

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.



Sistema semiconductor a base de nanopartículas de plata/poli(N-vinilcarbazol)/polianilina, para aplicación en fotoánodos de celdas fotovoltaicas

Tesis que para obtener el grado de Maestra en Ciencia de Materiales
Presenta

Bárbara Isabel Farías Mancilla

Director de tesis
Dr. Alejandro Vega Ríos

Chihuahua, Chihuahua, México, Octubre 2016

TABLA DE CONTENIDO

I	INTRODUCCIÓN	1
II	ANTECEDENTES	3
2.1	<i>Materiales para fotoánodos</i>	3
2.2	<i>Nanopartículas metálicas</i>	4
2.3	<i>Poli(N-vinilcarbazol)</i>	6
2.3.1	<i>Poli(N-vinilcarbazol) sintetizado vía RAFT</i>	6
2.4	<i>Polianilina</i>	7
III	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	10
3.1	<i>Justificación</i>	10
3.2	<i>Hipótesis</i>	10
3.3	<i>Objetivo General</i>	11
3.3.1	<i>Objetivos Particulares</i>	11
IV	MARCO TEÓRICO	12
4.1	<i>Fotoánodos</i>	13
4.2	<i>Nanopartículas metálicas</i>	15
4.3	<i>Poli(N-vinilcarbazol)</i>	18
4.4	<i>Polimerización de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible(RAFT)</i>	20
4.5	<i>Polianilina</i>	26
V	EXPERIMENTAL	29
5.1	<i>Materiales y reactivos</i>	29

5.2	<i>Caracterización</i>	29
5.2.1	Espectroscopía de infrarrojo	29
5.2.2	Espectroscopía de absorbanza UV-vis	29
5.2.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
5.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	30
5.2.5	Dispersión de luz dinámica (DLS)	30
5.2.6	Difracción de rayos X (XRD)	30
5.2.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
5.2.8	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	31
5.2.9	Voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia	31
5.3	<i>Síntesis de nanopartículas de plata</i>	31
5.3.1	Método del poliol	31
5.4	<i>Síntesis de agentes de transferencia de cadena (CTA)</i>	32
5.4.1	Dodecil benzoditioato	32
5.4.2	Bencil benzoditioato	33
5.4.3	S-bencil O-etil ditiocarbonato	34
5.5	<i>Síntesis del poli(N-vinilcarbazol) (PVK)</i>	35
5.5.1	Polimerización RAFT con dodecil benzoditioato	35
5.5.2	Polimerización RAFT con el bencil benzoditioato	36
5.5.3	Polimerización RAFT con S-bencil O-etil carbonoditioato	36
5.6	<i>Síntesis de fibras de polianilina (PAni)</i>	37
5.6.1	Polimerización homogénea.	37
5.6.2	Polimerización interfacial	38

5.7	<i>Síntesis del semiconductor</i>	38
5.7.1	Semiconductor 1 (SC 1)	38
5.7.2	Semiconductor 2 (SC 2)	38
VI	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
6.1	<i>Nanopartículas de plata</i>	40
6.1.1	Morfología y tamaño de partícula	40
6.1.2	Espectroscopía UV-vis de las nanopartículas de plata	43
6.1.3	Difracción de rayos X de nanopartículas de plata	44
6.2	<i>Agentes de transferencia de cadena.</i>	45
6.2.1	Dodecil benzoditioato.	45
6.2.1.1	Espectroscopía IR del dodecil benzoditioato	46
6.2.2	Bencil benzoditioato	47
6.2.2.1	Espectroscopía IR del bencil benzoditioato	47
6.2.3	S-bencil O-etil carbonoditioato	48
6.2.4	Espectroscopía IR del S-bencil O-etil carbonoditioato	49
6.3	<i>Poli(N-vinilcarbazol)</i>	50
6.3.1	Cromatografía de permeación en gel (GPC) del poli(N-vinilcarbazol)	51
6.3.2	Análisis térmicos del poli(N-vinilcarbazol)	59
6.3.3	Espectroscopía IR de poli(N-vinilcarbazol)	61
6.3.4	Espectroscopía UV del poli(N-vinilcarbazol)	62
6.3.5	Voltametría cíclica del poli(N-vinilcarbazol)	63
6.3.6	Espectroscopía de impedancia del poli(N-vinilcarbazol)	66
6.4	<i>Fibras de Polianilina</i>	68

6.4.1	Morfología de la polianilina	68
6.4.2	Espectroscopía IR de la polianilina	70
6.4.3	Espectroscopía UV-vis de la polianilina	71
6.4.4	Voltametría cíclica de la polianilina	72
6.5	<i>Sistemas semiconductores</i>	75
6.5.1	Voltametría cíclica de los sistemas semiconductores	75
6.5.2	Espectroscopía de impedancia del sistema semiconductor.	76
6.5.3	Espectroscopía UV-vis del sistema semiconductor	79
VII	CONCLUSIONES	82
VIII	REFERENCIAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC).	13
Figura 2. Estructuras de nanopartículas de plata (nanoesferas, nanobarras, nanocubos y nanofilamentos) que se pueden obtener mediante el método del poliol.	17
Figura 3. Mecanismo de la polimerización RAFT.	23
Figura 4. Arquitecturas que se pueden obtener mediante polimerización RAFT.	25
Figura 5. Esquema de reacción para obtener el CTA-a.	33
Figura 6. Esquema de reacción para obtener el CTA-b	33
Figura 7. Esquema de reacción para obtener el CTA-c.	34
Figura 8. Reacción para sintetizar el PVK con CTA-a.	35
Figura 9. Esquema de reacción para sintetizar PVK con CTA-b.	36
Figura 10. Esquema de reacción para sintetizar PVK con CTA-c.	36
Figura 11. Micrografías de SEM obtenidas por electrones secundarios de a) y b) nanopartículas de plata, relación molar PVP:AgNO ₃ de 0.024, c) y d) nanofilamentos de plata, relación molar PVP:AgNO ₃ de 0.006	41
Figura 12. Micrografías de STEM obtenidas por electrones secundarios de a), b) Nanofilamentos de plata (relación molar PVP:AgNO ₃ es de 0.006) c), d) nanopartículas de plata (relación molar PVP:AgNO ₃ es de 0.03).	42
Figura 13. Gráfica de DLS de a) nanofilamentos de plata, b) nanopartículas de plata.	43
Figura 14. Gráfico de absorbancia como función de la longitud de onda en la región UV-vis de nanoesferas de plata y nanofilamentos de plata.	44
Figura 15. Patrón de DRX de los nanofilamentos de plata.	45

Figura 16. Molécula del dodecil benzoditioato.	45
Figura 17. Espectro FTIR de a) ácido S-(tiobenzil) tioglicólico, b) dodecil mercaptano y c) CTA-a.	47
Figura 18. Molécula de bencil benzoditioato.	47
Figura 19. Espectro FTIR de a) ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico y b) CTA b.	48
Figura 20. Molécula de S-bencil O-etil carbonoditioato.	49
Figura 21. Espectro FTIR de a) bromuro de bencilo, b) etil xantato de potasio y c) CTA c.	50
Figura 22. Cromatograma de GPC para la serie de PVK a. (a) detector RALS, (b) detector RI.	53
Figura 23. Cromatograma de GPC para la serie de PVK b. (a) detector RALS, (b) detector RI.	55
Figura 24. Estructuras de resonancia de xantatos.	57
Figura 25. Cromatograma de GPC para la serie de PVK c. (a) detector RALS, (b) detector RI.	58
Figura 26. Termograma de TGA de PVK a1, PVK b2, PVK c4 y PVK blanco	60
Figura 27. Termograma de DSC de PVK a1, PVK b2 y PVK c4.	61
Figura 28. Espectro FTIR de a) PVK a1, b) PVK b2, c) PVK c4, d) PVK blanco.	62
Figura 29. Espectro de absorción en función de la longitud de onda en la región UV del PVK a1, PVK b2, PVK c4 y PVK blanco.	63
Figura 30. Voltametría cíclica (5 ciclos) del a) PVK a1, b) PVK b2 y c) PVK blanco. Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat. KCl), contraelectrodo de Pt, electrolito de tetrabutilamonio de hexafluorofosfato 0.1 M en CH ₂ Cl ₂ .	65
Figura 31. Proceso de oxidación del PVK en la voltametría cíclica	66

Figura 32. a) Diagrama de Nyquist del poli(N-vinilcarbazol), b) circuito eléctrico equivalente.	67
Figura 33. Micrografías de SEM obtenidas por electrones secundarios de fibras de PANi dopadas con ácido acético a) y b) 0.6 M, c) y d) 2M.	69
Figura 34. Nanofibras de polianilina obtenidas mediante polimerización interfacial	70
Figura 35. . Espectro FTIR de las fibras de PANi.	71
Figura 36. Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda en la región de UV-Vis de las fibras de polianilina.	72
Figura 37. Representación de las transiciones entre las bandas de energía en la polianilina.	72
Figura 38. Voltametría cíclica de nanofibras de PANi. (Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat. KCl), contraelectrodo de Pt, electrolito de H ₂ SO ₄ 0.1 M).	73
Figura 39. Estados de oxidación de la polianilina. a) Leucoemeraldina, b) emeraldina sal, c) pernigranilina.	74
Figura 40. Productos de la degradación de la polianilina por hidrólisis. a) p-benzoquinona, b) hidroquinona, c) quinonimina, d) p-aminofenol.	74
Figura 41. Voltametría cíclica de los sistemas semiconductores comparados con TiO ₂ . (Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat KCl), contraelectrodo de Pt, electrolito de tributilamonio de hexafluorofosfato 0.1 M en CH ₂ Cl ₂).	76
Figura 42. a) Diagrama de Nyquist obtenido mediante espectroscopía de impedancia de sistemas semiconductores comparados con el TiO ₂ b) circuito eléctrico equivalente.	77

Figura 43. Diagrama de Bode obtenido mediante espectroscopía de impedancia de sistemas semiconductores comparados con el TiO_2 78

Figura 44. a) Gráfico de absorción en función de la longitud de onda en la región UV-Vis-NIR, del sistema semiconductor 1 comparado con los filamentos de plata, PVK y PAni, b) gráfico de distribución de energía solar normalizado. 80

Figura 45. Gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-vis-NIR del sistema semiconductor y del TiO_2 . 81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Relación molar de AgNO_3 :PVP	32
Tabla 2. Clave para los agentes RAFT.	34
Tabla 3. Cantidades molares de reactivos para la síntesis de oligómeros de PVK.	37
Tabla 4. Experimentos que se realizaron a distintas concentraciones de iniciador.	51
Tabla 5. Peso molecular e índice de polidispersidad para la serie del PVK a.	53
Tabla 6. Peso molecular e índices de polidispersidad para la serie del PVK b.	55
Tabla 7. Peso molecular e índices de polidispersidad para el PVK c.	58
Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga del PVK.	67
Tabla 9. Valores de resistencia a la transferencia de carga y de tiempo de vida del electrón libre de sistemas semiconductores y del TiO_2 .	77

Glosario de abreviaturas

AIBN	Azobisisobutironitrilo
ACVA	4,4'-Azobis(ácido cianoaléxico)
APS	Persulfato de amonio
CTA	Agente de transferencia de cadena
DLS	Dispersión de luz dinámica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSSC	Celda solar sensibilizada por tintas
GPC	Cromatografía de permeación en Gel
MADIX	Polimerización radicalica mediada por xantatos
Mn	Peso molecular en número
NVK	N-vinilcarbazol
μL	Microlitros
PAni	Polianilina
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PSS	Poli(estiren sulfonato)
PVA	Poli(vinil alcohol)
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
RAFT	Transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible
Rp	Resistencia a la transferencia de carga
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
XRD	Difracción de rayos X

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un sistema semiconductor a base de nanopartículas de plata/poli(N-vinilcarbazol)/polianilina para ser aplicado como componente de fotoánodos de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). En primer lugar se sintetizaron las nanopartículas de plata a través del método de poliol. Posteriormente se obtuvieron oligómeros de poli(N-vinilcarbazol) (PVK) vía RAFT. Los sistemas semiconductores fueron obtenidos por dos vías: una mezcla física de nanopartículas de plata con PVK y síntesis de nanopartículas de plata *in situ*. La caracterización de las nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de absorción UV-vis. El PVK fue caracterizado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), y espectroscopía de impedancia principalmente. Las nanofibras de PAni se caracterizaron mediante STEM, voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia. Los sistemas semiconductores fueron evaluados mediante espectroscopia de impedancia para obtener la resistencia a la transferencia de carga (R_p). El sistema semiconductor 1 presentó un valor de 3742Ω , el cual es menor al del TiO_2 (5077Ω), que es el material más utilizado como semiconductor en fotoánodos para DSSC. Aunado a esto, también se encontró que posee la capacidad de absorber luz en las regiones del UV, visible e IR cercano, lo cual es una gran ventaja ante el TiO_2 .

ABSTRACT

In this work a silver nanoparticles/poly(N-vinylcarbazole)/polyaniline semiconductor system was developed, with application as photoanode component in dye sensitized solar cells (DSSC). Silver nanoparticles were synthesized through polyol method. After, poly(N-vinylcarbazole) (PVK) oligomers were obtained via RAFT polymerization. Later semiconductor systems were obtained by two ways: a physical mixture among silver nanoparticles and PVK; an *in situ* synthesis of silver nanoparticles. After this an interfacial polymerization was carried out to obtain polyaniline. Silver nanoparticles characterization was recorded in a scanning electron microscope (SEM), X ray diffraction (XRD) and UV-vis absorption spectroscopy. PVK oligomers were characterized through gel permeation chromatography (GPC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Semiconducting systems were evaluated through EIS to obtain charge transfer resistance (R_p). Semiconducting system 1 had a R_p equals to 3742Ω , which is smaller than R_p of TiO_2 (TiO_2 is the most widely used semiconductor material to construct DSSC). In addition, it was found that the semiconductor system 1 is capable of absorbing light in the UV, visible and near infrared regions, which is a great advantage to TiO_2 .



I INTRODUCCIÓN

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos capaces de convertir la luz solar en energía eléctrica. El uso de la energía solar es una de las opciones más viables para solucionar la crisis energética a nivel mundial. Las celdas solares sensibilizadas por tintas han surgido como buenos candidatos para el aprovechamiento de la energía solar debido a su bajo costo, flexibilidad, fácil producción, eficiencia de conversión de energía relativamente alta y baja toxicidad al medio ambiente (Lim et al., 2014). Una DSSC consiste en un fotoánodo compuesto de un óxido metálico semiconductor sensibilizado con una tinta, un electrolito redox y un contraelectrodo. El fotoánodo juega un rol crucial en la determinación del desempeño de la celda. El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales más utilizados como semiconductor en fotoánodos para DSSC, debido a su bajo costo, abundancia, nula toxicidad y un área superficial grande para máxima absorción de la tinta. Sin embargo, el mayor inconveniente asociado al uso del TiO_2 recae en el transporte aleatorio de electrones, lo que ocasiona un proceso de recombinación y por lo tanto afecta el desempeño de la celda.

En los últimos años la unión polímeros conductores y nanopartículas se ha vuelto de gran interés para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, como los son las celdas solares. De esta manera se facilita el aprovechamiento de las propiedades intrínsecas de las nanopartículas como su amplia absorción espectral y fotoestabilidad así como también las propiedades de los polímeros conductores, tales como procesabilidad, flexibilidad y resistencia mecánica (Williams et al., 2015).

Los polímeros conjugados han demostrado ser materiales prometedores para la fabricación de dispositivos híbridos optoelectrónicos. Se han utilizado ampliamente como materiales electroluminiscentes, fotoconductores y para transporte de huecos. El poli(N-vinilcarbazol) (PVK) es uno de los materiales que exhiben propiedades interesantes; electro ópticas y de transporte de cargas, y se ha aplicado en dispositivos emisores de luz (LEDs), celdas solares y dispositivos electrocrómicos. El PVK muestra buenas propiedades como transporte de huecos, lo cual es de suma importancia en los dispositivos electroluminiscentes orgánicos (Fulghum et al., 2008).

La conductividad eléctrica de un polímero se puede mejorar mediante la inclusión de cargas conductoras. Las nanocargas, tales como nanofilamentos, nanobarras y nanotubos han jugado un importante rol en el desarrollo de nanocompositos poliméricos (Sureshkumar et al., 2015).

Por otro lado, en cuanto a las nanopartículas metálicas, una de sus características más relevantes son su tamaño y morfología, ya que sus propiedades (ópticas, magnéticas, electrónicas y catalíticas) son dependientes de estos factores. Por ello están siendo consideradas para un amplio rango de aplicaciones como en fotónica, energía fotovoltaica, almacenamiento de información, sistemas de detección electrónica y óptica y para fines terapéuticos. Se pueden obtener diferentes morfologías de nanopartícula controlando su nucleación y parámetros de reacción como tiempo, temperatura, tipo y concentración de reactivos (Alexandridis and Tsianou, 2011).

II ANTECEDENTES

2.1 Materiales para fotoánodos

El fotoánodo es uno de los componentes más importantes en las DSSC. Por lo general uno de sus componentes más importantes es el TiO_2 , debido a que poseen una alta relación área superficial/volumen (lo que es muy útil al momento que se adsorba la tinta). Sin embargo la eficiencia de una DSSC se ve afectada por el lento transporte de electrones a través del arreglo aleatorio de las nanopartícula así como también la pérdida de energía causada por la recombinación. En años recientes se han realizado muchos intentos para superar estas limitaciones.

El equipo de investigación de Nelson y *col.* (2006) reportó el efecto de la morfología de nanopartícula y modificación interfacial en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos híbridos polímero/óxido de zinc. Se obtuvo buen rendimiento de separación de cargas en una celda solar híbrida a base de poli(3-hexiltiofeno) y nanovarillas de ZnO modificadas con complejo de rutenio (Ravirajan et al., 2006).

Se han reportado numerosos estudios de celdas fotovoltaicas poliméricas en las que se utilizan diferentes compuestos metálicos, tales como CdSe , PbS , TiO_2 , PbSe , ZnO , CuInS_2 etc., en forma de nanopartículas, nanobarras, nanofilamentos. Hasta la fecha, estos dispositivos fotovoltaicos híbridos han tenido eficiencias menores a 2%. La mayor dificultad de estos materiales es la aglomeración de las nanopartículas (Naidu et al., 2008).

El grupo de Wang y *col.* (2008) obtuvo un compuesto orgánico-inorgánico con PVK (donador de electrones) y TiO_2 (aceptor de electrones) en diferentes relaciones molares. El PVK modificado con TiO_2 fue obtenido a través de una reacción nucleofílica. El material fue caracterizado mediante espectroscopía UV y encontraron que la energía de banda prohibida para el PVK es de 3.53 eV, y para los compositos de PVK- TiO_2 este valor no presentó cambios significativos puesto que fue de 3.54 eV. Por otro lado los análisis térmicos mostraron que la T_g del PVK fue de 190 °C, mientras que para los compositos fue de 230 °C (Han et al., 2008).

El equipo de investigación de Fu y *col.* (2011) propuso un arreglo coaxial de nanofilamentos de Ag/TiO_2 embebidos dentro de nanopartículas de TiO_2 , donde la

plata serviría como un atajo para el transporte de electrones en una DSSC, con el fin de mejorar la eficiencia de recolección de carga. Encontraron que al añadir la plata se redujo el efecto de recombinación de carga y que gracias al arreglo de nanofilamentos se obtuvo mayor área específica para la absorción de una tinta orgánica (Sun et al., 2011).

El grupo de Scherman y *col.* (2015) reportaron la síntesis de un homopolímero de meta-trifenilamina con grupos terminales tipo tiol, mediante la técnica de polimerización radicalica controlada, seguido de la incorporación de nanopartículas de oro, plata y selenuro de cadmio (CdSe) y obtuvieron nanohíbridos polímero conductor-nanopartículas inorgánicas con una amplia absorción espectral. El análisis del homopolímero mediante espectroscopia UV-Vis reveló una fuerte absorbancia a 300 nm, mientras que las nanopartículas de Au, Ag y CdSe presentaron las bandas a 521, 421 y 635 nm respectivamente (Williams et al., 2015).

El grupo de investigación de Saraswathi y *col.* (2015) propusieron utilizar un material compuesto a base de TiO₂ y PVK y estudiaron su rol en el desarrollo de una celda solar sensibilizada con tinta (DSSC *dye sensitized solar cell*). Encontraron que el polímero resultó ser muy efectivo para mejorar las propiedades de absorción del TiO₂, ya que obtuvieron una eficiencia del 7.10% con un 0.90 % en peso de PVK, que es 58% mayor que la del TiO₂ solo (4.48%). Por otro lado los estudios por impedancia mostraron un valor muy bajo de resistencia a la transferencia de carga (3.79 Ω) del TiO₂-PVK (Ramar et al., 2015).

2.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de plata, como un miembro importante de las nanopartículas de metales nobles, han demostrado ser buenos candidatos para ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos, debido a sus propiedades ópticas (Sun et al., 2010). En los últimos años se han reportado muchos métodos para la síntesis de nanofilamentos de plata, como síntesis solvotérmica, deposición electroquímica, reducción con borohidruro de sodio (NaBH₄), método del polioliol y síntesis asistida por microondas (Sureshkumar et al., 2015).

La síntesis de nanopartículas de plata mediante la reducción de sal de plata con borohidruro de sodio (NaBH_4) ha sido reportada por varios grupos de investigación, por ejemplo Al-Ghamdi y Mahmoud (2013), utilizaron poli(vinil alcohol) (PVA) como estabilizante, para obtener distintas morfologías de nanopartículas de plata. Comparado con otros compuestos orgánicos, el PVA ha llamado la atención como material de recubrimiento, debido a su estabilidad química y nula toxicidad (Al-Ghamdi and Mahmoud, 2013); Song y *col.* (2009) obtuvieron nanopartículas de plata por reducción química de AgNO_3 en presencia de dodecil sulfato de sodio (SDS) como estabilizante (Song et al., 2009).

Algunos autores han reportado el método del poliol para sintetizar nanopartículas de plata bien definidas. El grupo de Lee y *col.* obtuvieron nanofilamentos de plata altamente conductivos mediante el método del poliol. En esta técnica, el etilenglicol es utilizado como solvente y agente reductor. A través de una reducción moderada del nitrato de plata en presencia de PVP en etilenglicol, se obtienen nanofilamentos de plata uniformes (Sureshkumar et al., 2015). El grupo de Lin y *col.* sintetizaron nanofilamentos de plata por el método del poliol, sin ninguna sal metálica como semilla, empleando etilen glicol, poli(N-vinilpirrolidona) (PVP) y AgNO_3 (Lin et al., 2014). El equipo de Sun y *col.* sintetizaron nanopartículas de plata de tamaño controlado a partir de etilen glicol y PVP, que pueden ser dispersadas en solventes polares (Zhao et al., 2010). El grupo de Huang y *col.* obtuvo nanofilamentos de plata, utilizando distintas concentraciones de la sal metálica precursora (AgNO_3), sin necesidad de otra sal como agente nucleante (Lin et al., 2015). El grupo de Kim y *col.* reportó que, mediante el método del poliol y con ayuda de radiación ultrasónica, obtuvieron nanopartículas de plata para estudiar su distribución de tamaño y morfología (Byeon and Kim, 2012).

El grupo de investigación de Tsakalakos y *col.* desarrolló películas de TiO_2 con distintos contenidos de nanopartículas de plata y evaluaron sus efectos plasmónicos en el desarrollo de celdas fotovoltaicas. (Tsakalakos, 2008). El grupo de investigación de Lee y *col.* (2008) fabricó un dispositivo fotovoltaico híbrido

polímero:fulereno:partículas inorgánicas, generando nanopartículas de plata *in situ* en la capa del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (Naidu et al., 2008).

El equipo de investigación de McCormick y *col.* (2002) obtuvo nanopartículas de oro estabilizadas con polímeros sintetizados vía RAFT. Utilizaron una solución de 0.01 % en peso de distintas sales, dependiendo del tipo de nanopartículas: Au (HAuCl_4), Ag (AgNO_3) Pt ($\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Rh (Na_3RhCl_6). El agente reductor fue una solución 1 M de NaBH_4 Mezclaron una porción de la solución de sal metálica con el polímero y la solución del NaBH_4 . Las micrografías de TEM mostraron que las nanopartículas metálicas estabilizadas con los polímeros tenían un tamaño de 20nm (Lowe et al., 2002).

2.3 Poli(N-vinilcarbazol)

En el año 2000, Yang y *col.* funcionalizaron poli(N-vinilcarbazol) mediante sulfonación controlada. Los nanocristales de CdS de 3-20 nm, fueron sintetizados en la matriz de PVK sulfonada. El tamaño de la nanopartícula incrementó conforme a la fracción molar de CdS. La eficiencia de fotoluminiscencia disminuyó cuando se incrementó la fracción molar de CdS (Wang et al., 2000). En el año 2013 Van der Auweraer y *col.* reportaron el estudio experimental de transporte de huecos de películas de PVK dopadas con puntos cuánticos (QDs) de CdSe/ZnS tipo núcleo-coraza. La miscibilidad entre el PVK y los QDs se mejoró recubriendo los QDs con un ligando de ácido undecanoico 11 (N-vinilcarbazol) en lugar de los ligando comunes como el ácido oleico (Khetubol et al., 2013).

2.3.1 Poli(N-vinilcarbazol) sintetizado vía RAFT

Se ha reportado el estudio de la síntesis del PVK vía polimerización mediada por xantatos (MADIX) ya que al utilizar un CTA tipo xantato se incrementa la densidad de electrones en el centro del radical lo cual puede desencadenar la desestabilización de los radicales aductos e incrementar la velocidad de fragmentación, obteniendo bajos pesos moleculares y polidispersidades estrechas. El grupo de Mori y *col.* (2006) reportó la síntesis controlada de poli(N-vinilcarbazol). El PVK fue sintetizado a 60 y 90 °C, a 3 y 24 h, utilizando iniciador AIBN y cuatro agentes RAFT: un ditioéster, un

ditiocarbamato y dos de tipo xantato. El polímero fue caracterizado mediante SEC y encontraron que con un tiempo de 24 h a 60 °C el Mn del PVK obtenido con CTA xantato fue de 13,400 g/mol y un PDI de 1.21; con un tiempo de 3 h y 80 °C el Mn para el mismo PVK fue de 10,100 g/mol y un PDI de 1.24 (Mori et al., 2006); posteriormente en el año 2007 Mori y *col.* sintetizaron PVK en forma de estrella de cuatro brazos utilizando dos tipos de agentes RAFT xantatos: uno monofuncional y otro tetrafuncional. Observaron mediante SEC que el mejor CTA para sintetizar el PVK fue el monofuncional ya que se obtuvo una conversi[on de 90% en un tiempo de 10 h (Mori et al., 2008). El grupo de Grigoras y Negru (2012) reportaron la síntesis de poli(N-vinilcarbazol) de tres brazos en forma de estrella mediante polimerización RAFT asistida por microondas, utilizando un ditiocarbamato tri-funcional como agente de transferencia de cadena (CTA) y AIBN como iniciador. Evaluaron el proceso para diferentes tiempos de polimerización, concentración de CTA e iniciador. Obtuvieron índices de polidispersidad en un rango de 1.22 a 1.85, pesos moleculares desde 4468 hasta 32310 g/mol y conversión de hasta 82 % (Grigoras and Negru, 2012). El grupo de Matyjaszewski y *col.* (2014) llevaron a cabo el estudio de la síntesis de copolímeros en bloque de poli(N-vinilcarbazol) y poli(N-vinilpirrolidona), mediante polimerización RAFT vía intercambio de xantatos; la caracterización de los copolímeros se llevó a cabo mediante GPC y encontraron PDI de entre 1.30-1.50, también obtuvieron los valores de Mn que oscilaban entre 30,000 y 90,000 g/mol los cuales eran similares a los valores teóricos (Huang et al., 2014).

2.4 Polianilina

La síntesis de PANi unidimensional ha sido reportada por algunos grupos de investigación. El grupo de investigación de Jing y *col.* (2007) obtuvo nanofibras de PANi por método sonoquímico con peróxido de hidrógeno como oxidante y FeCl₂ como catalizador; y evaluaron el tiempo de reacción sobre la morfología y tamaño de las nanofibras; encontraron que para un tiempo de 5 h se obtienen fibras de PANi con diámetros de 50 nm y longitudes de 300-1000 nm, mientras que con 13 h de rección el diámetro incrementó a 60 nm sin cambios en la longitud y con 23 h de reacción

observaron un aglomerado de nanofibras de diámetro de 100 nm y partículas irregulares del tamaño de micras (Wang et al., 2007). El grupo de Qiang y *col.* (2008) sintetizaron nanofibras de PANi por medio de una polimerización rápida (2 h) y concentración de anilina de 0.5 M. Encontraron que el tiempo necesario para la reacción disminuía a medida que incrementaba la relación molar APS/anilina. En los estudios de morfología se observaron tamaños de 50 nm para las polimerizaciones en las que la relación APS/anilina era baja (0.25 y 0.50) y a temperatura ambiente (Qiang et al., 2008).; el equipo de Ahmad y *col.* (2015) estudiaron el efecto de la concentración del HCl sobre la morfología y tamaño de la PANi. Observaron que la concentración del HCl es directamente proporcional al tamaño de las fibras, es decir, con una concentración de 0.5 M el diámetro de las nanofibras es de 60 nm, mientras que con 3.0 M el diámetro aumenta a 190 nm. Por otra parte también encontraron que al incrementar la concentración de agente dopante, también aumenta la conductividad (0.5 M \rightarrow 0.2 S/cm, 3.0 M \rightarrow 7.6 S/cm) (Zakaria et al., 2015).

Por otro lado, algunos grupos de investigación han obtenido nanofibras de PANi por el método de polimerización interfacial. El grupo de Hamzah y *col.* (2012) sintetizó nanofibras de PANi con diferentes relaciones anilina/oxidante mediante polimerización interfacial, utilizando cloroformo para disolver la anilina, APS como oxidante y ácido clorhídrico como agente dopante; mediante SEM encontraron que con la relación anilina/APS de 4 se obtienen nanofibras de diámetro medio de 90 nm, mientras que con una relación de 2 el diámetro de las fibras incrementa a 100 nm. Al disminuir la relación anilina/APS hasta 0.5 se forma PANi con altos niveles de aglomeración; con XRD se observaron propiedades cristalinas y con FTIR se confirmó la formación de la PANi, al encontrar las bandas correspondientes a los enlaces presentes en el polímero (Abdolahi et al., 2012). El equipo de Singh y *col.* (2012) obtuvieron nanoestructuras de PANi a través del método de polimerización interfacial utilizando distintos solventes orgánicos. Por medio de SEM y TEM observaron morfología fibrilar de la PANi, sin embargo al utilizar xileno y benceno como solventes orgánicos, encontraron que la forma y tamaño de las fibras se vieron afectados. Por otra parte evaluaron la conductividad de la PANi obtenida con distintos solventes y el mejor valor lo presentó

el producto obtenido con cloroformo (2.5×10^{-2} S/cm) y hexano (6.38×10^{-2} S/cm) (Singh and Singh, 2012). El equipo de Jing y *col.* (2013) obtuvo nanofibras de PANi con diámetros menores a 100 nm mediante polimerización interfacial. Estudiaron el efecto de la concentración de monómero así como el uso de cloroformo y tolueno (fase orgánica) sobre la morfología y conductividad del material. Encontraron que a concentraciones bajas de anilina (0.1 M) podía obtener fibras más pequeñas que a una alta concentración. Por otro lado el tolueno resultó ser mejor solvente ya solo se presentaron morfologías fibrilares, a diferencia del cloroformo en el que se presentaron algunos aglomerados. No obstante la conductividad del polímero fue mayor con el cloroformo (2.45 S/cm) que con el tolueno (1.25 S/cm) (Li et al., 2013a). El grupo de Qin y *col.* (2015) estudiaron la obtención de nanofibras de PANi mediante polimerización interfacial y encontraron que la velocidad de polimerización disminuía al añadir pequeñas cantidades de acetona en el sistema agua/cloroformo, obteniendo una relación de aspecto más grande para las nanofibras. Por otro lado también observaron una cristalinidad más alta ($2\theta = 6^\circ, 19^\circ, 26^\circ$) que para el experimento sin acetona. También compararon el efecto de reemplazar el APS por FeCl_3 ; obtuvieron mayor rendimiento (11.23%) y una conductividad de 1.8×10^{-2} S/cm para las nanofibras obtenidas con APS (Zhao et al., 2015).

III JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

Con la creciente demanda de fuentes de energía sustentable, las DSSC han sido ampliamente estudiadas como alternativas potenciales para la generación de energía solar debido a su bajo costo de producción y alta eficiencia de conversión de potencia, además de una producción más amigable con el ambiente

Los fotoánodos convencionales de TiO_2 usualmente exhiben una débil dispersión de luz, lo que resulta en una baja eficiencia de recolección de luz. El lento transporte de electrones y baja movilidad de los mismos también dan lugar a la recombinación de cargas en el TiO_2 . En la revisión bibliográfica se encontró que se han incorporado otros materiales al TiO_2 con la finalidad de minimizar las desventajas que conlleva trabajar con el TiO_2 . La mayoría de estas investigaciones se enfoca en la modificación de este semiconductor, mediante la adición de nanopartículas metálicas o polímeros conductores.

Por lo anterior, es que en este trabajo se desarrollan nuevos sistemas semiconductores a base de nanopartículas de plata/poli(N-vinilcarbazol)/polianilina, aprovechando las características intrínsecas de cada componente, como lo son el plasmón de superficie (en el caso de las nanopartículas) o su carácter conductivo, para su aplicación como parte del fotoánodo en DSSC.

3.2 Hipótesis

Es posible diseñar un semiconductor a base de nanopartículas de plata/poli(N-vinilcarbazol)/Polianilina, el cual posea mejores propiedades que las del TiO_2 , por ejemplo, resistencia a la transferencia de carga y tiempo de vida del electrón libre.

3.3 Objetivo General

Desarrollar sistemas semiconductores a base de nanopartículas Ag/poli(N-vinilcarbazol)/polianilina que posea baja resistencia a la transferencia de carga y largo tiempo de vida del electrón para aplicación en celdas fotovoltaicas

3.3.1 Objetivos Particulares

- Obtener nanopartículas de plata que posean plasmón de superficie.
- Obtener poli(N-vinilcarbazol) de bajo peso molecular, mediante la técnica de polimerización RAFT con propiedades electroactivas.
- Obtener nanofibras de polianilina con propiedades electroactivas
- Obtener sistemas semiconductores a base de nanopartículas Ag/poli(N-vinilcarbazol)/polianilina, con baja resistencia a la transferencia de carga.

IV MARCO TEÓRICO

En 1991, O'regan y Gratzel construyeron la primera celda solar sensibilizada por colorantes (DSSC) la cual alcanzó un 7.1% de conversión de energía y la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente eléctrica fue aproximadamente de 80%. Esta tecnología de bajo costo y estructura simple ha estimulado un gran interés en el campo de la investigación para mejorar la eficiencia de las DSSC, la cual ha alcanzado hasta un 10%.

Una DSSC es un dispositivo fotovoltaico semiconductor que es capaz de convertir directamente la radiación solar en energía eléctrica. En la Figura 1 se muestra un esquema de una DSSC. El sistema consiste en lo siguiente:

- a) Un ánodo transparente elaborado de una hoja de vidrio con una capa de un óxido conductor transparente.
- b) Una capa de óxido mesoporoso (típicamente TiO_2) depositada sobre el ánodo para activar la conducción electrónica.
- c) Una monocapa de una tinta orgánica enlazada covalentemente a la superficie de la película del óxido mesoporoso para mejorar la absorción de luz.
- d) Un electrolito que contenga un par redox (I^-/I_3^-) para que se lleve a cabo la regeneración de la tinta orgánica.
- e) Un cátodo elaborado de una hoja de vidrio recubierta con un catalizador (típicamente platino) para facilitar la recolección de electrones.

Cuando una DSSC es expuesta a la luz solar, los electrones de la tinta son promovidos desde su nivel HOMO hacia el LUMO y son inyectados en la banda de conducción del TiO_2 . Estos electrones fotogenerados se difunden hacia el ánodo y fluyen a través de un circuito externo, hasta llegar al cátodo donde son recolectados. La tinta oxidada es regenerada mediante el par redox que contiene el electrolito.

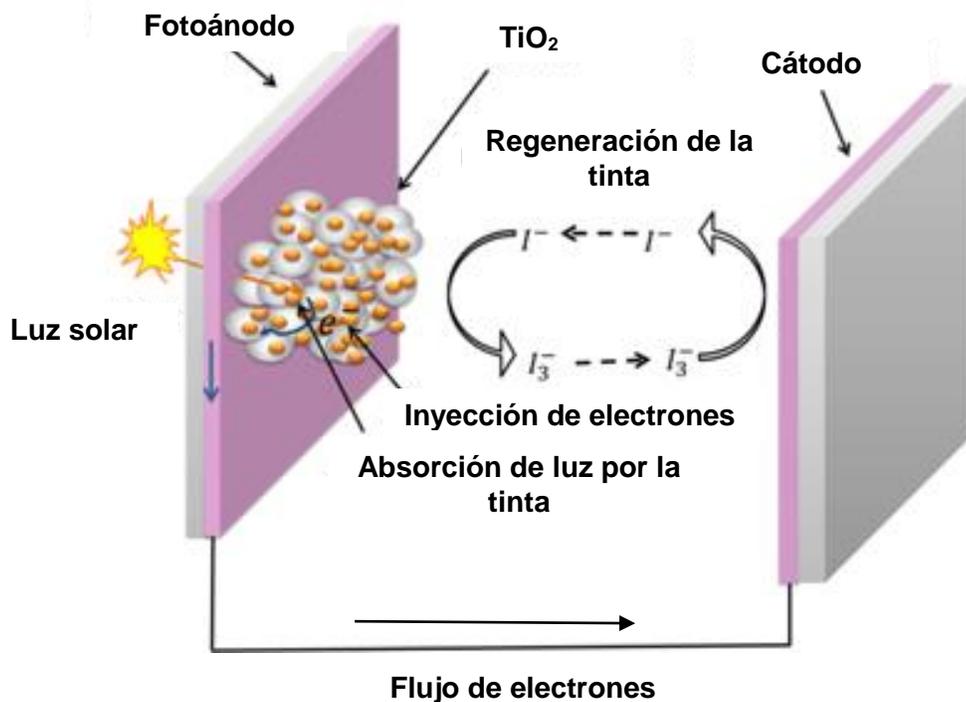


Figura 1. Esquema de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC).

4.1 Fotoánodos

El fotoánodo tiene una función dual: como soporte para el sensibilizador de carga y como transporte de electrones fotoexcitados, desde el sensibilizador hasta el circuito externo. Por lo tanto se requiere un área superficial grande para asegurar que la tinta se cargue lo suficiente. Más aun, se requiere un transporte de carga rápido para asegurar una alta eficiencia de recolección de electrones. Estas propiedades son las características de un fotoánodo ideal. Las películas de semiconductores nanoestructurados son el marco de referencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). En una DSSC se utiliza como fotoánodo una película de $10\ \mu\text{m}$ de espesor, compuesta de una red tridimensional de nanopartículas de TiO_2 dispersas al azar. Aunque el área superficial de las nanopartículas permite una alta capacidad de carga del colorante, la red desordenada con numerosos límites de grano, hace que la movilidad de electrones sea débil; esto se traduce en un transporte lento y

recombinación de electrones fotoexcitados. Los problemas asociados con la construcción de fotoánodos requieren de una búsqueda de materiales nanoestructurados y morfologías adecuadas (Ye et al., 2015).

Se ha encontrado que mediante el efecto de resonancia de plasmón de superficie de nanopartículas de metales nobles, es posible localizar la luz incidente y extender la longitud del camino óptico. Esta propiedad se ha incorporado en los fotoánodos para incrementar la recolección de la luz en una DSSC.

Los polímeros conjugados son materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos sobre sustratos flexibles, con bajo impacto ambiental y conversión de energía solar económica. Sin embargo un parámetro clave es mejorar la baja absorción espectral de los polímeros. Los sistemas plasmónicos son candidatos prometedores para superar esta limitante. Estos sistemas toman ventaja de la resonancia de plasmón de superficie, resultando de la interacción resonante de los electrones de superficie de las nanoestructuras metálicas y del campo electromagnético de la luz. La iluminación induce la excitación de ondas superficiales (plasmones de superficie), propagándose a la interface entre el polímero y la nanoestructura metálica, con longitudes de onda menores a la de la luz incidente. Como resultado de la oscilación colectiva de electrones, se da una mejora en el campo de radiación electromagnética, dando lugar a una mejor generación de excitones y por tanto, a una mejor eficiencia del dispositivo. (Paci et al., 2011)

Los nanocompositos de polímeros conductores y nanopartículas metálicas tienen alto potencial para combinar dos fronteras tecnológicas para lograr obtener materiales de gran interés académico e industrial.

Los polímeros conductores se han utilizado en DSSC ya sea como materiales de transporte de huecos o como contraelectrodos, pero recientemente se han publicado estudios que reportan su uso como componentes de fotoánodos, ejemplo de ello son nanohíbridos de PAni/ZnO, nanocomposito de polipirrol/ZnO y PEDOT-PSS/TiO₂; estos polímeros conjugados fueron utilizados para distintas funciones. Por ejemplo, se reportó la alta densidad electrónica del nanohíbrido PAni/ZnO, lo que dio lugar a una separación de carga más efectiva y transferencia de carga más rápida a

través de la capa de tinta de PANi/ZnO. El incremento en la eficiencia del nanocompuestos de polipirrol/ZnO se atribuyó a efectos morfológicos. El PEDOT-PSS se utilizó como capa de unión entre el sustrato transparente y el TiO₂ para impedir que el sustrato estuviera en contacto directo con el electrolito redox, reduciendo la recombinación.

4.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata proveen un campo interesante de investigación debido a que sus bandas de valencia y de conducción se encuentran solapadas, y de esta forma los electrones son capaces de moverse libremente. Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas del grupo 11 se basan en la oscilación colectiva de la libre conducción de electrones, resultado de la interacción con la radiación electromagnética. El campo eléctrico de la radiación entrante, induce la formación de un dipolo en la nanopartículas. Una fuerza restaurativa en la nanopartículas trata de compensar este efecto, resultando en una sola longitud de onda de resonancia, lo cual confiere un color característico a la solución coloidal de nanopartículas de metales nobles (Garcia-Barrasa et al., 2011). Estas propiedades intrínsecas de las nanopartículas de plata, permiten su aplicación en varios campos tecnológicos como en catálisis, tintas conductivas, pastas de película gruesa y adhesivos para diversos componentes electrónicos, en fotónica y en fotografía (Jing et al., 2007).

En años recientes las nanopartículas metálicas plasmónicas han sido identificadas como una nueva ruta para mejorar la eficiencia de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos. La síntesis de nanopartículas metálicas en solución se lleva a cabo utilizando los siguientes componentes: precursor metálico, agente reductor y agente estabilizante. El mecanismo de formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de iones de plata consta de dos etapas: nucleación y crecimiento. La etapa de nucleación requiere una alta energía de activación, mientras que la etapa de crecimiento requiere baja energía de activación. El tamaño y forma de las

nanopartículas dependerá de las velocidades relativas de este proceso, que puede ser controlado mediante el ajuste de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, habilidad de reducción etc.) (Garcia-Barrasa et al., 2011).

Una de las técnicas predilectas para sintetizar nanopartículas, sin necesidad de un gas inerte, es el método del poliol, el cual ha demostrado ser conveniente y versátil para obtener nanopartículas de plata, paladio, telurio, óxidos metálicos y calcogenuros (Zhao et al., 2010). La poli(N-vinilpirrolidona) (PVP) ha sido utilizada como estabilizante en reacciones de reducción de nitrato de plata con polioles (método del poliol), lo que da lugar a la síntesis de diferentes tipos de formas nanoestructuradas de plata tales como esferas, cubos, varillas o filamentos, como se observa en la Figura 2. Generalmente, al variar los parámetros que afectan la reacción, especialmente la concentración del estabilizante, es posible controlar el tamaño y forma de las nanoestructuras (Garcia-Barrasa et al., 2011).

Los nanofilamentos de plata tienen dos principales bandas de absorción de plasmón; uno a longitud de onda corta que corresponde a la absorción y dispersión de la luz a lo largo del eje corto del filamento (banda de plasmón transversal), y la otra banda a una longitud de onda más larga y corresponde a la absorción y dispersión a lo largo del eje largo del filamento (banda de plasmón longitudinal) (Murphy et al., 2005).

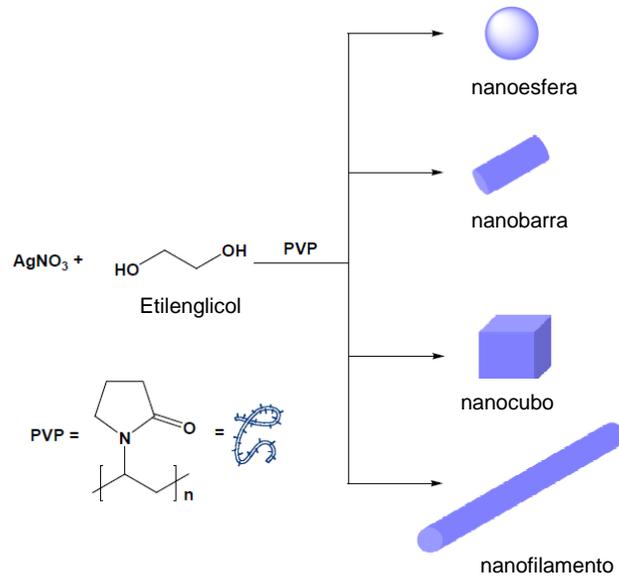


Figura 2. Estructuras de nanopartículas de plata (nanoesferas, nanobarras, nanocubos y nanofilamentos) que se pueden obtener mediante el método del poliol.

Un plasmón de superficie es una onda generada ópticamente, la cual se propaga a lo largo de la interface metal/dieléctrico. Al ajustar la luz incidente, puede ocurrir una resonancia cuando la frecuencia de los fotones incidentes iguala la frecuencia de oscilación colectiva de los electrones de conducción de las partículas metálicas. Entre una variedad de campos de aplicación, estas propiedades pueden ser utilizadas en el dominio fotovoltaico, con el objetivo de mejorar la absorción fotónica así como también la eficiencia de una celda solar (Duche et al., 2009).

En la actualidad se ha estudiado la superficie hidrófoba de nanocristales conductores y semiconductores inorgánicos y su modificación de la superficie con ligantes conductores para reducir la separación de fase polímero/nanocristal inorgánico en las celdas solares híbridas (Shao et al., 2011).

Con el objetivo de evitar que las nanopartículas se aglomeren, dando lugar a la pérdida de sus propiedades optoelectrónicas, es de suma importancia añadir un ligando de solubilización como recubrimiento de superficie. El uso de polímeros conductores como ligandos de solubilización abre un abanico de potenciales

aplicaciones en áreas tales como transistores de efecto de campo, diodos orgánicos de emisión de luz y energía fotovoltaica (Williams et al., 2015).

Las moléculas ligandos se unen a las nanopartículas no solo para controlar el crecimiento de éstas durante la síntesis, sino también previenen la aglomeración de nanopartículas. Las fuerzas repulsivas entre las partículas pueden deberse a repulsión electrostática, exclusión estérica. Dependiendo del tipo de sistema de partículas, es decir, el material del núcleo y el disolvente en el que estén dispersas, serán determinantes para elegir el ligando correcto y así dar lugar a partículas estables. El ligando debe ser unido a la superficie de la partícula por alguna interacción atractiva ya sea quimisorción, atracción electrostática o interacción hidrofóbica, más comúnmente proporcionadas por un grupo terminal del ligando. Varios grupos funcionales poseen cierta afinidad por superficies inorgánicas siendo tiol a oro el ejemplo más famoso. En cuanto a la interacción del ligando con el solvente, los ligandos polares o con carga proveen solubilidad en solventes acuosos, mientras que las nanopartículas con ligandos apolares tales como cadenas de hidrocarburos, solamente son solubles en solventes orgánicos apolares, por ejemplo hexano, tolueno o cloroformo. Las nanopartículas inorgánicas que son unidas a un ligando de carácter anfífilo, como el poli(etilenglicol) (PEG), pueden ser solubles en un número considerable de solventes con polaridad intermedia (Sperling and Parak, 2010).

4.3 Poli(N-vinilcarbazol)

Los polímeros que contienen grupos carbazol atrajeron mucha atención desde la década de los 60's debido al descubrimiento de la fotoconductividad del poli(N-vinilcarbazol) (PVK) por H. Hoegl. El estableció que el PVK sensibilizado con aceptores de electrones adecuados, muestra niveles suficientemente altos de fotoconductividad para ser utilizado en aplicaciones prácticas como en electrografía. Pero lo que ha sido de mayor interés recientemente, es el descubrimiento de diodos poliméricos emisores de luz y materiales fotorrefractivos. Además de estas aplicaciones, los materiales que contienen grupos carbazol en su estructura, han sido estudiados como componentes de dispositivos fotovoltaicos. En estas potenciales aplicaciones se explotan las

propiedades fotoconductoras o su habilidad de transporte de cargas positivas (huecos) (Grazulevicius et al., 2003).

Los compuestos base carbazol son de gran interés como materiales de transporte de cargas debido a:

- El grupo carbazol forma fácilmente radicales catiónicos estables (huecos).
- Algunos compuestos que contienen carbazol exhiben relativa alta movilidad de carga.
- Se pueden introducir diferentes sustituyentes en el anillo de carbazol.
- Exhiben alta estabilidad fotoquímica y térmica.
- El carbazol es una materia prima de bajo costo.

El primer paso para la generación de cargas es la absorción de la radiación. A bajas intensidades de luz, los materiales son fotoconductoras solo en el rango de longitud de onda de absorción; en el caso del PVK y otros polímeros de este tipo son fotoconductoras debido a que solamente absorbe en el rango UV.

Por medio de la absorción de luz los grupos activos son excitados y forman pares electrón-hueco (excitón). Los excitones son capturados y disociados en los sitios donador/aceptor como resultado de los grupos funcionales que están polarizados para causar la separación de cargas (Grazulevicius et al., 2003).

El PVK es un material fotoconductor que, por acción de la luz, desarrolla especies cargadas que, bajo un campo eléctrico externo, pueden migrar a lo largo de la cadena polimérica aumentando la conductividad eléctrica (Morawetz, H., 1988). El grupo carbazol presente en este polímero es un heterociclo orgánico, consistente en dos anillos de benceno unidos a ambos lados de un grupo pirrol. El PVK es de gran interés debido a que es un material con propiedades de transporte de huecos. Además de que posee una estructura bastante simple, también juega un rol muy importante en las investigaciones actuales sobre las propiedades eléctricas y ópticas de materiales poliméricos avanzados (Hu et al., 2010).

El PVK y otros derivados vinílicos de polímeros aromáticos polinucleares, como el poli(vinilpireno) y el poli(2-vinilcarbazol), se caracterizan por tener una alta eficiencia

fotoconductor. Estos polímeros pueden adoptar una conformación helicoidal, con los sucesivos grupos aromáticos laterales paralelos unos a otros y apilados de forma que la transferencia electrónica tenga lugar de una manera eficiente. Además, el grupo carbazol es un compuesto con propiedades fluorescentes, que debido a su extendido sistema de electrones π es utilizado en química como un material fotosensibilizador.

El poli(N-vinilcarbazol) se ha utilizado en conjunto con materiales inorgánicos, formando compositos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos o en fotónica. La obtención de poli(N-vinilcarbazol) con estructura y peso molecular definidos, es necesario recurrir a la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT).

Se han investigado polímeros derivados del carbazol y de bajo peso molecular, como materiales para capas de inyección de huecos en dispositivos de estado sólido. Estos polímeros son de gran interés debido a su estabilidad térmica, alta eficiencia de transporte de huecos y electroluminiscencia. Una de las razones para preferir el carbazol sobre otros grupos electroactivos es que tiene dos distintas bandas de absorción en el espectro y también una fuerte emisión en la región visible (Danda et al., 2011).

En años recientes, el rápido desarrollo de la polimerización radicalica viviente/controlada ha ofrecido la posibilidad de obtener PVK con peso molecular predeterminado y una estrecha distribución de peso molecular (Hu et al., 2010).

4.4 Polimerización de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible(RAFT)

La polimerización radicalica es uno de los procesos más utilizados, para la producción de polímeros de alto peso molecular. Es una reacción en la que las cadenas son iniciadas por radicales (formados a partir de un iniciador) que se añaden al monómero. La propagación de la cadena involucra una adición secuencial de unidades monoméricas al radical que se forma. La terminación ocurre cuando los radicales que se propagan reaccionan por combinación o desproporción (Moad et al., 2005b).

En una polimerización radicalica convencional, las cadenas están continuamente formándose, propagándose y en terminación por reacciones radical-radical. El peso molecular de las cadenas formadas en etapas tempranas del proceso de polimerización es alto y se reducirá con la conversión, debido al agotamiento del monómero. El rango de distribuciones de peso molecular y polidispersidad, expresado en términos de la razón de peso a peso molecular en peso, es amplio ($M_w/M_n > 1.5$) (Moad et al., 2005b). Debido a lo anterior, la polimerización radicalica convencional tiene varias limitantes con respecto al grado de control que se puede obtener sobre la distribución del peso molecular del polímero, composición, y la arquitectura macromolecular. En 1956, el término de polimerización viviente fue acuñado por Szwarc para polimerizaciones en las cuales el crecimiento de todas las cadenas poliméricas comenzara de manera simultánea y que no tome lugar ninguna reacción de terminación o transferencia. Ya que esto da lugar a que todas las cadenas tengan el mismo tiempo de vida, la distribución de peso molecular es muy pequeña, estas propiedades pueden ser controladas por la estequiometría del sistema o por el tiempo de reacción. Después de completarse la reacción, los centros activos permanecen en los grupos terminales de las cadenas y la polimerización puede seguir si se añade más monómero.

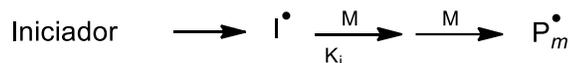
Esta situación ha mejorado con la aplicación de nuevos métodos de polimerización diseñados en los últimos años como polimerización mediada por nitróxidos (NMP, por sus siglas en inglés: nitroxide-mediated polymerization), polimerización radicalica por transferencia atómica (ATRP, por sus siglas en inglés: atom transfer radical polymerization) y polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT, por sus siglas en inglés: reversible addition-fragmentation chain transfer), clasificándose a estos métodos como polimerización radicalica viviente/controlada (Lowe and McCormick, 2007).

La polimerización RAFT fue inventada en 1998 por la comunidad científica y organización de investigación industrial (CSIRO, por sus siglas en inglés: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) en Melbourne, Australia. Casi al mismo tiempo un grupo de investigadores de Francia patentaron un

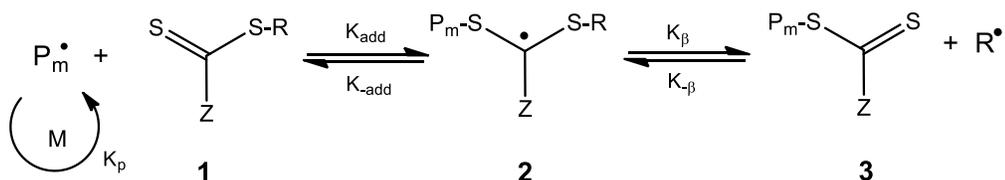
proceso denominado diseño macromolecular vía intercambio de xantatos (MADIX) (Barner-Kowollik, 2008).

En la Figura 3 se muestra el mecanismo de la polimerización RAFT. En la polimerización RAFT el control es alcanzado por un mecanismo de transferencia degenerativo debido a la presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA) con la estructura general $RSC(=S)Z$ (**1**). Tal como en la polimerización radicalica convencional, la iniciación se realiza utilizando métodos tradicionales como térmicos, fotoquímicos, redox y radiación- γ . Entonces, los radicales formados reaccionan rápidamente con el CTA, resultando un radical intermedio (**2**) que se fragmenta, produciendo un nuevo compuesto tiocarbonilto (**3**) y el radical R^* . Este radical reinicia la polimerización reaccionando con una molécula de monómero, creando una cadena propagante. El rápido equilibrio entre las cadenas propagantes (P_n y P_m) y las durmientes, da lugar a que todas las cadenas tengan la misma probabilidad de crecimiento. Este proceso sucede si los grupos R y Z del CTA son elegidos apropiadamente para el monómero que se va a polimerizar.

Iniciación



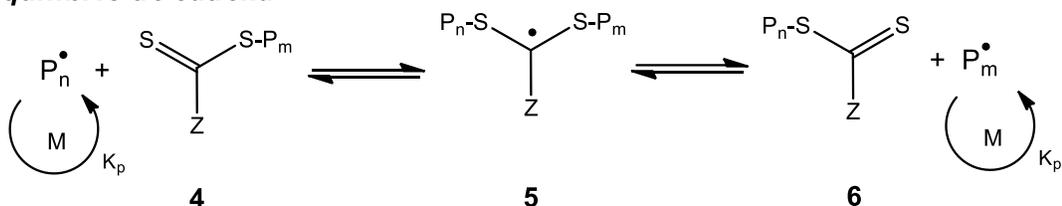
Transferencia de cadena reversible



Reiniciación



Equilibrio de cadena



Terminación



Figura 3. Mecanismo de la polimerización RAFT.

La polimerización por transferencia de cadena de adición– fragmentación reversible (RAFT) ha sido recientemente utilizada para sintetizar homopolímeros conductores y copolímeros en bloque que contienen uno o más de los componentes activos de dispositivos optoelectrónicos (Moad et al., 2005).

Una de las grandes ventajas de la técnica RAFT es la fácil síntesis de agentes de transferencia de cadena (CTA), proporcionando la habilidad de modificar el polímero resultante para lograr amplia funcionalidad del grupo terminal (Williams et al., 2015).

En los últimos años la polimerización RAFT se ha convertido en un método muy atractivo de la polimerización radicalica controlada/viviente, presentando diversas ventajas como:

(a) Proporciona un excelente control de peso molecular y distribuciones del peso molecular con índices de polidispersidad típicamente en un intervalo de 1.01-1.3,

(b) Versatilidad en los tipos de monómeros que pueden polimerizar, incluyendo estireno, (met)acrilamidas, (met)acrilatos, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruros de vinilo, así como una gama de otros monómeros de vinilo.

(c) Se realiza en las mismas condiciones que una polimerización radicalica clásica excepto con la adición de un compuesto orgánico llamado agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés: chain transfer agent) ó agente RAFT.

(d) Las polimerizaciones de RAFT se han realizado en masa, soluciones acuosas, soluciones orgánicas, suspensiones, emulsiones, mini y micro emulsiones y líquidos iónicos y pueden llevarse a cabo a bajas temperaturas (e) además de homopolímeros o macro-CTA, se pueden sintetizar una gran variedad de estructuras macromoleculares vía RAFT, tales como, copolímeros en bloque, multibloque, al azar, ramificados, estrellas, etc (Moad, G. et al. 2005).

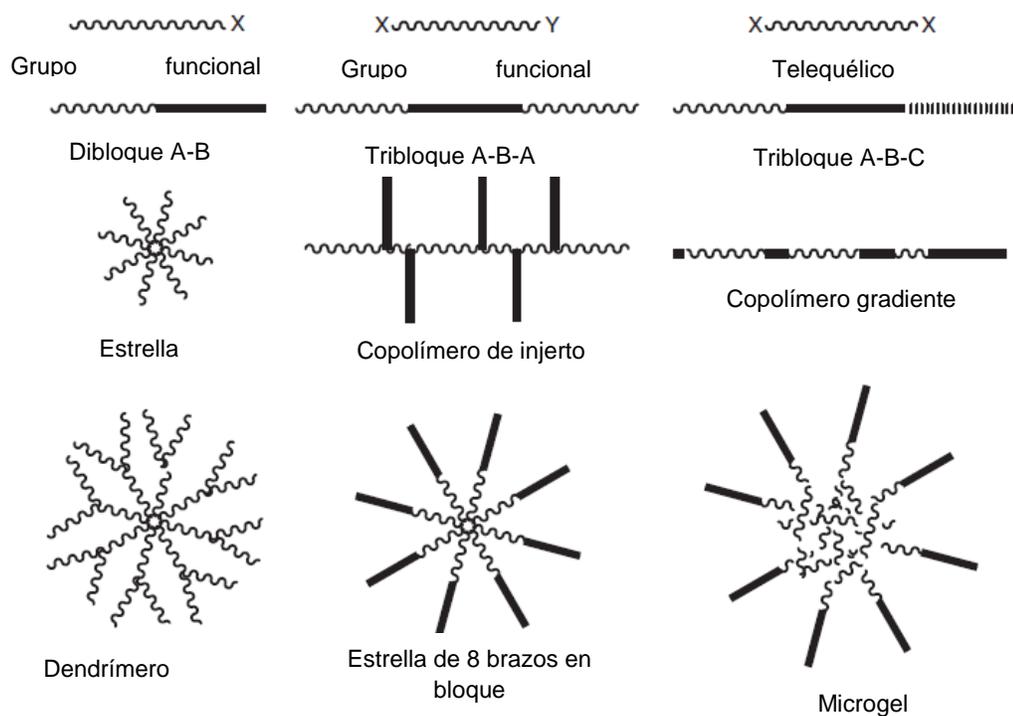


Figura 4. Arquitecturas que se pueden obtener mediante polimerización RAFT.

e) Es posible obtener distintas arquitecturas moleculares complejas como dendrímeros, teléquelicos, estrellas, microgeles, tal como se muestra en la Figura 4.

La polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) ha sido recientemente utilizada para sintetizar homopolímeros conductores y copolímeros en bloque que contienen uno o más de los componentes activos de dispositivos optoelectrónicos.

El concepto de viviente describe la ausencia de las reacciones de transferencia y terminación presentes en el mecanismo de polimerización. En la actualidad el término viviente se utiliza para describir las cadenas de polímeros que todavía son reactivas a nuevas cantidades de monómeros o capaces de reaccionar con reactivos de terminación bajo ciertas condiciones controladas; como ejemplos de polimerizaciones que aplican este concepto son: polimerización aniónica, catiónica, polimerización metatésica por apertura de anillo. Sin embargo, la polimerización RAFT, NMP y ATRP presentan un equilibrio dinámico entre especies activas e inactivas la

cual es la base de la polimerización radicalica controlada y la propagación intermitente a través de especies activas ha mostrado un carácter viviente, de acuerdo a las coincidencias con la polimerización aniónica, catiónica y apertura de anillo que se han observado. Por esta razón, a estas técnicas se les ha catalogado como polimerización radicalica viviente/controlada empleando el principio de equilibrio dinámico entre especies activas e inactivas

El nivel de control sobre el peso molecular del polímero y dispersidad que se obtiene mediante la polimerización RAFT depende de la estructura intrínseca del monómero y del agente de transferencia de cadena (CTA) que se utilice (Keddie et al., 2012a).

Los monómeros pueden ser clasificados en dos categorías basadas en su reactividad. La polimerización RAFT de “monómeros más activados” (MAMs, p.e. metacrilatos, metacrilamidas y estirenos) son mejor controlados con CTAs que poseen coeficientes de transferencia altos, tales como los ditioésteres o tritiocarbonatos. Sin embargo estos mismos agentes retardan o inhiben la polimerización de “monómeros menos activados” (LAMs; vinil ésteres o vinil amidas). Los CTAs en los que el grupo tiocarbonilo es rico en electrones, tales como los xantatos y ditiocarbamatos, debido a la donación del par solitario del heteroátomo en el tiocarbonilo, tienen coeficientes de transferencia bajos y ofrecen buen control sobre la polimerización de LAMs (Moad et al., 2009).

4.5 Polianilina

Los polímeros conductores pertenecen a un grupo de polímeros los cuales poseen propiedades únicas como eléctricas, electroquímicas y ópticas. Pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones como almacenamiento de hidrógeno, sensores, celdas solares, diodos, etc (Abdolahi et al., 2012).

La polianilina (PAni) es el polímero conductor más investigado desde hace más de 150 años y uno de los más utilizados debido a que es económica, posee buenas propiedades redox, alta estabilidad ambiental, su vía de síntesis es sencilla, y su dopaje/dedopaje químico es sencillo (Li et al., 2009).

La PANi es un típico polímero electroconductor, el cual posee una estructura de cadena conjugada compuesta de anillos benzoides y quinooides alternados. Puede ser fácilmente sintetizada mediante el método de polimerización oxidativa de la anilina. En un proceso de polimerización oxidativa, el oxidante (persulfato de amonio, APS) es añadido gradualmente a la solución fuertemente acidificada de anilina con agitación mecánica, obteniendo partículas irregulares y del tamaño del orden de micras. (Li et al., 2013b). Las nanoestructuras de PANi, las cuales exhiben un área de superficie específica más grande y presentan mejor procesabilidad, son mucho más atractivas como un nuevo tipo de material orgánico electrónico, que la PANi en bulto sintetizada convencionalmente (Huang et al., 2003).

Los monómeros de anilina están presentes como moléculas neutras bajo condiciones de ácido débil ($\text{pH} > 4$), mientras que con una acidez relativamente alta ($\text{pH} < 4$) se protonan a su forma de cationes de anilinio. Los grupos amino protonados y no protonados tienen diferentes reactividades. En comparación con los monómeros no protonados, los protonados son difíciles de oxidar por su alto potencial de oxidación debido a su reducida densidad electrónica. En la polimerización oxidativa, el acoplamiento de oxidación es controlado por la reactividad de los monómeros de anilina (Feng et al., 2013).

Recientemente, las formas nanoestructuradas de una dimensión de PANi tales como nanofilamentos, nanobarras, nanotubos y nanofibras han atraído gran interés entre los investigadores debido a su conductividad derivada de su estructura molecular altamente orientada. La PANi se ha vuelto un material emergente para aplicación en dispositivos a escala nanométrica (Jeon et al., 2010). Las nanofibras de PANi pueden obtenerse mediante polimerización oxidativa en un amplio rango de pH ácidos. En soluciones fuertemente acidificadas, son producidas como el producto principal solo si el crecimiento secundario (nanopartículas) puede ser suprimido. Por otro lado, bajo débiles condiciones ácidas, la formación de nanofibras puede seguir un mecanismo distinto (Feng et al., 2013).

Las nanoestructuras de PANi pueden ser sintetizadas químicamente o electroquímicamente mediante técnicas como polimerización por plantilla, en

emulsión, por solución diluida, radiación ultrasónica y polimerización interfacial. Entre éstas técnicas, la polimerización interfacial ha logrado atraer mucha más atención debido a que posee la habilidad de producción a gran escala, es ambientalmente benigna y es una ruta sencilla para controlar la morfología, y tamaño de las nanofibras. Este proceso se basa en la polimerización oxidativa de la anilina en un fuerte ambiente ácido, con persulfato de amonio como oxidante. En lugar de utilizar la tradicional solución acuosa homogénea de anilina, ácido y oxidante, la interfacial se lleva a cabo en un sistema bifásico inmiscible orgánico/acuoso, para separar los subproductos de acuerdo a su solubilidad en las fases acuosa u orgánica. Por lo general, diferentes parámetros afectan la morfología de las nanofibras, por ejemplo la utilización de los ácidos fuertes da como resultado nanofibras de mayor calidad con diámetro más grande. Otro parámetro importante, es la relación anilina/oxidante (Abdollahi et al., 2012, Li et al., 2006).

V EXPERIMENTAL

5.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: N-vinilcarbazol (NVK), 4,4'-Azobis(ácido cianoaléxico) (ACVA), dioxano, S-ácido tiobencil tiglicólico, dodecanotiol, bencil mercaptano, bromuro de bencilo, etil xantato de potasio, cloroformo, tetrahidrofurano y diclorometano. Todos los reactivos fueron adquiridos en sigma-aldrich.

5.2 Caracterización

A continuación se describen los equipos y condiciones utilizados para la caracterización de los materiales.

5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Se realizó espectroscopía FTIR al PVK y a la PANi con el objetivo de confirmar los grupos funcionales presentes en sus moléculas. El equipo empleado fue un espectrómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX FTIR System. El espectro se obtuvo por reflectancia con ayuda de un accesorio de ATR marca Smiths modelo Durasampl IR II con ventana de diamante de un paso con 10 barridos de 1.0 cm^{-1} de resolución.

5.2.2 Espectroscopía de absorbancia UV-vis

Se realizó espectroscopía de absorbancia de UV-vis a las nanopartículas de plata, a la serie de PVK, a la polianilina y a los sistemas semiconductores principalmente para comparar sus espectros de absorbancia UV-vis. Los espectros de absorbancia UV-vis, se obtuvieron en un espectrómetro de UV-Vis marca Agilent Technologies modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR. El espectro se obtuvo por absorción de líquidos con una celda de cuarzo. Las muestras se dispersaron en cloroformo a una concentración de 100 ppm.

5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) del PVK utilizando un DSC marca TA instruments, modelo Q2000. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera

de nitrógeno, pesando de 5 a 9 mg de muestra en portamuestras de aluminio. El método fue el siguiente:

$T_{amb} \rightarrow 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{amb}$, $T_{amb} \rightarrow 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{amb}$

Rampa 10 °C/min

5.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico del PVK fue evaluado con el fin de conocer sus diferentes descomposiciones. Los análisis térmicos fueron obtenidos en un DSC-TGA simultáneo marca TA Instruments, modelo Q600. Se utilizaron los siguientes parámetros: Rampa 10.00 °C/min hasta 800 °C.

5.2.5 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Las nanopartículas de plata fueron caracterizadas mediante dispersión de luz dinámica con el fin de obtener sus tamaños promedio y compararlos con los que se observan en SEM. Los análisis por DLS se realizaron en un equipo Zetasizer Nano Malvern Instruments Ltda. El equipo utiliza un láser He-Ne de 4 mW, operando a una longitud de onda de 633 nm. Las muestras se disolvieron con una concentración de 1 mg/mL. La temperatura del análisis se realizó a 25 °C.

5.2.6 Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó difracción de rayos X a las nanopartículas de plata con el objetivo de conocer su fase cristalina y saber si se presentaba oxidación de la plata. Los patrones de XRD se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca PANalytical, modelo X'pert Pro con tubo de rayos X de Cu. Los parámetros utilizados para el análisis de las muestras fueron los siguientes: 20° a 90°, tamaño de paso: 0.033, 100 seg/paso.

5.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y tamaño de nanopartículas de plata y de las nanofibras de PANi fue estudiado mediante SEM. El equipo que se utilizó fue un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo 7401f (25 KV). Las muestras se depositaron en rejillas de cobre (200 mesh) en membrana continua.

5.2.8 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La determinación de los pesos moleculares del poli(N-vinilcarbazol) fue determinado mediante un cromatógrafo de permeación en gel marca Viscotek Malvern, modelo 305 TD, con detectores de RI, UV-PDA, VISC-DPS, LALS, RALS. Las columnas del equipo marca Viscotek T, modelo 2xCLM3009 empacadas con copolímero poroso de estireno y divinilbenceno. La fase móvil utilizada fue tetrahidrofurano.

5.2.9 Voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia

El poli(N-vinilcarbazol) y la polianilina fueron evaluados mediante voltametría cíclica para conocer sus valores de potencial de oxidación y reducción. También se evaluó el sistema semiconductor para poder comparar su comportamiento electroactivo con el del TiO₂. Los dos análisis se llevaron a cabo en un potenciostato galvanostato marca Solartron. Se utilizó un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Sat. KCl), un electrodo de trabajo de grafito en el que se depositó la muestra a analizar y un electrolito de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M en diclorometano. En la voltametría cíclica el material fue analizado a 10 mV/s, desde -0.50 a 1.50 V con 5 ciclos.

Se obtuvieron los valores de resistencia a la transferencia de carga del poli(N-vinilcarbazol) y del sistema semiconductor mediante espectroscopía de impedancia. Las condiciones para el análisis fueron las siguientes: Amplitud 10 mV, de 2 sistema semiconductor (SC)z hasta 50 KHz, contra circuito abierto.

5.3 Síntesis de nanopartículas de plata

5.3.1 Método del poliol

En un matraz de tres bocas de 50 mL, se añadió un mililitro de una solución de etilenglicol con LiCl (0.15 mM) y se diluyó con etilenglicol (10 mL) provisto con agitación magnética a 160 °C, transcurridos 5 min se adicionó AgNO₃ (10 mL de solución 58 mM en etilenglicol) y PVP (10 mL de solución 0.72 mM de PVP~55,000 g/mol en etilenglicol). Se dejó reaccionar durante 1 h. Para purificar las nanopartículas fue necesario realizar lavados con acetona y etanol utilizando la centrifuga. En la Tabla 1

se muestran las formulaciones que se utilizaron para obtener las nanopartículas de plata.

La reducción de los cationes de plata ocurren de la siguiente forma: Primero, el etilenglicol pierde agua y cambia a acetaldehído. Entonces el catión plata Ag^+ se reduce a Ag^0 por acción del acetaldehído. El mecanismo general de la reducción de los iones de plata por el etilenglicol se puede representar por la siguiente reacción:

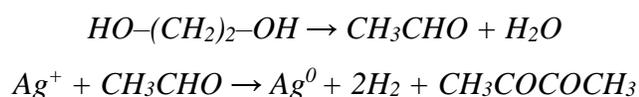


Tabla 1. Relación molar de PVP:AgNO₃

Nombre del experimento	Cantidad de PVP (g)	Cantidad de PVP (mmol)	Relación PVP:AgNO ₃
Ag 01	0.20	3.63E ⁻³	0.006
Ag 02	0.80	1.45E ⁻²	0.024
Ag 03	1.0	1.81E ⁻²	0.030

5.4 Síntesis de agentes de transferencia de cadena (CTA)

A continuación se detallan los métodos experimentales que se siguieron para la obtención de los agentes RAFT que se utilizaron para la polimerización del NVK.

5.4.1 Dodecil benzoditioato

En un matraz de tres bocas (250 mL) equipado con un condensador, agitador magnético y en atmósfera de nitrógeno, se colocó cloroformo (100 mL, desgasificado 5 min), posteriormente se añadió ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (3.3 mmol), dodecil mercaptano (4.9 mmol) y ácido sulfúrico (2 gotas) como catalizador. La reacción se dejó en agitación y reflujo (60 °C) durante 18 h. Al término de la reacción se enfrió la

solución hasta temperatura ambiente. La purificación del CTA se llevó a cabo con lavados alternados de una solución de hidróxido de sodio (3 X 1 M) y agua destilada (4). Por último el producto obtenido se concentró en un rotaevaporador. En la Figura 5 se muestra un esquema de la reacción. El CTA-a fue caracterizado mediante espectroscopía IR.

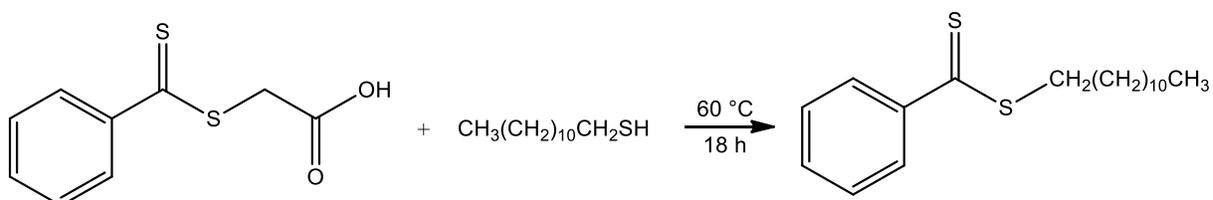


Figura 5. Esquema de reacción para obtener el CTA-a.

5.4.2 Bencil benzoditioato

En un matraz de tres bocas (250 mL) equipado con un condensador, agitador magnético y atmósfera de nitrógeno, se colocó cloroformo (100 mL, desgasificado 5 min), posteriormente se adicionó ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (3.3 mmol) y se agitó hasta disolverlo, por último se incorporó bencil mercaptano (4.8 mmol) y ácido sulfúrico (2 gotas). La reacción se dejó en agitación y en reflujo durante 18 h. El CTA se purificó con lavados alternados de una solución de hidróxido de sodio (3 X 1 M) y agua destilada. Se caracterizó el agente RAFT mediante espectroscopía IR. En la Figura 6 se presenta el esquema de reacción por el cual se obtuvo el CTA-b.

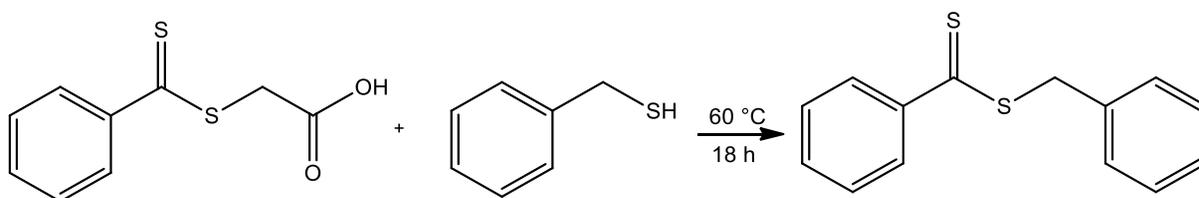


Figura 6. Esquema de reacción para obtener el CTA-b

5.4.3 S-bencil O-etil ditiocarbonato

Se utilizó un matraz de tres bocas (100 mL) equipado con un condensador y agitador magnético. Se disolvió etil xantato de potasio (5 mmol) en etanol (10 mL) a una temperatura de 55 °C, posteriormente se añadió bromuro de bencilo (5 mmol) y se agitó durante 5 h. Transcurrido este tiempo, se purificó el CTA obtenido; primeramente se añadió agua destilada (30 mL) para remover la sal de KBr que se formó durante la reacción. Después se realizaron 5 lavados con éter de petróleo para la extracción del CTA y se lavó esta mezcla con una solución de $\text{NaH}(\text{CO}_3)_2$ 5% en peso. Por último se evaporó el éter de petróleo y se obtuvo un aceite de color amarillo. En la Figura 7 se muestra el esquema para la obtención del CTA-c.

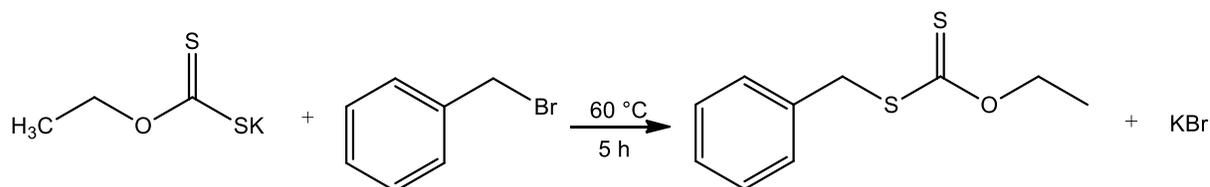


Figura 7. Esquema de reacción para obtener el CTA-c.

Por conveniencia de escritura, se le asignará una clave a cada uno de los agentes RAFT y se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clave para los agentes RAFT.

CTA	Clave
Dodecil benzoditioato	A
Bencil benzoditioato	B
S-bencil O-etil carbonoditioato	C

5.5 Síntesis del poli(N-vinilcarbazol) (PVK)

La síntesis de los oligómeros de PVK se llevó a cabo de acuerdo a la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{[M_0] \times M_{mon} \times \rho}{[CTA_0]} + M_{CTA} \quad (1)$$

Donde:

M_n = Peso molecular teórico del polímero.

$[M_0]$ = Concentración inicial del monómero.

M_{mon} = Peso molecular del monómero.

ρ = Conversión.

M_{CTA} = Peso molecular del CTA

$[CTA_0]$ = Concentración inicial del CTA.

5.5.1 Polimerización RAFT con dodecil benzoditioato

En un matraz schlenk, se colocó tolueno y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min. Transcurrido ese tiempo, se añadió vinilcarbazol (NVK) disuelto en dioxano posteriormente se agregó el CTA-a y 4,4'-azobis(ácido-4-cianovalérico) (ACVA) y se dejó reaccionar por un período de 24 horas a 70 °C.

El inconveniente de manejar tolueno, es que el ácido cianovalérico no se solubiliza, por esta razón es que se decidió utilizar dioxano y mantener la temperatura a 80 °C. La polimerización se repitió bajo las condiciones anteriores. El esquema de la polimerización del NVK con el CTA-a, se puede representar con la Figura 8.

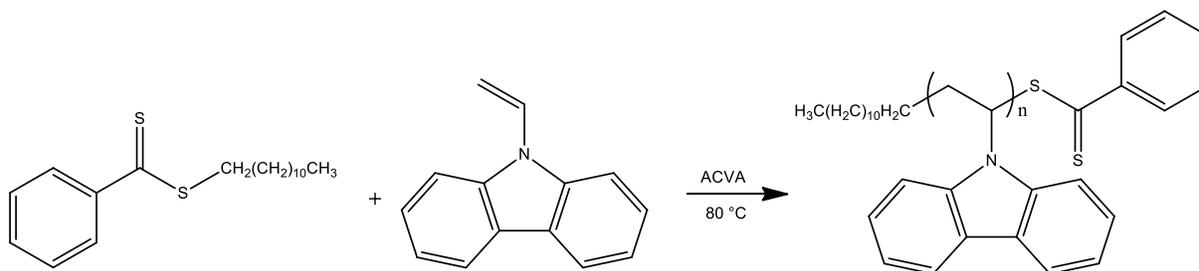


Figura 8. Reacción para sintetizar el PVK con CTA-a.

5.5.2 Polimerización RAFT con el bencil benzoditioato

En un matraz schlenk, se colocó dioxano y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min. Posteriormente se añadió NVK, previamente disueltos en dioxano (5 mL). Por último se agregaron el CTA-b y el iniciador ACVA y se dejó reaccionar por 24 horas a 80 °C. El esquema de la polimerización se representa en la Figura 9.

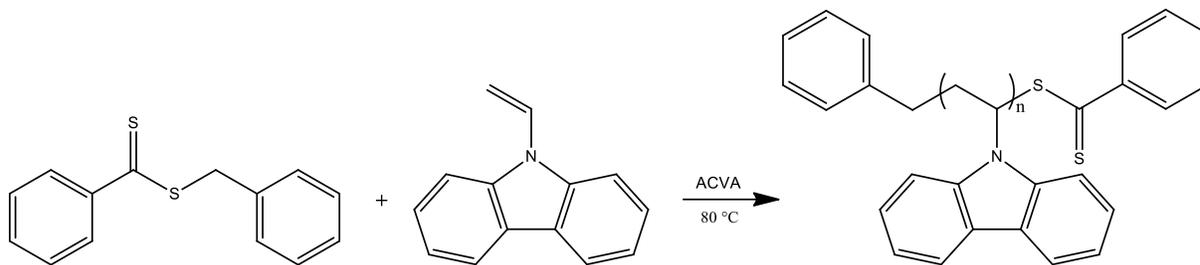


Figura 9. Esquema de reacción para sintetizar PVK con CTA-b.

5.5.3 Polimerización RAFT con S-bencil O-etil carbonoditioato

En un matraz schlenk se colocó dioxano y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min. Posteriormente se añadió NVK previamente disueltos en tolueno. Por último se agregaron el CTA-c y el iniciador ACVA (0.0163 mmol) y se dejó reaccionar por 24 horas a 80 °C. El esquema de la polimerización se muestra en la Figura 10.

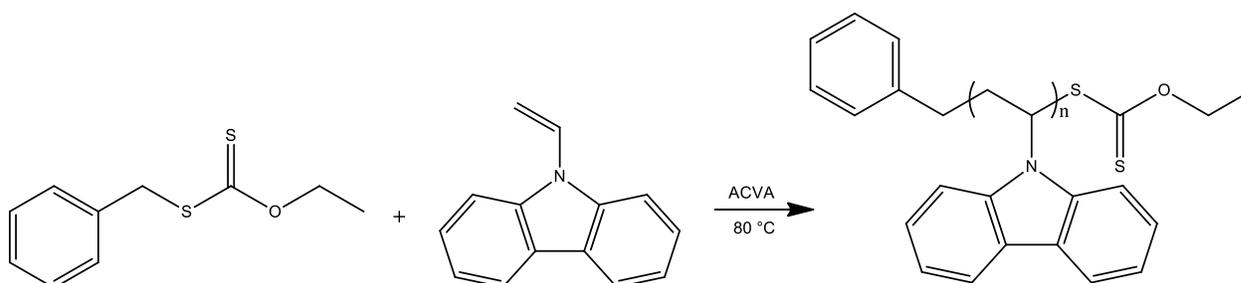


Figura 10. Esquema de reacción para sintetizar PVK con CTA-c.

Se utilizaron los tres agentes RAFT para obtener oligómeros, variando la concentración de iniciador y de esta forma evaluar su efecto sobre las propiedades del

material. En la Tabla 3 se muestran las relaciones molares que se establecieron para la síntesis de la serie de oligómeros.

Cabe mencionar que se sintetizó PVK vía polimerización radicalica convencional con el fin de compararlo con los PVK obtenidos vía RAFT. Este experimento se realizó bajo las mismas condiciones, es decir a 80 °C durante 24 h y solamente con una concentración de iniciador.

Tabla 3. Cantidades molares de reactivos para la síntesis de oligómeros de PVK.

NVK (mmol)	CTA (mmol)			ACVA (mmol)	ACVA:CTA
	a	b	c		
10.3	0.136	0.135	0.135	0.0163	0.12
				0.034	0.25
				0.068	0.50
				0.102	0.75

5.6 Síntesis de fibras de polianilina (PAni)

5.6.1 Polimerización homogénea.

En un vial (20 mL) se disolvió anilina (3.2 mmol) en la solución de agente dopante. Después se agregó persulfato de amonio (0.78 mmol), previamente disuelto en una solución de ácido acético (10 mL). La mezcla se agitó durante 5 min y posteriormente se pasó a un refrigerador durante un tiempo de 48 h. El producto obtenido fue centrifugado 4 veces con agua. Se preparó una serie de soluciones de ácido acético a distintas concentraciones, como agente dopante, para estudiar el efecto de su concentración sobre el tamaño y propiedades conductivas de las fibras de polianilina.

5.6.2 Polimerización interfacial

En un vaso de precipitados se disolvió anilina (4 mmol) en cloroformo. Después se agregó lentamente, por un costado del recipiente, una solución de APS (4.8 mmol) en HCl (20 mL, 1 M), formando así una interface entre el cloroformo y el agua. La polimerización se dejó reaccionar durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se retiró cuidadosamente el cloroformo con una jeringa y se purificó la polianilina obtenida con una solución de HCl 0.1 M en acetona (80:20 v/v, respectivamente). La purificación de las fibras de PAni se realizó mediante una centrifuga a una velocidad de 3000 rpm. Después se modificó el proceso de purificación en el que solamente se filtró la PAni y se le realizaron lavados con una solución de HCl 0.1 M en acetona (80:20 v/v).

5.7 Síntesis del semiconductor

5.7.1 Semiconductor 1 (SC 1)

La síntesis del semiconductor se desarrolló con base en la metodología del grupo de Scherman y *col.* (2015), donde primero se dispersaron las nanopartículas de plata (Ag01, 0.28 mmol) y el PVK b2 (0.20 mmol) en cloroformo (por separado), posteriormente se incorporaron las nanopartículas a la solución del PVK b2 y se dejó en agitación en un matraz de 3 bocas, durante 24 h a temperatura ambiente. El producto se le asignó un acrónimo Ag/PVK b2. Posteriormente, se realizó una polimerización interfacial de la siguiente forma: en el Ag/PVK b2 disuelto en cloroformo se disolvió anilina (4 mmol), posteriormente se añadió cuidadosamente APS (4.8 mmol/20 mL de agua) por un lado del vaso. Esta reacción se dejó polimerizar durante 24 h a temperatura ambiente. Después se filtró el producto obtenido y se le realizaron lavados con agua destilada y acetona (v/v 80:20).

5.7.2 Semiconductor 2 (SC 2)

Esta metodología se desarrolló con base en el trabajo del grupo de McCormick y *col.* (2002). Primero se disolvió AgNO₃ (0.39 mmol) en una mezcla de agua destilada

y dioxano (1:2 v/v respectivamente); también se preparó una solución de NaBH_4 (3.3 mmol) en agua destilada. En un matraz schlenk con agitador magnético, se colocó PVK c4 (0.67 mmol) y dioxano (15 mL) y se goteó la solución de AgNO_3 . Posteriormente se añadió lentamente la solución de NaBH_4 y se dejó reaccionar durante 4 h a temperatura ambiente. Por último, se filtró el producto obtenido y se realizaron lavados con agua destilada para retirar el excedente de la sales. (Lowe et al., 2002) El procedimiento para polimerizar las nanofibras de PANi *in situ* fue el mismo que en la primera metodología.

VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Nanopartículas de plata

6.1.1 Morfología y tamaño de partícula

Con base en los antecedentes, se adoptó la síntesis del poliol para la síntesis de los filamentos de plata con variaciones en la concentración del estabilizante (PVP) analizando su morfología y tamaño. En las Figuras 11 a) y b) se observa que, cuando la relación molar PVP:AgNO₃ es de 0.024, existe una mezcla de nanopartículas con morfología variada, por ejemplo, esferas, triángulos, cubos y filamentos. Los primeros tres con tamaños que varían desde 30 a 80 nm y los últimos de hasta 280 nm de largo. Por otro lado, en las Figuras 11 c) y d) se muestra que, con una relación molar PVP:AgNO₃ de 0.006, se obtienen filamentos con diámetros de entre 40 y 50 nm. Los resultados sugieren que cuando se añade una concentración alta de estabilizante de 0.03 (PVP:AgNO₃) es posible la obtención de esferas de plata, como se ha reportaron con anterioridad (Sun and Xia, 2002).

En la Figura 12 a) y b) se muestran imágenes de SEM de filamentos de plata obtenidos con una relación molar de PVP:AgNO₃ 0.006, sin embargo el tiempo de síntesis fue de 0.50 h, a diferencia de los filamentos observados en la Figura 11 para los cuales el tiempo fue de 1 h. En la Figura 12 c) y d) se observan nanopartículas de plata, las cuales se obtuvieron con una relación molar PVP:AgNO₃ de 0.03 con un tiempo de reacción de 1 h.

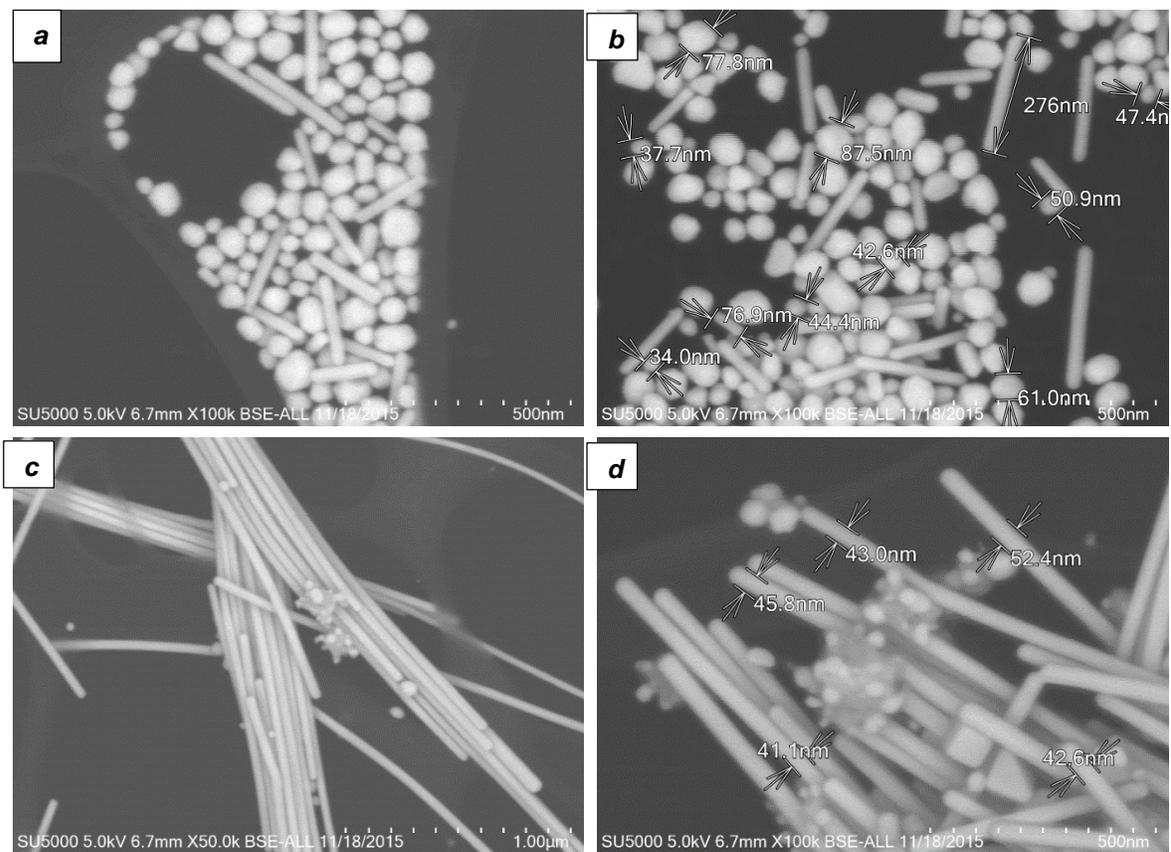


Figura 11. Micrografías de SEM obtenidas por electrones secundarios de a) y b) nanopartículas de plata, relación molar PVP:AgNO₃ de 0.024, c) y d) nanofilamentos de plata, relación molar PVP:AgNO₃ de 0.006

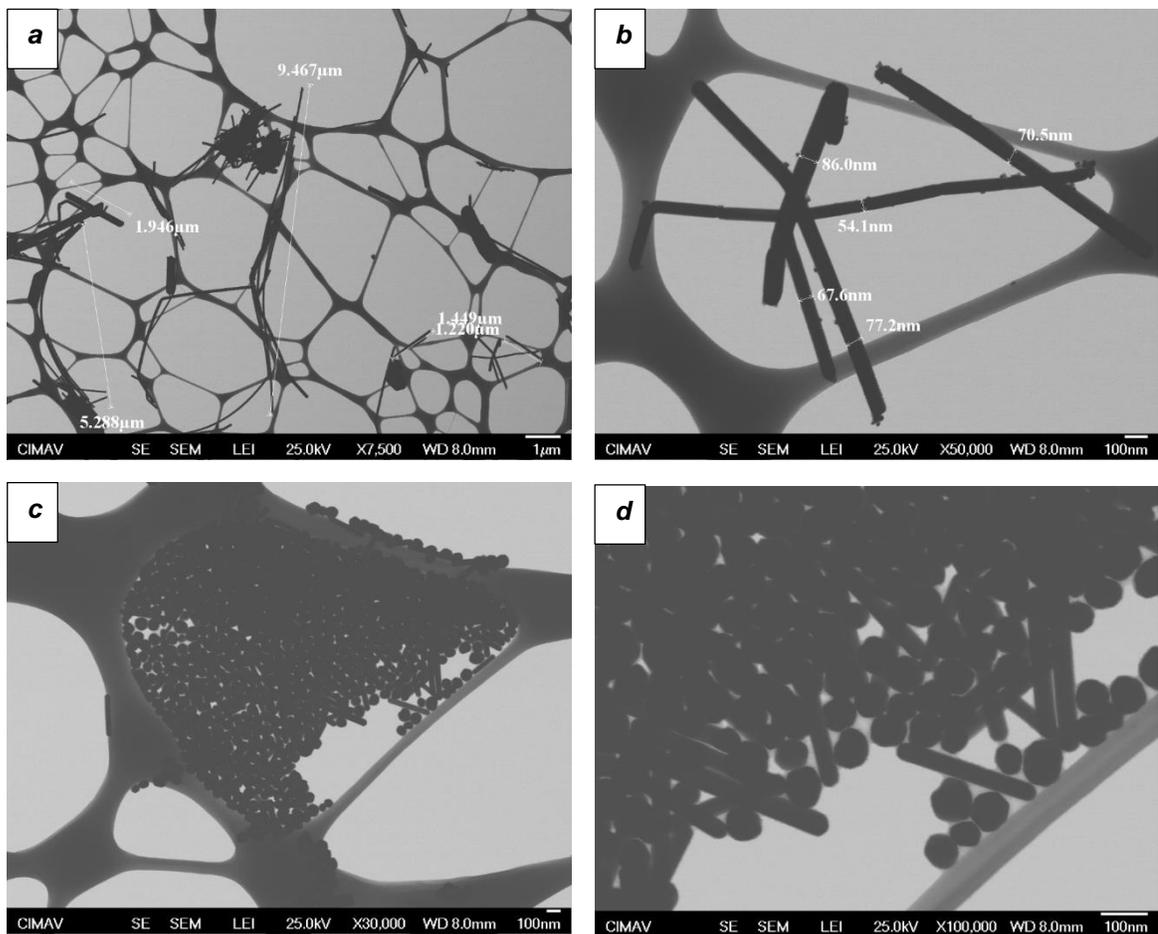


Figura 12. Micrografías de STEM obtenidas por electrones secundarios de a), b) Nanofilamentos de plata (relación molar PVP:AgNO₃ es de 0.006) c), d) nanopartículas de plata (relación molar PVP:AgNO₃ es de 0.03).

En la Figura 13 se presentan las gráficas de dispersión de luz dinámica (DLS), los cuales corresponden a las micrografías de la Figura 12. La Figura 13 a exhibe tres distribuciones de tamaño de partícula, debido a los distintos tamaños longitudinales y transversales, como se observó en la figura anterior. Sin embargo, en la Figura 13 b se observa solamente una curva de distribución, confirmando lo observado por microscopia electrónica.

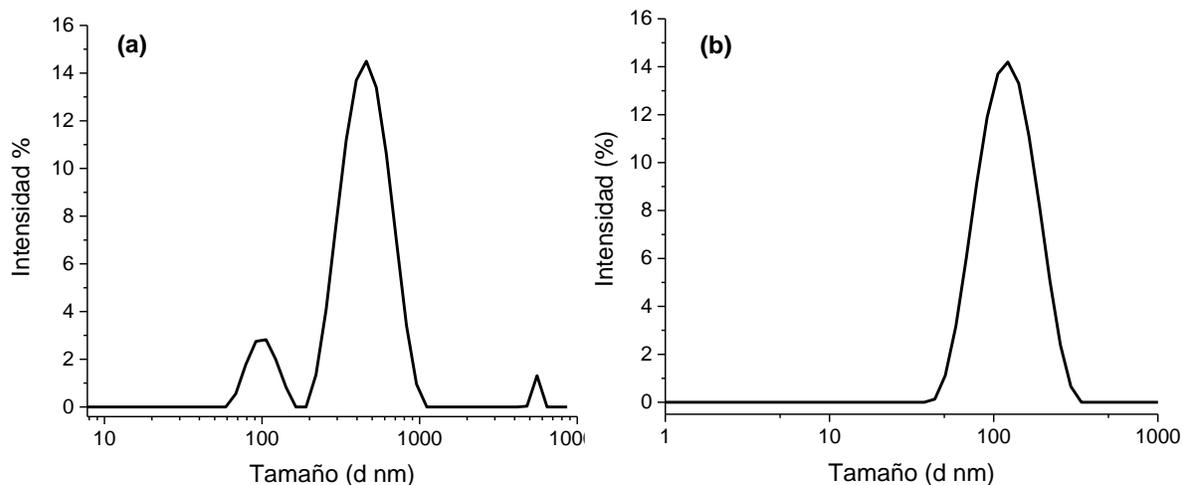


Figura 13. Gráfica de DLS de a) nanofilamentos de plata, b) nanopartículas de plata.

6.1.2 Espectroscopía UV-vis de las nanopartículas de plata

En la Figura 14 se muestra el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-vis de las nanopartículas de plata en forma de esferas y de filamentos. Se observa claramente que presentan resonancia de plasmones de superficie, cuyo comportamiento depende de la forma de las partículas, como lo reportó el grupo de Al-Ghamdi y *col.* (2013). Para las nanopartículas de plata esféricas se observa un solo pico de resonancia a 380 nm, mientras que, para los filamentos se tienen dos bandas: uno a 455 nm y el otro a 680 nm, los cuales se atribuyen a las resonancias transversales y longitudinales, respectivamente. (Al-Ghamdi and Mahmoud, 2013)

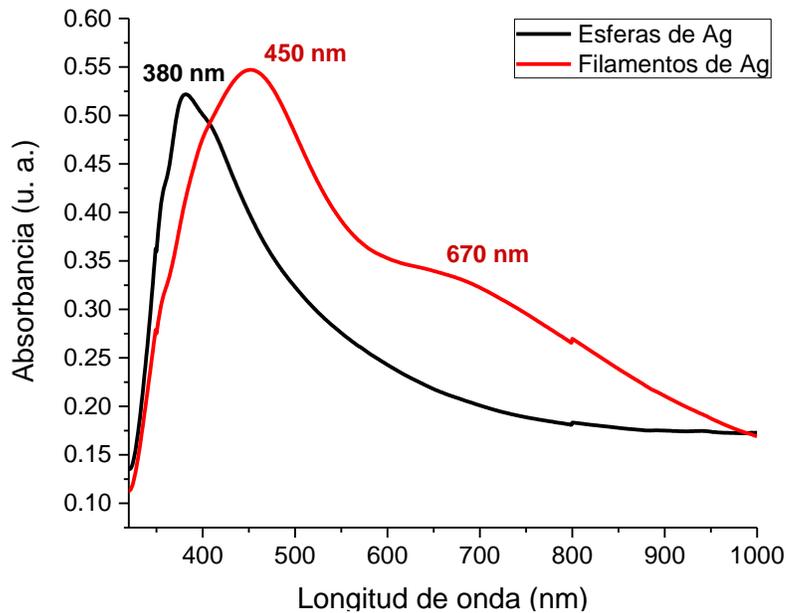


Figura 14. Gráfico de absorbanza como función de la longitud de onda en la región UV-vis de nanoesferas de plata y nanofilamentos de plata.

6.1.3 Difracción de rayos X de nanopartículas de plata

El análisis de difracción de rayos x (DRX) que se muestra en la Figura 15, muestra que los nanofilamentos de plata presentan cuatro picos y sus señales se localizan en los ángulos de difracción 38.2° , 44.4° , 64.4° , 77.4° y 81.5° los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) respectivamente (Lin et al., 2015). Con base en el trabajo reportado por Lin y col., estos planos concuerdan con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata (Lin et al., 2015). Por otro lado, no se detectó ningún pico de difracción correspondiente a óxido de plata (AgO_2), lo cual indica que la PVP si está recubriendo los filamentos de plata y así previene su oxidación.

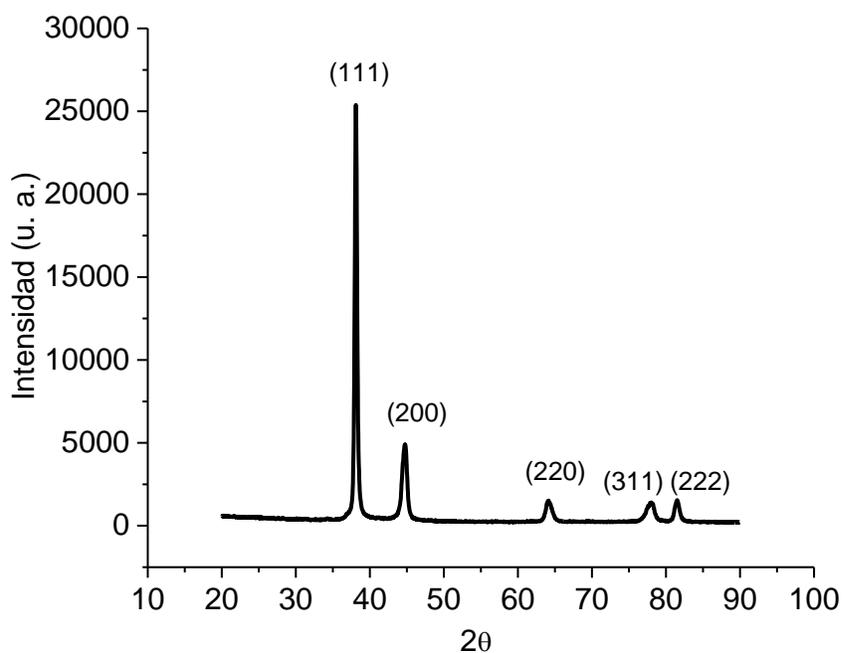


Figura 15. Patrón de DRX de los nanofilamentos de plata.

6.2 Agentes de transferencia de cadena.

6.2.1 Dodecil benzoditioato.

El dodecil benzoditioato (CTA-a) fue obtenido a partir de la reacción entre dodecil mercaptano y ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico. En la Figura 16 se observa la molécula del CTA-a.

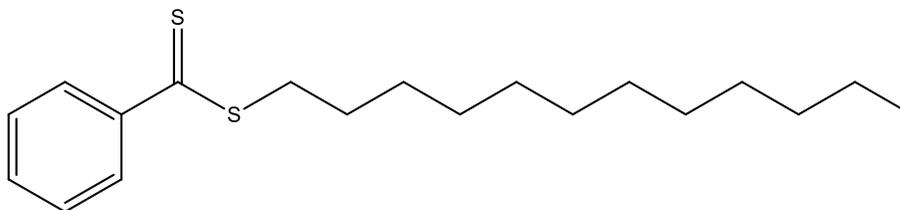


Figura 16. Molécula del dodecil benzoditioato.

6.2.1.1 Espectroscopía IR del dodecil benzoditioato

En la Figura 17 se observa el espectro FTIR del CTA-a comparado con el dodecil mercaptano y el ácido S-(tiobenzil) tioglicólico. En el espectro del ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (Figura 17 a) se aprecia la banda correspondiente al grupo OH del ácido carboxílico entre 2500 y 3300 cm^{-1} ; la banda del grupo C=O que también pertenece al ácido carboxílico, se muestra a 1720 cm^{-1} . Estas señales no aparecen en el espectro del CTA-a. En la Figura 17 a se observa también la banda del doble enlace C=C del anillo aromático en 1584 cm^{-1} y en 760 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al anillo aromático monosustituido; las bandas de los enlaces C=S y C-S-C en 1050 y 685 cm^{-1} respectivamente, que se presentan en la Figura 17 a, también se observan en el espectro del CTA-a (Figura 17 c). La Figura 17 b corresponde al dodecil mercaptano, se observan bandas en 2922 y 2852 cm^{-1} , las cuales se deben al estiramiento asimétrico y simétrico del CH_2 , respectivamente y también se presentan en el espectro del CTA-a (Figura 17 c); a 1460 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al grupo CH_2 del dodecil mercaptano, señal que también se presenta en el espectro del CTA-a; por último, la banda del enlace C-S se presenta a 724 cm^{-1} . Lo anterior sugiere que la reacción mediante la cual se obtuvo el CTA-a si se llevó a cabo.

Con el fin de realizar las asignaciones de las bandas correspondientes a los grupos funcionales, se utilizó el libro de Long (Cap. 2, 11 y 16) (Long, 2004).

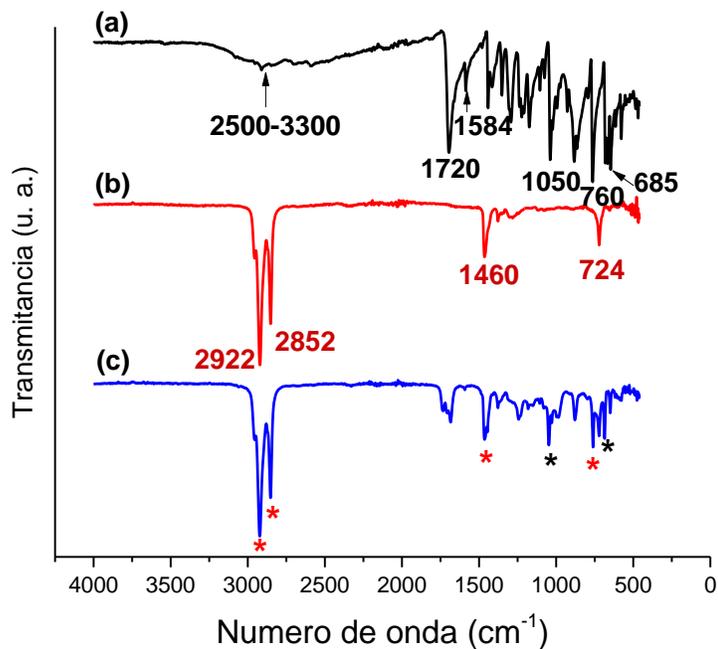


Figura 17. Espectro FTIR de a) ácido S-(tiobenzil) tioglicólico, b) dodecil mercaptano y c) CTA-a.

6.2.2 Bencil benzoditioato

El bencil benzoditioato (CTA-b) fue obtenido a partir de la reacción entre bencil mercaptano y ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico. En la Figura 18 se observa la molécula del CTA-b.

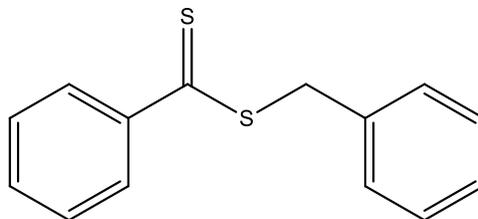


Figura 18. Molécula de bencil benzoditioato.

6.2.2.1 Espectroscopía IR del bencil benzoditioato

En la Figura 19 se muestra el espectro FTIR del CTA-b. Se puede apreciar que el CTA-b si contiene en su estructura el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico (Figura 19 a) debido a que se presentan algunas de las bandas correspondientes a este último compuesto; a 1050 cm⁻¹ se encuentra la banda del doble enlace C=S; la banda de 760

cm^{-1} se debe al enlace C-S; la banda a 685 cm^{-1} corresponde al enlace C-S-C. En cuanto al espectro del CTA-b (Figura 19 b), a 3064 y 3032 cm^{-1} se presentan las bandas correspondientes a los enlaces C-H del anillo aromático; a 2925 y 2856 cm^{-1} se encuentran las bandas del enlace C-H adyacente al segundo anillo aromático. Las bandas que corresponden al grupo OH y al C=O a $3300\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ y 1720 cm^{-1} , respectivamente, ya no aparecen en el espectro del CTA-b. Con la información anterior, se puede concluir que si se llevó a cabo la reacción para la formación de la estructura esperada. Las asignaciones de las bandas correspondientes a cada grupo funcional, se hicieron con base en el libro de Long (Cap. 2, 11 y 16) (Long, 2004).

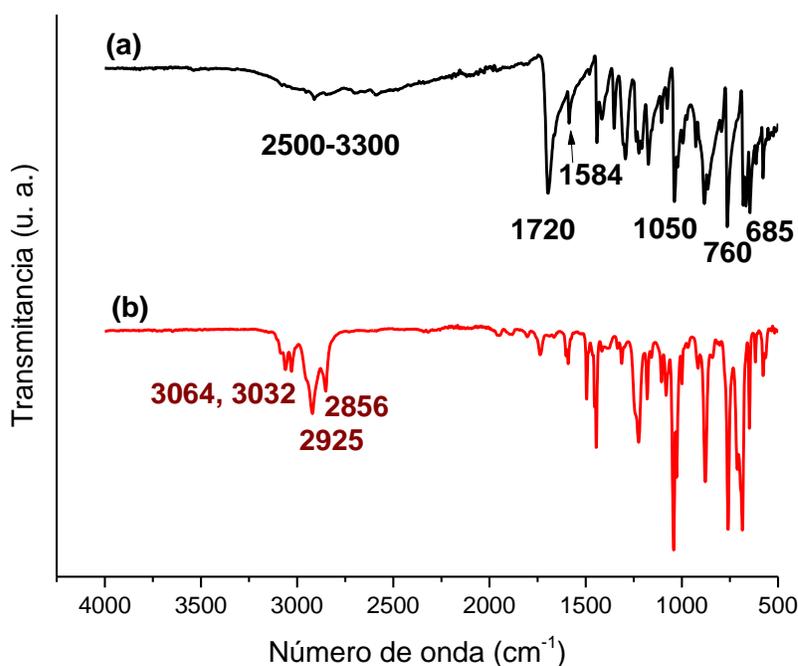


Figura 19. Espectro FTIR de a) ácido S-(tiobenzoil) tiolgicóico y b) CTA b.

6.2.3 S-bencil O-etil carbonoditioato

El S-bencil O-etil carbonoditioato (**c**) fue obtenido a partir de la reacción entre etil xantato de potasio y bromuro de bencilo. En la Figura 20 se observa la molécula del CTA-c.

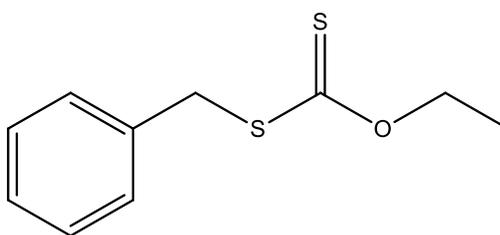


Figura 20. Molécula de S-bencil O-etil carbonoditioato.

6.2.4 Espectroscopía IR del S-bencil O-etil carbonoditioato

El espectro FTIR del CTA-c se muestra en la Figura 21. El espectro que se muestra primero (Figura 21 a) es bromuro de bencilo; la banda de los enlaces C-H del anillo aromático se presenta a 3032 cm^{-1} y la banda en 2975 cm^{-1} pertenece al grupo CH_2 ; a, 1450 cm^{-1} y 541 cm^{-1} se presentan las bandas del grupo, CH_2 , y C-Br, respectivamente; la banda que se muestra en 692 cm^{-1} corresponde al anillo aromático monosustituido. Por otro lado, en la Figura 20 b se muestra el espectro del etil xantato de potasio; a 2980 cm^{-1} se encuentra la banda del grupo CH_2 ; a 1111 cm^{-1} y a 1047 cm^{-1} se encuentran las bandas que corresponden a los enlaces C-O-C y C=S respectivamente. Las señales de los enlaces C-H, C=C (anillo aromático), así como los enlaces C-S, C=S y C-O-C también se muestran el espectro del CTA-c (Figura 20 c). De esto se deduce que si se formó la estructura esperada. Las asignaciones de las bandas correspondientes a cada grupo funcional, se hicieron con base en el libro de Long (Cap. 2, 11 y 16) (Long, 2004).

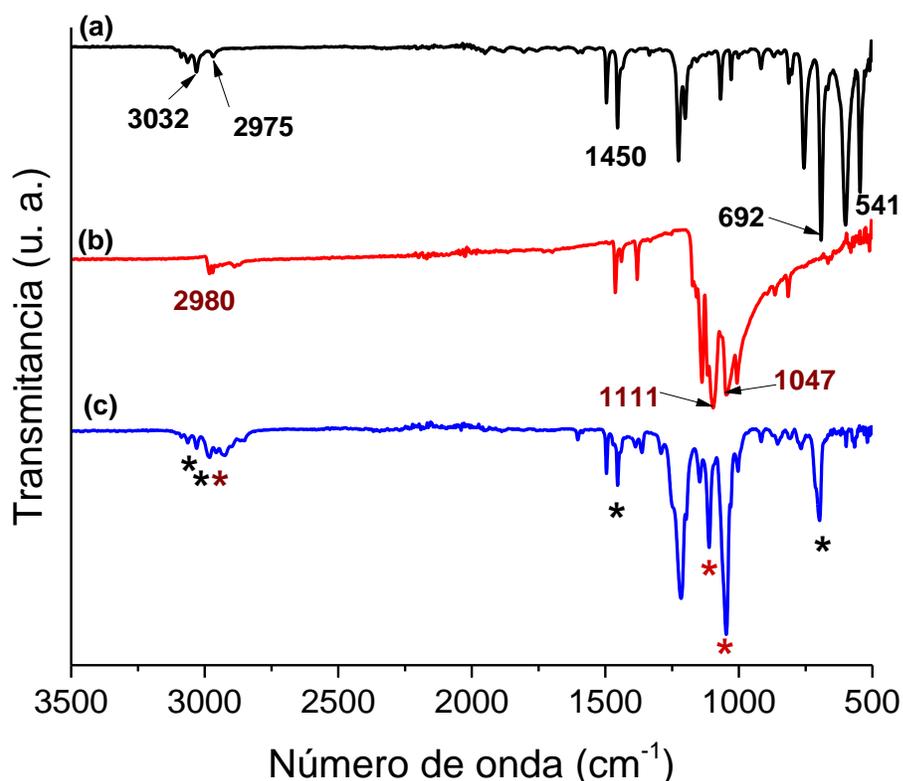


Figura 21. Espectro FTIR de a) bromuro de bencilo, b) etil xantato de potasio y c) CTA c.

6.3 Poli(N-vinilcarbazol)

La síntesis de los oligómeros de PVK se realizó con base en la metodología reportada por Mori y *col.* (2006) con algunas modificaciones en los reactivos empleados, tal es el caso del uso de tolueno por 1,4 dioxano e iniciador AIBN por ACVA. Otro cambio fue en la magnitud de la temperatura (80 °C) debido a que el PVK presenta una k_p muy baja del orden $6 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, además que la temperatura de descomposición del ACVA es mayor a la del AIBN. Bajo estas consideraciones, se diseñaron los experimentos para la polimerización de NVK con agentes de transferencia de cadena de tipo ditioéster y xantato e iniciador ACVA, con un peso teórico de 10,000 g/mol a una conversión del 100%. En la Tabla 4 se muestran las formulaciones de los polímeros. Cabe señalar, que se polimerizó NVK vía radicalica con el propósito de analizar y conocer sus propiedades químicas, térmicas y

electroquímicas y así poder compararlas con las de los polímeros sintetizados vía RAFT y evaluar si el agente de transferencia de cadena tiene algún efecto sobre ellas.

Tabla 4. Experimentos que se realizaron a distintas concentraciones de iniciador.

Experimento	NVK (mol)	CTA		ACVA (mol)	ACVA:CTA
		Clave	(mol)		
PVK blanco	10.3×10^{-3}	-----	-----	1.63×10^{-5}	-----
PVK a1	10.3×10^{-3}	a	1.36×10^{-4}	1.63×10^{-5}	0.12
PVK a2				3.4×10^{-5}	0.25
PVK a3				6.8×10^{-5}	0.50
PVK a4				10.2×10^{-5}	0.75
PVK b1	10.3×10^{-3}	b	1.35×10^{-4}	1.63×10^{-5}	0.12
PVK b2				3.4×10^{-5}	0.25
PVK b3				6.8×10^{-5}	0.50
PVK b4				10.2×10^{-5}	0.75
PVK c1	10.3×10^{-3}	c	1.35×10^{-4}	1.63×10^{-5}	0.12
PVK c2				3.4×10^{-5}	0.25
PVK c3				6.8×10^{-5}	0.50
PVK c4				10.2×10^{-5}	0.75

6.3.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC) del poli(N-vinilcarbazol)

En la Figura 22 se muestran los cromatogramas de GPC (respuesta del detector RALS y de RI) del PVK sintetizado vía RAFT con el dodecil benzoditioato. Se puede observar que las curvas de GPC de los cuatro polímeros presentan pesos moleculares cercanos entre sí, esto, a un tiempo de elución de aproximadamente 21 minutos. Sin embargo, solamente el PVK a1 y a2 muestran un comportamiento de distribución de peso molecular unimodal, lo cual significa que se obtuvo una sola familia de estos polímeros. Por otro lado, las curvas del PVK a3 y a4 (con mayor concentración de

iniciador) presentan una distribución bimodal, lo que quiere decir que se obtuvieron dos familias de polímeros con distintos pesos moleculares. En la Tabla 5 se presentan los pesos moleculares de la serie del PVK a; se observa que para un tiempo de elución alrededor de 19 minutos, para el PVK a3 y a4 se obtuvieron pesos moleculares de 5457 y 5478 g/mol, respectivamente. Lo anterior se pudo deber a que la reacción comenzó a tener un comportamiento de una polimerización radicalica convencional, debido a la alta concentración de iniciador. Por lo tanto, hubo un mecanismo de terminación por acoplamiento entre cadenas.

Del trabajo reportado por el grupo de Moad y *col.*, (2012) se sabe que los agentes RAFT mas reactivos incluyen a los ditioésteres y tritiocarbonatos los cuales tienen un átomo de carbono o azufre adyacente al grupo tiocarbonil. Por otro lado, los radicales propagantes de un monómero menos activado (LAM) como lo es el NVK, son grupos salientes pobres. Por lo tanto, cuando se utilizan ditioésteres para polimerizar LAMs, la velocidad de fragmentación es lenta y se obtienen períodos de retardo o inhibición (Keddie et al., 2012b).

Aunque se ha reportado que los agentes RAFT ditioester no son adecuados para la obtención de PVK, a partir de los resultados de GPC, es posible establecer que el CTA **a** si es un buen agente RAFT para la polimerización del NVK, siempre y cuando ésta se lleve a cabo a concentraciones bajas de iniciador, para obtener bajos índices de polidispersidad así como buenas distribuciones de peso molecular.

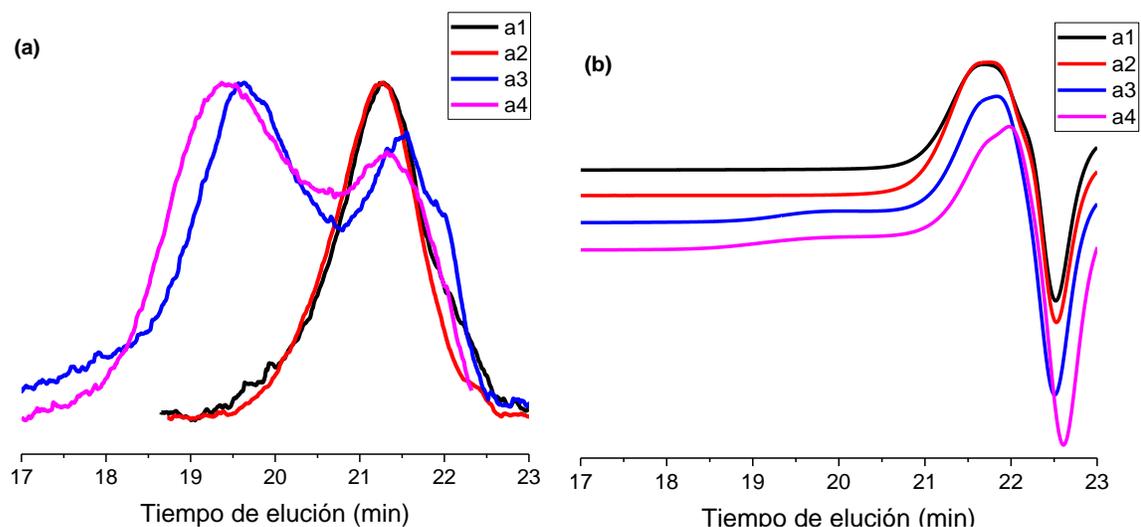


Figura 22. Cromatograma de GPC para la serie de PVK a. (a) detector RALS, (b) detector RI.

Tabla 5. Peso molecular e índice de polidispersidad para la serie del PVK a.

PVK	ACVA:CTA	Tiempo de elución (min)	Mn (g/mol)	PDI
a1	1:0.12	21.26	596	1.74
a2	1:0.25	21.23	564	2.10
a3	1:0.50	19.60	5457	1.15
		21.57	368	1.79
a4	1:0.75	19.38	5478	1.14
		21.33	428	1.38

La Figura 23 muestra los cromatogramas correspondientes al PVK sintetizado con el CTA b (ditioéster). Como se puede apreciar, no se favoreció el control de la síntesis de PVK con este agente RAFT, debido a que la mayoría de los polímeros manifiestan una distribución de peso molecular bimodal, lo que también es confirmado con el gráfico del detector de índice de refracción (RI) en la Figura 23 b. El PVK b1 es el único donde se presenta un comportamiento unimodal, no obstante, el peso molecular es muy pequeño (ver Tabla 6). El PVK b2 presenta una distribución bimodal;

a un tiempo de elución de 20 minutos el peso molecular fue de 2493 g/mol; el segundo peso molecular a un tiempo de 22 minutos fue de 283 g/mol. El PVK b3 en el que también se observa una distribución bimodal, se detecta la presencia de cadenas pequeñas con peso molecular de 200 g/mol. Por último, la curva del PVK b4 presenta una tendencia de distribución unimodal, sin embargo se puede apreciar un hombro pequeño en el lado derecho de la curva y también se observa más claramente en la Figura 23 b; a un tiempo de elución aproximadamente de 21 minutos, el peso molecular de las cadenas es de 776 g/mol y como en los polímeros anteriores se presenta también un peso molecular bajo de 238 g/mol. Como se pudo observar, en todos los polímeros se presentó un peso molecular bajo casi al mismo tiempo de elución, dejando claro que el CTA b no es un agente apropiado para la síntesis de PVK. Sin embargo, a una concentración alta de iniciador se encontró que el polímero posee una tendencia a una distribución de peso molecular unimodal.

EL grupo de Monteiro y *col.* determinó el efecto de la pureza del cumil ditiobenzoato (CDB) sobre la velocidad de polimerización RAFT del hidroxietil metacrilato. Utilizaron CDB purificado en una columna de sílica (CDB-Si) y este mismo CDB-Si pero purificado una vez más, en una columna HPLC (CDB-HPLC). Encontraron que con el CDB-Si, existe un período de inhibición inicial aproximadamente de 100 min y la conversión incrementa a 63 % después de 1205 min. En cambio con el CDB-HPLC se observó un período de inhibición de 10 min, alcanzando una conversión del 90 % después de 1205 min. De esta manera, establecieron que las impurezas en el CDB provocan tanto inhibición como períodos de retardo. También mencionaron que aunque el número de impurezas en el CDB es muy grande, el ácido ditiobenzoico (DTBA) fue uno de los compuestos identificados en el cromatograma HPLC; el tiempo de elución del DTBA y del DBA eran muy cercanos lo que haría muy difícil removerlo completamente (Plummer et al., 2005).

Con base en lo anterior, se puede decir que al tener al ácido S-(tiobencil) tioglicólico como precursor del bencil benzoditioato, cuyas naturalezas son similares, sería complicado remover por completo el primer compuesto del producto obtenido. Por ello es que se presenta descontrol en la serie de polimerizaciones, ya que ambos agentes

de transferencia compiten por las cadenas poliméricas. Por otra parte también se tiene al bencil mercaptano como precursor; se sabe que muchos tioles se utilizan como CTA en polimerizaciones por radicales libres. Estos compuestos poseen constantes de transferencia (C_{tr}) altas y tienden a reaccionar más rápidamente con radicales nucleofílicos que con radicales electrofílicos (Chieffari y Rizzardo, 2002). Con la información anterior, es posible establecer que la obtención de cadenas pequeñas se debe a la presencia del bencil mercaptano en el CTA b. Los pesos moleculares más grandes entonces, fueron obtenidos por acción del ácido S-(tiobencil) tioglicólico y del CTA b.

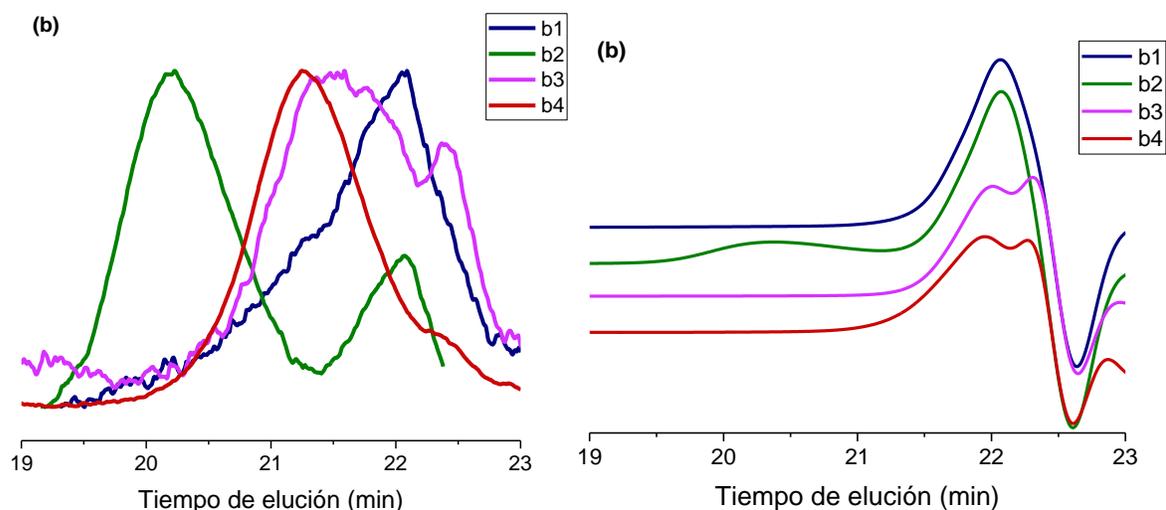


Figura 23. Cromatograma de GPC para la serie de PVK b. (a) detector RALS, (b) detector RI.

Tabla 6. Peso molecular e índices de polidispersidad para la serie del PVK b.

PVK	ACVA:CTA	Tiempo de elución (min)	Mn (g/mol)	PDI
b1	1:0.12	22.06	273	1.16
b2	1:0.25	20.19	2493	1.13
		22.08	283	1.02
b3	1:0.50	21.45	461	2.49
		22.40	200	3.20
b4	1:0.75	21.25	776	2.30
		22.30	238	1.89

Los cromatogramas de la serie de PVK c, se muestran en la Figura 25. La curva del PVK c1 presenta una distribución bimodal a tiempos de elución de 20.3 y 21.80 minutos; también aparecen estas señales en el gráfico de la respuesta del detector RI (Figura 24 b), aunque para el tiempo de 21.33 minutos no sea tan notorio. La curva de distribución de peso molecular del PVK c2 muestra un peso molecular de 4378 g/mol; no obstante también se observa un pequeño hombro en su lado derecho lo que significa que existen cadenas de peso molecular bajo (162 g/mol) Para el PVK c3 y c4 se presentan pesos moleculares muy similares entre sí (3334 y 3306 g/mol, respectivamente), debido a que sus curvas de distribución se posicionan en el mismo tiempo de elución.

Mori y *col* (2006, 2007), reportaron que los agentes RAFT más adecuados para la síntesis del PVK son los xantatos. Debido a que los radicales propagantes de NVK son grupos salientes pobres, se considera que la fragmentación del radical aducto (radical intermediario) es muy lenta si se utilizan ditioésteres, resultando en un control de polimerización insuficiente. En cambio, al utilizar xantatos se incrementa la densidad de electrones en el centro del radical, lo que puede dar lugar a la desestabilización del radical aducto y al aumento de la velocidad de fragmentación. Los sustituyentes donadores de electrones O-alkilo, dan lugar a la estabilización de los productos de la fragmentación del tiocarbonilo, mediante su conjugación con el doble enlace C=S, como se observa en la Figura 24. Esto disminuye la velocidad de adición de radicales propagantes al átomo de azufre y en consecuencia también disminuye la velocidad total de transferencia de cadena. Por otro lado, al introducir grupos donadores de electrones en el grupo Z, da lugar a un incremento en la velocidad de adición (Mori et al., 2006).

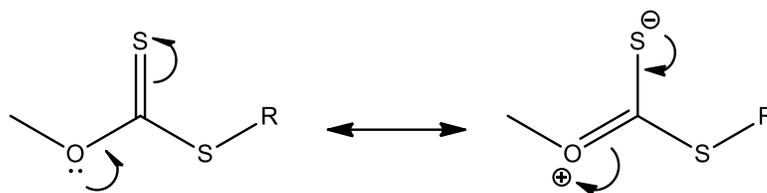


Figura 24. Estructuras de resonancia de xantatos.

La serie PVK c fue sintetizada con el CTA c, el cual es un agente RAFT tipo xantato. En comparación con los cromatogramas de los polímeros sintetizados con los ditioésteres, en la Figura 25 se observa un mejor comportamiento de distribución de peso molecular. Esto debido a que el PVK c2, c3 y c4 tienden hacia una distribución unimodal. No obstante, la distribución es muy amplia, además que se presentan cadenas de bajo peso molecular.

El grupo de investigación de Stenzel y *col.* reportó la influencia de impurezas como los subproductos de la síntesis de un CTA tipo xantato (sulfanil acetato de metil (isopropoxicarbonotioilo), CTA **A**), sobre la cinética de polimerización RAFT del acetato de vinilo (VA). Aislaron la mayor fracción de impureza (**B**) con una columna cromatográfica. Utilizaron **B** como CTA para polimerizar el AV y compararon su comportamiento cinético contra el de la polimerización con el CTA **A**. Observaron que el CTA **B** tuvo un efecto de inhibición, mientras que con el CTA **A** purificado (80%) no se presentó período de retardo o inhibición. Por tanto, concluyeron que una alta pureza del CTA es sumamente importante debido a que la cinética de polimerización se ve afectada ya que las impurezas actúan como inhibidores. Por otro lado los períodos de inhibición tienden a incrementar con la concentración de agente RAFT, cuando se desean obtener pesos moleculares más bajos. Además que, los subproductos de la síntesis de los agentes RAFT por lo general son compuestos de azufre, los cuales son conocidos por ser agentes de transferencia reversible o irreversible (Favier et al., 2004).

Con base en lo anterior se puede deducir que la amplia distribución de peso molecular de la serie PVK c, se pudo haber debido a impurezas presentes en el CTA c. Por una parte, puede ser el etil xantato de potasio remanente. También, es posible

que entre los subproductos generados durante la síntesis del CTA c, se encontrara un agente de transferencia de cadena no degenerativo. Se sabe que este tipo de agentes tienen un gran efecto sobre el control de la distribución de peso molecular, especialmente con respecto al número de cadenas formadas (Faver et al. 2004).

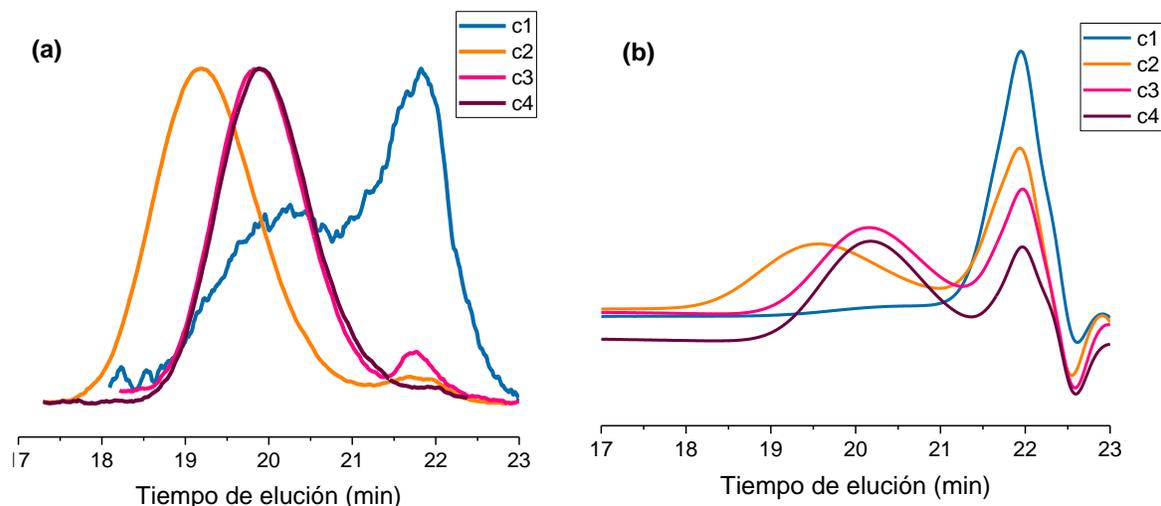


Figura 25. Cromatograma de GPC para la serie de PVK c. (a) detector RALS, (b) detector RI.

Tabla 7. Peso molecular e índices de polidispersidad para el PVK c.

PVK	ACVA:CTA	Tiempo de elución (min)	Mn (g/mol)	PDI
c1	1:0.12	21.80	238	1.22
		19.18	4378	1.38
c2	1:0.25	21.76	372	1.89
		19.87	3334	1.26
c3	1:0.50	21.70	388	1.20
		19.89	3306	1.18
c4	1:0.75	22.01	162	1.90

6.3.2 Análisis térmicos del poli(N-vinilcarbazol)

Con base en los resultados anteriores se seleccionó un polímero de cada serie para las siguientes caracterizaciones.

En la Figura 26 se observa el termograma de TGA del PVK sintetizado con los tres agentes RAFT. El PVK a1 se observa una descomposición del 69 % a 160 °C, la cual corresponde al inicio de la descomposición de la cadena polimérica; la siguiente descomposición, que es del 31 % a 298 °C, se puede deber a la descomposición del CTA a y también a la descomposición total del polímero. En el PVK b2 se presenta una descomposición del 57.6 % a una temperatura de 162 °C la cual se debe a la descomposición de la cadena polimérica; a 338 °C se aparece otra descomposición del 42.4 % y es correspondiente al agente RAFT y a la descomposición total del polímero. En el PVK c4 se presentan tres descomposiciones; la primera a 50 °C de 2.5 % la cual puede deberse a metanol presente en la muestra, ya que éste fue el solvente con el cual se precipitó el polímero; a continuación se observa la segunda caída del 50.4 % a una temperatura de 166 °C debida a la descomposición de la cadena polimérica; a 354 °C se presenta una descomposición del 35 % correspondiente al CTA c; a 508 °C se observa un decaimiento del 10.9 % y se atribuye a la descomposición total del polímero. Por último, en el termograma del PVK blanco que fue obtenido vía polimerización radicalica convencional, se observan tres pérdidas de peso: la primera es del 65.4 % a una temperatura de 160 °C y como en los casos anteriores se debe a la descomposición de la cadena polimérica; la segunda caída representa la descomposición de cadenas de polímero de peso molecular bajo y es de 23.8 % a una temperatura de 357 °C; la última descomposición es de 9.44 % la cual corresponde a una temperatura de 493 °C y es debida a la degradación completa del polímero. No se aprecia una diferencia significativa entre los dos primeros oligómeros los cuales fueron sintetizados con agentes RAFT tipo ditioéster. Sin embargo, el comportamiento térmico del PVK c4 fue distinto ya que se presentó una descomposición más y se puede atribuir a que se utilizó un agente de transferencia tipo xantato. Además estas diferencias también pueden ser debidas a los pesos moleculares de cada polímero

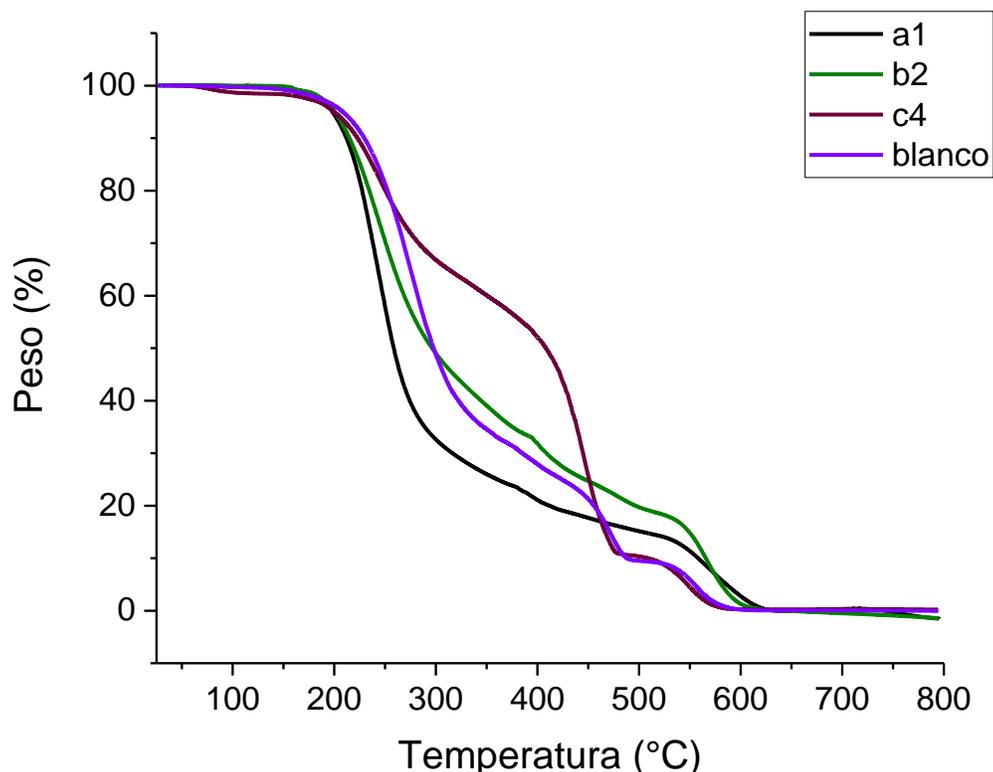


Figura 26. Termograma de TGA de PVK a1, PVK b2, PVK c4 y PVK blanco

Los termogramas de DSC del se muestran en la Figura 27 (segundo ciclo de calentamiento) del PVK a1 ($M_n = 596$ g/mol), PVK b2 ($M_n = 2493$ g/mol), PVK c4 ($M_n = 3306$ g/mol) y PVK blanco. Se observa que el PVK a1 y PVK b2 presentan temperaturas de transición vítrea muy similares, alrededor de 100 °C. Se observa un incremento en la T_g del PVK c4, cuyo valor es de 135 °C, y para el PVK blanco este valor es de 170 °C. Algunos grupos de investigación como Han y *col.* y Zhang y *col.*, reportaron que la T_g del PVK, era de 190 °C ($M_n = 90,000$ g/mol) y 207 °C ($M_n = 15489$ g/mol) (Han et al., 2008) (Zhang et al., 2010). Sin embargo se sabe que, a partir de la ecuación de Flory-Fox (Ecuación 2), la T_g de un polímero depende en gran parte de su peso molecular (Fox and Flory, 1954).

$$T_g(M_n) = T_g(\infty) - \frac{K}{M_n} \quad (2)$$

Donde K es un parámetro que depende del material y $T_g(\infty)$ es el valor asintótico de la T_g a un peso molecular muy alto. Debido a lo anterior, es lógico que la T_g de los oligómeros de PVK, sea menor al valor que se ha obtenido para polímeros de mayor peso molecular.

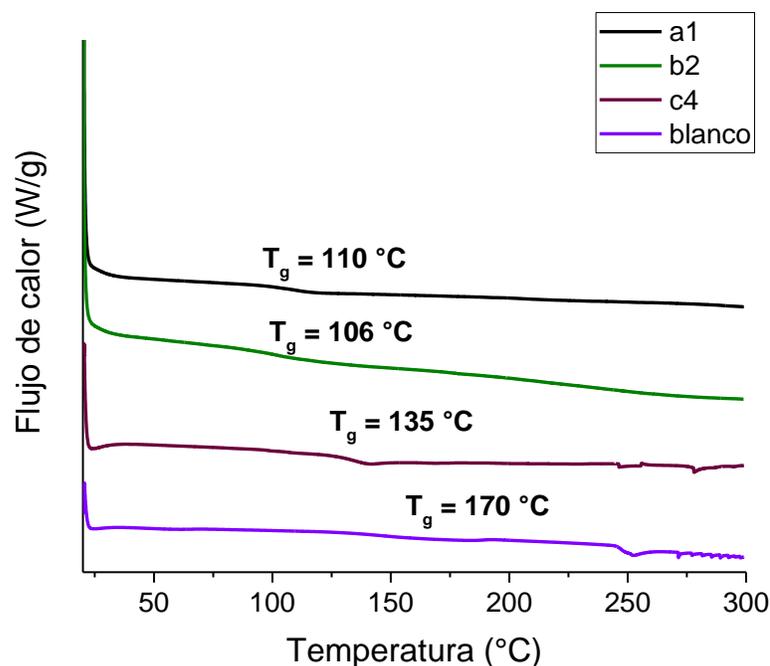


Figura 27. Termograma de DSC de PVK a1, PVK b2 y PVK c4.

6.3.3 Espectroscopía IR de poli(N-vinilcarbazol)

En la Figura 28 se muestran los espectros de IR del PVK con los tres agentes RAFT y el PVK sintetizado por polimerización radicalica convencional. Los cuatro espectros presentan gran similitud en sus señales. Se observa una banda a 3050 cm^{-1} , adscrita al enlace C-H del anillo aromático, seguida de una banda a 2950 cm^{-1} debida al estiramiento asimétrico del enlace CH-CH₂ de la cadena polimérica; también se presenta a 1596 cm^{-1} una banda que se atribuye al grupo CH₂; a 1489 cm^{-1} se encuentra la banda del doble enlace C=C del grupo carbazol y a 1450 cm^{-1} se presenta la banda de la vibración del grupo carbazol; la banda de la deformación del enlace C-H se observa a 1317 cm^{-1} ; en 1218 cm^{-1} se presenta la banda del enlace C-N. La banda

característica del grupo carbazol se presenta entre 714 y 750 cm^{-1} . Por último, no se observan las bandas típicas del grupo vinilo a 860 o 960 cm^{-1} , lo que confirma que la polimerización se llevó a cabo. Grupos de investigación como el de Ray y *col.*, Han y *col.*, Alimi y *col.* reportaron espectros de FTIR de PVK en los que aparecen bandas que coinciden con las que se mencionaron anteriormente (Maity et al., 2007) (Han et al., 2008) (Mbarek et al., 2013).

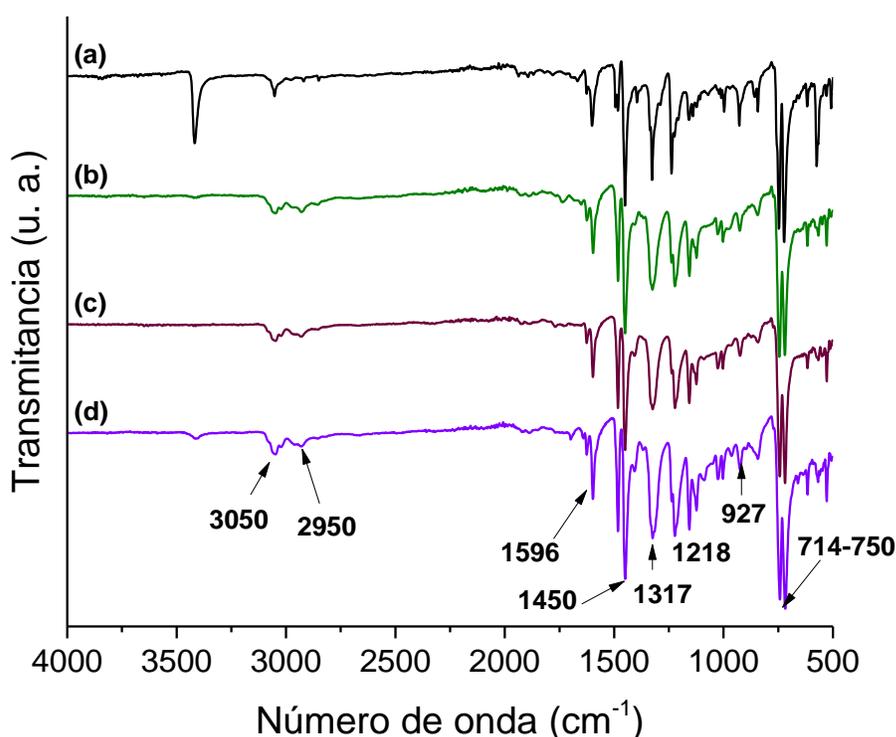


Figura 28. Espectro FTIR de a) PVK a1, b) PVK b2, c) PVK c4, d) PVK blanco.

6.3.4 Espectroscopía UV del poli(N-vinilcarbazol)

En la Figura 29 se muestra el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV del PVK a1, PVK b2, PVK c4 y PVK blanco. Se observa una serie de bandas a $\lambda = 262, 294, 330$ y 343 nm las cuales se deben a las transiciones $^1A \rightarrow ^1L_a$ y $^1A \rightarrow ^1L_b$ (1A corresponde al estado basal del grupo carbazol, $^1L_a, ^1L_b$ representan estados excitados del carbazol). La primera transición (las dos

longitudes de onda más cortas) se atribuye simplemente a la promoción de un electrón del HOMO al LUMO. La segunda transición es debida a una fuerte transferencia de carga del nitrógeno a los carbonos adyacentes. Lo anterior concuerda con lo que se reportó en el libro de Klopffer (Klopffer, 1985)

El espectro de absorción UV del PVK a1 no muestra la banda a 343 nm. Sin embargo, tanto el PVK a1 y PVK b2 presentan una banda aproximadamente a 310 nm; esto puede ser atribuido a la presencia del cromóforo del agente RAFT en la molécula del polímero. En cambio, las absorbancias del PVK c4 y PVK blanco se manifiestan a la misma longitud de onda.

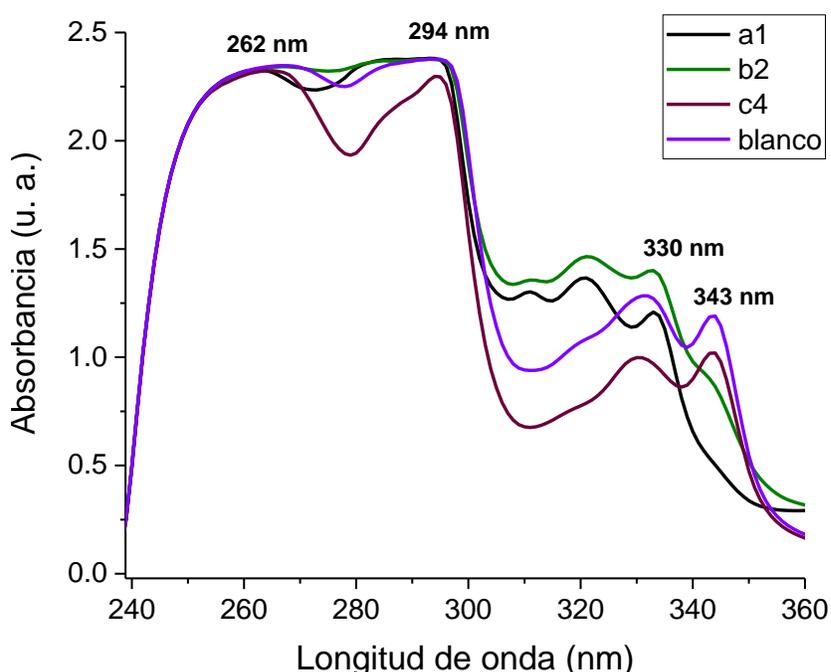


Figura 29. Espectro de absorción en función de la longitud de onda en la región UV del PVK a1, PVK b2, PVK c4 y PVK blanco.

6.3.5 Voltametría cíclica del poli(N-vinilcarbazol)

En la Figura 30 se muestra los voltamperogramas que se les realizaron al PVK a1, PVK b2 y PVK blanco. El primer pico de oxidación del PVK a1 se observa a 0.95

V, el segundo se presenta a 1.25 V. En la voltametría del PVK b2 se presenta el primer pico de oxidación a 0.67 V y el segundo pico a 1.17 V. El PVK blanco presenta valores de potencial de oxidación similares al del polímero anterior: su primer pico de oxidación se observa a 0.61 V y el segundo pico a 1.15 V. Como se puede observar, durante el primer ciclo solamente se presenta el pico de ~ 1.1 V, el cual se atribuye a la formación de radicales catión (Figura 31 B) que resultan de la remoción de un electrón del átomo de nitrógeno del grupo carbazol. Este radical catión se acopla fácilmente con otro radical catión para formar el 3,3-bicarbazol (Figura 31 D). A partir de los siguientes ciclos, aparece un nuevo pico de oxidación, que corresponde a la formación de dicaciones más estables con una conjugación π extendida, resultado de la oxidación del 3,3-bicarbazol. En este punto, el pico de 1.1 V desaparece o disminuye, lo que significa que la mayoría de los grupos carbazol se han oxidado (Tria et al. 2010). Asimismo, la corriente incrementa con el aumento de los ciclos lo que indica la electropolimerización de los grupos carbazol. Se ha reportado anteriormente el comportamiento electroactivo del poli(N-vinilcarbazol) por el grupo de Advincula y *col.* (2008, 2010, 2011) (Fulghum et al., 2008, Tria et al., 2010, Tria et al., 2011).

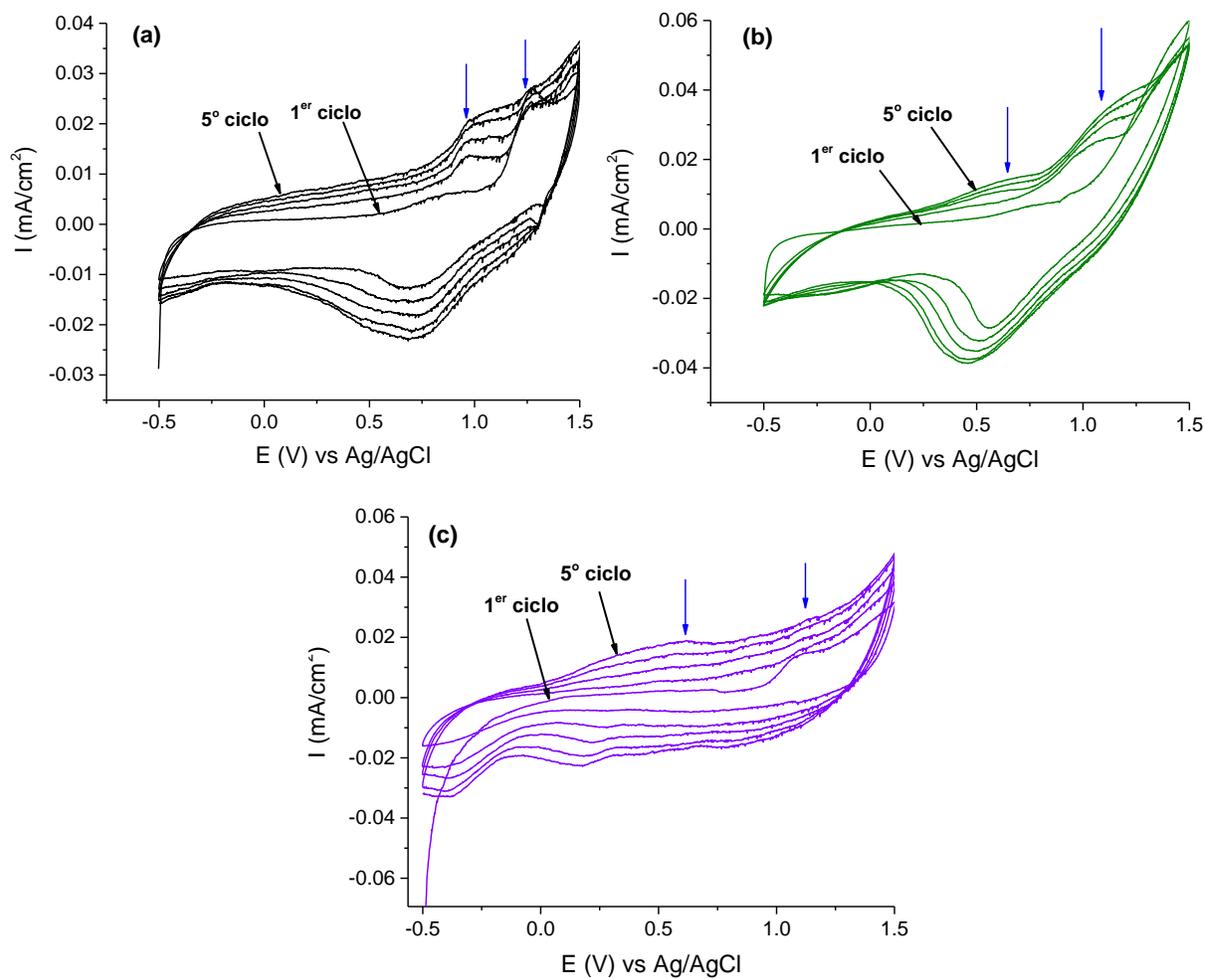


Figura 30. Voltametría cíclica (5 ciclos) del a) PVK a1, b) PVK b2 y c) PVK blanco. Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat. KCl), contraelectrodo de Pt, electrolito de tetrabutilamonio de hexafluorofosfato 0.1 M en CH₂Cl₂.

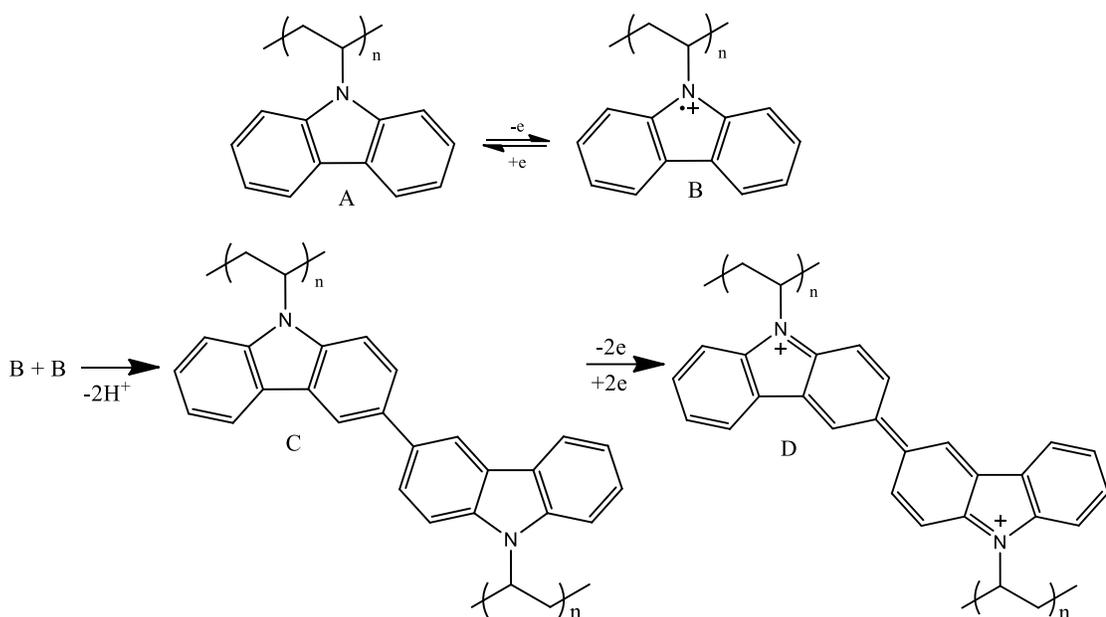


Figura 31. Proceso de oxidación del PVK en la voltametría cíclica

6.3.6 Espectroscopía de impedancia del poli(N-vinilcarbazol)

La Figura 32 muestra el diagrama de Nyquist y el circuito equivalente de los oligómeros de PVK. Los diámetros de los semicírculos que se observan en el gráfico de Nyquist se utilizan para medir la resistencia a la transferencia de carga (R_p) en el PVK, valores que se muestran en la Tabla 8. En la Figura 32 b se muestra el circuito eléctrico equivalente para los diagramas de Nyquist de la Figura 32 a. R_s representa la resistencia del electrolito, la cual permanece igual ya que se usó el mismo electrolito para todos los análisis. De acuerdo al trabajo de Gondal y col. (2016) se sabe que para sistemas semiconductores como es el caso de los polímeros, mientras menor sea el valor de resistencia a la transferencia de carga de un material, será mejor, ya que los electrones podrán ser promovidos con mayor facilidad (Gondal et al., 2016). Se observa en la Tabla 8, que a medida que se incrementa el peso molecular del PVK, también aumenta el valor de R_p . Con base en lo anterior se puede decir que los mejores polímeros son los que se sintetizaron vía RAFT ya que poseen valores bajos de R_p .

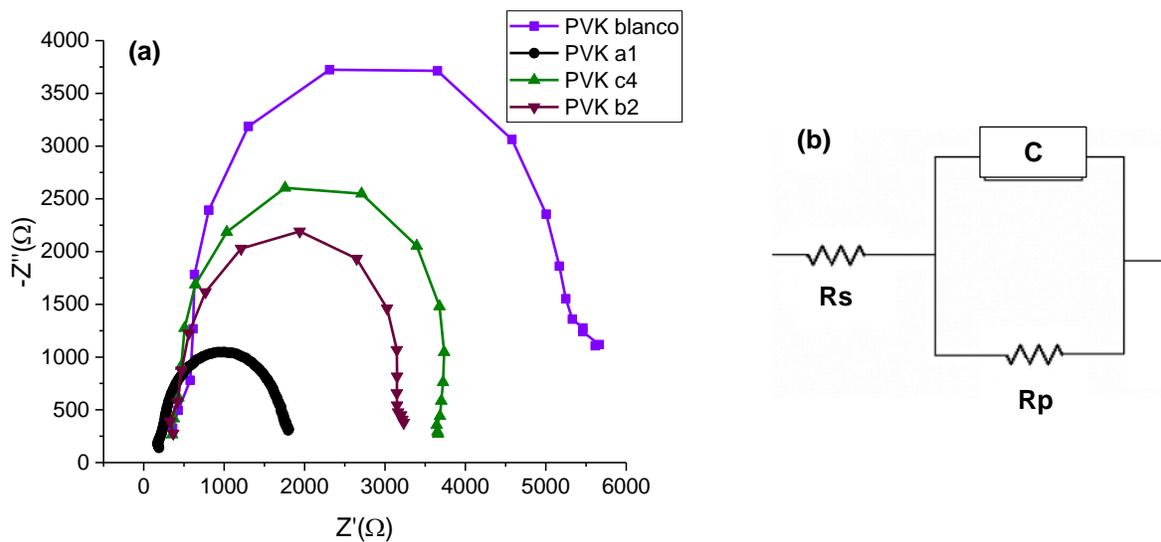


Figura 32. a) Diagrama de Nyquist del poli(N-vinilcarbazol), b) circuito eléctrico equivalente.

Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga del PVK.

PVK	Mn (g/mol)	Rp (Ω)
a1	596	1793
b2	2493	3184
c4	3306	3441
Blanco	-----	5663

6.4 Fibras de Polianilina

6.4.1 Morfología de la polianilina

Las micrografías de las fibras de PANi se observan en la Figura 33, las cuales se obtuvieron con dos concentraciones distintas de agente dopante: en las imágenes a) y b) se muestran las estructuras de PANi en forma de flor producidas con una solución de ácido acético 0.6 M, cuyo tamaño es del orden de 2 μm . Morfologías de este tipo, fueron reportadas por el grupo de Zhao y *col.* (2012) (Zhao et al., 2012). Por otro lado en las imágenes c) y d) se aprecian fibras más grandes, aproximadamente de 10 μm de longitud y 0.5 μm de diámetro, las cuales fueron sintetizadas con ácido acético 2 M. Con lo anterior, se puede deducir que es posible obtener fibras de PANi mediante polimerización homogénea con una alta concentración de agente dopante (en este caso ácido acético).

Las fibras de PANi que se obtuvieron vía polimerización homogénea no mostraron un tamaño en el orden de los nanómetros, por lo tanto se realizó otra revisión bibliográfica y se encontró que varios grupos de investigación han sintetizado nanofibras de PANi conductivas por el método de polimerización interfacial.

En la Figura 34 se observan las imágenes de SEM de las nanofibras de polianilina, las cuales fueron obtenidas mediante polimerización interfacial. En las Figuras 34 a) y b) se observa que las nanofibras están aglomeradas; estas imágenes de PANi fueron obtenidas de una muestra que se tomó después de aplicar un tratamiento de purificación con centrifuga. Sin embargo al observar las Figuras 34 c) y d), se pueden apreciar más claramente las nanofibras de PANi. Estas imágenes corresponden a una muestra que se tomó antes de introducir las PANi a la centrifuga. Para posteriores métodos de purificación no se hará uso de la centrifuga ya que como se muestra en las micrografías, provoca aglomeración del polímero.

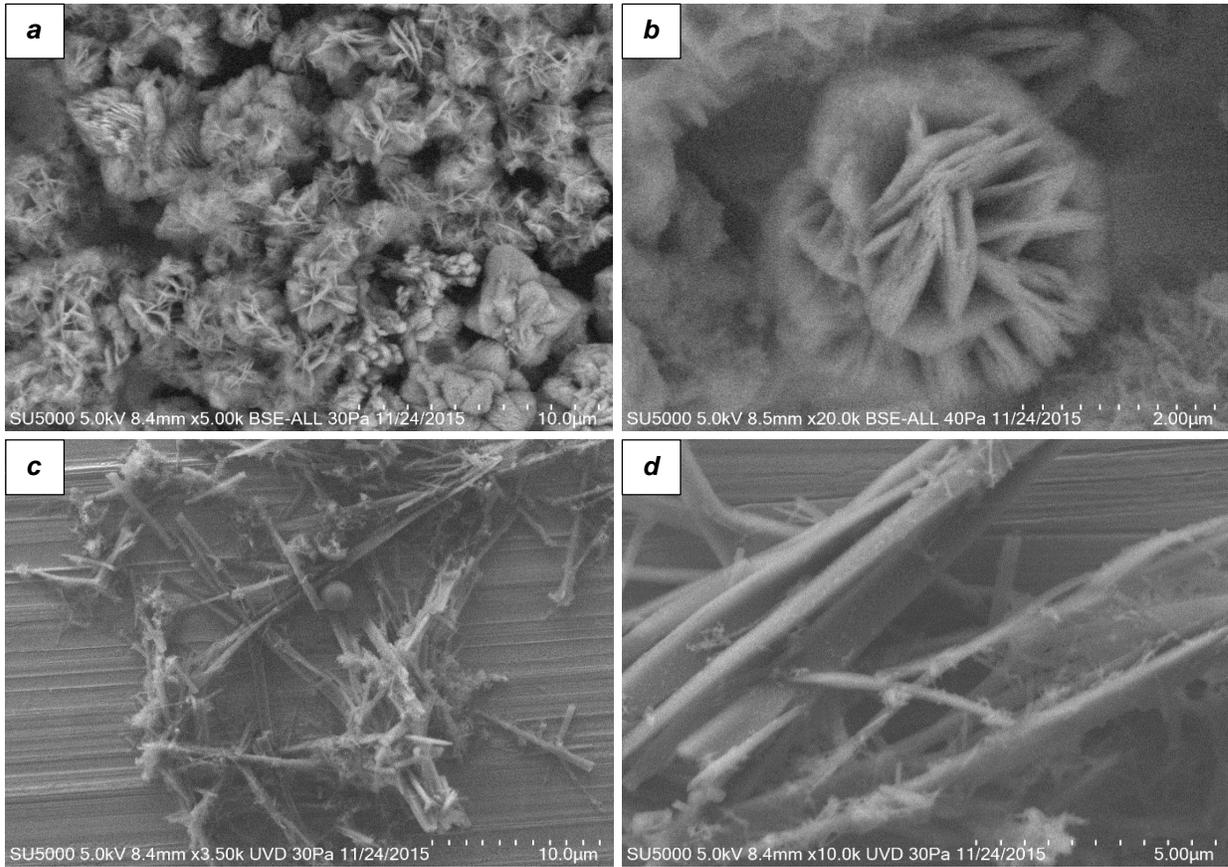


Figura 33. Micrografías de SEM obtenidas por electrones secundarios de fibras de PANi dopadas con ácido acético a) y b) 0.6 M, c) y d) 2M.

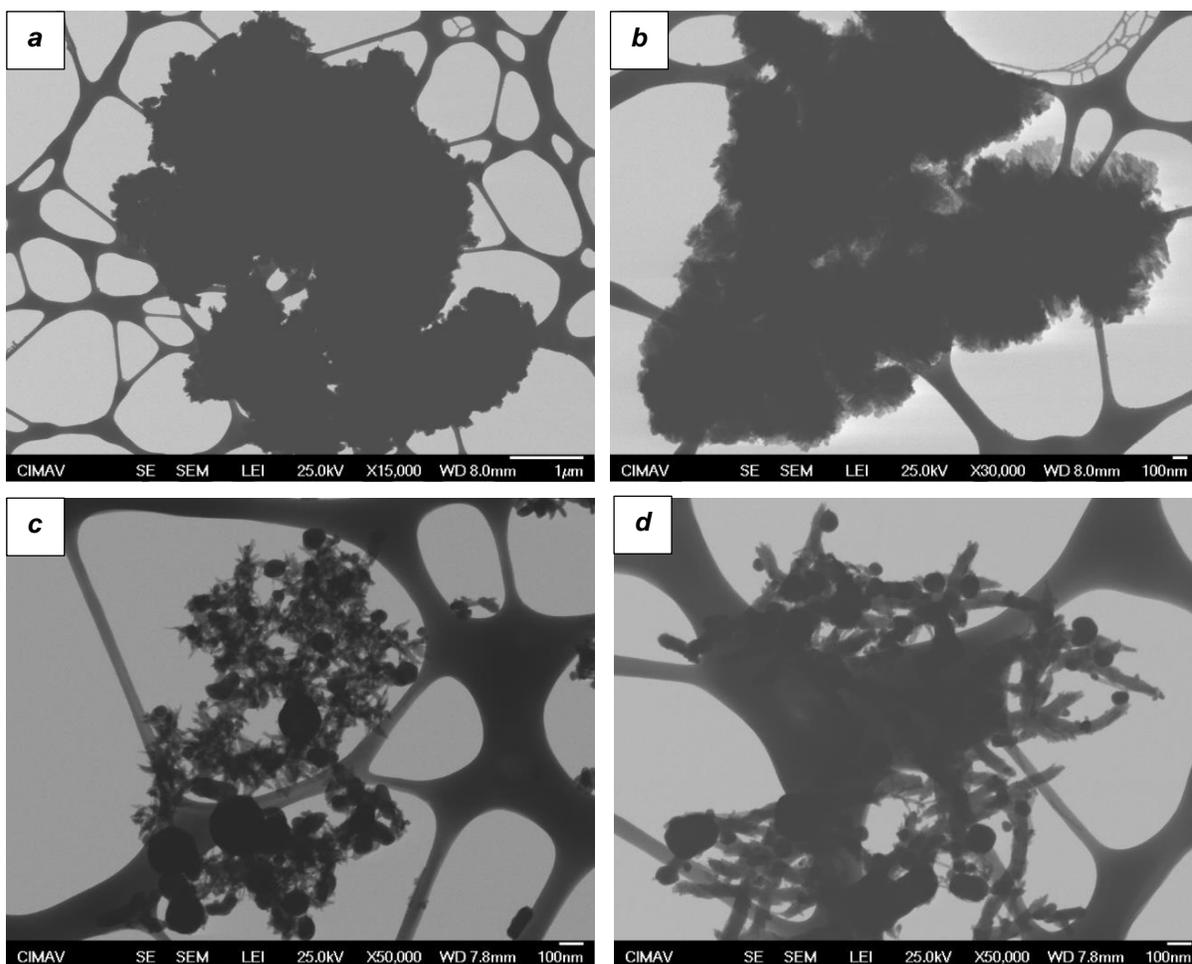


Figura 34. Nanofibras de polianilina obtenidas mediante polimerización interfacial

6.4.2 Espectroscopía IR de la polianilina

En la Figura 35 se muestra el espectro FTIR de las fibras de PAni; a 3260 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente al enlace N-H de la amina secundaria y a 3191 cm^{-1} se encuentra la banda de la imina; en 1578 cm^{-1} se observa una banda que se debe al doble enlace C=C del anillo quinoide; el doble enlace C=C del anillo benzoide se presenta a 1493 cm^{-1} ; a 1297 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente al enlace C-N del anillo benzoide; a 846 cm^{-1} se observa la banda que corresponde al enlace C-H del anillo aromático. Estas bandas de absorción coinciden con lo reportado por el grupo de investigación de Xing y *col.* (Jeon et al., 2010, Xing et al., 2008).

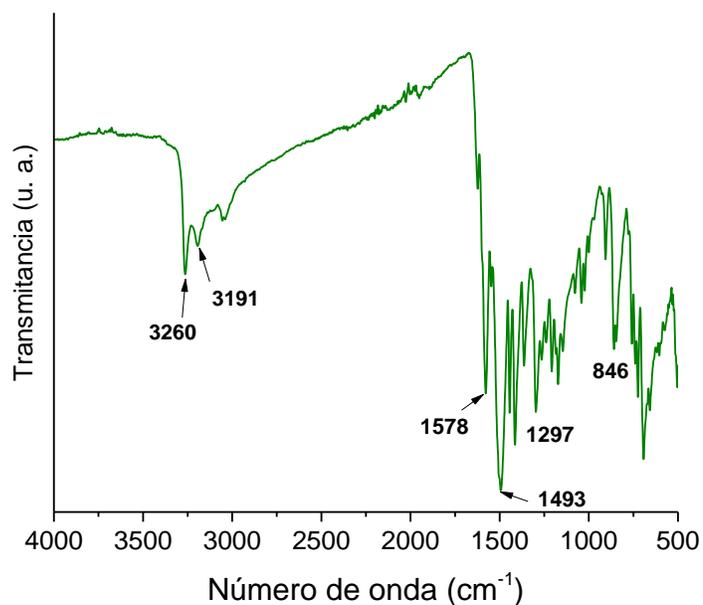


Figura 35. . Espectro FTIR de las fibras de PANi.

6.4.3 Espectroscopía UV-vis de la polianilina

En la Figura 36 se muestra el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-vis de las fibras de polianilina. Se observan tres bandas de absorción una a 356 nm el cual representa la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro de los segmentos benzoides. También se observa otra banda de absorción a 422 nm atribuida a transiciones desde la banda del polarón a la banda π^* . Por último, la absorción a 860 nm se debe a la transición de la banda π a la banda del polarón (Cl). Con base en esta información, se confirma la obtención de polianilina en su forma de emeraldina sal, es decir su forma conductiva. La representación de las transiciones entre sus bandas de energía se observan en la Figura 37. Estas transiciones han sido reportadas previamente por grupos de investigación como el de Xia y McDiarmid en 1995 (Xing et al., 2008, Xia et al., 1995).

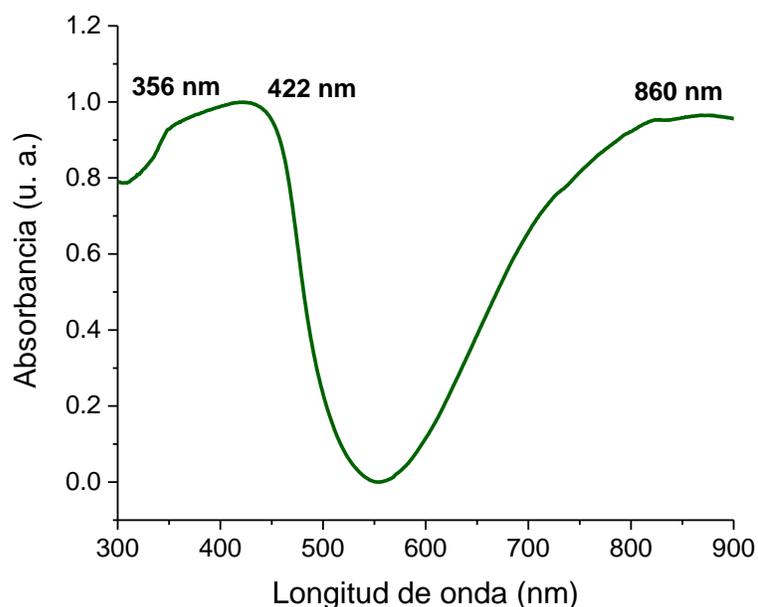


Figura 36. Espectro de absorción en función de la longitud de onda en la región de UV-Vis de las fibras de polianilina.

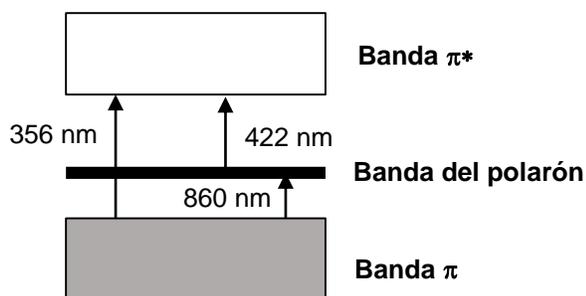


Figura 37. Representación de las transiciones entre las bandas de energía en la polianilina.

6.4.4 Voltametría cíclica de la polianilina

La voltametría cíclica de las nanofibras de PANi se muestra en la Figura 38. Es bien sabido que la PANi presenta tres distintos estados de oxidación los cuales son emeraldina, leucoemeraldina y pernigranilina, como se muestra en la Figura 39. El primer pico de oxidación tiene un valor de 0.17 V, el cual se atribuye a la transición de leucoemeraldina a emeraldina y el pico de oxidación a 0.60 V se debe a la transición de emeraldina a pernigranilina. Entre los picos anteriores se puede observar un pico

pequeño, localizado alrededor de 0.45 V y corresponde a degradación estructural de la polianilina debido a que sufre una hidrólisis durante el proceso de oxidación-reducción en la celda electroquímica y se forman pares redox de *p*-quinona/*p*-hidroquinona y *p*-quinonimina/*p*-aminofenol, como se observa en la Figura 40. El comportamiento electroactivo de la polianilina ya ha sido ampliamente reportado en trabajos como los del grupo de Lee y *col.* (1995) y Arsov y *col.* (1998) (Arsov et al., 1998, Zhang et al., 1995). Por otra parte, de acuerdo a lo reportado por Qin y *col.* (2004), los picos de oxidación característicos de la PANi fibrilar no difieren de los picos de la PANi convencional, lo que sugiere que la morfología no tiene un efecto en el comportamiento electroquímico del polímero.

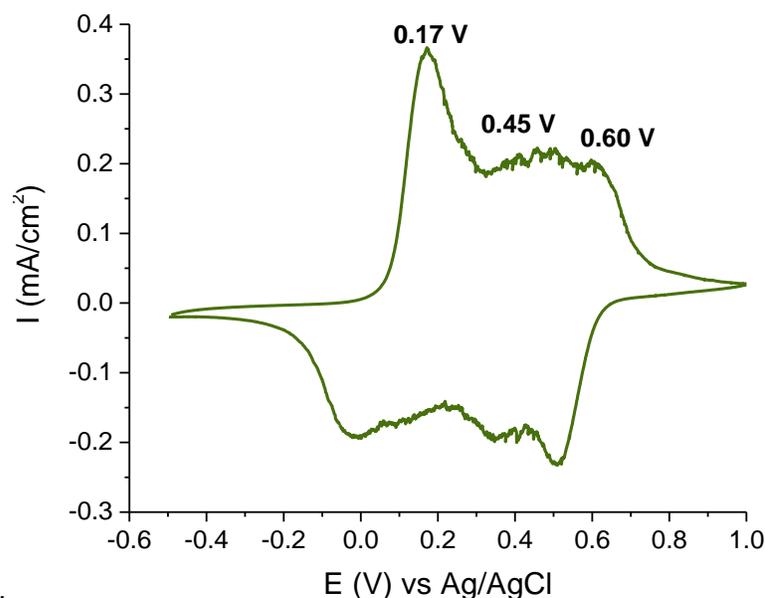


Figura 38. Voltametría cíclica de nanofibras de PANi. (Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat. KCl), contraelectrodo de Pt, electrolito de H_2SO_4 0.1 M).

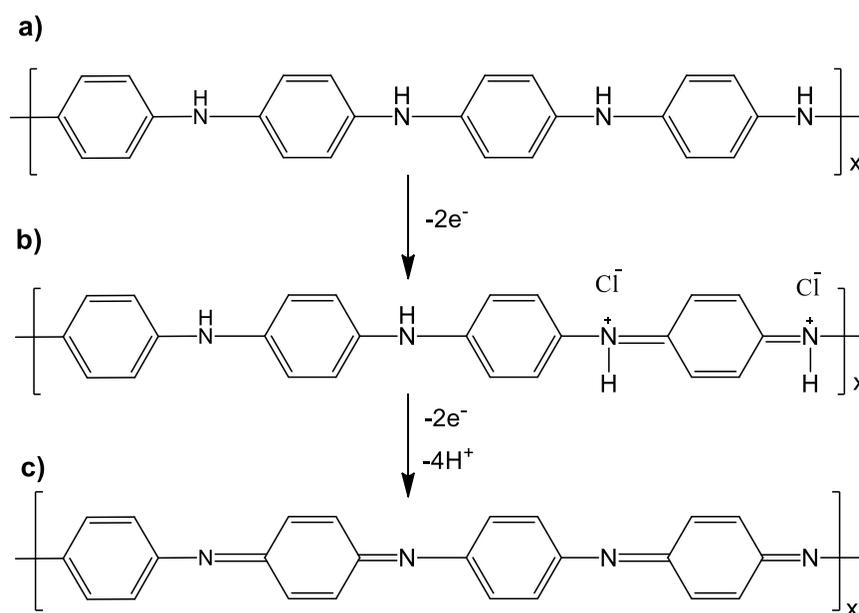


Figura 39. Estados de oxidación de la polianilina. a) Leucoemeraldina, b) emeraldina sal, c) pernigranilina.

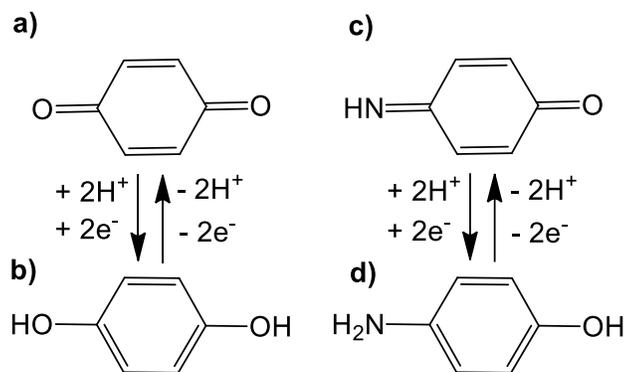


Figura 40. Productos de la degradación de la polianilina por hidrólisis. a) p-benzoquinona, b) hidroquinona, c) quinonimina, d) p-aminofenol.

6.5 Sistemas semiconductores

6.5.1 Voltametría cíclica de los sistemas semiconductores

En la Figura 41 se muestran los gráficos de voltametría cíclica de los sistemas semiconductores, semiconductor 1 (sintetizado a partir de la mezcla de nanopartículas de plata y PVK) y semiconductor 2 (diseñado a partir de síntesis de nanopartículas de plata *in situ*), comparados contra el TiO₂. El sistema semiconductor 1 posee dos picos de oxidación, el primero se encuentra a 0.31 V y el segundo a 0.86 V. El sistema semiconductor 2 no presenta una respuesta electroactiva como el primer material, es decir, no se observan picos de oxidación. La diferencia en el comportamiento electroactivo de ambos sistemas semiconductores estriba en la metodología utilizada para la obtención de cada uno de ellos. Como se mencionó anteriormente, el sistema semiconductor 1 se obtuvo a partir de la mezcla física de nanopartículas de plata (sintetizadas previamente) con el PVK; en cambio el sistema semiconductor 2 se obtuvo mediante síntesis de nanopartículas de plata *in situ*, por lo que probablemente la morfología y tamaño de las nanopartículas no hayan sido uniformes, hecho que pudo haber afectado al material en conjunto. Por otro lado, es importante notar que los picos característicos de la PANi no se aprecian, debido a que el electrolito que se utilizó para obtener los voltamperogramas fue el tetrabutil amonio de hexafluorofosfato, el cual es una base. Si se utilizara una solución de H₂SO₄ como electrolito, los potenciales de oxidación característicos de la PANi se podrían observar. Por otro lado se aprecia claramente que el comportamiento electroactivo del sistema semiconductor (SC)1 y el del TiO₂ son similares, lo cual confirma que este material sería adecuado para sustituir el TiO₂ en celdas solares.

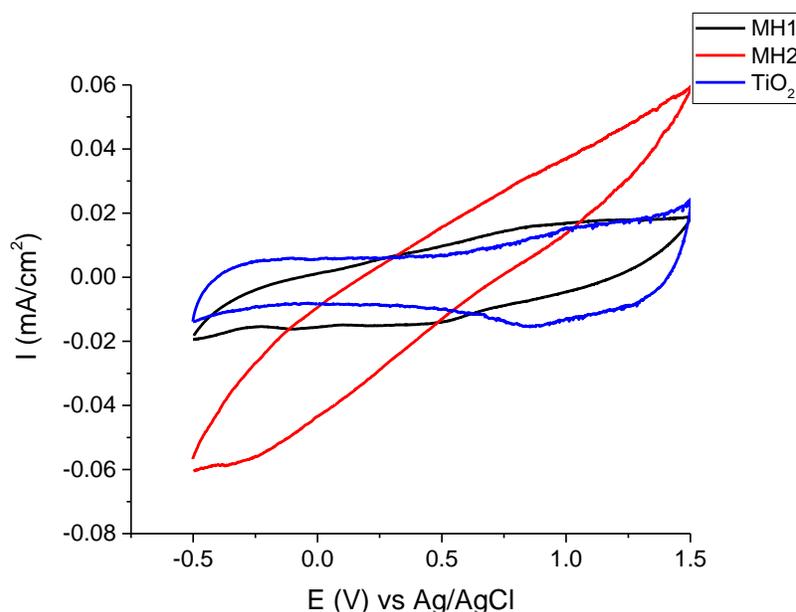


Figura 41. Voltametría cíclica de los sistemas semiconductores comparados con TiO_2 . (Electrodo de referencia Ag/AgCl (Sat KCl), contraelectrodo de Pt , electrolito de tributilamonio de hexafluorofosfato 0.1 M en CH_2Cl_2).

6.5.2 Espectroscopía de impedancia del sistema semiconductor.

En la Figura 42 se muestra el diagrama de Nyquist de los sistemas semiconductores comparados contra el TiO_2 , esto con la finalidad de obtener los valores de resistencia a la transferencia de carga de los materiales obtenidos y compararlos con el valor del TiO_2 , que es el material que se utiliza como ánodo en celdas solares. Como se puede observar en la Figura 42 a y en la Tabla 9, el sistema semiconductor 1 es el que presenta un valor de resistencia a la transferencia de carga menor al del TiO_2 lo que quiere decir que puede ser utilizado para el diseño de una celda solar. Por otra parte, el sistema semiconductor 2 posee un valor de R_p mayor que el del TiO_2 . El semicírculo del diagrama de Nyquist se puede modelar con un circuito eléctrico equivalente como el que se muestra en la Figura 42 b, en el que se tiene la resistencia del electrolito en serie con la resistencia a la transferencia de carga y en paralelo a éste se encuentra un capacitor.

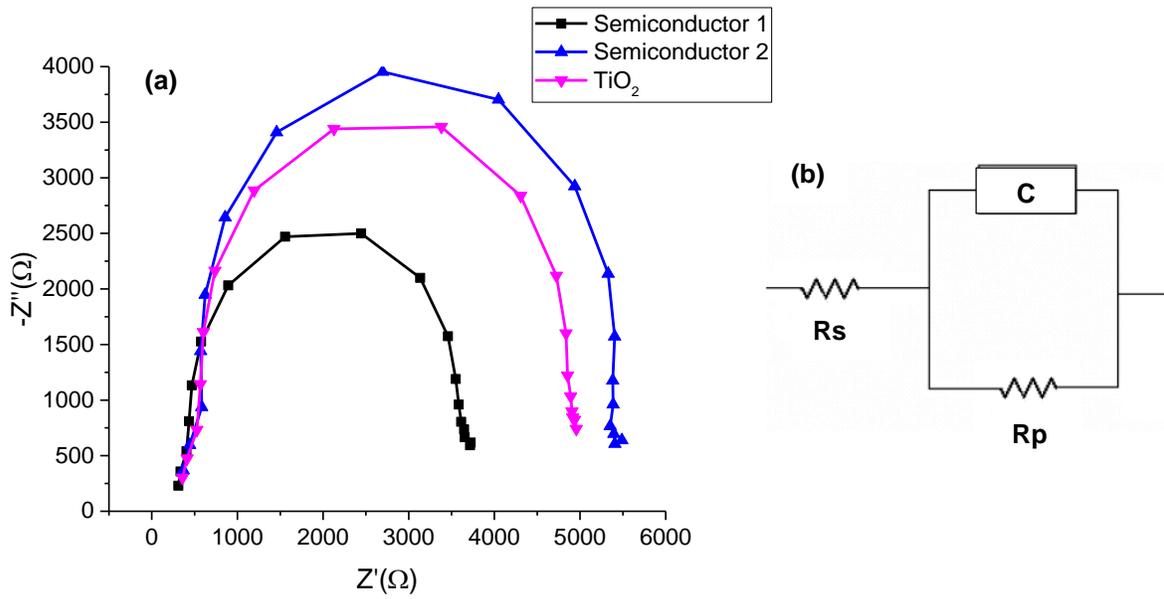


Figura 42. a) Diagrama de Nyquist obtenido mediante espectroscopía de impedancia de sistemas semiconductores comparados con el TiO_2 b) circuito eléctrico equivalente.

Tabla 9. Valores de resistencia a la transferencia de carga y de tiempo de vida del electrón libre de sistemas semiconductores y del TiO_2 .

Material	R_p (Ω)	f_{max} (MHz)	τ_e (μs)
SC 1	3742	0.63	0.25
TiO_2	5077	0.63	0.25
SC 2	5607	0.63	0.25

El tiempo de vida del electrón libre se analizó con base en el diagrama de Bode construido a partir de los datos de espectroscopía de impedancia. Este parámetro es obtenido a partir de la Ecuación 3, la cual se basa en la frecuencia angular.

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (3)$$

La Figura 43 muestra el diagrama de Bode de los sistemas semiconductores y del TiO_2 . se esperaba que el tiempo de vida del electr3n libre de los sistemas semiconductores fuera menor que el del TiO_2 . No obstante el valor de frecuencia m3xima (f_{max}) de ambos sistemas semiconductores y del TiO_2 es equivalente. Por tanto el tiempo de vida (τ_e) del electr3n libre tambi3n es igual para estos materiales. En la Tabla 9 se presentan los valores de f_{max} y τ_e .

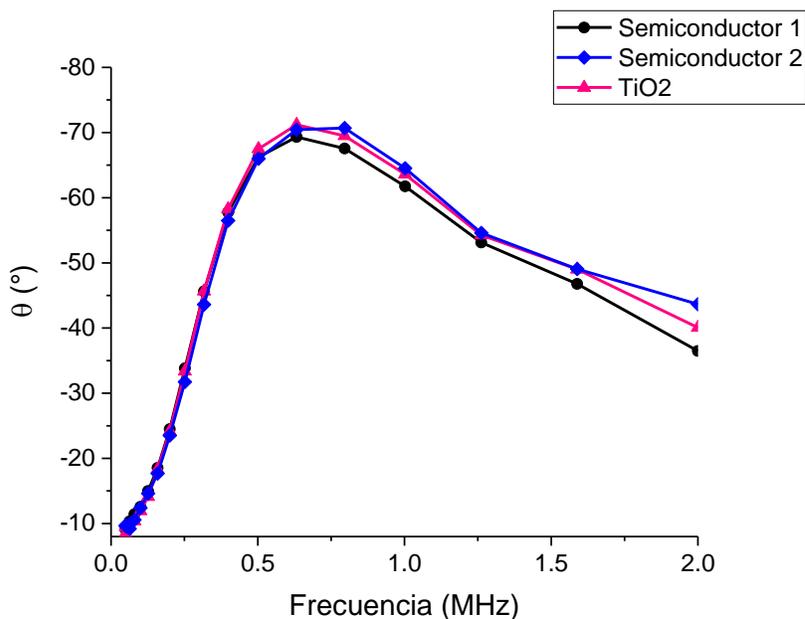


Figura 43. Diagrama de Bode obtenido mediante espectroscopía de impedancia de sistemas semiconductores comparados con el TiO_2

6.5.3 Espectroscopía UV-vis del sistema semiconductor

En la Figura 44 a se muestra el gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-vis-NIR del sistema semiconductor (SC1) comparado con los gráficos de los materiales de los que está compuesto (PVK b2, Ag 01 y PAni). En la región del UV, (250-400 nm), se observa que el material presenta un máximo de absorción en 273 nm y se atribuye al PVK. En la región límite entre el UV y el visible, se observa otra banda de absorción a 380 nm y se debe a una de las transiciones electrónicas de la polianilina. En la región del visible (400–700 nm), el material semiconductor continua absorbiendo luz, sin embargo decae un poco la absorbancia entre 500 y 650 nm. Por último en el IR cercano la absorbancia comienza a incrementar, teniendo un máximo a 830 nm y como se puede observar, esta banda corresponde a la polianilina. Por otro lado, al comparar la Figura 44 a con el gráfico de distribución de energía solar (Figura 44 b), se aprecia que las tres regiones del espectro electromagnético que abarca la irradiación solar, están siendo aprovechadas debido a que el sistema semiconductor es capaz de absorber luz en las zonas del UV, visible y NIR.

El gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-visible-NIR del sistema semiconductor y del TiO₂ se presenta en la Figura 45. Se observa que el TiO₂ presenta una banda de absorción máxima en 340 nm, esto en la región del UV. En la zona del visible, se aprecia una ligera absorbancia entre 500 y 650 nm. Entonces, al realizar la comparación entre el gráfico del semiconductor 1 con el TiO₂ es posible decir que una gran ventaja del material que se desarrolló, es su capacidad de absorber luz en regiones donde el TiO₂ ya no lo hace. Aunque no es el papel que juega el semiconductor en una DSSC, esta característica podría coadyuvar en la absorción de los fotones provenientes de la luz solar incidente (función que realiza la tinta orgánica).

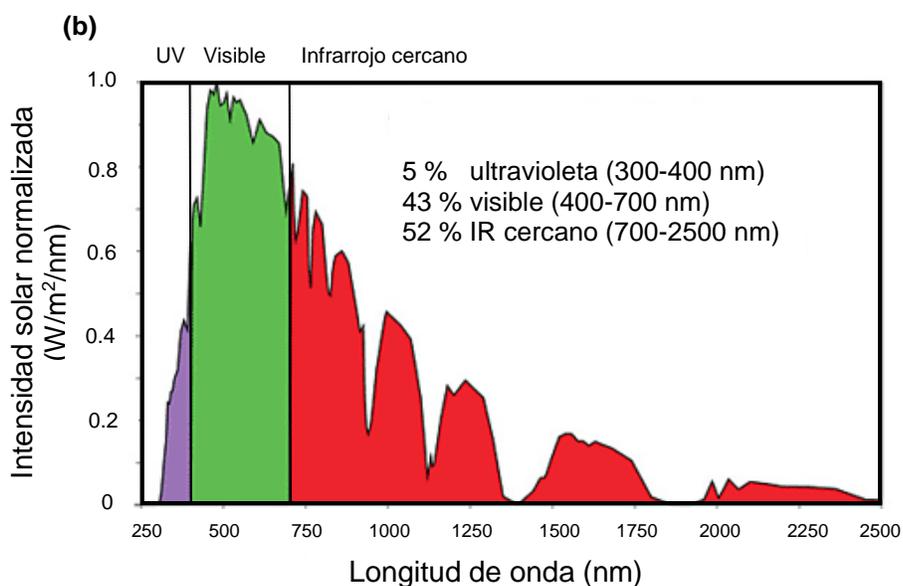
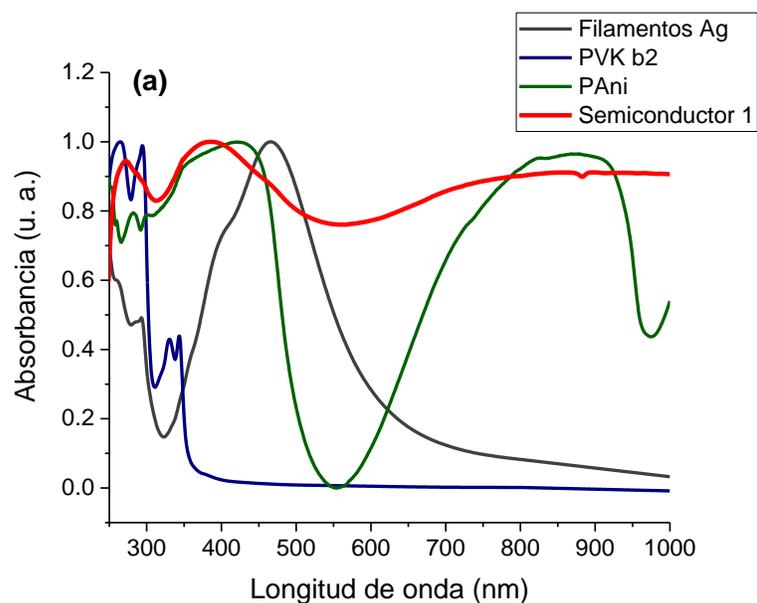


Figura 44. a) Gráfico de absorción en función de la longitud de onda en la región UV-Vis-NIR, del sistema semiconductor 1 comparado con los filamentos de plata, PVK y PAni, b) gráfico de distribución de energía solar normalizado.

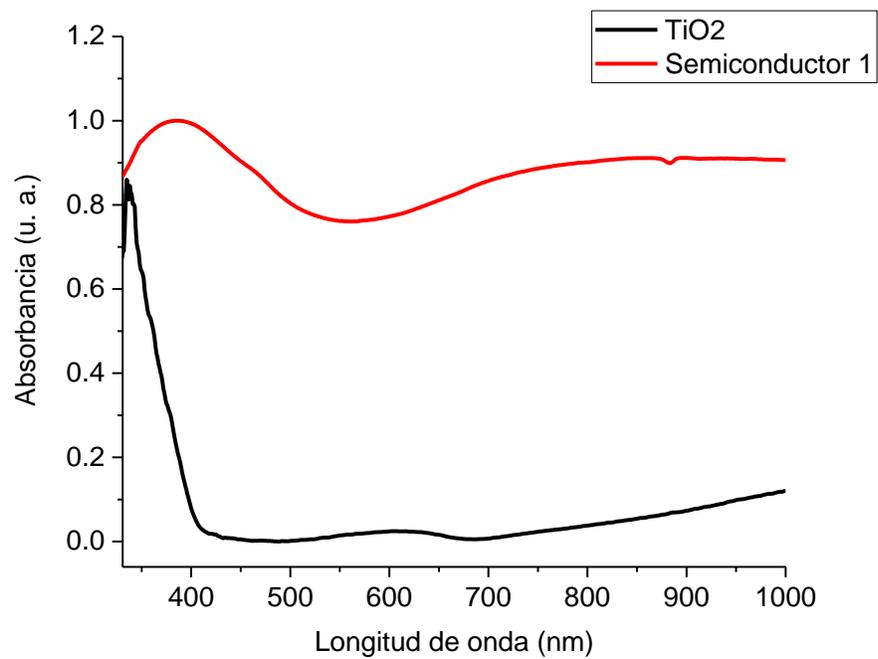


Figura 45. Gráfico de absorbanza en función de la longitud de onda en la región del UV-vis-NIR del sistema semiconductor y del TiO₂.

VII CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanofilamentos de plata con diámetros entre 40 y 50 nm y un largo del orden de micras, mediante el método del poliol. Los resultados sugieren que al modificar la concentración del agente estabilizante, en este caso la PVP, es posible modificar la morfología y tamaño de las nanopartículas. Se realizó un experimento en el que se disminuyó el tiempo de reacción, manteniendo una concentración baja de estabilizante. Con lo anterior se obtuvieron filamentos, pero con tamaños heterogéneos.

Se obtuvieron tres familias de oligómeros de poli(N-vinilcarbazol), cada una sintetizada con tres agentes RAFT distintos (dos ditioésteres y un xantato). Se evaluó su peso molecular con respecto a la variación de iniciador. Para la serie que se sintetizó con dodecil benzoditiotato (PVK a) a mayor concentración de iniciador, el polímero pasaba de una distribución unimodal a una bimodal lo que denotó descontrol en la polimerización. Lo anterior debido a que las altas concentraciones de iniciador provocaron que la reacción se comportara como una polimerización radicalica convencional. En la serie del PVK b, sintetizado con bencil benzoditioato, se mostraron cromatogramas con pesos moleculares muy variables y con distribuciones bimodales. Esto fue atribuido a la presencia de remanentes de ácido S-tiobencil tioglicólico y bencil mercaptano, los cuales competían con el CTA b por las cadenas propagantes. Sin embargo con la concentración más alta de iniciador el comportamiento de la distribución tendía a ser unimodal. En el PVK c, sintetizado con el agente RAFT xantato, se manifestó una distribución de peso molecular unimodal y los M_n de los tres últimos polímeros fue muy similar entre ellos.

Se evaluó el comportamiento electroactivo de algunos oligómeros de PVK así como del PVK blanco. Se obtuvieron sus potenciales de oxidación los cuales se deben a procesos de entrecruzamiento de los grupos carbazol. Mediante los diagramas de Nyquist se obtuvo la resistencia a la transferencia de carga (R_p) de los oligómeros y del blanco. El valor de R_p de los oligómeros fue menor que el del blanco.

Se obtuvieron nanofibras de PANi mediante polimerización interfacial, con diámetros de 75 nm y longitud de hasta 5 μm . Mediante el espectro de absorción UV-vis se confirmó la obtención de PANi en su forma de conductiva, ya que se presentan las transiciones electrónicas típicas de PANi emeraldina sal.

Se encontró que el sistema semiconductor 1 y el TiO_2 muestran comportamientos electroactivos similares y de acuerdo con los resultados de espectroscopía de impedancia, el valor de resistencia a la transferencia de carga del sistema semiconductor SC 1 es menor que el del TiO_2 , lo cual es favorable ya que de esta forma los electrones pueden ser promovidos hacia niveles de mayor energía con más facilidad y se minimiza la probabilidad de que exista recombinación. De esta forma sería posible aplicar el sistema semiconductor en una DSSC, sustituyendo al TiO_2 . Por último, en el gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda en la región del UV-vis-NIR del sistema semiconductor se apreciaron bandas de absorción correspondientes con los materiales del que está constituido (nanopartículas de plata, PVK y PANi).

Por último, los sistemas semiconductores diseñados a partir de nanopartículas de plata/PVK/PAni, además de presentar valores de R_p menores al del TiO_2 y que su tiempo de vida del electrón es equivalente al de éste último, posee también la habilidad de absorber luz en diferentes regiones del espectro electromagnético (desde el UV hasta parte del IR cercano), gracias a los materiales de los que está constituido. De esta forma, es capaz de aprovechar la luz solar incidente.

VIII REFERENCIAS

- ABDOLAH, A., HAMZAH, E., IBRAHIM, Z. & HASHIM, S. 2012. Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization. *Materials*, 5, 1487-1494.
- AL-GHAMDI, H. S. & MAHMOUD, W. E. 2013. One pot synthesis of multi-plasmonic shapes of silver nanoparticles. *Materials Letters*, 105, 62-64.
- ALEXANDRIDIS, P. & TSIANOU, M. 2011. Block copolymer-directed metal nanoparticle morphogenesis and organization. *European Polymer Journal*, 47, 569-583.
- ARSOV, D. L., PLIETH, W. & KOßMEHL, G. 1998. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2, 355-361.
- BYEON, J. H. & KIM, Y.-W. 2012. A novel polyol method to synthesize colloidal silver nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 209-215.
- DANDA, C., PONNAPATI, R., DUTTA, P., TARANEKAR, P., PATTERSON, G. & ADVINCULA, R. C. 2011. Gold Nanoparticle/Carbazole Dendron Hybrids. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 1600-1615.
- DUCHE, D., TORCHIO, P., ESCOUBAS, L., MONESTIER, F., SIMON, J.-J., FLORY, F. & MATHIAN, G. 2009. Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 1377-1382.
- FAVIER, A., BARNER-KOWOLLIK, C., DAVIS, T. P. & STENZEL, M. H. 2004. A Detailed On-Line FT/NIR and ¹H NMR Spectroscopic Investigation into Factors Causing Inhibition in Xanthate-Mediated Vinyl Acetate Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 925-936.
- FENG, J., JING, X. & LI, Y. 2013. Self-assembly of aniline oligomers and their induced polyaniline supra-molecular structures. *Chemical Papers*, 67, 891-908.
- FOX, T. G. & FLORY, P. J. 1954. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *Journal of Polymer Science*, 14, 315-319.
- FULGHUM, T. M., TARANEKAR, P. & ADVINCULA, R. C. 2008. Grafting hole-transport precursor polymer brushes on ITO electrodes: Surface-initiated polymerization and conjugated polymer network formation of PVK. *Macromolecules*, 41, 5681-5687.
- GARCIA-BARRASA, J., LOPEZ-DE-LUZURIAGA, J. M. & MONGE, M. 2011. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 7-19.
- GONDAL, M. A., ILYAS, A. M. & BAIG, U. 2016. Facile synthesis of silicon carbide-titanium dioxide semiconducting nanocomposite using pulsed laser ablation technique and its performance in photovoltaic dye sensitized solar cell and photocatalytic water purification. *Applied Surface Science*, 378, 8-14.
- GRAZULEVICIUS, J. V., STROHRIEGL, P., PIELICHOWSKI, J. & PIELICHOWSKI, K. 2003. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 28, 1297-1353.

-
- GRIGORAS, M. & NEGRU, O.-I. 2012. Synthesis of Star Poly(N-vinylcarbazole) by Microwave-Assisted Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT). *Polymers*, 4, 1183-1194.
- HAN, Y., WU, G., CHEN, H. & WANG, M. 2008. Preparation and optoelectronic properties of a novel poly(N-vinylcarbazole) with covalently bonded titanium dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 882-888.
- HU, N., JI, W.-X., TONG, Y.-Y., LI, Z.-C. & CHEN, E.-Q. 2010. Synthesis of Diblock Copolymers Containing Poly(N-vinylcarbazole) by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48, 4621-4626.
- HUANG, C.-F., HSIEH, Y.-A., HSU, S.-C. & MATYJASZEWSKI, K. 2014. Synthesis of poly(N-vinyl carbazole)-based block copolymers by sequential polymerizations of RAFT-ATRP. *Polymer*, 55, 6051-6057.
- HUANG, J. X., VIRJI, S., WEILLER, B. H. & KANER, R. B. 2003. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 314-315.
- JEON, I. Y., TAN, L. S. & BAEK, J. B. 2010. Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline/Polyaniline Grafted Multiwalled Carbon Nanotube Mixture via In Situ Static Interfacial Polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48, 1962-1972.
- JING, S., XING, S., YU, L., WU, Y. & ZHAO, C. 2007. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. *Materials Letters*, 61, 2794-2797.
- KEDDIE, D. J., GUERRERO-SANCHEZ, C., MOAD, G., MULDER, R. J., RIZZARDO, E. & THANG, S. H. 2012a. Chain Transfer Kinetics of Acid/Base Switchable N-Aryl-N-Pyridyl Dithiocarbamate RAFT Agents in Methyl Acrylate, N-Vinylcarbazole and Vinyl Acetate Polymerization. *Macromolecules*, 45, 4205-4215.
- KEDDIE, D. J., MOAD, G., RIZZARDO, E. & THANG, S. H. 2012b. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules*, 45, 5321-5342.
- KHETUBOL, A., HASSINEN, A., FIRDAUS, Y., VANDERLINDEN, W., VAN SNICK, S., FLAMEE, S., LI, B., DE FEYTER, S., HENS, Z., DEHAEN, W. & VAN DER AUWERAER, M. 2013. Study of hole mobility in poly(N-vinylcarbazole) films doped with CdSe/ZnS quantum dots encapsulated by 11-(N-carbazolyl) undecanoic acid (C11). *Journal of Applied Physics*, 114.
- KLÖPFER, W. 2012. *Introduction to polymer spectroscopy*, Springer Science & Business Media.
- LI, D., HUANG, J. & KANER, R. B. 2009. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Accounts of Chemical Research*, 42, 135-145.
- LI, R., CHEN, Z., LI, J., ZHANG, C. & GUO, Q. 2013a. Effective synthesis to control the growth of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, 171, 39-44.
- LI, W., ZHANG, Q. H., CHEN, D. J. & LI, L. 2006. Study on nanofibers of polyaniline via interfacial polymerization. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 43, 1815-1824.

-
- LI, Y., ZHENG, J.-L., FENG, J. & JING, X.-L. 2013b. Polyaniline micro-/nanostructures: morphology control and formation mechanism exploration. *Chemical Papers*, 67, 876-890.
- LIM, S. P., PANDIKUMAR, A., HUANG, N. M. & LIM, H. N. 2014. Enhanced photovoltaic performance of silver@titania plasmonic photoanode in dye-sensitized solar cells. *Rsc Advances*, 4, 38111-38118.
- LIN, J.-Y., HSUEH, Y.-L. & HUANG, J.-J. 2014. The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method. *Journal of Solid State Chemistry*, 214, 2-6.
- LIN, J.-Y., HSUEH, Y.-L., HUANG, J.-J. & WU, J.-R. 2015. Effect of silver nitrate concentration of silver nanowires synthesized using a polyol method and their application as transparent conductive films. *Thin Solid Films*, 584, 243-247.
- LING, Q.-D., LIM, S.-L., SONG, Y., ZHU, C.-X., CHAN, D. S.-H., KANG, E.-T. & NEOH, K.-G. 2007. Nonvolatile Polymer Memory Device Based on Bistable Electrical Switching in a Thin Film of Poly(N-vinylcarbazole) with Covalently Bonded C60. *Langmuir*, 23, 312-319.
- LONG, D. A. 2004. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. Price £135. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 905-905.
- LOWE, A. B., SUMERLIN, B. S., DONOVAN, M. S. & MCCORMICK, C. L. 2002. Facile preparation of transition metal nanoparticles stabilized by well-defined (Co)polymers synthesized via aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 11562-11563.
- MAITY, A., RAY, S. S. & PILLAI, S. K. 2007. Morphology and electrical conductivity of poly(N-vinylcarbazole)/carbon nanotubes nanocomposite synthesized by solid state polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 2224-2229.
- MBAREK, M., MASSUYEAU, F., DUVAIL, J. L., WERY, J., FAULQUES, E. & ALIM, K. 2013. New copolymer of poly(N-vinylcarbazole) and poly(p-phenylenevinylene) for optoelectronic devices. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2839-2847.
- MOAD, G., CHONG, Y. K., POSTMA, A., RIZZARDO, E. & THANG, S. H. 2005. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer*, 46, 8458-8468.
- MOAD, G., RIZZARDO, E. & THANG, S. H. 2009. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update. *Australian Journal of Chemistry*, 62, 1402-1472.
- MORI, H., OOKUMA, H. & ENDO, T. 2008. Poly(N-vinylcarbazole) star polymers and amphiphilic star block copolymers by xanthate-mediated controlled radical polymerization. *Macromolecules*, 41, 6925-6934.
- MORI, H., OOKUMA, H., NAKANO, S. & ENDO, T. 2006. Xanthate-mediated controlled radical polymerization of N-vinylcarbazole. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 1005-1017.
- MURPHY, C. J., SAN, T. K., GOLE, A. M., ORENDORFF, C. J., GAO, J. X., GOU, L., HUNYADI, S. E. & LI, T. 2005. Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13857-13870.
- NAIDU, B. V. K., PARK, J. S., KIM, S. C., PARK, S.-M., LEE, E.-J., YOON, K.-J., LEE, S. J., LEE, J. W., GAL, Y.-S. & JIN, S.-H. 2008. Novel hybrid polymer photovoltaics made

-
- by generating silver nanoparticles in polymer : fullerene bulk-heterojunction structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 397-401.
- PACI, B., SPYROPOULOS, G. D., GENEROSI, A., BAILO, D., ALBERTINI, V. R., STRATAKIS, E. & KYMAKIS, E. 2011. Enhanced Structural Stability and Performance Durability of Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Incorporating Metallic Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 21, 3573-3582.
- PLUMMER, R., GOH, Y. K., WHITTAKER, A. K. & MONTEIRO, M. J. 2005. Effect of impurities in cumyl dithiobenzoate on RAFT-mediated polymerizations. *Macromolecules*, 38, 5352-5355.
- QIANG, J., YU, Z., WU, H. & YUN, D. 2008. Polyaniline nanofibers synthesized by rapid mixing polymerization. *Synthetic Metals*, 158, 544-547.
- RAMAR, A., SARASWATHI, R., RAJKUMAR, M. & CHEN, S. M. 2015. Influence of Poly(N-vinylcarbazole) as a Photoanode Component in Enhancing the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 23830-23838.
- RAPPOPORT, Z. 2004. *The Chemistry of Phenols, 2 Volume Set*, John Wiley & Sons.
- RAVIRAJAN, P., PEIRO, A. M., NAZEERUDDIN, M. K., GRAETZEL, M., BRADLEY, D. D. C., DURRANT, J. R. & NELSON, J. 2006. Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7635-7639.
- SHAO, S., LIU, F., FANG, G., ZHANG, B., XIE, Z. & WANG, L. 2011. Enhanced performances of hybrid polymer solar cells with p-methoxybenzoic acid modified zinc oxide nanoparticles as an electron acceptor. *Organic Electronics*, 12, 641-647.
- SINGH, P. & SINGH, R. A. 2012. Preparation and characterization of polyaniline nanostructures via a interfacial polymerization method. *Synthetic Metals*, 162, 2193-2200.
- SONG, K. C., LEE, S. M., PARK, T. S. & LEE, B. S. 2009. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26, 153-155.
- SPERLING, R. A. & PARAK, W. J. 2010. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 368, 1333-1383.
- SUN, H., GAO, Z., YANG, L., GAO, L. & LV, X. 2010. Synthesis and characterization of novel four-arm star PDMAEMA-stabilized colloidal silver nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, 288, 1713-1722.
- SUN, M., FU, W., YANG, H., SUI, Y., ZHAO, B., YIN, G., LI, Q., ZHAO, H. & ZOU, G. 2011. One-step synthesis of coaxial Ag/TiO₂ nanowire arrays on transparent conducting substrates: Enhanced electron collection in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 13, 1324-1327.
- SUN, Y. G. & XIA, Y. N. 2002. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Advanced Materials*, 14, 833-837.
- SURESHKUMAR, M., NA, H. Y., AHN, K. H. & LEE, S. J. 2015. Conductive Nanocomposites Based on Polystyrene Microspheres and Silver Nanowires by Latex Blending. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7, 756-764.

-
- TRIA, M. C., LIAO, K.-S., ALLEY, N., CURRAN, S. & ADVINCULA, R. 2011. Electrochemically crosslinked surface-grafted PVK polymer brushes as a hole transport layer for organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10261-10264.
- TRIA, M. C. R., GRANDE, C. D. T., PONNAPATI, R. R. & ADVINCULA, R. C. 2010. Electrochemical Deposition and Surface-Initiated RAFT Polymerization: Protein and Cell-Resistant PPEGMEMA Polymer Brushes. *Biomacromolecules*, 11, 3422-3431.
- TSAKALAKOS, L. 2008. Nanostructures for photovoltaics. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 62, 175-189.
- WANG, S., YANG, S., YANG, C., LI, Z., WANG, J. & GE, W. 2000. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 11853-11858.
- WANG, Y., JING, X. & KONG, J. 2007. Polyaniline nanofibers prepared with hydrogen peroxide as oxidant. *Synthetic Metals*, 157, 269-275.
- WILLIAMS, P. E., JONES, S. T., WALSH, Z., APPEL, E. A., ABO-HAMED, E. K. & SCHERMAN, O. A. 2015. Synthesis of Conducting Polymer-Metal Nanoparticle Hybrids Exploiting RAFT Polymerization. *Acs Macro Letters*, 4, 255-259.
- XIA, Y., WIESINGER, J. M., MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J. 1995. Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. *Chemistry of Materials*, 7, 443-445.
- XING, S. X., ZHENG, H. W. & ZHAO, G. K. 2008. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method. *Synthetic Metals*, 158, 59-63.
- YE, M., WEN, X., WANG, M., IOCOZZIA, J., ZHANG, N., LIN, C. & LIN, Z. 2015. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 18, 155-162.
- ZAKARIA, Z., HALIM, N. F. A., SCHLEUSINGEN, M. H. V., ISLAM, A. K. M. S., HASHIM, U. & AHMAD, A. N. 2015. Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Morphology of Polyaniline Nanofibers Synthesized by Rapid Mixing Polymerization. *Journal of Nanomaterials*.
- ZHANG, A. Q., CUI, C. Q. & LEE, J. Y. 1995. Electrochemical degradation of polyaniline in HClO₄ and H₂SO₄. *Synthetic Metals*, 72, 217-223.
- ZHANG, B., CHEN, Y., ZHUANG, X., LIU, G., YU, B., KANG, E.-T., ZHU, J. & LI, Y. 2010. Poly(N-Vinylcarbazole) Chemically Modified Graphene Oxide. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48, 2642-2649.
- ZHAO, J. Y., QIN, Z. Y., LI, T., LI, Z. Z., ZHOU, Z. & ZHU, M. F. 2015. Influence of acetone on nanostructure and electrochemical properties of interfacial synthesized polyaniline nanofibers. *Progress in Natural Science-Materials International*, 25, 316-322.
- ZHAO, T., SUN, R., YU, S., ZHANG, Z., ZHOU, L., HUANG, H. & DU, R. 2010. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 366, 197-202.
- ZHAO, Y., TOMŠÍK, E., TRCHOVÁ, M. & STEJSKAL, J. 2012. The Flower-Like Hierarchical Architectures Assembled from Aniline Oligomers. In: TOMŠÍK, E. (ed.). PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES.



