



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“DESARROLLO DE POLÍMEROS PARA SU EVALUACIÓN  
EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS”**

**TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN  
TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**M.I.C.A. ARELIS LEDESMA JUÁREZ**

**DIRECTORES:**

**DRA. MARISOL GÚIZADO RODRÍGUEZ**

**DR. MARIO ALEJANDRO RODRÍGUEZ RIVERA**

**SINODALES:**

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**

**DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**

**DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS  
Cuernavaca, Morelos., 13 de marzo de 2018.

**Arelis Ledesma Juarez**  
**PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada:

**“DESARROLLO DE POLÍMEROS PARA SU EVALUACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS”**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
Dr. Rosemberg Javier Romero Domínguez	
Dr. Diego Seuret Jiménez	
Dr. Arturo Molina Ocampo	
Dr. Juan Carlos García Castrejón	
Dr. Víctor Barba López	
Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera	
Dra. Marisol Güizado Rodríguez	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

**TENTAMENTE**  
Por una Humanidad Culta

**DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ**  
**COORDINADOR DE POSGRADO**  
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**



## RESUMEN

En este trabajo, se presenta el estudio de diseño y la síntesis química vía reacción de arilación directa de tres familias de polímeros fotovoltaicos derivados del tiofeno (PT), benzotiadiazol (BT) y dicetopirrolpirrol (DPP) / isoindigo (IIG). La fabricación de polímeros fotovoltaicos es atractiva debido a la posibilidad de mejorar el funcionamiento de los dispositivos, pero el costo de producción es alto debido al uso de compuestos organometálicos como materias primas por lo que en este trabajo se investiga el uso de la reacción de arilación directa.

La caracterización fisicoquímica de los polímeros sintetizados se llevó a cabo a través de técnicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) e Infrarrojo Transformada de Fourier (FT-IR), con las cuales se estableció su estructura. Ultravioleta-visible (UV-vis), Emisión (PL) y voltamperometría cíclica (CV) se usaron para establecer sus propiedades ópticas y eléctricas, mientras que las características morfológicas de los compuestos en película fueron evaluadas por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los polímeros de las familias BT e IDPP presentan sus bandas de absorción desplazada hacia el rojo ( $\lambda = 537$  a  $667$  nm), *band gaps* que se encuentran en el rango de los semiconductores ( $< 3$  eV), pesos moleculares aceptables ( $M_w = 9014$  g/mol a  $28780$  g/mol) y polidispersidades de 1.7 a 7.8 %.

La contribución de este trabajo es en el área de materiales fotovoltaicos al realizar el diseño y la síntesis de nuevos polímeros mediante reacción vía arilación directa. Adicionalmente, los polímeros se evaluaron como material donador dentro de la capa activa en dispositivos fotovoltaicos con arquitectura de heterounión de volumen. Las celdas solares se fabricaron sin requerir el uso de condiciones inertes, es decir sin usar cámara de guantes, y con un electrodo de fácil fabricación, generando aun así eficiencias máximas para la familia PT de 0.31%, para la familia BT de 2.33% y para la familia IDPP de 2.42%.

## ABSTRACT

In this work, we present the design study and the chemical synthesis via the direct arylation reaction of three families of photovoltaic polymers derived from thiophene (PT), benzothiadiazole (BT) and diketopyrrolopyrrole (DPP) / isoindigo (IIG). The manufacture of photovoltaic polymers is attractive due to the possibility of improving the operation of the devices, but the production cost is high due to the use of organometallic compounds as raw materials, so in this work the use of the direct arylation reaction is investigated.

The physicochemical characterization of the synthesized polymers was carried out through techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Transformed Infrared de Fourier (FT-IR), with which its structure was established. Ultraviolet-visible (UV-vis), Emission (PL) and cyclic voltammetry (CV) were used to establish their optical and electrical properties, while the morphological characteristics of the film compounds were evaluated by Atomic Force Microscopy (AFM). The polymers of the BT and IDPP families present their absorption bands displaced towards red ( $\lambda = 537$  to  $667$  nm), band gaps that are in the range of semiconductors ( $<3$  eV), acceptable molecular weights ( $M_w = 9\ 014$  g/mol to  $28\ 780$  g/mol) and polydispersities of 1.7 to 7.8%.

The contribution of this work is in the area of photovoltaic materials when carrying out the design and synthesis of new polymers by means of direct arylation reaction. Additionally, the polymers were evaluated as a donor material within the active layer in photovoltaic devices with volume heterojunction architecture. The solar cells were manufactured without requiring the use of inert conditions, without the use of a glove camera, and with an easy to manufacture electrode, generating maximum efficiencies for the PT family of 0.31%, for the BT family of 2.33% and for the IDPP family of 2.42%.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Marisol Güizado Rodríguez (CIICAp) por permitirme trabajar bajo su asesoría, por su apoyo y consejos, ¡muchas gracias!

Al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera (CIO) por la oportunidad de poder realizar este trabajo de tesis bajo su asesoría, compartiendo siempre sus conocimientos, por su apoyo, paciencia, dedicación, por creer / confiar en mí, ¡muchas gracias!

Al centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto de tesis.

Al Centro de Investigación en Óptica (CIO) por el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

Se agradece al centro de Investigaciones químicas de la UAEM (CIQ) por el apoyo en los servicios analíticos prestados en este trabajo de investigación.

A mis compañeros de laboratorio del CIICAp y del CIO por su apoyo.

Agradezco al Dr. César Garcías, al Dr. Arian E. Roa, al Dr. Álvaro D. Romero Borja, al técnico Martin Olmos, al Dr. Braulio Molina y al Dr. Andrés Aguilar por su apoyo y ayuda.

Al jurado revisor: Por el tiempo dedicado y por sus comentarios.

- Dr. Arturo Molina Ocampo
- Dr. Juan Carlos García Castrejón
- Dr. Rosenberg J. Romero Domínguez
- Dr. Diego Seuret Jiménez

- Dr. Víctor Barba López
- Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera
- Dra. Marisol Güizado Rodríguez

Se agradece al CONACyT por la beca otorgada de doctorado (385140) y por los siguientes proyectos:

- CB 183147.
- CB2015-257543-Q.
- Ce-MIE-Sol 207450/27 (México), Fondo Sectorial CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGETICA.

## **DEDICATORIAS**

Agradezco a Dios por la vida, salud y fuerza que me ha dado para poder concluir este trabajo de investigación, por haber puesto en mi camino a personas que me brindaron su amistad, apoyo y conocimiento.

Este trabajo de tesis está dedicado a mis padres Amelia e Ismael quienes siempre han velado por mi bienestar y educación, gracias por su amor incondicional, por motivarme constantemente para alcanzar cada una de mis metas, por su apoyo, consejos, paciencia, por confiar en cada una de mis decisiones, por estar ahí cuando más los he necesitado, sin duda todo lo que soy es gracias a ustedes.

Agradezco también a mi esposo Mario por estar siempre presente en cada momento, por su apoyo en cada una de mis decisiones, por su amor, paciencia y comprensión.

## ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatorias	v
Índice	vi
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	xi
Lista de abreviaturas	xvi

### **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.**

1.1 Introducción	1
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivo general	5
1.4.1 Objetivos específicos	5
1.5 Alcance	6

### **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.**

2.1 Tipos de polímeros para OPVs	7
2.1.1 Polímeros con estructura donador-aceptor	9
2.1.2 Características estructurales de los polímeros donador - acepto	13
2.1.3 Métodos de síntesis	14
2.2 Dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV)	16
2.2.1 Materiales	17
2.2.2 Arquitectura	25



2.2.3 Fabricación	26
2.2.4 Caracterización eléctrica-óptica	26
2.3 Avances en las celdas OPVs	28

### **CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

3.1 Condiciones experimentales: reactivos, disolventes y equipo utilizado	31
3.2 Síntesis química de las familias de polímeros PT, BT e IDPP	33
3.2.1 Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia PT	33
3.2.2 Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia BT	34
3.2.3 Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia IDPP	36
3.3 Determinación de los niveles energéticos HOMO y LUMO	39
3.4.- Fotoestabilidad de los polímeros de la familia BT y de las capas activas con PC <sub>61</sub> BM	40
3.5 Fabricación del dispositivo fotovoltaico	40

### **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

4.1 Caracterización espectroscópica de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP	46
4.1.1 RMN de <sup>1</sup> H	46
4.1.2 Caracterización por IR de los polímeros preparados en este trabajo	52
4.1.3 Pesos moleculares (GPC)	54
4.1.4 Estabilidad térmica (TGA)	56

4.1.5 Niveles energéticos (HOMO y LUMO)	60
4.2 Caracterización óptica (UV-vis y PL) de las familias de polímeros PT, BT e IDPP.	64
4.3 Fotodegradación de los polímeros y de las capas activas de la familia BT	70
4.4 Estudio de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP como materiales donadores dentro de la capa activa OPVs- BHJ.	72
4.5 Análisis morfológico (AFM) de las capas activas de las familias de polímeros PT, BT e IDPP con PC <sub>61</sub> BM	82
4.6 Pruebas de los polímeros de la familia PT (PTT y PFT) en OLEDs	87
 <b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.</b>	
5.1 Conclusiones	89
5.2 Perspectivas	90
 Apéndices:	
1.- Propuesta del ciclo catalítico	91
2.- Cromatogramas de las familias de polímeros PT, BT e IDPP	92
3.- Voltamperogramas de las familias de polímeros PT, BT e IDPP	95
4.- Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas J-V de las familias de polímeros BT e IDPP	100
5.- Curvas J-V de los OLEDs fabricados a partir de los polímeros de la familia PT.	103
Anexo 1	104
Referencias	106

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.-** Porcentajes de fotodegradación de los polímeros PFBT-HH y PFBT-HF así como de las mezclas de las capas activas.

**Tabla 2.-** Vibraciones características de las familias de polímeros PT (PTT, PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF) e IDPP (PFI, PFDPPT-A, PFDPPTT).

**Tabla 3.-** Pesos moleculares en peso ( $M_w$ ), en número ( $M_n$ ) y polidispersidades de los polímeros PTT, PFT, PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF, PFI, PFDPPT-A, PFDPPT-P y PFDPPTT.

**Tabla 4.-** Temperaturas de descomposición ( $T_d$ ), transición vítrea ( $T_g$ ), de fusión ( $T_f$ ) y de cristalización ( $T_c$ ) de los polímeros de la familia PT, BT e IDPP.

**Tabla 5.-** Valores de los niveles energéticos obtenidos mediante los voltamperogramas de cada uno de los polímeros de las familias PT, BT, PFDPP.

**Tabla 6.-** Valores de las bandas de absorción y de emisión en solución y película de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

**Tabla 7.-** Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las gráficas J-V del polímero PTT y PTF.

**Tabla 8.-** Valores característicos de las mejores celdas de los polímeros / PC<sub>61</sub>BM.

**Tabla 9.-** Valores característicos de las mejores celdas de los polímeros (PFI, PFDPPT-A y PFDPPTT) / PC<sub>61</sub>BM.

**Tabla 10.-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia PT / PC<sub>61</sub>BM.

**Tabla 11.-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia BT / PC<sub>61</sub>BM.

**Tabla 12.-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia IDPP / PC<sub>61</sub>BM.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.-** Ejemplo de polímeros fotovoltaicos.

**Figura 2.-** Diferentes tipos de polímeros conjugados con estructuras representativas: (a) homopolímero; (b) polímero aceptor- donador; (c) polímero quinoide d) otros tipos: de tipo puente y doble cadena.

**Figura 3.-** Reducción del band gap en los polímeros con estructura D-A, analizado por la teoría del orbital molecular.

**Figura 4.-** Ejemplo de polímeros con estructura D-A.

**Figura 5.-** Metodologías de Síntesis de Polímeros para OPVs.

**Figura 6.-** Ciclo catalítico general de reacciones de acoplamiento cruzado.

**Figura 7.-** Estructura general de una Celda OSCs con arquitectura de la capa activa BHJ.

**Figura 8.-** Sustratos de vidrio con una capa de ITO

**Figura 9.-** Estructura química y fotografía del PEDOT:PSS.

**Figura 10.-** Estructura química del PCBM.

**Figura 11.-** Característica corriente - tensión en oscuridad y la luz en una celda solar.

**Figura 12.-** Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares.

**Figura 13.-** Ampliación de la evolución de las eficiencias para celdas solares orgánicas.

**Figura 14.-** Síntesis química de los polímeros de la familia PT.

**Figura 15.-** Síntesis química de los polímeros de la familia BT.

**Figura 16.-** Síntesis química de los polímeros de la familia IDPP.

**Figura 17.-** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros PTT y PFT.

**Figura 18.-** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF.

**Figura 19.-** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros PFI, PFDPPT-A y PFDPPTT.

**Figura 20.-** Espectros de IR de los polímeros de cada una de las familias: PT, BT e IDPP.

**Figura 21.-** Termogramas de los polímeros de las diferentes familias: PT, BT e IDPP.

**Figura 22.-** Diagrama de los niveles energéticos de los polímeros PTT, PFT, y del  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ .

**Figura 23.-** Diagrama de los niveles energéticos de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF y del PC<sub>61</sub>BM.

**Figura 24.-** Diagrama de los niveles energéticos de los polímeros PFI, PFDPPT-A, PFDPPT-P, PFDPPTT y del PC<sub>61</sub>BM.

**Figura 25.-** Espectros de absorción en solución, película y espectros de emisión en solución de cada uno los polímeros de la familia PT.

**Figura 26.-** Espectros de absorción en solución, película y espectros de emisión en solución de los polímeros de la familia BT.

**Figura 27.-** Espectros de absorción en solución de los polímeros de la familia IDPP.

**Figura 28.-** Espectros de absorción en película de los polímeros de la familia IDPP.

**Figura 29.-** Espectros de emisión en solución de cada uno los polímeros de la familia IDPP.

**Figura 30.-** Porcentaje de estabilidad de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF así como de las capas activas, en un tiempo de 8 h.

**Figura 31.-** Gráfica de los espectros de absorción en película de las soluciones de PTT:PC<sub>61</sub>BM y PFT:PC<sub>61</sub>BM con relación 1:1 depositada a 1000 y 2000 rpm respectivamente.

**Figura 32.-** Curvas J-V de los mejores dispositivos fabricados con relaciones 1:1 depositadas a 1000 rpm y 2000 rpm.

**Figura 33.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-HH con PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.

**Figura 34.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-HF con PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.

**Figura 35.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-FF con PC<sub>61</sub>BM en la relación en peso 1:2.

**Figura 36.-** Curvas J – V de los polímeros con PC<sub>61</sub>BM en condiciones optimizadas bajo iluminación de AM 1.5 G, 100 mW cm<sup>-2</sup>.

**Figura 37.-** Espectro UV-Vis del polímero PFI:PC<sub>61</sub>BM, PFDPPPT-A:PC<sub>61</sub>BM y PFDPPPTT:PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.

**Figura 38.-** Curvas J – V de los polímeros (PFI, PFDPPPT-A y PFDPPPTT) con PC<sub>61</sub>BM en condiciones optimizadas bajo iluminación de AM 1.5 G, 100 mW cm<sup>-2</sup>.

**Figura 39.-** Imágenes de la rugosidad de la capa activa con relación 1:1 depositada a 1000 rpm y 2000 rpm vista con el AFM, de la mezcla A) PTT:PC<sub>61</sub>BM y B) PFT:PC<sub>61</sub>BM.

**Figura 40.-** Imágenes AFM- 3D-de las capas activas de A) PFBT-HH: [60] PCBM, B) PFBT-HF: [60] PCBM, y C) PFBT-FF: [60] PCBM.

**Figura 41.-** Imágenes AFM de las capas activas de A) PFI: [60] PCBM, B) PFDPPPT-A: [60] PCBM y C) PFDPPPTT: [60] PCBM.

**Figura 42.-** Fotografía del OLED fabricado a partir del polímero PTT.



**Figura 43.-** Fotografía del OLED fabricado a partir del polímero PFT.

**Figura 44.-** Propuesta del ciclo catalítico de los polímeros.

**Figura 45.-** Cromatogramas de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

**Figura 46.-** Voltamperogramas de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
A	Fragmento aceptor
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
BHJ	Arquitectura de Heterounión de Volumen
BT	Benzotiadiazol
D	Fragmento donador
(D – A) <sub>n</sub>	Polímero con estructura donador-aceptor
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DPP	Dicetopirrolopirrol
E <sub>g</sub>	Band gap
FF	Factor de llenado
FT – IR	Infrarrojo de Transformadas de Fourier
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
HOMO	Orbital molecular de mayor energía ocupado
IIG	Isoindigo
ITO	Sustratos de óxido de indio y estaño
J <sub>sc</sub>	Densidad de corriente de corto circuito
LUMO	Orbital molecular de menor energía desocupado
M <sub>n</sub>	Peso molecular promedio en número
M <sub>w</sub>	Peso molecular promedio en peso
M <sub>z</sub>	Peso molecular promedio en z

$\eta$	Eficiencia de la celda
OPV	Celdas orgánicas fotovoltaicas
PC <sub>61</sub> BM	Fenil-C <sub>61</sub> -butírico-ácido-Metil-Ester
PCE	Eficiencia de conversión de energía
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etileno dioxitiofeno), poli(estireno sulfonato)
PI	Polidispersidad
$P_{in}$	Potencia de entrada o de Incidencia (100 mW/cm <sup>2</sup> )
PLED	Diodos emisores de luz
PT	Tiofeno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
UV – vis	Ultravioleta Visible
VC	Voltamperometría Cíclica
V	Voltaje
$V_m$	Voltaje de máxima potencia
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto

## CAPÍTULO 1.

### 1.- INTRODUCCIÓN

La conversión directa de la energía solar en electricidad se ha logrado a través de dispositivos fotovoltaicos, dispositivos que comúnmente están basados en materiales inorgánicos como el silicio. Dichos dispositivos presentan una estructura tipo sándwich, una capa activa dentro de dos electrodos. Las estructuras de las capas activas de estas celdas solares pueden ser de capas consecutivas (bicapa) o de tipo heterounión, su funcionamiento se basa en el efecto fotovoltaico asociado con uniones entre materiales del tipo  $p$  (exceso de huecos, carga positiva) –  $n$  (exceso de electrones, carga negativa). Las ventajas que muestran estos dispositivos es que pueden ofrecer una alta eficiencia de conversión de energía (PCE), pero presentan un elevado costo de fabricación.<sup>1</sup> Recientemente, ha surgido un nuevo tipo de celdas solares basadas en semiconductores orgánicos como materiales activos de la capa activa, que presentan las siguientes características: peso ligero, mecánicamente flexible, fácil de procesar y de bajo costo.<sup>2</sup>

Para la capa activa de las OPVs es necesaria la combinación de un material donador y un material aceptor para un adecuado funcionamiento, por eso están siendo investigadas dos formas en las que se encuentra el material activo (*donadores* los cuales son ricos en densidad electrónica y los *aceptores* deficientes de densidad electrónica) en las celdas solares orgánicas. La primera de ellas consiste en multicapas de materiales donador-aceptor <sup>3</sup> y la segunda se basa en moléculas que contienen el material donador y aceptor, formando una mezcla para la capa activa, llamada heterounión de volumen (BHJ), ésta presenta un enfoque eficaz para los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs). La mayoría de las celdas solares OPVs prometedoras, están basadas en un material donador de electrones (polímero<sup>4</sup> o por moléculas de bajo peso molecular<sup>5</sup>) y un material aceptor de electrones (derivados de fullereno). Se han reportado

eficiencias de conversión de energía (PCE) por encima del 13% en las celdas OPV a base de polímero / fullereno con arquitectura directa,<sup>6</sup> 8% en arquitectura invertida<sup>7</sup>, 3% en bicapa<sup>8</sup> y 15% en celdas tipo *tándem*<sup>9</sup>.

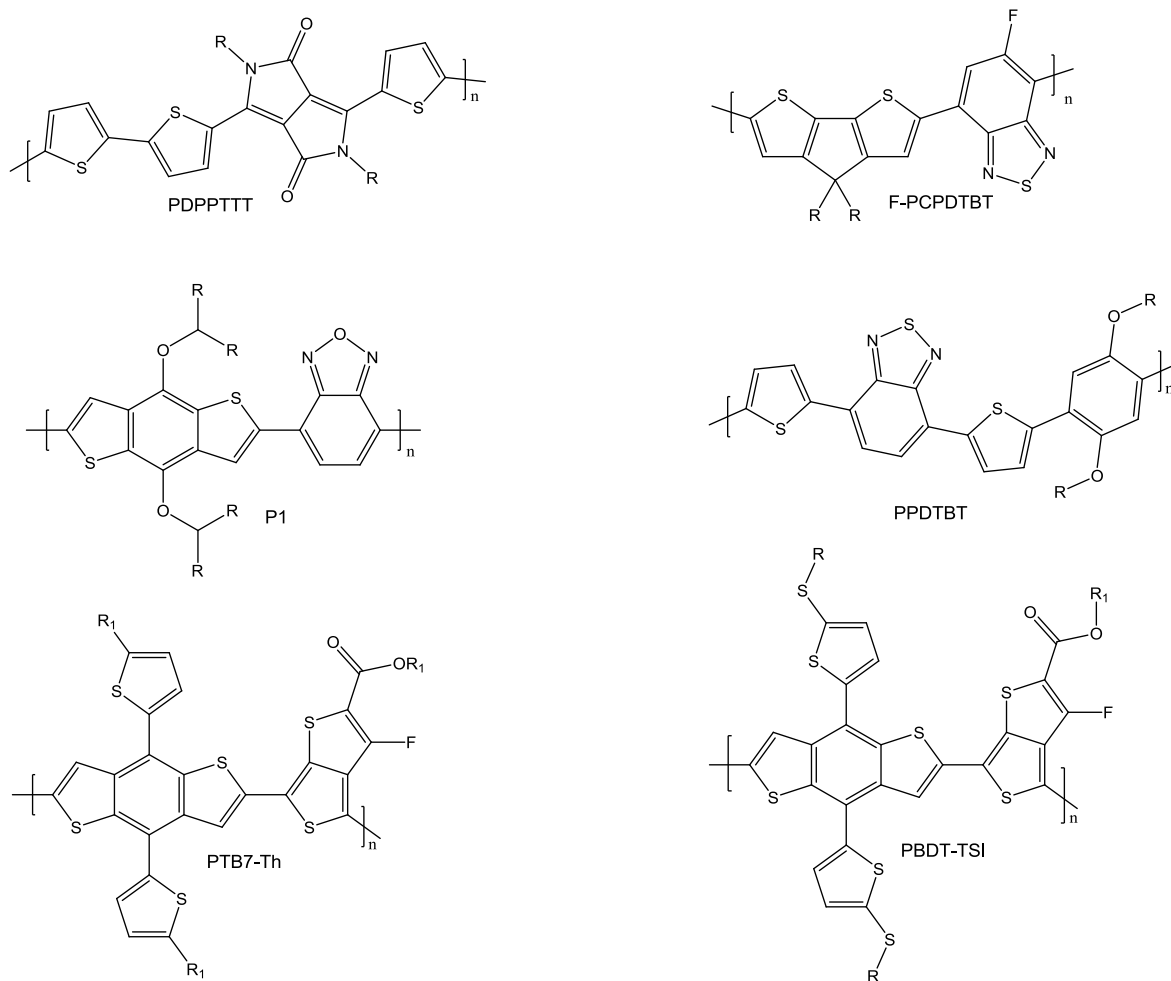
Los polímeros conjugados (material orgánico de cadena larga, el cual presenta en su estructura enlaces dobles y sencillos alternados) han atraído gran interés debido a que poseen propiedades como la formación de complejos de carga, absorción hacia el rojo, buena formación de películas, modulación de los niveles energéticos (*band gap*), solubles, procesables, estas propiedades son necesarias para el funcionamiento de los dispositivos, tales como polímeros en diodos emisores de luz (PLED), polímero de transistores de efecto de campo y celdas fotovoltaicas. De hecho, la utilización de estos polímeros en dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs) tiene varias ventajas sobre los dispositivos fotovoltaicos basados en materiales inorgánicos convencionales, como lo son la fácil procesabilidad, la compatibilidad con sustratos de plástico y el procesamiento de bajo costo.<sup>10</sup>

Está reportado que mediante el diseño molecular de polímeros se puede promover aún más el funcionamiento de las OPVs, de manera general se investiga para lograr que los materiales absorban más luz mediante el aumento del coeficiente de extinción y extendiendo la región de absorción en el espectro solar. Una manera eficaz de extender la región de absorción en el espectro solar es reduciendo su *band gap* óptico ( $E_g$ ) mediante la incorporación de una unidad donadora y de un aceptor (D-A) alternados en el polímero, para la formación de un polímero con estructura D-A, (siendo esta una de las metodologías empleadas para mejorar las propiedades de los polímeros), el cual posee una transferencia de carga intramolecular entre las unidades del donador y del aceptor, provocando la disminución del *band gap*.<sup>11</sup>

Los polímeros con estructura donador – aceptor (D-A) son ampliamente utilizados para aplicaciones fotovoltaicas por las propiedades que presentan: la transferencia

de carga intramolecular, un buen transporte de carga debido al sistema  $\pi$  conjugado, a una buena solubilidad dada por las cadenas alquílicas, a su buena formación de películas debido a la solubilidad en disolventes orgánicos y a una mezcla homogénea con el material aceptor, la cual es indispensable para la fabricación del dispositivo, entre otras características, lo cual se ve reflejado en los parámetros eléctricos: densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), el voltaje (V), factor de llenado (FF) y la eficiencia (PCE) en las OPVs.

Con base a lo antes mencionado en la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de polímeros fotovoltaicos: PDPPTT<sup>12</sup>, F-PCPDTBT<sup>13</sup>, PPDTBT<sup>14</sup>, P1<sup>15</sup>, PTB7-Th<sup>16</sup>, PBDD-TS1<sup>17</sup> cuyas estructuras son del tipo donador – aceptor.



**Figura 1.-** Ejemplo de polímeros fotovoltaicos.

## 1.2.- JUSTIFICACIÓN

A nivel mundial existe la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que utilicen recursos renovables (tales como las energías eólica, hidroeléctrica y solar), con los cuales se consigan tecnologías limpias y económicas.<sup>18</sup> En particular, la búsqueda de convertir directamente la luz solar en electricidad ha generado el estudio de las celdas solares, las cuales han sido reconocidas como uno de los dispositivos eléctricos para la generación de energía eléctrica. Sin embargo, actualmente la electricidad generada a partir de las celdas solares es más cara que la electricidad a partir de combustibles fósiles y / o centrales nucleares.<sup>19</sup> La razón se relaciona con el costo elevado de fabricación para las celdas solares que se basan principalmente en materiales inorgánicos y la necesidad de procesos de alta temperatura y de sistemas de vacío los cuales son caros.<sup>20</sup>

Las celdas solares orgánicas son de interés científico y tecnológico debido a su fabricación de bajo costo, su flexibilidad, su peso ligero, son ultrafinas, enrollables y están basadas en materiales orgánicos como los polímeros. La conversión de energía en las celdas solares orgánicas ahora es superior al 13% de eficiencia lo cual es un signo importante hacia la comercialización. En Los mejores dispositivos sus capas activas se basan en el tipo de arquitectura de “heterounión de volumen”, debido a que resuelven dos cuestiones intrínsecas: la separación y el transporte de carga.<sup>21</sup> Las problemáticas que presentan estos dispositivos BHJ es la recombinación de las cargas, la estabilidad, el tiempo de vida corto (de días, meses) y recolección de carga de los materiales donadores (polímeros), los cuales se deben mejorar buscando métodos de síntesis más baratos y sencillos, que presenten niveles energéticos HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Alta energía) y LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Baja energía) óptimos al aceptor. Por lo anterior, en este proyecto se realizará el diseño, la síntesis de polímeros usando vía arilación directa (para reducir pasos y costos de síntesis) y la caracterización fisicoquímica de polímeros, los cuales se evaluarán como material donador dentro

de una celda solar con arquitectura de heterounión de volumen, usando un electrodo de fácil depósito.

### **1.3 HIPÓTESIS**

Los polímeros derivados de fragmentos como el fluoreno, tiofeno, benzotiadiazol, isoindigo y dicetopirrolpirrol, pueden ser empleados como materiales donadores dentro de la capa activa en OPVs – BHJ, al ser sintetizados por reacción vía arilación directa, con lo cual se espera mejorar la eficiencia de conversión de energía.

### **1.4.- OBJETIVO GENERAL**

Diseñar, sintetizar, caracterizar fisicoquímicamente y evaluar los copolímeros semiconductores sintetizados vía arilación directa en dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVs).

#### **1.4.1.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar vía arilación directa copolímeros mediante el uso de microondas y calentamiento convencional.
- Caracterizar los copolímeros por las siguientes técnicas: RMN de  $^1\text{H}$ , FT-IR, GPC, TGA, DSC.
- Caracterizar por óptica lineal (UV-Vis, fotoluminiscencia) los copolímeros en solución y película.
- Estudiar la morfología de una película del copolímero mediante microscopio de fuerza atómica.



- Determinar el *band gap* de los polímeros mediante la técnica de voltamperometría cíclica.
- Evaluar las propiedades eléctricas, ópticas, y mecánicas de los copolímeros fotovoltaicos, con la finalidad de establecer su posible uso en OPVs como material donador.

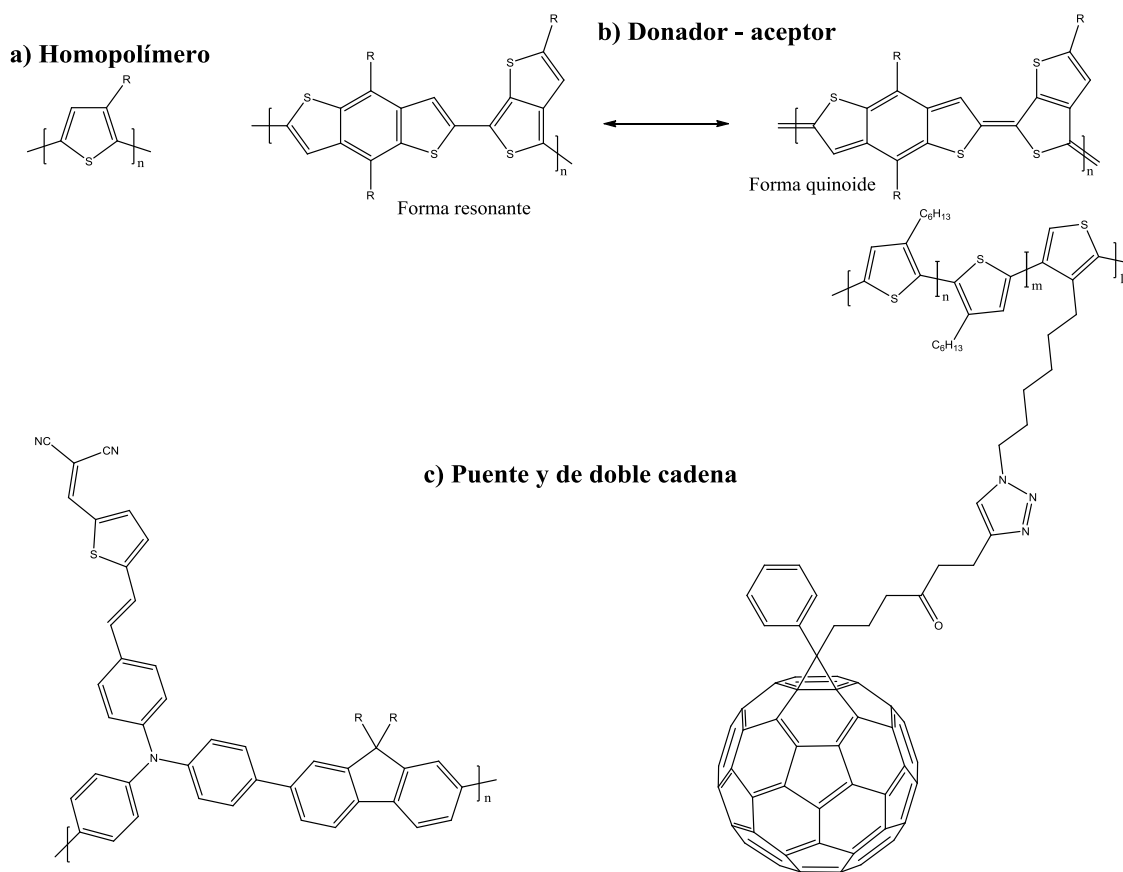
### **1.5.- ALCANCE**

En este proyecto se llevará a cabo el diseño, la síntesis química vía arilación directa, caracterización fisicoquímica (RMN de  $^1\text{H}$ , FT-IR, GPC, TGA, UV-vis, AFM, voltamperometría cíclica) y el estudio de los copolímeros como material donador en una celda solar con arquitectura de heterounión de volumen.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Tipos de polímeros para OPVs

Los polímeros que pueden utilizarse en OPVs se pueden clasificar de acuerdo a su estructura molecular en las siguientes categorías: (a) homopolímero, (b) polímero con estructura donador-aceptor, (c) polímero con estructura quinoide, y (d) otros tipos de polímeros de tipo puente y de doble cadena, como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.-** Diferentes tipos de polímeros conjugados con estructuras representativas: (a) homopolímero; (b) polímero aceptor- donador; c) otros tipos: de tipo puente y doble cadena.<sup>22</sup>

Un *homopolímero* consta habitualmente de una sola unidad aromática o de compuestos aromáticos fusionados que se repite a través de toda la cadena. Las propiedades físicas de estos polímeros están determinadas en gran medida por las propiedades intrínsecas de los anillos aromáticos, la mayoría de los homopolímeros tienen valores grandes de *band gap* ( $> 1.9$  eV), que limitan la absorción de luz en la región del espectro visible de estos materiales, afectando negativamente el *band gap* y la cristalinidad del polímero, disminuyendo así las propiedades fotovoltaicas de los materiales fotovoltaicos.<sup>23,24</sup> El mejor ejemplo de este tipo de polímero es el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular, el cuál presenta una PCE máxima de alrededor del 5%,<sup>25</sup> aunque existe un gran número de reportes con eficiencias menores de 2%. En particular, este polímero es el más empleado para la capa activa de dispositivos fotovoltaicos como una mezcla con fullereno PC<sub>61</sub>BM, debido a que este polímero presenta buena estabilidad térmica y química, es conductor, soluble, procesable en el ambiente, exhibe propiedades eléctricas y ópticas.<sup>26</sup>

Los polímeros cuya estructura contienen fragmentos *donadores* y *aceptores* conectados a través de un puente  $\pi$ -conjugado, resultan ser los más utilizados para OPVs debido a las características que presentan, las cuales se mencionan en la sección 2.1.1. Este tipo de polímeros presentan eficiencias superiores al 13% en celdas OPVs con arquitectura de heterounión de volumen (BHJ). Sin embargo, debido a las ventajas que presentan este tipo de polímeros (las cuales se mencionan en la sección 2.1.1), la versatilidad en diseño, nos centraremos en el diseño de polímeros con estructura donador – aceptor. Este tipo de polímeros pueden ser de forma aromática y de forma quinoide, en la forma aromática la deslocalización electrónica se da dentro de los anillos, mientras que en la forma quinoide la deslocalización electrónica se da dentro y fuera de los anillos.<sup>27</sup> Debido a que la estructura quinoide es una forma de resonancia de menor energía que la forma aromática, la estabilización de la forma quinoide reducirá efectivamente el *band gap* del polímero, haciendo que aumente la planaridad de este, mejorando la deslocalización electrónica. El principal inconveniente de estos

sistemas fusionados está en sus niveles de energía HOMO relativamente alto.<sup>28</sup> Las eficiencias de estos polímeros se encuentran superiores al 13%.

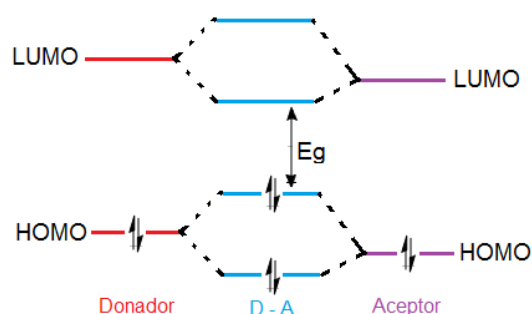
Los polímeros de tipo *punte* presentan dentro de su esqueleto un grupo colgante con la finalidad de optimizar la absorción y promover el transporte de carga sin ninguna interrupción hacia el aceptor.<sup>29</sup> Un reto para este tipo de polímeros es controlar la morfología de la capa activa, debido a que no hay una adecuada mezcla homogénea de este con el aceptor, estos polímeros presentan una PCE del 2%.<sup>30</sup>

Los polímeros de *doble cadena* presentan colgado de la cadena principal el material aceptor (derivados de fullereno), las ventajas de este tipo de polímeros incluyen: ausencia de separación de fase entre el donador y el aceptor, morfología relativamente estable de la película que forma,<sup>31</sup> las eficiencias de este tipo de polímeros en OPVs se encuentra todavía en un nivel muy bajo, alrededor del 1% probablemente debido a la recombinación de cargas opuestas, la ineficaz transporte de carga y el bajo contenido de aceptor.<sup>32</sup>

### **2.1.1. Polímeros con estructura donador – aceptor.**

Una manera de construir polímeros con un bajo *band gap* es utilizando grupos donadores (D) y aceptores (A) conectadas por unidades aromáticas, con una estructura donador- $\pi$ -aceptor  $-(D-\pi-A)_n-$ . La unidad de repetición de los polímeros D-A está constituida por el "donador" (rico en electrones) que contribuye energéticamente sobre el nivel HOMO y el "aceptor" (electrodeficiente en electrones) que domina el LUMO de la estructura polimérica, esto se puede explicar por la teoría del orbital molecular como se muestra en la Figura 3. En los espectros de absorción en solución y en película, este tipo de compuestos muestran dos bandas intensas, las cuales son características de los polímeros con estructura D-A. La primer banda es comúnmente asignadas a transiciones  $\pi-\pi^*$  y la

segunda banda se relaciona con la transferencia intramolecular de carga (ICT) entre el fragmento donador y el aceptor. La transición electrónica de transferencia de carga interna entre el "donador" y el "aceptor" está desplazada hacia el rojo lo que produce que el polímero posea un bajo *band gap*.<sup>33</sup> Esta estrategia molecular para reducir el band gap de un material fue propuesta por primera vez en 1993, al promover este tipo de estructura dentro de un polímero (D-A)<sub>n</sub>, el cual es perteneciente a la familia de las escuarinas.<sup>34</sup>



**Figura 3.-** Reducción del band gap en los polímeros D-A analizado por la teoría del orbital molecular.<sup>35</sup>

El polímero con estructura (D-A)<sub>n</sub> adopta una configuración más plana para facilitar, mejorar la deslocalización electrónica  $\pi$  a lo largo del esqueleto conjugado debido a que se genera material cristalino, dando lugar a un band gap más pequeño. Otra característica que ofrece los polímeros con estructura (D-A)<sub>n</sub> es que se pueden sintonizar individualmente los niveles de energía HOMO y LUMO, tal como se comentó cada uno de estos niveles lo controla uno de los fragmentos. La búsqueda de controlar los niveles HOMO y LUMO se relaciona con conseguir una adecuada disociación del excitón por interacción con los orbitales del fullereno, además para disminuir el band gap y provocar una banda de absorción desplazada hacia el rojo. Los niveles de energía HOMO y LUMO también se pueden ajustar variando la fuerza del donador y el aceptor, además de la naturaleza del puente  $\pi$  empleado.<sup>36</sup>

Hoy en día hay un gran número de fragmentos que se utilizan para el diseño de polímeros, con estructura donador-aceptor. Entre los grupos donadores se encuentran los anillos de carbazol<sup>37</sup>, benzoditiofenos<sup>38</sup>, ciclopentaditiofenos<sup>39</sup>, dialcoxifenileno<sup>40</sup> y fluoreno<sup>41</sup>, entre otros menos comunes.

Uno de los grupos donadores más usados que se emplea en polímeros fotovoltaicos son los anillos de *fluorenos*, debido a que son moléculas con una estructura plana y rígida. El uso de este grupo donador se asocia usualmente con polímeros que tienen bajos niveles de energía de HOMO, haciéndolos altamente estables hacia la fotodegradación y la oxidación térmica durante el funcionamiento del dispositivo.<sup>42</sup> Los fluorenos se utilizan también debido a que se pueden cambiar fácilmente en la posición C-9 de fluoreno para proporcionar diversas funcionalidades, lo que conduciría a una excelente solubilidad así como a las propiedades ópticas y eléctricas.<sup>43</sup>

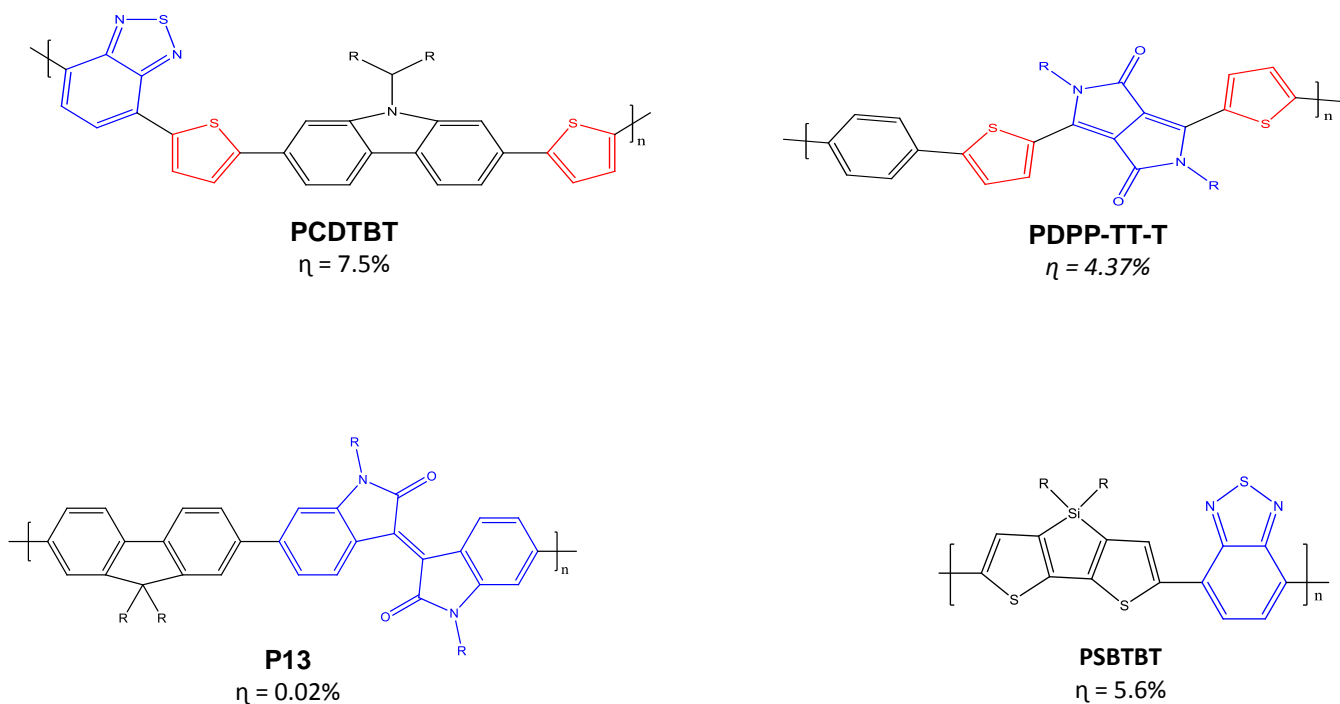
Los grupos aceptores típicos usados para completar la estructura polimérica (D-A)<sub>n</sub> de polímeros fotovoltaicos son los anillos de isoindigo<sup>44</sup>, dicetopirrolpirrol<sup>45</sup>, tienopirrolodiona<sup>46</sup>, tienotiofeno<sup>47</sup> y benzotiadiazol<sup>48</sup>. En particular, el uso de heterociclos tales como *benzotiadiazol* y algunos de sus derivados como unidad aceptora en polímeros (D-A)<sub>n</sub> se debe a la capacidad de extracción de electrones y su bajo nivel HOMO<sup>49</sup>, este fragmento se ha incorporado en la estructura de polímeros que poseen valores bajos de *band gap*, altos pesos moleculares, bandas de absorción desplazadas hacia el rojo y debido a la inserción de cadenas en el grupo donador poseen alta solubilidad.

El anillo de *isoindigo* fue reportado como un bloque de construcción ideal para sintetizar polímeros conjugados (D-A)<sub>n</sub> como fragmento aceptor debido a su carácter deficiente de electrones, excelente propiedad de absorción y buen transporte de carga.<sup>50</sup> El Isoindigo no sólo tiene un fuerte carácter de extraer electrones debido a sus dos unidades de Lactama (amida cíclica), sino que

también posiciona el nivel LUMO del polímero a un rango ideal para polímeros fotovoltaicos.<sup>51</sup>

El *dicetopirrolopirrol* es también un fuerte electro-aceptor que es utilizado en polímeros con estructura (D-A)<sub>n</sub> ya que proporciona a los polímeros que cuentan con este fragmento un pequeño band gap y un excelente transporte de carga.<sup>52</sup>

Los polímeros con los mejores resultados en OPVs son aquellos que poseen la arquitectura (D-A)<sub>n</sub>, varios de ellos muestra eficiencias de conversión de energía de más del 13%. A continuación se muestran en la Figura 4 las estructuras químicas de algunos polímeros con estructura D-A, los cuales fueron probados en OPVs: PCDTBT<sup>53</sup>, PDPP-TT-T<sup>54</sup>, P13<sup>55</sup>, PSBTBT<sup>56</sup>.



**Figura 4.-** Ejemplo de polímeros con estructura D-A.

### 2.1.2.- Características estructurales de los polímeros conjugados.

Un sistema  $\pi$  conjugado conteniendo anillo de benceno puede ser representado por estructuras resonantes: la forma aromática y de una forma quinoide. En la forma aromática, los electrones  $\pi$  se localizan principalmente dentro del anillo aromático; mientras en la forma quinoide, la deslocalización electrónica se da dentro y fuera de los anillos. Puesto que la energía de forma quinoide es mayor que la de la forma aromática, la estabilización de la estructura quinoide puede ayudar a que se tenga un *band gap* pequeño en el polímero conjugado.<sup>57</sup> De manera general la estructura de un polímero conjugado se puede dividir en tres componentes: *cadena principal conjugada*, *cadena laterales* y *sustituyentes*. La *cadena principal conjugada* es el componente más importante, ya que determina la mayoría de sus propiedades químicas y ópticas, tales como los niveles de energía, *band gap* e interacciones intra / inter-molecular. La cadena principal por lo general se espera que forme una estructura plana, que permite una extensión de la conjugación y aumento del apilamiento  $\pi$  (ordenamiento, interacción no covalente entre compuestos orgánicos que contienen entidades aromáticas), y por lo tanto un mejor transporte de carga. Por otra parte, *las cadenas laterales* juegan un papel crítico en la mejora del peso molecular, la solubilidad en disolventes y la miscibilidad con derivados fullerenos. Adicionalmente, esa parte del polímero puede afectar la coplanaridad del esqueleto conjugado mediante interacciones intramoleculares por el cambio del ángulo de torsión, y mejorar el apilamiento  $\pi$  -  $\pi$  a través de interacciones intermoleculares. Finalmente, los *sustituyentes* dentro de la cadena principal son a menudo utilizados para afinar las propiedades electrónicas, es decir la energía de los niveles del *band gap*, y de movilidad de carga. Por lo general, los sustituyentes se conectan al anillo aceptor de electrones siendo grupos tales como flúor, éster, cetona o sulfonilo que puede reducir efectivamente los niveles LUMO y así aumentar aún más Voc.<sup>58</sup>



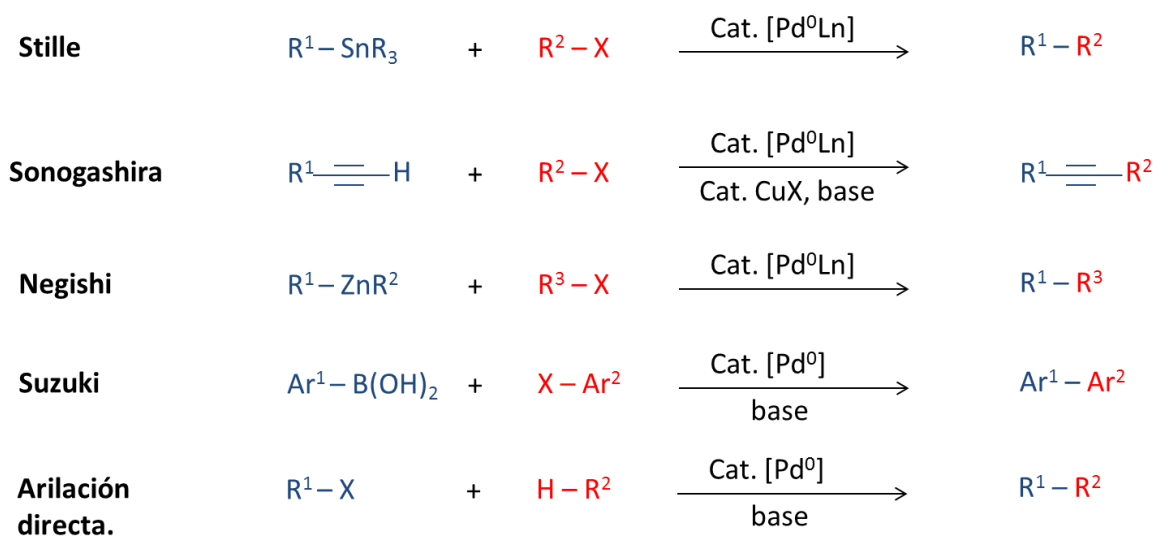
### 2.1.3. Métodos de síntesis.

La síntesis de polímeros con estructura  $\pi$ -conjugados reside esencialmente en la formación eficiente de un enlace sencillo entre dos átomos de carbonos insaturados pertenecientes a unidades aromáticas. Algunos métodos de síntesis empleados es mediante reacciones de adición electroquímica<sup>59</sup>, polimerizaciones oxidativas<sup>60</sup>, Las reacciones tradicionales, tales como la reacción de Wittig-Horner o la condensación Knoevenagel son particularmente útiles en la síntesis de polímeros conjugados que contiene vinileno-a través de la formación de un doble enlace carbono- carbono entre dos respectivos monómeros<sup>61</sup>. Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por un metal de transición proporcionan un poderoso arsenal en particular para formación de enlaces entre átomos  $Csp^2-Csp^2$  y  $Csp-Csp^2$ .<sup>62</sup> Este tipo de reacción, en general, implica como primer paso dentro del ciclo catalítico la adición oxidativa, catalizada con un metal de transición a través de la unión de un electrófilo, después ocurre la transmetalación con un nucleófilo organometálico del grupo principal, seguido por un paso que conduce a la eliminación reductora en la cual se lleva a cabo la formación de enlaces Carbono-Carbono. Al mismo tiempo el catalizador activo se regenera (en la figura 5 se muestra el ciclo catalítico general para reacciones catalizadas por metal de transición). Como catalizadores comúnmente empleados para estas reacciones de acoplamiento están las sales de níquel o complejos basados en paladio.<sup>63</sup>

Los nucleófilos organometálicos que se requieren para la reacción pueden ser reactivos de Grignard (Kumada-Corriu),<sup>64</sup> estaño (Stille),<sup>65</sup> de boro (Suzuki-Miyaura),<sup>66</sup> cobre (Sonogashira),<sup>67</sup> o ninguno como es el caso de la arilación directa.<sup>68</sup> Por lo tanto, las longitudes de conjugación pueden extenderse de acuerdo a las transformaciones en el ciclo catalítico. Otra ventaja de este tipo de reacciones son las condiciones suaves y pueden tolerar la presencia de grupos funcionales como carbonilo, éter, ácido carboxílicos, amina, entre otros. Las reacciones por acoplamiento de Stille y Suzuki utilizando dos monómeros distintos son los métodos más ampliamente utilizados para la preparación de polímeros.

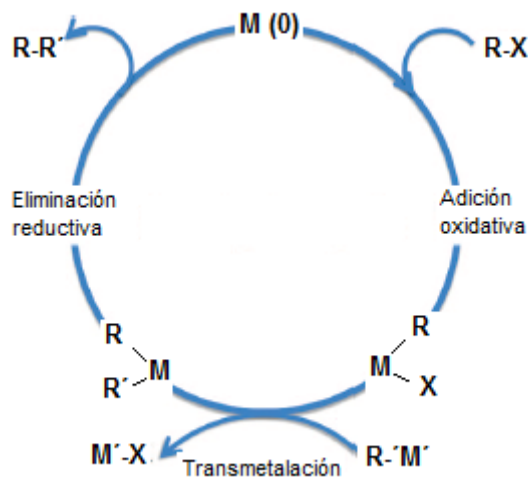
Cabe destacar que los grupos de estaño unidos carbonos de anillo de benceno de uno de los monómeros siempre dan pobre reactividad con haluros de arilo bajo acoplamiento de Stille<sup>69</sup>. Por lo tanto, el acoplamiento de Stille es más adecuado para polímeros que contienen monómeros como el tiofeno utilizando estaño en el anillo del tiofeno, mientras que el acoplamiento de Suzuki es más ampliamente utilizado para la preparación de polímeros que contienen benceno con grupos borónicos conectados al anillo de benceno del monómero. Hoy en día, el método de síntesis más utilizado para polímeros son las *reacciones vía arilación directa*, la cual reduce el costo de síntesis de estos en comparación con las reacciones vía Suzuki y Stille. En la Figura 5 se muestran las metodologías de síntesis de polímeros fotovoltaicos y en la Figura 6 se observa el ciclo catalítico general de reacciones de acoplamiento cruzado.

Por otro lado, la deshalogenación Yamamoto utilizando níquel es una de las reacciones de acoplamiento, la cual también proporciona una vía alterna para llevar a cabo la auto-polimerización de un solo monómero.<sup>70</sup>



$Ar^1$  y  $Ar^2$  = arilo     $X$  = halógeno     $R^1, R^2$  y  $R^3$  = cadenas

**Figura 5.-** Metodologías de síntesis de polímeros para OPVs.



**Figura 6.-** Ciclo catalítico general de reacciones de acoplamiento cruzado.<sup>28</sup>

## 2.2. Dispositivos Fotovoltaicos Orgánicos (OPVs)

Debido a la creciente demanda energética que actualmente se sufre a partir de fuentes no renovables tales como el petróleo, carbón, gas natural, y plantas nucleares, el desarrollo de fuentes energéticas alternativas ha cobrado gran importancia. Entre estas fuentes alternativas se encuentran las celdas solares fotovoltaicas que permiten la generación de electricidad aprovechando la radiación del sol. Actualmente, la fabricación de dispositivos fotovoltaicos está basada en silicio sin embargo esta tecnología utiliza procedimientos costosos y complejos.<sup>71</sup>

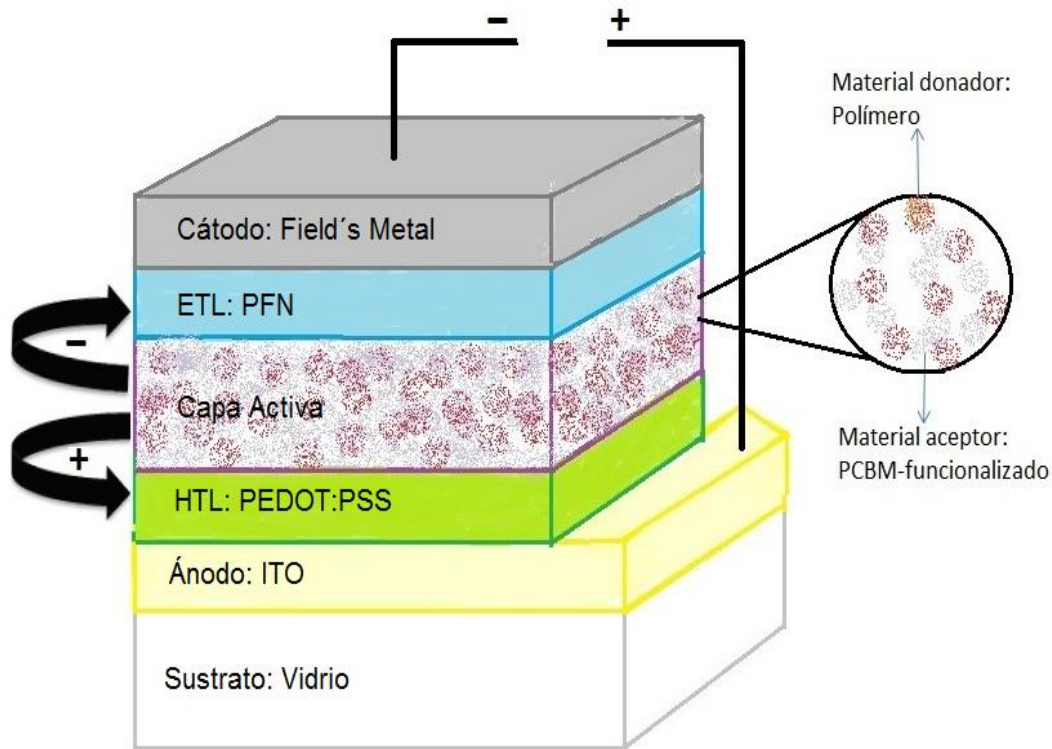
Las celdas solares inorgánicas (basadas en silicio) han mostrado un gran avance en los últimos 20 años, sin embargo, el alto costo de producción e instalación (0.74 dólares por watt)<sup>72</sup> limita su uso, otros materiales inorgánicos que se han empleado en la fabricación de celdas solares inorgánicas son los seleniuros, arseniuro de galio (GaAs), compuestos formados por cobre, indio, galio y selenio (CIGS), telururo de cadmio (CdTe). Por otro lado, existe la búsqueda de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Una alternativa para

abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Las celdas solares orgánicas o también conocidas como OSCs es una fuente de energía renovable, basadas en polímeros conductores, que son fácilmente procesables, flexibles y de relativo bajo costo de producción.<sup>73</sup>

En relación al uso de las celdas OSCs, éste estará enfocado en dispositivos de bajo peso como mochilas (ya hay prototipos fabricados por las compañías konarca y solarmer), portafolios, carpas flexibles para fiestas, para circos, en estaciones de autobuses (ya hay prototipos fabricados por la compañía solarmer), en dispositivos transparentes como ventanas de casas y edificios, etcétera. En todos estos casos para alimentar eléctricamente pequeños dispositivos como celulares y pequeñas lámparas de iluminación. Todas estas aplicaciones pueden hacerse realidad dada la flexibilidad y transparencia de esta nueva tecnología plástica (materiales orgánicos). Estas propiedades se deben a que las celdas OSCs pueden fabricarse totalmente a partir de polímeros plásticos con espesores del orden de 100-200 nm.<sup>74</sup>

### **2.2.1 Materiales.**

Una celda solar orgánica está compuesta por varios materiales con propiedades y funciones específicas, tradicionalmente, todos los dispositivos solares se soportan sobre un sustrato como el PET o vidrio, debido a la transparencia que poseen para permitir el paso de radiación solar y además por su bajo costo. A continuación, en la Figura 7 se muestra la estructura general de cómo está constituida una celda solar donde se observa de abajo hacia arriba: el soporte, el ánodo, la capa colectora de huecos, la capa activa (existen varias arquitecturas), la capa colectora de electrones y el cátodo.



**Figura 7.-** Estructura general de una Celda OSCs con arquitectura de la capa activa BHJ.

#### ❖ Ánodo

El ITO es una mezcla sólida de óxido de Indio y óxido de Estaño, en un 90-10% en peso respectivamente. Es un material transparente como película delgada. Su punto de fusión es entre 1526 y 1926 °C y tiene una función de trabajo de 4.8 eV. Su transparencia y conductividad eléctrica, lo han convertido en uno de los materiales más utilizados en la tecnología de las películas conductoras transparentes, en módulos de electrónica, óptica, energía renovable y muchas más.

Los óxidos conductores transparentes se utilizan como películas delgadas para el recubrimiento de dispositivos optoelectrónicos, actuando como ventana transparente, ya que absorbe pequeña fracción de la luz visible (transmitancia ~ 80%), pero puede conducir corriente eléctrica (conductividad  $> 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

La escasez de indio, combinada con la gran demanda por la industria de este material, ha subido mucho el precio de su fabricación, resultando en la investigación sobre posibles materiales para sustituirlo. Uno de los candidatos son los recubrimientos de nanotubos de carbono o de grafeno, los cuales, aparte de alta transmitancia y conductividad, ofrecen flexibilidad, algo que falta al ITO. Otras alternativas son los óxidos de zinc, dopados con aluminio, galio e indio. Sin embargo, algunas ventajas del ITO frente a otros candidatos son la alta resistencia a la humedad y su habilidad de ser “grabado” en patrones con alta precisión, debido a su baja sensibilidad a los ácidos.<sup>75</sup>

El ITO es el material transparente más usado por su valor de función de trabajo en dispositivos fotovoltaicos y LEDs, en la Figura 8 se muestran sustratos de vidrio recubiertos con ITO.



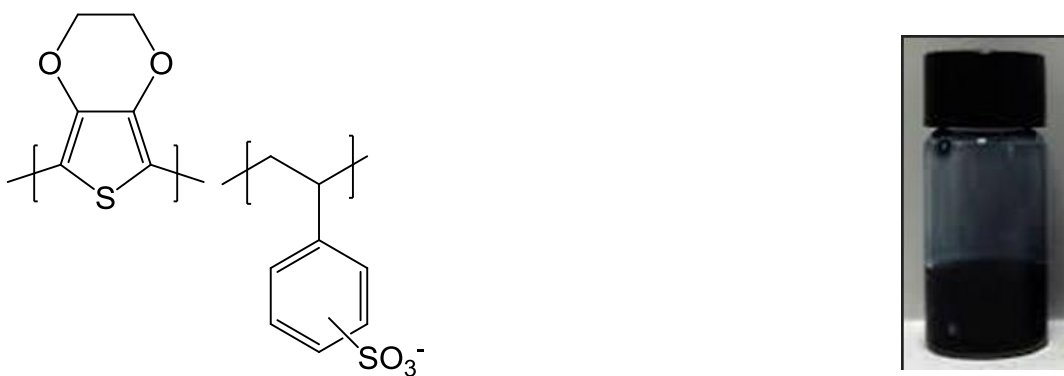
**Figura 8.-** Sustratos de vidrio con una capa de ITO

❖ Capa colectora de huecos (HTL).

El material al ser empleado como capa colectora de huecos (esta capa tiene la función de solo dejar pasar los huecos y evitar la recombinación de carga), debe presentar una alta estabilidad química que impida su degradación y además una

alta transparencia, de manera que en esta capa no se absorba y transmita la radiación aprovechable para la fotogeneración de carga en la capa activa. El papel de la capa transportadora de huecos, implica adicionalmente que el material empleado debe tener propiedades estructurales adecuadas para garantizar una alta movilidad de huecos y ser una barrera de electrones.<sup>76</sup>

El material más empleado actualmente como capa transportadora de huecos es el PEDOT: PSS (Poli(3,4 etilendioxitiofeno) con Poli(estirensulfonato)) el cual es un polímero resultante de la mezcla de dos ionómeros (familia de polímeros que se caracterizan por tener unidades repetitivas no balanceadas eléctricamente, y por lo tanto presentan carga neta), es un polímero soluble en agua que forma una capa que recubre el ITO y con la cual se logra aumentar la función de trabajo del ánodo desde aproximadamente 4.5 eV hasta 5.2 eV<sup>77</sup> favoreciendo notablemente la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ )<sup>78</sup>. El PEDOT:PSS es un polímero conductor de huecos que se emplea particularmente en las celdas OPVs para mejorar la colección de huecos en el ánodo que fue reportado su uso para estos dispositivos en el año 1999.<sup>79,80</sup> En la Figura 9 Se muestra la estructura química y una fotografía de la solución de este.



**Figura 9.-** Estructura química y fotografía del PEDOT:PSS.

## ❖ Capa activa

La capa activa está constituida por la mezcla de un material donador y un material aceptor, lo cual favorece los procesos determinantes para la fotogeneración de corriente eléctrica que incluyen: la absorción de la luz, generación del excitón (par electrón – hueco), disociación del excitón y el transporte de carga a sus respectivos electrodos. La capa activa de las celdas solares orgánicas puede tener tres tipos principales de arquitecturas; está la de bicapa que es similar a los dispositivos basados en silicio, la de monocapa que fue tal vez la primer capa activa utilizada y la de heterounión de volumen en la cual existe una mezcla homogénea de los materiales.

Un parámetro importante a considerar en la capa activa es el espesor y la rugosidad ya que si dicha capa presenta una rugosidad muy grande es posible que cuando se deposite la capa colectora de electrones no presente un contacto adecuado, afectando el desempeño del dispositivo ya que no existiría una apropiada extracción de los electrones resultantes de la disociación del par electrón – hueco. Por otro lado, si la capa activa presenta una rugosidad buena (valores cercanos a 2 nm) se puede favorecer la separación de cargas, disminuir la recombinación de éstas y mejorar el contacto entre la capa activa y los electrodos para realizar el transporte y transferencia de carga. En lo que respecta al mejor espesor de la capa activa se tiene de 100 nm.

### *Donador de electrones.*

Los materiales donadores de electrones que se emplean en OPVs, se pueden clasificar en: polímeros y moléculas pequeñas<sup>81</sup> (bajo peso molecular). Los derivados de politiofeno son los polímeros más empleados, un ejemplo de esto es la familia de los poli(3-alkiltiofenos), con los cual se han obtenido resultados con eficiencia de conversión PCE del 1 al 5% en los dispositivos fotovoltaicos.<sup>82</sup> Otros polímeros donadores empleados son los derivados de benzotiadiazol, tienopirrolodion, dicetopirrolol-pirrol, isoindigo entre otros.<sup>83</sup>



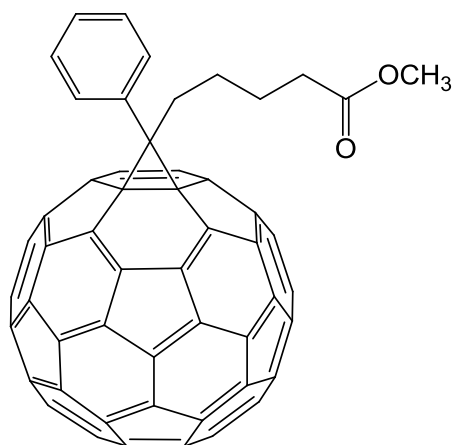
Al utilizar polímeros como materiales donadores con arquitectura  $(D-A)_n$  se logra que los niveles energéticos (orbitales frontera) de los polímeros estén cada vez más cerca entre sí, de manera que se forme una estructura de “bandas” similar a la observada en los semiconductores inorgánicos de estado sólido, que genera un ancho de *band gap* ( $E_g$ ) entre la “banda de valencia” llamada HOMO y la “banda de conducción” LUMO, lo que permite que se comporte como un semiconductor clásico.<sup>84</sup>

El material donador cumple la función de absorber una cantidad limitada de radiación proveniente del sol (400 – 700 nm), en esta etapa los electrones son excitados; sin embargo, la conversión de luz solar en corriente eléctrica necesita de un paso adicional, la transferencia de estos electrones, para lo cual es necesario hacer uso de un material aceptor de electrones que evite las pérdidas en procesos radiativos, es decir que evite la recombinación del excitón.<sup>85</sup>

#### *Aceptor de electrones.*

El material aceptor ideal para una celda solar de heterounión de volumen debe presentar una fuerte absorción complementaria al perfil de absorción del donante. Por otra parte, el nivel LUMO del donador necesita ser optimizado con el LUMO del aceptor, para asegurar la separación, el eficiente transporte de carga y un alto voltaje de circuito abierto. Finalmente, el aceptor necesita exhibir suficiente movilidad de los electrones. Varias moléculas aceptoras han sido probadas en celdas solares de heterounión, entre ellos polímeros conjugados, derivados de fullerenos, nanotubos de carbono, porfirinos, y nanopartículas inorgánicas semiconductoras.<sup>86,87,88</sup> Hasta ahora, sólo los derivados de fullereno: PC<sub>61</sub>BM y PC<sub>71</sub>BM se han reportado para dispositivos con alta eficiencia de conversión, debido a su alta afinidad electrónica y se incrementa en derivados de fullereno con éster resultan ser más solubles lo que permite conseguir una mayor homogeneidad en la mezcla lo cual también beneficia las propiedades de transporte eléctrico. En la Figura 10 se muestra la estructura química del PCMB.

El PCBM como material aceptor se reportó por primera vez en 1995 donde se usó en aplicaciones en celdas solares.<sup>89</sup>



**Figura 10.-** Estructura química del PCBM.

El desempeño de los dispositivos orgánicos con arquitectura BHJ, depende directamente de la morfología que presenta la capa activa. Para favorecer la disociación de excitones y la generación de carga, es necesario tener tamaños de dominio pequeños (aglomeraciones) de cada uno de los materiales, del orden de entre 10 y 20 nanómetros dentro de la capa activa; sin embargo, para poder mejorar el proceso de transporte de carga libres, es conveniente la formación de dominios de mayor tamaño (100 a 200 nm) y continuos hasta los electrodos o capas transportadoras de cargas. Para poder mejorar las características de las OPVs, es importante garantizar un alto ordenamiento molecular y cristalino de los materiales en la capa activa, de manera que se favorezca tanto la generación, la separación y transporte de carga.<sup>90</sup>

#### ❖ Capa colectora de electrones (ETL).

El uso de una capa colectora de electrones es menos común que el uso de la capa colectora de huecos, sin embargo se ha encontrado que mediante el uso de esta capa el parámetro de Voc<sup>91</sup> se ve favorecido. Es importante el uso de esta capa porque: 1) disminuye la recombinación de carga superficial por el contacto con el cátodo, 2) previene la degradación de la capa activa por el depósito del cátodo y 3) se establece una barrera para el transporte de huecos hacia el cátodo.<sup>92</sup> Dentro los materiales más comúnmente empleados para este propósito se encuentran: el polímero PFN,<sup>93</sup> LiF,<sup>94</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>95</sup> ZnO.<sup>96</sup>

#### ❖ Cátodo

Como cátodo es usual emplear metales como Al,<sup>34</sup> Ag,<sup>97</sup> Ca,<sup>98</sup> estos se depositan mediante métodos como evaporación al vacío, tratando de que el método de fabricación sea más sencillo y se deposite a condiciones ambientales se han probado aleaciones como el Wood's metal<sup>99</sup> el cual es una aleación de 50% de bismuto, 26.7% de plomo, 13.3% de estaño y 10% de cadmio en peso, funde a 75°C, otra aleación eutéctica utilizada es el Field's metal<sup>100</sup> constituida de bismuto 32.5%, indio 51%, y estaño 16.5%, su punto de fusión es de 62 °C. Estas aleaciones se utilizan como cátodo, permiten de manera económica, fácil y rápida la fabricación de electrodos bajo condiciones ambientales, sin la necesidad de cámaras de alto vacío o cualquier equipo especializado como el que se utiliza para depositar el aluminio, plata o calcio.

### 2.2.2. Arquitectura.

La evolución de las celdas solares orgánicas (OPVs), hasta llegar a la estructura de heterounión de volumen fue la siguiente: *Las primeras* se llevaron a cabo mediante la fabricación de tipo bicapa utilizando pequeñas moléculas, estas mostraron una eficiencia sorprendente de hasta  $\sim 0.9\%$ , lo que nunca se había esperado para los materiales orgánicos en ese momento,<sup>101</sup> este tipo de arquitectura presenta una limitación intrínseca para alcanzar una alta eficiencia no se pueden generar correctamente las cargas individuales (huecos y electrones), debido al bajo rendimiento de la separación de cargas debido a la naturaleza de los excitones que se encuentran fuertemente unidos.<sup>102</sup> *Las segundas* fueron las de monocapa mezclando polímeros conjugados solubles y fullerenos en 1992,<sup>103</sup> esta estructura podría mejorar la separación de la carga en las interfaces entre los semiconductores entre el donador y el aceptor. *Las terceras* fueron mediante la arquitectura de heterounión de volumen con materiales donadores y aceptores 1995,<sup>14</sup> esta estructura (BHJ) es de importancia crucial, ya que puede resolver dos cuestiones intrínsecas, la separación de carga y el transporte de carga, en capas orgánicas.<sup>104</sup>

Estas tres son estructuras representativas; sin embargo, tienen una fundamental limitación en términos de corriente de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) que se determina básicamente por la diferencia entre la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de los materiales donadores y la del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de los materiales aceptores, a pesar de que las funciones de trabajo de los electrodos a menudo afectan  $V_{oc}$ .<sup>105</sup>

El funcionamiento de una celda OPVs – BHJ se basa en los siguientes procesos: se generan excitones (por la absorción de luz por el material donador), el desplazamiento de los excitones hacia las interfaces entre el material donador y aceptor. Posteriormente, los excitones generados en las interfaces se someten a procesos de separación de carga (huecos y electrones), las cuales se transportan

hacia los electrodos correspondientes, el transporte de huecos y electrones a los electrodos es impulsada principalmente por el campo eléctrico incorporado causado por la alineación del nivel de Fermi entre los dos electrodos en presencia de la capa activa, las cargas generadas dan lugar a la diferencia de función de trabajo de los electrodos sobre iluminación. Se tiene que tener en cuenta que el transporte de carga en las estructuras de heterounión de volumen es uno de los factores limitantes más importantes porque el material donador y aceptor se mezclan en la capa activa.<sup>106</sup>

### **2.2.3. Fabricación**

El primer paso es la preparación (limpieza) de los sustratos, que es de importancia debido a que los estados de superficies de sustrato rigen la calidad de los dispositivos enteros. A continuación, se deposita sobre el sustrato una capa colectora de huecos, seguido de tratamiento térmico apropiado, si esta capa del (PEDOT:PSS) es de mala calidad y no deja pasar la luz no permitiría la generación de cargas. Posteriormente, se coloca la mezcla de los materiales orgánicos: material donador y aceptor (dicha mezcla en presencia de disolvente se debe preparar de manera deseable un día antes), seguido de tratamiento térmico para eliminar el disolvente que se utilizó para disolver los materiales. En seguida se coloca la capa colectora de electrones y finalmente, un electrodo superior es depositado sobre la capa de BHJ, que se lleva a cabo por evaporación térmica de los metales en vacío y / o manualmente, según el electrodo utilizado.<sup>107,108,109</sup>

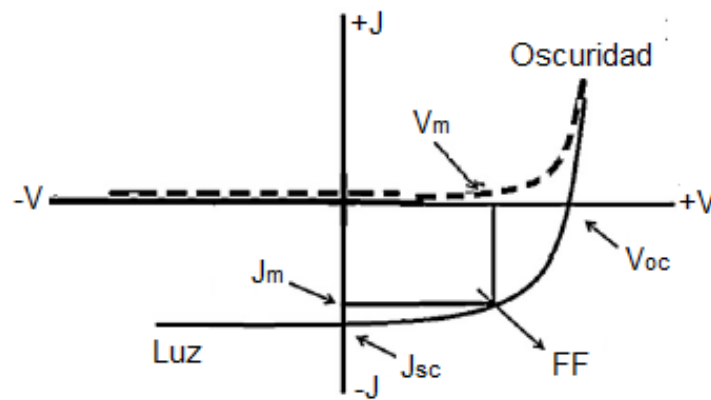
### **2.2.4. Caracterización eléctrica – óptica**

La caracterización del funcionamiento de una celda solar se realiza al medir los parámetros eléctricos ( $V_{oc}$  y  $J$ ) bajo la condición AM 1.5 para posteriormente calcular la eficiencia de conversión de energía (medida de la capacidad del dispositivo de convertir los fotones de luz incidentes en electricidad) bajo la

condición de iluminación AM 1.5, éste es el estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de  $48^\circ$  y que corresponde entre  $800$  y  $1000 \text{ W/m}^2$ .<sup>110</sup> El rendimiento de las celdas solares OPV es calculado contemplando tres parámetros: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente ( $J$ ) y factor de llenado ( $FF$ ), como se muestra gráficamente en la Figura 11, así como están definidos por las ecuaciones (1) y (2) donde  $P_{in}$  es la intensidad de iluminación incidente. Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere tener los máximos valores de  $V_{oc}$ , densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), y  $FF$ .

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (1)$$

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2)$$



**Figura 11.-** Característica corriente - tensión en oscuridad y la luz en una celda solar.

El  $V_{oc}$  que genera una OSCs se encuentra determinado por la diferencia entre los niveles HOMO del donador y LUMO del aceptor. En teoría, los polímeros que presentan un nivel de energía HOMO bajo exhibirán dispositivos que puedan generar un mayor  $V_{oc}$ .<sup>111</sup>

La  $J_{sc}$ , se encuentra limitada principalmente por la absorción de radiación, la difusión de excitones, la movilidad de carga y la recombinación de carga.<sup>112</sup>

Parámetros que se ven afectados por las resistencias en serie y paralelo que se forman, el acomodo del (D-A)<sub>n</sub>, por la morfología de la capa activa.

El  $FF$  es un parámetro más dependiente en comparación con el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  y depende de la movilidad de carga, el tiempo de vida del material, espesor de la capa activa y la morfología de la interfaz del polímero y el cátodo.<sup>113</sup>

Las celdas solares se convierten en una opción atractiva para convertir más energía solar en todo el rango espectral solar.<sup>114</sup> Numerosas variables pueden influir en el rendimiento del dispositivo, incluyendo las propiedades físicas de los polímeros y la morfología de la capa activa.

### **2.3. Avances en las celdas OPVs**

Actualmente, la eficiencia de conversión de la tecnología orgánica no se compara con la eficiencia de los dispositivos inorgánicos (alrededor del 20%). Sin embargo la evolución de la eficiencia de conversión lograda en las celdas solares orgánicas OPVs desde la década de los 70's ha sido impactante: en 1975 fue del 0.001 %<sup>115</sup> utilizando monocapa como arquitectura de la capa activa; en 1986 del 1 %<sup>116</sup> con arquitectura de la celda de bicapa; en 2006 fue del 5.5 %<sup>117</sup> con arquitectura BHJ; en 2009 fue del 6.1 %<sup>118</sup> con arquitectura BHJ, en el 2011-2012 se han reportado eficiencias alrededor al 9 %<sup>119</sup>.

La eficiencia de conversión de energía actualmente se han reportado eficiencias superiores al 13 %.<sup>120</sup> No obstante, es de importancia señalar que en los grupos

de investigación como por ejemplo el grupo de propiedades ópticas de la materia (CIO – GPOM) ha reportado eficiencias alrededor del 8%<sup>121</sup>.

En la siguiente Figura 12 se muestra la evolución de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera, segunda y tercera generación en el tiempo (durante los últimos 40 años). En la Figura 13 se muestra la ampliación donde aparecen los centros de investigación, empresas y universidades que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados mostrando el aumento sostenido en la eficiencia de fotoconversión de luz solar y de la misma manera una contribución cada vez más grande de tecnologías y más atractivas tanto en el aspecto económico como ambiental.<sup>122</sup>

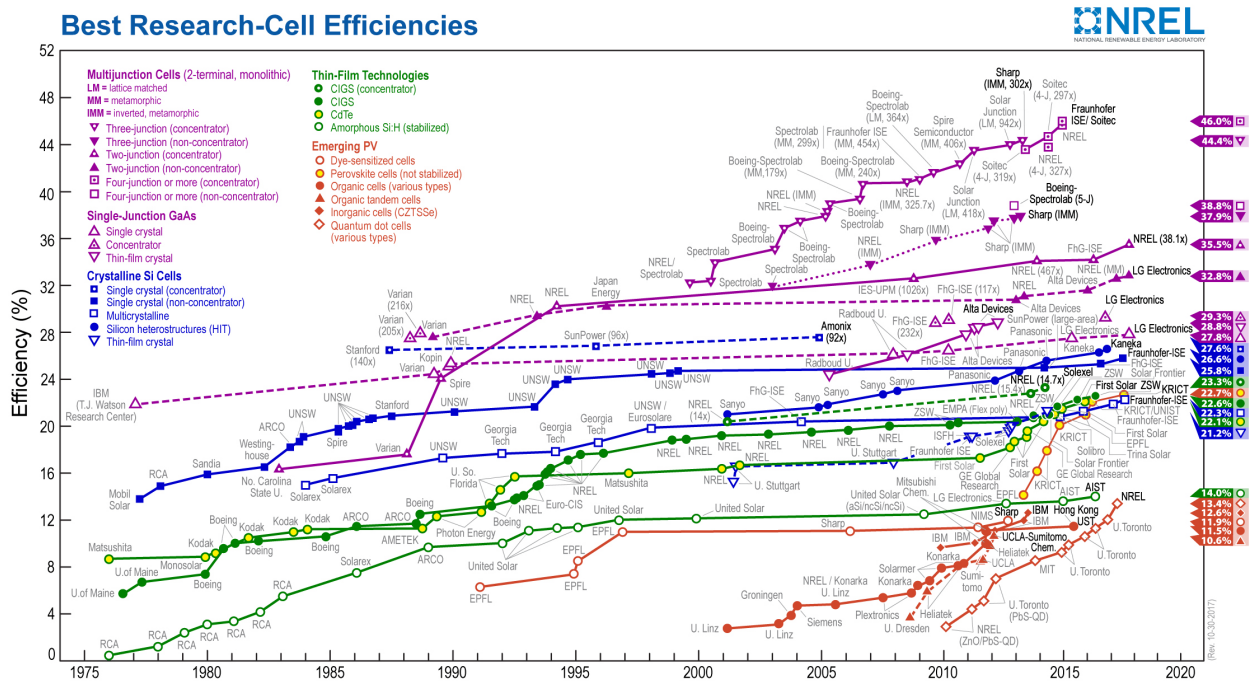
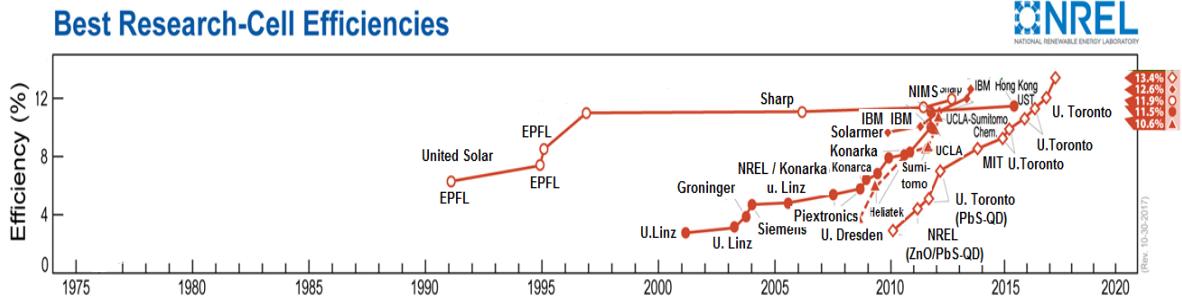


Figura 12.- Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares.<sup>123</sup>





**Figura 13.-** Ampliación de la evolución de las eficiencias para celdas solares orgánicas.

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1. Condiciones experimentales: reactivos, disolventes y equipo utilizado.

#### *Reactivos y disolventes*

Para llevar a cabo la síntesis de los polímeros se utilizaron los siguientes reactivos y disolventes los cuales fueron adquiridos de Sigma – Aldrich (% pureza): 2,2'-(9,9-dioctil-9*H*-fluoreno-2,7-diil)bistiofeno (97%), tetrakis (trifenilfosfina) paladio<sup>0</sup> (99%), acetato de paladio II (98%) *N,N*-dimetilacetamida (99%) carbonato de potasio (99%), ácido neodecanoico (99%) y pivalato de potasio, utilizando los siguientes reactivos: ácido pivalico e hidróxido de potasio. Para la síntesis de la *familia PT* se utilizaron los siguientes reactivos: 2,5-dibromo-3,4-dihexiltiofeno (97%), 2,2':5',2''-tertiofeno (99%). Para la síntesis de la *familia del BT* se utilizó el 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (95%), 4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol (99%), 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol (97%) y para la síntesis de la *familia IDPP* se utilizaron los siguientes reactivos que fueron adquiridos de Lumtec (% pureza): 3,6-bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-bis(2-ethylhexil)pirolo[3,4-c]pirolo-1,4(2*H*,5*H*)-diona (98%), 3,6-bis(5-bromotieno[3,2-b]tiofen-2-yl)-2,5-bis(2-octildecil)pirrolo[3,4-c]pirrole-1,4(2*H*,5*H*)-diona (98%), el siguiente reactivo fue adquirido de la Solarmer (% pureza): 6,6'-dibromo-*N,N'*-(2-ethylhexil)isoindigo (97%). De manera general, la síntesis de todos polímeros se llevó a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Para llevar a cabo la precipitación de los polímeros se utilizó etanol (99.8%) o solución acuosa de cloruro de amonio (99.5%) adquiridos en Sigma-Aldrich. Los lavados para la purificación de los copolímeros se hicieron bajo condiciones ambientales, los disolventes utilizados fueron adquiridos en Sigma- Aldrich (% pureza): metanol (99.8%), hexano (97%), tolueno (99.9%), cloroformo (99.5%), clorobenceno

(99.5%). Los polímeros se prepararon mediante por calentamiento convencional o utilizando microondas.

### ***Equipos empleados para la caracterización de los copolímeros.***

*Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)* fueron adquiridos usando el equipo Espectro de RMN Mercury de 400 MHz Multinuclear, marca Varian. Para *la Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)* los espectros fueron adquiridos usando el Espectrofotómetro Perkin Elmer (modo de reflectancia ATR) en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . El *Análisis Termogravimétrico* se llevó a cabo mediante el Equipo SDT Q600 V8.2 Build 100, modo: TGA standard, con zafiro como material de calibración y un crisol de alúmina. Software empleado: Universal V4.2E. Para el *Análisis de Calorimetría diferencial de Barrido* se utilizó un analizador térmico Q2000 de TA instruments, con celda DSC estándar. Para el análisis de *Microscopía de Fuerza Atómica* se utilizó el Equipo AFM Nano Surf Multimode Scanning Probe Microscope. El *análisis cromatográfico* se hizo mediante Equipo de cromatografía de permeación en gel Alliance 2695. Para la obtención de los espectros de absorción (*UV-vis*) se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis. Para llevar a cabo la *Voltamperometría Cíclica (VC)* se ocupó un Equipo Celda electroquímica convencional de tres electrodos, con el software Powersuite. El análisis Electroquímico y la evaluación en celdas solares se efectuaron en el Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. de León, Guanajuato.

## 3.2 Síntesis química de las familias de polímeros PT, BT e IDPP.

### 3.2.1.- Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia PT

Se colocó en un matraz de bola los monómeros (en la relación 1: 1), así como pivalato de potasio y acetato de paladio, el matraz se selló y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min, se añadió el disolvente *N, N*-dimetilacetamida al matraz, se colocó la reacción en microondas a 120 °C durante 1 h bajo atmósfera inerte. Terminado el tiempo de reacción, esta se precipitó con etanol, el precipitado se filtró, el papel filtro se colocó en el equipo soxhlet para llevar a cabo la purificación del polímero para realizar extracciones con metanol, hexano, tolueno y cloroformo, estas fracciones se colocaron en el rotavapor para evaporar el disolvente, el polímero que queda en el matraz se colectó por filtración y se secó.

- *Síntesis del polímero PTT*

Para preparar el polímero PTT se colocó en un matraz bola los monómeros (en una relación 1:1) 2,5-dibromo-3,4-dihexiltiofeno (0.10 g, 0.243 mmol), 3,2',5',3''-tertiofeno (0.060 g, 0.243 mmol), así como también el pivalato de potasio (0.136 g, 0.972 mmol) y el acetato de paladio (0.0066 g, 0.293 mmol), dicha solución se mantuvo en calentamiento Mw por 1 h, posteriormente se realizó el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 7.41 mg (6.17%), fracción de tolueno 94.8 mg (82%), de la fracción de cloroformo 2.72 mg (2.26%). El rendimiento general de la reacción fue del 90.44%. La fracción analizada fue la de tolueno debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm], 7.25 (b, 4H), 7.15 (b, 1H), 7.10 (b, 1H), 2.75 (b, 4H), 0.70 - 1.75 (m, 22H), FT-IR (ν cm<sup>-1</sup>): C<sub>sp3</sub>-H st (2925, 2844), CH<sub>3</sub> δ<sub>as</sub> (1487), C=C (1596), C-S (783), C-H en el plano del tiofeno (834), C-H fuera del plano del tiofeno (686), λ<sub>max</sub> en solución 448 nm y el película 484 nm.

- *Síntesis del polímero PFT*

El polímero PFT fue preparado colocando en un matraz bola los monómeros (en una relación 1:1) 2,5-dibromo-3,4 dihexiltiofeno (0.103 g, 0.251 mmol), 2,2'-(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo) bistiofeno (0.14 g, 0.251 mmol), así como también el pivalato de potasio (0.140 g, 0.998 mmol) y el acetato de paladio (0.0066 g, 0.0293 mmol), la solución preparada se mantuvo 1 h en calentamiento a 120°C, posteriormente se siguió el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 5 mg (2.48%), fracción de tolueno 65 mg (32.33%), de la fracción de cloroformo 12 mg (5.97%). El rendimiento general de la reacción fue del 40.78 %. La fracción analizada fue la de tolueno, debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm], 7.75 (b, 2H), 7.60 (b, 4H), 7.40 (b, 2H), 7.10 (b, 2H), 2.80 (b, 4H), 2.00 (b, 4H), 0.60 - 1.60 (m, 52H). FT-IR ( $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2925, 2844),  $\text{CH}_3$   $\delta_{\text{as}}$  (1464),  $\text{C}=\text{C}$  (1602),  $\text{C-S}$  (789),  $\text{C-H}$  en el plano del tiofeno (880),  $\text{C-H}$  fuera del plano del tiofeno (714),  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 433 nm y el película 443 nm.

### **3.2.2.- Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia BT**

Se colocó en un matraz de bola los monómeros (en la relación 1: 1), el pivalato de potasio y acetato de paladio, el matraz se selló y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min, se añadió el disolvente *N, N*-dimetilacetamida al matraz, se colocó la reacción sobre una parrilla con agitación (calentamiento convencional) a 75 ° C durante 17 h bajo atmósfera inerte. Terminado el tiempo de reacción, esta se precipitó al adicionar una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , el precipitado se filtró, el papel filtro se colocó en el soxhlet para realizar extracciones con metanol, hexano, tolueno y clorobenceno, estas fracciones se colocaron en el rotavapor para evaporar el disolvente, el polímero que quedó en el matraz se precipitó con cloroformo y metanol, este se filtró y el sólido se secó.

- *Síntesis del polímero PFBT-HH*

Para llevar a cabo la síntesis de este polímero se colocó en un matraz bola los monómeros 4,7 - dibromobenzo [c] - 1,2,5 - tiadiazol (0.114 g, 0.37 mmol), 2,2 - (9,9 - dioctil - 9H - fluoreno - 2,7 - diil) - bistiofeno (0.206 g, 0.37 mmol), así como pivalato de potasio (0.156 g, 1.11 mmol) y acetato de paladio (0.013 g, 0.05 mmol) , *N, N* - dimetilacetamida (4 ml), la solución se mantuvo en calentamiento a 75°C por 17 h, posteriormente se realizó el procedimiento general, se obtuvo para cada fracción: 5.01 mg (1.97%) de hexano, 132.01 mg (51.97%) de tolueno y 93.51 mg (36.81%) de clorobenceno, el rendimiento general de la reacción fue del 90.76%. La fracción que se analizó fue la de clorobenceno debido a que esta fracción representa el polímero de cadena más grande. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm], 8.10 (b, 1H), 7.75 (b, 6H), 7.53 (b, 2H), 2.10 (b, 4H), 0.50 - 1.70 (m, 30H). FT-IR (ν cm<sup>-1</sup>): C<sub>sp3</sub>-H st (2991, 2850), C=N (1489), C=C (1557), C-H en el plano del tiofeno (1286), C-H fuera del plano del tiofeno (870), λ<sub>max</sub> en solución 535 nm y el película 558 nm.

- *Síntesis del polímero PFBT-HF*

El polímero PFBT-HF se sintetizó y se purificó a partir del proceso general de polimerización. Se coloca en un matraz bola los monómeros una mezcla de 4,7 - dibromo - 5 - fluoro - 2,1,3 - benzotiadiazol (0.116 g, 0.37 mmol), 2,2' - (9,9 - dioctil - 9H-fluoro-2,7-diil) bistiofeno (0.206 g, 0.37 mmol), así como pivalato de potasio (0.156 g, 1.11 mmol) y acetato de paladio (0.013 g, 0.05 mmol), *N,N*-dimetilacetamida (4 mL) como disolvente, se obtuvieron los siguientes mg para cada fracción 14.75 mg (5.67%) de hexano, 115.8 mg (44.53%) de tolueno y 9.38 mg (3.60%) de clorobenceno, rendimiento total reacción 53.8%. Se analizó la fracción de tolueno, debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm], 8.25 (b, 1H), 8.00 (b, 6H), 7.01 (b, 2H), 2.10 (s, 4H), 0.50 – 1.60

(m, 30H). FT-IR ( $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2992, 2850),  $\text{C}=\text{N}$  (1488),  $\text{C}=\text{C}$  (1583),  $\text{C-H}$  en el plano del tiofeno (1280),  $\text{C-H}$  fuera del plano del tiofeno (881),  $\text{C-F}$  (1577)  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 524 nm y en película 545 nm.

- *Síntesis del polímero PFBT-FF*

Este polímero se preparó (en una relación 1:1) a partir de los siguientes monómeros y reactivos 4,7-dibromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol (0.105 g, 0.3182 mmol), 2,2'-(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diil) bistiofeno (0.181 g, 0.3182 mmol), el pivalato de potasio (0.133 g, 0.948 mmol), y el acetato de paladio (0.010 g, 0.0477 mmol), este polímero se sintetizó y se purificó a partir del proceso general de polimerización. Se obtuvieron los siguientes mg para cada fracción: 13.87 mg (6.03 %) de hexano, 91 mg (39.56 %) de tolueno y 10.2 mg (4.43 %) de clorobenceno, el rendimiento general de la reacción fue del 50.02 %. La fracción analizada fue la de tolueno, debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm], 8.50 (b, 2H), 7.76 (b, 2H), 7.50 (b, 2H), 7.25 (b, 2H), 2.10 (b, 4H), 0.60 - 1.60 (m, 30H). FT-IR ( $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2927, 2852),  $\text{C}=\text{N}$  (1423),  $\text{C}=\text{C}$  (1588),  $\text{C-H}$  en el plano del tiofeno (1304),  $\text{C-H}$  fuera del plano del tiofeno (804),  $\text{C-F}$  (1575)  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 509 nm y en película 537 nm.

### **3.2.3.- Procedimiento general de síntesis para preparar los polímeros de la familia IDDP**

Se colocó en un matraz de bola los monómeros (en la relación 1: 1), así como pivalato de potasio o carbonato de potasio con ácido neodecanoico y acetato de paladio, el matraz se selló y se desgasificó con nitrógeno durante 5 min, se añadió el disolvente *N, N*-dimetilacetamida al matraz, se colocó la reacción sobre una parrilla con agitación (calentamiento convencional) a 70 °C durante 6 o 6.5 h bajo atmósfera inerte. Terminado el tiempo de reacción, esta se precipitó con etanol, el

precipitado se filtró, el papel de filtro se colocó en el soxhlet para realizar extracciones con metanol, hexano, tolueno y cloroformo, estas fracciones se colocaron en el rotavapor para evaporar el disolvente, el polímero que queda en el matraz se precipitó con cloroformo y metanol, este se filtró y se secó.

- *Síntesis del polímero PFI*

Para sintetizar el polímero PFI se colocó en un matraz bola los monómeros (en una relación 1:1) 6,6-dibromo-*N,N'*-(2 etilhexil) isoindigo (0.1 g, 0.155 mmol), 2,2'-(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo) bistiofeno (0.0860 g, 0.155 mmol), pivalato de potasio (0.06529 g, 0.4649 mmol) y el acetato de paladio (0.0066 g, 0.0293 mmol), posteriormente se sigue el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 5.4 mg (3.37 %), tolueno 95.5 mg (59.73 %), de la fracción de cloroformo 2.6 mg (1.66 %), el rendimiento general de la reacción fue del 64.76 %. La fracción analizada fue la de tolueno, debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm], 9.20 (b, 2H), 7.62 (b, 2H), 7.40 (b, 5H), 7.25 (b, 4H), 7.10 (b, 2H), 7.05 (b, 2H), 3.3 (b, 2H), 2.10 (b, 4H), 1.3 (b, 4H), 0.80 - 1.25 (m, 50H). FT-IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2922, 2855),  $\text{C}=\text{N}$  (1452),  $\text{C}=\text{O}$  (1606), C-H en el plano del tiofeno (1105), C-H fuera del plano del tiofeno (791),  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 586 nm y en película 589 nm.

- *Síntesis del polímero PFDPPT-A*

Este polímero se preparó a partir de los siguientes monómeros (en una relación 1:1) 3,6-Bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-bis(2-etilhexil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-dion (0.05 g, 0.07325 mmol), 2,2'-(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo) bistiofeno (0.040 g, 0.07325 mmol), el carbonato de potasio (0.073 g, 0.5281 mmol), ácido neodecanoico (0.035 g, 0.2031 mmol) y el acetato de paladio (0.005 g, 0.0222



mmol), *N,N*-Dimetilacetamida (2mL), se siguió el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 4.2 mg (5.3 %), tolueno 13 mg (16.5 %), de la fracción de cloroformo 46 mg (58.44 %), el rendimiento general de la reacción fue del 80.24 %. La fracción analizada fue la de cloroformo, debido a que esta fracción representó el polímero de cadena más grande. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm], 8.80 (b, 2H), 8.20 (b, 2H), 7.65 (b, 7H), 7.25 (b, 3H), 3.60 (b, 4H) 1.30 (b, 4H), 0.20 - 1.75 (m, 58H). FT-IR ( $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2921, 2854),  $\text{C}=\text{N}$  (1545),  $\text{C}=\text{O}$  (1665),  $\text{C-H}$  en el plano del tiofeno (1418),  $\text{C-H}$  fuera del plano del tiofeno (783),  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 662 nm y en película 667 nm.

- *Síntesis del polímero PFDPPPT-P*

Este polímero se preparó a partir de los siguientes monómeros (en una relación 1:1) 3,6-Bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-bis(2-etilhexil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-dione (0.031 g, 0.07325 mmol), 2,2'- (9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo) bistiofeno (0.025 g, 0.04541 mmol), el pivalato de potasio (0.019 g, 0.136 mmol), y el acetato de paladio (0.0031 g, 0.0138 mmol), *N,N*-Dimetilacetamida (2 mL), se siguió el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 3 mg (6.1 %), tolueno 11 mg (22.5 %), de la fracción de cloroformo 21 mg (43 %), el rendimiento general de la reacción fue del 71.6 %. La fracción analizada fue la de cloroformo, debido a que esta fracción representa el polímero de cadena más grande.  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 664 nm y en película 667 nm.

- *Síntesis del polímero PFDPPPTT*

La síntesis de PFDPPPTT se llevó a cabo utilizando los siguientes monómeros (en una relación 1:1) 3,6-Bis(5-bromotieno[3,2-b]tiofen-2-il)-2,5-bis(2-octildecil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (0.2 g, 0.176mmol), 2,2'- (9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo) bistiofeno (0.097 g, 0.176 mmol), el carbonato de

potasio (0.072 g, 0.52 mmol), ácido neodecanoico (0.03 g, 0.176 mmol) y el acetato de paladio (0.02 g, 0.089 mmol), el disolvente *N,N*-dimetilacetamida (2 mL), se sigue el procedimiento general. Se obtuvo de la fracción de hexano 7.2 mg (2.68 %), tolueno 54 mg (20.14%), de la fracción de cloroformo 9.6 mg (3.58%), el rendimiento general de la reacción fue del 26.4%. La fracción analizada fue la de tolueno, debido a que se obtuvo un mayor rendimiento para esta fracción y representa un polímero de cadena grande. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm], 9.30 (b, 2H), 7.70 (b, 2H), 7.60 (b, 4H), 7.30 (b, 4H), 7.00 (b, 2H), 4.10 (b, 4H), 2.00 (b, 4H), 0.20 – 0.75 (m, 102H). FT-IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  st (2919, 2850),  $\text{C}=\text{N}$  (1545),  $\text{C}=\text{O}$  (1659),  $\text{C-H}$  en el plano del tiofeno (1464),  $\text{C-H}$  fuera del plano del tiofeno (789),  $\lambda_{\text{max}}$  en solución 632 nm.

### 3.3.- Determinación de los niveles energéticos HOMO y LUMO.

Por la técnica de voltamperometría cíclica se calcularon de los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO, mediante las siguientes ecuaciones:

$\text{HOMO} = E_{\text{onset Ox}} + \text{Potencial del electrodo de referencia} + \text{Potencial del H en el vacío.}$

$\text{LUMO} = E_{\text{onset Red}} + \text{Potencial del electrodo de referencia} + \text{Potencial del H en el vacío.}$

Donde el valor del potencial del electrodo de referencia es de 0.214 eV y el potencial del H en el vacío es de 4.4 eV.

### **3.4.- Fotoestabilidad de los polímeros de la familia BT y de las capas activas con PC<sub>61</sub>BM**

Para llevar a cabo el estudio de fotodegradación se fabricaron películas del polímero PFBT-HH, PFBR-HF y PFBT-FF (4 mg/250 mL de clorobenceno), así como también de la mezcla de PFBT-HH:PC<sub>61</sub>BM, de PFBT-HF:PC<sub>61</sub>BM y PFBT-FF:PC<sub>61</sub>BM con relación 1:3 en peso (35 mg/mL de clorobenceno) por spin coating a 1000 rpm. Para eliminar el disolvente de la película se colocaron estas en la mufla para someterlas a tratamiento térmico durante 10 min. Las películas se sostuvieron con caimanes y sometieron a iluminación con luz que simula un sol durante 8 h evaluando su estabilidad en periodos de 2 h mediante espectroscopia de absorción.

### **3.5.- Fabricación del dispositivo fotovoltaico.**

Los polímeros fueron probados como materiales donadores dentro de la capa activa en dispositivos fotovoltaicos orgánicos con arquitectura BHJ para la capa activa, la estructura de los dispositivos fue la siguiente: ITO/PEDOT:PSS/polímero:PC<sub>61</sub>BM/PFN/FM. Usando como cátodo el ITO, el PEDOT:PSS como capa colectora de huecos, la capa activa constituida por la mezcla del polímero (PTT, PFT, PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF, PFI, PFDPPT-A o PFDPPTT según sea el caso) con PC<sub>61</sub>BM, como capa colectora de electrones se ocupó el PFN y como cátodo el Field's metal. Para la fabricación de los dispositivos estudiados en este trabajo Se realizó el siguiente procedimiento:

- *Preparación de la mezcla donador-aceptor*

Se pesó el copolímero y el PC<sub>61</sub>BM, estos se disuelven en 1 mL de clorobenceno, se mezclan y se ponen en agitación durante 12 h, se utilizaron diferentes relaciones en peso (1:0.8, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4) y diferentes velocidades de deposición (600, 900, 1000 y 1200 rpm) con la finalidad de encontrar las condiciones ideales para un mejor resultado en la eficiencia del dispositivo.

- *Preparación de los sustratos*

Se cortaron y lavaron los sustratos ITO en baño ultrasónico con jabón y agua desionizada (para eliminar grasas), alcohol (etanol o isopropanol) y acetona (remueve residuos orgánicos).<sup>124</sup>

- *Depósito de la capa colectora de huecos*

Posteriormente se adicionó el PEDOT: PSS al sustrato ITO (por la parte conductora) mediante el spin coating a 5000 rpm / 1 min. Se colocó los sustratos ITO / PEDOT: PSS en la estufa durante 10 minutos a 140 °C, para evaporar el agua del PEDOT: PSS. El espesor de esta capa colectora de huecos es de ~ 50 nm.<sup>125</sup>

- *Fabricación de la capa activa*

La fabricación de la capa activa basada en la mezcla del copolímero y PC<sub>61</sub>BM. Se llevó a cabo usando el método de spin-coating a partir de la mezcla del copolímero:PC<sub>61</sub>BM con las relaciones 1:0.8, 1:1,1:2, 1:3, 1:4 usando distintas velocidades 600, 900, 1200 rpm / 1 min. Se colocaron las películas sobre la parrilla por 10 min a 145 °C para someterla a tratamiento térmico.

- *Depósito de la capa colectora de electrones*

Después de haber colocado la capa activa se fabricó la capa de PFN mediante el *spin coating* a 5000 rpm / 1 min, se somete la película a tratamiento térmico a 140°C por 10 min para eliminar el disolvente restante.

- *Depósito del electrodo*

Sobre papel encerado se fabricó una máscara que limitará el área de la celda, se realizaron cuatro orificios de 1mm de diámetro cada uno (para delimitar el área). Posteriormente se pegó la cinta mágica sobre el sustrato y se colocaron 2 tiras de cinta mágica (en forma de cruz) para dividir o separar los orificios. Sobre una parrilla a 95 °C se depositó el Field's metal para que se fundiera y de ahí colocarlo sobre el sustrato buscando cubrir los orificios, posteriormente se retiraron las 2

tiras de cinta mágica para finalizar el proceso de fabricación del dispositivo. Una parte de la capa activa se quitó con acetona. Por último, se llevó a cabo la medición de la eficiencia del dispositivo en el arreglo experimental.

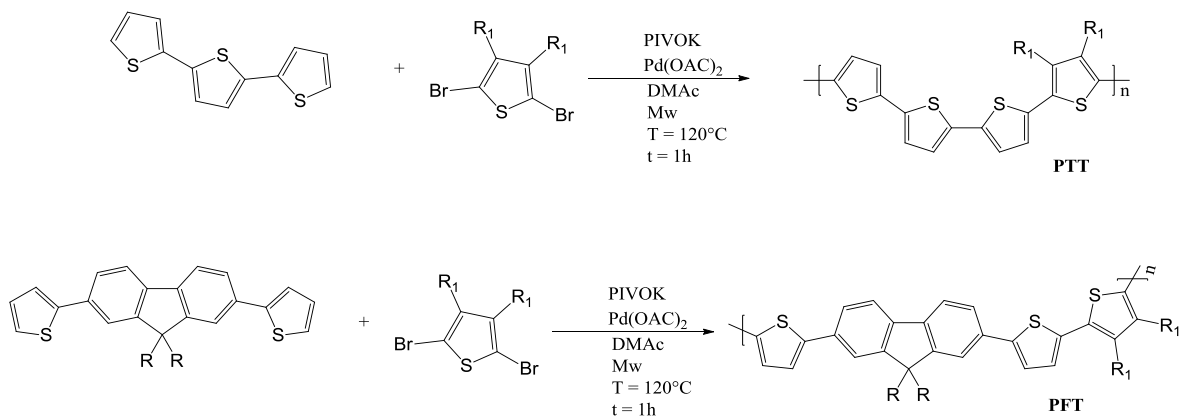
- *Características del método para la caracterización del dispositivo*

Las celdas fueron probadas bajo una fuente de iluminación que simula la luz solar, se obtuvieron las curvas J-V determinando las eficiencias con un medidor-fuente de corriente-voltaje y una lámpara de xenón calibrada con una celda solar de referencia a  $100 \text{ mW/cm}^2$  en un equipo Keithley 2400. La lámpara de xenón emite luz con un espectro muy similar al del sol en el visible.

## CAPÍTULO 4

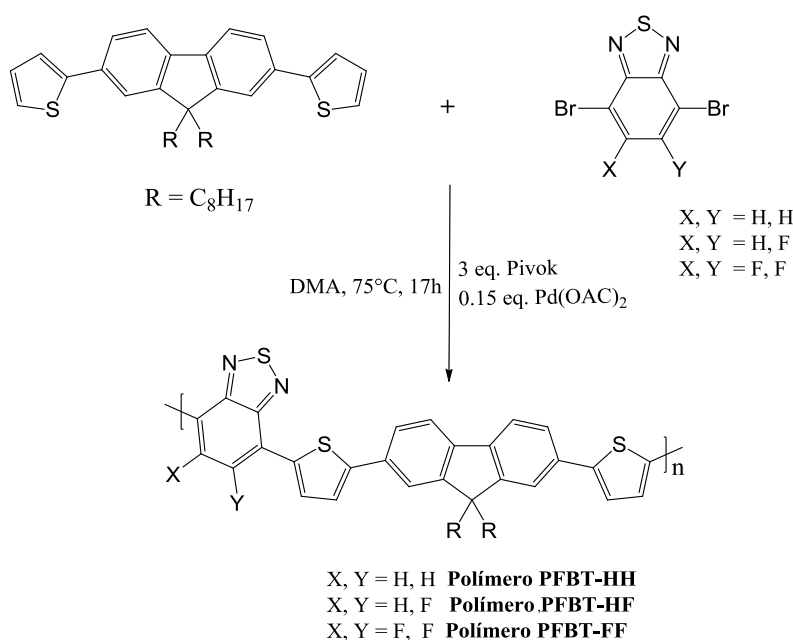
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros diseños de los polímeros fotovoltaicos estudiados en este trabajo de tesis se basaron en derivados de politiofenos, en este caso se preparó un derivado del conocido polímero P3HT donde se modificó su estructura para que solo uno de cada cuatro anillos de tiofeno posea cadenas alquílicas, éste se etiquetó como polímero PTT. Para completar esta familia se decidió estudiar el efecto en las propiedades ópticas que se producen al adicionar un fragmento donador como es el fluoreno a una cadena de dihexiltiofeno, etiquetado como polímero PFT, adicionalmente en su estructura este derivado contiene unidades de tiofeno. Así como también se tomó como referencia mi trabajo de maestría en el cuál se sintetizó un polímero similar al polímero PFT. El anillo de tiofeno es empleado ampliamente en polímeros fotovoltaicos como puente  $\pi$  entre las unidades de donador y aceptor, además en este caso se empleó debido a la posibilidad que ofrece dicho anillo de poder llevar a cabo reacciones del tipo arilación directa, en la Figura 14 se muestra la síntesis química de los polímeros de la familia *PT*.



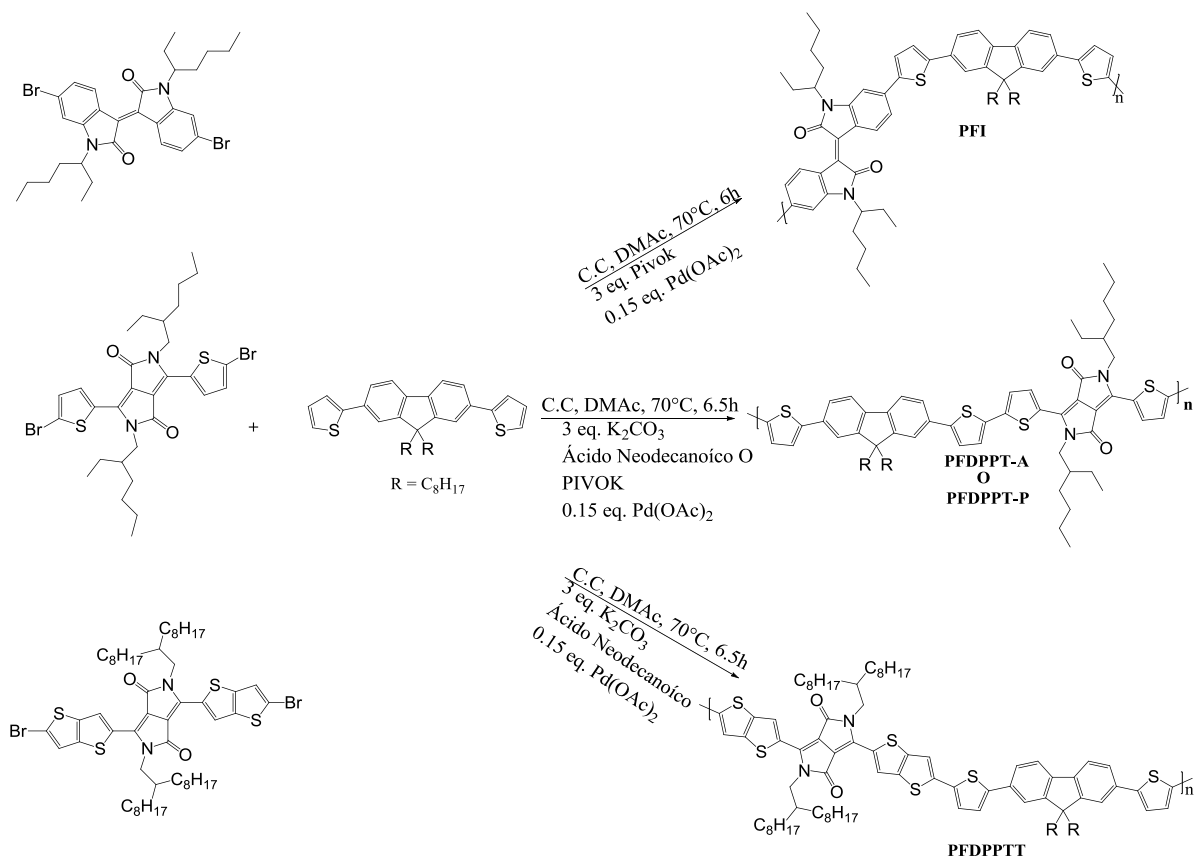
**Figura 14.-** Síntesis química de los polímeros de la familia *PT*.

Con base a la literatura, los polímeros con arquitectura (D-A)<sub>n</sub> dan mejores resultados en OPVs, por eso se diseñó la familia de polímeros conteniendo el anillo de benzotiadiazol (BT), se decidió seguir trabajando con el mismo derivado de fluoreno como fragmento donador y se evaluaron derivados de benzotiadiazol como unidad aceptora fuerte debido a las características que poseen, se estudió la inserción de átomos de F dentro del fragmento de benzotiadiazol para sintetizar los polímeros PFBT-HF y PFBT-FF, se realizó una comparación de las propiedades fisicoquímicas de estos con respecto al polímero PFBT-HH que no presenta dentro de su esqueleto ningún átomo de flúor. El interés de estudiar las moléculas fluoradas es debido a que demuestran gran estabilidad térmica y oxidativa, además elevada resistencia a la degradación.<sup>126</sup> La síntesis de los polímeros se realizó vía arilación directa, en la Figura 15 se observa la síntesis química de los polímeros de la familia *BT* y en el Apéndice 1 Figura 44 se muestra la propuesta del ciclo catalítico.



**Figura 15.-** Síntesis química de los polímeros de la familia *BT*.

Por último se decidió sintetizar los polímeros de la familia IDPP, los cuales están constituidos por el derivado del fluoreno como fragmento donador y como unidades aceptoras se utilizó un derivado del isoindigo (PFI). Se prepararon derivados usando como anillo aceptor el dicetopirrolo pirrol para conseguir los polímeros PFDPPPT-A, PFDPPPT-P y PFDPPPTT. La hipótesis de sintetizar los polímeros PFDPPPT-A y PFDPPPT-P es valorar si con el cambio de base usando carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) (A) o pivalato de potasio (PIVOK) (P) hay alguna diferencia entre ellos. Se trabajó con estos fragmentos (isoindigo y dicetopirrolo pirrol) por su carácter deficiente de electrones (aceptores fuertes) y por las características que presentan cada uno de ellos, en transporte de carga, cuál fragmento es mejor aceptor. En la Figura 16 se muestra la síntesis química de los polímeros de la familia IDPP.



**Figura 16.-** Síntesis química de los polímeros de la familia IDPP



## 4.1 Caracterización Espectroscópica de los polímeros de las familias PT, BT, IDPP.

### 4.1.1.- RMN de $^1\text{H}$

- Familia PT

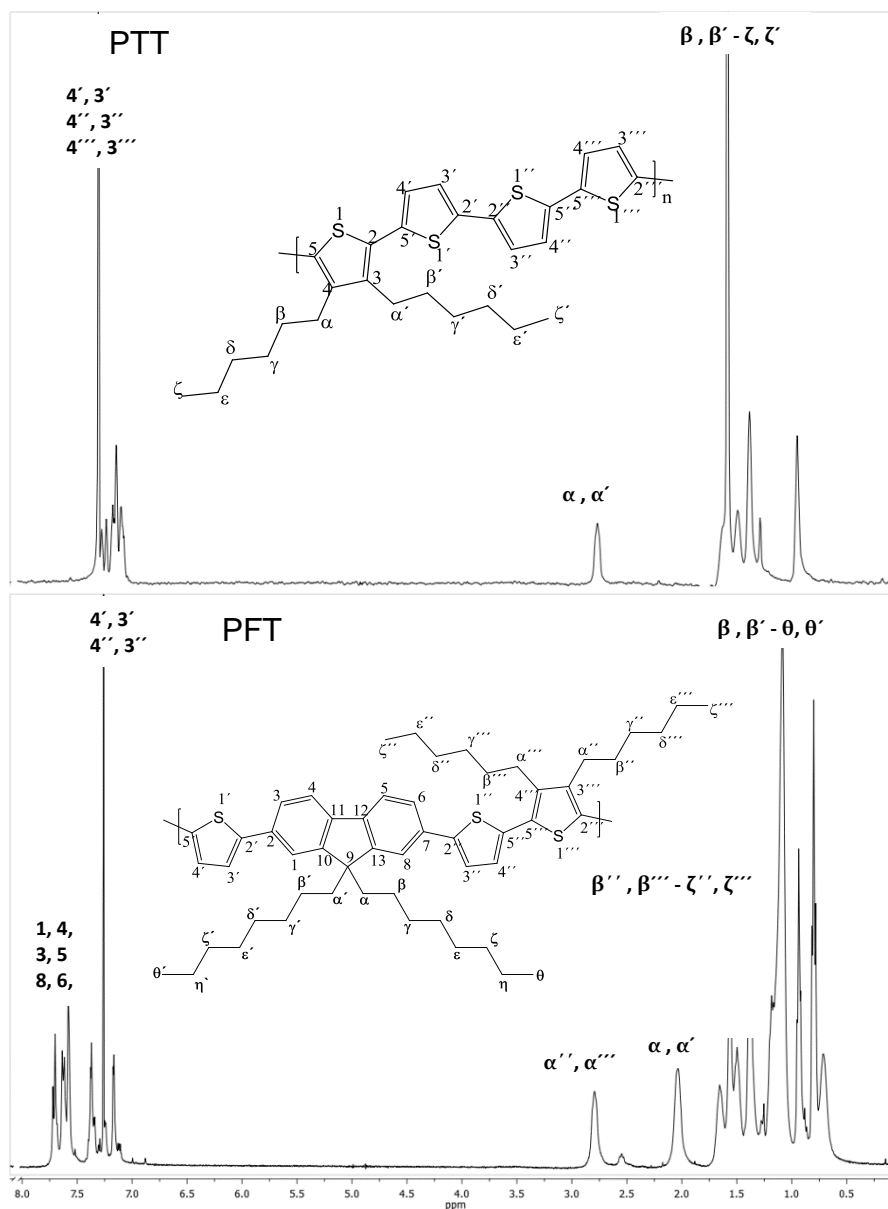


Figura 17.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros PTT y PFT

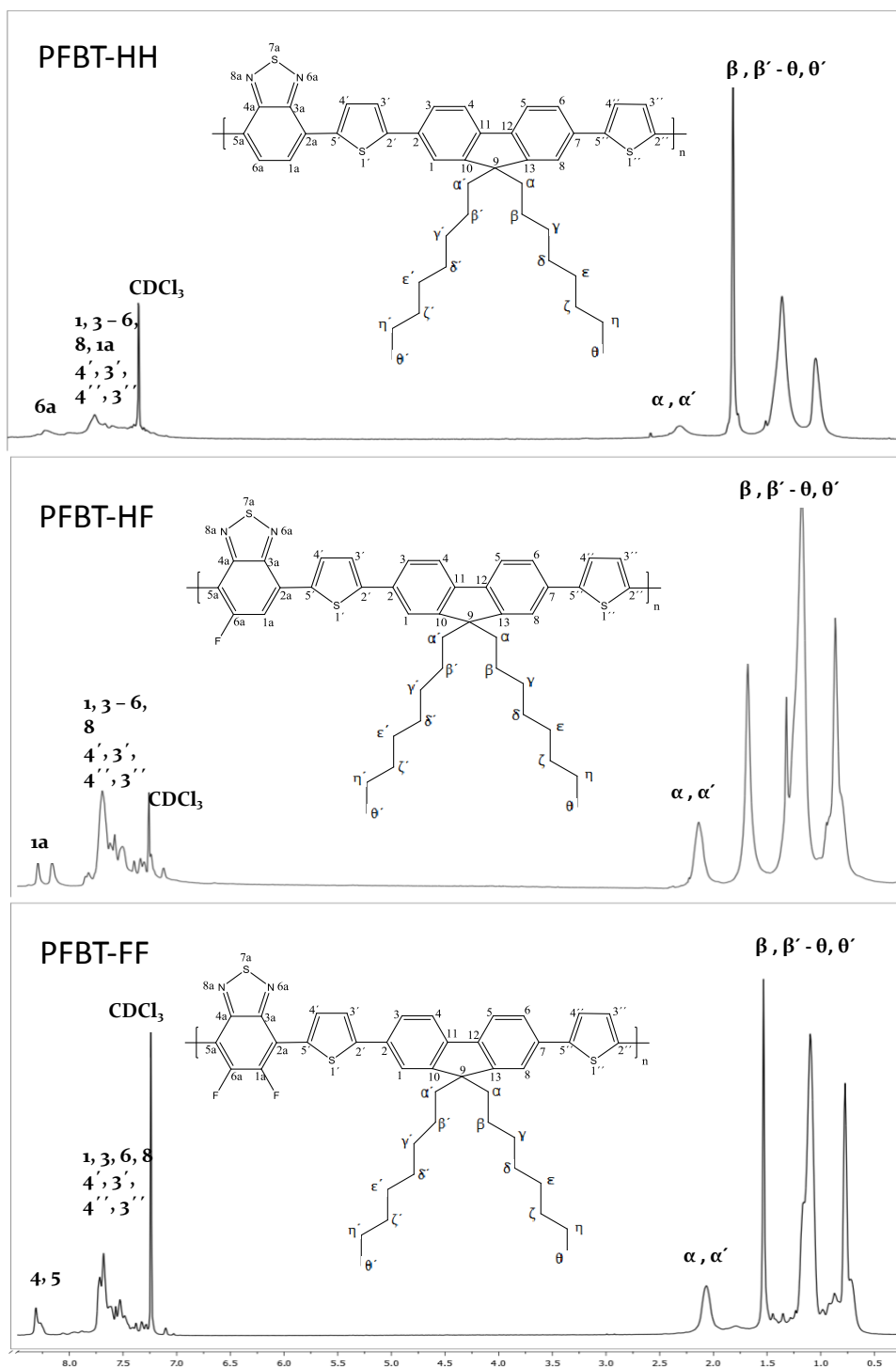
Los desplazamientos químicos que presentan cada uno de los polímeros son los siguientes:

**PTT.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Las señales con desplazamientos químicos de 7.25 a 7.10 ppm se observan los  $\text{H}_{4',3',4'',3'',4''',4''''}$  que pertenecen al anillo del tiofeno. A 2.75 ppm se encuentra los  $\text{H}_{\alpha,\alpha'}$ , correspondientes a las cadenas alquílicas del dihexiltiofeno y de 1.75 a 0.70 ppm se encuentra los  $\text{H}_{\beta,\beta'-\zeta,\zeta'}$ , de la región alifática del copolímero.

**PFT.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): En 7.75 a 7.50 ppm se encuentra las señales de  $\text{H}_{1,4,3,8,6,5}$  que corresponden a la región aromática del fluoreno, a 7.40 a 7.10 ppm corresponde a los  $\text{H}_{4',3',3'',4''}$  del tiofeno. A 2.80 ppm se encuentra los  $\text{H}_{\alpha'',\alpha'''}$  correspondientes al dihexiltiofeno, a 2.00 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha,\alpha'}$  los cuales pertenecen al fluoreno, de 1.60 a 1.30 ppm se encuentra los  $\text{H}_{\beta'',\beta''''-\zeta'',\zeta'''}$  los cuales corresponden a las cadenas alquílicas del tiofeno y de 1.20 a 0.60 ppm se observan los  $\text{H}_{\beta,\beta'-\theta,\theta'}$  correspondientes a las cadenas alquílicas del fluoreno.

La diferencia que existe entre las señales de los espectros de los polímeros de la familia PT, son las señales que corresponden a la región aromática y alifática del fluoreno de 7.75 a 7.50 ppm, 2.00 ppm y de 1.20 a 0.60 ppm en el polímero PFT.

- Familia BT



**Figura 18.-** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF.

Los desplazamientos químicos que presentan cada uno de los polímeros son los siguientes:

**PFBT-HH.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): En 8.1 ppm se encuentra la señal del  $\text{H}_{6a}$ , que corresponde a la región aromática del benzotiadiazol, de 7.75 a 7.53 ppm corresponde al resto de los H de la región aromática del polímero. A 2.10 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha, \alpha'}$ , de 1.70 a 0.50 ppm se observan los  $\text{H}_{\beta, \beta' - \theta, \theta'}$  correspondientes a las cadenas alquílicas del fluoreno.

**PFBT-HF.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): A 8.25 ppm se observa la señal del  $\text{H}_{1a}$ , que corresponde al benzotiadiazol, de 8.00 a 7.01 ppm se encuentra el resto de los H de la región aromática del polímero. A 2.10 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha, \alpha'}$ , de 1.60 a 0.50 ppm se encuentran los  $\text{H}_{\beta, \beta' - \theta, \theta'}$  correspondientes a las cadenas alquílicas.

**PFBT-FF.-** RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): A 8.50 ppm se localiza las señales de los  $\text{H}_{4,5}$  que corresponde al anillo del fluoreno, de 7.76 a 7.25 ppm se observan el resto de los H de la región aromática del polímero. A 2.10 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha, \alpha'}$ , de 1.60 a 0.60 ppm se observan los  $\text{H}_{\beta, \beta' - \theta, \theta'}$  correspondientes a las cadenas alquílicas del polímero.

- Familia IDPP

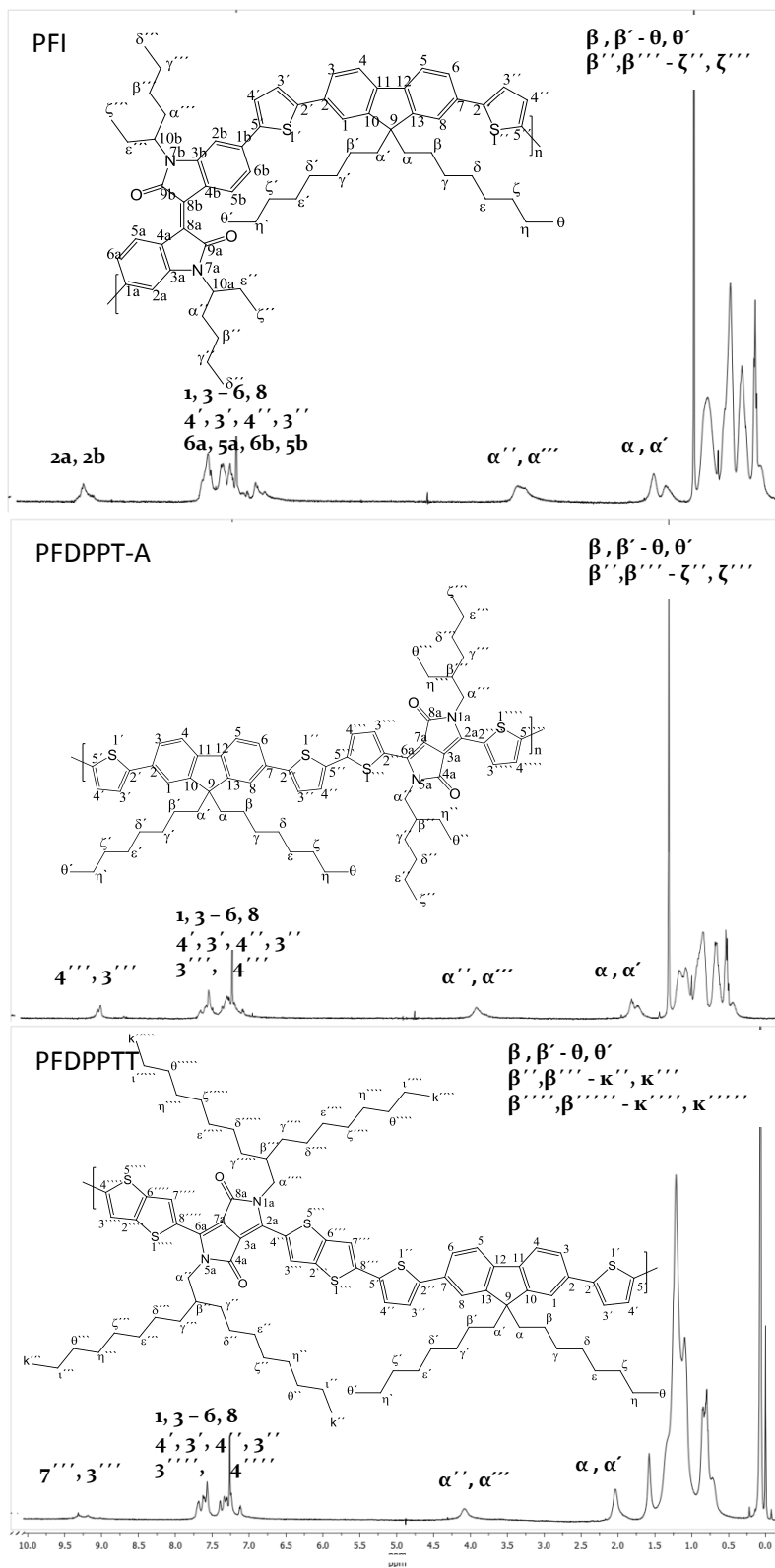


Figura 19.- Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los polímeros PFI, PFDPPT-A y PFDPPTT.

Los desplazamientos químicos que presentan cada uno de los polímeros son los siguientes:

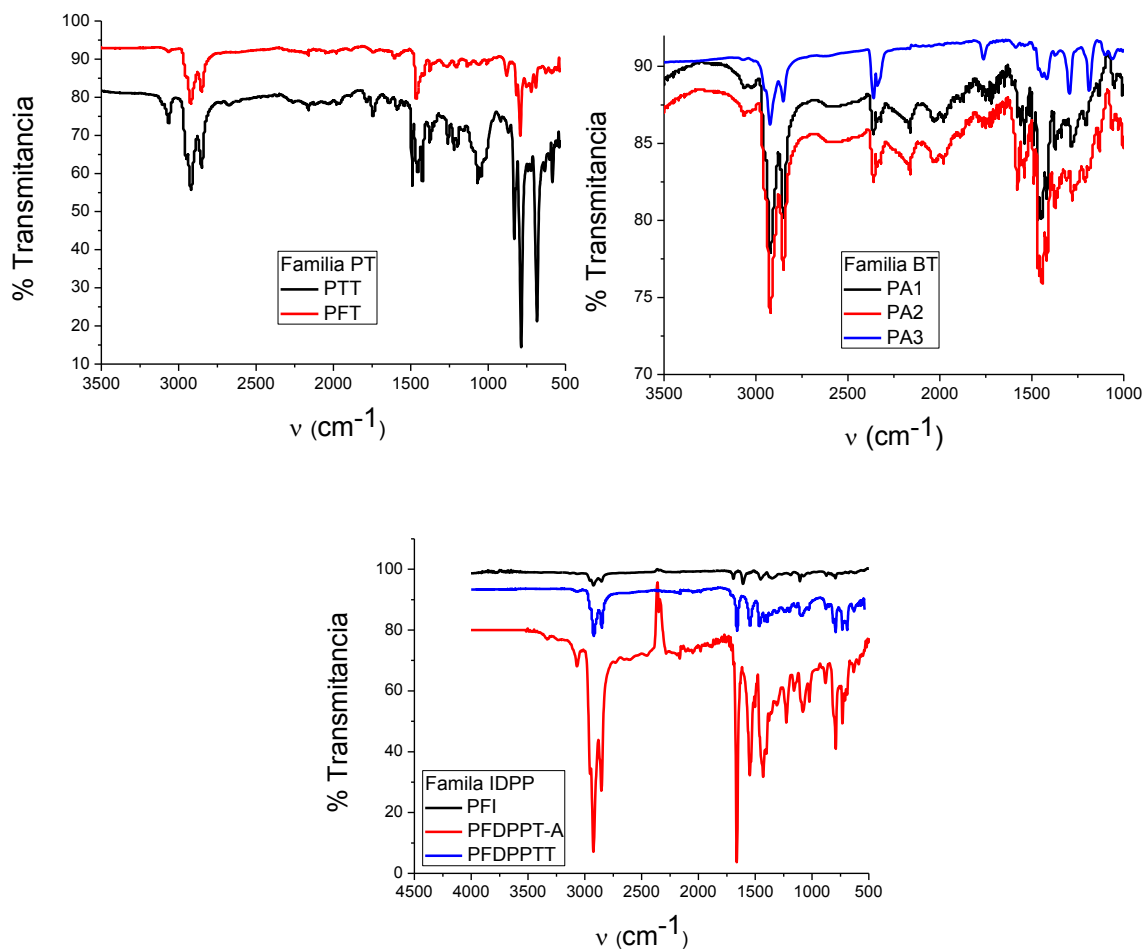
**PFI.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): La señal con desplazamiento químico de 9.20 ppm corresponde a  $\text{H}_{2b,2a}$  que corresponde al isoindigo, de 7.05 a 7.62 ppm, se observa el resto de H que pertenece a la región aromática del copolímero del fluoreno e isoindigo. A 3.30 pertenecientes al fluoreno y de 1.25 a 0.80 ppm son del resto del H de la región alifática del copolímero.

**PFDPPPT-A.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): La señal que presenta un desplazamiento a 8.80 ppm corresponde a  $\text{H}_{4''', 3'''}$  del tiofeno del dicetopirrolpirrol, a 8.20 a 7.25 ppm se encuentra el resto de los H que pertenecen a la región aromática del copolímero. A 3.60 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha''}, \alpha'''$  del dicetopirrolpirrol, a 1.30 ppm el  $\text{H}_{\alpha}, \alpha'$  del fluoreno y a 0.75 a 0.20 ppm son el resto del H en las cadenas alifáticas del copolímero.

**PFDPPPTT.-** RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): La señal con desplazamiento de 9.30 ppm corresponde a  $\text{H}_{7''', 3'''}$  de los tiofenos fusionados del dicetopirrolpirrol, a 7.70 a 7.00 ppm se encuentra el resto de los H que pertenecen a la región aromática del copolímero. A 4.10 ppm se observan los  $\text{H}_{\alpha''}, \alpha'''$  del dicetopirrolpirrol, a 2.00 ppm el  $\text{H}_{\alpha}, \alpha'$  del fluoreno y a 0.75 a 0.20 ppm son el resto del H en las cadenas alifáticas del copolímero.

#### 4.1.2.- Caracterización por IR de los polímeros preparados en este trabajo.

A continuación en la Figura 20 se muestran los espectros de IR de los polímeros que pertenecen a cada una de las familias PT (PTT, PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF), IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPTT).



**Figura 20-** Espectros de IR de los polímeros de cada una de las familias: PT, BT e IDPP.

En la siguiente Tabla 1 se muestran las señales características, principales de los grupos funcionales de cada uno de los polímeros.

**Tabla 1.-** Vibraciones características de las familias de polímeros PT (PTT, PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF) e IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPTT).

Polímero	C <sub>sp2</sub> -H st (cm <sup>-1</sup> )	C <sub>sp3</sub> -H st (cm <sup>-1</sup> )	C=N (cm <sup>-1</sup> )	C=C (cm <sup>-1</sup> )	C-H en el plano del tiofeno (cm <sup>-1</sup> )	C-H fuera del Plano del tiofeno (cm <sup>-1</sup> )	C-F (cm <sup>-1</sup> )	C=O (cm <sup>-1</sup> )
<b>PTT</b>	3067	2925, 2844	-	1596	783	834	-	-
<b>PFT</b>	3062	2925, 2844	-	1602	789	880	-	-
<b>PFBT-HH</b>	3063	2991, 2850	1489	1557	870	1286	-	-
<b>PFBT-HF</b>	3068	2292, 2850	1488	1583	881	1280	1577	-
<b>PFBT-FF</b>	3073	2927, 2852	1423	1588	804	1304	1575	-
<b>PFI</b>	3067	2922, 2855	1452	-	791	1105	-	1606
<b>PFDPPPT- A</b>	3068	2921, 2854	1545	-	783	1418	-	1665
<b>PFDPPPTT</b>	3073	2919, 2850	1545	-	789	1464	-	1659

En los espectros y en la tabla anterior se observa que para la *familia de polímeros PT*, los picos correspondientes a los grupos C-H y C-C de cada uno de los polímeros PTT y PFT se encuentran a longitudes de ondas similares. Lo mismo sucede para la *familia de polímeros BT*, para el caso de los polímeros PFBT-HF y PFBT-FF los cuales presentan dentro de su esqueleto conjugado la inserción de átomos de flúor se observa el pico característico de la vibración C-F en 1577 cm<sup>-1</sup>



y  $1575\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Mientras que para la *familia de polímeros IDPP* un pico característico es la vibración C=O en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el resto de las vibraciones de los grupos funcionales se observan a longitudes de ondas similares.

Mediante las técnicas espectroscópicas RMN e IR-FT se logró confirmar la estructura de los polímeros antes mencionados.

#### **4.1.3.- Pesos Moleculares (GPC).**

La caracterización de los pesos moleculares de los polímeros de cada una de las familias PT, BT e IDPP fue estudiada por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), ya que el peso molecular es la principal característica estructural de los materiales fotovoltaicos que controla la morfología de la película y con ellos afecta parámetros eléctricos del dispositivo tales como el voltaje de circuito abierto (Voc) y la densidad de corriente de corto circuito (Jsc).

En la Tabla 2 se muestran los pesos moleculares en peso (Mw), en número (Mn) y polidispersidades de cada uno de los polímeros que pertenecen a cada una de las familias PT, BT, IDPP, los cromatogramas se muestran en el Apéndice 2 Figura 45.

**Tabla 2.-** Pesos moleculares en peso (Mw), en número (Mn) y polidispersidades (PI) de los polímeros PTT, PFT, PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF, PFI, PFDPPT-A, PFDPPT-P y PFDPPTT.

<b>Polímero</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>PI</b>
<b>PTT</b>	23 360 ± 4.6 %	3 299 ± 0.5 %	7.8 ± 4.1 %
<b>PFT</b>	28 780 ± 2.9 %	17 296 ± 1.2 %	1.7 ± 0.8 %
<b>PFBT-HH</b>	24 051 ± 2.5 %	10 411 ± 3.6 %	2.3 ± 1.1 %
<b>PFBT-HF</b>	9 189 ± 0.7 %	3 771 ± 3.7 %	2.4 ± 1.8 %
<b>PFBT-FF</b>	14 698 ± 3.2 %	5 627 ± 1.1 %	2.6 ± 2.1%
<b>PFI</b>	13 401 ± 5.1 %	5 390 ± 2.4 %	2.2 ± 2.6 %
<b>PFDPPT-A</b>	14 986 ± 2.1 %	6 323 ± 1.0 %	2.37 ± 1.1 %
<b>PFDPPT-P</b>	11 061 ± 1.3 %	5 276 ± 1.4 %	2.1 ± 0.8 %
<b>PFDPPTT</b>	9 014 ± 0.4 %	3 858 ± 2.6 %	2.3 ± 3.1 %

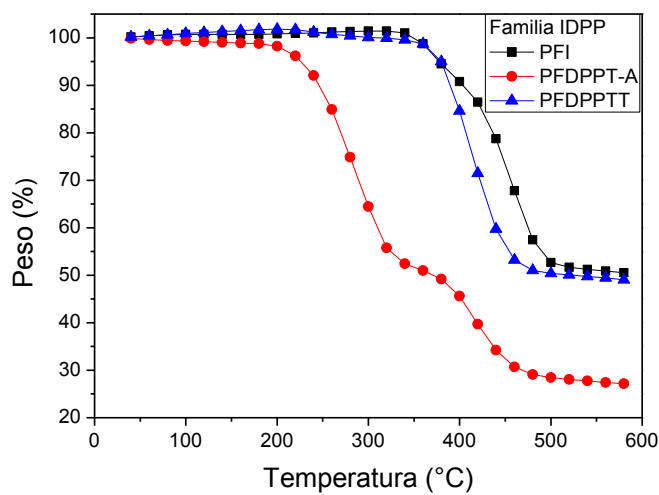
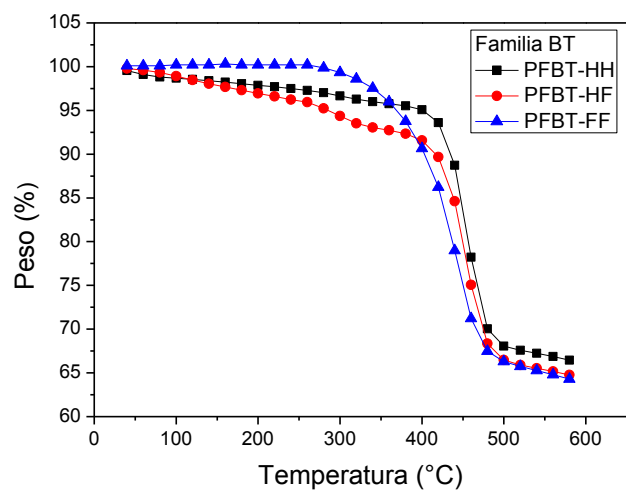
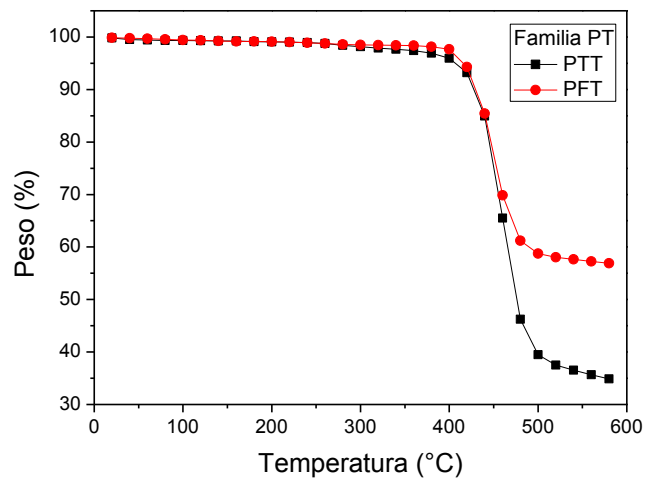
En la *familia PT* el polímero PFT presenta un peso molecular mayor en comparación con el polímero PTT, comparando estos valores con respecto a su derivado el P3HT<sup>127</sup>, este presenta un peso molecular menor en comparación con los otros polímeros PTT y PFT y un índice de polidispersidad mayor a la del polímero PFT y menor a la del polímero PTT.

Con respecto a la familia BT el polímero PFBT-HH presenta un mayor peso molecular ( $M_w$  y  $M_n$ ) en comparación con los polímeros PFBT-HF y PFBT-FF con un peso de 9189 g/mol a 24051 g/mol para  $M_w$  y de 3771 a 10411 para  $M_n$ , esto se puede atribuir a que el del polímero PFBT-HH la fracción que se utilizó fue la que se extrajo en clorobenceno y de los otros dos polímeros la fracción utilizada fue la que se extrajo en tolueno. El peso molecular obtenido para el polímero PFBT-HH es mayor con respecto a los valores de peso molecular de los polímeros similares reportados sintetizados por acoplamiento de Suzuki, cuyos valores son  $M_w = 11800 \text{ g/mol}^{128}$ ,  $14000 \text{ g/mol}^{129}$  y  $11800 \text{ g/mol}^{130}$ .

Con relación a la familia IDPP el polímero PFDPPPT-A es el que presenta el mayor peso molecular ( $M_w$  y  $M_n$ ) en comparación con los otros polímeros que conforman la familia IDPP. Debido a que la única diferencia que existe entre los polímeros PFDPPPT-A y PFDPPPT-P es la base (PIVOK o  $K_2CO_3$ ), en la tabla se observa que sus pesos moleculares no son tan diferentes. Por otro lado, en el caso del derivado de isoindigo se buscó un polímero con una estructura similar a PFI para conseguir realizar una comparación. El derivado de isoindigo y fluoreno reportado no presenta en su estructura unidades de tiofeno que funcionan como puentes  $\pi$ , dicho polímero fue sintetizado vía reacción de Suzuki y presenta un peso molecular ( $M_w$  y  $M_n$ ) mayor a PFI, su valor  $M_w$  es de 71359 g/mol y de  $M_n$  es de 23627 g/mol<sup>131</sup>.

#### **4.1.4.- Estabilidad Térmica (TGA)**

Para analizar la estabilidad térmica de cada uno de los polímeros que pertenecen a las familias PT, BT e IDPP se realizaron experimentos de TGA bajo atmósfera inerte, en la Figura 21 se muestran los termogramas de los polímeros que pertenecen a cada una de las familias PT (PTT, PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF), IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPTT) y en la Tabla 3 se muestran los valores obtenidos de dichos termogramas.



**Figura 21.-** Termogramas de los polímeros de las diferentes familias: PT, BT e IDPP.

**Tabla 3.-** Temperaturas de descomposición (Td), transición vítrea (Tg), de cristalización (Tc) y de fusión (Tf) de los polímeros de la familia PT, BT e IDPP.

<b>Polímero</b>	<b>Td<sup>132</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>Pérdida</b> <b>Total (%)</b>	<b>Tg</b> <b>(°C)</b>	<b>Tc</b> <b>(°C)</b>	<b>Tf</b> <b>(°C)</b>
<b>PTT</b>	460	66	-	-	-
<b>PFT</b>	450	43	-	-	-
<b>PFBT-HH</b>	495	33	106	100	105
<b>PFBT-HF</b>	455	34	114	105	111
<b>PFBT-FF</b>	442	36	116	105	110
<b>PFI</b>	457	50	-	-	-
<b>PFDPPPT-A</b>	287, 416	70	-	-	-
<b>PFDPPPT</b>	411	51	-	-	-

Con base en datos obtenidos de los termogramas, los polímeros de la *familia PT* (PTT y PFT) presentan una temperatura de 460 °C y 450 °C respectivamente que es la temperatura de descomposición (Td) de los copolímeros, con una pérdida de peso del 66 % y 43% para PTT y PFT respectivamente. Comparando las temperaturas de descomposición de estos polímeros se observa que son similares a la Td del P3HT<sup>133</sup> la cuál es de 459 °C.

En la *familia BT* los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF presentan una notable estabilidad térmica, mostrando temperaturas de descomposición de 495, 455 y 442 °C, respectivamente. El análisis mostró que existe una pérdida de peso del 33, 34 y 36% para PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF, respectivamente. Estos resultados muestran que dichos polímeros pueden ser buenos candidatos para la fabricación de la capa activa en dispositivos fotovoltaicos usando métodos

húmedos que requieran tratamientos térmicos para mejorar la calidad de la película. Al final de la combustión puede quedar cadenas poliméricas de menor peso molecular. Por la técnica de DSC se obtuvo la temperatura de transición vítrea la cual nos dice a qué temperatura el copolímero es blando. El polímero PFBT-HH presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a  $106\text{ }^\circ\text{C}$ , una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura de fusión ( $T_f$ ) de  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , el polímero PFBT-HF presenta una  $T_g$  de  $114\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 105\text{ }^\circ\text{C}$  y una  $T_f$  de  $111\text{ }^\circ\text{C}$  y el polímero PFBT-FF presenta una  $T_g$  de  $116\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_c$  de  $105\text{ }^\circ\text{C}$  y una  $T_f$  de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . El polímero PFDPP-HH presenta una  $T_d$  y  $T_g$  mayor a la del polímero reportado (APFO-3)<sup>134</sup> las cuales son de  $T_d = 365\text{ }^\circ\text{C}$  and  $T_g = 90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los Termogramas de la *familia IDPP* muestran que los polímeros PFI, PFDPPT-A y PFDPPTT, presentan una pérdida en peso que probablemente se deba a un polímero de más bajo peso molecular, posteriormente la temperatura de descomposición ocurre a  $457$ ,  $416$  y  $442\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, con una pérdida de peso del  $50$ ,  $70$  y  $51\%$  para PFI, PFDPPT-A y PFDPPTT respectivamente. Para el caso del polímero PFDPPT-A también presenta una temperatura de descomposición a  $287\text{ }^\circ\text{C}$  esta puede deberse probablemente a la pérdida de cadenas alquílicas de este. El polímero que es similar a PFI (PFID)<sup>135</sup> presenta una temperatura de descomposición de  $326\text{ }^\circ\text{C}$  que resulta ser menor para este polímero no se reporta el análisis DSC.

En general los polímeros de cada una de las familias PT, BT e IDPP presentan buena estabilidad térmica, lo cual indica que pueden ser candidatos para probarse, como materiales donadores dentro de la capa activa en OPVs.

#### 4.1.5.- Niveles energéticos (HOMO y LUMO)

Los parámetros importantes a considerar en el desarrollo de polímeros fotovoltaicos son los niveles energéticos HOMO y LUMO, es por eso que por mediante la técnica de voltamperometría cíclica se obtuvieron los voltamperogramas de cada uno de los polímeros de las familias PT (PTT, PFT), BT (PHBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF), y PFDPP (PFI, PFDPPT-A, PFDPPT-P, PFDPPPTT). Las imágenes de los análisis se muestran en el Apéndice 3, Figura 46, de los cuales se obtienen los valores de los potenciales de oxidación y de reducción, estos son necesarios para el cálculo de los niveles energéticos HOMO y LUMO. Posteriormente a partir de estos datos de los niveles de energía se realiza una diferencia entre estos niveles energéticos para obtener el band gap. En la siguiente Tabla 4 se muestran los valores de los niveles energéticos HOMO y LUMO, además del band gap. Se estimó el posible Voc que pueden generar dichos polímeros cuando son combinados con el PC<sub>61</sub>BM, esto se calcula realizando la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor.<sup>136</sup> La recombinación de carga es el principal problema en el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico, por eso es necesario conocer el valor de la disociación del excitón, la cual se calcula con la diferencia entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor, este valor debe de ser mayor a 0.3 eV.<sup>137</sup>

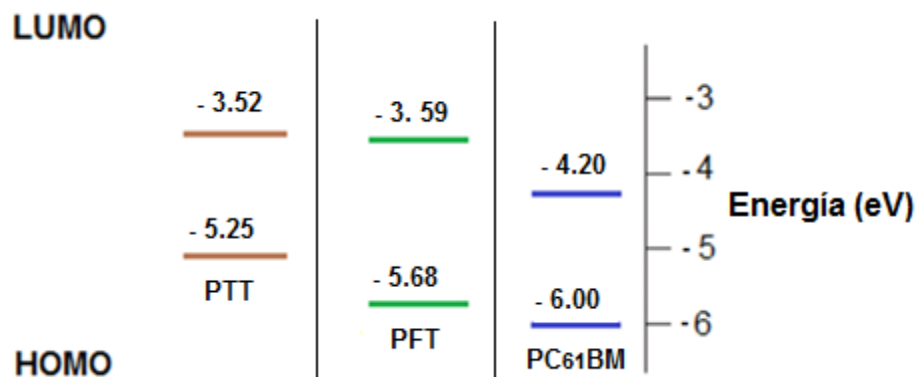
**Tabla 4.-** Valores de los niveles energéticos obtenidos mediante los voltamperogramas de los cada uno de los polímeros de las familias PT, BT, PFDPP.

<b>Polímeros</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>Band gap (eV)</b>	<b>Posible Voc generado<sup>a</sup> (V)</b>	<b>Disociación del excitón<sup>b</sup> (eV)</b>
<b>PTT</b>	-5.25	-3.52	1.73	0.65	0.68
<b>PFT</b>	-5.68	-3.59	2.09	1.08	0.61
<b>PFBT-HH</b>	- 4.72	- 3.08	1.64	0.12	1.12
<b>PFBT-HF</b>	- 5.01	- 3.14	1.87	0.41	1.06
<b>PFBT-FF</b>	- 5.99	- 3.43	2.56	1.39	0.77
<b>PFI</b>	-5.67	-4.13	1.53	1.07	0.07
<b>PFDPPPT-A</b>	-5.43	-3.34	2.09	0.83	0.86
<b>PFDPPPT-P</b>	-5.50	-3.59	1.91	0.9	0.61
<b>PFDPPTT</b>	-5.80	-4.22	1.58	1.2	0.02
<b>PC<sub>61</sub>BM</b>	-6.00	-4.20 <sup>138</sup>	-	-	.

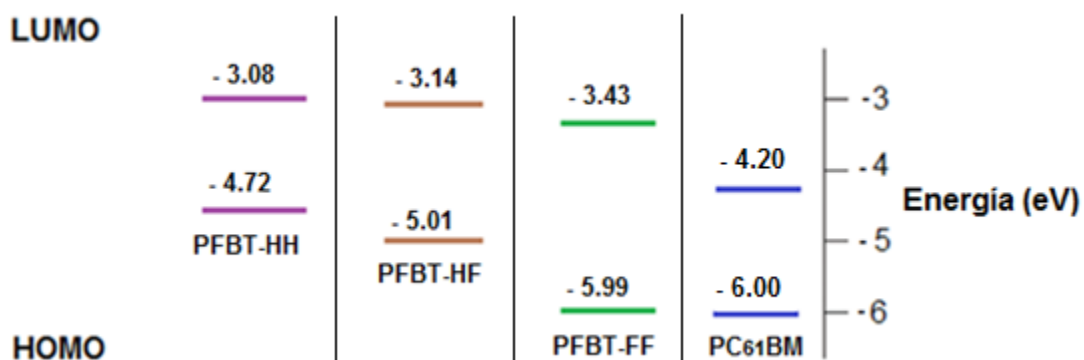
<sup>a</sup>HOMOpolímero (eV) – LUMOaceptor (eV) - 0.4 eV, <sup>b</sup>LUMOpolímero (eV) - LUMOaceptor (eV)

Para apreciar mejor la posición en la que se encuentran los niveles energéticos HOMO y LUMO de los polímeros de las familias de polímeros PT, BT e IDPP con respecto a los niveles energéticos del PC<sub>61</sub>BM se muestran los siguientes diagramas de la Figuras 22, 23 y 24 respectivamente.

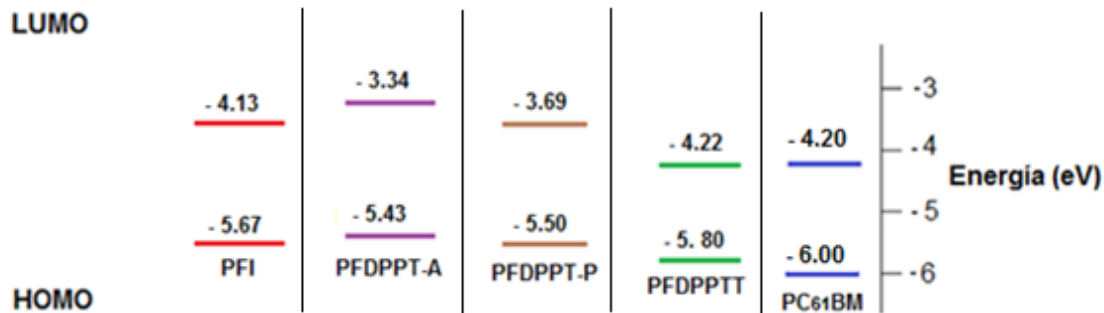




**Figura 22.-** Diagrama de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los polímeros PTT, PFT y del PC<sub>61</sub>BM.



**Figura 23.-** Diagrama de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF y del PC<sub>61</sub>BM.



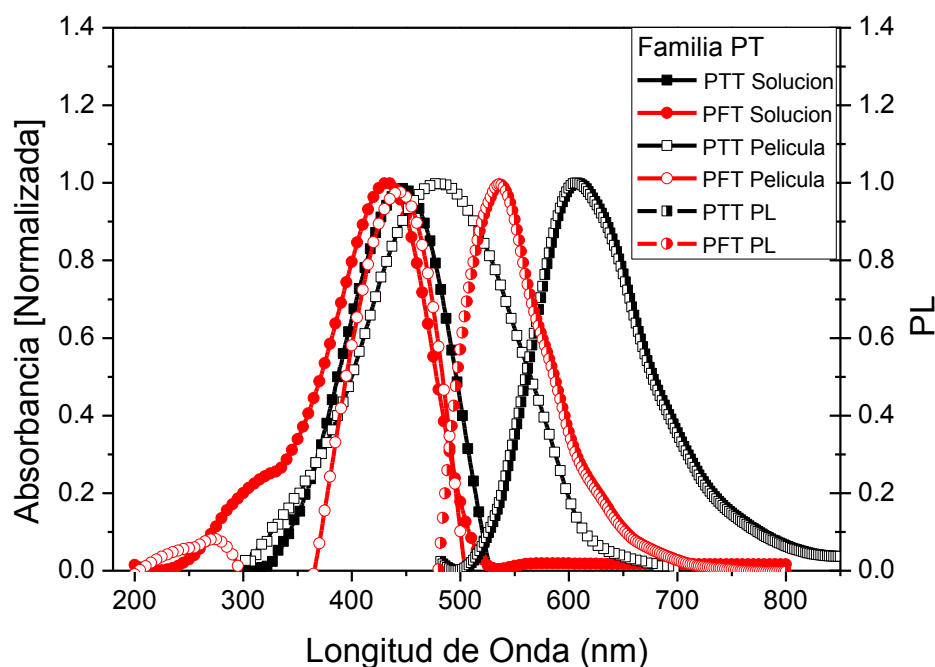
**Figura 24.-** Diagrama de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los polímeros PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPT-P, PFDPPPTT y del PC<sub>61</sub>BM.

Con respecto a los polímeros de la *familia PT*, el polímero PTT presenta un valor de *band gap* menor que el del PFT. En la *familia BT* se observa que conforme se realiza la inserción de átomos de flúor sobre el esqueleto del polímero PFBT-HF y PFBT-FF el nivel HOMO disminuye y el *band gap* aumenta con respecto al polímero PFBT-HH. El *band gap* del polímero PFBT-HH es menor con respecto al *band gap* que presenta el polímero similar a este (APFO-3).<sup>139</sup>

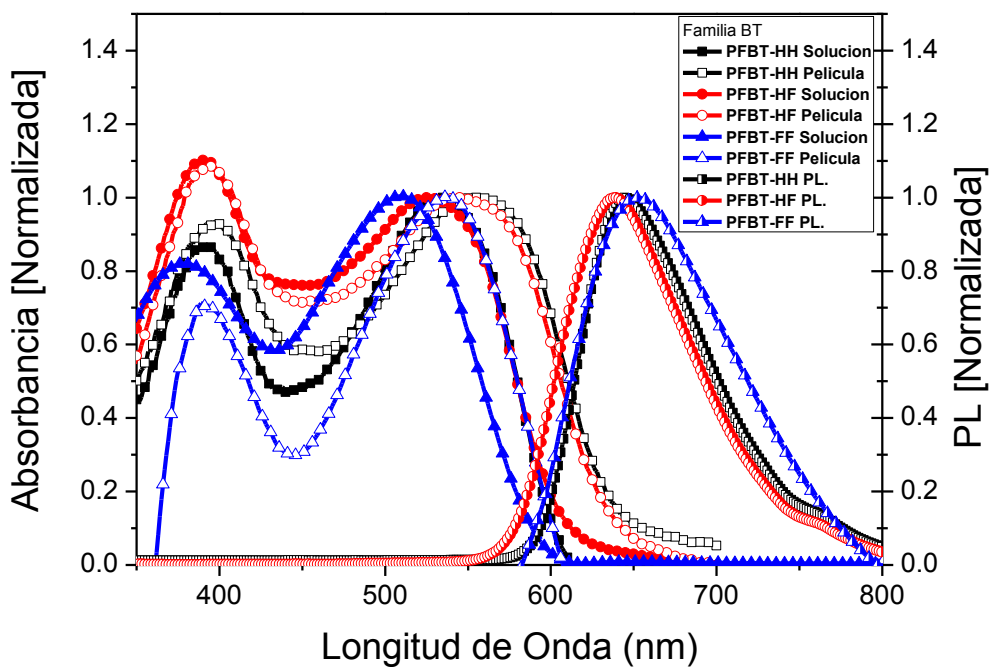
Para la *familia IDPP*, el polímero que presenta el menor *band gap* es el polímero PFI, este a su vez presenta un valor menor a su polímero reportado con estructura similar (PFID).<sup>140</sup> Comparando el *band gap* de los polímeros PFDPPPT-A y PFDPPPT-P se observa que ambos son muy similares: 2.09 eV y 1.96 eV respectivamente, lo cual indica que ambos polímeros presentan características similares, con respecto al análisis de pesos moleculares se pudo determinar que no hay gran diferencia entre estos. Dado que los valores de *band gap* de los polímeros de cada una de las familias son menores a 3 eV estos se consideran como polímeros semiconductores<sup>141</sup> y pueden ser buenos candidatos para ser evaluados como materiales donadores dentro de la capa activa para OPVs.

#### 4.2.- Caracterización Óptica (UV-vis y PL) de las familias de los polímeros PT, BT e IDPP

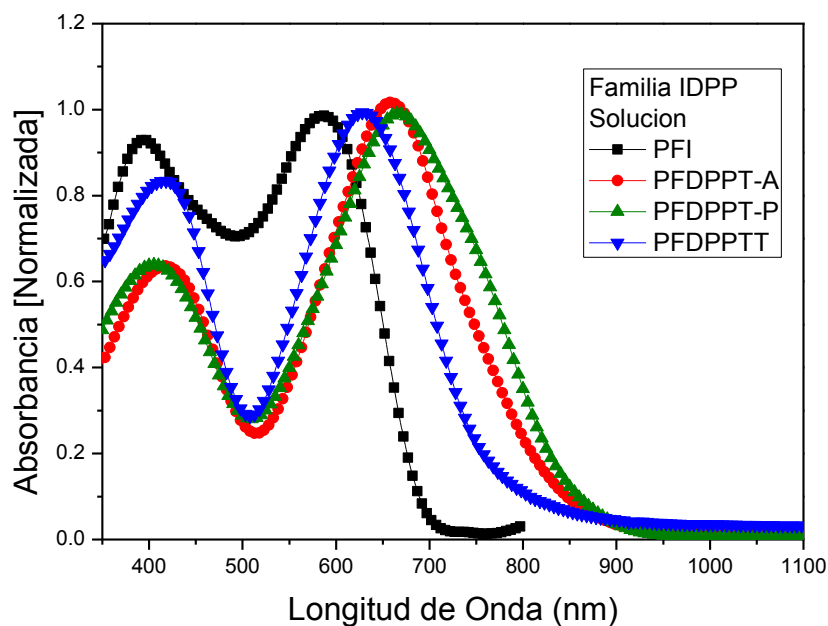
Las propiedades ópticas de los polímeros de las familias PT (PTT, PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF, PFBT-FF) e IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPT-P, PFDPPPTT) fueron evaluadas en estado líquido y sólido (película) mediante espectroscopia de absorción (UV-Vis) y la emisión (PL) que presenta cada uno de estos en solución. En las Figuras 25-29 se muestran los espectros de absorción en solución y película, así como también se presentan los espectros de emisión en solución de cada uno de los polímeros pertenecientes a las familias PT, BT e IDPP.



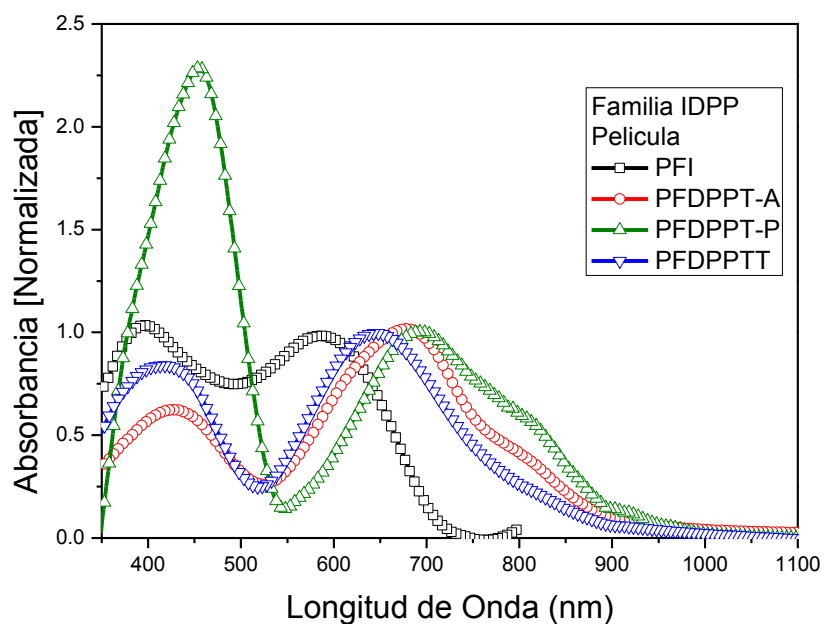
**Figura 25.-** Espectros de absorción en solución, película y espectros de emisión en solución de cada uno los polímeros de la familia PT.



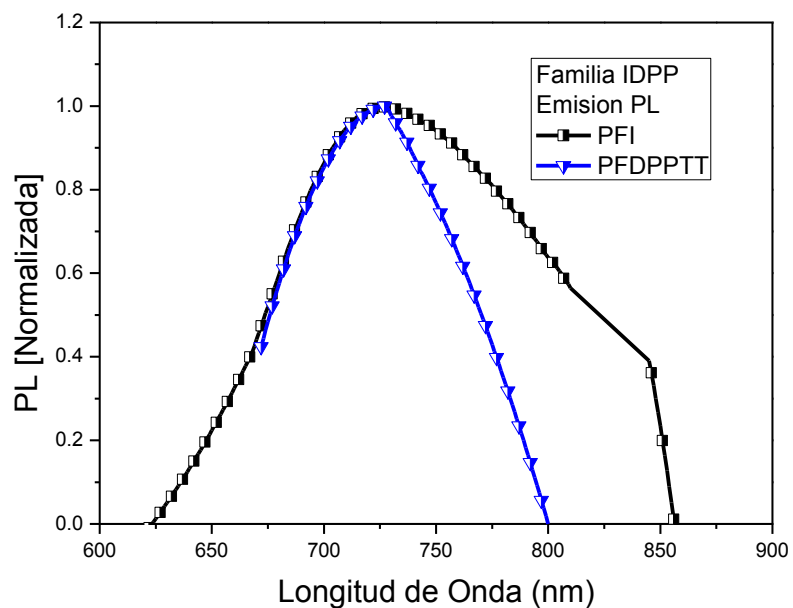
**Figura 26.-** Espectros de absorción en solución, película y espectros de emisión en solución de los polímeros de la familia BT.



**Figura.- 27-** Espectros de absorción en solución de los polímeros de la familia IDPP.



**Figura 28.-** Espectros de absorción película de los polímeros de la familia IDPP.



**Figura 29-** Espectros de emisión en solución de cada uno los polímeros de la familia IDPP.

En la Tabla 5 se muestran los valores de absorción en solución y película, los valores de emisión, eficiencias cuánticas de algunos de los polímeros (los mas fotoluminiscentes) y el band gap óptico.

**Tabla 5.-** Valores de las bandas de absorción y de emisión en solución y película de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

Polímero	Solución $\lambda_{\max}$ (nm)	Película $\lambda_{\max}$ (nm)	Emisión $\lambda_{\max}$ (nm)	QY (%)	Band gap Óptico (eV) <sup>a</sup>
PTT	448	484	607	65	2.76
PFT	433	443	535	55	2.79
PFBT-HH	391, 535	395, 558	646	-	2.22
PFBT-HF	389, 525	392, 545	633	-	2.27
PFBT-FF	381, 509	392, 537	651	29	2.30
PFI	395, 586	397, 589	722	-	2.1
PFDPPPT-A	413, 660	426, 676	-	-	1.85
PFDPPPT-P	407, 664	455, 667	-	-	1.87
PFDPPPTT	415, 632	417, 647	725	-	1.91

<sup>a</sup> Se calculó utilizando la siguiente ecuación:  

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\max}} = \frac{1240}{\lambda_{\max}}$$

Los espectros de absorción polímeros PTT y PFT de la familia PT se muestran en la Figura 25, presentan sus bandas de absorción y emisión menores con respecto a las bandas que presenta el polímero P3HT<sup>142</sup>. El polímero PTT solo muestra una banda en sus espectros de absorción en solución y en película, el polímero PFT es un copolímero en el cual se adicionó una unidad donadora (fluoreno) al anillo de tiofeno para investigar el efecto en las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. Las bandas de absorción de ambos polímeros están desplazadas hacia el azul en comparación con la banda de absorción del P3HT<sup>131</sup>; esto es debido probablemente a la baja planaridad molecular en PTT y para el caso del PFT es provocado por el poco carácter aceptor que posee el anillo de tiofeno. Es

importante resaltar que estos polímeros PTT y PFT presenta una alta fotoluminiscencia lo cual se muestra en la Figura 25 y dicha propiedad se confirmó al determinar la eficiencia cuántica en solución de cada uno de ellos, obteniéndose valores de QY= 64.8% para el polímero PTT, y para el polímero PFT del 55.1%, estos valores indican que más del 50% de los fotones absorbidos se están emitiendo, ya que la eficiencia cuántica es la relación que hay entre los fotones que emite y los fotones que absorbe. Comparando los valores de QY obtenidos de los polímeros PTT y PFT con respecto al valor que presenta el P3HT<sup>131</sup> son mayores, ya que su valor es de QY = 21.4%. Por lo tanto, se puede considerar que estos valores obtenidos de QY son buenos ya que estos materiales aun conteniendo grupos alquílicos unidos directamente a carbonos del esqueleto  $\pi$ -conjugado, su relajación es por mecanismos radiativos y no vibracionales.

Los espectros de absorción en solución y película de los polímeros de la familia BT: PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF, se muestran en la Figura 26 y se componen de 2 bandas de absorción lo cual confirma la estructura donador – aceptor que se busca. Las bandas de absorción en película presentan un corrimiento batocrómico debido a que probablemente presentan un apilamiento  $\pi$  que reduce ligeramente el band gap. El polímero PFBT-HH presenta dos bandas de absorción en 396 y 558 nm, estas bandas son similares a las bandas de absorción del polímero reportado, el cual presenta sus bandas a 360 y 560 nm<sup>143</sup>. Es importante resaltar que el polímero PFBT-HH presenta en su espectro de absorción bandas en solución y en película en 535 y 558 nm, más desplazadas hacia el rojo con respecto al polímero PFBT-HF el cual presenta sus bandas en 525 y 545 nm y al polímero PFBT-FF en 509 y 537 nm, esto probablemente se puede relacionar con que el polímero PFBT-HH presenta un peso molecular mayor que los otros dos polímeros. Para estos polímeros se evaluó la fotoluminiscencia en solución donde se observa que todos los polímeros presentan una banda de emisión cercana en desplazamiento. Sin embargo, los polímeros PFBT-HH y PFBT-FF su emisión es de 646 y 633 nm respectivamente, estas son pequeñas en comparación con el polímero PFBT-FF el cual presenta una emisión en 651 nm más intensa, para el

polímero PFBT-FF se determinó su eficiencia cuántica de fluorescencia en solución, el cual presenta un valor de QY= 29%.

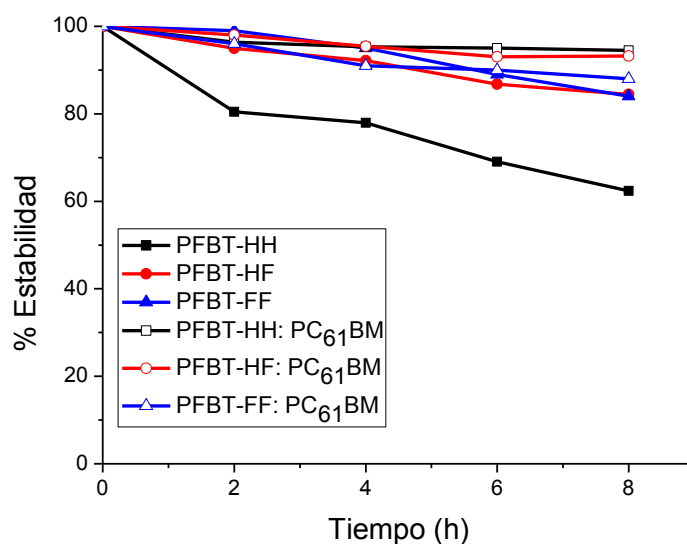
Los espectros de absorción de los polímeros de la *familia IDPP*: PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPT-P y PFDPPPTT tanto en solución y película se muestran en las figuras 27,28, los espectros presentan 2 bandas. Lo cual es característico de los polímeros con estructura donador – aceptor, la primera banda se asignan a una transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  y la segunda banda es característica de la transferencia de carga intramolecular.<sup>144</sup> Los polímeros PFDPPPT-A y PFDPPPT-P presentan sus bandas de absorción en solución a la misma longitud de onda, por lo tal se vuelve a confirmar que no existe una diferencia entre estos, los espectros de absorción en solución y película de los polímeros PFDPPPT-A y PFDPPPT-P presentan un desplazamiento batocrómico con respecto al polímero similar a estos el PFDPP2T-c<sup>145</sup>. El espectro de absorción del polímero PFI presenta en sus dos bandas de absorción en solución y película un desplazamiento hipsocrómico en comparación con el polímero similar a este (PFID)<sup>146</sup>, esto se puede atribuir probablemente a que el polímero PFI presenta un menor peso molecular en comparación con el polímero PFID.

Con base a los valores de longitud de onda desplazada hacia el rojo que presentan los polímeros de las familias BT e IDPP tanto en solución como en película, indica que estos materiales tienen bandas intensas de absorción en la región del visible. Por lo tanto pueden ser considerados como candidatos para probarse como material donador dentro de la capa activa de la OPVs.



### 4.3.- Fotodegradación de los polímeros y de las capas activas de la familia BT

Un importante parámetro a investigar para los materiales fotovoltaicos orgánicos es la fotoestabilidad, característica que está asociada con la degradación del funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos. Es por ello que para los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF se evaluó su fotoestabilidad, así como también para las mezclas con el derivado de fullereno. Para lo cual se prepararon muestras de película utilizando condiciones similares que se usaron para la fabricación de capas activas, los resultados obtenidos de la fotodegradación de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF son del 38, 16 y 16%, respectivamente. Mientras que para las mezclas de PFBT-HH y PFBT-HF con PC<sub>61</sub>BM se obtuvieron porcentajes de degradación de 6, 8 y 12% respectivamente, esto se puede ver en la Figura 30 y en la Tabla 6.



**Figura 30.-** Porcentaje de estabilidad de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF así como de las capas activas, en un tiempo de 8 h.

**Tabla 6.-** Porcentajes de fotodegradación de los polímeros PFBT-HH y PFBT-HF así como de las mezclas de las capas activas.

<b>Polímero y capa activa</b>	<b>% Estabilidad t = 8h</b>
PFBT-HH	38
PFBT-HF	16
PFBT-FF	16
PFBT-HH:PC <sub>61</sub> BM	6
PFBT-HF:PC <sub>61</sub> BM	8
PFBT-FF:PC <sub>61</sub> BM	12

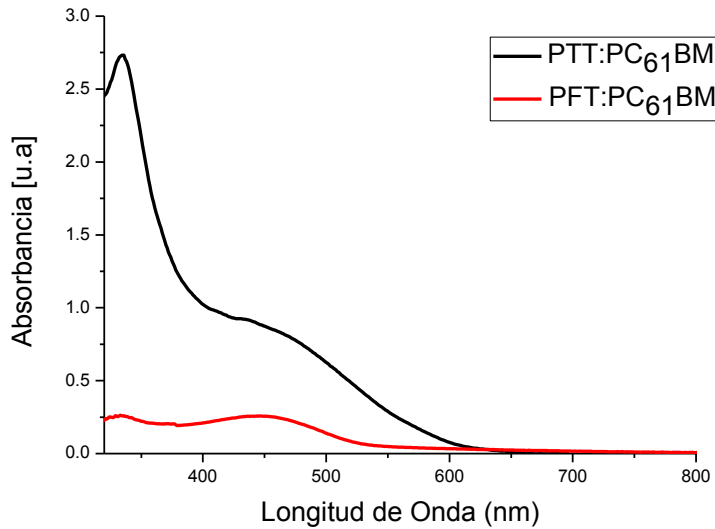
En la Figura 30 y en la Tabla 6 se observa que el polímero PFBT-HF y PFBT-FF es más estable a la fotodegradación en comparación con el polímero PFBT-HH esto se debe probablemente a que estos polímeros presenta dentro de su esqueleto la inserción del átomo de flúor, el efecto que presenta ese átomo de F es que proporciona estabilidad al polímero.<sup>147</sup> Comparando la fotoestabilidad de los polímeros con respecto a la fotoestabilidad de las capas activas, se tiene la siguiente hipótesis: es mayor la fotodegradación en los polímeros debido a que la luz (100 watts) hace en ellos que se formen excitones y se recombinen entre sí, esta es mucha energía y el polímero no la puede expulsar vibrando ni emitiendo, esto provoca probablemente que el polímero se fragmente y para que no pase eso necesita un aceptor al cual le pueda ceder esa energía, por lo tanto el PC<sub>61</sub>BM estabiliza al polímero haciendo que la capa activa se fotodegrade (menos) de forma asintótica.<sup>148</sup>

#### **4.4.- Estudio de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP como materiales donadores dentro de la capa activa de la OPVs – BHJ.**

Con la finalidad de evaluar las características eléctricas, ópticas y mecánicas de los polímeros diseñados y sintetizados en este trabajo se evaluaron dentro de la capa activa de OSCs. De manera general, los dispositivos se fabricaron usando metodologías húmedas a partir de soluciones de los polímeros en mezcla con derivados de fullereno usando la técnica de *spin-coating*. Se usó Field's metal como electrodo de fácil fabricación para completar el dispositivo que poseen la siguiente estructura ITO/PEDOT:PSS/polímero:fullereno/PFN/FM.

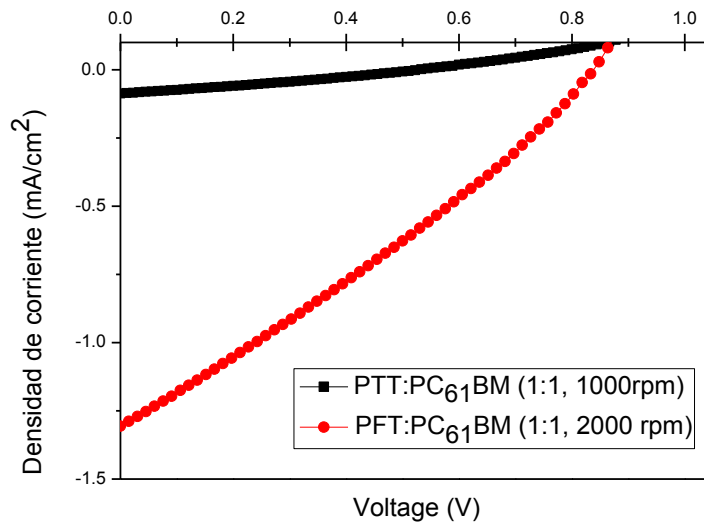
- *Familia PT*

Para evaluar esta familia de polímeros dentro de la capa activa se preparó una solución con relación en peso entre material donador y aceptor de 1:1 y con una concentración de 30 mg/mL. La solución fue preparada con diclorobenceno y la mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 12 h a temperatura ambiente. Antes de fabricar las celdas solares basadas en los polímeros PTT y PTF, se obtuvieron sus espectros de absorción en película depositada sobre un porta objetos vidrio por el método de spin coating utilizando 1000 y 2000 rpm respectivamente. En la Figura 31 se muestran los espectros de absorción realizados. Los espectros de absorción para las mezclas de los polímeros PTT y PTF con fullereno presentan su punto máximo de absorción en 442 y 449 nm, respectivamente.



**Figura 31.-** Gráfica de los espectros de absorción en película de las soluciones de PTT:PC<sub>61</sub>BM y PFT:PC<sub>61</sub>BM con relación 1:1 depositada a 1000 y 2000rpm respectivamente.

Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos con la arquitectura de heterounión de volumen en la capa activa que fue depositada a 1000 y 2000 rpm por 1 min. En la Figura 32 se muestran las curvas J-V generadas por los dispositivos fotovoltaicos fabricados, resaltando que ésta no presenta una forma curva que es indicativa de un buen funcionamiento. De manera general, los dispositivos presentan valores de Voc, Jsc y FF bajos, generando eficiencias máximas de 0.013 % para OSCs fabricadas utilizando el polímero PTT depositadas a 600 rpm y de 0.13 % para el polímero PFT usando 1000rpm para depositar la capa activa. Los resultados obtenidos para diferentes proporciones en peso y diferentes velocidades de deposición de capas activas se resumen en la Tabla 10 del Apéndice 4. En la Tabla 7 se muestran los parámetros eléctricos del mejor dispositivo y el promedio de la eficiencia de conversión de todas las celdas fabricadas en esta prueba.



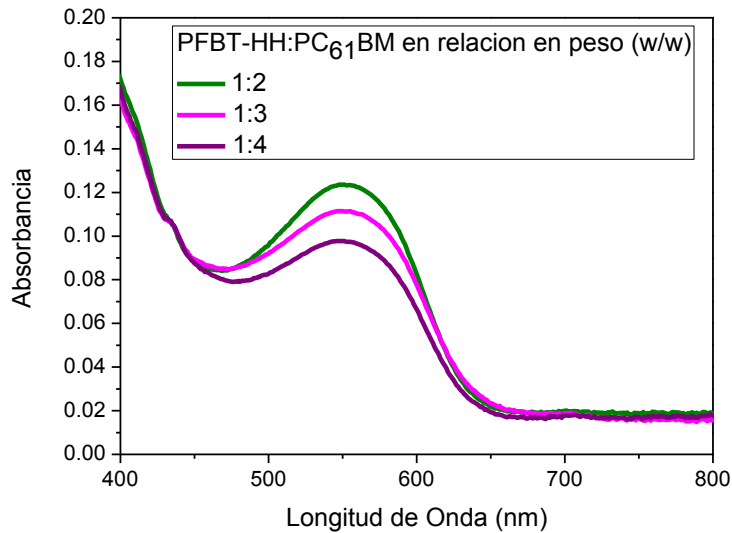
**Figura 32.-** Curvas J-V de los mejores dispositivos fabricados con relaciones 1:1 depositadas a 1000 rpm y 2000 rpm.

**Tabla 7.-** Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las gráficas J- V del polímero PTT y PTF.

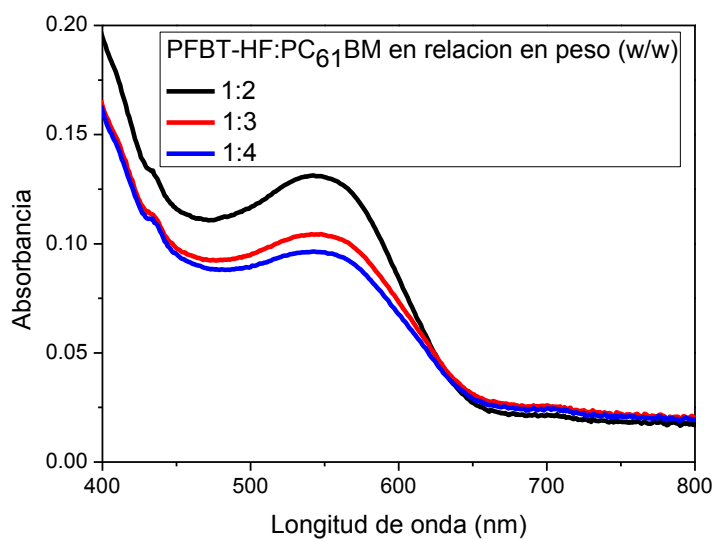
CAPA ACTIVA	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ % (promedio)	DISOLVENTE
PTT:PC <sub>61</sub> BM	0.09 (0.08)	0.51 (0.32)	0.30 (0.29)	<b>0.013 (0.007)</b>	clorobenceno
PFT:PC <sub>61</sub> BM	1.30 (1.17)	0.84 (0.71)	0.28 (0.27)	<b>0.315 (0.235)</b>	clorobenceno

- *Familia BT*

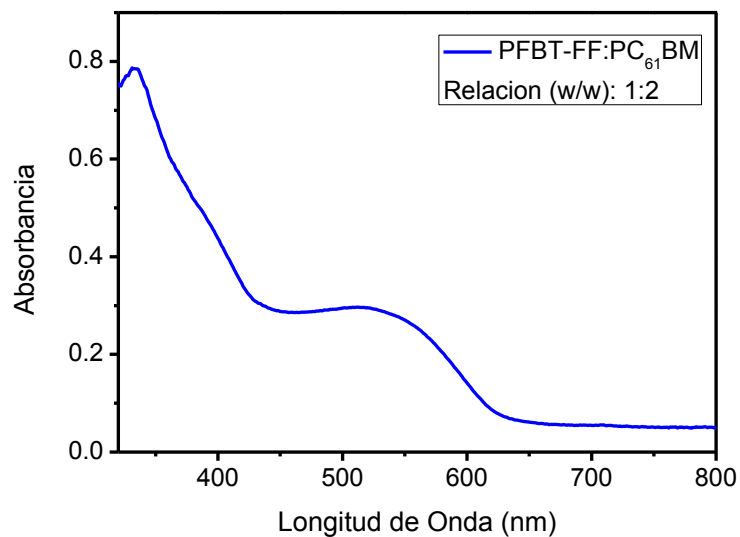
Antes de la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, se prepararon películas a partir de las soluciones de las capas activas, con la finalidad de evaluar sus espectros de absorción. Las películas de la mezcla de PFBT-HH: PC<sub>61</sub>BM se prepararon en relación de peso 1:2, 1:3 y 1:4, sus espectros muestran una banda de absorción intensa en 555 nm, para la mezcla de PFBT-HF: PC<sub>61</sub>BM la película mostró una banda de absorción en 550 nm para las relaciones 1:2, 1:3 y 1:4 que fueron evaluadas. Para la capa activa de PFBT-FF:PC<sub>61</sub>BM fue usada una relación 1:1 y 1:2 en peso de materiales, la película tiene absorción máxima a 520 nm, los espectros de absorción a diferentes relaciones en peso de cada uno de los polímeros se muestran en los gráficos de las Figuras 33, 34 y 35.



**Figura 33.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-HH con PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.



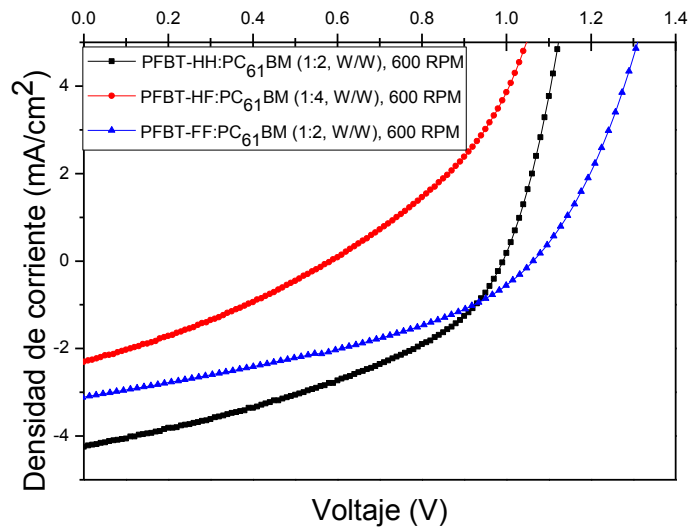
**Figura 34.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-HF con PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.



**Figura 35.-** Espectro UV-Vis del polímero PFBT-FF con PC<sub>61</sub>BM en la relación en peso 1:2.

Para la fabricación de los dispositivos basados en la familia BT se prepararon las capas activas con diferentes relaciones en peso entre el donador: aceptor 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4, y usando velocidades de deposición de 600, 900 y 1000 rpm. En todos los casos las eficiencias de conversión (PCE) fueron mejores cuando se depositó la capa activa a 600 rpm esto probablemente está relacionado con el espesor de la película ya que la capa activa queda más delgada cuando se usan velocidades de depósito de 900 o 1200 rpm, debido a que a menores rpm se obtiene una película más gruesa, de mayor espesor.<sup>149</sup> Respecto a las relaciones en peso, las OPVs fabricadas con el polímero PFBT-HH en una relación en peso de 1: 2 muestran los siguientes valores, genera una  $J_{sc} = 6.1 \text{ mA / cm}^2$ , un  $V_{oc} = 1.00 \text{ V}$ , un  $FF = 0.38$  produciendo una  $PCE = 2.33\%$ . Debido a que un polímero similar está reportado se realizó una comparación con los resultados del mejor dispositivo que obtuvieron ( $J_{sc} = 5.7 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 1.02 \text{ V}$ ,  $FF = 0.60$  y  $PCE = 3.5\%$ )<sup>150</sup>,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  presentan valores similares, mientras que los resultados de  $FF$  son menores dando un valor de  $PCE$  menor para nuestro polímero PFBT-HH. Las OPV fabricadas con el polímero PFBT-HF en una relación en peso de 1: 4 muestran los siguientes parámetros eléctricos ( $J_{sc} = 3.4 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$ ,  $FF = 0.35$  y  $PCE = 1.14\%$ ). Por último las OPVs fabricadas con el polímero PFBT-FF en una relación en peso de 1: 2 muestran los siguientes resultados ( $J_{sc} = 3.1 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 1.06 \text{ V}$ ,  $FF = 0,37$  y  $PCE = 1.24\%$ ). Los resultados obtenidos para diferentes proporciones en peso y diferentes velocidades de deposición de capas activas se resumen en la tabla 11 del Apéndice 4. En la Figura 36 y en la Tabla 8 se muestran las curvas J-V de las mejores OPVs fabricadas de PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF. Para completar el análisis de los polímeros fotovoltaicos obtenidos se evaluó como material donador dentro de la capa activa la fracción de tolueno del polímero PFBT-HH (con  $M_n = 4\ 251 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 9\ 058 \text{ g/mol}$  y  $PDI = 2.1$ ) en relación 1: 4. El dispositivo presentó una  $J_{sc} = 2.69 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$  y  $FF = 0.33$  produciendo  $PCE = 0.86\%$ , es claro que el peso molecular afecta directamente el parámetro  $J_{sc}$  y como consecuencia el  $PCE$ .





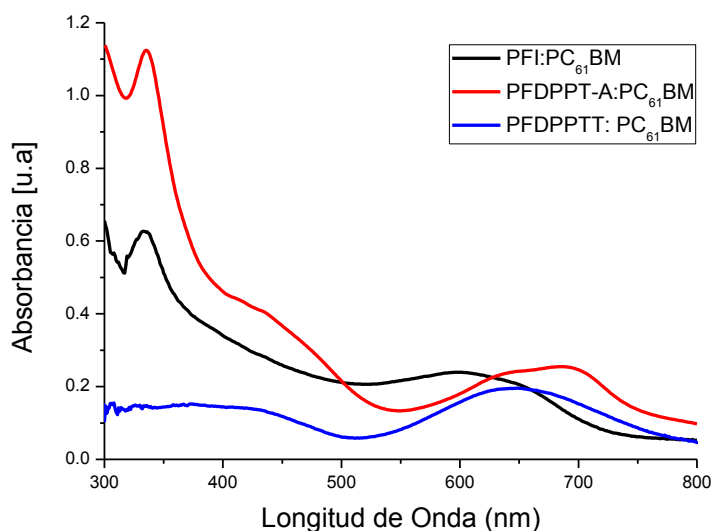
**Figura 36.-** Curvas J – V de los polímeros con PC<sub>61</sub>BM en condiciones optimizadas bajo iluminación de AM 1.5 G, 100 mW cm<sup>-2</sup>.

**Tabla 8.-** Valores característicos de las mejores celdas de los polímeros / PC<sub>61</sub>BM.

DISPOSITIVO	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
PFBT-HH:PC <sub>61</sub> BM	6.1 (5)	1 (0.99)	0.38 (0.39)	<b>2.33</b> (1.94 +/- 0.39)
PFBT-HF:PC <sub>61</sub> BM	3.4 (2.9)	0.95 (0.82)	0.35 (0.33)	<b>1.14</b> (0.85 +/-0.38)
PFBT-FF: PC <sub>61</sub> BM	3.1 (2.91)	1.06 (1.05)	0.37 (0.35)	<b>1.24</b> (1.09 +/-0.10)

- *Familia IDPP*

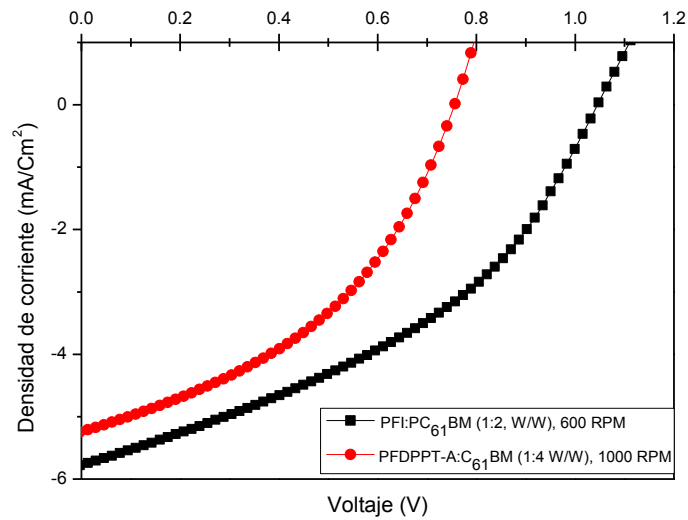
Las películas fabricadas con las capas activas de los polímeros PFI, PFDPPPT-A y PFDPPPT con PC<sub>61</sub>BM, para estudiar sus espectros de absorción, con la finalidad de evaluar si se conserva la banda de absorción. La película basada en la mezcla PFI: PC<sub>61</sub>BM con una relación de peso 1: 2 muestra una banda de absorción en 600 nm mientras que para la mezcla de PFDPPPT-A: PC<sub>61</sub>BM presenta una banda de absorción en relación a 688 nm, y para la mezcla de PFDPPPT:PC<sub>61</sub>BM en relación 1:2 presenta una banda de absorción en 649 nm. Los espectros de absorción a diferentes relaciones en peso se muestran en el gráfico de la Figura 37.



**Figura 37.-** Espectro UV-Vis del polímero PFI:PC<sub>61</sub>BM, PFDPPPT-A:PC<sub>61</sub>BM y PFDPPPT:PC<sub>61</sub>BM en diferentes proporciones en peso.

Las capas activas están basadas en los polímeros PFI, PFDPPPT-A y PFDPPPT como materiales donadores mezclados con [60] PC<sub>61</sub>BM como aceptor. Se prepararon las capas activas a diferentes relaciones en peso entre el donador: aceptor 1:0.8, 1:1, 1:2 y 1:3 y 1:4, usando la técnica de spin coating.

Para el caso del polímero PFI el dispositivo presentó una eficiencia de conversión de energía mejor cuando se depositó a 600 rpm mientras que para el polímero PDFPPT-A y PDFPPTT es a 1000 rpm. Respecto a las relaciones en peso, las OPVs fabricadas con el polímero PFI muestran los mejores resultados de PCE en una relación en peso de 1: 2, dicho dispositivo produce una  $J_{sc} = 5.78 \text{ mA / cm}^2$ , un  $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$  y un  $FF = 0.40$ , parámetros que producen una  $PCE = 2.42\%$ . Realizando una comparación con los resultados reportados del polímero que posee una estructura similar cuyos parámetros eléctricos son  $J_{sc} = 0.13 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.53 \text{ V}$ ,  $FF = 0.26$  y  $PCE = 0.02\%$ <sup>151</sup>, los valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $FF$  que presenta ese polímero son menores en comparación con los valores eléctricos generados por PFI, eso se ve reflejado en la diferencia del valor de PCE. Las OPVs fabricadas con el polímero PDFPPT-A en una relación en peso de 1: 4 con el [60] PCBM muestran los siguientes parámetros ( $J_{sc} = 5.25 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.76 \text{ V}$ ,  $FF = 0.43$  y  $PCE = 1.67\%$ ) y para el polímero PDFPPTT la PCE mayor fue de 0.01% en una relación en peso 1:2, muestran los siguientes parámetros ( $J_{sc} = 0.17 \text{ mA / cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ ,  $FF = 0.20$  y  $PCE = 0.01\%$ ). Los resultados obtenidos para diferentes proporciones en peso y diferentes velocidades de deposición de capas activas se resumen en la Tabla 12 del Apéndice 4. En la Figura 38 se muestran las curvas J-V y en la Tabla 9 los mejores resultados para las OPVs fabricadas de PFI y PDFPPT-A.



**Figura 38.-** Curvas J – V de los polímeros (PFI, PFDPPPT-A) con PC<sub>61</sub>BM en condiciones optimizadas bajo iluminación de AM 1.5 G, 100 mW cm<sup>-2</sup>.

**Tabla 9.-** Valores característicos de las mejores celdas de los polímeros (PFI, PFDPPPT-A y PFDPPPTT) / PC<sub>61</sub>BM.

DISPOSITIVO	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
PFI:PC <sub>61</sub> BM	5.78 (5.29)	1.05 (1.02)	0.40 (0.39)	<b>2.42</b> (2.12)
PFDPPPT-A:PC <sub>61</sub> BM	5.22 (4.79)	0.77 (0.77)	0.38 (0.70)	<b>1.52</b> (1.37)
PFDPPPTT:PC <sub>61</sub> BM	0.17 (0.12)	0.56 (0.46)	0.29 (0.22)	<b>0.01</b> (0.01)

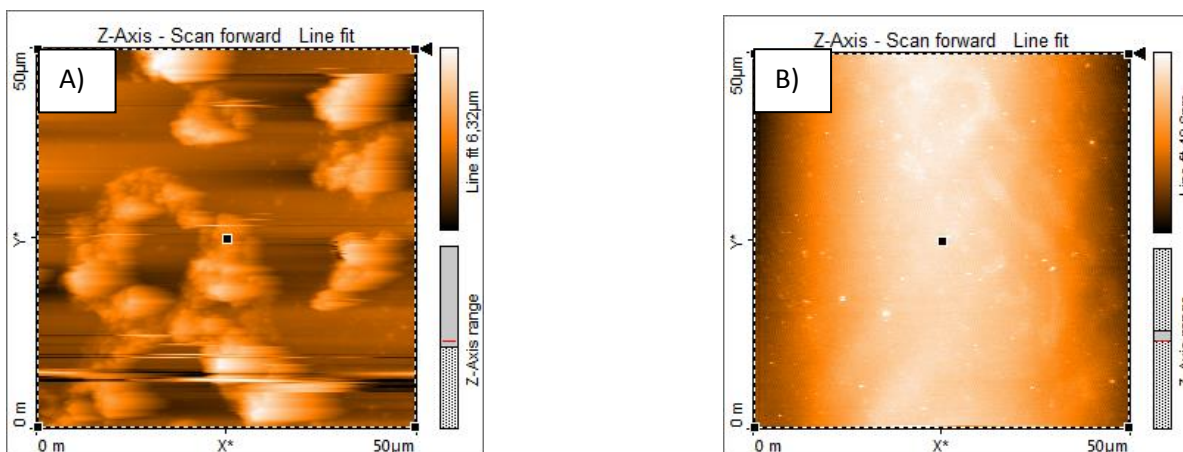
#### 4.5.- Análisis Morfológico (AFM) de las capas activas de las familias de los polímeros PT, BT e IDPP con PC<sub>61</sub>BM.

Como se mencionó anteriormente, la rugosidad que presenta la capa activa en celdas solares orgánicas es un parámetro de importancia así como el espesor de ésta, para un buen desempeño del dispositivo.

- *Familia PTT*

En la Figura 39 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica de la capa activa fabricada a partir de la solución de PTT:PC<sub>61</sub>BM y PFT:PC<sub>61</sub>BM, con la relación 1:1 a una concentración de 30 mg/mL, depositada a 1000 y 2000 rpm. Para las capas activas fabricadas a partir de la relación 1:1 con las cuales se obtuvo la mayor eficiencia de conversión para los polímeros PTT y PTF, mostraron una rugosidad resultante de 600 y 11.90 nm, con espesores de 146 y 90 nm respectivamente.

La rugosidad que presenta la película del polímero PTT (600 nm) es grande debido probablemente al proceso de depósito de la capa colectora de electrones, ya que no presenta un contacto adecuado, esto afectó al desempeño del dispositivo ya que no existió una adecuada extracción de cargas resultantes de la disociación del par electrón, este probablemente sea el motivo por el cual se obtuvieron bajos valores de los parámetros fotovoltaicos, Jsc (0.09 mA/cm<sup>2</sup>), Voc (0.51 V), FF (0.30 %) y eficiencia (0.013%), mientras que PFT:PC<sub>61</sub>BM presenta una mejor morfología en eso se ve reflejado en la formación de una mejor película de calidad y más homogénea.



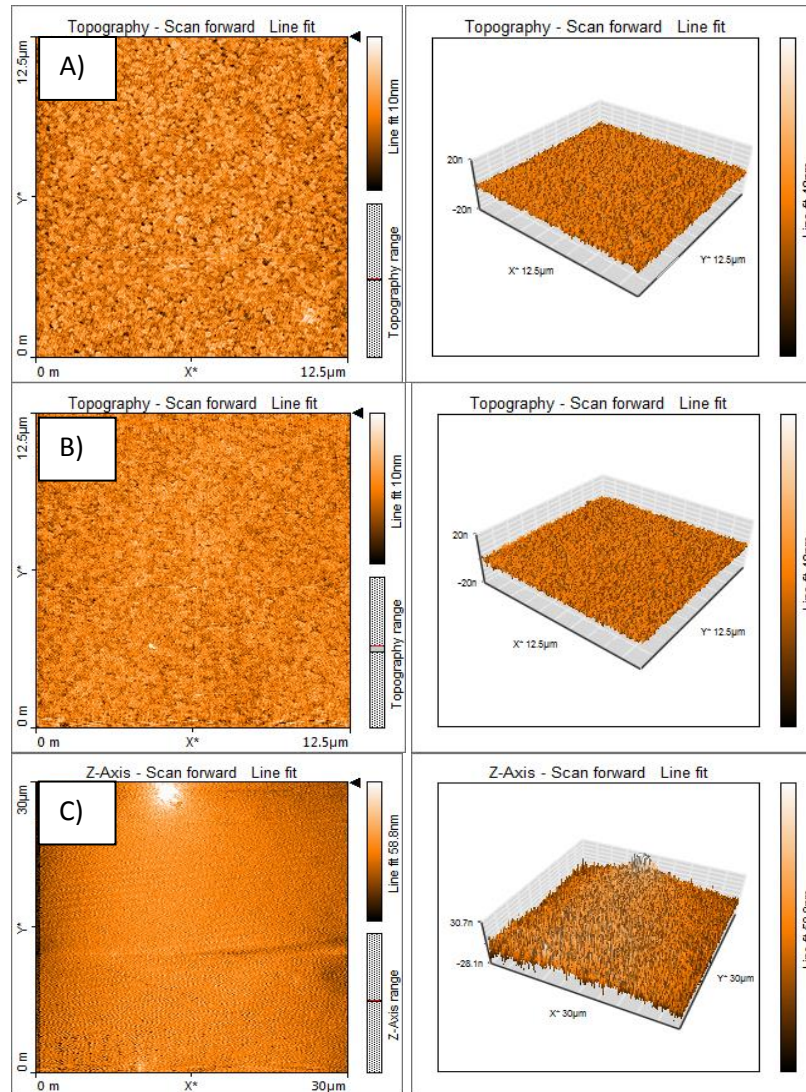
**Figura 39.-** imágenes de la Rugosidad de la capa activa con relación 1:1 depositada a 1000rpm y 2000 rpm vista con el AFM, de la mezcla A) PTT:PC<sub>61</sub>BM y B) PFT:PC<sub>61</sub>BM.

- *Familia BT*

Para el análisis morfológico de las capas activas basadas en PFBT-HH:PC<sub>61</sub>BM, PFBT-HF:PC<sub>61</sub>BM y PFBT-FF:PC<sub>61</sub>BM con relación en peso 1:2 y 1:4, respectivamente y que se depositaron a 600 rpm. En la Figura 40 se muestran las micrografías obtenidas de las capas activas de los polímeros, generadas por el análisis usando la técnica AFM a partir de la cual se pudo determinar la rugosidad. Las capas activas de los polímeros PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF mostraron una rugosidad resultante de 1.33, 1.16 y 7.54 nm, mostrando espesores de 100, 100 y 114 nm, respectivamente.

Los resultados indican que la capa activa basada en PFBT-HH y PFBT-HF muestran valores de rugosidad relativamente bajos<sup>152</sup> de 1.33 nm, 1.16 nm respectivamente, mientras que para el polímero PFBT-FF muestra una rugosidad de 7.54 nm mayor en comparación con los otros polímeros. Dicha propiedad se ve reflejada en la homogeneidad de la película y se refleja en los parámetros fotovoltaicos generados por los dispositivos. Sin embargo los valores de rugosidad

que presentan las capas activas de la mezcla de los polímeros con el PC<sub>61</sub>BM son favorables para la separación de carga.

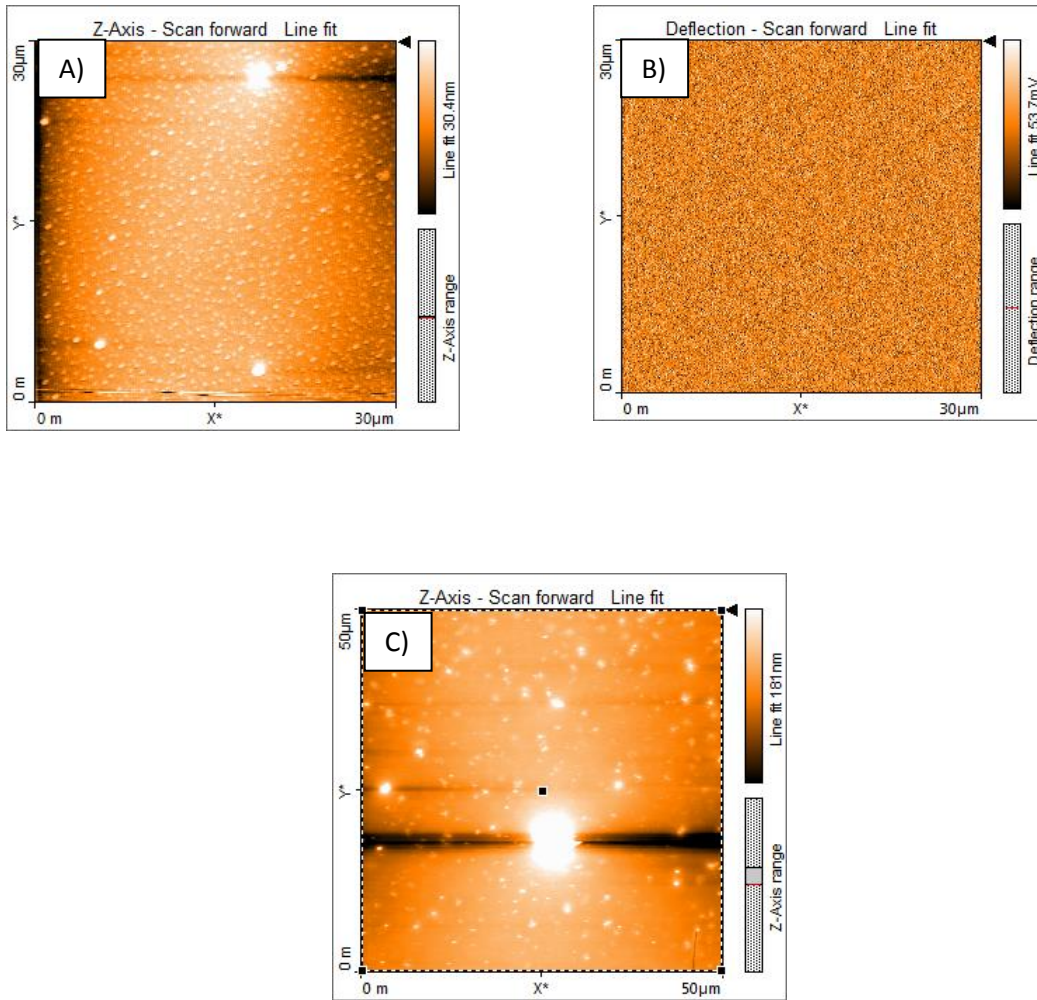


**Figura 40.-** Imágenes AFM- 3D-de las capas activas de A) PFBT-HH: [60] PCBM, B) PFBT-HF: [60] PCBM, y C) PFBT-FF: [60] PCBM.

- *Familia IDPP*

Para la obtención de las micrográficas por análisis de AFM se prepararon películas de la capa activa fabricada a partir de PFI:PC<sub>61</sub>BM, PFDPPPT-A:PC<sub>61</sub>BM y PFDPPPTT-FF:PC<sub>61</sub>BM con relación en peso 1:2, 1:4 y 1:2 a una concentración de 30 mg/mL, a 600 y 1000 rpm. En la Figura 41 se muestran las imágenes obtenidas de las capas activas de los polímeros, a partir de la cual se pudo determinar la rugosidad. Para las capas activas fabricadas a partir de la relación 1:2 y 1:4 con las cuales se obtuvo la mayor eficiencia de conversión para los polímeros PFI, PFDPPPT-A y PFDPPPTT de PCE = 2.42%, 1.67% y 0.01% respectivamente, se obtuvieron los espesores de las capas activas de 67, 100 y 78 nm respectivamente. Los análisis indican que la capa activa basada en PFI, PFDPPPT-A muestran valores de rugosidad relativamente bajas de 6.29, 2.99 nm respectivamente. Estos valores indican que se consiguió una mezcla homogénea entre el polímero y el PC<sub>61</sub>BM, dichos valores son favorables para una adecuada separación de carga. Mientras que el polímero PFDPPPTT presenta una rugosidad alta de 62 nm en comparación con los otros dos polímeros, probablemente se debió a que no hubo una adecuada mezcla homogénea entre el polímero y el PC<sub>61</sub>BM, afectando al desempeño del dispositivo ya que este puede ser el motivo por el cuál se obtuvo una baja eficiencia.

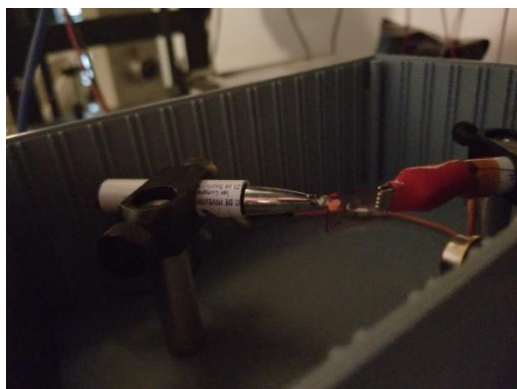




**Figura 41.-** Imágenes AFM de las capas activas de A) PFI: [60] PCBM, B) PFDPPPT-A: [60] PCBM y C) PFDPPTT: [60] PCBM.

#### 4.6.- Pruebas de los polímeros de la familia PT (PTT y PFT) en OLEDs.

Los polímeros de la familia PT (PTT y PFT) al ser materiales fotoluminescentes se podrían probar como materiales activos dentro de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), debido a su alta fotoluminiscencia y a los valores de eficiencia cuántica obtenidos, por lo tanto en un primer experimento se fabricaron dispositivos OLED con la configuración: ITO/PEDOT:PSS (30-40 nm)/Polímero/InGa utilizando los polímeros PTT y PFT, ambos depositados a diferentes revoluciones por spin coating con una concentración de 10 mg/mL. Las curvas J-V de los OLEDs fabricados a partir de los polímeros PTT y PFT se muestran en el Apéndice 5 en la Figura 47 y la fotografía del encendido del OLED fabricados a partir del polímero PTT se muestra en las Figura 42, mientras que para el PFT se observa en la Figura 43.



**Figura 42.-** Fotografía del OLED fabricado a partir del polímero PTT.



**Figura 43.-** Fotografía del OLED fabricado a partir del polímero PFT.

Los OLEDs con el polímero PTT como capa emisora mostraron un voltaje de encendido de entre 2 y 2.5 V para los 3 espesores fabricados. Mientras que los OLEDs fabricados con el polímero PFT encendieron alrededor de los 3 V.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

### 5.1.- CONCLUSIONES

- Se estableció que usando la reacción de arilación directa es posible realizar la síntesis de polímeros fotovoltaicos de las familias PT, BT e IDPP.
- Los espectros de absorción para los polímeros de las familias BT e IDPP muestran dos bandas de absorción, que son típicas de los materiales con estructura D-A, lo cual beneficia a la transferencia intramolecular de carga.
- Para polímeros de la familia BT al adicionar átomos de flúor en el esqueleto provoca la disminución de los niveles energéticos HOMO y LUMO, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición. Los experimentos de fotoestabilidad muestran que la presencia de átomos de flúor aumenta la estabilidad de los polímeros.
- Dentro de las familias PT, BT e IDPP los polímeros que poseen un mayor peso molecular son aquellos que sus dispositivos fotovoltaicos presentan valores de  $J_{sc}$  y PCE mayores, debido a que el peso molecular afecta directamente estos parámetros fotovoltaicos en los dispositivos.
- El uso de ácido neodecanoico/carbonato de potasio para la síntesis del polímero PFDPPPT-A vía arilación directa produce polímeros de un peso molecular mayor en comparación de cuando se utiliza pivalato de potasio.
- Los dispositivos fotovoltaicos basados en las familias PT, BT e IDPP con PC<sub>61</sub>BM como capa activa, mostraron PCE de 0.315%, 2.33% y 2.42%, respectivamente.

## 5.2.- PERSPECTIVAS

- se propone mejorar los rendimientos y en particular los pesos moleculares de los polímeros tres familias (PT, BT e IDPP) variando las condiciones de reacción y el uso de ácido neodecanoico.
- Para mejorar los parámetros eléctricos de los dispositivos basados en los polímeros, se buscará mejorar las condiciones de fabricación de los dispositivos tales como disolventes, espesores de las películas y uso de otros materiales aceptores.
- Evaluar las propiedades electroluminiscentes de los polímeros de la familia PT (PTT y PFT) como materiales activos en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), variando arquitectura del dispositivo, espesor de la película y capas inyectoras de carga.

# APÉNDICES

## 1.- Propuesta del ciclo catalítico

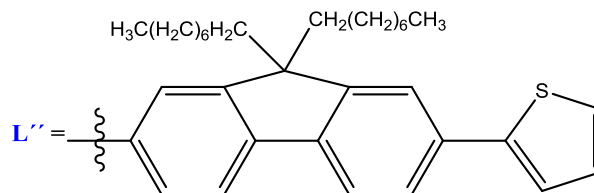
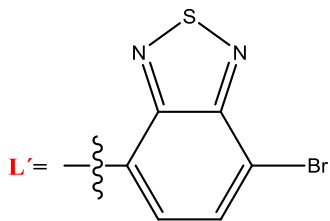
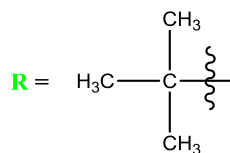
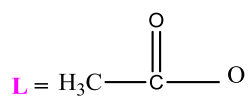
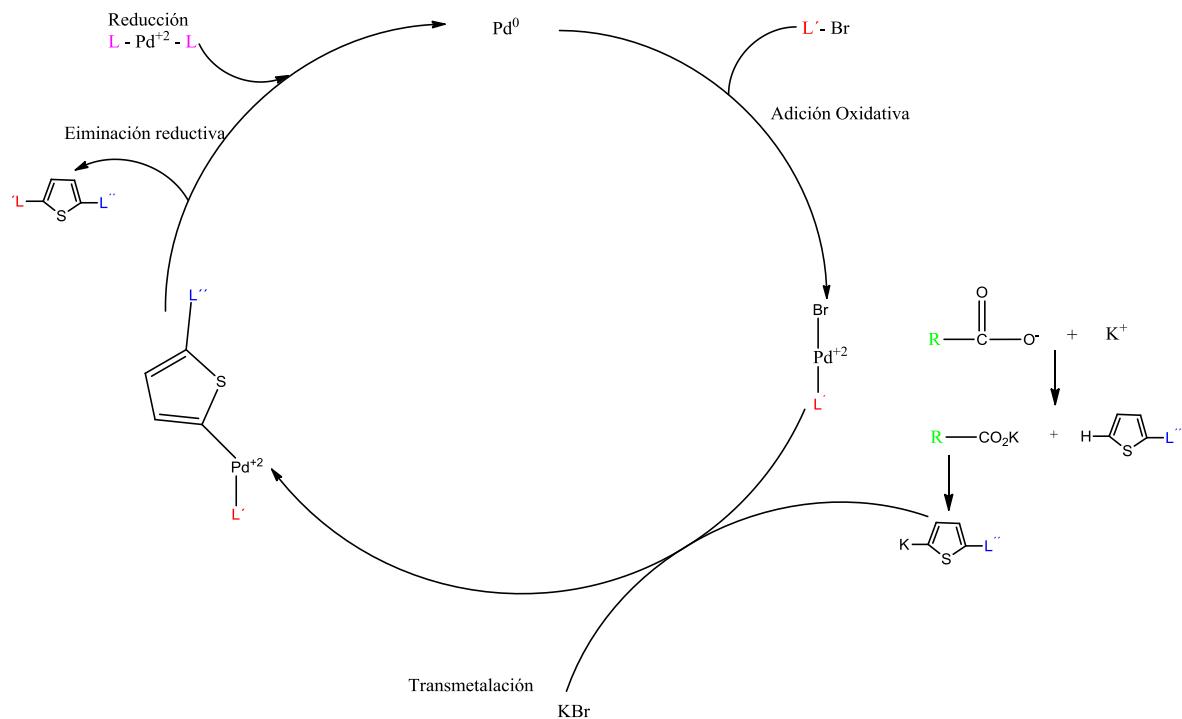
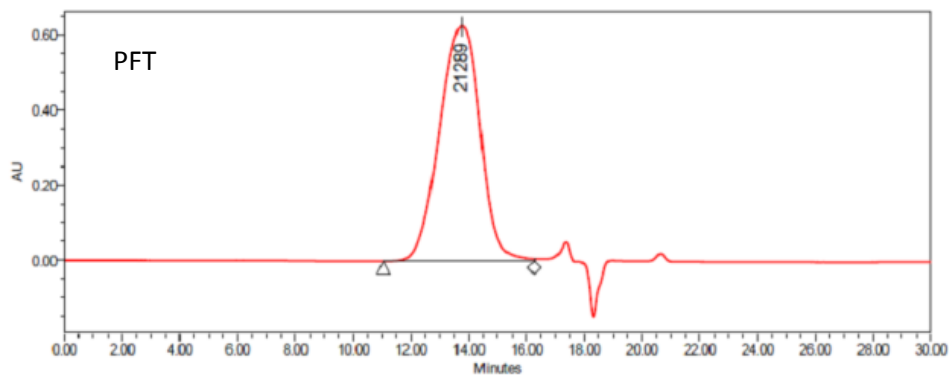
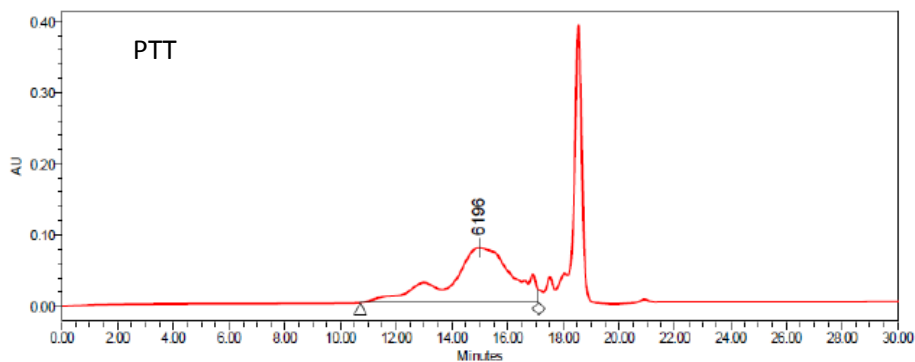


Figura 44.- Propuesta del ciclo catalítico de los polímeros.

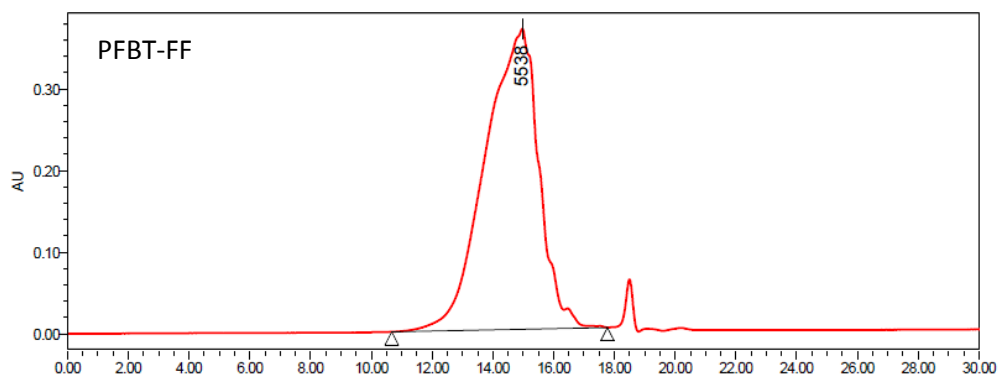
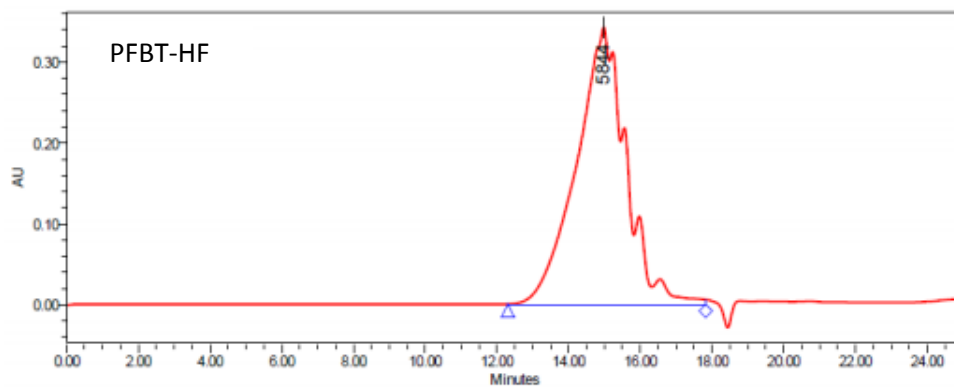
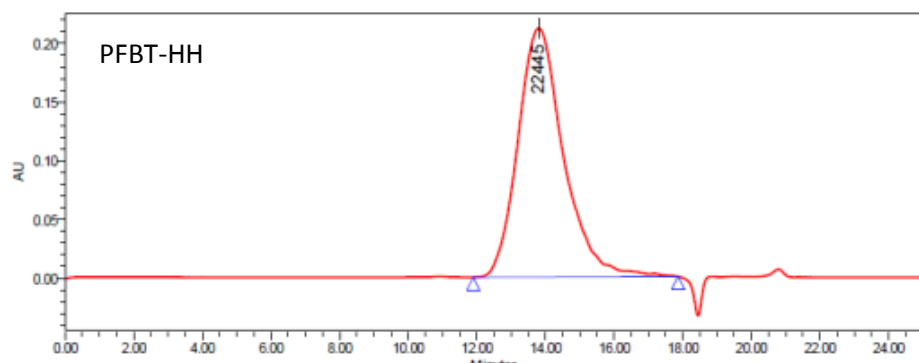
## 2.- Cromatogramas de las familias de polímeros PT, BT e IDPP.

En las siguientes figuras se muestran los cromatogramas obtenidos mediante la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel de los polímeros de las familias PT (PTT y PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF) y IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PFDPPPT-P y PFDPPPTT)

### *Familia PT*



Familia BT





Familia IDPP

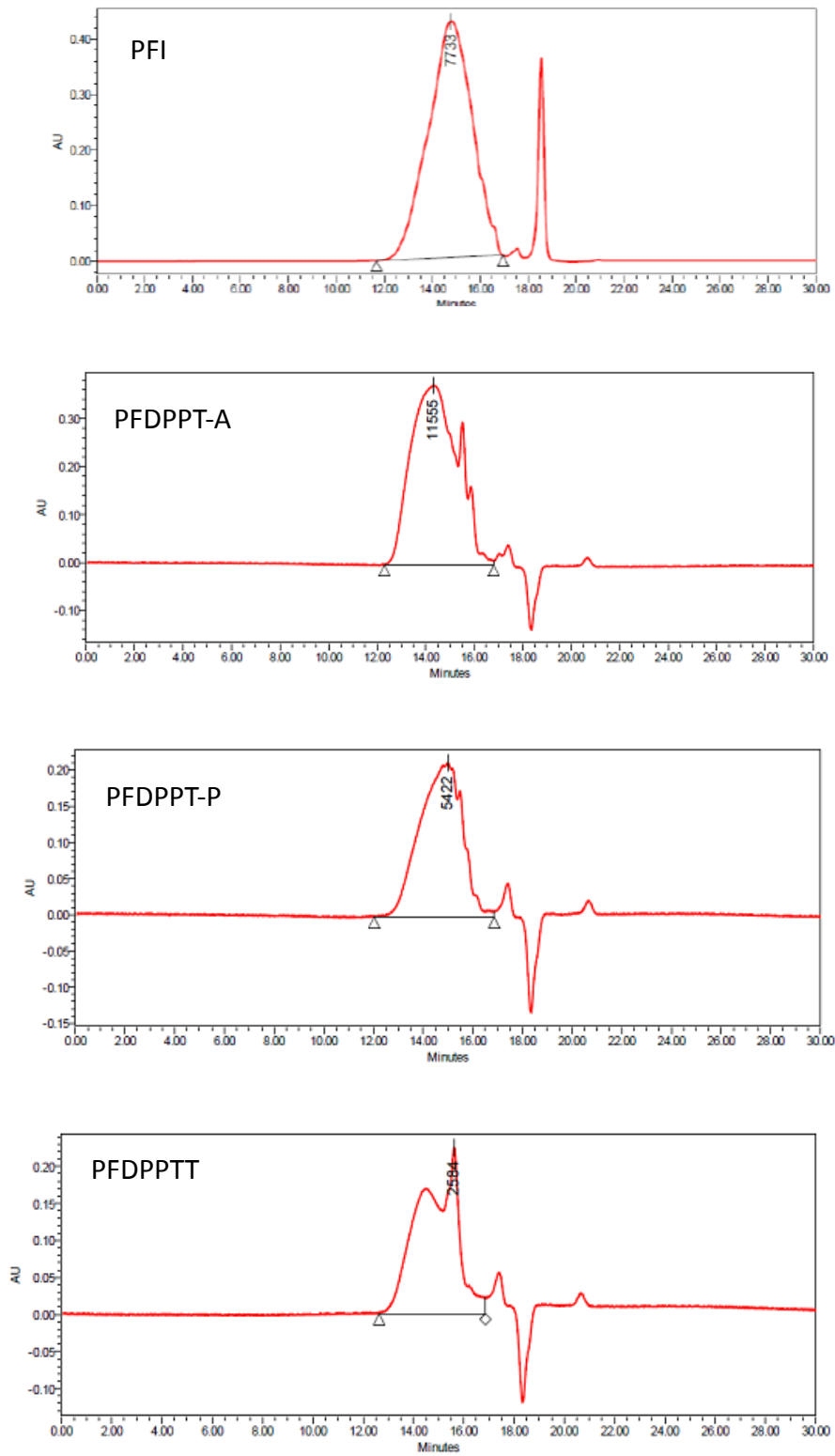
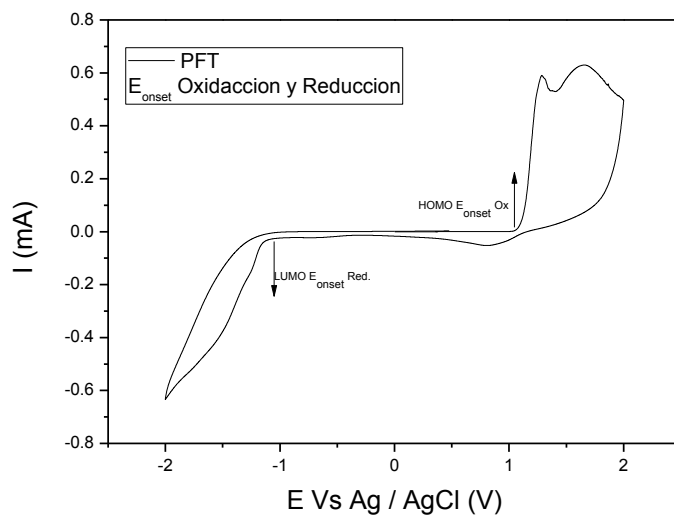
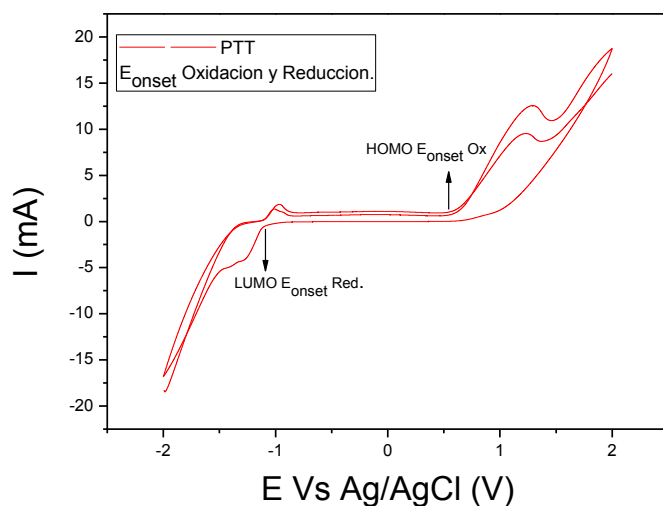


Figura 45.- Cromatogramas de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

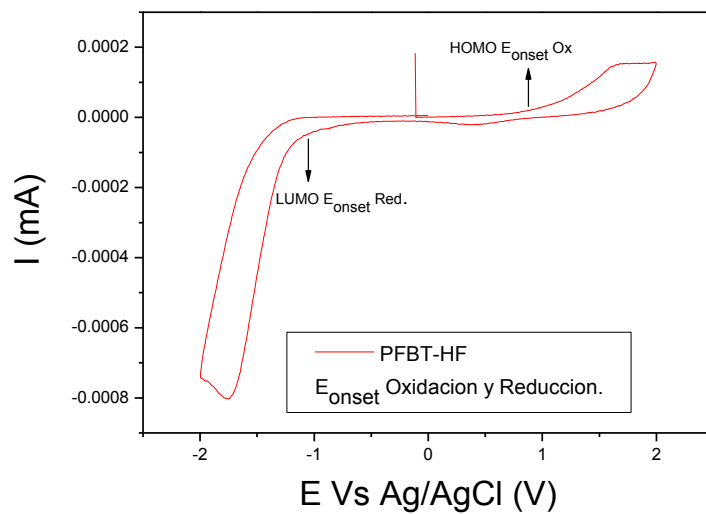
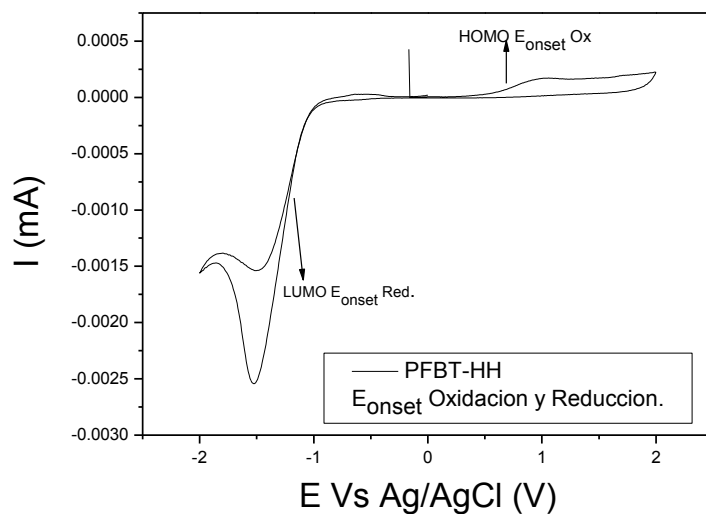
### 3.- Voltamperogramas de las familias de polímeros PT, BT e IDPP.

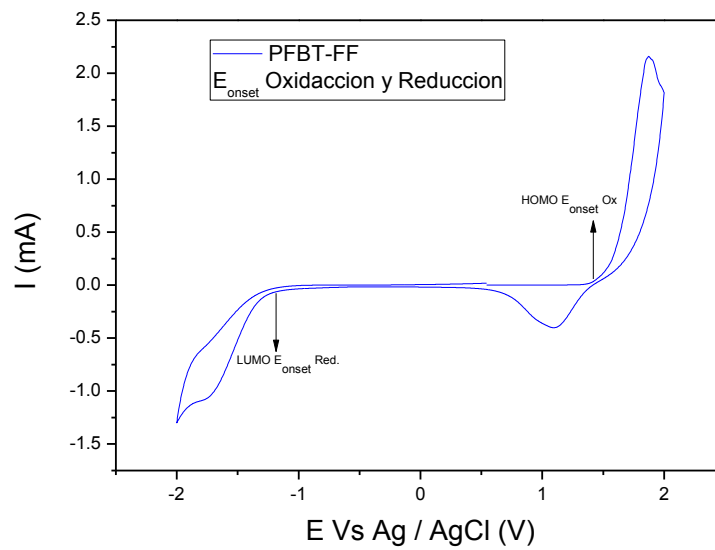
A continuación se muestran los Voltamperogramas calculados mediante la técnica de voltamperometría cíclica de los polímeros de las familias PT (PTT y PFT), BT (PFBT-HH, PFBT-HF y PFBT-FF) y IDPP (PFI, PFDPPPT-A, PDFPPT-P y PFDPPPTT).

#### Familia PT

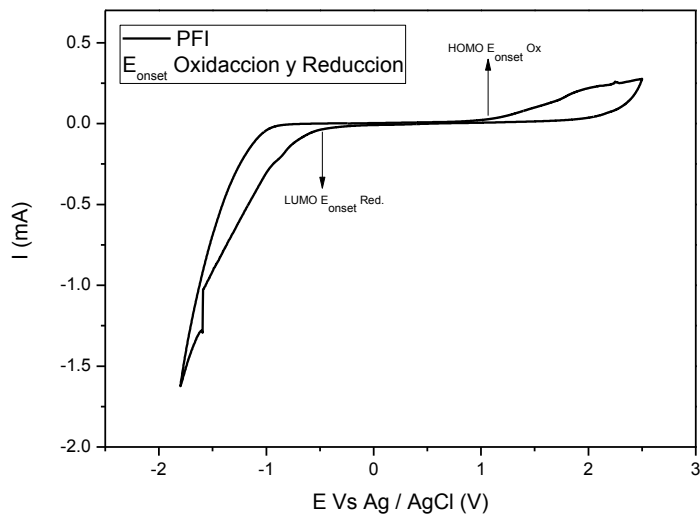


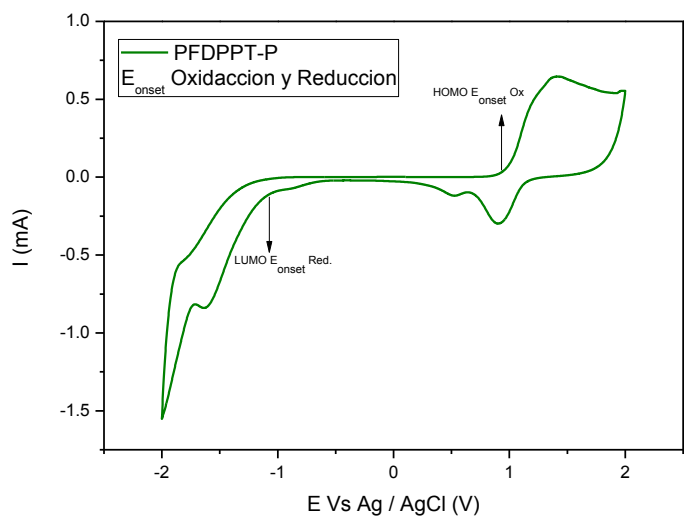
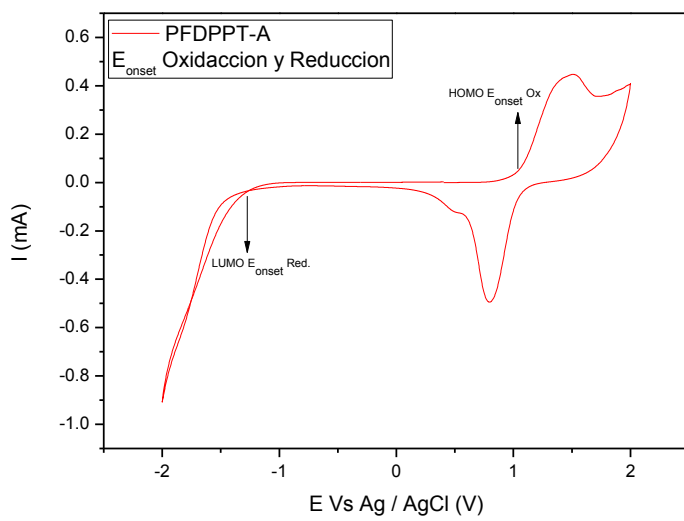
Familia BT

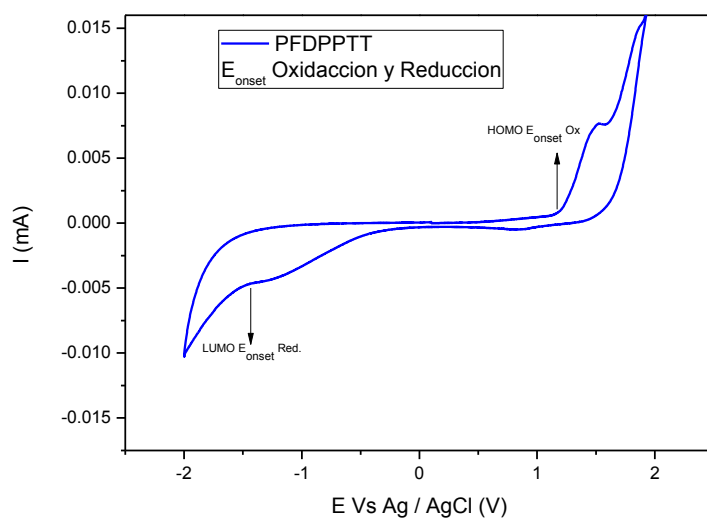




*Familia IDPP*







**Figura 46.-** Voltamperogramas de los polímeros de las familias PT, BT e IDPP.

**4.- Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas J-V, de las familias de los polímeros PT, BT e IDPP.**

*Familia PTT*

**Tabla 10-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia PTT / PC<sub>61</sub>BM.

Polímero	Relación (w/w)	Velocidad de deposición (rpm)	Jsc (mA/Cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE (%)
<b>PTT</b>	1:1	1000	-0.09	0.51	0.30	<b>0.013</b>
		1000	-0.08	0.20	0.27	0.004
		1000	-0.09	0.16	0.28	0.003
		1000	-0.09	0.39	0.31	0.010
<b>PFT</b>	1:1	2000	-1.04	0.57	0.27	0.16
		2000	-1.03	0.56	0.27	0.15
		2000	-1.30	0.84	0.28	<b>0.31</b>
		2000	-1.28	0.86	0.27	0.30

Familia BT

**Tabla 11-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia BT / PC<sub>61</sub>BM.

Polímero	Relación (w/w)	Velocidad de deposición (rpm)	Jsc (mA/Cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE (%)
<b>PFBT-HH</b>	1:2	1200	-4.2	0.99	0.40	1.66
		900	-4.7	1.00	0.39	1.85
		600	-6.1	1.00	0.38	<b>2.33</b>
	1:3	1200	-4.0	0.99	0.42	1.69
		900	-4.0	1.01	0.42	1.71
		600	-4.5	1.01	0.42	1.90
	1:4	1200	-3.4	0.94	0.39	1.25
		900	-3.3	0.99	0.44	1.45
		600	-3.4	0.99	0.42	1.42
<b>PFBT-HF</b>	1:2	1200	-2.6	0.95	0.34	0.83
		900	-2.9	0.95	0.32	0.88
		600	-3.1	0.97	0.32	0.98
	1:3	1200	-2.2	0.85	0.34	0.65
		900	-2.7	0.96	0.36	0.93
		600	-2.7	0.98	0.35	0.95
	1:4	1200	-2.3	0.58	0.31	0.41
		900	-3.0	0.94	0.35	1.01
		600	-3.4	0.95	0.35	<b>1.14</b>
<b>PFBT-FF</b>	1:1	600	-1.96	1.06	0.28	0.58
		600	-1.59	1.03	0.27	0.44
	1:2	600	-2.80	1.06	0.34	1.02
		600	-2.77	1.05	0.35	1.00
		600	-3.11	1.06	0.37	<b>1.24</b>
		600	-3.09	1.06	0.37	1.20
		600	-2.80	1.06	0.34	1.02
	1:4	600	-2.19	0.83	0.34	0.63
		600	-1.92	0.99	0.36	0.68



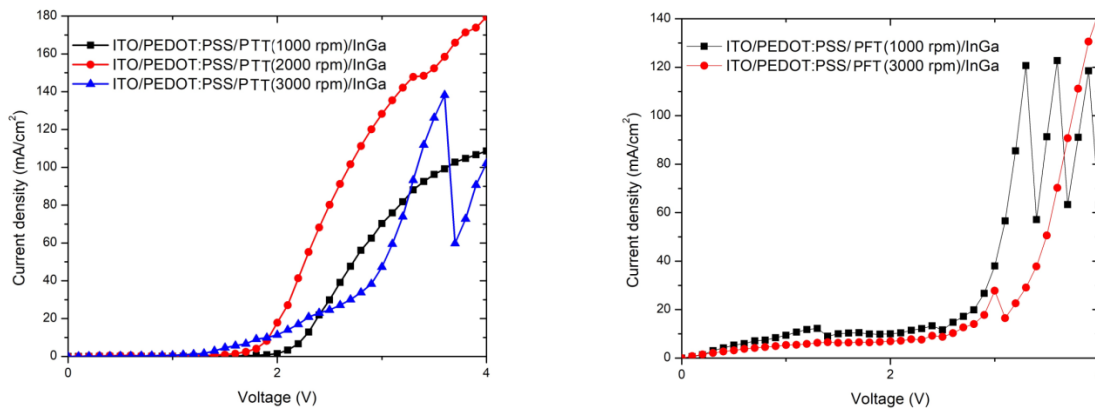
Familia IDPP

**Tabla 12-** Propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de los polímeros de la familia IDPP / PC<sub>61</sub>BM.

Polímero	Relación (w/w)	Velocidad de deposición (rpm)	Jsc (mA/Cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE (%)	
<b>PFI</b>	1:0.08	1000	-3.09	1.10	0.27	0.90	
		600	-2.55	1.08	0.26	0.72	
	1:1	1000	-3.76	1.05	0.32	1.24	
		600	-3.87	1.06	0.30	1.22	
	1:2	1000	-4.99	1.05	0.42	2.03	
		600	-5.78	1.05	0.40	<b>2.42</b>	
	1:3	1000	-4.70	1.02	0.46	2.17	
		600	-5.72	0.98	0.43	2.33	
	1:4	1000	-4.26	0.92	0.45	1.72	
		600	-5.41	0.95	0.41	1.87	
<b>PFDPPPT-A</b>	1:2	1000	-4.44	0.77	0.41	1.40	
		1000	-4.84	0.56	0.37	1.01	
		1000	-5.19	0.76	0.41	1.62	
		1000	-5.20	0.76	0.43	<b>1.67</b>	
		1000	-4.48	0.76	0.42	1.41	
		1000	-5.25	0.76	0.42	1.67	
		1000	-5.02	0.76	0.41	1.56	
		1000	-5.06	0.76	0.41	1.58	
		1000	-4.93	0.73	0.41	1.49	
		1:4	1000	-4.85	0.77	0.37	1.38
			1000	-5.55	0.76	0.38	1.61
			1000	-4.65	0.77	0.40	1.44
	1000		-4.93	0.76	0.40	1.50	
	1000		-5.24	0.77	0.37	1.49	
	1000		-5.09	0.76	0.37	1.44	
	<b>PFDPPTT</b>	1:2	1000	0.17	0.56	0.20	<b>0.01</b>
			1000	0.09	0.26	0.26	0.006
			1000	0.09	0.44	0.21	0.008
1000			0.16	0.57	0.20	0.01	

## 5.- Curvas J/V de los OLEDs fabricados a partir de los polímeros de la familia PT (PTT y PFT).

Los Diodos Emisores de Luz Orgánicos u OLEDs (siglas en inglés de *organic light-emitting diode*) son dispositivos optoelectrónicos de película delgada, explotan sus características electroluminiscentes. Estos dispositivos están basados en moléculas orgánicas (polímero o molécula de bajo peso molecular), los OLEDs son capaces de convertir energía eléctrica en luz (electroluminiscencia) cuando se sitúan entre dos electrodos entre los cuales se aplica una diferencia de potencial.



**Figura 47.-** Graficas J/V de los OLEDs fabricados a partir de los polímeros PTT y PFT.

## ANEXO 1

- **Artículos:**

**"Synthesis by direct arylation reaction of photovoltaic D- $\pi$ -A polymers based on fluorene-thiophene- fragment and fluorinated benzothiadiazol derivatives"**

Arelis Ledesma-Juárez<sup>1a</sup>, Mario Rodríguez<sup>2\*</sup>, Marisol Güizado-Rodríguez<sup>1a\*</sup>, Daniel Romero-Borja<sup>2†</sup>, Cesar Garcias-Morales<sup>2</sup>, José Luis Maldonado<sup>2</sup>, Víctor Barba<sup>1b</sup>.

<sup>1a</sup>*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-IICBA, <sup>1b</sup>Centro de Investigaciones Químicas (CIQ)-IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

<sup>2</sup>*Research Group of Optical Properties of Materials (GPOM), Centro de Investigaciones en Óptica A.C., Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.*

<sup>†</sup>*current postdoctoral fellow at center for polymers and organic solids, Department of chemistry and biochemistry, University of California Santa Barbara, Santa Barbara CA 93106, USA.*

Journal of Materials Science: Materials in Electronics (JMSE) 2019.

**"Isoindigo copolymer synthesized by direct arylation reaction and its implementation on photovoltaic devices"**

Arelis Ledesma-Juárez<sup>1,2a</sup>, Mario Rodríguez<sup>1\*</sup>, Marisol Güizado-Rodríguez<sup>2a</sup>, Arián E. Roa<sup>3</sup>, Víctor Barba<sup>2b</sup>, J. Pablo García-Merinos<sup>4</sup>, José-Luis Maldonado<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Research Group of Optical Properties of Materials (GPOM), Centro de Investigaciones en Óptica A.C., Loma del Bosque No. 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150, León, Guanajuato, México.*

<sup>2a</sup>*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-IICBA and <sup>b</sup>Centro de Investigaciones Químicas (CIQ)-IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

<sup>3</sup> *CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Parque de Innovación e Investigación Tecnológica (PIIT), Apodaca N.L., México.*

<sup>4</sup>*Instituto de Investigaciones Químico Biológicas Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Edificio B-1, Ciudad Universitaria, 58030 Morelia, Michoacán, México.*

Enviado

- **Congresos:**

*Nacionales*

1.- Síntesis, caracterización y evaluación en dispositivos fotovoltaicos orgánicos de politiofenos con fluoreno, II Simposio mexicano de química supramolecular. Presentación Oral, México, 2014.

2.- Desarrollo de polímeros aceptor de donadores a base de fluoreno-benzotiadiazol por reacción de arilación directa, III Simposio Mexicano de Química Supramolecular, Presentación Oral. México, 2016.

4.- Desarrollo de polímeros con estructura donador-aceptor basados en unidades de fluoreno y benzotiadiazol sintetizadas por arilación directa, Simposio 30 años diseñando moléculas y formando investigadores. Poster, México, 2016.

5.- Desarrollo de polímeros a base de fluoreno e isoindigo o dicetopirrolpirrol para celdas solares orgánicas BHJ, Simposio LIA-Meeting CIO, Materiales Químicos para su uso en OPVs y NLO. Poster, México 2017.

*Internacional*

Development and evaluation polymers derivative to fluorene and benzothiadiazole in organic solar cells BHJ, XXVI International Materials Research Congress (IMRC), oral presentation, Cancún, México 2017.

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> J. Cárabe, J.J. Gandia, Thin-Film-silicon solar cells, *Opto-elect. Rev.* 12 (1) (2004)1–6.
  - <sup>2</sup> T. Xu, L. Yu, How to design low band gap polymers for highly efficient organic solar cells, *Mat. Today.* 17 (2014) 11-15.
  - <sup>3</sup> C.W.Tang, Two- layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183-185.
  - <sup>4</sup> Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.* 22 (2010) E135-E138.
  - <sup>5</sup> J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, Molecular Materials for Organic Photovoltaics: Small is Beautiful, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3821–3838.
  - <sup>6</sup> W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, Bei Yang, J. Hou, Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 7148–7151.
  - <sup>7</sup> J. Zhang, M. Morbidoni, C. H. Burgess, J. Wu, T. Du, K. Harrabi, D. J. Payne, J. R. Durrant, M. A. McLachlan, Nanoscale Structure–Property Relationships in Low-Temperature Solution-Processed Electron Transport Layers for Organic Photovoltaics, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 6559–6564.
  - <sup>8</sup> W. A. C. Coral, S. U. Riveros, Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro, *Elementos* 2(1) (2012) 139-149.
  - <sup>9</sup> X. Che, Y. Li, Y. Qu, S. R. Forrest, High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency, *Nature* 3 (2018) 422-427.
  - <sup>10</sup> B. Zhao, D. Liu, L. Peng, H. Li, P. Shen, N. Xiang, Y. Liu, S. Tan, Effect of oxadiazole side chains based on alternating fluorene–thiophene copolymers for photovoltaic cells, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2079-2086.
  - <sup>11</sup> R. S. Kularatne, H. D. Magurudeniya, P. Sista, M. C. Biewer, M. C. Stefan, Donor–Acceptor Semiconducting Polymers for Organic Solar Cells, *Polym. Chem.* 51 (2013) 743-768.
  - <sup>12</sup> Patrick Homyak, Yao Liu, Feng Liu, T. P. Russel, E. B. Coughlin, Systematic Variation of Fluorinated Diketopyrrolopyrrole Low Bandgap Conjugated Polymers: Synthesis by Direct Arylation Polymerization and Characterization and Performance in Organic Photovoltaics and Organic Field-Effect Transistors, *Macromolecules.* 48 (2015) 6978- 6986.
  - <sup>13</sup> S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14932-14944.
  - <sup>14</sup> F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson, E. Bundgaard, Analysis of Diverse Direct Arylation Polymerization (DAP) Conditions Toward the Efficient Synthesis of Polymers Converging with Stille Polymers in Organic Solar Cells, *Polymer Chem.* 54 (2016) 2907-2918.
  - <sup>15</sup> C. Cui, W. Y. Wong, Effects of Alkylthio and Alkoxy Side Chains in Polymer Donor Materials for Organic Solar Cells, *Macromol. Rapid. Commun.* 37 (2016) 287-302.
  - <sup>16</sup> L. Ye, C. Zhou, H. Meng, C. Zhanga, J. X. Jiang, Toward reliable and accurate evaluation of polymer solar cells based on low band gap polymers, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 564-569.
  - <sup>17</sup> S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, Realizing over 10% efficiency in polymer solar cell by device optimization, *Sci. China. Chem.* 58 (2) (2015) 248-256.
  - <sup>18</sup> S. S Sun, N. Sariciftci, *Organic Photovoltaics, Mechanisms Materials, and Devices*, CRC Press Taylor and Francis Group ed, 2005.
  - <sup>19</sup> J. Kalowekamo, E. Baker, Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells, *Sol. Energy.* 83 (2009) 1224-1231.

- 
- <sup>20</sup> S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest, D. S. Ginley, Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6571-6594.
- <sup>21</sup> H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, Y. Kim, Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (7) (2014) 1095-1104.
- <sup>22</sup> H. Zhou, L. Yang W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607-632.
- <sup>23</sup> K. Youngkyoo, C. Steffan, T. Sachetan, C. Stelios, N. Jenny, D. James, B. Donal, G. Mark, M. Iain, H. C. Sik, R. Moonhor, A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells, *Nature Mater.* 5 (3) (2006) 197-203.
- <sup>24</sup> R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai. The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices, *Adv. Funct. Mater.* 20 (13) (2010) 2085-2092.
- <sup>25</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 21 (13) (2009) 1323-1338.
- <sup>26</sup> M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3734-3765.
- <sup>27</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126.
- <sup>28</sup> H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules* 45 (2012) 607-632.
- <sup>29</sup> F. Huang, K.S. Chen, H.L.Yip, S. K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, A. K.-Y. Jen, Development of New Conjugated Polymers with Donor- $\pi$  Bridge-Acceptor Side Chains for High Performance Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.* 131 (39) (2009) 13886-13887.
- <sup>30</sup> Y. Li, Y. Zou. Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility, *Adv. Mater.* 20 (15) (2008) 2952-2958.
- <sup>31</sup> A. Cravino, N. S. Sariciftci, Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications, *J. Mater. Chem.* 12 (7) (2002) 1931- 1943.
- <sup>32</sup> A Cravino, N. S. Sariciftci, Organic electronics: Molecules as bipolar conductors, *Nature Mater.* 2 (6) (2003) 360-361.
- <sup>33</sup> J. Roncali, Synthetic Principles for Band gap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems, *Chem. Rev.* 97 (1997) 173-205.
- <sup>34</sup> E. E. Havinga, W. T. Hoeve, H. Wynberg, Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines, *Synth. Met.* 55 (1) (1993) 299-306.
- <sup>35</sup> H. J. Jhuo, P.N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126.
- <sup>36</sup> H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, A Weak Donor-Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater.* 2(5) (2010) 1377-1383.
- <sup>37</sup> N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. N. Plesu, M. Bellete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 732-742.
- <sup>38</sup> Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu *et al*, For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.* 22 (2010) E135-E138.

- 
- <sup>39</sup> J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. I. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols, *Nat. Mat.* 6 (2007) 497-500.
- <sup>40</sup> T. L. Nguyen, H. Choi, S.J. Ko, M. A. Uddin, B. Walker, S. Yum, J. E. Jeong, M. H. Yun, T. J. Shin, S. Hwang, J. Y. Kim, H. Y. Woo, Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9% in a 300 nm thick conventional single-cell device, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3040-3051.
- <sup>41</sup> D. Kumar, K.R. J. Thomas, Y-L Chen, Y. C. Jou, J. H. Jou, Synthesis, optical properties, and blue electroluminescence of fluorene derivatives containing multiple imidazoles bearing polyaromatic hydrocarbons, *Tetrahedron* 69 (2013) 2594-2602.
- <sup>42</sup> Y. J. Cheng, S.H. Yang, C. S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5868-5923.
- <sup>43</sup> Z. X. Hua, L. X. Sheng, Z. Li, W. N. Na, Yang, X. K. Yuan, S. Dong, D. D. Xue, X. Hui, A Novel Molecule Based on 2,2'-Dipyridylamine Functionalized 9,9-Diarylfuorene with Steric Hindrance: Design, Synthesis and Electro-Optical Property Research, *Acta Phys. -Chim. Sin.* 31 (10) (2015) 1971-1976.
- <sup>44</sup> Y. Zheng, Z. Wang, J. H. Dou, S. D. Zhang, X. Y. Luo, Z. F. Yao, J. Y. Wang, J. Pei, Effect of Halogenation in Isoindigo-Based Polymers on the Phase Separation and Molecular Orientation of Bulk Heterojunction Solar Cells, *Macromolecules* 48 (2015) 5570-5577.
- <sup>45</sup> W. Li, W. S. C. Roelofs, M. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, Polymer Solar Cells with Diketopyrrolopyrrole Conjugated Polymers as the Electron Donor and Electron Acceptor, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3304-3309.
- <sup>46</sup> S. Liu, Z. Kan, S. Thomas, F. Cruciani, J. L. Bradas, P. M. Beaujuge, Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-3,4-difluorothiophene Polymer Acceptors for Efficient All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 12996-13000.
- <sup>47</sup> S. H. Liao, H. J. Jhuo, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4766-4771.
- <sup>48</sup> J. W. Jo, J. W. Jung, E. H. Jung, H. Ahn, T. J. Shin, W. H. Jo, Fluorination on both D and A units in D-A type conjugated copolymers based on difluorobithiophene and benzothiadiazole for highly efficient polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2427-2434.
- <sup>49</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126.
- <sup>50</sup> J. L. Li, Y. F. Chai, W. V. Wan, Z. F. Shi, Z. G. Xua, H. L. Zhang, Pyrazine-fused isoindigo: a new building block for polymer solar cells with high open circuit voltage, *Chem. Commun.* 53 (2017) 5882-5885.
- <sup>51</sup> E. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, Polymer Solar Cells with Diketopyrrolopyrrole Conjugated Polymers as the Electron Donor and Electron Acceptor, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3304-3309.
- <sup>52</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen *et al*, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126
- <sup>53</sup> D. H. Wang, J. K. Kim, J. H. Seo, I. Park, B. H. Hong, J. H. Park, A. J. Heeger, Transferable Graphene Oxide by Stamping Nanotechnology: Electron-Transport Layer for Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Angew. Chem. Int.* 52 (2013) 2874-2880.
- <sup>54</sup> P. Homyak, Y. Liu, F. Liu, T. P. Russel, B. Coughlin, Systematic Variation of Fluorinated Diketopyrrolopyrrole Low Bandgap Conjugated Polymers: Synthesis by Direct Arylation

---

Polymerization and Characterization and Performance in Organic Photovoltaics and Organic Field-Effect Transistors, *Macromolecules*, 48 (2015) 6978-6986.

<sup>55</sup> B. Liu, Y. Zou, B. Peng, K. Huang, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156-1162.

<sup>56</sup> L. Ye, C. Zhou, H. Meng, H. H. Wu, C. C. Lin, H. H. Liao, S. Zhanga, J. Hou, Toward reliable and accurate evaluation of polymer solar cells based on low band gap polymers *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 564-569.

<sup>57</sup> H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules*. 45 (2012) 607-632.

<sup>58</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen *et al*, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126.

<sup>59</sup> S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283-293.

<sup>60</sup> M. Chávez- Castillo, A. Ledesma- Juárez, M. Güizado- Rodríguez, J. Castellon- Uribe, G. Ramos- Ortiz, M. Rodríguez, J. L. Maldonado, J. A. G. Álvarez, V. Barba, Third-Order Nonlinear Optical Behavior of Novel Polythiophene Derivatives Functionalized with Disperse Red 19 Chromophore, *Int. Jour of Polym. Sci.* 219361 (2015) 1-10.

<sup>61</sup> Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5868–5923.

<sup>62</sup> Y. J. Cheng, T. Y. Luh, Synthesizing optoelectronic heteroaromatic conjugated polymers by cross-coupling reactions, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4137-4148.

<sup>63</sup> M. A. Fernández – Rodríguez, Reacciones de acoplamiento cruzado por complejos de paladio y su aplicación a la síntesis de tioéteres aromáticos, *An. Quim.* 104 (2) (2008) 104-110.

<sup>64</sup> H. Shinokubo, K. Oshima, Transition Metal-Catalyzed CarbonCarbon Bond Formation with Grignard Reagents Novel Reactions with a Classic Reagent, *Eur. J. Org. Chem.* 10 (2004) 2081-2091.

<sup>65</sup> M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, N. A. Radychev, A. Y. Nikolaev, I. E. Ostapov, M. M. Krayushkin, I. O. Konstantinov, E. N. Koukaras, A. Sharmag, G. D. Sharma, New low bandgap near-IR conjugated D–A copolymers for BHJ polymer solar cell applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8389-8400.

<sup>66</sup> L. Li. Zhou, M. Li, H. Y. Lu, C. F. Chen, Benzo[5]helicene-based conjugated polymers: synthesis, photophysical properties, and application for the detection of nitroaromatic explosives, *Polym. Chem.* 7 (2016) 310-318.

<sup>67</sup> X. Wang, Y. Zhao, L. Wei, C. Zhang, J. X. Jiang, Nitrogen-rich conjugated microporous polymers: impact of building blocks on porosity and gas adsorption, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21185-21193.

<sup>68</sup> M. Lu, W. Wang, W. Lu, S. Yan, T. Zhang, H. Zhen, Q. Ling, Simple synthesis of novel terthiophene-based D–A1–D–A2 polymers for polymer solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 86276-86284.

<sup>69</sup> Z. Bao, W. K. Chan, L. Yu, Exploration of the Stille Coupling Reaction for the Syntheses of Functional Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12426-12435.

<sup>70</sup> T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, Preparation of  $\pi$ -Conjugated Poly(thiophene-2,5-diyl), Poly-phenylene), and Related Polymers Using Zerovalent Nickel Complexes. Linear Structure and Properties of the  $\pi$ -Conjugated Polymers, *Macromolecules* 25 (1992) 1214-1223.

<sup>71</sup> W. A. Chamorro, S. Urrego, Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro, *Elementos*. 2(1) (2012) 140-151.

<sup>72</sup> <http://www.tecnoligente.com/la-sorpresa-costos-de-los-paneles-solares/>.



- 
- <sup>73</sup> O. Barbosa, J. L. Maldonado, G. Ramos, M. Rodríguez, E. P. Gutiérrez, M. A. M. Nava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, P. L. López de Alba, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, *Acta Universitaria*. 22(5) (2012) 36-48.
- <sup>74</sup> O. Barbosa, J. L. Maldonado, G. Ramos, M. Rodríguez, E. P. Gutiérrez, M. A. M. Nava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, P. L. López de Alba Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, *Acta Universitaria*. 22(5) (2012) 36-48.
- <sup>75</sup> <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2013/06/25/oxido-de-indio-y-estano-o-ito/>
- <sup>76</sup> J. S. Yang, S. H. Oh, D. L. Kim, S. J. Kim, H. J. Kim, Hole Transport Enhancing Effects of Polar Solvents on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonic acid) for Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (10) (2012) 5394–5398.
- <sup>77</sup> H. W. Tsai, Z. Pei, C. C. Chen, S. J. Cheng, S. J. Cheng, W. S. Hsieh, P. W. Li, Y. J. Chan, Anode engineering for photocurrent enhancement in a polymer solar cell and applied on plastic substrate, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 95 (2011) 611-617.
- <sup>78</sup> Z. Hu, J. Zhang, Z. Hao, Y. Zhao, Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells, *Sol. Ener. Mat. & Solar Cells* 95 (2011) 2763–2767.
- <sup>79</sup> O. Barbosa, J. L. Maldonado, G. Ramos, M. Rodríguez, E. P. Gutiérrez, M. A. M. Nava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, P. L. López de Alba, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, *Acta Universitaria*. 22(5) (2012) 36-48.
- <sup>80</sup> A. C. Arias, M. Granstrom, K. Petritsch, R. H. Friend, Organic Photodiodes using Polymeric Anodes, *Synth. Met.* 102 (1999) 953-954.
- <sup>81</sup> S. Jinnai, Y. Kashimoto, H. Yoshida, H. Yoshida, M. Karakawa, Y. Aso, Three-dimensional p-conjugated compounds as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics: the influence of acceptor unit orientation at phase interfaces on photocurrent generation efficiency, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3932-3938.
- <sup>82</sup> M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly (3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3734-3765.
- <sup>83</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Soc.* 61 (2014) 115-126.
- <sup>84</sup> H. Spanggaard, F. C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 83 (2004) 125-146.
- <sup>85</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 21 (13) (2009) 1323-1338.
- <sup>86</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 21 (13) (2009) 1323-1338.
- <sup>87</sup> G. H. Jun, S. H. Jin, B. Lee, B. H. Kim, W. S. Chae, S. H. Hong, S. Jeon, Enhanced conduction and charge-selectivity by Ndoped graphene flakes in the active layer of bulkheterojunction organic solar cells, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3000–3006.
- <sup>88</sup> D. R. Borja, J. L. Maldonado, O. B. Garcia, M. Rodríguez, E. P. Gutiérrez, R. F. Ramírez, G. de la Rosa, Polymer solar cells based on P3HT:PC71BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene, *Synthetic Metals* 200 (2015) 91–98.
- <sup>89</sup> J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. L. Peq, F. Wudl, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, *Org. Chem.* 60 (1995) 532-538.
- <sup>90</sup> C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, *Rep. Prog. Phys.* 73 (2010) 1-39.

- 
- <sup>91</sup> Z. He, C. Zhang, X. Xu, L. Zhang, L. Huang, J. Chen, H. Wu, Y. Cao, Largely Enhanced Efficiency with a PFN/Al Bilayer Cathode in High Efficiency Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells with a Low Bandgap Polycarbazole Donor, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3086–3089.
- <sup>92</sup> L. Z. Gang, Z. X. Yan, L. Xin, G. Z. Qiang, M. B. Xiu, H. Wei, Organic thin-film solar cells: Devices and materials, *Sci. Chi. Chem*, 55(4) (2012) 553-578.
- <sup>93</sup> X. Wanga, Q. Sub, Y. Lia, C. Cheng, Y. Xia, L. He, H. Li, G. Shu, F. Wang, Synthesis and photovoltaic properties of donor–acceptor conjugated polymers based on 4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole functionalized silole, *Synthetic Met*, 220 (2016) 433-439.
- <sup>94</sup> L. Yang, H. Xu, H. Tian, S. Yin, F. Zhang, Effect of cathode buffer layer on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 94 (2010) 1831-1834.
- <sup>95</sup> N. Shin, H. J. Yun, Y. Yoon, H. J. Son, S. Y. Ju, S. K. Kwon, B. S. Kim, Y. H. Kim, Highly Stable Polymer Solar Cells Based on Poly(dithienobenzodithiophene-co-thienothiophene) *Macromolecules* 48 (2015) 3890-3899.
- <sup>96</sup> S. Kumar, D. Panigrahi, A. Dhar, Efficiency enhancement of ZnO based inverted BHJ solar cells via interface engineering using C<sub>70</sub> modifier, *Org. Electron*, 38 (2016) 1-7.
- <sup>97</sup> W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, P. Peumans, Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2905-2910.
- <sup>98</sup> A. Guerrero, B. Dorling, T. R. Sanchis, M. Aghamohammadi, E. Barrena, M. C. Quiles, G. G. Belmonte, Interplay between Fullerene Surface Coverage and Contact Selectivity of Cathode Interfaces in Organic Solar Cells, *ACS Nano*. 7 (5) (2013) 4637-4646.
- <sup>99</sup> C. Salto, J.F. Salinas, J.L. Maldonado, G. R. Ortiz, M. Rodríguez, M. A. M. Nava, O. B. Garcia, J. A. Del Oso, M. O. Gutierrez, Performance of OPVs cells with the eutectic alloy Wood's metal used as cathode and P3HT:PC<sub>61</sub>BM blend as active layer, *Synthetic Met.* 161 (2011) 2412-2416.
- <sup>100</sup> A. Alvarez, J. L. Maldonado, E. Perez, M. Rodríguez, G. R. Ortiz, O. B. García, M. A. M. Nava, M. G. Zolotukhin, Performance and stability of PTB7:PC<sub>71</sub>BM based polymer solar cells, with ECZ and/or PVK dopants, under the application of an external electric field, *J. Mater Sci*, 27 (2016) 6271-6281.
- <sup>101</sup> C. W. Tang, two-layer organic photovoltaic cell, *App. Phys. Lett.* 48 (1986) 183-188.
- <sup>102</sup> L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, Y. Yang, 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6642-6669.
- <sup>103</sup> N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science*. 258 (1992) 1474-1476.
- <sup>104</sup> G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science*, 270 (1995) 1789-1791.
- <sup>105</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1323-1338.
- <sup>106</sup> H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, Y. Kim, Organic solar cells based on conjugated polymers : History and recent advances, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (7) (2014) 1095-1104.
- <sup>107</sup> F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93 (2009) 394-412.
- <sup>108</sup> J. F. Salinas, J. L. Maldonado, G. R. Ortiz, M. Rodríguez, M. A. M. Nava, O. B. García, R. Santillan, N. Farfán, On the use of Woods metal for fabricating and testing polymeric organic solar cells: An easy and fast method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2) (2011), 595-601.
- <sup>109</sup> C. Salto, J. F. Salinas, J. L. Maldonado, G. R. Ortiz, M. Rodríguez, M. A. M. Nava, O. B. Garcia, J. A. Del Oso, M. O. Gutierrez, Performance of OPVs cells with the eutectic alloy Wood's metal used as cathode and P3HT:PC<sub>61</sub>BM blend as active layer, *Synthetic Met.*, 161(21) (2011) 2412-2416.

- 
- <sup>110</sup> J. Padilla, R. García, A. J. Fernández, *Polímeros conductores: Su papel en un desarrollo energético sostenible*, Ed. Reverté, 2012, Cap. 1.
- <sup>111</sup> T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, K. Saito, Origin of the open-circuit voltage of organic thin-film solar cells based on conjugated polymers, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 93 (2009) 759-761.
- <sup>112</sup> F. Monestier, J. J. Simon, P. Torchio, L. Escoubasa, F. Florya, S. Bailly, R. Bettignies, S. Guillerez, C. Defranoux, Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 405-410.
- <sup>113</sup> D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K.S. Narayan, Fill factor in organic solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 94 (2010) 1309-1313.
- <sup>114</sup> T. Xu and L. Yu, How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells, *Mat. Today.* 17(1) (2014) 11-15.
- <sup>115</sup> C. W. Tang, A. C. Albrecht, Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-a–metal sandwich cells, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2139–2149.
- <sup>116</sup> C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185.
- <sup>117</sup> J.Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 572–576.
- <sup>118</sup> S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Chao, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. Heeger, heterojunction solar cell with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photon.* 3 (2009) 297–302.
- <sup>119</sup> <http://www.cozcyt.gob.mx/eek/articulos/fotoceldas.pdf>
- <sup>120</sup> J. D. Chen, C. Cui, Y. Q. Li, L. Zhou, Q. D. Ou, C. Li, Y. Li, J. X. Tang, Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1035-1041.
- <sup>121</sup> D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M. A. Meneses-Nava, J. C. Nolasco, Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer, *Sol. Energy* 163 (2018) 510–518.
- <sup>122</sup> W. A. Chamorro, S. Urrego, *Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro*, *Elementos.* 2 (1) (2012) 140-149.
- <sup>123</sup> <https://www.nrel.gov/>
- <sup>124</sup> D. R. Borja, J. L. Maldonado, O. Barbosa- García, M. Rodríguez, E. Pérez- Gutiérrez, R. F. Ramírez, G. de la Rosa, Polymer solar cells based on P3HT:PC<sub>71</sub>BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene, *Synthetic Metals* 200 (2015) 91–98.
- <sup>125</sup> J. C. Nolasco, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, O. Barbosa-Garcia, E. von Hauf, Polymer/cathode interface barrier limiting the open circuit voltage in polymer:fullerene organic bulk heterojunction solar cells: A quantitative analysis, *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 043308.
- <sup>126</sup> B. N. Yawson, H. S. Lee, D. Seo, Y. Yoon, W. T. Park, K. Kwak, H. J. Son, B. S. Kim, Y. Y. Noh, A Highly Planar Fluorinated Benzothiadiazole-Based Conjugated Polymer for High-Performance Organic Thin-Film Transistors, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3045–3052.
- <sup>127</sup> Y.Y. Lai, T.C. Tung, W.W. Liang, Y. J. Cheng, Synthesis of Poly(3-hexylthiophene), Poly(3-hexylselenophene), and Poly(3-hexylselenophene-alt-3-hexylthiophene) by Direct C–H Arylation Polymerization via N-Heterocyclic Carbene Palladium Catalysts, *Macromolecules* 48 (2015) 2978–2988.
- <sup>128</sup> O. Ingañas, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N.K. Persson, X. Wang, M.R. Andersson, Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, *Appl. Phys. A*, 79 (2004) 31-35.

- 
- <sup>129</sup> W. Li, R. Qin, Y. Zhou, Y. Andersson, L. Fenghong, Z. Chi, L. Binsong, L. Zhengping, B. Zhishan, Z. Fengling, Tailoring side chains of low band gap polymers for high efficiency polymer solar cells, *Polymer*, 51 (2010) 3031-3138.
- <sup>130</sup> O. Ingañas, F. Zhang, K. Tvingstedt, L. M. Andersson, S. Hellstrom, M. R. Andersson, *Polymer Photovoltaics with Alternating Copolymer/ Fullerene Blends and Novel Device Architectures*, *Adv. Mater.* 22 (2010) E100- E116.
- <sup>131</sup> B. Liu, Y. Zou, B. Peng, B. Zhao, K. Huang, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156–1162.
- <sup>132</sup> M. A. Ramírez-Gómez, K. K. Guzmán-Rabadán, E. González-Juárez, M. Güizado-Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, J. E. Alba-Rosales, H. Panzo-Medrano, V. Barba, M. Rodríguez, J. L. Maldonado, M. Ángel Basurto-Pensado, Physicochemical and Luminescent Properties of Copolymers Composed of Three Monomers: Polythiophenes Based on 3-Hexylthiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene, *Int. Jour or Polym. Sci.* 1918602 (2017) 1-11.
- <sup>133</sup> Y. Y. Lai, T. C. Tung, W. W. Liang, Y. J. Cheng, Synthesis of Poly(3-hexylthiophene), Poly(3-hexylselenophene), and Poly(3-hexylselenophene-alt-3-hexylthiophene) by Direct C–H Arylation Polymerization via N-Heterocyclic Carbene Palladium Catalysts, *Macromolecules* 48 (2015) 2978–2988.
- <sup>134</sup> W. Li, R. Qin, Y. Zhou, Y. Andersson, L. Fenghong, Z. Chi, L. Binsong, L. Zhengping, B. Zhishan, Z. Fengling *et al*, Tailoring side chains of low band gap polymers for high efficiency polymer solar cells, *Polymer* 51 (2010) 3031-3138.
- <sup>135</sup> B. Liu, Y. Zou, B. Peng, B. Zhao, K. Huang, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156–1162.
- <sup>136</sup> M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789-794.
- <sup>137</sup> H. Zhou, L. Yang, Wei You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607-632.
- <sup>138</sup> H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules* 45 (2012) 607–632.
- <sup>139</sup> W. Li, R. Qin, Y. Zhou, Y. Andersson, L. Fenghong, Z. Chi, L. Binsong, L. Zhengping, B. Zhishan, Z. Fengling *et al*, Tailoring side chains of low band gap polymers for high efficiency polymer solar cells, *Polymer*, 51 (2010) 3031-3138.
- <sup>140</sup> Bo Liu, Yingping Zou, Bo Peng, B. Zhao, K. Huang, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156–1162.
- <sup>141</sup><https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag17833/Guiones%20Fisica%20del%20Estado%20OSolido.pdf>.
- <sup>142</sup> Y. Y. Lai, T. C. Tung, W. W. Liang, Y. J. Cheng, Synthesis of Poly(3-hexylthiophene), Poly(3-hexylselenophene), and Poly(3-hexylselenophene-alt-3-hexylthiophene) by Direct C–H Arylation Polymerization via N-Heterocyclic Carbene Palladium Catalysts, *Macromolecules* 48 (2015) 2978–2988.
- <sup>143</sup> O. Ingañas, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N.K. Persson, X. Wang, M.R. Andersson, Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, *Appl. Phys. A*, 79 (2004) 31-35.
- <sup>144</sup> P. M. Beaujuge, C. M. Amb, J. R. Reynolds, Spectral Engineering in  $\pi$ -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor-Acceptor Interactions, *Acc. of Chem. Res.*, 43 (11) (2010) 1396-1407.
- <sup>145</sup> A. P. Zoombelt, S. G. Mathijssen, M. G. Turbiez, M. M. Wienka, R. A. J. Janssen, Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 2240–2246.

- 
- <sup>146</sup> Bo Liu, Yingping Zou, Bo Peng, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156–1162.
- <sup>147</sup> H. J. Jhuo, P. N. Yeh, S. H. Liao, Y. L. Li, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells, *J. Chin. Chem. Sec.* 61 (2014) 115-126.
- <sup>148</sup> Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.* (109) 2009 5868–5923.
- <sup>149</sup> S. H. Lee, J. H. Kim, T. H. Shim, J. G. Park, Effect of Interface Thickness on Power Conversion Efficiency of Polymer Photovoltaic Cells, *Electron. Mater. Lett.* 5( 1) (2009) 47-50.
- <sup>150</sup> O. Inganäs, F. Zhang, K. Tvingstedt, L. M. Andersson, S. Hellstrom, M. R. Andersson, Polymer Photovoltaics with Alternating Copolymer/Fullerene Blends and Novel Device Architectures, *Adv. Mater.* 22 (2010) E100-116.
- <sup>151</sup> Bo Liu, Yingping Zou, Bo Peng, Y. He, C. Pan, Low bandgap isoindigo-based copolymers: design, synthesis and photovoltaic applications, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1156–1162.
- <sup>152</sup> B. R. Aïch, J. Lu, S. Beaupré, M. Leclerc, Y. Tao, Control of the active layer nanomorphology by using co-additives towards high-performance bulk heterojunction solar cells, *Organic Electronics* 13 (2012) 1736–1741.