

# Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Posgrado

# Materiales híbridos a base de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> y polímeros de Poli(N-vinilcarbazol) como capa activa absorbente en la región visible para la generación de fotocorriente

Tésis que como requisito para obtener el grado de maestría en ciencias de materiales presenta:

Ing. Sofía Basurto Cereceda

Asesores:

# Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras

Dr. Francisco Paraguay Delgado

Chihuahua, Chihuahua a 8 de febrero de 2018

### I. Agradecimientos

A mi familia.

A mis padres:

**Irma Sofía Cereceda Durán y Pablo Basurto Montoya** por el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de la vida.

A mi hermano:

Pablo Basurto Cereceda por ser el mejor ejemplo a seguir que tengo

A mis abuelos:

#### Juan Basurto Romero, Rosa Elena Montoya Saavedra, Crescencio Cereceda

Josefina Durán Coronado Por estar siempre al pendiente de mis logros.

A mis tíos:

Arcelia Rios Romero y Evaristo Sgherri por que sus consejos han guiado muchas de las decisiones que he tomado en mi vida.

A mis amigos

Maria Isabel Acero Ramirez de Arellano, Ingrid Marlén Rosas Gonzalez, Helí Ricardo Carmona Rangel, Luis Angel Sandoval Gonzalez, Pablo Campos Ordoñez, porque estuvieron conmigo en las buenas y en las malas.

#### II. Reconocimientos

A mis asesores:

**Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras y Dr. Francisco Paraguay Delgado**, por su paciencia y dedicación para la realización de este trabajo.

Técnicos de CIMAV:

Claudia Alejandra Hernández Escobar, Ernesto Guerrero Lestarjette, Luis de la Torre Sáenz, Karla Campos Venegas, Wilber Antunez Flores, Carlos Elías Ornelas Gutiérrez Porque sin ellos la tarea de investigación se volvería una tarea aún más difícil de lo que ya es.

A CONACYT:

Por el apoyo económico durante la realización de este trabajo de investigación.

# III. Contenido

Ι.	Agradecimientosi			
<i>II.</i>	. Reconocimientosiii			
<i>III</i> .	С	Contenido	v	
Ι.	Res	sumenv	ii	
	Dee			
<i></i>	Res	sumenVi	11	
IV.	H	lipótesis	5	
V.	Obj	jetivo General	5	
VI.	С	Objetivos Específicos	5	
VII.	lı	ntroducción	6	
7.	.1	Planteamiento del problema	6	
7	2	Antocodontos	Q	
, _	.2		0	
7.	.3	Justificacion	9	
VIII.	. Λ	Marco teórico1	0	
8.	.1	Polímeros1	0	
	8.1.	.1 Conceptos básicos y definiciones1	0	
	8.1.	.2 Poli(N-vinilcarbazol-co-butil acriltao)1	2	
	8.1.	.3 Polimerización en suspensión1	4	
	8.1.	.4 Estabilizadores coloidales1	7	
	8.1.	.5 Iniciación1	8	
	8.1.	.6 Propagación2	0	
	8.1.	.7 Terminación	4	
	8.1.	.8 Conducción en polímeros2	7	
8.	.2	Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> 3	3	
	8.2.	1 Semiconductores	3	
	8.2.	.2 Estructura cristalina del Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	5	
IX.	л	Antodología4	1	
8	.3	Sintesis de nanoparticulas de Bi <sub>2</sub> WQ <sub>6</sub>	1	
Q.	Δ	Sintesis de Conolímero noli(N-vinilcarhazol-co-acrilato de hutilo)	-	
о. V	.т П		- 7	
х.	ĸes	Suitaaos y Discusion	/	
8.	.5	Caracterización de PVK y copolímeros4	7	
7.	.1.1	Identificación de grupos funcionales4	7	
	8.5.	.2 Absorción4	9	

	8.5.3	Determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg)	51
8.	6 C	aracterización de BWO y compósitos	53
	8.6.1	Determinación de band gap	53
	8.6.2	Análisis estructural	55
	8.6.3	Análisis de morfología	56
	8.6.4	Análisis de morfología de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	63
	8.6.5	Fotocorriente	64
XI. Conclusiones		69	
XII. Referencias		70	

#### I. Resumen

La presente tesis describe la síntesis de nanopartículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (BWO) con una brecha brohibida (Eg) de 2.7 eV mediante un método hidrotermal asistido por microondas, lo que redujo considerablemente el tiempo de síntesis de 48 h a 15 min. Los óxidos obtenidos presentaron un alto grado de pureza al no observar señales adicionales en los patrones de difracción, también se observó, por los anchos de las señales de los patrones de difracción, que el tamaño de cristalito en los óxidos es muy pequeño.

Los copolímeros de poli (N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo) se sintetizaron mediante una polimerización en suspensión obteniendo copolímeros con una  $T_g$  reducida, lo cual es ideal para la formación de las películas delgadas que se buscan.

Al realizar la formación de los compósitos, se observó que se presenta una disminución en el Eg del material, los cual indicó un acoplamiento en las bandas del óxido y los polímeros, observándose los valores más bajos para los sistemas de PVK-BWO y PVK12.5-BWO. Esta disminución en el Eg es ideal para la aplicación de celdas solares, ya que indica que los compuestos presentaron un corrimiento en la absorción hacia la región visible del espectro electromagnético.

Se observó que el poli(N-vinilcarbazol) es capaz de formar una película muy homogénea de aproximadamente 50 nm de espesor con partículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> inmersas en la matriz polimérica; sin embargo, el copolímero con 12.5% de poli(acrilato de butilo) formó una película muy irregular con espesores que van de los 50 a los 500 nm, observándose una morfología que indica una segregación de fases relacionada con la formación de zonas ricas en poliacrilato de butilo producto de las diferencias en las reactividades de los monómeros.

Los resultados de fotocorriente indicaron que las películas formadas por PVK y partículas, presentan los mayores valores en la generación de fotocorriente; la película que mayor valor presentó (10.2x10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>) fue aquella que contiene la mayor cantidad de partículas dispersas (2.5 mg).

#### II. Resumen

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles with a Eg of 2.7 eV were obtained by a microwave-assisted hydrothermal method, which considerably reduced the synthesis time from 48 h to 15 min. The oxides obtained showed a high degree of purity by not observing additional signals in the diffraction patterns, it was also observed, by the widths of the diffraction pattern signals, that the crystallite size in the oxides is very small.

The poly (N-vinylcarbazole-co-butyl acrylate) copolymers were synthesized by a suspension polymerization, obtaining copolymers with a reduced Tg, which is ideal for the formation of thin films that are sought.

When performing the formation of the composites, it was observed that there is a decrease in the Eg of the material, which indicated a coupling in the oxide and polymer bands, observing the lowest values for the PVK-BWO and PVK12.5-BWO systems. This decrease in the Eg is ideal for the application of solar cells, since it indicates that the compounds showed a shift in the absorption towards the visible region of the electromagnetic spectrum.

It was observed that the poly (N-vinylcarbazole) is capable of forming a very homogeneous film of approximately 50 nm in thickness with Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> particles immersed in the polymeric matrix; however, the copolymer with 12.5% poly (butyl acrylate) formed a very irregular film with thicknesses ranging from 50 to 500 nm, showing a morphology that indicates a phase segregation related to the formation of polyacrylate-rich zones of butyl product of the differences in the reactivities of the monomers.

The photocurrent results indicated that the films formed by PVK and particles have the highest values in the photocurrent generation; the film with the highest value ( $10.2 \times 10^{-4}$  A / cm<sup>2</sup>) was the one with the highest amount of dispersed particles (2.5 mg).

# Indice de Figuras

Figura 1. Generación de electricidad por fuente de energía para América del Norte [2]	6
Figura 2. a) Monómero N-vinilcarbazol y b) Polímero poli(N-vinilcarbazol)	10
Figura 3. Estructura de carbazol	12
Figura 4. Tipos de copolímeros. a) Al azar, b) de injerto, c) en bloque, d) periódicos, e) de gradiente y	′ f)
aperiódicos	14
Figura 5. a) monómero n-butil acrilato. b) poli(n-butil acrilato)	14
Figura 6. Características cinéticas generales y tamaños de partícula típicos de los procesos de	
polimerización heterogéneos	15
Figura 7. Primer paso de la tapa de iniciación (formación de radicales libres a partir de la molécula de AIBN)	) 19
Figura 8. Segundo paso del proceso de iniciación (radical primario unido a una molécula monomérica	a de
PVK o PBuA).	20
Figura 9. Esquema de la polimerización en suspensión. a) Representación de las gotas formadas que	Э
contienen los monómeros y el iniciador. b) Representación del paso 1 (formación de radicales) y 2	
(formación de oligómeros) del proceso de iniciación dentro de las gotas en la polimerización en	
suspensión	20
Figura 10. Proceso de propagación de la cadena polimérica mediante la adición sucesiva de molécula	as
de monómero (PVK o PBuA) para la formación de copolímero	21
Figura 11. Gota de monómero donde se lleva a cabo el proceso de propagación	23
Figura 12. Proceso de terminación por acoplamiento de la polimerización del sistema PVK-co-PBuA	25
Figura 13. Terminación por desproporción a) cadena polimérica que reacciona con hidrógeno del rad	ical
de la otra cadena. b) cadena polimérica que contiene un doble enlace terminal	26
Figura 14. Grupos pendientes y cadena principal del copolímero poli (NVK-co-PBuA)	28
Figura 15. Esquema representativo de los enlaces o de dos átomos de carbono. a) enlace molecular	σ.
b) niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares	29
Figura 16. Representación esquemática de un doble enlace entre dos átomos de carbono. a) enlace	
molecular $\sigma$ y $\pi$ . b) niveles de energía relativos de los orbitales atómicos y moleculares	29
Figura 17. a) bandas de valencia y conducción de un semiconductor cristalino. b) bandas de valencia	I
(HOMO) y conducción (LUMO) de un polímero	32
Figura 18. Formación de una banda de N orbitales moleculares por la adición sucesiva de N átomos e	en
una línea. Notese que la banda permanece con un ancho constante conforme N se vuelve infinito y	
comienza a lucir como un continuo	34
Figura 19. Representación de los orbitales moleculares o bandas presentes en a) especies molecular	res
discretas, b) conductores, c) semi-conductores y d) aislantes	35
<b>Figura 20.</b> Estructura de algunos materiales Aurivillus con n=1, n=2, y n =3	36
<b>Figura 21.</b> Estructura cristalina de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	nido.
<b>Figura 22.</b> Esquema de síntesis de monocapas de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	42
Figura 23. Esquema del proceso de síntesis del copolímero (N-Vinil carbazol-co-acrilato de butilo). a)	[
Matraz con mezcla de agua destilada, tolueno, AIBN y SDS. b) Matraz con mezcla de agua destilada,	
tolueno, monómeros de N-VK y BA. c) Mezcla de contenidos de matraz a y b. d) Reactor de	
polimerización, matraz de tres bocas, agitación magnética, flujo de nitrogeno, condensador, bano de	
	44
Figura 24. Espectros infrarrojos de a) PBA, b) 1VK50 c) 1VK25 d) 1VK 12/5 e) PVK.	49
Figura 25. Espectro absorcion de a) PBA, b) 1VK50 c) 1VK25 d) 1VK 12/5 e) PVK	50
Figura 26. Espectro de calorimetria diferencial de barrido a) 1VK50 b) 1VK25 c) 1VK 12.5 d) PVK.	
velocidad de calentamiento de 10°C/min con flujo de Nitrogeno y Argon	51
Figura 21. Espectro de reflectancia difusa de los materiales estudiados	54

Figura 28. Patrón de difracción de rayos x de a)HW3 y los compósitos b)HW3-NVK, c) HW3-NVK12.5,
d)HW3-NVK25, e)HW3-NVK5056
Figura 29. Micrografías de las películas formadas por el compósito HW3-VK con diferentes proporciones
de HW3. a) 0 mg b) 2.5 mg c) 1.5 mg y d) 0.6 mg 58
Figura 30. Micrografías de las películas formadas por el compósito HW3-VK12.5 con diferentes
proporciones de HW3. a) 0 mg b) 2.5 mg c) 1.5 mg y d) 0.6 mg 59
Figura 31. Fotocorriente que presentan los materiales a) PVK2.5, b) PVK1.25, c) PVK0.6 y d) PVK 65
Figura 32. a) Niveles energéticos del compósito Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /PVK, b) esquema de conducción en películas
delgas de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /PVK con 2.5 mg de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> , c) esquema de conducción en películas delgas de
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /PVK con 0.6 mg de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>
Figura 33. a) Esquema que muestra como se lleva a cabo la conducción de huecos a través de la
cadena pendiente del polímero de PVK, b) separación de unidades de carbazol debidas a la adición de
unidades de PBuA 68
Figura 34. Fotocorriente que presentan los materiales a) PVK12.5-2.5, b) PVK12.5-1.25, c) PVK12.5-0.6
y d) PVK12.5

#### Indice de Tablas

Tabla 1. Probabilidades de alternancia (P12 y P21) y no alternancia (P11 y P22) en la polimerización	23
Tabla 2. Porcentaje de alternancia de los copolímeros formados por las proporciones de PVK/PBuA de	÷
66/33, 80/20 y 88/12	24
Tabla 3. Relación de cantidades de reactivos a utilizar	42
Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea y composiciones de polímeros obtenidas mediante DSC y	
usando la fórmula de Flory-fox para el NVK y los copolímeros	52
Tabla 5. Band gaps obtenido del óxido, PVK y los copolímeros	55
Tabla 6. Fotocorriente producida por los materiales a ser iluminados con una lámpara de luz visible	67

# Capítulo 1 "Introducción"

## IV. Hipótesis

Al incorporar las nanoparticulas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en una matriz de poli(N-vinilcarvazol) y de copolímeros poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo) se generará una interface orgánica/inorgánica capaz de funcionar como capa fotoactiva, donde el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> será el aceptor y la matriz polimérica será el donador de electrones y transportador de cargas.

## V. Objetivo General

Determinar el efecto en la absorción de luz visible y generación de fotocorriente en compósitos de nanopartículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> en una matriz polimérica basada en poli(N-vinilcarbazol).

#### VI. Objetivos Específicos

- Obtener nanopartículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> mediante un método hidrotermal asistido por microondas con Eg próximo a 2.7 eV.
- Obtener poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo), mediante una polimerización en suspension, con una Tg menor que la del Poli(N-vinilcarbazol); para la formación de películas delgadas como soporte del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoestructurado.
- Obtener películas delgadas del composito Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> / poly (N-vinylcarbazol-coacrilato de butilo) mediante la técnica de spin coating con una capacidad de absorber luz visible y generar fotocorriente.
- Determinar la interacción entre PVK con las nanopartículas y valorar como afecta esto en la generación de fotocorriente.

#### VII. Introducción

#### 7.1 Planteamiento del problema

Actualmente, una problemática que preocupa a los gobiernos y a la población en general es la contaminación del medio ambiente, cuya principal causa es la actividad del ser humano [1]. Con respecto al uso de energía eléctrica, entre el período de 2004-2014, en México se ha incrementado su consumo a una tasa promedio de 2.9% anual [2]; sin embargo, a lo largo de diez años, la generación mediante fuentes fósiles como el carbón, gas natural, combustóleo, entre otros, presentaron una reducción en la participación de generación bruta con tres puntos porcentuales, para concentrar el 82.1% del total, mientras que la generación mediante fuentes no fósiles fue de 17.9% [2]; a diferencia de otros países de América del Norte, como lo muestra la Figura 1, lo que hace necesario que se tomen medidas más serias paras prevenir y contrarrestar los efectos de la misma.



Figura 1. Generación de electricidad por fuente de energía para América del Norte [2].

Existen varias opciones encaminadas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a un costo accesible para la industria, como son el diseño de sistemas de generacion de energía que ofrezcan una mayor eficiencia en la conversión de los combustibles fósiles, un aumento en el uso de fuentes renovables ó la captura y correcta disposición del CO<sub>2</sub> emitido; sin embargo, aún se requiere mucha investigación para lograr que fuentes de energía renovable como la fotovoltaica puedan competir en eficiencia y costos con las fuentes fósiles para la producción eléctrica [3].

Existen diversos tipos de celdas solares con eficiencias de conversión muy variadas como son las orgánicas, con una eficiencia máxima del 11%, las sensibilizadas con tintes (11.9%), las basadas en multiuniones (37.9%) y las celdas de calcogenuros (21.7%). Hoy en día, las celdas solares que más se comercializan son aquellas basadas en silicio, con una eficiencia reportada de 25.6% [4]; no obstante, producir este tipo de tecnologías es demasiado costoso, ya que se requieren complicados procesos de purificación para obtener materiales de alta calidad con buen desempeño [5]. Las celdas solares orgánicas, a pesar de que se han desarrollado enormemente en los últimos años, aún presentan desventajas importante que se deben superar para considerarlas una tecnología viable; estas desventajas son la baja eficiencia de conversión y su menor tiempo de vida útil [6]. Por ello, una de las líneas de investigación en cuanto a celdas solares, es la conciliación de las propiedades de los sistemas orgánicos e inorgánicos para obtener materiales altamente eficientes y con la versatilidad de diseños que permiten los polímeros (bajo costo de síntesis, elaboración de dispositivos más livianos, de menor dimensión y mayor flexibilidad) [6].

Al hablar de celdas solares, en general, es importante mencionar que la generación de fotocorriente se da en cuatro pasos: i) La absorción de la luz por la capa activa, resultando en la creación de un excitón; ii) la disociación de los excitones en la interface del aceptor/donador de electrones y la formación de cargas libres; iii) el transporte de las cargas mediante un campo eléctrico y iv) recolección de las cargas mediante electrodos [7].

Este trabajo se centra en la capa activa; encargada de absorber la luz, generar excitónes y la disociación de los mismos en la interface del donor/aceptor. Los materiales seleccionados para este efecto son: tungstato de bismuto (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>), como aceptor de electrones y polímeros basados en Poli(N-vinil-carbazole) (PVK) como transportadores de huecos [8].

7

#### 7.2 Antecedentes

El Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (BWO) se ha propuesto en los últimos años como un material novedoso en la absorción de luz visible para aplicaciones fotocatalíticas [9]; sin embargo, presenta, además de actividad fotocatalíticas, algunas otras propiedades físicas de gran interés como son: piezoelectricidad, ferroeléctricidad, piroelectricidad y susceptibilidad dieléctrica no lineal [10]. Antes del 2005 no se tenía registro de la aplicación de este óxido para tales fines. Yu et al. fueron los primeros en reportar la síntesis hidrotermal y su actividad fotocatalítica para la oxidación del formaldehído a temperatura ambiente con iluminación de luz visible [11]. En 2011 se reportó un desempeño fotocatalítico mejorado del BWO al usar un soporte de grafeno que actúa como transportador de cargas [12]; incluso se ha estudiado este material en procesos de desulfuración oxidativa mediante fotocatálisis; empleando luz visible para tales fines [13]. Existen numerosos artículos que hacen referencia a las aplicaciones fotocatalíticas del BWO; sin embargo, su aplicación en celdas solares no ha sido lo suficientemente explotada, encontrándose solamente algunos estudios de este material en celdas solares fotoelectroquímicas sensibilizadas con colorantes, hallando una mayor eficiencia en dicha celda al adsorber colorantes sobre la superficie del semiconductor [14]. En 2009 se reportó un método de síntesis de películas porosas de BWO usando una combinación de los métodos de auto ensamblaje inducido por evaporación y precursor complejo amorfo, usando copolímeros en bloque, surfactantes o esferas coloidales como plantilla[15].

El PVK es un polímero fotoconductor que se ha estudiado desde hace muchos años; en 1963 se reportó una polimerización por radicales libres a temperatura ambiente, con 90% de eficiencia, utilizando diferentes iniciadores [16]. Alrededor de 1975 se comenzó a investigar el transporte y generación de cargas en películas de PVK, descubriendo que el transporte de huecos (carga positiva) es el tipo predominante de conducción electrica [17]. Además de presentar dos estados resistivos que dependen de la corriente que circula a través del material, por debajo de los 50 mA el material presenta un estado de baja resistencia (100  $\Omega$ ) y por encima de dicho valor el polímero presenta altas resistencias(10<sup>6</sup>  $\Omega$ ) [18]. En el año 2001 se reportó una celda solar orgánica basada en un sistema PVK/porfirina, notando que este sistema presenta valores de fotocorriente y

eficiencia más altos que el sistema de la celda solar formada sólo por la porfirina, debido a que el polímero funciona como un transportador de huecos y facilita la separación de cargas de los excitones formados [19]. Se ha reportado, además, que es posible dopar al PVK con aniones de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> para disminuir la resistencia eléctrica del polímero, lo cual incrementa la eficiencia de conversión de las celdas solares orgánicas[20], incluso se han reportado sistemas de PVK con partículas inorgánicas de CdS incorporadas mediante hibridación química para mejorar la fotoconductividad del polímero [21].

En 2014 Zhang et al. reportaron un composite de polipirrol/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con una alta eficiencia en cuanto a la separación de cargas y también una mejorada actividad fotocatalítica [22]. Este tipo de composites de óxidos semiconductores con matriz polimérica está siendo ampliamente estudiado, pues se han comprobado que es factible su utilización en la fabricación de celdas solares, como lo demostraron Lui et al. [7].

Es importante mencionar que hasta el momento no se han encontrado referencias del sistema Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/PVK elegido como tema de investigación en esta tesis.

#### 7.3 Justificación

En los últimos años se ha estudiado al dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) para su aplicación en celdas solares y en fotocatálisis [23]. Sin embargo, el TiO<sub>2</sub> posee un alto valor de Eg (3.2 eV), lo que provoca que el material sólo pueda ser activado por radiación de la región ultravioleta del espectro electromagnético, esto es, sólo el 5% de la energía solar incidente [24]. Para poder aprovechar la luz solar de manera más eficiente, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar materiales que absorban la luz visible, la cual es aproximadamente el 43% de la luz solar que incide sobre la tierra [25]. Uno de los materiales que más ha llamado la atención es el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [26], debido a que presenta un valor de Eg de 2.94 eV [27], menor que el del TiO<sub>2</sub>, y absorbe en la región visible. Más aún, es posible hacer una modulación de este valor de Eg, haciendo soluciones sólidas [28]. Recientemente, se ha encontrado que las monocapas de este material presentan una Eg de 2.7 eV y una mejorada actividad de fotocorriente, en comparación con los nanocristales del mismo [29].

La fase aurivillius de BWO es un material derivado de las perovskitas que, además de ser capaz de absorber una parte de la región visible del espectro electromagnético, la formación de octaedros de WO<sub>6</sub> puede hacer que la deslocalización de los transportadores de carga se lleve a cabo de manera más eficiente [30].

El PVK es el más estudiado de los polímeros orgánicos fotoconductores, se obtiene mediante la polimerización del monómero N-vinilcarbazol (NVK) [8]; sin embargo, muchas aplicaciones potenciales de estos polímeros conductores se ven limitadas debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos comunes, pobres propiedades mecánicas y su poca estabilidad ambiental [31].

Con base en lo anterior, en el presente proyecto de tesis, se propone la incorporación de partículas inorgánicas de BWO en una matriz polimérica de PVK y de copolímeros de poli(N-vinilcarbazol-*co*-acrilato de butilo) [poli(NVK-*co*-BuA)], para la obtención de un compósito fotoactivo con capacidad para conducir cargas eléctricas de manera eficiente.

#### VIII. Marco teórico

#### 8.1 Polímeros

#### 8.1.1 Conceptos básicos y definiciones

Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de pequeñas unidades químicas llamadas monómeros; la palabra deriva del griego **poly** que significa "muchos" y **meres** que significa "partes" [32], la Figura 2 muestra la estructura del polímer Poli (N-vinilcarbazol).



Figura 2. a) Monómero N-vinilcarbazol y b) Polímero poli(N-vinilcarbazol).

El monómero de N-vinilcarbazol (2a) contiene un enlace doble C=C polimerizable. Un monómero se define como cualquier molécula que es susceptible de ser transformada en un polímero mediante su combinación con otras moléculas del mismo tipo o diferentes [33]. Cada molécula de PVK (2b) consta de decenas o centenas de moléculas de monómero de N-vinilcarbazol (2a). La estructura encerrada en los corchetes es llamada unidad repetitiva y a pesar de que posee los mismos átomos en las mismas posiciones relativas que el monómero, no son exactamente lo mismo, pues la conversión de los monómero en polímeros conlleva un reacomodo electrónico [34].

A pesar de que algunos consideran que los biopolímeros (polímeros naturales) y los polímeros sintéticos deberían de ser estudiados de manera independiente, es posible aplicar los mismos principios para todos, ya que las diferencias entre ellos están determinadas principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes [32]. En cada molécula polimérica los átomos están unidos por enlaces covalentes; en los polímeros orgánicos, las cadenas están conformadas por átomos de carbono unidos individualmente a otros dos átomos adyacentes de carbono; uno en cada lado [35].

Actualmente, los polímeros han ganado terreno a los metales en diferentes áreas de aplicación debido a propiedades como son elasticidad, dureza, plasticidad y resistencia a la fricción [36], sin embargo, ese no era el caso para una de las cualidades más prominentes de los metales, la conductividad eléctrica; típicamente, los polímeros eran considerados aislantes y poco interesantes desde el punto de vista electrónico [37], pero hace tres décadas que el transporte de cargas en sistemas orgánicos comenzó a ser sujeto de una exhaustiva investigación al descubrir la conductividad metálica en un complejo de transferencia de carga, TTF-TCNQ, preparado por Hopkins [38] y el descubrimiento del primer superconductor orgánico [39]. Recientemente, se ha puesto mucha atención en aquellos sólidos orgánicos que exhiben un comportamiento fotoconductivo como lo es el PVK [40] para aplicaciones en tecnologías solares, por lo que es importante un repaso de sus propiedades y mecanismos de funcionamiento.

# 8.1.2 Poli(N-vinilcarbazol-co-butil acriltao)

En 1957 Hoegl atrajo las miradas hacía los polímeros que contienen carbazol al descubrir la fotoconductividad en el PVK, cuando descubrió que al ser sensibilizado con materiales aceptores de electrones presentaba suficientes niveles de fotoconductividad como para ser útil en aplicaciones práctica [41]. IBM introdujo en 1970 una serie de copiadoras en las que se usó por primera vez un complejo de transferencia de carga de PVK con 2,4,7-trinitro fluorenona (TNF) en un substrato de aluminio [42].

En general, los compuestos basado en carbazol (Figura 3) son atractivos como fotoconductores o materiales transportadores de cargas debido a las siguientes razones [8]:

- Los grupos de carbazol forman fácilmente radicales catiónicos (huecos).
- Algunos compuestos que contienen la unidad de carbazol presentan relativamente altas movilidades de cargas.
- Se pueden introducir sustituyentes en el anillo del carbazol de una manera muy sencilla.
- Los compuestos que contienen carbazol presentan una gran estabilidad química y fotoquímica.
- El carbazol es un material barato y fácil de conseguir.



Figura 3. Estructura de carbazol.

El PVK es considerado un material fotoconductor; es decir, cuando no es expuesto a una fuente de luz con longitud de onda adecuada se trata típicamente de un polímero aislante,

pero cuando es expuesto a radiación UV se convierte en un material conductor. La adición de aceptores de electrones y la sensibilización con tintes permite que la respuesta fotoconductiva se extienda hacia la región visible del espectro electromagnético; en general, dicha fotoconductividad depende de la habilidad del material para generar portadores de cargas libres (electrones-huecos) mediante la absorción de luz y la facilidad de mover esas cargas cuando una corriente es aplicada [32].

Esta fotoconductividad del material lo hace ideal para su aplicación en celdas solares, sin embargo, como una de las tendencias para la fabricación de estos dispositivos es el uso de materiales fáciles de producir, baratos y que se puedan usar en menor cantidad, es deseable que los elementos elegido para la fabricación de estas celdas solares tenga la capacidad de formar películas delgadas y flexibles, lo cual da como resultado que el dispositivo solar pueda ser aplicado en superficies con diferentes formas y tamaños como son ventanas, tejas o incluso sobre telas, lo cual hace que se tenga también una mayor portabilidad. Todas estas ventajas pueden ser alcanzadas usando polímeros para la fabricación de celdas solares [43]. Una de las desventajas que tiene el PVK es que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) que va de los 162°C a los 225°C [44]; si tomamos en cuenta que la Tg representa la temperatura de "congelación" de los materiales vítreos [45], esto quiere decir que a temperatura ambiente, este polímero es un sólido poco flexible que no es ideal para las aplicaciones antes mencionadas. Expuesto esto, es fácil ver la importancia de lograr una reducción significativa en esta temperatura de transición vítrea de dicho material. Una de las estrategias a seguir para lograr este objetivo es la copolimerización del monómero de N-vinilcarbazol con otros monómeros sin que la propiedad de fotoconductividad se vea afectada, para así obtener un copolímero flexible y fotoconductor. Un copolímero, es un polímero sintetizado usando dos o más especies monoméricas diferentes [46]. Al realizar este tipo de polimerización se pueden obtener polímeros con estructuras y propiedades muy diferentes en función del arreglo en la secuencia de acomodo de los monómeros dentro de la cadena polimérica, de esta forma podemos obtener polímeros al azar, en bloque, de injerto, alternantes, periódicos y algunos nuevos tipos como son copolímeros en gradiente y los aperiódicos [47], Figura 4.



Figura 4. Tipos de copolímeros. a) Al azar, b) de injerto, c) en bloque, d) periódicos, e) de gradiente y f) aperiódicos.

El monómero que se va a utilizar para reducir la Tg del PVK es el n-butilo acrilato (Figura 5-a) cuya Tg se encuentra cerca de -50 °C [48] y es transparente a la luz visible.



Figura 5. a) Monómero n-butil acrilato y b) poli(nbutil acrilato)

#### 8.1.3 Polimerización en suspensión

Básicamente, existen cuatro técnicas para la manufactura de productos poliméricos mediante polimerización por adición de monómeros vinílicos; estas son, suspensión, emulsión, dispersión y precipitación. Si tomamos en cuenta el tamaño de partícula

polimérica resultante, estos métodos pueden agruparse en los procesos de "emulsión" y "suspensión"; si las partículas son menores de una micra, se denomina emulsión y si son mayores, suspensión; sin embargo, es fácil distinguir una técnica de otra basándonos en los siguientes criterios [49].

- 1. Estado inicial de la mezcla de polimerización.
- 2. Cinética de la polimerización.
- 3. Mecanismo de formación de partículas
- 4. Forma y tamaño de las partículas poliméricas finales.

La Figura 6 muestra las características cinéticas y de tamaño generales de los 4 procesos de polimerización heterogénea.



Figura 6. Características cinéticas generales y tamaños de partícula típicos de los procesos de polimerización heterogéneos.

El término de polimerización es suspensión describe un proceso, en el cual los monómeros, relativamente insolubles en agua, se dispersan como gotas líquidas mediante un estabilizador estérico y agitación vigorosa (la cual es mantenida durante la

polimerización) para producir partículas poliméricas como una fase sólida dispersa; en este proceso se usan iniciadores solubles en el monómero en fase líquida [50].

En muchos casos, el monómero que no contiene diluyente y las reacciones químicas que ocurren dentro de las gotas son muy similares a aquellas halladas en una polimerización en bulto; sin embargo, no serán idénticas a menos que el monómero y el iniciador sean completamente insolubles en la fase continua y el estabilizador de las gotas no participe en la reacción. En la mayoría de las polimerizaciones en suspensión, el polímero es formado por un mecanismo de reacción en cadena que incluye los pasos de iniciación, propagación, terminación y transferencia, donde el iniciador puede ser un anión, catión o radical libre; en la mayoría de los procesos industriales, los monómeros son compuestos vinílicos y se usa un mecanismo de polimerización en cadena por radicales libres.

A pesar de que la cinética seguida en la polimerización es suspensión es parecida a aquella en bulto, la primera presenta ciertas ventajas como son:

- La utilización de una fase acuosa en la mayoría de los procesos; esto facilita la transferencia de calor del reactor, lo cual es muy importante ya que la mayoría de las reacciones son exotérmicas.
- La viscosidad promedio de la suspensión suele ser mucho menor que la del proceso en bulto a pesar de que la viscosidad de las gotas puede aumentar de manera substancial.
- 3. Existe una alta eficiencia de conversión de monómero a polímero; la elevada viscosidad de la polimerización en bulto tiende a limitar la eficiencia de conversión.

Una de las desventajas es que requiere reactores con volúmenes muy grandes, debido a que estos generalmente se usan a mitad de su capacidad total [51].

#### 8.1.4 Estabilizadores coloidales

Para muchas aplicaciones, el tamaño final de las partículas poliméricas es un factor muy importante. Durante la polimerización en suspensión, el tamaño de la partícula resultante depende de las propiedades físicas de las dos fases, de las proporciones de ambas y de las condiciones de la interface. Debido a que la adsorción del estabilizador en la interface entre el monómero y la fase continua reduce la tensión interfacial y por consiguiente reduce la energía requerida para formar las gotas; la estabilidad de éstas dependen en gran medida de la naturaleza del estabilizador utilizado [52].

Muchos estabilizadores coloidales utilizados en la polimerización en suspensión son polímeros solubles en agua, los cuales algunas veces son llamados protectores coloidales. En esta categoría se incluyen sustancias de origen natural como la gelatina y la pectina, además de una amplia variedad de polímeros sintéticos como son poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado [53]. Algunos productos naturales modificados como son la celulosa y sus derivados son también muy empleados, los cuales actúan formando un película protectora en la superficie de la partícula monomérica, evitando así que suceda la coalescencia de las partículas y obteniendo un estado estable en el cual dicha estabilidad se mantiene durante la polimerización [54]. Es importante mencionar que la estabilidad de las partículas en la polimerización en suspensión es un factor determinante cuando se requiere cierta distribución de tamaño y morfología del polímero; sin embargo, para la aplicación que se busca en este proyecto (la formación de una película), lo primordial es la obtención de un polímero con pocas impurezas, por lo que se optó por usar un SDS como estabilizador; de este modo, aunque no se obtuvo una estabilidad ideal, se logró un polímero con poca contaminación y fácil de purificar.

La polimerización del poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo) se llevó a cabo mediante una reacción en cadena por radicales libres usando AIBN como iniciador, los pasos de la polimerización se muestran a continuación.

#### 8.1.5 Iniciación

El paso de iniciación involucra dos reacciones. En el primer paso, un radical se produce mediante alguna reacción química existente; la más común es la descomposición homolítica de una especie iniciadora (I) para producir un par de radicales primarios (R\*), Ec. 1.

$$I \xrightarrow{\kappa_d} 2R^* \tag{1}$$

En donde K<sub>d</sub> es la contante de velocidad de disociación, la cual puede ser calculada mediante la Ec. 2, conocida como la ecuación de Arrhenius; en donde

$$E_a = 130.23 \frac{kJ}{mol} [55][56], A = 2.89 \times 10^{15} s^{-1} [55][56], R = 8.3142 \frac{J}{mol*K}, T = 358.15 K$$
$$K_d = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$
(2)

El AIBN presenta una velocidad de disociación de  $A = 2.93 \times 10^{-4} s^{-1}$  a 85°C usando tolueno como disolvente. Esta constante de disociación está asociada al tiempo de vida media del iniciador, el cual es una cantidad muy importante cuando se habla de iniciación térmica (Ec. 3).

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} = 2365.18 \, s^{-1} = 0.65 \, hrs \tag{3}$$

El segundo paso consta de la adición de un radical primario R\* a una molécula monomérica (M) para producir las especies iniciadora de la cadena  $(M_1^*)$  como lo muestra la Ec. 4.

$$R^* + M \xrightarrow{K_i} M_1^* \tag{4}$$

En donde K<sub>i</sub> es la contante de velocidad para el segundo paso de iniciación [57]; como la disociación del iniciador es mucho más lenta que la adición del radical al monómero, el

primer paso en el proceso de iniciación es considerado como la velocidad limitante de la reacción de iniciación [34].

Para el caso de la iniciación del poli(PVK-co-PBuA), el proceso de descomposición del iniciador utilizado AIBN se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Primer paso de la tapa de iniciación (formación de radicales libres a partir de la molécula de AIBN).

La Figura 8 muestra el segundo paso de la etapa de iniciación de la copolimerización, en el cual, un radical primario se une a una molécula de monómero, ya sea de PVK o PBuA. El radical en este caso, se une al carbón menos sustituido que está unido al doble enlace para generar el radical más estable y sustituido [58], de esta forma se comienza el proceso de polimerización en cadena con la obtención de un oligómero.



Figura 8. Segundo paso del proceso de iniciación (radical primario unido a una molécula monomérica de PVK o PBuA).

Para una polimerización en suspensión, este proceso ocurre dentro de las gotas de monómero-iniciador formadas inicialmente, como se pude observar en la Figura 9; de esta forma, se puede considerar que cada gota de monómero es un reactor individual en el cual se lleva a cabo un proceso de polimerización



**Figura 9.** Esquema de la polimerización en suspensión. a) Representación de las gotas formadas que contienen los monómeros y el iniciador. b) Representación del paso 1 (formación de radicales) y 2 (formación de oligómeros) del proceso de iniciación dentro de las gotas en la polimerización en suspensión.

#### 8.1.6 Propagación

La propagación consiste en el crecimiento de  $(M_1^*)$  mediante la adición sucesiva de un gran número (cientos o tal vez miles) de moléculas monoméricas, como lo muestra la Ec. 5, en las que cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior; excepto que se trata de una cadena con un monómero más [59].

$$M_1^* + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^* \tag{5}$$

Durante este proceso de propagación, la cantidad de radicales permanece constante, pues cuando un radicar desaparece por la unión de un monómero, se forma un nuevo radical en el monómero añadido. La Figura 10 muestra el proceso de propagación del copolímero, en el cual se pueden añadir a la cadena en crecimiento tanto monómeros de PVK como monómero de PBuA. La composición final del copolímero formado por la mezcla de distintos monómeros está determinada por el promedio de dos parámetros ( $r_1$  y  $r_2$ ) llamados constantes de reactividad de los monómeros; los cuales nos indican simplemente la relación de las dos constantes de velocidad para la reacción de una cadena con un determinado monómero terminal en crecimiento con otro de su misma especie o un monómero diferente. Cuando el valor de  $r_1>1$  indica que el radical reacciona principalmente con un monómero de su mismo tipo, por otro lado, cuando  $r_1<1$  significa que tiene a reaccionar en menor medida con monómeros de su mismo tipo [60]. La magnitud del producto  $r_1r_2$  es una forma útil de medir la tendencia que tienes los monómeros a formar polímeros alternantes, entre más pequeño es el producto es más grande el grado de alternancia[61].

La relación de reactividad de un par de monómeros está dada por las Ecs. 6 y 7:



**Figura 10.** Proceso de propagación de la cadena polimérica mediante la adición sucesiva de moléculas de monómero (PVK o PBuA) para la formación de copolímero.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \tag{6}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)} \tag{7}$$

En donde  $Q_1$  y  $Q_2$  son medidas de las reactividades generales de los monómeros (VK y BuA) respectivamente y e<sub>1</sub> y e<sub>2</sub> describen sus propiedades polares.  $Q_1$ = 0.26,  $e_1$ =-1.29,  $Q_2$ =0.38, e<sub>2</sub>=0.85, por los que los valores de las constantes de reactividad son  $r_1$ = 0.046 y  $r_2$ = 0.23, por lo que el producto  $r_1r_2$ =0.01058. Esto significa que los monómeros tienden a formar un copolímero con comportamiento alternante; sin embargo, esto no significa que se trate de un copolímero estrictamente alternante, esto se ve más claramente si consideramos un análisis estadístico. Si  $P_{11}$  es la probabilidad de que un monómero  $M_1$  se añada a una cadena con radical terminal de la misma especie que el monómero, por lo tanto, se forma una secuencia  $M_1M_1^*$ . En donde  $P_{12}$  es la probabilidad de añadir una unidad  $M_2$ . Desde un punto de vista práctico, las probabilidades de las reacciones individuales están dadas por las Ecs. 8-11.

$$P_{11} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \tag{8}$$

$$P_{12} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \tag{9}$$

$$P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \tag{10}$$

$$P_{21} = \frac{[M_1]}{r_2[M_2] + [M_1]} \tag{11}$$

Para el sistema formado por los monómeros de PVK y PBuA. Las probabilidades de alternancia para cada monómero son las mencionadas en la Tabla 1.

PVK %	PBuA %	<i>P</i> 11 <b>(%)</b>	<i>P</i> <sub>12</sub> (%)	P <sub>22</sub> (%)	<i>P</i> <sub>21</sub> (%)
66	33	9	91	10	90
80	20	15	85	5	95
88	12	25	75	3	97

**Tabla 1.** Probabilidades de alternancia ( $P_{12}$  y  $P_{21}$ ) y no alternancia ( $P_{11}$  y  $P_{22}$ ) en la polimerización.



Figura 11. Gota de monómero donde se lleva a cabo el proceso de propagación.

El arreglo secuencial de los monómeros cuando sucede el proceso de propagación dentro de las gotas de monómeros estabilizadas con surfactantes (Figura 11) en una cadena de copolímeros, puede ser convenientemente descrito en términos del "Harwood-Ritchey's run number" [62], el cual es igual a la probabilidad de encontrar parejas de monómeros diferentes en la cadena del copolímero; utilizando un modelo que involucra sólo coeficientes de reactividad  $r_1$  y  $r_2$ , se puede obtener el "run number" mediante la Ec. 12.

$$2r = \frac{4m(1-m)}{1+\{1+4m(1-m)(r_a r_b - 1)\}^{1/2}}$$
(12)

En donde *m* es la fracción molar de un monómero en el producto copolimérico. Para un sistema ideal de PVK-co-PBuA con las proporciones mencionadas en la Tabla 1 y donde reacciona el 100% del monómero suministrado, el porcentaje de alternancia de los diferentes copolímeros se resume en la Tabla 2.

PVK %	PBuA %	Alternancia (%)
66	33	63
80	20	39

881221**Tabla 2.** Porcentaje de alternancia de los copolímeros formados por las proporciones<br/>de PVK/PBuA de 66/33, 80/20 y 88/12.

Como se puede observar, a pesar de que el producto  $r_1r_2$  se aproxima mucho a cero, las proporciones que se adicionan de cada monómero juega un papel muy importante en el orden en el que se adicionan los monómeros, influyendo en gran medida en las propiedades del copolímero final.

#### 8.1.7 Terminación

El proceso de terminación de una polimerización por radicales libres, es aquella en la que se llevan a cabo reacciones colaterales que destruyen los intermedios reactivos y tienden a parar o aminorar la reacción; es decir, si por cualquier causa se consumen los radicales libres sin generar otros nuevos, la reacción en cadena tenderá a disminuir o a parar [58]. Las reacciones de terminación se representan en las Ecs. 13 y 14, donde *Ktc* y *Ktd* son las constantes de terminación por acoplamiento y desproporción.

$$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{K_{tc}} M_{n+m} \tag{13}$$

$$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{K_{td}} M_n + M_m \tag{14}$$

Existen diversas situaciones que pueden provocar una reacción terminal, como son la combinación de dos radicales, una desproporción y un acoplamiento, siendo esta última la que ocurre en mayor medida en una polimerización radicálica [63].

Este proceso de terminación se lleva a cabo mediante un mecanismo difusional que produce en tres pasos [64].

 Difusión traslacional de dos radicales propagantes hasta que esto se encuentran próximos unos a otros, como se observa en la Ec. 15.

$$M_n^* + M_m^* \stackrel{K_1, K_2}{\longleftrightarrow} [M_n^* \cdots M_m^*]$$
(15)

24

 Arreglo de las dos cadenas de forma que los dos radicales terminales se encuentren suficientemente cerca para producir una reacción química; este movimiento ocurre por medio de una difusión segmental de las cadenas, esto es, por el movimiento de los segmentos de un polímero relativo a otros segmentos (Ec. 16)

$$[M_n^* \cdots M_m^*] \stackrel{K_3, K_4}{\longleftrightarrow} M_n^* / M_m^*$$
(16)

3. Reacción química de los dos radicales terminales (Ec. 17)

$$[M_n^*/M_m^*] \xrightarrow{K_5} polimero muerto$$
(17)

Para el sistema de PVK-co-PBuA el proceso de terminación por acoplamiento se ve representado en la Figura 12, como se mencionó anteriormente, la unión de dos cadenas poliméricas que tienen radicales terminales produce un polímero "muerto" sin radicales que terminales que continúen con el proceso de propagación.



*Figura 12.* Proceso de terminación por acoplamiento de la polimerización del sistema PVK-co-PBuA.

Los polímeros con este tipo de terminación resultan en materiales que presentan un aumento en el tamaño de la cadena.

Existe otro tipo de terminación en el que las cadenas poliméricas resultantes quedan con la misma longitud que cuando inicia dicha reacción, incluso se producen cadenas con dobles enlaces terminales, pues uno de los radicales terminales de una cadena reacciona con un hidrogeno de la otra cadena, no con el radical final, como se ejemplifica en la Figura 13



**Figura 13.** Terminación por desproporción a) cadena polimérica que reacciona con hidrógeno del radical de la otra cadena y b) cadena polimérica que contiene un doble enlace terminal.

Estas reacciones de terminación cobran importancia cuando los monómeros comienzan a agotarse. En este punto es menos probable que los radicales libres encuentren a una
molécula de reactivo a que se encuentren el uno al otro, por lo que la reacción en cadena se para rápidamente.

## 8.1.8 Conducción en polímeros

Como se mencionó anteriormente, el PVK es un polímero fotoconductor y estos materiales pueden calificarse en 5 categorías; basándonos en su estructura y en su forma de fotoconducción.

- Polímeros con grupos pendientes
- Polímeros dopados molecularmente
- Polímeros conjugados
- Sistemas de cristales líquidos
- Compositos poliméricos

Como uno de los clásicos polímeros fotoconductores, el poli(N-vinil carbazol) pertenece a la categoría de polímeros con grupos pendientes. En este tipo de materiales, la cadena polimérica principal no participa en el transporte de cargas de manera directa; en lugar de eso, las cargas se mueven saltando a travez de los grupos electroactivos pendientes, ilustrados en la Figura 14, como el carbazol. Estos grupos pendientes están covalentemente unidos a los polímeros. Cuando los grupos pendientes son donadores de electrónes, el polímero conduce huecos; cuando los grupos pendientes son aceptores de electrónes, el polímero conduce electrones [65].



Figura 14. Grupos pendientes y cadena principal del copolímero poli(NVK-co-PBuA).

Para entender la forma en la que las cargas se conducen a travez de los grupos pendientes, es importante hacer una recapitualción sobre la relación que existe entre los niveles de energía moleculares y sus propiedades eléctricas en las uniones moleculares. Tomando como ejemplo más simple la unión C-C de una molécula de etano, se observa la existencia de cuatro enlaces sigma para cada carbón, tres por solapamiento entre los orbitales híbridos sp<sup>3</sup> del carbón y puros 1s del hidrógeno, y el cuarto entre híbridos sp<sup>3</sup> de ambos carbonos [66], como se muestra en la Figura 15. En este caso la ocupación del orbital sigma es energéticamente favorable, por lo que es llenado por electrones con espines opuestos a partir de los orbitales atómicos iniciales, dando como resultado un enlace.



**Figura 15.** Esquema representativo de los enlaces  $\sigma$  de dos átomos de carbono. a) enlace molecular  $\sigma$ . b) niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares.

En una molecula de eteno, por ejemplo, que presenta un doble enlace C=C, la hibridación de los orbitales atómicos del carbono es diferente; en este caso se presenta un hibridación sp<sup>2</sup>; el enlace  $\sigma$  se da por el solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp<sup>2</sup> y el enlace  $\pi$  se da por el traslape de los orbitales p (perpendiculares al eje de enlace) sin hibridar, como lo muestra la Figura 16-a; este traslape de orbitales sin hibridar producida dos nuevos orbitales llamados  $\pi$  y  $\pi^*$ . A diferencia de los orbitales  $\sigma$  los orbitales  $\pi$  con frecuencia se encuentran deslocalizados sobre muchos átomos. Esto sucede con mayor frecuencia entre enlaces simples y dobles alternados [67].



**Figura 16.** Representación esquemática de un doble enlace entre dos átomos de carbono. a) enlace molecular  $\sigma$  y  $\pi$ . b) niveles de energía relativos de los orbitales atómicos y moleculares

En este ejemplo, lo niveles HOMO y LUMO del eteno, están determinados por los niveles energéticos  $\pi$  y  $\pi$ <sup>\*</sup>, que resultan ser homólogos a la banda de valencia y conducción de

un semiconductor cristalino; por lo que la Eg de la molécula estará definido como una diferencia entre la energía del nivel HOMO y el LUMO [68].

El proceso inicial mediante el cual podemos generar transiciones del nivel HOMO al LUMO en los polímeros, es mediante la absorción de un fotón. La energía absorbida permite la formación de un estado excitado y enlazado mediante fuerzas de tipo coulombianas el cual es estable durante un tiempo característico; de este estado excitado se puede producir una termalización y/o una autoionización [69] hacia un estado continuo, o se puede producir una relajación hacia un estado basal liberando la energía antes absorbida en forma de un fotón de luz o mediante un tipo de relajación no radiativa o mediante la combinación de ambos procesos [70]. Este estado excitado puede recombinarse; si un par electrón-hueco inicial se recombina, este proceso se conoce como recombinación germinal, si el par que se recombina se genera de manera independiente el proceso se conoce como un recombinación bimolecular [71]; sin embargo, también puede suceder que el par electrón-hueco pueda ser separado mediante un efecto térmico o por la aplicación de un campo. Aún no se llega un acuerdo sobre el mecanismo exacto por el cual se lleva a cabo esta separación de cargas [72]; sin embargo, es un proceso primordial para la generación de fotocorriente.

Una vez llevada a cabo esta separación del par electrón-hueco, se requiere de un proceso de igual importancia, que es el transporte de esas cargas generadas. En los materiales orgánicos, las intereacciones electrónicas entre las moléculas constituyentes es muy débil y su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) baja. Esta baja interacción implica la existencia de bandas de valencia y conducción estrechas, así como la constante dieléctrica baja provoca que las interacciones columbianas jueguen un papel muy importante [73]. En contraste con los semiconductores cristalino inorgánicos, en lo cuales el transporte de cargas se produce a través de bandas bien definidas, en los semiconductores orgánicos dicho transporte de realiza mediante saltos entre estados desordenados, aleatorios y localizdos [74].

Las cargas fotogeneradas o inyectadas se mueven a través del medio tranportador en dirección del campo aplicado. Las cargas residen en estados localizados (trampas) la

mayor parte del tiempo y son transportadas sólo si se aplica energía suficiente para pasar al siguiente estado de transporte (trampa) disponible [75].

Las trampas en los transportadores de cargas son defectos eléctricamente activos o sitios capaces de de inmovilizar una carga en movimiento; estas trampas usualmente se clasifican en términos de su localización (interfacial y bulto), profundidad (profundas y superficiales) y por su origen (extrínsecas e intrínsecas) [76]. De acuerdo a la teoría clásica de semiconductores, los estados por debajo de la banda de conducción son capaces de inmovilizar electrones y los estados arriba de la banda de valencia son capaces de inmovilizar huecos; tanto las trampas de huecos y electrones están localizadas entre los niveles HOMO y LUMO de los polímeros [77], como lo muestra la Figura 17-b.

En el caso de los semiconductores orgánicos, en los cuales no hay niveles de valencia o conducción bien definidos, el transporte de cargas ocurre mediante saltos entre estados localizados. Estos estados localizados puedes ser trampas o estados de transporte; para distinguir un estado de transporte de una trampa se introduce el concepto de energía de transporte [78], la cual describe las posiciones energéticas donde se lleva a cabo el transporte de cargas.



Figura 17. a) bandas de valencia y conducción en un semiconductor cristalino. b) bandas de valencia (HOMO) y conducción (LUMO) en un polímero

En los materiales fotonconductores, los electrones y huecos son generados gracias a la acción de la luz. Sólo los polímeros capaces de generar y transportar cargas debido a la exposición con radiación electromagnética son conocidos como fotoconductores; la generación de cargas puede llevarse a cabo incluso en una capa fotoactiva adyacente y las cargas ser inyectadas en un polímero cuya única función es la de transportar esas cargas [79]. La mayoría de los polímeros fotoconductores producen una generación de cargas únicamente con luz ultravioleta; por lo que se utilizan cieros sensibilizadores como son los tintes para extender esa absorción a cierta región de interés, en este caso la región visible. El fotoconductor PVK ha sido sujeto de intensos estudios por su propiedad de aumentar la fotocorriente que produce cuando cuando es dopado con aceptores de electrones, como es el caso del 2,4,7,-trinitro-9-fluorenone (TNF) [80]; por lo cual, se investigarán sus propiedades de photoconductividad al usar el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> como material aceptor de electrones.

#### 8.2 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

### 8.2.1 Semiconductores

Los enlaces difieren entre aquellos que se presentan un una molécula y una estructura covalente extendida de una macromolécula. Para una molecula discreta, los orbitales se componen del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), los cuales son descritos por la teoría del orbital molecular, como lo muestra la Figura 19-a. Los materiales en bulto, como los conductores, semiconductores y aislantes, tienen sus configuraciones electrónicas descritas por la teoría de bandas; es decir, cuando se unen dos átomos se traslapan sus orbitales atómicos, formando orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes; si se añade un tercer átomo, de el traslape de tres orbitales atómicos, se forman tres orbitales moleculares, uno entienlazante y entre ellos, un orbital no enlazante. Si añadimos un átomo más, se forma un orbital molecular más; en este punto, es claro ver que el efecto de añadir más atómos es extender el rango de energías cubierto por los orbitales moleculares y también llenar dicho rango de energías con más orbitales. Cuando N átomos se añaden a la línea hay N orbitales moleculares cubriendo una banda de energías de espesor constante [81], como se puede apreciar en la Figura 18.



**Figura 18.** Formación de una banda de N orbitales moleculares por la adición sucesiva de N átomos en una línea. Notese que la banda permanece con un ancho constante conforme N se vuelve infinito y comienza a lucir como un continuo.

Las dos bandas formadas de mayor energía son la banda de valencia y la banda de conducción. Estas bandas están separadas por una región de energía que los electrones no pueden poseer; esta región es llamada banda prohibida o Eg. El Eg se designa como la diferencia en energía entre la máxima banda de valencia (VB) y la mínima bánda de conducción (CB) como lo muestra la Figura 19-c y d. En los materiales aislantes los electrones de valencia forman enlaces fuertes entre los átomos vecinos; estos enlaces son difíciles de romper y en consecuencia, no hay electrónes libres que puedan participar en la conducción de corriente.

En un material semiconductor, los enlaces entre los átomos vecinos son moderadamente fuertes, por lo que algunas vibraciones termales pueden llegar a romperlos; cuando uno de estos enlaces se rompen, un electrón es inyectado de la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a un transportador de carga negativo, dejando al átomo con una deficiencia de cárga negativa, es decir, una carga neta positiva, llamada también hueco.



**Figura 19.** Representación de los orbitales moleculares o bandas presentes en a) especies moleculares discretas, b) conductores, c) semi-conductores y d) aislantes.

En los materiales conductores, como los metales, la banda de conducción está parcialmente llena (el nivel de fermi está localizado en medio de la banda de conducción) o se traslapa con la banda de valencia, por lo que no presenta un Eg, como consecuenia los electrones superiores de la banda de valencia pueden moverse al siguiente nivel energético disponible cuando obtienen energía cinética, como por ejemplo, con la aplicación de un campo eléctrico; es por esto que la conducción es posible en los metales [82].

#### 8.2.2 Estructura cristalina del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

La familia Aurivillus del las perovskitas como el óxido de bismuto en capas ha llamado mucho la atención debido a la aplicación de algunas de sus propiedades, como son la conductividad iónica, actividad fotocatalítica y ferroelectricidad [83]. Su formula común  $[Bi_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K, y B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe) sugiere que es fácil la modificación de sus propiedades mediante la sustitución de los sitios A y B de la perovskita con la única restricción de que las posiciones B deben ser ocupadas con iones que tengan radio de apoximadamente 0.6 A°.



Figura 20. Estructura de algunos materiales Aurivillus con n=1, n=2, y n =3.

El caso n=1, que corresponde a la fase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [84]; como la muestra la Figura 20, difiere significativamente de las series con n>1 en varios aspectos; el primero de ellos es que no hay posiciones A en los bloques de perovskitas, por lo cual, las posibilidades de sustitución son más restringidas [83]. El Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> está constituido por láminas de (A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>) que se encuentran entre capas de (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Este material es un típico semiconductor tipo n con un Eg reportados como indirectos [85] y directos de aproximadamente 2.75 eV, cuyas potenciales aplicaciones se encuentran en la conversión de energía solar, en fotocatálisis y como material para electrodos [86].



Figura 21. Estructura cristalina del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

El Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> presenta una estructura cristalina ortorrómbica [87] como se muestra en la Figura 21; sin embargo, su grupo espacial puede variar dependiendo de la temperatura de síntesis, pudiéndose encontrar transiciones del grupo espaciale Pca2<sub>1</sub> al Aba2 al realizar una síntesis a más de 600 °C; esta transición es debida a una rotación de los octaedros de WO<sub>6</sub> presentes [88].

# Capítulo 2 "Materiales y Métodos"

### IX. Metodología

#### 9.1 Sintesis de nanoparticulas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

Las nanopartriculas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se obtuvieron mediante una síntesis hidrotermal asistida por microondas. Los reactivos utilizados fueron los siguientes: ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de J.T. Baker, nitrato de bismuto (III) penta hidratado (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O) de Aldrich Co., bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) de Alfa Asesar, tungstato de sodio dihidratado (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O) de Sigma-Aldrich.

La síntesis de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se llevó a cabo de la siguiente manera (Figura 22):

- En un vaso de precipitado se disolvieron 2 mmol (0.9701 g) de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 5 H<sub>2</sub>O y 0.137 mmol (0.05 g) de CTAB en 15 mL de agua tridestilada, una vez disuelto el surfactante se añadieron 5 mL de HNO<sub>3</sub> en agitación constante a 60°C hasta obtener una solución transparente (Figura 12a).
- Una vez obtenida la solución transparente se añadió 1 mmol (0.3298 g) de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O, previamente diluido en 15 mL de agua tridestilada y se mantuvo en agitación por 30 min para favorecer la precipitación (b).
- Se pasó la mezcla b) a los correspondientes viales de Teflón para su síntesis en microondas, la cual se llevó a cabo a 200°C por 15 min. En un horno de microondas (Multiwave PRO, Anton Parr).



Figura 22. Esquema de síntesis de monocapas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

N-VK mmol	BA mmol	AIBN mmol	Acrónimo
10.34	7.8	0.18	PVK50
10.34	3.9	0.15	PVK25
10.34	1.93	0.1369	PVK12.5
10.34	0	0.12	PVK
0	15.60	0.12	PBuA

Tabla 3. Relación de cantidades de reactivos a utilizar

## 9.2 Sintesis de Copolímero poli(N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo).

La síntesis del copolímero poli(N-vinilcarbazol-*co*-acrilato de butilo) se llevó a cabo mediante polimerización en suspensión. Los reactivos utilizados fueron: 9-Vinylcarbazole (N-VK) de Aldrich Co., dodecilsulfato sódico (SDS) de Acos Organis, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo (AIBN), acrilato de butilo (BuA) de Aldrich Co., tolueno de Golden Bell.

La síntesis del copolímero poli (N-vinilcarbazol-co-acrilato de butilo) se realizó de la siguiente manera:

Se prepararon dos matraces con mezclas de 2.7 mmol (0.7785 g) de SDS y 45 mL de agua destilada cada uno y se sometieron a sonicación por 10 minutos para dispersar el surfactante (Figura 23); después de eso se disolvieron las cantidades correspondientes de N-vinilcarbazol y butil acrilato en 5 mL de tolueno y se agregó a uno de los matraces

que contienen SDS y agua (Figura 23a), luego se disolvió la cantidad correspondiente de AIBN (Ver tabla 3) en 5 mL de tolueno y se añadió al otro matraz que contiene SDS y agua (Figura 23b), sometiendo ambas soluciones a un proceso de sonicación por espacio de 20 min; transcurridos los 20 min de sonicación se mezclaron ambas soluciones y se continuó el proceso de sonicación por 5 min más (Figura 23c); finalmente, se transfirió la mezcla a un matraz de 3 bocas precalentado a 85°C y se mantuvo en agitación rápida por 7 h con un flujo constante de nitrógeno (Figura 23d).



*Figura 23.* Esquema del proceso de síntesis del copolímero (N-Vinil carbazol-co-acrilato de butilo). a) Matraz con mezcla de agua destilada, tolueno, AIBN y SDS. b) Matraz con mezcla de agua destilada, tolueno, monómeros de N-VK y BA. c) Mezcla de contenidos de matraz a y b. d) Reactor de polimerización, matraz de tres bocas, agitación magnética, flujo de nitrógeno, condensador, baño de aceite a 85°C.

## Capítulo 3 "Resultados y discusión"

#### X. Resultados y Discusión

## 10.1 Caracterización de PVK y copolímeros

#### **10.1.1.** Identificación de grupos funcionales

La Figura 24 muestra los espectros de infrarrojo del poli(acrilato de butilo), poli(Nvinilcarbazol) y de los tres copolímeros. Se observan señales correspondientes a los modos vibracionales de los distintos grupos funcionales que se encuentran en los polímeros. En el PVK (Figura 24c) se identifican señales en 3051, 1598, 742, 1448, 1219, 1325 cm<sup>-1</sup> asignadas a estiramientos de los grupo =C-H de los anillos bencénicos sustituidos en posiciones 1:2 [89], [90], vibraciones de los enlaces C-N [89], [91], deformaciones fuera del plano de los enlaces C-H de los bencenos disustituidos, estiramientos de los enlaces C=C del anillo aromático, flexiones en el plano del enlace C-N [89], [90] y estiramientos del enlace C-N de la amina terciaria unida al grupo aromático, respectivamente [89]. La Figura 26a muestra el espectro del PBuA, en el cual se observan señales en 2958, 2933, 2873, 1450, 1728 y 1379 cm<sup>-1</sup> asignados a estiramientos asimétricos del enlace C-H de los CH<sub>3</sub>, estiramientos asimétricos de los enlaces C-H de los -CH<sub>2</sub>, estiramientos simétricos de enlace C-H de los CH<sub>3</sub>, movimientos de tijera de los CH<sub>2</sub>, estiramientos del grupo carbonilo (C=O) y deformaciones simétricas de los enlaces C-H de los CH<sub>3</sub>, respectivamente. Se puede apreciar que las vibraciones antes mencionadas, tanto del PVK como del PBuA, se encuentran presentes en los sistemas de copolímeros PVK-co-PBuA (Figura 24 b-d), lo que indica la presencia de ambos grupos funcionales en la estructura de los copolímeros.

Esta técnica también provee una buena idea de la proporción molar de los grupos funcionales representativos de cada polímero; al observar la intensidad de las señales presentes a 1728 y 1598 cm<sup>-1</sup>, típicas del grupo carbonilo y la amina terciaria, respectivamente, se puede observar que la señal representativa del PVK (1598 cm<sup>-1</sup>) se mantiene más o menos constante en los espectros del PVK-co-PBuA, lo cual concuerda con el cálculo hecho con la ecuación de Flory-Fox realizada con los datos obtenidas mediante DSC de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros; asimismo, se presenta un aumento en la intensidad de la señal representativa del PBuA (1728 cm-1), lo cual indica un aumento en la concentración de dichos grupos funcionales.

En conclusión, esta técnica de caracterización permitió determinar que ambos grupos funcionales (carbonilo y amina terciaria) se encuentran presentes en los copolímeros sintetizados, así como un gradual aumento en la proporción del grupo carbonilo en comparación a la amina terciaria presente, la cual permanece más o menos constante conforme aumenta en porcentaje de PBuA en los copolímeros. El uso de PBuA para modificar la Tg y las propiedades físicas de los polímeros ha sido estudiado previamente [92], [93], identificando en los copolímeros en grupo carbonilo representativo del PBuA [94].



Figura 24. Espectros infrarrojos de a) PBuA, b) PVK50 c) PVK25 d) PVK 12.5 e) PVK.

#### 10.1.2 Absorción

La Figura 25 muestra los espectros de absorción Uv-vis de los copolímeros sintetizados. En la Figura 25<u>-d</u> se identifican mediante flechas tres absorciones, en 343 nm y 331 nm y 299 nm, que corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la unidad del carbazol, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [95]. Asimismo, estos máximos se conservan para los copolímeros que contienen 12.5%, 25% y 50% de PBuA, lo cual confirma, conjuntamente con espectroscopia de infrarrojo, la presencia del PVK en todos los copolímeros formados. En la Figura 25-a se puede observar un máximo de absorción a 296 nm para el PBuA, la cual también se observa en los copolímeros como un ligero corrimiento del máximo de absorción a 299 nm hacia longitudes de onda más cortas, como puede apreciarse en el recuadro de la Figura 25, confirmando así también la presencia de PBuA en los copolímeros. Estos resultados ayudan a determinar las longitudes de onda que absorben los polímeros, las cuales se encuentran en la región ultravioleta del espectro electromagnético; a pesar de que una propiedad muy importante que se busca para los materiales aplicados a celdas solares sea la absorción de la región visible del espectro, la transparencia en esta región es una característica muy importante en los electrodos usados en celdas solares [96], por lo que es deseable el uso de polímeros transparentes en aplicaciones solares. En conjunto, los compósitos realizados de BWO/ poli(PVK-co-PBuA), absorben luz visible y ultravioleta, lo cual se verifica más adelante, obteniendo el Eg de estos.



Figura 25. Espectro absorción de a) PBuA, b) PVK50 c) PVK25 d) PVK 12.5 e) PVK

#### 10.1.3 Determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg)



**Figura 26**. Espectro de calorimetría diferencial de barrido a) PVK50 b) PVK25 c) PVK 12.5 d) PVK. Velocidad de calentamiento de 10°C/min con flujo Argón.

Una de las capacidades de la técnica de calorimetría diferencial de barrido es que nos permite determinar la temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros, la cual es considerada como la temperatuda de congelación de los materiales amorfos, por debajo de la cual los movimientos intermoleculares de las cadenas poliméricas se encuentran "congelados" en una conformación aleatoria; encima de dicha temperatura de transición, las cadenas poliméricas obtienen suficiente energía para iniciar un movimiento; en este punto el polímero se vuelve viscoso y flexible [97]. Al disminuir esta temperatura de transición vítrea, se espera la obtención de un polímero más flexible que tenga la capacidad de formar una película continua. La Figura 26 muestra de manera clara el desplazamiento en la Tg de los copolímeros al ir aumentando el porcentaje de PBuA; 64°C para el sistema con 50% de PBuA, 83°C para aquel con 25% de PBA y 90°C para 12.5%. La Figura 28d muestra la Tg del PVK, el cual presenta un valor de 209 °C [98]. El hecho de haber obtenido este desplazamiento indica que la copolimerización que se llevó a cabo fue aquella en la que los monómeros se adicionan a la cadena polimérica de

forma aleatoria [99]. De haberse llevado a cabo una polimerización en bloque, conformada por macromoléculas químicamente diferentes unidas mediante sus segmentos terminales. Este tipo de copolímeros pueden tener un arreglo A-B que contiene únicamente dos segmentos, A-B-A con tres segméntos, o contener multobloques (A-B)<sub>n</sub> [100], el termograma presentaría los dos valores de Tg característicos para cada homopolímero (-54 °C [101] y 209 °C [98] ). Estos desplazamientos en las temperaturas de transición vítreas, esta reportado para copolímeros que contienen PBuA y PVK observando una disminución de dicha temperatura con el aumento en la cantidad de PBuA [102] aumentando así la procesabilidad del polímero lo cual es requerido para la formación de películas delgas.

La Tabla 4 muestra una comparación entre las temperaturas de transición vítreas obtenidas experimantalmente mediante DSC y aquellas teóricas obtenidas mediante la ecuación de Flory-Fox [103]. Se pueden observar diferencias significativas entre ambas temperaturas, las cuales se explican por las proporciones de monómeros que reaccionaron durante la polimerización.

Relación PVK/PBuA	ación Experimental Flory-Fox /PBuA DSC (°C) (°C)		Proporción Flory-Fox	
100/0	209	209	100/0	
88.8/11.1	90	152	72/28	
80/20	83	121	70/30	
66.6/33.3	64	76	64/36	
0/100	-54	-54	0/100	

**Tabla 4.** Temperaturas de transición vítrea y composiciones de polímeros obtenidas mediante DSC y usando la fórmula de Flory-Fox para el PVK y los copolímeros.

Las cuales son diferentes a aquellas proporciones utilizadas para llevar a cabo la síntesis de los polímeros; es importante resaltar que las temperaturas de transición vítreas que se alejan más de los resultados teóricos (83 °C y 90 °C) son aquellas con menor concentración de PBuA. Esto es debido a que las proporciones de ambos polímeros tuvieron variaciones significativas de los valores esperados, encontrando que el PBuA reaccionó en mayor proporción que el PVK, caso contrario para el copolímero con 50% de PBuA.

Estas diferencias en las proporciones de ambos polímeros con la alimentación de los monómeros, pueden ser debidas a las diferentes constantes de propagación del PVK y PBuA (6 L/mol/s y 2100 L/mol/s), respectivamente [104]; ya que una constante de propagación pequeña indica velocidades de propagación bajas, el PBuA reacciona más rápido que el PVK, alcanzando así diferentes eficiencias durante las polimerización, provocando que las proporciones resultantes de los polímeros fueran diferentes a las esperadas. Esta prueba se realizó en un DSC Q2000 V24.11 Build 124 con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con atmosfera de argón con un flujo de 50 ml/min.

## 10.2 Caracterización de BWO y compósitos

#### 10.2.1 Determinación de band gap

El espectro de reflectancia difusa se utiliza para muestras en polvo que no permiten la transmisión de la luz. La Figura 27 muestra la gráfica de Kubelka-Munk *vs* Energía del BWO, PVK, copolímeros PVK12.5, PVK25, PVK50 y los compósitos BWO-PVK, BWO - PVK12.5, BWO -PVK25 y BWO -PVK50. Al hacer regresión lineal y obtener el punto de intersección con el eje de las energías se pueden obtener los valores de Eg de los materiales [105]. Los resultados muestran que, para el BWO, el Eg es de 2.7 eV. Dichos valores concuerdan con los reportados para este materiales, los cuales están entre 3.13 eV [106] y 2.7 eV [107]. El PVK y los copolímeros PVK12.5, PVK25 y PVK50 mostraron un Eg de 3.08, 3.28, 3.22 y 3.22 eV, respectivamente. Comparando estos resultados con los espectros de absorción de los polímeros, es posible observar que los resultados de Eg de los materiales poliméricos tienen mucha concordancia con la realidad del material. Como se puede observar en la Tabla 5, los compósitos BWO -PVK, BWO -PVK12.5,

BWO -PVK25 y BWO -PVK50 presentan valores de Eg de 2.45, 2.39, 2.58 y 2.79 eV, respectivamente. Estas disminuciones en los valores presentados pudieran ser debidas a un acoplamiento de las bandas de los materiales involucrados [108] e indican que los compósitos tienen un corrimiento al rango visible en su absorción [109].



Figura 27. Espectro de reflectancia difusa de los materiales estudiados

Material	muestra	eV	Material	muestra	eV
Óxido	BWO	2.7	Compósitos	BWO-PVk	2.45
Homopolímero	PVK	3.08		BWO -PVK12.5	2.39
Copolímeros	PVK12.5	3.28		BWO -PVK25	2.58
	PVK25	3.22		BWO -PVK50	2.79
	PVK50	3.22			

Tabla 5. Eg obtenido del óxido, NVK, copolímeros y compósitos

#### 10.2.2 Análisis estructural

En la Figura 28-a se presenta el patrón de difracción del BWO con sus respectivas familias de planos cristalinos representados entre paréntesis. El difractograma se pudo indexar con la Tabla JCPDR: 00-079-2381 con una estructura ortorrómbica con parámetros de red a = 5.4373 Å, b = 16.4302 Å y c = 5.4584 Å, la cual presenta el grupo espacial Pca2<sub>1</sub>(29) previamente reportada [110]. Se pueden observar patrones de difracción anchos, lo cual indica el tamaño de cristalitos pequeños; de 50 nm aproximadamente, según la ecuación de scherrer [111]. La Figura 28 b-d muestra los patrones de difracción de los compósitos BWO-PVK, BWO-PVK12.5, BWO-PVK25, en los cuales se puede observar que se no se presentan modificaciones en los patrones de difracción del BWO, a no ser por una señal de amorficidad entre 5° y 25°, propia de los polímeros utilizados. La Figura 28-e muestra el patrón de difracción del composito BWO-PVK50, donde claramente se observa la aparición de señales a 6°, 20°, 20.5° y 21° = 2 theta, lo cual pudiera tener dos posibles explicaciones. Una de ellas es que se haya promovido la aparición de microdominios cristalinos en los polímeros, inducidos por el acomodo de las unidades pendientes que están adheridas a la cadena principal [112] y otras es que puede deberse a alguna contaminación presente en el material. Esta explicación es la más plausible, debido a que estos microdominios cristalinos no aparecen en las muestras anteriores, por lo que es muy difícil que un material amorfo pueda provocar algún tipo de cristalización en el material.

El equipo utilizado para realizar las mediciones de difracción de rayos X fue el D8 advance, de la marca Bruker; con un tubo de emisión de cobre, una longitud de onda de 1.54 A°, detector Lynxeye y atenuador de Níquel; las mediciones se realizaron de 5-100 2 theta grados con un paso de 0.016.



Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de a)BWO y los compósitos b)BWO-PVK, c) BWO-PVK12.5, d)BWO-PVK25, e)BWO-PVK50.

#### 10.2.3 Análisis de morfología

Esta técnica se utilizó para caracterizar la morfología de las películas poliméricas depositadas sobre sustrato de vidrio-ITO, así como para observar la dispersión de las partículas de BWO en la matriz polimérica y el espesor de dicha película. La Figura 29 ab muestra las películas formadas por el compósito BWO-PVK con 0 mg de BWO y la figura 29 c-d muestra las películas formadas por el compósito BWO-PVK con 0.6 mg de BWO se puede observar, medinte flechas rojas, que el espesor de las películas es de aproximadamente 50 nm y que presentan buena dispersión de las partículas de BWO en la matriz polimérica. Se aprecia también que hay una gran polidispersidad de tamaños de las partículas aglomeradas; además de que éstas se encuentran inmersas dentro del polímero. Asimismo, es posible observar señalado mediante flechas rojas, que el espesor de la película conductora de ITO usada como substrato, es de 80 nm aproximadamente. Los insets de la figura 29 c-d nos permiten observar magnificaciones hechas a las partículas de BWO, mostrando que se trata de aglomeraciones de partículas de partículas con forma de hojuelas.



*Figura 29.* Micrografías de las películas formadas por el compósito BWO-PVK con diferentes proporciones de BWO. a) Imagen superficial de la película de PVK con 0 mg de BWO. b) sección transversal de la película de PVK con 0% de BWO. c) imagen suprficial de la película de PVK con 0.6 mg de BWO. d) sección transversal de la película de PVK con 0.6 mg de BWO.



**Figura 30**. Micrografías de las películas formadas por el compósito BWO-PVK con diferentes proporciones de BWO. a) Imagen superficial de la película de PVK con 1.25 mg de BWO. b) sección transversal de la película de PVK con 1.25 mg de BWO. c) imagen suprficial de la película de PVK con 2.5 mg de BWO. d) sección transversal de la película de PVK con 2.5 mg de BWO. d) sección transversal de la película de PVK con 2.5 mg de BWO. d) sección transversal de la película de PVK con 2.5 mg de BWO.

La Figura 30 a-b muestra las películas formadas por el compósito BWO-PVK con 1.25 mg de BWO y la figura 29 c-d muestra las películas formadas por el compósito BWO-PVK con 2.5 mg de BWO. Se puede observar, medinte flechas rojas, que el espesor de las películas es de entre 50 y 90 nm y que éstas presentan buena dispersión de las partículas de BWO en la matriz polimérica. Se aprecia también que hay una gran polidispersidad de tamaños de las partículas aglomeradas; además de que éstas se encuentran inmersas dentro del polímero. Asimismo, es posible observar señalado mediante flechas rojas, que

el espesor de la película conductora de ITO usada como substrato, es de 80 nm aproximadamente.



**Figura 31.** Micrografías de las películas formadas por el copolímero PVK12.5 con diferentes magnificaciones. a) 2000 X. b) 5000 X. c) 10000 X, d) 30000 X. e) sección transversal de la película de PVK12.5

La Figura 31 a-d muestra las películas formadas por el copolímero PVK12.5. con diferentes magnificación. La figura 31-e muesta la sección transversal de la película, señalando mediante flechas azules los diferentes espesores presentes (0.2-1.7 µm). En la superficie de las películas, se observa una segregación de fases, lo cual puede deberse a que el copolímero presenta zonas más ricas en unidades repetitivas de un polímero que del otro [113]. Este comportamiento está reportado en la formación de películas con copolímeros sintetizados con un proceso tipo batch que contienen PBuA; estás zonas ricas en PBuA son debidas a las diferencias en las reactividades de cada monómero [114].



**Figura 32.** Micrografías de las películas formadas por el compósito BWO-PVK12.5 con 0.6 mg BWO. a) Imagen superficial de la película de PVK12.5 con 0.6 mg de BWO. b) micrografía a 30000 X de partícula sobre película de PVK12.5. c) sección transveral de la película de PVK.

La Figura 32 a muestra la película formadas por el compósito BWO-PVK12.5 con 0.6 mg de BWO. Se puede observar una buena dispersión de las partículas de BWO sobre la matriz polimérica; así mismo se presenta también polidispersidad en los tamaños de las partículas; es posible obsrvar en la figura 32-b que las partículas están formadas por aglomeramientos de BWO con estructura laminar, así como al segregación de fases de la matriz polimérica. La Figura 32-c muestra la sección transversal de la película, en la cual se señala mediante flechas azules el espesor de la película formada, la cual es de aproximadamente 0.1 µm.



**Figura 33.** Micrografías de las películas formadas por el compósito BWO-PVK12.5 con 1.25 y 2.5 mg de BWO. a) Imagen superficial de la película de PVK12.5 con 1.25 mg de BWO. b) sección transveral de la película de PVK12.5. c) imagen superficial de la película de PVK12.5 con 2.5 mg de BWO. d) micrografía a 30000 X de partícula sobre película de PVK12.5.

La Figura 33 a muestra la película formadas por el compósito BWO-PVK12.5 con 1.25 mg de BWO. Se puede observar una buena dispersión de las partículas de BWO sobre la matriz polimérica; así mismo se presenta también polidispersidad en los tamaños de las partículas; es posible obsrvar en la figura 32-d que las partículas están formadas por aglomeramientos de BWO con estructura laminar, así como al segregación de fases de la matriz polimérica. La figura 32-b muestra la sección tranasversal de la película, en la
cual se señala mediante flechas azules el espesor de la película formada, la cual es de aproximadamente 100 nm.

La figura 32-c muestra la imagen superficial de la película formada por PVK12.5 con 2.5 mg de BWO; se puede observar un buena dispersión de las partículas aglomeradas de óxido.

## 10.2.4 Análisis de morfología de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

El microscopio electrónico de transmisión se utilizó para determinar la morfología del BWO. La Figura 34 a muestra las micrigrafías obtenidas del material. Es posible observar la existencia de morfologías laminares de espesores de aproximadamente de 5 nm y aglomerados del material; los cuales provocan la gran polidispersidad de tamaños que se pudo observar mediante miscroscopía electrónica de barrido.



**Figura 34.** Micrografías del BWO. a-c) imágenes en campo oscuro de hojuelas de BWO. e) planos cristalográficos presentes en el material.

## 10.2.5 Fotocorriente

La Figura 33 muestra las curvas de la densidad de corriente en función del tiempo de los compósitos de PVK con diferentes proporciones de BWO (2.5, 1.25 y 0.6 mg). Los primeros 500 s de registro es sin iluminación y los 500 s siguientes se iluminaron las muestras con una lámpara de luz uv-visible. La fotocorriente se mide con iluminación y es la diferencia entre la densidad de corriente máxima alcanzada con la luz encendida y la corriente máxima alcanzada con la luz apagada [115]. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 5, se observa cómo el valor de la densidad de corriente generada aumenta conforme va aumentando la cantidad de partículas dispersas en la matriz de PVK debido a la eficiencia en la separación de cargas por la adición de las partículas en

la matriz polimérica [116]. Esta eficiencia en la separación de cargas es debida a los niveles energéticos presentes en los materiales.



**Figura 35.** Fotocorriente que presentan los materiales a) PVK2.5, b) PVK1.25, c) PVK0.6 y d) PVK.

Como lo muestra la Figura 34, la separación de cargas en la interface del compósito fotoactivo BWO/PVK se da de la siguiente forma: al incidir la luz solar sobre ambos materiales, se generan transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. El material cuyo nivel energético se encuentra más arriba, en este caso el PVK, promueve sus electrónes a la banda de conducción del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>; asimismo, los huecos producidos en el nivel HOMO del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> son transportados a la banda de valencia del óxido [117], donde son transportados por el polímero.



**Figura 36.** a) Niveles energéticos del compósito  $Bi_2WO_6/PVK$ , b) esquema de conducción en películas delgas de  $Bi_2WO_6/PVK$  con 2.5 mg de  $Bi_2WO_6$ , c) esquema de conducción en películas delgas de  $Bi_2WO_6/PVK$  con 0.6 mg de  $Bi_2WO_6$ 

La Figura 34b muestra el mecanismo de conducción propuesto para la película de BWO/PVK con la mayor carga de partículas (2.5 mg), en la cual, una vez realizada la separación del excitón los electrones promovidos del polímero hacia las partículas son transportados hacia los electródos mediante la formación de contactos entre dichas partículas, los cuales son producidos por la alta concentración de éstas. También, los huecos presentes en el polímero generan una corriente en sentido opuesto, lo que provoca la disminución de la corriente conforme transcurre el tiempo. La Figura 34c, muestra el mecanismo de conducción propuesto para la película de BWO/PVK con la menor carga de partículas (0.6 mg) en la cual, una vez realizada la separación del excitón los electrones promovidos del polímero hacia las partículas no pueden ser transportados hacia los electródos debido a que no se forman contactos entre dichas partículas, por lo que éstas actúan como pozos de electrones. De igual modo, los huecos presentes en el polímero generan una corriente en sentido opuesto, lo que provoca la disminución de la corriente conforme transcurre el tiempo. Como la cantidad de huecos producida es mayor que la fotocorriente debida a la excitación del polímero, la corriente tiende a alcanzar un nivel más bajo que la presente en el polímero en obscuridad.

Muestra	Corriente x10 <sup>-4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )	Muestra	Corriente x10 <sup>-4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )
PVK	1.57	PVK12.5	1.41
PVK0.6	1.6	PVK12.5-0.6	0
PVK1.25	3.79	PVK12.5-1.25	0
PVK2.5	10.2	PVK12.5-2.5	0

**Tabla 6.** Fotocorriente producida por los materiales a ser iluminados con una lámpara de luz visible.

La Figura 36 muestra las curvas de densidad de corriente en función del tiempo de los compósitos de PVK12.5 con diferentes proporciones de HW3 (2.5, 1.25 y 0.6 mg). Es posible observar que únicamente se presenta generación de fotocorriente para la película formada solamente por el copolímero, la cual es muy similar a aquella obtenida por el PVK. Sin embargo, no es una señal que permanezca constante, pues casi inmediatamente después la señal de corriente disminuyen a niveles de corriente presentados para el material en condiciones de obscuridad y posteriormente a niveles mucho más bajos, lo cual pudiera indicar que la adición de unidades de PBuA, de naturaleza aislate, tienden a funcionar como separadoras de las unidades del carbazol, lo cual dificulta en gran medida la conducción de huecos a lo largo de las unidades pendiendes en la cadena del PVK, como puede observarse en la Figura 35. La no señal de fotocorriente en los compósitos con diferentes concentraciones de partículas, sugiere que las partículas actúan como una obstrucción al flujo de corriente, lo cual pudiera haberse creado durante el proceso de iluminación de la muestra. Los valores obtenido de fotocorriente se resumen en la Tabla 7, comparando estos resultados con los valores de densidad de corriente reportados por una celda solar de silicio cristalino (41.8 mA/cm<sup>2</sup>), indican cuenta que aún hay un largo trecho por recorrer para considerar la utilización de estos materiales para la fabricación de celdas solares eficientes [4].



Figura 37. a) Esquema que muestra como se lleva a cabo la conducción de huecos a través de la cadena pendiente del polímero de PVK, b) separación de unidades de carbazol debidas a la adición de unidades de PBuA.



*Figura 38.* Fotocorriente que presentan los materiales a) PVK12.5-2.5, b) PVK12.5-1.25, c) PVK12.5-0.6 y d) PVK12.5.

## XI. Conclusiones

Se obtuvieron partículas de Bi2WO6 con un Eg de 2.7 eV mediante un método hidrotermal asistido por microondas. El poli(N-vinilcarbazol) es capaz de formar películas delgadas y uniformes, por lo que no es necesaria una copolimerización con PBuA. Las películas que presentaron mejores valores de fotocorriente fueron a aquellas formadas por el sistema Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/PVK, obteniéndose valores de 1 mA/cm<sup>2</sup>. Los compósitos Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/PVK presentan una disminución en el Eg, lo que hace que sean materiales capaces de absorber parte de la región visible del espectro electromagnético, lo cual es ideal para las aplicaciones en celdas solares.

## XII. Referencias

- [1] R. W. M. Doris Schiedek, Brita Sundelin, James W. Readman, "Interactions between climate change and contaminants," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 54, pp. 1845–1856, 2007.
- [2] SENER, "Prospective of Electricity Sector 2015-2029," *Mex. Minist. Energy*, p. 237, 2015.
- [3] H.-H. R. Ralph E.H. Sims and Ken Gregory., "Carbon emission and mitigation cost comparisons between fossil fuel, nuclear and renewable energy resources for electricity generatio," *Energy Policy*, vol. 31, pp. 1315–1326, 2003.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 46)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, no. 7, pp. 805–812, 2015.
- [5] E. Garnett and P. Yang, "Light trapping in silicon nanowire solar cells," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 1082–1087, 2010.
- [6] A. L. Fagua and W. F. B. S, "Celdas Solares Orgánicas Organic Solar Cells Células solares orgânicas," vol. II, pp. 71–81, 2015.
- [7] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, and W. Chen, "Polyaniline/TiO2 solar cells," Synth. Met., vol. 156, no. 9–10, pp. 721–723, 2006.
- [8] J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, J. Pielichowski, and K. Pielichowski, "Carbazolecontaining polymers: Synthesis, properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 9, pp. 1297–1353, 2003.
- [9] A. Kudo and S. Hijii, "H2 or O2 Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi3 with 62 Configuration and d0 Transition Metal Ions," *Chem. Lett.*, vol. 28, no. 10, pp. 1103–1104, Oct. 1999.
- [10] C. Zhang and Y. Zhu, "Synthesis of Square Bi2WO6 Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 3537– 3545, Jun. 2005.
- [11] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, and J. Wang, "Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi2WO6 powders," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 6, pp. 1968–1972, 2005.
- [12] Y. L. Min, K. Zhang, Y. C. Chen, and Y. G. Zhang, "Enhanced photocatalytic performance of Bi 2WO 6 by graphene supporter as charge transfer channel," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 86, pp. 98–105, 2012.
- [13] X. Gao, W. Li, F. Fu, Y. Wu, D. Li, and J. Wang, "Preparation of Bi 2WO 6 photocatalyst and its application in the photocatalytic oxidative desulfurization," *China Pet. Process. Petrochemical Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 19–23, 2011.
- [14] L. Madriz, J. Tatá, V. Cuartas, A. Cuéllar, and R. Vargas, "Celdas solares

fotoelectroquímicas basadas en Bi2WO 6," Quim. Nova, vol. 37, no. 2, pp. 226–231, 2014.

- [15] L.-W. Zhang, Y.-J. Wang, H.-Y. Cheng, W.-Q. Yao, and Y.-F. Zhu, "Synthesis of Porous Bi2WO6 Thin Films as Efficient Visible-Light-Active Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 1286–1290, Mar. 2009.
- [16] M. M. L. harvey scott, Glen A. Miller, "A radical-cation initiated polymerization of N-vinilcarbazole," *Tetrahedron Lett.*, no. 17, pp. 1073–1078, 1963.
- [17] W. D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly- n -vinylcarbazole," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 12, pp. 5033–5040, Dec. 1972.
- [18] Y. S. Lai, C. H. Tu, D. L. Kwong, and J. S. Chen, "Bistable resistance switching of poly(N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 12, pp. 1–3, 2005.
- [19] H.-S. Kim, C.-H. Kim, C.-S. Ha, and J.-K. Lee, "Organic solar cell devices based on PVK/porphyrin system," *Synth. Met.*, vol. 117, no. 1–3, pp. 289–291, 2001.
- [20] Y. Shirota, T. Kakuta, H. Kanega, and H. Mikawa, "Rectification and Photovoltaic Properties of a Schottky Barrier Cell using Electrochemically-doped Poly(Nvinylcarbazole)," *J. Chem. Soc.*, 1985.
- [21] S. Wang, S. Yang, C. Yang, Z. Li, J. Wang, and W. Ge, "Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization."
- [22] Z. Zhang, W. Wang, and E. Gao, "Polypyrrole/Bi2WO6 composite with high charge separation efficiency and enhanced photocatalytic activity," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 20, pp. 7325–7332, 2014.
- [23] J. Tian, Y. Sang, G. Yu, H. Jiang, X. Mu, and H. Liu, "A Bi2WO6-based hybrid photocatalyst with broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 36, pp. 5075–5080, 2013.
- [24] R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO 2 : a comparative study."
- [25] Q. Li *et al.*, "Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets," *J. Am. Chem. Soc*, vol. 133, pp. 10878–10884, 2011.
- [26] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, "Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi2WO6 under visible light irradiation," *Catal. Letters*, vol. 92, no. January, pp. 53–56, 2004.
- [27] L. Zhou, M. Yu, J. Yang, Y. Wang, and C. Yu, "Nanosheet-based Bi2MoxW(1x)O6 solid solutions with adjustable band gaps and enhanced visible-light-driven photocatalytic activities," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 44, pp. 18812–18818, 2010.

- [28] L. Zhang, Y. Man, and Y. Zhu, "Effects of Mo replacement on the structure and visible-light-induced photocatalytic performances of Bi2WO6 photocatalyst," ACS *Catal.*, vol. 1, no. 8, pp. 841–848, 2011.
- [29] Y. Zhou *et al.*, "Monolayered Bi2WO6 nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis.," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8340, 2015.
- [30] C. Belver, C. Adá N, and M. Ferná Ndez-García, "Photocatalytic behaviour of Bi 2 MO 6 polymetalates for rhodamine B degradation."
- [31] N. Ballav and M. Biswas, "A conducting composite of polyN-vinylcarbazole and polythiophene," *Synth. Met.*, vol. 132, no. 2, pp. 213–218, 2003.
- [32] C. E. Carraher, *Polymer Chemistry*, 6th ed. Marcel Dekker, 2003.
- [33] K. Naka, "Monomers, Oligomers, Polymers, and Macromolecules (Overview)," in Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1–6.
- [34] R. O. Ebewele, *Polymer science and technology*. CRC Press, 2000.
- [35] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering An Introduction*.
- [36] G. Wegner, "Polymers with Metal-Like Conductivity—A Review of their Synthesis, Structure and Properties," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 20, no. 4, pp. 361–381, Apr. 1981.
- [37] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, "Solitons in conducting polymers," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 781–850, Jul. 1988.
- [38] J. H. P. John Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, JR, "Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, 1973.
- [39] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, "Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)2PF6 (~)," *J. Phys. -LETTRES*, vol. 41, pp. 95–98, 1980.
- [40] Yoshiyuki Okamoto and Samar K. Kundu, "Synthesis and properties of N-Ethynylcarbazole and poly-N-ethynylcarbazole," *J . Org. Chew*, vol. 35, no. 12, 1970.
- [41] H. Hoegl, "On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants," *Photoelectr. Eff. Polym.*, vol. 69, no. 3, 1963.
- [42] R. M. Schaffert, "A New High-sensitivity Organic Photoconductor for Electrophotography," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 15, no. 1, pp. 75–89, Jan. 1971.
- [43] N. S. S. and J. C. H. Christoph J. Brabec, "Plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 1, 2011.
- [44] J. A. Bergfjord, R. C. Penwell, and M. Stolka, "Glass-transition temperature-

molecular-weight relation for poly(N-vinylcarbazole)," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 17, no. 4, pp. 711–713, Apr. 1979.

- [45] I. S. Gutzow and J. W. P. Schmelzer, "States of Aggregation, Thermodynamic Phases, Phase Transformations, and the Vitreous State 2.1 The Vitreous State: First Attempts at a Classification."
- [46] lupac, "Compendium of Chemical Terminology Gold Book," 2014.
- [47] S. R. T. Jing Huang, "Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers," *Polymer (Guildf).*, vol. 116, pp. 572–586, 2017.
- [48] A. I. Buzin, M. Pyda, P. Costanzo, K. Matyjaszewski, and B. Wunderlich, "Calorimetric study of block-copolymers of poly(n-butyl acrylate) and gradient poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate)."
- [49] R. Arshady, "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey," *Polym Sci*, vol. 270, pp. 717–732, 1992.
- [50] E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, and A. Penlidis, "An Updated Review on Suspension Polymerization," *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 36, no. 4, 1997.
- [51] B. Brooks, "Suspension polymerization processes," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 11, pp. 1737–1744, 2010.
- [52] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley, 2012.
- [53] R. P. Borwankar, S. I. Chung, and D. T. Wasan, "Drop sizes in turbulent liquid– liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. I. The breakage mechanism," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 7, pp. 5749–5762, Nov. 1986.
- [54] E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing.* .
- [55] M. B. Basak Temur Ergan, "The effects of microwave power and dielectric properties on the microwave-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, pp. 299–304, 2013.
- [56] C. C. Ch and C. N. N C Ch, "Perkadox ® AIBN Product description Half-life data," vol. 19, 2015.
- [57] M. K. Mishra and Y. Yagci, *Handbook of radical vinyl polymerization*. Marcel Dekker, 1998.
- [58] J. L.G. Wade, Química orgánica, 5th ed. Pearson educación, 2004.
- [59] Wei-Fang Su, *Principles of Polymer Design and Synthesis*. Taiwan: Springer, 2013.
- [60] F. R. Mayo and C. Walling, "Copolymerization," *Chem. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp.

191-287, 1950.

- [61] C. H. Bamford~ and A. D. Jenkins, "Patterns of Free Radical Reactivity."
- [62] Y. M. and H. I. Tadao Kotaka, Takeshi Tanaka, Hiroshi Ohnuma, "Dilute Solution properties of styrene-Methyl Methacrylate copolymers with Different Architecture," vol. XXXVII. pp. 19–42, 1970.
- [63] Seymour., Polymer chemistry 7th edition, vol. 14, no. 7. 1976.
- [64] G. Odian, *Principles of polymerization*, vol. 58, no. 6. 2004.
- [65] Y. Wang, "Photoconductive Polymers," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [66] A. J. V. M. Antonio Pozas Magariños, Rafael Martín Sánchez, Ángel Rodríguez Cardona, Antonio Ruiz Sáenz de meira, "Química," in *química*, mc Graw Hill education.
- [67] Alan Osiris Sustaita Narváez, "caracterización y estudio de dispositivos de memoria orgánicos," UASLP, 2015.
- [68] G. M. and D. Tar, "Molecular Orbitals," in *Molecular Orbitals Inorganic Chemistry*, 4th ed., P. Hall, Ed. Boston, 2011.
- [69] U. Fano, "Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts," *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, Dec. 1961.
- [70] P. J. Melz, "Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole)," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 4, pp. 1694–1699, Aug. 1972.
- [71] J. W. Kerr and G. H. S. Rokos, "Biomolecular recombination and reciprocity in xerographic photoconductors," *J. Phys. D Appl. Phys. J J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys*, vol. 10, no. 0, 1977.
- [72] V. Gulbinas, Y. Zaushitsyn, H. Bässler, A. Yartsev, and V. Sundström, "Dynamics of charge pair generation in ladder-type poly(para-phenylene) at different excitation photon energies," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 3, p. 35215, Jul. 2004.
- [73] H. Bässler and A. Köhler, "Charge Transport in Organic Semiconductors," *Top Curr Chem*, vol. 312, pp. 1–66, 2012.
- [74] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, and H. Bässler, "On the role of spectral diffusion of excitons in sensitized photoconduction in conjugated polymers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 383, no. 1–2, pp. 166–170, Jan. 2004.
- [75] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bässler, "Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 19, pp. 3245–3247, May 2003.
- [76] A. Alagiriswamy and K. Narayan, "Determination of trap states in ladder type polymers," *Synth. Met.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 297–299, Jan. 2001.
- [77] R. F. Pierret, "Advanced Semiconductor Fundamentals," *Book*, vol. 121, no. 7, p.

221, 1987.

- [78] V. I. Arkhipov *et al.*, "The effect of deep traps on carrier hopping in disordered organic materials," *Synth. Met.*, vol. 138, no. 1–2, pp. 209–212, Jun. 2003.
- [79] K. Y. Law, "Organic photoconductive materials: recent trends and developments," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 449–486, Jan. 1993.
- [80] T. K. Däubler, R. Bittner, K. Meerholz, V. Cimrová, and D. Neher, "Charge carrier photogeneration, trapping, and space-charge field formation in PVK-based photorefractive materials," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 13515–13527, May 2000.
- [81] J. de P. Peter Atkins, *Química Física*, 9th ed. Great Britain: Oxford University Press, 2010.
- [82] Lars Gimmestad Johansen, "basic semiconductor properties and p-n junction."
- [83] D. O. Charkin, D. N. Lebedev, and S. M. Kazakov, "Multiple cation and anion substitutions into the structures of Bi2WO6and PbBi3WO8Cl," *J. Alloys Compd.*, vol. 536, pp. 155–160, 2012.
- [84] M. Shang, W. Wang, S. Sun, L. Zhou, and L. Zhang, "Bi2WO6 Nanocrystals with High Photocatalytic Activities under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 28, pp. 10407–10411, Jul. 2008.
- [85] A. P. Finlayson, V. N. Tsaneva, L. Lyons, M. Clark, and B. A. Glowacki,
  "Evaluation of Bi-W-oxides for visible light photocatalysis," *Phys. status solidi*, vol. 203, no. 2, pp. 327–335, Feb. 2006.
- [86] Y. Zhuo, J. Huang, L. Cao, H. Ouyang, and J. Wu, "Photocatalytic activity of snowlike Bi2WO6 microcrystalline for decomposition of Rhodamine B under natural sunlight irradiation," *Mater. Lett.*, vol. 90, pp. 107–110, Jan. 2013.
- [87] R. W. Wolfe, R. E. Newnahm, and M. I. Kay, "Crystal structure of Bi2WO6," *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 24, pp. 1797–1801, Dec. 1969.
- [88] K. S. Knight, "The crystal structure of ferroelectric Bi2WO6 at 961 K," *Ferroelectrics*, vol. 150, no. 1, pp. 319–330, Dec. 1993.
- [89] S. N. Suchard, Spectroscopic Data, no. December. 1975.
- [90] L. Zhong, Y. H. Wang, and Y. H. Lu, "Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Properties of Polyaniline/TiO<sub&gt;2&lt;/sub&gt; Nanocomposite," Advanced Materials Research, vol. 399–401. pp. 2083–2086, 2011.
- [91] K. A. B. Zaid, N. Bouzayen, J. Wéry, "Annealing treatment and carbon nanotubes concentration effects on the optical," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, pp. 417–423, 2011.
- [92] R. Sengupta *et al.*, "Epoxy Formulation Including an Acrylic Triblock Copolymer Adapted for Use in Filament Winding," *Engineering*, vol. 47, pp. 21–25, 2007.

- [93] W. Jakubowski, A. Juhari, A. Best, K. Koynov, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, "Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers," *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 6, pp. 1567–1578, 2008.
- [94] L. Yu, Y. He, L. Bin, and F. Yue'e, "Study of radiation-induced graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in acetic acid aqueous solution," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 10, pp. 2855–2860, 2003.
- [95] D. D. Gebler, Y. Z. Wang, D. K. Fu, T. M. Swager, and A. J. Epstein, "Exciplex emission from bilayers of poly(vinyl carbazole) and pyridine based conjugated copolymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 18, pp. 7842–7848, 1998.
- [96] X. Guo, X. Liu, F. Lin, H. Li, Y. Fan, and N. Zhang, "Highly conductive transparent organic electrodes with multilayer structures for rigid and flexible optoelectronics," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. March, pp. 1–9, 2015.
- [97] K. J. Zeleznak and R. C. Hoseney, "The glass transition in starch," *Cereal Chemistry*, vol. 64. pp. 121–124, 1987.
- [98] J. A. Bergfjord, R. C. Penwell, and M. Stolka, "Glass transition temperaturemolecular weight relation for poly(hexamethylene perchloroterephthalamide)," *J. Polym. SCI.*, vol. 17, no. 8, pp. 487–490, 1979.
- [99] L. A. Wood, "Glass transition temperatures of copolymers," *J. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 117, pp. 319–330, 1958.
- [100] A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymers : Overview and Critical Survey.* Elsevier Science, 2013.
- [101] F. Soriano-Corral, L. F. Ramos-de Valle, F. J. Enríquez-Medrano, P. A. De León-Martínez, M. L. López-Quintanilla, and E. N. Cabrera-Álvarez, "Cast Nanostructured Films of Poly(methyl methacrylate- b-butyl acrylate)/Carbon Nanotubes: Influence of Poly(butyl acrylate) Content on Film Evaporation Rate, Morphology, and Electrical Resistance," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012.
- [102] M. Isusi, M. Rodríguez, T. Garay, J. Vilas, and L. León, "Thermal properties of copolymers of N-vinylcarbazole with acrylic and methacrylic monomers," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 41, no. 2, pp. 241–253, Jan. 2002.
- [103] Bruno C. Hancock and George Zografi, "The Relationship Between the Glas Transition Temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids," *Pharm. reserch*, vol. 11, no. 4, 1994.
- [104] A. Abe and D. R. Bloch, Polymer Handbook, vol. 4. 1999.
- [105] R. A. V. Alfred A. Christy, Olav M. Kvalheim, "Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation," *Vib. Spectrosc.*, vol. 9, pp. 19–27, 1995.
- [106] P. Wollmann, J. Grothe, C. Ziegler, and S. Kaskel, "Highly Transparent Bi2MoO6 and Bi2WO6 Polymer Nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 4,

pp. 3464–3469, 2011.

- [107] L. Zhang, H. Wang, Z. Chen, P. K. Wong, and J. Liu, "Bi2WO6 micro/nanostructures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 1–13, 2011.
- [108] T. T Oku, A Takeda, A Nagata, H Kidowaki, K Kumada, K Fujimoto, A Suzuki and Y. Y. & E. O. Akiyama, "Microstructures and photovoltaic properties of C60 based solar cells with copper oxides, CuInS2, phthalocyanines, porphyrin, PVK, nanodiamond, germanium and exciton diffusion blocking layers," *Energy Mater.*, vol. 28, no. 1, 2013.
- [109] J. L. Lei Ge, Changcun Han, "Novel visible light-induced g-C3N4/Bi2WO6 composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange," *Appl. Catal.*, 2011.
- [110] L. Zhang, W. Wang, L. Zhou, and H. Xu, "Bi2WO6 Nano- And microstructures: Shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities," *Small*, vol. 3, no. 9, pp. 1618–1625, 2007.
- [111] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO 2 Powder by XRD and TEM," *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, vol. 42, pp. 357–361, 2008.
- [112] Qi-Dan Ling a, Der-Jang Liaw, Eric Yeow-Hwee Teo, D. S.-H. C. Chunxiang Zhu, and K.-G. N. En-Tang Kang, "Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, 2007.
- [113] M. S. El-Aasser, T. Makgawinata, J. W. Vanderhoff, and C. Pichot, "Batch and semicontinuous emulsion copolymerization of vinyl acetat–butyl acrylate. I. Bulk, surface, and colloidal properties of copolymer latexes," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 21, no. 8, pp. 2363–2382, 1983.
- [114] S. C. Misra, C. Pichot, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, "Batch and semicontinuous emulsion copolymerization of vinyl acetate-butyl acrylate. II. Morphological and mechanical properties of copolymer latex films," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 21, no. 8, pp. 2383–2396, Aug. 1983.
- [115] S. W. Lee *et al.*, "Low dark-current, high current-gain of PVK/ZnO nanoparticles composite-based UV photodetector by PN-heterojunction control," *Sensors* (*Switzerland*), vol. 16, no. 1, pp. 2–11, 2016.
- [116] C. L. Yang *et al.*, "Significant enhancement of photoconductivity in truly twocomponent and chemically hybridized CdS-poly(N-vinylcarbazole) nanocomposites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 760–762, 2001.
- [117] L. Y. Weili Dai, Hai Xu, Juanjuan Yu, Xu Hu, Xubiao Luo, Xinaman Tu, "Photocatalytic reduction of CO2 into methanol and ethanol over conducting polymers modified Bi2WO6 microspheres under visible ligth," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 173–180, 2015.