

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**Departamento de Investigación en Polímeros y
Materiales**

**Síntesis y estudio de PbI_2 obtenido por el método
de precipitación química y su composito Yoduro
de Plomo/Polivinil alcohol (PbI_2/PVA)**

TESIS

**Que para obtener el título de
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

1942

PRESENTA:

Bryan Maca Ossa

**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**

Hermosillo, Sonora

Junio de 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**

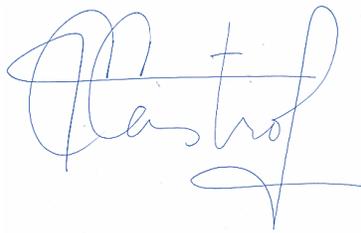


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

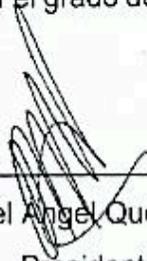
La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.



Dra. Teresa del Castillo Castro
Jefa del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría del Ingeniero Bryan Maca Ossa, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencia de Materiales**.



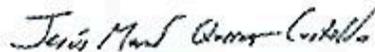
Dr. Manuel Ángel Quevedo López
Presidente



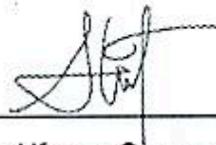
Dra. Mérida Sotelo Lerma
Secretaria



Dr. Antonio Ramos Carrasco
Sinodal



Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo
Sinodal



Dr. Jesús Alfonso Caraveo Frescas
Sinodal Externo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el otorgamiento de una Beca (CVU No. 1100657) durante la duración del posgrado para poder continuar con mis estudios.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora (UNISON) por el aporte de reactivos, equipo e instalaciones necesarios para realizar los experimentos del presente proyecto.

Al Dr. Manuel Ángel Quevedo López y a la Dra. Mérida Sotelo Lerma, por ser mi director y codirectora de tesis, por aceptarme como su estudiante, por compartir sus conocimientos de ciencia de materiales conmigo, prestarme sus instalaciones para poder llevar a cabo el proyecto de tesis, ser una guía y apoyo en mi formación en todo momento.

A mi madre, Miriam Aide Ossa, y mi padre, Heriberto Maca, por todo el apoyo incondicional que siempre me han brindado y más ahora al estar lejos de casa, por todas esas lecciones y enseñanzas que me ayudan día a día a continuar luchando por mis sueños.

A mi familia materna y paterna por siempre alentarme a seguir adelante sin importar los obstáculos.

A mi novia, Leidy Vanessa Trujillo Sánchez, por ser tan incondicional conmigo y por ese apoyo emocional tan inmenso que me brinda, por la fortaleza y luz que me da y que me impulsa día tras día.

A mis amigos de la Maestría Ricardo, Paola, Charlie, Gibran y Jonathan, por esos momentos de convivencia tan amenos y divertidos.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Jeison, José Ángel, Rubén, Guillermo, Lorenzo, Dagoberto, Martin, Edgar, Igor y José Ramon, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias en el laboratorio.

Y a todas aquellas personas que hicieron mi estancia en la UNISON mucho más amena a pesar de estar lejos del hogar.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE ECUACIONES	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	X
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1	3
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 HIPÓTESIS	5
1.3 OBJETIVOS	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.2 Objetivos específicos	5
CAPÍTULO 2	6
2.1 ANTECEDENTES	6
2.1.1 Generalidades de Materiales 2D	6
2.1.2 Generalidades de Polímeros	7
2.1.3 Yoduro de Plomo (PbI ₂)	9
2.1.4 Polivinil Alcohol (PVA)	10
2.1.5 Síntesis de partículas	11
2.1.5.1 Precipitación Química	16
2.1.6 Caracterización Mecánica	16
2.1.6.1 Ensayo de tracción para polímeros	18
2.1.7 Caracterización estructural y Química	19
2.1.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)	19
2.1.7.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	21
2.1.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	23
2.1.7.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	25
2.1.9 Caracterización óptica	26
2.1.9.1 Espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV-Vis)	26
2.1.10 Caracterización Eléctrica	29
CAPÍTULO 3	32

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
3.1.1 Materiales	32
3.1.2 Métodos	32
3.1.3 Caracterización	36
CAPÍTULO 4	37
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1.1 Apariencia de las partículas PbI_2 y películas del compuesto PVA/ PbI_2	37
4.1.2 Caracterización Estructural	38
4.1.3 Caracterización Mecánica	40
4.1.4 Caracterización Morfológica	42
4.1.5 Caracterización Química	47
4.1.6 Caracterización Óptica	49
4.1.7 Caracterización Eléctrica	51
CAPÍTULO 5	55
5.1 CONCLUSIONES	55
5.2 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales categorías de los materiales 2D[7].	6
Figura 2. Polímero lineal y ramificado.	8
Figura 3. Estructura cristalina en (a) monocapa y (b) multicapa de nanolaminas de PbI_2 [18].	9
Figura 4. Representación grafica de algunos politipos del PbI_2 [16].	10
Figura 5. Energía libre ΔG en función del tamaño de partícula en crecimiento r [25].	13
Figura 6. Esquema de ángulo de contacto y fuerzas.	15
Figura 7. Curva Esfuerzo- Deformación de un polímero.	18
Figura 8. Características básicas de un experimento de difracción de rayos X[28].	19
Figura 9. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl)[30].	20
Figura 10. Representación de átomos y enlaces como esferas y resortes.	21
Figura 11. Espectrómetro infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)[31].	23
Figura 12. Representación esquemática de un experimento de SEM[28].	25
Figura 13. Estados de energía de los átomos o moléculas.	27
Figura 14. Progresión de los niveles de energía electrónica.	27
Figura 15. Transiciones a diferentes niveles de energía.	28
Figura 16. Esquema de síntesis de la matriz polimérica de PVA.	33
Figura 17. Muestras de película de PVA.	33
Figura 18. Esquema de síntesis de partículas de Yoduro de Plomo (PbI_2).	34
Figura 19. Partículas de Yoduro de Plomo (PbI_2), antes de eliminación de sobrenadante y secado.	34
Figura 20. Esquema de síntesis del compuesto PVA/ PbI_2 .	35
Figura 21. Películas del compuesto PVA/ PbI_2 con diferentes concentraciones de PbI_2 .	35
Figura 22. Partículas de PbI_2 antes del proceso de lavado.	37
Figura 23. Partículas de PbI_2 lavadas, secas y almacenadas.	38

Figura 24. Películas del compuesto PVA/PbI ₂	38
Figura 25. Difractograma de partículas de PbI ₂	40
Figura 26. Módulo de Young (a) y Esfuerzo de Cedencia (b) para el PVA y el compuesto de PVA/PbI ₂ con sus diferentes adiciones de partículas de PbI ₂	41
Figura 27. Imágenes SEM de las partículas de yoduro de plomo a) 350X, b) 3500X y c) transversal 2000X.	42
Figura 28. Micrografía SEM de la película de la matriz polimérica de PVA.	43
Figura 29. Micrografías SEM de las películas del compuesto de PVA/PbI ₂ con adición de partículas de PbI ₂ a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5% y d) 2.0%.	44
Figura 30. Micrografías SEM de las películas del compuesto de PVA/PbI ₂ con adición de partículas de PbI ₂ a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5% y d) 2.0% sometieron a cargas en tracción en el rango elástico de la curva esfuerzo-deformación.	45
Figura 31. Espectro FTIR de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI ₂	48
Figura 32. Espectro UV-Vis en transmitancia y absorbancia de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI ₂	49
Figura 33. Relación entre $\alpha h\nu^2$, $\alpha h\nu_{0,5}$ y la energía de los fotones $h\nu$	50
Figura 34. Curvas I-V del compuesto de PVA/PbI ₂	52
Figura 35. Cambio de la resistividad con la cantidad de partículas de PbI ₂ antes y después de ser sometidas a una carga en tensión en el rango elástico.	53

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de partículas de PbI_2 en los compuestos de PVA/ PbI_2 .	35
Tabla 2. Parámetros cristalográficos de las partículas de yoduro de plomo obtenidas.	39
Tabla 3. Valores promedio de Modulo de Young y Esfuerzo de Cedencia de las películas sin adición de partículas y el compuesto con las diferentes adiciones de partículas.....	40
Tabla 4. Resultados de EDS para las películas de PVA, PVA/ PbI_2 y para las partículas de yoduro de plomo (PbI_2).....	46
Tabla 5. Bandas características del PVA y yoduro de plomo.	47
Tabla 6. Valores de E_g de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI_2	51

LISTA DE ECUACIONES

(ecu. 1)	12
(ecu. 2)	12
(ecu. 3)	15
(ecu. 4)	17
(ecu. 5)	17
(ecu. 6)	17
(ecu. 7)	17
(ecu. 8)	20
(ecu. 9)	21
(ecu. 10)	22
(ecu. 11)	29
(ecu. 12)	29
(ecu. 13)	30
(ecu. 14)	30
(ecu. 15)	30
(ecu. 16)	30
(ecu. 17)	39
(ecu. 18)	50

LISTA DE ABREVIATURAS

PVA: Polivinil Alcohol

PbI₂: Yoduro de Plomo

XRD: Difracción de Rayos X (X Ray Diffraction)

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta- Visible

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló la fabricación de un material compuesto de matriz polimérica y adición de partículas de yoduro de plomo (PbI_2). La síntesis de las partículas de yoduro de plomo se llevó a cabo por el método de precipitación química, con este método fue posible sintetizar partículas con forma característica de hexágonos y tamaños en el rango los micrómetros los cuales fueron posibles determinar por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), además fue posible determinar por medio de difracción de rayos X la estructura cristalina de las partículas y se logró elucidar la composición química de las mismas por medio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Con las partículas de yoduro de plomo sintetizadas se fabricaron películas de un compuesto PVA/ PbI_2 , añadiendo cantidades de 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% de partículas a una matriz polimérica de PVA. Se determinó el comportamiento mecánico de las películas de la matriz de PVA y las películas del compuesto, en las que se observó una disminución del módulo de Young y el esfuerzo a cedencia al incorporar las partículas en la matriz. Por medio de la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) se encontraron valores para la brecha de energía óptica de las películas de PVA y de las películas del compuesto en un rango de 4 a 5,5eV, adicional a esto se realizaron pruebas para determinar si las películas presentan respuesta eléctrica, con este ensayo se logró determinar que, la adición de partículas de yoduro de plomo a la matriz polimérica de PVA hiciera que esta presentara una respuesta eléctrica.

ABSTRACT

In this work, the fabrication of a composite material with a polymeric matrix and the addition of lead iodide (PbI_2) particles was developed. The synthesis of the lead iodide particles was carried out by the chemical precipitation method, with this method it was possible to synthesize particles with a characteristic shape of hexagons and sizes in the micrometer range which were possible to determine by means of the technique of scanning electron microscopy (SEM), it was also possible to determine by means of X-ray diffraction the crystalline structure of the particles and it was possible to elucidate their chemical composition by means of energy dispersive spectroscopy (EDS).

With the synthesized lead iodide particles, films of a PVA/ PbI_2 compound were manufactured, adding quantities of 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0% of particles to a PVA polymeric matrix. The mechanical behavior of the PVA matrix films and the composite films was determined, in which a decrease in Young's modulus and yield stress was observed when incorporating the particles into the matrix. By means of the ultraviolet-visible spectroscopy technique (UV-Vis), values were found for the optical energy gap of the PVA films and the films of the compound in a range of 4 to 5.5eV, in addition to this, tests to determine if the films present an electrical response, with this test it was possible to determine that the addition of lead iodide particles to the PVA polymeric matrix caused it to present an electrical response.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

A nivel mundial los centros médicos de primera línea están equipados para atender y monitorear constantemente los signos vitales de los pacientes que llegan a estos, pero en una situación anómala, como la que estamos viviendo actualmente, pone en evidencia como los instrumentos de monitoreo no son suficientes ni de fácil transporte, para cumplir con la misión de salvaguardar la vida humana. Por lo tanto, surge la necesidad de generar dispositivos livianos, fácil de utilizar, y con alta precisión, que permitan a las personas prestadoras de salud cumplir con dicha misión. Si bien los dispositivos de monitoreo actuales cumplen con su función, siempre se va a requerir la optimización del servicio.

Por otro lado, en los campos de los dispositivos portátiles y la electrónica médica, las aplicaciones de los sensores convencionales, fabricados con materiales semiconductores rígidos o materiales metálicos, se ven gravemente restringidos por su flexibilidad limitada y cumplimiento mecánico. Todo lo anterior, ha generado una revolución en los sensores flexibles, con alta capacidad de estiramiento y una robusta resistencia mecánica, recibiendo gradualmente una gran atención en los dispositivos electrónicos flexibles. Uno de los ejemplos más destacables en el campo, ha sido el hidrogel, una estructura de red porosa de polímero con alto contenido de agua, presenta una excelente hidrofiliidad, capacidad de estiramiento y elasticidad mecánica, y ha surgido ampliamente en los campos de administración de fármacos, apósitos para heridas y almacenamiento de energía[1]. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío combinar la alta capacidad de estiramiento y la alta sensibilidad en un sensor de deformación de hidrogel para aplicaciones prácticas de detección, lo que exige mantener la integridad de la matriz de polímero en general bajo una gran deformación y revelar cambios violentos en la red conductora bajo una pequeña deformación simultáneamente[2], [3].

En búsqueda de una resolución a dicha problemática, se han propuesto métodos para mejorar el rendimiento mecánico y eléctrico de los polímeros en forma de película. La propiedad mecánica también puede mejorarse mediante la adición de rellenos de nanomateriales en la red de polímeros proporcionando rutas alternativas de disipación de energía. Actualmente, los materiales de percepción, como las nanopartículas, los nanocables y los materiales a base de carbono, se han introducido ampliamente en las redes de polímeros para mejorar la capacidad de estiramiento y la sensibilidad del sensor de deformación. Allí, los nanomateriales conductores bidimensionales (2D), por ejemplo, el grafeno y sus derivados, el fósforo negro, se han robado la atención debido a sus propiedades únicas de flexibilidad, enlace covalente plano y dependencia y resistencia mecánicas[2], [4], [5].

Desde el aislamiento del grafeno de una sola capa en 2004, los materiales bidimensionales (2D) han ganado una enorme atención debido a sus propiedades distintivas en relación con su forma en bulto. El aislamiento del grafeno se ha convertido en una referencia para todos los materiales 2D y abrió la posibilidad de descubrir aún más. Hoy en día, hay docenas de nuevos materiales 2D, que incluyen nitruro de boro hexagonal, dicalcogenuros de metales de transición, óxidos de metales de transición, arcillas, etc. [6].

Los materiales 2D son materiales cristalinos que constan de una o unas pocas capas de átomos, siendo el tamaño lateral mucho mayor que el grosor. Desde la exitosa preparación del grafeno, el empleo de materiales 2D se ha convertido en una posibilidad, provocando un auge en el estudio de dichos materiales. La mejora continua de la tecnología en la preparación de materiales 2D y la manipulación de materiales a escala atómica, han promovido en gran medida el desarrollo de materiales 2D y dispositivos 2D[7].

1.2 HIPÓTESIS

Las partículas de Yoduro de Plomo (PbI_2) sintetizadas mediante el método de precipitación química e incorporadas a una matriz polimérica de PVA, hará que el compuesto formado presente una respuesta eléctrica y mejore sus propiedades eléctricas al incremento de dichas partículas en la matriz.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar partículas de Yoduro de plomo (PbI_2) obtenidas mediante método de precipitación química y estudiar el efecto que tiene su incorporación a una matriz polimérica de Polivinilalcohol (PVA), con el fin de su posible aplicación como compuesto en sensores electromecánicos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Analizar los parámetros de síntesis de las partículas de PbI_2 .
- Estudiar la composición y estructura cristalina de las partículas de PbI_2 obtenidas en la primera fase.
- Sintetizar partículas de PbI_2 a partir de los parámetros de síntesis adecuados para su posterior incorporación en la matriz polimérica de PVA.
- Caracterizar morfológica, composicional y estructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (XRD) las partículas de PbI_2 obtenidas.
- Fabricar un compuesto PbI_2/PVA mediante el proceso por el cual se obtuvieron mejores resultados.
- Comprender el comportamiento electromecánico del compuesto PbI_2/PVA .

CAPÍTULO 2

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 Generalidades de Materiales 2D

Los materiales 2D enlazados covalentemente poseen una amplia gama de aplicaciones debido a sus excepcionales propiedades. Por ejemplo, el grafeno, que fue el primer material 2D, es extremadamente fuerte, posee alta conductividad térmica y eléctrica, además de poder exhibir el efecto Hall[8]. Otros materiales 2D, como el nitruro de boro hexagonal y los calcogenuros de metales de transición, también se han investigado con gran interés, por sus aplicaciones prometedoras. En su estado en bulto (3D), los materiales 2D consisten en capas unidas fuertemente por medio de interacciones intermoleculares o fuerzas de Van der Waals y que pueden exfoliarse o separarse incluso en capas individuales independientes[9].

Los materiales 2D son materiales cristalinos que consisten de una o unas pocas capas de átomos en las que uno de sus lados es mucho mayor que su espesor. En la figura 1 se muestran las principales categorías de los materiales 2D, las cuales pueden ayudar a comprender a los materiales 2D de forma macroscópica. Debido a sus excelentes propiedades ópticas, electrónicas y otras propiedades físicas, los materiales 2D son ampliamente utilizados en nanoelectrónica y optoelectrónica[7], [10].

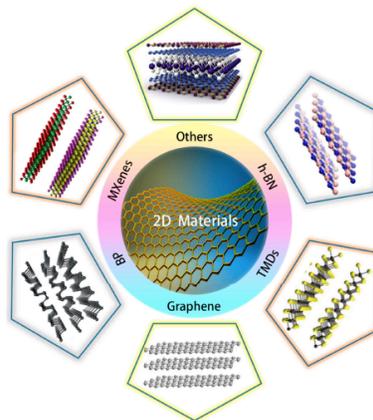


Figura 1. Principales categorías de los materiales 2D[7].

Se han identificado una serie de avances y cualidades únicos en los materiales 2D. Primero, el confinamiento de electrones en regiones ultradelgadas (una capa de átomos de espesor), lo cual hace que sus propiedades eléctricas sean atractivas, que a su vez son ideales para el estudio de física de materia condensada y dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Segundo, el fuerte enlace covalente en el plano junto con el espesor atómico permiten que estos materiales exhiban excelente resistencia mecánica, gran flexibilidad y transparencia óptica. En tercer lugar, el gran tamaño lateral (con respecto a su espesor), aunque mantienen el espesor atómico, genera que estos materiales tengan una ultra alta superficie específica, esto último siendo sumamente atractivo para aplicaciones relacionadas con la superficie, como lo son la catálisis y los supercondensadores. En cuarto lugar, la procesabilidad de estos materiales basada en soluciones para la fabricación de películas delgadas de alta calidad haciendo uso de métodos simples, como la filtración al vacío, recubrimiento por rotación (spin coating), recubrimientos por pulverización y la impresión por inyección de tinta, son esenciales para aplicaciones tales como celdas solares y supercondensadores. Y por último, pero no menos importante, la alta exposición de los átomos de la superficie hace posible la fácil regulación de las propiedades y funcionalidades mediante la modificación y/o funcionalización de la superficie, dopaje de elementos y/o ingeniería de defectos, deformaciones y fases[9], [11], [12].

2.1.2 Generalidades de Polímeros

Los polímeros son materiales compuestos de moléculas grandes, o macromoléculas formadas por una unión de tipo covalente de una o más moléculas pequeñas (o unidades simples) conocidas como monómeros. A dicho proceso de unión entre monómeros se conoce como “polimerización”, proceso por el cual se obtienen los diferentes tipos de polímeros, la polimerización se puede llevar a cabo principalmente de dos formas, polimerización por adición y polimerización por condensación[13], [14].

Los polímeros se pueden clasificar de diferentes maneras: según su proceso de síntesis, según su estructura molecular o grupos funcionales que posea. Otra de las formas en que se pueden clasificar los polímeros es determinando si se trata de un polímero lineal o un polímero ramificado. Cuando se habla de un polímero lineal éste es aquel que está formado por moléculas, enlazadas covalentemente, tal manera que se genera una “cuerda o espagueti”. Por otro lado, cuando se habla de un polímero ramificado éste tendrá cadenas primarias (largas) y cadenas secundarias (cortas) o ramificaciones que nacen de la cadena principal[13].

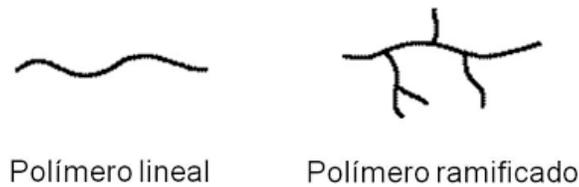


Figura 2. Polímero lineal y ramificado.

Otra forma de clasificar a los polímeros es de acuerdo con su comportamiento térmico y mecánico. Por un lado, se tiene a los polímeros termoplásticos, los cuales están formados por largas cadenas de monómeros, generalmente estos polímeros tienen un comportamiento mecánico plástico y dúctil, sus cadenas pueden estar ramificadas o no y existen interacciones débiles de Van der Waals entre cadenas diferentes. Estos polímeros pueden ablandarse y fundirse cuando son calentados facilitando así su procesabilidad y reciclaje[13].

Podemos encontrar también los llamados polímeros termoestables que están conformados, igualmente, por cadenas (lineales o ramificadas), esta vez unidas fuertemente por enlaces covalentes (entrecruzamiento) formando así redes tridimensionales. La red tridimensional confiere a estos polímeros una mayor resistencia mecánica y mayor fragilidad en comparación con los polímeros termoplásticos. A diferencia de los polímeros termoplásticos, los termoestables al ser calentados no se funden, por el contrario, empiezan a degradarse, por tal razón no son fáciles de procesar, y debido a su entrecruzamiento también son difíciles de reciclar[13].

Por último, están los elastómeros, estos polímeros poseen una alta deformación elástica, en cuanto a su comportamiento térmico pueden tomar características de un termoplástico o un termoestable ligeramente entrecruzado[13].

2.1.3 Yoduro de Plomo (PbI_2)

El yoduro de plomo (PbI_2) es un semiconductor intrínseco anisotrópico de banda ancha que tiene un alto peso molecular y una alta resistividad[15], [16]. Posee una estructura en capas las cuales involucra una capa empaquetada hexagonalmente cerrada de iones de Pb^{2+} intercalada entre dos capas de iones de I como se muestra en la figura 3[16], [17].

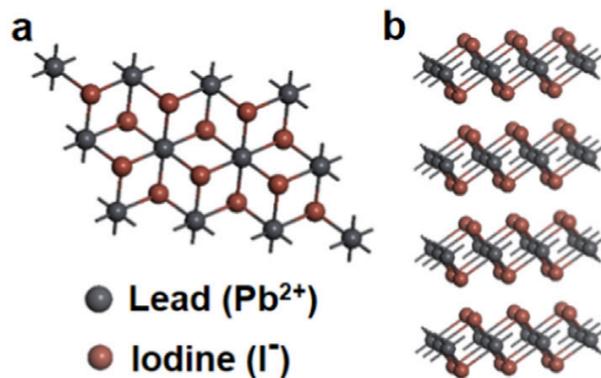


Figura 3. Estructura cristalina en (a) monocapa y (b) multicapa de nanolaminas de PbI_2 [18].

Este material presenta fuertes enlaces químicos intracapa pero la interacciones entre capas son de naturaleza débil (interacciones de Van der Waals)[17]. La estructura atómica del PbI_2 se puede apilar en una variedad de formas (figura 4) debido a las débiles fuerzas entre las capas, cabe resaltar que la estructura más común es el politipo trigonal 2H.

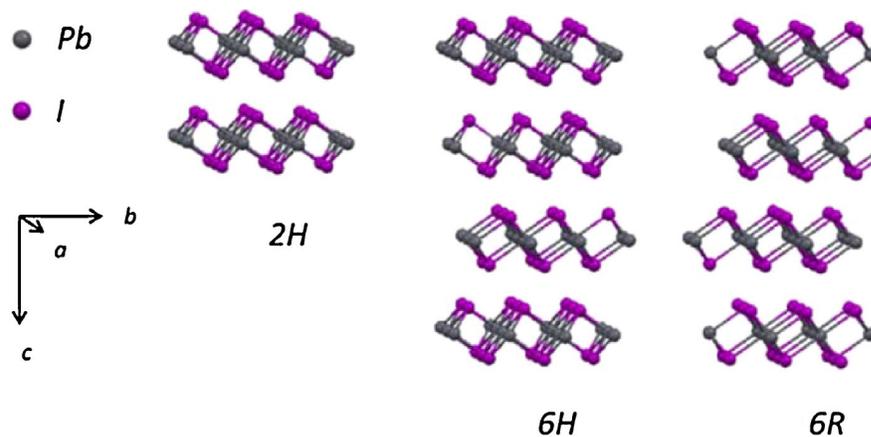


Figura 4. Representación gráfica de algunos polimorfos del PbI_2 [16].

Debido a sus excelentes propiedades eléctricas, ópticas el PbI_2 es un candidato excelente y prometedor para detectores de temperatura ambiente de alta eficiencia[17], detectores de rayos X y rayos gamma de baja energía, así como un material básico para la preparación de perovskita híbrida orgánica inorgánica utilizada en células solares[16], detectores de infrarrojo medio, sensores químicos, etiquetado y diagnóstico biológicos, diodos emisores de luz, dispositivos fotovoltaicos y sondas de microscopía de barrido[19].

2.1.4 Polivinil Alcohol (PVA)

Uno de los materiales poliméricos ampliamente difundidos en tecnologías verdes es el alcohol polivinílico (PVA). El PVA fue sintetizado por primera vez en 1924 por Hermann y Haehnel al saponificar poli(éster de vinilo) con una solución de hidróxido de sodio que resultó en una solución de PVA. Los atributos fisicoquímicos y mecánicos del PVA se rigen por el número de grupos hidroxilo presentes en el polímero de PVA[20].

El PVA se ha caracterizado por una alta solubilidad, bajo costo, respetuoso con el medio ambiente, transparencia, rigidez dieléctrica, una buena capacidad de almacenamiento de carga e interesantes propiedades ópticas. En los polímeros polares, la presencia de grupos polares con gran afinidad electrónica es suficiente para formar una coordinación con los grupos catiónicos o superficiales de los

rellenos y, por lo tanto, estabilizar un nanocompuesto homogéneo. El PVA tiene un esqueleto de cadena de carbono con grupos hidroxilo unidos que pueden ser una fuente de enlaces de hidrógeno que ayudan a la formación de nanocompuestos poliméricos[21].

Los atributos físicos como densidad, cristalinidad, formación de película, solubilidad en agua, volumen molar, grado de polimerización, etc., del PVA dependen del grado de hidrólisis, precipitación de cristales, masa molecular y humedad. El PVA es flexible, fuerte y duro, y posee propiedades de barrera de oxígeno. La modificación física del PVA es posible a través del proceso de cristalización. El motivo de la cristalización del PVA se debe a los enlaces de hidrógeno entre las cadenas del PVA. Cuando se introducen algunas nanopartículas exógenas (NPS) en la matriz polimérica, actúan como agentes nucleantes durante la cristalización[20]. Además, posee la capacidad para interactuar con diferentes materiales de relleno a través de los grupos OH de la cadena del polímero, cuenta con un alto índice de refracción, siendo muy útil en óptica y fotónica debido a su capacidad para reducir las pérdidas por reflexión y sus interfaces y, por lo tanto, aumentar la salida de luz. Las propiedades del PVA lo convierten en un importante candidato para dispositivos optoelectrónicos[22]–[24].

2.1.5 Síntesis de partículas

El crecimiento químico de materiales en bulk o de tamaño nanométrico implica inevitablemente el proceso de precipitación de una fase sólida a partir de una solución. Una buena comprensión del proceso y los parámetros que controlan la precipitación ayuda a mejorar la ingeniería del crecimiento de nanopartículas al tamaño y forma deseados. Para un solvente particular, existe una cierta solubilidad para un soluto, por lo que la adición de cualquier exceso de soluto dará como resultado la precipitación y la formación de nanocristales. Por lo tanto, en el caso de la formación de nanopartículas, para que ocurra la nucleación, la solución debe sobresaturarse, ya sea disolviendo directamente el soluto a una temperatura más

alta y luego enfriándolo a bajas temperaturas o agregando los reactivos necesarios para producir una solución sobresaturada durante la reacción. El proceso de precipitación consiste básicamente en un paso de nucleación seguido de etapas de crecimiento de partículas[25].

En general, hay tres tipos de procesos de nucleación: nucleación homogénea, nucleación heterogénea y nucleación secundaria. La nucleación homogénea ocurre en ausencia de una interfaz sólida al combinar moléculas de soluto para producir núcleos. La nucleación homogénea ocurre debido a la fuerza motriz de la termodinámica porque la solución supersaturada no es estable en energía. El cambio total de energía libre, ΔG , es la suma de la energía libre debida a la formación de un nuevo volumen y la energía libre debida a la nueva superficie creada. Para partículas esféricas:

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{ecu. 1})$$

donde V es el volumen molecular de las especies precipitadas, r es el radio de los núcleos, k_B es la constante de Boltzmann, S es la relación de saturación y γ es la energía libre superficial por unidad de superficie. Cuando $S > 1$, ΔG tiene un máximo positivo en un tamaño crítico, r^* (figura 5). Esta energía libre máxima es la energía de activación para la nucleación. Núcleos más grandes que el tamaño crítico disminuirá aún más su energía libre para el crecimiento y formará núcleos estables que crecerán para formar partículas. El tamaño crítico de los núcleos r^* se puede obtener estableciendo $d\Delta G / dr = 0$ [25].

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (\text{ecu. 2})$$

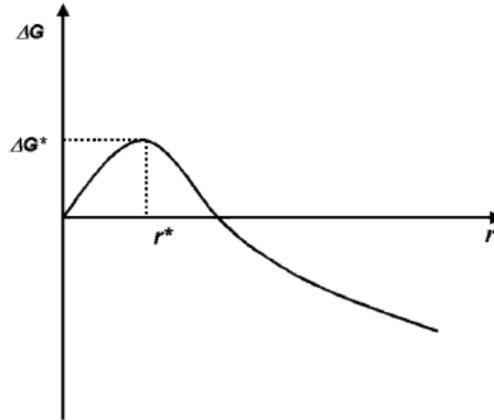


Figura 5. Energía libre ΔG en función del tamaño de partícula en crecimiento r [25].

Para un valor dado de S , todas las partículas con $r > r^*$ crecerá y todas las partículas con $r < r^*$ se disolverán. Desde la ecuación anterior, se deduce que cuanto mayor sea el relación de saturación S , menor es el tamaño crítico de los núcleos r^* es[25].

Una vez que se forman los núcleos a partir de la solución, crecen mediante la adición molecular, lo que revive el paso sobresaturado. Cuando la concentración cae por debajo del nivel crítico, la nucleación se detiene y las partículas continúan creciendo por adición molecular hasta que se alcanza la concentración de equilibrio de las especies precipitadas. La uniformidad de la distribución de tamaños se logra a través de un período de nucleación corto que genera todas las partículas obtenidas al final de la reacción seguido de un proceso de crecimiento autoafilado. En esta etapa, las partículas más pequeñas crecen más rápidamente que las más grandes porque la fuerza motriz de la energía libre es mayor para las partículas más pequeñas que para las más grandes si las partículas son ligeramente más grandes que el tamaño crítico. En esta etapa, se produce un enfoque en el tamaño. En esta etapa, se puede obtener una distribución de tamaño casi monodispersa deteniendo la reacción (nucleación y crecimiento) rápidamente o suministrando una fuente de reactivo para mantener una condición de saturación durante el curso de la reacción[25].

Por otro lado, cuando los reactivos se agotan debido al crecimiento de partículas, ocurrirá la maduración o desenfoque de Ostwald, donde las partículas más grandes continúan creciendo y las más pequeñas se hacen más pequeñas y finalmente se disuelven. Debido a que la relación de saturación (S) disminuye ahora y el tamaño crítico correspondiente de los núcleos (r^*) aumenta de acuerdo con la ecuación 2, cualquier partícula más pequeña que este nuevo tamaño crítico se disolverá. Si la reacción se detiene rápidamente en esta etapa, las partículas tendrán una amplia distribución de tamaño, que se caracteriza por una distribución centrada en dos regímenes de tamaño, uno más grande y otro más pequeño, y el tamaño crítico ahora en esta saturación está en el medio. Una vez que la reacción (principalmente el crecimiento de las partículas) entra en esta etapa, es difícil obtener partículas monodispersas a menos que la reacción se extienda a tiempos lo suficientemente largos como para agotar completamente la sobresaturación y los núcleos más pequeños. En el último caso, el tamaño de las partículas se vuelve relativamente grande y puede extenderse al régimen de tamaño de micrómetros. Durante un experimento real, cuando no hay un suministro continuo de reactivos, la relación de saturación continúa disminuyendo y el tamaño crítico de los núcleos continúa aumentando. Para obtener una ráfaga corta de nucleación, es adecuada una relación de saturación alta (S)[25].

Además del crecimiento por adición molecular donde las especies solubles se depositan en la superficie sólida, las partículas pueden crecer por agregación con otras partículas, lo que se denomina crecimiento secundario. La tasa de crecimiento de partículas por agregación es mucho mayor que por adición molecular. Una vez que las partículas alcanzan un tamaño estable, crecerán combinándose con núcleos inestables más pequeños y no por colisiones con otras partículas estables[25].

En la nucleación heterogénea, el núcleo crítico no se forma espontáneamente, sino en una superficie preexistente. La superficie puede ser proporcionada por una partícula microscópica preexistente, también denominada núcleo de condensación, semilla o centro de nucleación, o sobre una superficie

macroscópica plana, por ejemplo, una pared del recipiente donde se encuentre la solución. Un caso especial de nucleación heterogénea es la nucleación inducida por iones, donde el núcleo se forma en una partícula cargada o alrededor de un ion molecular. La tasa de nucleación heterogénea es más alta que la tasa de nucleación homogénea en las mismas condiciones: la superficie existente reduce el costo de formación de la superficie y la barrera de nucleación es menor. En el caso de la nucleación inducida por iones, las fuerzas electrostáticas aumentan la interacción entre el centro de nucleación y las moléculas nucleantes, y nuevamente la barrera de nucleación es más baja que en la nucleación homogénea[26].

En la teoría de la nucleación clásica, el núcleo se modela como parte de una esfera, y la interacción entre el núcleo y la superficie subyacente se describe con un ángulo de contacto que es el ángulo entre la (tangente de la) superficie subyacente y la tangente de la superficie del núcleo en el punto donde estas superficies se encuentran, figura 6. El ángulo de contacto está relacionado con las tensiones superficiales entre líquido y sólido, $\sigma_{l,sol}$, vapor y líquido, $\sigma_{g,l}$, y vapor y sólido $\sigma_{g,sol}$ según la ecuación de Young.

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{g,sol} - \sigma_{l,sol}}{\sigma_{g,l}} \quad (\text{ecu. 3})$$

Dado que la superficie de la gota de equilibrio no se mueve a lo largo de la superficie sólida, la ecuación de Young se puede derivar al requerir las tres tensiones superficiales, fuerzas relacionadas que actúan sobre un elemento lineal de superficie de longitud dl para equilibrarse entre sí en la dirección paralela a la superficie sólida, o por medios termodinámicos más refinados. La figura 6 muestra el equilibrio de fuerzas mecánicas, cada fuerza actuando paralelamente a la superficie correspondiente[26].

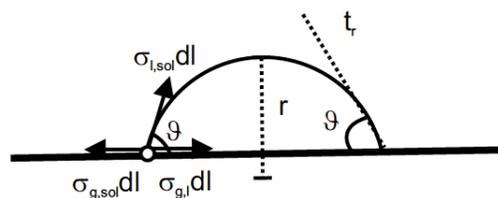


Figura 6. Esquema de ángulo de contacto y fuerzas.

La termodinámica y la cinética de la nucleación heterogénea siguen las del caso homogéneo; sólo difieren el término de energía superficial y las relaciones geométricas[26].

2.1.5.1 Precipitación Química

La cinética de nucleación y crecimiento de partículas en soluciones homogéneas se puede ajustar mediante la liberación controlada de aniones y cationes. Un control cuidadoso de la cinética de la precipitación puede dar como resultado nanopartículas monodispersas. Una vez que la solución alcanza una sobresaturación crítica de las especies que forman partículas, solo se produce una explosión de núcleos. Por lo tanto, es fundamental controlar los factores que determinan el proceso de precipitación, como el pH y la concentración de los reactivos e iones. Las moléculas orgánicas se utilizan para controlar la liberación de reactivos e iones en la solución durante el proceso de precipitación. El tamaño de partícula está influenciado por la concentración del reactivo, el pH y la temperatura. Mediante la ingeniería de estos factores, se han producido nanopartículas con distribuciones de tamaño estrecho[25].

2.1.6 Caracterización Mecánica

En investigación las técnicas de caracterización juegan un rol muy importante, ya que por medio de estas podemos obtener información del material que está siendo objeto de estudio. La información obtenida a partir de técnicas de caracterización nos permite conocer, por ejemplo, la composición química, la estructura del material en estudio, la morfología, entre muchas otras propiedades y características que permitirán tener un entendimiento del comportamiento de los materiales en determinadas circunstancias.

Por lo general el comportamiento mecánico de los sólidos es tratado en términos de las leyes de la elasticidad, más en específico la ley de Hooke, donde

se consideran como factores importantes tales como el esfuerzo y la deformación[14].

Inicialmente el esfuerzo (σ) se define como:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{ecu. 4})$$

expresando que, se aplica una fuerza (F) por unidad de área (A). Por otro lado, la deformación (ε), es el cambio de la longitud (Δl) dividida por la longitud inicial (l_0):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{ecu. 5})$$

De acuerdo a la ley de Hooke el alargamiento de un material es proporcional a la carga que se le ha aplicado, pero más importante aún, esta variación también depende del material que está bajo ese esfuerzo. Estas consideraciones fueron resumidas por Young, reescribiendo la ley de Hooke como sigue:

$$\frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformacion}} = \text{constante} \quad (\text{ecu. 6})$$

en la que la constante, que se representa por la letra E , es una característica del material de estudio y no del tamaño o forma de este. Con lo anterior se tiene que la ley de Hooke será:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{ecu. 7})$$

siendo E el conocido Modulo de Young[14].

2.1.6.1 Ensayo de tracción para polímeros

En los polímeros el comportamiento mecánico está ligado íntimamente a la forma en que las cadenas poliméricas se mueven e interaccionan unas con respecto a otras bajo una carga aplicada, además el proceso de deformación depende de la velocidad y el tiempo al cual es aplicada dicha carga. La figura 3 muestra la curva esfuerzo- deformación típica para un polímero termoplástico[13].

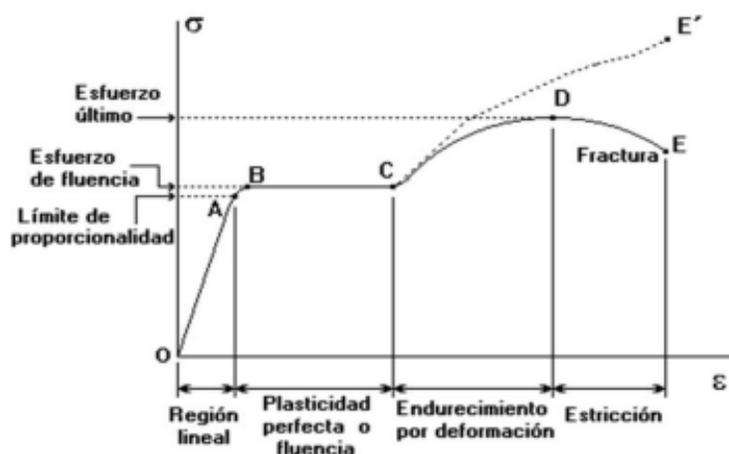


Figura 7. Curva Esfuerzo- Deformación de un polímero.

La deformación elástica en los polímeros es el resultado de dos mecanismos. Al aplicarse un esfuerzo este hará que los enlaces covalentes de las cadenas del polímero se estiren y distorsionen permitiendo así el alargamiento elástico de dichas cadenas. Una vez eliminado el esfuerzo, ocurre una recuperación casi instantánea de dicha distorsión. Por otro lado, también pueden generarse distorsiones de segmentos completos en la cadena polimérica que, al eliminar el esfuerzo aplicado, vuelen a sus posiciones originales pero esta vez solo después de cierto tiempo[13], [27].

Por otro lado, el comportamiento plástico se da cuando el esfuerzo aplicado es superior a la resistencia de cedencia del material. Para el caso de los polímeros, esta deformación plástica se debe al estiramiento, giro, deslizamiento y organización (alineamiento) de las cadenas poliméricas cuando son sometidas a un esfuerzo para generar deformación permanente. Una vez superado el esfuerzo de cedencia, el esfuerzo necesario para deformar el material disminuye y empieza la

formación del cuello en el material de ensayo, permitiendo el deslizamiento de las cadenas bajo esfuerzos menores. Sin embargo, una vez que las cadenas del polímero se acomodan de forma casi paralela entre ellas y muy cerca unas de otras, el esfuerzo necesario para la deformación se hace mayor debido a las interacciones de Van der Waals entre las cadenas del polímero[13], [27].

2.1.7 Caracterización estructural y Química

2.1.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos x (XRD) es una técnica muy empleada, esta técnica se utiliza principalmente para identificar de forma única las fases cristalinas presentes en los materiales sometidos a estudio y medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fase, orientación preferencial) de estas fases. La difracción de rayos x también se emplea para determinar el espesor de películas delgadas y multicapas, y arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo polímeros) y en las interfaces[28], [29].

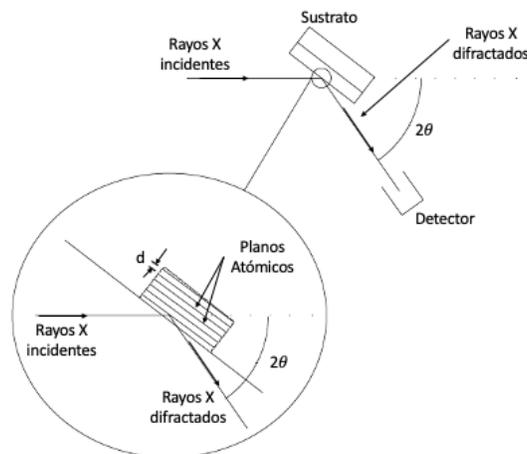


Figura 8. Características básicas de un experimento de difracción de rayos X[28].

En la figura 5 se muestra las características básicas de un experimento de difracción de rayos x, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los rayos x incidentes y los difractados.

Los cristales consisten en planos de átomos que están espaciados a una distancia “d” (distancia interplanar) (figura 8), pero se pueden descomponer en muchos planos atómicos, cada uno con un espaciado d diferente. Cuando hay interferencia constructiva de los rayos x dispersos por los planos atómicos de un cristal, se observa un pico de difracción. La condición para la interferencia constructiva de los planos con espaciado d_{hkl} viene dada por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ecu. 8})$$

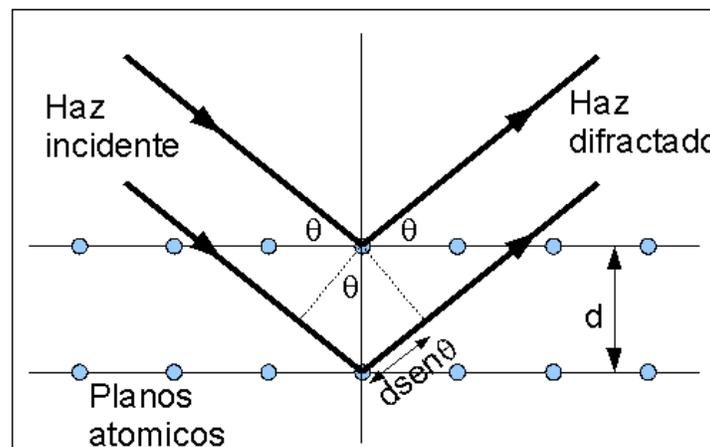


Figura 9. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl)[30].

Donde θ es el ángulo entre los planos atómicos y el haz de rayos x incidente (y difractado), d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de la radiación x empleada y n es un numero entero u orden de la difracción. Los haces difractados se caracterizan no sólo por su posición angular respecto del haz incidente sino también por su intensidad. Dicha información es presenta en un gráfico de intensidad en función del ángulo 2θ , el cual recibe el nombre de Difractograma de Rayos X[28], [30].

2.1.7.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Con la espectroscopia vibracional se busca estudiar las vibraciones de las moléculas y átomos que componen un material. Una molécula con n átomos tiene $3n$ grados de libertad, de los cuales 3 corresponden a traslaciones y 3 a rotaciones (2 en el caso de moléculas lineales) de la molécula rígida. Los $3n-6$ grados de libertad restante ($3n-5$ para moléculas lineales) corresponden a grados de libertad vibracionales en los que las distancias interatómicas de la molécula oscilan alrededor de sus valores de equilibrio[31]. Viendo a los átomos como esferas con una determinada masa (M_1 y M_2) y a los enlaces químicos como muelles que unen las masas (figura 9), donde el muelle sigue la ley de Hooke, que nos dice que el muelle ejerce una fuerza proporcional, cuando se ha comprimido o alargado, a la distancia desde su posición de equilibrio. La expresión algebraica es la siguiente:

$$Fuerza = -k\Delta x \quad (ecu. 9)$$

donde k es una constante y Δx la distancia recorrida desde la posición de equilibrio x_0 . El signo negativo indica que la fuerza tiene dirección opuesta a la posición del muelle respecto la posición de equilibrio: cuando se comprime el muelle, la fuerza que aparece tiende a estirarlo; cuando se estira, aparece una fuerza de compresión[32].

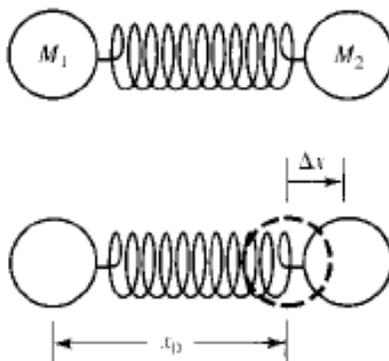


Figura 10. Representación de átomos y enlaces como esferas y resortes.

Un grupo de masas unidas mediante muelles tiende a asentarse de manera natural con un movimiento específico cuando se agitan. Las masas vibran con una

frecuencia que depende de las masas y de la fortaleza del muelle. Estas vibraciones, que aparecen con sus frecuencias características, son las que medimos en los espectros vibracionales. Para moléculas diatómicas, la vibración se describe por la ecuación 9:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{ecu. 10})$$

ν es la frecuencia natural de vibración de las masas, k es la constante de fuerza del muelle del enlace químico, e indica la rapidez de cambio de la fuerza cuando ocurre una compresión o elongación (así, un valor alto de k indica un muelle “fuerte”), y μ es la masa reducida[32].

De lo anterior surgen reglas que permiten comprender de forma intuitiva los cambios en los espectros vibracionales de las moléculas:

- Cuanto más fuertes son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
- Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias observadas mayores

Por otro lado, los espectros de infrarrojo pueden ser de tipo dispersivos o de transformada de Fourier. Para el caso de un espectrómetro infrarrojo de transformada Fourier (FT-IR) se basa en un interferómetro de Michelson (figura 10). El haz procedente de una fuente de luz infrarroja se divide en dos haces mediante un divisor de haz. Los dos haces se reflejan cada uno en un espejo, uno de los cuales es móvil, y atraviesan la muestra antes de incidir en el detector. Este mide el interferograma debido a la interferencia de los dos haces en función de la posición del espejo móvil. Cuanto mayor sea el desplazamiento del espejo móvil mayor será la resolución espectral del interferómetro. El espectro se obtiene del interferograma calculando la transformada Fourier en un computador[31].

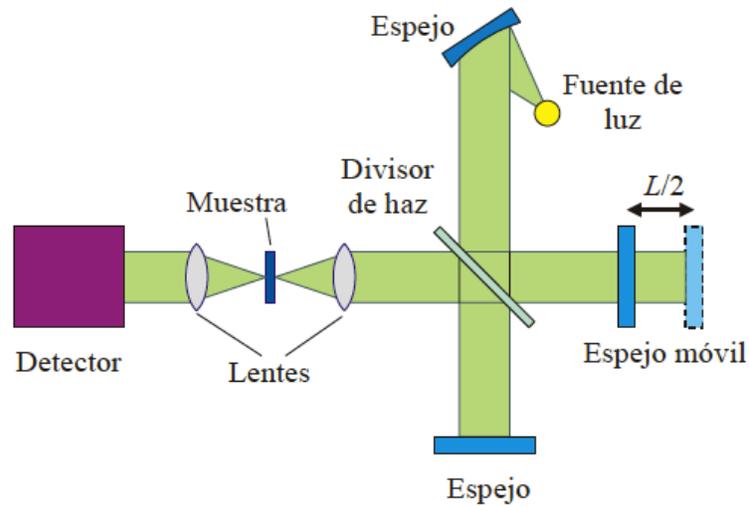


Figura 11. Espectrómetro infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)[31].

2.1.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El SEM proporciona al investigador una imagen muy aumentada de la superficie de un material que es muy similar a lo que uno esperaría si realmente pudiera "ver" la superficie visualmente. Esto tiende a simplificar considerablemente las interpretaciones de imágenes, pero la confianza en reacciones intuitivas a las imágenes SEM puede, en ocasiones, conducir a resultados erróneos. La resolución del SEM puede acercarse a unos pocos nm y puede operar con aumentos que se ajustan fácilmente desde aproximadamente 10x- 300000x[28], [33].

No solo se produce información topográfica en el SEM, sino información con respecto a la composición, también se proporcionan regiones cercanas a la superficie del material. También hay varios instrumentos importantes estrechamente relacionados con el SEM, en particular la microsonda de electrones (EMP) y la microsonda de barrido Auger (SAM).

En el SEM, una fuente de electrones se enfoca (en el vacío) en una sonda fina que es tramado sobre la superficie del espécimen, figura 8. A medida que los electrones penetran en la superficie, ocurren una serie de interacciones que pueden resultar en la emisión de electrones o fotones desde (o a través de) la superficie. Los detectores apropiados pueden recolectar una fracción razonable de

los electrones emitidos, y la salida se puede usar para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos (CRT) cuyas entradas x e y se controlan en sincronismo con los voltajes x-y que trazan el rayo de electrones. De esta forma se produce una imagen en el CRT; cada punto que el rayo incide en la muestra se asigna directamente a un punto correspondiente en la pantalla.

Las imágenes principales producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapas de rayos X elementales. Los electrones secundarios y retrodispersados se separan convencionalmente de acuerdo con sus energías. Son producidos por diferentes mecanismos. Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, sufre una dispersión inelástica con electrones atómicos o una dispersión elástica con el núcleo atómico. En una colisión inelástica con un electrón, se transfiere cierta cantidad de energía al otro electrón. Si la transferencia de energía es muy pequeña, el electrón emitido probablemente no tendrá suficiente energía para salir de la superficie. Si la energía transferida excede la función de trabajo del material, el electrón emitido puede salir del sólido. Cuando la energía del electrón emitido es menor de aproximadamente 50 eV, por convención se lo denomina electrón secundario (SE), o simplemente secundario. La mayoría de los secundarios emitidos se producen dentro de los primeros nm de la superficie. Los secundarios producidos mucho más profundamente en el material sufren colisiones inelásticas adicionales, que disminuyen su energía y los atrapan en el interior del sólido [28].

Los electrones de mayor energía son electrones primarios que se han dispersado sin pérdida de energía cinética (es decir, elásticamente) por el núcleo de un átomo, aunque estas colisiones pueden ocurrir después de que el electrón primario ya haya perdido parte de su energía por dispersión inelástica. Se considera que los electrones retrodispersados (EEB) son los electrones que salen de la muestra con una energía superior a 50 eV, incluidos los electrones Auger. Sin embargo, la mayoría de las EEB tienen energías comparables a la energía del rayo primario. Cuanto mayor sea el número atómico de un material, más probable es que se produzca retrodispersión. Así, cuando un rayo pasa de un área de Z bajo

(número atómico) a un área de Z alto, la señal debida a la retrodispersión y, en consecuencia, el brillo de la imagen aumentará. Hay un contraste construido causado por diferencias elementales [28].

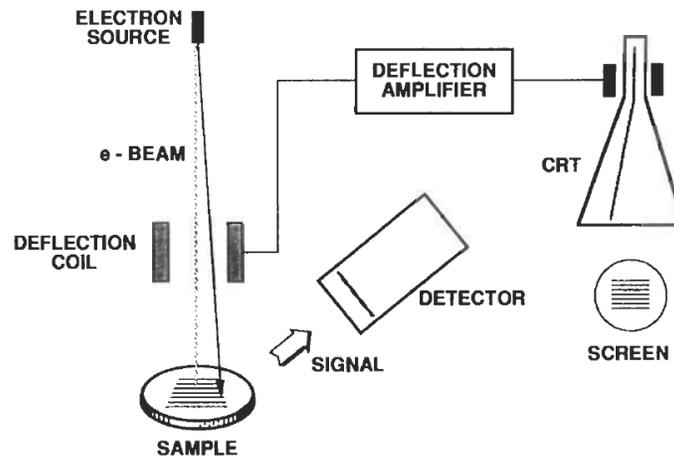


Figura 12. Representación esquemática de un experimento de SEM[28].

2.1.7.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Con los detectores y la electrónica modernos, la mayoría de los sistemas de espectros de energía de dispersión de rayos X (EDS) pueden detectar rayos X de todos los elementos de la tabla periódica por encima del berilio, $Z = 4$, si están presentes en cantidad suficiente. El límite de detección mínimo (MDL) para elementos con números atómicos mayores que $Z = 11$ es tan bajo como 0.02% en peso, si los picos están aislados y el espectro tiene un total de al menos 2.5×10^5 conteos. En la práctica, sin embargo, con EDS en un microscopio electrónico, la MDL es de aproximadamente 0,1% en peso. debido a un alto recuento de valles y picos amplios. En condiciones en las que los picos se solapan severamente, la MDL puede ser solo del 1-2% en peso. Para elementos con $Z < 10$, la MDL suele estar alrededor del 1-2% en peso, en las mejores condiciones, especialmente en instrumentos de haz de electrones[28].

Se ha informado que la precisión del análisis cuantitativo es superior al 2% en relación con las concentraciones principales, utilizando patrones bien pulidos que tienen una composición similar a la de la muestra. Se debe esperar una cifra más conservadora de 4-5% relativo para el análisis general usando estándares de elementos puros. Para análisis sin uso de estándares, la precisión suele ser mucho peor. El análisis de elementos con concentraciones inferiores al 5% en peso normalmente producirá precisiones relativas cercanas al 10%, incluso con estándares. Para muestras con superficies rugosas, como muestras de fracturas o partículas pequeñas, la precisión relativa puede ser tan mala como el 50%[28].

2.1.9 Caracterización óptica

2.1.9.1 Espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV-Vis)

La mayoría de las moléculas orgánicas y los grupos funcionales son transparentes en las porciones del espectro electromagnético que llamamos regiones ultravioletas (UV) y visible (VIS), es decir, las regiones donde las longitudes de onda oscilan entre 190 nm y 800 nm. En consecuencia, la espectroscopia de absorción tiene una utilidad limitada en este rango de longitudes de onda. Sin embargo, en algunos casos podemos obtener información útil de estas regiones del espectro[34], [35].

Cuando la radiación continua pasa a través de un material transparente, una parte de la radiación puede ser absorbida. Si eso ocurre, la radiación residual, cuando pasa a través de un prisma, produce un espectro llamado espectro de absorción. Como resultado de la absorción de energía, los átomos o las moléculas pasan de un estado de baja energía (el estado inicial o fundamental) a un estado de mayor energía (el estado excitado) como se muestra en la figura 13. La radiación electromagnética que se absorbe tiene energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados excitado y fundamental[34], [35].

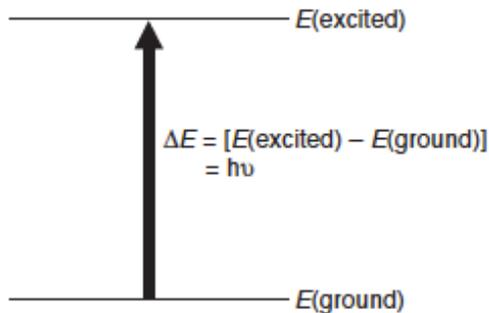


Figura 13. Estados de energía de los átomos o moléculas.

En el caso de la espectroscopia ultravioleta y visible, las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre niveles de energía electrónica. A medida que una molécula absorbe energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a un orbital desocupado de mayor energía potencial. Generalmente, la transición más probable es del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Las diferencias de energía entre los niveles electrónicos en la mayoría de las moléculas varían de 125 a 650 kJ/mol[34], [35].

Para la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares ocupados de energía más baja son los orbitales σ , que corresponden a enlaces σ . Los orbitales π se encuentran en niveles de energía algo más altos, y los orbitales que contienen los pares no compartidos, los orbitales no enlazantes (n), se encuentran a energías aún más altas. Los desocupados o los orbitales antienlazantes (π^* y σ^*) son los orbitales de mayor energía. La figura 14 muestra una típica progresión de los niveles de energía electrónica[34], [35].

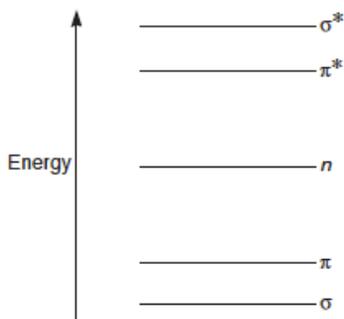


Figura 14. Progresión de los niveles de energía electrónica.

Claramente, la energía requerida para lograr transiciones desde el nivel de energía ocupado más alto (HOMO) en el estado fundamental al nivel de energía desocupado más bajo (LUMO) es menor que la energía requerida para lograr una transición desde un nivel de energía ocupado más bajo. Por lo tanto, en la figura 15 una transición $n\text{-}\pi^*$ tendría una energía menor que una transición $\pi\text{-}\pi^*$. Para muchos propósitos, la transición de energía más baja es la más importante[34], [35].

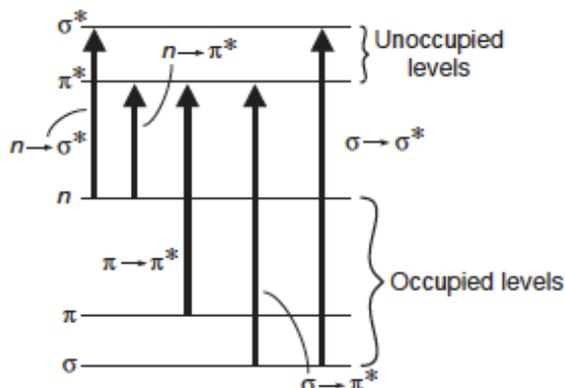


Figura 15. Transiciones a diferentes niveles de energía.

No se observan todas las transiciones que a primera vista parecen posibles. Se deben considerar las ciertas restricciones, llamadas reglas de selección. Una regla de selección importante establece que las transiciones que involucran un cambio en el número cuántico de espín de un electrón durante la transición no pueden tomar lugar, se les llama transiciones "prohibidas". Otras reglas de selección tienen que ver con el número de electrones que pueden excitarse en un momento dado, con las propiedades de simetría de la molécula y de los estados electrónicos, y con otros factores que no es necesario discutir aquí. Las transiciones que están formalmente prohibidas por las reglas de selección a menudo no se observan. Sin embargo, los tratamientos teóricos son más bien aproximados, y en ciertos casos se observan transiciones prohibidas, aunque la intensidad de la absorción tiende a ser mucho menor que para las transiciones permitidas por las reglas[34], [35].

2.1.10 Caracterización Eléctrica

Como sabemos una corriente eléctrica es todo movimiento de carga de una región a otra. En situaciones electrostáticas, el campo eléctrico dentro de un conductor es igual a cero, y no hay corriente. Sin embargo, esto no significa que todas las cargas en el interior del conductor estén en reposo. En un metal común, algunos de los electrones están en libertad para moverse dentro del material conductor. Estos electrones libres se mueven al azar en todas direcciones, con una rapidez del orden de 10^6 m/s. No obstante, los electrones no escapan del material conductor, ya que son atraídos hacia los iones positivos del material. El movimiento de los electrones es aleatorio, por lo que no hay un flujo neto de carga en ninguna dirección y, por consiguiente, no existe corriente[36].

Por otro lado, la llamada “Ley de Ohm”, que fue descubierta en 1826 por el físico alemán Georg Simon Ohm, establece que la razón entre la magnitud de campo eléctrico (E) y la densidad de corriente (J) es constante, en especial en materiales metálicos, sin embargo, es un modelo idealizado que describe muy bien el comportamiento de ciertos materiales. Esta razón entre las magnitudes del campo eléctrico y la densidad de corriente es llamada también como resistividad (ρ).

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (\text{ecu. 11})$$

Para un conductor que posee una resistividad ρ , con densidad de corriente \vec{J} en un punto, el campo eléctrico \vec{E} está dado por:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (\text{ecu. 12})$$

Cuando se cumple la ley de Ohm, la resistividad es constante e independiente de la magnitud del campo eléctrico, por lo que dicho campo eléctrico es directamente proporcional a la densidad de corriente. Suponiendo que las

magnitudes de la densidad de corriente \vec{J} y el campo eléctrico \vec{E} son uniformes a través de un conductor de área transversal A y longitud L , la corriente total I estará dada por $I = JA$, y la diferencia de potencial V entre los extremos del conductor será $V = EL$. Al despejar J y E , respectivamente de las anteriores ecuaciones, sustituyendo los resultados en (ecu. 11) y por último despejando V , se obtiene lo siguiente:

$$V = \frac{\rho L}{A} I \quad (\text{ecu. 13})$$

demostrando así que cuando ρ es constante, la corriente total I es proporcional a la diferencia de potencial V . Lo que da lugar a la definición de resistencia (R) de un conductor particular, la cual se obtiene de la razón entre el V y la I :

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{ecu. 14})$$

Comprando esta definición de resistencia con la (ecu. 12), es posible observar que la resistencia R de un conductor particular se relaciona con la resistividad ρ del material mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (\text{ecu. 15})$$

Considerando la resistividad del material como constante, como es el caso de los materiales óhmicos, entonces también lo será la resistencia R . Por lo tanto, la ecuación:

$$V = IR \quad (\text{ecu. 16})$$

suele identificarse como la “Ley de Ohm”, pero es importante entender que el contenido real de la ley de Ohm es la proporcionalidad directa de V con respecto a I , o de J con respecto a E . La ecuación 13 o la 15 definen la resistencia R para

cualquier conductor, ya sea que cumpla o no la ley de Ohm, pero solo cuando R es constante es correcto llamar a esta relación “Ley de Ohm”[36].

CAPÍTULO 3

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de los compuestos de PVA/PbI₂ fue necesario la comprensión de la síntesis de cada material por separado. En una primera fase se estudió la forma de obtener películas de PVA, posteriormente se llevó a cabo la obtención de las partículas de PbI₂ y por último se procedió a incorporar las partículas en la matriz de PVA.

3.1.1 Materiales

Para el desarrollo de este trabajo se requirieron los siguientes reactivos: polivinilalcohol (PVA) en polvo de la empresa Aldrich Chemical Company Inc., hidrolizado al 100% y un peso molecular promedio de 86.000, glicerina de grado analítico con una pureza de 99,86%, nitrato de plomo de la empresa Productos Químicos Monterrey con una pureza de 99.8% y yoduro de potasio de la empresa Fermont con una pureza de 99.0%, todos los reactivos fueron utilizados tal como se compraron.

3.1.2 Métodos

Como se mencionó anteriormente primero se llevó a cabo la síntesis de las películas de PVA, esto para determinar cuáles serían los parámetros a tener en cuenta al momento de la fabricación del compuesto. Para dicha síntesis se disolvieron 1.5 gr de PVA en 50ml de agua desionizada en un matraz aforado, esta solución se mantuvo a una temperatura aproximada de 70°C con agitación constante hasta que todo el PVA se disolvió (figura 16), posteriormente se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, esto con el fin de poder manipularla mejor, se midieron 5ml de la solución del PVA y se incorporaron a cajas Petri de plástico, que luego fueron llevadas a un proceso de secado a 70°C durante aproximadamente 24 horas, luego de dicho tiempo de secado se dejaron enfriar a

temperatura las películas y posteriormente se retiraron de las cajas Petri como se puede observar en la figura 17.

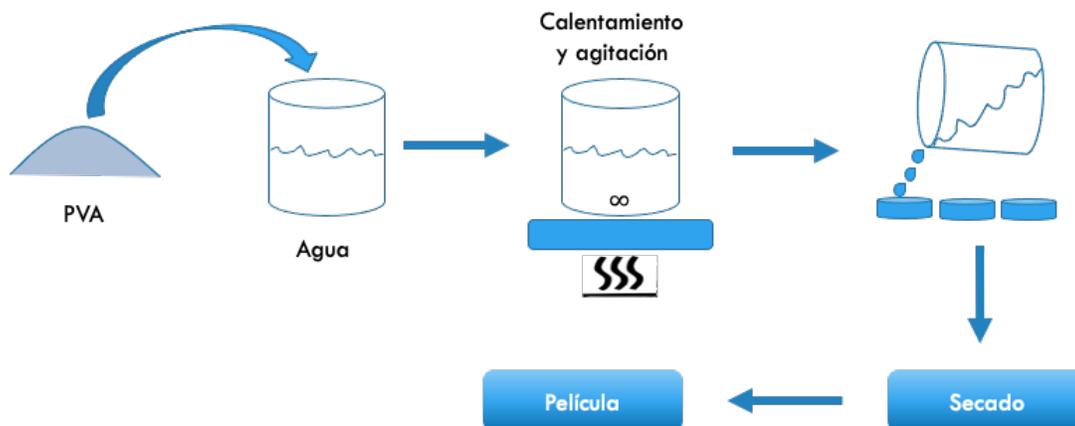


Figura 16. Esquema de síntesis de la matriz polimérica de PVA

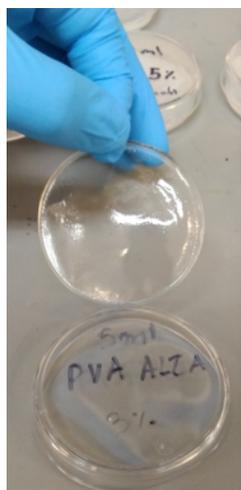


Figura 17. Muestras de película de PVA.

Por otro lado, para la síntesis de las partículas de PbI_2 (figura 18) se incorporaron a un vaso de precipitados 40ml de agua desionizada, 1.5ml de nitrato de plomo y 1.5ml de yoduro de potasio, una vez incorporados los reactivos se dejó que la reacción se llevara a cabo durante 2 horas, terminado el tiempo se retiró el sobrenadante de los vasos de precipitado y se realizó un lavado por medio de centrifugado durante 10 minutos a 6000rpm, una vez transcurridos los 10 minutos las partículas fueron llevadas a un horno de secado con una temperatura de 60°C aproximadamente hasta que las partículas estuvieran secas, en la figura 19 se

muestra los vasos de precipitado con las partículas antes del proceso de eliminación de sobrenadante y secado.

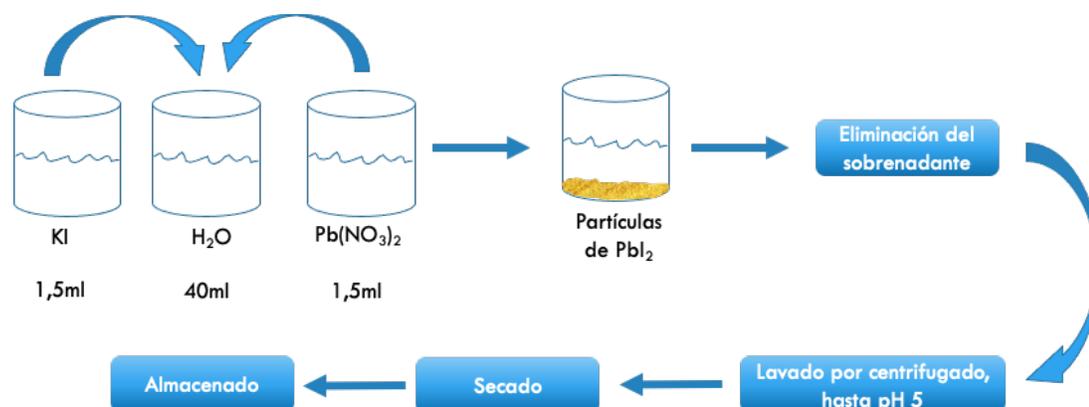


Figura 18. Esquema de síntesis de partículas de Yoduro de Plomo (PbI_2).

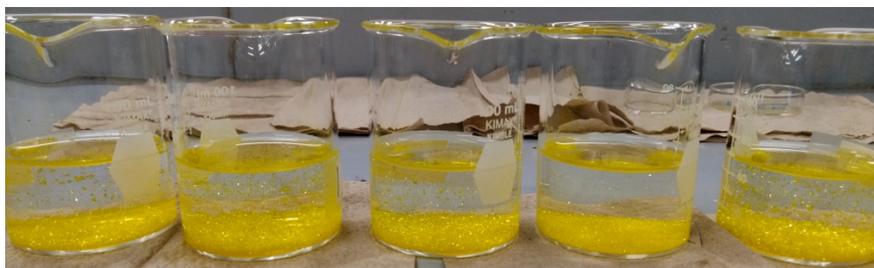


Figura 19. Partículas de Yoduro de Plomo (PbI_2), antes de eliminación de sobrenadante y secado.

Una vez conocidos los parámetros para síntesis de la matriz de PVA y la síntesis de las partículas de PbI_2 se realizó la fabricación del compuesto PVA/ PbI_2 , para ello se siguió el mismo procedimiento ya descrito para la síntesis de las películas de PVA con una pequeña variación, dicha variación es la incorporación de las partículas del PbI_2 a la matriz del PVA (figura 20). Dicha incorporación de partículas se realizó en cuatro diferentes concentraciones como se muestra en la tabla 1, estas concentraciones fueron en peso con respecto al PVA.

Tabla 1. Concentraciones de partículas de PbI_2 en los compuestos de PVA/ PbI_2 .

Muestra	% de PbI_2
PVAG	0%
PVA/ PbI_2 0.5	0.5%
PVA/ PbI_2 1.0	1.0%
PVA/ PbI_2 1.5	1.5%
PVA/ PbI_2 2.0	2.0%

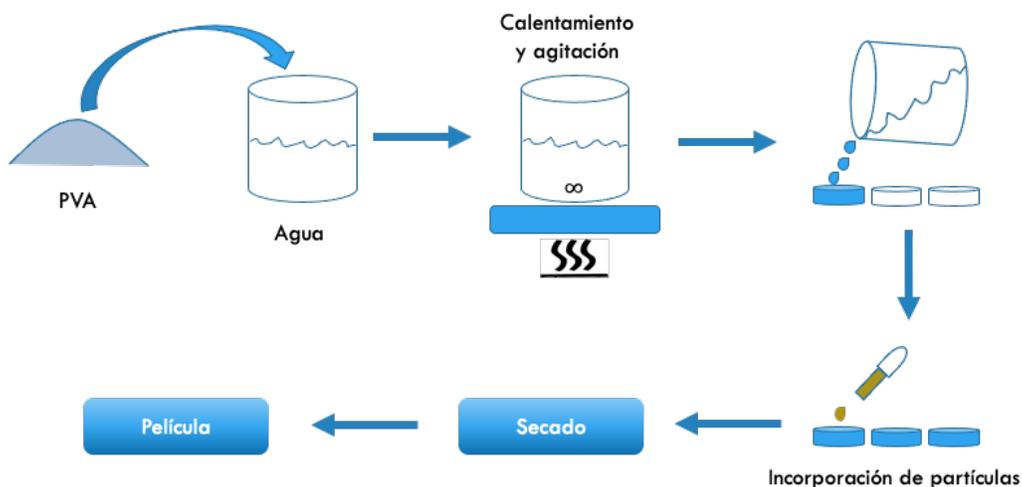


Figura 20. Esquema de síntesis del compuesto PVA/ PbI_2 .

Una vez incorporadas las partículas a la matriz de PVA en las cajas Petri se llevaron a secado a 70°C durante aproximadamente 24 horas, luego de dicho tiempo de secado se dejaron enfriar a temperatura las películas y posteriormente se retiraron de las cajas Petri como se puede observar en la figura 21.



Figura 21. Películas del compuesto PVA/ PbI_2 con diferentes concentraciones de PbI_2 .

3.1.3 Caracterización

Difracción de Rayos X (DRX). La identificación cristalina de las partículas de PbI_2 se llevó a cabo utilizando un difractómetro BRUKER, modelo D8 Advance Eco, empleando una radiación $K\alpha$ de Cu de 1.5406 angstrom. Las muestras fueron analizadas en un intervalo de 5 a 70.

Ensayo de Tracción. La caracterización mecánica de las muestras del compuesto y el patrón se testearon bajo la norma técnica estándar americana ASTM D638-10 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, de la cual se obtuvo la información para escoger la velocidad a la cual se realizaron los ensayos, dicha velocidad fue de 500mm/min, además de tener una longitud inicial calibrada de 4mm, estos ensayos se llevaron a cabo en un equipo ElectroForce 5110, fabricado por la empresa TA Instruments.

FTIR. La caracterización química de las muestras se llevó a cabo utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, para esta técnica se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo Frontier utilizando el aditamento de ATR, los espectros fueron obtenidos en el intervalo de la ventana espectral en el rango de número de onda de 4000 a 400cm^{-1} .

UV-Vis. La caracterización óptica de las películas se realizó por medio de espectroscopia ultravioleta-visible empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25, los espectros fueron obtenidos en un intervalo espectral en el rango de longitud de onda de 200 a 900nm.

Respuesta Eléctrica. La caracterización eléctrica de las películas se testeó utilizando un equipo KEITHLEY modelo 2400 SourceMeter®, las curvas I-V se obtuvieron haciendo barridos de voltaje desde -5V hasta +5V.

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la caracterización tanto de las partículas como del compuesto PVA/PbI₂ en el proceso de síntesis y fabricación de estos.

4.1.1 Apariencia de las partículas PbI₂ y películas del compuesto PVA/ PbI₂.

Las partículas de yoduro de plomo sintetizadas en este trabajo tienen la peculiaridad de poder ser observables (figura 22), por su gran tamaño, al momento de llevar a cabo la reacción para la formación de éstas. Una vez transcurrió el tiempo de reacción se continuo con el proceso como se explicó en el capítulo anterior.



Figura 22. Partículas de PbI₂ antes del proceso de lavado.

Al finalizar el proceso de síntesis de las partículas de yoduro de plomo, estas fueron almacenadas en viales como se muestra en la figura 23. Cabe resaltar que para poder obtener la cantidad necesaria de partículas se requirió realizar el proceso de síntesis de las mismas varias veces. Por cada síntesis de partículas de yoduro de plomo se obtenía al finalizar dicha síntesis alrededor de 0,15gr, la cantidad total de partículas de yoduro de plomo que se sintetizo fue de aproximadamente 1,5gr.



Figura 23. Partículas de PbI_2 lavadas, secas y almacenadas.

Tras la obtención de la cantidad necesaria para caracterizar las partículas y la cantidad para cada una de las adiciones en el compuesto, se realizó la fabricación de dicho compuesto siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior. Una vez se obtuvieron las películas del compuesto PVA/ PbI_2 se procedió a la caracterización correspondiente del compuesto con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo. En la figura 24 se muestra la apariencia de las películas del compuesto con cada una de las adiciones de las partículas de PbI_2 .

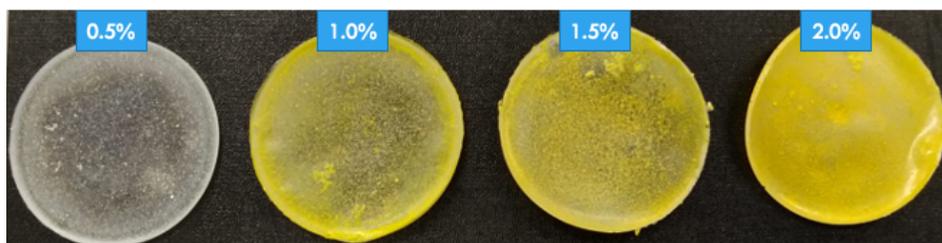


Figura 24. Películas del compuesto PVA/ PbI_2 .

4.1.2 Caracterización Estructural

Haciendo uso de la técnica de difracción de rayos X para polvos se logró confirmar la cristalinidad y el sistema cristalino de las partículas de yoduro de plomo. En la figura 25 se presenta el difractograma de polvos para las partículas de yoduro de plomo, el cual coincide con las reflexiones características de este material según lo reportado en la literatura [37], [38], con la aparición de otros picos de acuerdo con

la carta PDF 00-007-0235. De acuerdo con la carta, el sistema cristalino obtenido para las partículas de yoduro de plomo corresponde a un sistema hexagonal, los parámetros de celda y el grupo espacial del sistema obtenido se encuentran resumidos en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de las partículas de yoduro de plomo obtenidas.

Sistema Cristalino	Hexagonal
Parámetro a (Å)	4,5570
Parámetro b (Å)	4,5570
Parámetro c (Å)	6,9790
Grupo espacial	P-3m1

Además, se estimó el tamaño promedio de cristalito del yoduro de plomo teniendo en cuenta el ancho medio de los picos de difracción, e insertando esta información en la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ecu. 17})$$

donde L es el tamaño de cristalito en nm, K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de los rayos X en Å, β es el ancho medio de pico y θ es la mitad de la posición angular de los picos de difracción de rayos X obtenidos[39], [40]. El valor calculado para el tamaño promedio de cristalito fue de 52,785nm.

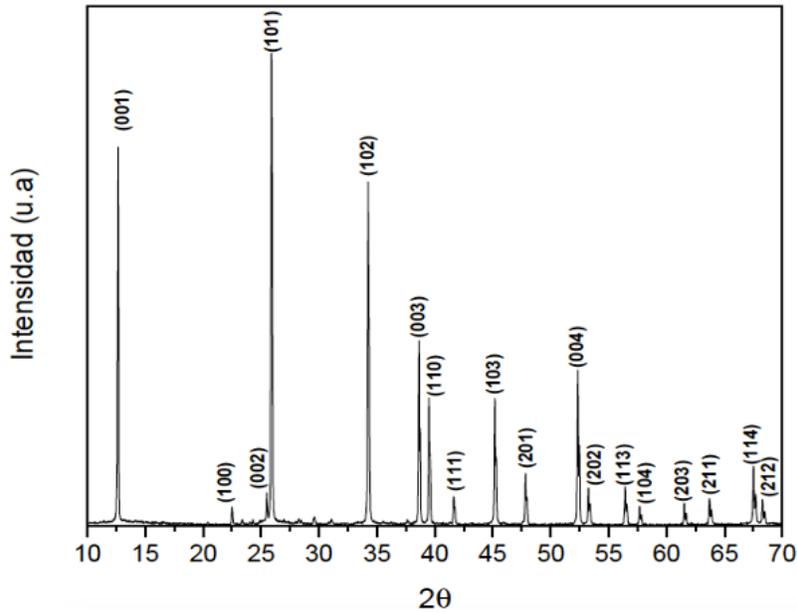


Figura 25. Difractograma de partículas de PbI_2 .

4.1.3 Caracterización Mecánica

En la tabla 3 se encuentran plasmados los resultados de los ensayos mecánicos tanto de las películas de PVA sin adición de partículas como de los compuestos de PVA/ PbI_2 con las diferentes adiciones de partículas, dichos ensayos de tracción se llevaron a cabo teniendo en cuenta la metodología explicada en el capítulo anterior.

Tabla 3. Valores promedio de Modulo de Young y Esfuerzo de Cedencia de las películas sin adición de partículas y el compuesto con las diferentes adiciones de partículas.

Muestra	Módulo de Young (MPa)		Esfuerzo de Cedencia (MPa)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
PVA	1416,951	429,800	160,256	73,236
PVAG	52,858	11,461	13,382	2,068
PAV-Pbl2 0,5%	26,818	4,021	8,994	2,646
PAV-Pbl2 1,0%	28,511	6,311	8,105	2,416

PAV-Pbl₂ 1,5%	26,686	4,174	6,617	1,037
PAV-Pbl₂ 2,0%	46,918	12,420	7,387	1,745

Los resultados de la anterior tabla se presentan de forma más grafica en la figura 26. Observando los resultados se puede evidenciar que la adición de un plastificante al PVA, como la glicerina, ocasiono una gran disminución del módulo de Young y el esfuerzo de cedencia, esto debido a que el papel que juega la glicerina como plastificante es meterse entre las cadenas del polímero (PVA) haciendo que estas se separen y además generando un efecto de “lubricación” entre las cadenas. Por otro lado la adición de partículas también genera una disminución en el módulo de Young y el esfuerzo a cedencia del compuesto PVA/Pbl₂ debido a que las partículas se ubican entre las cadenas de la matriz polimérica generando una separación entre estas y reduciendo las interacción intermoleculares entre las cadenas, por lo tanto, al tener menos interacciones intermoleculares se requiere de menos energía mecánica para generar una deformación en las películas del compuesto con las diferentes adiciones de yoduro de plomo. También es observable que el módulo de Young tiende a aumentarse en adiciones de 2% de partículas de Pbl₂, esto puede deberse a la naturaleza cerámica de las partículas, es decir, pueden actuar como concentradores de esfuerzos en la matriz polimérica del PVA además de absorber parte de la energía mecánica aplicada para generar una pequeña deformación en ellas.

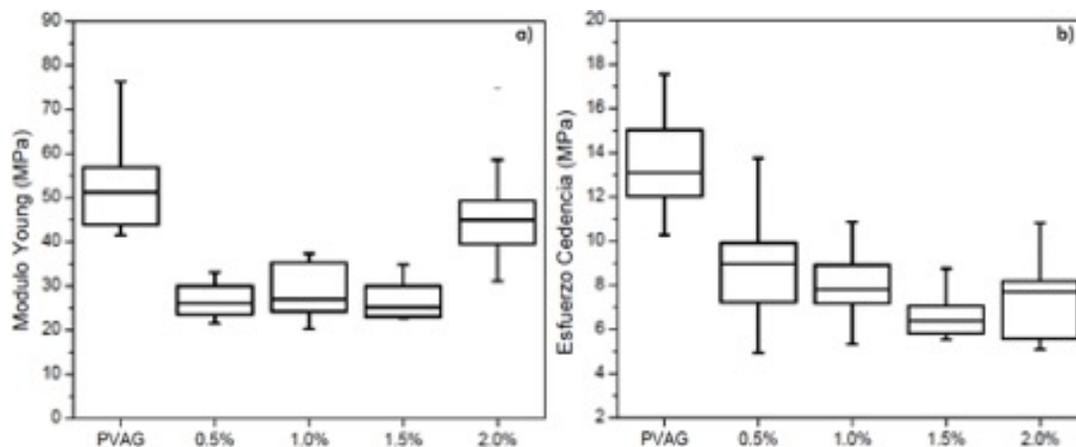


Figura 26. Módulo de Young(a) y Esfuerzo de Cedencia (b) para el PVA y el compuesto de PVA/Pbl₂ con sus diferentes adiciones de partículas de Pbl₂.

4.1.4 Caracterización Morfológica

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó un análisis morfológico a las partículas de yoduro de plomo, de las películas de PVA y del compuesto de PVA/PbI₂ con sus diferentes adiciones de partículas de PbI₂ y a las películas del compuesto una vez aplicada una carga que mantuviera a las muestras en un rango de deformación elástica.

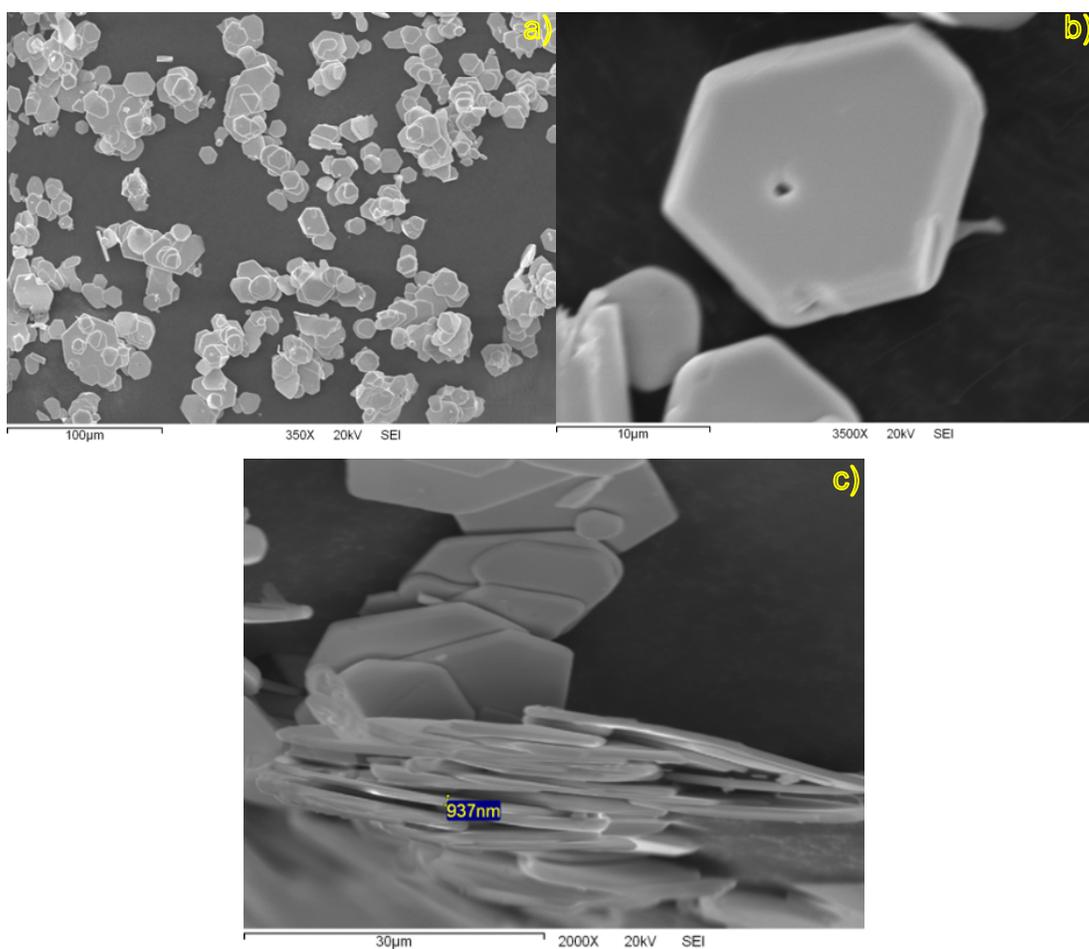


Figura 27. Imágenes SEM de las partículas de yoduro de plomo a) 350X, b) 3500X y c) transversal 2000X.

En la figura 27 se muestran las micrográficas SEM de las partículas de yoduro de plomo (PbI₂) a tres aumentos diferentes. Se puede observar que las partículas

poseen una forma característica de hexágonos además de estar en la escala micrométrica en cuanto a su tamaño. Haciendo uso del software ImageJ se logró calcular el tamaño promedio de partícula, el cual fue de $13,242\mu\text{m}$, y el espesor promedio de partícula, para el cual se obtuvo un valor de $0,896\mu\text{m}$ o $896,52\text{nm}$.

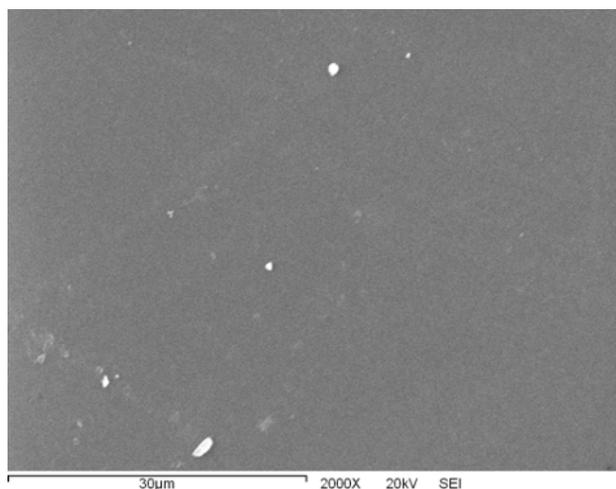


Figura 28. Micrografía SEM de la película de la matriz polimérica de PVA.

En la figura 28 se muestra la micrografía SEM de la matriz polimérica de PVA a $2000\times$ donde se puede evidenciar que no hay ninguna formación extraña en su morfología. Por otro lado, en la figura 29 se muestran las micrografías SEM de las películas de los compuestos de PVA/ PbI_2 con diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo, donde se puede ver claramente la formación de una fase cristalina de la matriz polimérica de PVA, debida a la presencia de las partículas de yoduro de plomo, que en este caso actúan como agentes nucleantes para la solidificación de la matriz polimérica de PVA, adicional a esto la forma “esférica” en que esta fase cristalina crece se le conoce como “esferulitas”[14]. La formación de la fase cristalina es cada vez más notoria al aumentar la cantidad de partículas de PbI_2 , hasta adiciones de 1.5%, es decir, se genera un aumento en la cristalinidad de las películas, un aumento del orden en la microestructura. Para la adición de 2.0% de partículas se observa que hay menor cristalinidad, esto es reflejo de la aglomeración de partículas, dicha aglomeración se presenta por la alta cantidad de partículas en

la matriz, ya que al haber mayor cantidad de partículas las interacciones intermoleculares se hacen más fuertes favoreciendo la atracción entre ellas[41].

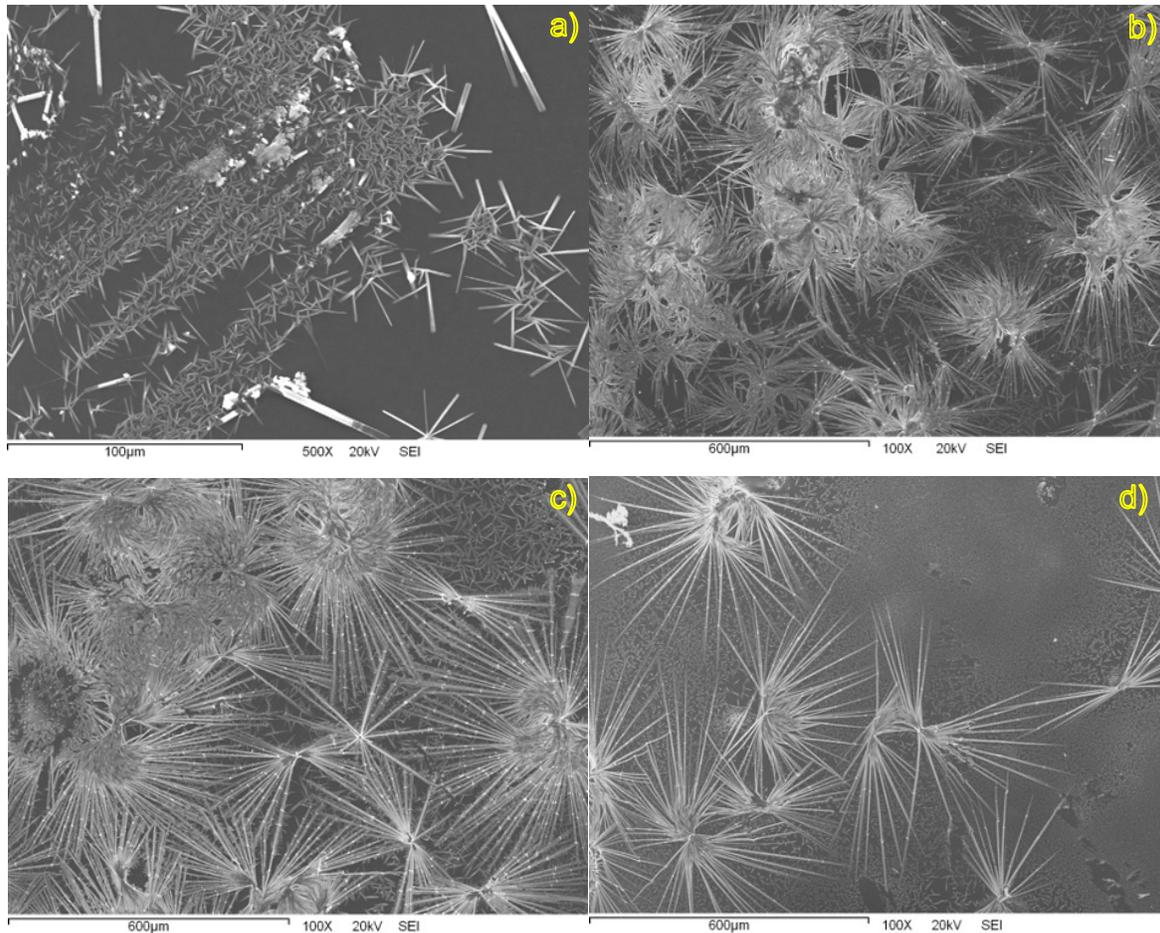


Figura 29. Micrografías SEM de las películas del compuesto de PVA/PbI₂ con adición de partículas de PbI₂ a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5% y d) 2.0%.

Como se mencionó anteriormente, las películas del compuesto de PVA/PbI₂ con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo se sometieron a cargas en tracción en el rango elástico de la curva esfuerzo-deformación, las micrografías SEM de esta prueba se muestran en la figura 30.

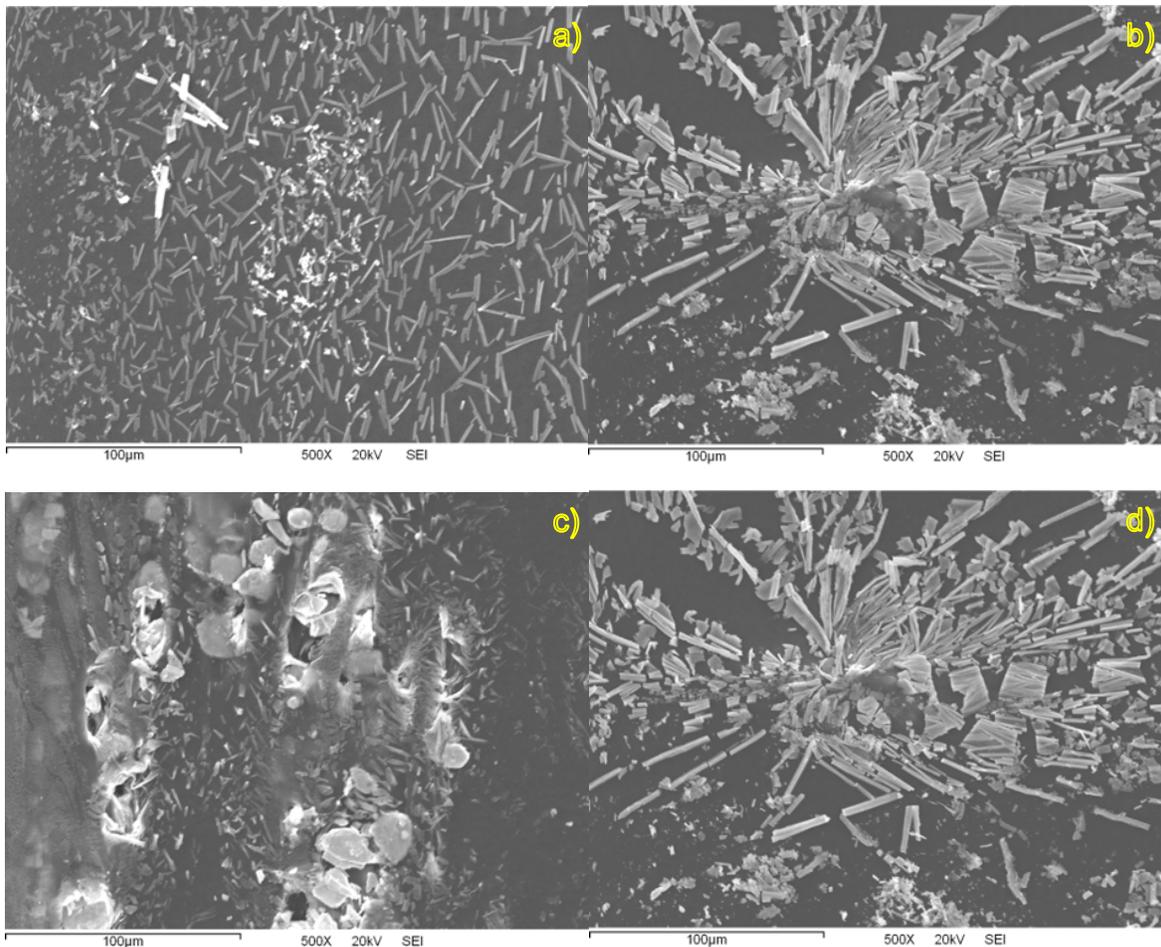


Figura 30. Micrografías SEM de las películas del compuesto de PVA/PbI₂ con adición de partículas de PbI₂ a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5% y d) 2.0% sometieron a cargas en tracción en el rango elástico de la curva esfuerzo-deformación.

Con lo observado en la figura 30 se puede evidenciar que la fase cristalina formada en la matriz polimérica de PVA se destruye al aplicar la carga, además se puede observar que las partículas y, como tal la estructura, se empieza alinear en dirección a la fuerza aplicada, además también se puede notar la aparición de microporos en las películas del compuesto, que de continuar con la aplicación de cargas mayores (que pasen la zona elástica), podrían coalescer y posteriormente inducir a la falla total de la película del compuesto.

Además de las micrografías SEM se llevó a cabo ensayos de energía dispersiva (EDS) con la que se elucidó la composición química de las partículas y las películas fabricadas, donde se puede apreciar que la estequiometría para el

yoduro de plomo obtenida se acerca a la teórica (1:2). La tabla 4 muestra el resumen de las muestras y sus respectivas relaciones atómicas.

Tabla 4. Resultados de EDS para las películas de PVA, PVA/PbI₂ y para las partículas de yoduro de plomo (PbI₂).

Muestra	Elemento	% en Peso	Relación Pb:I
PVA	C	55.60	---
	O	44.40	
PVA/PbI ₂ 0.5%	C	26.42	1:2.25
	O	70.54	
	Pb	0.86	
	I	1.94	
PVA/PbI ₂ 1.0%	C	21.79	1:1.36
	O	58.74	
	Pb	8.14	
	I	11.15	
PVA/PbI ₂ 1.5%	C	20.26	1:1.50
	O	54.92	
	Pb	9.72	
	I	14.57	
PVA/PbI ₂ 2.0%	C	24.72	1:1.45
	O	66.21	
	Pb	3.60	

	I	5.25	
Partículas	Pb	25.65	1:1.39
	I	35.82	

4.1.5 Caracterización Química

Se realizó un análisis químico empleando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para corroborar que el material sintetizado presentara las vibraciones correspondientes tanto al PVA como al yoduro de plomo (PbI_2). En la tabla 5 se muestran las bandas características de vibración para el PVA y el yoduro de plomo (PbI_2).

Tabla 5. Bandas características del PVA y yoduro de plomo.

Grupo funcional	Numero de onda (cm^{-1})
O-H	3500-3200
C-H	3000-2850
C=O	1750-1735
C-O	1200-1000
CH_2	1485-1300
CH_2	852
Pb-I	1400

En la figura 31 se observan los espectros IR de la película de PVA sin adición de partículas, el espectro correspondiente para las partículas de yoduro de plomo (PbI_2) y los espectros correspondientes a las películas de los compuestos con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo. Donde se puede observar

que para el PVA sin adición de partículas presenta las bandas características correspondientes a los grupos hidroxilo y acetato de este. Las bandas observadas entre 3500 y 3200cm^{-1} están relacionadas con el estiramiento de los enlaces O-H. La banda vibratoria observada entre 3000 y 2850cm^{-1} se refiere al estiramiento del enlace C-H de los grupos alquilo, las bandas entre 1750 y 1735cm^{-1} se asocian al estiramiento del enlace C=O del grupo acetato[42]. También se pueden apreciar las bandas de estiramiento del enlace C-O entre 1200 y 1000cm^{-1} , así como las bandas de flexión para el grupo CH_2 entre 1485 y 1300cm^{-1} y la banda de estiramiento también para el CH_2 en 852cm^{-1} [23].

Para el yoduro de plomo solo se observa la banda de vibración del enlace Pb-I que se encuentra alrededor de los 1400cm^{-1} [43]. Para los espectros correspondientes a las películas del compuesto con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo no se observan cambios en las bandas características con respecto al PVA (matriz) sin adición de partículas, esto se debe a que la banda del yoduro de plomo es apantallada por la banda de flexión del grupo CH_2 de la matriz polimérica de PVA. Con lo anterior se deduce que la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que no arroja resultados sobre la influencia de la adición de partículas de yoduro de plomo en la matriz polimérica de PVA.

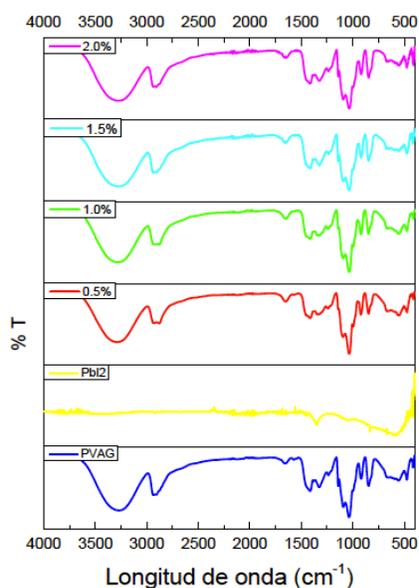


Figura 31. Espectro FTIR de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI_2 .

4.1.6 Caracterización Óptica

Los estudios de transmitancia y absorbancia de las películas de PVA y las películas de los compuestos de PVA/PbI₂ con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo, se llevaron a cabo por medio de la técnica de espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV-Vis) en el rango de longitudes de onda de 200- 900nm, los resultados obtenidos se presentan en la figura 32.

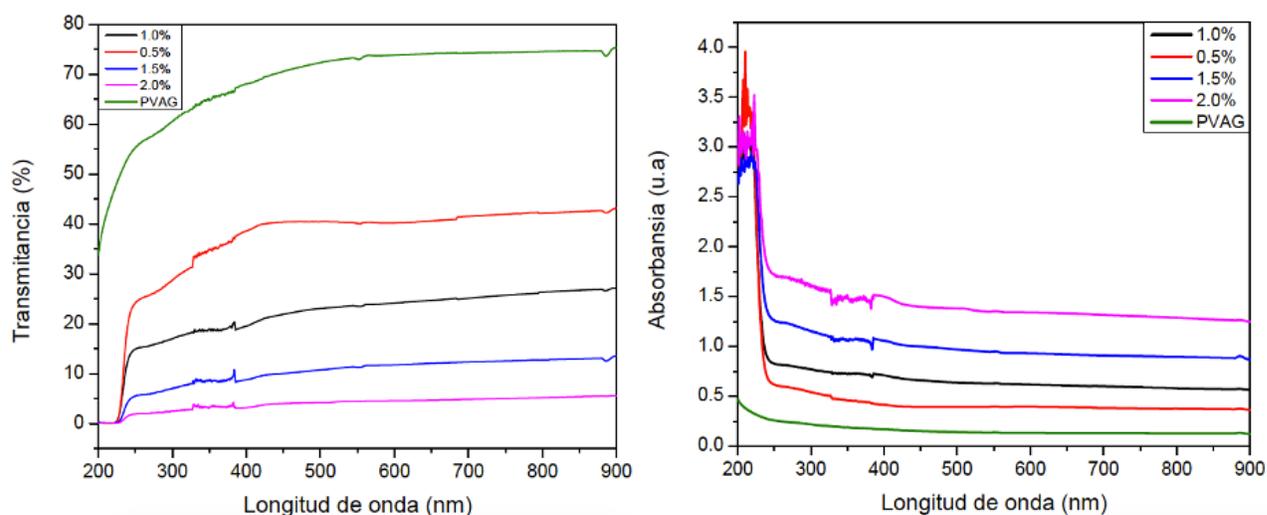


Figura 32. Espectro UV-Vis en transmitancia y absorbancia de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI₂.

Como se puede observar en la gráfica de la transmitancia, la película de PVA presenta un 75% de transmitancia en el rango de 900 a 550nm. Por otro lado, las películas del compuesto con las diferentes adiciones de PbI₂ muestran una disminución del porcentaje de transmitancia a medida que se aumenta la cantidad de partículas de PbI₂, esta disminución de la transmitancia se debe a un efecto de adsorción y dispersión de los fotones al incidir sobre las partículas de PbI₂[41]. Además, se puede observar que el porcentaje de transmitancia se aproxima a cero a longitudes de onda de 240nm. En la figura 32 también se muestra el espectro de absorbancia con el cual podemos corroborar que al aumentar la cantidad de partículas de PbI₂ la absorbancia también lo hace, esto se debe a lo anteriormente mencionado, el efecto de adsorción de los fotones incidentes por parte de las partículas de PbI₂.

Con los datos que arroja el estudio de UV-Vis es posible determinar la brecha de energía óptica de las películas fabricadas. Para la obtención de dichas brechas de energía es necesario hacer uso del método gráfico de Tauc (ecu. 18).

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (\text{ecu. 18})$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del haz incidente, n toma el valor de 2 o 0,5 dependiendo si la transición es directa o indirecta respectivamente y B es una constante dependiente de la transición directa o indirecta[22], [35].

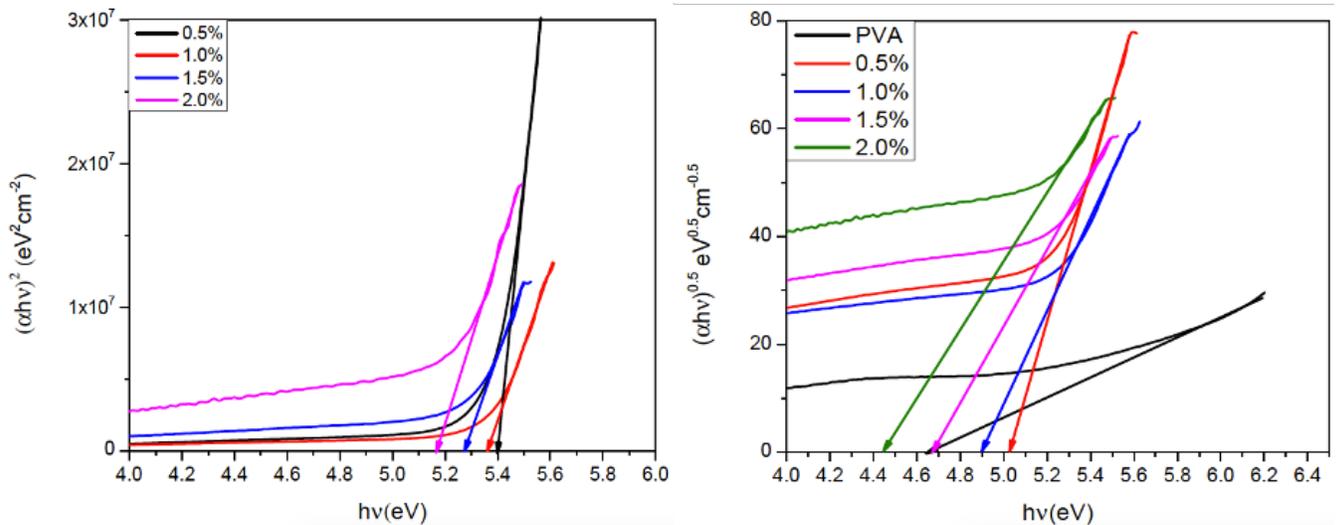


Figura 33. Relación entre $(\alpha h\nu)^2$, $(\alpha h\nu)^{0.5}$ y la energía de los fotones ($h\nu$).

En la figura 33 se presentan las gráficas que se emplearon para la determinación de la brecha de energía directa e indirecta de las películas de PVA y del compuesto PVA/PbI₂ con sus diferentes adiciones de yoduro de plomo, por medio del método gráfico de Tauc antes mencionado y en la tabla 6 se encuentran plasmados los resultados numéricos de las brechas de energía.

Tabla 6. Valores de E_g de las películas de PVA con diferente adición de partículas de PbI_2 .

Muestra	E_{gi} (eV)	E_{gd} (eV)
PVA	4,654	---
0,50%	5,029	5,403
1,00%	4,897	5,360
1,50%	4,670	5,277
2,00%	4,451	5,164

Como se puede observar en la tabla, la brecha de energía óptica indirecta para la matriz polimérica de PVA fue de 4,654eV, también se puede observar que la brecha de energía para el compuesto PVA/ PbI_2 es afectada por la presencia de las partículas de yoduro de plomo, mostrando una disminución en la brecha de energía óptica indirecta y directa con el aumento de la cantidad de partículas de yoduro de plomo en la matriz polimérica de PVA. Esta disminución de la brecha de energía se debe a la inducción de nuevos niveles en la banda prohibida, lo que conduce a simplificar el tránsito de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción[41]. En otras palabras la disminución de la brecha de energía representa el grado de desorden de la matriz polimérica de PVA[41], debido a la adición de las partículas de yoduro de plomo, que inducen un orden en la matriz, lo cual es observable en las micrografías de SEM, donde se muestra la formación cristalina de la matriz polimérica de PVA al adicionar las partícula de PbI_2 . Por otro lado, el efecto de la adición de las partículas de PbI_2 puede deberse a las interacciones intermoleculares por puentes de hidrogeno entre las partículas de PbI_2 y las cadenas de la matriz polimérica de PVA[22].

4.1.7 Caracterización Eléctrica

El comportamiento eléctrico de las películas tanto de PVA como del compuesto de PVA/ PbI_2 con sus diferentes adiciones de partículas de yoduro de

plomo se realizó por medio de la medición de corriente con el método de dos puntas, los resultados de estas mediciones se muestran en la figura 34. Donde se puede observar que la película de PVA no presenta alguna respuesta eléctrica y, por el contrario, al adicionar las partículas de PbI_2 propicia la generación de una respuesta eléctrica. Además, los resultados muestran que se tiene una buena conexión óhmica[22].

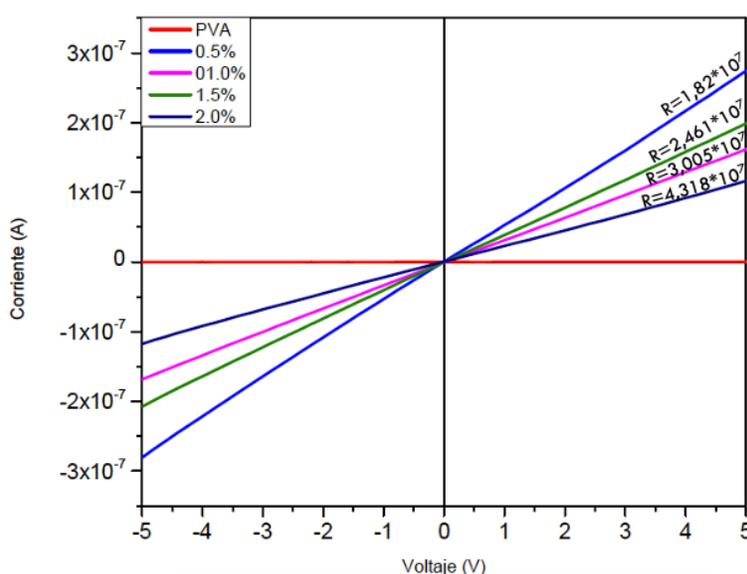


Figura 34. Curvas I-V del compuesto de PVA/ PbI_2 .

Por otro lado, con los resultados de resistencia eléctrica obtenidos, se calculó la resistividad para cada una de las películas del compuesto con las diferentes adiciones de partículas de PbI_2 , dicho cálculo de las resistividades se llevó a cabo usando la (ecu. 15) y despejando de ésta la resistividad del material, los resultados de los cálculos de las resistividades se muestran en la figura 35.

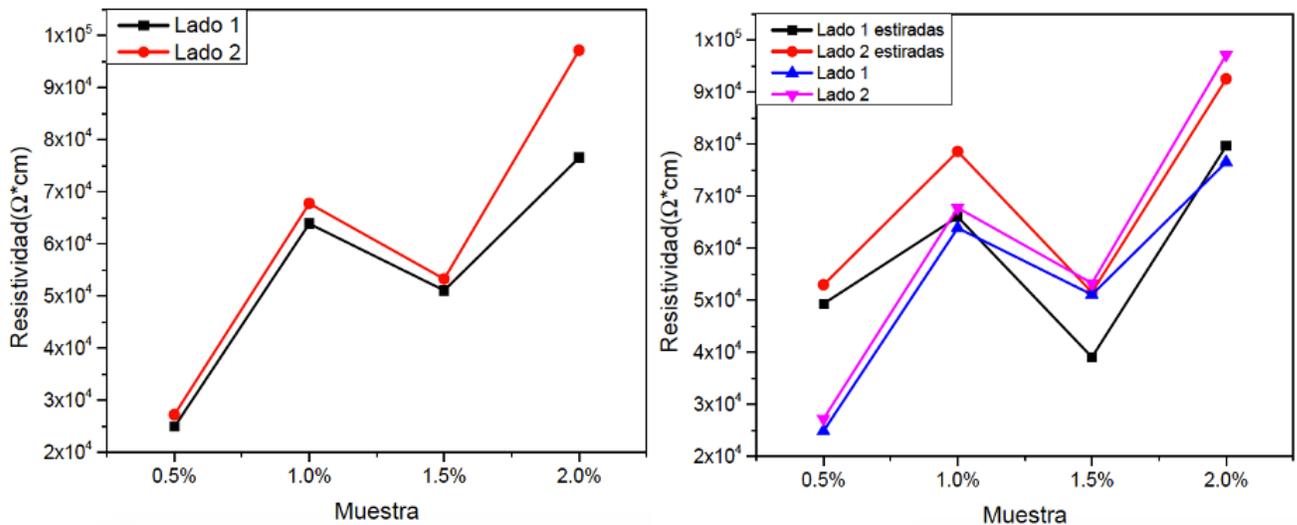


Figura 35. Cambio de la resistividad con la cantidad de partículas de PbI_2 antes y después de ser sometidas a una carga en tensión en el rango elástico.

De la figura 35 se puede resaltar que hay una tendencia a aumentar la resistividad de las películas del compuesto PVA/ PbI_2 con el aumento de la cantidad de partículas de PbI_2 , las mediciones de la respuesta eléctrica se toman en ambos lados de la película, siendo el lado1 el lado que queda expuesto al aire y el lado 2 es el lado que queda en contacto con el recipiente donde se lleva a cabo el proceso de secado de las películas, para este caso la caja Petri. Como se puede observar no hay una diferencia significativa de la resistividad entre un lado y otro, a excepción de las películas de PVA/ PbI_2 con adición del 2% de partículas de PbI_2 , con esto se puede afirmar que hay una buena distribución de las partículas en el volumen de las películas del compuesto con adiciones de 0,5%, 1% y 1,5% de partículas de PbI_2 , que se puede corroborar con las micrografías SEM que se presentaron para estos compuestos. En la figura 35 también se muestra la gráfica donde se compara la resistividad de las películas del compuesto sin deformación (línea azul y violeta) y las películas del compuesto después de aplicarles una carga en tracción sin llegar a generar una deformación plástica, es decir se mantuvo la carga en la región elástica del diagrama de esfuerzo-deformación. Con lo anterior es fácilmente detectable que hay un aumento en la resistividad de las películas después de ser sometidas a una carga de tracción, esto se debe a la separación de las partículas en el volumen de la película y a la fractura y/o discontinuidad de las zonas cristalinas

formadas en las películas, debido a la presencia de las partículas, lo que dificulta que los electrones tengan un camino fácil por el cual puedan fluir generando así el aumento en la resistividad, en comparación con las muestras sin deformación, estos resultados son corroborables con las imágenes de SEM que se mostraron, donde se ve que se han fracturado las zonas cristalinas de las películas.

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSIONES

Es posible afirmar que el método de precipitación química además de ser económico frente a los métodos convencionales permite la obtención y caracterización de las partículas de yoduro de plomo con los comportamientos químicos, ópticos, eléctricos y mecánicos esperados.

Los parámetros de la síntesis de las partículas de yoduro de plomo permiten observar que la forma característica de estas partículas es hexagonal, además de encontrar tamaños en el rango de los micrómetros. Demostrando además la alta cristalinidad de estas y una composición química (estequiometría) cercana a la teórica.

La adición de las partículas de yoduro de plomo a la matriz polimérica de PVA muestra una reducción en el módulo de Young y el esfuerzo a cedencia de las películas fabricadas. Así mismo, se encontró que a partir de porcentajes de partículas del 2.0% se generan aglomeraciones de las partículas induciendo una elevación del módulo de Young.

Por otro lado, la presencia de partículas en la matriz polimérica de PVA induce una cristalinidad en el polímero generando una fase cristalina con morfología de esferulitas. A dicha cristalinidad se le atribuye la respuesta positiva encontrada a nivel eléctrico en el PVA.

A partir del estudio realizado, se logró determinar la brecha de energía óptica de las películas con las diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo, teniendo un rango de energía de 4 a 5,5eV para la brecha de energía directa e indirecta.

Se encontró con el comportamiento electromecánico del compuesto de PVA/PbI₂ con diferentes adiciones de partículas de yoduro de plomo, que posee

una tendencia para ser implementado como un posible sensor electromecánico, y dejando plasmado el inicio de futuras investigaciones.

5.2 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se pueden plantear algunas recomendaciones que podrían ayudar a sumar conocimiento en el entendimiento de las partículas de yoduro de plomo, tales como realizar una caracterización térmica de las partículas, una caracterización química y morfológica más profunda, con técnicas como Raman y TEM. A futuro se desea implementar estas partículas en la fabricación de sensores electromecánicos y fotodetectores.

REFERENCIAS

- [1] Y. Zheng *et al.*, “Conductive MXene/cotton fabric based pressure sensor with both high sensitivity and wide sensing range for human motion detection and E-skin,” *Chem. Eng. J.*, no. August, p. 127720, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.127720.
- [2] W. Yuan *et al.*, “MXene-composited highly stretchable, sensitive and durable hydrogel for flexible strain sensors,” *Chinese Chem. Lett.*, 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.12.003.
- [3] J. An *et al.*, “A Wearable and Highly Sensitive Textile-based Pressure Sensor with Ti3C2Tx Nanosheets,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 311, p. 112081, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112081.
- [4] W. Yuan, J. Yang, F. Yin, Y. Li, and Y. Yuan, “Flexible and stretchable MXene/Polyurethane fabrics with delicate wrinkle structure design for effective electromagnetic interference shielding at a dynamic stretching process,” *Compos. Commun.*, vol. 19, no. February, pp. 90–98, 2020, doi: 10.1016/j.coco.2020.03.003.
- [5] X. Li *et al.*, “Microstructured MXene/polyurethane fibrous membrane for highly sensitive strain sensing with ultra-wide and tunable sensing range,” *Compos. Commun.*, vol. 23, no. December 2020, p. 100586, 2021, doi: 10.1016/j.coco.2020.100586.
- [6] M. Alhabeb *et al.*, “Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti3C2Tx MXene),” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02847.
- [7] Z. Dong *et al.*, “Raman characterization on two-dimensional materials-based thermoelectricity,” *Molecules*, vol. 24, no. 1, 2019, doi: 10.3390/molecules24010088.
- [8] Y. Yang *et al.*, “Ti3C2Tx MXene-graphene composite films for wearable strain sensors featured with high sensitivity and large range of linear response,” *Nano Energy*, vol. 66, no. July, p. 104134, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104134.

- [9] J. Nevalaita and P. Koskinen, "Atlas for the properties of elemental two-dimensional metals," *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 3, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.035411.
- [10] G. Basara *et al.*, "Electrically conductive 3D printed Ti₃C₂T_x MXene-PEG composite constructs for cardiac tissue engineering," *Acta Biomater.*, 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2020.12.033.
- [11] C. Tan *et al.*, "Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 9, pp. 6225–6331, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00558.
- [12] B. Guan *et al.*, "The discovery of interfacial electronic interaction within cobalt boride@MXene for high performance lithium-sulfur batteries," *Chinese Chem. Lett.*, pp. 5–9, 2021, doi: 10.1016/j.cclet.2020.12.051.
- [13] D. R. Askeland and P. P. Phulé, "By Arkanosant...", *Thomson*, vol. 4, 2004.
- [14] P. C. Painter, M. M. Coleman, M. J. Fernandez-Berridi, and J. J. Iruin, "Fundamentos de Ciencia de Polimeros," *Fundam. Cienc. Polim.*, 2019, doi: 10.1201/9780367812065.
- [15] G. Zhu *et al.*, "The effects of synthesis parameters on the formation of PbI₂ particles under DTAB-assisted hydrothermal process," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 64–71, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.07.010.
- [16] M. Baibarac *et al.*, "Exciton-phonon interaction in PbI₂ revealed by Raman and photoluminescence studies using excitation light overlapping the fundamental absorption edge," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 762–772, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.06.012.
- [17] P. Wangyang, H. Sun, X. Zhu, D. Yang, and X. Gao, "Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal," *Mater. Lett.*, vol. 168, pp. 68–71, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.034.
- [18] H. B. Song *et al.*, "Lead iodide nanosheets for piezoelectric energy conversion and strain sensing," *Nano Energy*, vol. 49, no. April, pp. 7–13, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.04.029.
- [19] K. Kaviyarasu, D. Sajan, M. S. Selvakumar, S. Augustine Thomas, and D. Prem Anand, "A facile hydrothermal route to synthesize novel PbI₂ nanorods,"

- J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 11, pp. 1396–1400, 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2012.06.005.
- [20] M. Aslam, M. A. Kalyar, and Z. A. Raza, “Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 12, pp. 2119–2132, 2018, doi: 10.1002/pen.24855.
- [21] O. G. Abdullah, S. B. Aziz, K. M. Omer, and Y. M. Salih, “Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 5303–5309, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3067-3.
- [22] A. A. El-Zahhar, I. M. Ashraf, A. M. Idris, and A. Zkria, “Pronounced effect of PbI₂ nanoparticles doping on optoelectronic properties of PVA films for photo-electronic applications,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 630, no. November 2021, p. 413604, 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413604.
- [23] M. Abdelaziz, “Cerium (III) doping effects on optical and thermal properties of PVA films,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 6–7, pp. 1300–1307, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.01.021.
- [24] H. Ali, “The influence of yttrium-ions on the optical and electrical behavior of pva polymeric films,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 4, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aafbee.
- [25] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*, vol. 36, no. 27. 2005.
- [26] H. Vehkamäki, *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [27] P. Materials, E. I. Materials, P. Matrix, C. Materials, and P. Specimens, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1,” vol. 03, no. January 2004, pp. 1–15, 2006, doi: 10.1520/D0638-14.1.
- [28] C. R. Helms, “Materials Characterization.,” *NATO ASI Ser. Ser. E Appl. Sci.*, no. 62, pp. 210–225, 1983, doi: 10.1007/978-94-009-6842-4_6.
- [29] “Teresa Szwacka - Introduccion A La Fisica Del Estado Solido - Cristalografia.pdf.” .
- [30] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics, 8th edition,” *Wiley & Sons, New*

York, NY. 2004.

- [31] J. M. Albella, "Ciencia y tecnología de capas delgadas," *Bibl. Defic.*, 2003.
- [32] K. a. Rubinson and J. F. Runbinson, "Análisis Instrumental 2001." p. 872, 2001.
- [33] M. Li, S. Wang, Q. Wang, F. Ren, and Y. Wang, "Preparation, microstructure and tensile properties of two dimensional MXene reinforced copper matrix composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 803, no. December 2020, p. 140699, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2020.140699.
- [34] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 2008.
- [35] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, vol. 53, no. 9. 2008.
- [36] L. J. R. Ruz and D. A. C. Castro, "Ondas electromagnéticas," *Teoría electromagnética para Estud. Ing. Notas Cl.*, pp. 77–100, 2018, doi: 10.2307/j.ctvvn8f6.8.
- [37] S. A. El-Mongy, M. I. Mohammed, and I. S. Yahia, "Preparation and spectroscopic studies of Pbl₂-doped poly(methyl methacrylate) nanocomposites films: Dielectric and optical limiting approach," *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 100, no. September 2019, p. 109626, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109626.
- [38] R. A. Ismail, A. M. Mousa, K. S. Khashan, M. H. Mohsin, and M. K. Hamid, "Synthesis of Pbl₂ nanoparticles by laser ablation in methanol," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 10, pp. 10696–10700, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5169-y.
- [39] D. J. Lim, N. A. Marks, and M. R. Rowles, "Universal Scherrer equation for graphene fragments," *Carbon N. Y.*, vol. 162, pp. 475–480, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.064.
- [40] J. Il Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978.
- [41] Y. Khairy, I. S. Yahia, and H. Elhosiny Ali, "Facile synthesis, structure analysis

and optical performance of manganese oxide-doped PVA nanocomposite for optoelectronic and optical cut-off laser devices,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 10, pp. 8072–8085, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03348-0.

- [42] H. Moustafa *et al.*, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, no. 1, pp. 293–298, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [43] T. D. Malevu, R. O. Ocaya, and K. G. Tshabalala, “Phase transformations of high-purity PbI₂ nanoparticles synthesized from lead-acid accumulator anodes,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 496, pp. 69–73, 2016, doi: 10.1016/j.physb.2016.05.027.