciones de energía directa del CuO.	73
Figura 40. Gráficos utilizados para el cálculo de band gap y la intersección con el eje X (TAUC) y por la técnica de punto de inicio de la banda π - π^* para el P3HT y materiales compuestos	76
Figura 41. Difractograma para el CuO.	78
Figura 42. Difractograma del P3HT y P3HT:CuO por el método <i>in-situ</i> con E.S.	79
Figura 43. Difractograma de los materiales compuestos por el método <i>in-situ</i> sin E.S.	81
Figura 44. a) Difractograma de los materiales compuestos obtenidos por el método de <i>mezcla</i> y b) Difractograma del como P3HT:CuO con una concentración de 8 p/p respecto al 3HT por el método de <i>mezcla</i> .	83
Figura 45. Espectro FTIR del CuO con tratamiento térmico a 400 °C	85
Figura 46. a) Espectros de FTIR de los compuestos de P3HT:CuO por el método <i>in-situ</i> con E.S., b) FTIR de los compuestos por el método <i>in-situ</i> sin E.S. y c) FTIR de compuestos por el método de <i>mezcla</i> .	87
Figura 47. Micrografías de FESEM del P3HT y CuO y tamaño de partícula del CuO.	89
Figura 48. Morfología del P3HT:CuO por el método <i>in-situ</i> con E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO.	90
Figura 49. Morfología del P3HT:CuO por el método <i>in-situ</i> sin E.S. con 3, 5 y 8 % en peso de CuO.	91
Figura 50. Morfología del P3HT:CuO por el método <i>mezcla</i> sin E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO.	92
Figura 51. a) Área donde se realizó el análisis del CuO, b) corresponde a los análisis de EDS del CuO, c) Área donde se realizó el análisis del P3HT y d) Análisis de EDS del P3HT.	93
Figura 52. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del material compuesto con 3 p/p con E.S., c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto 5 p/p con E.S., e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto 8 p/p con E.S.	95
Figura 53. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del compuesto 3 p/p sin E.S., c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto 5 p/p sin E.S., e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto 8 p/p sin E.S.	96
Figura 54. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del material compuesto con 3 p/p <i>mezcla</i> , c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto con 5 p/p <i>mezcla</i> , e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto con 8 p/p <i>mezcla</i> .	98
Figura 55. Distribución atómica del azufre y del cobre para el compuesto de P3HT:CuO con E.S. 3 p/p de CuO.	99
Figura 56. Distribución atómica del azufre y del cobre para el compuesto de P3HT:CuO con E.S. 5 p/p de CuO.	100
Figura 57. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO con E.S. 8 p/p de CuO.	100
Figura 58. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO sin E.S. 3 p/p de CuO.	101

Figura 59. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto P3HT:CuO sin E.S. 5 p/p de CuO. _____	101
Figura 60. Distribución atómica del azufre y cobre para el compuesto de P3HT:CuO sin E.S. con 8 p/p de CuO. _____	102
Figura 61. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO <i>mezcla</i> con 3 p/p de CuO. _____	102
Figura 62. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO <i>mezcla</i> con 5 p/p de CuO. _____	103
Figura 63. Distribución atómica del azufre y cobre para el P3HT:CuO <i>mezcla</i> con 8 p/p de CuO. _____	103
Figura 64. Voltamperometría cíclica para el CuO (a) y P3HT (b). _____	105
Figura 65. Voltamperometría cíclica de los materiales compuestos de P3HT:CuO con extracción Soxhlet. _____	106
Figura 66. Voltamperometría cíclica de P3HT:CuO sin extracción Soxhlet _____	108
Figura 67. Voltamogramas cíclicos de los materiales compuestos sintetizados por el método de <i>mezcla</i> con 3, 5 y 8 p/p de CuO. _____	109
Figura 68. Segundo ciclo de voltamograma cíclico para los materiales compuestos sintetizados in-situ con E.S., a 3, 5 y 8 p/p de CuO. _____	110
Figura 69. Segundo ciclo de V.C. para P3HT:CuO <i>in-situ</i> sin E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO. _____	111
Figura 70. Segundo ciclo de V.C. para materiales compuestos por el método de <i>mezcla</i> . _____	112
Figura 71. Espectro de transmitancia para el CuO. _____	118
Figura 72. Espectros de transmitancia óptica de los ECDs simples a) P3HT, b) P3HT:CuO 3 p/p con E.S., c) P3HT:CuO 5 con E.S., d) P3HT:CuO 8 p/p con E.S., e) P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., f) P3HT:CuO 5 p/p sin E.S., g) P3HT:CuO 8 sin E.S., h) P3HT:CuO 3 p/p <i>mezcla</i> , i) P3HT:CuO 5 p/p <i>mezcla</i> y j) P3HT:CuO 8 p/p <i>mezcla</i> . _____	120
Figura 73. Modulación óptica de los ECDs del P3HT y P3HT:CuO por el método de in-situ con extracción Soxhlet con diferente concentración de CuO. _____	123
Figura 74. Modulación óptica de los ECDs P3HT y P3HT:CuO por el método <i>in-situ</i> sin extracción Soxhlet con diferente concentración de CuO. _____	124
Figura 75. Modulación óptica de los ECDs del P3HT y de los materiales compuestos por el método <i>mezcla</i> . _____	125
Figura 76. Fabricación de un dispositivo electrocrómico dual. _____	130
Figura 77. Espectros de transmitancia para los DED sometidos a 0, -1.4 y +1.4 V _____	132
Figura 78. Resultados de dispositivos electrocrómicos de cinética óptica, a y b) P3HT, c y d) P3HT:CuO 3 p/p con E.S., e y f) P3HT:CuO 5 p/p con E.S., g y h) P3HT:CuO 8 p/p con E.S., i y j) P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., k y l) P3HT:CuO 5 p/p sin E.S., m y n) P3HT:CuO 8 p/p sin E.S., ñ y o) P3HT:CuO 3 p/p <i>mezcla</i> , p y q) P3HT:CuO 5 p/p <i>mezcla</i> E.S., r y s) P3HT:CuO 8 p/p <i>mezcla</i> . _____	137
Figura 79. Espectrofotómetro de UV-Vis. _____	157
Figura 80. Espectrofotómetro conectado a una fuente de voltaje que controla el voltaje. _____	158
Figura 81. Estructura tridimensional de una estructura cristalina. Figura modificada de [191]. _____	159
Figura 82. Equipo de difracción de rayos X [192]. _____	160
Figura 83. Equipo de mediciones de espectrofotometría de infrarrojo. _____	161
Figura 84. Interacción de las diferentes señales con la muestra. Modificado de [198] _____	162
Figura 85. Microscopio electrónico barrido por emisión de campo _____	163
Figura 86. Celda electroquímica de tres electrodos. _____	164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Trabajos realizados en dispositivos electrocrómicos duales basados en politiofenos	43
Tabla 2. Reactivos y materiales utilizado en la síntesis del CuO, P3HT y materiales compuestos..	45
Tabla 3. Contenido de los productos finales de los materiales compuestos de P3HT:CuO	57
Tabla 4. Contenido (mg) del P3HT y P3HT:CuO para la preparación de las soluciones.....	60
Tabla 5. Composición de electrolito para los dispositivos electrocrómicos.....	63
Tabla 6. Espesores de las películas de P3HT y P3HT/CuO sintetizados por método <i>in-situ</i> y <i>mezcla</i>	67
Tabla 7. Band gap para el P3HT y P3HT:CuO elaborados por el método <i>in-situ</i> con y sin extracción Soxhlet y de <i>mezcla</i>	72
Tabla 8. Tamaño de cristal para el CuO, P3HT y P3HT:CuO.	84
Tabla 9. Relación entre el S/Cu.....	99
Tabla 10. Diferentes tonalidades en un potencial de 0 a 1200 mV.....	113
Tabla 11. Carga y descarga eléctrica para los voltamogramas cíclicos en el segundo ciclo.....	115
Tabla 12. Cambio en transmitancia máxima en distintos intervalos de onda para el P3HT y P3HT:CuO.. ..	121
Tabla 13. Tiempos de transferencia de carga τ_1 y τ_2 para la transmitancia de blanqueo en 3er ciclo. Contraste óptico (ΔT_{max}) en el primero y en el quinto ciclo. Diferencia entre los contrastes del 1er y 5º. Ciclo.....	127
Tabla 14. Eficiencia de coloración para el P3HT y P3HT:CuO.....	128
Tabla 15. Constraste óptico en la región visible de los dispositivos electrocrómicos duales.....	133
Tabla 16. Tiempos de conmutación y estabilidad del primer y último ciclo para los ECDs duales.. ..	139

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos están presentes en el medio ambiente como es el caso de madera que está compuesta por fibras de celulosa unidas a una matriz de resinas naturales, también se encuentran presentes en el cuerpo humano como son los huesos, estos están formados por fibras de colágeno incorporados a una matriz de cemento cálcico, o en la construcción donde mezclaban barro con refuerzos a base de paja para la creación de las primeras casas [1]. Sin embargo, no fue hasta la Segunda Guerra Mundial que el término de “materiales compuestos” tuvo un gran impacto, ya que gracias a estos materiales se desarrolló el primer avión y las antenas de radar, esto gracias a que los materiales compuestos utilizados ofrecían las ventajas de reducir el peso aportando resistencia estructural y transparencia al radar enemigo [1].

Los materiales compuestos forman parte de nuestra vida cotidiana ya que se usan en las industrias de la construcción, minero-energética, aeroespacial, así mismo en aplicaciones médicas, y otros campos de aplicación [2]; estos son el resultado de la combinación de dos o más materiales y suelen tener diferentes características físicas y químicas distintas a los materiales de inicio, entre las características se encuentran por ejemplo una mejor flexibilidad, fuerza, resistencia, durabilidad, mayor conductividad eléctrica, entre otras propiedades muy interesantes [3].

La demanda sobre la creación de materiales más ligeros, resistentes, flexibles, duraderos y además que ofrezcan un ahorro energético, ha llevado al desarrollo de nuevos materiales compuestos principalmente en la industria de la arquitectura, electrónica, militar, automotriz, aeroespacial, etc., lo que ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales compuestos.

El óxido de cobre es un material semiconductor *tipo p* que presenta tres diferentes fases: óxido cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO) y paramelaconita (Cu_4O_3) con diferentes estados de oxidación de los iones de cobre [4, 5]. El CuO tiene una estructura monoclinica con una banda prohibida de 1.22 a 1.55 eV [6]. Debido a sus propiedades eléctricas y ópticas es utilizado en diferentes aplicaciones como celdas solares, catálisis, electrocatálisis, supercapacitores, baterías, sensores de gas, etc.

Sin embargo, los estudios sobre las propiedades electrocrómicas del CuO son muy escasos, recientemente en 2023, Jeong et al. realizó un estudio de una película delgada por spin coating de CuO que exhibió un cambio significativo en la transmitancia del 40 % a una longitud de onda de 633 nm (espectro visible) mediante una reacción de oxido-reducción [7]. Por otro lado, los compuestos conductores creados mediante una matriz polimérica se consideran de los mejores materiales debido a sus propiedades eléctricas, mecánicas, de bajo costo y facilidad de fabricación [8]. Entre los polímeros conductores más utilizados para desarrollar materiales compuestos se encuentran los politiofenos y sus derivados debido a la facilidad de su modificación estructural, alta estabilidad de su estado no dopado y procesabilidad en solución [9], el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) es el más estudiado por sus excelentes propiedades optoelectrónicas y facilidad de procesado debido a su solubilidad en diferentes compuestos orgánicos [10].

La principal fuente de energía es producida a partir de la quema de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo; sin embargo, cada vez es más la demanda debido aumento poblacional; es por ello, que se han buscado nuevas fuentes alternativas que nos ayuden a sustituir estos hidrocarburos o en su defecto que produzcan un ahorro energético. Por lo que, durante los últimos años se han buscado nuevos materiales y nuevas aplicaciones tecnológicas capaces de disminuir el consumo de energía proveniente de los hidrocarburos. En 1998 se descubrieron los materiales inteligentes, capaces de modificar sus propiedades mediante un estímulo eléctrico [11]. Entre estos materiales se encuentran los dispositivos electrocrómicos (ECD), estos son celdas electroquímicas compuestas por materiales electrocrómicos en los cuales mediante procesos de oxidación y reducción pueden producir cambios de color [12, 13, 14, 15]. Los ECD pueden ser utilizados en vehículos, espejos retrovisores, ventanas de aviones, acristalamiento arquitectónico, etc. [16], las cuales permiten controlar la transmisión de la luz solar, iluminación e incluso el calor.

El uso o la implementación de ventanas electrocrómicas o mejor conocidas como ventanas inteligentes pueden producir un ahorro de energía superiores al 30 % y reducir las emisiones de CO₂ [16]. Además, se ha generado un gran interés en el

campo de la domótica y la arquitectura ya que tienen la capacidad de modular el rendimiento de la luz y la energía solar, donde las ventanas domóticas podrían presentar un ahorro significativo del 30-40 % en refrigeración [17] y podrían ser utilizadas en la creación de nuevas aplicaciones como en automoción (espejos o retrovisores antideslumbrantes) [18], ventanas inteligentes y pantallas [19].

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nuevos materiales, formados a partir de un polímero conductor P3HT al cual se incorporó partículas metálicas de óxido de cobre, con el fin de mejorar sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas. Los materiales compuestos de P3HT:CuO se obtuvieron por dos distintos métodos: método *in-situ* (con extracción Soxhlet(E.S.) y sin extracción Soxhlet (sin E.S.)) y método de *mezcla* donde se varió la concentración de las nanoestructuras metálicas (3, 5 y 8 p/p de CuO) para su aplicación en dispositivos electrocrómicos.

Para evaluar las propiedades ópticas de los materiales compuestos se fabricaron ECD simples y duales. Los ECD simples presentan una configuración que consistió en VIDRIO/ITO/P3HT o P3HT:CuO/PE/ITO/VIDRIO, y para los ECD duales consistían en una configuración de VIDRIO/ITO/P3HT o P3HT:CuO/PE/PANI/ITO/VIDRIO.

1.2 JUSTIFICACIÓN

A pesar de que existen en el mercado diferentes ventanas inteligentes aún se encuentra la problemática del costo, calidad y rendimiento. Por lo que esta investigación se dirige a la obtención de un nuevo material compuesto a base de P3HT y CuO sintetizado por los métodos de *in-situ* y en *mezcla*, variando la concentración del CuO. Para este caso se utilizó como matriz un material conductor polimérico (Poli(3-hexiltiofeno)) (P3HT) y como refuerzo partículas metálicas (óxido de cobre) (CuO).

Al agregar el CuO sobre la matriz polimérica del P3HT se espera tener un mayor rendimiento energético, alto contraste óptico, buena estabilidad, incremento de la conductividad debido a que un material compuesto contiene una porción significativa de las propiedades de ambas fases, de modo que se tiene una mejor

combinación de propiedades que podrían ser aplicables en dispositivos electrocrómicos.

En este trabajo de investigación se pretende desarrollar nuevos dispositivos capaces de modular continua y reversiblemente su color, desde un estado transparente a un estado coloreado.

1.3 HIPÓTESIS

La incorporación de CuO en P3HT podría mejorar las propiedades fisicoquímicas, eléctricas y ópticas del P3HT, así como su desempeño en dispositivos electrocrómicos.

1.4 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por método *in-situ* y *en mezcla*, así como caracterizar fisicoquímicamente nuevos materiales compuestos a base del polímero conductor P3HT y de CuO. Así mismo, determinar su factibilidad de aplicación en dispositivos electrocrómicos.

1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar por método *in-situ* y *en mezcla* los materiales compuestos de P3HT:CuO.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales compuestos de P3HT:CuO.
- Determinar la factibilidad de aplicación de los materiales compuestos de P3HT:CuO en dispositivos electrocrómicos.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos han sido muy importantes a lo largo de la historia ya que al combinar dos o más materiales diferentes, se podrían obtener nuevas propiedades que no adquiere el material por sí solo.

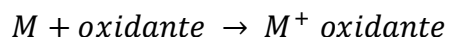
Existen diferentes ventajas de usar los polímeros como portadores de partículas, como son [20]:

- Estabilizar las nanopartículas, limitando su agregación y por lo tanto proteger su función.
- Mejorar la procesabilidad de los compuestos.
- Mejorar las funciones de las nanopartículas gracias a la interacción entre las nanopartículas y el polímero lo cual es de suma importancia en la elaboración de dispositivos electrónicos donde el peso y el tamaño son un factor importante.
- Bajo costo de las moléculas orgánicas

Los nanocompuestos orgánico-inorgánico, representan una de las tendencias más importantes en el área de los materiales nanoestructurados, debido a que son comercialmente más utilizados, por sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas [20]. Los materiales inorgánicos que son adicionados a matrices poliméricas son: partículas esféricas (silicas, metales), fibras (sintéticas o naturales) y partículas laminares (grafito de carbono, silicatos y aluminosilicatos), no llegan a alterar la morfología del compuesto, pero si pueden originar un incremento en el área interfacial del compuesto [21].

Las nanopartículas inorgánicas de diferentes tamaños y formas se pueden combinar con polímeros conductores para formar materiales compuestos que pueden proporcionar un mejoramiento en las propiedades físicas y químicas siendo utilizadas en diferentes aplicaciones [22]. Al respecto, se han realizado numerosas investigaciones de la incorporación de partículas metálicas como por ejemplo de cobre, oro, platino y paladio en una matriz polimérica, obteniendo propiedades muy interesantes [22]. Así mismo, se han utilizado diferentes óxidos metálicos para el desarrollo de materiales compuestos.

Los óxidos metálicos son materiales que se producen al reaccionar un metal con el oxígeno. En realidad, cualquier oxidación química corresponde a la pérdida de cargas negativas (electrones) por una sustancia química (M) al estar frente a un agente oxidante (Ecuación 1) [23].



Ecuación 1

Los semiconductores de óxidos metálicos son de gran importancia, a nivel industrial y tecnológico debido a las innumerables aplicaciones en los que se utilizan; sensores de gases, baterías, medios de almacenamiento magnéticos, celdas solares, aplicaciones de óxido metálico en catálisis, conversión de energía, antenas, rectificadores, aplicaciones optoelectrónicas y electrónica [24], producción de alimentos, farmacéutica, pinturas, colorantes, etc.

Sin embargo, sus elevados costos han frenado sus aplicaciones [25]. Con el objetivo de disminuir sus costos y tener las propiedades deseadas se crearon nuevos materiales compuestos en los cuales se incorporaron partículas de óxidos metálicos como refuerzo en matrices cerámicas, metálicas, y poliméricas.

El óxido de cobre (CuO) se utilizó por primera vez dentro de una matriz polimérica de propileno para la fabricación de aditivos en aplicaciones antimicrobianas [26]. A partir de ese momento se realizaron diversas investigaciones incorporado en diferentes polímeros.

En 2015 Nadaf y Venkatesh sintetizaron nanocompuestos de PANI-CuO (polianilina-óxido de cobre) mediante el método de mezcla, las muestras se prepararon variando la concentración de porcentaje en peso del CuO, los resultados demostraron que al aumentar la concentración de las nanohojuelas de CuO aumentaba el grado de cristalinidad de los materiales compuestos. Además, se observó una distribución homogénea de las nanohojuelas en la matriz del polímero [27]. En 2020, se llevó a cabo la polimerización por condensación sin reticulador de un hidrogel a base de ácido glutárico, etilenglicol y ácido acrílico (GEA), al cual se le incorporaron nanohojuelas de CuO sintetizadas mediante una ruta verde mediante hojas de *Sterculia foetida* (GEA-CuO). Los resultados revelaron que el

compuesto presenta una mayor estabilidad térmica. Además, este material compuesto presenta una buena actividad antibacteriana contra organismos como *S. Aureus* y *E. Coli* [28].

Recientemente se realizó un estudio acerca del CuO incorporado a una matriz de mezcla de PVP/quitosano mediante el método de depósito simple, ya que el CuO es utilizado como un agente antimicrobiano debido a que tiene sitios activos y una gran área superficial [29]. La película compuesta de PVP/quitosano-CuO podría ser utilizada en aplicaciones biomédicas y de envasado de alimentos multifuncionales [29].

De acuerdo a la literatura se han realizado diversas investigaciones acerca del óxido de cobre dispersado en matrices de diferentes polímeros; sin embargo, la mayoría de estas investigaciones están enfocadas en el tratamiento de aguas residuales [30], aplicaciones antibacterianas [31], celdas solares [32], sensores [33, 34], etc. Así mismo, en dichas publicaciones no se ha considerado materiales compuestos a base de poli(3-alquiltiofenos) con CuO. Por ello, este trabajo es novedoso y está enfocado en la síntesis y caracterización fisicoquímica de materiales compuestos P3HT:CuO para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos.

2.1.1 ESTRUCTURA DE NANOCOMPUESTOS

Los materiales compuestos de cargas inorgánicas y matriz polimérica pueden tener tres tipos de estructuras [35].

- a) **Microcompuesto:** Cuando el polímero no es capaz de intercalarse en las partículas, se forma un compuesto con fases separadas.
- b) **Nanocompuesto intercalado:** Las cadenas poliméricas se intercalan entre las partículas, dando como resultado una morfología ordenada, en la que se alternan cadenas poliméricas y partículas.
- c) **Nanocompuesto exfoliado:** En donde las partículas se encuentran dispersas de manera uniforme dentro de la matriz poliméricas, este tipo de estructura lo presentan los nanocompuestos formados con grafeno y arcillas.

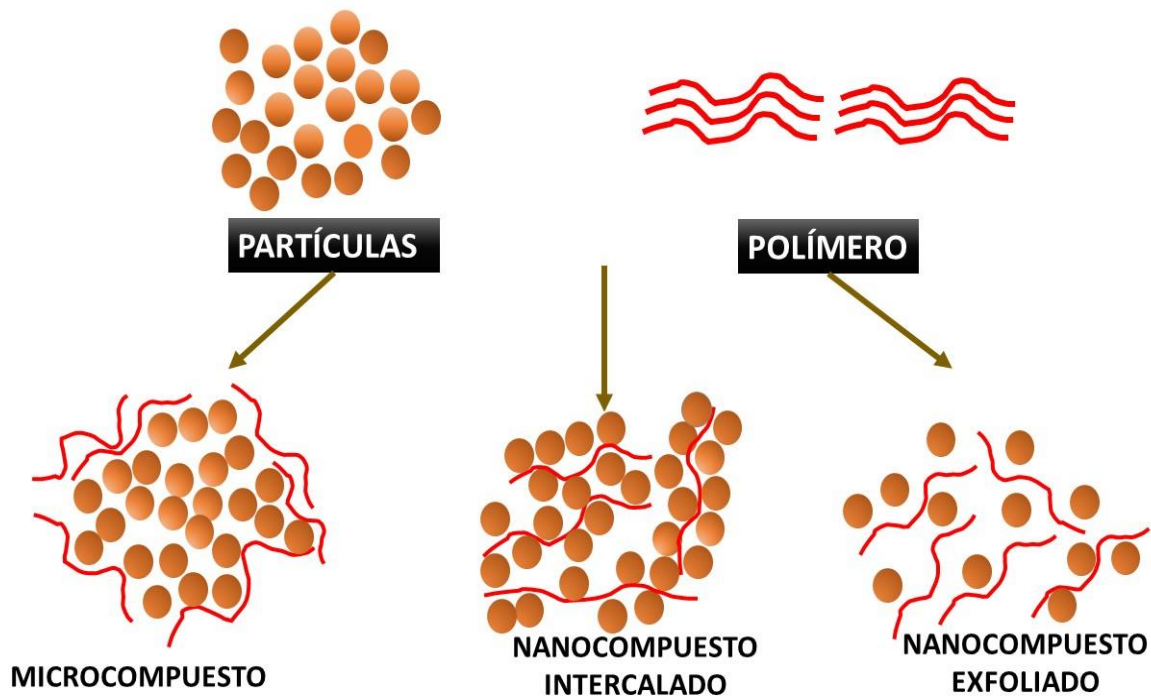


Figura 1. Diferentes tipos de estructura de compuestos. Creado a partir de [21].

2.1.2 SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS

Se han desarrollado numerosos métodos para obtener los composites o materiales compuestos, los más importantes son mediante el método *ex-situ*, método *in-situ*, mezclado en fundido, y mezclado en solución. A continuación, se describe cada uno de estos métodos.

2.1.3 MÉTODO *EX-SITU*

El método *ex-situ* se lleva a cabo mediante la polimerización del monómero y de las nanopartículas metálicas por separado, para posteriormente ser mezcladas mecánicamente y obtener una mezcla homogénea del nanocompuesto, las interacciones que se pueden formar en el método *ex-situ* (polímero/nanopartículas) son interacciones de Van der Waals, Lewis o interacciones ácido base [21].

2.1.4 MÉTODO *IN-SITU*

La polimerización *in-situ* es el método más utilizado para la preparación de nanocompuestos, en esta técnica las partículas son dispersadas en el monómero o en una solución monomérica, hasta que la formación del polímero sucede en la presencia de las partículas, la polimerización ocurre mediante un incremento o decremento de temperatura del medio o bien por un agente de curado [36]. Cuando se inicia la polimerización, el monómero intercalado puede reaccionar disminuyendo su polaridad y desplazando el equilibrio termodinámico. Una característica importante es que en el proceso los monómeros pueden actuar como solvente para poder mantener la dispersión de las partículas permitiendo una mejor interacción entre estas y la matriz del polímero [21]. Este proceso permite lograr una dispersión homogénea de nanorellenos en la red polimérica y evita la aglomeración de las nanopartículas [36].

2.1.5 MEZCLADO EN FUNDIDO

Este método consiste en fundir el polímero y mezclarlo con la carga inorgánica, siempre y cuando la superficie de las partículas sea compatible con el polímero a utilizar, debido a que el polímero puede avanzar lentamente dentro del espacio libre entre las partículas. Una característica particular de esta técnica es que presenta una estructura exfoliada e intercalada, teniendo como ventaja, el que no requiere disolventes y los materiales se pueden procesar mediante algunas técnicas como son la inyección y extrusión [21]. Con esta técnica es posible producir objetos de gran tamaño, económicos y energéticamente eficientes [37].

2.1.6 MEZCLADO EN SOLUCIÓN

En esta técnica el polímero se introduce en un disolvente y un catalizador adecuado, mientras que las partículas son suspendidas en el mismo disolvente mediante agitación mecánica o ultrasonido. Posteriormente, ambas soluciones son mezcladas y el disolvente es eliminado por evaporación o centrifugación [21].

Mediante esta técnica se fabrican polímeros, como el poliestireno, polietileno y polimetacrilato de metilo [38]. Sin embargo, esta técnica no es muy utilizada a nivel industrial ya que se requiere grandes cantidades de disolvente [21].

El método de *mezcla* y el método de síntesis *in-situ* son los más utilizados ya que son fáciles de realizar [39, 40].

2.2 NANOMATERIALES Y NANOPARTÍCULAS DE CuO

Los nanomateriales se refieren a los materiales que tienen una o más dimensiones externas, o una estructura interna a nanoescala [41] y son caracterizados por tener un tamaño de orden de nanómetros es decir 1×10^{-9} m [42]. La química de los nanomateriales sea por su forma o tamaño permiten que las propiedades físicas, químicas, biológicas u ópticas entre otras sean diferentes a las propiedades de los materiales con un mayor tamaño.

Existen diferentes tipos de nanomateriales como los cerámicos, poliméricos y metálicos que pueden ser aplicados en diferentes áreas como la microelectrónica, agricultura, medicina, industria textil, farmacéutica, energías alternas, etc.

Entre los nanomateriales metálicos se encuentran las nanopartículas, las cuales tienen un diámetro menor a 100 nm [42].

Las nanopartículas de cobre son de gran interés ya que sus propiedades son considerablemente distintas a escala nanométrica con respecto a escala macroscópica. Este fenómeno es debido a que su pequeño tamaño les permite confinar sus electrones y producir efectos cuánticos [43]. Dependiendo de la naturaleza del material estructurado es posible controlar las propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas y térmicas, todas estas características dependen no solo del tamaño y distribución de tamaños, sino también de la composición, distribución espacial de la composición, la forma y la morfología superficial de las nanopartículas [43].

2.2.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS METALES

La conductividad del CuO y de los metales se da principalmente porque tienen una estructura atómica con muchos electrones que permiten el desplazamiento libre y fluido de los electrones [44]. Además, la conductividad eléctrica también puede depender de su composición química, la temperatura, etc. [45]. Dentro de los materiales metálicos más conductores se encuentran el oro, plata, cobre, aluminio, y hierro.

La conductividad eléctrica es la inversa de la resistividad y se expresa con la siguiente ecuación [44]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para explicar a mayor profundidad la conductividad eléctrica de los materiales se propuso en la década de 1930 la siguiente teoría de bandas de sólidos.

2.2.2 TEORÍA DE BANDAS

Existe una clasificación de los materiales de acuerdo con su capacidad de conducir la electricidad, los cuales se presentan a continuación: .

Conductores: Tienen una conductividad que oscila entre 10^5 y 10^9 $(\Omega \cdot m)^{-1}$, todos los metales son buenos conductores de electricidad [44].

Semiconductores: La conductividad de los materiales semiconductores no es tan alta como en los metales [44]; sin embargo, tienen características eléctricas que los hacen especialmente útiles y novedosos como es el caso de los polímeros conductores.

Aislantes: Son materiales con bajas conductividades eléctricas inferiores a 10^{-6} $(\Omega \cdot m)$ [44].

La conductividad eléctrica dependerá del número de electrones que participan en el proceso de la conducción. Sin embargo, no todos los electrones de cada átomo son excitados por la presencia de un campo eléctrico [44]. El número de átomos que pueden participar están relacionados por la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos [44]. Para cada átomo individual existen niveles de energía que pueden ser ocupados por electrones que se disponen en niveles y subniveles. Los niveles designados por números enteros (1, 2, 3, etc.) y los subniveles por letras (*s*, *p*, *d*, y *f*). Para cada subnivel existen respectivamente uno, tres, cinco y siete estados. Los electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados de menor energía con dos electrones de espín opuesto por cada estado (Principio de exclusión de Pauli) (Figura 2).

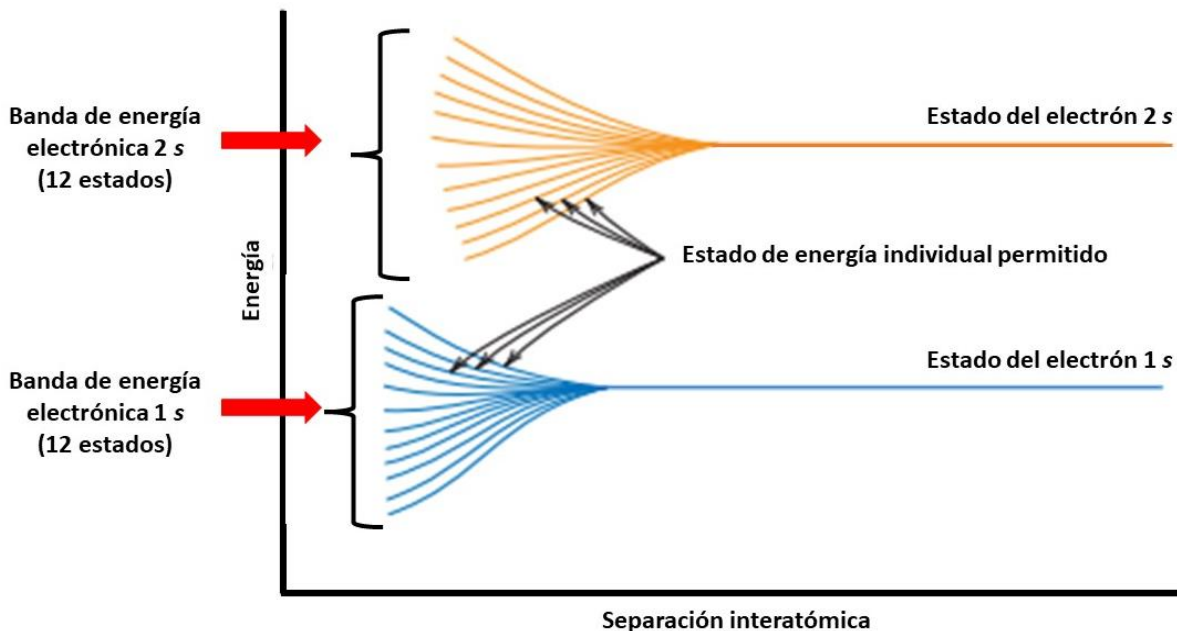


Figura 2. Representación de los electrones en función de la separación interatómica para 12 átomos ($N=12$). Cuando se aproximan las distancias muy pequeñas cada uno de los niveles de energía 1s y 2s de los átomos se dividen y forman una banda de energía electrónica que consiste en 12 estados. Modificado de [46]

Para entender mejor imaginemos que un sólido está formado por un gran número de átomos N , los cuales después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la disposición atómica, donde se encuentran separaciones relativamente más grandes, los átomos independientes de los otros crearán niveles de energía

atómicos. Sin embargo, si los átomos se aproximan unos con los otros, los electrones son excitados, esta influencia hace que los niveles de energía de los átomos se dividan o se desdoble en una serie de estados electrónicos que son conocidos como banda de energía. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y empieza con niveles electrónicos más externos ya que son los primeros en ser excitados [44]. Cuando se crean los intervalos prohibidos entre las bandas de energía, los intervalos entre estos estados no pueden ser ocupados por electrones [46]. El número de estados dentro de cada banda será igual al número total de estados que corresponden a los N átomos [44, 46]. Por lo tanto, las propiedades eléctricas de los materiales dependen de la estructura electrónica de bandas, o sea de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera en cómo son llenadas por los electrones. Con respecto a esto a la banda que contiene los electrones con mayor energía se le conoce como banda de valencia, la banda de energía siguiente es la banda de conducción la cual a menudo está vacía de electrones [44, 46].

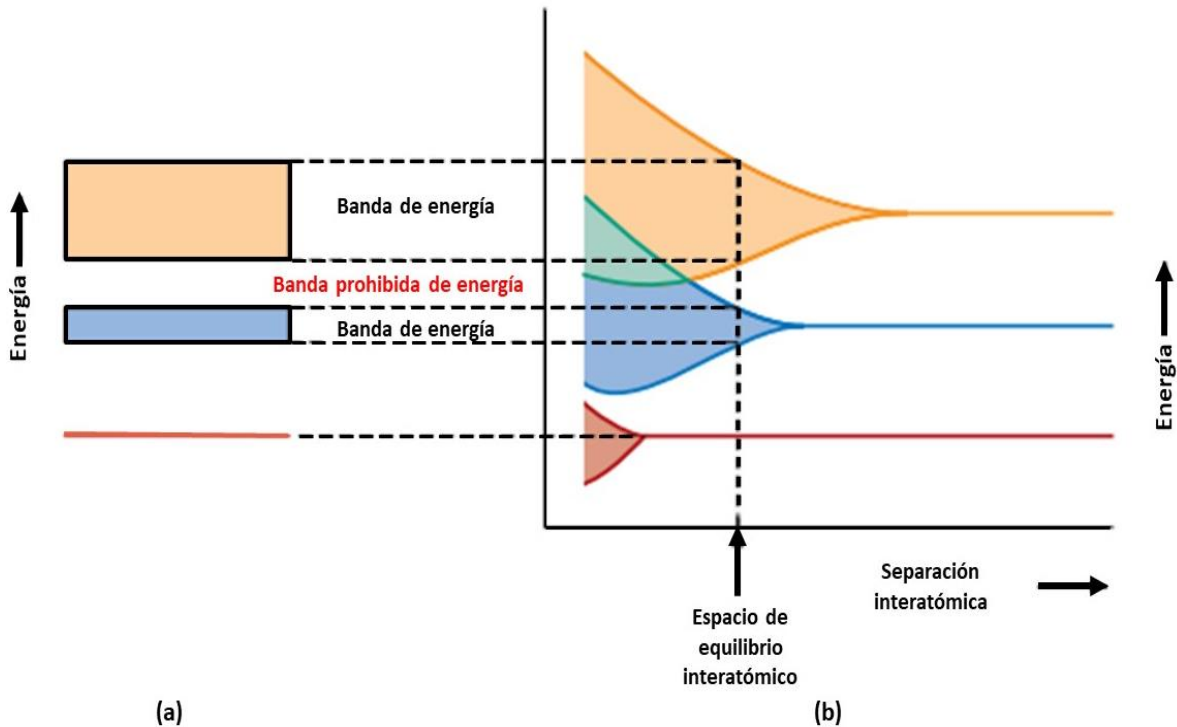


Figura 3. a) Representación de las bandas de energía. b) Energía de los electrones frente a la separación interatómica para la estructura de bandas de energía en equilibrio de la primera imagen. Modificado de [44, 46].

2.2.3. TIPOS DE SEMICONDUCTORES

Los materiales semiconductores son materiales que presentan una conductividad entre los 10^{-3} y 10^3 Siemens/metro, dicho valor puede presentar una variación mediante la temperatura [47].

En los semiconductores los portadores de carga surgen únicamente debido a una energía externa (radiación, temperatura). Esto hace que ciertos números de electrones de la banda de valencia crucen la brecha de energía y salten a la banda de conducción, dejando la misma cantidad de estados de energía desocupados (huecos) [47, 48].

Los semiconductores están clasificados en dos tipos:

Semiconductores intrínsecos: Es aquel material que está formado de un material semiconductor puro; es decir el número de huecos es igual al número de electrones en la banda de conducción [49], la brecha de energía prohibida es muy pequeña (menor a 2 eV) [44]. El germanio (Ge) y el silicio (Si) son los materiales más comunes que presentan intervalos de energía aproximadamente de 1.0 y 0.7 eV [44]. En la figura 4 (a), se presenta una representación esquemática del Ge y Si, donde cada átomo tiene 4 electrones para compartir en la unión. Así, cada átomo tiene 8 electrones en su capa más externa [49]. Este tipo de unión donde comparten (intercambian) electrones entre los átomos, se llaman enlaces covalentes (misma unión que tiene el carbono en la estructura diamante) que forman uniones muy rígidas [50]. Otra forma de entender la interacción de los átomos en un material intrínseco es mediante el diagrama de energía (Figura 4 b). La banda de conducción está vacía y la banda de valencia está completamente llena, por lo tanto, no hay portadores de cargas móviles a 0 °K [46]. Pero a medida que incrementa la temperatura, los electrones de la banda de valencia se excitan y pasan a la banda de conducción creando una vacante (hueco) y un electrón de la banda de conducción genera un par electrón-hueco; esta generación es debido a la excitación térmica de los electrones y da como resultado el incremento en la conductividad [50].

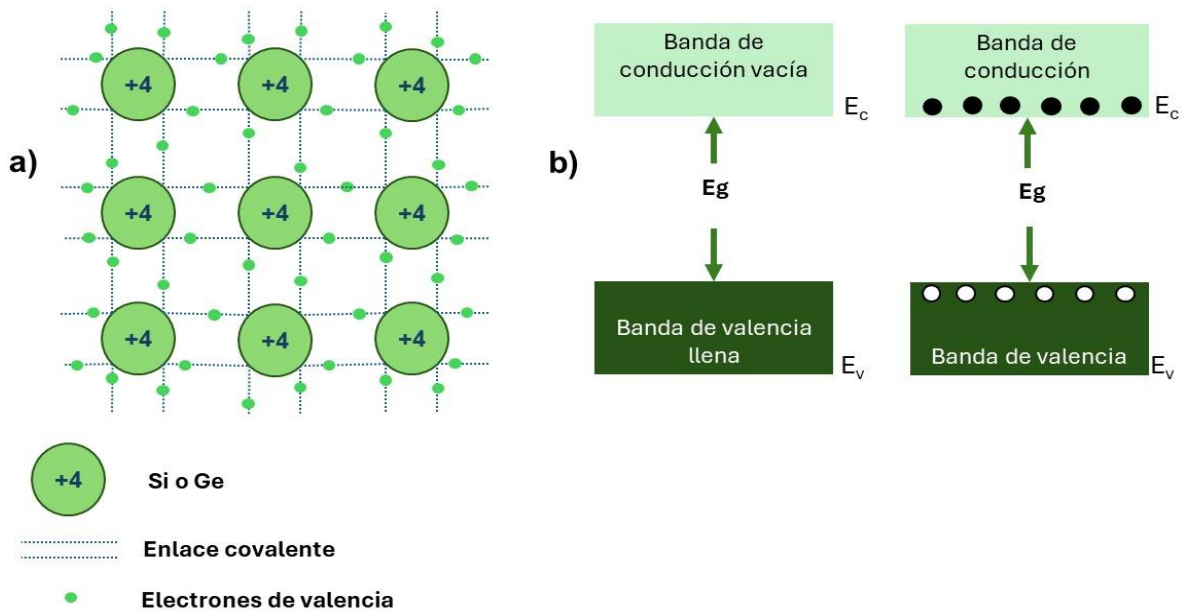


Figura 4. Semiconductor intrínseco. a) Representación esquemática de la unión de los átomos de Si o Ge y b) Bandas de energía. Diseñado de [50]

Semiconductores extrínsecos: Son el resultado de introducir átomos de otros elementos a modo que el semiconductor original pierda su pureza y aumente la conductividad [49]. Este método es conocido como “dopaje”. Según sea el tipo de impureza que se agregue en el semiconductor será tipo de dopaje (tipo *p* o *n*).

Tipo *n*: Es el resultado de sustituir uno de los átomos por otro que posee 5 electrones de valencia. Dicho átomo estará dentro de la red cristalina, donde cuatro de sus 5 electrones de valencia completaran la estructura quedando el quinto electrón débilmente ligado al átomo. A temperatura ambiente o incluso inferior, este electrón se liberar con facilidad y podrá moverse por toda la red cristalina. Cuando se liberar este electrón, no queda en la estructura ninguna vacante en la que pueda caer otro electrón ligado. Estos elementos tienen la propiedad de ceder electrones libres sin crear huecos aumentando la conductividad, por lo tal se les conoce como donante o impurezas donadoras [36]. Los elementos pentavalentes más utilizados como dopantes con cinco electrones de valencia son el fósforo (P), el arsénico (As) y el antimonio (Sb) [44] (Figura 5 a).

Tipo *p*: Se lleva a cabo mediante dopantes con elementos que sean trivalentes (contengan 3 electrones de valencia). Siendo el boro (B), indio (In) y galio (Ga) los más utilizados [44]. Al aportar únicamente tres electrones, no se pueden formar los cuatro enlaces covalentes que presenta el semiconductor intrínseco; por lo tal la red cristalina que conforma estos átomos presenta una serie de huecos que permite más fácil el movimiento de los electrones y en consecuencia aumenta la conductividad [49] (Figura 5 b).

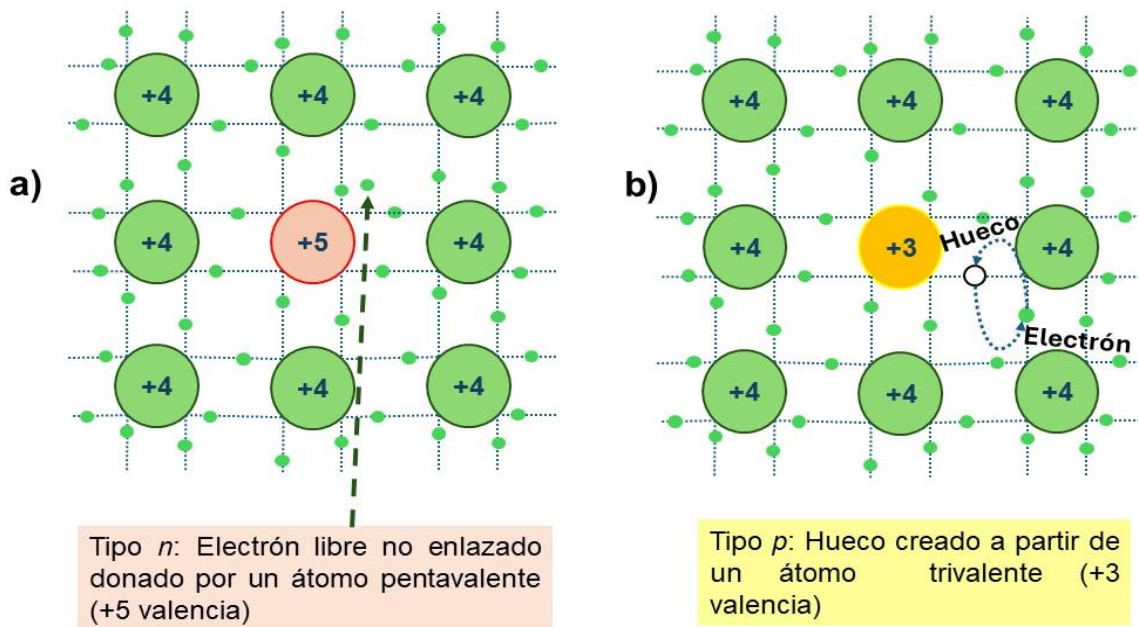


Figura 5. Semiconductor extrínseco a) Tipo *n* y b) Tipo *p*. Diseñado a partir de [50]

2.2.4 ÓXIDO DE COBRE (CuO)

El óxido de cobre son semiconductores intrínsecos de *tipo-p* [47, 48, 49] presenta una energía de banda directa (2 eV - 4 eV) y una banda de energía indirecta (1 eV - 1.4 eV) [54]; por lo cual presenta propiedades muy interesantes y es un excelente candidato para diferentes aplicaciones [27]. Las nanopartículas de cobre son utilizadas en sensores de gas, catalizadores, superconductores, pigmentos cerámicos [55], catálisis, electrónica y biomédicas debido a su alta conductividad eléctrica, bajo costo y excelentes propiedades de procesamiento [56].

El óxido de cobre ha sido sintetizado mediante diferentes métodos como oxidación térmica y química del cobre, electrodeposición, pulverización catódica reactiva, depósito por baño químico [57], esta última técnica ha sido de gran interés debido a que ofrece una forma económica y simplicidad de preparación.

Las nanopartículas de óxido de cobre han tenido un gran interés por su bajo costo, no son tóxicas y por su alta capacidad de absorción óptica [53].

2.2.5 SÍNTESIS DEL CuO: DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO

La técnica de depósito por baño químico (Figura 6), parte de una solución acuosa de sales de los elementos de compuestos que se desea obtener. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es calentada constantemente por un determinado tiempo. Estos parámetros de depósito junto con las concentraciones de los elementos de la solución proporcionan las propiedades de la película. En la superficie del sustrato ocurre una reacción química que provoca la formación de la película [58].

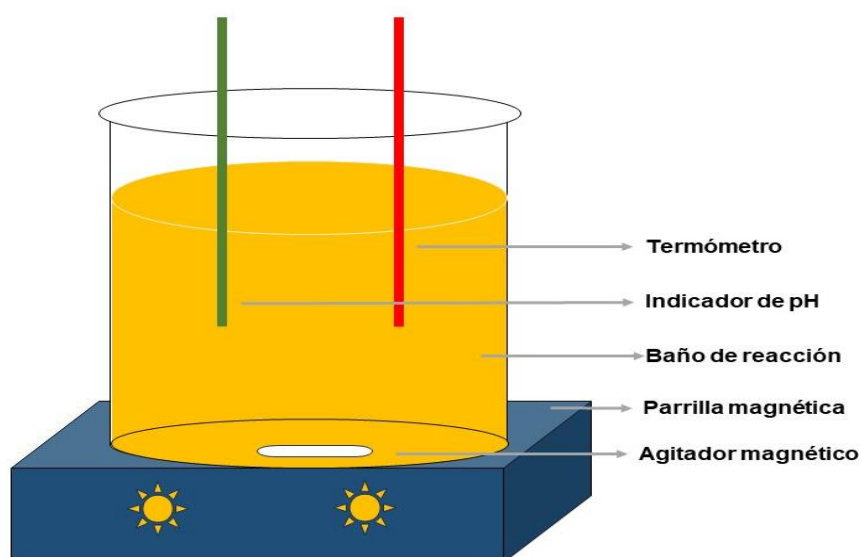


Figura 6. Representación esquemática del método depósito por baño químico. Creado a partir de [58].

Cabe mencionar, que uno de los aspectos más importantes en el depósito químico es controlar las reacciones de precipitación de forma que ocurran lo suficientemente lento para permitir que el semiconductor se forme gradualmente sobre el sustrato y se adhiera formándose una película [59].

2.3 POLÍMEROS CONDUCTORES

En el año de 1963 Bolto y colaboradores descubrieron los primeros compuestos orgánicos conductores, su investigación consistía de la síntesis de polipirrol preparado por pirólisis de tetrayodopirrol en atmósfera inerte en presencia de yodo a diferentes temperaturas, donde se percataron que estos polímeros presentaban una alta transferencia de carga, lo que indicaba que eran altamente conductores de electricidad y además presentaban una alta resistencia eléctrica [60]. En 1977 MacDiarmid, Heeger y Shikarawa realizaron el dopaje en fase gaseosa de películas de poliacetileno con vapores de cloro, bromo y yodo y estudiaron sus propiedades electrónicas, observaron que la conductividad del polímero aumentaba alrededor de (10^5 S/cm), alcanzando valores de conductividad similares a los del cobre . Este descubrimiento les fue galardonado con el premio Nobel en Química en el año 2000, contribuyendo al estado de arte de los polímeros conductores. En la Figura 7, se muestran los principales polímeros conductores.

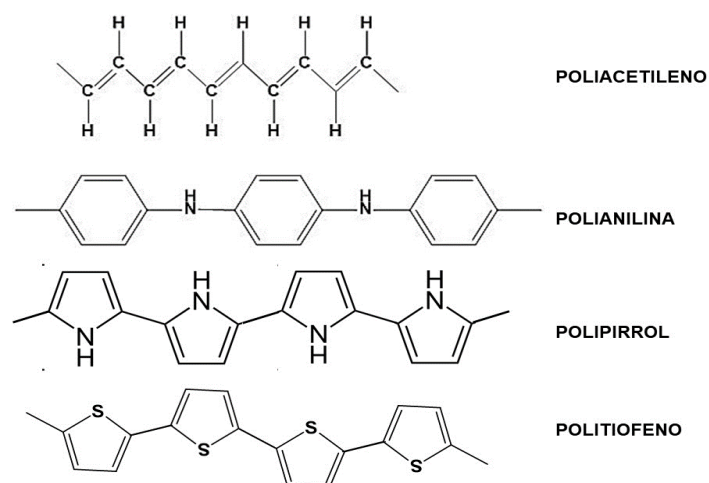


Figura 7. Principales polímeros conductores. Imagen creada de Chiang et al., 1977 [61].

Los polímeros conjugados están constituidos por un sistema π conjugado extendido a lo largo de la cadena polimérica, esta conjugación con la alternancia de enlaces simples y dobles, cada enlace σ forma un enlace químico fuerte; además contiene un enlace π menos fuerte, formado por la superposición de los orbitales “ p ” ocupados por un electrón desapareado de los átomos de la cadena polimérica [62], lo que provoca una deslocalización de electrones a lo largo de la cadena del polímero [59, 60]. Además de los agentes dopantes también pueden ser dopados de forma reversible mediante agentes tipo “ p ” o tipo “ n ” o como comúnmente se le conoce mediante reacciones de oxidación y reducción. Este dopaje tiene importantes cambios en sus propiedades electrónicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y estructurales de los polímeros [58, 61].

2.3.1 TEORÍA DE BANDAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES

Los polímeros conductores también son considerados materiales semiconductores por su alta conductividad.

La conductividad de los polímeros conductores está dada por la distribución alterna de los enlaces dobles y simples que permiten la dislocación de los electrones de valencia a lo largo de la cadena polimérica. Sin embargo, esta conductividad no es suficiente para que el material sea un buen conductor [66]. La conductividad eléctrica de los polímeros conductores se puede mejorar utilizando agentes dopantes oxidativo o reductivo [58, 61].

La teoría de bandas explica la conducción y electrocromismo en los polímeros conductores. Donde la oxidación o reducción de las moléculas poliméricas causan la aparición de estados electrónicos situados en el band gap [67].

La oxidación es causada por la eliminación de un electrón que se deslocaliza de la cadena polimérica haciendo que el orbital de la banda de valencia HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés) aumente de energía, a su vez que el orbital de la banda de conducción de menor energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés) se estabilice [66]. Esto crea dos estados situados en el band gap conocido como polarón (anión o catión) [66,

68] (Figura 8 b). Si se produce la pérdida de otro electrón de la cadena del polímero, se creará un bipolarón (bianión o bicación) (Figura 8 c), el bipolarón formado implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap [66] . Al aumentar el nivel de dopado, se formarán solapamientos en los estados bipolarónicos que darán lugar a bandas bipolarónicas en el band gap (Figura 8 d) [66, 68]. El proceso de dopaje da como resultado la creación de bipolarones que pueden moverse a lo largo de la cadena polimérica mediante un campo eléctrico, lo que conlleva a la aparición de orbitales enlazantes (estados donadores y aceptores) entre la banda de valencia y la banda de conducción [68], provocando una reducción en el band gap lo que conlleva a que la conductividad del polímero aumente considerablemente [69].

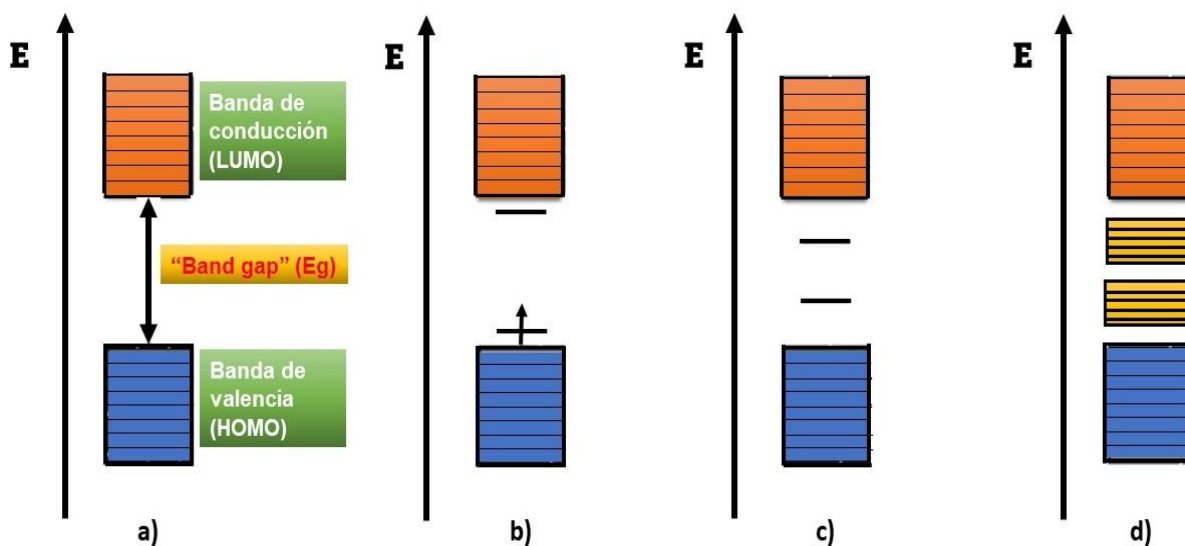


Figura 8. Formación de nuevos estados de oxidación polarón y bipolarón en una cadena de politiofeno. Realizado a partir [70].

Existen dos formas de dopaje en los polímeros conductores *tipo p* y *tipo n* [71]:

- a) El dopado *tipo p*: Implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap. Al aumentar el nivel de dopado se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el band gap [71].

- b) El dopado *tipo n*: El dopante introduce un electrón en la banda de conducción. Se produce una reducción del polímero y deja la molécula cargada negativamente, neutralizándose con el catión del dopante [71].

En ambos casos se aumenta la conductividad de los polímeros por la creación de cargas móviles. El dopado puede realizarse de diferentes procedimientos ya sea químico, electroquímico, fotoquímico o por radiación ionizante. En cualquier caso, se ha demostrado experimentalmente que el proceso de dopado ya sea (*tipo p o n*), modifica la estructura electrónica del polímero [71], siendo así que la conductividad final está en función de las condiciones de síntesis tales como: temperatura, concentración de dopado [72], homogeneidad del dopado, movilidad del portador, así como la cristalinidad y la morfología de los polímeros [65].

2.3.2 POLITIOFENOS

Existen polímeros conductores que han sido muy estudiados debido a sus diferentes propiedades que presentan ya que son excelentes conductores de electrones, entre los más estudiados se encuentran la polianilina, politiofenos (PT) y sus derivados, y polipirrol [64, 69]. El PT tiene una alta conductividad eléctrica (10^5 S/cm), es fácil de sintetizar y un costo relativamente bajo, tiene buena estabilidad ambiental a temperatura ambiente, resistencia mecánica aceptable para ciertas aplicaciones, y buenas propiedades magnéticas y ópticas [68, 70]. El PT es el resultado de la polimerización del tiofeno, el cual fue descubierto por Víctor Meyer en 1882 [75]. Este polímero conductor pertenece a una clase de compuestos heterocíclicos que tiene un anillo de cinco miembros formados por un azufre como heteroátomo y su fórmula química es C_4H_4S [75].

El politiofeno se puede sintetizar principalmente por dos tipos de métodos: uno es electroquímicamente en donde se aplica un potencial a través de una solución del monómero que se va a polimerizar [72, 73] y el otro es el uso químico de oxidantes [74, 75]. Sin embargo las películas que son preparadas electroquímicamente se ven afectadas por varios factores como el material del electrodo, la densidad de

corriente, la temperatura, el disolvente, el electrolito, la presencia de agua, las concentraciones del monómero, y el potencial aplicado [80].

Desde el descubrimiento del tiofeno se han reportado diversas investigaciones de la síntesis en donde es polimerizado por medios ácidos, más sin embargo en la mayoría de los casos solo obtuvieron productos altamente insolubles o amorfos [81]. Posteriormente Elsenbaumer y colaboradores realizaron la introducción de cadenas colgantes flexibles en la columna vertebral alquilo (metilo, etilo, butilo y octilo) y observaron que mejora la solubilidad de los polímeros en disolventes orgánicos comunes como el (tetrahidrofurano (THF), tolueno, cloruro de metilo etc.). Además estos polímeros son ambientalmente más estables [82]. La polimerización por el método oxidativo tiene una gran ventaja, especialmente en la preparación a gran escala del politiofeno y obtenerlo a baja temperatura o temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte [74, 76].

El PT y sus derivados pertenecen a una clase importante de los polímeros conjugados que forman algunos de los materiales más estables al medio ambiente y pueden ser aplicados como conductores eléctricos, dispositivos ópticos no lineales, OLED, transistores, fotorresistencias, sensores, baterías, celdas solares, electrodos, dispositivos de memoria, nanointerruptores, materiales de formación de imágenes y ventanas inteligentes o electrocrómicas [83].

2.3.3 SÍNTESIS QUÍMICA DE POLITIOFENOS

Las primeras síntesis acerca de los politiofenos fueron realizadas por Yamamoto y Lin en 1980 [80, 81]. El equipo de Yamamoto utilizó el 2,5-dibromotiofeno con Mg en tetrahidrofurano (THF), en presencia de dicloruro de níquel (bipiridina), en donde el Mg reacciona con cualquiera de los bromuros para formar 2-bromo-5-magnesiobromotiofeno o 2-magnesiobromo-5-bromotiofeno, que se auto acopla con el catalizador Nill para formar un dímero de tiofeno que lleva un MgBr en un extremo y un Br en el otro, esta reacción de condensación se propaga y se crean los politiofenos de bajo peso molecular que son insolubles en THF, para este caso la precipitación del polímero bajo las condiciones realizadas limita la formación de pesos moleculares más altos, por lo que mediante este método se produce un 78

% de polímero insoluble que no se funde [83]. El equipo de trabajo de Lin y Dudek encontraron resultados similares en donde ellos realizaron la polimerización de 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg en THF usando paladio(acac)₂ (acac=acetilacetionato) o Ni(acac)₂ o Co(acac)₂ o Fe(acac)₃ que producen politiofenos de bajo peso molecular que contienen 3 % de impurezas de acuerdo con su análisis elemental [83]. Más adelante otros grupos de trabajo también realizaron la polimerización del 2,5-dibromotiofeno pero variando las cantidades de Mg [86], disolvente [83, 84], tipo de metal (Mg, Zn, etc) [83, 85], concentración de monómero [86], temperatura [88], tiempo de reacción [90], y tipo de catalizador utilizado [90], estos nuevos experimentos dieron lugar a nuevos métodos químicos para la síntesis de los politiofenos y que posteriormente fueron utilizados para la síntesis de los poli(3-alkiltiofenos).

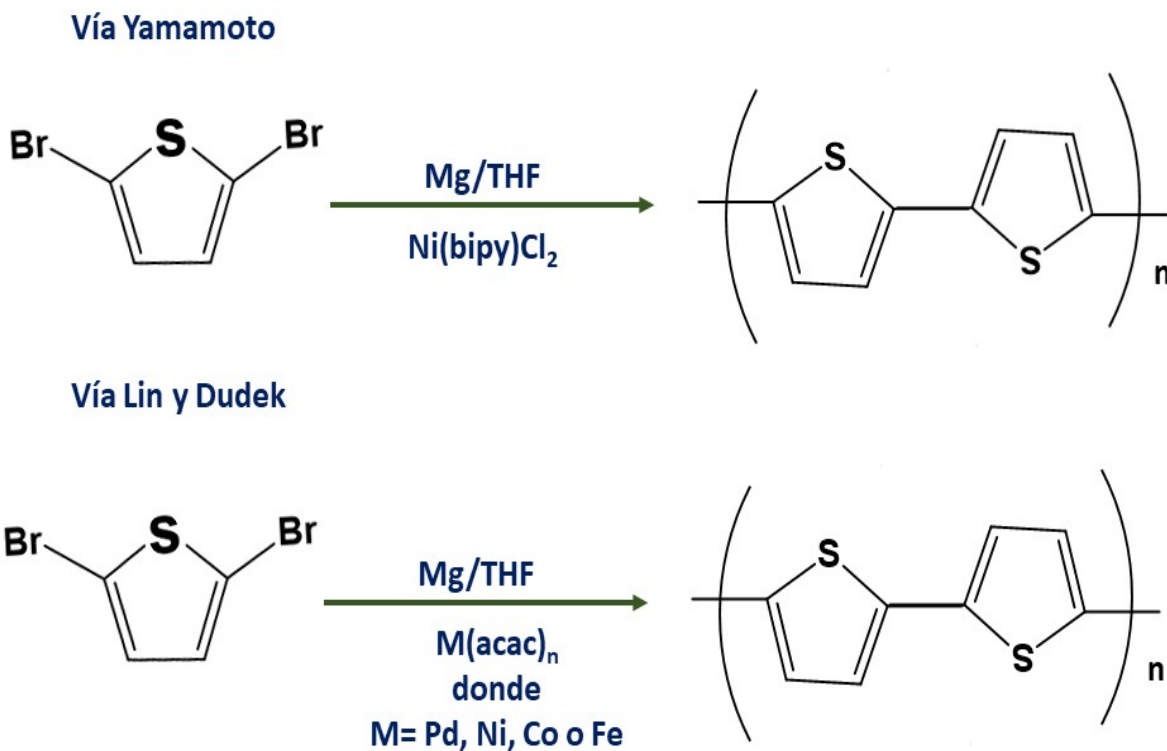


Figura 9. Primeras síntesis químicas para la formación de politiofenos. Tomado de McCullough, 1998 [91].

2.3.4 SÍNTESIS DE POLIALQUILTIOFENOS

En el descubrimiento de los primeros politiofenos, estos no eran solubles ni procesables, por ello se realizaron diferentes investigaciones en la búsqueda de un politiofeno que cumpliera con estas condiciones; es decir un politiofeno conductor soluble y procesable. A raíz de estas investigaciones surgen los alquiltiofenos.

En 1985 se llevó a cabo la primera síntesis química de poli(3-alquiltiofenos) (PAT) solubles y ambientalmente estables, la cual fue reportada por Eisenbaumer [92]. Más adelante, otros grupos de trabajo informaron sobre la preparación para los alquiltiofenos por síntesis química como electroquímica.

Los primeros poli(3-alquiltiofenos) se prepararon mediante el acoplamiento de Kumada, donde se produce la reacción de acoplamiento cruzado el cual es útil para generar enlaces carbono-carbono mediante la reacción de un reactivo de Grignard, este procedimiento utiliza catalizadores de metales de transición como el níquel o paladio para acoplar una combinación de dos grupos alquilo, arilo o vinilo [82]. En el mismo año otros investigadores dieron a conocer un método muy sencillo para preparar los PAT [93]. El monómero 3-alquiltiofeno se disuelve en cloroformo y se oxida mediante FeCl_3 , los materiales preparados mediante FeCl_3 producen PAT con un peso molecular entre $M_n = 30,000 - 300,000$, con polidispersidades que se encuentran entre 1.3 y 5 [94]. Más adelante en 1989 Leclerc y colaboradores publicaron un artículo sobre la síntesis de los PAT sintetizados químicamente y electroquímicamente con FeCl_3 , donde los polímeros sintetizados químicamente fueron más cristalinos y regulares que los polímeros preparados electroquímicamente [94].

Los poli(3-alquiltiofenos) con grupos alquilo más largos que el butilo, puede procesarse más fácilmente además son solubles en diferentes solventes orgánicos como el cloroformo, THF, xileno, tolueno, cloruro de metileno y presentan conductividades eléctricas más altas [82]. Sin embargo, cabe mencionar que los métodos antes mencionados únicamente producen PAT irregulares; es decir que el

autoacoplamiento del 3-alquilitiofeno se produce sin control regioquímico lo que produce PAT defectuosos [91].

2.3.5 REGIOREGULARIDAD (RR)

Existen diferentes parámetros importantes para lograr obtener un alto rendimiento y mejorar las propiedades electrónicas, morfológicas y ópticas en los polímeros conductores; una de ellas es la regioregularidad.

La regioregularidad es la geometría de cada unidad monomérica a lo largo de la cadena polimérica (la orientación de los anillos de tiofeno) en un mismo plano permitiendo un aumento en la conjugación y deslocalización en los enlaces π , este efecto se incrementa al usar el azufre como heteroátomo permitiendo una fácil ionización y formación del excitón y por consecuencia un transporte de carga más eficiente [91, 92].

El número de regioisómeros idénticos en los polímeros determina la RR, una RR del 100 % indica polímeros regioregulares perfectamente, es decir que se componen únicamente de un regioisómero, por lo tanto la presencia de otros regioisómeros reduce la RR de los polímeros conductores [95]. Dado que el 3-alquilitiofeno no es una molécula simétrica existen tres diferentes categorías para clasificar la RR cuando dos anillos de tiofeno se acoplan entre las posiciones 2 y 5 [82]. En la Figura 6, se observa el acoplamiento de los diferentes regioisómeros que presenta el tiofeno, el primero de ellos es 2,5 o acoplamiento de cabeza-cola (HT), el segundo es 5,5 o acoplamiento cola-cola y el tercero es 2,2 o acoplamiento de cabeza-cabeza (HH) según McCullomb [91].

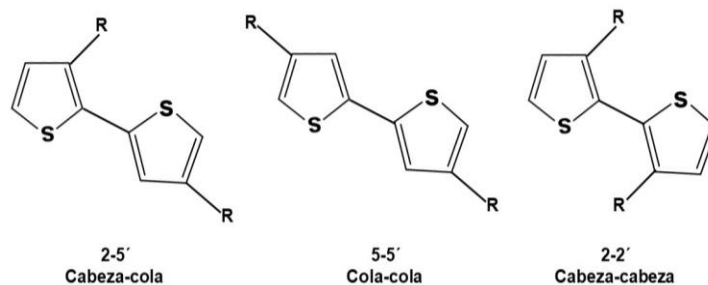


Figura 10. Diferentes regioisómeros del tiofeno. Imagen creada a partir Kim et al., 2022 [95].

Por otro lado, se han sintetizados P3AT que contienen únicamente acoplamiento HT. La RR proporciona estructuras poliméricas planas que pueden autoensamblarse en 3 dimensiones, normalmente los PAT se producen mediante los métodos de McCullough, el cual consta de un producto de bromación del 2-bromo-3-alquiltiofeno seguido de una transmetalación por el acoplamiento cruzado de Kumada en presencia de un catalizador como el níquel [97]. Este método produce alrededor del 100 % de acoplamiento HT-HT según estudios de RMN [97]. Mientras tanto el método de Rieke consiste en reaccionar el 2,5-dibromo-3-alquiltiofeno utilizando como catalizador el zinc que es altamente reactivo donde se forma una mezcla de isómeros organometálicos [98]. El método de Grignard se produce mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Kumada utilizando catalizadores de metales de transición como el níquel y el paladio [93], [99].

La mayor resistencia a la tracción y la capacidad de estiramiento de los P3HT de baja RR se atribuyen a sus grandes dominios amorfos, lo que permite relajaciones de tensión eficientes mediante la alineación de las cadenas en las direcciones de deformación. Por el contrario, las regiones cristalinas excesivas en dominios de alta RR pueden actuar como un punto de fisura inicial, lo que lleva a bajas disipaciones de energía bajo tensiones, lo que resulta en una falla mecánica incluso bajo tensiones bajas [95].

2.3.6 POLI(3-HEXILTIOFENO) (P3HT)

El P3HT se ha utilizado como material donador de electrones *tipo p* [100], el cual representa una banda de absorción a 466 nm en solución y posee un band gap de 1.9 eV [77, 79], es soluble en diferentes solventes orgánicos [101], ya que la presencia del grupo alquilo proporciona buena solubilidad [102]. El P3HT se ha aplicado en diversos campos, por sus propiedades semiconductoras superiores en comparación con otros polímeros semiconductores, [100], como el P3MT, PANI, polipirrol, etc.

El P3HT es uno de los politiofenos y polímeros conductores más estudiados debido a sus propiedades ópticas y de conductividad eléctrica, lo cual lo convierte en buen candidato para aplicaciones como celdas solares, diodos emisores de luz, sensores, dispositivos electrocrómicos, etc. El P3HT es un material semicristalino conjugado, por lo cual sus propiedades (mecánicas, ópticas, mecánicas, conductoras) finales dependerán de la cristalinidad, espesor laminar y la orientación de largo alcance [101, 102]. La presencia de interacción del enlace π - π hace que el P3HT regioregular forme pilas de lamelas ordenadas durante la cristalización [104].

2.3.7 SÍNTESIS OXIDATIVA DE P3AT CON FeCl_3

Se han reportado varias síntesis para el P3AT regioregular; sin embargo, estos métodos no son económicos ya que requieren catalizadores sensibles y altamente costosos. El acoplamiento oxidativo mediante cloruro férrico anhidro (FeCl_3) es el procedimiento más simple y rentable para la fabricación de P3HT [100]. Este método consiste en la oxidación del monómero de 3-alkiltiofeno utilizando como agente oxidante FeCl_3 . Al no depender de otro reactivo aparte del disolvente CHCl_3 , se facilita la producción a gran escala de polímeros. Sin embargo, al ser monosustituido el tiofeno, la regioregularidad del polímero obtenida no es tan alta (75-92 %), por lo que para aumentar la regioregularidad del polímero deben controlarse las condiciones de adición del FeCl_3 o realizarse la reacción en una atmósfera inerte para aumentar la regioregularidad y el peso molecular final del polímero [107].

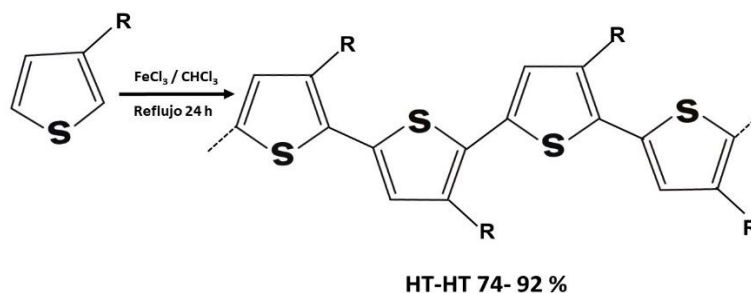


Figura 11. Condiciones para la polimerización vía oxidativa usando FeCl_3 como oxidante. Imagen creada a partir de [96].

2.3.8 SÍNTESIS GRIM (TRANSMETALIZACIÓN DE GRIGNARD) PARA P3AT

El método de transmetalización de Grignard, consiste en una reacción mediante acoplamiento la cual requiere la preparación de un reactivo de Grignard como monómero intermedio que suele ser inestable y difícil de purificar [95]. El método consiste en la reacción del monómero 2,5-dibromo-3-alkiltiofeno, se trata con un equivalente de un reactivo de Grignard para formar una mezcla de isómeros 2-bromo-5-bromo-magnesio-3-alkiltiofeno y 2-bromo-magnesio-5-bromo-3-alkiltiofeno, posteriormente se le agrega el catalizador Ni(dppp)Cl₂. Ocurriendo una transmetalización entre el magnesio y níquel generando un nuevo enlace C-C entre los monómeros de tiofeno [99]

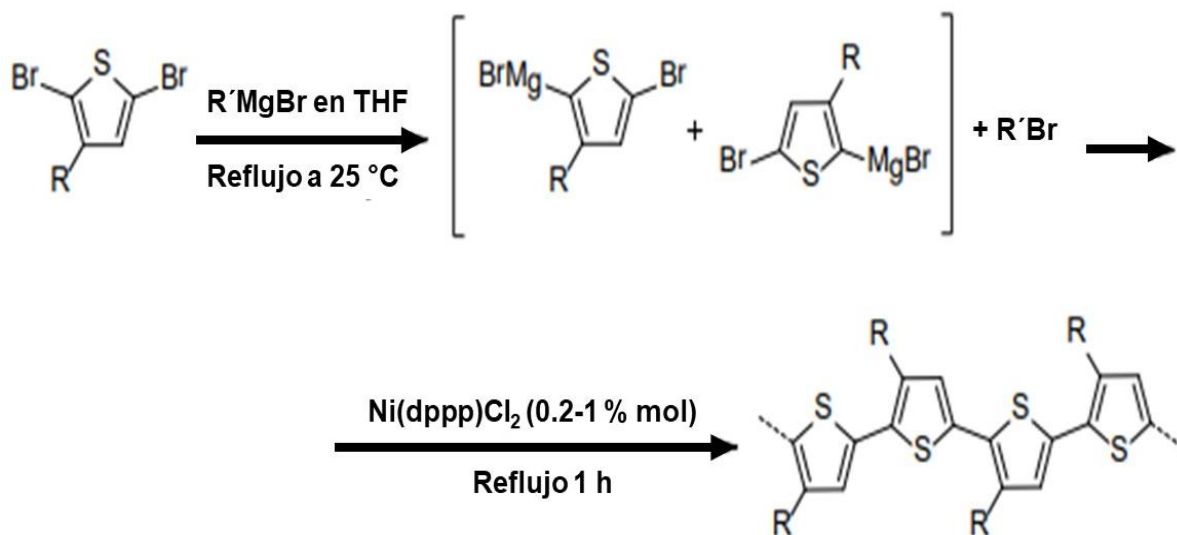


Figura 12. Primeras síntesis que se realizaron para los politiofenos. Modificada de [99].

2.3.9 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

La polimerización electroquímica de los tiofenos también puede presentarse mediante vía anódica, donde no se requiere el uso externo de un catalizador y se produce *in-situ* sobre el electrodo de trabajo.

Este proceso es similar a la electrodeposición de los metales, en la que existen procesos de nucleación y mecanismos de crecimiento de fase, más sin embargo, para llevar a cabo la electrodeposición es necesario la oxidación del monómero sobre el sustrato de trabajo [108]

Para realizar esta síntesis, generalmente se utiliza acetonitrilo anhidro como solvente, puesto que presenta un alta constante dieléctrica y baja nucleofilicidad. Como electrolito soporte se utilizan sales tales como LiClO_4 , NaClO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{PF}_6)$, las cuales influyen en la morfología y las propiedades electroquímicas del producto. El material del electrodo de trabajo puede ser un metal noble como de Pt o Au, o puede ser un vidrio conductor (ITO o FTO). Las electropolimerizaciones que producen polímeros altamente conductores se realizan sobre electrodos de Pt debido a que presenta varios sitios activos, sobre los cuales se favorece la nucleación del polímero [109].

2.3.10 POLIANILINA

La polianilina (PANI) es un polímero conductor *tipo p* que más ha sido estudiado, por sus buenas propiedades conductoras en su estado dopado, el método de síntesis es sencillo y económico, tiene buena estabilidad térmica y ambiental [110]. Otra de sus características es su capacidad de cambiar de color y su aumento de conductividad al experimentar variaciones en su estado de oxidación, característica por la cual ha llamado la atención en diferentes aplicaciones electrónicas [111].

La PANI puede ser sintetizado química y electroquímicamente, por oxidación de anilina en medio acuoso, teniendo como mecanismo de acoplamiento la configuración cabeza-cola [112]. La síntesis electroquímica tiene como ventaja obtener un producto de alta pureza, mientras que la síntesis química permite obtener grandes cantidades del polímero, lo que lo hace ser utilizado en numerosas aplicaciones como recubrimiento protector contra la corrosión de aceros, sensor [111], dispositivos electrocrómicos [113], etc.

Se considera que la polianilina está compuesta de unidades estructurales repetidas creadas por dos moléculas de anilina. Estas unidades pueden estar en estado reducido (amina) o en forma oxidada (imina), donde el estado más importante es la emeraldina por contener las mismas unidades reducidas y oxidadas por igual [114]. La polimerización de la anilina produce polianilina en forma emeraldina o cerca de ella, el grado de oxidación puede variar entre leucoemeraldina (completamente reducida) y pernigranilina (completamente oxidada) [115]. Las diferentes estructuras reducidas y oxidadas pueden aparecer mediante oxidación o reducción química o electroquímica [116] en medios ácidos [115].

En la Figura 13, se presentan las diferentes estructuras que presenta la PANI, según su estado de oxidación.

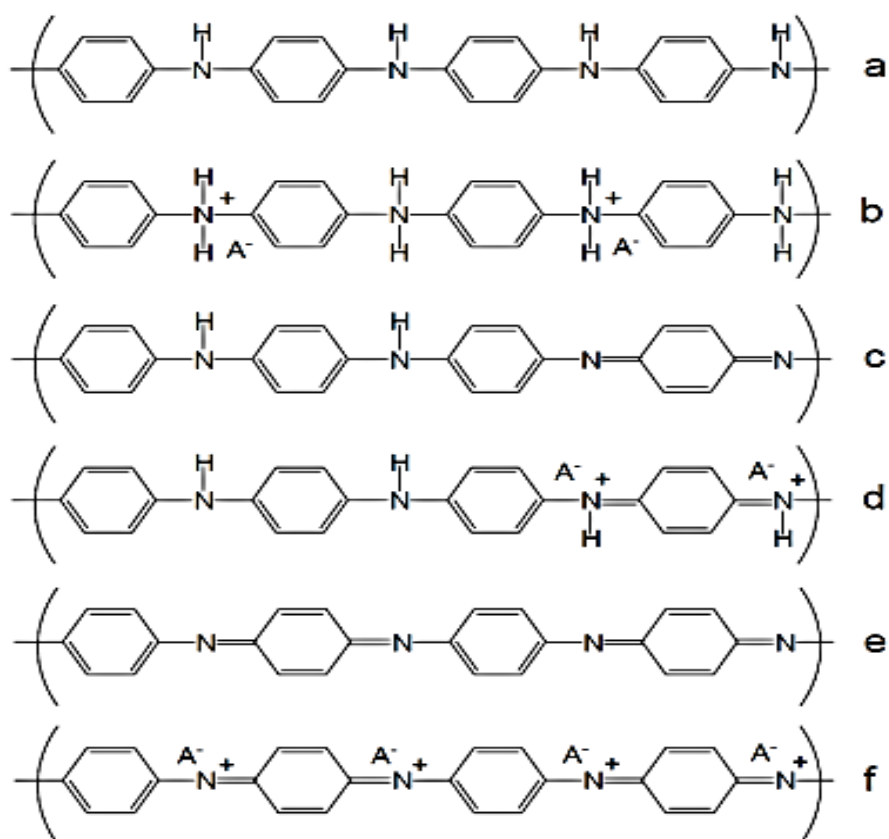


Figura 13. Esquema de las diferentes estructuras de la PANI según su estado de oxidación. a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base y f) Pernigranilina sal. Tomado de [115].

2.3.11 POLIMERIZACIÓN QUÍMICA DE LA POLIANILINA

La polimerización química consiste en adicionar una especie oxidante a una solución en medio ácido, esto favorece el ordenamiento cabeza-cola de la anilina y la obtención de un polímero sin ramificaciones que será resultado de una buena conductividad eléctrica del polímero [117]. El ácido comúnmente usado es el HCl [114]. En este tipo de polimerización se pueden utilizar gran variedad de agentes oxidantes, donde el más común es el persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Otros tipos de agentes oxidantes puede ser el FeCl_3 [118].

La polimerización química de la anilina se produce mediante un compuesto oxidante en presencia de un ácido que actúa como dopante como se muestra en la siguiente Figura 14.

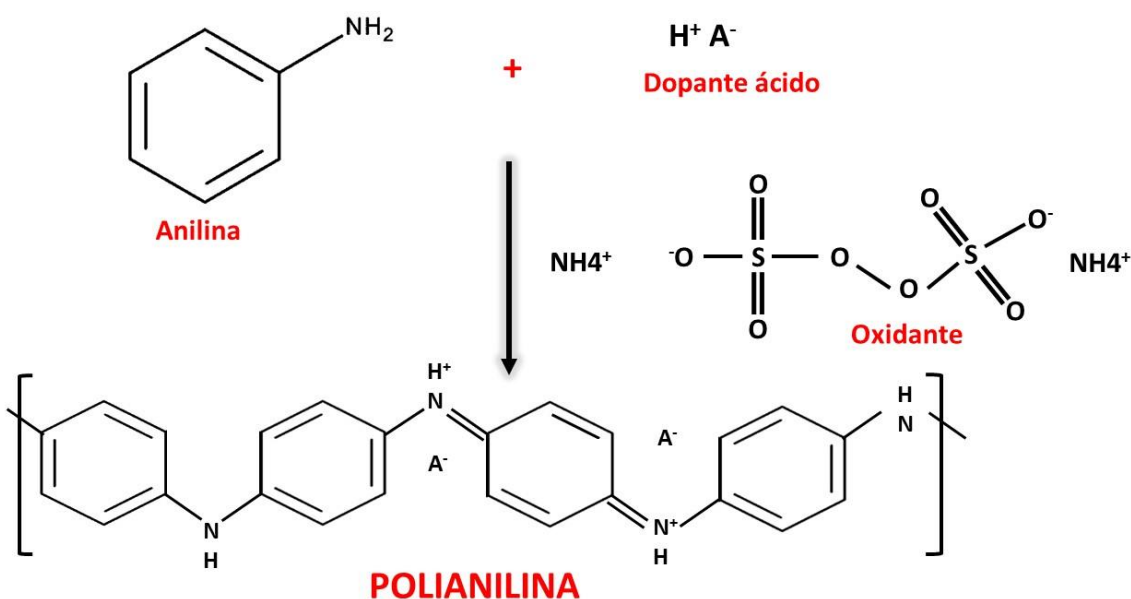


Figura 14. Polimerización química de la anilina. Modificada de [119].

Al inicio de la polimerización oxidativa, se forma la PANI base o emeraldina base que se comporta como asistente eléctrico, pero al momento de la adición del dopante (ácido), se protonan las iminas formándose la PANI sal o emeraldina sal.

Esta estructura mediante una reacción redox produce la estructura del bipolarón que hace el polímero más estable (Figura 15), donde el polarón está directamente relacionado con la capacidad de los polímeros para conducir la electricidad.

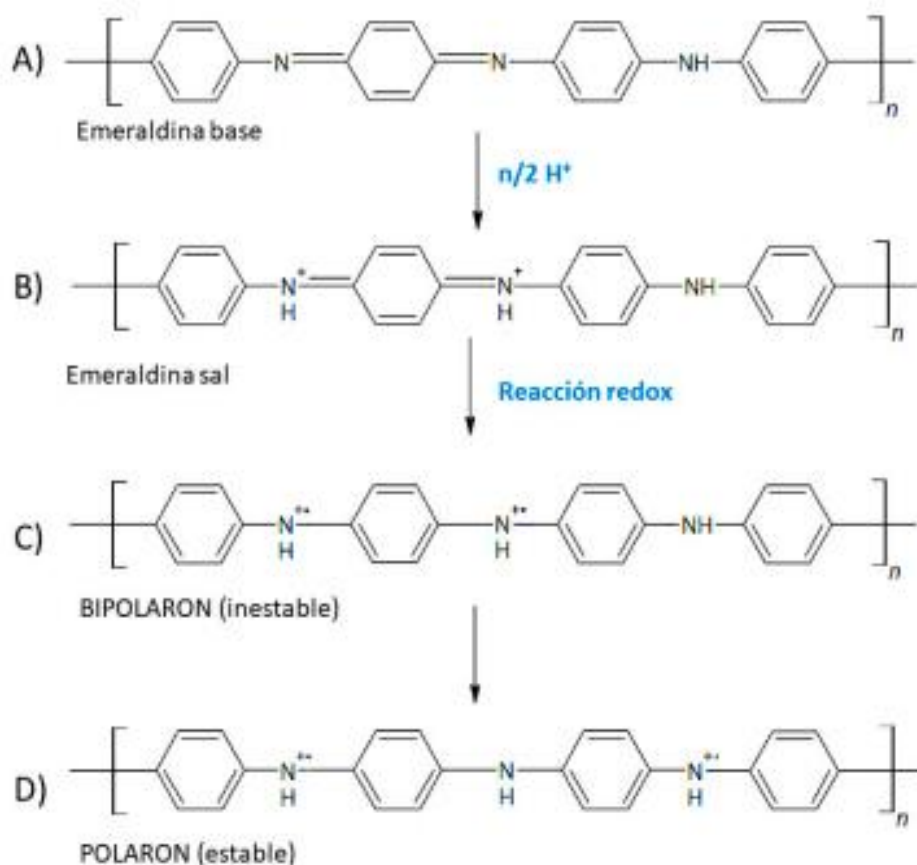


Figura 15. Diferentes estados de oxidación de la PANI, a) Antes de la protonación en estado Emeraldina base, b) después de la protonación Emeraldina sal, c) formación del bipolarón (inestables) y d) polarón estable y aumento de la conductividad. Modificado de [117]

2.4 ELECTROCROMISMO

El electrocromismo es definido como la capacidad que tiene un material para cambiar de color reversiblemente mediante una reacción electroquímica de

oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial [15, 115, 116, 117].

En 1969, SK Deb observó el color electrocrómico en películas delgadas de WO_3 cuando aplicó un campo eléctrico de 10^4 V/cm a través de una película delgada de WO_3 [123], sin embargo no fue hasta 1973 cuando se describió el mecanismo de la coloración del WO_3 [124].

2.4.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DEL ELECTROCROMISMO

Existen tres tipos principales de materiales electrocrómicos en términos de sus estados ópticos. El primer tipo incluye materiales con al menos un coloreado y uno blanqueado, estos materiales son especialmente útiles para aplicaciones de dispositivos de absorción/transmisión como ventanas inteligentes y persianas ópticas. Algunos de estos ejemplos típicos de esta área son los óxidos metálicos, viológenos y polímeros como el poli(3,4-etilendioxitiofeno)(PEDOT) [120]. El segundo tipo consiste en electrocromos con dos estados de color distintivos, estos materiales electrocrómicos carecen de un estado transmisivo, pero son útiles para aplicaciones de tipo pantalla donde se desean diferentes colores en diferentes estados redox. El politiofeno es un buen ejemplo de este tipo, donde las películas delgadas de este polímero cambian de rojo a azul al oxidarse [120]. El tercer tipo incluye un gran interés en el campo electrocrómico, donde se puede acceder a más de dos estados de color dependiendo del estado redox del material [120]. Esta es el área donde los polímeros conjugados tienen mayor interés debido a su versatilidad para hacer mezclas, laminados y copolímeros. Además existen polímeros EC que tienen multicolores como la PANI o el poli (3,4-propilendioxipirrol) (PProDOP) [120].

Los electrodos están separados por un electrolito que proporciona solo conducción iónica, no electrónica, formando una celda electroquímica o dispositivo electrocrómico típico. El segundo electrodo en algunos sistemas también puede ser electrocrómico y en cualquier caso debe someterse a transferencia de electrones en el sentido inverso al del primer electrodo, la reacción electroquímica se produce

al cambiar el potencial aplicado entre los electrodos, comportándose el sistema como una celda electrolítica o productora de corriente, según lo determinado por los potenciales de electrodo estándar intrínsecos de los electrodos modificados por la composición de la celda utilizada. Una vez completada la coloración electroquímica, la celda generalmente conservará su color, el “efecto de memoria” [15].

2.4.2 APLICACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

Los dispositivos electrocrómicos (ECDs) que utilizan polímeros como capa activas, han recibido un gran interés debido a sus propiedades como el rápido cambio, alto contraste [115, 120]. Además, pueden soportar varias combinaciones de colores, dependiendo de la naturaleza y del potencial aplicado [126]. Los polímeros intrínsecamente conductores pueden ser aplicados en baterías recargables, superconductores, dispositivos electrónicos y dispositivos electrocrómicos [127].

Los polímeros intrínsecamente conductores (polianilina, polialquiltiofeno, polipirrol, politiofenos) son más rentables y muestran cambios de color reversibles durante el ciclo entre estados reducidos y oxidados [126].

Una de las investigaciones acerca de los materiales poliméricos son los cambios de coloración, mediante las cadenas principales y grupos laterales de los polímeros [125]. Se ha demostrado que los polímeros electrocrómicos son sintéticamente sintonizable ya que producen una gran familia de materiales multicolores (estado coloreado a estado coloreado) [126]. La transición de color a transparente es una función del potencial aplicado a través de un dispositivo electrocrómico, produciendo un cambio suave y continuo a través de los procesos de blanqueo y coloración, lo que permite un control variable de la saturación del color de una película [126].

En los polímeros electrocrómicos, la poca energía utilizada se debe a una retención del estado de carga. Esta retención del estado de color (memoria de color), proporciona un sistema de encendido y apagado que requiere un consumo de energía adicional mínimo [128].

Los polímeros conductores presentan diferentes ventajas frente a los materiales inorgánicos tales como la facilidad de procesado y deposición, funcionamiento a bajos potenciales, una amplia capacidad de ajuste del color y una alta capacidad de modificación de las estructuras químicas, generando un cambio de color ajustable a cada necesidad concreta y en constante actualización [120].

2.5 DISEÑO Y COMPONENTES DE UN DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

El desempeño final de un dispositivo electrocrómico dependerá de diversos factores, tales como el diseño y ensamblado del dispositivo, electrodos, electrolito, capas activas y compatibilidad e interacción entre cada uno de los componentes que lo conforman.

2.5.1 ELECTROLITO

Los electrolitos que contienen iones se denominan generalmente “polielectrolitos” que tienen suficiente carga iónica para ser solubles en agua [129]. El electrolito polimérico es un influenciador muy importante ya que permite la conducción y el almacenamiento de iones [121].

Los electrolitos poliméricos transparentes más habituales están fabricados con óxido de polietileno (PEO) cargados con electrolitos como LiClO_4 [130] o PAMPS (ácido poli(2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico)), que proporcionan sus propios iones H^+ . Las sales inorgánicas de bloqueo de electrones proporcionan conductividad iónica pero no electrónica [131].

Los electrolitos de polímero anhidro con litio o sales ácidas, polielectrolitos, son considerados en aplicaciones electrocrómicas como ventanas inteligentes, espejos de deslumbramiento y dispositivos de visualización [132]. Los polielectrolitos generalmente tienen una buena conductividad a temperatura ambiente y debido a la transparencia, conductividad y viscosidad se pueden utilizar en aplicaciones electrocrómicas [132].

2.5.2 SUSTRATOS ITO

Un material que sea ópticamente transparente al ojo humano podrá poseer valores superiores del 85 % en transmitancia en todo el rango de longitud de onda del espectro visible [133]. Se han realizado investigaciones de elaboración de dispositivos electrocrómicos usando sustratos transparentes de vidrio o plásticos flexibles (tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), poliimida y polidimetilsiloxano (PDMS) [17]. El material conductor de electricidad tradicionalmente usado es una aleación de un óxido de indio-estaño (ITO), el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) [134].

Los sustratos de vidrio recubiertos de óxido de indio y estaño (ITO) permiten una buena inserción y extracción de iones. Además se utilizan principalmente como contraelectrodos en los ECD, porque mostraron una buena estabilidad a voltamperometrías cíclicas repetidas [135], amplia ventana electroquímica y alta conductividad eléctrica [136].

2.6 PARÁMETROS ELECTROCRÓMICOS

Otros aspectos que se deben considerar son la variación de color. Entre estos parámetros se encuentra la cantidad de color, el grado y el tiempo en el que ocurren estos cambios, estos parámetros nos permiten tener un más claro entendimiento de los materiales electrocrómicos realizados comparados con otras investigaciones y saber el rendimiento con respecto a nuestros materiales empleados para su posible aplicación comercial.

2.6.1 CONTRASTE ELECTROCRÓMICO

Es un factor muy importante en un material electrocrómico. Diversos artículos lo informan como un cambio porcentual de transmitancia ($\Delta\%T$) a una longitud de onda específica donde el material electrocrómico tiene el mayor contraste óptico. En

algunas aplicaciones es más útil informar un contraste en un rango específico en lugar de una sola longitud de onda.

El contraste óptico mide el cambio de color que suceden en los estados redox del material, en los dispositivos electrocrómicos se espera tener un mayor contraste óptico ya que significa un color altamente producido [137]. El contraste óptico se define como la diferencia porcentual de la transmitancia ($\Delta\%T$) entre el estado oxidado y reducido, el cual está representado mediante la siguiente ecuación 3 [136].

$$\Delta\%T = T_{ox} - T_{red} \quad \text{Ecuación 3}$$

2.6.2 EFICIENCIA DE COLORACIÓN

La eficiencia de la coloración (también es llamada eficiencia electrocrómica) determina la cantidad de cambio de densidad óptica (ΔDO) en función de la carga electrónica inyectada (Q) y está dada en unidades de cm^2C^{-1} determinada mediante la ecuación 4 [136].

$$n_{CE} = \frac{\Delta OD}{Q} = \frac{\log(T_b - T_c)}{Q} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde T_{ox} y T_{red} se refieren a los porcentajes de transmitancia (%T) de los estados blanqueado y coloreado, Q es la carga consumida durante el proceso en coulombs C, y A es el área activa del dispositivo en cm^2 [136]. Para los dispositivos electrocrómicos obtener un mayor contraste óptico resulta beneficioso porque significa tener un alto cambio óptico con una pequeña carga de energía, y por lo tanto un menor consumo de energía y una mayor eficiencia energética [136].

2.6.3 VELOCIDAD DE CONMUTACIÓN

La velocidad de cambio se informa como el tiempo requerido para el proceso de coloración/blanqueo de un material electrocrómico. La velocidad de cambio depende de muchos factores, como la conductividad iónica del electrolito, la accesibilidad de los iones a los sitios electroactivos (difusión de los iones en películas delgadas), la magnitud de potencial aplicado, el espesor de la película y la morfología de la película delgada [109], [138], [139].

2.6.4 ESTABILIDAD

Se asocia con la estabilidad electroquímica ya que la degradación del par oxido-reducción activo da como resultado la pérdida de contraste electroquímico. Algunas de las formas de degradación son producidas por la pérdida del electrodo o del electrolito, reacciones secundarias debido a la presencia de agua u oxígeno en la celda [140].

2.6.5 MEMORIA ÓPTICA

La memoria óptica (también llamada memoria de circuito abierto), se define como el tiempo que el material retiene su estado de absorción después de que se apaga el campo eléctrico. En los ECD de estado sólido, donde el electrocromismo se adhiere a los electrodos, la memoria electrocrómica puede durar días o semanas sin que se requiera corriente [120], [140].

2.7 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

Los dispositivos electrocrómicos (ECD por sus siglas en inglés), son celdas electroquímicas [141] que se forman uniendo los electrodos de trabajo y los contraelectrodos con un electrolito polimérico o un medio viscoso [142] que obtienen un cambio de color por medio de procesos de oxidación y reducción.

Existen dos diferentes tipos de ECD el simple y el dual. En un ECD simple solo el electrodo de trabajo es electrocrómico, mientras tanto que para un ECD dual, el

contraelectrodo también es electrocrómico, y debe ser ópticamente complementario con el primario; es decir los dos materiales deben tener aproximadamente la misma capacidad redox [141] para dar como resultado la coloración-blanqueo del dispositivo durante el proceso redox [142] y alcanzar su máxima respuesta óptica.

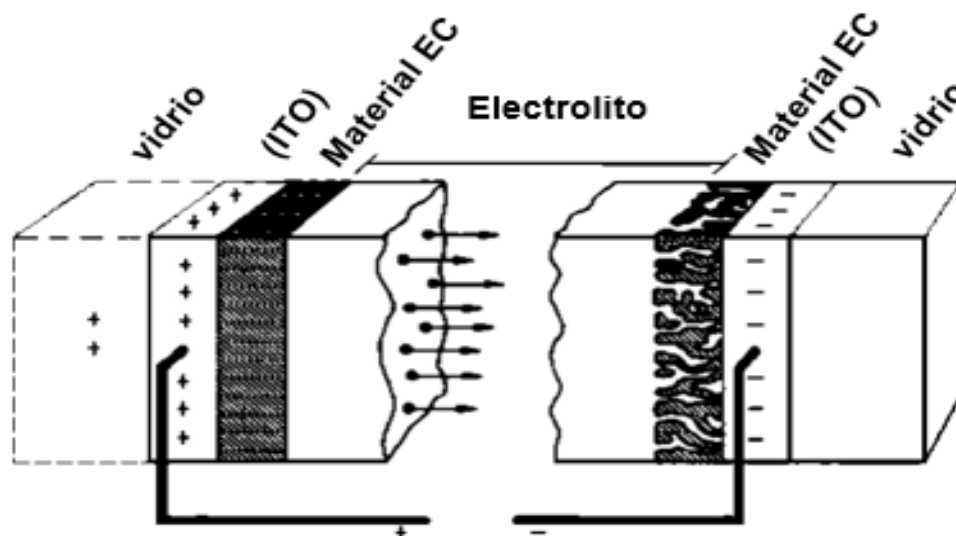


Figura 16. Diseño de un dispositivo electrocrómico dual. Modificado de [130]

Los materiales electrocrómicos dan lugar a dispositivos con un bajo índice de consumo de energía [143] es por ello que recientemente han tenido un gran interés ya que permite el mejoramiento en el rendimiento energético. Algunos estudios estiman que el uso de ventanas electrocrómicas podría representar un ahorro energético entre el 30-40 % en refrigeración [133].

En la actualidad se han desarrollado dispositivos electrocrómicos mediante materiales inorgánicos como el WO_3 [19], NiO , MoO_3 [11], siendo el WO_3 el más usado ya que presenta una coloración azul intensa. Mientras que para los materiales orgánicos se encuentran los polímeros conductores como: polipirroles, politiofenos, polianilinas, metalopolímeros o metalofalocianinas. Pero de todos los polímeros los politiofenos son particularmente interesantes porque poseen estabilidad química, son fáciles de sintetizar y de procesar, además provocan un gap energético en el

espectro visible [19]. Siendo los materiales orgánicos más usados ya que tienen un campo de aplicaciones más amplio.

Actualmente se están desarrollando dispositivos electrocrómicos basadas en polímeros conductores, estos han generado gran interés desde su descubrimiento debido a que pueden conducir la electricidad en ciertas condiciones, emitir y absorber luz, presentan propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas adecuadas para ser aplicados en diversos dispositivos electrónicos, fotónicos y optoelectrónicos [123, 131]. Con el fin de obtener una mayor eficiencia, en 2006 Martínez y Otero diseñaron dispositivos electrocrómicos duales óptimos, para lo cual realizaron la caracterización óptica de los polímeros poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y poli(3,6-bis(2,3-4etilendioxi)tienil)-N-metilcarbazol (PBEDOT-NMCz), estudiaron los materiales en dispositivos simples y posteriormente en sistema dual, el primer material se coloreó mediante la reducción, mientras que el segundo lo hace para la oxidación.

Posteriormente desarrollaron los dispositivos electrocrómicos mediante técnicas electroquímicas en los cuales los materiales presentaron una capa activa de 30 cm², con un contraste óptico de 30 % y con una velocidad de cambio de color menor de 1 s, presentando propiedades óptimas para ser usados en dispositivos electrocrómicos [14].

Se han realizado estudios a los politiofenos para aplicación en dispositivos electrocrómicos, Collomb-Dunand-Sauthier y col., [76] estudiaron el sistema electrocrómico complementario que consistió en poli(3-octiltiofeno)/polianilina (POT/PANI) a 510 nm. El dispositivo electrocrómico mostró un contraste óptico del 33% con electrolito líquido y 18% con electrolito viscoso. Sydorov y col., [126] desarrollaron una arquitectura complementaria de dispositivo electrocrómico basada en poli(3-metiltiofeno) (P3MT) y PANI, el dispositivo mostró un cambio de transmitancia máxima del 23% a 500 nm. En relación al P3HT, Nicho y colaboradores desarrollaron un dispositivo electrocrómico complementario a base de P3HT y PANI con configuración VIDRIO/ITO/PANI/PE/P3HT/ITO/VIDRIO el cual mostró un contraste óptico de 52.4% entre 485-500 nm, utilizando un electrolito

polimérico viscoso (PE) de polimetacrilato de metilo y perclorato de litio disuelto en carbonato de etileno y propileno [144].

En la siguiente tabla, se logra apreciar de manera más clara los diferentes trabajos que se han realizado para los dispositivos electrocrómicos duales utilizando politiofenos.

Tabla 1. Trabajos realizados en dispositivos electrocrómicos duales basados en politiofenos

AÑO	AUTOR	DISPOSITIVO	MATERIALES	λ (nm)	ΔT (%)
1994	Collomb et. al [76]	Dual Electrolito líquido y viscoso	PANI/P3OT (Electroquímica/Drop-cast)	510	33 (liq) 18 (visc)
2003	Argun et. al [125]	Dual Electrolito viscoso	PEDOT/PSS	540	51
2006	Sahin et. al [145]	Dual Electrolito viscoso	PDTH/PEDOT	616	11
2008	León-Silva [142]	Dual Electrolito viscoso	PANI/P3MT (Electroquímica/Electroquímica)	550	32
2009	Long Jian Ma	Dual	PEDOT/P3MT (Electroquímica/Electroquímica)	665	26
2010	Emerson da Costa Ríos	Dual	P3MT/PEDOT (Electroquímica/Drop cast)	650	40
2012	Kuan-Yu Shen	Dual	PANI/PEDOT (Electroquímica/Electroquímica)	570	35
2013	Sydorov et al.	Dual Electrolito viscoso	P3MT/PANI (Electroquímica/Electroquímica)	500	23
2014	Jain et. al [146]	Dual Electrolito viscoso	PAH: PTEBS/PAH/ PTEBS	735	38
2015	Medrano-Solis et. Al [147]	Dual Electrolito viscoso	P3HT/PANI (Electroquímica/Spin coating)	550	41
2022	Han et. al [148]	Dual Electrolito viscoso	PEDOT:PSSGOPS	650	20.6
2023	Baray-Calderon et al. [149]	Dual Electrolito viscoso	TiO ₂ :P3HT/PANI	524	47.1

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

En el presente trabajo de investigación se utilizaron los siguientes materiales y reactivos.

Tabla 2. Reactivos y materiales utilizado en la síntesis del CuO, P3HT y materiales compuestos.

Reactivo	Fórmula química	Pureza (%)	Proveedor	Peso molecular g/mol
3-hexiltiofeno	C ₁₀ H ₁₆ S	99	Sigma-Aldrich	168.3
Cloruro férrico	FeCl ₃	97	Sigma-Aldrich	162.2
Cloroformo	CHCl ₃	99.9	Fermont	119.38
Sulfato de sodio	NaSO ₄	99	Sigma-Aldrich	142.04
Metanol	CH ₃ OH	99.9	Fermont	32.04
Ácido clorhídrico	HCl	37.4	Fermont	36.46
Acetona	CH ₃ COCH ₃	99.6	Fermont	58.08
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	28-30	Sigma-Aldrich	35.04
Ácido etilendiaminotetraacético	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	99.4	Sigma-Aldrich	292.24
Cloruro de cobre	CuCl ₂	99.0	Fermont	134.45
Hexametilentetramina	C ₆ H ₁₂ N ₄	99.9	Fermont	140.18

3.2 SÍNTESIS DEL CuO POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO

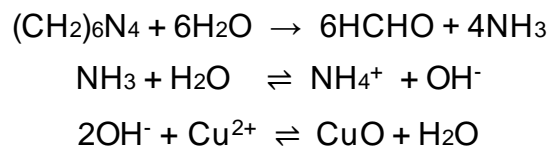
El óxido de cobre (CuO) fue sintetizado mediante el método de depósito por baño químico como se observa en la Figura 17. Se utilizó como agente de iones de Cu²⁺ el CuCl₂, hidróxido de amonio (NH₄OH) que proporciona especies OH⁻ y hexametilentetramina (HMTA) como fuente de agente complejante.

Se mezclaron 142 mL de agua destilada con 40 mL de solución 0.1 M CuCl₂ y 6 mL de HMTA a 0.1 M, esta mezcla se dejó en agitación durante 15 min, después se agregaron mediante goteo 12 mL de solución de NH₄OH 5 M para ajustar el pH a 12, la mezcla se dejó en agitación durante 30 minutos y se llevó a 65 °C por 2 horas.



Figura 17. Síntesis del óxido de cobre mediante la técnica de baño químico

Durante el proceso la HMTA se descompone en formaldehído y amoníaco y por otro lado el NH_4OH reacciona con el agua para formar radicales hidroxilos OH^- , estos son los que llevan a cabo la reacción para la formación del polvo de CuO , y está dada por la siguiente reacción:



Se obtuvo un polvo color negro el cual fue lavado en una centrifuga a 7000 rpm durante 5 min dos veces con agua destilada y con alcohol isopropílico para eliminar las impurezas, después se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 horas y se calcinó en un horno a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h para lograr una estructura uniforme de CuO . Se obtuvieron 0.081 g de CuO .

3.3 PROCESO DE SÍNTESIS PARA EL P3HT

3.3.1 DESTILACIÓN DEL MONÓMERO

Para realizar la síntesis química oxidativa del P3HT es necesario contar con monómeros que tengan un alto grado de pureza ya que se ha reportado que se producen polímeros sustancialmente mejorados después de la purificación, además se ha informado que se obtienen mejoras en las propiedades mecánicas, químicas, y en la longitud media de la cadena.

La destilación del monómero 3-hexiltiofeno (3HT) se realizó mediante la combinación de la destilación fraccionada y la destilación al vacío, esto con el fin de garantizar un mayor grado de pureza en el monómero.

La destilación fraccionada consta de una columna de fraccionamiento la cual está fabricada por diferentes placas, en la cual se produce sucesivamente la vaporización y la condensación.

Mientras tanto *la destilación de vacío* se caracteriza por reducir el punto de ebullición de los componentes ya que algunos poseen puntos de ebullición muy altos y pueden ser reducidos cuando se disminuye la presión y acelerar el proceso de destilación. Para la destilación del monómero 3HT se montó un sistema de destilación fraccionada con vacío como se observa en la Figura 18.

Material utilizado:

- Matraz de dos bocas con un termómetro
- Columna fraccionada conectada a un tubo refrigerante
- Recirculador
- Recolector de destilado
- Medidor de presión
- Matraz tres bocas con llave de paso de agua
- Trampa (en la cual se agregó hielo seco y acetona para crear un baño refrigerante)
- Bomba de vacío
- Mantilla conectada a un termostato para controlar la temperatura

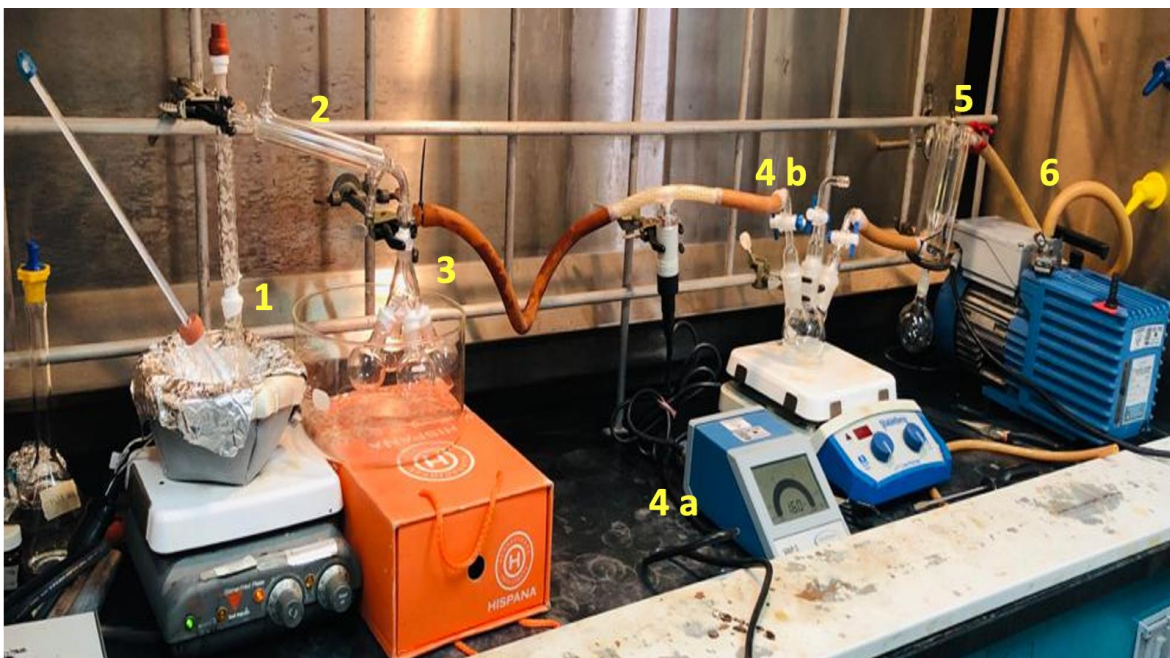


Figura 18. Sistema de destilación para el monómero 3HT

El arreglo experimental para la destilación del monómero 3HT se presenta en la Figura 18 y la enumeración corresponde a lo siguiente.

1. El sistema armado para la destilación del monómero 3HT consta de un matraz bola de dos bocas en el cual se depositó 5 g del monómero 3HT. En una boca del matraz se introdujo un termómetro (el termómetro sirvió para medir la temperatura alcanzada durante la destilación) y en la otra boca del matraz se conectó una columna de destilación fraccionada.
2. La columna fraccionada se unió a un tubo refrigerante y se ensamblaron las mangueras del recirculador.
3. Al tubo refrigerante se le introdujo un colector que es donde se depositará el monómero ya destilado.
4. El colector se unió a un medidor de presión (Número 4 a), este medidor de presión se conectó a un reactor de tres bocas para controlar la presión con la cual se llevará a cabo la purificación del monómero.
5. Al reactor se le incorporó una trampa (en forma de dedal) para coleccionar las impurezas o eliminar el agua que podría presentar el medio de la reacción.

6. Como ya se había mencionado anteriormente para obtener un mayor grado de purificación en el monómero, se realizó la destilación a vacío. Por ello, se conectó a una bomba de vacío.

Una vez que se encuentra el sistema para la destilación ensamblado se verifica que todo se encuentre completamente sellado.

Se agregó hielo seco en la trampa (dedal), Figura 18 (Número 5) junto con acetona para alcanzar temperaturas menores de 0 °C, después a un cristizador se le agregó hielo con agua Figura 18 (Número 3) y el colector se introdujo el recolector. Una vez alcanzada la temperatura de 0 °C del recirculador, se pone en agitación lenta el monómero y se enciende el termostato conectado a la mantilla; para alcanzar la temperatura de ebullición, se le incorpora una chaqueta con algodón al matraz de dos bocas junto a la columna de destilación. Cuando la temperatura del matraz de dos bocas comienza a subir se prende la bomba de vacío Figura 18 (Número 6) y se ajusta la presión con una de las llaves de paso del matraz de tres bocas Figura 18 (Número 4b) hasta alcanzar una presión de 6.2 Torr.

La destilación del monómero 3HT se obtuvo a 98 °C durante 35 min.

En la Figura 19 se muestra el monómero 3HT sin destilación y después de la destilación.

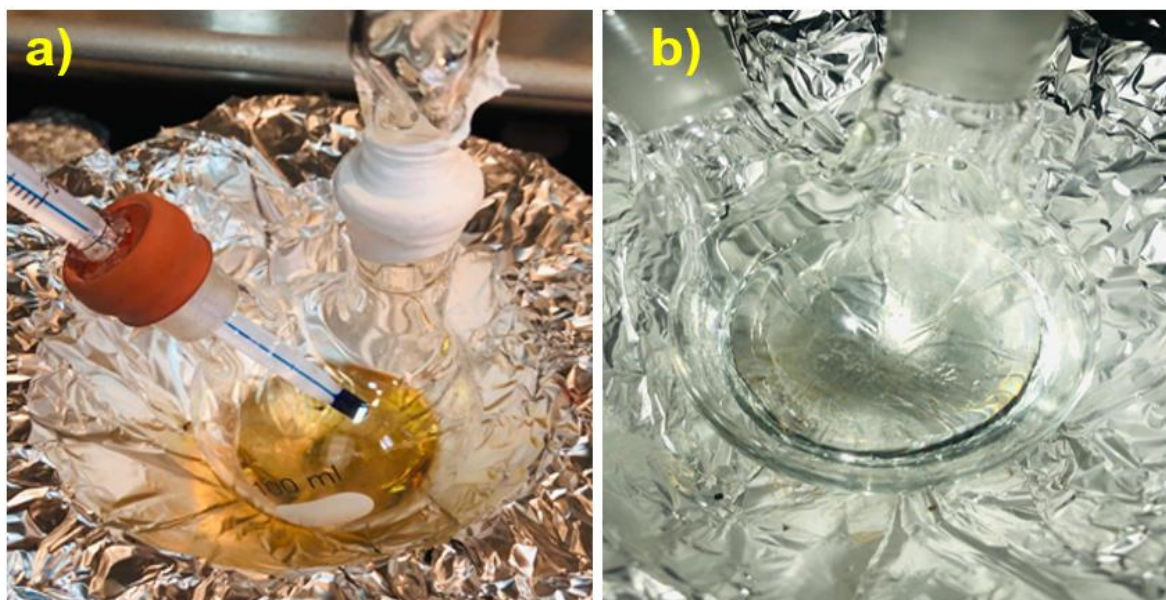


Figura 19. a) Monómero antes de la destilación y b) después de la destilación.

3.3.2 SECADO DE CLOROFORMO

Para llevar a cabo la síntesis del polímero P3HT es importante tener un disolvente orgánico anhidro para evitar que las moléculas de agua reaccionen junto con los reactivos y afecten el rendimiento de la polimerización. El cloroformo es utilizado para disolver el 3HT y FeCl_3 .

Para la obtención del cloroformo seco se creó un sistema de reflujo y agitación constante en donde se depositaron 5.8 g de sulfato de sodio (NaSO_4) anhidro en un matraz bola con un agitador purgado, posteriormente se agregaron 350 mL de cloroformo. Una vez que fue agregado el cloroformo en el matraz bola se montó el sistema de secado el cual fue purgado con nitrógeno utilizando dos globos como se muestra en la Figura 20.

El sistema se mantuvo en agitación y reflujo constante por 8 horas seguidas durante 3 días. Después de que fueron cumplidas las 24 h del reflujo constante se procedió a recolectar el cloroformo ya seco.

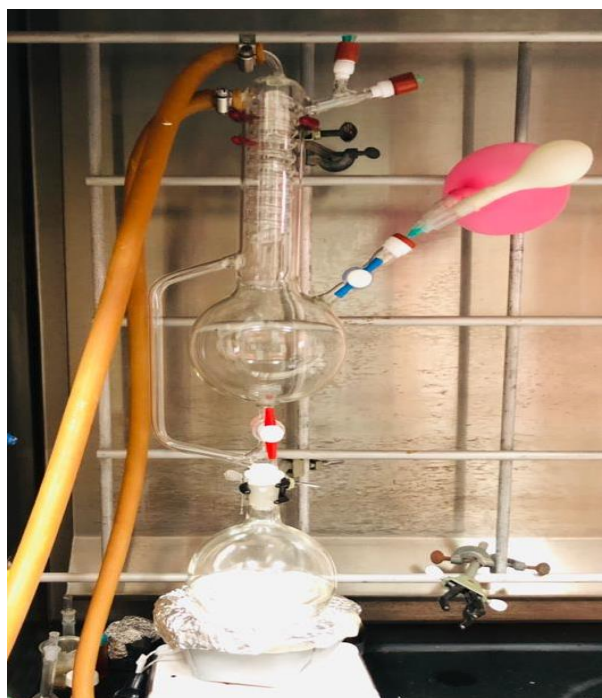


Figura 20. Sistema de secado para el cloroformo

3.3.3 SÍNTESIS DEL P3HT

La síntesis oxidativa del monómero 3HT usando FeCl_3 como agente oxidante se realizó como se menciona:

1. Primero se lavó con alcohol isopropílico y acetona todo el material a utilizar y fue secado en un horno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.
2. Dentro de la cabina pequeña en la cámara de guantes se colocó el material y reactivos (reactor de tres bocas enchaquetado, matraz bola de 25 mL, probeta de 100 mL, monómero 3HT) que se utilizarán para realizar la síntesis. Se purgó la cabina pequeña 3 veces con nitrógeno (Figura 21 a).
3. En el matraz bola de 25 mL se depositaron 1.5 mL del monómero destilado y se selló con un tapón septum; por otro lado, en el reactor enchaquetado de tres bocas se introdujeron 2.01 g de FeCl_3 posteriormente fue sellado con tapón septum.
4. El cloroformo seco se recolectó en la probeta previamente purgada mediante la cánula de 2 mm de diámetro.
5. Se prepararon dos mezclas. En la mezcla 1: De la probeta con el cloroformo se tomaron 15 mL de cloroformo y se depositaron mediante una cánula en el matraz bola que contenía el monómero destilado. En la mezcla 2: Se agregaron 50 mL de cloroformo dentro del reactor enchaquetado de tres bocas que contiene el FeCl_3 .
6. Ambas soluciones fueron dejadas en agitación durante 30 min.
7. Nuevamente con la ayuda de la cánula de 0.5 mm de diámetro se agregó lentamente la mezcla 1 a la mezcla 2. La nueva mezcla formada se dejó en agitación por 24 h a temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 21 b).

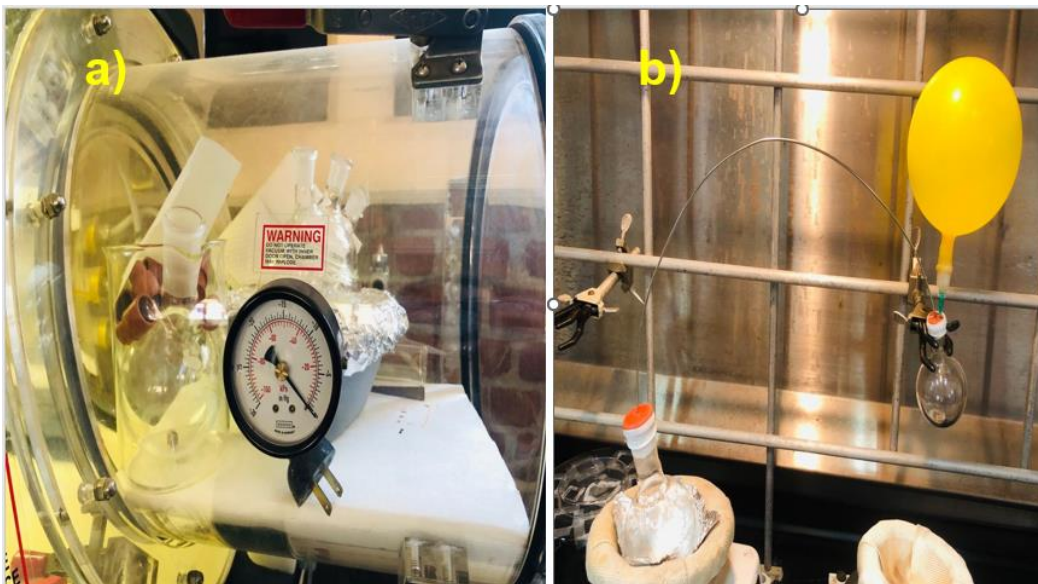


Figura 21. a) Cámara de guantes con purgado de nitrógeno, b) Proceso para agregar el monómero al FeCl_3 .

Una vez finalizado el tiempo de la reacción, el producto obtenido se depositó mediante una cánula dentro de un matraz Erlenmeyer que contenía 250 mL de metanol, se agitó por 30 minutos y se dejó precipitando durante 72 h. El producto se sometió a una serie de lavados con diferentes solventes orgánicos (3 lavados con cada solvente). Los lavados se realizan con el fin de eliminar impurezas, como iones de Cl^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} que se encuentran en exceso para la formación del polímero; sin embargo, una vez realizada la polimerización es necesario eliminar este exceso [148, 149]. De igual forma se eliminan los oligómeros (cadenas cortas) [152]. Ya que mientras menor impurezas contenga el polímero o material compuesto mayor será su conductividad

- Metanol
- Ácido clorhídrico al 10 %
- Acetona
- Hidróxido de amonio al 10 %
- EDTA al 1 %
- Agua destilada

El polímero fue lavado tres veces o hasta que el solvente se observe transparente con los diferentes compuestos orgánicos usando un mezclador Vortex (Figura 22).

Una vez finalizados los lavados con todos los solventes el producto obtenido fue secado en un horno a 55 °C durante 24 h.



Figura 22. Lavados con ayuda de un mezclador vortex.

3.3.4 EXTRACCIÓN SOXHLET

Para eliminar la parte soluble de la insoluble del polímero, el P3HT se sometió a una extracción Soxhlet con cloroformo (Figura 23). La extracción Soxhlet consta de un matraz con 200 mL de cloroformo conectado al extractor (dentro del extractor se coloca un dedal con el polímero P3HT obtenido), y finalmente se ensambla un condensador Allihn que va conectado a un recirculador. La extracción se llevó a cabo por 8 h durante 5 días hasta apreciar que la coloración del dedal dentro del extractor sea completamente transparente.

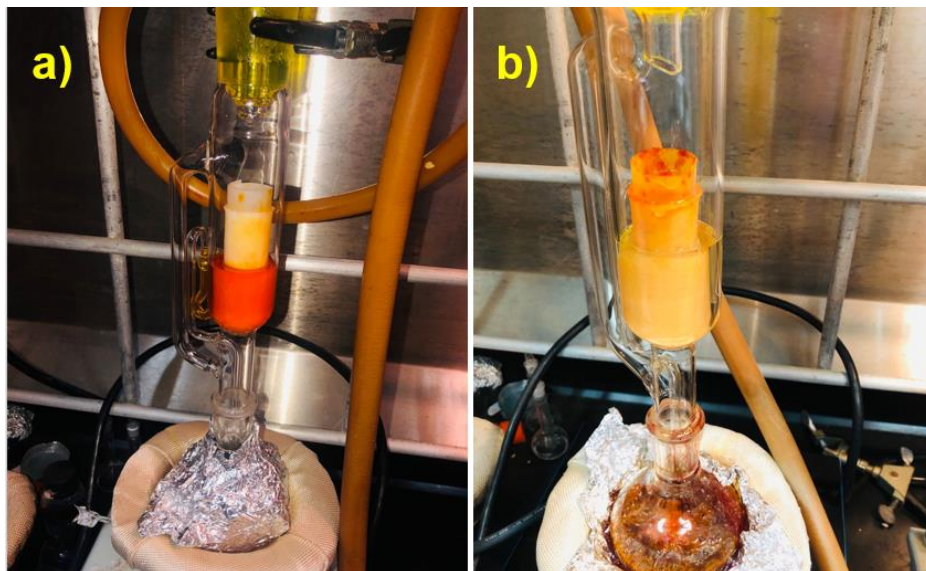


Figura 23. a) Extracción del P3HT primer día, b) extracción del P3HT después de 4 días.

Ya obtenida la parte soluble del producto, se procede a eliminar la mayor cantidad de cloroformo con la ayuda de un rotavapor Heidoph laborota 4003, a 60 °C (Figura 24)



Figura 24. Evaporación del cloroformo mediante un rotavapor.

Ya que se eliminó la mayor cantidad de cloroformo el restante se coloca en un vaso precipitado y se deja secando a 65 °C por 24 h, para obtener el producto final P3HT en forma de película.

Se obtuvieron 0.476 g de P3HT en forma de película como se muestra a continuación.



Figura 25. Película obtenida del P3HT

3.4 SÍNTESIS OXIDATIVA DEL P3HT:CuO

La síntesis de los materiales compuestos de P3HT:CuO se realizó de la misma manera que para el P3HT solo que en este caso se elaboraron 3 diferentes mezclas:

1. Se montó el sistema de secado de cloroformo como se describe en la sección 3.3.2.
2. Se pesaron 0.028 g (3 p/p), 0.0468 g (5 p/p) y 0.0748 g (8 p/p) de las nanohojuelas de CuO y se depositaron respectivamente dentro de un matraz bola de 25 mL (previamente purgados con nitrógeno).
3. Se tomó 1 mL del monómero destilado y se depositó dentro de un matraz bola de 25 mL el cual fue sellado con un tapón septum. Para el caso del FeCl₃ se depositaron 1.35 g dentro del reactor enchaquetado de 3 bocas, y se selló con tapones septum.
4. En la probeta de 100 mL (purgada) se tomaron 90 mL de cloroformo ya seco del sistema de secado.
5. Se realizaron tres mezclas: Mezcla 1: se agregaron 15 mL de cloroformo al matraz bola con el monómero destilado; mezcla 2: 8 mL al matraz que contenía las nanohojuelas de CuO (3, 5 y 8 p/p de CuO) y la mezcla 3: 50 mL al reactor enchaquetado de tres bocas. Estas mezclas se dejaron en

agitación durante 30 minutos, para el caso de las nanohojuelas de CuO se sonicaron dentro de un ultrasonido para obtener una mayor dispersión.

6. Con la cánula de 2 mm se depositó la mezcla 2 (mezcla de las nanohojuelas de CuO) a la mezcla 1 (mezcla del monómero 3HT) (Figura 26 a). La nueva mezcla se dejó en agitación nuevamente por 30 minutos, posteriormente fue depositada en la mezcla 3 (mezcla del FeCl_3) mediante goteo lento a través de una cánula.
7. La mezcla final se dejó en agitación a 350 rpm durante 24 h a 0°C como se observa en la Figura 26 b)



Figura 26. a) método utilizado para depositar la mezcla que contiene las nanohojuelas de CuO a la mezcla que contiene el monómero 3HT, b) Síntesis in-situ a 0°C durante 24 h

El producto final obtenido de los materiales compuestos de P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p se dejó precipitando durante 72 h y fueron sometidos a una serie de lavados con los diferentes solventes orgánicos como se mencionó anteriormente en la sección 3.3.3.

Ya que se obtuvo seco el producto final de los materiales compuestos de P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p, se pesó en una balanza analítica y se dividió en dos partes. Una parte de los materiales compuestos fue sometida a extracción Soxhlet (obtenida en forma de película) como en la Figura 27 a), y la otra no fue sometida a extracción Soxhlet

únicamente se realizaron los lavados con diferentes solventes orgánicos (obtenida en forma de polvo) como se muestra en la Figura 27 b).

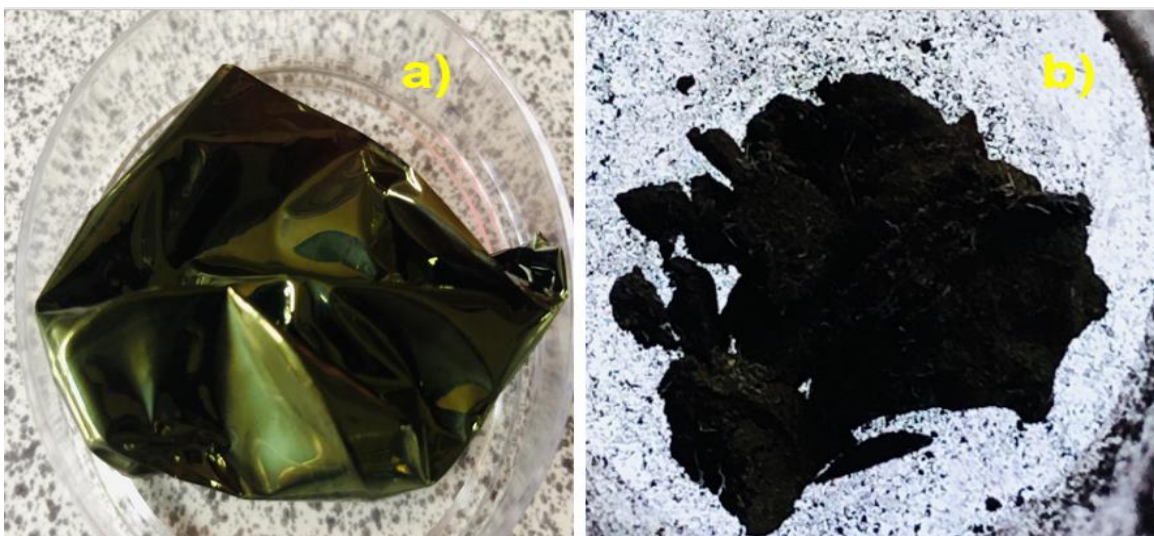


Figura 27. a) Representación de los materiales compuestos obtenidos mediante extracción Soxhlet (con E.S.) y materiales compuestos obtenidos mediante lavados con diferentes solventes orgánicos (sin E.S.).

En la tabla 3 se muestra el peso del producto final obtenido para los materiales compuestos de P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p con y sin extracción Soxhlet.

Tabla 3. Cantidad de los productos finales de los materiales compuestos de P3HT:CuO.

Muestra	Producto obtenido (g)	Muestra	Producto obtenido (g)
P3HT:CuO 3 p/p con E.S	0.221	P3HT:CuO 3 p/p sin E.S	0.3196
P3HT:CuO 5 p/p con E.S	0.1471	P3HT:CuO p/p sin E.S	0.1885
P3HT:CuO 8 p/p con E.S	0.1518	P3HT:CuO p/p sin E.S	0.1593

3.5 SÍNTESIS DE LA POLIANILINA POR DEPÓSITO DE BAÑO QUÍMICO

La síntesis química de la polianilina se realizó mediante la técnica por depósito de baño químico. Para el depósito de las películas se utilizaron vidrios ITOS (1 x 2.5 cm), se lavaron con agua y jabón neutro y posteriormente se sonicaron durante 20 min con diferentes solventes orgánicos (metanol, acetona y agua desionizada). Posteriormente se secaron mediante una pistola de aire caliente y se dejaron en el horno durante 24 h.

Se colocaron los vidros ITOS dentro de un vaso de precipitado, cuidando que el depósito de la PANI se llevará a cabo sobre la cara conductora. La síntesis de la PANI se realizó a temperatura ambiente.

En el vaso precipitado se agregaron 30 mL de solución de HCl 2 M, se puso en agitación constante a 350 rpm, posteriormente se añadió por goteo 0.4 mL del monómero (anilina), cuando se disolvió completamente se agregaron lentamente 60 mL del oxidante persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) y se dejaron en agitación durante 1 h. La síntesis de la PANI se muestra en la Figura 28.

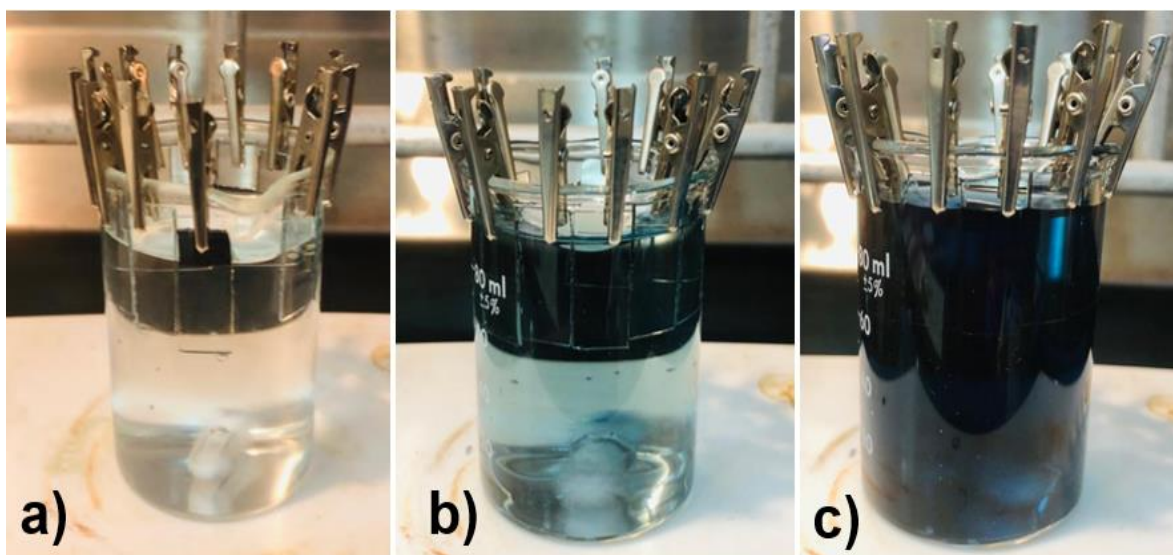


Figura 28. a) PANI después de agregar oxidante, b) PANI a los dos minutos de haber agregado el oxidante y c) PANI a los 5 min después de agregar el oxidante.

Una vez que terminó el tiempo de polimerización se retiraron los sustratos con las películas depositadas durante la síntesis, se enjuagaron con cuidado con agua

desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente (Figura 29 a), obteniendo unas películas uniformes de la PANI (Figura 29 b).

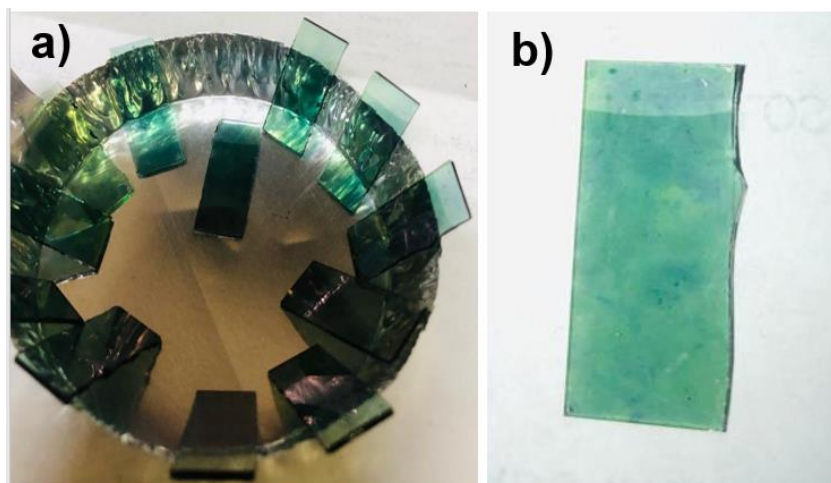


Figura 29. Películas de PANI, a) Después de la polimerización y b) Película homogénea

3.6 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE P3HT Y P3HT:CuO

3.6.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS DE VIDRIO CORNING Y VIDRIOS ITO's

Los vidrios Corning se cortaron de 1 x 2.5 mm y se lavaron con agua y jabón neutro teniendo cuidado de no rayarlos, posteriormente se enjuagaron con agua hasta eliminar completamente todo el residuo del jabón. Se lavaron con diferentes solventes orgánicos (metanol, acetona y agua destilada), utilizando un baño ultrasónico por 20 min. Después, se secaron con una pistola semiindustrial Varitemp Heat Guns, modelo VT-750C). Este mismo procedimiento se realizó para la limpieza de los vidrios conductores ITO's.

3.6.2 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS POR SPIN-COATING

La técnica de spin-coating es muy utilizada para la elaboración de películas delgadas. Esta técnica consiste en utilizar una fuerza centrífuga aplicada en el

sustrato y la solución es aplicada por goteo, la cual es esparcida de manera uniforme y bien definida sobre la superficie del sustrato [153].

Con esta técnica se pueden controlar diferentes parámetros como el tiempo y velocidad de centrifugado, todos estos parámetros tendrán un impacto directo en las propiedades finales de la película como es el caso del espesor, homogeneidad, defectos etc., [153].

Se prepararon diferentes soluciones para el P3HT y P3HT:CuO al 3, 5 y 8 wt% por el método *in-situ* con y sin extracción Soxhlet y por el método de *mezcla* (Figura 30 a), presentadas en la Tabla 4. Las soluciones de las muestras se disolvieron en 1 mL de tolueno y se dejaron en agitación a 350 rpm durante 18 h, y 10 min en ultrasonido con el fin de desaglomerar las macromoléculas y acelerar la dispersión de las nanoestructuras.

Tabla 4. Concentración (mg) del P3HT y P3HT:CuO para la preparación de las soluciones.

Muestras	Cantidad (mg) de las soluciones
P3HT	15.03
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	15.17
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	15.04
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	15.02
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	15.00
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	15.07
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	15.06
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	14.55 (P3HT), 0.46 (CuO)
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	14.25 (P3HT), 0.787 (CuO)
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	13.8 (P3HT), 1.2 (CuO)

La elaboración de las películas delgadas se llevó a cabo mediante la técnica spin coating en atmósfera inerte con una velocidad de giro de 3500 rpm durante 40 s (Figura 30 b), tomando 50 μ L de la solución (P3HT y P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p de CuO). Se depositaron sobre un vidrio Corning, obteniendo películas homogéneas del P3HT y de los materiales compuestos (Figura 30 c).

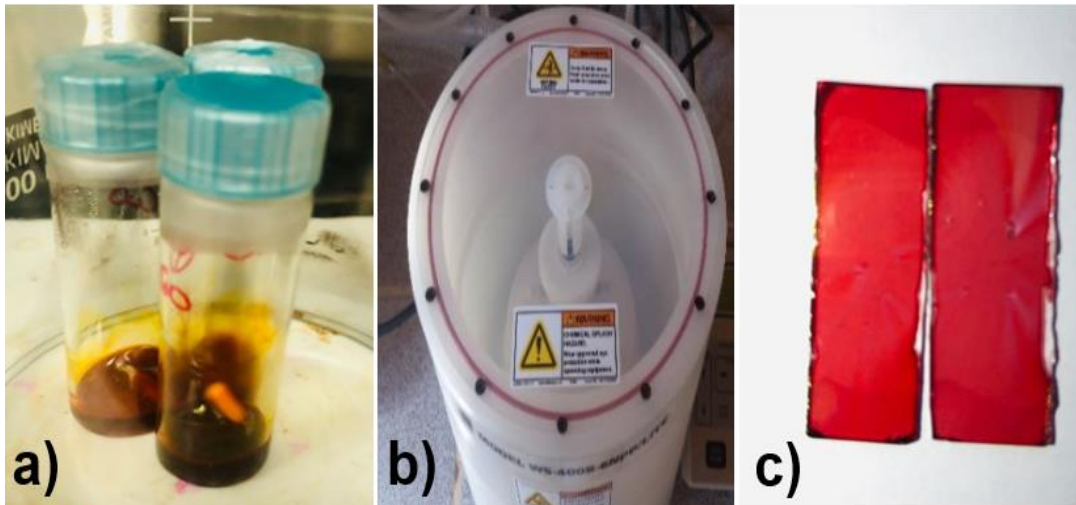


Figura 30. Elaboración de las películas delgadas, a) preparación de la solución para el P3HT y P3HT:CuO, b) spin-coating y c) Películas delgadas de P3HT.

3.6.3 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DROP-CASTING

La técnica de drop-casting es una técnica para la elaboración de películas muy utilizada. El método de preparación es muy sencillo y además no se necesitan equipos muy sofisticados. La técnica consiste en la preparación de la solución que contiene el material deseado el cual se vierte mediante goteo sobre un sustrato seguido de la evaporación del solvente [154] Figura 31.

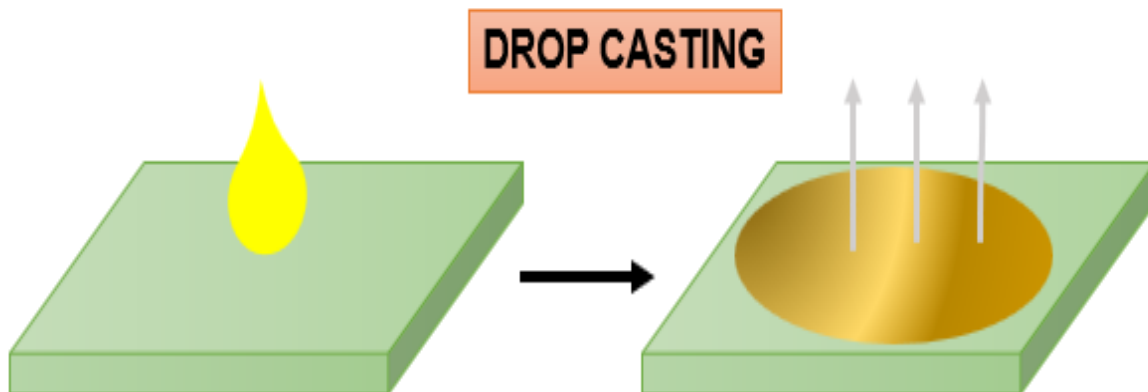


Figura 31. Técnica de drop-casting

Para la preparación para las películas por la técnica de drop-casting se tomaron 25 mg del P3HT y de P3HT:CuO (3, 5 y 8 p/p de CuO) y se disolvieron en 0.5 mL de tolueno. Posteriormente se tomaron 150 μ L de la solución preparada y se depositaron sobre un vidrio Corning de 2.5 x 2.5 cm y se esparció la solución por todo el vidrio Corning para cubrir una mayor área. Finalmente, la muestra fue tapada con un cristalizador y se evaporó el solvente a temperatura ambiente durante 24 h como se aprecia en la Figura 32.

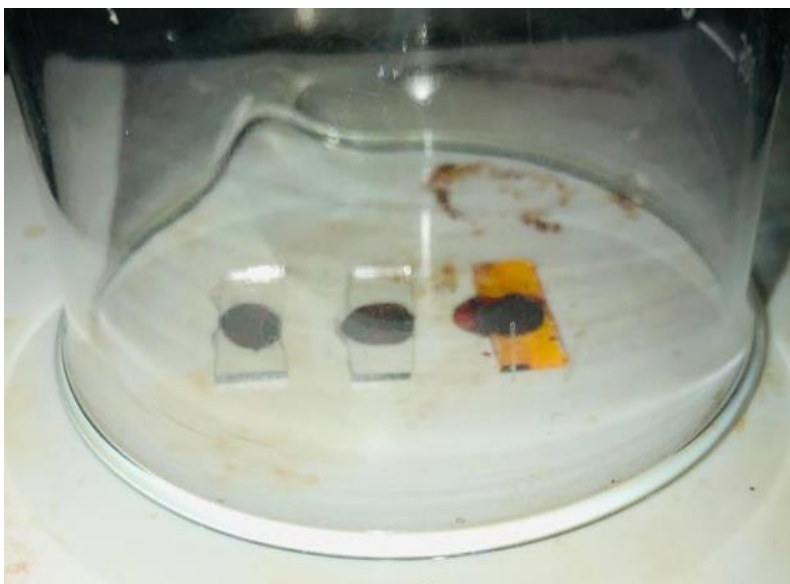


Figura 32. Elaboración de películas mediante la técnica de drop-casting.

3.7 FABRICACIÓN DEL POLIELECTROLITO PARA LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.

Como conductor de iones se utilizó un polielectrolito en gel. Este polielectrolito tiene como ventaja una buena interfaz con los electrodos y la capa electrocrómica. Además, la evaporación del solvente es más lenta. El PE se elaboró mediante una mezcla de polímeros (carbonato de propileno, polimetilmetacrilato, carbonato de etileno), perclorato de litio que se utilizará como sal y tetrahidrofurano como medio de disolución.

La composición del polielectrolito se presenta en la siguiente Tabla 5, los componentes fueron depositados uno a uno dentro de un frasco ámbar siguiendo la secuencia de la tabla, esto con el fin de garantizar una mejor mezcla homogénea. El polielectrolito se dejó en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente, el método de preparación del polielectrolito es el mismo utilizado por León-Silva et al. [155].

Tabla 5. Composición de electrolito para los dispositivos electrocrómicos.

Carbonato de propileno (PC)	Polimetilmetacrilato (PPMA)	Carbonato de etilo (EC)	Perclorato de litio (LiClO ₄)	Tetrahidrofurano (THF)
1.7618 g	1.2534 g	1.784 g	0.2629 g	2 mL

3.7.1 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS SIMPLES Y DUALES

Para la elaboración de los ECDs, se utilizó una película delgada del P3HT y de P3HT:CuO sobre sustrato ITO fabricada como se describe en la sección 3.5.2. Posteriormente, con la ayuda de un hisopo y acetona se removió el exceso de la película delgada y se delimita a un área aproximada de 1 cm². Se agrega una gota del polielectrolito sobre el sustrato que contiene la película delgada (P3HT o P3HT:CuO), y se coloca un segundo sustrato ITO completamente limpio con la cara conductora sobre la gota del polielectrolito que se depositó sobre película polimérica, observamos que el polielectrolito comienza a dispersarse en toda la película polimérica. Una vez que está bien disperso y sin burbujas el polielectrolito sobre la película electrocrómica, sellamos con la ayuda de una pistola de silicón la unión de los dos sustratos y en las orillas para evitar que el electrolito se evapore (Figura 33). Cabe mencionar, que es importante que no se produzcan burbujas dentro del dispositivo electrocrómico porque esto podría afectar la eficiencia real del dispositivo.

Este procedimiento fue el mismo para la elaboración de los ECDs simples y duales. Para los dispositivos electrocrómicos duales se colocó una segunda película polimérica de PANI (Figura 33).

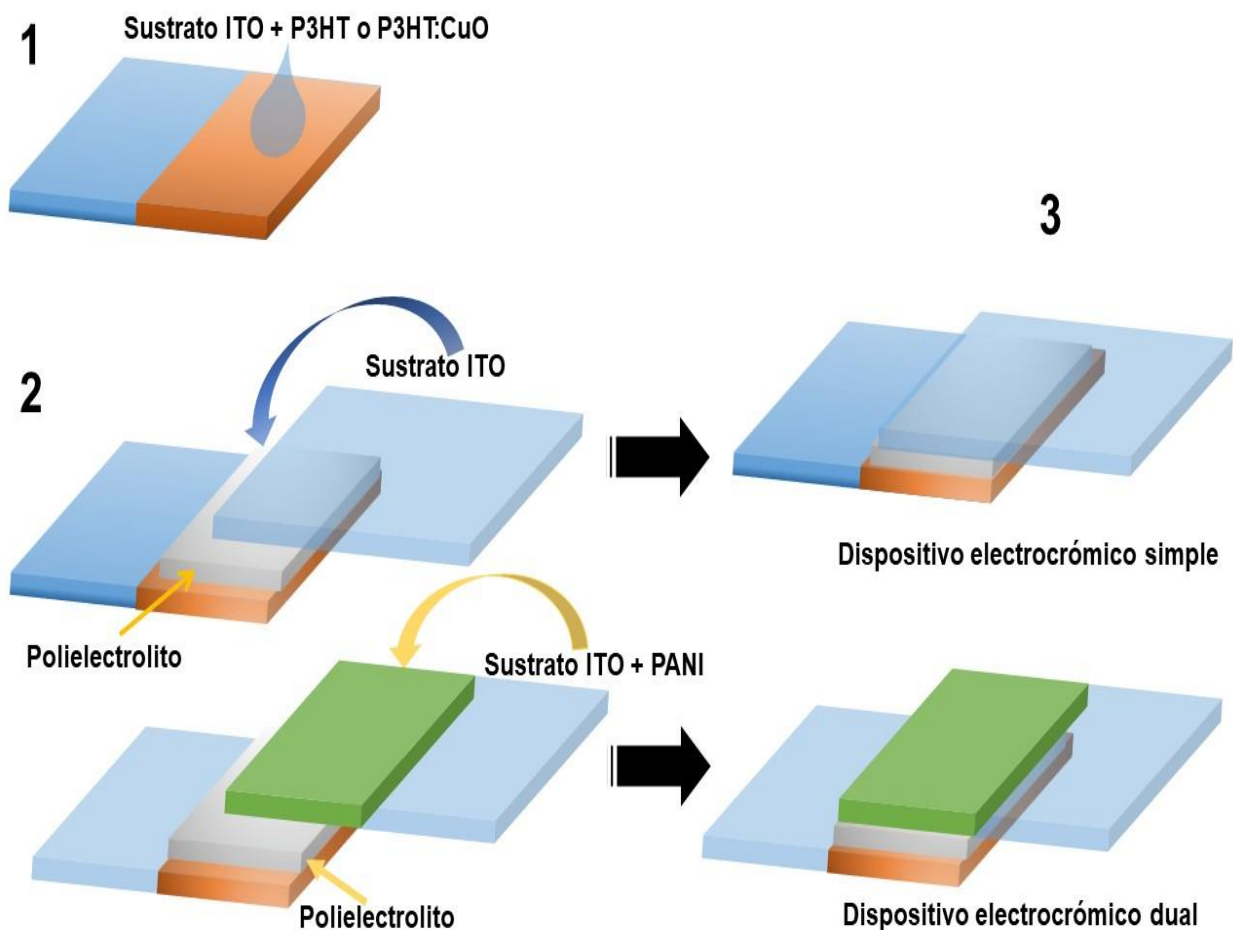


Figura 33. Método de preparación de un dispositivo electrocrómico simple y dual.

A continuación, se presenta un dispositivo electrocrómico simple (figura 34 a) y dual (figura 34 b) fabricados en el laboratorio.

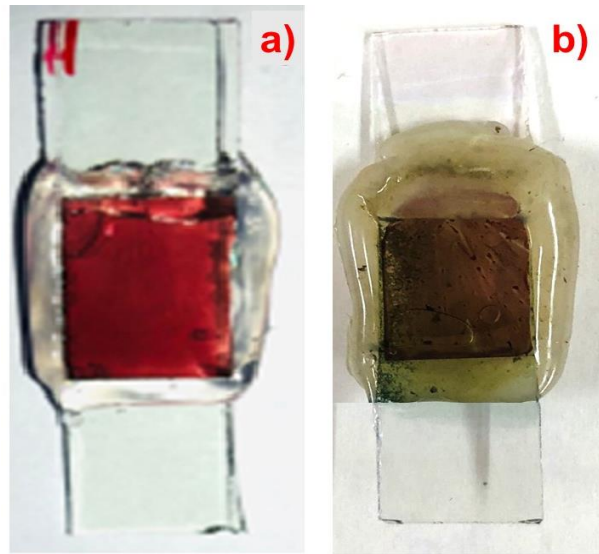


Figura 34. Dispositivos electrocrómicos elaborados en el laboratorio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA)

La caracterización fisicoquímica del P3HT, CuO y composites consistió de lo siguiente:

4.1 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Debido a que muchas de las propiedades en las películas delgadas están relacionadas con el espesor, se realizó la medición del espesor mediante un perfilómetro Ambios XP-200. Se realizaron tres mediciones, dos se realizaron en las orillas de las muestras y la otra se realizó en la parte central de la muestra. Se obtuvo el espesor promedio para cada muestra (P3HT y P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p). En la Tabla 6 se muestran los espesores promedio de las películas de P3HT y P3HT:CuO sintetizados por método *in-situ* con E.S. y sin E.S. y por el método de *mezcla*.

Los resultados del espesor no presentan una tendencia clara en cuanto a la concentración de CuO para cada síntesis. Sin embargo, se observa que con los métodos de síntesis *in-situ* con extracción Soxhlet y en *mezcla*, los espesores de las películas son menores al obtenido para el P3HT, independientemente de la concentración de CuO. Para el caso de la síntesis *in-situ* sin extracción Soxhlet con 5 y 8 p/p, el espesor de las películas delgadas fue mayor en comparación con el P3HT, por otro lado, para una concentración menor de CuO (3 p/p) el espesor fue menor.

Tabla 6. Espesores de las películas de P3HT y P3HT/CuO sintetizados por método *in-situ* y *mezcla*.

Muestra	Promedio total del espesor (nm)
P3HT	81
P3HT-CuO 3 p/p con E.S.	53.66
P3HT-CuO 5 p/p con E.S.	75
P3HT-CuO 8 p/p con E.S.	66.33
P3HT-CuO 3 p/p sin E.S.	55
P3HT-CuO 5 p/p sin E.S.	83.33
P3HT-CuO 8 p/p sin E.S.	83
P3HT-CuO 3 p/p mezcla	65

P3HT-CuO 5 p/p mezcla	62
P3HT-CuO 8 p/p mezcla	68

4.2 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

4.2.1 ABSORBANCIA

La caracterización UV-Vis de las películas delgadas se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro Genesys 10 UV Scanning , en donde se realizó un barrido en el rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm para el CuO, P3HT y P3HT:CuO.

Para el caso del CuO se presenta el espectro UV-Vis en la Figura 35, se observa un pico de absorción bien definido a 295 nm y dos picos de baja intensidad a 416 y 900 nm. El pico alrededor de 295 nm es debido a la absorción del plasmón superficial de partículas de óxido cúprico de tamaño nanométrico de acuerdo con *El-Trass et al.* [156], *Dobrucka et al.* [157], *Iqbal et al.* [158]; mientras el pico de absorción observado a 416 nm corresponde a las transiciones del band gap directa [159]. El pico de absorción a 900 nm se produce cuando un material semiconductor absorbe energía de fotones cambiando el momento del electrón por lo tal se produce una transición indirecta [54,160].

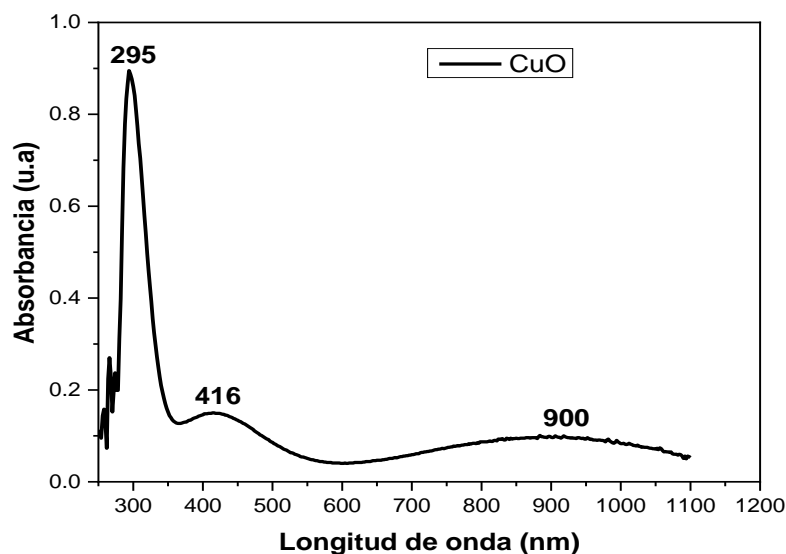


Figura 35. Espectro UV-Vis del CuO.

Se dividió la absorbancia entre el espesor promedio para cada muestra (P3HT y P3HT:CuO con 3, 5 y 8 p/p de CuO). En las Figuras 36 y 37 se muestran los espectros de absorbancia/espesor del P3HT y P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p por el método *in-situ* con y sin extracción Soxhlet, y en la Fig. 38 los espectros de absorbancia/espesor correspondiente a P3HT y P3HT:CuO por método de *mezcla*.

En la Figura 36, se observa que el P3HT:CuO con 3 p/p de nanohojuelas de CuO presentan una absorbancia ligeramente mayor que el P3HT, esta absorbancia se debe a la banda $\pi-\pi^*$. Sin embargo, los materiales compuestos de P3HT:CuO con 5 y 8 p/p de CuO mostraron una absorbancia apreciablemente menor que el P3HT, a mayor concentración menor absorbancia. Este decremento en la absorbancia se debe a un menor contenido de cadenas de P3HT, esto es de esperarse, ya que a mayor concentración de CuO menor contenido de P3HT. Además, los espectros de los materiales compuestos con 3 y 5 p/p de CuO presentan un ligero corrimiento hacia la región del azul de los máximos de absorción $\pi-\pi^*$, en relación con el P3HT, esto podría estar relacionado con la adhesión de las nanohojuelas de CuO que presentan una fuerte absorbancia a regiones menores del espectro electromagnético.

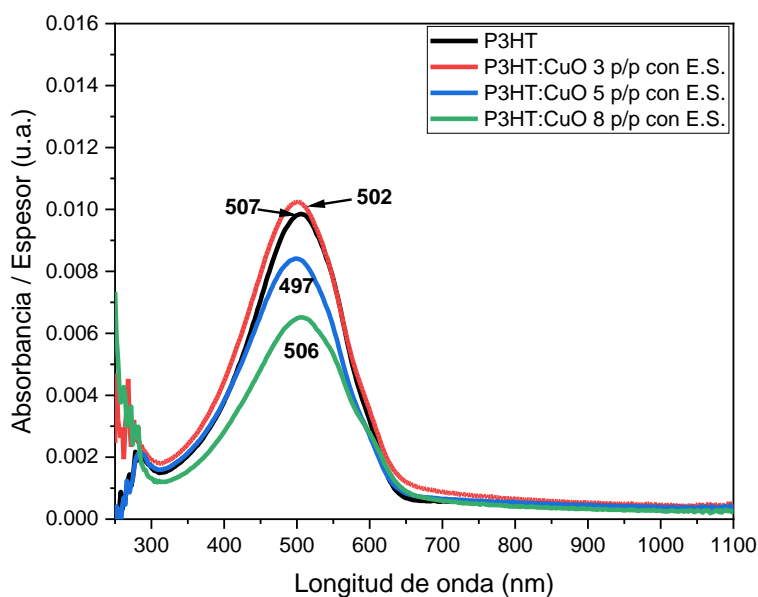


Figura 36. Espectro UV- Vis del P3HT y P3HT:CuO al 3, 5 y 8 p/p *in-situ* con E.S.

En la Figura 37, para los materiales compuestos sintetizados *in-situ* sin extracción Soxhlet, se observa el mismo comportamiento que para el caso anterior, donde únicamente el P3HT:CuO con 3 % peso de CuO mostró una absorbancia ligeramente mayor que el P3HT. Para los materiales compuestos de P3HT:CuO con 5 y 8 p/p la absorbancia también fue menor que el P3HT, sin embargo, la diferencia de la absorbancia entre los materiales compuestos fue menor que en el caso anterior. Así mismo, también se observó el desplazamiento de los máximos de absorción π - π^* hacia el azul, para los materiales compuestos sin E.S.

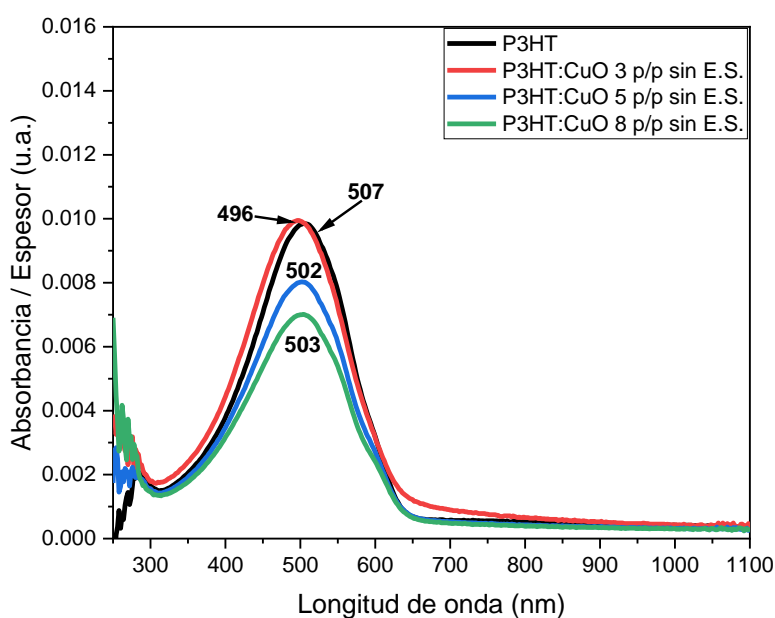


Figura 37. Espectro UV-Vis del P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p sin E.S.

En la Figura 38, para los materiales compuestos de P3HT:CuO sintetizados por el método de *mezcla*, el P3HT:CuO con 3 p/p peso de CuO también mostró una absorbancia con mayor intensidad que el P3HT, sin embargo, el incremento en absorbancia fue mayor que en los dos casos anteriores. Al continuar incrementando el contenido de CuO en P3HT, contrario a los dos casos anteriores, la absorbancia continuó incrementándose. La absorbancia se incrementa al aumentar la concentración de CuO en P3HT. Esto podría explicarse de la siguiente manera: como las cadenas poliméricas de P3HT ya estaban formadas al incorporar el CuO, la mayor absorbancia podría deberse a la interacción entre el P3HT y el CuO que

ocasiona una mayor densidad en la película polimérica, es decir se va a tener un mayor contenido de cadenas poliméricas por volumen lo que ocasiona una mayor absorción. Al igual que en caso anterior se obtuvo un corrimiento del máximo hacia el azul de todos los materiales compuestos en relación con el P3HT.

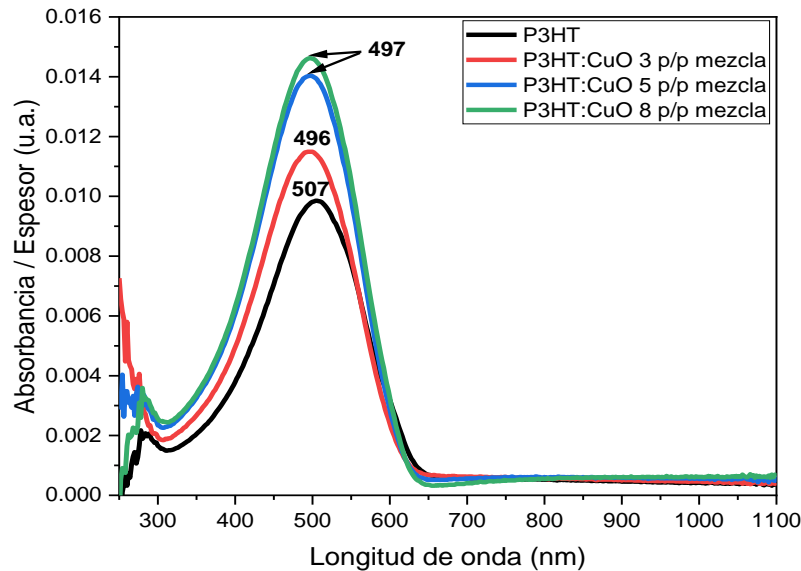


Figura 38. Espectro UV-Vis del P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p mezcla

4.2.2 CÁLCULO DEL BAND GAP.

Los cálculos del ancho de la banda prohibida (E_g) del P3HT y de los P3HT:CuO (método *in-situ* con E.S. y sin E.S. y por el método de *mezcla*), se determinaron mediante gráficas Tauc [161]. Primero se determina el coeficiente de absorción en función de la transmitancia óptica usando la siguiente ecuación [161]:

$$\alpha = \frac{1}{d} * \left(\frac{100}{Transmitancia} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película. Enseguida se procede a calcular.

$$(\alpha * hv)^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde hv es la energía del fotón

Y posteriormente, se grafica $(\alpha * hv)^2$ vs hv . Se realiza un ajuste lineal al inicio de la curva. En las gráficas de la Figura 39 - 40, se muestra la intersección de las líneas con el eje X correspondiente al valor del ancho de banda prohibida para los materiales sintetizados.

Los puntos de inicio de las bandas π - π^* también se utilizaron para determinar las bandas prohibidas aproximadas [162]. Los resultados se presentan en la Tabla 7, en donde por el método de gráficas Tauc como por la técnica de punto de inicio se obtiene el mismo band gap.

Tabla 7. Band gap para el P3HT y P3HT:CuO elaborados por el método *in-situ* con y sin extracción Soxhlet y de *mezcla*.

Muestra	Band gap (eV) gráfica Tauc	Band gap (eV) punto de inicio
CuO	2.2	-
P3HT	1.97	1.97
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	1.94	1.94
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	1.95	1.95
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	1.93	1.93
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	1.97	1.97
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	1.96	1.96
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	1.95	1.95
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	2.01	2.01
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	2.00	2.00
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	2.00	2.00

Para el caso del CuO presenta un band gap directo de 2.2, que corresponde con las transiciones previamente reportadas [54, 163].

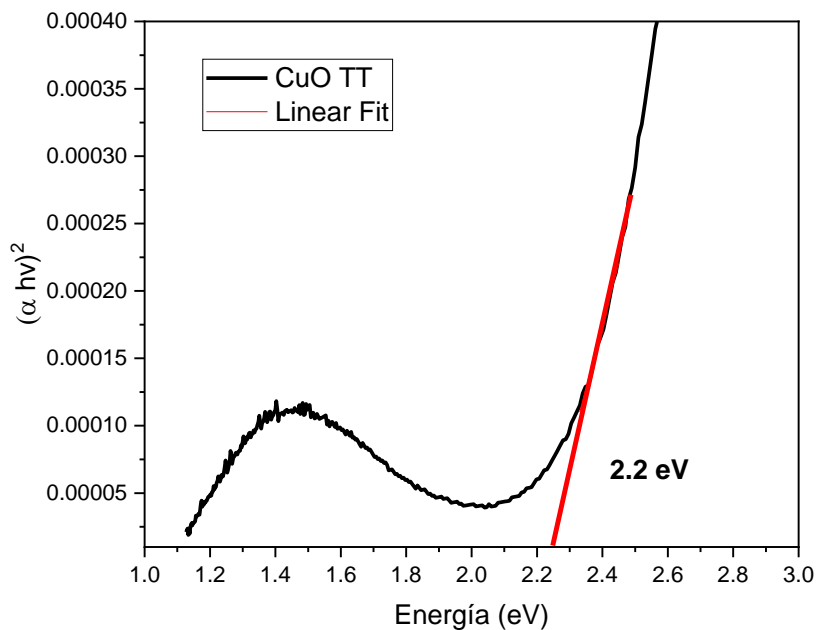
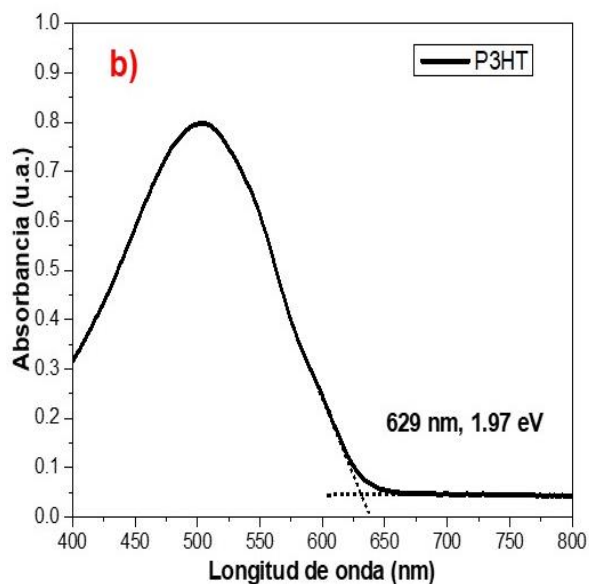
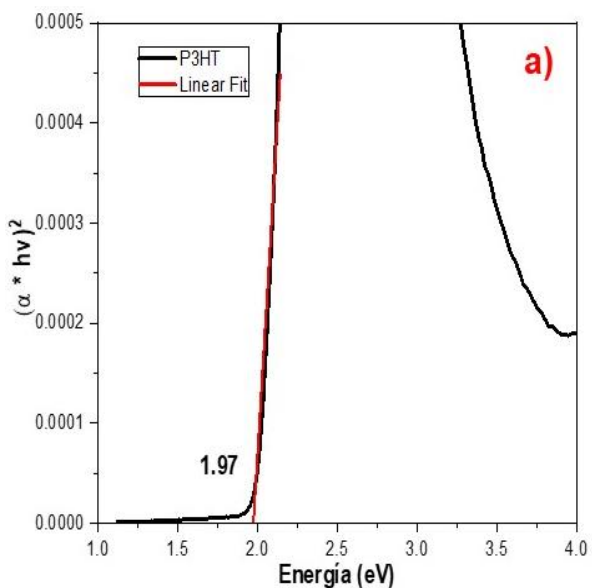
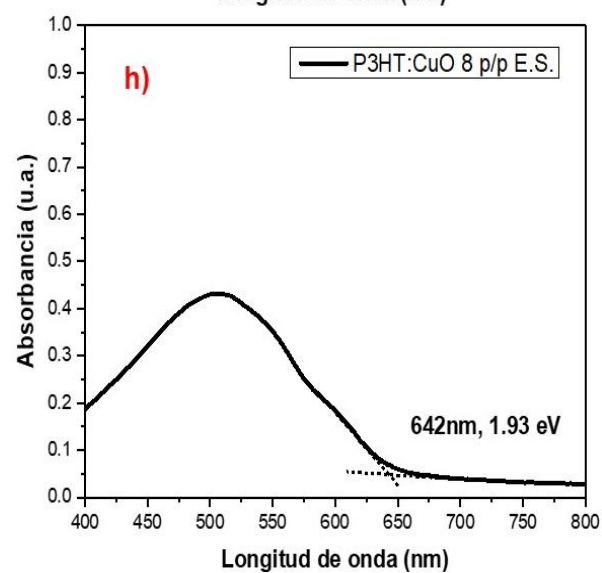
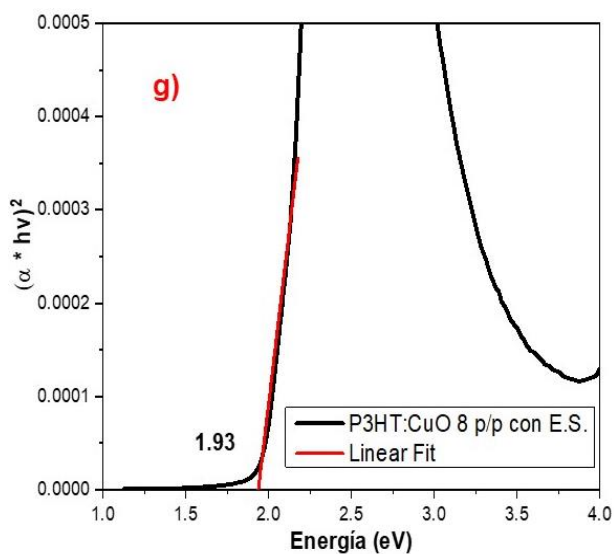
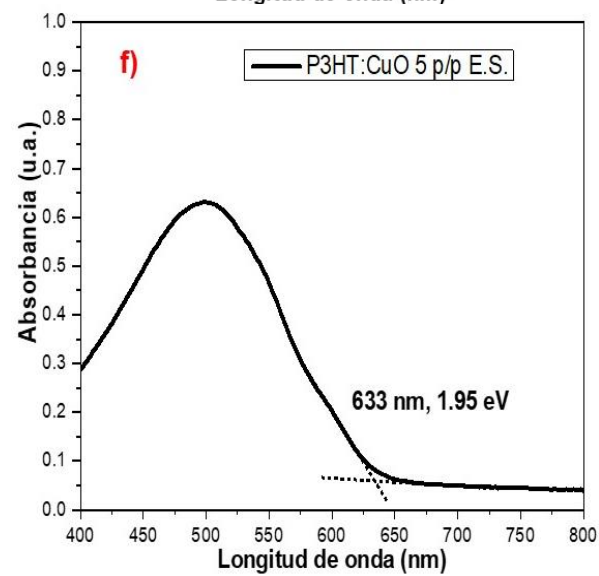
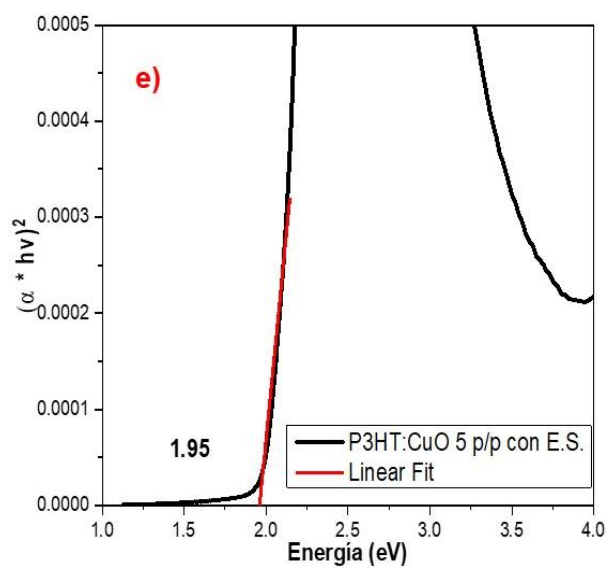
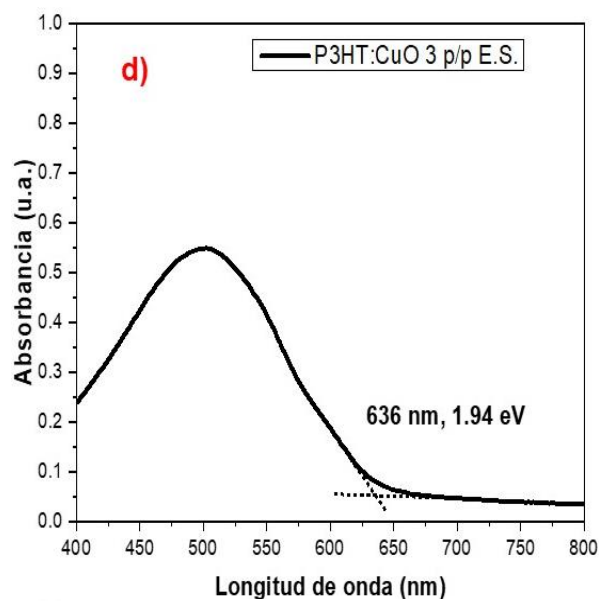
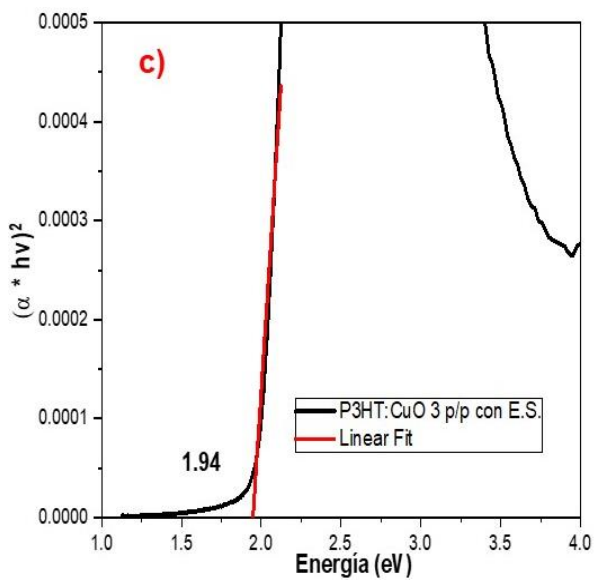
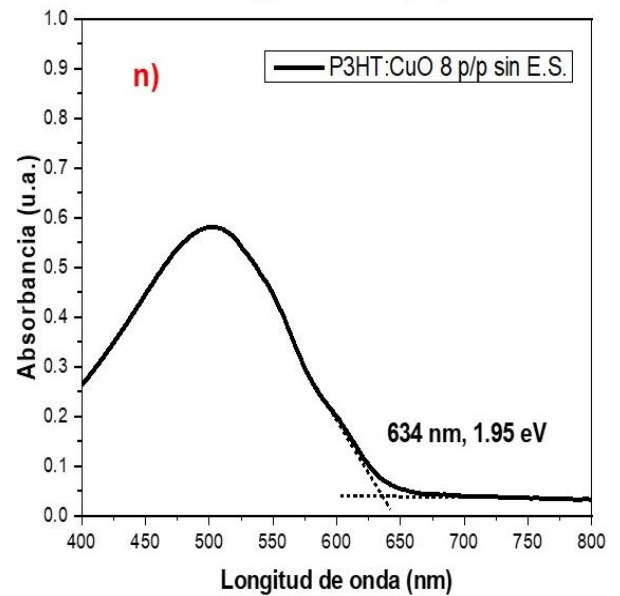
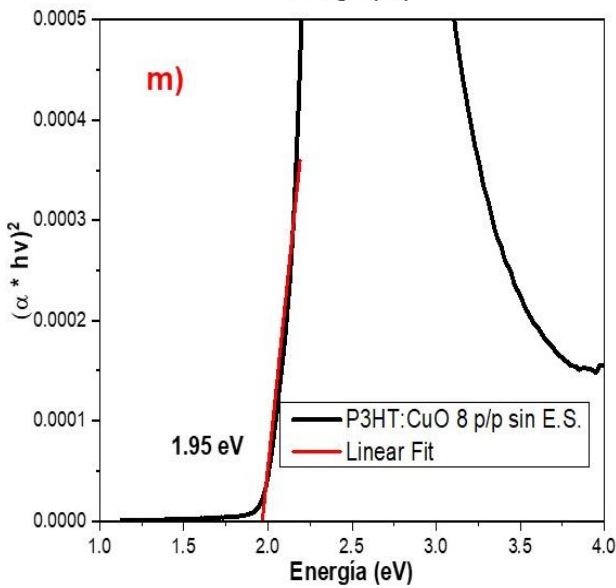
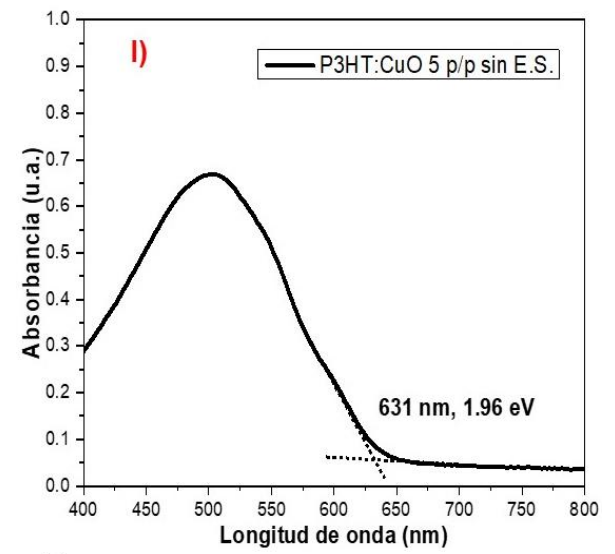
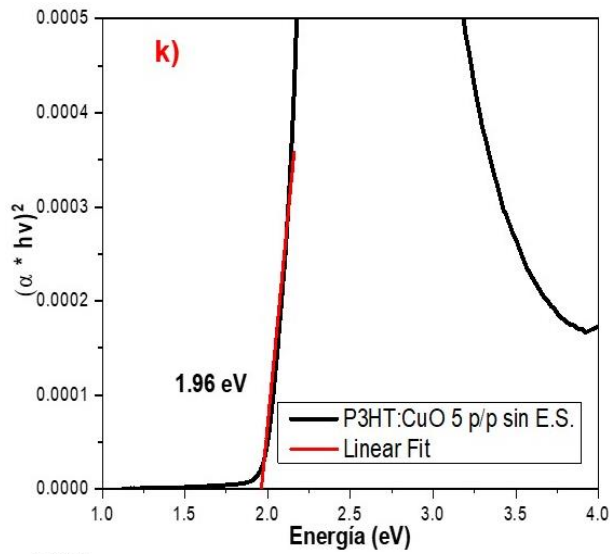
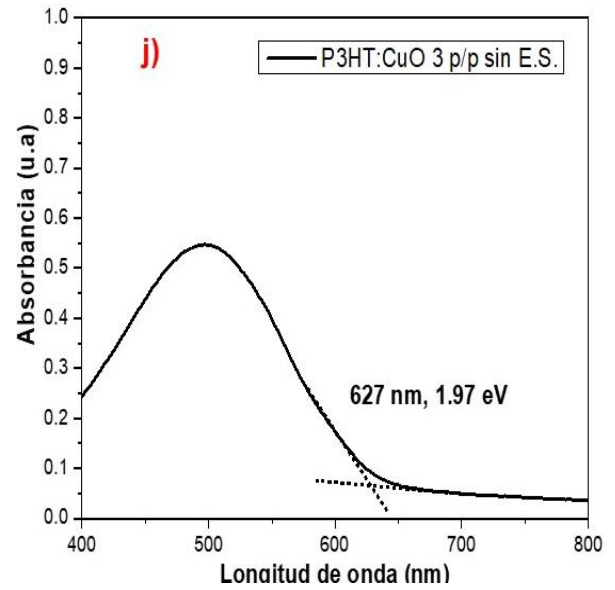
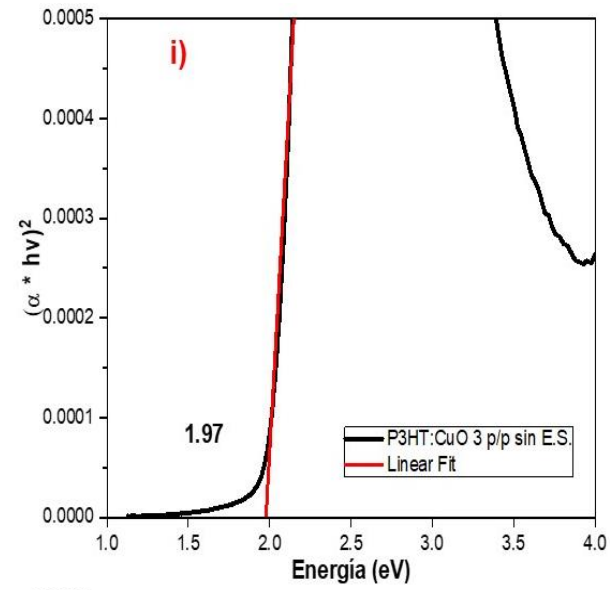


Figura 39. Transiciones de energía directa del CuO.







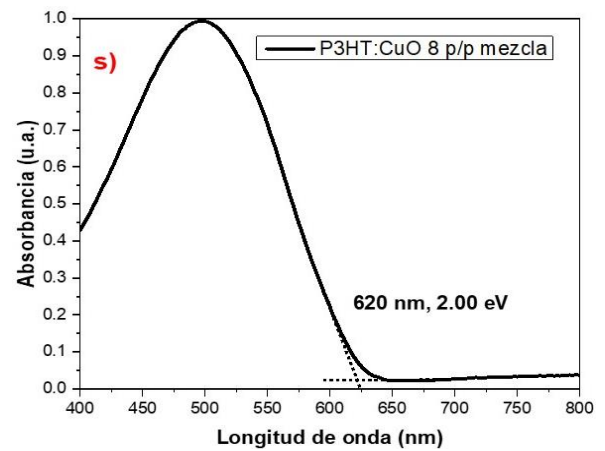
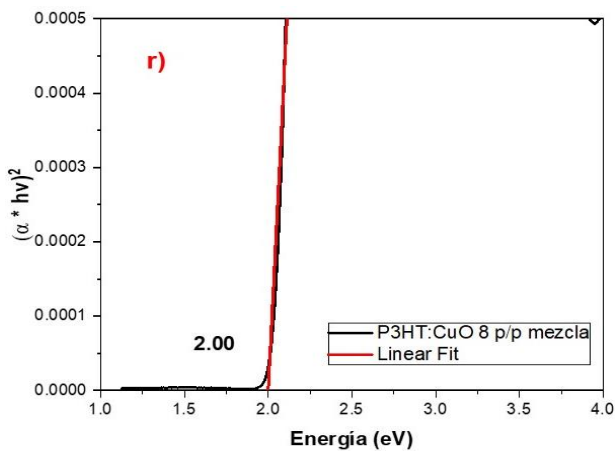
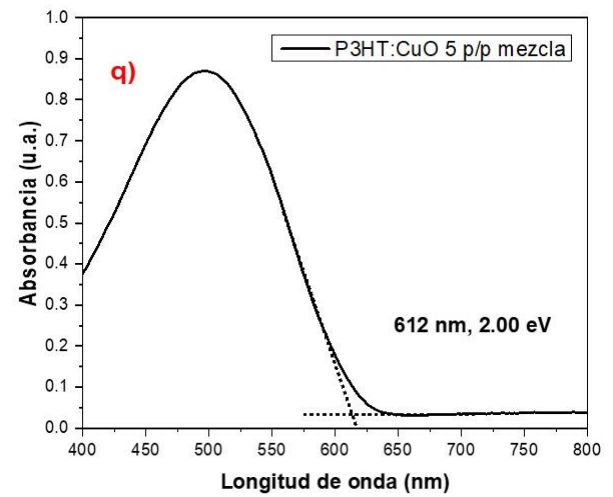
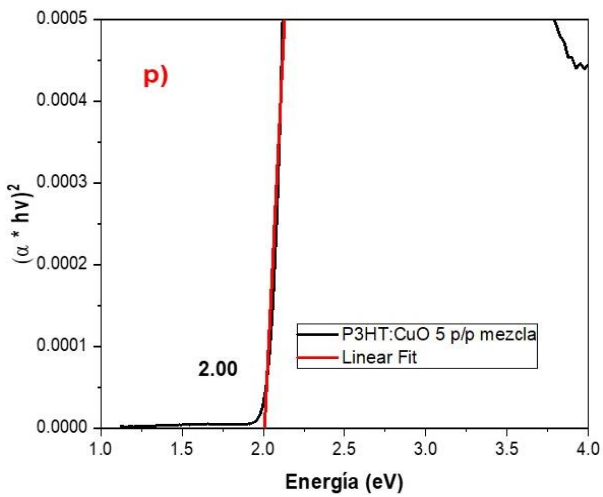
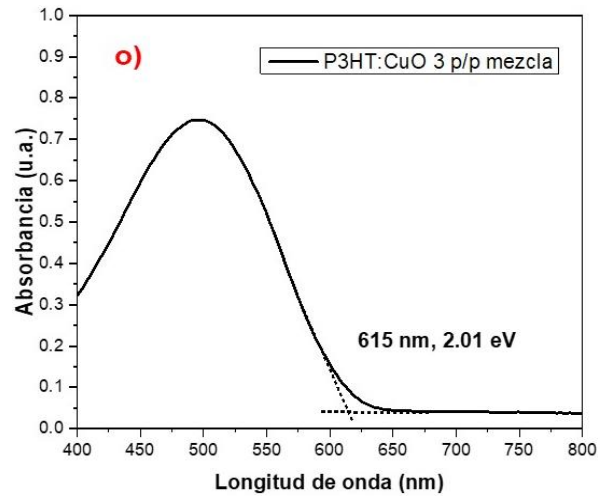
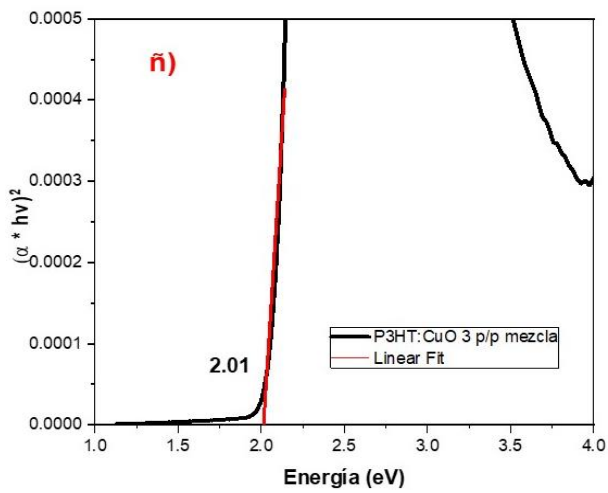


Figura 40. Gráficos utilizados para el cálculo de band gap y la intersección con el eje X (TAUC) y por la técnica de punto de inicio de la banda TT-TT* para el P3HT y materiales compuestos

Se observa que los materiales compuestos por el método *in-situ* con E.S. y sin E.S. presentan menor band gap, es decir requieren una menor energía para pasar de un nivel energético a otro, excepto por el P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., el cual presenta una energía igual que el polímero P3HT, esto podría deberse a que la concentración utilizada de CuO es insuficiente para alterar el ordenamiento de las cadenas poliméricas del polímero para este último caso. Además, las nanohojuelas de CuO incrustadas en el polímero cambiarán considerablemente sus propiedades del P3HT. Sin embargo, todos los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* presentan un band gap mayor que el P3HT.

La incorporación de nanohojuelas de CuO al P3HT, independientemente de su metodología de síntesis, afecta la banda prohibida del sistema polimérico involucrado debido a que el nuevo material introducido ocupa espacios vacíos del P3HT, provocando que exista una mayor interacción con los fotones de luz y en consecuencia generando niveles de energía dentro del band gap y por lo tal reduciendo la energía (para el caso de la síntesis *in-situ*) para pasar de un nivel energético a otro. Todo lo anterior confirma la presencia de los rellenos inorgánicos del CuO dentro de la matriz polimérica.

4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para comprobar el ordenamiento de las cadenas de P3HT, se determinó la cristalinidad del P3HT y P3HT:CuO mediante difracción de rayos X. Las muestras se prepararon por la técnica de drop-casting. Para el P3HT y P3HT:CuO por el método *in-situ* con E.S. y sin E.S., se tomaron 25 mg de P3HT y P3HT:CuO; mientras para los materiales compuestos de P3HT:CuO por el método de *mezcla* de 3 p/p (24.31 mg de P3HT y 0.76 mg de CuO), 5 p/p (23.7 mg de P3HT y 1.4 mg de CuO) y 8 p/p (23 mg P3HT y 2.08 mg de CuO) los cuales se disolvieron en 0.5 mL de tolueno. Se depositaron 150 μ L sobre un vidrio Corning de 2.5 x 2.5 cm, las películas fueron cubiertas con un cristizador y se dejaron a temperatura ambiente

por 24 h para la eliminación de todo el solvente orgánico. Para su caracterización la película fue retirada del vidrio cuidadosamente.

La Figura 41 muestra el patrón de rayos X de las nanohojuelas de CuO, los picos de difracción se mostraron a 2 theta 32.5°, 35.6°, 38.7°, 46.3°, 48.7°, 51.4°, 53.5°, 58.3°, 61.6°, 66.3°, y 68.1°, que corresponden a la fase de CuO con sistema cristalino monoclinico con índices de Miller 110, -111, 111, -112, -202, 112, 020, 202, -113, -311 y 220 (número de tarjeta: 01-089-5897). Podemos observar que se presenta una alta cristalinidad debido a los picos estrechos e intensos. Se han obtenido picos similares reportados en la literatura [7].

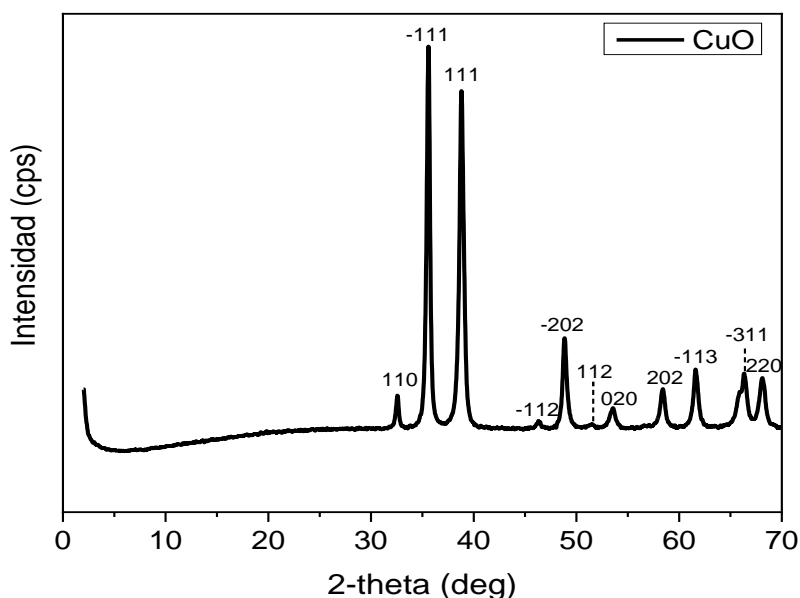


Figura 41. Difractograma para el CuO.

El P3HT (Figura 42) muestra cuatro picos de difracción en 2 theta a 5.3°, 10.6°, 16° y 22.8°, correspondientes a los índices de Miller del P3HT con sistema cristalino ortorrómbico (número de tarjeta: 00-054-2080): 100, 200, 300 y 002. El pico del P3HT en $2\theta = 5.3^\circ$ se origina en cristalitas con orientación del eje-a (cadena principal paralela y las cadenas laterales perpendiculares al sustrato) [164], [165].

El P3HT:CuO por el método de *in-situ* con E.S. con 3 p/p de CuO (Figura 42), la cristalinidad aumentó. Se observa que el ordenamiento de las cadenas poliméricas aumenta considerablemente en el plano 100, es decir, las cadenas principales están

acomodadas paralelas y las cadenas laterales perpendiculares al sustrato. La intensidad en los 3 picos de difracción siguientes es como la del P3HT. A una concentración más alta de CuO (5 p/p), la cristalinidad de P3HT disminuyó en comparación con el compuesto anterior; más sin embargo presenta un ordenamiento más alto de cadenas de P3HT en el plano 100 que el P3HT prístino, porque la intensidad del pico de difracción en $2\theta = 5.3^\circ$ es mucho mayor. Cuando se incrementa la concentración de CuO (8 p/p), la cristalinidad continúa disminuyendo más, sin embargo; sigue siendo mayor que el P3HT prístino, teniendo un mejor ordenamiento en las cadenas poliméricas que el P3HT prístino. Sin embargo, la intensidad de los otros 3 picos de difracción disminuyó en intensidad con respecto a los del P3HT.

Para el caso de los materiales compuestos P3HT:CuO sometidos a una extracción Soxhlet presenta una mayor intensidad del pico $2\theta = 5.3^\circ$ esto podría indicar que al eliminar la mayor cantidad de la parte insoluble benefició el ordenamiento de las cadenas poliméricas.

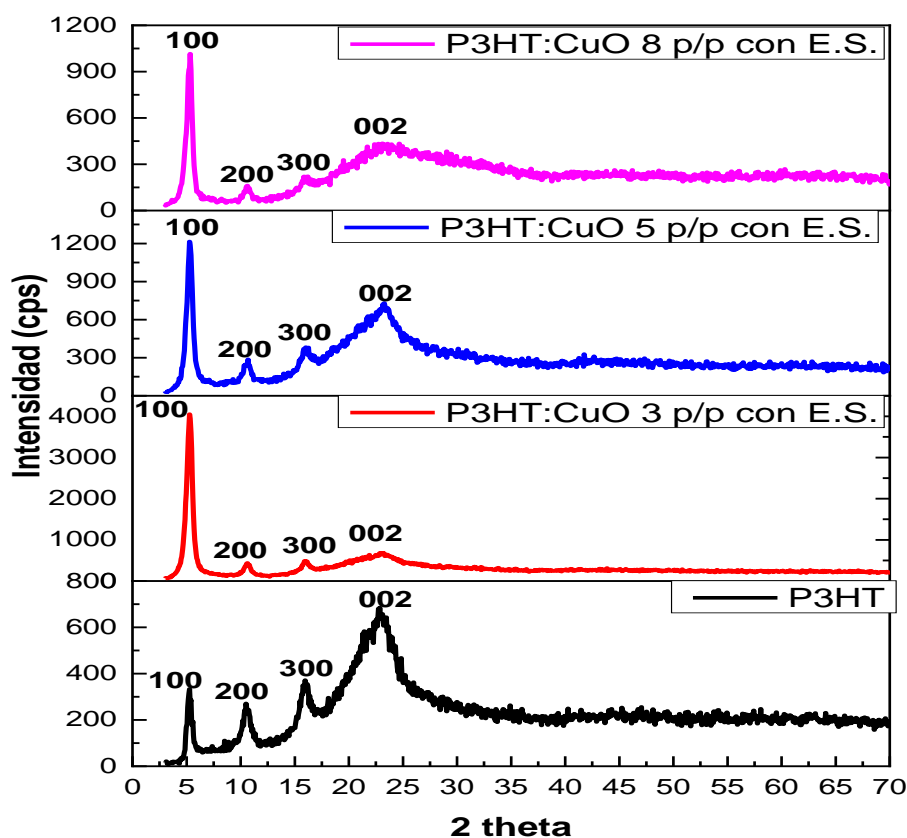


Figura 42. Difractograma del P3HT y P3HT:CuO por el método *in-situ* con E.S.

Para los materiales compuestos P3HT:CuO 3 y 5 p/p por el método *in-situ* sin E.S. (Figura 43), se presenta el mismo comportamiento que el P3HT:CuO 3, y 5 p/p *in-situ* con E.S. (Figura 39), donde a una concentración de 3 p/p de CuO presentan un mayor ordenamiento de las cadenas poliméricas en el plano 100, y a una mayor concentración de CuO (5 p/p) la intensidad del pico de difracción correspondiente al plano 100 decrece, sin embargo, es aún mayor que en el P3HT.

Para el caso del P3HT:CuO 3 p/p la intensidad de los otros 3 picos de difracción (200, 300 y 002) es similar a la de los picos en P3HT. Sin embargo, al aumentar la concentración (5 p/p), se da un ligero decremento de la intensidad de los otros 3 picos de difracción en comparación con P3HT. Esto indica que en el compuesto el orden preferencial de las cadenas del P3HT está en el plano 100. Al aumentar la concentración de 8 p/p con respecto al P3HT, la cristalinidad continúa decreciendo, siendo más baja que la de P3HT prístino, porque todos los picos de difracción disminuyen en intensidad. Esto indica que la concentración de las nanohojuelas de CuO es limitada y un exceso de las nanohojuelas podría afectar la cristalinidad de nuestros materiales compuestos.

Esto sugiere una interacción entre las cadenas de polímero P3HT y CuO, lo que resulta una mejor alineación de las cadenas del polímero en el plano 100 hasta una concentración de CuO del 5% en peso, en comparación con el P3HT prístino.

Para los materiales compuestos de P3HT:CuO con mayor concentración de CuO (5 y 8 p/p), la presencia de CuO comienza a apreciarse por la aparición de 2 de los picos de difracción característicos del CuO en 2θ de $35,6^\circ$ (- 1 1 1) y $68,1^\circ$ (2 2 0).

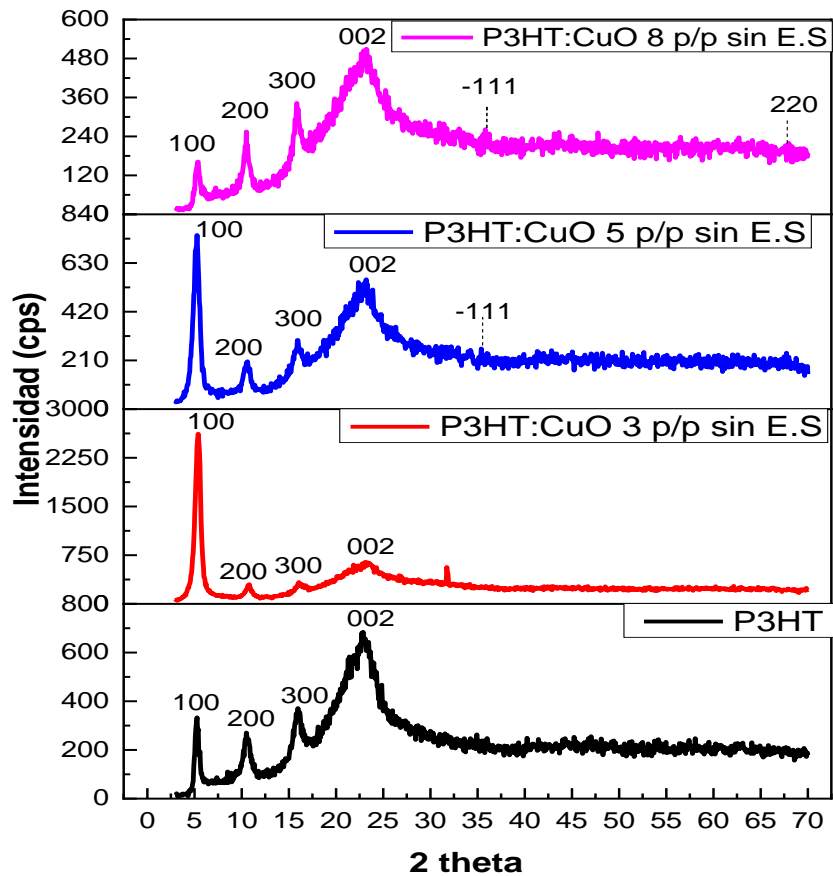


Figura 43. Difractograma de los materiales compuestos por el método *in-situ* sin E.S.

La figura 44 a) muestra los espectros DRX de los materiales compuestos de P3HT:CuO sintetizados mediante el método de *mezcla*. La incorporación de CuO (3 p/p) al P3HT mejoró la cristalinidad de las cadenas poliméricas ya que la intensidad del pico de difracción en 2θ de 5.3° aumentó considerablemente. También hubo un incremento de intensidad del pico en $2\theta=10.6^\circ$, mientras los otros dos picos de difracción ($2\theta=16^\circ$ y 22.8°) mostraron una intensidad similar a la del P3HT prístino. Comprobando nuevamente que la orientación preferencial de las cadenas del P3HT están en el plano 100. Con un aumento de concentración de CuO (5 p/p), la intensidad de los picos en 2θ a 5.3° , 10.5° y 16.4° disminuyeron en comparación con el material compuesto anterior, sin embargo, la intensidad del primer pico sigue siendo mayor que el P3HT prístino. A esta concentración se comienza a apreciar la presencia del CuO en los planos -111 y 111. A una concentración de 8 p/p de CuO

para el material compuesto de P3HT:CuO, se presentó nuevamente un aumento de intensidad en el pico de difracción en $2\theta=5.3^\circ$, sin embargo, la intensidad de los otros picos de difracción fue como la del compuesto anterior, además a una mayor concentración de CuO (8 p/p) se tiene una mayor cantidad e intensidad de los picos de difracción correspondientes al CuO en los planos -202, 020, 202, -113 y -311. Para el caso de los materiales compuestos por el método de *mezcla* independientemente de la concentración de CuO en P3HT, se obtuvo un mayor ordenamiento de las cadenas de P3HT en el plano 100 en comparación con el P3HT prístino. Cabe mencionar que se obtuvo un mejor arreglo de las cadenas poliméricas en los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* en comparación con los sintetizados por el método *in-situ*.

Esto corrobora los resultados obtenidos en FTIR, donde se determinó una mayor incorporación de CuO en P3HT en los materiales compuestos sintetizados mediante *mezcla*. La mayor presencia de CuO en los materiales compuestos fue por el método de *mezcla* esto se debe a que no hay pérdidas de CuO por este método, ya que las películas se forman a partir de la solución de P3HT y CuO, este se deposita sobre el sustrato y luego el solvente se evapora, quedando todo el material disuelto sobre el sustrato. Sin embargo, por el método *in situ*, la pérdida de CuO se debe al uso de solventes durante la reacción de polimerización, el proceso de precipitación y la purificación del polímero, en el cual el solvente removido arrastra parte del CuO.

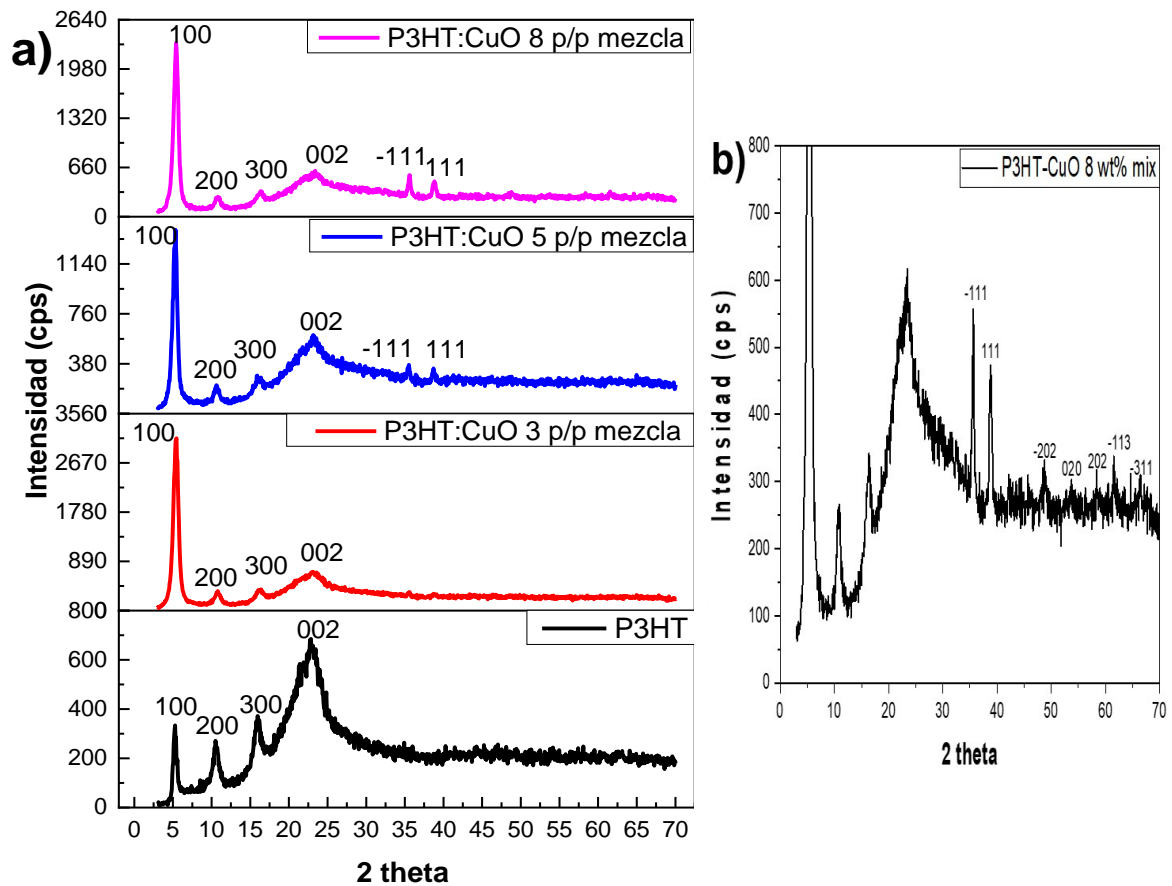


Figura 44. a) Difractograma de los materiales compuestos obtenidos por el método de *mezcla* y b) Difractograma del como P3HT:CuO con una concentración de 8 p/p respecto al 3HT por el método de *mezcla*.

4.3.1 TAMAÑO DE CRISTAL

El tamaño de cristal se calculó utilizando la ecuación de Scherrer mediante un estándar de Si [166].

$$\text{Tamaño de cristal} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 7

En donde:

k= Factor de forma (0.9)

λ = Longitud de onda (1.54 Å)

β = Es la línea que ensancha a la mitad de la intensidad máxima en radianes del pico

$\cos \Theta$ = coseno del ángulo de Bragg al que aparece el pico empleado.

Para el cálculo del tamaño de cristal en el CuO se utilizó la reflexión $2\theta=35.72^\circ$ (16.63 Å) con índice de Miller (-111). Mientras que para el P3HT y los P3HT:CuO se utilizó la reflexión $2\theta = 5.31^\circ$ (16.63 Å) con índice de Miller (100).

El CuO presenta un tamaño de cristal de 15.09 nm, mientras que el P3HT muestra un tamaño de cristal de 14.68 nm. A su vez los compuestos sintetizados *in-situ* y en *mezcla* presentan un tamaño menor que ambos materiales. El menor tamaño de grano obtenido en los compuestos en comparación con P3HT, indica que el CuO interaccionó con el P3HT, esto se comprobará más adelante en las investigaciones de FTIR. Se puede observar que el tamaño de cristal para los compuestos no tiene una tendencia clara con la concentración de CuO en el P3HT; sin embargo, los compuestos que tienen un menor tamaño de cristal en general son los compuestos por el método de *mezcla*.

Tabla 8. Tamaño de cristal para el CuO, P3HT y P3HT:CuO.

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)
CuO	15.09
P3HT	14.68
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	11.89
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	11.83
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	12.00
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	11.27
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	9.84
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	12.75
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	10.14
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	10.79
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	10.52

4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

En el CuO las vibraciones que se encuentran en el rango de 400 a 600 cm^{-1} , pertenecen a las vibraciones de estiramiento de las nanohojuelas del CuO monoclinico [167]. En la Figura 45, se presenta el espectro FTIR del CuO en donde se muestran dos picos característicos a 487 y 609 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de los enlaces Cu(II)-O [168]. La señal a 406 cm^{-1} es atribuida al estiramiento de vibración del Cu-O [169].

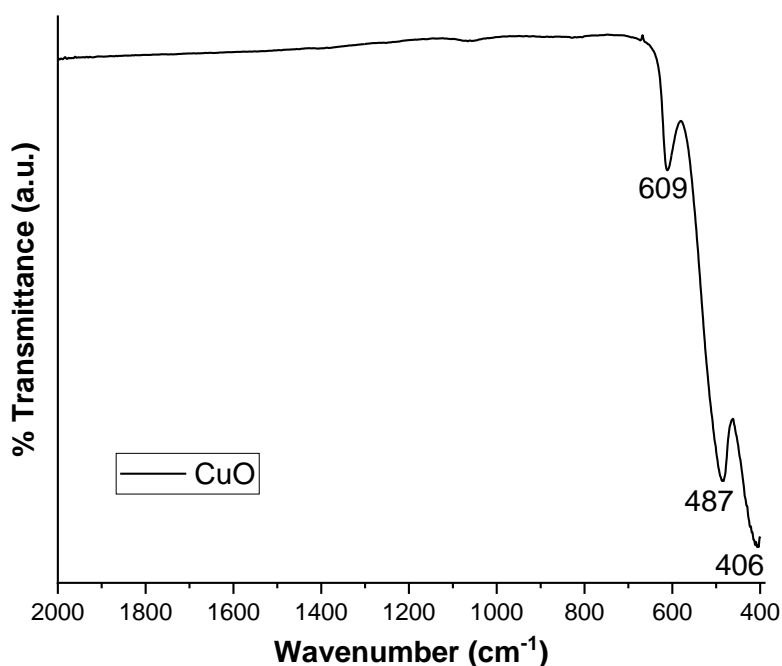


Figura 45. Espectro FTIR del CuO con tratamiento térmico a 400 °C

Para el caso del espectro FTIR del P3HT se observaron las principales bandas de absorción IR similares a las reportadas en la literatura [157, 158], se observan tres picos en el intervalo (3000-2500 cm^{-1}) estos picos corresponden a los enlaces C-H en la cadena lateral del hexilo y se asignan a las vibraciones asimétricas de estiramiento de estiramiento C-H alifático, el pico a 1735 cm^{-1} se debe al alargamiento en los enlaces C=O, mientras que los picos (1507-1454 cm^{-1}) está asociado a la vibración simétrica de estiramiento del anillo C=C. Para el pico 1373 cm^{-1} está asociado a la deformación C-H, para el pico a 1240 cm^{-1} se debe a la

flexión de los enlaces C-H del anillo aromático y para los picos 817 y 723 cm^{-1} corresponden a la flexión de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano (817 cm^{-1}) y vibraciones de grupos C-H (725 cm^{-1}) [172].

Así mismo, en el espectro del P3HT aparecen tres bandas adicionales que pertenecen a los solventes usados en la purificación (1737, 1240 y 1021 cm^{-1}). Los picos a 1240 cm^{-1} corresponde a $\nu(\text{C-C})$ y a 1740 cm^{-1} corresponde a $\nu(\text{C=C})$ se deben al solvente acetona [160, 161].

Los espectros FTIR de los materiales compuestos de P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p por el método *in-situ* con y sin extracción Soxhlet y por el método de *mezcla* se muestran en las Figuras 46 a, 46 b y 46 c respectivamente. Se confirmó la polimerización del monómero 3HT en presencia de las nanohojuelas de CuO por la existencia del pico de absorción correspondiente a la vibración fuera del plano del anillo de tiofeno 2,3,5-trisustituido a 819 cm^{-1} . Los materiales compuestos mostraron picos característicos del P3HT (3055 cm^{-1} , estiramiento del anillo de tiofeno C-H; 2850, 2920 y 2953 cm^{-1} , vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de banda C-H; 1453 y 1508 cm^{-1} , anillo de tiofeno C=C vibraciones, simétricas y asimétricas, respectivamente; 1376 cm^{-1} , flexión de metilo; y 1114 cm^{-1} , estiramiento C-S del anillo de tiofeno, y la banda en 726 cm^{-1} a la vibración oscilante de los grupos metileno sustituyentes hexilo $-(\text{CH}_2)_5-$) [175].

La señal a 1092 cm^{-1} aumento la intensidad cuando se añadió CuO al P3HT, cuanto mayor era la concentración mayor era la intensidad. Este aumento de intensidad podría deberse a la interacción de CuO con los átomos de S del anillo de tiofeno. Probablemente los anillos de P3HT que interactúan con las nanohojuelas de CuO provocan que el estiramiento de C-S del anillo de tiofeno (1114 cm^{-1} en P3HT) se desplace a número de onda más bajo. Anteriormente se ha observado este mismo comportamiento en otros compuestos a base de P3HT [160, 163].

En los compuestos P3HT:CuO las bandas de los solventes observados en el P3HT prácticamente desaparecieron. Esto se debe, a que la deslocalización de la carga positiva en el CuO es mayor que en la acetona. En los compuestos P3HT:CuO se beneficia la interacción del CuO con los electrones desapareados del átomo de S

del anillo de tiofeno en el P3HT, por lo que las bandas correspondientes al solvente desaparecen.

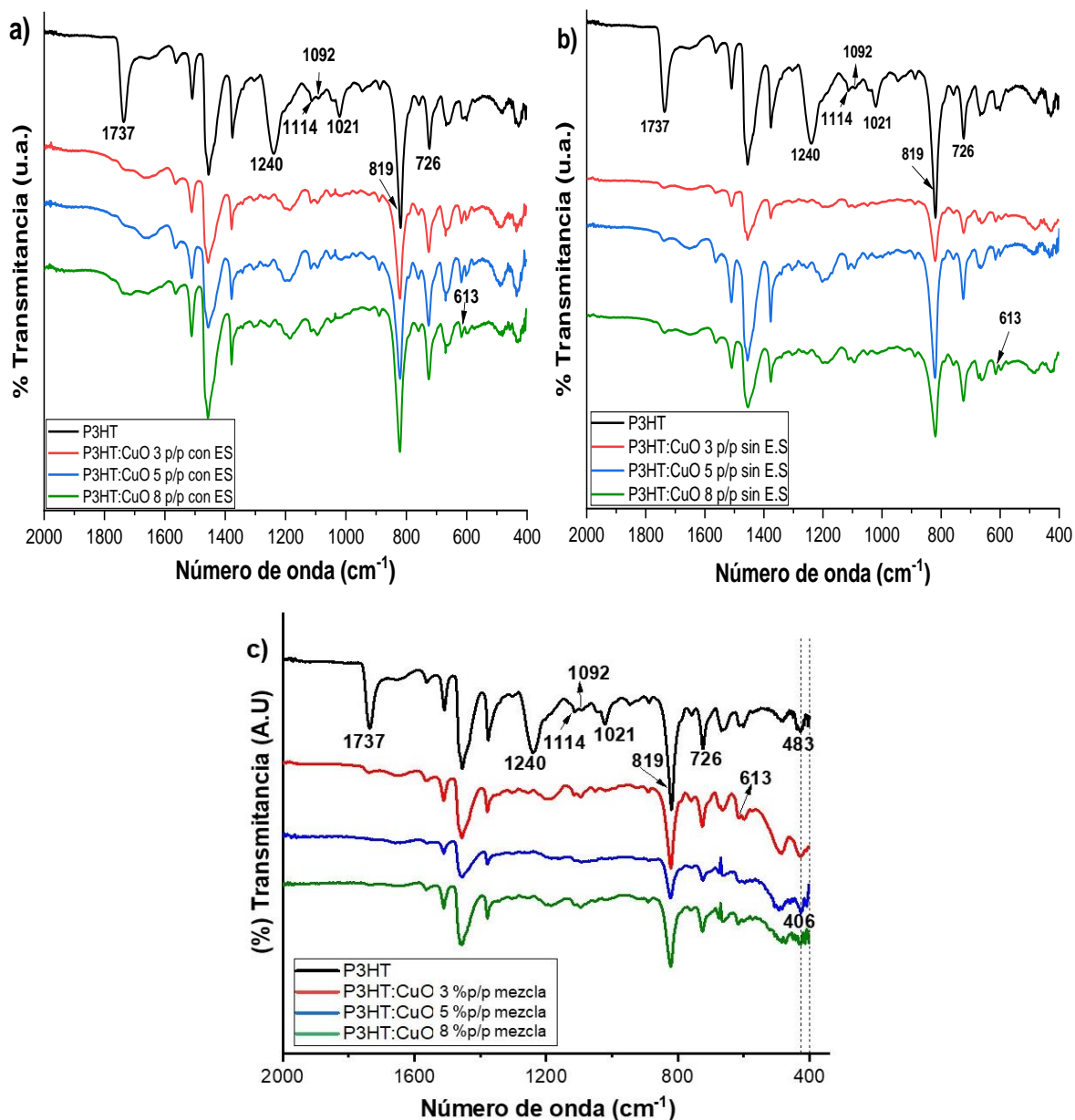


Figura 46. a) Espectros de FTIR de los compuestos de P3HT:CuO por el método *in-situ* con E.S., b) FTIR de los compuestos por el método *in-situ* sin E.S. y c) FTIR de compuestos por el método de *mezcla*.

La incorporación de CuO en P3HT en materiales compuestos sintetizados por *in-situ* (con y sin extracción Soxhlet) y por *mezcla* fue corroborada por la definición del pico a 613 cm⁻¹. En el caso de los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* la presencia de CuO en P3HT se corrobora adicionalmente por el

aumento de intensidad en la banda a 483 cm^{-1} y la definición del pico a 406 cm^{-1} . Además, podemos ver que a medida que aumenta la concentración de nanohojuelas de CuO, los picos característicos del polímero disminuyen en intensidad. Se obtuvo una mayor incorporación de CuO en P3HT por el método de *mezcla*.

4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para observar la morfología del CuO, P3HT y P3HT:CuO se llevo a cabo la caracterización de los materiales con un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FESEM por sus siglas en inglés), modelo SU5000 marca Hitachi. En la caracterización morfológica, se trabajó con electrones secundarios en modo de bajo y alto vacío. En las micrografías de FESEM se presenta una morfología granular y uniforme del P3HT (Figura 47 a). El CuO puede mostrar diferentes morfologías, como en bloques de construcción en forma de láminas, bloques en forma de rectángulos, partículas esféricas y nanoestructuras en forma de flores [164, 165]. Las micrografías de FESEM del CuO (Figura 47 b) muestran una morfología similar a una flor, donde las flores están formadas por estructuras en forma de láminas u hojuelas cuyas superficies son lisas y compactas. El tamaño de las flores es variado, dependiendo de cuantas hojas de láminas se agrupen. Yang C. et al. obtuvieron una morfología similar de flores de CuO jerárquicas en 3D utilizando un método hidrotérmal asistido por microondas [178].

Mediante el programa IMAGEJ, se realizó una medición a las hojuelas del CuO en forma de flor (Figura 47 c). Se tomaron diferentes mediciones dentro de toda la muestra y posteriormente se obtuvo el promedio total. Las hojuelas del CuO presentan un espesor de 86.20 nm.

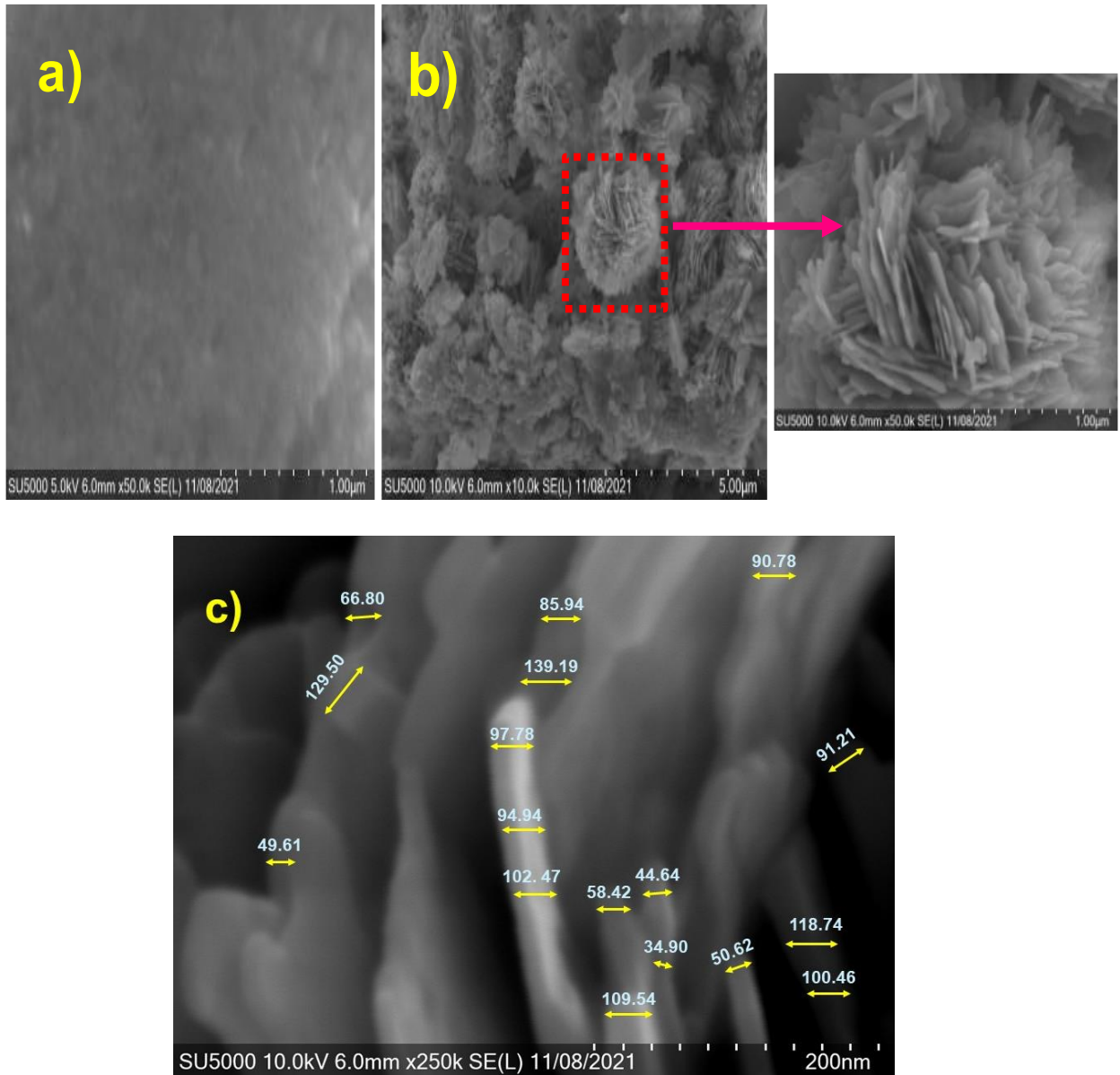


Figura 47. Micrografías de FESEM del a) P3HT, b) CuO y c) espesor de las nanohojuelas del CuO.

Para los materiales compuestos sintetizados por el método *in-situ* sometidos a extracción Soxhlet, al incorporar 3 % en peso de las nanohojuelas de CuO (Figura 48 a), se observa una morfología homogénea y uniforme. Además, se logra observar como si las nanohojuelas de CuO estuvieran recubiertas dentro de la matriz polimérica, algunas de las hojuelas están más cerca de la superficie, razón por la cual se aprecian más blancas. Con un aumento de CuO 5 % en peso (Figura

48 b), se observa un incremento de las hojuelas de CuO dentro y sobre la matriz del polímero. Para el caso del compuesto con un mayor número de nanohojuelas de CuO con 8 p/p (Figura 48 c), la morfología de la película polimérica cambió presentando una morfología porosa con diferentes tamaños de poro; además se observa la presencia de las nanohojuelas del CuO dentro y sobre la matriz del P3HT.

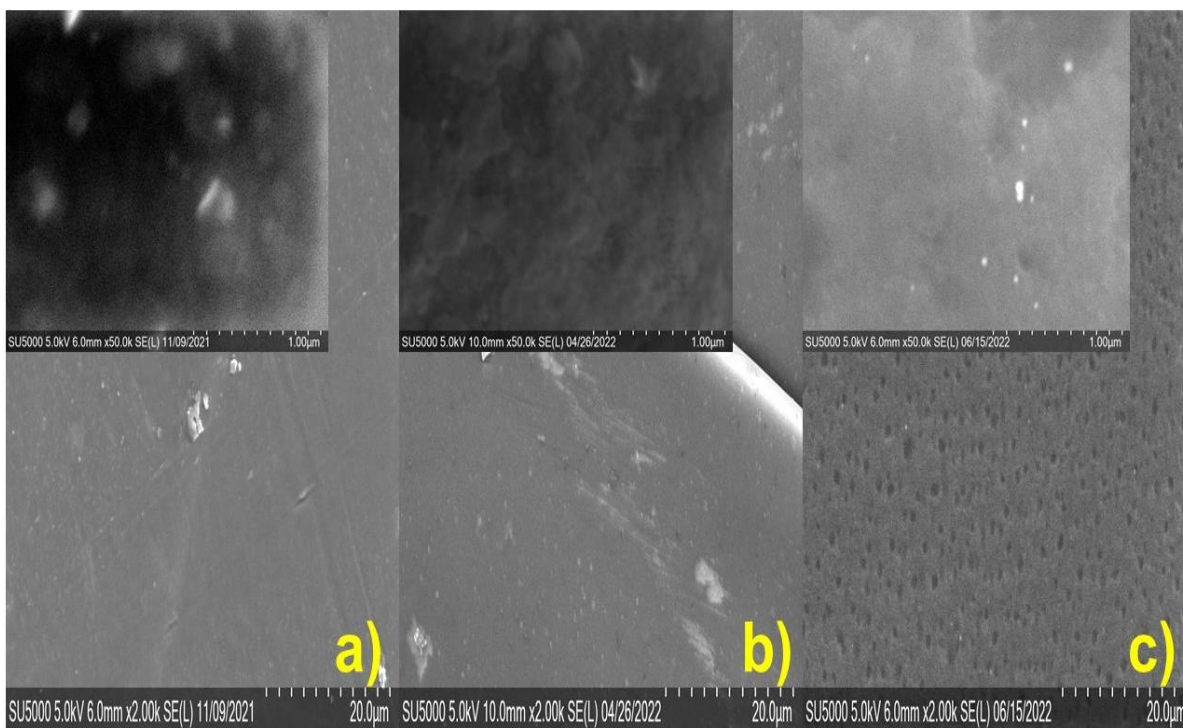


Figura 48. Morfología del P3HT:CuO por el método *in-situ* con E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO.

Para los materiales compuestos sintetizados *in-situ* sin E.S., cuando se agrega 3 p/p de CuO (Figura 49 a), se observa que el CuO se incorporó bien a la matriz polimérica del P3HT. Se observa claramente que las nanohojuelas de CuO están cubiertas por una película compacta del P3HT (recuadro de la Figura 49 a). Cuando se incorporó una concentración mayor de CuO (5% en peso), el compuesto presentó una morfología homogénea en dos fases, una fase tipo granular y la otra fase con relieve arborescente. Además, se observa que las hojuelas de CuO están

conectadas bajo el recubrimiento del P3HT. Al incorporar una concentración mayor de CuO al 8% en peso (Figura 49 c) se observan las dos fases, sin embargo, la fase arborescente del caso anterior cambia ahora a una fase más homogénea que cubre una mayor parte de la superficie. Se observa una mayor cantidad de hojuelas de CuO.

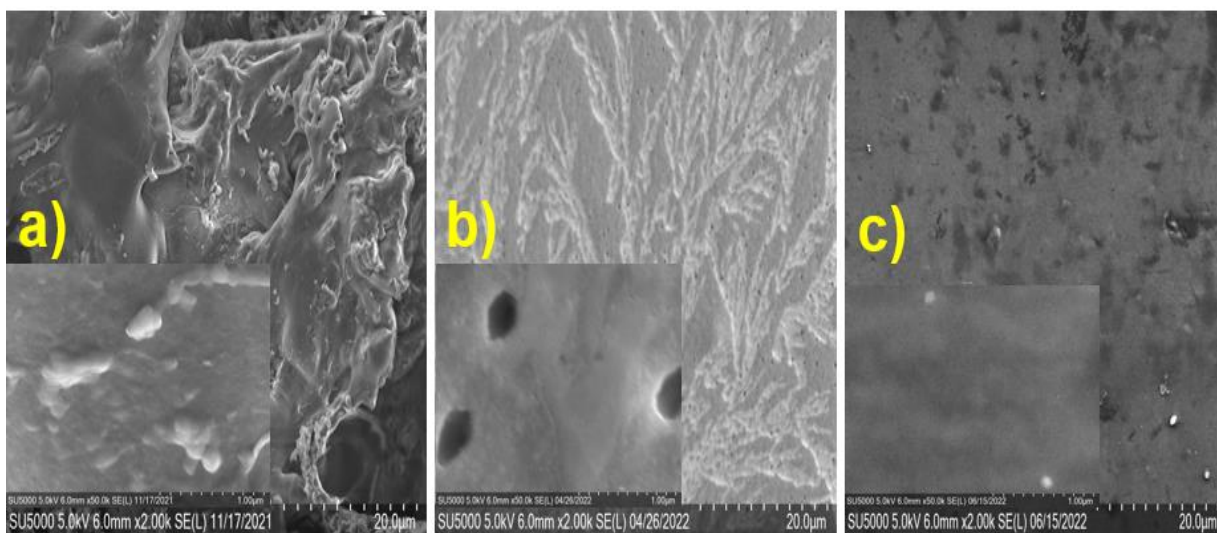


Figura 49. Morfología del P3HT:CuO por el método *in-situ* sin E.S. con 3, 5 y 8 % en peso de CuO.

Para el caso de los composites sintetizados por el método de *mezcla* se observó una morfología diferente. Para el P3HT:CuO con 3 p/p de CuO (Figura 50 a), se observó una morfología con algunos poros y las nanohojuelas de CuO en la superficie y dentro de los poros. Esto demuestra que las nanohojuelas de CuO se incorporaron dentro y sobre la matriz polimérica del P3HT. Con un aumento de 5 p/p de CuO (Figura 50 b), se observó un mayor número de hojuelas de CuO dispersas sobre toda la superficie y poros en el P3HT. Para el caso del composite con una concentración de 8 p/p (Figura 50 c), se observaron aglomeraciones de diversos tamaños. Se observó una morfología más compacta de la fase polimérica para los compuestos sintetizados por el método de *mezcla*.

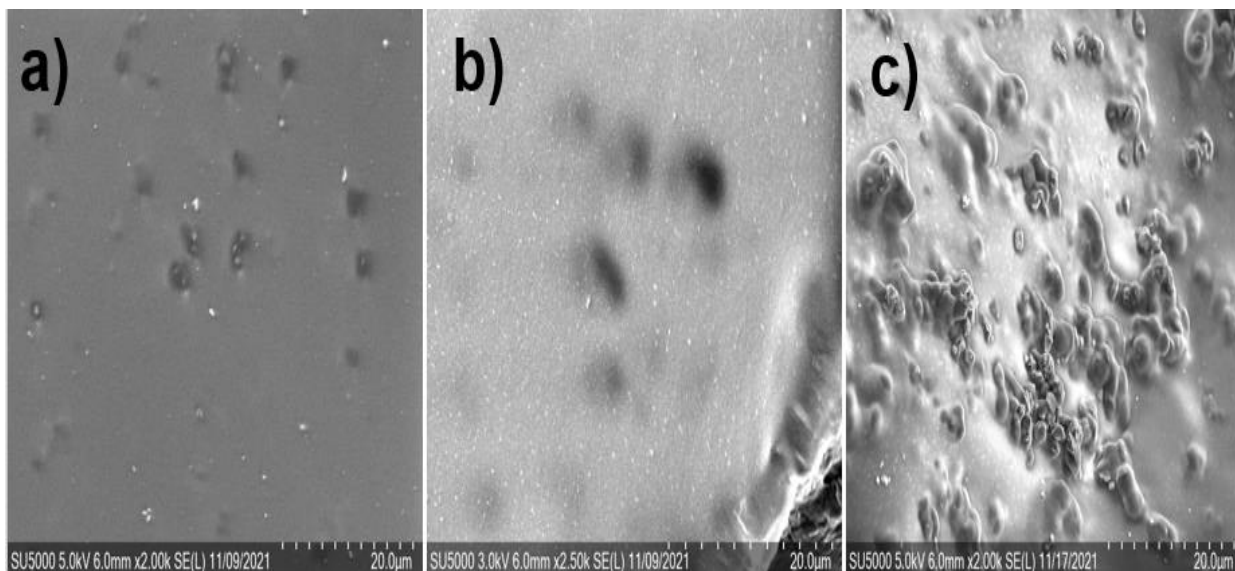


Figura 50. Morfología del P3HT:CuO por el método *mezcla* sin E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO.

4.5.1 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía es una técnica microanalítica utilizada en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (SEM) para la determinación de elementos químicos presentes en las muestras sólidas [179], producidos por la interacción de los electrones de rayos X incidentes en la muestra. Para poder obtener el resultado de la composición química de una muestra, es necesario alcanzar un vacío hasta de 1.5×10^{-3} Pa, y bombardear la muestra con electrones de energía de hasta 30 keV [180].

Los electrones emitidos se dispersan e ionizan dentro de una cámara. Los átomos ionizados emiten cuantos de energía de rayos X, característicos de los elementos químicos del material analizado. Los fotones de emisión de rayos X son recolectados mediante un detector EDS, y se trabaja con un software especial para el cálculo y almacenamiento. [167, 168]. El análisis microcomposicional es una técnica no destructiva porque la muestra no sufre cambio después del análisis.

Para comprobar la presencia del CuO sobre la muestra, se realizó un análisis microcomposicional superficial. La Figura 51 a), corresponde al área donde se llevó a cabo el análisis para el CuO con tratamiento térmico a 400 °C con una energía de

15 kV en un área de 3 μm . De acuerdo con el análisis microcomposicional realizado (Figura 51 b), se observó una gran cantidad de cobre (76.49 %), oxígeno (4.30%) para la muestra de CuO, lo que nos indica la formación de las nanohojuelas de CuO. También se nota la presencia de carbono (7.02 %), que podrían ser producto de los reactivos durante la síntesis.

La Figura 51 c y d, pertenecen al EDS del P3HT, muestran la mayor presencia del carbono (63.29%) y azufre (18.58 %) correspondientes al polímero, para este caso también se obtuvo la presencia del oxígeno con 1.18 % y 14.91% para el nitrógeno que podrían haber quedado residuos de los lavados con los diferentes solventes orgánicos.

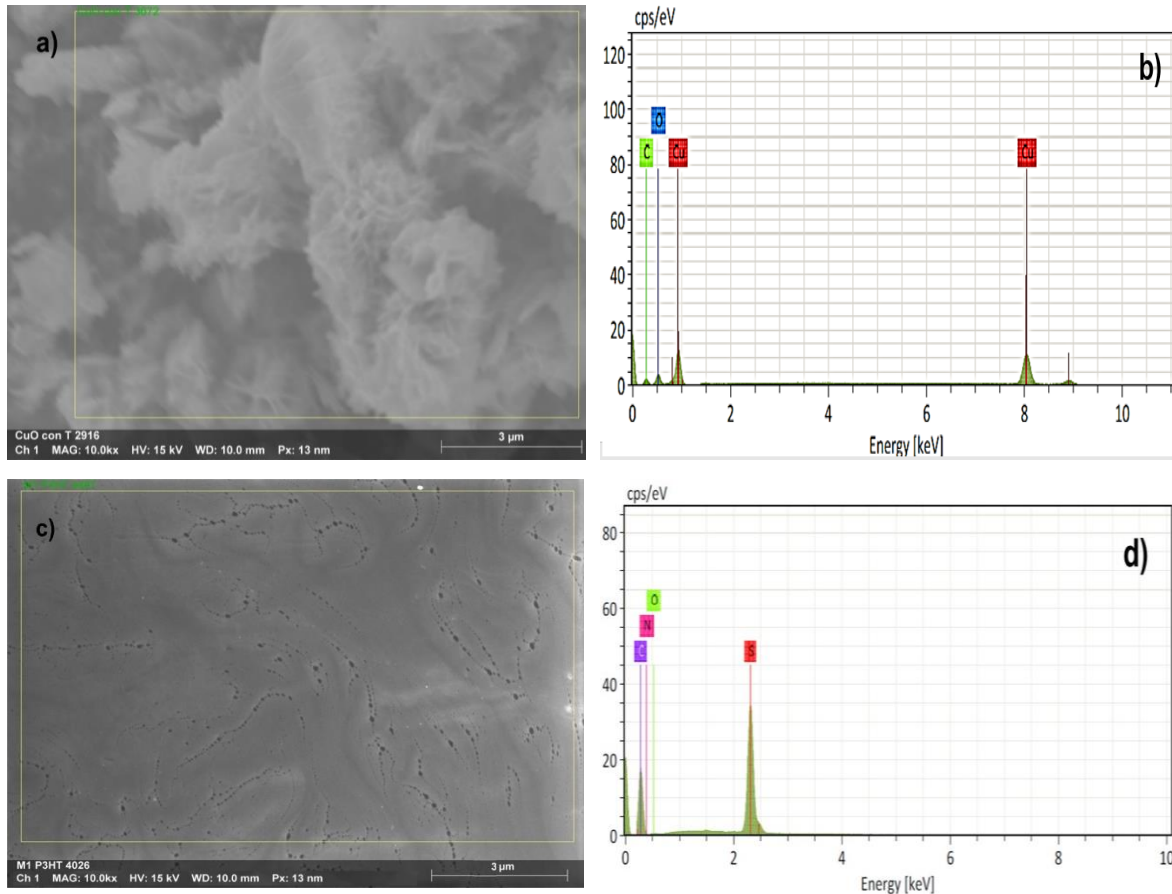
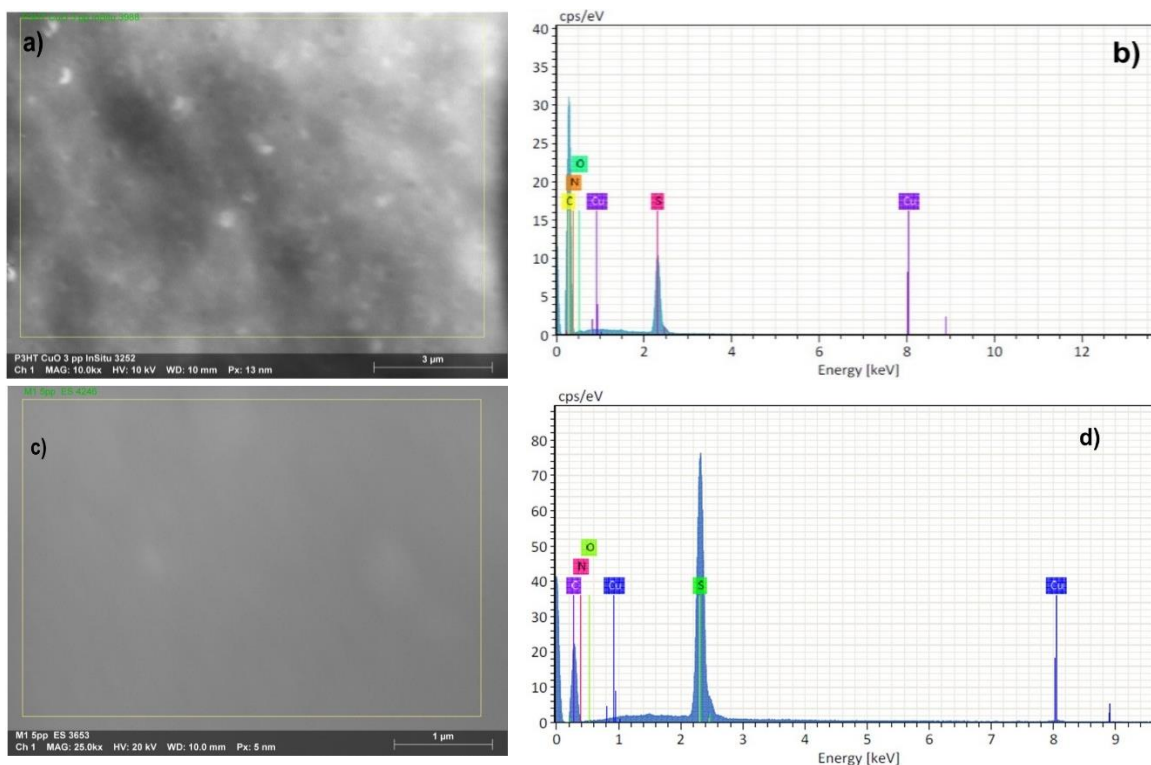


Figura 51. a) Área donde se realizó el análisis del CuO, b) corresponde a los análisis de EDS del CuO, c) Área donde se realizó el análisis del P3HT y d) Análisis de EDS del P3HT.

Los análisis de EDS obtenidos de los materiales compuestos sintetizados por el método *in-situ* con 3, 5 y 8 p/p CuO sometidos a extracción Soxhlet se muestran en la Figura 52 a-f.

Para el caso del compuesto con 3 p/p de CuO con E.S., el análisis microcomposicional mostró la presencia del carbono con 87.60 %, azufre 16.06 %, oxígeno 1.93 %, nitrógeno con 14.57 % y la presencia del Cu con 0.47 %. Mientras para el compuesto con 5 p/p con E.S., se obtuvo un mayor porcentaje del cobre con 0.82 %, 1.24% para el oxígeno, 70.28 % para el carbono, 20.15 % para el azufre y 16.38 % para el nitrógeno. Sin embargo, para el compuesto con 8 p/p de CuO con E.S., se observó que hubo un decremento en el cobre (0.36 %), siendo menor que el compuesto con 3 p/p. Se obtuvo la presencia del oxígeno (0.69 %), carbono (70.79 %), azufre (19.22 %) y nitrógeno (17.97 %).



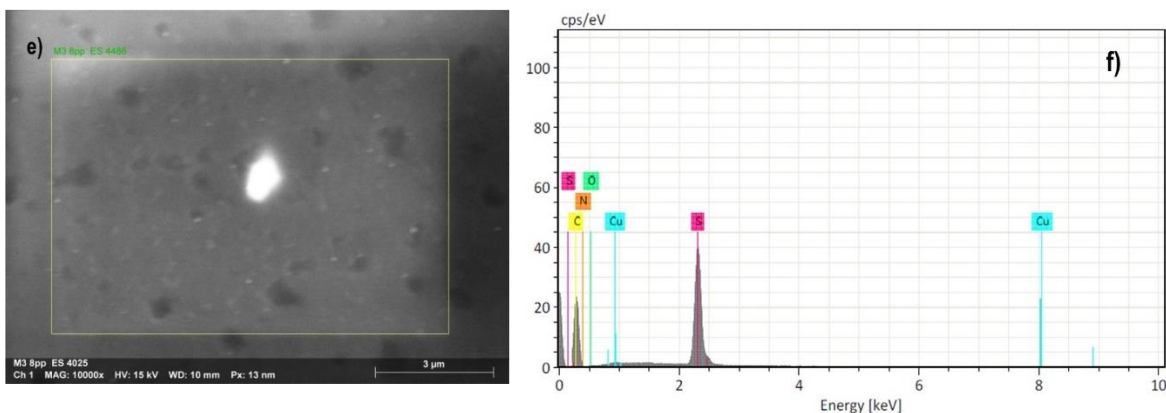


Figura 52. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del material compuesto con 3 p/p con E.S., c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto 5 p/p con E.S., e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto 8 p/p con E.S

El compuesto con 3 p/p sin E.S (lavados) (Figura 53 b)., se obtuvo 1.01 % de peso para el cobre, teniendo una concentración mayor que los compuestos sometidos a extracción Soxhlet. Se obtuvo 0.48 % de oxígeno, 37.49 % de carbono, 25.76 % de azufre y 5.79 % de nitrógeno. Sin embargo, el compuesto con 5 p/p sin E.S. (Figura 53 d), se obtuvo 0.68 % de cobre, 0.87 % para el oxígeno, 87.44 % de carbono, 18.35 % de azufre y 25.10 % de nitrógeno. Por último, el compuesto con 8 p/p sin E.S. (Figura 53 f), observamos que la concentración del CuO disminuyó drásticamente a 0.17 %. Además, se obtuvo 0.53 % de oxígeno, 72.69 % de carbono, 15.44 % de azufre y 20.79 % de nitrógeno. Debemos resaltar que estos porcentajes difieren de acuerdo con el tipo de lavado al que fueron sometidos estos compuestos.

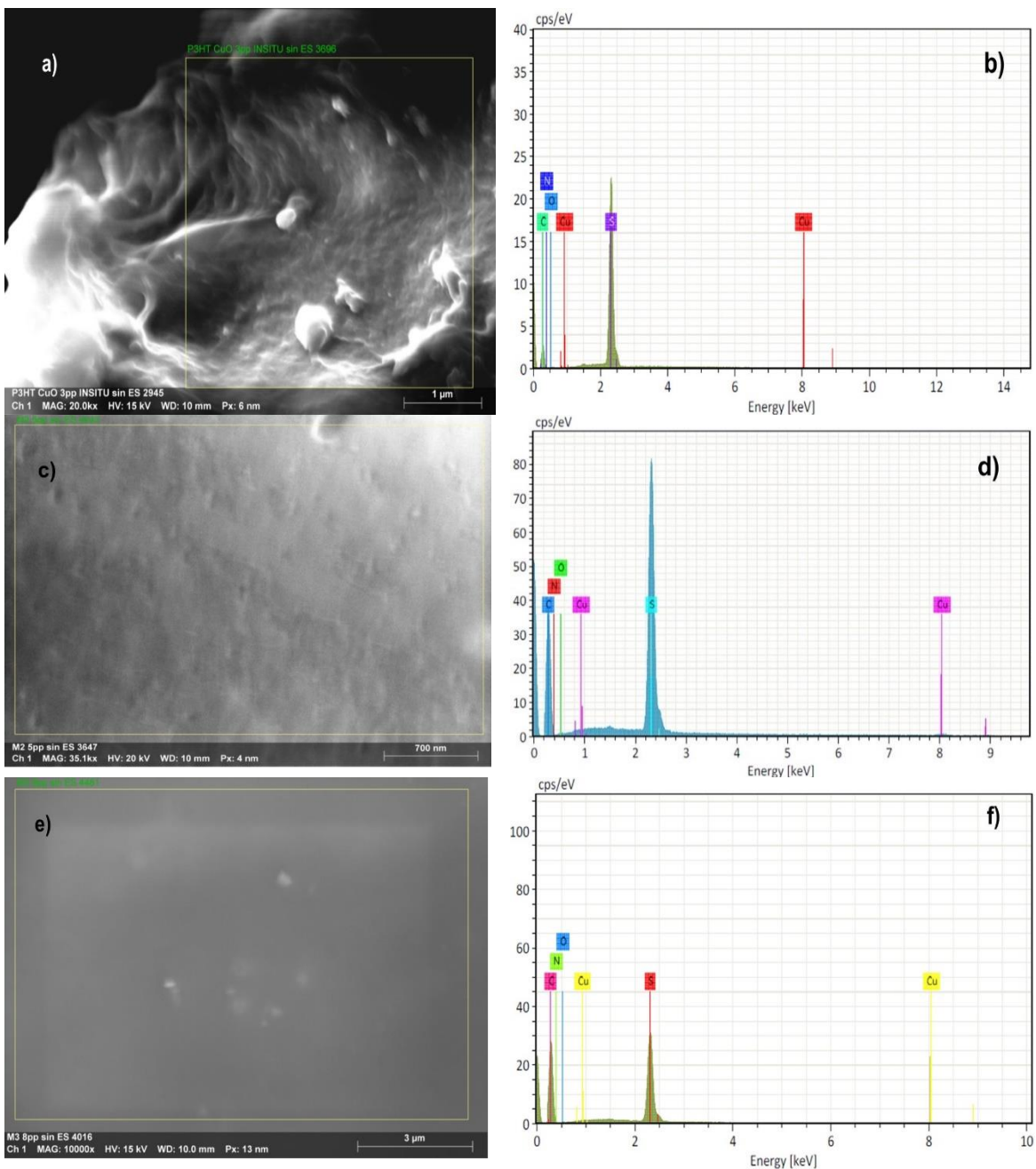
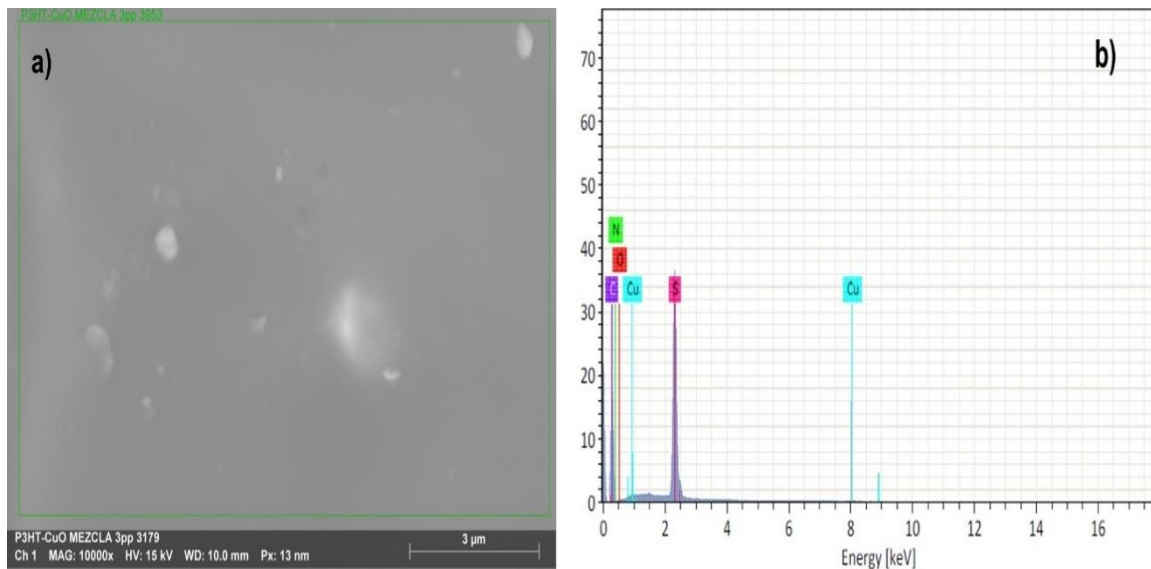


Figura 53. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del compuesto 3 p/p sin E.S., c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto 5 p/p sin E.S., e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto 8 p/p sin E.S.

Como ya habíamos comentado anteriormente, el porcentaje de cada elemento será dependiente del método de síntesis y de los lavados que haya sido sometidos. Para el caso de los materiales sintetizados por el método de *mezcla* no se presentó ninguna pérdida ya que las nanohojuelas se agregaron directamente al polímero y

fueron disueltos en un solvente orgánico. En el compuesto con 3 p/p *mezcla* se obtiene 0.89 % de cobre, 0.15 % de oxígeno, 65.66 % de carbono, 19.86 % de azufre y 14.93 de nitrógeno; como era de esperar, para el material compuesto de 5 p/p *mezcla* se obtuvo una concentración mayor de 0.92 % de cobre, 0.60 % de oxígeno, 62.96 % de carbono, 19.67 % de azufre y 13.94 % de nitrógeno y por último para el compuesto con 8 p/p *mezcla* se obtuvo 4.40 % de cobre, 1.12% de oxígeno, 57.51% de carbono, 18.60% de azufre y 12.57 % de nitrógeno. El nitrógeno como el oxígeno se encuentran presentes en todos los materiales compuestos, esto podría deberse a alguna impureza presente dentro de la síntesis o de los lavados. En la Figura 54 a y c, se observan pequeñas partículas sobre la matriz del polímero, esto podría indicarnos que se deben a las nanohojuelas de CuO, mientras que en la Figura 54 e, se logra observar la aglomeración y una mayor concentración de las nanohojuelas de CuO.



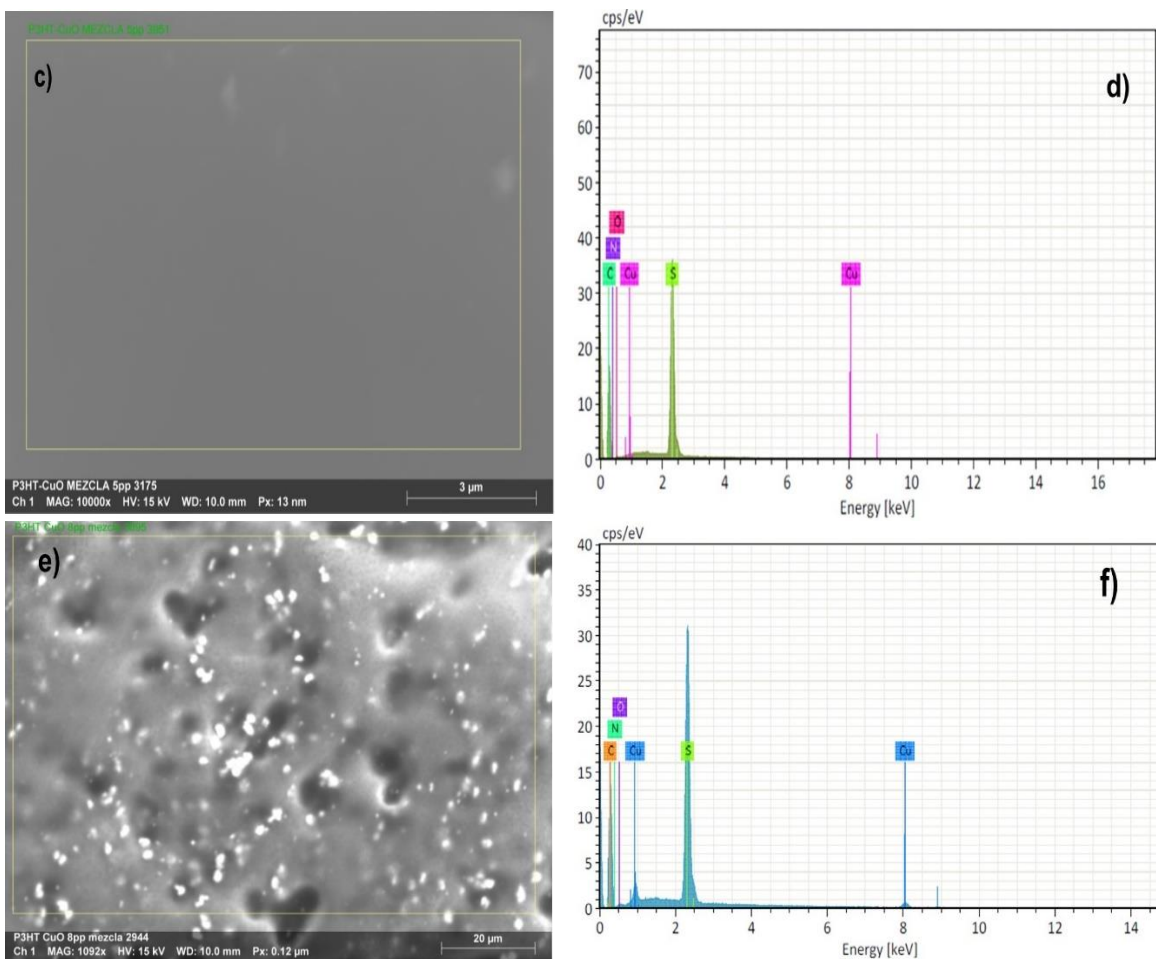


Figura 54. Análisis EDS, a) y b) Área y análisis microcomposicional del material compuesto con 3 p/p *mezcla*, c) y d) Área y análisis microcomposicional del compuesto con 5 p/p *mezcla*, e) y f) Área y análisis microcomposicional del compuesto con 8 p/p *mezcla*.

De los resultados de EDS, también se determinó la relación atómica entre el azufre del P3HT y el cobre del CuO.

Los resultados de la tabla 9, nos indican que en todos los materiales compuestos se tuvo incorporación del cobre, el cual interacciona con el azufre del anillo de tiofeno Cu-S. El método de *mezcla* es el método que presenta una mejor incorporación de cobre en el anillo de tiofeno, mientras que los materiales compuestos que mostraron una menor incorporación de cobre fueron los sintetizados por el método *in-situ*.

Tabla 9. Relación entre el S/Cu.

Muestra	S % (masa)	Cu % (masa)	S % atómico	Cu % atómico	S/Cu RAZÓN ATÓMICA
CuO		76.49		58.53	-
P3HT	19.43	-	8.58		-
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	16.06	0.47	5.11	0.07	73
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	20.15	0.82	8.12	0.17	47.76
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	19.22	0.36	7.66	0.07	109.42
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	25.76	1.01	18.33	0.36	50.91
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	18.35	0.68	5.90	0.11	53.63
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	15.44	0.17	5.98	0.03	199.33
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	19.86	0.89	8.63	0.20	43.15
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	19.67	0.92	8.89	0.21	42.33
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	18.60	4.40	9.06	1.08	8.38

Mediante SEM, se determinó la distribución atómica del azufre y cobre. El material compuesto *in-situ* sometido a extracción Soxhlet con 3 p/p de CuO presentado en la Figura 55, muestra una distribución homogénea para el azufre como del cobre.

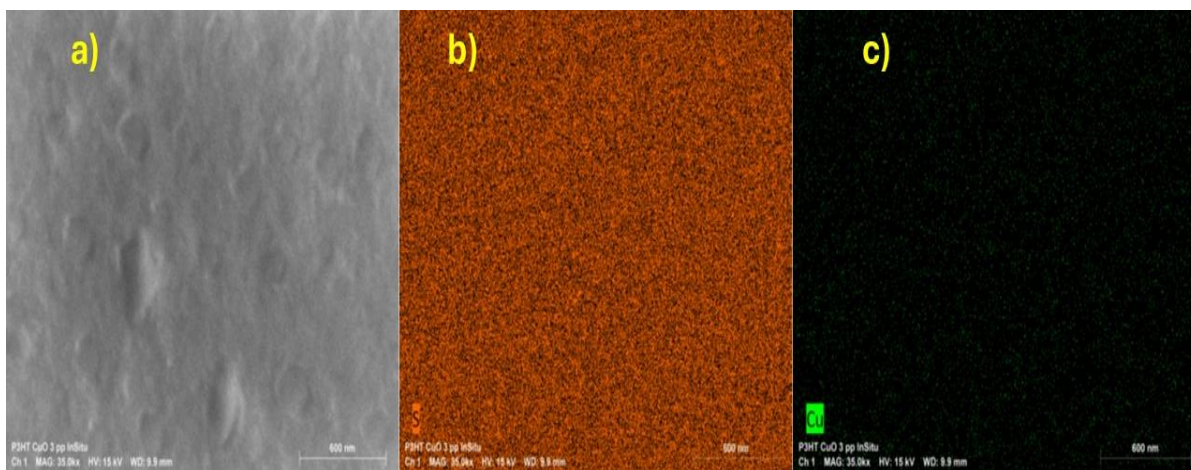


Figura 55. Distribución atómica del azufre y del cobre para el compuesto de P3HT:CuO con E.S. 3 p/p de CuO.

En P3HT:CuO con 5 p/p de CuO sometido a extracción Soxhlet (Figura 56), se presenta una distribución del azufre y cobre homogénea en toda el área del polímero.

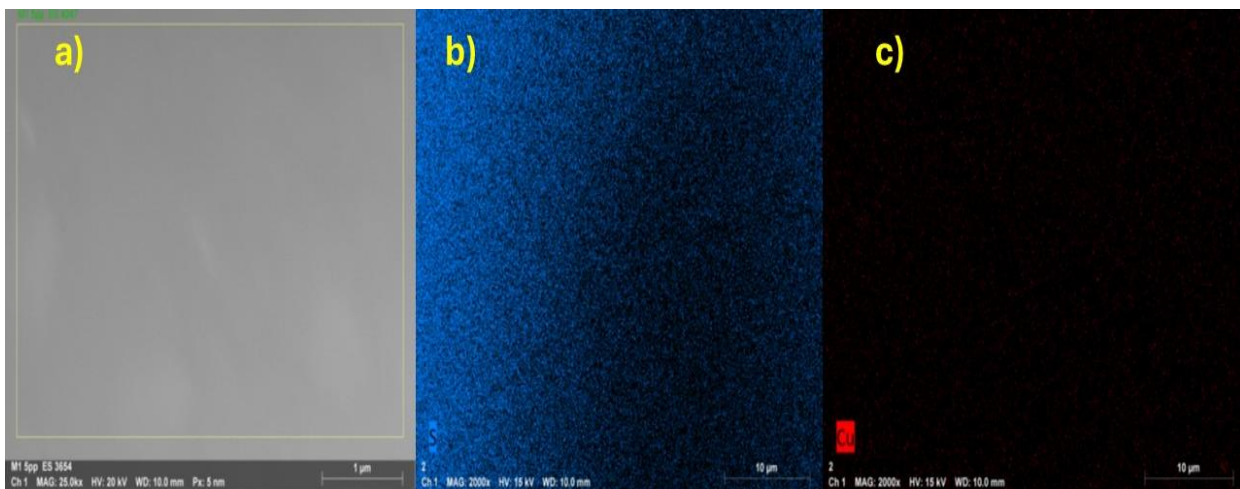


Figura 56. Distribución atómica del azufre y del cobre para el compuesto de P3HT:CuO con E.S. 5 p/p de CuO.

Para el compuesto con 8 p/p de CuO sometido a extracción Soxhlet, podemos observar en la Figura 57 (a) una pequeña mancha luminosa en la película, lo que comprueba que pertenece al Cu en la Figura 57 (c). Además, se presenta una distribución homogénea del azufre y cobre en toda la muestra.

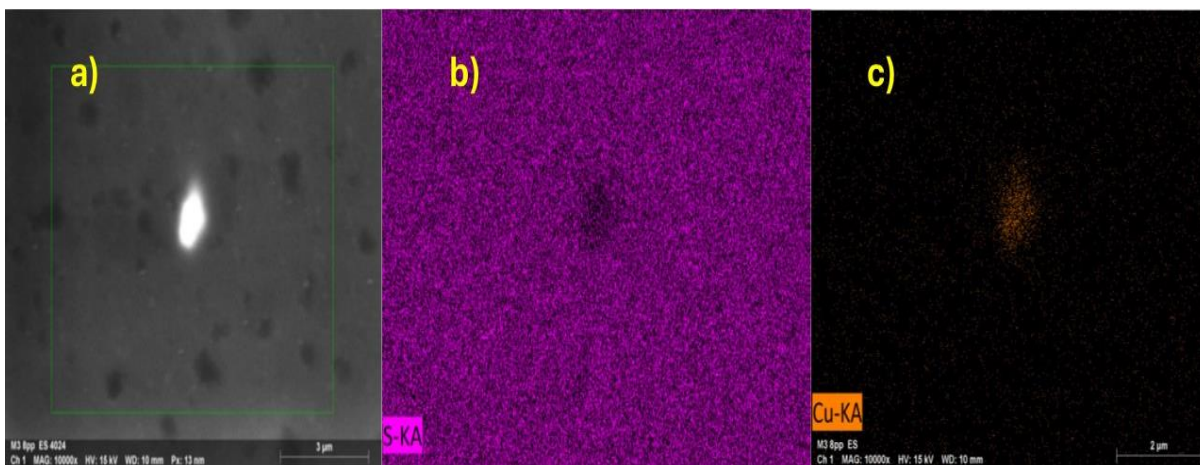


Figura 57. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO con E.S. 8 p/p de CuO.

Con un 3 p/p de CuO sin E.S. (Figura 58), se observa una buena distribución del azufre, mientras se presenta una mayor concentración de cobre sobre la superficie de la película del material compuesto.

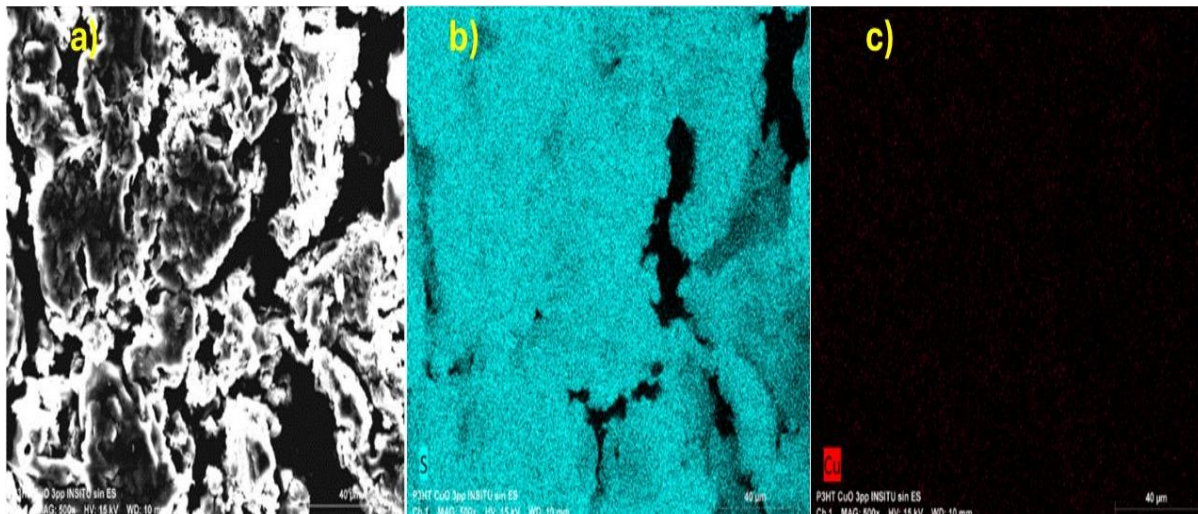


Figura 58. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO sin E.S. 3 p/p de CuO.

Los análisis de mapeo sobre la muestra para el P3HT:CuO 5 p/p sin E.S. (Figura 59), se observa la distribución de azufre y cobre sobre la superficie del polímero. Sin embargo, para este caso la concentración de cobre sobre la muestra es mayor. Esto es debido a que los compuestos no fueron sometidos a la extracción Soxhlet quedando una mayor cantidad de cobre dentro de la matriz del polímero.

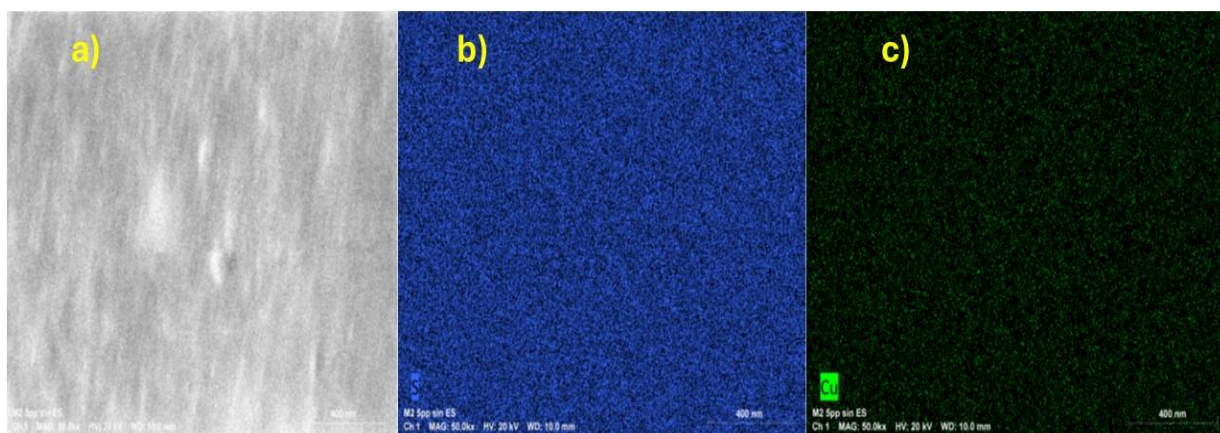


Figura 59. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto P3HT:CuO sin E.S. 5 p/p de CuO.

En la Figura 60 correspondiente al material compuesto con 8 p/p sin E.S., se presenta una distribución en toda la película del polímero para el azufre y el cobre, para este caso se presenta una menor cantidad de CuO.

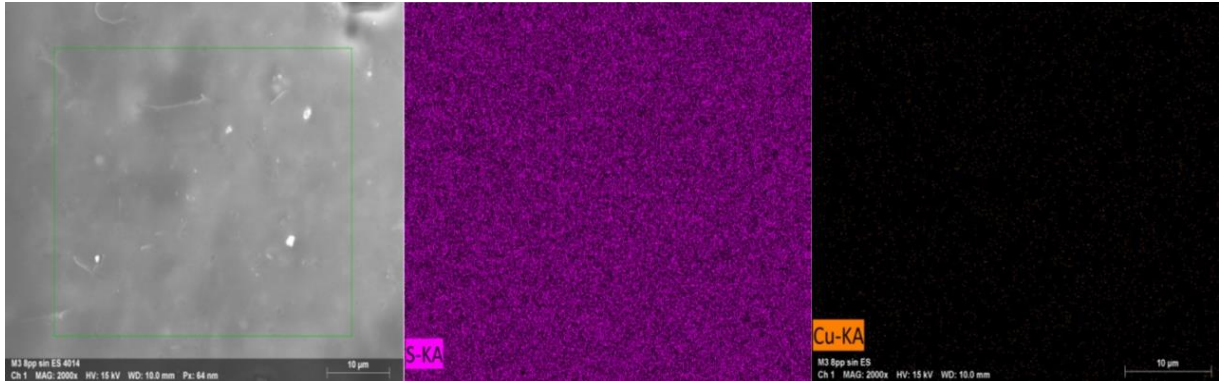


Figura 60. Distribución atómica del azufre y cobre para el compuesto de P3HT:CuO sin E.S. con 8 p/p de CuO.

Para el caso del material compuesto de P3HT:CuO 3 p/p *mezcla*, se logra apreciar una distribución más densa y homogénea de azufre y cobre sobre toda el área del polímero. Además, se corrobora que las partículas blancas depositas sobre la película del polímero (Figura 61 a) corresponden al cobre.

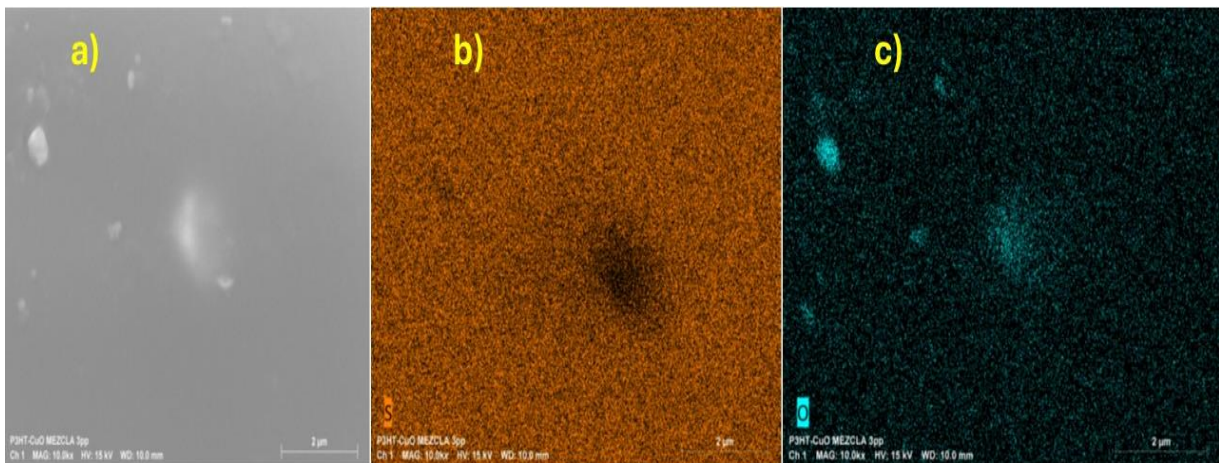


Figura 61. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO *mezcla* con 3 p/p de CuO.

La Figura 62 corresponde al P3HT:CuO con 5 p/p en *mezcla*, podemos observar que las partículas aglomeradas en la Figura 62 (a) pertenecen a las partículas del cobre presentando una mayor concentración.

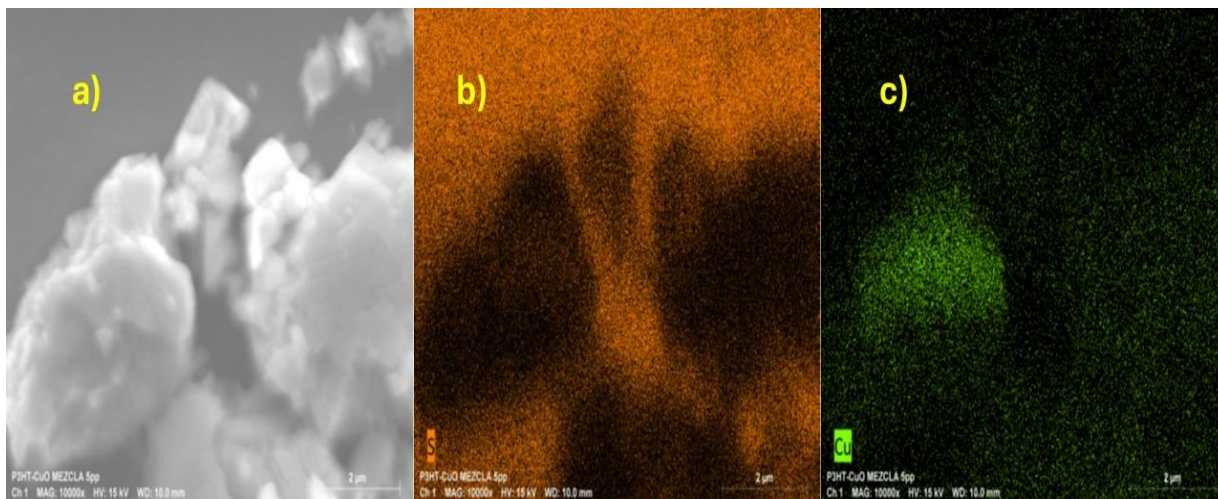


Figura 62. Distribución atómica del azufre y cobre para el material compuesto de P3HT:CuO *mezcla* con 5 p/p de CuO.

Para el material compuesto con 8 p/p de CuO por el método de *mezcla* (Figura 63), también se presenta la distribución homogénea del azufre y cobre en toda el área, corroborando los puntos blancos la mayor presencia del Cu.

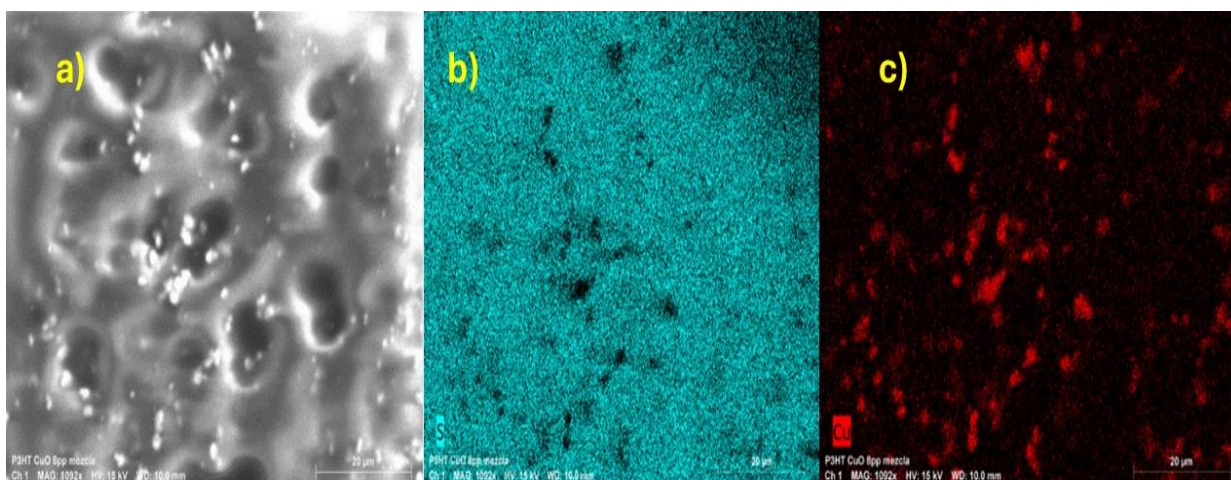


Figura 63. Distribución atómica del azufre y cobre para el P3HT:CuO *mezcla* con 8 p/p de CuO.

Cabe mencionar que las caracterizaciones de SEM se realizaron en diferentes momentos, por lo que las coloraciones de las micrografías del mapeo son distintas.

4.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se realizaron pruebas electroquímicas para observar las reacciones redox, la estabilidad electroquímica, analizar las propiedades electrocrómicas y evaluar los procesos de almacenamiento de carga y descarga, así como su reversibilidad. Los voltamogramas se llevaron a cabo en un medio no acuoso a 0.1 M de LiClO_4 en acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) anhidro, utilizando como electrodo de trabajo el sustrato ITO con la película depositada de CuO , P3HT o compuestos de P3HT: CuO , como electrodo de referencia Ag/AgNO_3 y como contraelectrodo una malla de platino. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s durante 5 ciclos.

El voltamograma cíclico del CuO (Figura 64 a) muestra un aumento en la densidad de corriente alrededor de 350 mV en la rama anódica. Raj et al., también observaron el aumento en la densidad de corriente para el CuO a potenciales similares [182]. El cambio de color no fue presentado para el CuO en el rango del voltaje probado (200 mV a 1200 mV vs Ag/Ag^+). Para el caso del P3HT (Figura 64 b), el voltamograma cíclico presenta un pico en la rama anódica a 611 mV con color azul y su respectivo pico de reducción en la rama catódica a 507 mV con color azul (vs electrodo de Ag/Ag^+), que corresponden a los estados bipolarónicos [183]. También se puede observar un pequeño pico de oxidación a 200 mV con coloración negra, que corresponden a los estados bipolarónicos, sin embargo no se observó su pico correspondiente de reducción [165], pero si se observó una coloración negra y roja. Se presentó una pérdida en la respuesta electroquímica del P3HT, ya que los picos de corriente de oxidación y reducción disminuyen a medida que aumentan los ciclos, lo que indica una pérdida de la estabilidad electroquímica. Esto puede indicar que el proceso de intercalación/desintercalación iónica en P3HT se ve obstaculizado por el proceso de degradación y por lo tanto el área efectiva del ciclo disminuye [184].

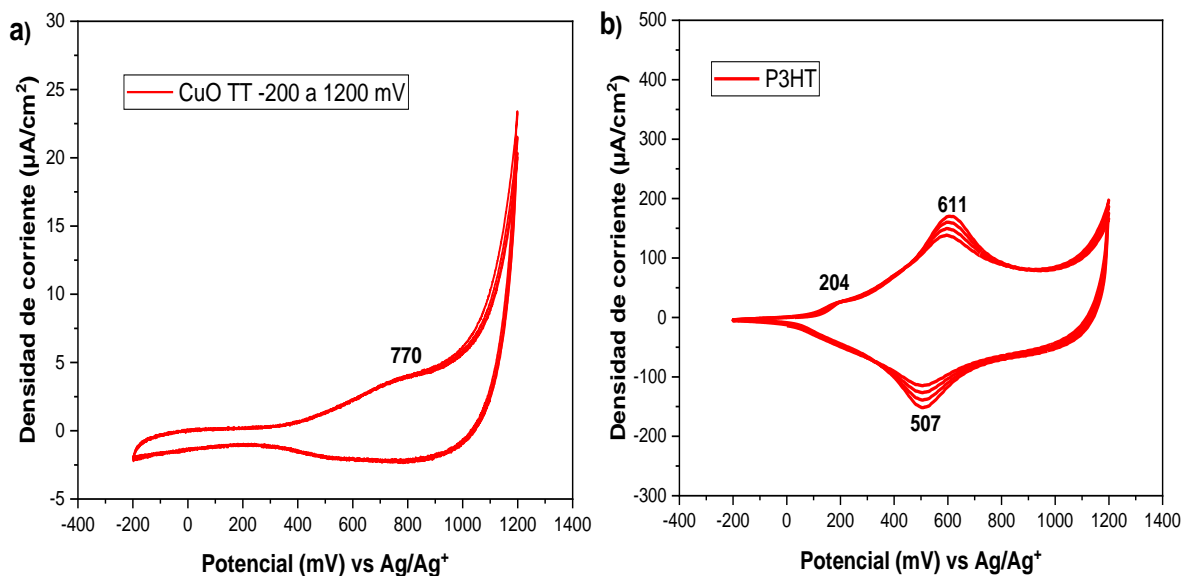


Figura 64. Voltamperometría cíclica para el CuO (a) y P3HT (b).

La voltamperometría de los compuestos de P3HT:CuO (Figura 65 a-c) muestran picos redox asignados principalmente al rendimiento electroquímico del P3HT. El P3HT:CuO con 3 p/p sintetizado por el método *in-situ* con E.S. (Figura 65 a), también presenta dos picos en la rama anódica a 190 mV presentando una coloración roja y a 598 mV con coloración negra, y en la rama catódica presenta un pico a 504 mV correspondiente a la reducción del pico de oxidación 598 mV. Para el P3HT:CuO con 5 p/p con E.S. (Figura 65 b), los picos de oxidación característicos del P3HT se presentan a 200 y 609 mV, y el correspondiente pico de reducción del último pico a 522 mV; además se presenta que el área efectiva incrementó considerablemente en comparación con el P3HT. El aumento de la corriente máxima en los materiales compuestos se debe a que el CuO muestra un aumento drástico en la densidad de corriente a potenciales superiores de 700 mV (Figura 65 a). Por otro lado, el P3HT:CuO con 8 p/p (Figura 65 c), presenta un aumento en el área efectiva, para este caso se observa la eliminación del pico anódico presentado alrededor de 200 mV, presentando únicamente un pico anódico a 693 mV con un notable incremento del pico y una disminución del pico catódico a 507 mV.

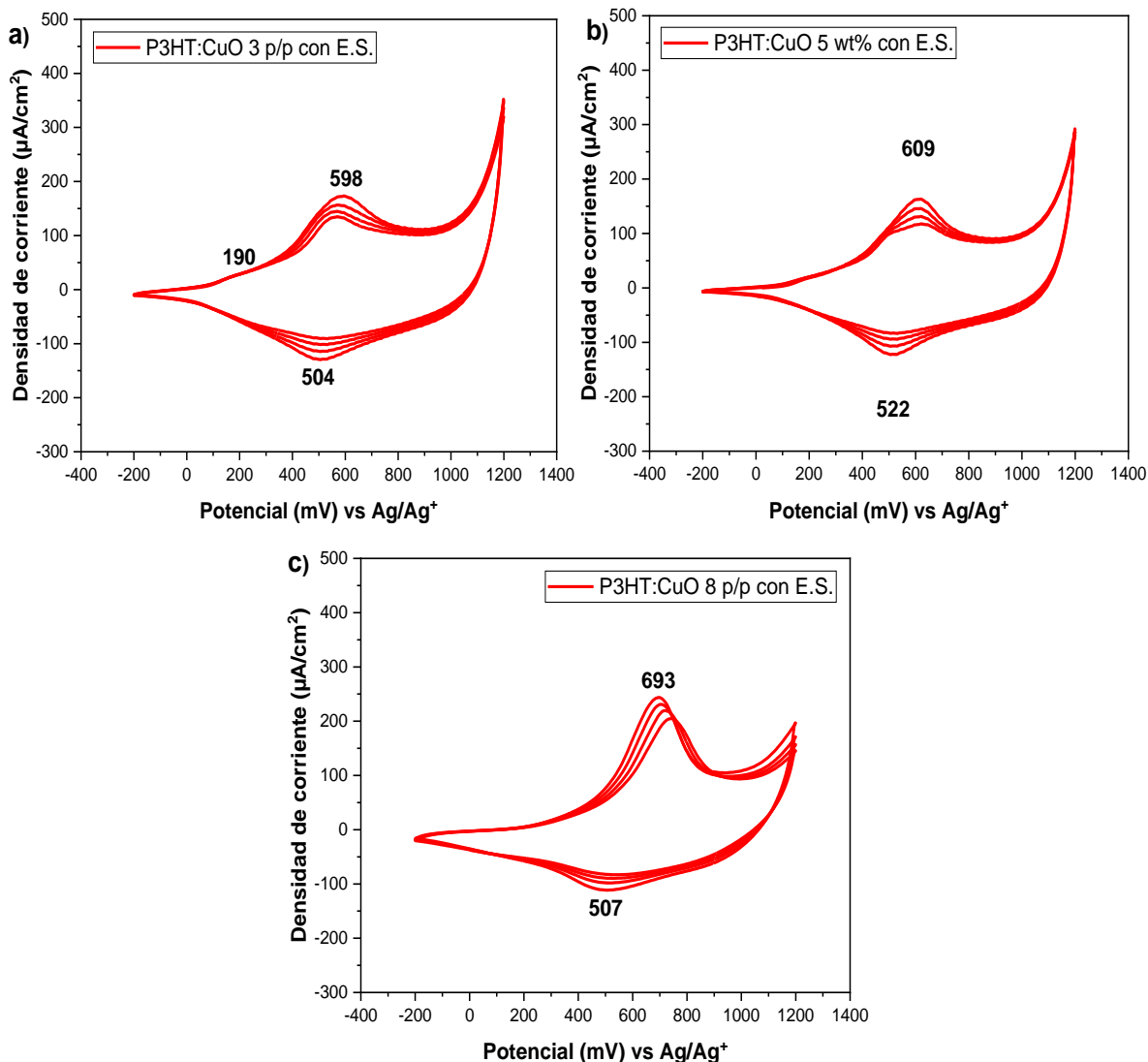
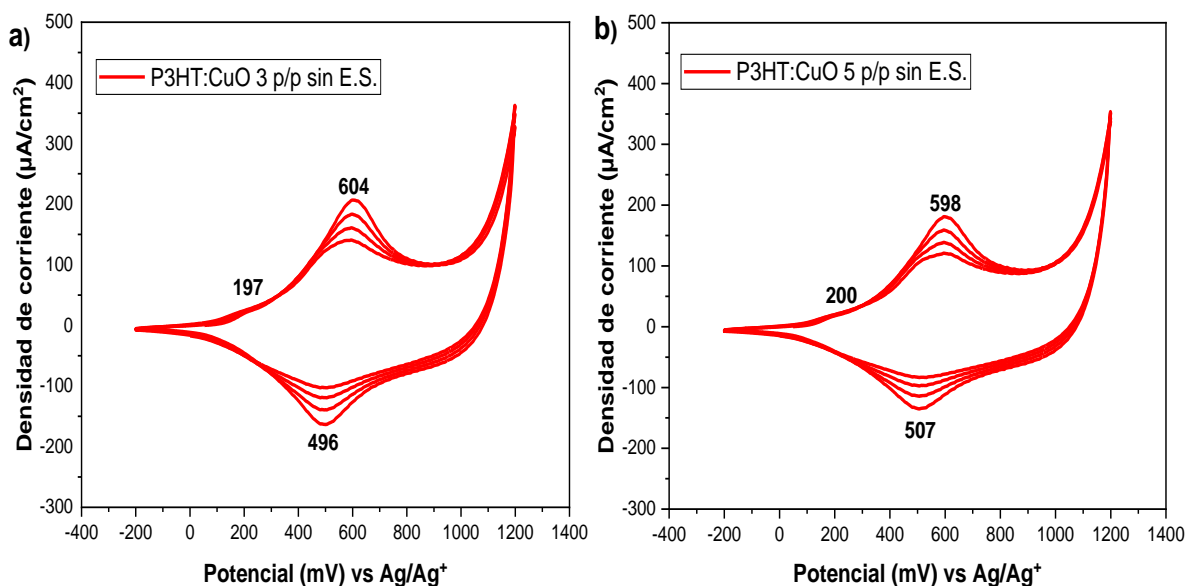


Figura 65. Voltamperometría cíclica de los materiales compuestos de P3HT:CuO con extracción Soxhlet.

Para los materiales sintetizados por el método *in-situ* sin E.S., con 3 p/p (Figura 66 a), también se presentan dos picos anódicos a 195 mV y 604 mV y en la rama catódica un pico a 496 mV, además presenta un incremento en la densidad de corriente y disminución de la estabilidad. El 5 p/p sin E.S. de CuO (Figura 66 b) muestra dos picos de oxidación a 598 mV y 200 mV. Sin embargo, se presenta una disminución en el pico de oxidación a 200 mV. También se presenta un pico en la rama catódica de reducción a 507 mV. Para el caso del P3HT:CuO con 8 p/p sin

E.S. (Figura 66 c), se presenta un notable incremento en el pico de oxidación a 664 mV y un decremento para el pico de reducción a 515 mV. Este mismo comportamiento lo obtuvimos para el P3HT:CuO con 8 p/p con E.S., donde el pico de oxidación presenta un notable incremento y también un ligero corrimiento a potenciales mayores. Pero se obtuvo un decremento en el pico de reducción para ambos compuestos con la misma proporción de nanohojuelas de CuO, esto podría ser efecto del método de síntesis (*in-situ*) ya que para el material compuesto sintetizado por el método de *mezcla* (Figura 67 c) no se presenta tal comportamiento. No obstante, la densidad de corriente disminuyó para ambos compuestos. Puede notarse que a una concentración mayor podría producir un comportamiento no esperado en estos materiales compuestos. Con esto podemos comprobar que la concentración óptima, sea a menores concentraciones de CuO.



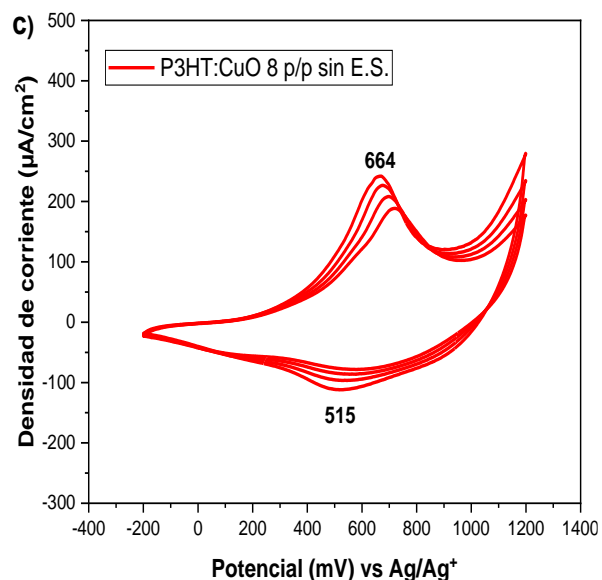


Figura 66. Voltamperometría cíclica de P3HT:CuO sin extracción Soxhlet

Los análisis de voltamperometría cíclica para los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* (67 a-c), demuestran que una mayor incorporación de las nanohojuelas de CuO dentro de la matriz del polímero incrementa tanto la densidad de corriente como la carga/descarga almacenada.

Para el P3HT:CuO con 3 p/p de CuO *mezcla* (Figura 67 a), observamos nuevamente la presencia de 2 picos anódicos a 197 y 617 mV y un pico catódico a 500 mV, además la carga/descarga iónica aumentó considerablemente. En el caso del P3HT:CuO con 5 p/p de CuO *mezcla* (Figura 67 b), también se presenta la presencia de dos picos en la rama anódica a 197 y 609 mV y un pico catódico en la rama catódica a 498 mV. Por último, para el material compuesto con 8 p/p *mezcla* (Figura 67 c), observamos un considerable incremento tanto en la densidad de corriente como en la inserción/extracción de iones. Se presentan un pico de oxidación a 642 mV y un pico de reducción a 502 mV.

En estos materiales compuestos al añadir el CuO al P3HT de manera directa el pico máximo de oxidación se mueve a un potencial más alto. Mientras que, la densidad de corriente aumenta apreciablemente después de 950 mV. El pico oxidación se amplía por la interacción del CuO con las cadenas polimérica, las cuales se oxidan

a diferentes potenciales. El aumento de la densidad de corriente es atribuido a la incorporación directa del CuO. Todos estos cambios presentados comprueban la interacción del CuO con el P3HT.

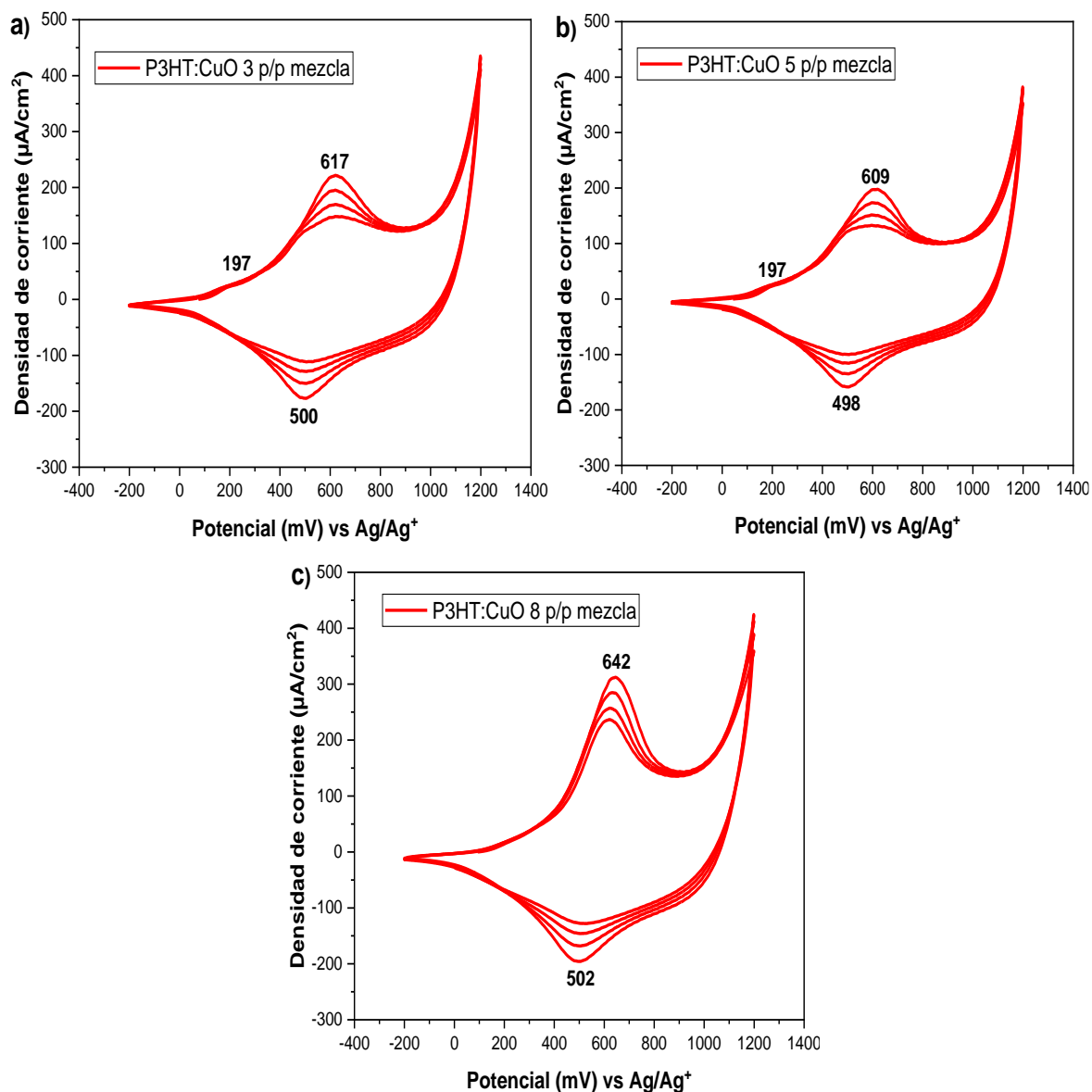


Figura 67. Voltamogramas cíclicos de los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* con 3, 5 y 8 p/p de CuO.

La Figura 68, corresponde al segundo ciclo del voltamograma cíclico para los materiales sintetizados por el método *in-situ* con E.S., en donde se observa que la incorporación de CuO en P3HT aumenta el almacenamiento de carga (ver tabla 11), esto podría resultar beneficioso en dispositivos electrocrómicos, ya que, al almacenar más carga, el contraste óptico podría ser mayor. Así mismo, con la incorporación de CuO en P3HT se observa un incremento apreciable de la densidad de corriente a potenciales mayores de 1000 mV, esto debido al CuO que presenta este comportamiento (Figura 64 a). Para el material compuesto con 3 p/p de CuO el incremento en el almacenamiento de carga fue más notable. Considerando el máximo del segundo pico de oxidación se produce un desplazamiento apreciable a un potencial más alto para el compuesto con 8 p/p de CuO. Los materiales compuestos con 3 y 5 p/p presentan un pico de oxidación a 200 mV, mientras que el material compuesto con 8 p/p no lo presenta. Esto podría deberse a la mayor concentración del CuO.

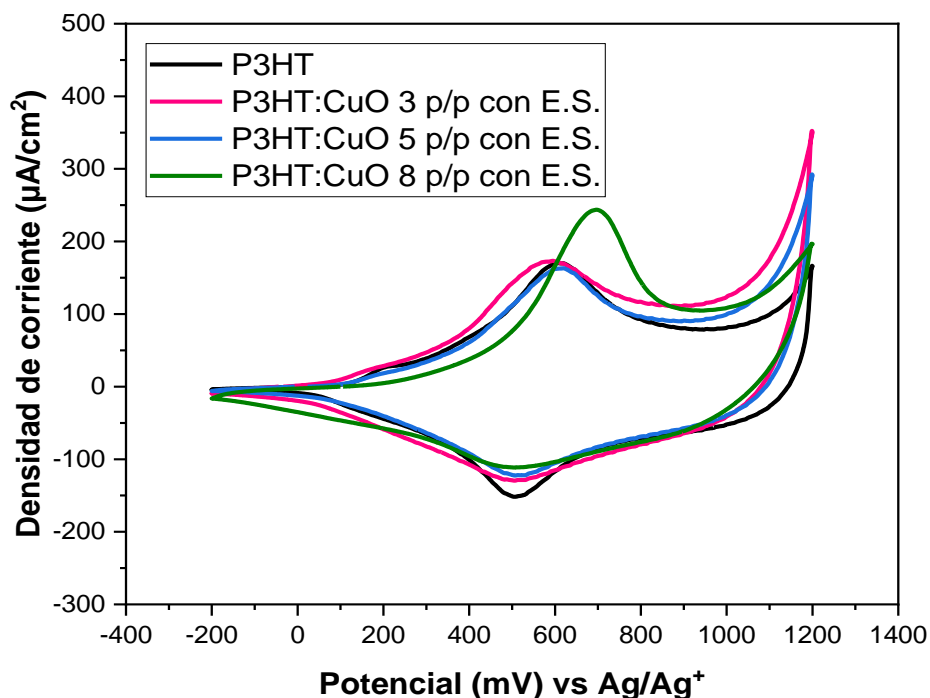


Figura 68. Segundo ciclo de voltamograma cíclico para los materiales compuestos sintetizados *in-situ* con E.S., a 3, 5 y 8 p/p de CuO.

En los materiales compuestos P3HT:CuO con 3 y 5 de CuO sin E.S. (Figura 69), presenta picos de oxidación a potenciales similares al del P3HT. Por el contrario, el material compuesto con 8 p/p de CuO presenta el mismo comportamiento del material compuesto anterior, donde presenta un desplazamiento del principal pico de oxidación hacia un potencial mayor.

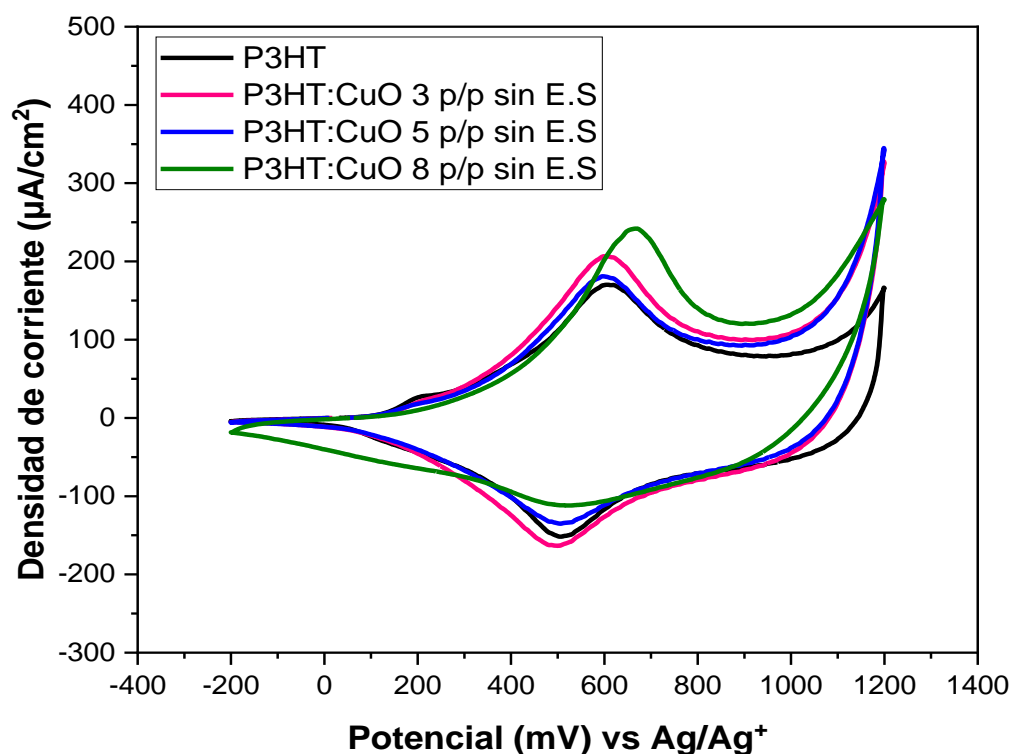


Figura 69. Segundo ciclo de V.C. para P3HT:CuO *in-situ* sin E.S. con 3, 5 y 8 p/p de CuO.

En la Figura 70, correspondiente a los materiales compuestos de P3HT:CuO obtenidos por el método de *mezcla*. Con la incorporación de CuO en el P3HT el pico principal de oxidación comienza a moverse a potenciales mayores, mientras mayor es la concentración de CuO el desplazamiento es mayor. También, se observa que el área del ciclo aumenta con la adición de CuO al P3HT. El aumento del área del ciclo es proporcional al incremento de CuO, lo que nos indica una mayor transferencia de carga interfacial entre el electrodo (P3HT:CuO) y el electrolito.

Cabe mencionar que el aumento en el área del ciclo con la incorporación de CuO en P3HT es mayor que en el caso de los materiales compuestos anteriores.

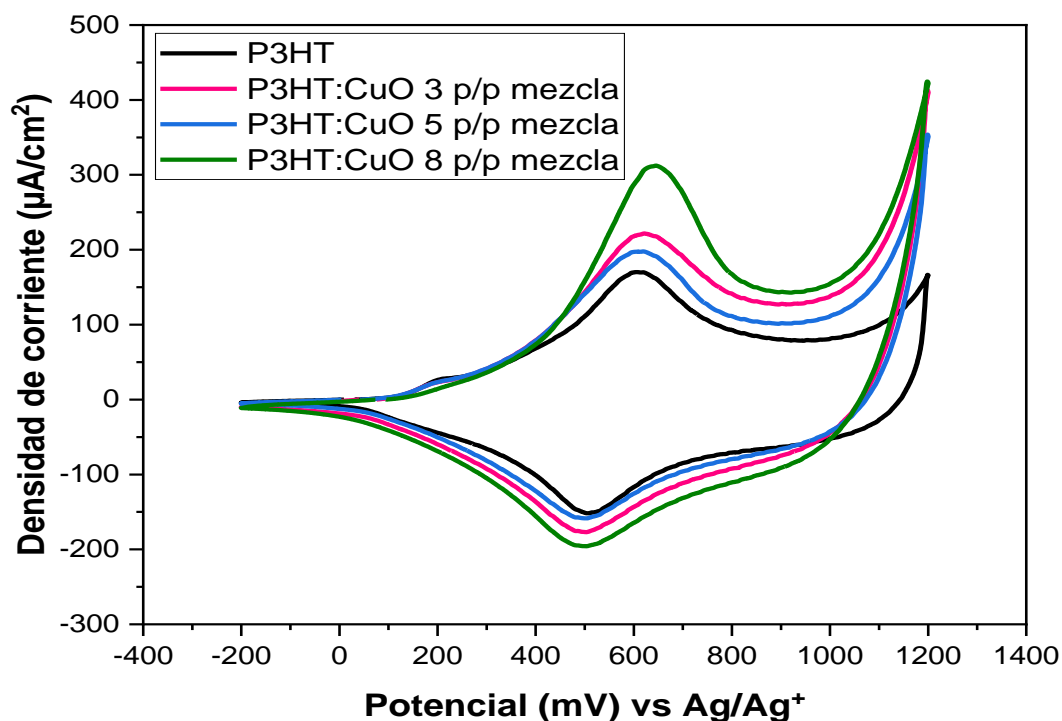
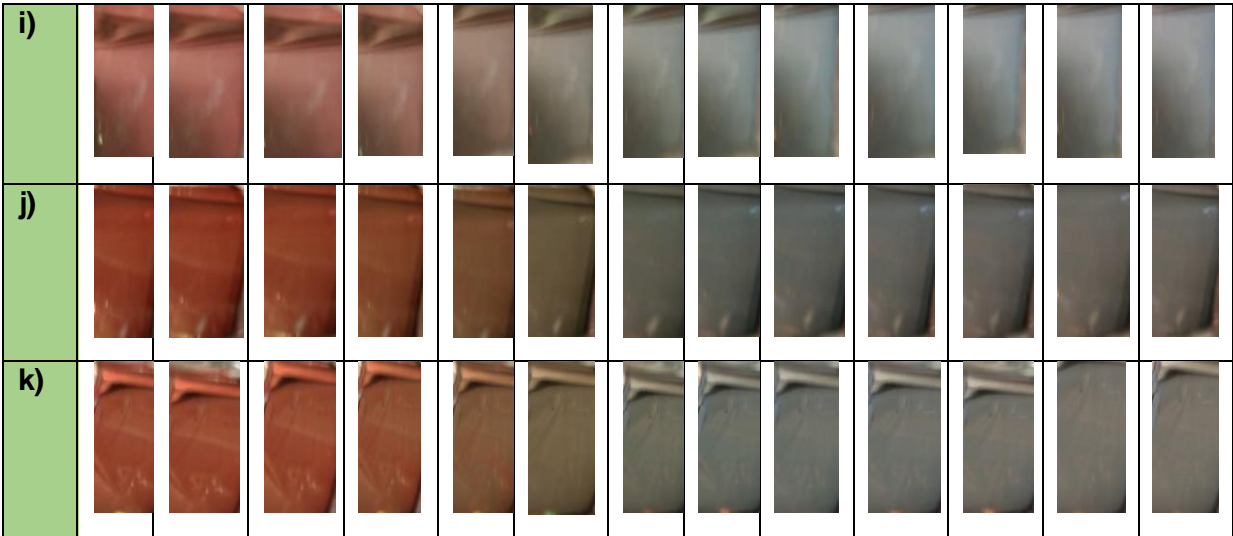


Figura 70. Segundo ciclo de V.C. para materiales compuestos por el método de *mezcla*.

La tabla 10 presenta las diferentes tonalidades para el CuO, P3HT y P3HT:CuO con el potencial aplicado, cuando se aplica un potencial a la película polimérica, se producen reacciones de oxidación y reducción provocando cambios de coloración. Tanto el voltaje, como la concentración de las nanohojuelas de CuO y el método de síntesis son variables que nos permitirán tener coloraciones más opacas o intensas de los dispositivos electrocrómicos, dependiendo el caso.

Tabla 10. Diferentes tonalidades en un potencial de 0 a 1200 mV. a) CuO, b) P3HT, c) P3HT:CuO 3 p/p con E.S., d) P3HT:CuO 5 p/p con E.S., e) P3HT:CuO 8 p/p con E.S., f) P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., g) P3HT:CuO 5 p/p sin E.S., h) P3HT:CuO 8 p/p sin E.S., i) P3HT:CuO 3 p/p *mezcla*, j) P3HT:CuO 5 p/p *mezcla* y k) P3HT-CuO 8 p/p *mezcla*.

	0 mV	100 mV	200 mV	300 mV	400 mV	500 mV	600 mV	700 mV	800 mV	900 mV	1000 mV	1100 mV	1200 mV
a)													
b)													
c)													
d)													
e)													
f)													
g)													
h)													



El CuO muestra una coloración blanca independientemente del potencial aplicado, es decir no muestra cambio de coloración con el potencial aplicado. Sin embargo, el P3HT si mostró un cambio de coloración con el potencial de rojo-negro-azul. Estas coloraciones también las mostraron los diferentes materiales compuestos sintetizados, pero con tonalidad variante dependiendo del método de síntesis y de la concentración del CuO.

El intercambio de carga eléctrica en las películas durante las reacciones de oxidación (almacenado) y reducción (descargado) para el P3HT y compositos se cálculo utilizando el área integral de las ramas anódicas (carga almacenada, Q_{ox}) y catódicas (carga descargada, Q_{red}) en el primer ciclo redox de voltametría cíclica, respectivamente (Tabla 11). La relación Q_{ox}/Q_{red} para cada material también se muestra en la Tabla 11. La reversibilidad de los sistemas durante las reacciones electroquímicas de los materiales se calculó a través de la relación (Q_{ox}/Q_{red}), a una relación menor se tendrá una mayor reversibilidad.

La incorporación de CuO en la matriz del P3HT aumentó la relación Q_{ox}/Q_{red} , lo que indica que las reacciones de intercalación/desintercalación iónica tiene menor reversibilidad que el P3HT. La capacidad de almacenamiento de carga es mayor para los todos los compositos en comparación del P3HT, sin embargo, los compositos sintetizados por el método de *mezcla* son los que presentan mayor almacenamiento de carga que los obtenidos por el método *in-situ*.

Probablemente, el mayor almacenamiento de carga en los composites respecto al P3HT se deba a que se obtiene una morfología más rugosa en los composites por la incorporación de CuO, por lo que hay una mayor área de contacto con el electrolito. Al considerar con el proceso de síntesis en los composites, es probable que el método de *mezcla* genere mayor rugosidad debido a la mayor incorporación del CuO en las muestras, presentando un almacenamiento de carga mayor.

Tabla 11. Carga y descarga eléctrica para los voltamogramas cíclicos en el segundo ciclo.

Muestra	Q_{ox} mC/cm²	Q_{red} mC/cm²	Relación (Q_{oxi}/Q_{red})
CuO	3.148	1.856	1.696
P3HT	4.678	4.048	1.155
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	5.844	4.211	1.387
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	4.843	3.587	1.350
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	5.165	3.981	1.297
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	5.614	3.734	1.296
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	5.091	3.734	1.363
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	5.845	4.037	1.447
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	6.404	4.934	1.297
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	5.612	4.326	1.297
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	7.526	5.722	1.315

4.7

CARACTERIZACIÓN ECDs SIMPLES

Los ECDs simples se diseñaron mediante una estructura tipo sandwich, el método de elaboración esta descrito en el apartado 3.7.1.

4.7.1 TRANSMITANCIA UV-VIS EN DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS

La transmitancia óptica está definida como la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz se incide sobre un cuerpo translucido, una parte del haz de luz será absorbida y otra fracción del haz atravesará el cuerpo, según sea su transmitancia.

En las Figuras 71-72, se muestra los espectros de transmitancia óptica de los dispositivos electrocrómicos simples a base de CuO, P3HT y de los materiales compuestos P3HT:CuO (método *in-situ* y de *mezcla*). Los espectros fueron caracterizados en un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Electron Corporation Genesys 10 UV) y una fuente de poder conectada a los dispositivos electrocrómicos y al espectrofotómetro. Las pruebas se realizaron en una longitud de onda de 300 – 1100 nm, sometidos a tres voltajes: 0 y ± 1.4 V. La polarización positiva se conectó al electrodo ITO recubierto de CuO, P3HT o P3HT:CuO y la negativa en el contraelectrodo (vidrio ITO sin película).

En los espectros de la Figuras 71 y 72 a-j, cuando los dispositivos son sometidos a un voltaje de -1.4 V presentan un espectro muy similar sin variación en la transmitancia cuando no son sometidos a ningún voltaje. Caso contrario cuando se le aplica un voltaje positivo a los dispositivos electrocrómicos la variación en la transmitancia se ve reflejada en los espectros de transmitancia. Para la Figura 71 correspondiente al CuO, el espectro de transmitancia presenta una ligera variación en la transmitancia ($\Delta T_{\text{máx}}$ de 8,61 % a 479 nm), sin embargo, al aplicar los diferentes potenciales no se observó ningún cambio de color. Ozer et al. Obtuvieron un espectro de transmitancia similar para las películas de Cu_xO en el rango de potencial de +0.5 a 1.5 V [63].

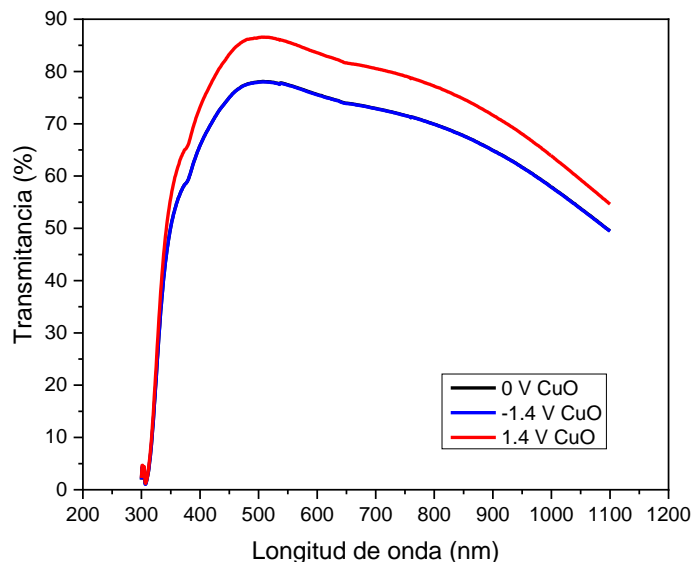
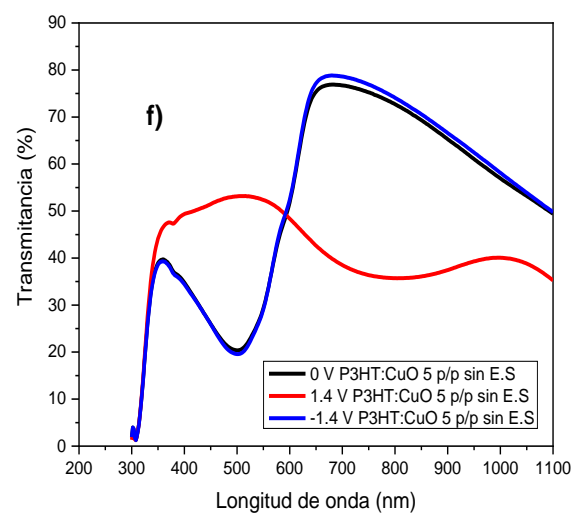
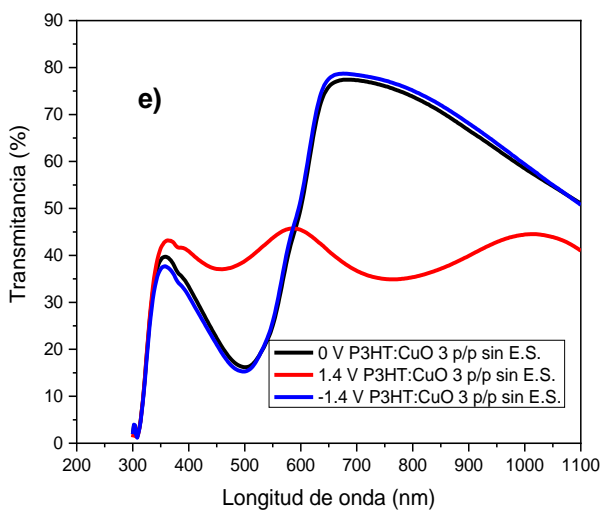
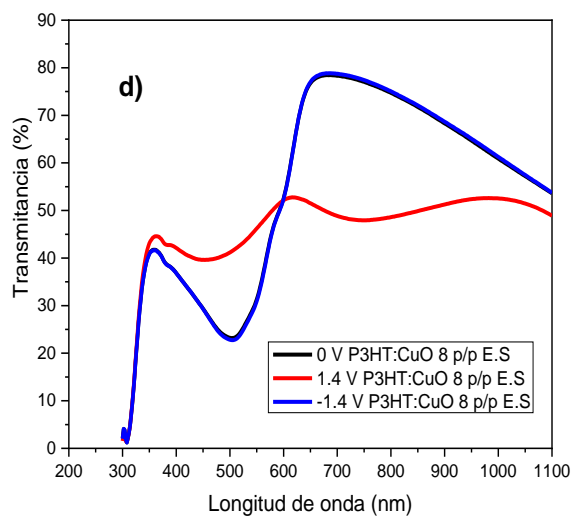
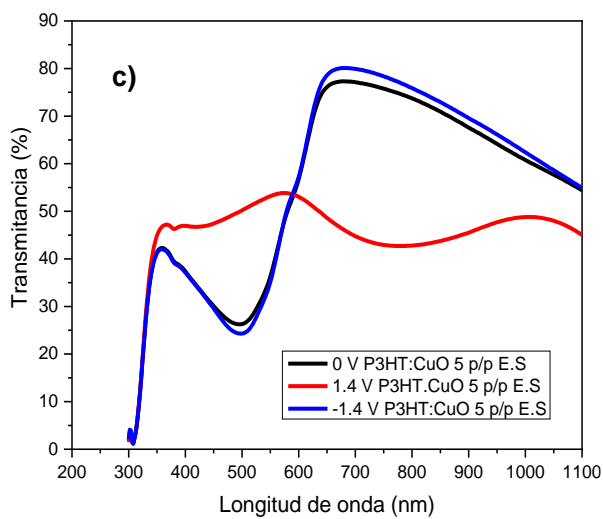
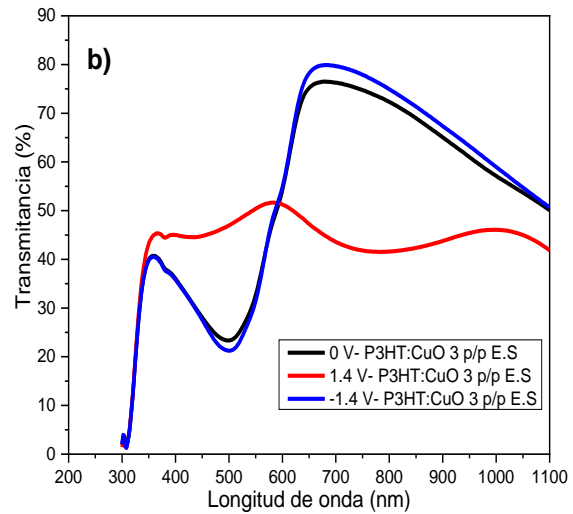
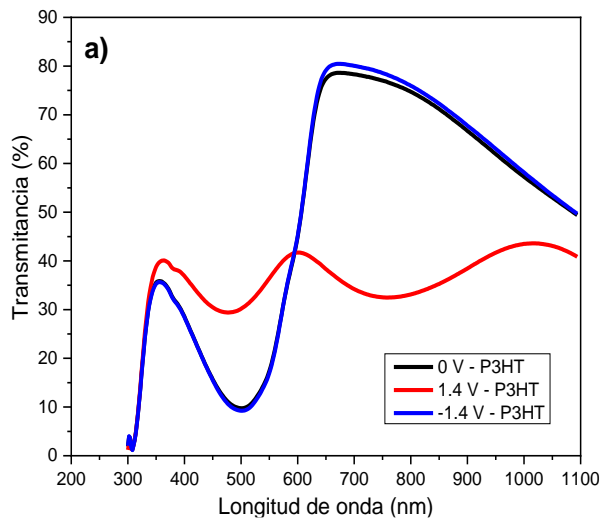


Figura 71. Espectro de transmitancia para el CuO.

Para el caso de los ECDs simples creados de P3HT y P3HT:CuO (Figura 72 a-j), se oxidan aplicando un potencial de +1.4 V, volviéndose azul transparente (estado blanqueado) y se reducen aplicando un potencial de 0 o -1.4 V volviéndose de color rojo (estado coloreado). En la región visible, en el rango de 300 a 600 nm, la transmitancia incrementa aplicando un potencial de +1.4 V, mientras decrece a 0 y -1.4 V. Lo contrario ocurre en la región infrarrojo en un rango de 600 a 1100 nm, la transmitancia es menor a +1.4 V y mayor a 0 y -1.4 V.

Por lo tanto, tanto P3HT como CuO muestran mayor transmitancia en la región visible (400 – 600 nm) con un potencial de +1,4 V y menor transmitancia con un potencial de -1,4 V, es decir, no son complementarios, por lo que ambos materiales pueden estar en el mismo electrodo.



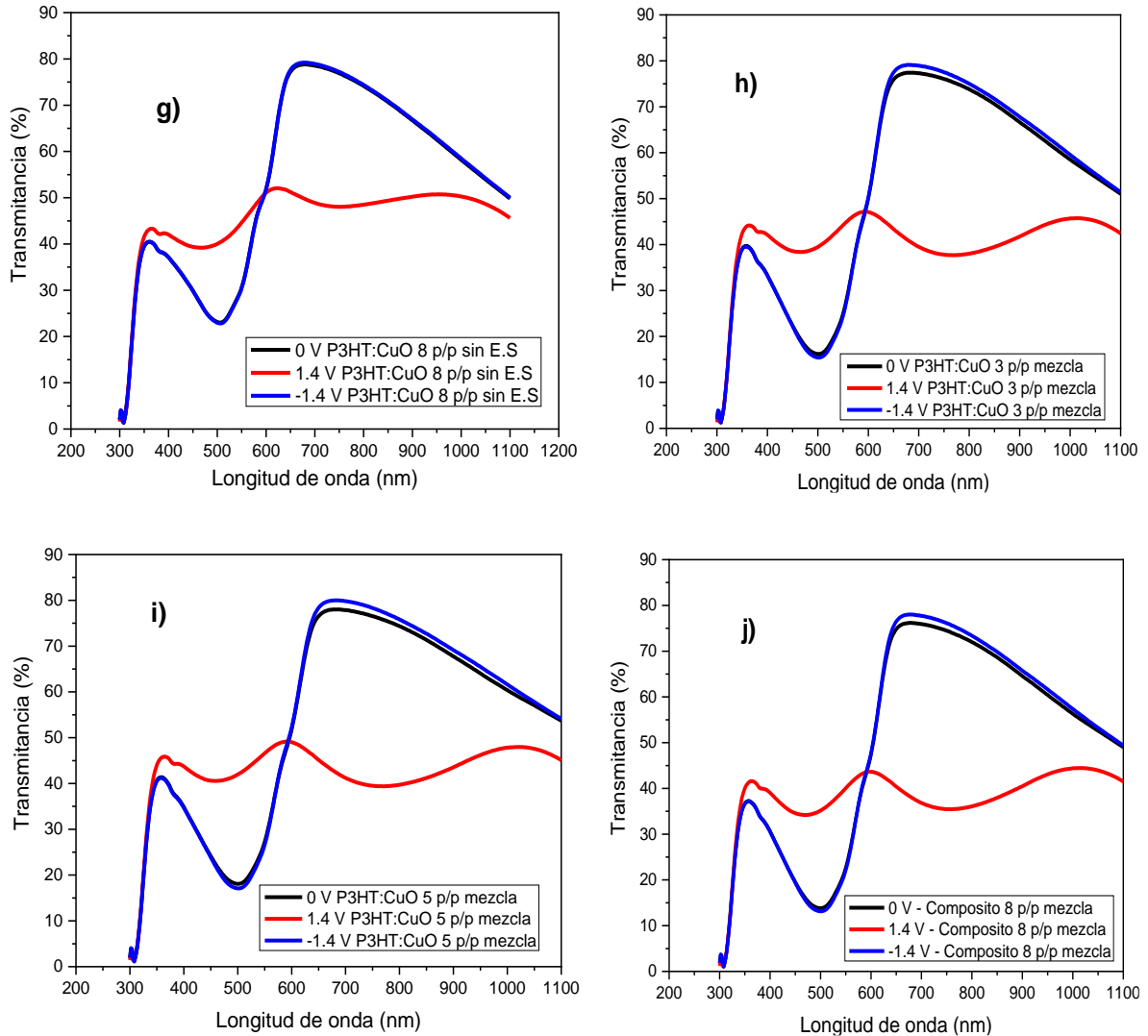


Figura 72. Espectros de transmitancia óptica de los ECDs simples a) P3HT, b) P3HT:CuO 3 p/p con E.S., c) P3HT:CuO 5 con E.S., d) P3HT:CuO 8 p/p con E.S., e) P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., f) P3HT:CuO 5 p/p sin E.S., g) P3HT:CuO 8 sin E.S., h) P3HT:CuO 3 p/p *mezcla*, i) P3HT:CuO 5 p/p *mezcla* y j) P3HT:CuO 8 p/p *mezcla*.

En la Tabla 12, se presenta el cambio en la transmitancia máxima a diferentes longitudes de onda (rango 200–600 nm, 550 nm). En relación con el rango de longitud de onda de 200–600 nm, para el P3HT se presenta un cambio en la transmitancia máxima (ΔT_{\max}) de 21.63 % a 514 nm, mientras que para los materiales compuestos se presenta un cambio en la transmitancia máxima mayor excepto para materiales compuestos de P3HT:CuO 8 p/p con E.S $\Delta T_{\max}= 19.075 \%$

a 512 nm y para el P3HT:CuO 8 p/p sin E.S tiene una $\Delta T_{\max} = 17.74\%$ a 514 nm, esto podría deberse al menor contenido de P3HT en la película. Los compuestos que muestran el mayor cambio en transmitancia son los materiales compuestos con 5 p/p de CuO: por el método *in-situ* con E.S. tiene un $\Delta T = 26.043$ a 506 nm y sin E.S. $\Delta T = 33.568$ a 502 nm en la región visible.

En relación, a 550 nm, se presenta el mismo comportamiento que en el rango de longitud de onda entre 200 – 600 nm, donde todos los compuestos presentan un cambio en transmitancia mayor que el P3HT, excepto para el P3HT:CuO 8 p/p con y sin E.S. Sin embargo, los materiales compuestos que muestran el mayor cambio en la transmitancia es el P3HT:CuO con 5 p/p de CuO por el método *in-situ* sin E.S. tiene un $\Delta T = 23.308$ y P3HT:CuO 5 p/p de CuO por el método de *mezcla* $\Delta T = 20.01$.

Tabla 12. Cambio en transmitancia máxima en distintos intervalos de onda para el P3HT y P3HT:CuO.

Sistema	ΔT max (%), 200 A 600 nm (λ en nm)	ΔT max (%), a 550 nm
P3HT	21.63 – 514	16.95
CuO	8.61 – 479	8.22
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	25.989 – 510	18.99
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	26.043 – 506	18.06
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	19.075 – 512	15.328
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	23.811 – 508	17.79
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	33.568 – 502	23.308
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	17.74 – 514	14.18
P3HT:CuO 3 p/p <i>mezcla</i>	24.533 – 510	19.79
P3HT:CuO 5 p/p <i>mezcla</i>	25.316 – 510	20.01
P3HT:CuO 8 p/p <i>mezcla</i>	22.415 – 512	17.936

4.7.2 CINÉTICA ÓPTICA DE LOS ECDS SIMPLES.

El tiempo de respuesta en los ECDs es uno de los parámetros más importantes, el cual está definido como el tiempo requerido para alcanzar el 90 % de la modulación de transmitancia [185].

En las siguientes figuras 73-75, se presentan los espectros de transmitancias dependientes del tiempo (curvas de cinética óptica) del P3HT y de los materiales compuestos de P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p de CuO por el método *in-situ* con y sin extracción Soxhlet, y por el método de *mezcla*, respectivamente, los cuales se realizaron mediante una modulación óptica a 510 nm, bajo una entrada de potencial cuadrado de ± 1.4 V durante 5 ciclos, cada potencial aplicado durante 60 segundos. En todos los dispositivos el tiempo del estado coloreado es instantáneo, sin embargo, el tiempo de blanqueo no, les lleva cierto tiempo para alcanzar el estado de blanqueo. Para analizar el tiempo de blanqueo en los dispositivos electrocrómicos, se realizó un ajuste numérico (Figura 73 b) de una sección de blanqueo en las curvas de Transmitancia, esto se llevó a cabo en el tercer ciclo de blanqueo (encerrado por línea negra discontinua en figuras). El mejor ajuste para la Transmitancia de blanqueo fue el uso de dos ecuaciones exponenciales:

$$T = T_0 + A_1 * (1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2 * (1 - \exp(-t/\tau_2)) \quad \text{Ecuación 8}$$

T_0 es el valor de transmitancia inicial, τ_1 y τ_2 son parámetros de tiempo que son inversos a las tasas de cambio de color. Se consideran tiempos medios de transferencia de carga en los dispositivos electrocrómicos; cuanto mayor sea el valor de τ , mayor será el intervalo de tiempo necesario para cambiar el color. El ajuste de 2 términos puede provenir de 2 procesos de transferencia de carga cinética:

- 1) En la interfaz (P3HT o P3HT-CuO)/electrolito (término con el τ más pequeño)
- 2) En la interfaz electrolito/ITO (término con el τ más grande).

En la Figura 73 a, se presentan los resultados de cinética óptica del dispositivo electrocrómico simple del P3HT y de P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p con E.S., los dispositivos con 3 y 5 p/p de CuO se ven afectados por el método de síntesis ya que presentan un mayor tiempo de cambio en su estado oxidado en comparación con P3HT, esto nos indica que estos compuestos van perdiendo la capacidad de almacenar iones dentro de la película polimérica provocando que la migración de los iones sea más lenta, caso contrario sucede con el P3HT:CuO de 8 p/p con CuO, el cual presenta un menor tiempo en el proceso oxidativo, esto como mencionamos anteriormente podría deberse a que una mayor concentración de nanohojuelas de CuO dentro del polímero provoca una mayor porosidad en las películas poliméricas produciendo un mayor flujo de electrones. El ajuste numérico se realizó en el tercer ciclo para todos los ECDs simples.

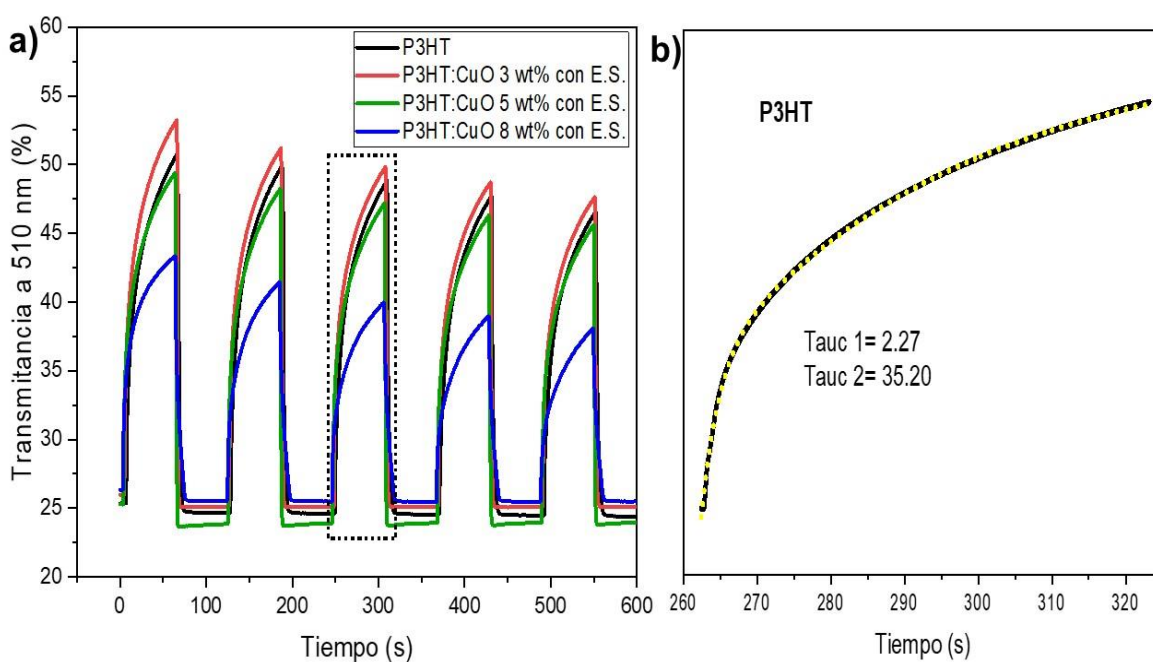


Figura 73. Modulación óptica de los ECDs del P3HT y P3HT:CuO por el método de *in-situ* con extracción Soxhlet con diferente concentración de CuO.

Para los materiales compuestos P3HT:CuO sin E.S. 3, 5 y 8 p/p (Figura 74), se tiene un mayor contraste óptico y una mejor estabilidad de respuesta en comparación con el P3HT.

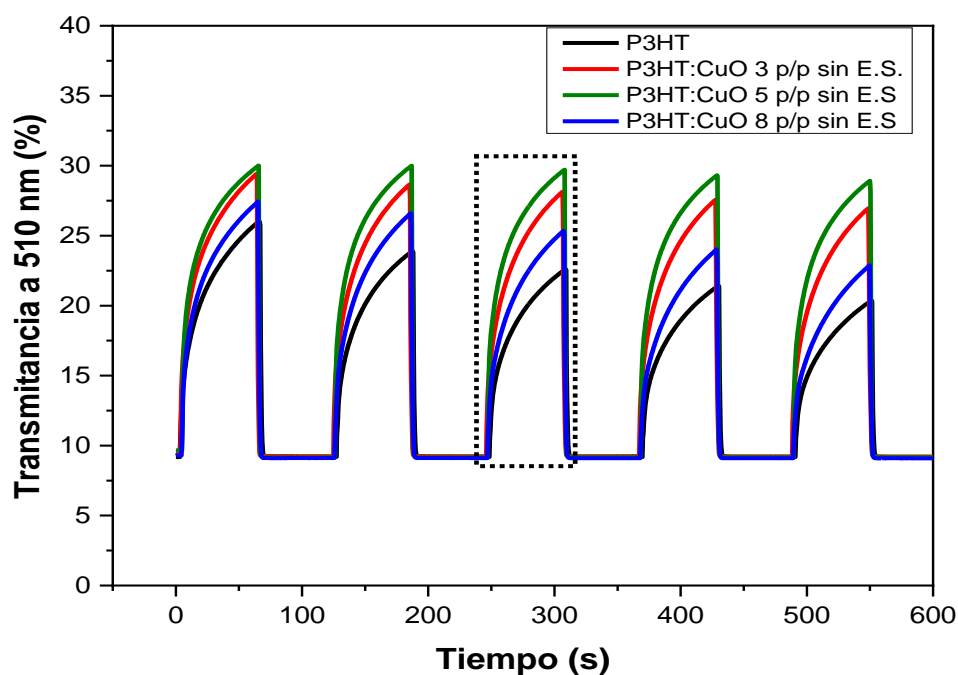


Figura 74. Modulación óptica de los ECDs P3HT y P3HT:CuO por el método *in-situ* sin extracción Soxhlet con diferente concentración de CuO.

Por último, se presentan los resultados de cinética óptica para los materiales compuestos sintetizados por el método de *mezcla* (Figura 75), se aprecia el mismo comportamiento anterior donde el cambio en el estado reducido es más rápido que el cambio en el estado oxidado. Para este caso también se tiene un mayor contraste óptico y una pérdida de la estabilidad menor que el P3HT, a mayor concentración de CuO mayor estabilidad.

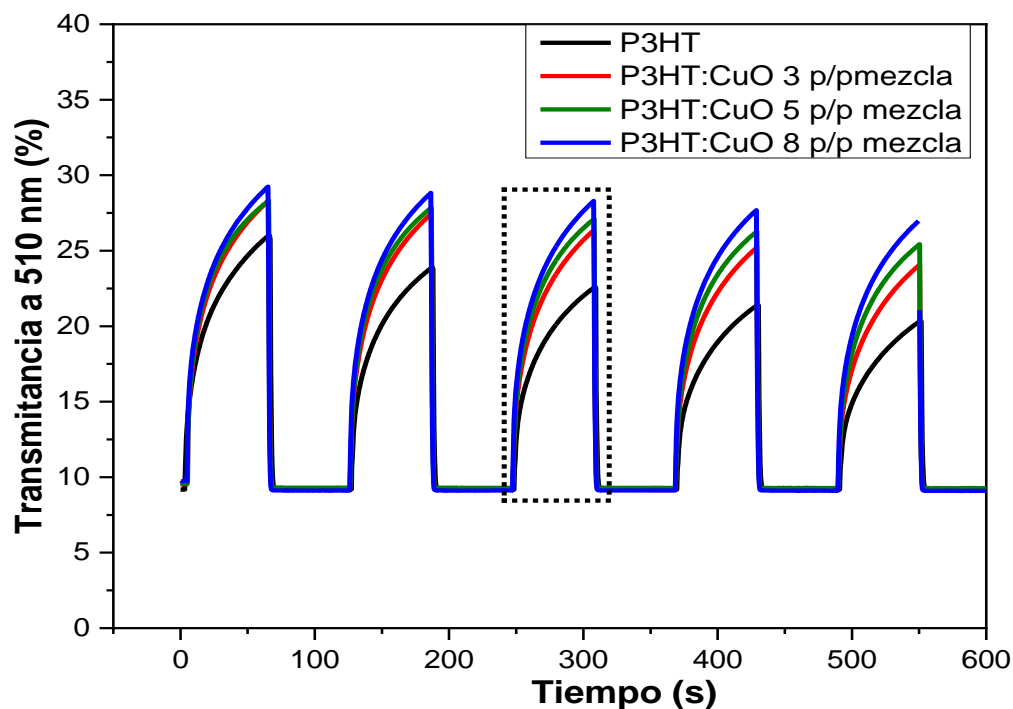


Figura 75. Modulación óptica de los ECDs del P3HT y de los materiales compuestos por el método *mezcla*.

En la Tabla 13, se muestran los tiempos de transferencia de carga τ_1 - τ_2 y la diferencia del máximo contraste óptico del primer y quinto ciclo para el P3HT y para los materiales compuestos P3HT:CuO a diferentes concentraciones de CuO.

En comparación con el P3HT, el proceso de transferencia de carga en la interfaz (P3HT o P3HT:CuO) / electrolito es más rápida en algunos compuestos tales como P3HT:CuO 8 p/p con E.S., P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., y P3HT:CuO 5 p/p sin E.S, P3HT:CuO 5 p/p *mezcla* y P3HT-CuO 8 p/p *mezcla*.

Los procesos de extracción/inyección de electrones que se llevan a cabo entre la interfaz del electrolito/ITO se presentan de manera más lenta, esto podría deberse a que se genera una doble capa en la interfaz del contraelectrodo provocando que el flujo de extracción/inyección de electrones se lleve de forma más lenta al no haber una película polimérica donde los iones entren en contacto.

4.7.3 ESTABILIDAD DE ECDs SIMPLES.

La estabilidad de los dispositivos se midió mediante la diferencia del contraste óptico del primer y último ciclo de las pruebas cinéticas ópticas.

Los ECDs simples sintetizados por el método *in-situ* sometidos a E.S., son los que presentan una menor estabilidad, ya que son los que presentan una mayor pérdida en el contraste óptico entre el primer y el quinto ciclo, y por lo tanto van perdiendo la capacidad de mantener el rendimiento electrocrómico. Entre los materiales compuestos con E.S. el que menor estabilidad presentó fue el ECD con una configuración simple de VIDRIO/ITO/P3HT:CuO 8 p/p de CuO/PE/ITO/VIDRIO, teniendo un contraste óptico de 19.07% a 512 nm por debajo del P3HT que obtuvo 21.63% a 514 nm en los espectros de transmitancia (Tabla 12).

Por otra parte, los materiales compuestos sintetizados por el método *in-situ* sin E.S. y los de *mezcla* mostraron una mejor estabilidad que el ECD simple a base de P3HT, a excepción del dispositivo *in-situ* sin E.S. con 8% en peso de CuO. No obstante, la incorporación directa del CuO a los ECDs simples por método de *mezcla* con configuración VIDRIO/ITO/P3HT:CuO 3, 5 y 8 p/p/PE/ITO/VIDRIO mejoró la estabilidad en los procesos de dopaje/desdopaje ya que, al extraer electrones de la cadena polimérica, podrían compensar con iones que se encuentran dentro del electrolito produciendo que los procesos redox se lleven a cabo de manera más efectiva.

Tabla 13. Tiempos de transferencia de carga τ_1 y τ_2 para la transmitancia de blanqueo en 3er ciclo. Contraste óptico (ΔT_{max}) en el primero y en el quinto ciclo. Diferencia entre los contrastes del 1er y 5º. Ciclo.

Sistema	τ_1	τ_2	ΔT_{max} 1 ^{er} ciclo	ΔT_{max} 5 ciclo	ΔT_{max} 1 ^{er} ciclo - ΔT_{max} 5 ciclo
P3HT	2.27 ± 0.07	35.20 ± 0.67	26.158	22.180	3.978
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	4.07 ± 0.12	37.84 ± 0.75	28.126	22.556	5.57
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	5.43 ± 0.18	48.64 ± 0.75	25.515	21.661	3.856
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	1.09 ± 0.06	27.97 ± 0.72	17.839	9.669	8.17
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	1.94 ± 0.06	29.39 ± 0.42	20.176	17.741	2.435
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	1.30 ± 0.06	24.41 ± 0.50	20.845	19.746	1.099
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	2.39 ± 0.05	34.38 ± 0.39	18.336	13.793	4.543
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	2.59 ± 0.04	34.59 ± 0.44	18.446	14.936	3.51
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	2.12 ± 0.05	28.59 ± 0.50	19.015	16.162	2.853
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	2.17 ± 0.07	30.77 ± 0.71	20.129	19.905	2.224

Así, el rendimiento del dispositivo se puede mejorar con la incorporación de una película electrocrómica complementaria, fabricando los llamados ECD duales.

4.7.4 EFICIENCIA DE COLORACIÓN

La eficiencia de coloración (CE) fue medida a partir de la ecuación 4, podemos observar que el dispositivo del P3HT muestra una eficiencia de coloración de $110.118 \text{ cm}^2/\text{C}$. Cuando se introduce el CuO en la matriz polimérica por medio del método *in-situ* con E.S., se presenta una disminución.

Posteriormente se obtuvo un ligero aumento en la eficiencia de coloración para los dispositivos sintetizados por el método *in-situ* (3 y 5 p/p) sin E.S. Sin embargo, no fue mayor a la CE P3HT. Los dispositivos con las películas obtenidas por el método de *mezcla* presentaron unos resultados similares que los dispositivos sin E.S. Además se puede observar que independiente del método de síntesis de los compositos cuando se presenta un mayor incremento del contenido de CuO (8 p/p), la eficiencia de coloración disminuye drásticamente. Este fenómeno probablemente se relaciona con la resistencia iónica/eléctrica de las películas electrocrómicas con los distintos espesores [186].

Por otro lado el CE es un parámetro que dependerá de diversos factores como la morfología de los materiales, la cristalinidad etc.

Tabla 14. Eficiencia de coloración para el P3HT y P3HT:CuO.

Sistema	CE (cm² C⁻¹)
P3HT	110.118
P3HT:CuO 3 p/p con E.S.	58.632
P3HT:CuO 5 p/p con E.S.	64.052
P3HT:CuO 8 p/p con E.S.	50.932
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S.	70.939
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S.	83.870
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S.	42.558
P3HT:CuO 3 p/p mezcla	63.856
P3HT:CuO 5 p/p mezcla	69.506
P3HT:CuO 8 p/p mezcla	56.531

4.8 CARACTERIZACIÓN PARA LOS ECDs DUALES

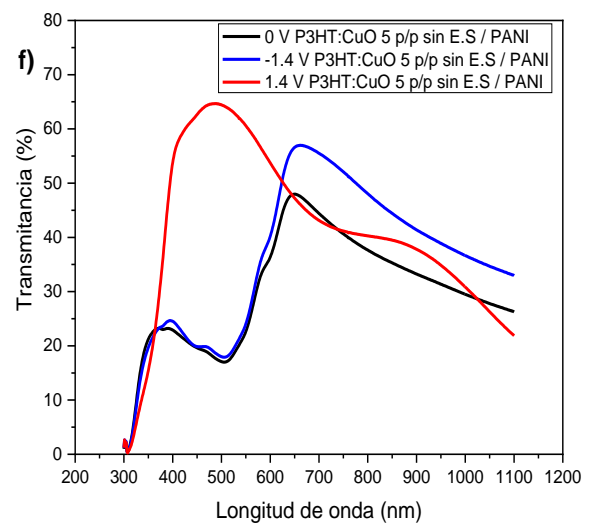
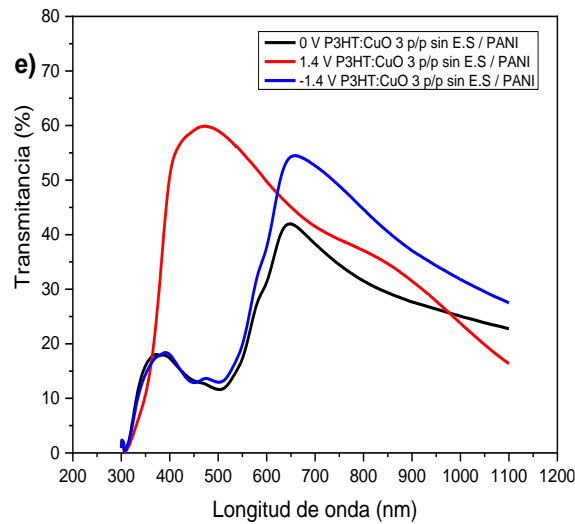
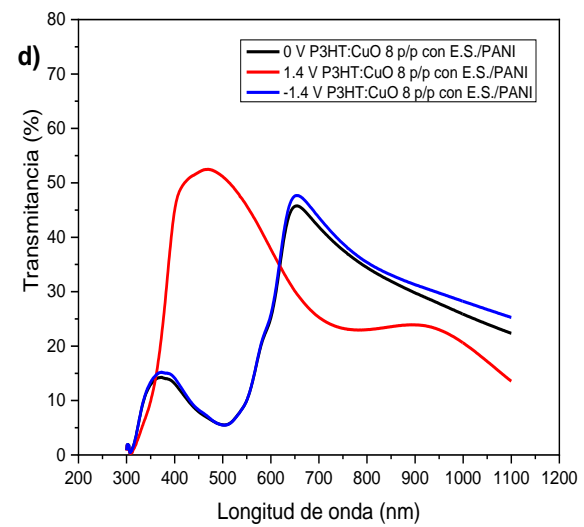
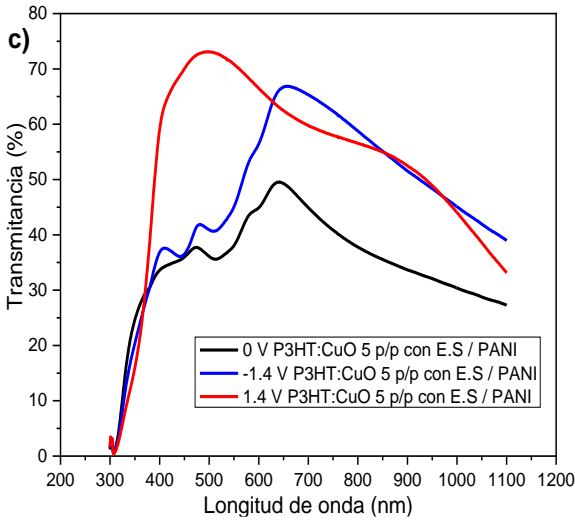
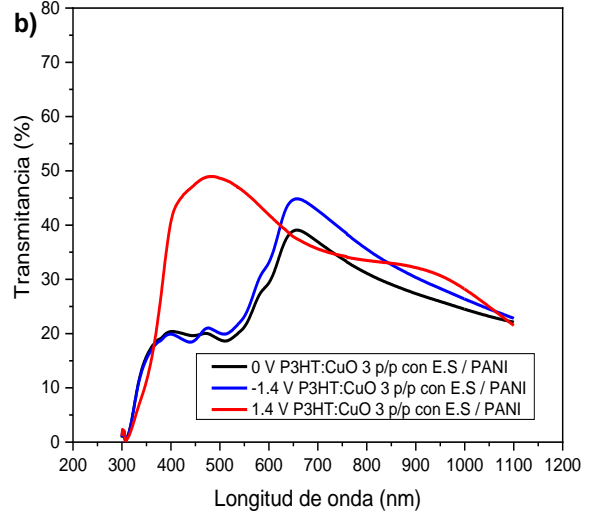
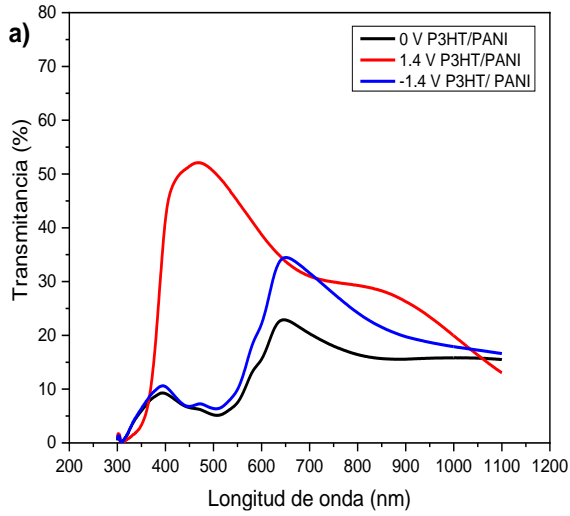
Debido a que el cambio presentado en el proceso de oxidación para los dispositivos simples es muy lento, se elaboraron dispositivos electrocrómicos duales con el fin de mejorar el tiempo de respuesta de oxidación y su máximo contraste óptico. Para la elaboración de los dispositivos electrocrómicos duales, se utilizó el siguiente arreglo: VIDRIO/ITO/P3HT o P3HT:CuO / PE / PANI / ITO/VIDRIO, Figura 76.



Figura 76. Fabricación de un dispositivo electrocrómico dual.

4.8.1 TRANSMITANCIA

Los espectros de transmitancia para los ECDs duales se presenta en las figuras 77 a-j. Se observa que en la región visible se incrementó apreciablemente el contraste óptico en todos los compositos duales, en comparación con los dispositivos electrocrómicos simples.



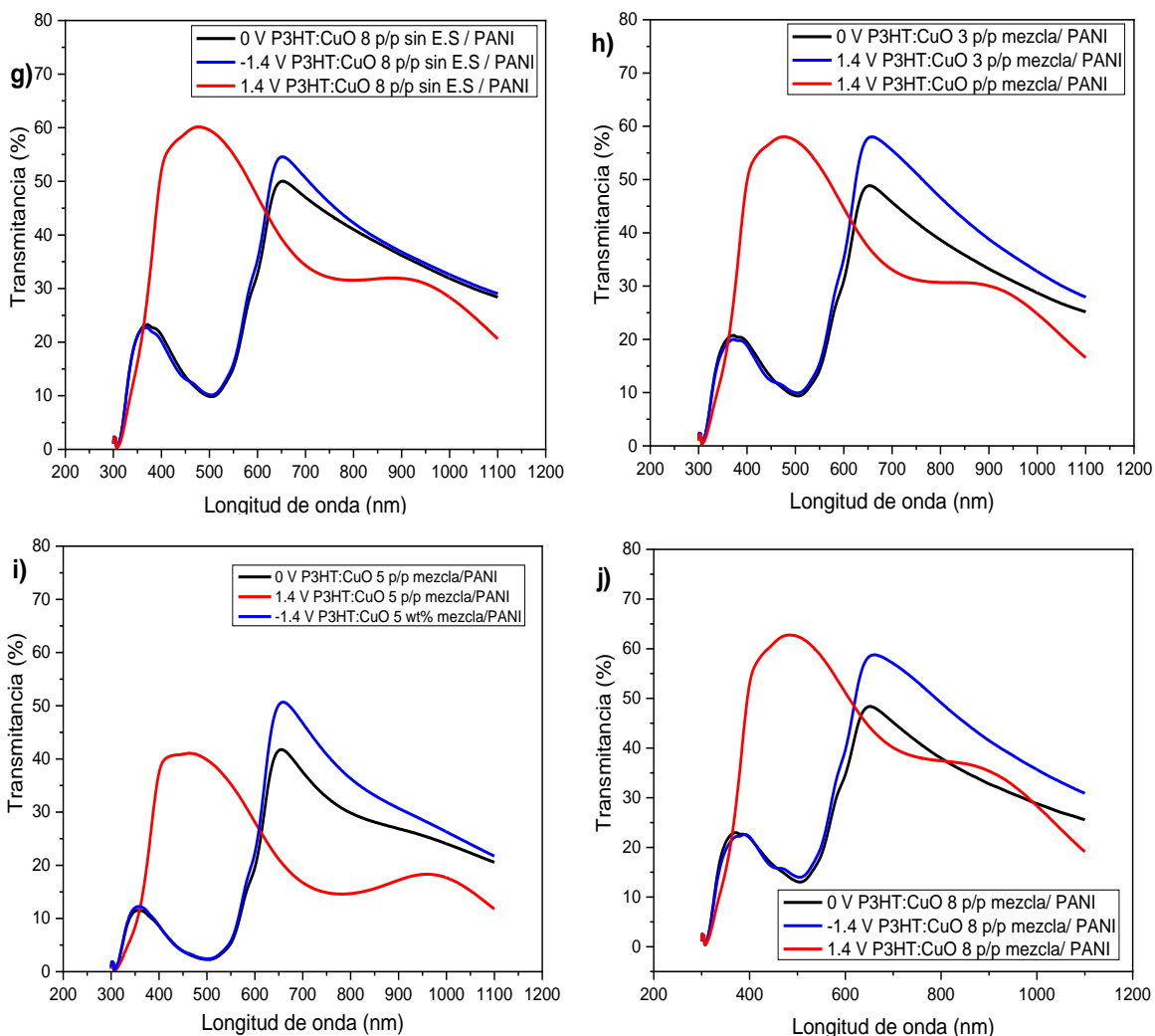


Figura 77. Espectros de transmitancia para los DED sometidos a 0, -1.4 y +1.4 V

En la Tabla 15, se presenta el máximo contraste óptico para el P3HT y composites P3HT:CuO dentro del rango de longitud de onda de 200 a 600 nm. Se aprecia que con la incorporación de CuO en P3HT se incrementa el contraste óptico, excepto para los composites con 3 y 5 % en peso de CuO sintetizados in-situ con E.S. y el composite con 5 % en peso de CuO sintetizado por el método de mezcla, que muestran un contraste óptico por debajo del dispositivo electrocrómico dual del P3HT. Los composites que presentaron un mayor contraste óptico para cada caso de síntesis fueron los composites que contenían una mayor incorporación de las nanohojuelas de CuO con 8 % en peso: por el método *in-situ* con E.S. (contraste

óptico de 46.08 %), *in-situ* sin E.S. (contraste óptico de 49.45 %) y de *mezcla* (contraste óptico de 48.45%).

Los compositos sintetizados por el método *in-situ* con E.S. mostraron menor contraste óptico que los otros compositos, esto se debe a que en estos compositos se tiene una mayor pérdida de CuO por la extracción Soxhlet. Se logró obtener un aumento del contraste óptico del 47.3% en comparación con el obtenido en los dispositivos electrocrómicos simples.

Tabla 15. Constraste óptico en la región visible de los dispositivos electrocrómicos duales.

SISTEMA DUAL	ΔT max (%), 200 A 600 nm (λ en nm)
ITO/P3HT/PE/PANI/ITO	44.98 – 460
ITO/P3HT:CuO 3 p/p con E.S. /PE/PANI/ITO	28.57 – 504
ITO/P3HT:CuO 5 p/p con E.S. /PE/PANI/ITO	32.35 – 506
ITO/P3HT:CuO 8 p/p con E.S. /PE/PANI/ITO	46.08 – 487
ITO/P3HT:CuO 3 p/p sin E.S. /PE/PANI/ITO	46.30 – 492
ITO/P3HT:CuO 5 p/p sin E.S. /PE/PANI/ITO	46.44 – 499
ITO/P3HT:CuO 8 p/p sin E.S. /PE/PANI/ITO	49.45 – 492
ITO/P3HT:CuO 3 p/p mezcla /PE/PANI/ITO	47.49 – 493
ITO/P3HT:CuO 5 p/p mezcla /PE/PANI/ITO	38.02 - 480
ITO/P3HT:CuO 8 p/p mezcla /PE/PANI/ITO	48.45 – 499

4.8.2 CINÉTICA ÓPTICA

Los resultados de conmutación cinética se realizaron bajo una onda de potencial cuadrado de ± 1.4 V durante 10 ciclos y durante 60 segundos cada ciclo.

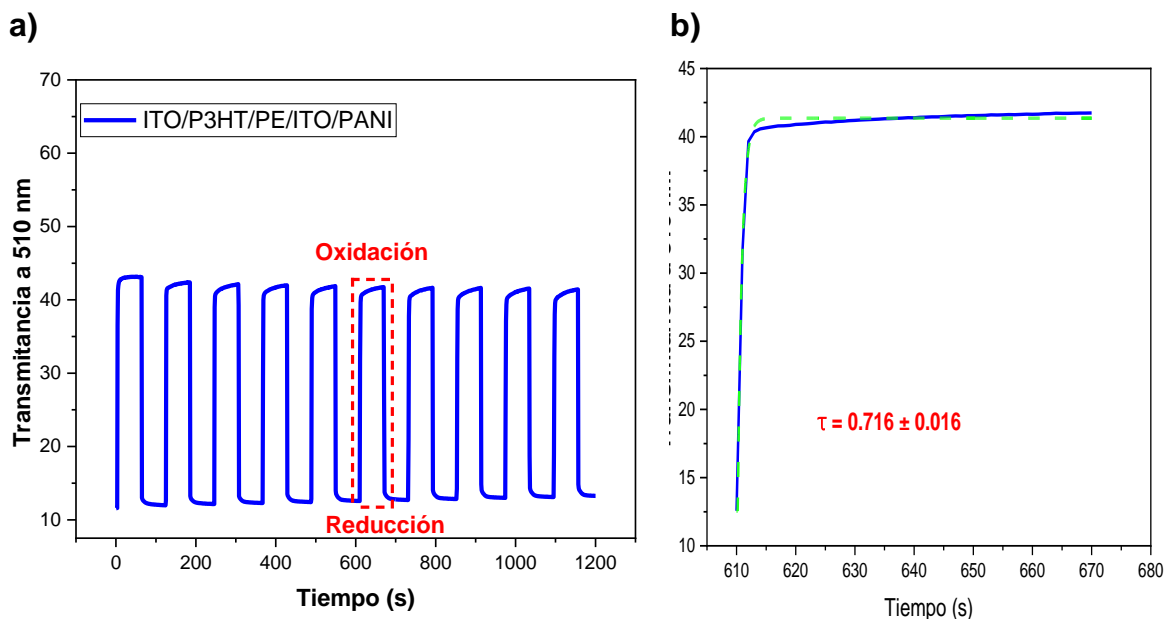
En este caso el tiempo de blanqueo y coloreado se producen de forma más rápida en comparación con los ECDs simples, por ello se realizó un ajuste matemático en el sexto ciclo (Figura 78 a-s), utilizando la siguiente ecuación.

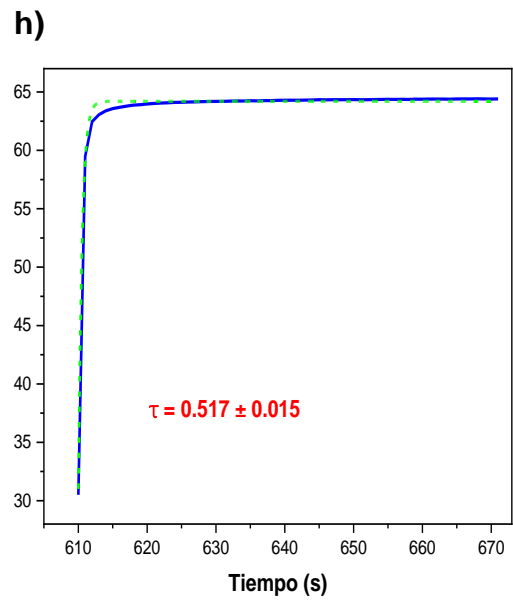
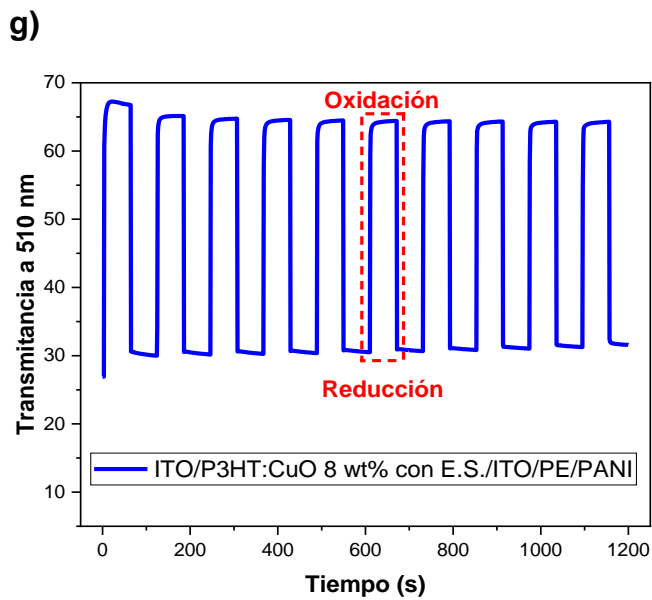
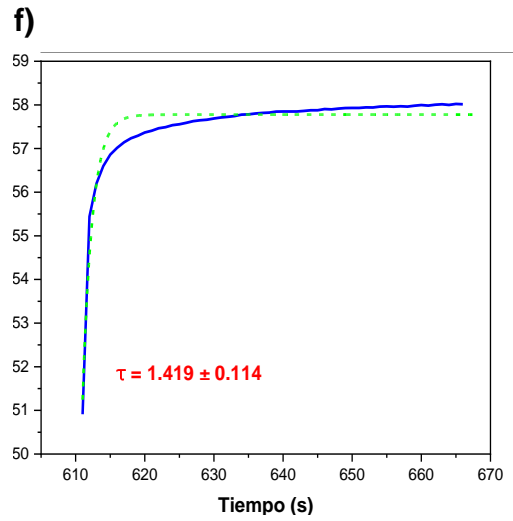
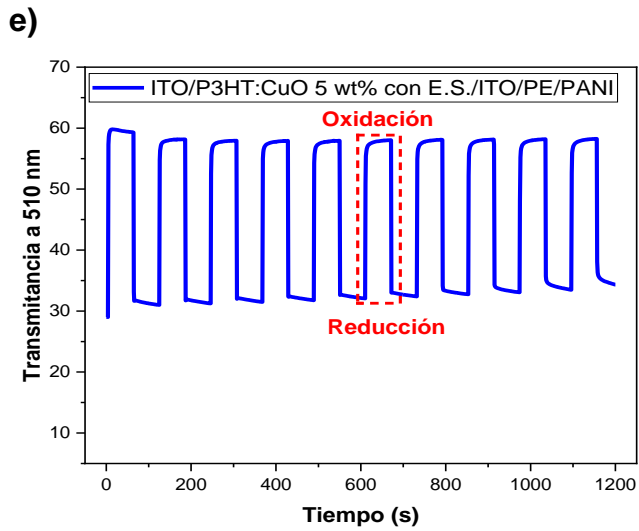
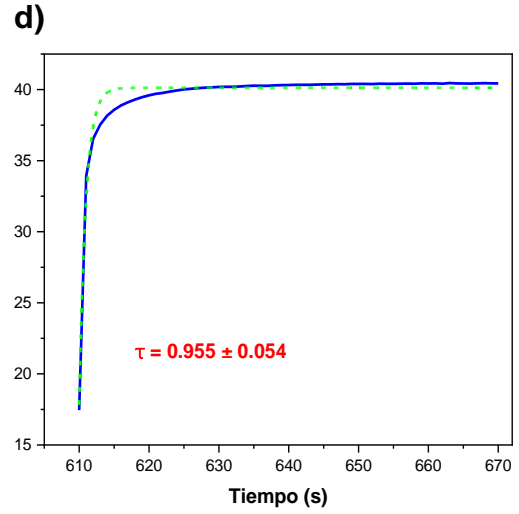
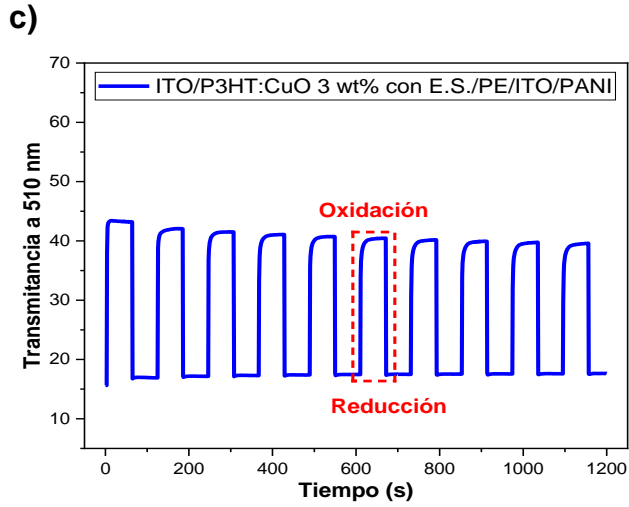
$$T = T_0 + A (1 - \exp^{-\frac{t}{\tau}})$$

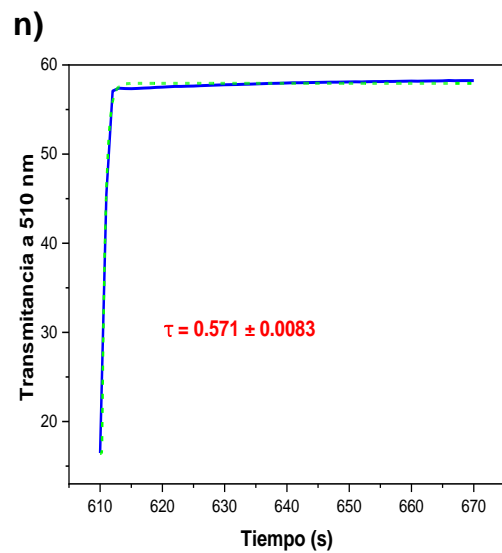
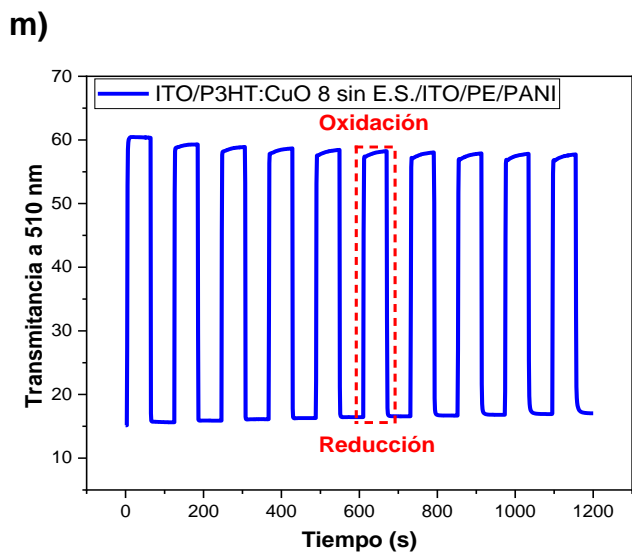
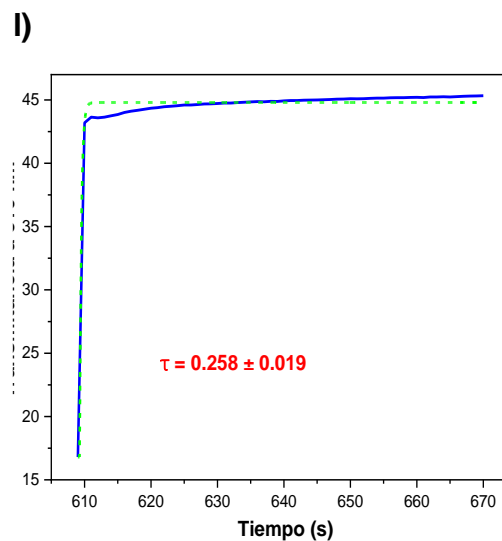
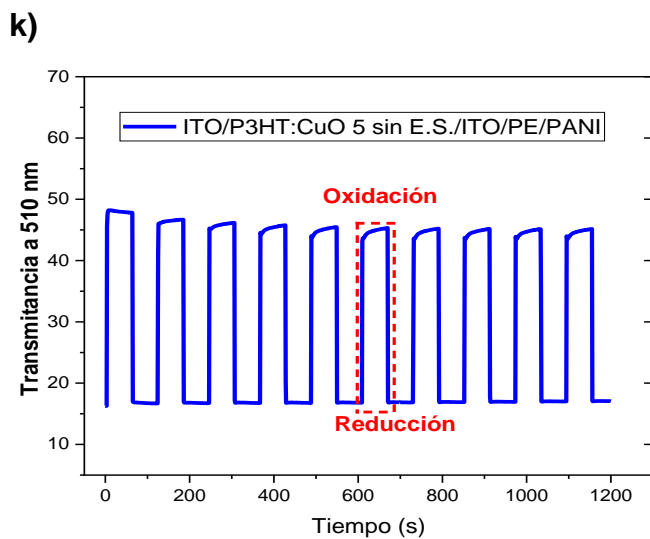
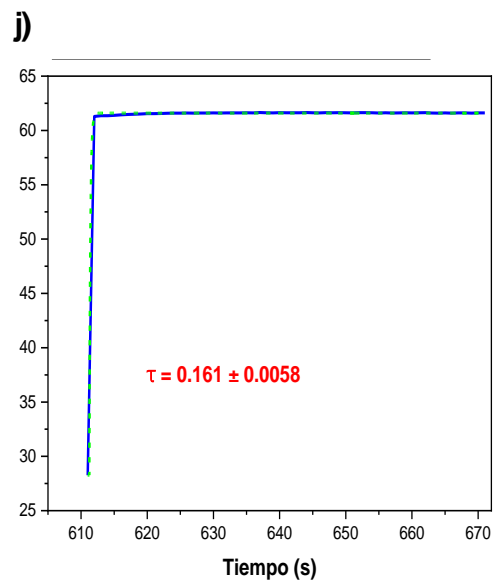
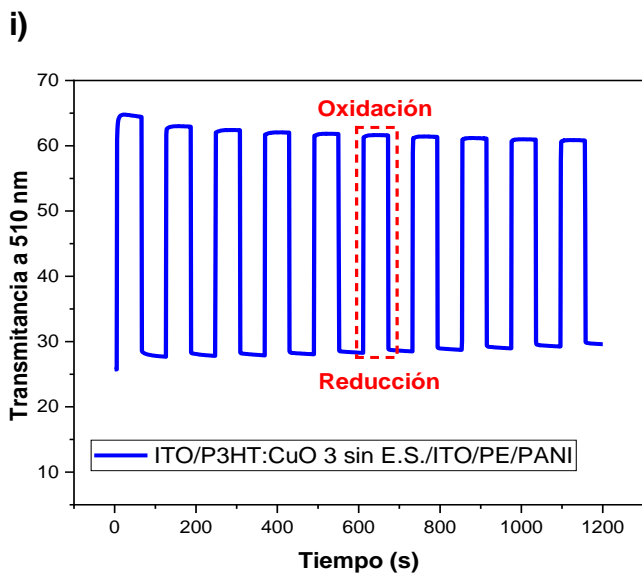
Ecuación 9

El mejor ajuste se realizó mediante una ecuación exponencial, el valor τ podría considerarse como el tiempo que tardan los iones dopantes del electrolito en ingresar a las cadenas P3HT.

Al ingresar una segunda película polimérica como contraelectrodo (PANI), ayuda a mejorar la transferencia de carga y descarga de iones en las interfaces, lo cual provoca que el cambio de blanqueo y coloreado se produzca de manera más rápida ya que los iones tienen un lugar volumétrico que ocupar, eliminando la doble capa que se producía en los dispositivos electrocrómicos simples. Las pruebas de cinética óptica en los DED (Figura 78), muestran una respuesta más cuadrada lo que nos indica tiempos de oxidación y de reducción más rápidos en comparación con los ECDs simples.







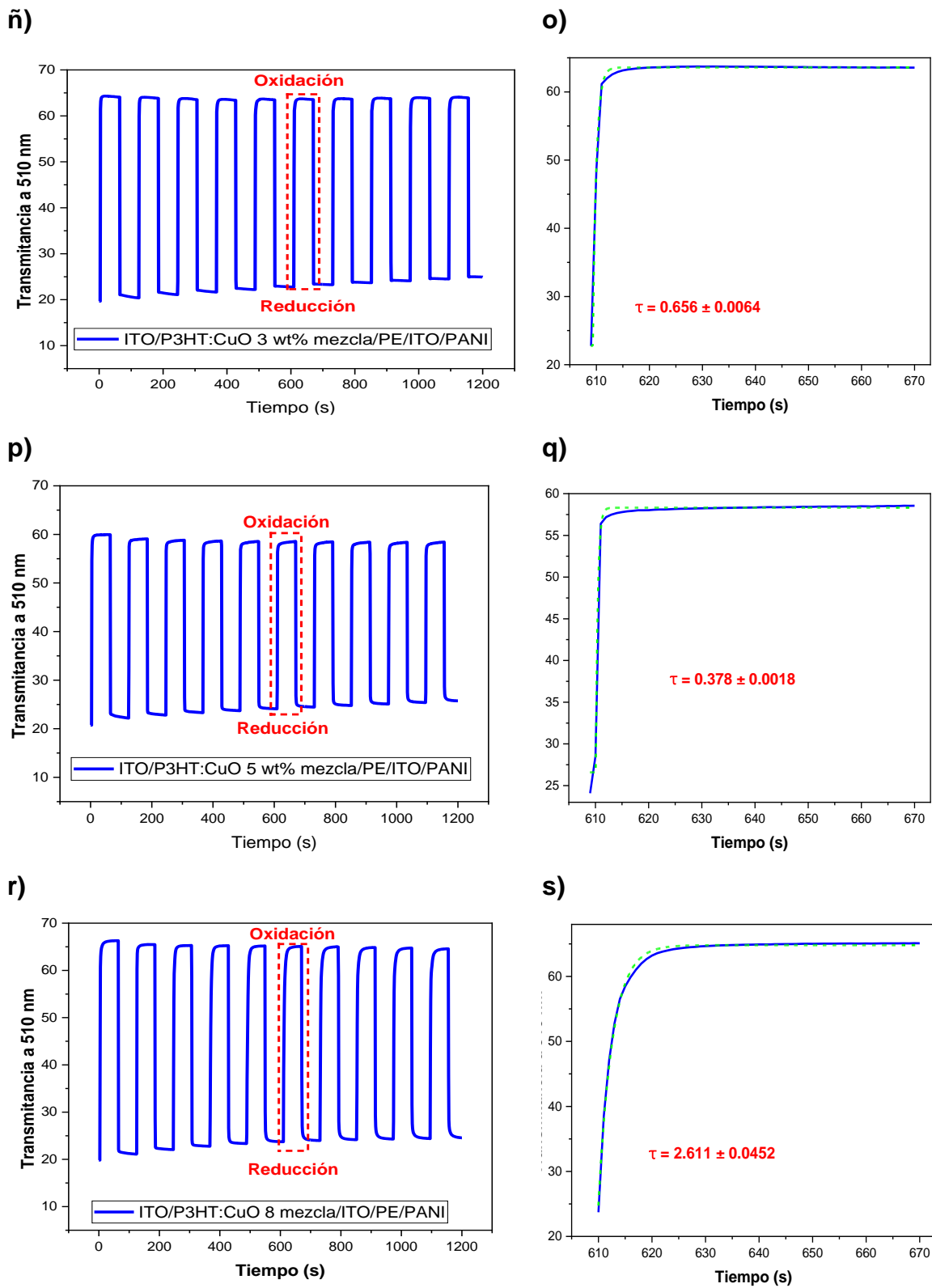


Figura 78. Resultados de dispositivos electrocrómicos de cinética óptica, a y b) P3HT, c y d) P3HT:CuO 3 p/p con E.S., e y f) P3HT:CuO 5 p/p con E.S., g y h) P3HT:CuO 8 p/p con E.S., i y j) P3HT:CuO 3 p/p sin E.S., k y l) P3HT:CuO 5 p/p sin E.S., m y n) P3HT:CuO 8 p/p sin E.S., ñ y o) P3HT:CuO 3 p/p mezcla, p y q) P3HT:CuO 5 p/p mezcla E.S., r y s) P3HT:CuO 8 p/p mezcla.

En la Tabla 16, se presentan los tiempos de conmutación y los resultados del contraste óptico del primer y último ciclo para los DED a base de P3HT y P3HT:CuO. Para el tiempo de conmutación el P3HT presenta un cambio de blanqueo-aclarado de 0.716 s, mientras que la mayoría de los materiales compuestos P3HT:CuO muestran un tiempo de conmutación menor, a excepción de los sintetizados por el método *in-situ* con E.S. a 3 y 5 % en peso de CuO, que presenta un tiempo mayor de 0.955 y de 1.419 s, respectivamente. Se puede ver que la síntesis *in-situ* con extracción Soxhlet no favorece el desempeño de los ECDs ya que presentan una película polimérica más compacta y menos rugosa lo que afecta la transferencia de iones. Para este tipo de aplicaciones se requiere que las películas sean más porosas para que los iones puedan penetrar o incorporarse en la superficie del polímero permitiendo la transferencia iónica. El caso del P3HT:CuO con 8 p/p por el método *in-situ* con E.S. (película más porosa) presentó el menor tiempo en los procesos de oxidación-reducción.

Para el caso de los materiales compuestos de P3HT:CuO *in-situ* sin E.S. y en *mezcla*, todos presentaron mejores resultados en comparación con el P3HT; estos presentaron mayor porosidad como se observa en las micrográficas de SEM (sección 4.5).

En general, la estabilidad de los ECDs duales se ve afectada a medida que se introducen las nanohojuelas de CuO en la matriz del polímero, a excepción del P3HT:CuO *in-situ* sin E.S. con 8% en peso de CuO, ya que como podemos observar muestra una pérdida menor que el P3HT/PANI. A medida que se incrementa la concentración del CuO hasta un 5 % en peso en los DED, la estabilidad va disminuyendo, sin embargo, con 8 % en peso de CuO la estabilidad se mejora. Esto podría atribuirse a la modificación de la estructura molecular del polímero debido al nuevo material incorporado, ya que como está reportado un nuevo material dentro de un polímero podría modificar o afectar la geometría (planaridad u orientación de las cadenas poliméricas) [66]. Por otro lado, podemos observar que a una mayor concentración de CuO (DED por método de *mezcla* 5 y 8 p/p) se presenta una menor estabilidad.

Tabla 16. Tiempos de conmutación y estabilidad del primer y último ciclo para los ECDs duales.

SISTEMA DUAL	τ (s)	ΔT_{\max} 1 ^{er} ciclo	ΔT_{\max} 10 ciclo	ΔT_{\max} 1 ^{er} ciclo - ΔT_{\max} 10 ciclo (% pérdida)
P3HT/PANI	0.716 ± 0.016	31.201	28.160	3.041 (9.7% pérdida)
P3HT:CuO 3 p/p con E.S./PANI	0.955 ± 0.054	26.527	21.948	4.578 (17.2 % pérdida)
P3HT:CuO 5 p/p con E.S./PANI	1.419 ± 0.114	28.816	23.927	4.889 (17.0 % pérdida)
P3HT:CuO 8 p/p con E.S./PANI	0.517 ± 0.015	37.252	32.695	4.557 (12.2 % pérdida)
P3HT:CuO 3 p/p sin E.S./PANI	0.161 ± 0.0058	37.127	31.289	5.838 (15.7 % pérdida)
P3HT:CuO 5 p/p sin E.S./PANI	0.258 ± 0.019	38.125	31.030	7.095 (18.6 % pérdida)
P3HT:CuO 8 p/p sin E.S./PANI	0.571 ± 0.0083	44.844	40.699	4.145 (9.2 % pérdida)
P3HT:CuO 3 p/p mezcla/PANI	0.656 ± 0.0064	43.942	39.149	4.793 (10.9 % pérdida)
P3HT:CuO 5 p/p mezcla/PANI	0.378 ± 0.0018	37.779	32.693	5.086 (13.4 % pérdida)
P3HT-CuO 8 p/p mezcla/PANI	0.2611 ± 0.045	45.199	40.0177	5.182 (11.5 % pérdida)

5.0 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 CONCLUSIONES

- Se logró exitosamente la síntesis del CuO, P3HT y los materiales compuestos de P3HT:CuO a diferentes concentraciones de nanohojuelas de CuO.
- Los resultados de UV-Vis mostraron que en los materiales compuestos P3HT:CuO por el método de mezcla se incrementa la absorbancia óptica. Así mismo, se determinó que con la incorporación de CuO en P3HT es posible decrecer el band gap.
- Por FTIR se determinó la interacción química del CuO con el átomo de azufre del anillo de tiofeno del P3HT. Los resultados de difracción de rayos X nos demostraron las diferentes estructuras cristalinas del CuO y P3HT. Además, se determinó que la incorporación de CuO en P3HT beneficia la cristalinidad de las cadenas poliméricas.
- El método de síntesis y concentración de CuO son factores importantes ya que de esto dependerán las propiedades que puedan tener los materiales compuestos y por tanto beneficiar o perjudicar el desempeño de los dispositivos electrocrómicos.
- Se obtuvo una mayor presencia de CuO en P3HT por el método de *mezcla*.
- Se determinó que la incorporación de CuO en P3HT mejora el almacenamiento de carga eléctrica.
- Los ECDs simples a base de los materiales compuestos mostraron un mayor contraste óptico, cinética de oxidación más rápida y una mayor estabilidad en comparación con el dispositivo electrocrómico simple a base de P3HT.
- Se incorporó una película complementaria de PANI en los dispositivos electrocrómicos lo cual mejoró el máximo contraste óptico en la región visible y los tiempos de conmutación de los procesos de oxidación-reducción.
- Los materiales compuestos de P3HT:CuO sintetizados por el método *in-situ* sin extracción Soxhlet y de *mezcla* son los que presentaron un mejor contraste óptico para los dispositivos duales.

5.2 TRABAJOS FUTUROS

- Estos nuevos materiales compuestos podrían utilizarse para la fabricación de celdas solares, condensadores, sensores, LED's, supercapacitores, baterías, etc., debido a que poseen una absorción en la región visible y además poseen un alto almacenamiento de energía eléctrica.
- Ya que se obtuvieron buenos resultados para los dispositivos electrocrómicos con el P3HT:CuO, podrían realizarse nuevas investigaciones utilizando el P3HT regioregular para observar cómo influye en el contraste óptico.
- Desarrollar nuevos dispositivos electrocrómicos utilizando el P3HT:CuO como electrodo y como película complementaria de PEDOT, o algún otro material ya sea orgánico o inorgánico
- Elaboración de dispositivos electrocrómicos en bicapa del CuO y P3HT.
- Incorporar el CuO en la matriz de un polímero ya sea en el electrodo o en el contraelectrodo.

REFERENCIAS

- [1] M. S. Olivares, G. C. Marín, y R. J. Fernández, «Los composites: Características y aplicaciones en la edificación», *Editorial CSIC*, vol. 54, n.º 484, 2003, doi: DOI: <https://doi.org/10.3989/ic.2003.v54.i484.568>.
- [2] R. P. L. Nijssen, *Composite Materials an Introduction*, 2015.^a ed. Inholland University of Applied Sciences: A VKCN publication, 2015.
- [3] A. K. Kaw, *Mechanics of Composite Materials*, Second Edition. United States of America: Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [4] M. Heinemann, B. Eifert, y C. Heiliger, «Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃», *Physical Review B*, vol. 87, n.º 11, p. 115111, 2013, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111>.
- [5] Y. Alajlani *et al.*, «Characterisation of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO mixed phase thin films produced by microwave-activated reactive sputtering», *Vacuum*, vol. 144, pp. 217-228, oct. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.08.005.
- [6] D. Majumdar y S. Ghosh, «Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications», *Journal of Energy Storage*, vol. 34, n.º 101995, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101995>.
- [7] C. Y. Jeong, H. Watanabe, y K. Tajima, «Facile preparation of black electrochromic ink using a copper oxide nanoparticle suspension», *Research Square*, pp. 1-19, 2023, doi: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2613714/v1>.
- [8] N. A. Mohd Radzuan, A. B. Sulong, y J. Sahari, «A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 14, pp. 9262-9273, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.045.
- [9] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, y M. S. Freund, «Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications», *Chem. Mater.*, vol. 29, n.º 24, pp. 10248-10283, dic. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03035.
- [10] J.-H. Huang *et al.*, «Solvent-Annealing-Induced Self-Organization of Poly(3-hexylthiophene), a High-Performance Electrochromic Material», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, n.º 12, pp. 2821-2828, dic. 2009, doi: 10.1021/am900573q.
- [11] C. M. Lampert, «Smart switchable glazing for solar energy and daylight control», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, n.º 3-4, pp. 207-221, 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(97)00279-1.
- [12] D. Collomb, S. Langlois, y E. Genies, «Spectroelectrochemical behaviour of poly (3-octylthiophene): application to electrochromic windows with polyaniline and iridium oxide», *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, n.º 1, pp. 72-77, 1994, doi: 10.1007/BF00243332.
- [13] S. Hassab *et al.*, «Avances en la construcción de dispositivos electrocrómicos descompensados», *Anuario de Jóvenes Investigadores*, n.º 7, pp. 30-32, 2014.
- [14] J. P. Martínez y T. F. Otero, «Caracterización y optimización electroquímica de dispositivos electrocrómicos duales basados en polímeros conductores», universidad Politécnica de Caragena, 2006.
- [15] D. R. Rosseinsky y R. J. Mortimer, «Electrochromic Systems and the Prospects for Devices», *Advanced Materials*, vol. 13, n.º 11, pp. 783-793, 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200106)13:11<783::AID-ADMA783>3.0.CO;2-D.
- [16] D. Mann, C. Yeung, R. Habets, Z. Vroon, y P. Buskens, «Building energy simulations for different building types equipped with a high performance thermochromic smart window», *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, doi: 10.1088/1755-1315/855/1/012001.

- [17] A. Azens y C. G. Granqvist, «Electrochromic smart windows: Energy efficiency and device aspects», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7, n.º 2, pp. 64-68, 2003, doi: 10.1007/s10008-002-0313-4.
- [18] P. Bamfield y M. G. Hutchings, «Materiales cromoactivos», *Chromic Phenomena*, España, pp. 1-17, 2010.
- [19] R. Vergaz, J. Peña, C. Vázquez, D. Mecerreyes, y J. Pomposo, «Nuevos materiales electrocrómicos de valor añadido», *Grupo de Displays y aplicaciones fotónicas.*, n.º 349, Madrid, España, pp. 54-58, 2004.
- [20] H. Sun y B. Yang, «In situ preparation of nanoparticles/polymer composites», *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.*, vol. 51, n.º 11, pp. 1886-1901, nov. 2008, doi: 10.1007/s11431-008-0109-6.
- [21] R. P. Y. Rodríguez, G. R. Bentacourt, y C. L. A. García, «Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas», Maestro en Tecnología de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, 2012.
- [22] K. Mallick, M. J. Witcomb, y M. S. Scurrall, «In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): A metal-polymer composite material», *European Polymer Journal*, vol. 42, n.º 3, pp. 670-675, mar. 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.020.
- [23] J. A. Gutiérrez, «Química de Todos los Días: Un Mundo de Óxidos.», *Acta Universitaria*, vol. 12, n.º 3, pp. 29-40, 2002.
- [24] M. S. Chavali y M. P. Nikolova, «Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology», *SN Appl. Sci.*, vol. 1, n.º 6, p. 607, jun. 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0592-3.
- [25] O. A. Dávalos, «Polímeros con nanopartículas de cobre: Plásticos con tecnología antimicrobiana», *Investigación y Desarrollo*, pp. 46-48, mar. 2015.
- [26] K. Delgado, R. Quijada, R. Palma, y H. Palza, «Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent: Novel antimicrobial plastic materials», *Letters in Applied Microbiology*, vol. 53, n.º 1, pp. 50-54, jul. 2011, doi: 10.1111/j.1472-765X.2011.03069.x.
- [27] L. I. Nadaf y K. S. Venkatesh, «Polyaniline-Copper Oxide Nano-Composites: Synthesis and Characterization», *Mat Sci Res India*, vol. 12, n.º 2, pp. 108-111, dic. 2015, doi: 10.13005/msri/120204.
- [28] K. Subashini, S. Prakash, y V. Sujatha, «Polymer nanocomposite prepared using copper oxide nanoparticles derived from Sterculia foetida leaf extract with biological applications», *Mater. Res. Express*, vol. 7, n.º 11, p. 115308, nov. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/abc979.
- [29] E. M. Abdelrazek, A. M. Elzayat, A. A. Elbana, y W. M. Awad, «Physical properties of copper oxide nano-composite incorporated PVP/chitosan blend matrix by casting method», *Polym. Bull.*, nov. 2023, doi: 10.1007/s00289-023-05052-5.
- [30] S. Mallakpour y A. Jarahiyan, «Surface treatment of copper (II) oxide nanoparticles using citric acid and ascorbic acid as biocompatible molecules and their utilization for the preparation of poly(vinyl chloride) novel nanocomposite films», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 30, n.º 9, pp. 1267-1284, sep. 2017, doi: 10.1177/0892705716632857.
- [31] S. Rodríguez-Llamazares, M. A. Mondaca, C. Badilla, y A. Maldonado, «PVC/Copper oxide composite and their effect on bacterial adherence», *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 57, n.º 2, pp. 1163-1165, 2012, doi: 10.4067/S0717-97072012000200022.
- [32] E. P. P. Athisayaraj y C. Vedhi, «Composites of copper oxide and polyaniline for solar cell applications», n.º 4, 2019.

- [33] Y. I. Shu'aibu, U. Muhammad, y A. A. Muhammad, «Humidity Sensing Study of Polyaniline/Copper Oxide Nanocomposites», *Sciences, Technology & Engineering*, vol. 4, n.º 5, pp. 49-61, 2018.
- [34] S. B. Khan *et al.*, «Copper Oxide Based Polymer Nanohybrid for Chemical Sensor Applications», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, n.º 11, pp. 10965-10975, nov. 2012, doi: 10.1016/S1452-3981(23)16916-1.
- [35] M. Alexandre y P. Dubois, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials», *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 28, n.º 1-2, pp. 1-63, jun. 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
- [36] H. Althues, J. Henle, y S. Kaskel, «Functional inorganic nanofillers for transparent polymers», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, n.º 9, p. 1454, 2007, doi: 10.1039/b608177k.
- [37] M. Valente, I. Rossitti, I. Biblioteca, y M. Sambucci, «Thermoplastic Composite Materials Approach for More Circular Components: From Monomer to In Situ Polymerization, a Review», *J. Compos. Sci.*, vol. 6, n.º 5, p. 132, abr. 2022, doi: 10.3390/jcs6050132.
- [38] Abdal-Rhman M. Kaseb, «Solution & Bulk polymerization», 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.16472.96001/2.
- [39] M. García, L., Escareño, «Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis in situ de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica», *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, vol. 19, n.º 1, pp. 20-24, 2006.
- [40] L. L. Beecroft y C. K. Ober, «Nanocomposite Materials for Optical Applications», *Chemistry of Materials*, vol. 9, n.º 6, pp. 1302-1317, 1997, doi: 10.1021/cm960441a.
- [41] N. Baig, I. Kammakakam, y W. Falathabe, «Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges», *Mater. Adv.*, vol. 2, pp. 1821-1871, 2021, doi: DOI: 10.1039/d0ma00807a.
- [42] C. Bréchnignac, P. Houdy, y M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Editions Berlin. Francia: Springer, 2004.
- [43] T. Petrov, O. Chauvet, R. Nikolov, y I. Denev, «SEM AND FT-IR SPECTROSCOPY STUDY OF Cu, Sn AND Cu-Sn NANOPARTICLES», *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 2, n.º 47, pp. 197-206, 2012.
- [44] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. II*, vol. 2. New York, United States: Reverté, 1996.
- [45] J. M. Montes-Martos, F. Gómez-Cuevas, y J. Cintas-Físico, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Primer Edición. Madrid España: Ediciones Paraninfo, S.A, 2014.
- [46] W. D. Callister y D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering an Introduction*, 10th Edition. United States of America: Wiley, 2018.
- [47] C. A. Colinge y J.-P. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*, 1.ª ed. New York, United States: Springer, 2002. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/b117561>
- [48] J. Wilson y J. Hawkes, *Optoelectronics an Introduction*, Third Edition. British London: Prentice Hall, 1998.
- [49] A. Rahman, «A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors», *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology and Sciences*, vol. 7, n.º 1, pp. 50-70, 2014.
- [50] E. L. Peltzer, *Introducción a la física de semiconductores y dispositivos electrónicos*, Primera edición. Buenos Aires, Argentina: Editorial de la UNLP, 2021. [En línea]. Disponible en: file:///C:/Users/ajax_/Downloads/1653-3-5321-1-10-20210715.pdf
- [51] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3.ª ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2003.

- [52] H. R. Naika *et al.*, «Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity», *Journal of Taibah University for Science*, vol. 9, n.º 1, pp. 7-12, ene. 2015, doi: 10.1016/j.jtusci.2014.04.006.
- [53] D. C. Tiwari, S. K. Dwivedi, P. Dipak, y T. Chandel, «Enhancement in light harvesting ability of photoactive layer P3HT: PCBM using CuO nanoparticles», presentado en 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS (ICC 2017), Bikaner, India, 2018, p. 100016. doi: 10.1063/1.5032952.
- [54] A. Tripathi, T. Dixit, J. Agrawal, y V. Singh, «Bandgap engineering in CuO nanostructures: Dual-band, broadband, and UV-C photodetectors», *Applied Physics Letters*, vol. 116, n.º 11, p. 111102, mar. 2020, doi: 10.1063/1.5128494.
- [55] Y.-W. Baek y Y.-J. An, «Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*», *Science of The Total Environment*, vol. 409, n.º 8, pp. 1603-1608, mar. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.01.014.
- [56] K. Tian, C. Liu, H. Yang, y X. Ren, «In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 397, pp. 12-15, mar. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.01.019.
- [57] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, y P. K. Nair, «Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics», *Applied Surface Science*, vol. 150, n.º 1-4, pp. 143-151, ago. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00239-1.
- [58] J. O. Arias Ortíz, «Desarrollo de materiales para celdas solares basadas en kesteritas», Tesis maestría, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas, 2015.
- [59] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, 0 ed. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9780203909096.
- [60] B. A. Bolto, R. Mcneill, y D. E. Weiss, «Electronic Conduction in Polymers», *Aust. J. Chem*, vol. 16, 1963.
- [61] C. K. Chiang *et al.*, «Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, n.º 17, pp. 1098-1101, oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [62] A. G. MacDiarmid, «Synthetic metals: a novel role for organic polymers», *Synthetic Metals*, vol. 125, pp. 11-22, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00508-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00508-2).
- [63] U. Gubler *et al.*, «Third-order nonlinear optical properties of in-backbone substituted conjugated polymers», *Applied Physics Letters*, vol. 81, n.º 13, pp. 2322-2324, sep. 2002, doi: 10.1063/1.1507834.
- [64] G. S. Pilzák, *Synthesis and optical properties of monodisperse oligodiacetylenes*. 2009.
- [65] de la Peña R., Segura C., y Zamora A., «Polímeros orgánicos conjugados: desde sistemas lineales a redes orgánicas covalentes», Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2018.
- [66] J. Casanovas, E. Armelin, J. I. Iribarren, C. Alemán, y F. Liesa, «La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores», vol. 15, n.º 4, 2005.
- [67] S. Z. D. Cheng, F. E. Arnold, A. Zhang, L. C. Steve Hsu, y F. W. Harris, «Organosoluble, Segmented Rigid-Rod Polyimide Films. 1. Structure Formation», *Macromolecules*, vol. 24, n.º 21, pp. 5856-5862, 1991, doi: 10.1021/ma00021a021.
- [68] S. Roth, *One-dimensional metals: Physics and materials science*, vol. 27. 1995.
- [69] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, y H. Perlstein, «Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, n.º 3, pp. 948-949, 1973, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00784a066>.

- [70] A. de la Peña Ruigómez, J. L. Segura Castedo, y F. Zamora Abanades, «Polímeros orgánicos conjugados: desde sistemas lineales a redes orgánicas covalentes», Tesis doctoral, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid, España, 2018.
- [71] Y. Li, *Organic Optoelectronic Materials*. New York, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-16862-3.
- [72] T. Serrano y I. Gómez, «Síntesis de politiofeno vía oxidación química», *QUIMICAHOY*, vol. 2, n.º 4, p. 4, sep. 2012, doi: 10.29105/qh2.4-240.
- [73] A. B. Kaiser, «Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, n.º 1, pp. 1-49, ene. 2001, doi: 10.1088/0034-4885/64/1/201.
- [74] M. Jaymand, M. Hatamzadeh, y Y. Omid, «Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications», *Progress in Polymer Science*, vol. 47, pp. 26-69, ago. 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.004.
- [75] R. Mishra, I. Tomer, S. Kumar, y K. K. Jha, «Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review», *Der Pharma Chemica*, vol. 3, n.º 4, pp. 38-54, 2011.
- [76] D. Collomb, S. Langlois, y E. Genies, «Spectroelectrochemical behaviour of poly (3-octylthiophene): application to electrochromic windows with polyaniline and iridium oxide», *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 94, 1994, doi: 10.1007/BF00243332.
- [77] S. Hara y N. Toshima, «Electrochemical polymerization of aromatic hydrocarbons on an ITO electrode using a composite electrolyte of aluminum chloride and copper(I) chloride», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 379, n.º 1-2, pp. 181-190, dic. 1994, doi: 10.1016/0022-0728(94)87137-X.
- [78] S. Amou *et al.*, «Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃», *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, n.º 13, pp. 1943-1948, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<1943::AID-POLA7>3.0.CO;2-X.
- [79] G. P. Gardini, «The Oxidation of Monocyclic Pyrroles», *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 15, p. 67, 1973, doi: 10.1016/S0065-2725(08)60432-8.
- [80] S. Sakthivel y A. Boopathi, «Synthesis and Preparation of Polythiophene Thin Film by Dip Coating Method», 2014.
- [81] L. Meisel, D. Hartough, y C. Johnson, «Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes», vol. 72, n.º 3, pp. 1910-1912, 1950, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01161a015>.
- [82] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, y R. Oboodi, «Processible and environmentally stable conducting polymers», *Synthetic Metals*, vol. 15, n.º 2-3, pp. 169-174, jul. 1986, doi: 10.1016/0379-6779(86)90020-2.
- [83] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [84] J. W.-P. Lin y L. P. Dudek, «Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene)», *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 18, n.º 9, pp. 2869-2873, 1980, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1980.170180910>.
- [85] T. Yamamoto, K. Sanechika, y A. Yamamoto, «Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene)», *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, vol. 18, n.º 1, pp. 9-12, 1980, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1980.130180103>.
- [86] C. Z. Hotz, Kovacic, y I. A. Khoury, «Synthesis and properties of polythienylenes», *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, n.º 9, pp. 2617-2628, 1983, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210902>.
- [87] I. Colon y G. T. Kwiatkowski, «High molecular weight aromatic polymers by nickel coupling of aryl polychlorides», *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 28, n.º 2, pp. 367-383, 1990, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280212>.

- [88] M. Kobayashi, J. Chen, T.-C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, y F. Wudl, «Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene)», *Synthetic Metals*, vol. 9, pp. 77-86, 1984, doi: 10.1016/0379-6779(84)90044-4.
- [89] T. Yamamoto, K. Osakada, T. Wakabayashi, y A. Yamamoto, «Nickel and palladium catalyzed dehalogenating polycondensation of dihaloaromatic compounds with zinc. A new route to poly(2,5-thienylene)s and poly(1,4-phenylene)», *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, vol. 6, n.º 10, pp. 671-674, 1985, doi: <https://doi.org/10.1002/marc.1985.030061007>.
- [90] T. Yamamoto *et al.*, «Preparation of π -Conjugated Poly(thiophene-2,5-diyl), Poly(p-phenylene), and Related Polymers Using Zerovalent Nickel Complexes. Linear Structure and Properties of the π -Conjugated Polymers», *Macromolecules*, vol. 25, pp. 1214-1223, 1992, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00030a003>.
- [91] R. D. McCullough, «The Chemistry of Conducting Polythiophenes», *Advanced Materials*, vol. 10, n.º 2, pp. 93-116, 1998, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F).
- [92] R. L. Elsenbaumer *et al.*, «Thermal enhancement of the electrical conductivities of alkali metal-doped polyacetylene complexes», *Synthetic Metals*, vol. 11, n.º 4-5, pp. 251-270, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90022-0](https://doi.org/10.1016/0379-6779(85)90022-0).
- [93] R. Sugimoto, S. Taketa, H. Bon Gu, y K. Yoshino, «Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property», *Chemical Society*, vol. 1, n.º 11, pp. 635-638, 1986, doi: 1571698599431130240.
- [94] M. Leclerc, F. Martínez Días, y Gerhard Wegner, «Structural analysis of poly(3-alkylthiophene)», *Macromolecules, Chemistry, Physics*, vol. 190, n.º 12, pp. 3105-3114, 1989, doi: doi.org/10.1002/macp.1989.021901208.
- [95] Y. Kim *et al.*, «Regioregularity-control of conjugated polymers: from synthesis and properties, to photovoltaic device applications», *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n.º 6, pp. 2672-2696, 2022, doi: 10.1039/D1TA08495J.
- [96] S. Urrego, O. Rodríguez Bejarano, y C. A. Sierra A., «Síntesis y caracterización de politiofenos disustituidos regioregulares para aplicación en celdas solares orgánicas», Magister of Chemical Science, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/60049/1032405571.2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [97] R. D. McCullough y R. D. Lowe, «Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.º 1, p. 70, 1992, doi: 10.1039/c39920000070.
- [98] T.-A. Chen y R. D. Rieke, «Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity», *Synthetic Metals*, vol. 60, n.º 2, pp. 175-177, sep. 1993, doi: 10.1016/0379-6779(93)91240-3.
- [99] M. Mitchell, «Synthetic approaches to novel highly functionalized polythiophenes», Master Science, IOWA State University Capstones, United States, 2007. [En línea]. Disponible en: <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/14867>
- [100] M. A. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandemirli, y M. I. Malik, «Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap», *RSC Adv.*, vol. 8, n.º 15, pp. 8319-8328, 2018, doi: 10.1039/C8RA00555A.
- [101] H. Derouiche y A. B. Mohamed, «Thermal annealing effect on poly(3-hexylthiophene): Fullerene:Copper- phthalocyanine ternary photoactive layer», *The Scientific World Journal*, vol. 2013, pp. 1-6, 2013, doi: 10.1155/2013/914981.
- [102] J. Ghijssen *et al.*, «Photoemission Study of Copper Deposition on the Conjugated Polymer Poly-3-hexylthiophene and Comparison with Quantum-chemical

- Calculations», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 53, n.º 9, pp. 355-358, 1996.
- [103] Y. Zhao, A. Sugunan, D. B. Rihtnesberg, Q. Wang, M. S. Toprak, y M. Muhammed, «Size-tuneable synthesis of photoconducting poly-(3-hexylthiophene) nanofibres and nanocomposites», *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 9, n.º 7, pp. 1546-1550, 2012, doi: 10.1002/pssc.201100540.
- [104] Y. Zhao, A. Sugunan, D. B. Rihtnesberg, Q. Wang, M. S. Toprak, y M. Muhammed, «Size-tuneable synthesis of photoconducting poly-(3-hexylthiophene) nanofibres and nanocomposites», *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, n.º 7, pp. 1546-1550, 2012, doi: 10.1002/pssc.201100540.
- [105] R. Alamo, J. G. Fatou, y J. Guzmán, «Crystallization of polyformals: 1. Crystallization kinetics of poly(1,3-dioxolane)», *Polymer*, vol. 23, n.º 3, pp. 374-378, 1982, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90338-X).
- [106] S. Schneider, X. Drujon, J. C. Wittmann, y B. Lotz, «Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends», *Polymer*, vol. 42, n.º 21, pp. 8799-8806, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00349-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00349-4).
- [107] M. R. Andersson *et al.*, «Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃», *Macromolecules*, vol. 27, n.º 22, pp. 6503-6506, oct. 1994, doi: 10.1021/ma00100a039.
- [108] S. Lupu, «New Developments in Electrochemical Sensors Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Modified Electrodes», *International Journal of Electrochemistry*, vol. 10, p. 8, 2011, doi: 10.4061/2011/508126.
- [109] M. Wang *et al.*, «Optimized properties of innovative ElectroChromic Device using ITO / Ag / ITO electrodes», *Electrochimica Acta*, vol. 301, pp. 200-208, abr. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.184.
- [110] V. Gupta y N. Miura, «High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline», *Materials Letters*, vol. 60, n.º 12, pp. 1466-1469, jun. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.047.
- [111] A. Oliva, L. Codeghini, R. Quiroz, y A. Rosales, «Uso de películas de polianilina (PANI) sobre aceros al carbonocomo protector contra la corrosión y sensor de hidrógeno», *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, vol. 26, n.º 4, 2011.
- [112] N. A. Rangel-Vázquez, R. Salgado-Delgado, E. García-Hernández, y A. M. Mendoza-Martínez, «Síntesis, Caracterización y Análisis Matemático de Materiales Compuestos de Poliuretano/Polianilina (PU/PANI)», *Revista Cubana de Química*, vol. XXII, n.º 2, pp. 90-99, 2010.
- [113] M. Akhtar, H. A. Weakliem, R. M. Paiste, y K. Gaughan, «Polyaniline thin film electrochromic devices», *Synthetic Metals*, vol. 26, n.º 3, pp. 203-208, nov. 1988, doi: 10.1016/0379-6779(88)90237-8.
- [114] J. Stejskal, P. Kratochvíl, y N. Radhakrishnan, «Polyaniline dispersions 2. UV—Vis absorption spectra», *Synthetic Metals*, vol. 61, n.º 3, pp. 225-231, dic. 1993, doi: 10.1016/0379-6779(93)91266-5.
- [115] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, y A. J. Epstein, «Polyaniline: Doping, structure and derivatives», *Synthetic Metals*, vol. 29, n.º 1, pp. 141-150, mar. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90289-0.
- [116] A. G. MacDiarmid, S. K. Manohar, J. G. Masters, Y. Sun, H. Weiss, y A. J. Epstein, «Polyaniline: Synthesis and properties of pernigraniline base», *Synthetic Metals*, vol. 41, n.º 1-2, pp. 621-626, abr. 1991, doi: 10.1016/0379-6779(91)91145-Z.
- [117] C. Espinoza, J. R. Mikusic, J. C. Apesteguy, F. Reina, y M. C. D. Stefano, «Síntesis electroquímica de un polímero conductor: Polianilina (PANI). Ventajas comparativas

- con respecto a su obtención por oxidación química», - *Publicación de investigación y posgrado de la FRBA*, vol. 16, n.º 2, 2020.
- [118] M. Bláha, M. Riesová, J. Zedník, A. Anžlovar, M. Žigon, y J. Vohlídal, «Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study», *Synthetic Metals*, vol. 161, n.º 13-14, pp. 1217-1225, jul. 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.04.008.
- [119] K. Lakshmi, «Development of thermoplastic conducting polymer composites based on polyaniline and polythiophenes for microwave and electrical applications», Doctor of philosophy, Cochin University of Science and Technology, Kochi, 2007.
- [120] A. A. Argun *et al.*, «Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices», *Chem. Mater.*, vol. 16, n.º 23, pp. 4401-4412, nov. 2004, doi: 10.1021/cm049669l.
- [121] Y. Pang, X. Li, H. Ding, G. Shi, y L. Jin, «Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid», *Electrochimica Acta*, vol. 52, n.º 20, pp. 6172-6177, jun. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.015.
- [122] S.-S. Sun y L. R. Dalton, *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*, Second Edi. New York: Grupo T0, 2016.
- [123] S. K. Deb, «A Novel Electrophotographic System», *Applied Optics*, vol. 8, n.º S1, p. 192, 1969, doi: 10.1364/ao.8.s1.000192.
- [124] S. K. Deb, «Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide», *Philosophical Magazine*, vol. 27, n.º 4, pp. 801-822, abr. 1973, doi: 10.1080/14786437308227562.
- [125] A. A. Argun, A. Cirpan, y J. R. Reynolds, «The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices», *Adv. Mater.*, vol. 15, n.º 16, pp. 1338-1341, ago. 2003, doi: 10.1002/adma.200305038.
- [126] D. Sydorov, I. Duboriz, y A. Pud, «Poly(3-methylthiophene)-polyaniline couple spectroelectrochemistry revisited for the complementary red-green-blue electrochromic device», *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 114-120, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.071.
- [127] D. Asil, A. Cihaner, F. Algi, y A. M. Önal, «A novel conducting polymer based on terthienyl system bearing strong electron-withdrawing substituents and its electrochromic device application», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 618, n.º 1-2, pp. 87-93, jul. 2008, doi: 10.1016/j.jelechem.2008.02.027.
- [128] R. H. Bulloch, J. A. Kerszulis, A. L. Dyer, y J. R. Reynolds, «An Electrochromic Painter's Palette: Color Mixing via Solution Co-Processing», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 3, pp. 1406-1412, ene. 2015, doi: 10.1021/am507514z.
- [129] J.-P. Randin, «Ion-Containing Polymers as Semisolid Electrolytes in WO₃-Based», *Electrochemical Science and Technology*, vol. 129, n.º 6, pp. 1215-1220, 2001, doi: 10.1149/1.2124089.
- [130] R. Vergaz, J. M. S. Pena, C. Vázquez, D. Mecerreyes, y Y. J. A. Pomposo, «Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de valor añadido», *Perspectiva*, n.º 350, pp. 60-64, 2004.
- [131] D. R. Rosseinsky y R. J. Mortimer, «Electrochromic Systems and the Prospects for Devices», *Adv. Mater.*, vol. 13, n.º 11, pp. 783-793, jun. 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200106)13:11<783::AID-ADMA783>3.0.CO;2-D.
- [132] O. Bohnke, C. Rousselot, P. A. Gillet, y C. Truche, «Gel Electrolyte for Solid-State Electrochromic Cell», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n.º 7, pp. 1862-1865, jul. 1992, doi: 10.1149/1.2069512.

- [133] A. Azens y C. Granqvist, «Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects», *J Solid State Electrochem*, vol. 7, n.º 2, pp. 64-68, feb. 2003, doi: 10.1007/s10008-002-0313-4.
- [134] G. A. Niklasson y C. G. Granqvist, «Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these», *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n.º 2, pp. 127-156, 2007, doi: 10.1039/B612174H.
- [135] A. Corradini, A. M. Marinangeli, y Mastragostino, «ITO as counter-electrode in a polymer based electrochromic device», *Electrochimica Acta*, vol. 35, n.º 11/12, pp. 1757-1760, 1990, doi: 00134686/90.
- [136] J. W. Xu, M. H. Chua, y K. W. Shah, Eds., *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*. en Smart Materials Series. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019. doi: 10.1039/9781788016667.
- [137] J. W. Xu, M. H. Chua, y K. W. Shah, Eds., *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*. en Smart Materials Series. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019. doi: 10.1039/9781788016667.
- [138] S. Hassab *et al.*, «A new standard method to calculate electrochromic switching time», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 54-60, oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.04.031.
- [139] T. G. Novak *et al.*, «2D MoO₃ Nanosheets Synthesized by Exfoliation and Oxidation of MoS₂ for High Contrast and Fast Response-Time Electrochromic Devices», *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, n.º 30, pp. 11276-11282, ago. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03191.
- [140] U. H. Yildiz, E. Sahin, I. M. Akhmedov, C. Tanyeli, y L. Toppare, «A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices», *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 44, n.º 7, pp. 2215-2225, abr. 2006, doi: 10.1002/pola.21337.
- [141] S. Hassab, V. J. Rico, A. R. González-Elipe, y J. Padilla, «Avances en la construcción de dispositivos electrocrómicos descompensados», 2014, 2014.
- [142] U. León-Silva, M. E. Nicho, y H. Hu, «Comparative study of optical kinetics in single and dual poly(3-methylthiophene)-based solid electrochromic devices», *J Solid State Electrochem*, vol. 12, n.º 1, pp. 71-80, oct. 2007, doi: 10.1007/s10008-007-0352-y.
- [143] R. H. Bulloch, J. A. Kerszulis, A. L. Dyer, y J. R. Reynolds, «An electrochromic painter's palette: Color mixing via solution co-processing», *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, n.º 3, pp. 1406-1412, 2015, doi: 10.1021/am507514z.
- [144] A. Medrano-Solís, M. E. Nicho, y F. Hernández-Guzmán, «Study of dual electrochromic devices based on polyaniline and poly(3-hexylthiophene) thin films», *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 28, n.º 3, pp. 2471-2480, feb. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5820-7.
- [145] E. Sahin, P. Camurlu, y L. Toppare, «Dual-type electrochromic devices based on both n- and p-dopable poly(dithieno[3,4-b,3',4'-e]-[1,4]-dithiine)», *Synthetic Metals*, vol. 156, n.º 16-17, pp. 1073-1077, ago. 2006, doi: 10.1016/j.synthmet.2006.06.020.
- [146] V. Jain, H. M. Yochum, R. Montazami, y J. R. Heflin, «Green colouring electrochromic devices of water-soluble polythiophene», *Nanomaterials and Energy*, vol. 3, n.º 6, pp. 215-221, nov. 2014, doi: 10.1680/nme.14.00010.
- [147] A. B. Medrano-Solís, M. E. Nicho-Díaz, y H. Hu, «Synthesis and Characterization of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) applied in a Dual Electrochromic Device», *MRS Proc.*, vol. 1767, pp. 49-55, 2015, doi: 10.1557/opl.2015.226.
- [148] J. Han *et al.*, «Dual-function electrochromic supercapacitor with graphene electrode», *Intl J of Energy Research*, vol. 46, n.º 8, pp. 10822-10832, jun. 2022, doi: 10.1002/er.7882.
- [149] A. Baray-Calderón, J. Camacho-Cáceres, F. Hernández-Guzmán, H. Hu, y M. E. Nicho, «Enhanced performance of poly(3-hexylthiophene)-based electrochromic

- devices by adding a mesoporous TiO₂ layer», *Synthetic Metals*, vol. 293, p. 117274, mar. 2023, doi: 10.1016/j.synthmet.2022.117274.
- [150] L. L. Guatemala, «Síntesis in situ de Poli(3-hexiltiofeno) con Nanopartículas de plata y su caracterización fisicoquímica», Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, 2022.
- [151] P. M. Fuentes, «SÍNTESIS IN-SITU Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE P3HT-Sb₂S₃ Y P3HT-FeO(OH)», Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, 2017.
- [152] M. Koller, H. Niebelschütz, y G. Braunegg, «Strategies for recovery and purification of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass», *Engineering in Life Sciences*, vol. 13, n.º 6, pp. 549-562, nov. 2013, doi: 10.1002/elsc.201300021.
- [153] J. F. Taylor, «Spin coating: An overview», *Metal Finishing*, vol. 99, n.º 1, pp. 16-21, ene. 2001, doi: 10.1016/S0026-0576(01)80527-4.
- [154] Z. Lai *et al.*, «Direct drop-casting synthesis of all-inorganic lead and lead-free halide perovskite microcrystals for high-performance photodetectors», *Nano Res.*, vol. 15, n.º 4, pp. 3621-3627, abr. 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3907-9.
- [155] U. León-Silva, M. E. Nicho, H. Hu, y R. Cruz-Silva, «Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, n.º 15-16, pp. 1444-1448, sep. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.03.023.
- [156] A. El-Trass, H. ElShamy, I. El-Mehasseb, y M. El-Kemary, «CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids», *Applied Surface Science*, vol. 258, n.º 7, pp. 2997-3001, ene. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.025.
- [157] R. Dobrucka, «Antioxidant and Catalytic Activity of Biosynthesized CuO Nanoparticles Using Extract of Galeopsisida herba», *J Inorg Organomet Polym*, vol. 28, n.º 3, pp. 812-819, may 2018, doi: 10.1007/s10904-017-0750-2.
- [158] T. Iqbal *et al.*, «Copper oxide nanosheets prepared by facile microplasma electrochemical technique with photocatalytic and bactericidal activities», *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, n.º 19, pp. 16649-16660, oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04219-4.
- [159] A. Rydosz, K. Kollbek, N.-T. H. Kim-Ngan, A. Czapla, y A. Brudnik, «Optical diagnostics of the magnetron sputtering process of copper in an argon–oxygen atmosphere», *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, n.º 14, pp. 11624-11636, jul. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03713-z.
- [160] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F. B. Mohamad, y M. Izaki, «Pulse Electrodeposition of CuO Thin Films to Improve Crystallinity for the Enhancement of Photoelectrochemical Response», *Electrochemistry*, vol. 79, n.º 10, pp. 831-837, 2011, doi: 10.5796/electrochemistry.79.831.
- [161] J. T. R. G. and A. Vancu y S. Siebentritt, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium», *Phys. Stat. Sol.*, vol. 627, pp. 363-386, 2015, doi: 10.1002/9781118437865.ch16.
- [162] M.-D. Lu y S.-M. Yang, «Synthesis of poly(3-hexylthiophene) grafted TiO₂ nanotube composite», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 333, n.º 1, pp. 128-134, may 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.01.073.
- [163] B. R. Bade *et al.*, «Hydrothermally synthesized CuO nanostructures and their application in humidity sensing», presentado en 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON EMERGING TECHNOLOGIES; MICRO TO NANO, 2019: (ETMN 2019), Pune, India, 2021, p. 100001. doi: 10.1063/5.0043341.

- [164] T.-H. Kim, H. J. Jeon, J.-W. Lee, y Y.-C. Nah, «Enhanced electrochromic properties of hybrid P3HT/WO₃ composites with multiple colorations», *Electrochemistry Communications*, vol. 57, pp. 65-69, ago. 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.05.008.
- [165] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, y N. Serdar Sariciftci, «Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties», *Thin Solid Films*, vol. 496, n.º 2, pp. 679-682, feb. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.09.093.
- [166] C. S. Barrett y Massalski, *Structure of metals; crystallographic methods, principles, and data*, 3 ed. en 568167. New York: McGraw-Hill, 1966.
- [167] J. Pauldurai, A. M. Perumal, D. Jeyaraja, y P. V. R. Amal, «Facile Synthesis of Spherical Flake-shaped CuO Nanostructure and Its Characterization towards Solar Cell Application», *Walailak J Sci & Tech*, vol. 18, n.º 18, ago. 2021, doi: 10.48048/wjst.2021.9944.
- [168] D. Manyasree, K. M. Peddi, y R. Ravikumar, «CuO nanoparticles: Synthesis, characterization and their bactericidal efficacy», *International Journal of Applied Pharmaceutics*, vol. 9, n.º 6, pp. 71-74, 2017, doi: 10.22159/ijap.2017v9i6.71757.
- [169] G. Varughese, V. Rini, S. P. Suraj, y K. T. Usha, «Characterisation and Optical Studies of Copper Oxide Nanostructures Doped with Lanthanum Ions», *Advances in Materials Science*, vol. 14, n.º 4, pp. 49-60, dic. 2014, doi: 10.2478/adms-2014-0021.
- [170] D. Floresyona *et al.*, «Highly active poly(3-hexylthiophene) nanostructures for photocatalysis under solar light», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, pp. 23-32, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.069.
- [171] X. Qiao, X. Wang, y Z. Mo, «Effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes)», *Synthetic Metals*, vol. 118, n.º 1-3, pp. 89-95, 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(00)00286-1.
- [172] D. Floresyona *et al.*, «Highly active poly(3-hexylthiophene) nanostructures for photocatalysis under solar light», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, pp. 23-32, jul. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.069.
- [173] W. Jaimes, G. Alvarado-Tenorio, C. Martínez-Alonso, A. Quevedo-López, H. Hu, y M. E. Nicho, «Effect of CdS nanoparticle content on the in-situ polymerization of 3-hexylthiophene-2,5-diyl and the application of P3HT-CdS products in hybrid solar cells», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 37, pp. 259-265, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.03.055.
- [174] M. E. Nicho, W. Jaimes, M. E. Rivas-Aguilar, H. Hu, y M. A. Quevedo-Lopez, «Synthesis of poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) in presence of CdS nanoparticles: microscopic and spectroscopic studies», *Rev. Mex. Fis.*, 2017.
- [175] T. A. P. Hai y R. Sugimoto, «Surface functionalization of cellulose with poly (3-hexylthiophene) via novel oxidative polymerization», *Carbohydrate Polymers*, vol. 179, pp. 221-227, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.067.
- [176] M. E. Nicho, W. Jaimes, M. E. Rivas-Aguilar, H. Hu, y M. A. Quevedo-López, «Synthesis of poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) in presence of CdS nanoparticles: Microscopic and spectroscopic studies», *Revista Mexicana de Fisica*, vol. 63, n.º 6, pp. 516-524, 2017.
- [177] D. P. Volanti *et al.*, «Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 459, n.º 1-2, pp. 537-542, jul. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.05.023.
- [178] C. Yang, F. Xiao, J. Wang, y X. Su, «3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors», *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 207, pp. 177-185, feb. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.10.063.

- [179] R. L. Zhiqiang, *Industrial Applications of Electron Microscopy*. New York, United States: Taylor & Francis Group, LLC, 2003.
- [180] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Fourth Edition. New York, United States: Springer, 2018.
- [181] A. Wassilkowska, C. Kotas, M. Zielina, y A. Bielski, «AN ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF MICRO-SAMPLES USING EDS TECHNIQUE», *Technical Transaction*, pp. 133-148, 2014, doi: 10.4467/2353737XCT.14.283.3371.
- [182] D. M. A. Raj, A. Dhayal Raj, A. A. Irudayaraj, R. L. Josephine, M. Senthil Kumar, y M. Thambidurai, «One step synthesis, optimization and growth mechanism carambola fruit shaped CuO nanostructures: electrochromic performance», *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, n.º 2, pp. 659-665, feb. 2015, doi: 10.1007/s10854-014-2446-5.
- [183] Y. Kim, Y. Kim, S. Kim, y E. Kim, «Electrochromic Diffraction from Nanopatterned Poly(3-hexylthiophene)», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 9, pp. 5277-5284, sep. 2010, doi: 10.1021/nn1016378.
- [184] R. Gonçalves, E. C. Pereira, y L. F. Marchesi, «The Overoxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Thin Film: CV and EIS measurements», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, n.º 3, pp. 1983-1991, mar. 2017, doi: 10.20964/2017.03.44.
- [185] P. W. Chen, C. Te Chang, T. F. Ko, S. C. Hsu, K. D. Li, y J. Y. Wu, «Fast response of complementary electrochromic device based on WO₃/NiO electrodes», *Scientific Reports*, vol. 10, n.º 1, pp. 1-12, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65191-x.
- [186] C. -G. Wu, M. -I. Lu, S. -J. Chang, y C. -S. Wei, «A Solution-Processable High-Coloration-Efficiency Low-Switching-Voltage Electrochromic Polymer Based on Polycyclopentadithiophene», *Adv Funct Materials*, vol. 17, n.º 7, pp. 1063-1070, may 2007, doi: 10.1002/adfm.200600381.
- [187] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, Seventh Edition. United States of America: H. Freeman and Company, 2007.
- [188] M. L. C. Passos, M. C. Sarraguça, M. L. M. F. S. Saraiva, T. Prasada Rao, y V. M. Biju, «Organic Compounds», en *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018, p. B9780124095472144658. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14465-8.
- [189] M. R. Sharpe, «Stray light in UV-VIS spectrophotometers», *Anal. Chem.*, vol. 56, n.º 2, pp. 339-356, 1984, doi: doi:10.1021/ac00266a003.
- [190] Y. Waseda, E. Matsubara, y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems*, 1.ª ed. Springer, 2011.
- [191] D. T.- Conocimientos.com.ve, «Fundamento teórico de difracción de rayos X». Accedido: 30 de junio de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://conocimientosdiffracciontechniques.blogspot.com/2010/07/fundamento-teorico-de-difraccion-de.html>
- [192] Rigaku, «Rigaku Corporation and its Global Subsidiaries». [En línea]. Disponible en: <https://www.rigaku.com/es/products>
- [193] N. B. Colthup, H. D. Lawrence, y S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Thrid Edition. United States of America: Academic Press, Inc, 1990. [En línea]. Disponible en: https://books.google.com.mx/books?id=AO7Zn8MfHFsC&pg=PA1&hl=es&source=gb_s_toc_r&cad=3#v=onepage&q&f=false
- [194] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*. United States of America: Elsevier, 2011.
- [195] C. R. C. Hak *et al.*, «FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (FE-SEM) FACILITY IN BTI».

-
- [196] O. P. Choudhary y Priyanka, «Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components», *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.*, vol. 6, n.º 5, pp. 1877-1882, 2017, doi: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207>.
- [197] J. Clavijo, «Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)», *Fundación Dialnet*, vol. 3, n.º 3, pp. 133-146, 2013.
- [198] atriainnovation, «Scanning electron microscopy (SEM), what is it for?» [En línea]. Disponible en: <https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>
- [199] M. A. C. Brett y O. A. M. Brett, *ELECTROCHEMISTRY. Principles, Methods, and Applications*. en QD553.B74 1993. New York, United States: Oxford University Press, 1993.
- [200] J. Estrada Aldrete, «Electrodos de pasta de carbón modificados con residuos de café para cuantificar metales pesados en solución acuosa», Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- [201] H. Yamada, K. Yoshii, M. Asahi, M. Chiku, y Y. Kitazumi, «Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals», *La Sociedad Electroquímica de Japón*, vol. 90, n.º 10, 2022, doi: 10.5796/electroquímica.22-66082.

ANEXO 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de materiales es necesaria para conocer las propiedades morfológicas, eléctricas, ópticas, mecánicas, entre otras, que presentan los materiales; además de conocer el comportamiento de las moléculas o la interacción que ocurren entre los materiales compuestos; por lo que se realizó la caracterización mediante diferentes técnicas de caracterización para tener una idea más clara y precisa de los materiales que se utilizaron para la realización de esta investigación y poder estimar el tiempo de vida útil de los dispositivos electrocrómicos, así como su posible aplicación en ventanas inteligentes.

ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis (ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA)

La espectrofotometría es una técnica analítica que mide la cantidad de luz que es absorbida, transmitida o reflejada a través de la muestra [187]. Esta técnica tiene interacción directa con la muestra, por lo tal nos brinda información acerca de la interacción de la muestra así como concentración en la que se encuentra [187].

La luz tiene una cierta cantidad de energía que es inversamente proporcional a la longitud de onda; por lo tanto, las longitudes de onda de luz más corta transportan una mayor cantidad de energía y las longitudes de onda más larga transportan una menor energía. Se necesita una cantidad específica de energía para promover los electrones hacia un estado de energía superior que se puede detectar como la absorción [187]. Por lo tanto, la luz se puede analizar por su longitud de onda, lo cual nos ayuda a identificar diferentes sustancias localizando las longitudes de onda que corresponde a la absorbancia máxima de cada muestra.

La espectroscopia UV-Vis también es ampliamente utilizada para detectar compuestos orgánicos ya que brinda información acerca de las distintas bandas de absorción y las transiciones electrónicas que presentan los diferentes grupos funcionales [188], debido a que contiene información acerca de las moléculas que contienen los enlaces π conjugados .

Estas transiciones electrónicas que ocurren en la muestra se llaman absorbancia y transmitancia.

La transmitancia (T) se define como la fracción de la luz original que pasa a través de la muestra y se representa con la siguiente ecuación [189]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde T es la transmitancia, I es la intensidad de la luz que es transmitido por la muestra e I_0 es el rayo incidente.

La transmitancia se relaciona con la absorbancia (A) mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log_{10} T \quad \text{Ecuación 11}$$

La caracterización de espectroscopía UV-Vis en modo de absorbancia se realizó en un espectrofotómetro Genesys 10 (Figura 79).



Figura 79. Espectrofotómetro de UV-Vis.

Para las mediciones de transmitancia de los dispositivos electrocrómicos las muestras se midieron en un espectrofotómetro UV-1800 SHIMADZU UV-SPECTROPHOTOMETER conectado a un equipo elaborado en el laboratorio del Instituto de Energías Renovables (IER) que consta de una fuente de poder la cual se conectaba a los dispositivos electrocrómicos y al espectrofotómetro (Figura 80).



Figura 80. Espectrofotómetro conectado a una fuente de voltaje que controla el voltaje.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X, es una técnica cualitativa y cuantitativa eficaz para el análisis de las fases cristalinas de cualquier tipo de material, esto mediante la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X [190]. La estructura cristalina está presente en muchos sólidos y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones espaciales [190].

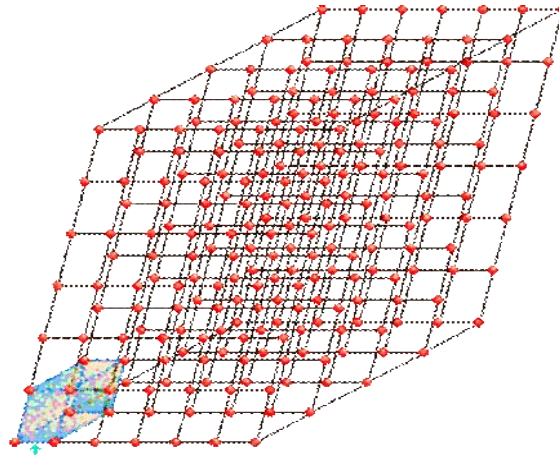


Figura 81. Estructura tridimensional de una estructura cristalina. Figura modificada de [191].

Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro del cristal. Los rayos difractados pueden sufrir interferencias constructivas o destructivas.

La interferencia constructiva es cuando las dos ondas se encuentran en fase (difracta con un ángulo θ) y se cumple la ley de Bragg, la cual está dada por la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 12}$$

La interferencia destructiva no cumple con la Ley de Bragg.

La difracción de rayos X, nos permite conocer la composición química, nos brinda información específica de cada elemento cristalino, además de las diferentes fases cristalinas que presenta cada material [190].

La caracterización de difracción de rayos X, se realizó en un equipo Rigaku Ultima IV (Figura 82).



Figura 82. Equipo de difracción de rayos X [192].

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

El principio de funcionamiento de la espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos cuando son irradiados mediante un haz de luz infrarroja [193]. Las vibraciones moleculares dan lugar a las bandas de absorción en la mayor parte de la región infrarroja del espectro electromagnético [194].

Cada molécula según sus características de enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada [193]. Los espectros de absorción, emisión y reflexión del infrarrojo, se asume que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales, rotacionales y electrónicos [193]. Dado que los niveles de energía de vibración son únicos para cada molécula, el espectro de IR proporciona la “huella dactilar” de una molécula en particular [194].

Para interactuar la radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [193]. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar a una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular y la consecuencia es la absorción de la radiación. Los niveles de energía también están cuantizados [193].

Dentro de esta investigación se realizó la interacción de las moléculas con la radiación en el infrarrojo del CuO, P3HT y P3HT:CuO por el método *in-situ* (con E.S. y sin E.S.) y de *mezcla* al 3, 5 y 8 p/p para lo cual se utilizó un espectrofotómetro FT-IR modelo Perkin Elmer Frontier (Figura 83).



Figura 83. Equipo de mediciones de espectrofotometría de infrarrojo.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO POR EMISIÓN DE CAMPO

El Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FESEM por sus siglas en inglés) utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona electrones de alta y baja energía ofreciendo imágenes con una mayor resolución espacial, aumentos y profundidad de la muestra además permite trabajar a muy bajos potenciales [195].

El FESEM tiene el mismo principio de funcionamiento que el microscopio electrónico de barrido (SEM) donde la imagen se produce a partir de haces de electrones [196], en el cual se realiza un barrido de haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia se producen varios tipos de señales (Figura 84): fotones de bajas energías, rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios que brindan información morfológica, topográfica y de composición de la muestra [197].

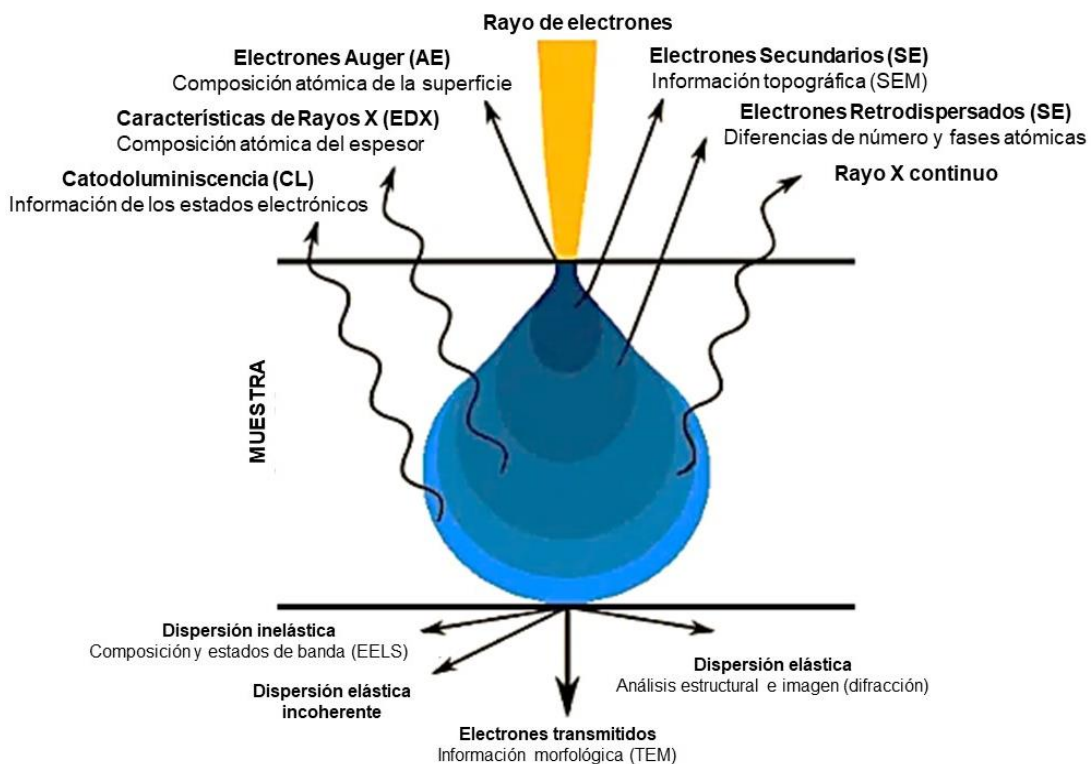


Figura 84. Interacción de las diferentes señales con la muestra. Modificado de [198]

Electrones secundarios: Son electrones dispersados inelásticamente por la interacción de los electrones del haz incidente con la muestra, brindan información de textura y topografía (primera capa de la muestra) [197] .

Electrones retrodispersados: Son los electrones del haz original, por lo tanto, poseen menor energía (segunda capa de la muestra), proporciona información de la composición [197].

Rayos X: Brinda información acerca de la composición elemental, cuando el análisis se aplica a un área se obtiene un mapeo con los diferentes elementos que posee el área seleccionada de la muestra (tercera y cuarta capa de la muestra) [197].

Luminiscencia catódica: La fluorescencia es producida cuando algunas moléculas se exponen a un haz de electrones. Un compuesto con una molécula luminiscente se puede detectar mediante la luminiscencia catódica (quinta capa de la muestra) [197].

Para la caracterización de la superficie morfológica y de composición elemental se determinó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo JSM-7800 F.



Figura 85. Microscopio electrónico barrido por emisión de campo

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La voltamperometría cíclica es una técnica de caracterización electroquímica la cual brinda información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones [199]. Para llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica se insertan tres electrodos: electrodo de trabajo (electrodo donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción); contraelectrodo (es utilizado para completar el circuito, además la corriente requerida para efectuar la electrolisis del electrodo de trabajo es proporcionada por el contraelectrodo. Este debe presentar un área mayor que el electrodo de trabajo); electrodo de referencia (se utiliza para medir el potencial aplicado a la celda) se sumergen en una solución electrolítica que no tiene agitación [199], el potencióstato es el encargado de mandar la corriente deseada entre el electrodo de trabajo y de referencia. lo que promueve la conductividad en la solución [200].

Este método es utilizado para medir el potencial de reducción de una especie sumergida en una solución (electrolito) donde se aplica un voltaje, dicho voltaje va cambiando con el tiempo y se monitorea a través de un circuito. La voltamperometría cíclica proporciona información sobre las reacciones de oxidación-reducción y la estabilidad de las especies resultantes de la transferencia de electrones [201].

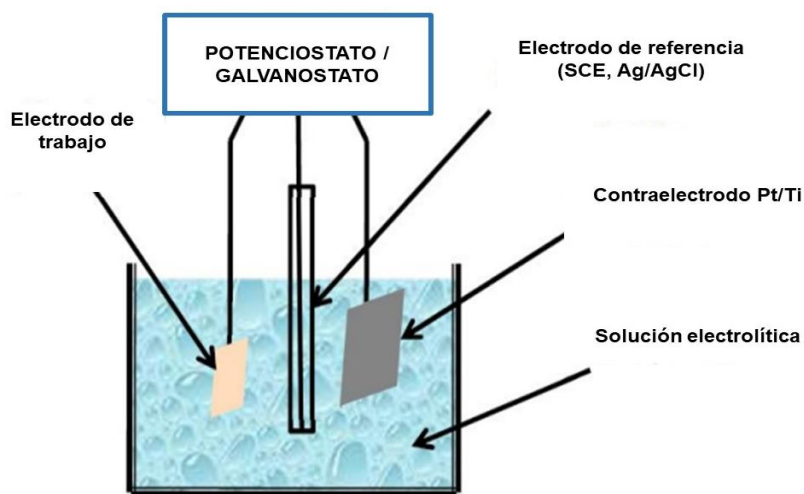


Figura 86. Celda electroquímica de tres electrodos.

ANEXO 2. DOCUMENTOS PROBATORIOS

Synthetic Metals 300 (2023) 117487



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/symet



Synthesis and characterization of novel P3HT-CuO composites for their application in electrochromic devices

A. Gómez-Cortez^a, D. Hernández-Martínez^b, A. Baray-Calderón^a, P. Altuzar-Coello^c,
M.C. Resendiz-González^a, M.E. Nicho^{a,*}

^a Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamiña, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, Mexico

^b Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, 63000 Hermosillo, Sonora, Mexico

^c Centro de Investigación en Energía, UNAM, C.P. 62580 Toluca, Morelos, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diy)
5-diy)
Copper oxide
Conductive polymers
Composites
Electrochromic devices

ABSTRACT

Novel poly(3-hexylthiophene-2,5-diy) (P3HT)-copper oxide (CuO) composites were synthesized. The influence of the synthesis method (in-situ oxidation and simple mixing) and CuO concentration (3, 5, and 8 wt% CuO) on the properties of the composite was investigated. CuO was synthesized using the chemical bath technique. P3HT, CuO and P3HT-CuO composites were characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD, FESEM and cyclic voltammetry. With the incorporation of CuO in P3HT it was possible to increase the absorbance using the synthesis method by simple mixture, however, by the in-situ method the absorbance was reduced. Likewise, with the incorporation of CuO in P3HT in both methods, the charge storage in the polymeric films increased. The composites showed enhanced electrochromic properties, which depend on the CuO concentration in the composites. The obtained composite was tested in single electrochromic devices using the ITO/(P3HT or COMPOSITE)/ELECTROLYTE/ITO configuration. It is shown that with the incorporation of CuO in P3HT the optical contrast can be increased, depending on both the synthesis method and the CuO concentration in the composites.

1. Introduction

Composites are of great scientific and technological interest, since by combining two or more materials the physical, chemical, and optical properties are improved and, therefore, the range of applicability of the material is expanded, compared to simple materials. [1]. Metal oxide nanostructures have attracted a lot of attention due to their excellent properties in different fields of optics, optoelectronics, catalysis, biosensors and so on [2]. Especially copper oxide-based composites have been extensively investigated due to their potential applications in supercapacitors [3], gas sensors [4], catalysis [5], fuel cells [6], and so on. The p-type semiconductor copper oxide has three distinct phases cuprous oxide (Cu₂O), cupric oxide (CuO), and paramelaconite (Cu₄O₃) with different morphologies and oxidation states of copper ions, these oxides hold promise due to their desirable electrical and optical properties [7,8]. CuO is of technological importance in many applications, such as solar cells, magnetic phase transitions, catalysis, electrocatalysis, photoelectrochemical oxidations, gas sensors, batteries, and superconductors, and so on; due to its low cost, considerable abundance,

chemical stability, remarkable electrochemical performance, and environmental friendliness [3,9]. CuO has a monoclinic p-type crystal structure, having tunable band gap energy of 1.22–1.55 eV [2,3]. To overcome the problem of agglomeration, low conductivity, and poor electrochemical stability of pristine copper oxide nanomaterials, composites have been obtained in combination with metal oxides, chalcogenides, conductive polymers, carbon nanotubes, and graphene systems functionalized, etc. [3]. However, studies on the electrochromic characteristics of CuO are scarce, recently in 2023 year, Jeong et al. prepared CuO thin film that exhibited a significant change in transmittance of 40 % at a wavelength of 633 nm via an electrochemical redox reaction [9].

Conductive polymer-based composites are considered one of the best materials due to their balance between electrical and mechanical properties, low cost, and ease of manufacturing [10]. Among the conductive polymeric materials, polythiophene and its derivatives are of great interest in device applications due to the high stability of their undoped state, ease of structural modification, and processability in solution [11]. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diy) (P3HT) is one of the most studied conductive polymers due to its excellent optoelectronic

* Corresponding author.

E-mail address: nenicho@uaslp.mx (M.E. Nicho).

<https://doi.org/10.1016/j.synmet.2023.117487>

Received 3 July 2023; Received in revised form 21 September 2023; Accepted 16 October 2023

Available online 17 October 2023

0579-6779/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.





XXIV AÑOS DE INVESTIGACIÓN DE EXCELENCIA E INNOVACIÓN



LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS, A TRAVÉS DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

OTORGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO A

Atalia Gomez Cortez

Por su destacada participación con la conferencia "Desarrollo de compositos P3HT/CuO para aplicación en ventanas inteligentes", como parte de las actividades del XXIV Aniversario del CIICAp. Celebrado el 15 de marzo de 2023, en el Auditorio J. Javier Sánchez Mondragón.

DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
TITULAR DE LA DIRECCIÓN CIICAP-UAEM
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



FC/LIO-039/23



Sociedad Mexicana de Materiales A.C.



Congreso Estatal de Materiales QUERÉTARO



El comité organizador del

2º Congreso Estatal Queretano de Materiales 2023

otorga la presente

CONSTANCIA

a: ATALIA GOMEZ CORTEZ

Por completar el curso virtual:

“Extensión de la resolución espacial en microscopía de fluorescencia mediante el refinamiento digital de imágenes”

Santiago de Querétaro, Qro., del 24 al 27 de abril de 2023

M. C. José Alberto Elizalde Mata
Presidente del SMMater Capinilo
Estudiantil CFATA

Dr. Adán Guerrero Cárdenas
Director del Laboratorio Nacional de
Microscopía Avanzada (LNMA-UNAM)





Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



Congreso Estatal de
Materiales
QUERÉTARO



El comité organizador del
2º Congreso Estatal Queretano de Materiales 2023
otorga la presente
CONSTANCIA

A: Atalia Gómez Cortez, Diego Hernández Martínez y María Elena Nicho Díaz

Por su participación con el póster titulado

**"Elaboracion de ventanas inteligentes mediante nuevos materiales
compuestos de P₃HT-CuO"**

Santiago de Querétaro, Qro., del 24 al 27 de abril de 2023

M. C. José Alberto Elizalde Mata
Presidente del SMMater Capitulo
Estudiantil CFATA

Brenda A. Hernández Rodríguez
Presidenta del SMMater Capitulo
Estudiantil UTEQ

M. C. Arnold Hernández Palomares
Presidente del SMMater Capitulo
Estudiantil CIDETEQ



**LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS,
A TRAVÉS DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

OTORGA LA PRESENTE CONSTANCIA A:

M.I.C.A ATALIA GOMEZ CORTEZ

Por su valiosa participación con el

"Taller didáctico de la dispersión de la luz e indicadores de pH"

como parte de las actividades del Taller de las niñas, niños y adolescentes científicos,
que se llevó a cabo el 30 de junio de 2023, en las instalaciones del CIICAp



DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
DIRECTOR DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS DE LA UAEM



LIC. GUADALUPE TRUJILLO ESLAVA
SUPERVISORA DE LA ZONA NO. 5 DE EDUCACIÓN
ESPECIAL EN EL ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

JEFATURA DE SERVICIOS DE EXTENSIÓN

**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

El que suscribe **Dr. J Jesús Escobedo Alatorre**, Director del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

HACE CONSTAR

Que la **C. ATALIA GOMEZ CORTEZ**, participó el pasado 28 de abril de 2023 en el programa **VISITAS GUIADAS CIICAp**, como parte de las actividades de promoción y difusión de la Licenciatura en Tecnología con áreas terminales en Física Aplicada y Electrónica, donde se contó con la presencia de estudiantes de Nivel Medio Superior del CETIS No. 43 de Xochitepec

A petición del interesado(a) y para los fines que haya lugar, se extiende la presente constancia en la ciudad de Cuernavaca, Morelos a los 2 días del mes de mayo de 2023.

*Alentamiento
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia*

DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
TITULAR DE LA DIRECCIÓN
CIICAP-UAEM

FOLIO : 169-23

C.e.p. – Archivo.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209, Edificio 48
Tel. (777) 3297064, 329 70 00, Ext. 6206 / clicap.difusion@uam.mx



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2023-05-04 10:00:33 | Firmante
FwQ2yY8SDVToL TuQuaf bZUMBED FExmREadITQDvL fobzRq5VoiET yE6rHEgk5Rov9Q Eqc3ALe82pRzP1TWk0nqwGZrBHV94HV97nq7u7elopdySD8xpF19TCjoniJ7bk
AoGBaaFDQJw085VPrjuWF OdbvVFDZP7HGb7MeH9dCDo2Hant6ozfUeKz7MDKOCfaZvLC3wGyP7hG.X7U5+9G74885ZTYFoVcGLmhWwjoOmzC8V5wFNKvB00K14F8yL2p
RrH+5j8LGD346LYV8Wz3LH9AgazhVgCATx65M7ZDV7Zf90YvX0z6ZBoA9q+r7sA**

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[ry8ie8iaL](#)

<https://firma.uaem.mx/hojarepudioAJvLNDV7R1MB4ymbdWwFoG2PChc2F50>



AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



XLIV ENCUENTRO NACIONAL DE LA AMIDIQ

Investigación e industria: inclusión, retos y oportunidades
para la Ingeniería Química en México

UDLAP

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química A.C.

otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Atalia Gomez Cortez, María Elena Nicho Díaz, Diego Hernández Martínez.

Por la presentación del trabajo:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE P3HT-Cu₂O PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS
ELECTROCRÓMICOS

En el área de MATERIALES Y POLÍMEROS en modalidad ORAL
ID: 748

XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Dr. Aaron Hernández
Presidente del Comité Organizador

Dr. Jorge Ramón Robledo Ortiz
Presidente Nacional de la AMIDIQ

Dr. Tomás Viveros García
Presidente del Comité Técnico

Huatleo, Oaxaca, México 30 de mayo al 2 de junio de 2023

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



XLIV ENCUENTRO NACIONAL DE LA AMIDIQ

Investigación e industria: inclusión, retos y oportunidades
para la Ingeniería Química en México

UDLAP

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química A.C.

otorga la presente

CONSTANCIA

a:

Atalia Gomez Cortez

Por su asistencia al
XLIV Encuentro Nacional de
la AMIDIQ

Dr. Aaron Hernández
Presidente del Comité Organizador

Dr. Jorge Ramón Robledo Ortiz
Presidente Nacional de la AMIDIQ

Dr. Tomás Viveros García
Presidente del Comité Técnico

215.9 mm

Huatleo, Oaxaca, México 30 de mayo al 2 de junio de 2023



OTORGAN EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

ATALIA GOMEZ CORTEZ

Por su asistencia al curso
Introducción a la Aplicación de la Difracción de Rayos X a Policristales
impartido dentro de la tercera edición de la Escuela Virtual Caracterización de Materiales 2023 organizada por la Sociedad Mexicana de Materiales, con una duración total de 9 hrs. del 10 de julio al 2 de agosto de 2023

Atentamente

Dr. Jesús González Hernández

Presidente de la Sociedad Mexicana de Materiales 2023-2024



SECRETARÍA DE
DESARROLLO ECONÓMICO
Y DEL TRABAJO

CCyTEM
CONSEJO DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA DEL
ESTADO DE MORELOS

MUSEO
DE CIENCIAS
DE MORELOS



RECONOCIMIENTO

El Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos,
otorga el presente reconocimiento a:

Atalia Gomez Cortez

Por haber impartido el taller "Creación y funcionamiento de ventanas inteligentes creadas a partir de polímeros conductores", en el evento "Soy mujer y hago ciencia", llevado a cabo el 16 de febrero de 2024.



ANDREA ANGÉLICA RAMÍREZ PAULÍN
Directora General del Consejo de Ciencia
y Tecnología del Estado de Morelos

ADRIÁN MARGARITO MEDINA CANIZAL
Director del Centro Morelense de
Comunicación de la Ciencia





JORNADA
ESTATAL DEL
CONOCIMIENTO

RECONOCIMIENTO

El Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos,
otorga el presente reconocimiento a:

Atalia Gomez Cortez

Por haber sido parte del STAFF, en el evento Museo Fest 2024,
llevado a cabo el 22 de marzo de 2024.

ANDREA ANGÉLICA RAMÍREZ PAULÍN
Directora General del Consejo de Ciencia
y Tecnología del Estado de Morelos

ADRIÁN MARGARITO MEDINA CANIZAL
Director del Centro Morelense de
Comunicación de la Ciencia

VOTOS APROBATORIOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
JEFATURA DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Cuernavaca, Morelos, 11 de marzo de 2024.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Síntesis de compositos a base de políetileno y óxido de cobre para aplicación en dispositivos electrocrómicos., que presenta la alumna **Atalia Gómez Cortez**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. J JESÚS CASTRELLÓN URIBE
DR. ULISES LEÓN SILVA
DRA. ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLÍS
DR. DIEGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ
DR. MARCOS FUENTES PÉREZ
DRA. MARY CRUZ RESÉNDIZ GONZÁLEZ
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

Se adiciona e firma UAEM



Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209, Edificio 65,
Tel. 777 329 70 00 Ext. 6208 / cicap.posgrado@uam.mx

UAEM
RECTORÍA
2023-2029

