



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS
CONDUCTORES PARA SU APLICACIÓN EN
DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS DUALES”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

M.I.C.A ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLÍS

DIRECTORES:

ASESORA: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

COASESOR: DR. ULISES LEÓN SILVA

SINODALES:

**DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR, DR. JESÚS CASTRELLÓN
URIBE, DRA. HAILIN ZHAO HU, DR. DARWIN MAYORGA CRUZ, DRA.
MARINA VLASOVA.**

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO, 2018



M.I.C.A. ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLIS





Resumen

Los polímeros conductores desde su modesto origen, han reemplazado a muchos materiales inorgánicos, como materiales de innovación en aplicaciones de almacenamiento y transporte de carga eléctrica, además de sistemas de color dinámico, que han dado lugar a sistemas de generación de imagen, información visual y dispositivos electrocrómicos diseñados para controlar la transmisión de luz [27b] por mencionar algunos.

Los polímeros conductores como la polianilina (PANI) y el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) son materiales que además de exhibir propiedades electrocrómicas, se complementan, es decir en su proceso redox cuando uno de ellos se reduce el otro se oxida, o viceversa (cuando uno se oxida el otro se reduce), al mismo tiempo ambos materiales se oscurecen o aclaran, creando una significativa diferencia en transmitancia óptica además de un cambio de color, esto nos permite darles la aplicación de moduladores de luz solar (ventanas inteligentes).

Tanto la polianilina (PANI) como el poli(3-hexiltiofeno) son polímeros que se han usado ampliamente en diversas aplicaciones por sus propiedades ópticas y eléctricas, en el campo de los materiales electrocrómicos también se conocen sus características. Sin embargo hasta hoy no se ha realizado un estudio de la complementación de estos materiales en un sistema (dispositivo) electrocrómico dual, el presente trabajo muestra la caracterización de ambos materiales aplicados en un dispositivo electrocrómico simple y un dispositivo electrocrómico dual.

Para desarrollar dichos dispositivos el P3HT fue sintetizado vía química oxidativa (método de Sugimoto) y por el método de Metátesis de Girgnard, este último proporciona un polímero con una mayor conjugación cabeza-cola. Ambos se



aplicaron como material crómico por las técnicas de depósito de spin y dip-coating. La polianilina fue sintetizada por método de baño químico y depositada por las técnicas de spin coating y baño químico sobre sustratos de vidrio Corning con y sin tratamiento de promotor de adhesión N-[3-(Trimetoxisilil)-propil]-anilina (NTSPA).

Los dispositivos electrocrómicos se construyeron y se caracterizaron bajo condiciones ambientales a 550 nm. Los dispositivos electrocrómicos duales exhibieron un mayor cambio de transmitancia, una velocidad más rápida de cambio de transmitancia y mayor estabilidad en comparación con los dispositivos simples. La diferencia en la transmitancia dependió de la técnica de depósito de las películas, la eficiencia de la regioregularidad de los polímeros y el tratamiento NTSPA. Se obtuvo un contraste óptico del 52% a 550 nm.

Abstract

The conductive polymers from origin have replaced many inorganic materials, such as innovation materials in electric energy storage and transport applications, as well as dynamic color systems, which have given rise to systems of image generation, visual information and electrochromic devices to control the transmission of light [27b] to mention a few.

Conductive polymers such as polyaniline (PANI) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) are materials that exhibit electrochromic properties and complement each other, in their redox process when one of them is reduced, the other one is oxidized, at the same time both materials darken or clarify, creating an important difference in optical transmission in addition to a change of color, this allows us to give them the application of solar light modulators (smart windows).



Both polyaniline (PANI) and poly (3-hexylthiophene) are polymers that have been widely used in various applications for their optical and electrical properties, in the field of electrochromic materials their characteristics are also known. However, until now has not carried out a study of the complementation of these materials in a dual electrochromic system, the present work shows the characterization of both materials applied in a simple and a dual electrochromic device.

To develop such devices, P3HT was synthesized via oxidative chemistry (Sugimoto method) and by the Girgnard Metathesis method, the latter provides a polymer with greater head-tail conjugation. Both were applied as chromic material by spin-coating and dip-coating techniques. Polyaniline was synthesized by chemical bathing method and deposited by spin coating and chemical bath techniques on Corning glass substrates with and without N-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-aniline (NTSPA) adhesion promoter treatment.

Electrochromic devices were constructed and characterized under ambient conditions at 550 nm. Dual electrochromic devices exhibited a greater change in transmittance, a faster rate of change in transmittance and greater stability compared to simple devices. The difference in transmittance depended on the deposition technique of the films, the efficiency of the regioregularity of the polymers and the NTSPA treatment. An optical contrast of 52% was obtained at 550 nm.



M.I.C.A. ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLIS





Dedico esta tesis.

A mi esposo Allan Rainier con quién deseo continuar realizando proyectos toda mi vida, gracias por todo tu amor, paciencia, apoyo y por la hermosa familia que hemos formamos... sin ti, mi vida no tendría aventura...

A Rainier y Romina que me han hecho sentir todo con mayor intensidad, más agradecimiento, admiración, amor, felicidad, fortaleza etc. Y que ahora son el impulso que me inspira a superarme cada día... los amo más que a nadie.

A mis padres, por confiar y creer en mí siempre, por darme el espacio para crecer libre con mis propias ideas y sentimientos, y al mismo tiempo por influir en todo lo que soy ahora como persona, esposa y madre.

A mis hermanos que me han hecho reír, cantar, correr, asustarme, preocuparme y hasta llorar algunas veces, pero que siempre están ahí para mí cuando los necesito, y me han dado las pequeñas alegrías que iluminaron mi vida antes que mis propios hijos... Dani, Migue, Majo y Meri, a quienes deseo ver crecer felices y lograr sus propias metas.

A la familia de mi esposo quiénes ahora son mi familia, por acogerme de la manera que lo han hecho, como una hija, una hermana y una sobrina. Gracias por toda su confianza, su enseñanza y apoyo. Y gracias por querer y cuidar tanto a mis hijos, sin ustedes no habría sido posible finalizar este proyecto.

A todas las personas que son importantes en mi vida y no he mencionado en esta tesis

Finalmente a la memoria de las personas importantes que he perdido y que también son parte de esta historia, espero que al final de mi vida pueda volver a verlos ...



AGRADECIMIENTOS:

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a todas las personas que han sido parte de mi historia de vida.

A CONACyT por haber financiado este proyecto (Proyecto SEP-CONACyT de Investigación Científica Básica: No. 103236).

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), y al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), por poner a disposición de este proyecto sus instalaciones y equipos.

A la Dra. Ma. Elena Nicho Días y el Dr. Ulises León Silva por su apoyo intelectual, orientación, comprensión y contribución en este trabajo.

Al Dr. Ulises León Silva por su apoyo en el análisis de los resultados de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

A mi jurado revisor, por su tiempo, comentarios y observaciones sobre este trabajo:

Dra. María Elena Nicho Díaz

Dr. Ulises León Silva

Dra. Hailin Zao Hu

Dra. Marina Vlasova

Dr. Pedro Antonio Márquez Aguilar

Dr. Jesús Castrellón

A mis compañeros, amigos, en especial a Francisco Hernández por su apoyo intelectual comprensión y cariño.



M.I.C.A. ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLIS



**Objetivo:**

Caracterizar y desarrollar de un sistema electrocrómico dual empleando polímeros conductores a partir de polianilina, poli 3-metiltiofeno y poli 3-hexiltiofeno regioregular, para su aplicación en ventanas inteligentes.

Alcance:

El proyecto abarca desde la síntesis y caracterización de los polímeros (polianilina, poli 3-hexiltiofeno regioaleatorio y poli 3-hexiltiofeno regioregular), por resonancia paramagnética nuclear (RMN) de protón, determinación de peso molecular mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC), espectroscopia Infrarroja y UV visible, análisis termogravimétrico (TGA), y caracterización de las superficies de las películas poliméricas mediante AFM.

También se realizara la caracterización electroquímica por voltametría cíclica y mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). A demás de la caracterización óptica (transmitancia) de las películas depositadas en dichos dispositivos, y la velocidad de la respuesta de los sistemas (dispositivos) en el cambio de dicha transmitancia al aplicar de un voltaje de positivo a negativo a través del tiempo.

El proyecto se realizara en las instalaciones del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) en colaboración con el Instituto de Energías Renovables (IER).

Justificación:

Los polímeros conductores son de gran interés como materiales electrocrómicos debido a sus altos contrastes de color y su rápida respuesta en tiempo al cambiar de un color a otro. Los polímeros conductores también tienen la característica de complementarse, es decir mientras que uno se oxida, el otro se reduce, esto nos da una ventaja para emplearlos en dispositivos electrocrómicos duales. Los cuales tienen mayor respuesta óptica ante los dispositivos simples, estos pueden ser empleados en ventanas inteligentes, espejos retrovisores antirreflectantes, lentes de visión adaptables, etc.



En base a los resultados del Dr. Ulises León Silva, deseamos trabajar con dispositivos duales y definir dos materiales electrocrómicos complementarios, el poli 3-(hexiltiofeno) sintetizado por dos diferentes métodos (Sugimoto y Grinnard) y polianilina.



M.I.C.A. ALMA BEATRIZ MEDRANO SOLIS





Índice

Capítulo 1	15
Antecedentes y conceptos básicos	15
1.1 POLÍMEROS	15
1.1.1 Clasificación de los polímeros	15
1.2 POLÍMEROS CONDUCTORES.....	17
1.3 TEORÍA DE BANDAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES.....	20
1.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES.....	24
1.5 POLIANILINA	25
1.5.1 Estados de oxidación de la PANI	26
1.5.2 Síntesis Química de la PANI	28
1.5.3 Mecanismo de polimerización de la PANI	28
1.5.4 Protonación y mecanismos de dopado de la PANI.....	30
1.6 POLITIOFENOS	31
1.6.1 Estructura Molecular y propiedades de los Poli(3-alkiltiofenos).....	32
1.6.2 Síntesis de politiofenos (Sugimoto y metátesis de Grignard).....	33
1.6.3 Mecanismos de Dopado de los PTs.....	35
1.7 POLÍMEROS ELECTRÓLITOS.	37
1.8 ELECTROCROMISMO	39
1.8.1 Electrochromismo de transmisión variable	42
1.8.2 Materiales electrocrómicos	43
1.9 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	45
1.9.1 Dispositivos electrocrómicos.	46
1.10. SILANOS.....	48
Capítulo 2	49
Materiales y métodos.....	49
2.1 SÍNTESIS DE LOS P3HT'S	49
2.1.1 Destilación de los monómeros	49
2.1.2 Síntesis química oxidativa, método de Sugimoto para obtener el P3HT (poli(3-hexiltiofeno)).	50
2.1.3 Síntesis por metátesis de Grignard.	53
2.2 SÍNTESIS QUÍMICA DE LA PANI.	56
2.3 MODIFICACIÓN DE ITO CON N-[3-(TRIMETROXISILIL)-PROPI]-ANILINA (NTSPA).....	59



2.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS.....	63
2.4.1 Depósito por síntesis química de PANI.....	63
2.4.2 Depósito por spin-coating de PANI.....	64
2.4.3 Depósito por spin-coating de películas P3HTs.....	65
2.4.4 Depósito por dip-coating de películas de P3HT.....	65
2.5 POLIELECTROLITO (PE).....	66
2.6 CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	69
2.6.1 Construcción de dispositivos electrocrómicos simples en estado sólido.....	69
2.6.2 Construcción de dispositivos electrocrómicos duales en estado sólido.....	72
CÁPITULO 3.....	74
Caracterización de los Polímeros.....	74
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS P3HT'S.....	74
3.1.1. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR).....	74
3.1.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	77
3.1.3. Análisis Termogravimétrico.....	79
3.1.4. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	81
3.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS.....	84
3.2.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	84
3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	89
3.4. Determinación del espesor de las películas semiconductoras mediante equipo de perfilometría.....	93
3.5. PRUEBAS DE ADHERENCIA DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS.....	95
3.6. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE LOS POLÍMEROS.....	97
Capítulo 4.....	101
Caracterización de los Dispositivos Electrocrómicos.....	102
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS SIMPLES.....	102
4.1.1. Espectros UV-Vis.....	102
4.1.2. Espectros UV-Vis de Dispositivos Electrocrómicos Duales.....	107
4.2. CINÉTICA ÓPTICA DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.....	117
4.2.1. Cinética óptica dispositivos electrocrómicos simples.....	117
4.2.2. Cinética óptica dispositivos electrocrómicos duales (DED).....	120
4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	126
4.3.1. Diagramas de Nyquist y Bode de los DES's.....	126
4.3.2. Diagramas de Nyquist y Bode para DED's.....	136



Capítulo 5 **¡Error! Marcador no definido.**
Conclusiones **¡Error! Marcador no definido.**
Referencias Bibliográficas 102



Capítulo 1

Antecedentes y conceptos básicos

1.1 Polímeros

La palabra polímero proviene de la combinación de las dos palabras griegas “polus” (muchos) y “meros” (partes). Según la Real Academia Española [16], “un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas”.

Los polímeros pueden ser de origen natural o de origen sintético, en la naturaleza podemos encontrar polímeros naturales tales como la celulosa, la lana, la seda y el caucho que han sido utilizados por el hombre desde el principio de los tiempos, aún sin conocer su estructura. En cuanto a los polímeros sintéticos se obtienen mediante reacciones químicas y entre los más conocidos y utilizados [47] podemos encontrar el PVC (policloruro de vinilo), nylon, polietileno, polipropileno, poliamidas, policarbonatos, etc. Los polímeros se utilizan para infinidad de aplicaciones sustituyendo a materiales tradicionales como la madera, el hierro, el acero, el cartón, etc.

1.1.1 Clasificación de los polímeros

La diversidad de aplicaciones de los polímeros se debe a la gran variedad de características y propiedades que estos poseen, debido a su estructura.

Según su forma:



Si tomamos en cuenta la forma del polímero, estos se pueden clasificar en polímeros lineales y polímeros ramificados.

- a) Los polímeros lineales se origina cuando el monómero que lo forma tiene dos puntos de ataque, de modo que el polímero se forma unidireccionalmente, formando cadenas lineales
- b) Los polímeros ramificados se forman porque el monómero posee tres o más puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre tridimensionalmente, es decir, en las tres direcciones del espacio.

La variedad de disposiciones estructurales en los polímeros permiten que estos cuenten con características diversas; de esta manera podemos encontrar que los polímeros lineales son materiales blandos y moldeables, mientras que los polímeros ramificados serán frágiles y rígidos.

Según su origen:

Existen los polímeros naturales o biopolímeros, que son aquellos que se encuentran en la naturaleza, formando parte de los seres vivos como la celulosa, el almidón, el caucho, el colágeno, la seda, etc.; y los sintéticos mque son aquellos fabricados en laboratorios o en procesos de producción en industrias como el nylon, la baquelita, el PVC y el teflón.

Tanto polímeros naturales como sintéticos están formados por los mismos componentes, sin embargo, lo que cambia en ellos es el método de obtención.

Según sus propiedades físicas:

Fibras: Son polímeros naturales y sintéticos compuestos por moléculas alargadas y estiradas, que forman hilos largos, delgados y muy resistentes. Por ejemplo: el algodón, la lana, la seda, el nailon, el poliéster y el dacrón.



Elastómeros: Son polímeros naturales y sintéticos con una gran elasticidad. Por ejemplo: el caucho y el neopreno.

Termoplásticos: Son plásticos que se reblandecen a altas temperaturas y se vuelven rígidos por enfriamiento. Pueden fundirse fácilmente una vez formados, y pueden ser remodelados varias veces, debido a que las fuerzas de cohesión entre las cadenas moleculares son débiles. Por eso, se pueden separar con mucha facilidad por acción del calor. Son solubles en solventes orgánicos. Por ejemplo: el polietileno, el poliestireno, policloruro de vinilo o PVC, el polimetacrilato de metilo o plexiglás, etc.

Termoestables: Se moldean solo durante su formación. Al enfriarse, se entrelazan sus cadenas. Esta disposición no permite nuevos cambios de forma mediante calor o presión. Son materiales insolubles, rígidos y duros. Los más importantes son la baquelita y el poliuretano.

1.2 Polímeros conductores

En muchos campos de la ciencia de materiales, el primer candidato para una aplicación es un material inorgánico. Materiales tales como metales, semiconductores, cerámicos, vidrios u óxidos pueden ser usados en una gran variedad de aplicaciones: mecánicas, estructurales, eléctricas, electrónicas, ópticas, etc.

El desarrollo de los polímeros sintéticos tiene un inicio en los trabajos de Carothers y Staudinger, en la década de 1930, hasta las últimas décadas del siglo XX existían aplicaciones en las cuales los materiales orgánicos no tenían cabida en los campos que se requiriera alguna forma de conducción electrónica. Por el contrario, es



posible diseñar moléculas orgánicas que tengan conductividad eléctrica apreciable [10].

En los primeros días de los polímeros conductores se supuso que estos materiales iban a tener las propiedades de los polímeros clásicos, combinadas con las de los metales o semiconductores. Obviamente, esto no es posible ya que si existe conductividad macroscópica implica que existe deslocalización electrónica en toda la masa y por lo tanto esta será más rígida que un polímero conductor.

Los polímeros conductores son moléculas cuya disposición atómica (estructura química) no puede cambiar sin que la molécula altere profundamente sus propiedades. Sin embargo, la disposición de una cadena polimérica a la vecina sí puede ser alterada.

Los polímeros conductores están constituidos por carbono, con pocos elementos adicionales (N, O, H, S). Como consecuencia de ello, su disponibilidad en la tierra es casi infinita ya que pueden fabricarse a partir de petróleo, gas, carbón o biomasa, también son intrínsecamente degradables, por lo que no dañan el medio ambiente y la cantidad de compuestos orgánicos diferentes que se pueden sintetizar es técnicamente infinita. [10]

Un polímero conductor consiste básicamente en una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación muy extendida. Por conjugación se entiende la alternancia de enlaces simples y dobles. Así se consigue que sus electrones tengan una cierta libertad de movimiento. El poliacetileno es uno de los polímeros conductores más simple y en él es fácil de observar este tipo de estructura [56].

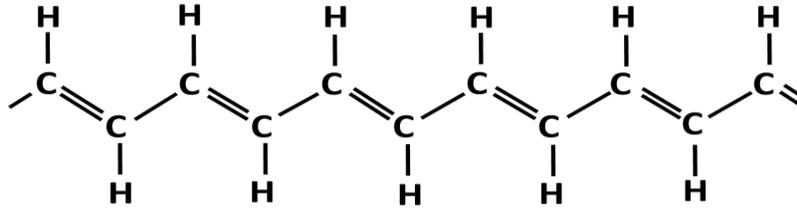


Figura 1.2. Estructura química del poliacetileno

En todos los casos hay estructuras conjugadas de enlaces simples y dobles. Sin embargo, un material conjugado con completo balance de cargas solo será un semiconductor. Esto es, tendrá una brecha de energía entre la banda ocupada de electrones (banda de valencia) y la banda de conducción de entre 1 y 3 eV. Si rompe el balance electrónico, por **inyección de electrones (reducción)** o **extracción de electrones (oxidación)**, la cantidad de portadores de carga aumenta (“**dopado**”) y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. De esta manera, es posible construir conductores poliméricos.

Los polímeros son capaces de conducir la corriente eléctrica debido a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones.

Los polímeros intrínsecamente conductores (PCI) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. De este tipo los polímeros más comunes son el poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina, que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 . Esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado (generalmente p_z); estos orbitales se solapan y forman un enlace π , con una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena.



Los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica. En este caso por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica, mientras que la matriz polimérica permite procesar el material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. [28].

1.3 Teoría de bandas en polímeros conductores

La conductividad en los polímeros conductores sigue un proceso complejo que depende de la preparación y el dopado.

Varios mecanismos se han propuesto que explican dicha conductividad a lo largo de los últimos años. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores.

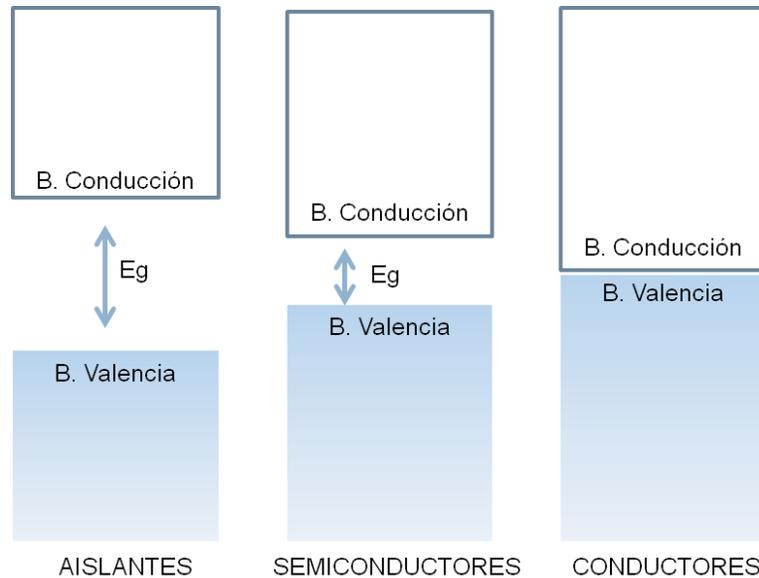


Figura 1.3.1 Diagrama de bandas de los materiales (conductores, semiconductores y aislantes).

Los polímeros no conductores se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. En el caso de los materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que en el caso de los semiconductores esta separación es algo menor. Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo p extraen electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. Los dopantes tipo n agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará de signo negativo.

Mediante el proceso de dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los enlaces de los átomos. Dichos cambios dan como resultado la aparición de “islas” de carga que pueden ser de tres tipos distintos; llamados solitones, polarones y bipolarones.

Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos no forman solitones pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto). La formación de estas islas de carga puede lograrse de varias formas. Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativos (dopado p) o positivos (dopado n) respectivamente. Estos métodos son llamados dopado electroquímico. Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a solapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente.

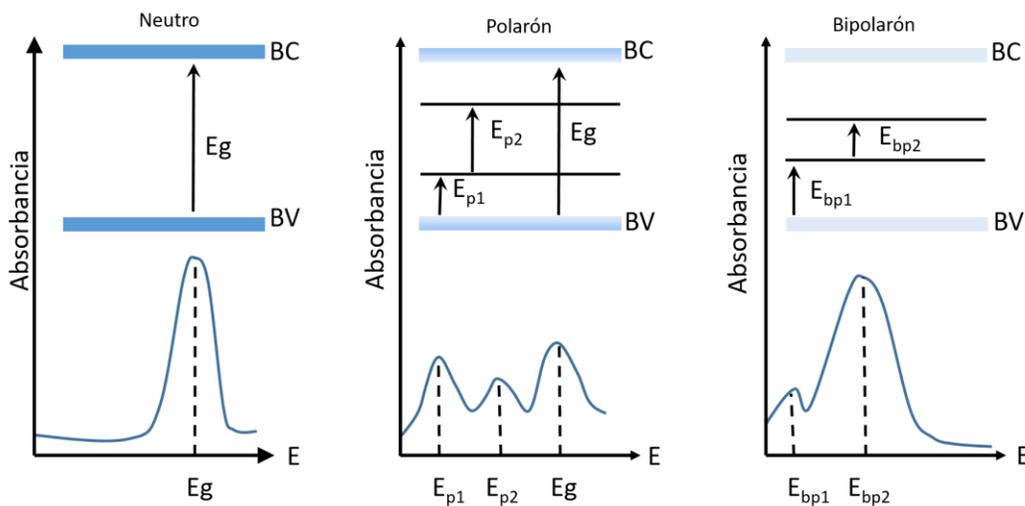


Figura 1.3.2. Niveles energéticos en el proceso de oxidación-reducción de polímeros conductores. Dónde: E_g (Gap energético); E_{p1} (nivel energético polarónico enlazante); E_{p2} (nivel energético polarónico antienlazante); E_{bp1} (nivel energético bipolarónico enlazante); E_{bp2} (nivel energético bipolarónico antienlazante).

Al arrancar electrones, creamos nuevos niveles energéticos. Una mayor oxidación aumenta la población (anchura) de bandas polarónicas (BP), permitiendo a su vez

el inicio del proceso de creación de bipolarones, a partir de dos polarones, cuando el número de estos últimos a lo largo de la cadena es suficientemente elevado. La población relativa de bandas polarónicas y bipolarónicas (BBP) viene determinada por el grado de oxidación y por el propio material.

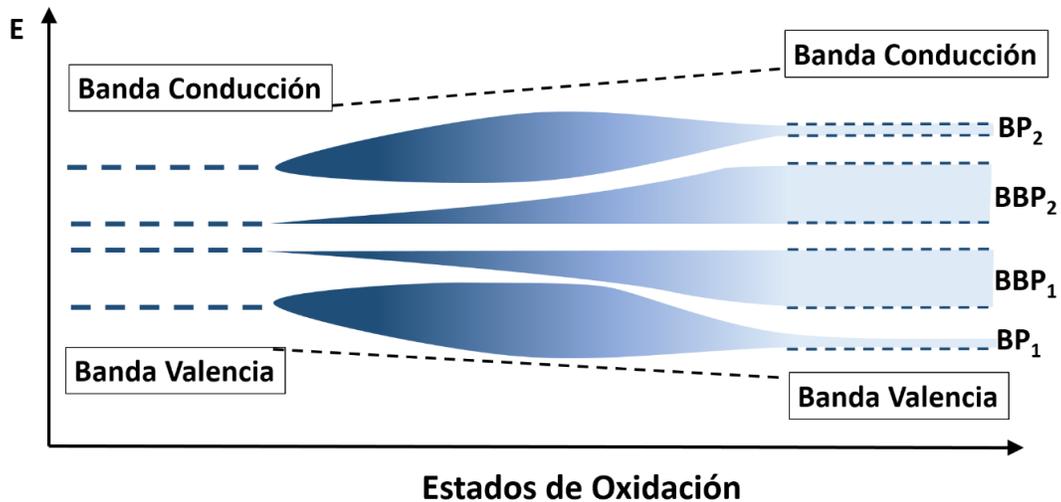


Figura 1.3.3. Formación de bandas energéticas por la oxidación de los materiales. Donde: BP₁ (banda energética polarónica); BBP₁ (Banda energética bipolarónica).

Algunos polímeros conductores como el polipirrol y sus derivados han recibido una gran atención debido a su fácil preparación, buena estabilidad química y térmica y alta conductividad. El politiofeno y sus derivados presentan una alta estabilidad química y electroquímica en estado dopado y desdopado. También la polianilina es un polímero orgánico electroactivo con buena estabilidad.

El cambio de estado de los polímeros conductores debido al dopado puede tener varios efectos, por ejemplo, el cambio de color y de volumen. La conductividad obtenida depende del tipo de dopante y grado de dopado, entre otras variables. En



los polímeros conductores se pueden obtener porcentajes de dopado hasta del 44%, como se puede ver en la tabla

La oxidación y reducción electroquímica de los polímeros conductores son procesos complejos, en los que ocurren al menos dos procesos simultáneos: transferencia de electrones desde la cadena polimérica al electrodo en el caso de la oxidación e inserción iónica en la película polimérica (para lograr la neutralidad) desde la disolución electrolítica.

El cambio entre los estados oxidado y reducido es reversible, sin perder electroactividad, y está asociado a las diferentes propiedades de los polímeros conductores.

Tabla 1.3.1 Valores de dopado máximo en polímeros.

Polímero	Máximo nivel de dopado (Dopante)
Polipirrol	33% (ClO_4^-)
Politiofeno	30% (ClO_4^-); 6% (PF_6^-)
Polianilina	42% (Cl^-)
Poli(p-fenileno)	44% (Li^+)

1.4 Síntesis de polímeros conductores

Por síntesis directa (el método fue desarrollado por Sirakawa en 1971). La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.

Por oxidación química del monómero. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales



de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. Se forma un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

Por oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero.

Por oxidación en plasma: La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

A partir de precursores: Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

Otros métodos: Pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc. [58]

1.5 Polianilina

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores más estudiados, debido a sus buenas propiedades conductoras en su forma dopada, su método de obtención sencillo y barato, y notable estabilidad térmica y ambiental [33], aunque presenta inconvenientes debido a su baja solubilidad en disolventes normalmente utilizados en la industria.



1.5.1 Estados de oxidación de la PANI

La polianilina es una polifenilenamina en su estado totalmente reducido, no obstante, si se asume la posibilidad de obtener una estructura con anillos oxidados, la unidad de repetición serían dos segmentos de aril-amina y quinona-imina como indica la figura 1.5.1.1.

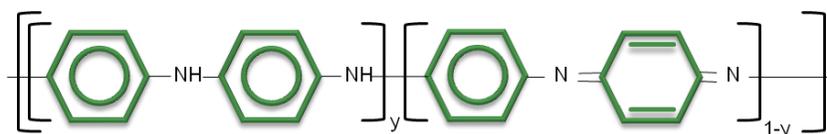
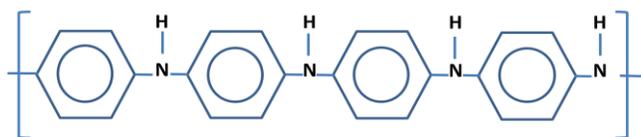
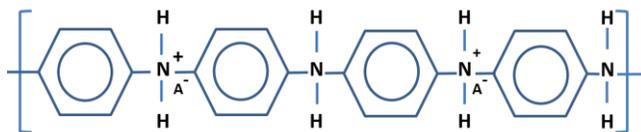


Figura 1.5.1.1. Modelo estructural de la PANI compuesta por “y” partes de tipo aril-amina y “1-y” partes de tipo quinona-imina.

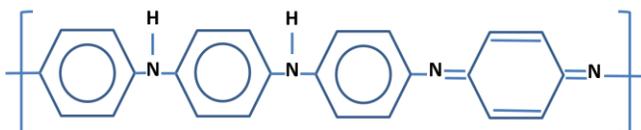
La estructura de este polímero varía con su estado de oxidación, pasando de unidades del tipo quinona-imina a aril-amínicas. En la figura 1.5.1.2. se muestra la unidad de repetición de este polímero. Podemos ver como el subíndice “y” corresponde a la fracción de unidades reducidas, mientras que el “1-y” corresponde a las unidades oxidadas (quinonaiminas). En función del valor de y, se puede obtener diferentes estructuras, desde la forma completamente reducida (y=1), llamada leucoemeraldina, a la completamente oxidada (y=0), pernigranilina, pasando por estados de oxidación intermedios, que suponen únicamente la mezcla de los dos estados mencionados anteriormente.



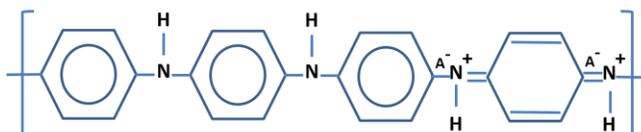
a)



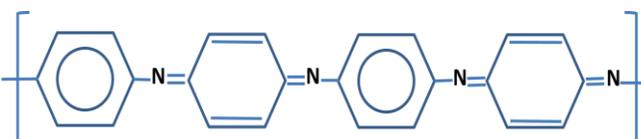
b)



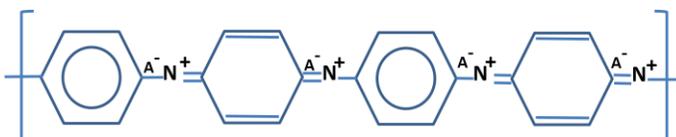
c)



d)



e)



f)

Figura 1.5.1.2. Esquemas de las diferentes estructuras de la PANI según el estado de oxidación. a) Leucoemeraldina base, b) Leucoemeraldina sal, c) Emeraldina base, d) Emeraldina sal, e) Pernigranilina base, f) Pernigranilina sal.



1.5.2 Síntesis Química de la PANI

Existen muy variadas síntesis para la obtención de la PANI, aunque principalmente suele obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en medio ácido.

La polimerización química de la PANI [15] es una polimerización oxidativa que utiliza un agente oxidante tal como el persulfato de amonio, tricloruro férrico, dicromato potásico o peróxido de hidrógeno entre otros. Se trabaja en un baño agitado, normalmente se añade una cantidad equimolar de anilina y oxidante. En medio ácido, principalmente en disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. La reacción tiene lugar durante una hora. De esta forma se obtiene la PANI en estado emeraldina sal. Es posible realizar el paso de emeraldina sal a emeraldina base utilizando hidróxido de amonio, pudiendo posteriormente volver a dopar con una disolución ácida. En esta síntesis se puede modificar muchos parámetros como son la temperatura, la concentración de anilina o el medio, influyendo en las propiedades de la PANI obtenida.

1.5.3 Mecanismo de polimerización de la PANI

La polimerización requiere la formación de una concentración crítica del catión radical de la anilina (catión anilino) o bien del catión nitrenio como etapa de iniciación. El catión radical de anilina, se encuentra especialmente estabilizado por deslocalización electrónica en el anillo y ha sido como especie responsable del crecimiento polimérico, mediante reacciones de acoplamiento radicalario. El catión nitrenio es producido a potenciales mayores y generalmente se asume que su papel es secundario.

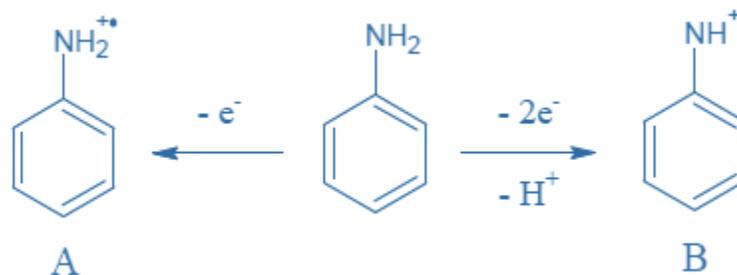


Figura 1.5.3.1. Posibles productos de oxidación de la anilina, a) catión radical anilino, b) catión nitrenio.

Existe consenso en que el inicio de la polimerización consiste en la formación de la especie aminodifenilamina, que es el dímero resultante de la unión cabeza-cola de dos unidades de anilina por acoplamiento radicalario.

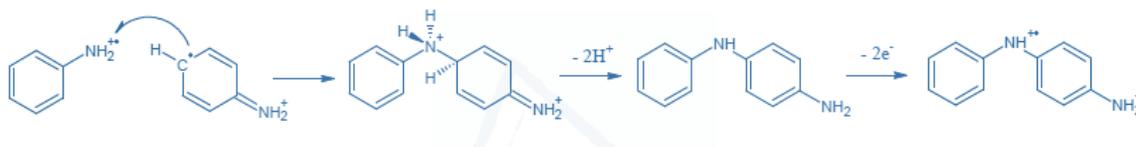


Figura 1.5.3.2. Mecanismos de acoplamiento radicalario para la formación de la especie aminodifenilamina y su oxidación para dar un nuevo catión-radical reactivo.

En las etapas iniciales la concentración del radical anilino es elevada, lo que justifica la formación de dímeros por acoplamiento. Los dímeros neutros resultantes son más sencillos de oxidar, dado que el nuevo catión radical pasa a deslocalizarse en dos anillos [32][17][44] [3]. La tendencia prosigue para los tetrámeros y octámeros. Por encima de 8 unidades la ganancia en estabilización no es sustancial según Wudl y colaboradores [19]. Este hecho implica que en el transcurso de la polimerización los oligómeros siempre tienden a estar en forma radicalaria. No obstante, la propia tendencia del catión radical a deslocalizarse hace que su reactividad disminuya, siendo menor cuanto más se alarga la cadena [55].

1.5.4 Protonación y mecanismos de dopado de la PANI

Se puede definir el dopado como un proceso de introducción de cargas móviles en el sistema π conjugado, lo cual se logra mediante simple oxidación o reducción del esqueleto polimérico, a estas cargas móviles las llamamos polarones y bipolarones.

La introducción de cargas en el sistema π viene acompañada de una distorsión de la geometría en las unidades monoméricas adyacentes, que contribuye a estabilizar la carga. En los polímeros con anillos aromáticos unidos directamente entre si la deslocalización de los polarones y bipolarones involucra un número discreto de unidades monoméricas (4 a 8) [9]. Los anillos que contribuyen a deslocalizar las cargas se distorsionan adquiriendo estructura tipo quinoide, tal como se muestra en la figura.

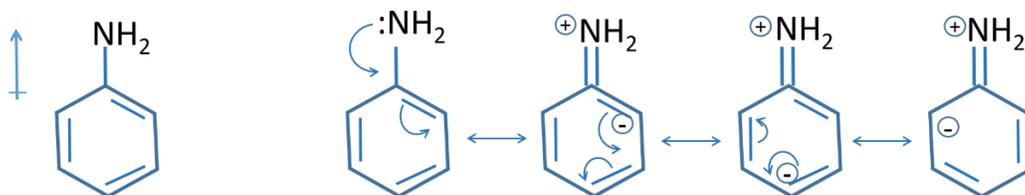


Figura 1.5.4. Proceso de dopado de la Polianilina

La presencia de grupos nitrogenados confiere a todas las estructuras un cierto carácter básico. Para especificar que la estructura se encuentra en su estado desprotonado, al nombre de cada estructura se añade el término base como es el caso de la estructura base emeraldina que representa la forma de la PANI semi-reducida, y su correspondiente forma di-protonada, a la que se le aplica el término sal (sal emeraldina). [60]



La PANI es un polímero tipo p, es decir, solo puede albergar portadores de carga resultantes de la oxidación. Sin embargo, su peculiar estructura con presencia de heteroátomo en la línea de conjugación hace que las cargas positivas introducidas puedan ser neutralizadas por desprotonación del grupo amino conduciendo automáticamente al desdopado del material.

La estructura sal emeraldina alberga inicialmente polarones, se trata de una redistribución de cargas en la unidad quinona-imina protonada, que da lugar a la recuperación de la aromaticidad de forma simultánea a la aparición de dos cationes radicales (polarones) situados en los nitrógenos adyacentes. Estos cationes radicales se encuentran estabilizados por la deslocalización a lo largo de varios anillos. A medida que la oxidación avanza, estos efectos o portadores se acumulan en la estructura hasta un máximo teórico de 2 polarones por cada segmento de 4 unidades. En estas condiciones los polarones forman una estructura totalmente conjugada conocida como estructura polarónica o semi-quinoida [65]. La estructura polarónica es la responsable de las buenas propiedades conductoras de la PANI en la forma emeraldina sal.

En lo que respecta a la teoría de bandas, la introducción de este tipo de defectos se refleja en la aparición de estados electrónicos discretos en la región energética previamente vacía entre las bandas de valencia y de conducción. Tanto el polarón como el bipolarón con carga positiva o negativa, inducen dos niveles energéticos vacíos o llenos en dicha región. [43]

1.6 Politiofenos

Entre la variedad de polímeros intrínsecamente conductores, los politiofenos han recibido mucha atención debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, la estabilidad ambiental, versatilidad estructural, alta conductividad, etc. Las



aplicaciones potenciales de politiofenos incluye su uso en diodos emisores de luz orgánicos (OLED), óptica no lineal, de almacenamiento de energía (baterías), sensores de gases orgánicos volátiles, ventanas electrocrómicas, etc.

Los politiofenos (PT) son una familia de polímeros (macromoléculas) resultado de la reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo sulfurado, que puede llegar a ser conductor cuando se le agregan o se le quitan electrones de los orbitales p conjugados por dopaje.

La propiedad más destacable de estos materiales es su conductividad eléctrica, resultado de la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena del polímero, sin embargo, no es la única propiedad interesante debido a la deslocalización de los electrones. Las propiedades ópticas las cuales dependen del efecto de los estímulos ambientales, como el color también están relacionadas por este fenómeno. El color de estos materiales depende del disolvente, la temperatura, el potencial aplicado, y la unión con otras moléculas, estas variables generan cambios tanto de color como de conductividad y ambos son inducidos por el mismo mecanismo (la torsión del esqueleto del polímero, rompiendo su combinación) que los hace captadores químicos, dando una amplia gama de respuestas electrónicas y ópticas.

1.6.1 Estructura Molecular y propiedades de los Poli(3-alkiltiofenos).

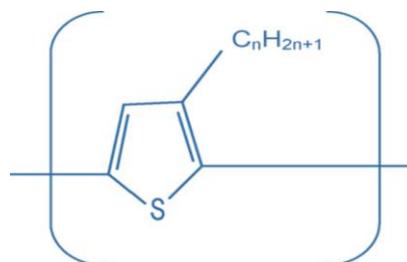




Figura 1.6.1. Estructura general de poli(3-alkiltiofenos). Donde n es 6 para poli(3-hexiltiofeno).

1.6.2 Síntesis de politiofenos (Sugimoto y metátesis de Grignard).

Por oxidación química del monómero. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales de Fe^{3+} en disoluciones de pirrol. Se forma un precipitado. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

Síntesis de Sugimoto

La polimerización de 3-alkiltiofenos con FeCl_3 se publicó por Sugimoto y proporcionó la síntesis de polímeros con pesos moleculares relativamente altos ($M_n = 30.000-300.000 \text{ g mol}^{-1}$) [4]. Los poli (3-alkiltiofenos) reportados por Eisenbaumer y Sugimoto fueron Polímeros regioirregulares [1,2,3,4].

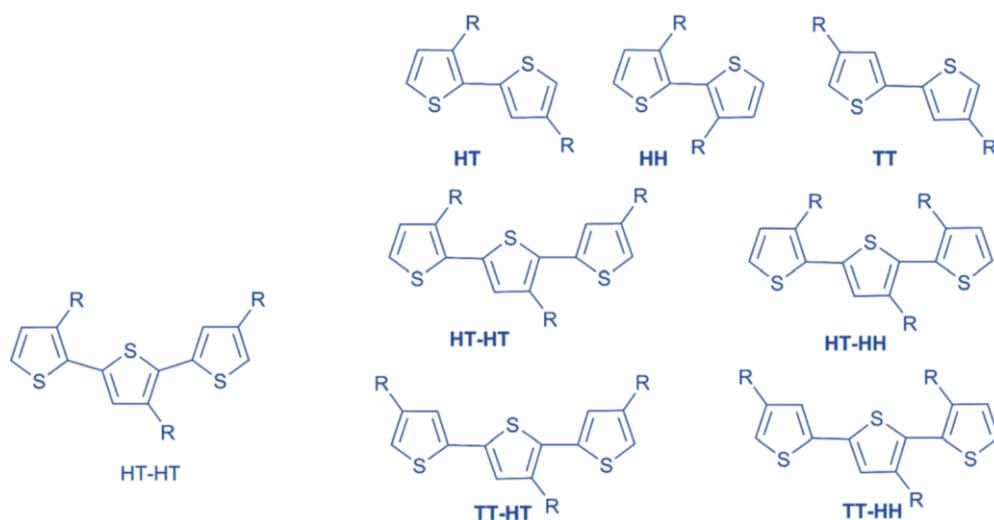


Figura 1.6.2.1. Acoplamiento Regioquímico de los poli (3-alkiltiofenos).



La síntesis de poli (3-alkiltiofenos regiorregulares) se puede obtener utilizando diversas técnicas de polimerización de acoplamiento cruzado. El polímero más estudiado de esta síntesis es el poli (3-hexiltiofeno) regio regular (P3HT) [1].

Para los poli(n-alkiltiofenos), el sustituyente n-alkilo en un anillo de tiofeno puede incorporarse en una cadena polimérica con dos regiorregularidades diferentes: cabeza-cola (HT) y cabeza-cabeza (HH). Además, esto da lugar a cuatro regioisómeros de tríada en la cadena polimérica: tríada HT-HT, HT-HH, TT-HT y TT-HH. Los polímeros regiospecíficos HT han mejorado las conductividades eléctricas, la no linealidad óptica y las propiedades magnéticas sobre los polímeros regioaleatorios, en los que enlaces HH estéricamente impedidos pueden causar defectos en la cadena polimérica conjugada y reducir las propiedades físicas deseadas del material. [11][13][15][16].

El acoplamiento del sistema asimétrico los monómeros de 3-alkiltiofeno pueden generar regioisómeros distintos. La forma más común de describir el 3-alkiltiofeno acoplamientos es denominando la segunda posición estéricamente llena como la "cabeza" y la quinta posición como la "cola" [1]. Los anillos de tiofeno pueden ser incorporados en las díadas con tres orientaciones posibles para generar cabeza-cola (HT), cabeza-cabeza (HH), y cola-cola (TT). Tras el acoplamiento adicional, las tríadas pueden generar cuatro regioisómeros espectroscópicamente distintos (HT-HT, HT-HH, TT - HT, y TT - HH). Un polímero que contiene todos los posibles acoplamientos se identifica como regioaleatorio o regioirregular. Un polímero regiorregular contiene casi exclusivamente el acoplamiento HT, se ha demostrado que los polímeros regiorregulares han mejorado las propiedades optoelectrónicas de los polímeros regioaleatorios [1][2]

Síntesis por metátesis de Grignard.

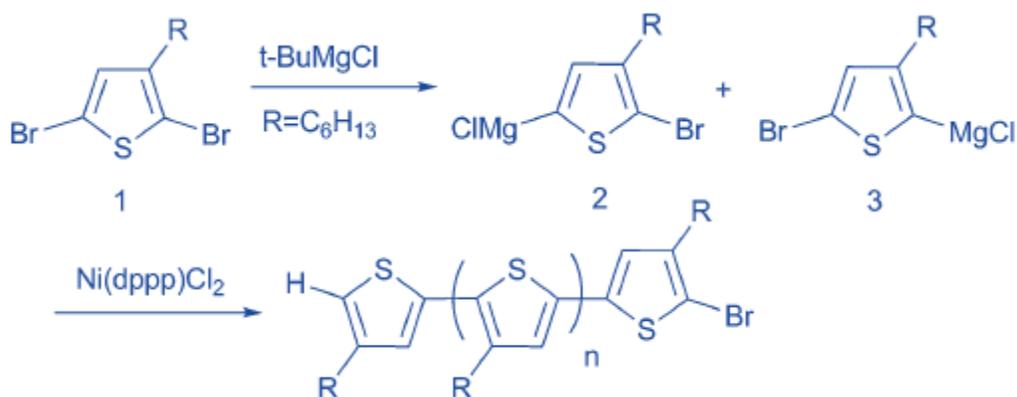


Figura 1.6.2.2. Síntesis por metátesis de Grignard del P3HT.

1.6.3 Mecanismos de Dopado de los PTs.

En el caso de los electrones están deslocalizados a lo largo de las cadenas conjugadas de los polímeros conductores, en general, por la superposición de los orbitales p, lo que resulta en un sistema π extendido con una banda de valencia llena. Al eliminar los electrones del sistema π (dopaje p), o mediante la adición de electrones (dopaje n), se forma una unidad cargada llamada bipolarón.

El dopaje se produce en tasas significativas (de 20-40%) en la cadena de los polímeros conductores más que en los semiconductores (<1%). El bipolarón actúa como una sola unidad a lo largo de la cadena polimérica, y es responsable de la conductividad del polímero que se puede observar macroscópicamente.

La oxidación del polímero conductor y la introducción de contra-iones (dopaje p) al mismo tiempo, puede ser hecha de forma química o electroquímica. Durante la síntesis electroquímica de un PT, los contra-iones disueltos en el disolvente se pueden asociar con el polímero cuando se depositan sobre el electrodo en su forma oxidada. Dopando el polímero durante su síntesis, una capa delgada se deposita en el electrodo negativo, el polímero conduce electrones del sustrato a la superficie

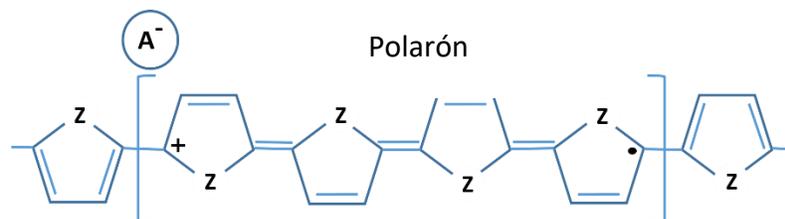


de la película. Por otra parte, una película o una solución de polímero neutro pueden ser dopados post-síntesis.

La reducción del polímero conductor (dopaje n) es mucho menos corriente que el dopaje p. Un estudio preliminar de dopaje electroquímico ha demostrado que los niveles de dopaje n eran menos numerosos que los de dopaje p, los ciclos de dopaje n son menos eficaces, el número de ciclos necesarios para alcanzar el dopaje máximo es mayor, y el proceso de dopaje n parece ser cinéticamente limitado debido a la difusión de los contra-iones en el polímero.

Una amplia gama de reactivos se han utilizado para dopar los PT. El yodo y el bromo producen una alta conductividad pero son inestables y se evaporan lentamente del material, los ácidos orgánicos como el ácido trifluoroacético, el ácido propiónico, los ácidos sulfónicos producen PT con conductividades menores que las producidas por los halógenos, pero con estabilidades ambientales superiores. La polimerización oxidativa con cloruro férrico puede dar lugar a un dopaje por el catalizador residual aunque los estudios en espectrometría de masa MALDI han demostrado que los poli(3-hexiltiofeno) son también parcialmente halogenados por el agente oxidante residual.

La conductividad, de un polímero neutro es baja (10^{-7} - 10^{-5} S.cm⁻¹). Al ser oxidado la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar 10 - 10^4 S.cm⁻¹. La oxidación supone la generación de polarones o bipolarones a lo largo de la cadena polimérica.



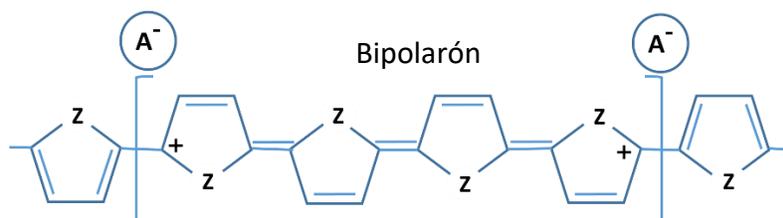


Figura 1.6.3. Cadena de politiofeno formación de un polaron y bipolaron.

La oxidación es un proceso progresivo y reversible, que da lugar a la formación de un compuesto polímero-contraión de estequiometría variable. La conductividad varía progresivamente con el grado de oxidación. Un solo material cubre, de forma continua, un intervalo de conductividades de 6 a 10 órdenes de magnitud. [58].

Puesto que los polímeros conjugados no contienen portadores de carga intrínsecos, por lo tanto deben ser proporcionados extrínsecamente y pueden lograrse mediante un proceso de transferencia de carga, generalmente denominado dopaje. El dopaje de P3HT (base débil) se ha logrado usando FeCl_3 (un ácido débil, oxidante) que implica intercambio de electrones reacción redox) entre los dos. Las películas de P3HT pueden ser dopadas con FeCl_3

1.7 Polímeros electrólitos.

El uso de sistemas electrolíticos apropiados es importante en términos de estabilidad a largo plazo de cualquier dispositivo electrocrómico (ECD). Los problemas comunes de estabilidad ambiental asociados con los electrolitos incluyen la volatilidad del disolvente y la fuga de electrolitos que pueden surgir de fallas mecánicas de sellado que finalmente resultan en falla del dispositivo. Los electrolitos



ECD también necesitan tener suficiente conductividad iónica, ser altamente transparentes y ser electroquímicamente estables sobre la ventana potencial necesaria para inducir la transición del color. En respuesta a estas necesidades de electrolitos poliméricos se han desarrollado [34] [53].

Los electrolitos de polímero permiten un buen contacto entre las capas de dispositivos adyacentes, son fáciles de procesar y en el caso de un electrodo conductor basado en ECDs puede proporcionar una compatibilidad mejorada debido a la capacidad de utilizar aniones comunes utilizados para dopar los electrocromos de polímero conductor [36] [35].

Los polielectrolitos son polímeros cuyas unidades repetitivas contienen un grupo electrolito. Estos grupos se disocian en soluciones acuosas convirtiendo a estos polímeros en moléculas cargadas. Las propiedades de estos electrolitos son similares a las sales y a los polímeros, de tal manera que también son llamados polisales. Como las sales sus soluciones conducen electricidad y al igual que los polímeros sus soluciones son generalmente viscosas. Sus cadenas cargadas juegan un papel importante en la determinación de la estructura, estabilidad e interacciones de varios ensamblajes moleculares. Los polielectrolitos son ampliamente usados en biología y bioquímica [42].

Utilizados en aplicaciones electrocrómicas tienen generalmente conductividades iónicas más bajas que sus equivalentes líquidos. Estas conductividades inferiores surgen de una difusión de iones más lenta a través de la matriz polimérica solvatada como consecuencia de viscosidades más altas. Afortunadamente, debido a la proximidad de los electrodos en el dispositivo electrocrómico ensamblado, típicamente hasta 100 μm , son suficientes las conductividades iónicas del orden de 10^{-4} S / cm [25]. El uso de aditivos poliméricos de bajo peso molecular produce electrolitos similares a gel viscoso que proporcionan un mejor contacto superficial del electrodo y una procesabilidad más sencilla a temperatura ambiente en comparación con electrolitos sólidos [20] La modulación de la viscosidad y la



conductividad mediante la adición de plastificantes de bajo peso molecular de los disolventes orgánicos se han utilizado comúnmente para mejorar el rendimiento de electrolitos [30]. Los plastificantes disolventes típicos usados en estas aplicaciones son carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilsulfóxido (DMSO), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC). La idoneidad de tales aditivos en ECDs debe ser considerado ya que pueden influir en el voltaje operacional y el tiempo de vida del dispositivo [64]. La pérdida de disolventes como resultado de fallas de sellado o sellado mecánico conducirá a variaciones significativas de conductividad y viscosidad durante el ciclo de vida de un ECD que debe funcionar sin degradación. [64][22][6][46][25][63] [26] [63]. los líquidos iónicos son sales que son típicamente líquidas a temperatura ambiente y compuestas de al menos un catión o anión de base orgánica. Una característica única de la IL es que la hidrofobicidad puede ser "sintonizado" a través de la selección selectiva del catión orgánico o anión [31]. Tienen una excelente estabilidad térmica [14], baja o insignificante volatilidad [26], y en general tienen amplias aplicaciones en ventanas electrocrómicas [61][24] Estas propiedades hacen de estos materiales candidatos ideales para su uso como plastificantes basados en solventes no volátiles para las matrices poliméricas que se encuentran en sistemas de electrolitos de polímero sólido y gel [8][29][57].

1.8 Electrochromismo

El color, como la Real Academia de la Lengua define en dos de sus acepciones, es la "sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda" y la "propiedad de la luz transmitida, reflejada o emitida por un objeto, que depende de su longitud de onda".

El electrocromismo está definido como la capacidad de un material para cambiar reversiblemente su color mediante una reacción electroquímica de oxidación o reducción provocada por la aplicación de un potencial [39]. La aplicación de un determinado potencial eléctrico produce la extracción ó inserción de electrones



(oxidación ó reducción del material), modificando la estructura electrónica del material, generando nuevos niveles electrónicos, lo que permite que aquellas longitudes de onda cuya energía coincide con la diferencia entre un nivel electrónico ocupado y uno desocupado sean absorbidas, provocando las correspondientes transiciones electrónicas, y por lo tanto, modificando el color del material.

Las posibles aplicaciones para materiales con estas características comprenden cualquier dispositivo de creación de imágenes, dinámicas o estáticas, y la modulación del color en sistemas de visión. En el campo de la creación de imagen existen tecnologías maduras, como pueden ser la generación en tubo de rayos catódicos, el empleo de cristales líquidos y plasma, o incluso la más reciente utilización de diodos emisores de luz, inorgánicos, u orgánicos (con desarrollo de pantallas flexibles) frente a las cuales la tecnología electrocrómica aún no es capaz de competir.

Es en este campo, y concretamente en los denominados dispositivos de transmisión variable, donde se han venido realizando mayores esfuerzos de investigación pública y privada [23]. Ventanas capaces de modular la intensidad de luz, permitiendo la creación de espacios habitables de iluminación controlada (ventanas inteligentes), espejos retrovisores capaces de modificar la absorción de destellos provenientes de otros vehículos, o lentes capaces de modular su color permitiendo en todo momento el confort visual del usuario, tanto en actividades deportivas, como laborales o militares, vienen siendo desarrollados con éxito basándose en este concepto [48].

Visiones fotópica y escotópica

La consideración de las características propias del ojo humano es un factor clave en el desarrollo de dispositivos electrocrómicos, puesto que hay diferencias



sustanciales en la manera en que el ojo percibe la luz visible en diferentes condiciones. Existen dos tipos de receptores de luz dentro del ojo humano: conos y bastones. Los primeros son sensibles a muy pequeñas cantidades de radiación, y por lo tanto son usados en condiciones de baja iluminación, pero no pueden percibir los diferentes colores. Los segundos son capaces de percibir los colores, pero requieren de una mayor intensidad de radiación para ser activados, por lo que son usados predominantemente en situaciones de adecuada iluminación.

La visión escotópica se refiere a las situaciones en las que los conos actúan como perceptores, mientras que la visión fotópica se refiere a las situaciones en las que la participación de los bastones es más relevante. Para cada una de las situaciones, el ojo es más sensible a ciertas longitudes de onda. Para visión fotópica, el ojo es más sensible hacia la luz de 555 nm. Cada longitud de onda en el espectro visible tiene un peso relativo en términos de cómo es percibida por el ojo. Estos valores relativos para cada longitud de onda han sido estandarizados por la *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE).

Generalmente, en el área de los dispositivos EC, los valores ópticos son normalmente descritos en función de la $\lambda_{\text{máx}}$, o en función de los valores a 555 nm, longitud de onda a la cual el ojo es más sensible. La utilización de datos referidos al comportamiento fotópico sería más realista respecto a la verdadera percepción por parte del usuario. La ecuación usada para convertir un espectro visible convencional a un espectro fotópico ponderado es:

$$T_{\text{fotópica}} = \frac{\int_{380}^{720} T(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{720} S(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda}$$



$T(\lambda)$ es la transmitancia espectral del dispositivo bajo estudio ,

$S(\lambda)$ es la emitancia espectral normalizada de un cuerpo negro a 6000°K

$P(\lambda)$ es la respuesta espectral normalizada del ojo.

Tanto $S(\lambda)$ como $P(\lambda)$ se encuentran tabulados para los valores de longitudes de onda dentro del visible [94], mientras que $T(\lambda)$ es una medida experimental

1.8.1 Electrochromismo de transmisión variable

La definición más amplia de un dispositivo electrocrómico es la de un dispositivo capaz de controlar mediante una o varias reacciones electroquímicas reversibles la cantidad de luz que pasa a su través en diferentes rangos de longitudes de onda. La carga consumida en las reacciones electroquímicas modifica los estados electrónicos, y por lo tanto la probabilidad de absorción (o transmisión) a lo largo del espectro electromagnético.

Habitualmente se denomina dispositivo electrocrómico al que presenta cambios de absorción perceptibles por el ojo humano [39].

Los requerimientos en cuanto a variación óptica del dispositivo dependerán de la aplicación deseada; visores, gafas o espejos retrovisores antirreflectantes necesitarán una disminución de la transmisión hasta el nivel deseado, pero permitiendo en todo momento la visión a través de ellos, mientras que para ventanas inteligentes integradas en edificios, automóviles o invernaderos, puede ser deseable un estado completamente absorbente, por razones de privacidad o de ahorro energético.



Figura 1.8.1. a) Dispositivo electrocrómico de transmisión variable integrado en un sistema de visión desarrollado por los grupos del Pr. G.A. Sotzing (Institute of Materials Science, UCONN) y Pr. T.F. Otero (Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, UPCT) b) Ventana inteligente desarrollada por la compañía Smartglass.

La capacidad de absorción de un material se cuantifica a través de la absorbancia, magnitud definida para una determinada longitud de onda como:

$$A = -\log(I_f/I_i)$$

Siendo I_i la intensidad de la radiación electromagnética con la longitud de onda considerada, que incide sobre el material, y I_f la intensidad de esa radiación después de atravesarlo.

Por lo tanto los materiales que sean candidatos para su utilización en dispositivos de transmisión variable deberán tener la capacidad de variar desde un estado de absorbancia significativa (bien sea en estado oxidado o reducido) dentro del rango del visible, hasta otro cuya absorbancia dentro de este rango sea lo mínima posible.

1.8.2 Materiales electrocrómicos



Dos tipos de materiales han sido utilizados mayoritariamente en aplicaciones electrocrómicas: los óxidos de metales de transición (inorgánicos) y los polímeros conductores (orgánicos). Entre los primeros destacan por su uso mayoritario el trióxido de Wolframio (WO_3) [2] ó el pentóxido de Vanadio (V_2O_5) [1]. Las limitaciones de estos sistemas vienen motivadas por las velocidades de cambio de color, los altos potenciales necesarios para completar el proceso de cambio de color, y las dificultades en el procesamiento y deposición de los materiales. Las ventajas que presentan los polímeros conductores frente a estos materiales inorgánicos son una amplia capacidad de ajuste del color, facilidad de procesado y deposición, funcionamiento a bajos potenciales y una extraordinaria capacidad de modificación de las estructuras químicas [2], generando un abanico de posibilidades en el cambio de color ajustable a cada necesidad concreta y en constante actualización.

Las propiedades mecánicas de los polímeros pueden permitir la creación de nuevas generaciones de dispositivos flexibles. En 1997, Reynolds *et al.* describieron la construcción del primer dispositivo electrocrómico completamente plástico, constituyendo una primera prueba de su posible aplicación [66].

Las propiedades fundamentales de los materiales electrocrómicos son los tiempos de cambio de color, el contraste óptico, la eficiencia, la memoria de coloración y la estabilidad a largo plazo. El tiempo de conmutación puede definirse como el tiempo para el cambio de color que llega a ser del 75% del cambio máximo en % de transmitancia.

La relación de contraste es la diferencia en la transmitancia en el espectro visible.

La memoria electrocrómica es la capacidad del material para mantener su color con ninguna corriente.

La eficiencia de la coloración (EC) es el cambio en la densidad óptica (ΔDO) por unidad de área del electrodo (Q_a) para una longitud de onda dada.



Todos los sistemas en soluciones son sistemas en los que se produce la transferencia electroquímica en la interfase sólido-líquido. El material electrocromático sufre su reacción redox en la superficie de un electrodo y entonces se mueve de nuevo en la solución, su color cambió. Un ejemplo de una solución electrocromática es 1,1' 4'bipyridilium dicatión dimetil - 4 , en agua [10] . En su estado inicial que es una solución incolora transparente, o de color amarillo pálido en la presencia de algunos aniones. Tras la reducción que se torna de color azul brillante, ya que forma un catión radical. El paso limitante del proceso es la velocidad a la que el dicatión difunde al electrodo de la solución.

Estos cambios de color implican el movimiento de contra iones dentro y fuera de la matriz electrocromática, que normalmente es la etapa limitante de velocidad del cambio de color. Las especies cargadas entran en la matriz polimérica y migran lentamente a través de la película. Sin embargo, no reacciona en el electrodo , de hecho , si lo hiciera, se produciría una reacción secundaria indeseable, la producción de polímero, ya sea irreversiblemente reducida u oxidada . La difusión se produce dentro de la matriz electrocromática, que los iones se difunden desde la interfaz de polímero/electrolito y difusión de electrones de la interfaz de polímero/electrodo. El más lento de estos dos procesos regula la tasa de cambio de color.

1.9 Dispositivos electrocromáticos

Las distintos arreglos de los dispositivos varían dependiendo de la funcionalidad deseada, pero independientemente de su configuración, todos estos dispositivos no son más que celdas electroquímicas. Un flujo externo de electrones provoca procesos de oxidación (o reducción) en uno de los electrodos, junto con el transporte simultáneo de carga iónica a través del electrolito [27].



Los DEC están constituidos de, por lo menos, cuatro componentes: a) el electrodo auxiliar; b) el electrólito (que puede ser sólido o líquido); c) dos materiales electrocrómicamente activos depositados en el sustrato (funcionan como electrodos de trabajo y auxiliar), y d) el sustrato (material conductor ópticamente transparente que funciona como electrodo y que da estabilidad dimensional al dispositivo)[41].

1.9.1 Dispositivos electrocrómicos.

Polímeros Complementarios

A la hora de estudiar los dispositivos electrocrómicos, una de las magnitudes más importantes en el funcionamiento de estos es el cambio de color que sufren. El contraste es una magnitud que cuantifica ese cambio. En concreto lo que mide es la diferencia entre el porcentaje de luz que pasa para distintos estados de color del dispositivo.

Esta situación se conoce desde el origen del desarrollo de estos dispositivos, y se le han dado diferentes soluciones. Una de ellas, probablemente la más extendida, convierte esa “necesidad” en una ventaja: puesto que necesitamos un segundo material para completar el dispositivo, si este es también electrocrómico, tendremos dos materiales cambiando simultáneamente de color y nuestro dispositivo tendrá mayor contraste. Esta configuración se denomina habitualmente configuración dual o de materiales complementarios.

En este caso la búsqueda del máximo contraste posible adquiere mayor dificultad, pues debemos encontrar una combinación entre los dos materiales, dos películas, cada una con una carga redox del material y una eficiencia de coloración diferente, de tal manera que la respuesta conjunta se traduzca en el máximo contraste [45].



Los procesos de reacción (u oxidación) ocurren en el electrodo opuesto completando la reacción. Desde esta perspectiva, el uso de configuraciones consistentes en dos electrodos poliméricos con características ópticas complementarias (la absorbancia aumenta con la oxidación para uno de ellos, mientras que disminuye para el segundo) se muestra como una manera eficiente para mejorar las características de los dispositivos, puesto que ambos electrodos modifican simultáneamente sus propiedades, contribuyendo a un mayor rendimiento de la energía eléctrica consumida [51][52].

Este concepto, utilizando únicamente polímeros conductores en ambos electrodos, fue aplicado por primera vez en dispositivos electrocrómicos por el grupo del profesor Reynolds [51], mediante la síntesis de monómeros derivados del carbazol con características complementarias al PEDOT [21]. Su contribución a la hora de diseñar nuevas parejas de polímeros complementarios ha sido fundamental [5][49] 21].

El poli(3-metiltofeno) presenta una coloración menos intensa en la forma oxidada que el polipirrol y la polianilina. Esto ocurre porque posee menor E_g (~ 2.3 eV) en comparación con estos materiales. La polimerización de derivados funcionalizados puede conducir a la formación de polímeros con menor E_g que presenten su forma reducida fuertemente colorida y su forma oxidada transparente o levemente coloreada. Esta propiedad permite la utilización de polímeros conductores también como materiales de coloración catódica [4].

En la terminología electrocrómica, para la construcción de un DEC, uno de los materiales electrocrómicamente activos debe poseer coloración anódica (oscurecerse en el estado oxidado) y el otro coloración catódica (oscurecerse en el estado reducido). A los electrodos complementarios

se les conoce también como electrodos a) primario, es decir, aquel que posee el mayor contraste óptico generalmente funcionando como electrodo de trabajo, y b)



secundario, el electrodo auxiliar. Los materiales electrocrómicamente activos son la parte más sensible del dispositivo ya que es necesario que el paso de la luz no sea interferido por la absorción de uno de ellos. El electrodo de trabajo debe mantener su transparencia con la aplicación de un determinado potencial, por ejemplo, en un proceso de oxidación, el electrodo complementario también debe estar en forma transparente al mismo potencial, pero bajo un proceso de reducción electroquímica. [41].

1.10. Silanos

Recientemente, el fenómeno de "autoensamblaje molecular" se ha aplicado para preparar materiales con propiedades ópticas y eléctricas novedosas. La silanización como método de modificación superficial ha tenido una extensa historia del uso en electroquímica. Se conoce la construcción de una monocapa por moléculas de silano funcionales que se monta espontáneamente sobre la superficie seleccionada para dar un alto grado de orientación.

Por lo tanto, se pueden usar compuestos de anilina portadores de silano para ensamblar una monocapa de anilina sobre la superficie. Esta superficie modificada por silano puede ofrecer un entorno para crecer ordenado películas de polímero conductor con buena adhesión entre películas de polímero y sustratos. El compuesto N-[3-(Trimetoxisilil)-propil]-anilina (NTSPA) funciona como un promotor de la adhesión debido a que en un extremo de la molécula se tiene un silano, este se ancla fácilmente a la superficie de silicio del sustrato, en su otro extremo se tiene una anilina, monómero de la polianilina, al hacer la síntesis de la PANI, se sumergen estos sustratos tratados con la molécula anclada y se promueve la polimerización de la anilina que ya está anclada, formándose una monocapa.



Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1 Síntesis de los P3HT's

2.1.1 Destilación de los monómeros

Se destilaron los monómeros para asegurar la pureza de éstos. La destilación se realiza en un equipo de destilación de recorrido corto Kugelrohr, dentro de la olla se genera calor, hasta que el monómero comienza a destilar, en la parte externa del equipo se agrega hielo seco más acetona para crear un baño refrigerante de hasta -70°C y así provocar la condensación de los monómeros. Los monómeros de anilina, 3-hexiltiofeno y 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno destilaron a 88, 163 y 140°C respectivamente.

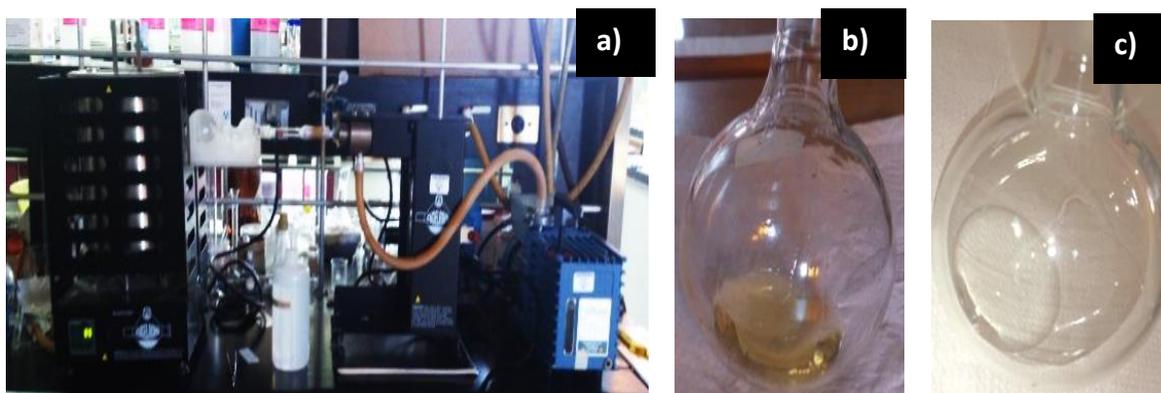


Figura 2.1.1. a) Equipo de destilación Kugelrohr; b) Monómero sin destilar; c) Monómero destilado.



2.1.2 Síntesis química oxidativa, método de Sugimoto para obtener el P3HT (poli(3-hexiltiofeno)).

Para esta síntesis se requiere de cloroformo seco, para su obtención, se hace una mezcla de 1 gr de NaSO_4 con 600 mL de cloroformo, se agregan en un matraz de bola, con un sistema de reflujo y bajo agitación (300 rpm), después de 24 h, se obtiene el cloroformo seco. Este se utiliza para disolver tanto el 3HT y el FeCl_3 .

En una cámara de guantes bajo atmósfera inerte (Nitrógeno) se toman 3 mL del monómero 3-hexiltiofeno (3HT) y se colocan en un matraz de bola, el cual es cerrado con un tapón set-up, también se pesan 4 gr de FeCl_3 (agente reactivo que lleva a cabo la polarización), este se coloca en un reactor de tres bocas, mismas que se tapan con tapón set-up.

Se extraen de la cámara de guantes para agregarles el cloroformo seco a ambos (3HT y el FeCl_3), el cloroformo se incorpora a cada uno de los compuestos mediante una cánula. Para no perder la atmósfera inerte, se utilizan globos llenos de nitrógeno con jeringas, con una cánula se vacía el cloroformo en el matraz y reactor, una vez que se agrega el cloroformo se extraen la cánula y los globos. Cada mezcla se mantiene en agitación (300 rpm) durante 30 minutos, hasta que se disuelven los compuestos. Se conectan las mangueras de un equipo recirculador a las juntas del reactor que contiene el FeCl_3 para hacer pasar refrigerante y que la polimerización se realice a 0°C . Nuevamente se colocan los globos con gas inerte y una cánula para agregar la solución de monómero al reactor (que contiene el cloruro férrico), se aplica un poco de presión en los globos provocando que el 3-hexiltiofeno caiga por goteo al reactor, se deja en agitación (500 rpm) durante 24 h.

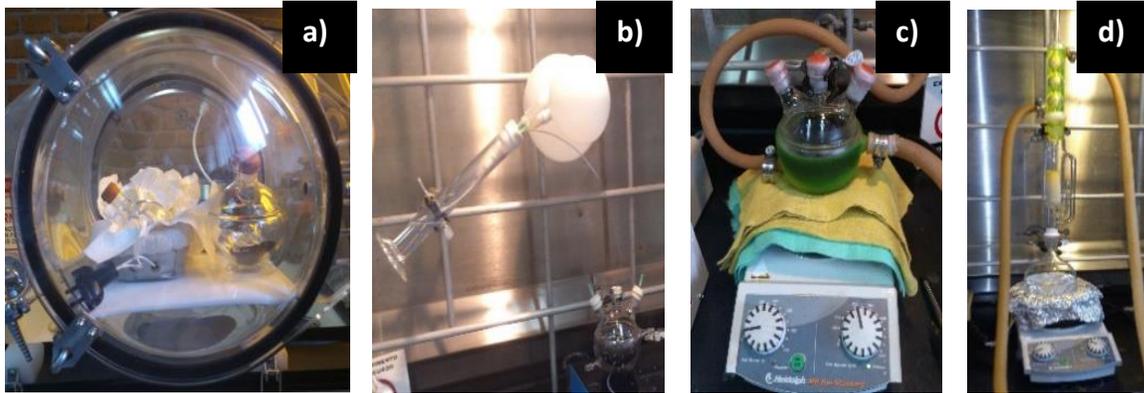


Figura 2.1.2.1. a) Cámara inerte donde se prepararon los recipientes con el 3HT y FeCl_3 ; b) Vaciado de cloroformo seco en reactor con FeCl_3 , bajo atmósfera inerte creada con globos y agujas de jeringa; c) reactor con monómero 3HT y FeCl_3 disueltos en cloroformo, con recirculador de refrigerante a 0°C para su polimerización; d) extracción soxhlet, del P3HT para separar la parte soluble de la insoluble del polímero.

Después de las 24 h, se precipita el ahora poli(3(hexiltiofeno)) en metanol, procurando verter el polímero por las paredes del matraz, este se deja en agitación por 30 min. Posteriormente se filtra con papel filtro poro chico dentro de un embudo. El polímero se somete a una serie de lavados con los siguientes compuestos, esto, con la finalidad de eliminar impurezas, monómeros, dimeros, oligomeros, etc...

Metanol

Ácido Clorhídrico al 10 %

Acetona

Hidróxido de amonio al 10%

EDTA al 1% + Hidróxido de amonio al 10%

Agua destilada

Se comienza el primer lavado con metanol, si el metanol, después de hacerlo pasar por el polímero se observa incoloro se procede al siguiente compuesto, esto mismo se hace con el resto de los compuestos hasta enjuagar el polímero con agua destilada. Posterior a esto, el P3HT se pone a secar en el horno a una temperatura de 50°C durante 24 h. Una vez seco se somete a extracción Soxhlet. Primero se coloca un matraz de bola sobre una parrilla magnética, en el matraz se agrega un agitador magnético, cristales de ebullición y 250 mL de cloroformo, a este se ensambla la cámara Soxhlet dentro de la cual se coloca el polímero en un cartucho de extracción, al final se ensambla un condensador Allihn con 2 juntas, en las que se conecta el refrigerante, finalmente el equipo se pone a reflujo. Esto se realiza para separar la parte soluble de la insoluble del polímero, lo que puede llevar varios días, cuando el cloroformo que se acumula a la altura del cartucho de extracción se observa incoloro, termina el proceso (figura 2.1.2.1. d)).

Después se extrae la mayor parte del cloroformo del polímero, mediante un equipo rotavapor a 53 °C, cuando queda concentrado el polímero en poca cantidad de cloroformo, se vacía en un vaso de precipitado. Este vaso se cubre con un papel aluminio perforado para que volatilice lo que queda del cloroformo y se deja secando por 24 h a 50 °C en el horno. Después se retira la película de P3HT formada en las paredes del vaso.

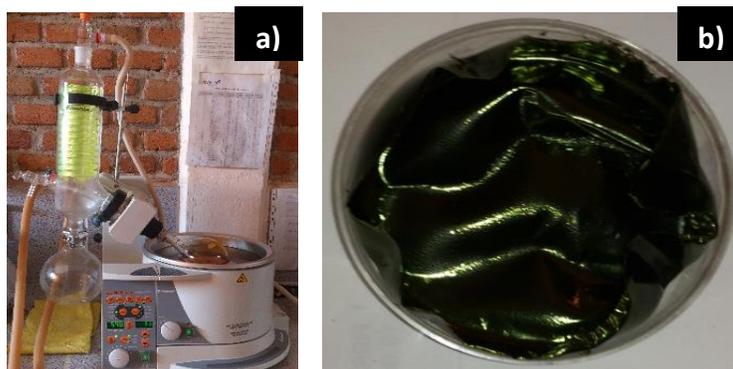


Figura 2.1.2.2. a) Equipo Rota-vapor para la extracción del cloroformo del P3HT; b) Película polimérica de P3HT obtenida por la síntesis química oxidativa método Sugimoto.

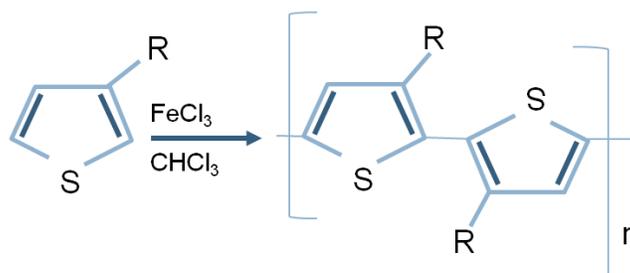


Figura 2.1.2.3. Molécula del P3HT.

2.1.3 Síntesis por metátesis de Grignard.

Para esta síntesis requerimos THF (tetrahidrofurano) seco, en un sistema de reflujo se agrega THF, suficiente sodio metálico y un poco de benzofenona (indicador que cambia de color amarillo a azul al no haber agua) y se colocan globos con nitrógeno para generar una atmósfera inerte. Esta mezcla se deja en agitación (500 rpm) durante 24 h, después se deja a reflujo 1 h o hasta que se dé el cambio de color.

El poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT_r) se obtiene por metátesis de Grignard. En la cámara de guantes se prepara el monómero 2,5-Dibromo-3-hexil-tiofeno, se miden 1.5 mL que se vierten en un matraz bola, el cual se cierra con tapón set-up y cinta teflón. Se saca de la cámara y por medio de una cánula se agrega al matraz bola 32 mL de THF seco, esta mezcla se pone en agitación (300 rpm) durante 5 minutos, transcurrido este tiempo, la mezcla regresa a la cámara de guantes, en la cámara de guantes en un reactor 3 bocas, se agregan 5.6 mL de bromuro de dodecilmagnesio 1 M en dietil éter, después se vacía el monómero disuelto en THF, esta mezcla se pone a reflujo durante 1 h. En la cámara de guantes, se pesan 0.03

g de [1,3-bis (difenilfosfino) propano] dichloronickel (II) el cual se coloca en otro matraz bola, se cierra con un tapón set-up y cinta teflón. Este último compuesto es el catalizador.

Fuera de la cámara de guantes al matraz con el catalizador se le agregan 3 mL de THF seco por medio de una cánula y se pone en agitación (300 rpm) 5 minutos. Después de la hora de reflujo a la mezcla del monómero con el bromuro de dodecilmagnesio 1M en dietil eter, se colocan globos con nitrógeno en los tapones del reactor y se agrega el catalizador por goteo a través de una cánula, se deja con un equipo de reflujo durante 2 h.

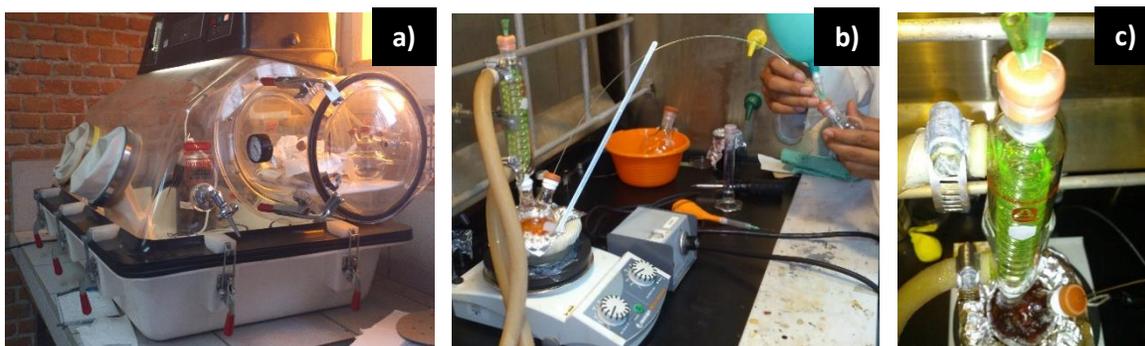


Figura 2.1.3.1. a) Cámara inerte donde se prepararon los recipientes con el (2,5-Dibromo-3-hexil-tiofeno, bromuro de dodecilmagnesio en dietil éter 1 M y [1,3-bis (difenilfosfino) propano] dichloronickel (II); b) Vaciado de catalizador a la mezcla del monómero con bromuro, bajo atmósfera inerte creada con globos y agujas de jeringa; c) Mezcla de compuestos con recirculador de refrigerante a 0°C para su polimerización.

Transcurridas las 2 h, se vacía despacio el compuesto con la ayuda de una cánula, en un matraz erlenmeyer con 250 mL de metanol. El metanol hace que el compuesto precipite y si se vacía por las paredes del matraz la precipitación la obtenemos en grumos grandes que son más fácil de recuperar. El precipitado se vierte en un embudo con una membrana de papel filtro 3 μ , para obtener el polímero.

El polímero obtenido se coloca en un cartucho de extracción y se somete a varios lavados en un equipo Soxhlet, iniciando con metanol, este lavado se hace con la finalidad de eliminar monómeros que no polimerizaron y sales, con hexano para eliminar restos del catalizador y oligómeros, y finalmente con cloroformo para separar la parte soluble del polímero regioregular de la insoluble.

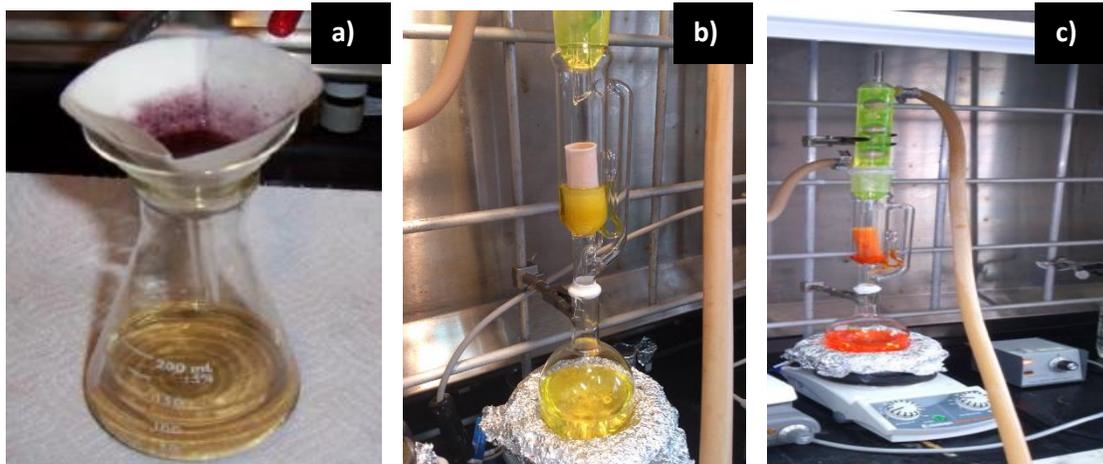


Figura 2.1.3.2. a) Obtención del polímero después de ser precipitado; b) Lavado del P3HTr con los diferentes solventes (metanol y hexano); c) Separación de la parte soluble de la insoluble del polímero por extracción Soxhlet.

Una vez que se acumula el cloroformo incoloro a la altura del cartucho de extracción, nos aseguramos de tener solo la parte soluble del P3HTr. Se retira el matraz bola con el polímero disuelto en el cloroformo y en un equipo rotavapor a 53 °C se extrae el cloroformo del polímero, finalmente lo poco que queda en el matraz se vacía en un vaso de precipitado y se pone a secar a 50°C en el horno hasta obtener la película polimérica.

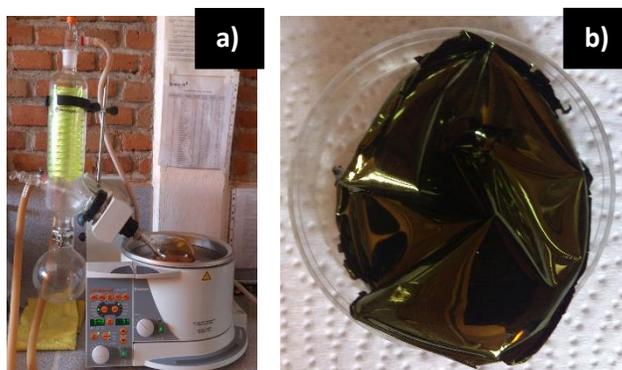


Figura 2.1.3.3. Separación del Cloroformo y el P3HTr, en un equipo rotavapor; b) Película polimérica obtenida de la síntesis por metátesis de Grignard.

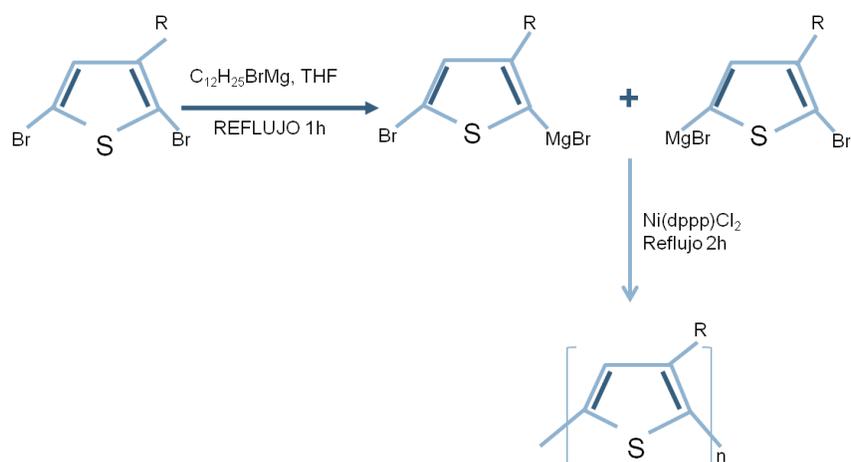


Figura 2.1.3.4. Reacción del Poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HTr), obtenido por metátesis de Grignard.

2.2 Síntesis química de la PANI.

La síntesis química oxidativa (baño Químico) de la polianilina fue realizada a temperatura ambiente, en un vaso de precipitado se agregaron 30 mL de HCl 2 M y



se coloca un agitador magnético, el vaso se pone sobre una parrilla magnética para dejar en agitación (300 rpm), posterior a esto se agregan 0.4 mL de monómero (anilina) por goteo, y finalmente se vierten 60 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 0.1 M lentamente, se deja en agitación durante una hora, y se obtiene la polianilina en su forma oxidada (Sal Emeraldina).



Figura 2.2.1. Síntesis química de la PANI.

La PANI en su estado dopado no es un polímero soluble por lo que para aplicarlo en películas por spin-coating se realizó lo siguiente.

Después de la síntesis química, la polianilina se deja reposar 24 h, pasando este periodo de tiempo, el polímero se mantiene suspendido en la parte inferior de la solución, entonces se comienza a extraer el HCl y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, con una jeringa sin aguja, después se vuelve a verter agua destilada (misma cantidad que se extrajo), como se agita la solución al incorporar el agua, el polímero se remueve y queda suspendido en todo el contenido, se debe dejar reposar nuevamente, este procedimiento se hace repetidamente hasta neutralizar la solución, una vez neutralizada se agregan 100 mL NaOH 1M, para cambiar el polímero a su forma reducida (Base Emeraldina), nuevamente comenzamos con los lavados, hasta lograr una solución neutra, se extrae la mayor cantidad de solución sin polímero del



vaso y el resto se pone a secar en el horno a 50 °C, una vez seco, se obtiene el polímero en forma de tableta, por lo que en un mortero se pulveriza, y se disuelve en N-metilpirrolidona (NMP).

Se obtuvieron 0.4 g de PANI después de los lavados y el secado. En un mortero se pulveriza y se le agregan 10 mL de NMP, y se deja en agitación (400 rpm) por 24h, después se pasa por papel filtro (poro mediano) para evitar que los grumos que no disolvieron queden en nuestro polímero que se usara para hacer los depósitos de las películas.

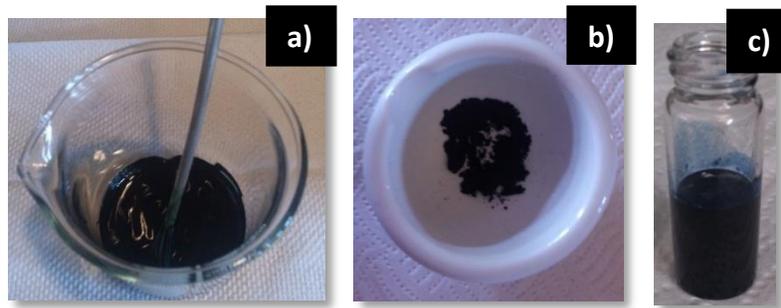


Figura 2.2.2. a) PANI (BE) lavada, b) PANI seca y pulverizada, c) PANI disuelta en NMP.

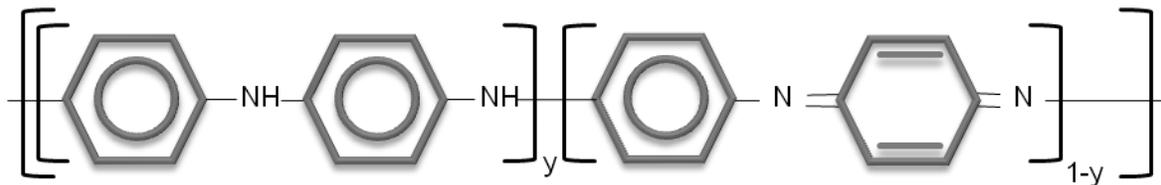


Figura 2.2.3. Molécula de Polianilina.



2.3 Modificación de ITO con N-[3-(Trimetoxisilil)-propil]-anilina (NTSPA).

Para realizar el depósito de las películas de PANI se propone hacer uso del promotor de adhesión NTSPA [59] que funciona como un ancla en la interface entre los sustratos ITO y las películas de PANI.

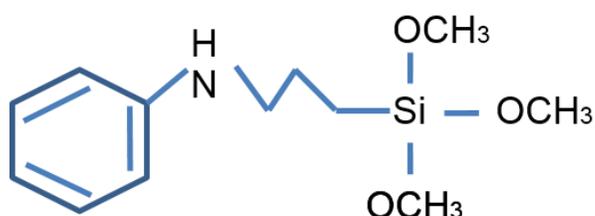


Figura 2.3.1. Molécula del promotor de adhesión N-[3-(Trimetoxisilil)-propil]-anilina.

El NTSPA se disuelve en metanol a 2.5 mM, se coloca sobre una parrilla magnética para mantenerlo en agitación (300 rpm) durante una hora.

Primero los sustratos (vidrio ITO) son lavados con jabón neutro y agua destilada, después reciben a una serie de baños ultrasónicos por diferentes solventes (agua destilada, acetona, etanol y metanol) durante 10 minutos cada uno para asegurar que se elimina de cualquier impureza que pueda tener la superficie.

Después del lavado con metanol, los sustratos se colocan en la solución de NTSPA y metanol, el recipiente se tapa bien para que no volatilice el metanol. Los sustratos quedan ahí reposando durante siete días. Después de este periodo de tiempo se

sacan y se vuelven a lavar con diferentes solventes (etanol, acetona y agua) durante 5 min cada solución en baño ultrasónico, luego se secan con una pistola semi-industrial (Varitemp Heat Guns, modelo VT-750C) a 95°C , y están listos para los depósitos.

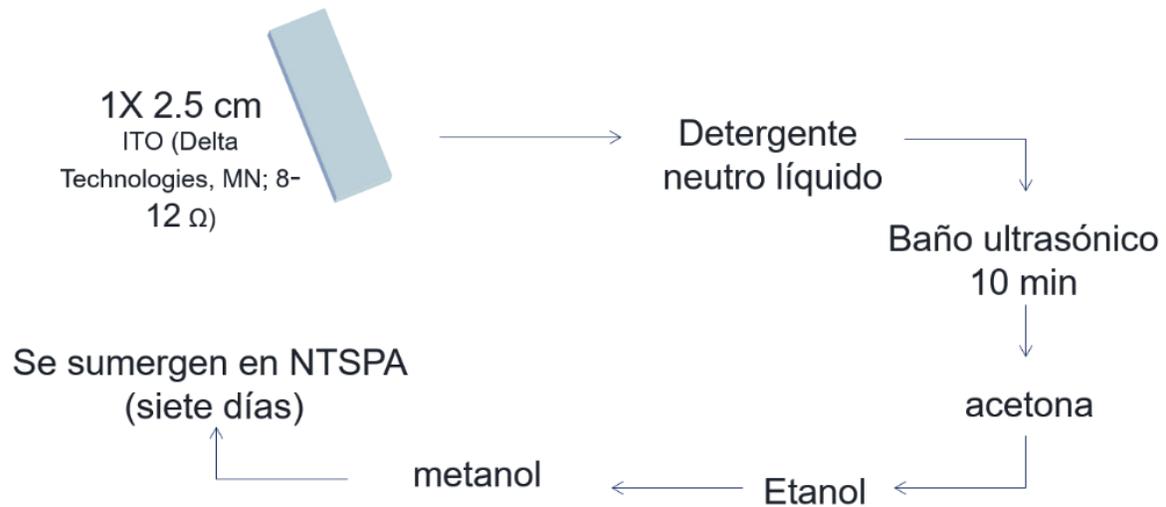


Figura 2.3.2. Diagrama del lavado de los sustratos (ITO's), para tratamiento de la molécula N-[3-(Trimetoxisilil)-propil]-anilina (NTSPA).

En la figura 2.3.3. observamos el proceso de silanizado de los sustratos, Wu y Chen en 1996 [11] proponen que la superficie sea rica en OH, por lo que se lavó al final con metanol, sin secarse, los sustratos se colocan dentro de un recipiente con NTSPA y metanol, ya que es más fácil la formación de un enlace entre compuestos inorgánicos, se facilita la monocapa de las moléculas silanos sobre la superficie del ITO. Después de siete días se forma una monocapa de anilina portadora de silano sobre el sustrato a través de un ensamblaje molecular.

Al llevarse a cabo la polimerización de la PANI, el baño químico, la reacción se lleva a cabo con todas las moléculas de anilina incluidas las que quedaron sobre la



superficie de los ITOS. Esta superficie modificada con silano puede ofrecer un ambiente para crecer las películas del polímero conductor ordenadas con buena adherencia entre las películas del polímero y los substratos, Ulises-León 2006 [59].

Los resultados sugieren que la estructura de las películas de polianilina fabricadas mediante este método es similar a la realizada por polimerización electroquímica [11].

Se ha reportado que las películas de PANI crecidas en una superficie modificada tienen una mejor adherencia comparadas a aquéllas crecidas en el substrato sin modificar. Además el proceso protonado/desprotonado se puede repetir varias veces sin afectar la adherencia y la conductividad de la película [11].

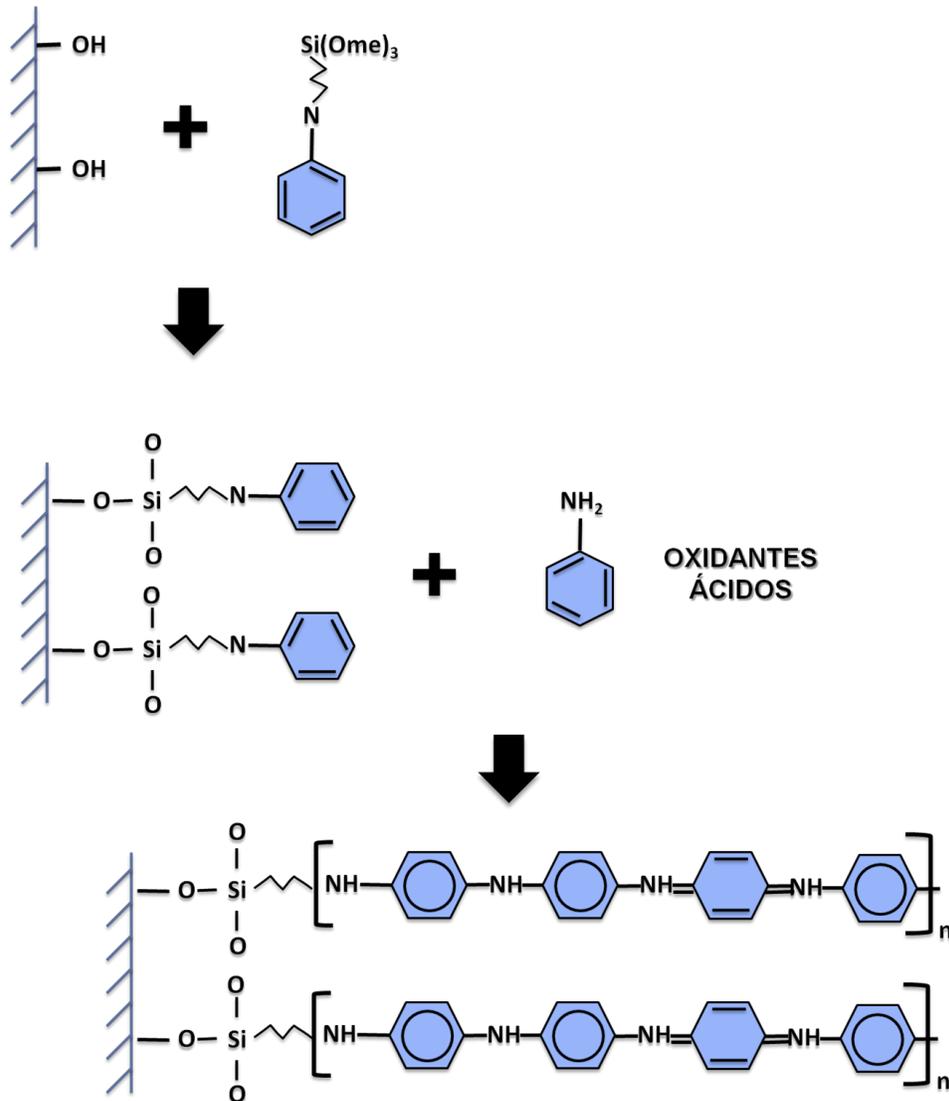


Figura 2.3.3. Diagrama de la adherencia del promotor de adhesión sobre el sustrato (ITO) y crecimiento de la monocapa de PANI.

Los sustratos que no llevan el promotor de adhesión solo fueron lavados con jabón neutro, y baño ultrasónico con cada solvente (metanol, etanol, acetona y agua destilada) durante 10 minutos, después se secaron y quedaron listos para los depósitos.

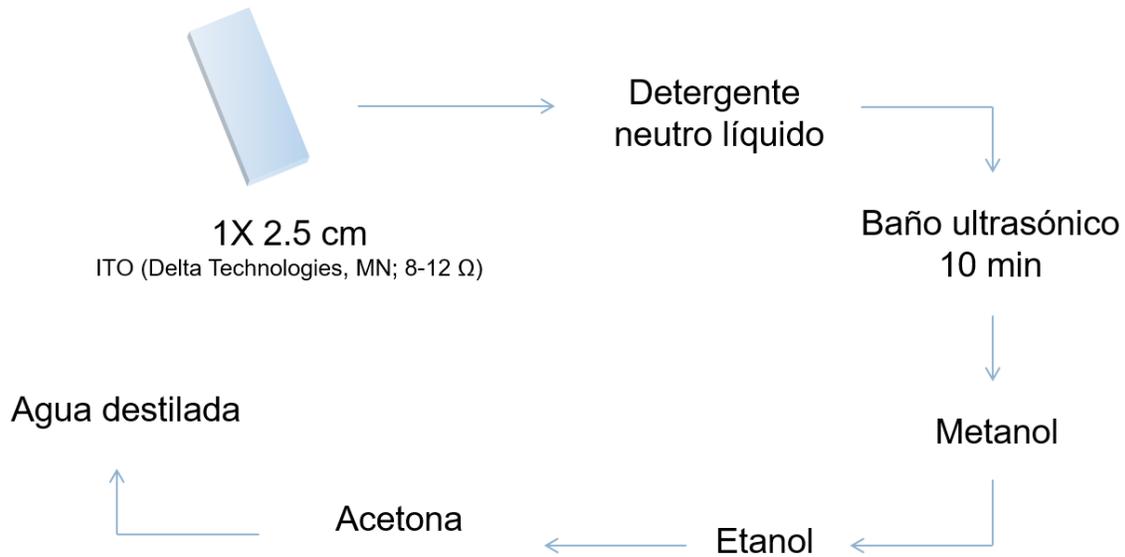


Figura 2.3.4. Diagrama del lavado de los sustratos (ITO's) sin tratamiento.

2.4 Depósito de películas poliméricas.

2.4.1 Depósito por síntesis química de PANI.

El depósito químico (baño químico) de la PANI sobre sustratos ITO, se lleva a cabo en la síntesis, después de colocar el HCl 2 M en el vaso de precipitado, se colocaron los sustratos dentro del vaso, luego se sigue con todo el proceso normal de síntesis de la PANI, después de una hora de constante agitación ya se llevó a cabo tanto en proceso de polimerización como el depósito sobre los sustratos.

Las películas obtenidas se sacan y se lavan con agua destilada a una ligera presión para quitar los restos del polímero que no queda bien adherido a la superficie, después se sumergen en NaOH 1M, para tenerlos en forma BE. Se limpió con un hisopo de algodón mojado con NMP el lado no conductor del sustrato, después se limpia con un hisopo mojado de acetona para asegurarse que no quedan residuos del NMP o la película en el lado no conductor. De esta manera se obtiene solo una capa de PANI depositada en la parte conductora del ITO (figura 2.4.1.).



Figura 2.4.1. Deposito baño químico de las películas de PANI.

2.4.2 Depósito por spin-coating de PANI.

En el depósito por spin-coating, se agrega hasta 1mL del polímero en una jeringa desechable. Previo a esto se corta y se lija (grano 240) la punta de la aguja, de modo, que la base de la aguja sea horizontal. La jeringa se coloca en la parte de depósito del equipo Spin Coater, se deposita una gota de PANI, bajo atmósfera inerte a 4500 rpm, y se forma una película homogénea.



Figura 2.4.2. Depósito spin-coating de las películas de PANI disuelta en NMP.

2.4.3 Depósito por spín-coating de películas P3HTs

Para el depósito de las películas por spin-coating de los poli(3-hexiltiofenos) (P3HT Y P3HTr) en ambos casos se disuelven 0.015gr del polímero en 1 mL de tolueno, se deja en agitación 24 h. Antes de usarse se pasa por calor 95°C aproximadamente de la secadora Varitemp Heat Guns solo un instante para ayudar a disolver cualquier parte sólida que aún permanezca en la solución. Ya que ha disuelto se toma una cantidad con una jeringa desechable, se coloca en la mirilla del spin coater y se deja caer solo una gota, la cual se deposita sobre el sustrato. Las películas también se generaron en una atmósfera inerte a 4500 rpm.

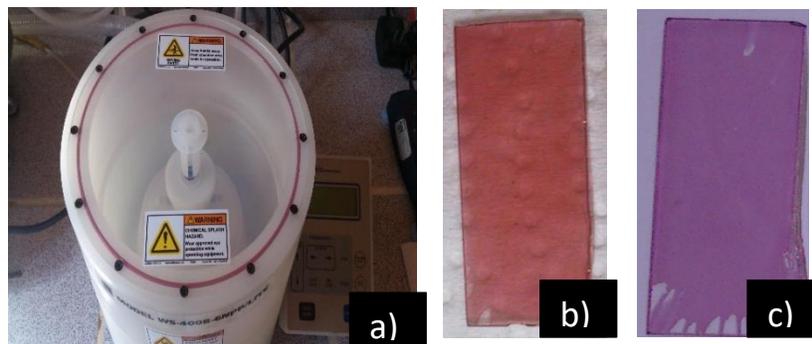


Figura 2.4.3. a) Equipo spin Coater b) Depósito spin-coating de las películas de P3HT y, c) P3HTr.

2.4.4 Depósito por dip-coating de películas de P3HT.

Para el depósito de las películas por dip-coating de los poli(3-hexiltiofenos) (P3HT y P3HTr), para ambos casos se disuelven 0.015gr del polímero en 2 mL de tolueno, se deja en agitación 24 h. Antes de usarse se pasa por calor (95°C aproximadamente de la secadora Varitemp Heat Guns) solo un instante para ayudar a disolver cualquier parte sólida que aún permanezca en la solución. Ya que

ha disuelto, en un vaso de precipitado (volumen 2 mL) se vierte el polímero disuelto y se sumerge cada sustrato dentro de la solución polimérica, de esta manera se hace el depósito, después se saca el sustrato, se seca el exceso de polímero de las orillas del vidrio con un una toalla absorbente, y se colocan dentro de una atmósfera de tolueno en forma vertical (ya que en este depósito no se logra una película tan homogénea como el caso de spin-coating, al colocarlos en forma vertical para su secado ayuda a que el exceso del polímero quede en las orillas del sustrato, y no en el centro). Una vez secos se limpia la película (con un hisopo humedecido de acetona) que queda depositada en la parte no conductora del vidrio.



Figura 2.4.4. a) Depósito dip-coating (DC) de las películas de los poli-(3-hexiltiofenos), b) película P3HTr-DC.

2.5 Polielectrolito (PE).

Se utilizaron tres Polielectrolitos, un polielectrolito líquido a base de una mezcla de polímeros (polimetilmetacrilato, carbonato de propileno y carbonato de etileno) para darle una consistencia viscosa al medio donde se lleva a cabo el intercambio de iones, perclorato de litio como sal y tetrahidrofurano como medio de disolución, el método de elaboración es el mismo realizado por el Ulises León Silva 2006 [591]



quien determinó una mezcla óptima para la aplicación de este polielectrolito en dispositivos electrocrómicos. Los porcentajes de la mezcla se indican en la tabla 2.5.1., y primero se pesan y miden todos los compuestos, se agregan de uno a uno en un frasco de vidrio ámbar de capacidad de 10 ml por lo menos y se mezclan vigorosamente durante 24h a temperatura ambiente.

Tabla 2.5.1. Composición del polielectrolito para 5G.

PMMA	PC	EC	LiClO ₄	THF
1.25 g	1.75 g	1.75 g	0.25 g	2 mL

*PMMA (polimetilmetacrilato); PC (carbonato de propileno); EC (carbonato de etileno); LiClO₄ (Perclorato de litio) y THF (Tetrahidrofurano).

Dos polielectrolitos sólidos obtenidos por síntesis sol-gel, a base de polietilenglicol, como conductor iónico, Isopropóxido de Titanio Ti(OR)₄ como precursor y Lil como sal conductora.

Para la elaboración del polielectrolito se utilizó el método descrito por Hechavarría, et. al., 2010. Primero se diluyen 3 g de PEG en 10 ml de 2-propanol. Se añade 1 ml de HCl en la solución seguido de un goteo lento de 0.088g de isopropóxido de titanio Ti(OR)₄. Se mezcla, con agitación vigorosa y se mantiene a 40°C por 3 h, después se mantienen a una agitación moderada por 24 h a temperatura ambiente para completar el proceso de hidrólisis y condensación.

El producto es secado en un horno de calentamiento a 110 °C con la finalidad de remover el agua que se genera como subproducto en el proceso.

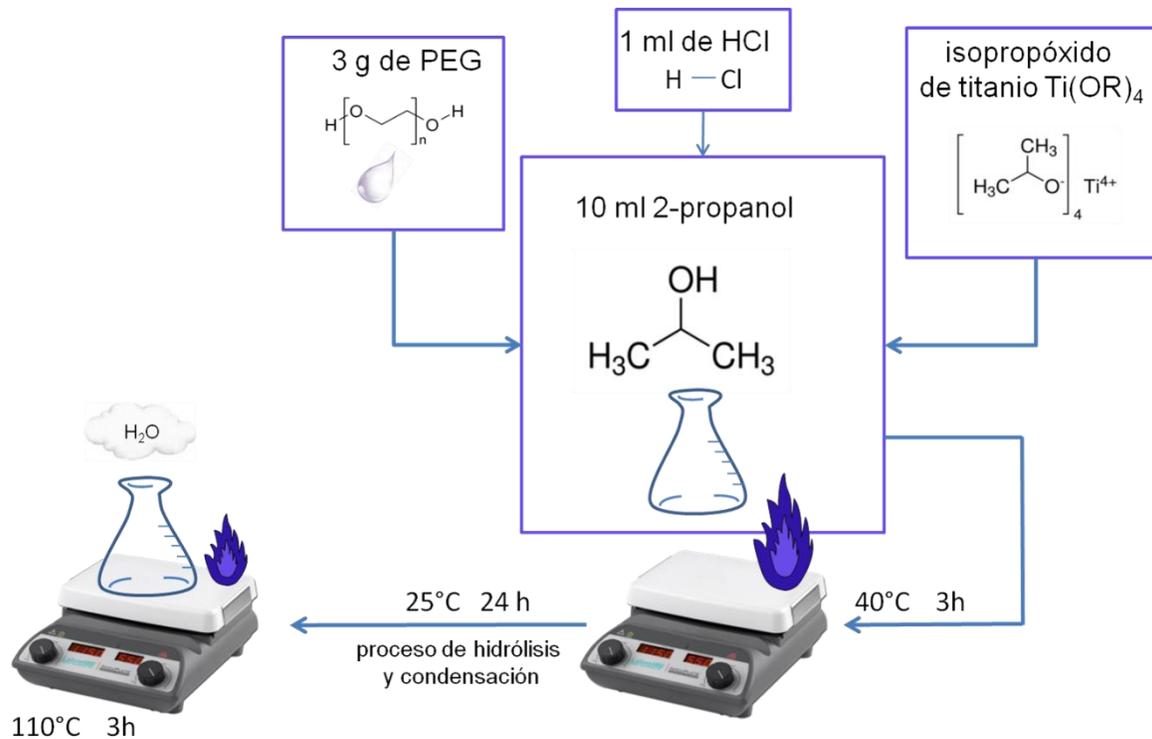


Figura 2.5.1. proceso sol-gel en la obtención del compuesto viscoso nanoestructurado para la preparación de los polielectrolitos sólidos.

Finalmente se agregan 0.27 g de Lil en 1 g del compuesto obtenido. La cantidad de Lil corresponde a una proporción molar de un átomo de litio por 8 átomos de oxígeno contenidos a lo largo de la cadena de PEG. De esta manera se obtiene el electrolito polimérico con la configuración PEG-Ti-Lil (Fig. 2.5.1.). La apariencia física de éste compuestos muestra soluciones viscosas de color café pardo transparente.

El tercer polielectrolito se realiza remplazando la sal de Lil por perclorato de litio (LiClO_4) el proceso es el mismo. Al utilizar ácido acético o LiClO_4 el electrolito es incoloro y viscoso.

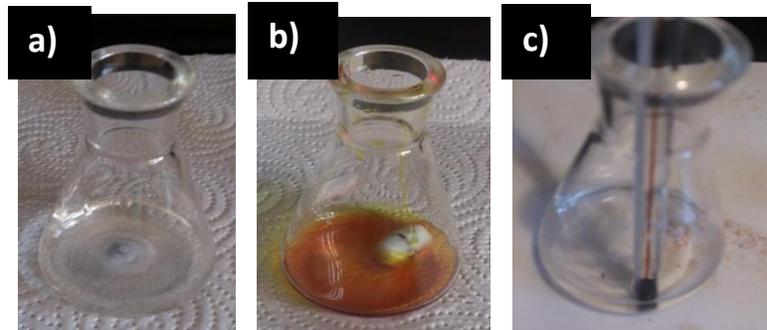


Figura 2.5.2. polielectrolitos a) PE líquido a base de una mezcla de polímeros y PMMA-PC-EC-LiClO₄; b) PE sólido a base de PEG-Ti-LiI; c) PE sólido a base de PEG-Ti- LiClO₄.

2.6 Construcción de dispositivos electrocrómicos.

2.6.1 Construcción de dispositivos electrocrómicos simples en estado sólido.

Se construyeron distintos dispositivos, los cuales llevan el mismo arreglo, solo cambia el sustrato (tratado y sin tratar) y la película conductora depositada.

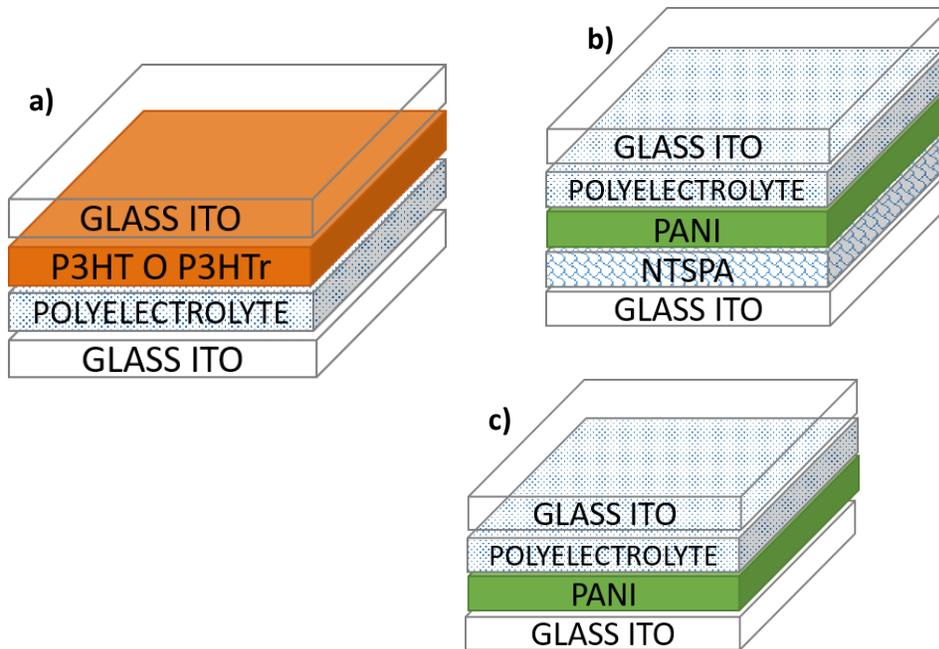


Figura 2.6.1.1. Configuración de los dispositivos electrocrómicos simples, a) con películas de P3HT y P3HTr por spin y dip coating, b) con película de PANI depositada por baño químico o spin coating sobre sustratos ITO con promotor de adhesión NTSPA, c) con película de PANI depositada por baño químico o spin coating sobre sustratos sin promotor de adhesión.

Se toma un vidrio ITO (sin ó con modificación) con película polimérica (PANI BQ y SC, P3HT SC y DC, P3HTr SC, y DC) y se le agrega una gota del polielectrolito, después se coloca el segundo vidrio ITO con la parte conductora hacia la película polimérica, se espera que disperse el polielectrolito entre los dos vidrios y se sella con silicón caliente la orilla superior del vidrio sin película, una vez que seca se gira y se sellan todas las orillas del dispositivo donde se tiene la película, se hace una revisión de que el silicón este homogéneo y cubra perfectamente las orillas del dispositivo para que no se volatilice el polielectrolito, no entren burbujas de aire a nuestro dispositivo.

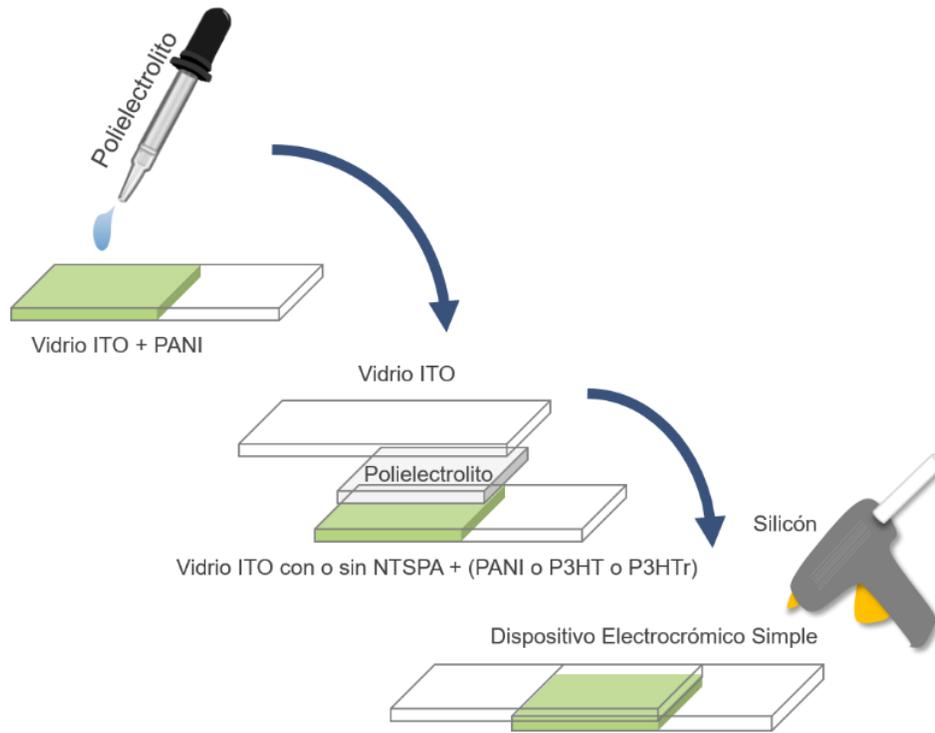


Figura 2.6.1.2. Preparación de un dispositivo electrocrómico simple (DES).



Figura 2.6.1.3. Dispositivo electrocrómico simple (DES), VIDRIO-ITO/PE/P3HTTr-SC/ITO-VIDRIO 1.4 V (color rojo) y -1.4 V (color azul).

2.6.2 Construcción de dispositivos electrocrómicos duales en estado sólido.

Los dispositivos electrocrómicos duales llevan dos películas conductoras en su arreglo película primaria (PANI) y película secundaria (P3HT o P3HTr). Su elaboración es la misma se coloca el vidrio con la película de PANI y se agrega una gota del PE, se coloca sobre la gota la película secundaria (P3HT o P3HTr), se espera hasta que disperse el PE y así pegar la primera orilla superior de los vidrios, se gira y se sellan todos los costados del dispositivo, figura 2.6.2.2.

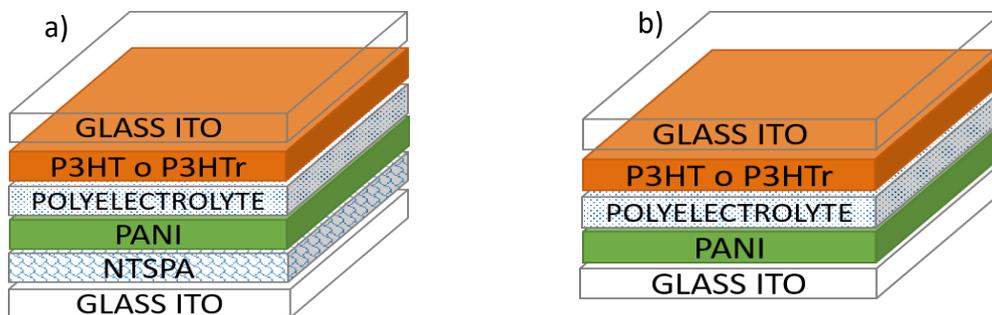


Figura 2.6.2.1. Configuración de los dispositivos electrocrómicos duales, a) con películas de P3HT y P3HTr por spin y dip coating más PANI depositada por baño químico o spin coating con promotor de adhesión NTSPA b) con películas de P3HT y P3HTr por spin y dip-coating más PANI depositada por baño químico o spin-coating sin promotor de adhesión.

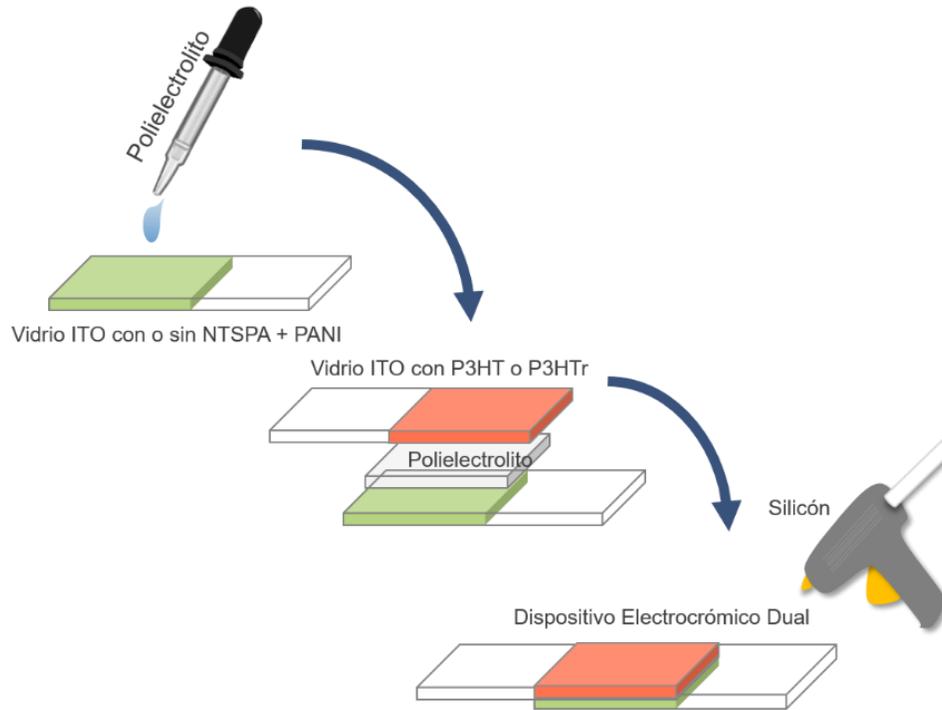


Figura 2.6.2.2. Preparación de un dispositivo electrocrómico dual (DED).



Figura 2.6.2.3. Dispositivo electrocrómico dual (DED), VIDRIO-ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO-VIDRIO 1.4 V (color rojo) y -1.4 V (color azul).



CÁPITULO 3

Caracterización de los Polímeros

3.1 Caracterización de los p3ht's

Se realizan una serie de estudios para definir las propiedades de los polímeros y determinar que el material obtenido de la síntesis es el correcto y cuenta con las propiedades esperadas.

3.1.1. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es la técnica que mayor información estructural proporciona. Son espectroscopias, en las que un campo magnético oscilante induce transiciones magnéticas entre niveles de energía de un sistema paramagnético (electrones desapareados), al desdoblarse éstos por la aplicación de un campo magnético estático. En la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se analizan los espines de origen nuclear.

Este estudio brinda información sobre la forma y simetría de un compuesto con un grado de precisión. La sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear.

Para obtener la regioregularidad del P3HT se obtuvo su espectro de ^1H de RMN (CDCl_3 , 500 MHz). Los espectros de ^1H RMN fueron graficados en el programa MestReNova (Mnova 11.0)



En el espectro de resonancia magnética nuclear podemos determinar la configuración de las cadenas poliméricas de ambos P3HT (el regioaleatorio (P3HT) y el regioregular (P3HT_r)), en los cuales a campos lejanos observamos las señales de los anillos tiofenos, y a campos cercanos las señales de las cadenas alifáticas del polímero.

La información regioquímica del P3HT nos muestra la configuración de diadas presentes en la cadena alifática del polímero: la conjugación cabeza-cola (Head-Tail, H-T) se encuentra a 2.8 ppm, y según la integral conforman un 80.64%, la conjugación cabeza-cabeza (Head-Head, H-H) se observa en la señal formada a 2.56 ppm, la integral indica que se trata del 19.35% del total de diadas de la estructura del P3HT regioaleatorio.

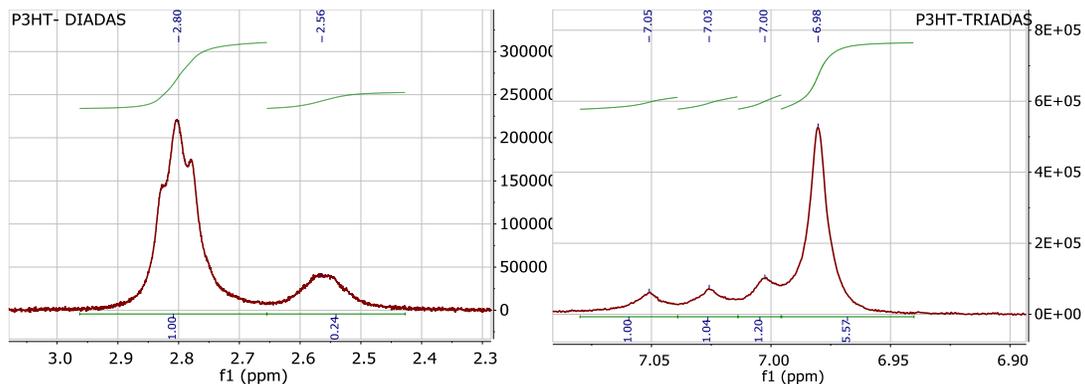


Figura 3.1.1.1. Espectro de ¹H de RMN del P3HT, configuración de Diadas (2.4 a 3 ppm) y Triadas (6.94 a 7.06 ppm).

También se observa la configuración de triadas del P3HT, cada señal corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos: la configuración cabeza/cola-cabeza/cola (head/tail-head/tail, HT-HT) se observa en la señal a 6.98 ppm e integrando representa el 63.22%, otra configuración es cabeza/cola-cabeza/cabeza (head/tail-head/head, HT-HH) está presente a 7.00 ppm, la cual integrando indica que solo hay un 13.62%, la configuración cola/cola-cabeza/cola



(tail/tail-head/tail, TT-HT) en la señal a 7.03 ppm conforma un porcentaje del 11.80%, finalmente la configuración cola/cola-cabeza/cabeza (tail/tail-head/head, TT-HH) que está a 7.05 ppm, conforma un porcentaje del 11.35% del total de triadas que contiene la estructura del P3HT regioaleatorio.

El P3HTr muestra las señales de los hidrógenos presentes del anillo tiofeno a 7 ppm aproximadamente y entre 2 y 3 ppm observamos las señales de los hidrógenos de la cadena alifática.

La configuración de diadas de la conjugación H-T se presenta en la señal observada a 2.8 ppm la cual conforma un 91.74%, mientras que la conjugación H-H presente en la señal 2.56 ppm es solo el 8.26% de la configuración de diadas presentes en la cadena alifática del polímero regioregular (P3HTr) (Fig. 3.1.1.2.)

La configuración de triadas del polímero regioregular se mencionan en el siguiente orden, la forma de la conjugación HT-HT la observamos en la señal 6.98% e integrando esta corresponde al 82.64% de las triadas, TT-HT 7.00ppm 8.26%, HT-HH 7.03ppm 5.79%, TT-HH 7.05ppm 3.31% (Fig. 3.1.1.2).

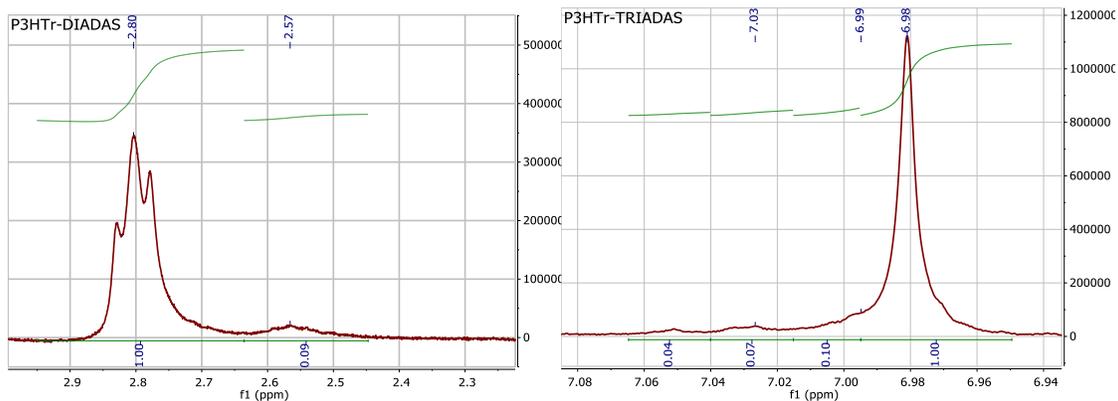


Figura 3.1.1.2 Espectro de ^1H de RMN del P3HTr, configuración de Diadas (2.4 a 2.9 ppm) y Triadas (6.94 a 7.06 ppm).



3.1.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La CPG es un método de determinación del peso molecular promedio y su distribución. Los polímeros se disuelven en una solución diluida y se inyectan en un tubo que contiene sustancias de filtro que separan las distintas moléculas en función de su tamaño. El cálculo se realiza sobre el número de casos presentes en un lugar determinado del tubo. La representación gráfica es una curva clásica de distribución normal.

Una vez que la muestra se ha disuelto, es introducida vía un mecanismo de inyección dentro de un juego de columnas las cuales actúan como un sistema de filtración molecular. Las columnas están empacadas con un gel entrecruzado (para aplicaciones orgánicas es un gel de estireno/divinilbenceno) el cual contiene poros en su superficie. Estos poros pueden variar de pequeños a grandes, y funcionan como filtros moleculares. Las moléculas de tamaño grande no entran en estos poros pequeños; en cambio, las moléculas pequeñas entrarán en la mayoría de los poros y serán retenidos por más largo tiempo.

El peso molecular es un criterio para determinar el tamaño de la cadena molecular, ya que a mayor peso molecular corresponde un mayor tamaño. Este término se usa en lugar de masa molar.

El grado de polimerización es el número de unidades repetitivas en la cadena polimérica, se calcula obteniendo la razón de peso molecular del polímero entre el peso molecular del monómero. Existen cadenas más largas y más cortas alrededor de cierto valor (*heterogeneidad del tamaño molecular*), los polímeros sintéticos y varios polímeros naturales están constituidos por una mezcla de cadenas de diferente peso molecular, que puede ser más amplia o más angosta dependiendo del tipo y condiciones de reacción de síntesis, por lo tanto cuando se habla del peso molecular de un polímero, se refiere a un valor promedio.



Los polímeros tienen una distribución de longitudes de cadena y por lo tanto de pesos moleculares (*distribución de pesos moleculares*). Dependiendo de cómo es realizada la polimerización, esta distribución puede ser estrecha, o bastante amplia. Al acercarnos a la monodispersidad en un polímero quiere decir que tenemos cadenas del mismo tamaño.

$$\text{La polidispersidad (índice de heterogeneidad)} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Donde:

- La masa molecular de número promedio (M_n) está definida como la suma de los productos de la masa molecular de cada fracción multiplicada por su fracción molar
- La masa molecular de peso promedio (M_w) está definida como la suma de los productos de la masa molecular de cada fracción multiplicada por su fracción de peso

Cuando la polidispersidad tiene un valor de uno, se trata de un polímero perfectamente monodisperso, es decir, se compone de un solo tamaño de cadena.

En la tabla 3.2.1 se observan los pesos moleculares en número y en peso y la polidispersidad de los P3HT's. La distribución de sus cadenas poliméricas, la distribución promedio tanto en número como en peso para el P3HT son mayores que las del P3HTr, por lo tanto, la polidispersidad del P3HT es mayor a la del P3HTr el cual tiene una distribución cadenas con pesos más homogéneos

Tabla 3.1.2 Distribución del peso molecular de los P3HT's.

Peso molecular	P3HTr	P3HT
Mw	31'008	131'939
Mn	13'127	47'632
Polidispersidad	2.362	2.770

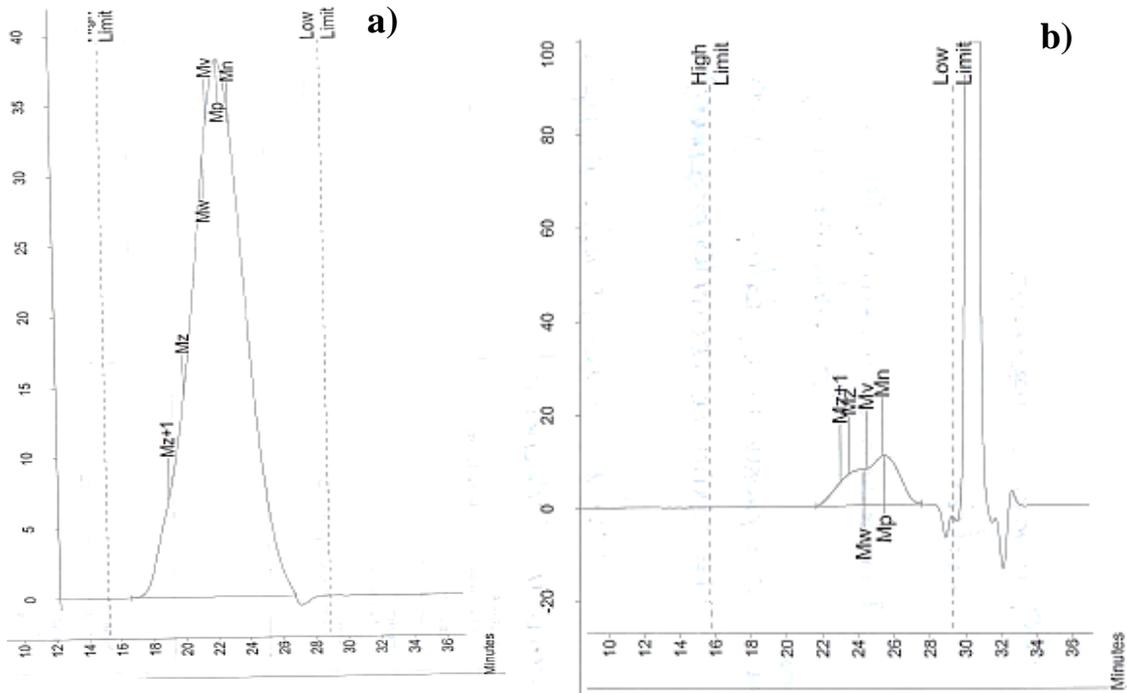


Figura 3.1.2. Gráficas de distribución de los pesos moleculares del a) P3HT y b) P3HTr.

Cabe mencionar que el peso molecular de la PANI no se pudo determinar por GPC por ser un polímero no soluble en solventes comunes.

3.1.3. Análisis Termogravimétrico

Las pruebas de análisis Termogravimétrico (TGA) se realizaron en un equipo: TGA Q500 V6.3 Build 189; Universal V4.1D TA Instruments, estas son un registro de manera continua, del cambio en el porcentaje de masa de una muestra (bajo atmósfera controlada) en función de la temperatura. Las variaciones de la temperatura en este caso implican un cambio en la masa de la muestra, como puede ser la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.



En los termogramas observamos dos curvas, la de color verde, corresponde a las pérdidas de masa en función de la temperatura, en tanto que la curva azul representa la derivada de la masa en función de la temperatura, matemáticamente.

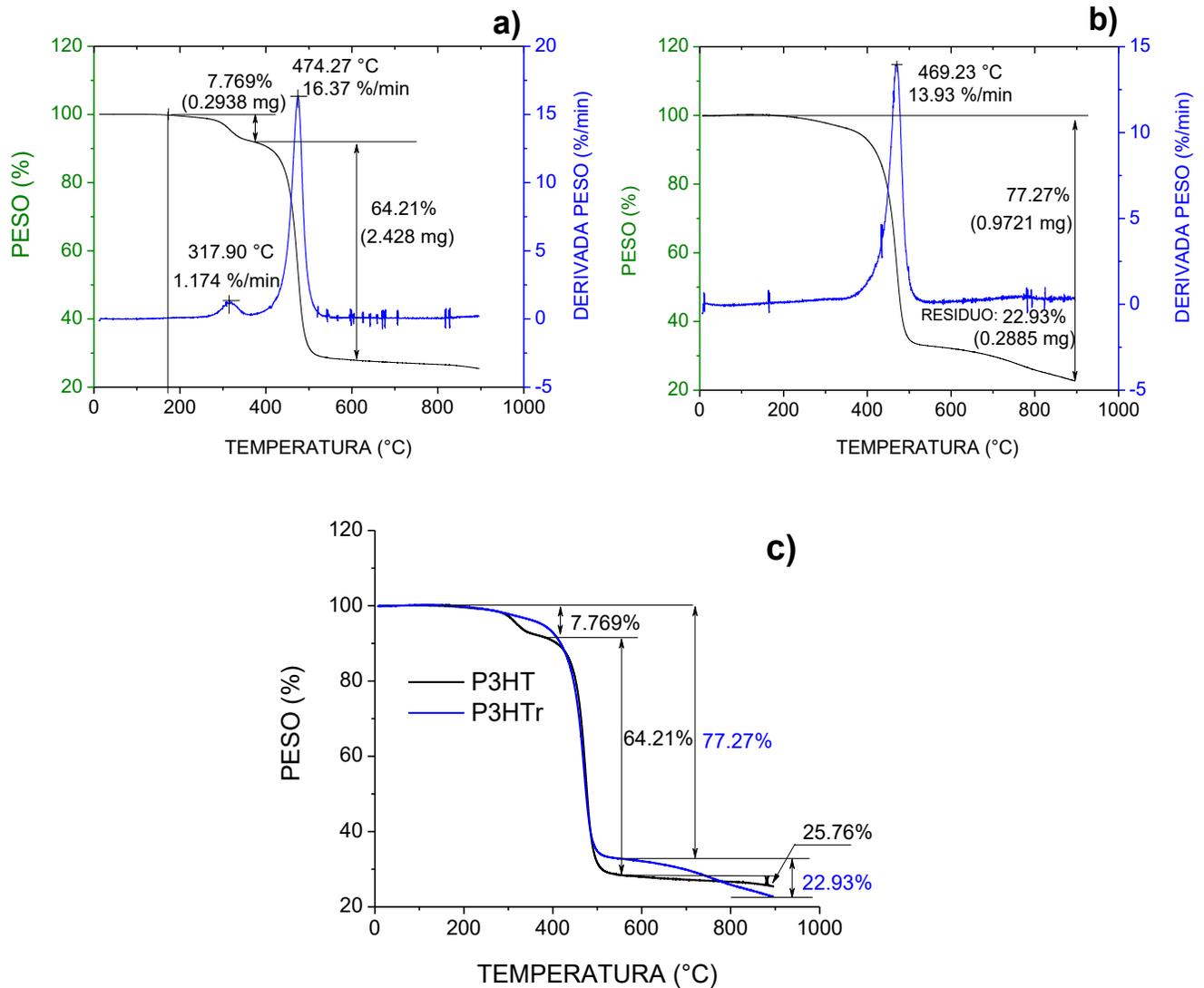


Figura 3.1.3. Los termogramas muestran las pruebas de estabilidad térmica del: a) P3HT y b) P3HTr y c) pérdida del porcentaje de peso de ambos polímeros.

En el termograma de la figura 3.1.3 a) analizamos el comportamiento del P3HT, y observamos que el material es estable hasta antes de alcanzar una temperatura de



200°C, después de esta temperatura presenta una descomposición multietapa relativamente estables, cuando la rampa de temperatura alcanza de 200 a 380°C, se presenta la primera etapa de descomposición, la pérdida del P3HT representa el 7.769% de peso de la muestra, esta masa puede deberse a la descomposición de cadenas más cortas de P3HT, continuando con la rampa de temperatura de los 380 a 600°C, observamos la segunda etapa de descomposición del material, la cual corresponde a una masa considerable de 64.21% aproximadamente, lo cual se debe a la descomposición de cadenas de P3HT con mayor peso molecular. Por lo tanto, de 600 a 900°C tenemos el residuo del material de aproximadamente el 28.021%. El cambio de masa que se presenta en la segunda etapa es considerable, la temperatura de máxima descomposición se alcanza a 474°C, como se observa en la curva de la derivada de la masa en función de la temperatura.

El P3HTr presenta la descomposición de la muestra en un proceso simple, define los límites de estabilidad del reactante, hasta antes de los 200°C, después de esto se ve la única pérdida de masa proporcionalmente, en este caso se observa solo un pico en la derivada que nos indica la descomposición del material, mostrando una temperatura de máxima descomposición a 469°C, el cual, representa el 77.27% de masa, dejando un 22.73% de residuo de la masa del material.

3.1.4. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Esta técnica nos permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro. El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de número de onda (cm^{-1}) ante los valores de por ciento de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el % T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.



Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. En principio cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar). De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de la moléculas que componen dicha sustancia.

Para obtener los espectros de FTIR del P3HT y P3HTr se utilizó un espectrómetro Bruker Vector 33 Alpha-p, rango de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ y resolución de 1 cm^{-1} . Las principales bandas de absorción IR que se observaron en los espectros de los polímeros (Figura 3.1.4) se enlistan en la Tabla 3.1.4

Se observan algunas diferencias entre el espectro IR de los P3HT's , regioregular (P3HTr) y regioaleatorio (P3HT).

En las flexiones de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano a 818 cm^{-1} se observa mayor razón de intensidad del P3HTr , sin embargo en la banda 1019 cm^{-1} que también hace referencia a la flexión de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano es caso contrario, se observa que la señal del P3HTr tiene menor razón de intensidad que el P3HT.

Los picos en las bandas 1236 y 1371 cm^{-1} muestran las flexiones de los enlaces C-H del anillo aromático para ambos polímeros y se observa que la señal del P3HTr tiene una menor razón de intensidad que la del P3HT.

La señal observada en las bandas 1453 y 1509 nos indican el estiramiento del anillo sim/Asim, con mayor razón de estiramiento para el caso del P3HTr. Esta razón nos indica la longitud de conjugación en la cadena polimérica, donde para longitudes de conjugación más grandes en la cadena polimérica, la razón es más pequeña [70].

Las bandas 2347 , 2855 , 2926 y 2955 cm^{-1} indican el estiramiento de los enlaces C-H de la cadena alifática de ambos polímeros, se observa una razón de intensidad mayor para el P3HTr.

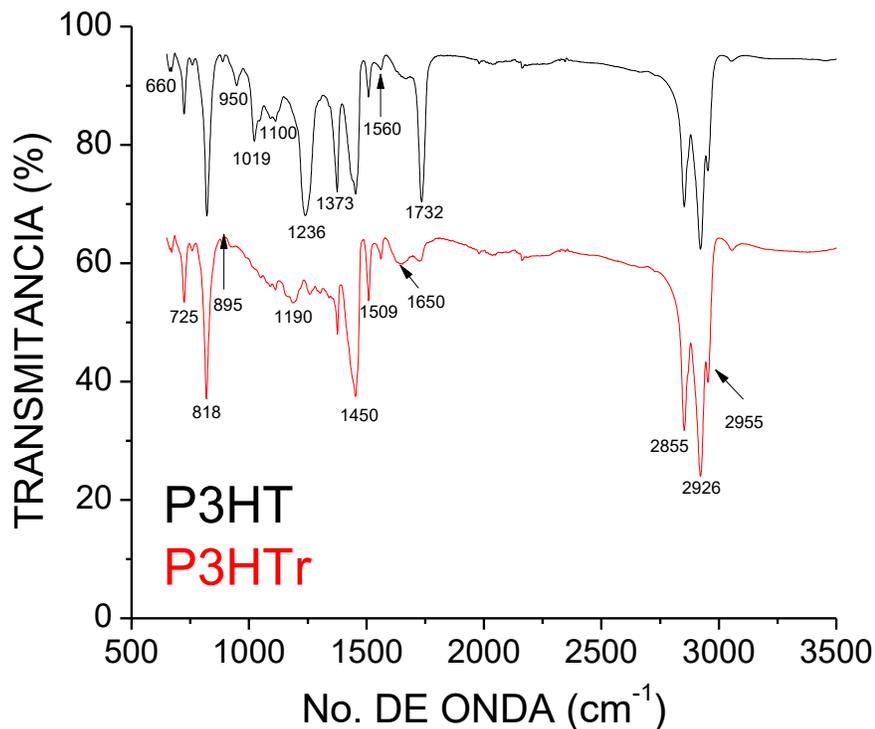


Figura 3.1.4 Espectro infrarrojo de las bandas de absorción de los P3HT's

Tabla 3.1.4 Relación entre las bandas de absorción y enlaces de los P3HT's caracterizados por FTIR.

cm ⁻¹	Comportamiento de los enlaces	cm ⁻¹	Comportamiento de los enlaces
725	Roca de Metilo	1373	Deformación Metil
818	Flexión de los enlaces C-H del anillo aromático fuera del plano	1650	Alargamiento en los enlaces C=O
895		1732	
1019			
1236	Flexionan los enlaces C-H del anillo aromático	2855	Estiramiento C-H alifático
1450	Estiramiento del anillo Asim, sim	2926	
1509		2955	



3.2. Caracterización fisicoquímica de las películas semiconductoras.

3.2.1. Voltametría Cíclica.

Técnica electroquímica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo.

La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. Es una de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox.

Los voltagramas de la polianilina se observan en la figura 3.2.1.1 se realizaron en un medio acuoso de H_2SO_4 al 0.1 M bajo atmósfera inerte, utilizando un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia, como electrodo auxiliar una malla de platino y como electrodo de trabajo la película de PANI, en total se corrieron cinco ciclos a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Los voltagramas muestran dos procesos redox en el sentido del barrido de potencial anódico de menor a mayor potencial (de -200 a 1000 V) y en el barrido de potencial catódico de mayor a menor potencial (de 1000 a -200 V). En la rama anódica las películas de la PANI muestran cuatro colores (amarillo, verde, azul y púrpura), en la rama catódica muestra solo tres colores (amarillo, verde y azul). Se observan tres pares redox en las películas PANI, sus picos de oxidación se encuentran a 242, 512 y 709 mV mientras que sus picos de reducción están a 82, 463 y 660 mV respectivamente. El primer pico de la oxidación corresponde al cambio de la forma leucoemeraldina (LE) a sal emeraldina (SE), mientras que el tercer pico es el cambio de la sal emeraldina a su forma totalmente oxidada pernigranilina [13]. El pico medio de oxidación se ha atribuido a la presencia de polímeros orto-acoplados (estructura de la rama de la PANI) o a la degradación de las películas de la PANI (especies solubles como benzoquinonas e hidroquinonas) [54].



Esto se observa en la formación de un pico a 500mV aproximadamente, correspondiente a la formación de un compuesto intermediario que se debe a la formación de estructuras quinónicas [difour 2002] llamado emeraldina. La sal emeraldina (SE) es un estado de oxidación intermedio del polímero, que en medio ácido se protona, su pico correspondiente a la forma semireducida de la polianilina es llamada base emeraldina (BE). La forma sal emeraldina posee una configuración electrónica idónea para albergar portadores de carga. De hecho estudios demuestran que el pico 1 del Voltagrama corresponde a una rápida introducción de espines desapareados en el polímero, que son asignados a la formación de polarones [55]. Los polarones y otros posibles portadores no son estables en la forma base emeraldina.

Después de varios ciclos en este intervalo de potenciales se observa una disminución de la intensidad de los picos, indicando que la electroactividad de la película se pierde gradualmente por procesos de sobre oxidación.

Dependiendo de los distintos estados de oxidación, la película de PANI presentó diferentes colores (amarillo, verde, azul y púrpura) durante el multibarrido de los potenciales aplicados, en valores específicos de estos mismos.

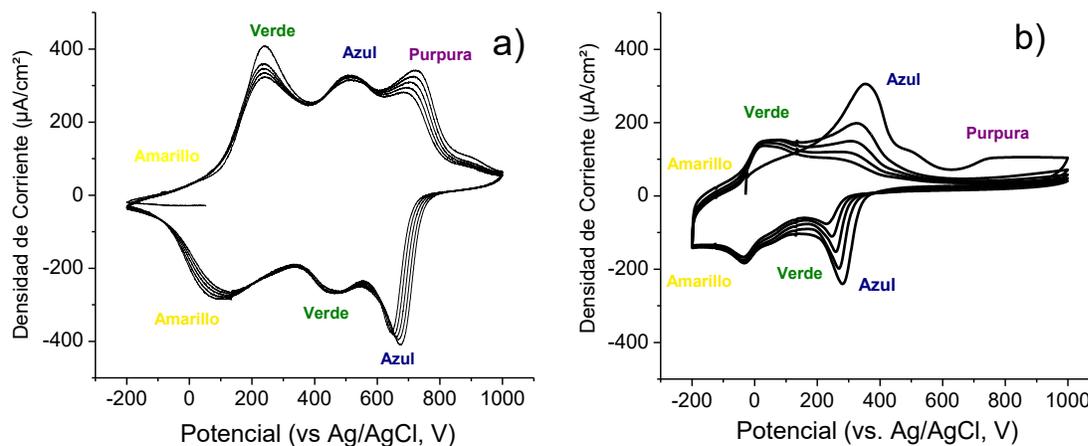




Figura 3.2.1.1 Voltagrama cíclico del multibarrido de Polianilina (PANI) en medio acuoso, preparado con H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s con cinco segmentos. a) sobre ITO. b) sobre ITO modificado con NTSPA (promotor de adhesión).

Los voltagramas de las películas de los P3HT's, muestran el barrido anódico de 0.2 a 200 $\mu A/cm^2$ y el barrido catódico de 0 a -100 $\mu A/cm^2$. Los procesos suceden en un intervalo de 0.1 a 1.4 V.

En la figura 3.1.5.2a, se observan dos pares redox del P3HTr por deposito spin coating (SC), a 582 mV presentando un color negro y a 906 mV color azul encontramos los picos de oxidación de la rama anódica, la rama catódica presenta solo un pico de reducción a 542 mV el color azul, a potenciales menores de los 500 mV en ambas ramas observamos el color rojo. El deposito por dip coating (DC) (figura 3.1.5.2b) muestra dos pares redox, en la rama anódica sus picos de oxidación a 694 y 1044 mV presentando los colores negro y azul respectivamente en el primer ciclo del barrido de la prueba, sin embargo después del segundo ciclo vemos la degradación del primer pico de oxidación en 694 mV correspondiente al color negro, en la rama catódica se presenta únicamente un pico de reducción se presentan a 843 mV color azul, el color rojo es observado a potenciales por debajo de los 500 mV.

Los depósitos muestran un corrimiento de los picos tanto de oxidación como de reducción, el deposito DC (fig. 3.1.5.2b) muestra sus pres redox a mayores potenciales que el deposito SC (fig. 3.1.5.2a) y también observamos una mayor área de carga en el voltagrama del depósito por DC.

En la figura 3.1.5.2c, el P3HT muestra dos pares redox, a un pico de 580 se observa el color negro y a 941 el azul, con sus picos de reducción correspondientes en 461 (color rojo) y en 846 (color azul) . Las películas con la técnica de spin coating de este polímero, el primer par redox no es observado y el segundo se observa en un



menor potencial 900 mV la oxidación y 834 la reducción. Lo notable es que ambos polímeros con ambos depósitos presentan los mismos colores durante el proceso de oxidación y reducción.

Tanto las películas de PANI como las de los P3HT's muestran una respuesta reversible en el rango de voltaje que se utilizó.

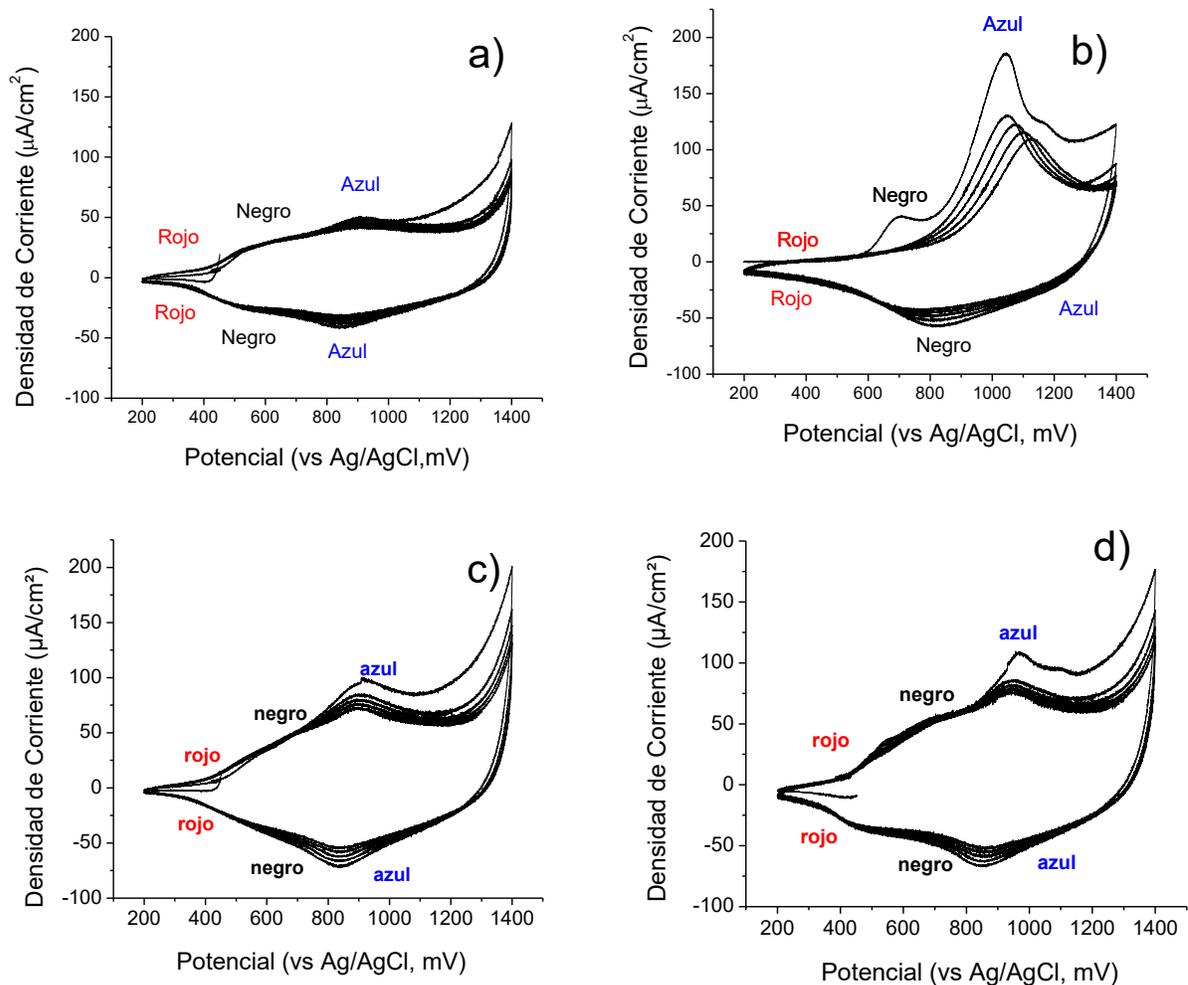


Figura 3.2.1.2 Voltograma cíclico del multibarrido de los P3HT's caracterizados en medio no acuoso: LiClO_4 en ACN a una velocidad de barrido de 20 mV/s con cinco segmentos, a) P3HTr SC, b) P3HTr DC, c) P3HT SC, d) P3HT DC.



El intercambio de carga (Q_{oxi}) y descarga (Q_{red}) eléctrica almacenada en las películas durante los procesos de oxidación y reducción se calculó mediante el área integral bajo la curva anódica y catódica en la voltametría cíclica del primer ciclo redox, y se observan en la tabla 3.2.1., la relación de menor proporción entre las cargas nos indica una mayor reversión en los procesos redox (intercambio de iones Li^+) de los electrodos (películas) [40], es decir, que los electrodos de P3HT depositados por SC tiene una mayor reversión que los electrodos depositados por DC, así mismo, los electrodos de P3HTr depositados por DC tienen mayor reversión que los de SC, y para los electrodos de PANI depositada por baño químico con tratamiento promotor de adhesión (NTSPA) también tiene una mayor reversibilidad en sus procesos redox que los electrodos de PANI-BQ sin el promotor.

Tabla 3.2.1. Calculo del cambio eléctrico de carga y descarga de las ramas anódica y catódica de las películas caracterizadas por voltametría cíclica.

Polímero	Área rama anódica (C/cm^2)	Área rama catódica (C/cm^2)	Q_{oxi} (C/cm^2)	Q_{red} (C/cm^2)	Relación (Q_{oxi}/Q_{red})
P3HT-SC	0.083439086	0.03704773	0.05562606	0.02469849	2.25220508
P3HT-DC	0.086745051	0.033814353	0.05783003	0.0225429	2.56533226
P3HTr-SC	0.043162612	0.023843353	0.02877507	0.01589557	1.81025761
P3HTr-DC	0.048579068	0.033035949	0.03238605	0.02202397	1.47049109
PANI-BQ	0.263438845	0.18367076	0.1756259	0.12244717	1.43429932
NTSPA-PANI-BQ	0.092080426	0.074094364	0.06138695	0.04939624	1.24274534

En las pruebas de voltametría cíclica se observó la gama de colores de los polímeros en sus respectivos potenciales. En la figura 3.2.1.3a la prueba de la PANI-BQ presenta el color amarillo a $-200mV$, verde a $200mV$, azul a $600 mV$ y purpura

a 800 mV. La de NTSPA-PANI-BQ (fig. 3.2.1.3b) muestra el color amarillo a -200mV, verde a 200mV, azul a 700 mV y púrpura a 900 mV. El P3HT-SC (fig. 3.2.1.3c) presenta color rojo a 100mV, negro a 500 mV y azul a 700 mV. En el P3HTr-SC(fig. 3.2.1.3d) a 100 mV muestra un color púrpura, negro a 500 mV y azul a 700 mV.

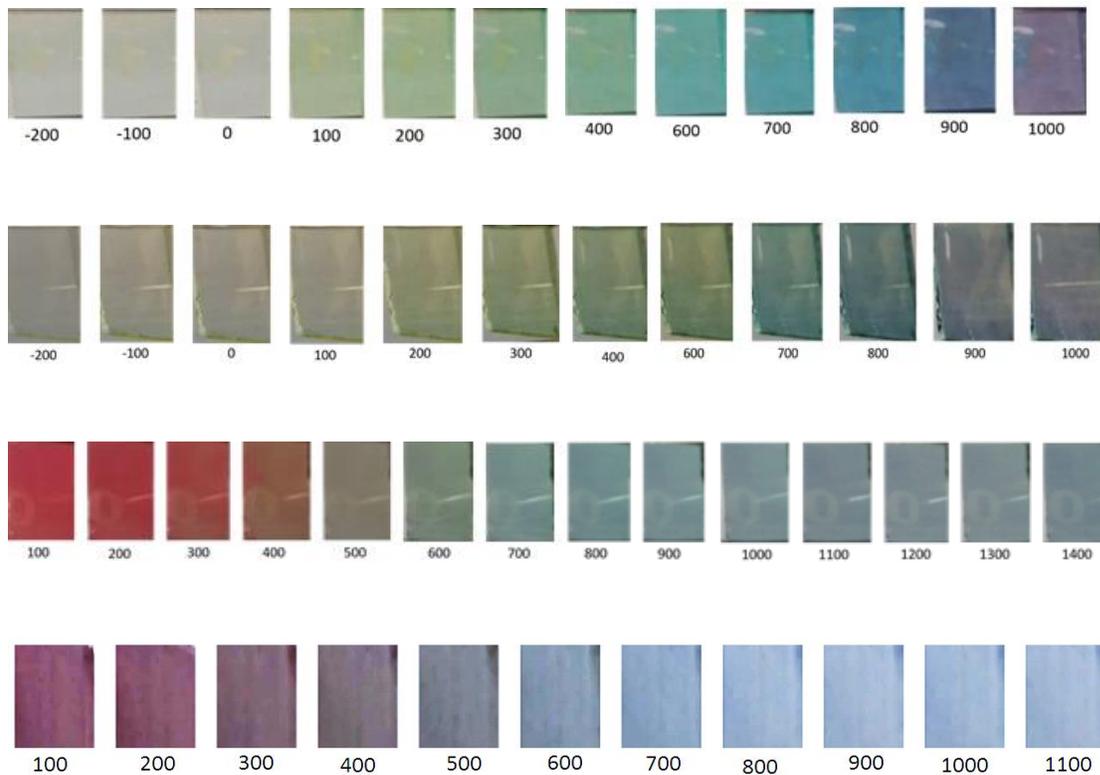


Figura 3.2.1.3. Imágenes de las pruebas de voltametría cíclica a las películas de a) PANI-BQ y b) NTSPA-PANI-BQ en medio acuoso (H_2SO_4) aplicando un voltaje de -200 hasta 1000 mV, y películas de c) P3HT-SC y d) P3HTr-SC en medio no acuoso (0,1 M $LiClO_4$ en ACN) aplicando un voltaje de 100 a 1400 mV y de 100 a 1100 mV respectivamente.

3.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, se



registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible.

La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. Se registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces.

El microscopio de MFA, puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En la modalidad de imagen, la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta. El Microscopio de Fuerza Atómica provee la imagen de una superficie sin que intervengan los efectos eléctricos, al medir las fuerzas mecánicas en la punta detectora, por lo que también resulta útil para materiales no conductores [67].

La morfología y rugosidad de la películas de PANI y P3HT estudiadas con un microscopio de AFM mostraron una morfología granular (figura 3.3.1).

Las películas de PANI depositadas por baño químico (BQ) y con el promotor de adhesión (NTSPA), muestran una morfología en especie de racimos formados de pequeños granos, los racimos fueron aproximadamente 1 micra de tamaño en longitud. La rugosidad media [Cuadrado medio raíz (RMS)] fue mayor para las películas con el promotor de adhesión NTSPA/PANI-BQ.

Las películas de PANI depositadas por spin coating (SC) sin el promotor de adhesión muestran una morfología plana, más homogénea que por el depósito BQ sin o con el NTSPA, probablemente la falta del promotor de adhesión y la fuerza centrípeta del spin coater permite que se pierda material y que por lo tanto el



deposito sea más homogéneo. Las películas de spin coating con el NTSPA, muestran una morfología muy similar a las depositadas por BQ, con una rugosidad semejante, esto nos habla de una buena adherencia de las moléculas sobre la superficie de los ITO's modificados por el promotor de adhesión.

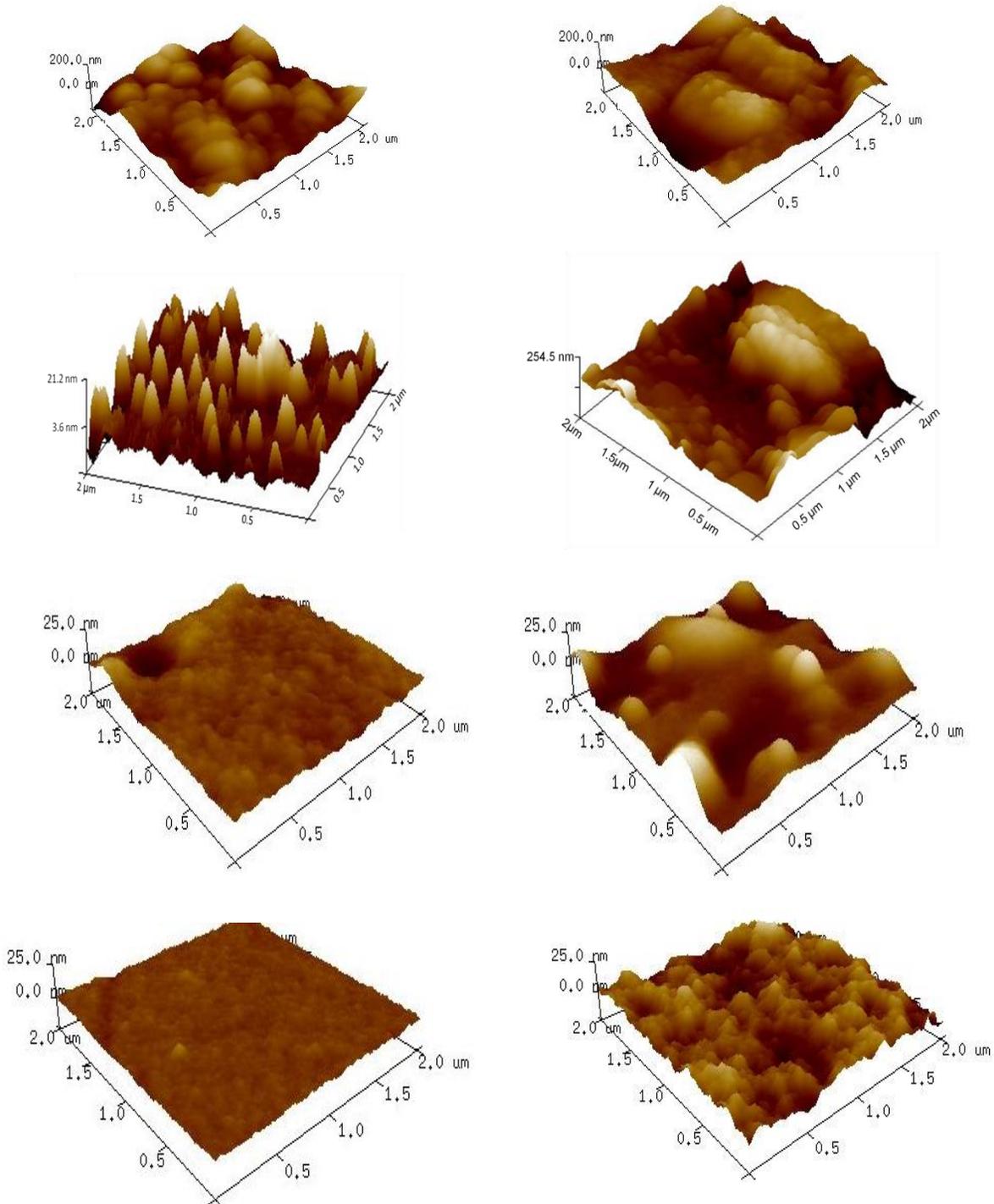


Figura 3.3.1. Caracterización de la morfología de las películas poliméricas, mediante microscopio de fuerza atómica de barrido. De la PANI depositadas por a) baño químico (BQ); b) NTSPA-BQ, c) spin coating (SC); d) NTSPA-SC; películas de P3HT's depositadas por e) P3HT-SC; f) P3HT-DC; g) P3HTr-SC y h) P3HTr-DC.



Las películas de los P3HT's (Figura 3.2.3.), se depositaron por dos técnicas spin coating (SC) y dip coating (DC). Las depositadas por SC muestran una morfología más homogénea, con granos más pequeños y una rugosidad menor a las depositadas por DC en ambos polímeros, el P3HTr por ambas técnicas presenta granos menores a los obtenidos por el P3HT regioaleatorio.

En la tabla 3.2.3. Se muestra la relación de rugosidad media de las películas analizadas por el microscopio de fuerza atómica, las películas de ambos P3HT' mayor homogeneidad y menor rugosidad que las películas de la PANI.

Tabla 3.3.1 muestra la rugosidad media de la superficie de las películas de PANI y de los P3HT's en sus diferentes depósitos.

PELÍCULA	Rms (nm)	PELÍCULA	Rms (nm)
PANI-BQ	100	P3HT-SC	2.88
PANI-SC	10	P3HT-DC	6.02
FAPTS/PANI-BQ	123	P3HTr-SC	1.7
FAPTS/PANI-SC	75.2	P3HTr-DC	7

3.4. Determinación del espesor de las películas semiconductoras mediante equipo de perfilometría.

Las películas poliméricas se caracterizaron con un equipo perfilómetro (Ambios XP-200) para determinar sus espesores, en la tabla 3.2.4. se muestran estos datos, y se observa que los depósitos por spin coating para todas las películas son de un



espesor menor a las depositadas por dip coating, y baño químico, las películas que tienen un mayor espesor, también presentan mayor rugosidad.

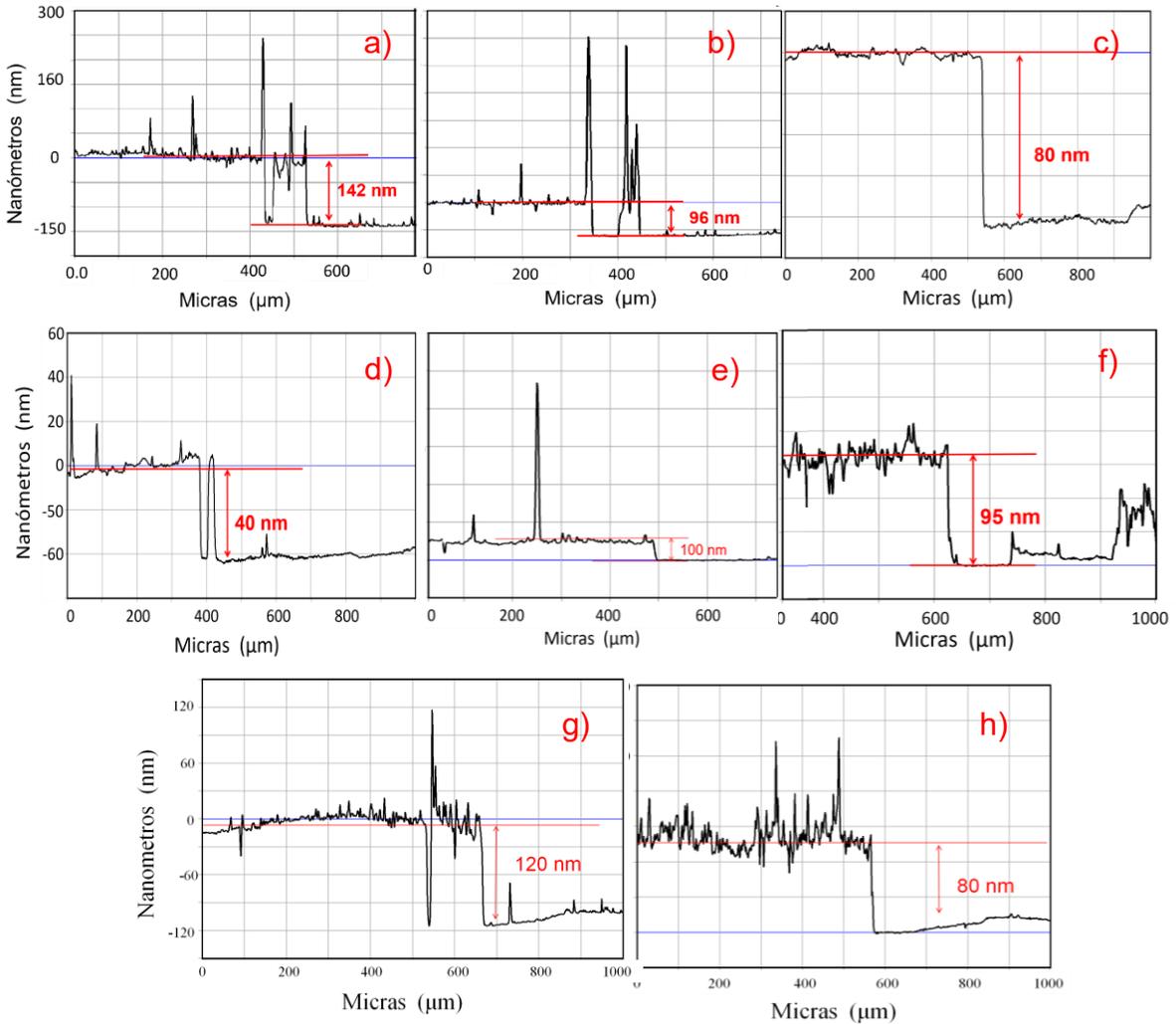


Figura 3.4.1. Gráficas de perfilometría de las películas de: a) P3HT-DC, b) P3HT-SC, c) P3HTr-DC, d) P3HTr-SC, e) PANI-BQ, f) PANI-SC, g) NTSPA-PANI-BQ y h) NTSPA-PANI-SC



Tabla 3.4.1. Muestran el espesor de las películas de la PANI y P3HT's por sus diferentes depósitos.

PELÍCULA	(nm)	PELÍCULA	(nm)
PANI-BQ	100	P3HT-SC	96
PANI-SC	95	P3HT-DC	142
FAPTS/PANI-BQ	120	P3HTr-SC	40
FAPTS/PANI-SC	80	P3HTr-DC	80

3.5. Pruebas de adherencia de las películas poliméricas

La norma ASTM D 3359 (tabla 3.5.1.) requiere 11 líneas de corte: 1 mm separación en capas hasta 50 μm (2 mils) Normas ISO, describe que sean 6 cortes en cada dirección en relación al tipo y espesor de recubrimiento usado: 0-60 μm separación 2 mm (substratos blandos – plástico) [ASTM International, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, D 3359-07”].

Tabla 3.5.1. Clasificación de la norma ASTM 3359 que mide la adhesión de películas poliméricas sobre una superficie [ASTM International, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, D 3359-07”].

No.	Clasificación ASTM 3359	Descripción	Ensayo
1	5B	Los bordes del corte están completamente lisos; ninguna de las esquinas de la cuadrícula se ha desprendido. Sin área de corte afectada.	
2	4B	En las intersecciones de los cortes, se han desprendido pequeños fragmentos del recubrimiento. Área de corte afectada menor al 5%.	
3	3B	El recubrimiento se ha desconchado a lo largo de los bordes y/o en las intersecciones de los cortes. Área de corte afectada mayor al 5%, pero menor al 15%.	
4	2B	El recubrimiento se ha desconchado a lo largo de los bordes, en parte por todas las esquinas. Área de corte afectada mayor al 15%, pero menor al 35%.	
5	1B	El recubrimiento se ha desconchado a lo largo de los bordes, en parte o totalmente por todas las esquinas. Área de corte afectada mayor al 35%, pero menor al 65%.	



PANI BQ
Clasificación 5B
sin área afectada



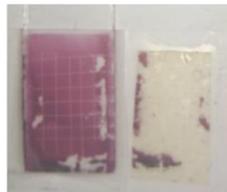
PANI SC
Clasificación 4B:
área afectada <5%



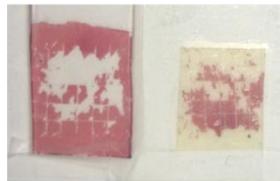
FAPTS-PANI BQ **FAPTS-PANI SC**
Clasificación 5B: sin área afectada



P3HTr SC
Clasificación 5B



P3HTr DC
Clasificación 4B:
área afectada <5%



P3HT SC **P3HT DC**
Clasificación 1B: área afectada 35 – 65%



Figura 3.5.1. Gráficas de las pruebas de adherencia según la norma ASTM 3359 de las películas de: a) PANI-BQ, b) PANI-SC, c) NTSPA-PANI-BQ, d) NTSPA-PANI-SC, e) P3HTr-SC, f) P3HTr-DC, g) P3HT-SC y b) P3HT-DC.



Las películas de PANI por depósito baño químico (BQ) con y sin promotor de adhesión (NTSPA) muestra una adherencia clasificada 5B la cual no tiene algún área afectada, al igual que la película depositada por spin coating (SC) con NTSPA, para la que se depositó por SC sin NTSPA muestra desprendimiento del área aproximadamente menor al 5%, el P3HTr muestra mayor adherencia por depósito de SC, sin embargo con ambos depósitos se observa una mejor adherencia que las películas del P3HT que en ambos depósitos muestran un área afectada mayor al 35%, que observamos en la figura .

3.6. Espectroscopia UV-Visible de los polímeros.

Cuando la frecuencia de la onda electromagnética que incide en un material, coincide o es próxima a la frecuencia de resonancia de los átomos o moléculas del material, la onda es fuertemente absorbida ya que la transferencia de energía de la onda al electrón ligado es muy efectiva.

La absorción de la radiación por las moléculas, dentro de la región espectral UV-Vis-NIR, constituye la base de la técnica denominada Espectrofotometría de absorción molecular. La aplicación de la misma se lleva a cabo midiendo la relación de la intensidad de la radiación antes (I_0) y después (I) de interaccionar con la materia. Esta relación denominada transmitancia (T) depende de la presencia, en la especie a analizar de grupos cromóforos (absorbentes), de su concentración y de la longitud de onda.

$$A = -\log T = \epsilon bC$$

Donde:

A es la absorbancia

C es la concentración de la especie absorbente expresada en moles,

b es el paso óptico (espesor de la muestra) expresado en centímetros y



ϵ es un coeficiente denominado absorptividad molar.

En la figura 3.2.2.1 observamos los espectros de absorción de la PANI depositada por baño químico (BQ) en su estado semi-oxidado (sal emeraldina SE) y semi-reducido (base emeraldina BE), vemos el pico de absorción máximo a 663nm para la forma SE y 623 nm para la BE.

Los espectros de los politiofenos (figura 3.2.2.2) se obtuvieron de películas depositadas por la técnica de spin coating (SC) en sus estados reducido y oxidado muestran el pico máximo de absorción a 506 nm para el P3HT en estado reducido, 510 y 1010 nm para su estado oxidado (dopado), a 520 nm el estado reducido del P3HTr, 420 y 1056 nm el estado oxidado (dopado), los picos de absorción del P3HT como P3HTr en estado oxidado muestran los picos de las bandas bipolarónicas correspondientes a la recombinación de dos radicales cationes para formar un dicatión (bipolarón)[68].

El análisis de los espectros de absorbancia realizado a las películas de PANI, P3HT y P3HTr se muestra en la figura 3.2.2.3. la película de polianilina fue depositada por baño químico, se encuentra en su estado semi-oxidado (SE) y muestra un color verde, las películas de P3HT y P3HTr depositadas por spin-coating, se encuentran en su estado reducido, muestran un color naranja y púrpura respectivamente. A 506 nm para el P3HT y 520 nm el P3HTr se observa el pico de máxima absorción, donde vemos una mayor intensidad de absorción en el polímero regioaleatorio, esta intensidad mayor se debe a la absorción del material, que está relacionada con el espesor de la película, a esa misma longitud de onda podemos observar una muy pequeña absorción de la PANI a 663 nm.

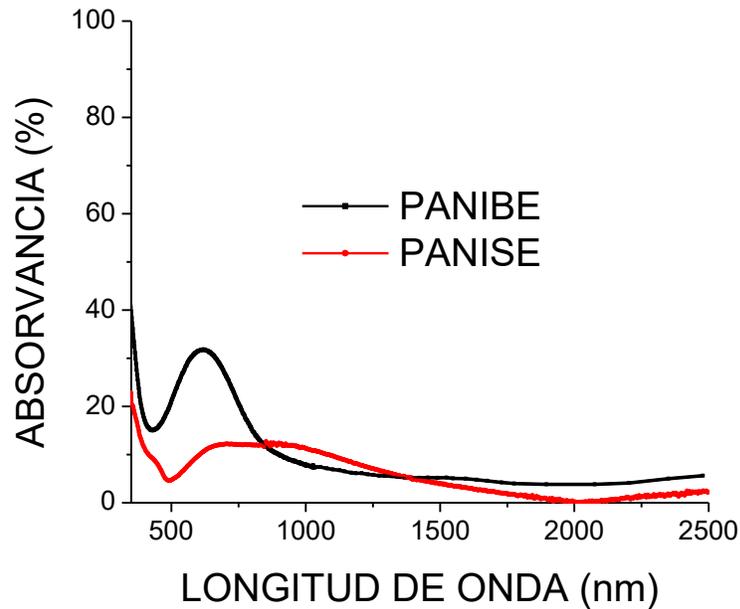


Figura 3.6.1. Espectro visible de las películas de polianilina en estado sal emeraldina, el poli(3-hexiltiofeno) en estado reducido y el poli(3-hexiltiofeno regioregular) en estado reducido.

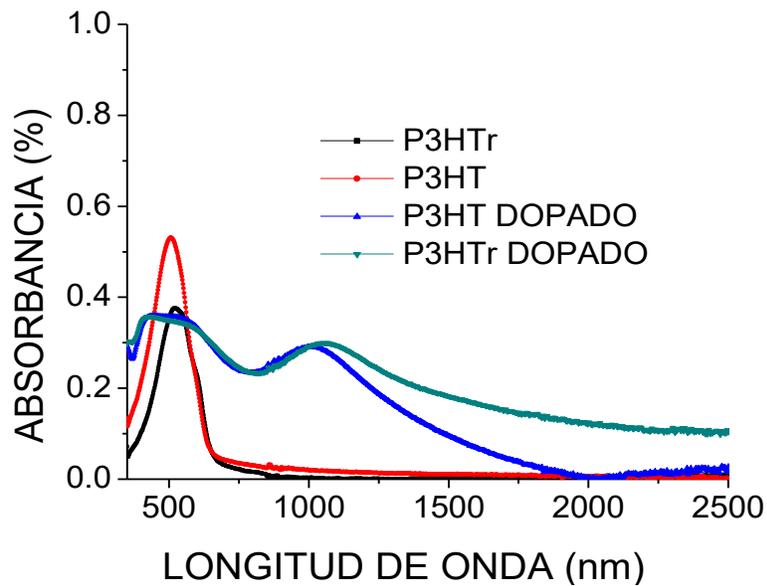


Figura 3.6.2. Espectro visible de las películas de poli(3-hexiltiofeno) y el poli(3-hexiltiofeno regioregular) en sus estados reducido y oxidado.

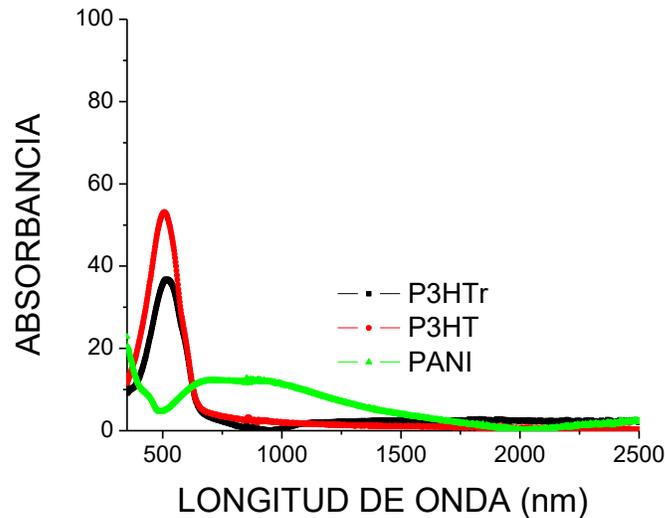


Figura 3.6.3. Espectro visible de las películas de polianilina en estado sal emeraldina, el poli(3-hexiltiofeno) en estado reducido y el poli(3-hexiltiofeno regioregular) en estado reducido.

Asimismo observamos los espectros de los politiofenos en estado reducido y oxidado, vemos dos intervalos de oportunidad para la aplicación de dispositivos de transmisión variable, de 350 a 850 nm, se pueden utilizar como dispositivos electrocrómicos con cambio visual (perceptible al ojo humano); en el arreglo sostenible como ventanas inteligentes, que además de presentar una amplia variedad de colores para la ambientación de habitáculos, dan un plus al diseño de los edificios y al mismo tiempo disminuyen costos en la climatización. En pantallas de visualización de información o displays se ha logrado mejorar el brillo, contraste y flexibilidad de los materiales. En la automoción, el dispositivo se considera un elemento de seguridad adicional, los espejos electrocrómicos para los retrovisores interiores de automóviles son capaces de evitar los deslumbramientos provocados por otros automóviles, también existen varias iniciativas para desarrollar techos solares, ventanas electrocrómicas que en este caso si den un confort lumínico y ahorro de climatización [68].



En el espectro no visible (800 a 1250 nm) infrarrojo cercano, puede aportar beneficios, por ejemplo las ventanas inteligentes se benefician directamente de esta ampliación de rango de modulación, aumentando su control sobre las radiaciones responsables en gran parte del calentamiento de los habitáculos de esta manera generan un ahorro energético en la climatización. Actualmente este rango está siendo estudiado en la protección contra la visión nocturna y la protección térmica en satélites y naves espaciales [68]. Para nuestra aplicación nos enfocaremos a una longitud de onda de 550 nm, ya que a esta longitud de onda es más sensible (perceptible) el ojo [“El ojo humano” <http://www.inaoep.mx/~rincon/ojo.html>],[Agrim. Jorge Sist, “Cátedra de Fotointerpretación”, (2005)] [https://adegua.files.wordpress.com/2008/10/bloque_3_eficiencia-energetica-en-iluminacion.pdf].



Capítulo 4

Caracterización de los Dispositivos Electrocrómicos

4.1. Pruebas de Transmitancia UV-Vis

4.1.1. Dispositivos electrocrómicos simples

Los espectros de transmitancia (Figura 4.1.1) de los dispositivos electrocrómicos simples (DES), en sus estados aclarado y oscurecido fueron medidos en un equipo espectrofotómetro (UV-3101PC Shimadzu) en un rango de 320 a 2000 nm y con un equipo externo elaborado en el laboratorio (se trata de una fuente de poder que cambia el voltaje en diferentes intervalos de tiempo), se aplicaron tres diferentes voltajes a los DES: -1.4 V, 0.0 V, +1.4 V, con polarización positiva sobre el sustrato recubierto con la película polimérica (PANI o P3HT's) y negativo al sustrato sin película polimérica (solo ITO).

Los dispositivos de las películas de PANI-BQ sin promotor y con promotor NTSPA-PANI-BQ (fig. 4.1.1.e, f) se les aplicó el voltaje +1.4 V, para el caso de la película depositada sobre el sustrato con promotor de adhesión (*NTSPA-PANI-BQ*), se oxidó cambiando de un color amarillo transparente a azul, lo que redujo la transmitancia en la región visible del espectro, sin embargo para la película depositada sobre el sustrato sin promotor (*PANI-BQ*), la película se quedó en el estado reducido en color amarillo transparente. Cuando se les aplicó un voltaje negativo de -1.4 V, las películas de polianilina se reducen, provocando que la película regrese al color amarillo transparente induciendo el aumento en transmitancia en la región visible. Los DES aplicando 0.0 V y -1.4 V muestran el mismo comportamiento. Para el caso de la película de PANI depositada sobre el sustrato con promotor: entre 390 y 587 nm, la transmitancia fue mayor al aplicar -1.4 que con +1.4 V, lo contrario se observa



de 587 a 1285 nm, sin embargo a longitudes de onda mayores nuevamente se da el primer caso. Para el caso de la película de PANI depositada sobre el sustrato sin promotor, la transmitancia siempre fue mayor cuando se aplicó un potencial de -1,4 V.. La diferencia en transmitancia mayor es de 14.4 % en 473 nm para el arreglo con la película de NTSPA-PANI-BQ y de 9.15% en 488 nm para *PANI-BQ*; en 550 nm es de 8.4 y 8.2 % para PANI-BQ y NTSPA/PANI-BQ respectivamente.

El espectro de transmitancia del dispositivo simple a compuesto de poli 3-(exiltiofeno) no regio regular (P3HT-DC o SC) (figura 4.1.1.a, b), se observa que su proceso de oxidación (1.4 V) conduce al estado aclarado de la película de polímero (color azul), y el proceso de reducción (-1.4 V) conduce al estado oscurecido. Ambos depósitos unen los rangos de longitud de onda de 400-606 nm para el DES con P3HT-SC y 400-619 nm para P3HT-DC, la transmitancia es mayor cuando se aplicó el potencial de 1.4 V, mientras que en el rango de longitud de onda de 606-2000 nm para P3HT-SC y 619-2000 nm para P3HT-DC, la transmitancia es mayor cuando se aplicó un potencial de -1.4 V. El porcentaje de diferencia en transmitancia mayor para el arreglo P3HT depositado por spin coating fue de 41.5 % a 759 nm, y para el arreglo depositado por la técnica de dip coating alcanzo la máxima diferencia a 700 nm de 21 %, a 550 nm fue de 18 % y 13.7 % respectivamente.

El proceso de dopado modifica la estructura de banda electrónica del P3HT por la producción de nuevos estados electrónicos en el band-gap lo que causa los cambios de color. En el dispositivo electrocrómico P3HT-SC, con potencial negativo (-1.4 V) se observa un mínimo en transmitancia a 510 nm asociado con la banda de transición π - π^* en el estado completamente reducido (figura 4.1.1.f). Cuando se cambia el potencial del electrodo a 1.4 V, el mínimo en transmitancia encontrada a 510 nm decrece y se traslada a longitudes de onda menores (480 nm), simultáneamente aparecen dos mínimos en transmitancia a 765 nm y a aproximadamente 2000 nm (cerca de área infrarroja), ambos debido a la aparición de bipolarones en el sistema [67]. Sin embargo, en el DES P3HT-DC el mínimo en transmitancia con potencial -1.4 V se desplazó a una longitud de onda más alta (522



nm) en comparación con el observado DES de P3HT-SC (510 nm). Con potencial positivo (estado dopado), sólo se observó que el primer mínimo disminuyó y que el segundo mínimo fue apenas apreciado. Probablemente necesite más tiempo para alcanzar el dopado de la película, comparada con la película del P3HT-SC.

Para el caso del DES P3HTr DC (Figura 4.1.1.c) a 1.4 V muestra una mayor transmitancia de 350 nm a 610 nm, después la transmitancia es mayor al aplicar el potencial negativo -1.4 V. El DES con película de P3HTr-SC (Figura 4.1.1.d) de 440 nm a 567 nm muestra con potencial positivo (1.4 V) la mayor transmitancia, de 567 nm a 630 nm tienen la misma transmitancia con cualquier potencial, después de 630 nm la mayor transmitancia es observada al aplicar el potencial negativo. El arreglo con la película de P3HTr por dip coating muestra el mayor porcentaje en diferencia de transmitancia en 513 nm (26.01 %), mientras que el dispositivo armado con la película por la técnica de spin coating en 684 nm obtuvo una diferencia de 8.42 %. En la longitud de onda de 550 nm la mayor diferencia del porcentaje en transmitancia para ambos dispositivos es de 22 % para los arreglos con las películas de P3HTr-DC y 6.2 % para P3HTr-SC.

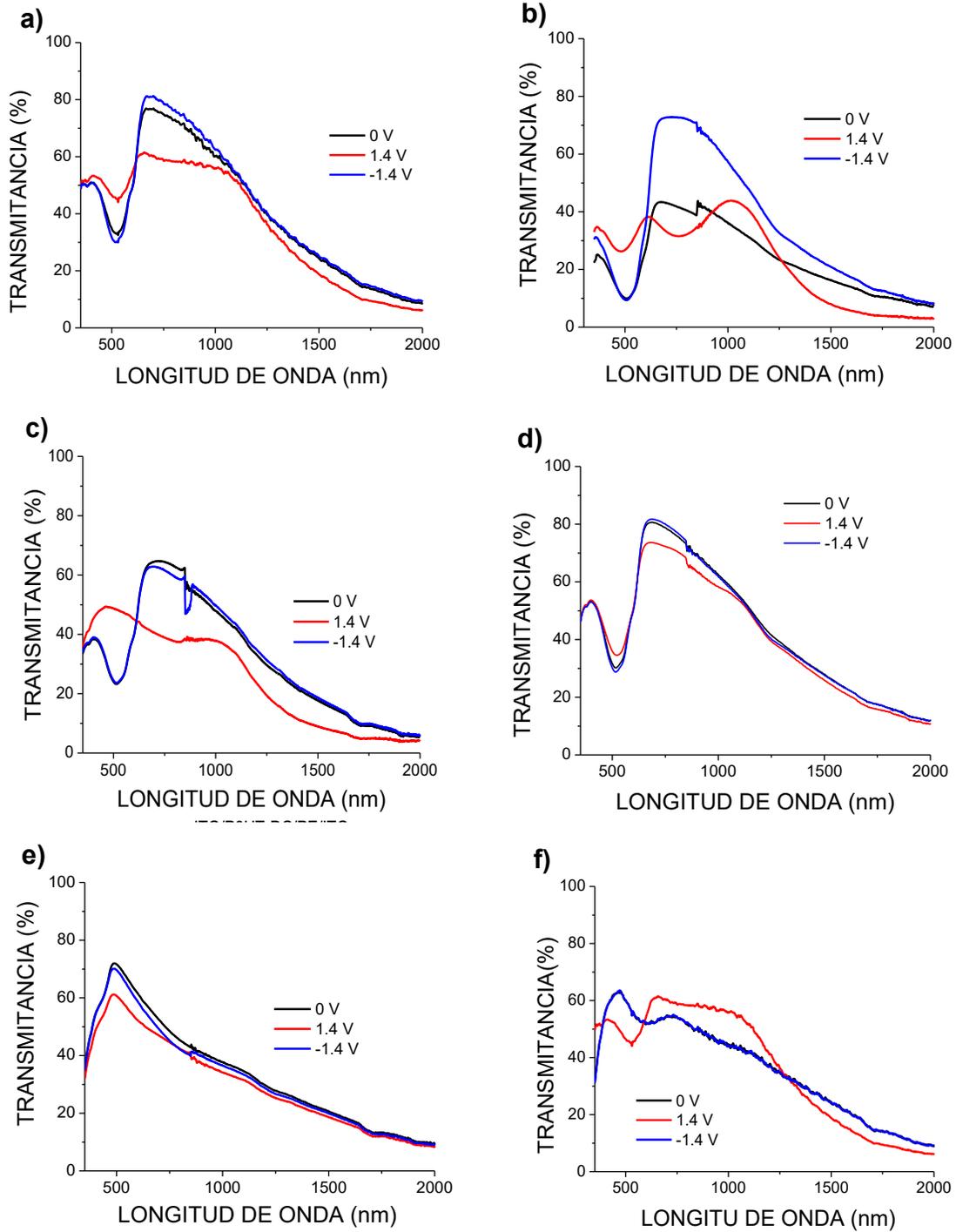


Figura 4.1.1. Espectros de transmitancia de los estados oscurecido y aclarado de los DES ITO/POLIMERO/PE/ITO: a) P3HT-DC, b) P3HT-SC, c) P3HTr-DC, d) P3HTr-SC, e) PANI-BQ, f) NTSPA-PANI-BQ.



Tabla 4.1.1. Diferencia en transmitancia óptica de los dispositivos electrocrómicos simples.

Arreglo	Potencia I (V)	Apariencia	Color	Estado	ΔT_{\max} (%) λ (nm)	ΔT_{\max} (%) a 550nm
ITO/PE/P3HT-DC/ITO	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	21 (700)	13.7
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido		
ITO/PE/P3HT-SC/ITO	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	41.5 (759)	18
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido		
ITO/PE/P3HTr-DC/ITO	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	26.01 (514)	21.97
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido		
ITO/PE/P3HTr-SC/ITO	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	8.42 (684)	6.23
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido		
ITO/PE/NTSPA- PANI-BQ/ITO	1.4	Oscurecido	Azul	Reducido	14.4 (473)	8
	-1.4	Aclarado	Amarillo	Oxidado		
ITO/PE/PANI-BQ/ITO	1.4	Oscurecido	Azul	Reducido	9.15 (488)	8.4
	-1.4	Aclarado	Amarillo	Oxidado		



4.1.2. Dispositivos Electrocrómicos Duales (DED)

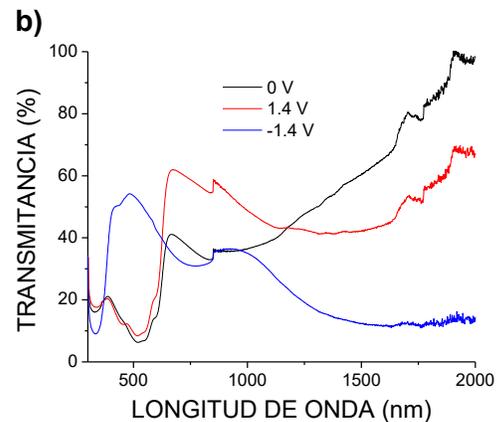
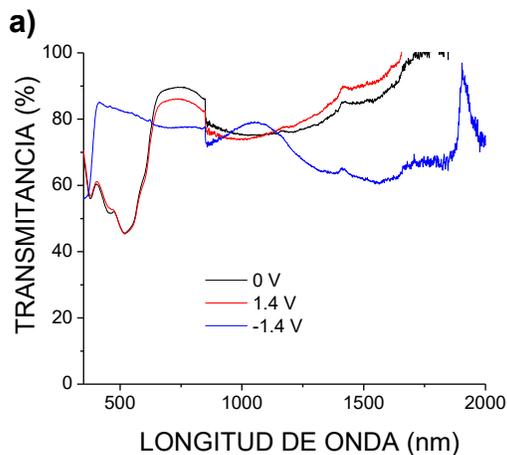
Los espectros de transmitancia óptica de los estados aclarado y oscurecido de los dispositivos electrocrómicos duales (DED's) basados en el arreglo ITO/PANI/PE/P3HT o P3HTr/ITO con polarización positiva sobre la película de PANI, son analizados en un intervalo de longitud de onda de 300 a 2000 nm (Figura 4.1.2.1). Donde observamos que cuando se aplicó el voltaje positivo (1.4 V), la película de PANI se oxida, cambia de color amarillo a color azul (oscurece), al mismo tiempo se reduce la película de P3HT o P3HTr estas cambian de color azul a rojo (oscurece), en este estado se observa la disminución de la transmitancia en la región visible. Aplicando el voltaje negativo (-1.4 V), se produjo lo contrario, la reducción de la película PANI, por lo que el color de la película se cambia a amarillo transparente (aclara), al mismo tiempo se oxida la película de P3HT o P3HTr, cambian el color de la película a azul transparente (aclara), esto induce un incremento de la transmitancia en la región visible.

En el DED usando el P3HT regioregular, con el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO (Figura 4.1.2.1.a) , se observa que en la región visible de 370 nm a 628 nm el dispositivo muestran el mayor porcentaje de transmitancia cuando se aplicó un potencial de -1.4 V, en la longitud de onda 550 nm la diferencia de %T máxima es 35.6%, sin embargo a 521 nm se observa una diferencia de 35.16 %. Después de los 1142 nm hasta los 2000 nm mantiene una mayor transmitancia cuando se aplicó potencial positivo (1.4), obteniendo la mayor diferencia en transmitancia del 35% en 1665 nm.

En el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO (Figura 4.1.2.1.b), de 368 a 621 nm de la región visible muestra el mayor porcentaje de transmitancia, aplicando el potencial negativo (-1.4V), a 550 nm se observa una diferencia del porcentaje de transmitancia máxima de 40.65 % y a 515 nm muestra 44.71 %. De 625 a 1172 tiene la mayor transmitancia aplicando un potencial positivo (1.4V) y de 1172 con potencial 0 V, obteniendo en 1909 nm la mayor diferencia en transmitancia del 86%

El DED ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO y ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO (Figuras 4.1.2.1.c, d) con potencial negativo (-1.4 V) muestran la mayor transmitancia de 387 nm a 640 nm y de 360 nm a 619 nm respectivamente, con el arreglo ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO se contempla la mayor diferencia del porcentaje de transmitancia del 48% a 1998 nm aplicando un potencial positivo de 0 y 1.4 V, mientras que dentro del intervalo visible se observa a 515 nm es de 39.9 % y a 550 nm de 38.3 %, el dispositivo PANI-SC/PE/P3HTr-DC alcanza una diferencia máxima a 1750 nm de 75.6% aplicando el potencial de 0 V, en 524 nm un 36.2 % y a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es 34.4 % aplicando el potencial negativo (-1.4 V).

En ambos casos anteriores independientemente del depósito de la PANI (BQ ó SC), el depósito de P3HTr por la técnica de spin-coating benefició un cambio en transmitancia.



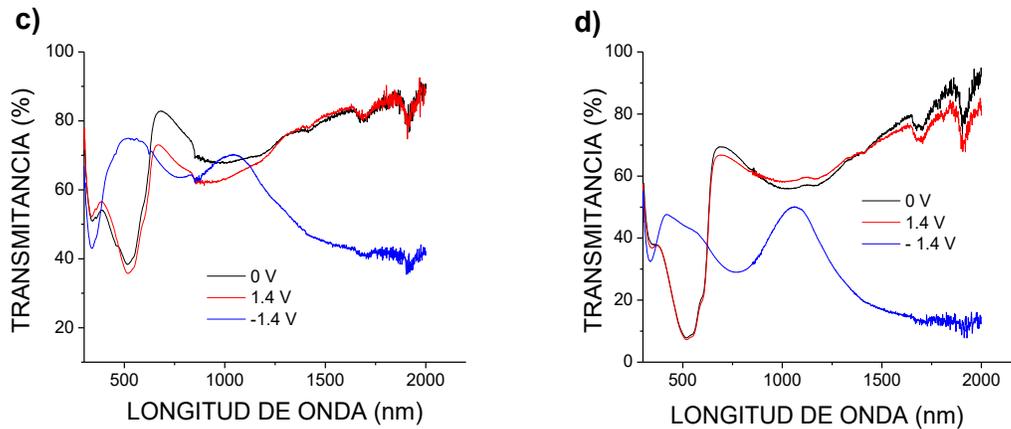


Figura 4.1.2.1. Espectros de transmitancia de los estados oscurecido y aclarado de los DED con los arreglos: a) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO, b) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO; c) ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO, d) ITO/PANI-SC/PEP3HTr-DC/ITO.

Para el caso donde se usó el P3HT no regioregular, los dispositivos con el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO (Figura 4.1.2.2.a) muestran la mayor transmitancia en un intervalo de 362 a 619 nm aplicando un potencial negativo, obteniendo en dicha región el máximo porcentaje a 510 nm (47.24%) y a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es de 40%. Después de 619 nm mantiene la mayor transmitancia al aplicar el potencial de 0 y 1.4 V, obteniendo una diferencia del porcentaje de transmitancia máxima del 63% en 1872nm.

El ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO a -1.4 V presenta el máximo porcentaje de transmitancia en un intervalo de 360 nm a 608 nm, en esta región la diferencia máxima del porcentaje en transmitancia se da a 505 nm con 29.9%, en 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es de 27.34%. De 608 nm a 2000 nm con potencial positivo 1.4 V el dispositivo alcanza la mayor diferencia del porcentaje de transmitancia, en 675 nm (35.24 %).

Cambiando la técnica de depósito de la PANI (por spin coating) y continuando con el polímero no regioregular, los arreglos ITO/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO e



ITO/PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO (Figuras 4.1.2.2.c, d) mostraron de 360 nm a 620 nm aproximadamente la máxima transmitancia al aplicar un voltaje negativo (-1.4 V), alcanzando su máxima diferencia del porcentaje de transmitancia a 509 nm (42.1 %) y 507 nm (34.4 %) respectivamente, a 550 nm la máxima diferencia del porcentaje de transmitancia es de 37 % para ITO/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO, para el arreglo ITO/PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO a 550 nm se observa y 29.2 %.

Todos los dispositivos después de los 620 nm aproximadamente mantienen un mayor porcentaje de transmitancia al aplicarles el potencial positivo (1.4 V). La figura 4.1.2.2c aplicando potenciales de 0 y 1.4 V obtuvo una $\Delta\%T$ máxima de 60.97% en 1995 nm.

En los casos anteriores para P3HT no regiorregular, independientemente del método de depósito de la PANI (BQ ó SC), el método de depósito de P3HT por DC benefició el cambio en transmitancia de los dispositivos.

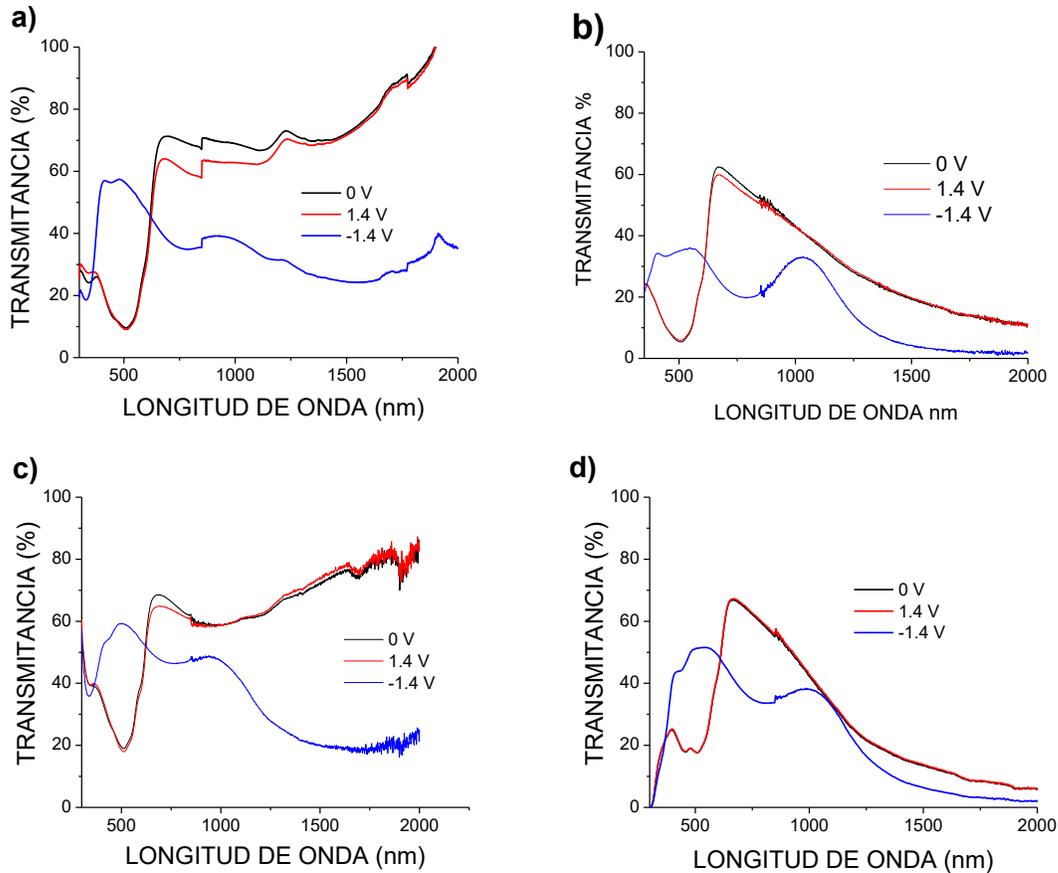


Figura 4.1.2.2.. Espectros de transmitancia de los estados oscurecido y aclarado de los DED con los siguientes arreglos: a) PANI-BQ/PE/P3HT-SC, b) PANI-BQ/PE/P3HT-DC; c) PANI-SC/PE/P3HT-SC, d) PANI-SC/PE/P3HT-DC.

En los siguientes arreglos las películas de polianilina fueron depositadas sobre ITOS con tratamiento promotor de adhesión a base del NTSPA, analizaremos primero los dispositivos que como elemento secundario se estructuraron con películas de P3HT regioregular.

El DED con arreglo ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO (Figura 4.1.2.3.a) en el rango visible aplicando un potencial negativo (-1.4 V), se observa la mayor transmitancia de 365 nm a 623 nm, en la longitud de onda 550 nm de 34.4% y el cambio en transmitancia máxima fue de 51.73 % a 513 nm. Después de los 1100



nm la mayor transmitancia se obtiene con el potencial de 0 y 1.4 V, su mayor diferencia del porcentaje de transmitancia es del 52 % en 1865 nm.

El arreglo ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO (Figura 4.1.2.3.b), de 367 a 633 nm de la región visible muestra la mayor transmitancia, aplicando el potencial negativo (-1.4V), a 550nm se observa una diferencia del porcentaje de transmitancia de 53.95 %, y el cambio en transmitancia máxima fue de 57.7% % a 517 nm. A partir de 633 nm la mayor transmitancia se observa al aplicar el potencial de 1.4 V en 2000 nm alcanzo un 80 % en diferencia de transmitancia.

Los arreglos con ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO y ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO (Figura 4.1.2.3.c, d) con potencial negativo (-1.4 V) muestran la mayor transmitancia de 365 nm a 626 nm y de 374 nm a 1037 nm respectivamente, con el arreglo NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-SC la mayor diferencia en porcentaje de transmitancia dentro de este intervalo visible se observa a 515 nm (32.53 %) mientras que a 550 nm alcanzo una diferencia del porcentaje de transmitancia máxima de 29.57 %, el dispositivo ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO obtiene una diferencia máxima en 516 nm (40.65 %), a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es 36.58 %.

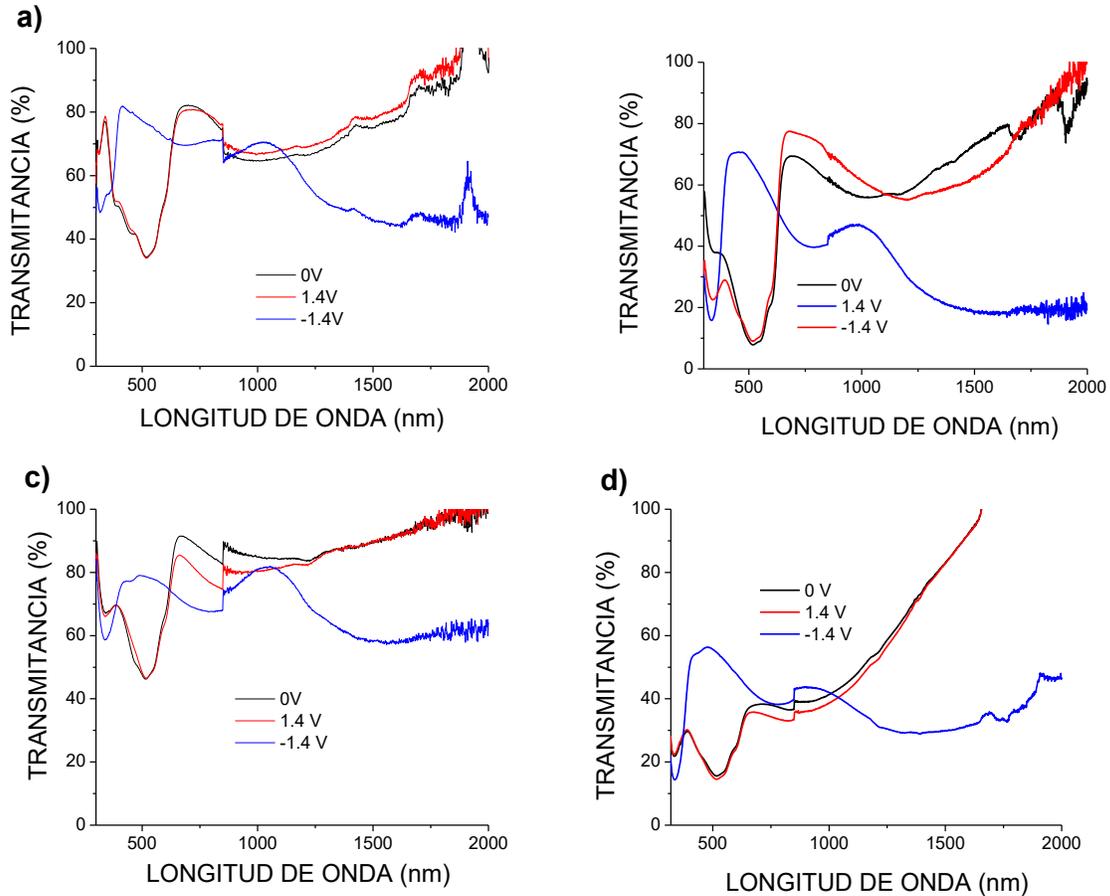


Figura 4.1.2.3. Espectros de transmitancia de los estados oscurecido y aclarado de los DED, con tratamiento de adherencia NTSPA para el depósito de películas de PANI, formando los siguientes arreglos: a) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO, b) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO; c) ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO, d) ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO

Los dispositivos con el arreglo ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO presentan la mayor transmitancia en un intervalo de 350 a 630 nm con potencial de -1.4 V, alcanzando el máximo porcentaje de 485 nm a 500 nm (52.24%) y a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es de 45.1%, de 630 nm a 2000 nm la máxima transmitancia se observa al aplicar el potencial de 1.4 V, a 2000 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es del 88%. El ITO/NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO con potencial de -1.4 V muestra el máximo



porcentaje de transmitancia en un intervalo de 360 nm a 632 nm, la diferencia del porcentaje de transmitancia a 517 nm es del 43.8%. Mientras que a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es de 39%, de 632 nm a 2000 nm la máxima transmitancia se observa al aplicar el potencial de 1.4 V, en 1370 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia máxima es del 86%.

Los arreglos ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO e ITO/NTSPA/PANI-C/PE/P3HT-DC/ITO de 370 nm a 620 nm aproximadamente tienen la máxima transmitancia aplicando -1.4 V, para ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO la máxima diferencia del porcentaje de transmitancia es 35.1% en 509 nm, a 550 nm la diferencia del porcentaje de transmitancia es 28.5 %, el arreglo ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO en 513 nm tiene la mayor diferencia del porcentaje de transmitancia 41.02 %, en 550 nm el porcentaje de transmitancia es de 37.3%. Todos los dispositivos después de los 620 nm aproximadamente mantienen un mayor porcentaje de transmitancia al aplicarles el potencial positivo (1.4 V), el arreglo ITO/NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO en 1660 nm la máxima diferencia del porcentaje de transmitancia es de 60% y para ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO en 1180 nm la máxima diferencia del porcentaje de transmitancia es de 63%.

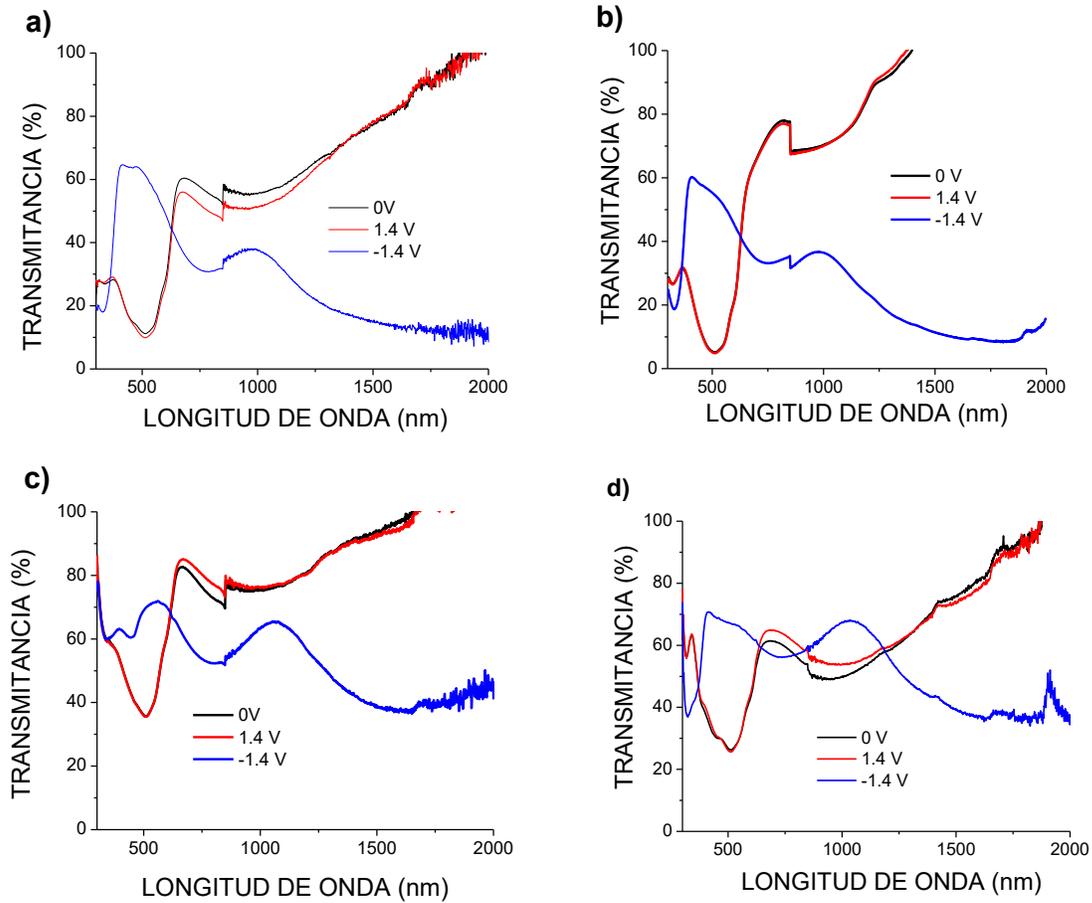


Figura 4.1.2.4. Espectros de transmitancia de los estados oscurecido y aclarado de los DED, con tratamiento de adherencia NTSPA para el deposito de películas de PANI, formando los siguientes arreglos: a) NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC, b) NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-DC; c) NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-SC, d) NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-DC

Tabla 4.1.2. Diferencia en transmitancia óptica de los dispositivos electrocrómicos duales (DED).

Sistema	Potencial (V)	Apariencia	$\Delta T_{\max} (\%)$, λ (nm)	$\Delta T_{\max} (\%)$ 550nm
ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO	-1.4	Aclarado	35.2 (521)	35.6
	1.4	Oscurecido		
ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO	-1.4	Aclarado	44.7 (515)	40.7
	1.4	Oscurecido		
ITO/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO	-1.4	Aclarado	39.9 (515)	39.9
	1.4	Oscurecido		
ITO/PANI-SC//PEP3HT-DC/ITO	-1.4	Aclarado	36.2 (524)	34.4
	1.4	Oscurecido		
ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO	-1.4	Aclarado	47.2 (510)	40



	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	35.2 (675)	41.5
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	42.1 (509)	29.2
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	61 (1995)	37
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	51.7 (513)	34.4
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	50.9 (497)	53.1
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	32.5 (515)	29.6
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	40.7 (36.58)	36.6
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	52.2(485-500)	45.1
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	43.8 (517)	39
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	35.1(509)	32.9
	1.4	Oscurecido		
<i>ITO/NTSPA-PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO</i>	-1.4	Aclarado	41.0 (513)	37.3
	1.4	Oscurecido		



4.2. Cinética óptica dispositivos electrocrómicos

4.2.1. Cinética óptica dispositivos electrocrómicos simples

La capacidad de un polímero para cambiar rápidamente y exhibir un cambio de color es importante en las aplicaciones electrocrómicas.

Se realizaron pruebas de conmutación electrocrómica para monitorear estas propiedades. Las curvas cinéticas de transmitancia óptica a 550 nm de los DES P3HTr-DC, P3HTr-SC P3HT-DC, P3HT-SC, NTSPA/PANI-BQ y PANI-BQ se muestran en la figura 4.2.1. El potencial aplicado se cambió de -1.4 a 1.4 V, manteniéndose con ese potencial durante 60 segundos, se corrieron cinco ciclos en los que los dispositivos cambiaban de aclarado a oscurecido. Como se había comentado anteriormente en los DES, tanto la PANI como P3HT se oxidan al aplicar un voltaje de 1.4 V, en este estado la PANI se oscurece (menor transmitancia) y el P3HT se aclara (mayor transmitancia), al aplicar el potencial negativo -1.4 V, ambas películas se reducen, en este estado la PANI se aclara (mayor transmitancia) y el P3HT se oscurece (menor transmitancia),

Los dispositivos ITO/PE/P3HT-DC/ITO y ITO/PE/P3HT-SC/ITO dan un cambio de transmitancia más alto que los dispositivos de ITO/PE/P3HTr-DC/ITO, ITO/PE/P3HTr-SC/ITO, ITO/PE/NTSPA-PANI-BQ/ITO y ITO/PE/PANI-BQ/ITO. La presencia de P3HTr con cualquier método de depósito nos muestra un pequeño cambio en transmitancia, con un mecanismo de oxidación más lento que el de reducción de las películas, además de baja estabilidad. Las películas de P3HT-DC en el dispositivo causa un menor cambio de transmitancia, una cinética óptica más lenta en la oxidación y una estabilidad más baja en comparación con el dispositivo P3HT-SC. Esto confirmó lo anterior que el tiempo de dopaje de la película P3HT-DC es mayor que para la película P3HT-SC. Estos resultados también confirmaron el resultado discutido en la caracterización electroquímica de que las reacciones de



oxidación y reducción eran más reversibles en la película P3HT-SC que en la película P3HT-DC.

Los dispositivos simples de ITO/PE/P3HTr/ITO en ambos depósitos muestran una cinética lenta en el proceso de oxidación y una respuesta inmediata en los procesos de reducción. Todos los dispositivos con películas de P3HT mostraron una cinética óptica rápida en reducción y los dispositivos simples de ITO/PE/NTSPA-PANI/ITO mostraron una cinética óptica rápida en la oxidación. Collomb-Dunand-Sauthier et al. [70] determinó que el tiempo de respuesta de la película P3OT disminuye a medida que disminuye el grosor de la película. De acuerdo con esto, probablemente en el caso de P3HT, la película obtenida por DC mostró una cinética óptica más lenta en la oxidación debido a que su espesor es mayor que el obtenido por SC. Por otro lado, si el área de contacto entre la película y el electrolito es más grande, el proceso de inserción y separación de iones litio se vuelve más fácil, lo que resulta en un tiempo de respuesta más rápido como se observó en el sistema del dispositivo P3HT-SC.

El dispositivo ITO/PE/NTSPA-PANI/ITO mostró un cambio en transmitancia mayor que el dispositivo ITO/PE/PANI-BQ/ITO, sin embargo su respuesta fue inestable en ambos casos. Así mismo mostró una cinética óptica lenta en reducción al igual que PANI-BQ, sin embargo mostró una buena cinética de oxidación a diferencia del depósito PANI-BQ que mostró una cinética lenta en oxidación. La película de PANI sin tratamiento (dispositivo PANI-BQ) tiene la menor diferencia en transmitancia de todos los dispositivos y un cambio óptico lento en los procesos de oxidación y reducción de las películas.

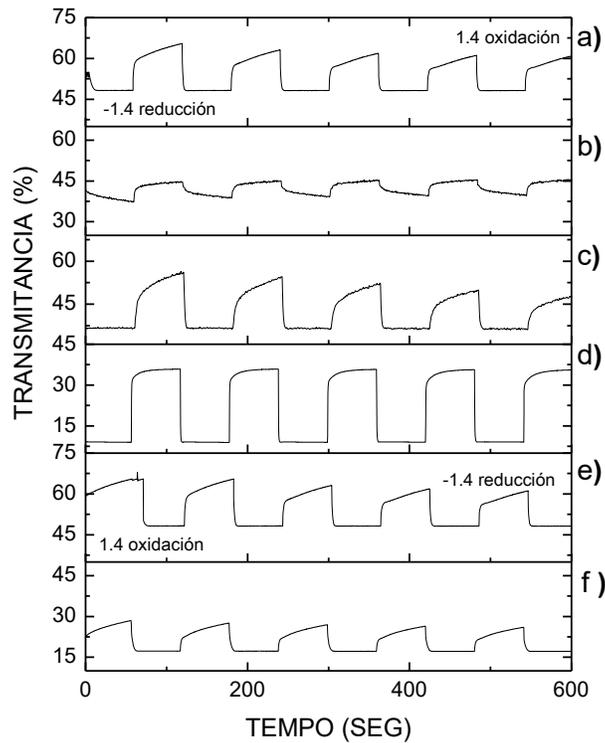


Figura 4.2.1. Cinética óptica de los dispositivos simples en las combinaciones VIDRIO/ITO/POLÍMERO/ITO/VIDRIO. a) P3HTr-DC, b) P3HTr-SC, c) P3HT-DC, d) P3HT-SC, e) NTSPA-PANI-BQ f) PANI-BQ.

Tabla 4.2.1. Máxima diferencia en transmitancia del primer ciclo de las pruebas de los dispositivos electrocrómicos simples.

Arreglo	Potencia I (V)	Apariencia	Color	Estado	ΔT_{\max} (%) a 550nm
PE/P3HT-DC	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	7.97
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido	
PE/P3HT-SC	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	24.8
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido	
PE/P3HTr-DC	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	14.9
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido	
PE/P3HTr-SC	1.4	Aclarado	Azul	Oxidado	11.5
	-1.4	Oscurecido	Rojo	Reducido	
PE/NTSPA-PANI-BQ	1.4	Oscurecido	Azul	Reducido	16.9
	-1.4	Aclarado	Amarillo	Oxidado	



PE/PANI-BQ	1.4	Oscurecido	Azul	Reducido	4.86
	-1.4	Aclarado	Amarillo	Oxidado	

4.2.2. Cinética óptica dispositivos electrocrómicos duales (DED)

Las respuestas de cinética óptica de los DED a 550 nm, con un cambio de potencial cuadrado de -1.4 y +1.4 V (Figura 4.2.1.1). La incorporación de ambas películas electrocrómicas (PANI y P3HT) al dispositivo ocasionó un buen contraste óptico, mayor diferencia en el cambio de valor absoluto de transmitancia y mejor estabilidad de los dispositivos en comparación con los dispositivos simples.

En los dispositivos duales al aplicar el potencial positivo (1.4 V) la película de PANI se oxida, mientras que las películas de politiofenos se reducen, el DED se oscurece, con potencial negativo (-1.4 V) la película de PANI se reduce y los politiofenos se oxidan, los DED's se aclaran.

Los dispositivos tuvieron el siguiente arreglo PANI-DEPOSITO/PE/P3HTr-DEPOSITO, donde la PANI fue depositada por BQ y SC y el P3HTr por depósito SC y DC, En la figura 4.2.1., se observa una mayor velocidad de cambio de estado aclarado, el cambio al potencial positivo es más lento, lo que muestra que el sistema tarda más en compartir las cargas al oxidarse la polianilina y reducirse el P3HTr, después del quinto ciclo el dispositivo muestra inestabilidad en mantener la misma diferencia de contraste óptico. Las combinaciones del arreglo PANI-BQ/PE/P3HTr-DC, muestran un mayor porcentaje de transmitancia (Figura 4.2.2.1.) y mejor estabilidad en el intercambio de cargas, al cambiar los potenciales. El arreglo ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO también muestra mayor diferencia de transmitancia, sin embargo en cambio a potencial positivo el DED no se mantiene con el tiempo en su estado oscurecido.



El arreglo ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO no mantiene la velocidad de cambio a través del tiempo, después del segundo ciclo le cuesta más trabajo pasar de un estado oscurecido a un aclarado.

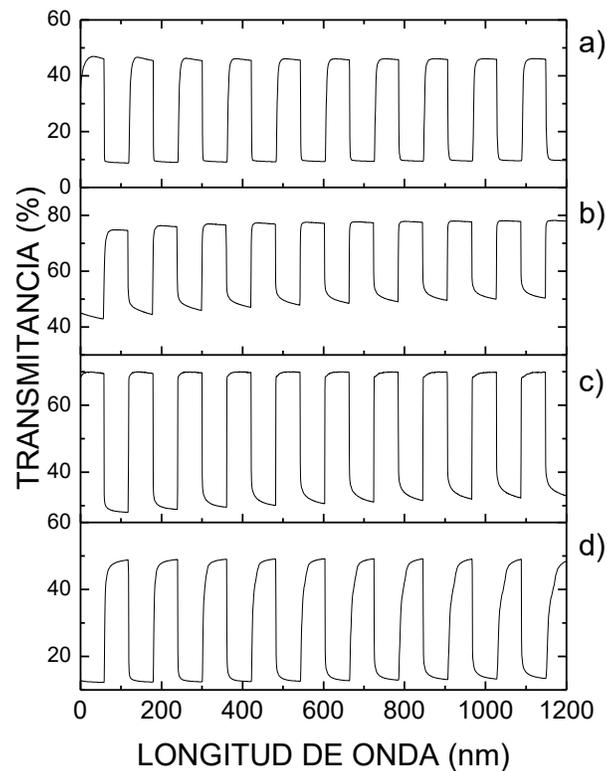


Figura 4.2.2.1. Cinética óptica de los dispositivos simples en las combinaciones a) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO, b) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO, c) ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-DC/ITO, d) ITO/PANI-SC/PE/P3HTr-SC/ITO.

En la figura 4.2.2.2. el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO además de ser el que menor contraste óptico presenta (30.8% en el primer ciclo), después del séptimo ciclo muestra problemas en la reversibilidad del dispositivo, sobre todo para cambiar a estado oscurecido, cuando el P3HT se reduce y la PANI se oxida, esta deficiencia



repentina puede atribuirse a una fuga del solvente que contiene el polielectrolito, lo que lo hace más viscoso, provocando que los procesos sean más lentos.

En el arreglo el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO, se observa una pequeña curva en la parte superior izquierda de la gráfica, la cual nos indica que es más lento el proceso de aclarado para este dispositivo (cuando el P3HT se oxida y la PANI se reduce), posiblemente sea el depósito de la película del P3HT-DC [69] la que este induciendo este comportamiento. El resto de los arreglos se observan estables y con señales cuadradas aun que es notorio que la combinación con películas de PANI por SC dieron mejores respuestas ópticas.

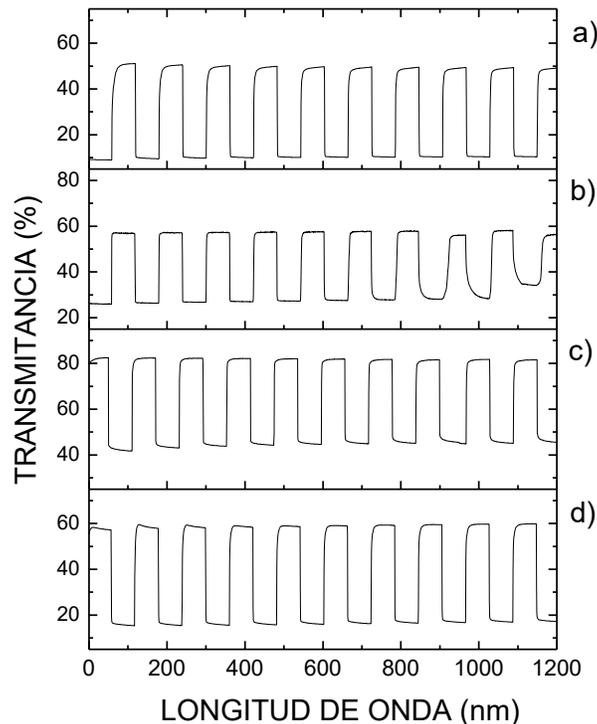


Figura 4.2.2.2. Cinética óptica de los dispositivos simples en las combinaciones: a) ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO, b) ITO/PANI-BQ/PE /P3HT-SC/ITO, c) ITO/PANI-SC/PE/P3HT-DC/ITO, d) ITO/PANI-SC/PE/P3HT-SC/ITO.



Como se observa en las figuras 4.2.2.3. y 4.2.2.4. el modificar las películas de PANI con un promotor de adhesión NTSPA mejora considerablemente la velocidad de cambio de los DED, pero sobre todo, da mayor estabilidad a los sistema a través del tiempo, todos los procesos de cinética mostrados forman una señal cuadrada que se mantiene en el tiempo.

En la figura 4.2.2.3.a el arreglo NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC obtiene un a diferencia en porcentaje de transmitancia del 51.6 %, no todos los sistemas obtienen este contraste óptico, este varia debido al espesor de las películas obtenido por las diferentes técnicas de depósito.

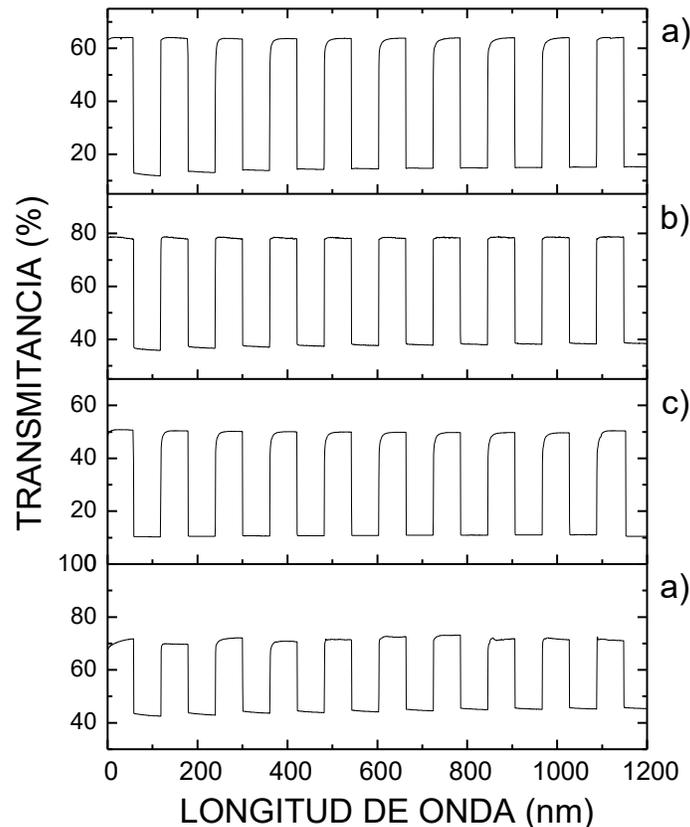


Figura 4.2.2.3. Cinética óptica de los dispositivos simples en las combinaciones: a) NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC, b) NTSPA/PANI-BQ/PE /P3HTr-SC, c) NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-DC, d) NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-SC.

En los dispositivos simples, la película P3HT-SC mejoro el valor de transmitancia óptica en aproximadamente un 22%. En los dispositivos duales con P3HT no regioregular y la PANI con tratamiento promotor NTSPA, indican un cambio de transmitancia del 57% para DED basado en ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO (Figura 4.2.2.4.b), este arreglo fue el que mayor contraste óptico obtuvo.

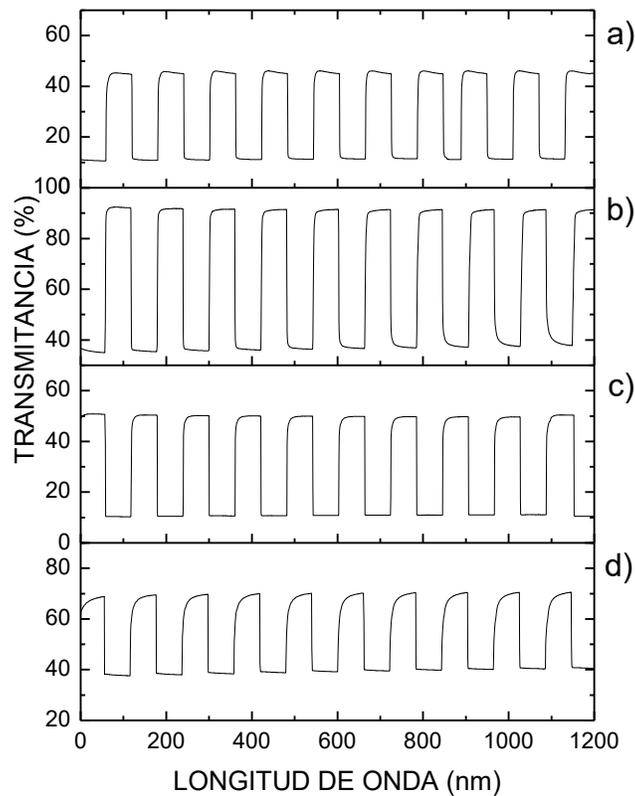


Figura 4.2.2.4. Cinética óptica de los dispositivos simples en las combinaciones: a) NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HT-DC, b) NTSPA/PANI-BQ/PE /P3HT-SC, c) NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-DC, d) NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-SC.

La velocidad lenta del cambio óptico y la inestabilidad de los dispositivos individuales se mejoraron significativamente con el elemento electrocrómico complementario, de modo que todos los DED con doble película presentaron respuestas ópticas rápidas, reversibles y estables.



Las variaciones observadas se deben a la morfología de la película y su efecto sobre el espectro de coloración, ya que los diferentes métodos de deposición producen una densidad de película diferente Gaupp, y Welsh [69]. Los dispositivos electrocrómicos de P3AT mencionados en la literatura informaron un contraste óptico máximo alcanzado del 46% a 500 nm para P3MT, 45% a 460 nm para P3HT y 39% a 440 nm para P3OT [68], 33% a 510 nm para PANI / Dispositivo electrocrómico dual P3OT [70] y 32% a 550 nm para PANI / P3MT [71]. Los dispositivos electrocrómicos dobles PANI / P3HT obtenidos en este trabajo mostraron los valores de contraste ópticos más altos entre todos estos dispositivos informados (57%). Vale la pena mencionar que en ECD basados en WO₃, ha logrado una mayor eficiencia [72]; sin embargo, las tasas de reducción y oxidación no son adecuadas.

Tabla 4.2.2. Máxima diferencia en transmitancia del primer ciclo de las pruebas de los dispositivos electrocrómicos simples.

Sistema	Potencial (V)	Apariencia	ΔT_{\max} (%) 550nm
PANI-BQ/PE/P3HTr-SC	-1.4	Aclarado	35.6
	1.4	Oscurecido	
PANI-BQ/PE/P3HTr-DC	-1.4	Aclarado	40.7
	1.4	Oscurecido	
PANI-SC/PE/P3HTr-SC	-1.4	Aclarado	39.9
	1.4	Oscurecido	
PANI-SC//PEP3HTr-DC	-1.4	Aclarado	34.4
	1.4	Oscurecido	
PANI-BQ/PE/P3HT-SC	-1.4	Aclarado	40
	1.4	Oscurecido	
PANI-BQ/PE/P3HT-DC	-1.4	Aclarado	41.5
	1.4	Oscurecido	
PANI-SC/PE/P3HT-SC	-1.4	Aclarado	29.2
	1.4	Oscurecido	
PANI-SC/PE/P3HT-DC	-1.4	Aclarado	37
	1.4	Oscurecido	
NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC	-1.4	Aclarado	41.63
	1.4	Oscurecido	

<i>NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC</i>	-1.4	Aclarado	52.02
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-SC</i>	-1.4	Aclarado	26.62
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-SC/PE/P3HTr-DC</i>	-1.4	Aclarado	39.7
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HT-SC</i>	-1.4	Aclarado	45.1
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HT-DC</i>	-1.4	Aclarado	39
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-SC</i>	-1.4	Aclarado	31.3
	1.4	Oscurecido	
<i>NTSPA/PANI-SC/PE/P3HT-DC</i>	-1.4	Aclarado	39.7
	1.4	Oscurecido	

4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

4.3.1. Diagramas de Nyquist y Bode de los DES's

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron para estudiar el comportamiento de las interfaces electrolito/electrodo. Los datos obtenidos fueron ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación. En los dispositivos simples como electrodo de trabajo (ET) se utilizó el vidrio ITO con la película polimérica, y como electrodo de referencia (ER) un vidrio ITO sin película, a este electrodo se le puenteo el electrodo auxiliar (EA) (figura 4.3.1.1.).

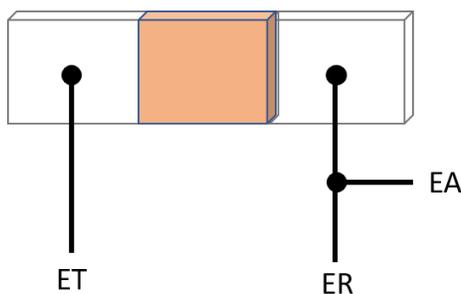




Figura 4.3.1.1. Acoplamiento de la celda para las pruebas de impedancia electroquímica ER (electrodo de referencia), EA (electrodo auxiliar) y ET (electrodo de trabajo)

El comportamiento observado con el dispositivo ITO/PE/ITO para el caso de -200 mV (Figura 4.3.1.2.) como electrodo y contra electrodo puede ser ajustado a un electrodo no ideal [73], el cual podría ser simulado con un circuito en serie como el que se muestra en la figura 4.3.1.4. En donde R_s es de $81 \Omega\text{cm}^2$ y es la suma de las resistencias de las películas de ITO más la resistencia del electrolito [73]; C_{dl} , es la capacitancia eléctrica correspondiente a la doble capa electroquímica. En el diagrama de bode de la figura X, se puede observar un desfaseamiento del ángulo a valores de aproximados de 80° con baja resistencia [71][74], correspondiente a dicha capacitancia. El sistema se vuelve más resistivo a 700 mV como se puede observar en la figura 4.3.1.2 b, para ello a el circuito equivalente de la figura 4.3.1.4 se le sumaría una capacitancia en paralelo a la resistencia, para poder simular la tendencia formar un semicírculo en medias – bajas frecuencia.

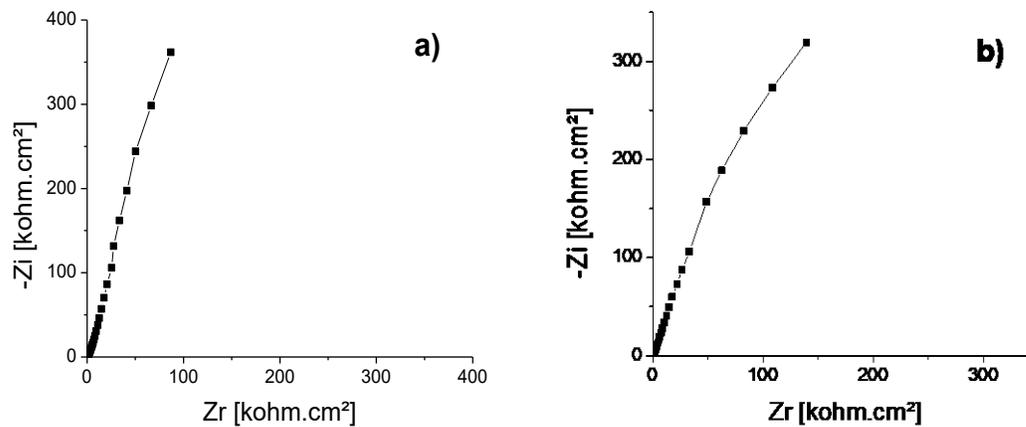


Figura 4.3.1.2. Diagramas Nyquist del arreglo con vidrios ITO sin películas electrocrómicas: ITO/PE/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV.

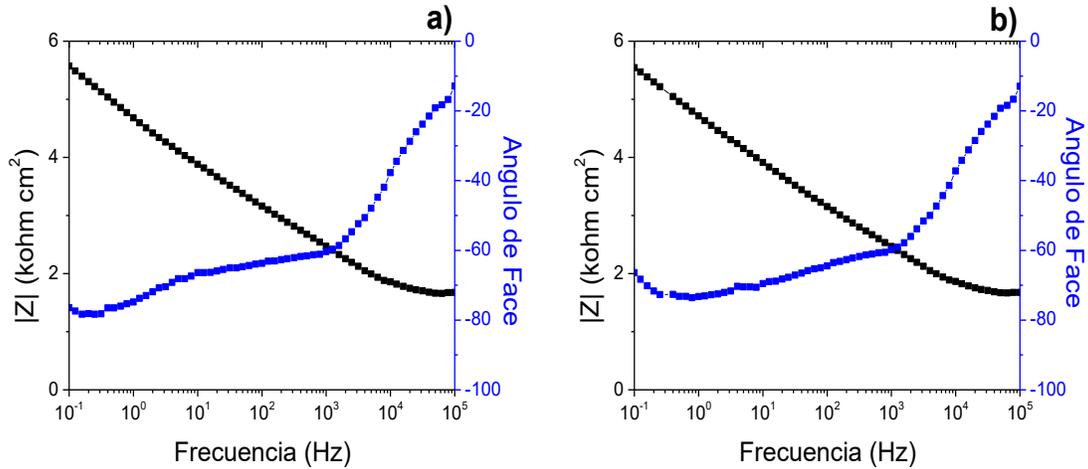


Figura 4.3.1.3. Diagramas Bode del arreglo con vidrios ITO sin películas electrocrómicas: ITO/PE/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV.

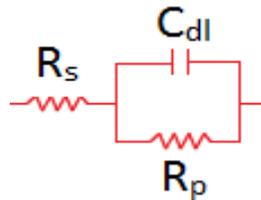


Figura 4.3.1.4. Circuito equivalente correspondiente a un comportamiento en serie del arreglo ITO/PE/ITO.

Para el caso de sistemas simples (un elemento electrocrómico), se presentan los diagramas Nyquist. Para los dispositivos de PANI-BQ y NTSPA-PANI-BQ se puede observar en las Figuras 4.3.1.5. un comportamiento semejante al dispositivo ITO/PE/ITO, la tendencia a formar semicírculos en altas y bajas frecuencias. Así pues, en altas frecuencias atribuido a la doble capa electroquímica (C_{dl}) y a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y en bajas frecuencia podría atribuirse a la separación y acumulación de cargas en los respectivos electrodos del dispositivo (C_p), con su respectiva resistencia a la polarización en paralelo (R_p).

La presencia de un elemento electrocrómico en uno de los electrodos aumenta la acumulación de carga (CPE) [60]. Estos comportamientos no se observan en el diagrama de Nyquist debido a que no hay una separación clara entre los semicírculos, lo cual indica la complejidad del proceso y el traslape que existe entre

las etapas del mismo [75]. En los diagramas de Bode los arreglos PANI-BQ y NTSPA/PANI-BQ a -200 mV (oxidación de la PANI) se observa más claro la presencia de los dos semicírculos. El circuito correspondiente a este comportamiento lo observamos en la figura 4.3.1.7., Cdl y Cp pueden simularse con elementos de fase constante (CPE, siglas en inglés) debido a las no homogeneidades en los electrodos [76].

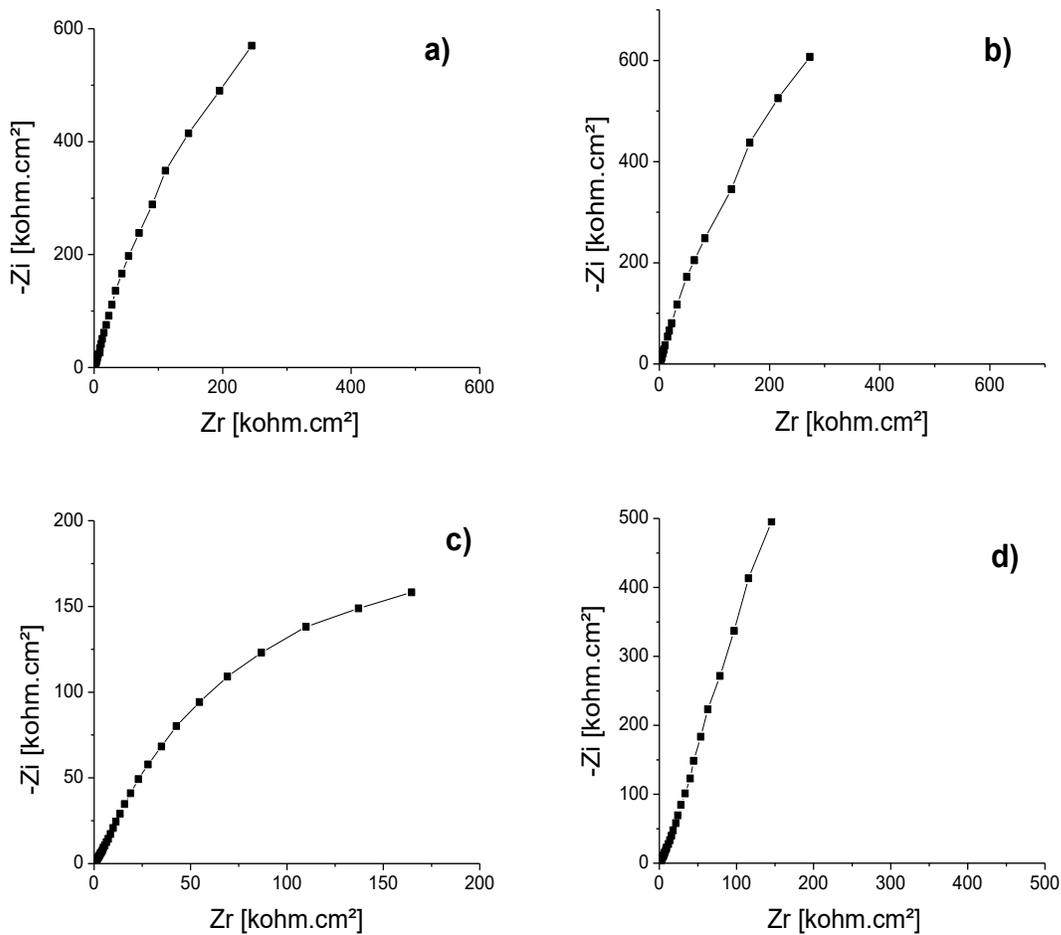


Figura 4.3.1.5. Diagramas Nyquist de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

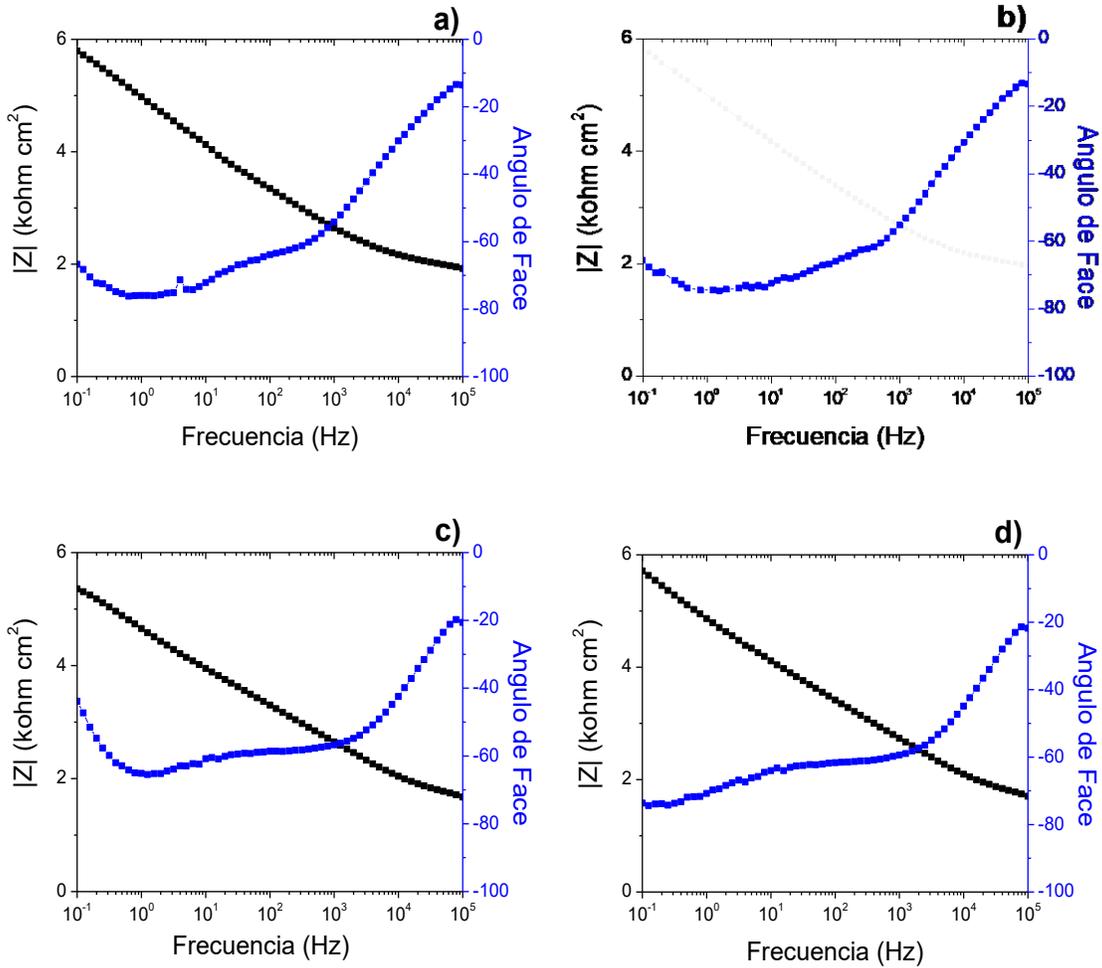


Figura 4.3.1.6. Diagramas Bode de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

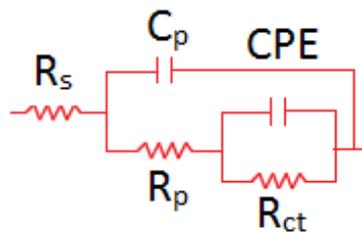
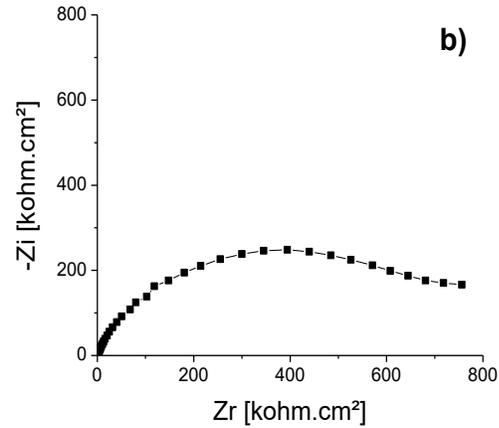
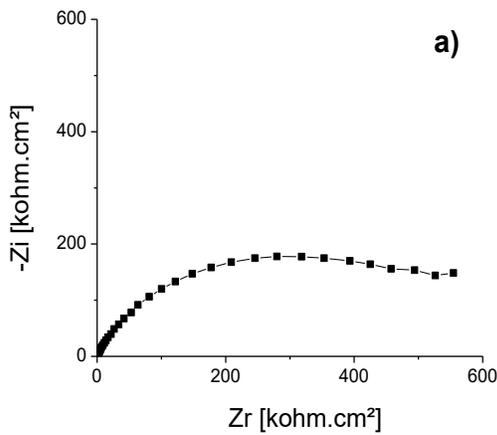


Figura 4.3.1.7. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/ITO y ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/ITO.



La resistencia óhmica del arreglo con P3HT-DC (figura 4.3.1.8.) muestra un semicírculo debido a la formación de la doble capa electroquímica (Cdl). Los dispositivos con electrodo de P3HT-SC presentan un comportamiento más complejo que puede representarse al agregar una resistencia en paralelo con un condensador no ideal (pseudocapacitancia) que representa la película del P3HT-SC a -200 mV [Rodolfo], ambas debidas a la película electroactiva del P3HT. Mientras que a 700 mV, en el diagrama de Bode se aprecia claramente, la formación de tres semicírculos capacitivos, de menor diámetro y menor diferencia en el ángulo de fase, respecto al módulo de fase.



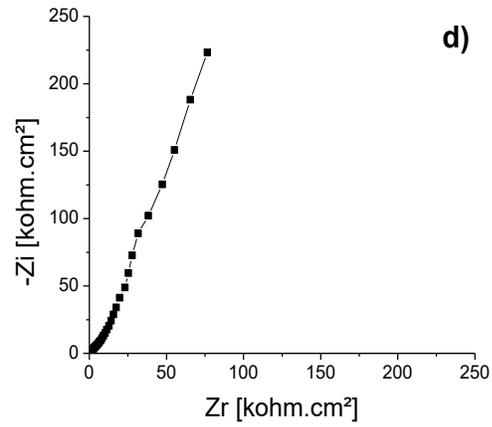
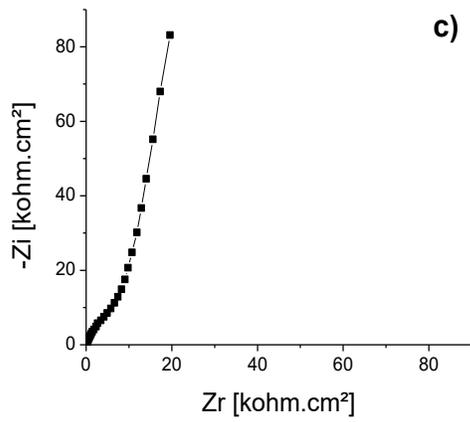


Figura 4.3.1.8. Diagramas Nyquist de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PE/P3HT-DC/ITO: a) -200 mV y b) 700 mV, e ITO/PE/P3HT-SC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

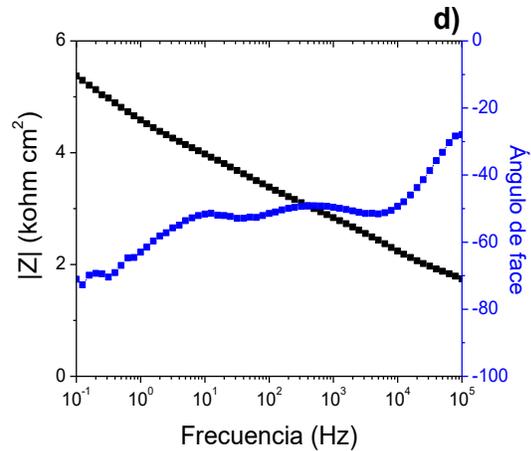
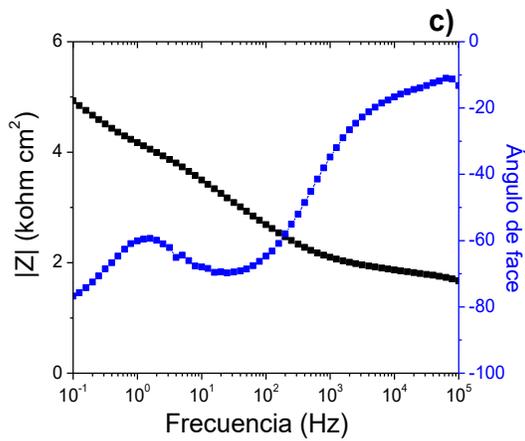
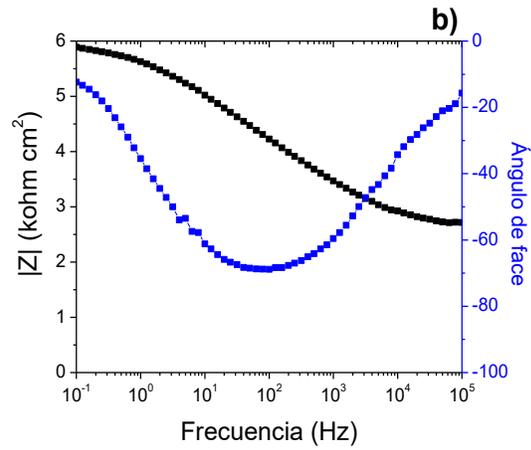
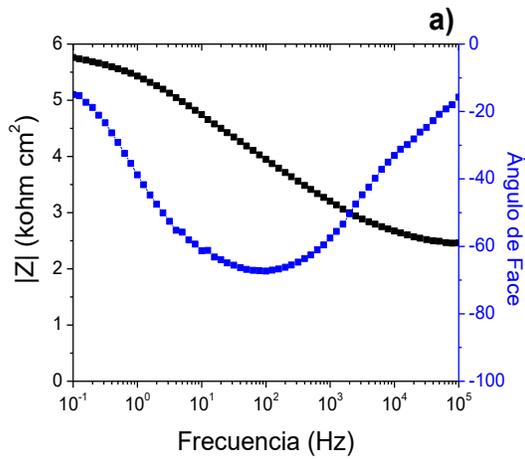


Figura 4.3.1.9. Diagramas Bode de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PE/P3HT-DC/ITO: a) -200 mV y b) 700 mV, e ITO/PE/P3HT-SC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

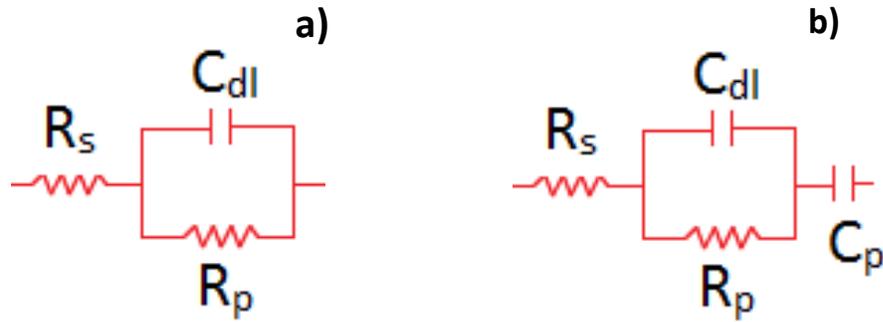


Figura 4.3.1.10. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: a) ITO/PE/P3HT-DC y b) ITO/PE/P3HT-SC.

Todos los sistemas con arreglo PANI-BQ/PE/P3HTr spin o dip coating presentan una R_s de y un semicírculo a alta frecuencia debido a la doble capa electroquímica.

El comportamiento de estos arreglos no es tan complejo, posiblemente la técnica de depósito de las películas está influyendo en ello, ya que con este polímero se lograron las superficies menos rugosas. En el diagrama Bode se observa más claro el comportamiento de estos arreglos de un solo semicírculo, el circuito correspondiente se ilustra en la figura 4.3.1.12.

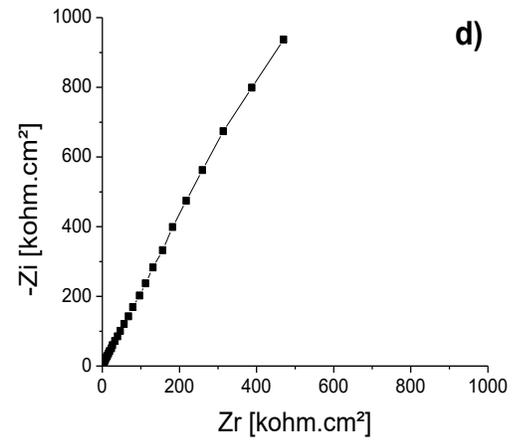
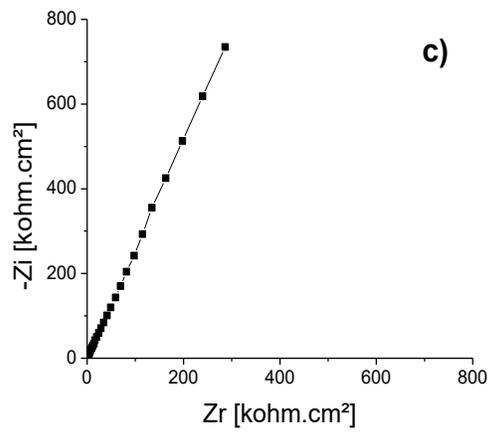
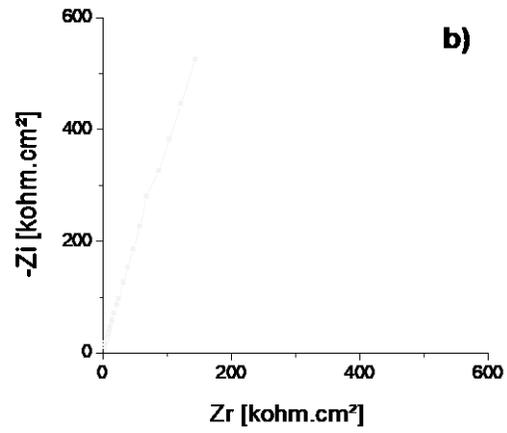
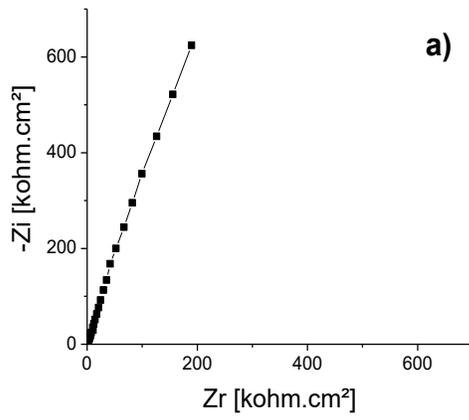


Figura 4.3.1.11. Diagramas Nyquist de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV y b) 700 mV e ITO/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

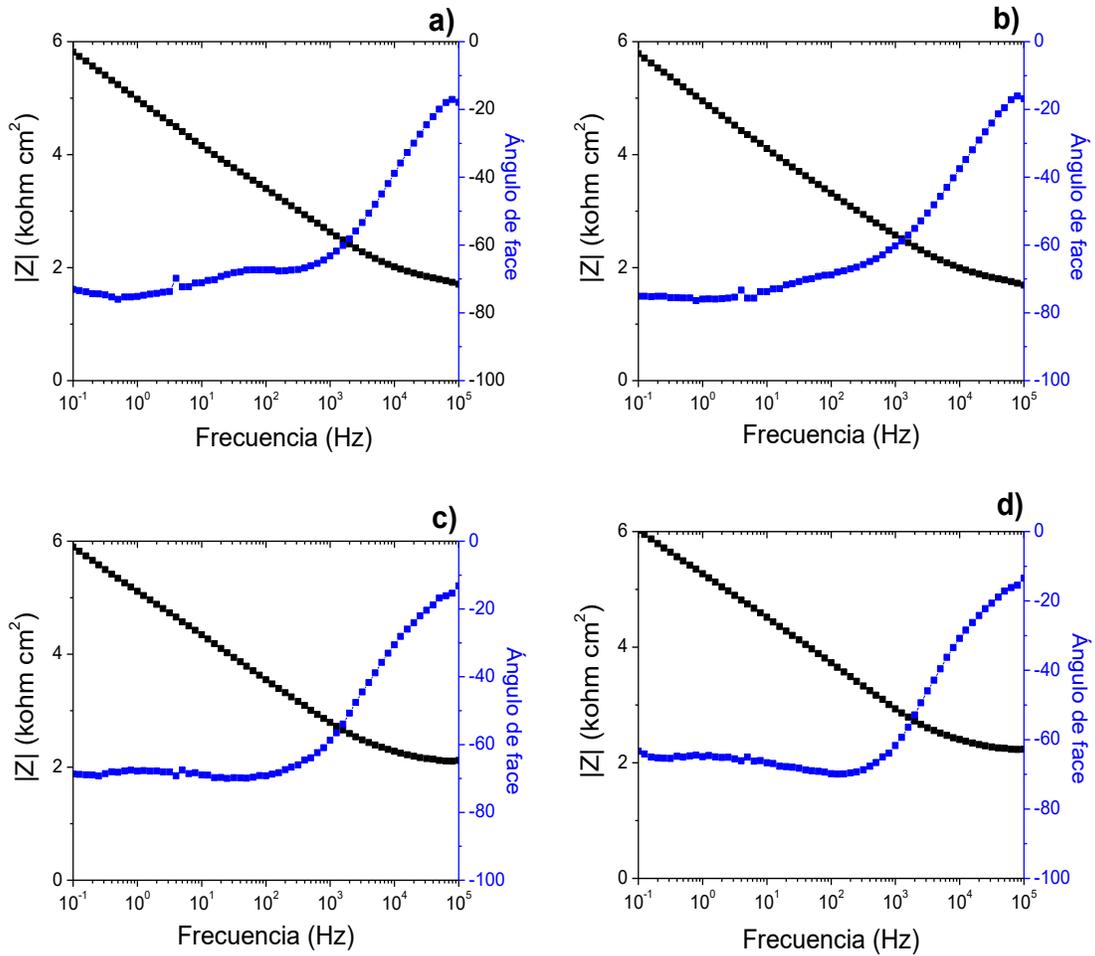


Figura 4.3.1.12. Diagramas Bode de los dispositivos simples con los arreglos: ITO/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV y b) 700 mV e ITO/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

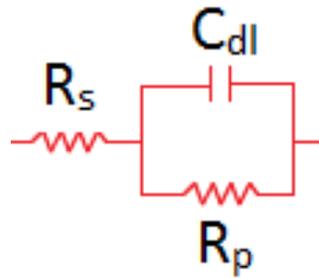


Figura 4.3.1.13. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: ITO/PE/P3HTr-DC e ITO/PE/P3HTr-SC.

4.3.2. Diagramas de Nyquist y Bode para DED's

Bajo las mismas condiciones que se corrieron las pruebas de los DES's, se realizaron las pruebas de los DED's, como electrodo de trabajo (ET) se utilizó el vidrio ITO con la película de P3AT's, y como electrodo de referencia (ER) vidrio ITO con película de PANI, a este electrodo se le puenteo el electrodo auxiliar (EA) (figura 4.3.2.1.).

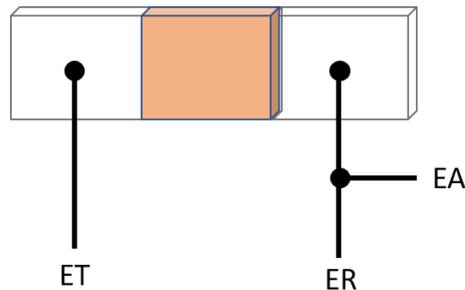


Figura 4.3.2.1. Acoplamiento de la celda para las pruebas de impedancia electroquímica ER (electrodo de referencia) películas de PANI, EA (electrodo auxiliar) y ET (electrodo de trabajo) películas de P3AT's.

Los diagramas de Nyquist del arreglo PANI-BQ/PE/P3HT-DC muestra la presencia de dos semicírculos de baja resistencia, a -200 y 700 mV el dispositivo mantuvo valores similares de la resistencia a la polarización, indicando que el voltaje aplicado no afectó las propiedades electroactivas de los polímeros, el circuito equivalente a este arreglo se observa en la figura 4.3.2.2. mientras que el arreglo PANI-BQ/PE/P3HT-SC a -200 mV presenta un semicírculo capacitivo en alta frecuencia, seguido de un Warburg, es decir tenemos difusión de especies de las películas.

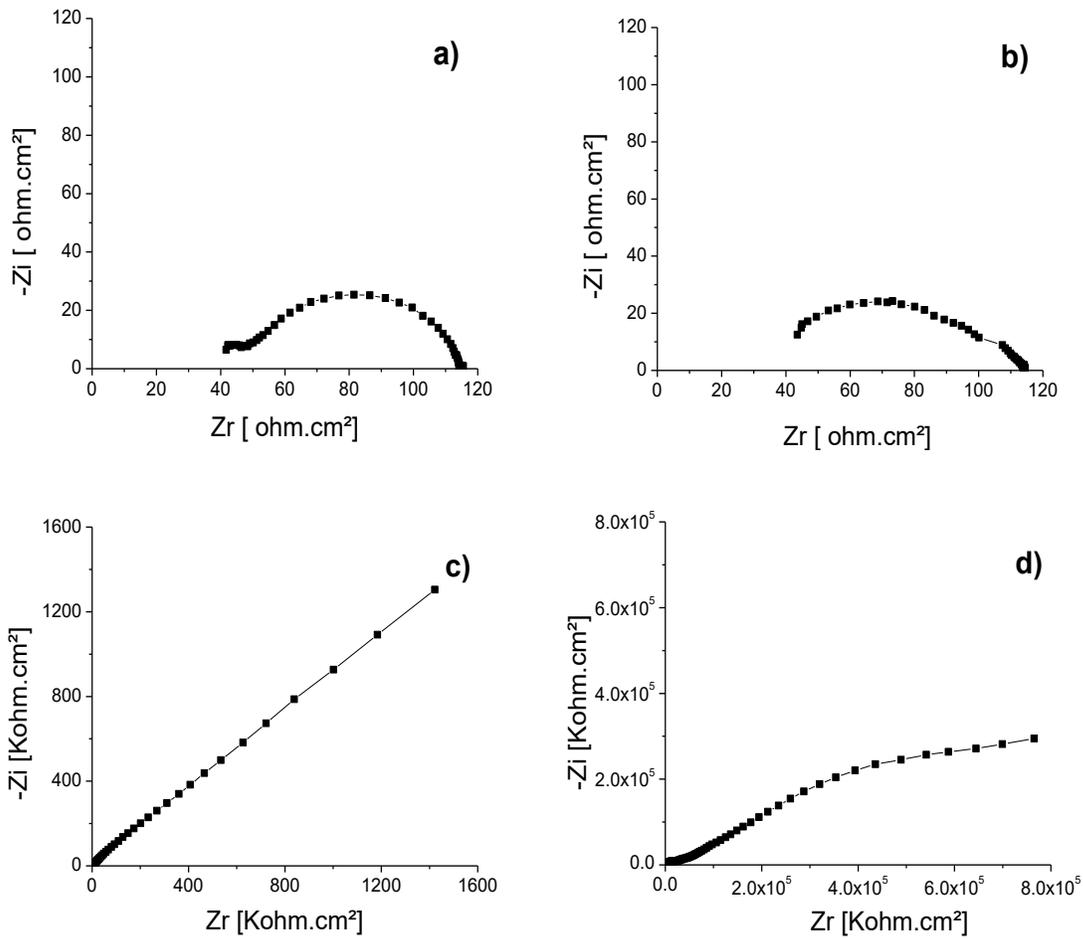


Figura 4.3.2.2. Diagramas Nyquist de los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

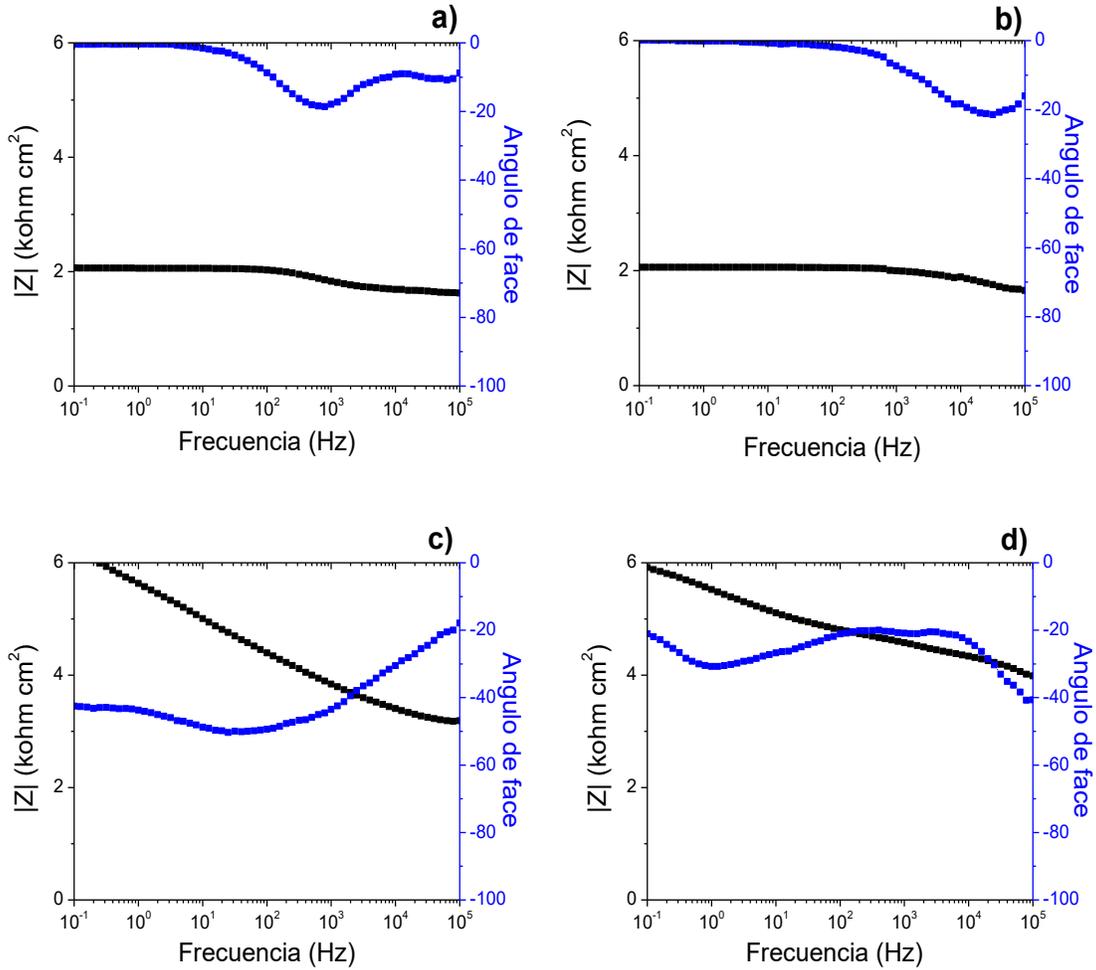


Figura 4.3.2.3. Diagramas Bode de los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

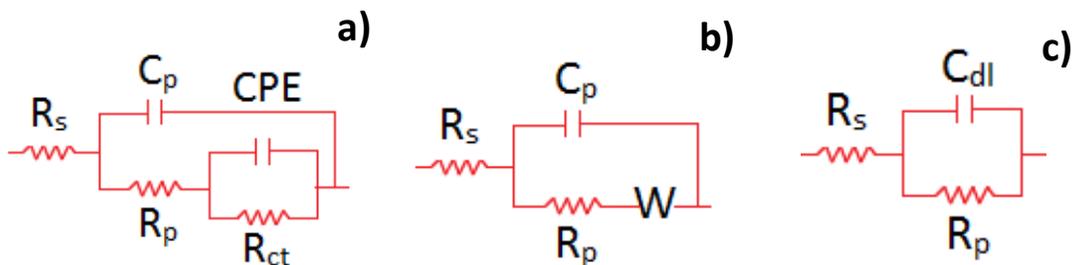


Figura 4.3.2.4. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: a) ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO, ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO b) -200 mV y c) 700 mV.

El DED PANI-BQ/PE/P3HTr-SC a -200 mV presenta un semicírculo a baja frecuencia seguido de un Warwurg, el sistema, el sistema se hace resistivo .a 700 mV, se observa más claro la presencia de los dos semicírculos, Cdl y Cp los cuales pueden simularse con elementos de fase constante. El arreglo PANI-BQ/PE/P3HTr-DC en ambos potenciales forman dos semicírculos a alta y media frecuencia. El circuito de estos arreglos se observan en la figura 4.3.2.7.

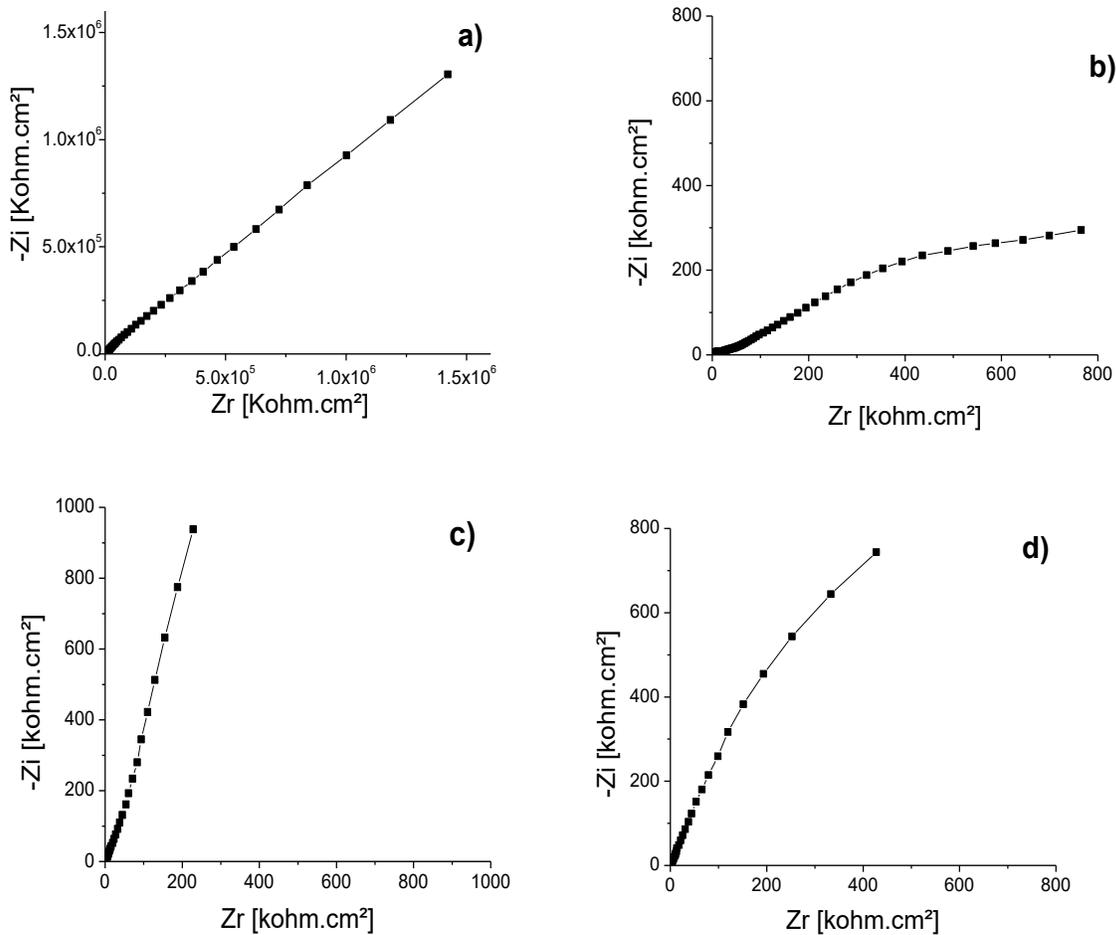


Figura 4.3.2.5. Diagramas Nyquist de los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

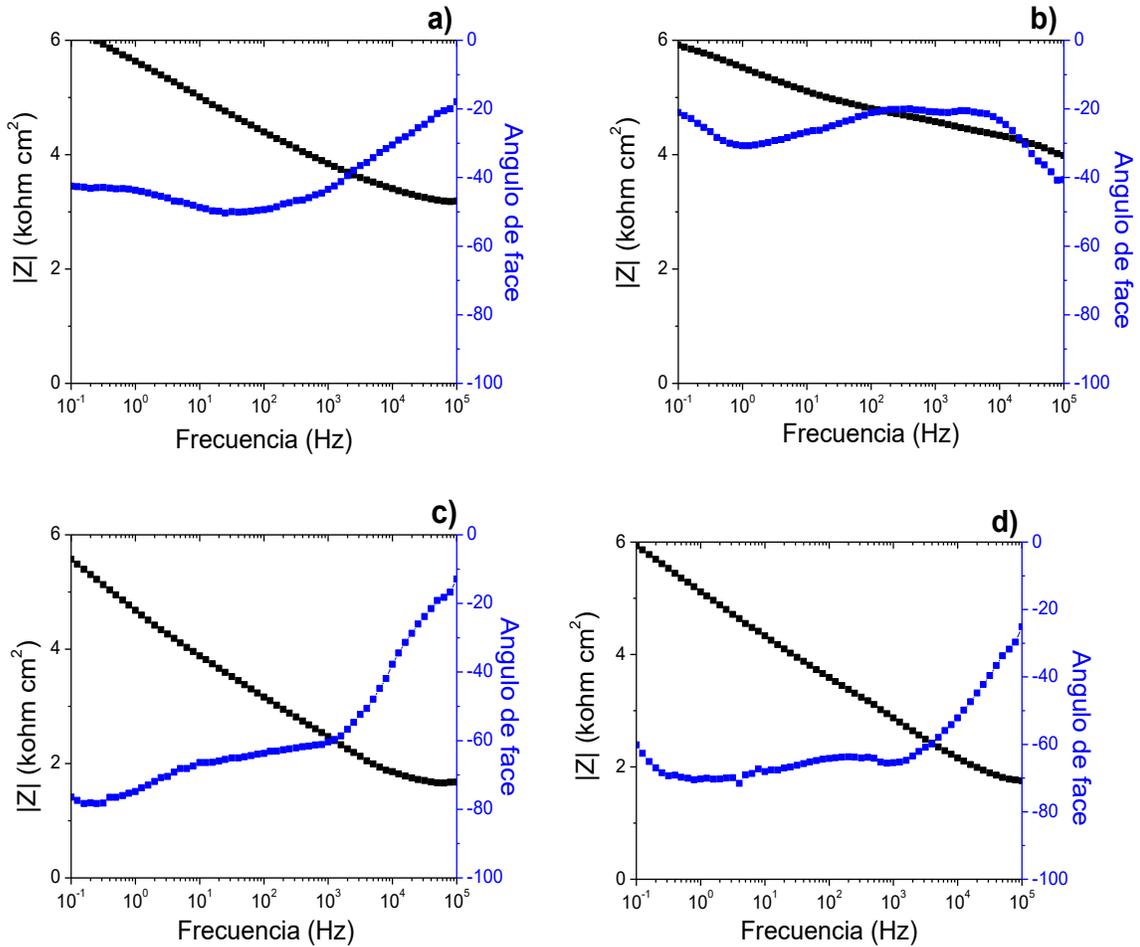


Figura 4.3.2.6. Diagrama Bode de los arreglos: ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV , b) 700 mV , e ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV .

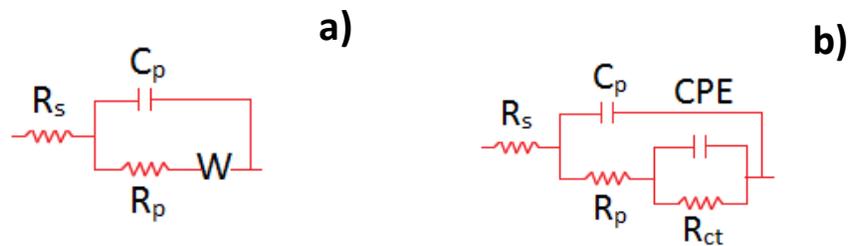


Figura 4.3.2.7. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: a) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO -200 mV , b) ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO 700 mV y ITO/PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO con ambos voltajes.



En todos los sistemas se logra ver dos semicírculos una debido a la doble capa electroquímica y otro es un elemento de fase constante. la figura; 4.3.2.8.b. presenta un semicírculo en alta frecuencia con una pseudocapacitancia.

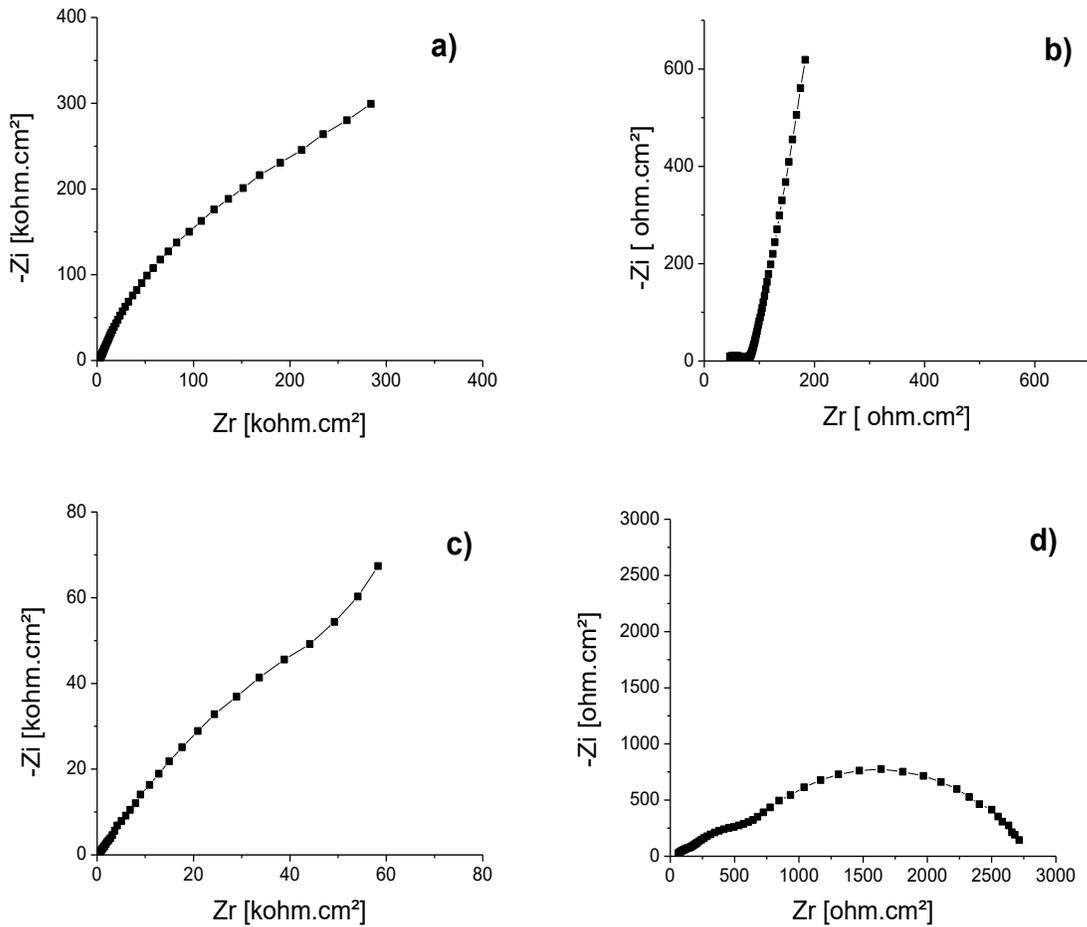


Figura 4.3.2.8. Diagramas Nyquist de los arreglos: ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

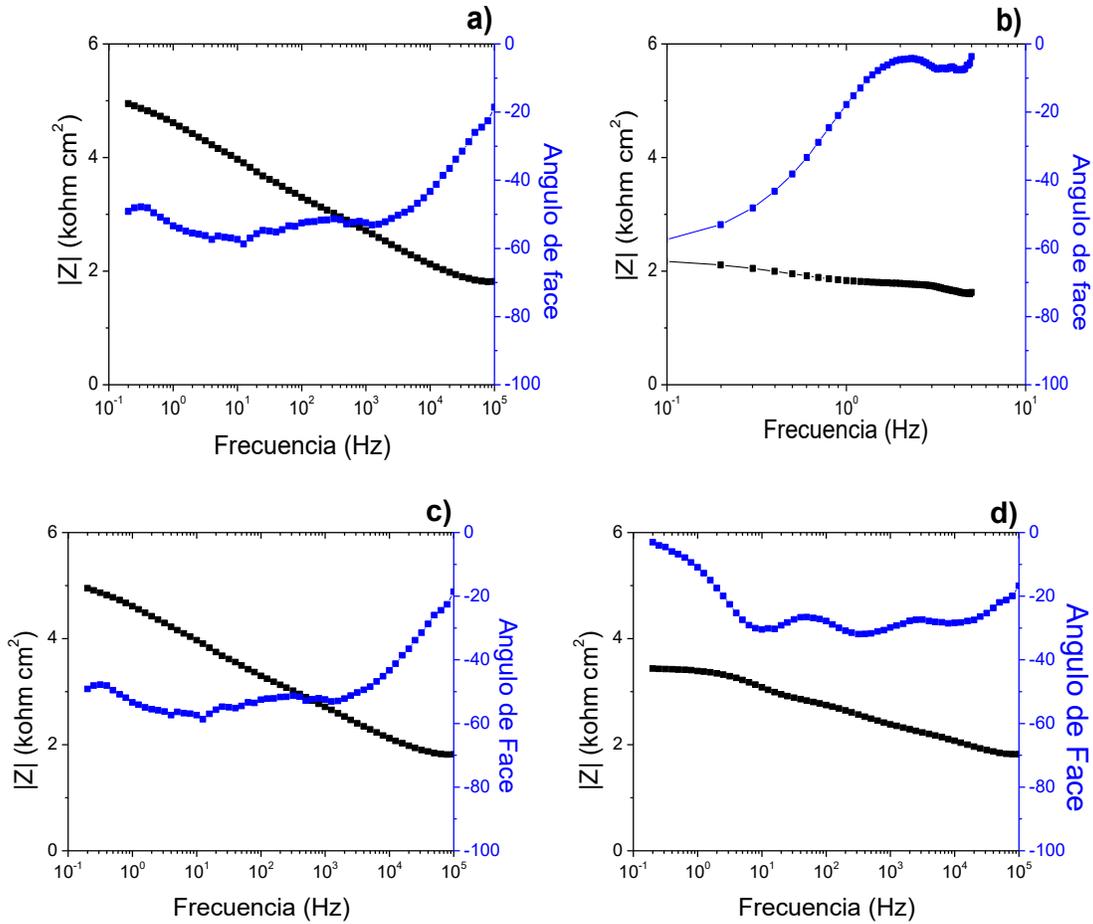


Figura 4.3.2.9. Diagramas Bode de los arreglos: ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

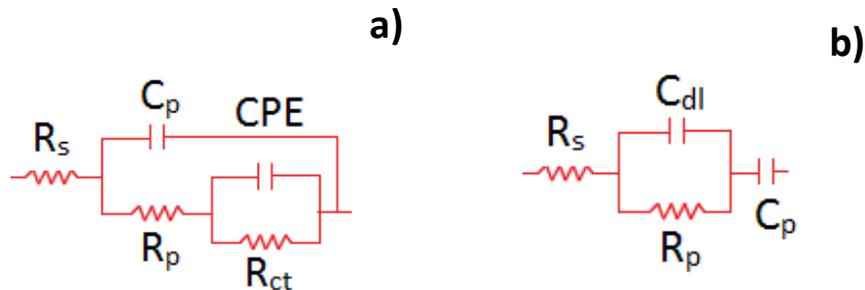


Figura 4.3.2.10. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: a) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO a -200 mV, ITO/NTSPA-



PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO con ambos voltajes, y b) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO a 700 mV

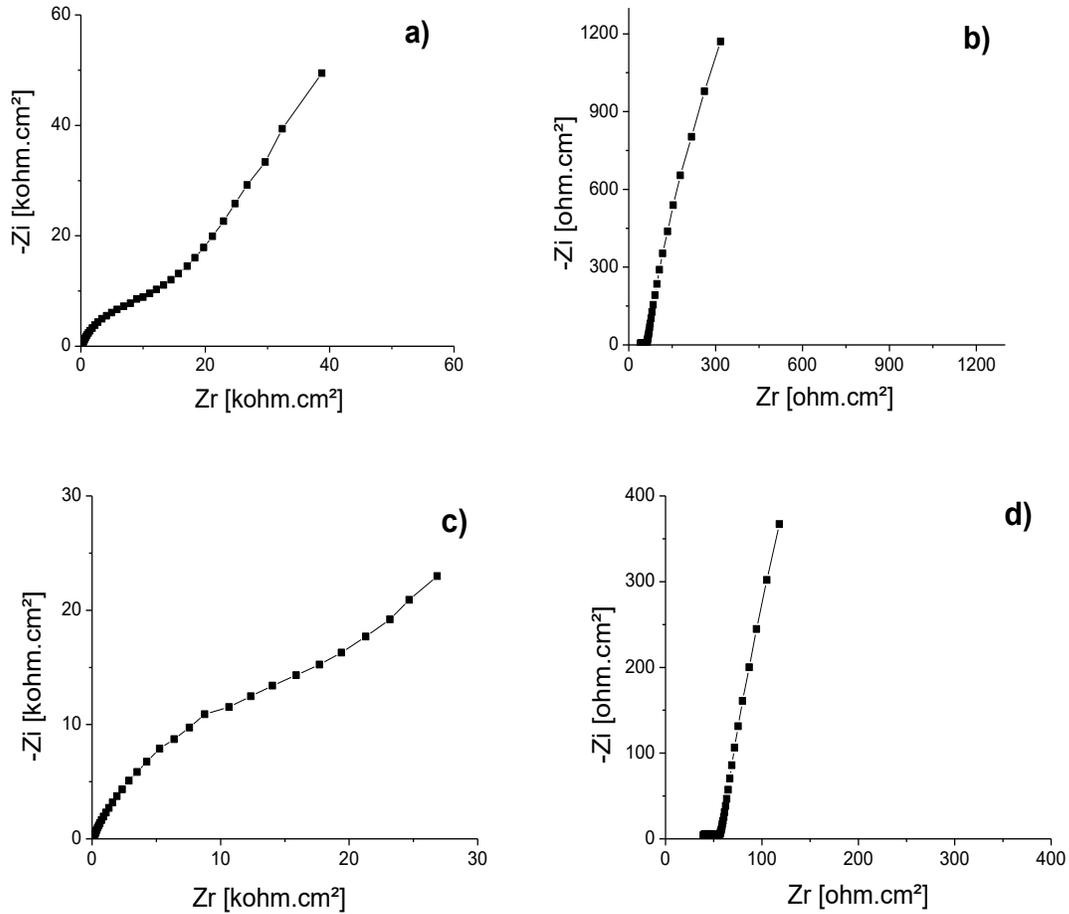


Figura 4.3.2.11. Diagramas Nyquist de los arreglos: ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

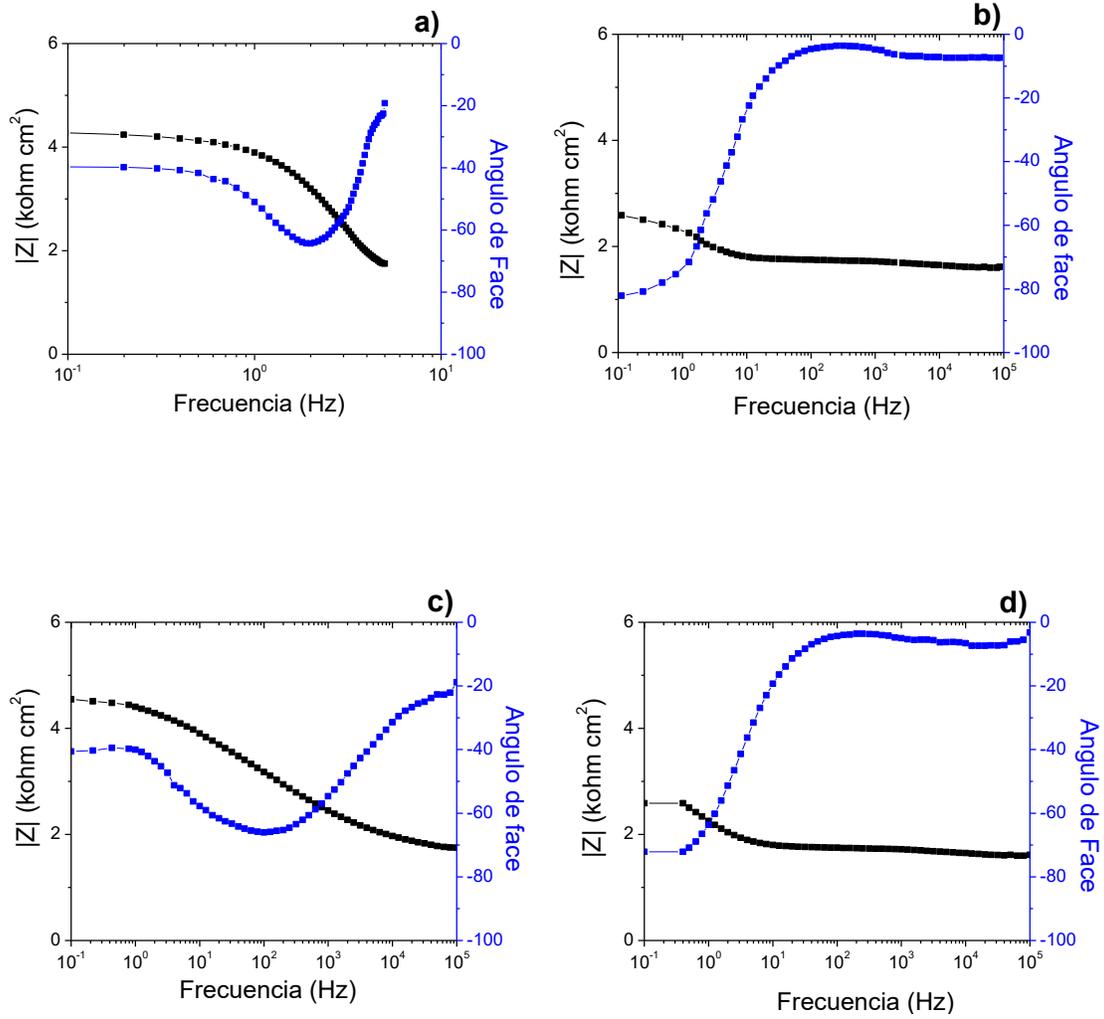


Figura 4.3.2.12. Diagramas Bode de los arreglos: ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-SC/ITO: a) -200 mV, b) 700 mV, e ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HTr-DC/ITO: c) -200 mV y d) 700 mV.

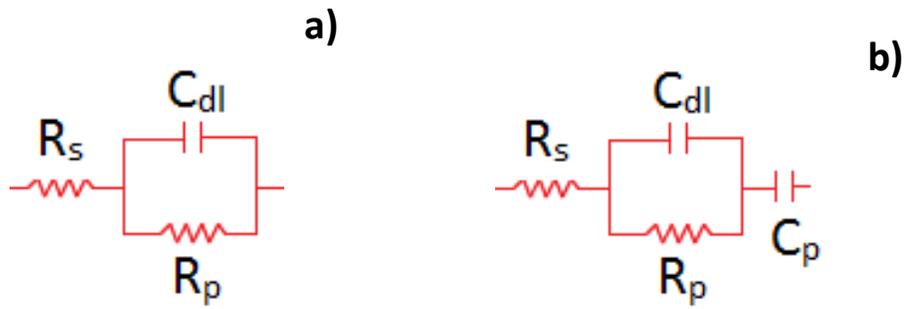


Figura 4.3.2.13. Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los arreglos: a) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC y DC/ITO a -200 mV, b) ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT-SC y DC/ITO a 700 mV.



Capítulo 5

Conclusiones

Se determinó de la información regioquímica de los P3HT's: una configuración de diadas cabeza-cola de 80.64% para el P3HT y 91.74% para el P3HTr; y una configuración de triadas cabeza/cola-cabeza/cola de 63.22% para el P3HT y 82.64% para el P3HTr.

P3HT regioaleatorio mostró un peso molecular y polidispersidad mayor que el regioregular (P3HTr). Se determinó que el P3HT regioregular es más estable térmicamente y tiene mayor longitud de conjugación que el P3HT regioaleatorio.

De las pruebas de voltametría cíclica se determinó:

El promotor de adhesión (NTSPA) en películas de PANI ocasionó un voltagrama con menor área dentro de la curva, un corrimiento de picos de oxidación y reducción a potenciales menores, y una mayor reversibilidad en sus procesos redox que los electrodos de PANI-BQ sin el promotor.

Para los electrodos de P3HT, los depositados por SC mostraron una mayor reversión de los procesos redox y potenciales más bajos de los picos de oxidación y reducción que los depositados por DC; los electrodos de P3HTr depositados por DC mostraron mayor reversión de los procesos redox y presentaron un corrimiento de los picos de oxidación y reducción a mayores potenciales que los de SC.

PANI y P3HT's mostraron una amplia variedad de colores adecuados para su aplicación en dispositivos electrocrómicos.

De los diagramas de transmitancia se determinó que la PANI es complementaria de los P3HT's, característica necesaria para utilizarlos como dispositivos electrocrómicos duales.



Las películas de los P3HT's (P3HT y P3HTr) depositadas por SC mostraron una morfología más homogénea, granos más pequeños y rugosidad menor que las depositadas por DC. Así mismo se determinó que el P3HTr por ambas técnicas de depósito presenta granos de menor tamaño que los obtenidos por el P3HT regioaleatorio.

Las películas de los P3HT's tienen mayor homogeneidad y menor rugosidad que las películas de la PANI.

Las películas por depósito SC con los tres polímeros presentan menor espesor y menor rugosidad media que las depositadas por DC para los politiofenos y BQ para la PANI.

Las películas de NTSPA-PANI por cualquier método de depósito tienen mayor adherencia a los vidrios ITO que las de sin promotor, así mismo el P3HT regioregular (P3HTr) tiene una mayor adherencia que el no regioregular (P3HT).

Se demostró un mayor contraste óptico en los estados oxidado y reducido alrededor de los 400 a 650 nm, tanto en dispositivos simples como duales.

En los dispositivos simples, se reveló el mayor contraste óptico con el arreglo ITO/P3HT-SC/PE/ITO, las pruebas de cinética óptica indican en el primer ciclo una diferencia en porcentaje de transmitancia de 24.8 % y una señal casi cuadrada que indica una rápida respuesta en cambio de color y estabilidad del dispositivo.

Los arreglos de las películas de PANI como material crómico no mostraron una señal cuadrada sin embargo se percibe un aumento en la diferencia de porcentaje de transmitancia, favorecido por el tratamiento de adherencia NTSPA aplicado a las películas de PANI.



Para los arreglos con politiofeno es más lento el proceso de oxidación de sus películas y para los elaborados con polianilina es el proceso de reducción el que presenta una menor velocidad de cambio.

Los sistemas duales (dos materiales crómicos) presentan mayor contraste óptico, respuesta inmediata al cambio (aclarado-oscorecido) y mejor estabilidad del dispositivo, que los sistemas simples.

En el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HT_r-DC/ITO observamos 40.7 % de diferencia en transmitancia en el primer ciclo de las pruebas de cinética óptica, su velocidad al cambio de color (aclarado a oscorecido) es inmediata, se mantiene en el tiempo y es estable (la amplitud de la señal las películas no disminuye), por lo tanto, no presentan una degradación de la película.

De los sistemas con P3HT no regioregular, el sistema ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-SC y DC tienen una diferencia en transmitancia de 40 % y 41.5 % respectivamente, pero el arreglo ITO/PANI-BQ/PE/P3HT-DC al final de la prueba de cinética se observa una inestabilidad del dispositivo.

Los dispositivos con el polímero regioregular (P3HT_r) y NTSPA-PANI, sin importar la técnica de depósito, exhiben una señal cuadrada. Este comportamiento posiblemente esté relacionado con la conjugación de las cadenas poliméricas en la velocidad de cambio de aclarado a oscorecido y con la adhesión de las películas sobre los sustratos en la estabilidad de los dispositivos. El ITO/NTSPA-PANI-BQ/PE/P3HT_r-DC/ITO demuestra ser el sistema que obtiene la mejor eficiencia y mayor contraste óptico (52%).

En los sistemas con el polímero no regioregular P3HT y NTSPA-PANI, no se observó una señal cuadrada para todos, como la combinación con el regioregular, el arreglo ITO/NTSPA/PANI-BQ/PE/P3HT-SC/ITO presentó un 45.1 % de diferencia en porcentaje de transmitancia.



Se demostró que:

Mejorar la conjugación de las cadenas con un polímero regioregular, así como la adherencia de las películas poliméricas sobre los sustratos ITO fueron elementos clave para obtener mejor eficiencia en los dispositivos.

El espesor de las películas también tiene influencia sobre el contraste óptico. Ya que las películas demasiado delgadas o demasiado gruesas obtienen una menor diferencia en porcentaje de transmitancia.

Las pruebas de impedancia electroquímica demostraron que:

Los dispositivos simples son sistemas de alta resistencia a la transferencia de carga. Excepto el arreglo ITO/P3HT-SC/PE/ITO el cual en Bode (Figura 4.3.1.2.) es más claro observar que los mecanismos están controlados por pequeños semicírculos de menor resistencia a la transferencia de carga. Esto confirma lo visto en las pruebas de cinética óptica, este arreglo fue el más eficiente de los dispositivos electrocrómicos simples.

Los sistemas duales muestran mecanismos muy complejos, sin similitudes entre ellos inclusive algunos casos presentan difusión de especies, sin embargo observamos menor resistencia (círculos con menor diámetro) y menor diferencia de ángulo de fase, respecto al módulo de fase. Es decir que son mecanismos controlados por la transferencia de carga y poca resistencia.

El sellado del ensamble en los dispositivos, provoca una variación importante en los resultados de las pruebas, específicamente es la causa de encontrar una resistencia a la solución distinta (0 a 200 Kohm cm²) en cada dispositivo.



Referencias Bibliográficas

- 1 A. Kamar D.M. Chemistry of Materials 1998, 10, 896-902
- 2 A.Azens, C.G. Granqvist, Journal of Solid state Electrochemistry 2003, 7468, A.A. Argun Chemistry of materials 2004, 16 4401-44112, S. Kirchmeyer, Journal of materials Chemistry 2005, 15, 2007-2088, Q.B. Pei, Polymer 1994, 35, 1347-1351
- 3 Akira Watanabe,* Kunio Mori, Yasunori Iwasaki, and Yoshiro Nakamura, "Electrochromism of Polyaniline Film Prepared by Electrochemical Polymerization", Macromolecules 20 (1987) 1793-1796
- 4 Alonso-Valente, "Electroquímica y electrocatálisis", Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, ISBN 1-4135-0102-8, de la edición virtual (vol. Ia)
- 5 Avni A. Argun, Pierre-Henri Aubert, Barry C. Thompson, Irina Schwendeman, Carleton L. Gaupp, Jungseek Hwang, Nicholas J. Pinto, David B. Tanner, Alan G. MacDiarmid, and John R. Eynolds "Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices", Chem. Mater. 2004, 16, 4401-4412
- 6 C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, J.A. Pomposo, M. Salsamendi, R. Marcilla, H. Grande, R. Vergaz, D. Barrios, J.M. Sanchez-Pena, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 101.
- 7 C.G. Granqvist, E. Avendano Thin Solid Films 2003, 442, 201-211
- 8 C.K.Z. Andrade, R.A.F. Matos, V.B. Oliveira, J. Therm. Anal. Calorim. 99 (2010) 539.
- 9 Carlos Sanchis Bermúdez, "Síntesis y Caracterización de Polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobenzenosulfónico", Universidad de Alicante-Instituto de Materiales. 2012
- 10 Cesar Alfredo Barbero, Polímeros conductores y semiconductores, Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados Universidad Nacional de Río Cuarto 5800 - Río Cuarto Argentina
- 11 Chun-Guey Wu, Jieh-Yih Chen "Chemical Deposition of Ordered Conducting Polyaniline Film via Molecular Self-Assembly", Department of Chemistry National Central University. 12, 1996
- 12 M.N. Collomb-Dunand-Sauthier, S. Langlois, E. Genies, J. Appl. Electrochem. 24, 72 (1994)
- 13 D.C. Trivedi, in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties, ed. by H.S. Nalwa (Wiley, New York, 1997)
- 14 D.R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, Electrochim. Acta 45 (2000) 1271
- 15 David E. Stilwell Electroquímica de Polímeros conductores III. Electrochemical Society., 135 (1988) 2491
- 16 Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, 22ª edición.
- 17 EM Genies, AA Syed y C. Tsintavis, "Estudio electroquímico de polianilina en medio acuoso y orgánico. Redox y propiedades cinéticas", Mol. Cryst., 121 (1985) 181
- 18 Esparza Zúñiga E. M et al, "Efecto del pH en la corrosión de acero al carbono en presencia de un medio amargo", Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío 25(2) 139-145, junio de 2012
- 19 F. Wudl, R. O. Angus, Jr., F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, and A. J. Heeger, "Poly(pphenyleneamineimine): Synthesis and Comparison to Polyaniline", J.Am.Chem.Soc.109 (1987) 3677
- 20 F.M. Gray, Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications, John Wiley, NY, US, 1991
- 21 G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, J. R. Reynolds, "Multiply colored electrochromic carbazole-based polymers", Chemistry of Materials, 9 (1997) 1578-1587



- 22 H. Bircan, V. Seshadri, J. Padilla, M. Invernale, T.F. Otero, G.A. Sotzing, J. Phys.: Conf. Ser. 127 (2008) 012011.
- 23 I. Schwendeman, J.R. Reynolds, *Advanced Materials* 2001, 13, 634-637
- 24 J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3881
- 25 J. Przluski, W. Wieczorek, Z. Florjanczyk, *Conducting Polymers, Transport Phenomena Trans Tech Publications Ltd, Aedermannsdorf, 1993, p. 131*
- 26 J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8858.],
- 27 Javier Padilla Martínez, “Caracterización Y Optimización Electroquímica De Dispositivos Electrocrómicos Duales Basados En Polímeros Conductores”, Universidad Politécnica De Cartagena, 2006
- 27b Javier Padilla, Rafael García, Antonio Jesús Fernández, Antonio Urbiuna, *Polímeros conductores, su papel en un desarrollo energético sostenible. Reverté, España. Capitulo dos 48-80, 2010*
- 28 Joaquín Arias Pardilla *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas, Universidad de Alicante, España].*
- 29 K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, L. Viau, H.P. Mutin, A. Vioux, K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1879.
- 30 K.-H. Lee, J.-K. Park, W.-J. Kim, *J. Polym. Sci. B* 37 (1999) 247
- 31 K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275.].
- 32 Koji Nishio, Masahisa Fujimoto, Noriyuki Yoshinaga, Osamu Ando, Hitoshi Ono, Tetsuro Murayama, “Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods”, *Journal of Power Sources* 56 (1995) 189-192
- 33 Lin Niu, *Electrocatalytic behavior of Pt-modified polyaniline electrode for methanol oxidation: Effect of Pt deposition modes, Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005)
- 34 M. Watanabe, H. Uchinda, M. Emori, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3219.
- 35 M.A.B. Gomes, D. Goncalves, E.C. Pereria de Souza, B. Valla, M.A. Agerter, L.O.S. Bulhoes, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1653
- 36 M.A.K.L. Dissanayake, R. Frech, *Macromolecular* 28 (1995) 5312
- 37 M.E. Nicho et al. “Effect of Adhesion Promoter in Corrosion Protection of 1018 Mild Steel by Using Poly(3-Hexylthiophene) Coatings in 0.5 M H₂SO₄” Solution. *CORROSION-Vol. 67, No. 10*
- 38 Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008
- 39 Monk P.M.S, “Electrochromism: fundamentals and applications”, VCH, Weinheim, 1995
- 40 Monk P.M.S, “Electrochromism: fundamentals and applications”, VCH, Weinheim, 1995
- 41 Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR (1995) *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. Verlag Chemie, Weinheim, ISBN: 3-527-29063-X
- 42 Narcizo Mendoza, “Electrolitos poliméricos compuestos con óxidos de titanio nanoestructurados para su aplicación en dispositivos electrocrómicos”, Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMA, noviembre 2011



- 43 Omar Julián Rivero Torre, Sensores Electroquímicos de Ácido Ascórbico Basados en Electroodos Modificados con Polianilinas Autodopadas, Universidad de Alicante España, 2012
- 44 P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, "Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperaturas", *Synthetic Metals* 76 (1996) 157-160
- 45 Padilla-Javier, "Electrocromismo En El Aula: Una Aplicación Práctica Para Física, Química y Matemáticas en Primeros Cursos Universitarios", Departamento de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Cartagena
- 46 R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J.A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 482.
- 47 R. Seymour, C.E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Editorial Reverté, Barcelona, 2002
- 48 R.d. Rauh, *Electrochimica Acta* 1999, 44, 3165-3176, A.Azens,C.G. Granqvist, *Journal of Solid state Electrochemistry* 2003, 7 64-68, A. Talledo, *Journal Applied Physics* 1995, 77, 4655-4666
- 49 Rina Schwendeman, Jungseek Hwang, Dean M. Welsh, David B. Tanner, and John R. Reynolds, "Combined Visible and Infrared Electrochromism Using Dual Polymer Devices", *Adv. Mater.* 9(2001) 13
- 50 Rodolfo, "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films", *Advanced Materials*, 8 (1996)
- 51 S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films", *Advanced Materials*, 8 (1996) 808-&.
- 52 S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, "Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films", *Advanced Materials*, 8 (1996) 808-&][S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, "High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices", *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2101-2108
- 53 S. Desaia, R.L. Shepherd, P.C. Innisa, P. Murphy, C. Hall, R. Fabret, G.G. Wallace, *Gel electrolytes with ionic liquid plasticiser for electrochromic devices*", *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4408-4413
- 54 S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu, *J. Mater. Sci.* 34, 2733 (1999)
- 55 Sanchis Bermúdez, "Síntesis y Caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de anilina y ácido 2-aminobenzenosulfónico, aplicaciones como biosensores y electrocatalizadores
- 56 Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang C.K., Heeger, A.J. *Chem. Commun.* 1977, 578
- 57 T.M. Wijendra Jayalath Bandara, P. Ekanayake, M.A.K. Lakshman Dissanayake, I. Albinsson, B.-E. Mellander, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1221
- 58 Toribio Fernández Otero, "POLIMEROS CONDUCTORES: SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTROQUIMICAS", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Cartagena. España
- 59 U. León-Silva, "Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1444-1448
- 60 Ulises León, Síntesis de polianilina y poli-3-metiltofeno, para su aplicación en dispositivos electrocrómicos", *Universidad Autónoma del Estado de Morelos- Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias de los Materiales*, 2006
- 61 V.R. Koch, L.A. Dominey, C. Nanjundiah, M.J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 798
- 62 W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, M. Forsyth, *Science* 297 (2002) 983.
- 63 W. Lu, B.R. Mattes, A.G. Fadeev, B. Qi. Application: US Pat., 10/037,483, 6 667 825 (2003).
- 64 W. Lu, B.R. Mattes, A.G. Fadeev. Application: US Pat., 10/027251, 6 828 062 (2004).



- 65 Wu-Song Huang, Alan G. MacDiarmid, "Polyaniline, a Novel Conducting, Polymer Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes", J. Chem. SOC., Faraday Trans. 1, 1986,82, 2385-2400
- 66 Y. Gofer, Applied Physics Letters 1997, 71, 1582-1584
- 67 A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wuld, Chem. Rev. 88, 183 (1988)
- 68 C.L. Gaupp, D.M. Welsh, R.D. Rauh, J.R. Reynolds, Chem. Mater. 14, 3964 (2002)
- 69 Y. Pang, X. Li, H. Ding, G. Shi, L. Jin, Electrochim. Acta 52, 6172 (2007)
- 70 M.N. Collomb-Dunand-Sauthier, S. Langlois, E. Genies, J. Appl. Electrochem. 24, 72 (1994)
- 71 U. Leo'n-Silva, M.E. Nicho, H. Hu, J. Solid State Electrochem. 12, 71 (2008)
- 72 J. Denayer, P. Aubry, G. Bister, G. Spronck, P. Colso, B. Vertruyen, V. Lardot, F. Cambier, C. Henrist, R. Cloots, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 130, 623 (2014)
- 73 Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008
- 74 Juan Mendoza Torrez, et al, "Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión"
Esparza Zúñiga E. M et al, "Efecto del pH en la corrosión de acero al carbono en presencia de un medio amargo", Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío 25(2) 139-145, junio de 2012
- 76 M.E. Nicho et al. "Effect of Adhesion Promoter in Corrosion Protection of 1018 Mild Steel by Using Poly(3-Hexylthiophene) Coatings in 0.5 M H₂SO₄" Solution. CORROSION-Vol. 67, No. 10