

UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería

Elaboración de materiales compuestos de polisufona y nanotubos de carbón orientados para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos

Tesis Recepcional

Para obtener el Grado de

Ingeniero Ambiental

Presenta

Edgar Francisco Rivera Alvarado

Director

Dra. Cecilia López Mata

Chetumal, Quintana Roo, Julio de 2012

"Déjenme decirles, a riesgo de parecer ridículo, que el revolucionario verdadero está guiado por grandes sentimientos de amor. Es imposible pensar en un revolucionario auténtico sin esta cualidad. Quizá sea uno de los grandes dramas del dirigente; éste debe unir a un espíritu apasionado, una mente fría y tomar decisiones dolorosas sin que se contraiga un músculo. Nuestros revolucionarios de vanguardia tienen que idealizar ese amor a los pueblos. No puede descender con su pequeña dosis de cariño cotidiano hacia los lugares donde el hombre común lo ejercita."

Ernesto Guevara de la Serna.

Dedicatorias

Principalmente a mí mismo, a mi esfuerzo, dedicación, por demostrarme que siempre un esfuerzo, no importando las condiciones adversas o benéficas, cosecha un fruto digno del trabajo realizado...

... Y al amor, de aquella mi madre que lo ha dado con todo su corazón y razón.

"Amarse a uno mismo es el principio de una historia de amor eterna"

Oscar Wilde

Agradecimientos

A mi Madre, Alicia Alvarado Romano por haberme apoyado a lo largo de mis 23 años de vida. A mi familia, en especial énfasis a mis abuelas: Teresa Alquicira y Aurora Romano.

A todos mis amigos que me regaló el estudiar en la Universidad de Quintana Roo. Y en muy particular mención a todos aquellos me tendieron una mano durante varios años: Nancy Martín, Moisés Mezquita, José Luis Moreno, Malloni Puc, Estrella Euceda, Rocío Carballo, Ulises Gutiérrez. También hago mención a aquellos quienes tuve el placer de conocer, por lo menos en un corto tiempo y se volvieron importantes para mí: Roberto Prior, Tania Ramírez, José Macedo, Jorge Ramírez y Proto Ventura.

A mis profesores de la Universidad de Quintana Roo por haberme formado académicamente durante 4 años, en ésta casa de estudios, así como a los profesores del Instituto Politécnico Nacional que también durante un año fueron parte de aquella formación. Hago un especial realce al Dr. Inocente Bojórquez, Dr. Jorge Ovidio Aguilar, L.E.F. Carlos Chi Medina y al comité de mi Tesis.

Al Dr. Jorge Ovidio Aguilar por haberme encaminado y ayudado a la realización de todos los experimentos necesarios para hacer la tesis, así como por haberme asesorado al 100% en la redacción del trabajo, y al hecho de haberme brindado las herramientas necesarias para la realización de éste proyecto.

Al proyecto titulado: "Mejoramiento de la resistencia adhesiva interfacial en vidrios laminados, mediante películas semiconductoras nanoestructuradas" CONACYT 59802, del Dr. Jorge O. Aguilar Aguilar.

Al proyecto: SEP-CONACyT CIENCIA BÁSICA "Estudio y desarrollo de películas compuestas de poli-3-alquiltiofenos y Grafenos para aplicaciones fotovoltáicas" con número de proyecto 157366, bajo la tutela de la Dra. Cecilia López Mata.

A la División de Ciencias e Ingeniería y al programa de "Apoyo a la titulación 2012", del cual fui beneficiado.

<u>Contenido</u>

Capítulo1. Introducción	1
1.1Generalidades	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Justificación	4
1.4 Objetivo General	5
1.5 Objetivos Específicos	6
1.6 Descripción Capitular	6
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Nanotubos de Carbón	7
2.1.1 Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT- Single wall carbon nanotubes)	9
2.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT- Multi wall Carbon nanotubes)	9
2.1.3 Métodos de obtención de nanotubos de Carbono1	0
2.1.4 Funcionalización de Nanotubos de Carbono1	1
2.1.5 Conductividad eléctrica de NTC's1	3
2.2 Polímeros1	4
2.2.1 Clasificación de los polímeros1	4
2.2.2 Termoplásticos1	4
2.2.3 Termoestables1	5
2.2.4 Polisulfona1	5
2.3 Materiales Compuestos (Compositos)1	6
2.3.1 Conductividad eléctrica en compositos1	7
2.3.2 Orientación de Nanotubos1	8
2.3.3 Compositos Polímero – NTC´s (Alineados)1	9
2.4 Celdas solares orgánicas2	0
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	3
3.1 Elaboración de dispositivo para la alineación de nanotubos2	3
3.2 Elaboración de películas compuestas de PSF_MWCNTs2	4
3.2.1 Materiales utilizados2	4
3.2.2 Preparación de las mezclas de PSF-MWCNTs2	5
3.2.3 Orientación de NTC en matriz polimérica2	7
3.3 Obtención de probetas para caracterización eléctrica3	0
3.4 Caracterización eléctrica de películas de PSF-NTC (Probetas)3	1
Capítulo4. Resultados y Discusión	3
4.1 Caracterización eléctrica de las películas compuestas de PSF/CNT	3
4.2 Caracterización morfológica3	6
4.3 Discusión de resultados3	8

Capítulo V. Conclusiones y Trabajos futuros	
5.1 Conclusiones	40
5.2 Trabajos futuros	41
Bibliografía	

Índice de Figuras

Figura 2.1 Índices de Hamada7
Figura 2.2 Estructura básica de un SWCNT8
Figura 2.3 Nanotubos de pared sencilla9
Figura 2.4 Nanotubos de pared múltiple10
Figura 2.5 Diferentes formas de funcionalización12
Figura 2.6 Estructura química de la Polisulfona15
Figura 2.7 La concentración de NTC`s ocasiona un sendero percolativo
Figura 2.8 Estructura general de una celda solar orgánica22
Figura 3.1 Celda para la alineación24
Figura 3.2 Mufla Utilizada25
Figura 3.3 Baño ultrasónico utilizado para la dispersión de NTC`s en el disolvente27
Figura 3.4 Vertido de la solución PSF-CH₃Cl-CNT en la celda diseñada, previamente a la influencia
del campo eléctrico28
Figura 3.5 Equipo para aplicación de campo eléctrico29
Figura 3.6 Película obtenida después de aplicación de campo eléctrico
Figura 3.7 a) Probeta. b) método para la obtención de resistencia eléctrica de las películas
alineadas y no alineadas31
Figura 3.8 Micrómetro utilizado para conocer el espesor de cada probeta
Figura 4.1. Conductividad eléctrica de películas de MWCNT-NTC´s fabricados con y sin campo
eléctrico
Figura 4.2. Imágenes ópticas de las probetas conformadas por MWCNT-PSF, la columna de la
izquierda representa a las probetas obtenidas mediante campo eléctrico, mientras
que las del lado derecho sin dicho campo. Escala 1 cm

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Métodos de obtención de nanotubo1	L
Tabla 2.2 Comparación de técnicas de caracterización óptica para nanotubos1)
Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la fabricación de las películas de PSF-NTC`s33	3
Tabla 3.2 Cantidad de solvente y tiempo de sonicado para la fabricación de las películas PSF-	
NTCs	ł
Tabla 4.1 Resultados promedio de conductividad eléctrica de los diferentes probetas analizadas	
	L

Capítulo1. Introducción

1.1Generalidades

Dentro de las distintas fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), el uso de energía representa el mayor tópico entre todas las actividades antropogénicas generadoras de dichos gases, con un total del 83 % del total de emisiones; éste porcentaje es el resultado de la producción, transformación, manejo y consumo de energía [1].

Con referencia a lo anteriormente citado, es necesario pensar y analizar otras fuentes de energía tales como las energías renovables, como las provenientes del viento, de la biomasa, el agua, de la tierra y por supuesto la del Sol. México cuenta con un recurso solar privilegiado; con sólo una superficie aproximadamente de 4 mil 225 kilómetros (Equivalente al área de los estados de Chihuahua o Sonora) y usando celdas fotovoltaicas, teniendo eficiencias de hasta el 25%, se podrían instalar aproximadamente 50 gigawatts, los cuales el país necesita para satisfacer las necesidades del fluido eléctrico. [2]

Como se mencionó anteriormente, una de las fuentes de energía renovable más prometedoras es la Energía Solar, es aquí donde se utilizan celdas solares, con el objetivo de convertir la radiación solar en energía eléctrica, el mecanismo de conversión en las celdas solares en base Silicio es el siguiente: La luz del sol a ciertas longitudes de onda puede dar energía a los electrones de los átomos del silicio, los cuales estarán en posibilidad de moverse bajo la acción del campo eléctrico interno, produciendo la unión p-n, que separa las cargas positivas ("huecos") de las cargas negativas (electrones) dentro del dispositivo fotovoltáico.

El silicio extrínseco cuenta con una conductividad muy baja, pero es debido a los agentes dopantes, quienes reducen la brecha de energía o "band gap", facilitando así la conducción y al mismo tiempo haciéndolo idóneo para ser utilizados en el aprovechamiento de la energía solar [3, 4].

Recientemente se ha investigado el uso de otros dispositivos para el aprovechamiento de la misma energía solar: Las celdas solares orgánicas (CSO), éstas utilizan un vidrio conductor,

el cual contiene Estaño dopado con Indio (ITO) como contraelectrodo (ánodo). En el proceso de obtención de este material se utilizan equipos muy sofisticados y al mismo tiempo se requieren altos costos energéticos [5]. Es por ello que la presente investigación busca utilizar las películas compuestas de PSF-NTC's orientados para alcanzar niveles de conductividad similares al ITO y como consecuencia de ello se buscará la sustitución de dicho material en la estructura general de una CSO; el ITO cuenta con una conductividad eléctrica de ~10³ S/cm [6, 7]. El objetivo de sustituir dicho óxido conductor es para lograr disminuir los costos económicos y ambientales que su fabricación implica, creando así sustratos flexibles para su uso en celdas solares, además que estos nuevos materiales (PSF-NTC's) podrían reducir los costos de producción de CSO, así como tener una mayor compatibilidad con el ambiente debido a su degradabilidad [8, 9].

En el presente trabajo se investigó el uso de nanotubos de carbón y polisulfona (PSF) como una alternativa para la sustitución del silicio empleado en el aprovechamiento de la energía solar a través de celdas solares inorgánicas, siendo las razones citadas anteriormente. Asímismo se buscó alinear mediante la aplicación de un campo eléctrico las nanoestructuras de carbón dentro de la matriz polimérica de PSF, teniendo factores como: la aplicación de un voltaje de 169 V, el cual fue el valor máximo alcanzado con el equipo utilizado, y también la variación de la frecuencia que fue entre 300 y 500 Hz, tratándose así de aumentar conductividad de los compositos. A la par, se caracterizaron eléctricamente los compositos obtenidos ya alineados para saber si éstos eran capaces de sustituir al ITO como contraelectrodo en la estructura de una celda solar orgánica.

1.2 Antecedentes

Desde el descubrimiento en 1991 por Iijima, los nanotubos de carbón han sido estudiados de forma muy activa en diferentes terrenos de la ciencia, tales como la medicina, mecánica, la electrónica y en últimos años en la aplicación en celdas solares orgánicas [10]. Las eficiencias de este tipo de celdas aún son muy reducidas, es debido a ello que diferentes grupos de investigación se han dado a la tarea de poder obtener mejores rendimientos; ya que de lograrlo, esto podría ser una alternativa para sustituir al silicio, el cual es un material muy caro de obtener y por ende encarece los precios de las celdas solares en el mercado.

La elaboración de compositos poliméricos, es decir, la mezcla de un polímero con alguna carga (también llamado relleno o filler), que en este caso son la polisulfona y nanotubos de carbono, los cuales se orientan con la aplicación de un campo eléctrico externo, se presentan como una alternativa para mejorar la conductividad eléctrica de la capa polimérica [11].

En 2002, T. Kimura y colaboradores, reportaron la elaboración de un composito de poliéster y nanotubos de carbono de pared múltiple, estas nanoestructuras fueron alineadas en la solución de monómero, con ayuda de un campo magnético de 10 Teslas (T). Análisis tales como microscopia de transmisión de electrones, conductividad eléctrica y de magnetismo, dieron como resultado, que los nanotubos estaban alineados de manera paralela al campo magnético aplicado en la matriz polimérica. Esta alineación dio como resultado un aumento de un orden de magnitud en la conductividad eléctrica, con respecto a los compositos alineados y los no alineados; al mismo tiempo, con base a lo anterior, se pudo comprobar la presencia de un sendero percolativo [12].

En 2005, D. Fangming y colaboradores, elaboraron compositos de poli (metil-metacrilato) y nanotubos de carbono de pared sencilla. Sobre estas mezclas se analizó el efecto que tuvo la alineación de las nanoestructuras en la formación de un sendero de percolación. La alineación se produjo bajo un método llamado hilatura por fusión ("melt spinning"). Por otro lado, dichos investigadores demostraron la dependencia que existe entre la conductividad eléctrica, la alineación y concentración de los mismos nanotubos; concluyendo que dicha alineación mejora hasta en 6 órdenes de magnitud la conductividad eléctrica [13]. Oliva-Avilés et. al. estudiaron los efectos de alineación de las nanoestructuras, ocasionados por la aplicación de un campo eléctrico de 6 kV/m y una frecuencia constante de 60 Hz a un composito formado por nanotubos de pared múltiple y polisulfona. Las películas elaboradas fueron caracterizadas eléctricamente, obteniéndose un incremento en la conductividad eléctrica de 3 a 5 órdenes de magnitud en compositos alineados en comparación con los que no lo estaban [14].

En las investigaciones recientes referentes a celdas solares orgánicas, sobresalen las siguientes: en 2006, E. Kymakis y colaboradores publicaron el estudio de polímeros conductores como el poli-3-hexiotiofeno (P3HT) y poli-3-octiltiofeno (P3OT),

concluyendo en la perspectiva de su uso como materiales para la generación de energía fotovoltaica [15]. Otros trabajos, como los realizados en 2004 por Valentini y colaboradores, han mostrado la caracterización eléctrica y estructural de compositos originados a partir de P3OT y los Nanotubos de Carbón (NTC's) alineados, concluyendo que dichas características de los compositos creados, dan la alternativa de ser utilizados como materia prima (capa activa) en la construcción de celdas solares orgánicas [16]. En el 2006, Prall y colaboradores, desarrollaron celdas solares con nanotubos de carbono impresos sobre una base de plástico, dando de esta manera características de flexibilidad sobre las celdas, sustituyendo de esta manera el uso convencional de ánodo (contraelectrodo) que tiene el vidrio conductor, el cual consiste en un vidrio Corning recubierto con una película delgada de óxido de estaño dopado con indio (ITO, IndiumTin Oxide) [17].

1.3 Justificación

Al principio de los 90's se inició una oleada de investigaciones en la búsqueda de alternativas para la obtención de energía renovables, las cuales concluían en una constante: frenar o tratar de revertir el cambio climático. Este fenómeno es un problema que surge en gran parte por la generación excesiva de gases de efecto invernadero, éstos son consecuencia de la quema masiva de combustibles fósiles (fuentes convencionales de energía no renovables), ya que éstas emiten una gran cantidad de gases de efecto invernadero (GEI) hacia la atmósfera, acelerando dicho cambio. Así mismo, este acelerado cambio en la configuración atmosférica es debido a la incesante demanda energética [18].

Entre algunas de las alternativas para la obtención de energía renovable se encuentran el aprovechamiento de la energía solar a través de dispositivos fotovoltaicos, en los cuales se usa comúnmente el silicio, ya que éste es el segundo elemento más abundante en la Tierra, el cual cuenta con características semiconductoras ideales para aprovechar la conversión de energía solar en eléctrica y por su estabilidad frente a perturbaciones extremas, como la temperatura [19, 20].La conductividad del silicio intrínseco es de $\sim 4 \times 10^{-4}$ S/m, pero debido a que a éste material se le dopa¹ con diferentes elementos tales como el fósforo (P), arsénico (Ar) y antimonio (Sb) (elementos cuyos átomos tienen cinco electrones de

¹Dopar es la acción de añadir impurezas voluntariamente a la estructura molecular de un semiconductor.

valencia en su orbital exterior), y otros como el boro (B),galio (Ga) y el indio (In) (elementos cuyos átomos tienen tres electrones de valencia en su orbital exterior), dicha conductividad incrementa [21, 22]. La conductividad eléctrica en una celda solar, depende fuertemente de la temperatura y de la densidad de cargas de sus elementos, es por eso que no se cuenta con el dato de la conductividad exacta de una celda. Dicha conductividad se obtiene de la siguiente ecuación:

$$C * e^{(\mu_e + \mu_h)} * T^{\frac{3}{2}} \exp(-\frac{E_G}{2kT}) = \sigma$$
(1.1)

En donde "C" es una constante que está incluida en la masa efectiva de los elementos; " μ_e " es la movilidad de las cargas, " μ_h " es la dispersión de los fotones y el término " $T^{\frac{3}{2}} \exp(-\frac{E_G}{2kT})$ " se refiere al número de electrones libres por unidad de volumen, con energías comprendidas entre el nivel más bajo de la banda de conducción y la energía más alta [23, 24].

En el procesamiento del silicio se requieren temperaturas que van de los 1,400°C a los 3000°C; éste proceso resulta tener un alto costo económico, energético y por ende ambiental [25]. Debido a lo anterior se ha optado por la búsqueda de materiales emergentes alternativos al silicio, dando como resultado de esta investigación diversos tipos de celdas solares, tales como las constituidas por películas delgadas de CIGS (cobre indio-galio selenio), de combinaciones de calcogenuros metálicos de CdS/Cu₂, celdas orgánicas con base en polímeros conductores, en donde éstos actúan como una capa activa donadora de electrones [18].

1.4 Objetivo General

Orientar de manera transversal nanotubos de carbón dentro de una matriz polimérica de polisulfona, mediante la aplicación de un campo eléctrico, para su posible uso como sustrato flexible y contraelectrodo (ánodo) en celdas fotovoltaicas.

1.5 Objetivos Específicos

- Elaborar películas compuestas de polisulfona (PSF) y nanotubos de carbón de pared múltiple (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs) a diferentes concentraciones de los mismos.
- Desarrollar técnicas para la orientación transversal de los nanotubos de carbón dentro de la matriz polimérica, para así obtener compositos de PSF-MWCNTs orientados.
- Caracterizar eléctricamente los compositos de PSF-MWCNTs no orientados y orientados.

1.6 Descripción Capitular

En el capítulo I, se presentan el objetivo general del presente trabajo, así como una justificación del mismo. A la par, se busca con una ligera introducción, envolver al lector de lo que se encontrará en las páginas siguientes, así como también se realiza una revisión bibliográfica de los trabajos previos relacionados con la presente investigación.

En el segundo capítulo se describe de manera más específica los aspectos teóricos que fundamentan el trabajo, pasando desde la estructura molecular de los NTC's, hasta la mezcla que se obtiene de éstos con algunos polímeros. De estos últimos, también se abordan cuestiones sobre su conductividad eléctrica intrínseca y extrínseca, así como una breve descripción técnica de la polisulfona, el cual es el polímero a utilizar.

En lo que respecta al capítulo III, en éste se describe toda la metodología que se llevó a cabo para poder alinear las nanoestructuras en una matriz polimérica, así como los datos técnicos de los materiales utilizados.

En el capítulo IV, se presentan los resultados y discusión del trabajo de investigación realizado. Se describen gráficas, tablas e imágenes obtenidas, así como su respectivo análisis, teniendo como referencia los trabajos realizados por Oliva-Avilés et al.

En el capítulo V, se presentan las conclusiones a las que se llegó, y se mencionan algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Nanotubos de Carbón

En 1991, Sumio Iijima observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico empleando grafito como fuente de carbono, así fue como se descubrieron los nanotubos de Carbono [26].

Los NTC's representan una forma alotrópica del carbono en donde los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia, estas nanoestructuras pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los NTC's pueden ser abiertos y/o cerrados (en los extremos) o en otros casos también tener una sola pared de grafeno, los cuales son SWCNT (Single Wall Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) o múltiples capas del mismo llamados MWCNT's (Multi Wall Carbon Nanotubes, por sus siglas en inglés) [26].

La geometría y la mayoría de las propiedades excepcionales con las que cuentan los nanotubos, están definidas por su diámetro y su ángulo de helicidad, estos dos parámetros están definidos por los índices de Hamada (n,m). La geometría es mostrada en la figura 2.1. Los índices de Hamada cuantifican la disposición de los hexágonos de grafito con los que están hechos los nanotubos, dando lugar a tres grandes grupos, identificados por sus estructuras: nanotubos armchair (n=m), nanotubos zigzag (m=0) y nanotubos quirales ($n\neq m\neq 0$). Así, mientras que los tipos zigzag y armchair son conductores, los de tipo quiral son semiconductores[8].



Figura 2.1 Índices de Hamada [8]



Figura 2.2 Estructura básica de un SWCNT [27].

En la figura 2.2 se muestra que los vectores están denotados por a_1 y a_2 , mientras que el vector OA es el vector de helicidad en el punto (4,2) de la hoja. Los dos contornos de color gris, indican la sección que atraviesa los dos límites extremos de la hoja de grafeno: los nanotubos tipo zigzag (*n*, 0) y el armchair (*n*, *n*) respectivamente. El θ representa el ángulo de helicidad del nanotubo.

La conductividad eléctrica de los NTC se determina con base al vector helicoidal, el cual representa el ángulo como se enrolla la hoja de grafito, es decir, conforme al ángulo con el que se enrolló la hoja, será posible determinar qué clase de comportamiento presentará la nano-estructura, ya sea de un metálico ($\varphi = 30^\circ$) o un semiconductor ($0^\circ < \varphi > 30^\circ$) [28, 29]. En el caso de los nanotubos con configuraciones de tipo zigzag y armchair, (los cuales son materiales conductores) se ha descrito que experimentan una conducción sin impedimento alguno y con un movimiento uniformemente acelerado en función del campo eléctrico [8].

Los nanotubos de carbón (NTC's), presentan propiedades morfológicas, mecánicas y eléctricas excepcionales, que cuentan con una amplia gama de aplicaciones, como lo son: microscopia electrónica de barrido, diodos moleculares, celdas solares, biosensores electroquímicos, membranas para la separación de gases, entre muchos otros más [30, 31].

2.1.1 Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT- Single wall carbon nanotubes)

Estos tipos de nanoestructuras están constituidas por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, tal y como si se enrollara una lámina de grafeno, esto gracias a la fuerza de van der Waals que existe entre sus enlaces. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fulereno o pueden estar abiertos. Existen diferentes tipos de SWCNT debido a que la hoja del grafito puede estar enrollada en diferentes direcciones. Cuentan con un rango de diámetro entre 0.4 - 2 nm y la longitud ha sido reportada hasta de 1.5 cm [26]. La alta relación de aspecto (longitud/diámetro) a veces es superior a 10^6 , esta relación es la responsable de la alta conductividad eléctrica que hace que esos materiales sean considerados como "Cables moleculares" [8].

En general los SWCNT's crecen con la ayuda de una técnica a base de plasma y en presencia de algunos agentes, estos últimos son formados de nanopartículas de metales en transición como son el cobalto, fierro, níquel y vanadio, entre otros[27].



Figura 2.3 Nanotubos de pared sencilla [16].

2.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT- Multi wall Carbon nanotubes)

Cuentan con una estructura similar a la de varios SWCNT concéntricos con diferentes medidas (Ver Fig. 2.4), el espacio interfacial entre cada capa oscila en los 0.34 nm y un diámetro aproximado de 10-200 nm y longitudes en el orden de micras e incluso algunos centímetros. Estas nanoestructuras muestran una relación longitud/diámetro muy elevada y cuentan con un complejo arreglo en sus formas debido a cada estructura concéntrica que guardan los diferentes nanotubos de pared sencilla, dando de ésta manera una gran variedad en sus arreglos secuenciales [26]. Debido a las características antes mencionas de los NTC's, sus propiedades mecánicas térmicas, químicas y ópticas los hacen

excepcionalmente funcionales para un sinfín de actividades, tales como, energía, biotecnología, química, sensores, electrónica y fotónica, entre otras aplicaciones.



Figura 2.4 Nanotubos de pared múltiple [32].

2.1.3 Métodos de obtención de nanotubos de Carbono

Existen varios métodos para la obtención de los NTC's, los dos principales en el mundo son la ablación con láser y la descarga con arco eléctrico; la descomposición por gas pretende ser el método que menos energía utilice y por consiguiente sea eventualmente el más utilizado en la industria. Entre las principales diferencias que existen entre los anteriores métodos son: la forma en que se genera el plasma, cómo se catalizan los metales introducidos a las nanoestructuras y la calidad de los NTC's producidos. De acuerdo al método utilizado son los nanotubos que se podrán obtener, los cuales pueden ser de pared sencilla (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT) [27].

Debido a las características antes mencionadas, los NTC's cuentan con inusuales propiedades mecánicas, elásticas y eléctricas (cuentan con propiedades de semiconductor y de metales). Las aplicaciones varían desde dispositivos electrónicos, nanosensores, entre otras [27].

En la siguiente tabla se muestran los principales métodos de obtención de nanotubos de carbón y algunas descripciones generales (Ver tabla 2.1).

		Diámetro		Tipo de
Nombre	Preparación	(nm)	Descripción	NTC`s
Ablación con laser (PLV) [27].	Condensación de átomos de carbón producidos por la evaporación a temp. entre 3000 y 4000 °C del grafito. La fuente da anarría as un lósar	1.4	Alta calidad, buen control de diámetro, método costoso.	MWCNT y SWCNT
Descarga en un arco eléctrico [27, 33].	Condensación de átomos de carbón producidos por evaporación de grafito, usando una descarga eléctrica entre dos electrodos	1.5	Pocos defectos estructurales, es económico. Resultan tubos muy cortos y crecen de manera desordenada.	MWCNT y SWCNT
Deposición química por vapor (CVD) [34, 35].	Descomposición de un gas precursor que contiene átomos de carbono (hidrocarburo) en presencia de un catalizador metálico sobre un sustrato	1.5	Método simple y barato para producirlo a escala industrial, se pueden producir tubos alineados verticalmente. Algunos tubos presentan defectos estructurales.	MWCNT y SWCNT
Descomposición por gas [35].	Descomposición en un ambiente anóxico.	1	Fácil purificación y buena calidad.	SWCNT
Pirólisis [34, 35]	Se realiza en un reactor con baja presión.	2-3	Bajo rendimiento, mala calidad. Aún en desarrollo.	MWCNT y SWCNT

Tabla 2.1 Métodos de obtención de nanotubos [27, 33-35].

2.1.4 Funcionalización de Nanotubos de Carbono

Los nanotubos presentan algunas desventajas, entre ella: su solubilidad, ésta no puede ser posible en cualquier solvente, es por ello que la funcionalización de éstos se ha convertido en una posible solución a dicho problema [27]. Debido a la morfología de los NTC's, éstos presentan tendencia a sufrir aglomeraciones de nanotubos que interaccionan a través de sus fuerzas de Van der Waals; para evitar este problema, han surgido algunas soluciones como la adición de surfactantes, técnicas de sonicación² y funcionalización, dándose con esta última, enlaces covalentes [8, 36]. El concepto de funcionalización se refiere a la inserción

²La palabra sonicar o sonicado no se encuentra en el diccionario, pero se entenderá como la acción de aplicar energía de ultrasonido a una solución (con el fin de dispersar los nanotubos de carbón).

de diferentes grupos químicos a la estructura molecular de los nanotubos con el objetivo de mejorar sus propiedades de solubilidad y con ello mejorar otras propiedades, tales como la conductividad eléctrica, resistencia mecánica y otras. Un ejemplo de funcionalización es la producida con grupos carboxílicos, los cuales ayudan a entrelazar a las nanoestructuras para poder formar bloques y para que estos puedan tener una mejor interacción con otros compuestos [37, 27].

Existen diferentes métodos de funcionalización, uno es el realizado en las puntas de las estructuras moleculares del nanotubo, ésta no daña la integridad de la naturaleza aromática de la nanoestructura y se puede conseguir en condiciones bien establecidas. La funcionalización realizada en las paredes de las nanoestructuras, tiene el inconveniente que en ocasiones la cantidad funcionalizada es excesiva, ocasionado que los nanotubos pueden eventualmente perder sus propiedades conductoras, ya que esto puede interrumpir el solapamiento de los orbitales π , es decir, la interrupción en la combinación de los orbitales π de dos diferentes átomos [8].

Cuando se tiene la matriz polimérica, la previa funcionalización de los nanotubos ayudará a mejorar el enlace que existe entre las nanoestructuras y el polímero a utilizar, esto se debe a que los enlaces π (enlaces covalentes que se forman por la hibridación intermedia entre sp² y sp³ que tienen los NTC's) encontrados en los nanotubos se abren, dando paso a una mejor dispersión y por consiguiente un consumo menor de tiempo en la sonicación de algunos compositos, así también se da uniformidad en las nanoestructuras de la matriz polimérica formada. Existen otros grupos químicos capaces de insertarse en los nanotubos, como lo es el grupo carboxilo (COOH), entre otros [37].



Figura 2.5 Diferentes formas de funcionalización[38].

2.1.5 Conductividad eléctrica de NTC's

La conductividad eléctrica es tal vez la propiedad más importante de los nanotubos de carbón, debido a que puede ser explotada en una amplia gama de dispositivos electrónicos.

Para entender la razón de la conductividad eléctrica en los NTC's es importante explicar lo que sucede en la estructura electrónica del grafito (entiéndase por NTC una hoja de grafito enrollada). El carbón presente en la hoja de grafito, cuenta con cuatro electrones de valencia, de los cuales, tres están fuertemente enlazados al átomo de carbón contiguo, esto ocasiona que el grafito tenga una rigidez en el plano horizontal. El cuarto electrón está deslocalizado y está siendo compartido con todo los átomos restantes presentes en la estructura, lo que permite el transporte de energía a través de éste. Lo anterior, otorga a los NTC's la capacidad de contar con ciertos ángulos de enrollamiento (índices de Hamada), en función a lo anterior, se pueden tener nanotubos con características de un semiconductor o un conductor.

Una multiplicidad de ondas o aros de energía alrededor de la circunferencia del nanotubo, darán como resultado una onda estacionaria de electrones [39]. Esta característica en los nanotubos evita la propiedad de tener una "banda prohibida" igual a 0, con la cual cuenta el grafeno y le imparte a los NTC's las características de un metal o un semiconductor, lo cual estará en función de cómo la hoja de grafeno haya sido enrollada (índices de Hamada) [40].

En general existen dos teorías para describir el transporte de electrones en los NTC's:

- Transporte difusivo. En este transporte, los electrones se mueven de un lugar de mayor concentración hacia un lugar con menor concentración.
- Transporte balístico: Éste transporte toma a los conductores en una sola dimensión. La inyección de electrones en un conductor balístico hace emerger dichos electrones en la extremidad del conductor. La conductividad es independiente de la longitud de los conductores [40].

La conductividad eléctrica en compositos se explicará más adelante.

2.2 Polímeros

Un polímero es una molécula de alto peso molecular, constituido por unidades iguales de uno o más compuestos sencillos, llamados monómeros, que se repiten a lo largo de la cadena. En algunos casos la repetición de los monómeros es lineal, en otros casos son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

El peso molecular de un polímero puede variar entre 10,000 y 20,000 g/mol (bajo peso molecular), por otro lado, puede haber polímeros que alcancen hasta varios millones de g/mol en su peso molecular. El mencionado peso molecular es la variable fundamental que controla las características y propiedades de los materiales poliméricos.

El enlace entre los átomos es covalente, haciendo que estos materiales sean regularmente pobres conductores de calor y electricidad, teniendo así aplicaciones como aislantes térmicos y eléctricos [41, 42].

2.2.1 Clasificación de los polímeros

Debido a la extensa variedad de polímeros, es posible clasificarlos de diferente forma, según se tome algún criterio en especial. Una forma habitual es agrupar a los polímeros según sus propiedades físicas, las cuales están relacionadas con la estructura molecular. Desde este punto de vista, se pueden clasificar los polímeros en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros[41].

2.2.2 Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos están constituidos por macromoléculas que forman cadenas lineales o ramificadas, en donde solo existen fuerzas de unión física. Dichas fuerzas son débiles y se reducen debido al efecto que ejerce la temperatura, ocasionando que estos polímeros se ablanden al calentarlos y se endurezcan al enfriarlos. Estos materiales son reversibles, de manera que resulta fundamental para el factor de reciclado de materiales. Los polímeros termoplásticos se reblandecen y son solubles en determinados disolventes. Estos polímeros son los de mayor consumo [41, 42].

2.2.3 Termoestables

La estructura molecular de los polímeros termoestables consiste en cadenas unidas entre sí mediante enlaces covalentes. El elevado grado de reticulación hace que este polímero presente una estructura reticular muy rígida. Estos polímeros, después de haber sido procesados, no se pueden fundir ni disolver y mantienen su estructura y dureza ante cambios de temperatura. En consecuencia, estos materiales no se pueden volver a moldear, no son reutilizables [41, 42].

2.2.4 Polisulfona

La Polisulfona (PSF) es un polímero termoestable, el cual se caracteriza por la unidad repetida de sulfona de difenileno. El polímero a utilizarse en la presente investigación será la polisulfona, este material es un termoplástico, color ámbar, rígido, que ofrece una alta resistencia térmica ($T_g = 195^{\circ}$ C), mecánica (2480 MPa), eléctrica (3.0E+ 16 Ω *cm), buena resistencia al pH entre 1 y 13, así como una excelente estabilidad a la radiación y mantiene bajos niveles de impureza iónica; sus propiedades permanecen constantes desde -100°C hasta 150°C. La polisulfona es soluble en solventes polares como el diclorometano. Adicionalmente ofrece resistencia a la hidrólisis en uso continuo en agua caliente y vapor a temperaturas hasta 150°C [43]. Es utilizado como componente de equipo médico, en injertos de equipos de limpieza y vapor, así como en líneas de proceso en varios tipos de industrias, entre ellas, las de pollo.



Figura 2.6 Estructura química de la Polisulfona [44].

2.3 Materiales Compuestos (Compositos)

Las mezclas obtenidas de un polímero y algún tipo de carga, filler o relleno, son llamadas materiales compuestos de matriz polimérica (compositos). Estos han llamado la atención de la comunidad científica debido a que mejoran las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas con los que cuentan los materiales de manera aislada [45, 46]. La unión de NTC's y algunos polímeros dan lugar a la formación de compositos poliméricos, estos materiales resultan ser de gran interés, ya que pueden poseer una combinación de propiedades ópticas, de alta resistencia mecánica, entre otras, capaces de ser aplicadas como sustratos para celdas solares. Recientemente dichas conjunciones han exhibido propiedades, las cuales han influido en la absorción de la luz solar, pero debido al pequeño (en el orden de micras) grosor con los que cuentan los semiconductores orgánicos, la luz no se ha podido capturar eficientemente [38].

Para formar compuestos polimérios, es necesario introducir los nanotubos de carbono en la matriz polimérica. La metodología para realizar lo anterior se explicará en el Capítulo 3.

En el momento en que los nanotubos se ponen en contacto con algún polímero, estos deben ser previamente disueltos en un disolvente, ésta disolución deberá ser capaz de poder dispersar³ las nanoestructuras dentro de la matriz polimérica, con el objetivo de evitar conglomeraciones dentro de la matriz. En la literatura se recomienda tener en contacto las nanoestructuras con un disolvente orgánico, debido a que dicho disolvente podrá disolver las nanoestructuras, ya que los NTC's no se disuelven en cualquier disolvente [45].

Al igual que cualquier material, los compositos poliméricos presentan algunos inconvenientes, como lo son la temperatura máxima de operación, la dispersión de las nanoestructuras dentro de la matriz, cambios en los niveles de transmitancia de luz a través de estos, entre otras; pero aún así suelen ser los materiales más utilizados debido a que con éstos se pueden realizar películas homogéneas, así también, se favorece un libre movimiento de los nanotubos a través de la matriz polimérica [45].

³La dispersión de nanotubos está en función de la mezcla de energía y temperatura capaces de formar el composito. [11]

2.3.1 Conductividad eléctrica en compositos

La conductividad eléctrica en compositos formados por nanotubos de carbón y un polímero puede ser explicada a partir de la teoría de percolación. En términos generales, la percolación es la transmisión de una propiedad a través de un medio, donde se toman en cuenta las propiedades del medio. En este caso, la propiedad considerada en la teoría de percolación es la conductividad eléctrica y el medio es el composito [47].

Un ejemplo simple se puede observar en la Figura 2.7, en donde se muestra que para que exista conductividad eléctrica a través del material, es necesario tener conexión entre los cuadros en dirección a la propiedad a medir, en este caso la conductividad eléctrica. El principio básico de la percolación eléctrica radica en el arreglo y la concentración de los NTC's en los compositos formados (los cuadros rojos representan los NTC's en la Figura 2.7). En todos los casos, la concentración de NTC's es quien condiciona la conductividad eléctrica de los compositos [40].



Figura 2.7 La concentración de NTC`s ocasiona un sendero percolativo.

La ecuación que describe la conductividad eléctrica en un composito es:

$$\sigma = C \left(f - f_c \right)^{t} \tag{2.1}$$

En donde "f" es la concentración de los NTC's, " f_c " el umbral de percolación, "t" el exponente crítico, y "C" es una constante, la cual, en el caso en que la concentración de nanotubos exceda al umbral de percolación, estará determinada por la propiedades conductivas de dichas nanoestructuras.

2.3.2 Orientación de Nanotubos

Se pueden distinguir dos diferentes técnicas de alineación para los nanotubos, la primera de ellas consiste en el crecimiento de tubos a lo largo de una dirección predeterminada o también dentro de algún sustrato; las segundas se realizan después del proceso de obtención de dichas nanoestructuras, teniendo como algunas técnicas las de compresión, filtración, aplicación de campos magnéticos y eléctricos(CE). Ésta última es la técnica que se utilizará en el presente trabajo, la cual ha sido demostrada como una metodología sencilla y económica de realizar [45].

En la técnica de aplicación de campo eléctrico, la disolución polímero/NTC`s es depositada sobre un sustrato, el cual tiene dos electrodos, los cuales podrían ser de Oro, Cobre, Fierro, entre otros metales; éstos servirán para poder aplicar el campo eléctrico procedente de una corriente alterna (CA) o de una corriente directa (CD), alineando así los nanotubos en función de la dirección de los electrodos [45, 46]. En algunos trabajos se ha identificado que durante la aplicación de un CE de CD, los NTC's presentan un nulo alineamiento entre los electrodos. Pero por lo contrario, estas nanoestructuras tienden a una rápida atracción hacia el electrodo negativo, sugiriendo que fueron cargados positivamente. En lo que respecta al CE de CA, los NTC's presentan una orientación preferencial en la dirección del campo eléctrico, como pudiera ser de manera transversal o longitudinal [46].

Para poder evaluar la alineación de los nanotubos en la matriz polimérica, son necesarias técnicas como: Microscopía de fuerza atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM), entre otras. En la técnica TEM se muestra evidencia de algunas propiedades geométricas en sitios específicos de los tubos, al mismo tiempo ésta técnica no es muy recomendable debido a que la preparación de las muestras, es muy complicada, y éstas pueden arruinar el arreglo que tienen las nanoestructuras. Existen otros análisis como son los de absorción óptica (OA),

fotoluminiscencia (PL) o la espectroscopía Raman, la cual se basa en la detección de niveles de energía en los materiales. En la tabla 2.2, se muestran los beneficios e inconvenientes de utilizar las últimas técnicas[45].

Técnica	Popularidad	Complejidad	Sensibilidad	Requerimiento de dispersión de los CNT
OA	Alta	Baja	Media	Mediana
PL	Baja	Mediana	Alta	Alta
Raman	Alta	Alta	Alta	Baja

Tabla 2.2 Comparación de técnicas de caracterización óptica para nanotubos [45].

2.3.3 Compositos Polímero - NTC's (Alineados)

Recientemente algunas investigaciones han demostrado que la alineación de nanotubos hacia cierta dirección dentro de una matriz polimérica ha podido mejorar las características de conductividad eléctrica, como las mecánicas de los nanotubos de carbón; ayudando a incrementar de ésta manera la eficiencia de dispositivos ópticos, tales como los diodos. La razón de la mejora radica en que la estructura dimensional de las nanoestructuras cambia al orientarlas, obteniéndose así, características de un material anisotrópico, y consecuentemente mejorando algunas de sus propiedades [46]. Un ejemplo es el aumento de hasta 7 órdenes de magnitud con respecto a conductividad eléctrica de compositos alineados y no alineados. Con respecto al mejoramiento de conductividad de las películas alineadas, esto se debe a la formación de un sendero percolativo (el cual se explicará en el apartado 3.1).

En algunas ocasiones al crear mezclas de algún polímero y NTC's, los compositos formados comprometen la transmitancia óptica de estos. Dicha transmitancia se define como la capacidad que tienen el espectro de luz para poder atravesar algún material, en donde, si éste contiene elementos que lo opacan u oscurecen, a dichos espectros les será difícil atravesar. Es por lo anterior, que en el presente trabajo se buscará alinear las nanoestructuras mediante un campo eléctrico, para de ésta manera no comprometer la trassmitancia óptica y al mismo tiempo tener una alta conductividad eléctrica. Es por ello,

que se pretende mediante la aplicación de un campo eléctrico, alinear las nanoestructuras a lo largo de las películas formadas, promoviendo así el incremento de la conductividad eléctrica en dichas películas. De manera paralela, con la variación en la concentración de NTC`s en los compositos, se busca mejorar también dicha conductividad.

2.4 Celdas solares orgánicas

La celda solar orgánica (CSO) es un dispositivo capaz de convertir la energía de la luz solar en energía eléctrica a través de materiales poliméricos semiconductores. En las celdas solares en bulto de películas compuestas (compositos) de polímeros semiconductores con MWNTs y SWNTs, la interacción de los nanotubos con el polímero, permite que los excitones generados por la luz, en este último, se disocien dentro de sus cargas separadas, y se muevan con mayor facilidad, con lo cual se incrementa la movilidad de electrones. Se ha encontrado que la conductividad de los compositos se incrementa por un factor de 10 [48].

La estructura general de una CSO está compuesta de diversas capas habitualmente de abajo hacia arriba como a continuación se describe: un sustrato, éste es regularmente de vidrio aunque también puede ser de un material polimérico flexible que actúa como soporte y protección del dispositivo, y que deben ser transparentes para permitir la entrada de luz solar hasta la capa activa; arriba del sustrato se encuentra un ánodo, el cual es regularmente un recubrimiento en forma de película de óxido de estaño dopado con indio (ITO, Indium Tin Oxide). La siguiente capa está compuesta de una película activa de polímero, la cual está compuesta de un donador débil (por ejemplo P3ATs) dopado con nanoestructuras, tales como nanotubos de carbón, los cuales actúan como aceptadores de electrones .Esta capa activa se define como una red interpenetrada bicontinua compuesta por un donador y un aceptador de electrones en la escala nanométrica con un área interfacial máxima. Por último, se tiene un cátodo, el cual tiene un bajo valor de función de trabajo, pudiendo ser construido de metales como el aluminio, cobre u oro [49, 50].

Los principales procesos que se llevan a cabo en una CSO se describen en cinco pasos: 1) la absorción de fotones de luz en la capa de polímero fotoactivo con la subsecuente excitación de los electrones de la capa activa, 2) formación del excitón, 3) difusión del excitón, 4) disociación del excitón y 5) la subsecuente colección de cargas. Por la

disposición del material orgánico entre los dos electrodos se forma un escalonamiento de las bandas de energía. Estos escalones energéticos son los que estimulan la disociación de los excitones y después separan las cargas que los componen [50]. A continuación se presenta una descripción detallada de los pasos antes mencionados:

El primer paso para la generación de energía eléctrica es la absorción de fotones de luz en la capa de polímero fotoactivo (la cantidad de luz recolectada depende del espectro de absorción de los materiales orgánicos), estos fotones crean a los excitones, quienes se difundirán a través del material para alcanzar la interface entre donadores y aceptores en donde después serán separados. El tercer paso es cuando las cargas se separan, esta separación depende principalmente de las propiedades del donador y del aceptor, así como de la arquitectura del dispositivo. Lo siguiente es la transportación de cargas y su posterior recolección en los electrodos. El resultado es metaestable, estando limitado coulombicamente y necesita un campo eléctrico para que el par electrón-hueco a través de la interface de donador/aceptor (D/A) se separe en cargas libres [8, 38].

Si el excitón, después de formarse, demora en disociarse por tener que moverse hasta las fronteras o uniones con los electrodos u otros materiales, las cargas se recombinan y disminuye la eficiencia de la celda. En otras palabras, mientras que la recolección completa de la radiación incidente puede requerir típicamente espesores de micras, la difusión de los excitones está limitada a unos pocos nanómetros. Por ello todos los excitones que se formasen en las partes superiores de una capa de una micra de espesor se aniquilarían antes de alcanzar la interfase D/A. Para reducir esa recombinación, y además aumentar la absorción de la luz, se han creado estructuras con dos o más capas finas de semiconductores orgánicos, con mejores resultados. En este caso las diversas capas pueden incrementar la absorción por la presencia de varios materiales orgánicos y distribuyen el escalonamiento energético de ellas, para mejorar la disociación de los excitones y la extracción de las cargas. Esas capas se denominan "p" o donadores (D) y "n" o aceptores (A) de electrones, según su función y cuando estas dos capas están en contacto, el resultado es una heterounión. Existen dos tipos de estructuras para crear una heterounión: una es de heterounión bicapa y la otra heterounión en bulto, esta última es la más estudiada [48, 8].



Figura 2.8 Estructura general de una celda solar orgánica [49].

<u>Capítulo 3. Desarrollo</u> <u>Experimental</u>

3.1 Elaboración de dispositivo para la alineación de nanotubos

Para realizar la alineación de los NTC's dentro de la matriz polimérica fue necesario construir un dispositivo (denominado celda) para aplicar un campo eléctrico (CE) de corriente alterna. La magnitud del campo eléctrico está en función de la separación entre electrodos (de aluminio). Con base en estudios realizados por Oliva-Avilés et. al. [46], se encontró que con un campo de 6 kV/m se alinearon MWCNT en una matriz de polisulfona (PSF). Por tanto, considerando que el equipo generador y amplificador de voltaje, utilizado para la aplicación del campo eléctrico, tenía como límite máximo 169 V (rms), se utilizó una separación entre electrodos de 20 mm. Dicha dimensión fue suficiente para poder obtener probetas con el fin de caracterizarlas eléctricamente. El CE máximo aplicado fue de 8.45 kV/m.

En la fabricación de la celda (dispositivo utilizado para la alineación de NTC's), se utilizaron como electrodos placas de aluminio comercial, las cuales fueron previamente cortadas, rectificadas y pulidas para obtener las siguientes dimensiones: 5 cm de largo, 2 cm de alto y 0.5 cm de ancho. El sustrato en donde se colocaron los electrodos fue vidrio de 7 cm de largo, 8 cm de ancho y un espesor de 0.5 cm. Es importante mencionar que al rectificar y pulir la base de los electrodos, se evitó la fuga de la mezcla polimérica PSF-NTC durante el proceso de alineación. Los electrodos se unieron en los extremos con vidrios Corning de 1 mm de espesor, mediante un pegamento comercial (KolaLoka). Posteriormente, se colocó plastilina en toda la periferia de cada celda, para así reducir las fugas de la mezcla de PSF-NTC-CH₃Cl. Al finalizar se obtuvieron 5 dispositivos (celdas), en la siguiente imagen (figura 3.1) se muestra la celda construida.



Figura 3.1 Celda para la alineación.

3.2 Elaboración de películas compuestas de PSF_MWCNTs.

3.2.1 Materiales utilizados

Los nanotubos de carbono utilizados fueron suministrados por Bayer Material Science⁴(Baytubes C150P[®]), teniendo las siguientes características: obtenidos por chemical vapor deposition (CVD) con diámetros promedio, interior y exterior de 4 y 13 nm respectivamente y una longitud de 1 a 4 micras.

Para la fabricación de las películas se utilizará Polisufona comercial (PSF, UDEL P-1700®, con una resistividad volumétrica de $3x10^{16} \Omega$ -cm) la cual fue suministrada por Solvay Advanced Polymers⁵. Antes de utilizar la PSF es necesario secarla junto a los nanotubos de carbón en una mufla, marca Thermo Scientific a 150°C por tres horas y media, de acuerdo a las especificaciones del fabricante (ver Figura 3.2).

⁴Bayer Material Science, Leverkusen, Germany. www.baytubes.com

⁵ Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, Georgia. www.solvayadvancedpolymers.com

Reactivo	Fórmula	Especificaciones	Proveedor
	Química		
Cloroformo	CHCl ₃	99 % pureza P.M. 119.39 g/mol	J. T. Baker
Nanotubos de carbono de pared múltiple	С	99.9 % pureza	Bayer Material Science
Polisulfona $\begin{bmatrix} 0 & -CH_3 \\ -C & -C \\ -C & -C \\ -CH_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -C & -C \\ -C$		Polisulfona comercial (PSF) (UDEL P- 1700®) Resistividad $3x10^{16} \Omega$ -cm	Solvay Advanced Polymers

Tabla 3.1 Reactivos utilizados para la fabricación de las películas de PSF-NTC`s.



Figura 3.2 Mufla Utilizada.

3.2.2 Preparación de las mezclas de PSF-MWCNTs

Para la fabricación de las películas compuestas se utilizaron 2 gramos de PSF disueltos en 10 ml de cloroformo (CH₃Cl) y se agitó mecánicamente por aproximadamente una hora o hasta tener totalmente disuelto el polímero. Separadamente, se pesaron diferentes cantidades de NTC's (0.1-0.5% w/w) y se dispersaron en viales, los cuales contenían CH₃Cl, esto con ayuda de un baño ultrasónico marca Brenson con potencia de 100W durante intervalos de 6 a 11 horas (ver Figura 3.3), dependiendo el contenido de nanotubos. La tabla 3.2 muestra el tiempo de sonicado y la cantidad de disolvente utilizado para cada porcentaje de nanotubos. En cada intervalo de 30 minutos de sonicación, fue necesario

cambiar el agua destilada presente en el baño ultrasónico, debido a que al cabo del mencionado tiempo se incrementaba la temperatura del baño hasta alcanzar aproximadamente 40-45°C. Lo anterior ocasionaba que el disolvente cambiará del estado líquido al gaseoso y la presión generada en el interior del vial se provocara la apertura de éste y la consecuente fuga del disolvente.

Películas PSF-NTC	MWCNT	CH ₃ Cl	Tiempo de sonicado
%	(mg)	(ml)	(hr)
0.1	3	11	6
0.2	6	15	9
0.3	9	18	10
0.5	15	20	11

Tabla 3.2 Cantidad de disolvente y tiempo de sonicado para la fabricación de las películas PSF-NTC's.

Posteriormente, las soluciones PSF-CH₃Cl y NTC-CH₃Cl se mezclaron mecánicamente en un vaso de precipitado de 50 ml durante 1 o 2 horas a una temperatura de 65°C hasta que el volumen de la disolución fue de 20 ml, esto fue con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de disolvente posible. Una vez que la disolución alcanzaba una viscosidad similar a la de la miel, ésta se vertió en las celdas descritas anteriormente. Se utilizaron 5 celdas para aplicar el CE a cada una de las diferentes concentraciones de NTC (Ver tabla 3.2). Las respectivas películas de referencia, sin la aplicación de CE, se vertieron en cajas petri. Tanto las celdas como las cajas petri se colocaron en una superfície nivelada con el objetivo de obtener películas con un espesor uniforme. Después de haber vertido la solución de PSF-NTC-CH₃Cl sobre la celda, éstas fueron cubiertas con un vaso de precipitado para generar una atmósfera saturada de cloroformo y así evitar la abrupta separación del disolvente de la matriz polimérica, de lo contrario el polímero sufría fracturas. Las películas obtenidas por este método tuvieron un espesor de 100 a 200 micras.



Figura 3.3 Baño ultrasónico utilizado para la dispersión de NTC`s en el disolvente.

3.2.3 Orientación de NTC en matriz polimérica.

Se fabricaron dos lotes de películas de PSF-NTC, utilizando contenidos de nanotubos desde 0.1% hasta 0.5% w/w (Ver tabla 3.2). Una vez que la solución de PSF-NTC-CH₃Cl fue homogénea, se vertió en las celdas construidas, y se procedió a aplicar el CE (ver figura 3.4). Al primer lote se le aplicó una diferencia de potencial de 169 V con una frecuencia de 300 a 500 Hz de corriente alterna. La magnitud del campo eléctrico se determinó en función del voltaje máximo alcanzado por el equipo (generador de voltaje BK Precision Modelo 4040DDS y un amplificador de voltaje marca TEGAM modelo 2340, los cuales arrojaban un máximo de 169 V rms).La distancia entre electrodos se calculó mediante la ecuación (1). Estas películas serán llamadas: "películas alineadas" de aquí en adelante, mientras que al otro lote no se le aplicó ningún campo, únicamente se vertió la solución de PSF-NTC`s-CH₃Cl sobre una caja petri, llamándose así de aquí en adelante "películas no alineadas".

$$E_{AC} = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{L}} \tag{3.1}$$

Dónde:

 E_{AC} = Campo eléctrico (kV/m)

V = Voltaje(V)

L= Distancia entre electrodos (m)

El valor del CE, con un voltaje de 169 V y una separación entre electrodos de 20 mm fue de 8.45 kV/m.



Figura 3.4 Vertido de la solución PSF-CH₃Cl-CNT en la celda diseñada, previamente a la influencia del campo eléctrico.

El procedimiento utilizado para la elaboración de las membranas con NTC`s orientados fue igual al de las membranas no alineadas. La única diferencia radica en la aplicación del CE al final del vertido en la celda.

Una vez vertida la solución polimérica, se procedió a realizar la alineación de los NTC's. En la Figura 3.5, se muestra el equipo con el que se aplicó el campo eléctrico a la solución de PSF-CH₃Cl-NTC. De las películas alineadas se realizaron un total de 5 muestras para cada uno de los porcentajes de nanotubos antes mencionados. Es importante señalar que cada una de las muestras se realizó en momentos separados, es decir, se terminaba con una muestra y se continuaba con la siguiente, aunque podía realizarse al mismo tiempo, no se hicieron pruebas simultáneas, ya que de hacerse, se corría el riesgo de que tanto el voltaje como la corriente eléctrica fueran diferentes en cada celda, aunado a ello, no se contaba con el equipo suficiente para poder corroborar lo contrario.

El CE se aplicó durante 10 minutos sin interrupciones, esto fue con la finalidad de no elevar la temperatura de la disolución polimérica. De tener más tiempo el CE, el disolvente presente se volatilizaba de forma abrupta, ocasionando que se formaran burbujas en la parte contigua de ambos electrodos, lo cual disminuía el área útil para la posterior caracterización eléctrica. Al momento de aplicar el campo, la diferencia de potencial era constante, éste era

de 169 V, mientras que la frecuencia se iba variando conforme pasaba el tiempo, los primeros 3 minutos se tenía a 300 Hz, los siguientes 2 minutos a 400 Hz y los últimos 4 minutos se graduaba a 500 Hz. Lo anterior se realizó porque al incrementar gradualmente la frecuencia, se observó que las líneas formadas por los NTC's empezaban a ser más claras y consistentes, es decir, el aumento gradual de la frecuencia es proporcional a una mejor alineación de las nanoestructuras. Al finalizar la aplicación del campo eléctrico, cada una de las cinco muestras se cubrieron con un vaso de precipitado de 1 L y se dejó evaporar la mayor parte del solvente por un lapso de aproximadamente 12 horas. Posteriormente, cuando las películas estaban cristalizadas, éstas fueron etiquetadas y se guardaron en un desecador para su posterior caracterización eléctrica.

Al finalizar de alinear todas los porcentajes de NTC's, y obtener sus respectivas películas, cada uno de ellas se secaron por lotes en un horno de convección a 100°C por 24 horas, esto fue con el objetivo de eliminar el disolvente residual contenido en la matriz polimérica. Cabe mencionar que tanto las probetas con NTC's orientados como no orientados fueron sometidas al mismo proceso de secado.

De las películas alineadas obtenidas previamente, se cortaron tres probetas de 19 mm de largo por 5 mm de ancho, con un espesor promedio de 200 μ m, las cuales se utilizaron para las pruebas de caracterización eléctrica.



Figura 3.5 Equipo para aplicación de campo eléctrico.

3.3 Obtención de probetas para caracterización eléctrica

Tal y como se mencionó en el apartado 3.2.3, después del proceso de secado, se procedió a seccionar cada una de las películas obtenidas, de manera que se obtuvieran probetas de las siguientes medidas: 17 mm de largo, 5 mm de ancho y 200 µm de espesor. De manera parcial se obtuvieran 18 probetas para cada porcentaje de NTC, las cuales 15 eran de películas alineadas y 3 de las no alineadas. Cabe mencionar que el largo de las probetas se cortó en dirección del campo eléctrico. En la Figura 3.6 se puedes observar las zonas de donde se obtuvieron las probetas mencionadas anteriormente y que éstas se puedan visualizar en la figura 3.7.

Para poder llevar a cabo las mediciones de resistencia de las películas de PSF-NTC, alineadas y no alineadas, fue necesario pintar electrodos de plata en los extremos de las mismas. Se utilizó pintura conductiva de plata (PELCO 187) para pintar electrodos de 5 mm de largo por 3 mm de ancho, es decir, 15 mm². Es importante mencionar que los electrodos cubrían completamente los extremos de la probeta, con la finalidad de minimizar los efectos de superficie. En total se obtuvieron 72 probetas, de las cuales 60 eran de películas alineadas, mientras 12 eran de las películas no alineadas. Una vez pintadas se dejaron secar por 24 horas.



Figura 3.6 Película obtenida después de aplicación de campo eléctrico.

3.4 Caracterización eléctrica de películas de PSF-NTC (Probetas)

Después de haber pintado los electrodos en las probetas (Ver figura 3.7a), se procedió a realizar la caracterización eléctrica de las mismas, con la ayuda de un electrómetro Fluke 1550 C MegOhmetro. Este dispositivo es capaz de medir la resistencia eléctrica DC de hasta $2T\Omega$.



Figura 3.7 a) Probeta. b) método para la obtención de resistencia eléctrica de las películas alineadas y no alineadas.

El procedimiento para la medición de resistividad fue el siguiente: primeramente se tomaron las probetas, que tenían el menor porcentaje de nanotubos, el cual fue de 0.1%, hasta finalizar con 0.5%. Dos electrodos (caimanes) fueron los responsables de transmitir la diferencia de potencial a cada probeta, dichos caimanes estuvieron colados en el área pintada con pintura de plata de cada probeta (Ver Figura 3.7b). El equipo descrito anteriormente, se configuró para que suministrara un voltaje a las probetas, de entre 3000 a 5000 V de manera gradual en un intervalo de 4 minutos, es decir, el voltaje empezaba desde 0 hasta llegar a un intervalo de 3000 a 5000 V en un periodo de 4 minutos. Al transcurrir el tiempo mencionado, se tomaba lectura de la resistencia medida, para después proseguir a medir otra probeta, y así sucesivamente hasta completar las 78 probetas obtenidas previamente. Tanto para las mediciones de resistividad de las respectivas 15 probetas alineadas como para las 3 no alineadas de cada porcentaje de nanotubos, se realizó un

promedio de sus mediciones, el cual se introduciría en la ecuación (3.1), que junto a un promedio de sus respectivas dimensiones, se obtuvo el valor de la conductividad eléctrica.

Para la medición del espesor de las probetas se utilizó un micrómetro digital, marca Truper (Figura 3.8) y con el espesor de cada probeta medida se pudo obtener el área transversal. Teniendo dicha área, la longitud y resistencia (lo cual midió el equipo), se procedió a calcular la conductividad eléctrica de cada probeta mediante la ecuación (3.1).



Figura 3.8 Micrómetro utilizado para conocer el espesor de cada probeta.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \tag{3.1}$$

En donde:

$$\sigma$$
 = Conductividad eléctrica [S/m]

 $R = \text{Resistencia} [\Omega \text{ ohms}]$

$$L = \text{Longitud} [m]$$

 $A = \text{ Årea } [\text{m}^2]$

Los valores obtenidos fueron capturados en una hoja de cálculo para su posterior análisis y la elaboración de gráficas respectivas. En la Figura 3.6 se muestra la dirección del CE y se observa en ésta, que los NTC's se alinean en dirección al campo eléctrico suministrado.

Capítulo4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización eléctrica de las películas compuestas de PSF/CNT

En la tabla 4.1 se observan las conductividades promedio de un total de 18 probetas diferentes, las cuales son de cada uno de los diferentes porcentajes de nanotubos analizados con y sin campo eléctrico. Este campo fue calculado teniendo en cuenta el cociente entre el voltaje suministrado y la distancia que había entre cada electrodo, dando como resultado 8.45 kV/m, tal y como se mencionó en el capítulo anterior.

% NTC	E _{ac} = 8.54Kv/m	E _{ac} = 0 Kv/m
	(S/m)	(S/m)
0.1	6.74E-07	3.68E-09
0.2	7.13E-02	4.85E-09
0.3	1.46E-02	1.65E-09
0.5	6.46E-02	1.58E-03

Tabla 4.1 Resultados promedio de conductividad eléctrica de los diferentes probetas analizadas

En la Figura 4.1 se muestra a escala logarítmica, las mediciones de conductividad realizadas a las probetas con y sin campo eléctrico, de los resultados del presente trabajo y los reportados por Oliva-Avilés. En la misma figura, se muestra que el eje de las abscisas representa el porcentaje en peso de NTC y el eje de las ordenadas la conductividad eléctrica de las películas de PSF-NTC[14].

La conductividad de la polisulfona en estado prístino se tomó de su ficha técnica, ya que el electrómetro no fue capaz de medir sus valores de resistencia.

Con respecto a los resultados del presente trabajo. Para las películas con 0.1% w/w (porciento en peso) de NTC, la diferencia entre las probetas con y sin campo eléctrico estribó en el aumento de 2 órdenes de magnitud, esto quiere decir que la aplicación de un campo eléctrico sobre las nanoestructuras sí favorece el aumento de la conductividad. En la Figura 18 se observa a escala macrométrica, que el CE favorece la alineación de los NTC's y por tanto forma una red percolativa que facilita el incremento de conductividad en las películas. Aunque los valores de conductividad para 0.1% w/w de NTC se encuentran en los órdenes de 10⁻⁷, estos valores aún son bajos para poder llegar a ser un material sustituto del ITO en la estructura de una celda solar orgánica (Ver tabla 4.1).

Por otro lado, en las películas con 0.2% w/w de NTC, la conductividad eléctrica en las películas alineadas incrementó en siete órdenes de magnitud respecto a las no alineadas. Es importante señalar que en éste porcentaje de NTC, se logró el mayor aumento de conductividad el cual fue de 7.13 x 10^{-2} S/m (Ver tabla 4.1).



Figura 4.1. Conductividad eléctrica de películas de MWCNT-NTC's fabricados con y sin campo eléctrico.

Las películas con 0.3% w/w de NTC mostraron un incremento en conductividad eléctrica de hasta 7 órdenes de magnitud, ubicándose en una conductividad promedio de las probetas alineadas de 1.46×10^{-2} S/m. Finalmente, las películas con 0.5% w/w de NTC mostraron un

reducido incremento en conductividad, con sólo un orden de magnitud. Los valores entre las probetas alineadas y no alineadas de éste último porcentaje de NTC, están muy cercanos entre si, éste efecto es causado por la formación de una densa red percolativa, originada por alta masa de nanotubos presentes en la matriz polimérica (10 mg), ocasionando aglomeraciones y dificultad para lograr la alineación de los NTC. Lo anterior también se puede observar en la figura 4.2, donde se muestra que con una relativa baja concentración de NTC en la matriz polimérica, es posible observar alineación de las nanoestructuras, dando lugar a un mejor flujo de electrones a través de las alineaciones mencionadas.

Al comparar los resultados de éste trabajo con los reportados por Oliva-Avilés, se encuentra lo siguiente: Los valores de conductividad eléctrica reportados por Oliva-Avilés, son en su mayoría, mayores a los reportados en éste trabajo. Con referencia a las películas alineadas, se encuentra que los valores de películas de 0.1% w/w, hay una diferencia de aproximadamente 2 órdenes mayores de magnitud de las reportadas por Oliva-Avilés comparadas con las del presente trabajo; al mismo tiempo, las de menor diferencia se hallaron en las películas de 0.3y 0.5 % w/w en donde lo valores son relativamente idénticos entre ambos resultados. Con lo que respecta a las películas que no estuvieran bajo la influencia de un CE, la menor diferencia entre valores de conductividad eléctrica, se hallan en las películas de 0.1% w/w, en donde los valores reportados por Oliva-Avilés et al. son 1 valor de magnitud mayor a los detallados en el presente; y la mayor diferencia radicó en las películas de 0.5% w/w, en donde las reportadas en ésta investigación son 4 órdenes de magnitud mayor a los descritos por Oliva-Avilés et al.

Aunque las principales diferencias en la metodología de la presente investigación, comparadas con lo reportado por Oliva-Aviles, estriban que en el presente, se proporcionó un CE de 8.54 kV/m y frecuencias entre 300 a 500 Hz, contra a 6 kV/m de CE y frecuencia de 60 Hz. Las relativas desigualdades entre los valores de conductividad de ambos trabajos, radican que para el presente trabajo no se tuvo el suficiente cuidado al momento de sonicar la solución de CH₃Cl-NTC's, ya que ésta, en muchas ocasiones alcanzó temperaturas mayores a 45°C, ocasionado que el disolvente cambiara de fase, y debido a la presión ejercida por éste, la tapa de los viales se abriera y la solución presente se derramara, aunado a lo anterior, también los NTC's se adherían a la tapa de los mismos viales. Todo esto

ocasionó que ya no se contara con un porcentaje en peso de lo que se describe en la tabla 3.2. En promedio los resultados de conductividad eléctrica obtenidos por Oliva-Avilés, son mayores a los reflejados en el presente trabajo.

4.2 Caracterización morfológica

Con el objetivo de relacionar el incremento de la conductividad eléctrica en las películas alineadas de PSF-NTC's, se tomaron micrografías ópticas a una magnificación de 7x a cada uno de los porcentajes de NTC's con y sin influencia de campo eléctrico. La escala a la que se encuentra es de 1 cm. La dirección del campo eléctrico es mostrada en la Figura 4.2 y para cada uno de los porcentajes se observa claramente una red de alineación de las nanoestructuras presentes en cada probeta, en función de la dirección del campo eléctrico, que en éste caso fue en orientación vertical.

Desde el porcentaje de concentración 0.1 % de NTC's hasta 0.3% es muy notable la alineación de los NTC's, así como la red que se forma en cada una de las probetas; en cambio, usando ésta técnica óptica, para el porcentaje de 0.5 NTC %, la red es muy poco apreciable a comparación con las demás. La alta concentración de nanotubos en estas probetas, ocasiona que la conglomeración entre las nanoestructuras sea mayor y por ende la visualización de la red sea poco apreciable. La morfología macroestructural no es tan similar con la reportada por Oliva-Aviléset. al. [46], ya que en el presente trabajo se logra notar una mejor alineación de las nanoestructuras, éstas se visualizan más constantes en su alineación vertical en cada una de ellas. Cabe mencionar que dichas diferencias se deben a la diferente escala utilizada en las micrografías, ya que en el trabajo reportado por Oliva-Avilés se utilizó una escala de 1 mm con una micrografía de 10x y en el presente trabajo la escala fue de 1 cm con micrografías de 7x.



Figura 4.2. Imágenes ópticas de las probetas conformadas por MWCNT-PSF, la columna de la izquierda representa a las probetas obtenidas mediante campo eléctrico, mientras que las del lado derecho sin dicho campo. Escala 1 cm.

4.3 Discusión de resultados

Se observó que las nanoestructuras formaron una red percolativa en el instante preciso en que se aplicó el campo eléctrico y una frecuencia variada de entre 300 y 500 Hz a la solución PSF-NTC's-CH₃Cl. También fue posible apreciar que la moderación de la frecuencia fue un factor importante para que dichas redes fueran visibles a macroescala.

En cuanto al análisis de los resultados de la variación de los diferentes porcentajes de nanotubos (0.1, 0.2, 0.3, 0.5% w/w), se observa como la conductividad eléctrica varía desde 6.74×10^{-7} hasta 6.46×10^{-2} respectivamente. Con base a lo anterior se puede observar el aumento en los órdenes de conductividad eléctrica de forma proporcional a la concentración de nanotubos en comparación a las películas que no estuvieron bajo la influencia de ningún campo eléctrico. Lo anterior explica la importancia que tienen el CE y la concentración de nanotubos presentes en cada disolución. El aumento de la conductividad se debe a dos procesos que gobiernan la formación y devolución de las redes de NTC: la alineación longitudinal de los NTC's (paralela al CE) y la aglomeración lateral (perpendicular al CE). Estos procesos fueron modelados por Zhu y colaboradores [51], y mostraron que la alineación longitudinal se debe al momento dipolo en los NTC's a causa del CE. El momento dipolo ocasiona una fuerza rotacional en los NTC que los alinea en dirección del CE. La magnitud de esta fuerza rotacional es fuertemente dependiente de la magnitud y frecuencia del CE. Por otra parte, la aglomeración lateral de los NTC se debe a que, aún cuando los NTC se encuentran alineados, las cargas eléctricas aplicadas a cada NTC interactúan con las demás aplicadas a otros NTC, lo cual produce una nueva atracción y fuerzas pulsantes entre los NTC [51].

En la Figura 4.2 se observa que con bajas concentraciones de NTC (0.1-0.2 % w/w) es más evidente la alineación longitudinal de los NTC's en la matriz polimérica. Mientras que en altas concentraciones (0.5% w/w) la aglomeración lateral se aprecia en mayor medida, lo cual concuerda con lo reportado por Zhu y colaboradores[51].

Un punto importante a considerar en la diferencia de valores de conductividad eléctrica entre las películas obtenidas en este trabajo y el reportado por Oliva-Avilés [14] es la concentración de NTC de cada disolución utilizada. En el caso de la presente investigación, no se tuvo un control adecuado de la cantidad de NTC's incorporados en la matriz

polimérica, debido a que durante el proceso de sonicación la temperatura del solvente se elevó a más de 45°C, lo que ocasionó que se perdiera cantidad importante de NTC en las paredes de los viales, así como en la tapa de los mismos. La acción que contrarestaría lo anterior, es situar la temperatura en un intervalo de entre 35 a 40° C durante el proceso de sonicado.

En la Figura 4.2, se observa la influencia de utilizar altas concentraciones de NTC (> 0.5% w/w) en la matriz polimérica, lo cual da como resultado la aglomeración de los mismos, ocasionado que la conductividad se eleve hasta 4 órdenes de magnitud respecto a las películas sin CE, esto último ocasionado posiblemente por el contacto cercano de los NTC's, que aunque no se encuentren alineados mantienen una distancia adecuada donde las fuerzas eléctricas y otras fuerzas (fuerzas viscosas y de van de Waals) alcanzan un equilibrio [51]. Por otro lado, el contacto del CE con la solución es de vital importancia, de lo contrario, la alineación de nanotubos en la matriz polimérica será imposible. Es por lo anterior, que debe tenerse especial atención en la metodología de elaboración de las celdas (dispositivos para alinear los nanotubos), la cual contendrá la disolución.

<u>Capítulo V. Conclusiones y</u> <u>Trabajos futuros</u>

5.1 Conclusiones

Se desarrolló una metodología para preparar películas de PSF con NTC's alineados mediante campo eléctrico con las siguientes especificaciones: La disolución para la elaboración de películas estuvo formada por Polisulfona y Nanotubos de Carbón de pared múltiple, estos disueltos en Cloroformo. El campo eléctrico utilizado fue de 8.45 kV/m con un voltaje de 169 V y un intervalo de frecuencia de entre 300 a 500 Hz. Las celdas fueron elaboradas de aluminio, éstas tuvieron medidas aproximadas de 5 cm de largo, por 2 cm de alto por 0.5 cm de ancho, entre los electrodos hubo una distancia de 2 cm.

Se comprobó que al aplicar un CE a una solución de PSF-NTC para formar una película, se incrementa la conductividad eléctrica hasta en siete órdenes de magnitud en el mejor de los casos. Sin embargo, los resultados mostraron una reducida influencia de la frecuencia del CE en el aumento de conductividad eléctrica de las películas de PSF-NTC.

Las películas alineadas que obtuvieron el mayor aumento en sus órdenes de conductividad eléctrica con respecto a las películas que no estuvieron bajo la influencia de un CE, fueron las de 0.2% y 0.3% w/w de NTC's con un aumento de hasta 7 órdenes de magnitud. Por otro lado, el porcentaje que tuvo el menor aumento, fueron las películas de 0.5 % w/w de NTC's, con tan solo 1 orden de magnitud de las películas alineadas con respecto a las que no lo estaban.

Al comparar los valores obtenidos de conductividad de las películas, bajo la influencia de un CE de 8.45 Kv/m y frecuencia de entre 300 y 500 Hz, contra las obtenidas por otros autores, las cuales tuvieron la influencia de un CE de 6 kV/m, y frecuencia de 60 Hz. Estos valores de conductividad eléctrica son muy similares entre ellos, lo que descarta la posibilidad que un aumento en la frecuencia, ocasionaría que la conductividad se viera

afectada en un aumento mayor en sus órdenes de magnitud comparadas con las que no tuvieron dicho aumento de frecuencia.

Porcentajes mayores a 0.5% no presentan cambios significativos en la conductividad eléctrica del composito, esto debido a la densa red de NTC's que se forma, reduciendo el efecto de alineación de estos. Además, dado que existe un compromiso entre transmitancia óptica y conductividad eléctrica, y en este caso la relación es inversamente proporcional, no se recomienda su uso en celdas solares.

Aunque no se obtuvieron valores cercanos a un vidrio conductor $(1x10^5 \text{ S/m})$, los valores de conductividad eléctrica de las películas desarrolladas en este trabajo (valor de la más alta), alcanzan valores de un semiconductor y pueden ser utilizadas como capa buffer en una celda solar. Y aunque las películas elaboradas no llegaron a tener la conductividad necesaria del ITO, como para poder sustituirlas en la estructura de una celda solar orgánica, se logró un aumento importante en la conductividad eléctrica de estos materiales.

5.2 Trabajos futuros

Es recomendable seguir realizando experimentos que contengan porcentajes entre 0.1% y 0.5% w/w de NTC`s, en donde la alineación de dichas nanoestructuras, es más sencilla de configurar que en porcentajes menores o mayores a dicho intervalo.

Existen un amplio número de tipos de nanotubos, y por ende sus características son diferentes entre cada uno de ellos. De acuerdo a lo anterior, es de gran interés investigar los efectos de un campo eléctrico en los nanotubos de pared sencilla, debido a que éstos presentan una mayor conductividad eléctrica intrínseca comparada con los de pared múltiple.

Aunque el aumento de conductividad entre las probetas con y sin campo eléctrico analizadas en el presente trabajo y los reportados por Oliva-Avilés son muy similares, es recomendable aumentar el voltaje y la frecuencia del CE. Aunque para lo anterior, es necesario adquirir equipo que pudiera medir corriente de altas frecuencias (MHz).

El uso de diferentes tipos de nanotubos, así como de polímeros, daría como resultado la formación de nuevos compositos, y subsecuentemente, las características de estos serían diferentes a las presentadas en el presente trabajo.

Al igual que la conductividad aumenta al alinear nanoestructuras de manera longitudinal de las películas, también lo haría al alinear a través del grosor de las mismas. Lo anterior daría como resultado un mayor aumento en los órdenes de magnitud comparados con los nanotubos alineados de manera longitudinal, llegándose a valores de conductividad eléctrica similares a los del ITO.

Bibliografía

- International Energy Agency, «International Energy Agency,» 15 febrero 2010. [En línea].
 Available: http://www.worlenergyoutlook.org/media/weo2010.pdf. [Último acceso: 2 julio 2012].
- [2] Revista de la Academia mexicana de ciencias, «Energías Alternativas,» *Revista de la academia mexicana de ciencias,* vol. 61, nº 2, 2010.
- [3] F. González and E. Barrera-Calva, "Princippios de las celdas fotovoltaicas," *Revista de Energías Renovables,* vol. 3, no. 10, pp. 12-15, 2010.
- [4] L. Sigaut and P. Knoblauch, "Física Recreativa," Octubre 2001. [Online]. Available: http://www.fisicarecreativa.com/informes/infor_especial/BandGap_lore_2k1.pdf. [Accessed 12 Abril 2012].
- [5] C. Livermore y J. Voldman, «Material Property database,» Massachusetts Institute of Technology, 20 Febrero 2004. [En línea]. Available: www.mit.edu/6.777/matprops/ito.htm. [Último acceso: 2012 Junio 12].
- [6] M. Martínez Calvo, M. Gutiérrez García y J. Herrero Rueda, «Método de obtención de óxidos conductores eléctricos y trasnparentes mediante pulverización catódica». España 16 Abril 2000.
- [7] C. G. Granqvisit y A. Hultaker, «Transparent and conducting ITO films: new developments and applications,» *Thin solid films,* vol. 411, nº 1, pp. 1-5, 2002.
- [8] C. P. Atienzar, Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotuboes de carbono de pared única funcionalizados, Valencia: Universidad politécnica de Valencia, Departamento de Química, 2007.
- [9] J. Puigdollers, C. Voz, P. Ortega, I. Martín, A. Orpella y R. Alcubilla, «Tecnología de semiconductores orgánicos: fabricación de dispositivos electrónico en aulas docentes,» *IEEE-RITA*, vol. 4, nº 1, pp. 69-74, 2009.
- [10] P. L. D. R. A. D. W. V. R. P. R. Brian J. Landi, "Carbon nanotubes for space photovoltaic applications," Albany, New York, 2007.
- [11] P. J. Harris, «Carbon Nanotube Composites,» International Materials Reviews, vol. 49, nº 1, pp. 31-43, 2004.

- [12] T. Kimura, H. Ago y M. Tobita, «Polymer composites of Carbon Nanotubes,» *Advanced Materials,* vol. 14, nº 19, pp. 1380-1383, 2002.
- [13] F. Du, J. E. Fischer y K. I. Winey, «Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites,» *Physical Review*, vol. 72, pp. 121404-1 - 121404-4, 2005.
- [14] A. I. Oliva Avilés, F. Avilés and V. Sosa, "Electrical and piezoresistive properties of muti-walled carbon nanotube/polymer composite film aligned by an electric field," *Carbon*, 2011.
- [15] Q. Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko and J. Mcleskey, "A comparision of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P3OT/TiO2 solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, no. 90, pp. 1034-1040, 2006.
- [16] L. Valentini, I. Armentano, J. Biagiotti, A. Marigo, S. Santucci and A. Kenny, "AC conductivity of conjugated polymer onto self-assembled aligned carbon nanotubes," *Diamond and related materials,* no. 13, pp. 250-255, 2004.
- [17] M. Rowell W., M. Topinka A. and M. McGehee D., "Organic solar cells with carbn nanotube network electrodes," *Applied Physics letters*, no. 88, pp. 233506-1 a 233506-3, 2006.
- [18] I. E. Pereda Soto, *Celdas fotovóltaicas en generación distribuida,* Santiago: Pontifica Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería, 2005.
- [19] Asociación de la Indutria fotovoltaica, "Hacia una electricidad respetuosa con el medio ambiente," Informe ASIF, Madrid, 2005.
- [20] G. López Andreoni, «Célula fotovoltaica, materia prima del panel solar,» Ingeniería y Ciencia, 28 Marzo 2012. [En línea]. Available: http://suite101.net/article/celula-fotovoltaica-materia-primadel-panel-solar-a38735. [Último acceso: 12 Junio 2012].
- [21] A. Labarta, J. P. Lázaro, M. Lizardre y F. Pascual, «Etitudela,» 20 Enero 2004. [En línea]. Available: http://www.etitudela.com/Electrotecnia/electronica/01d56993840f26d07/01d56994e30f40632/. [Último acceso: 12 Junio 2012].
- [22] M. Bizarro y F. M. Sánchez, «Universidad Autónoma de México,» 12 Febrero 2001. [En línea]. Available: http://132.248.12.175/mbizarro/12-Propiedades%20electricas.pdf. [Último acceso: 11 Junio 2012].
- [23] S. Lindner, «New generation silicon solar cells,» Engineering Physics, EUA, 2012.

- [24] Universidad de Cádiz, «Departamento de Química-Física,» 2 Julio 2012. [En línea]. Available: http://www2.uca.es/grupinvest/instrument_electro/Ramiro/docencia_archivos/SemiconductoresI.PDF. [Último acceso: 4 Julio 2012].
- [25] N. Campo Fenández, Análisis del ciclo de vida de una instalación fotovoltaica, Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya, 2010.
- [26] M. Maubert F., L. Soto S., A. M. León C. and J. Flores M., Nanotubos de carbono- La era de la nanotecnología, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química de Materiales, 2005.
- [27] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger and T. Pichler, "Functionalization of carbon nanotubes," *Synthetics Metals*, no. 141, pp. 113-122, 2004.
- [28] A. Luna Bugallo, Diseño, construcción y caracterización de un circuito formado por nanotubos de carbón mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [29] A. Samaniego Miracle, *Preperación de Biosensores amperométricos*, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [30] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, no. 354, pp. 56-58, 1991.
- [31] R. Pokrop, I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, M. Zagorska, D. Albertini, S. Lefrant, G. Louarn and A. Pron, "Electrochemical and Raman spectroelectrochemical investigation of single-wall carbon nanotubes- polythiophene hybrid materials," *Synthetics Metals*, no. 159, pp. 919-924, 2009.
- [32] L. G. Durango Mercado, "Plus Fromación," 24 Enero 2005. [Online]. Available: http://www.plusformacion.com/Recursos/r/Electronica-organica. [Accessed 12 Octubre 2011].
- [33] A. Maroto Valiente, «¿Cómo se obtienen los Nanotubos de Carbono?,» Universidad Nancional de Educación a Distancia (UNED), España, 2007.
- [34] O. Vasilievna Kharissova, «Obtención de los nanotubos alineadas mediante radiación de microondas,» *Cienica UANL*, vol. 10, nº 3, pp. 269-274, 2007.
- [35] E. González y F. González , «Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono,» Univ. Sci., vol. 13, nº 3, 2008.
- [36] M. A. Velásquez, «UNAM (Artículos),» 5 Mayo 2006. [En línea]. Available: http://dcb.fic.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/articulos/a_hibridacion.pdf. [Último acceso: 13 Junio 2012].

- [37] C. Velasco, A. Martínez, F. Fisher, R. Ruoff y V. Castaño, «Improvement of termal and mechanical properties of carbón nanotube composites through chemical functionalization,» *Chemical materials,* vol. 4475, nº 15, p. 4470, 2003.
- [38] G. Chidichimo and L. Filoppelli, "Organic solar cells: Problems and perspectives," *International journal of photoenergy*, pp. 1-11, 2010.
- [39] M. Dunlavy, «Astronomy & Physics Demostration,» SMU, 7 Noviembre 2008. [En línea]. Available: http://www.ap.smu.ca/demos/index.php?option=com_content&view=article&id=116&Itemid=85. [Último acceso: 15 Mayo 2012].
- [40] G. R. Rutten, «The implemetation of carbon nanotubes in solar cells,» University Utrecht, USA, 2005.
- [41] M. Rico Varela, Estudio de la influencia de un modificador termoplástico polidisperso sobre una matriz epoxi-amina. Morfología, curado y separación de fases., Ferrol: Univeridad de Coruña., 2009.
- [42] R. León Almaraz y M. A. Ramírez Cruz, «Síntesis, caracterización y aplicación del PS entrecruzado a partir de residuos de PS,» *Revista Iberoamericana de Polímeros,* vol. 8, nº 2, pp. 112-137, 2007.
- [43] S. S. Polymers, «Technical Data: Udel P-1700 Polysulfone,» Solvay Specialty Polymers, EUA, 2012.
- [44] S. Kim, L. Chen, K. J. Johnson and E. Marand, "Polysulfone and functionalized carbn nanotube mixed matrix menbranes for gas separation: Theory and experiment," *Journal of Membrane Science*, no. 294, pp. 147-158, 2007.
- [45] K. Lakoubovskii, "Techniques of aligning carbon nanotubes," *Central European Journal of Physics,* vol. 4, no. 7, pp. 645-653, 2009.
- [46] A. I. Oliva-Avilés, F. Gamboa, F. Avilés and V. Sosa, "Estudio de la dinámica de orientación de nanotubos de carbono mediante campos eléctricos," in *NanoMex, encuentro Internacional interdisciplinario en nanociencia y nanotecnología.*, Mérida, 2011.
- [47] M. d. l. L. Pérez-Rea, J. Horta-Rangel, C. S. López-Cajún, J. B. Hernández-Zaragoza y V. M. Castaño, «Modelo híbrido de percolación y elemento finito para el análisis micromecánico de suelos,» *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 26, nº 2, 2009.
- [48] C. López, Desarrollo de películas compuestas de poli-3-Alquiltiofenos (P3ATS) y nanotubos de carbón., Chetumal: PROMEP, 2010.

- [49] A. A. Iribarren Alfonso, "Cubasolar," 29 Enero 2005. [Online]. Available: http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Energia/Energia48/HTML/articulo02.htm. [Accessed 13 Octubre 2011].
- [50] C. López, *Desarrolo de películas compuestas de poli-3-Alquiltiofenos y grafenos para aplicaciones fotovoltaicas.*, Chetumal: Protocolo (Jóven investigador), 2010.
- [51] Y.-F. Zhu, C. Ma, W. Zhang, R.-P. Zhang y N. Koratkar, «Alingment of multiwalled nanotubes in bulk epoxy composites via electric field,» *Journal of applied Physics*, vol. 105, nº 054319, pp. 054319-1 -054319-6, 2009.
- [52] U. Wien, "Institut Für Materialphysik," Universität Wien, 2004. [Online]. Available: http://www.univie.ac.at/spectroscopy/fks/forschung/ergebnisse/nanotubes.htm. [Accessed 28 Enero 2012].
- [53] C. Studio, "Crystal Studio," 02 Enero 2012. [Online]. Available: http://www.crystalsoftcorp.com/features.php. [Accessed 01 Marzo 2012].
- [54] D. E. Pacheco Catalán, *Síntesis de polímeros electroconductores para la aplicación en dispositivos energéticos no convecionales,* Mérida: Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2009.
- [55] I. Alonso, *Fabricación de supercapacitadores basados en polianilina y nanotubos de carbón,* México: Centro de investigación en materiales avanzados S.C., 2007.
- [56] M. A. Masuelli, A. Takara, N. A. Ochoa and J. Marchese, "Membranas de ultrafiltración de PSf de intercambio iónico. Aplicación al tratamiento de efluentes oleosos emulsionados.," IBEROMET XI, Viña del mar, 2010.
- [57] T. Kimura, H. Ago and M. Tobita, "Polymer composites of Carbon nanotubes aligned by a magnetic field," *Advanced materials*, vol. 14, no. 2, pp. 1380-1383, 2002.
- [58] J. O. Aguilar Aguilar, «Propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de películas poliméricas reforzadas con nanotubos de carbono,» Centro de Investigación Cientifíca de Yucatán, Mérida, 2009.