

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

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

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS
APLICADAS**

**“Desarrollo de nanocompositos híbridos de
P3HT/CdS, mediante la síntesis in-situ de P3HT en
presencia de nanopartículas de CdS
funcionalizadas para aplicaciones fotovoltaicas”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

M.I.C.A SARAHÍ GARCÍA CARVAJAL

DIRECTOR: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

**SINODALES: Dr. José Gonzalo Gonzáles Rodríguez, Dra. Marina
Vlasova, Dr. Darwin Mayorga Cruz, Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. J. Jesús
Castrellón Uribe, Dra Irma Linzaga Elizalde.**

CUERNAVACA, MORELOS

SEPTIEMBRE 2018.

RESUMEN

Actualmente, la disponibilidad de la energía se ha convertido en un problema de interés mundial, debido a la creciente demanda energética requerida para satisfacer sus metas económicas y sociales. Es por ello que se buscan alternativas energéticas, que suplan estas necesidades, y una fuente de energía verde y alternativa es la utilización de la energía solar a través de la fabricación de dispositivos solares fotovoltaicos comúnmente llamados celdas solares fotovoltaicas.

En este trabajo de investigación se propone una nueva ruta de síntesis in-situ para composites de P3HT/Np's CdS (nanopartículas de CdS), que en compañía del fullereno PC₇₁BM, formaran una mezcla ternaria, para la capa activa de una celda solar híbrida. Como material orgánico se tiene al P3HT un polímero derivado de los politiofenos que tiene como característica, la solubilidad en solventes orgánicos comunes lo que facilita su procesabilidad, además es uno de los polímeros conductores más estudiados en la aplicación de celdas solares debido a su alta movilidad del portador y alto coeficiente de absorción óptica en el espectro visible. En la parte inorgánica se sintetizaron nanopartículas de CdS por dos métodos de síntesis: precipitación química y microondas; en general se puede decir que las nanopartículas de CdS han demostrado ser un material inorgánico, con excelentes propiedades de transporte fotoactivo y de carga en dispositivos optoelectrónicos, el cual es apropiado para ser un aceptor en dispositivos híbridos fotovoltaicos.

Con la finalidad de incrementar la eficiencia en una celda solar, las nanopartículas de CdS fueron funcionalizadas con tres agentes para lograr una mejor dispersión de este material dentro de la matriz polimérica, cabe aclarar que se llevó a cabo la síntesis de dos de estos tres agentes de funcionalización.

La síntesis de los polímeros P3HT y compositos P3HT/CdS fue modificada y llevada a cabo por el método tradicional oxidativo con FeCl_3 y CHCl_3 en condiciones anhidras a temperatura de 0°C y bajo atmósfera inerte, los compositos fueron sintetizados vía in-situ en presencia de los dos tipos de nanopartículas de CdS. Se obtuvieron así compositos P3HT/CdS con nanopartículas de CdS por precipitación química funcionalizadas y compositos con Np's de CdS por microondas funcionalizadas, así como sus respectivas referencias comparativas (compositos con Np's de CdS sin funcionalizar).

Todos los polímeros y compositos fueron caracterizados por espectroscopía de ^1H RMN, FT-IR, UV-visible, TGA, DRX y AFM. Se determinó la presencia de CdS en los compositos debido a que: por ^1H RMN se observó un ensanchamiento y desplazamiento de las señales de los protones por la presencia de las nanopartículas de CdS, por FTIR se observó la aparición de nuevas bandas pertenecientes a las nanopartículas de CdS, también por AFM se corroboró la presencia de Np's debido al cambio de morfología y rugosidad que tuvieron en comparación con los polímeros P3HT, por otro lado los análisis de DRX mostraron un incremento en la cristalinidad debido a la incorporación de Np's de CdS dentro del P3HT, la estabilidad térmica se vió de igual forma alterada, así como las propiedades de UV-visible.

Finalmente se elaboraron celdas solares bajo la siguiente configuración ITO/PEDOT:PSS/(Polímero ó Composito):PC₇₁BM/PFN/FM, el dispositivo elaborado que mostró mejores eficiencias, fue el fabricado con el composito F3, el cual mostró una eficiencia de $\eta=0.81\%$, superando al P3HT-3 correspondiente en más del doble, y al P3HT-1 en 0.2%. Los dispositivos fueron probados en un simulador solar bajo iluminación de 100 mW/cm^2 a temperatura ambiente.

Se logró una mayor incorporación y mejor distribución del CdS en P3HT, lo que condujo a una mayor eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos.

ABSTRACT

Currently, the availability of energy has become a problem of global interest, due to the growing energy demand required to meet its economic and social goals. That is why energy alternatives are sought, which meet these needs, and a source of green energy and alternative is the use of solar energy through the manufacture of solar photovoltaic devices commonly called photovoltaic solar cells.

In this research work a new route is proposed in-situ synthesis for P3HT/Np's CdS composites (CdS nanoparticles), which together with the PC₇₁BM fullerene, will form a ternary mixture, for the active layer of a hybrid solar cell. P3HT organic material is a conductive polymer derived from polythiophenes, whose characteristic is the solubility in common organic solvents, which facilitates its processability, it is also one of the most studied conductive polymers in the application of solar cells due to its high carrier mobility and high coefficient of optical absorption in the visible spectrum. In the inorganic part, CdS nanoparticles were synthesized by two synthesis methods: chemical precipitation and microwaves; in general, it can be said that CdS nanoparticles have been shown to be an inorganic material, with excellent photoactive transport and charge properties in optoelectronic devices, it is appropriate to be an acceptor in hybrid photovoltaic devices.

In order to increase efficiency in a solar cell, the CdS nanoparticles were functionalized with three agents, for achieving a better dispersion of this material within the polymer matrix. It should be clarified that the synthesis of two of these three functionalization agents was carried out.

The synthesis of the P3HT polymers and P3HT/CdS composites was modified and carried out by traditional oxidative method with FeCl₃ and CHCl₃ under anhydrous conditions at a temperature of 0 °C and under an

inert atmosphere, the composites were in-situ synthesized in the presence of the two types of CdS nanoparticles. Thus, P3HT/CdS composites were obtained with CdS Np's obtained by chemical precipitation functionalized and composites with CdS Np's obtained by microwave and functionalized, as well as their respective comparative references (composites with Np's of CdS not functionalized).

All polymers and composites were characterized by ^1H NMR, FT-IR, UV-visible, TGA, DRX and AFM spectroscopy. The presence of CdS in the composites was determined by: in ^1H NMR a widening and displacement of proton signals was observed due to the presence of CdS nanoparticles, by FTIR the appearance of new bands belonging to the nanoparticles of CdS was observed, also by AFM was corroborated the presence of Np's due to the change in morphology and roughness that they had compared to simple polymers, on the other hand the XRD analysis showed an increase in the crystallinity due to the incorporation of Np's of CdS within the P3HT, the thermal stability was altered in the same way, as well as the uv-visible properties.

Finally, solar cells were prepared under the following configuration: ITO/PEDOT:PSS/(Polymer or Composite):PC₇₁BM/PFN/ FM, the elaborated device that showed the best efficiencies, was the one manufactured with the F3 composite, which showed an efficiency of $\eta = 0.81\%$, exceeding the corresponding P3HT-3 by more than double, and to P3HT-1 by 0.2%. The devices were tested in a solar simulator under 100 mW/ cm² illumination at room temperature.

Greater incorporation and better distribution of the CdS nanoparticles in P3HT was achieved, which led to greater efficiency in photovoltaic devices.

Agradecimientos

A la Dra. María Elena Nicho por haberme brindado su asesoramiento y más que eso su apoyo en todos sentidos, conocimientos, experiencia y paciencia, aspectos que fueron indispensables para la realización de este proyecto.

Al Dr. José Luis Maldonado Rivera, por su asesoramiento y confianza, brindándome la oportunidad de realizar dos estancias de investigación en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) dentro del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM), así como al Dr. Enrique Pérez, por su orientación, al Dr. Álvaro Romero Borja, Dra. Denisse Barreiro, Dr. Juan Nicasio Collazo, la M. C. Diana Marcela, a la M. C. Olivia Amargos Reyes, I.Q. Azalia Sarai Rivera Mata y al M. C. Irving Caballero Quintana por sus enseñanzas, amistad, y hospitalidad durante las estancias realizadas.

A la Dra. Hailin Hu por su apoyo y orientación, A la M. en C. Patricia Altuzar por su apoyo en el análisis termogravimétrico.

Al Dr. Diego Hernández Martínez, por sus consejos, orientación, apoyo y amistad en todo momento, así como al M.I.C.A. José Conde Nicho, al M.I.C.A. Francisco Hernández Guzmán, M.I.C.A. Marcos Fuentes Pérez, Hector Palestina, Mariel Sánchez, Ana Karen López y a todos mis demás compañeros de laboratorio por su amistad y apoyo en todo momento.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP) por ser mi casa de estudio y al Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER) por las facilidades prestadas para la caracterización óptica y termogravimétrica, al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO). Así mismo, agradezco al CONACyT: Proyecto CB-2015/Proyecto No.255512 y al “FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA” a través de CEMIE-Sol/27 (Proyecto No. 207450), por el apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación.

Dedicatoria

Principalmente a Dios por darme la oportunidad de concluir una etapa de mi vida, y por poner en mi camino a todas las personas que me apoyaron durante el transcurso de esta.

A mis Padres: Adali García Moreno e Hilda Carvajal Rivera porque gracias a su gran apoyo y comprensión he logrado mis objetivos. A mi tío, Mario García Mondragón, a mis hermanos por su cariño y sus sinceros deseos, y a mi novio Gustavo Romero Cortes por su paciencia y amor durante la realización de este proyecto.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: “ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS”	1
Problemática:.....	1
Hipótesis:.....	1
Objetivo General:.....	2
Objetivos Particulares:.....	2
1.1 Energía Solar y los Materiales.....	3
1.2 Polímeros	5
1.2.1 Polímeros conductores.....	6
1.3 Politiofenos	8
1.4 Teoría de bandas.	9
1.4.1 Teoría de bandas en sólidos cristalinos	9
1.4.2 Teoría de bandas en polímeros conductores	12
1.5 Compositos.....	14
1.6 Materiales nanométricos Inorgánicos (CdS).....	15
1.6.1 Funcionalización de nanopartículas de CdS	16
1.7 Procesos Optoelectrónicos en los polímeros conjugados	17
1.7.1 Excitaciones en el material.....	18
1.8 Dispositivos optoelectrónicos orgánicos (celdas solares).....	19
1.8.1 Proceso de funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico .	20
1.8.2 Parámetros fotovoltaicos para celdas solares orgánicas ...	22
1.8.3 Estructura de una celda heterounión en volumen (BHJ)....	23
1.8.4 Estructura de un dispositivo fotovoltaico.	24
1.8.5 Mezclas ternarias como capa activa.	26
1.8.6 Diagrama energético y arquitectura de los dispositivos fabricados.	27
CAPÍTULO 2: “SÍNTESIS DE AGENTES DE FUNCIONALIZACIÓN, NANOPARTÍCULAS, POLÍMEROS, Y COMPOSITOS”	29
2.1 Preparación de disolventes anhidros y destilación de reactivos utilizados en la síntesis.	29
2.1.1 Secado de THF	29
2.1.2 Secado de diclorometano.....	30

2.1.3	Secado de cloroformo	30
2.1.4	Destilación en destilador Kugelrohr (monómero 3HT y dietilmetilfosfonato).....	31
2.2	Síntesis química del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.....	32
2.2.1	Materia prima	32
2.2.2	Síntesis química del dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (Agente 3).....	33
2.1.3	Síntesis química del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (Agente 2).....	36
2.3	Síntesis química de nanopartículas de CdS.....	39
2.3.1	Metodología general para la preparación de las soluciones.....	39
2.3.2	Materia prima	39
2.3.4	Síntesis de nanopartículas por precipitación química.	40
2.3.5	Síntesis de nanopartículas por microondas.	41
2.4	Síntesis química del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y compositos....	42
2.4.1	Materia prima	42
2.4.2	Síntesis química del P3HT ((todos los lavados) P3HT-1). .	44
2.4.3	Síntesis química del P3HT ((sin lavado de HCl) P3HT-2)..	46
2.4.4	Síntesis química del P3HT ((lavado con metanol y acetonitrilo) P3HT-3).....	47
2.5	Síntesis química de los compositos poli(3-hexiltiofeno)/NPs Sulfuro de Cadmio (por precipitación química) (P3HT/CdS)	48
2.5.1	Materia prima	48
2.5.2	Síntesis química del composito P3HT/CdS todos los lavados (Composito 1 ó COMP.-1).....	48
2.5.3	Síntesis química del composito P3HT/CdS sin lavado de HCl (Composito 2 ó COMP-2).....	51
2.5.4	Síntesis química del composito P3HT/CdS lavado con metanol y acetonitrilo (Composito 3 ó COMP-3).....	52
2.6	Síntesis química de los compositos poli(3-hexiltiofeno)/NPs Sulfuro de Cadmio (por microondas) (P3HT/CdS)	53
2.6.1	Síntesis química del composito P3HT/CdS microondas (COMP-FRMW).....	54
2.7	Funcionalización de las NPs de CdS.....	54

2.7.1 Funcionalización de NPs de CdS (precipitación química ó microondas) con agentes de funcionalización.....	55
2.8 Síntesis química de los compositos (P3HT/NPs CdS) poli(3-hexiltiofeno)/Nanoparticulas de Sulfuro de Cadmio (sintetizado por precipitación química y microondas) funcionalizadas.....	57
2.8.1 Síntesis química de compositos P3HT/(NPs CdS (precipitación química) funcionalizadas); NPs CdS funcionalizadas con: a) ácido 2-tiofen carboxílico, b) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y c) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato. ..	57
2.8.2 Síntesis química del composito P3HT/(NPs CdS (microondas) funcionalizadas); NPs CdS funcionalizadas con: a) ácido 2-tiofen carboxílico, b) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y c) dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etilfosfonato.....	61
2.9 Formación de películas por la técnica spin-coating	62
2.10 Dopado de películas poliméricas.....	64
2.11 Construcción de dispositivos fotovoltaicos.	65

CAPÍTULO 3: “CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE POLÍMEROS Y COMPOSITOS OBTENIDOS” 68

3.1 Determinación de la estructura química y propiedades del P3HT y compositos (P3HT/CdS) por resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN).	68
3.1.1 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN) del poli(3-hexiltiofeno) (todos los lavados), poli(3-hexiltiofeno) (sin lavar con HCl) y poli(3-hexiltiofeno) (lavado con metanol y acetonitrilo) o bien (P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3, respectivamente).	69
3.1.2 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS por precipitación química y sin funcionalizar): nanocomposito P3HT/(CdS (todos los lavados)), COMP-1; nanocomposito P3HT/(CdS (Sin lavar con HCl)), COMP-2; y nanocomposito P3HT/(CdS (lavado con metanol y acetonitrilo)), COMP-3.	74
3.1.3 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS, microondas y sin funcionalizar), nombrados como FRMW.	85
3.1.4 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS, microondas y funcionalizadas).	90
3.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)....	98
3.3 UV-VISIBLE	122

3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA.....	135
3.5 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	140
3.6 FOTORRESPUESTA	154
3.7 MORFOLOGÍA	158
3.7.1 MORFOLOGÍA AFM	158
3.7.2 MORFOLOGÍA TEM Y SEM (Nanopartículas de CdS)..	166
3.7.3 PERFILOMETRIA	167
CAPÍTULO 4: “CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS”.....	169
4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	180
4.1.1 ANALISIS DE PERFILOMETRIA DE LA CAPA ACTIVA DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM).	185
4.2 OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO FUNCIONALIZADO F3. ..	187
4.2.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISPOSITIVOS A DIFERENTES RAZONES MOLARES POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).	189
4.2.2 ANÁLISIS DE PERFILOMETRÍA DE LOS DISPOSITIVOS A DIFERENTES RAZONES MOLARES POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	191
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	193
TRABAJO A FUTURO	196
PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS:	197
ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA EN REVISTAS CON FACTOR DE IMPACTO:	198
BIBLIOGRAFÍA	199

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Poliestireno es un polímero formado a partir de la unidad repetitiva conocida como estireno.....	6
Figura 1. 2 Poliacetileno en su forma semiconductor.	7
Figura 1. 3 Estructura general de los politiofenos.	8
Figura 1. 4 Los niveles de energía se ensanchan en forma de bandas conforme se incrementa el número de electrones agrupados [65].	10
Figura 1. 5 Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de teoría de bandas [50].....	11
Figura 1. 6 Semiconductor tipo n (a) y tipo p (b).	12
Figura 1. 7 Proceso de formación de orbitales moleculares tipo s y p [21].	13
Figura 1. 8 Representación esquemática de la relación de la longitud de conjugación y ancho de banda prohibida [4].	14
Figura 1. 15 Principio de funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico orgánico [34].	20
Figura 1. 16 Curva J-V para la caracterización de un dispositivo fotovoltaico orgánico.	22
Figura 1. 17 Estructura molecular del PEDOT:PSS [42].	25
Figura 1. 18 Ejemplo de una mezcla ternaria en una celda solar orgánica [36].	26
Figura 1. 19 Funciones trabajo de los materiales utilizados en este proyecto. HTL (Capa transportadora de huecos), ETL (Capa transportadora de electrones).	28
Figura 1. 20 Estructura multicapa de una celda solar orgánica convencional [70].	28
Figura 2. 1 Sistema para secado de THF.	29
Figura 2. 2 Cambio de coloración del THF.	30
Figura 2. 3 Sistema para secado de diclorometano.	30
Figura 2. 4 Destilación de cloroformo.	31
Figura 2. 5 Aparato de destilación al alto vacío.	31
Figura 2. 6 Esquema de reacción de síntesis del dietil-metilfosfonato.	34
Figura 2. 7 Placa de cromatografía de la purificación del dietil-metilfosfonato.	34
Figura 2. 8 Esquema de reacción de síntesis del Dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.	34
Figura 2. 9 Síntesis de Dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etilfosfonato.	35
Figura 2. 10 (a) Columna para la purificación del Dietil[2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato. (b) Imagen del Dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato obtenido.	36
Figura 2. 11 Esquema de reacción de síntesis de dietil 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonato.	36
Figura 2. 12 Síntesis de dietil 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonato.	37
Figura 2. 13 Esquema de reacción del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico. ...	37
Figura 2. 14 Proceso de síntesis del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.	38
Figura 2. 15 Formación del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.	39
Figura 2. 16 Preparación de soluciones y adición de las mismas.	40

Figura 2. 17 Lavados de las nanopartículas de Sulfuro de Cadmio por centrifuga.	41
Figura 2. 18 Proceso de Síntesis de nanopartículas de CdS por microondas	42
Figura 2. 19 Esquema de síntesis del P3HT.....	44
Figura 2. 20 Cámara de guantes ya purgada, con reactivos utilizados.....	44
Figura 2. 21 Reactor de la Síntesis de P3HT.....	45
Figura 2. 22 Polímero lavado mediante aceleración centrifuga.	46
Figura 2. 23 Poli(3-hexiltiofeno).	46
Figura 2. 24 Espectro de absorción de los residuos del P3HT-3 para la determinación de número de lavados.....	48
Figura 2. 25 Síntesis del compuesto P3HT/CdS (precipitación química). ...	49
Figura 2. 26 Preparación de soluciones para síntesis de P3HT/CdS	49
Figura 2. 27 Traslado de monómero y nanopartículas de CdS al matraz de reacción.	50
Figura 2. 28 Compuesto P3HT/CdS todos los lavados.....	51
Figura 2. 29 Compuesto P3HT/CdS (sin lavado de HCl)	52
Figura 2. 30 Compuesto P3HT/CdS (lavado con metanol y acetonitrilo). ...	53
Figura 2. 31 Compuesto P3HT/CdS por microondas.	54
Figura 2. 32 Funcionalización de NPs de CdS con 1) ácido 2-tiofen carboxílico 2) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico 3) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.....	55
Figura 2. 33 Solución de ácido 2-tiofen carboxílico.....	56
Figura 2. 34 Funcionalización de NPs de CdS: a) por precipitación química y b) por microondas.	56
Figura 2. 35 Síntesis de los compuestos de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico (COMP-F1).....	57
Figura 2. 36 Síntesis de los compuestos de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (COMP-F2). 58	
Figura 2. 37 Síntesis de los compuestos de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (COMP-F3).	58
Figura 2. 38 Preparación de soluciones para síntesis de compuestos funcionalizados.	59
Figura 2. 39 Traslado de monómero y nanopartículas funcionalizadas de CdS al matraz de reacción.....	59
Figura 2. 40 Compuesto P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 1 (COMP-F1) (a), Compuesto P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 2 (COMP-F2)(b).	60
Figura 2. 41 Compuesto P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 3 (COMP-F3).	61
Figura 2. 42 Compuesto P3HT/NPs de CdS microondas funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico COMP-F1MW (a), Compuesto P3HT/NPs de CdS microondas funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico COMP-F2MW (b).	61
Figura 2. 43 Compuesto P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato COMP-F3MW.	62
Figura 2. 44 Formación de película por la técnica spin-coating.	62

Figura 2. 45 Etapas de formación de películas por la técnica spin-coating.	63
Figura 2. 46 Diferencias de coloración de algunos compositos sintetizados.	64
Figura 2. 47 Película de P3HT (izquierda dopada, derecha sin dopar).....	64
Figura 2. 48 Arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.	65
Figura 2. 49 Diagramas energéticos de los dispositivos fabricados.....	65
Figura 2. 50 Esquema de fabricación de dispositivos fotovoltaicos.	67
Figura 3.1 Estructura química del poli (3-hexiltiofeno).	68
Figura 3. 2 Espectro de ¹ H RMN de P3HT-1 (todos los lavados).	69
Figura 3. 3 Espectro de ¹ H RMN de P3HT-2 (sin lavado con HCl).....	70
Figura 3. 4 Espectro de ¹ H RMN de P3HT-3 (lavado con metanol y acetoneitrilo).	70
Figura 3. 5 Ampliación de espectros de ¹ H RMN correspondientes a los H ₆ : P3HT-1 (rojo), P3HT-2 (verde), P3HT-3 (Azul).	72
Figura 3. 6 Ampliación de espectros de ¹ H RMN P3HT-1 (rojo), P3HT-2 (verde), P3HT-3 (Azul).	73
Figura 3. 7 Espectro RMN de P3HT/CdS (todos los lavados, COMP-1)....	74
Figura 3. 8 Espectro RMN de P3HT/CdS (sin HCl, COMP-2).....	75
Figura 3. 9 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS (Lavado con metanol y acetoneitrilo, COM.-3).....	75
Figura 3. 10 Sobreposición de espectros de ¹ H RMN de P3HT-1 y composito 1.....	76
Figura 3. 11 Sobreposición de espectros de ¹ H RMN de P3HT-2 y composito 2.....	76
Figura 3. 12 Sobreposición de espectros de ¹ H RMN de P3HT-3 y composito 3.....	77
Figura 3.13 Espectro de ¹ H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).....	78
Figura 3. 14 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).	79
Figura 3. 15 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).	80
Figura 3. 16 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico (F1).	81
Figura 3. 17 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico (F2).....	81
Figura 3. 18 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (F3).	82
Figura 3. 19 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, F1 (rojo), F2 (azul), F3 (Verde).....	83
Figura 3. 20 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, en zona de triadas de los compositos: F1 (rojo), F2 (verde), F3 (Azul).	84
Figura 3. 21 Espectro de ¹ H RMN del composito FRMW.....	85
Figura 3. 22 Espectro de ¹ H RMN de P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul).	86
Figura 3. 23 Ampliación del espectro de ¹ H RMN COMP-FRMW.	87
Figura 3. 24 Ampliación de espectro de ¹ H RMN del composito FRMW. ...	88

Figura 3. 25 Ampliación del espectro de ¹ H RMN de diadas para P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul).	89
Figura 3. 26 Ampliación de espectro de ¹ H RMN de triadas para P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul). composito FRMW.	89
Figura 3. 27 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico (F1MW).	90
Figura 3. 28 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (F2MW).	91
Figura 3. 29 Espectro de ¹ H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (F3MW).....	91
Figura 3. 30 Espectro comparativo de ¹ H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) F1MW (azul).	92
Figura 3. 31 Espectro comparativo de ¹ H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) F2MW (azul).	93
Figura 3. 32 Espectro comparativo de ¹ H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) F3MW (azul).	93
Figura 3. 33 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, F1MW (rojo), F2MW (verde), F3MW (Azul).	94
Figura 3. 34 Ampliación del espectro de ¹ H RMN, F1MW (rojo), F2MW (verde), F3MW (Azul).	96
Figura 3. 35 Espectro FTIR de los polímeros: P3HT-1 (Con todos los lavados), P3HT-2(sin lavar con HCl) P3HT-3 (Lavado con acetonitrilo y metanol) a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	108
Figura 3. 36 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados (COMP-1), lavado sin HCl, (COMP-2), lavado con metanol y acetonitrilo (COMP-3) nanopartículas de CdS a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	109
Figura 3. 37 Espectro de FTIR de acetona.	110
Figura 3. 38 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-1., comparación con P3HT-1 y CdS a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	110
Figura 3. 39 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-2., comparación con P3HT-2 y CdS a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	112
Figura 3. 40 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-3., comparación con P3HT-3 y CdS a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	112
Figura 3. 41 Espectros de FTIR COMP-F1 (Funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico), COMP-F2(funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico), COMP- F3 (dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato) a) de 2000 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹ b) 4000 cm ⁻¹ a 2000 cm ⁻¹	114
Figura 3. 42 Espectros FTIR de, COMP-3, agente funcionalizante respectivo, y composito funcionalizado respectivo: a) agente funcionalizante ácido 2-tiofencarboxílico, b) agente funcionalizante ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, y c) agente funcionalizante dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.	115
Figura 3. 43 Espectro de FTIR de COMP- 3 (composito sin funcionalizar con nanoparticulas de CdS por precipitación química) Np's de CdS por precipitación química, COMP-FRMW (composito sin funcionalizar con	

nanopartículas de CdS por microondas) y Np's de CdS por microondas a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}	117
Figura 3. 44 Espectros de FTIR de composites FRMW (composito con CdS por microondas sin funcionalizar) COMP-F1MW (Funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico), COMP-F2MW (funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico), Y COMP-F3MW (dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}	118
Figura 3. 45 Comparación de espectros FTIR de agente funcionalizante respectivo, composito con CdS (precipitación química) con funcionalizado respectivo, y composito con CdS (microondas) con funcionalizado respectivo: a) agente funcionalizante ácido 2-tiofencarboxílico, b) agente funcionalizante ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, y c) agente funcionalizante dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.	120
Figura 3. 46 Espectro de absorción de P3HT 1 (Con todos los lavados), P3HT 2(sin lavar con HCl) P3HT 3 (Lavado con acetonitrilo y metanol), en línea punteada los espectros dopados y línea continua los espectros sin dopar.....	123
Figura 3. 47 Espectro de absorción de Composito 1 (Con todos los lavados),Composito 2(sin lavar con HCl) Composito 3 (Lavado con acetonitrilo y metanol), en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada los espectros dopados.	124
Figura 3. 48 Espectro de absorción de composito F1 (Funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico), composito F2(funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico), composito F3 (dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato), en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada dopados.	125
Figura 3. 49 Espectro de absorción de polímero P3HT-1, COMP-1. y COMP-F1, en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada dopados.....	126
Figura 3. 50 Espectro de absorción de comparación P3HT-2, COMP-2 y COMP-F2, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).	127
Figura 3. 51 Espectro de absorción de comparación P3HT-3, COMP-3 y COMP-F3, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).	128
Figura 3. 52 Espectro de absorción de comparación: COMP-FRMW, COMP-F1MW y COMP-F3MW, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).....	129
Figura 3. 53 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP.- F1 y COMP.-F1MW, sin dopar.....	130
Figura 3. 54 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP- F2 y COMP-F2MW, sin dopar.....	131
Figura 3. 55 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP-F3 y COMP-F3MW, sin dopar.....	131
Figura 3. 56 Ampliación de espectros de UV-visible para determinación de ancho de banda prohibida a) P3HT's, b) Compositos sin funcionalizar c) Compositos funcionalizados d) Compositos con nanopartículas de CdS por microondas.	133
Figura 3. 57 Termograma de P3HT-1 (negro) P3HT-2 (rojo) P3HT-3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.....	135

Figura 3. 58 Termograma de composito 1 (negro), composito 2 (rojo) y composito 3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.....	136
Figura 3. 59 Termograma de composito F1 (negro), composito F2 (rojo) y composito F3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura , b)% peso con respecto a temperatura.	137
Figura 3. 60 Termograma de agente funcionalizador F1 (ácido 2-tiofencarboxilico).	137
Figura 3. 61 Termograma de agentes funcionalizadores F2 ((funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico) negro), F3 ((dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-yl)etil] fosfonato (rojo)).	138
Figura 3. 62 Termograma de compositos funcionalizados composito FRMW (negro), F1MW (rojo), F2MW (Azul) y F3MW (verde) a) derivada con respecto a temperatura , b)% peso con respecto a temperatura.	138
Figura 3. 63 Difractograma de nanoparticulas de CdS sintetizadas por precipitación química.	141
Figura 3. 64 Difractograma de nanoparticulas de CdS sintetizadas por microondas.	142
Figura 3. 65 Difractograma de P3HT-1, P3HT-2 Y P3HT-3.....	143
Figura 3. 66 Difractograma de composito 1, composito 2 y composito 3.	145
Figura 3. 67 Difractogramna comparativo entre los P3HT´s y compositos respectivos.....	146
Figura 3. 68 Difractograma de los compositos funcionalizados F1, F2 y F3.	147
Figura 3. 69 Difractograma comparativo de P3HT-3, Composito 3 con (a) composito funcionalizado 1 (b) composito funcionalizado 2, y (c) composito funcionalizado 3.....	150
Figura 3. 70 Difractograma de los compositos que utilizan nanoparticulas de CdS por microondas.	151
Figura 3. 71 Gráfica de conductividad para P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3..	154
Figura 3. 72 Gráfica de conductividad para composito 1, composito 2 y composito 3.....	155
Figura 3. 73 Gráfica comparativa de conductividad para polímeros (línea continua) y compositos (línea punteada).	156
Figura 3. 74 Gráfica comparativa de conductividad para compositos sin funcionalizar (línea continua) y funcionalizados (línea punteada).....	156
Figura 3. 75 Gráfica comparativa de conductividad para compositos funcionalizados con CdS precipitacion quimica (línea continua) y por microondas (línea punteada).	157
Figura 3. 76 Micrografías de P3HT-1 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	159
Figura 3. 77Micrografías de P3HT-2 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	159
Figura 3. 78 Micrografías de P3HT-3 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	159
Figura 3. 79 Micrografías de Composito 1 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	160
Figura 3. 80 Micrografías de Composito 2 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	161
Figura 3. 81Micrografías de Composito 3 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	161
Figura 3. 82 Micrografías de Composito F1 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm...	162
Figura 3. 83 Micrografías de Composito F2 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm...	162
Figura 3. 84 Micrografías de Composito F3 a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm...	162
Figura 3. 85 Micrografías de Composito FRMW a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.	164

Figura 3. 86 Micrografías de Composito F1MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	164
Figura 3. 87 Micrografías de Composito F2MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	164
Figura 3. 88 Micrografías de Composito F3MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	164
Figura 3. 89 Micrografías de Nps´s de CdS por precipitación química (a y b), Micrografías de Np´s de CdS por microondas (c y d).	166
Figura 4. 1 Curva J-V para los mejores dispositivos fabricados (arquitectura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₁ BM/PFN/FM) con a) P3HT-1 y b) P3HT-3.	170
Figura 4. 2 Curva J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-3.	171
Figura 4. 3 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F1.	173
Figura 4. 4 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F2.	174
Figura 4. 5 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F3.	175
Figura 4. 6 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-FRMW.	176
Figura 4. 7 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F1MW.	177
Figura 4. 8 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F2MW.	178
Figura 4. 9 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F3MW.	179
Figura 4. 10 Micrografías de capa activa PC ₇₁ BM/P3HT-1 a) 50 μm b) 10 μm y c) 5 μm	180
Figura 4. 11 Micrografías de capa activa PC ₇₁ BM/P3HT-3 a) 50 μm b) 10 μm y c) 5 μm	180
Figura 4. 12 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	181
Figura 4. 13 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F1 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	182
Figura 4. 14 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F2 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	182
Figura 4. 15 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	182
Figura 4. 16 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-FRMW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	183
Figura 4. 17 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F1MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	183
Figura 4. 18 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F2MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	184
Figura 4. 19 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP-F3MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm	184
Figura 4. 20 Micrografía que ejemplifica el espesor de una capa activa PC ₇₁ BM/Comp.-F3.	185

Figura 4. 21 Curvas J-V de los dispositivos fotovoltaicos a diferentes razones molares PC ₇₁ : COMP- F3 a) (2:1) b) (1:1) y c) (1:2).....	187
Figura 4. 22 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP.-F3 (2:1) a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	189
Figura 4. 23 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP.-F3 (1:1) a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	189
Figura 4. 24 Micrografías de PC ₇₁ BM/COMP.-F3 (1:2) a) 50 µm b) 25 µm c) 5µm.....	189
Figura 4. 25 Perfil de capa activa PC ₇₁ BM/COMP-F3 razón molar (2:1).	191
Figura 4. 26 Perfil de capa activa PC ₇₁ BM/COMP-F3 razón molar (1:1).	191
Figura 4. 27 Perfil de capa activa PC ₇₁ BM/COMP-F3 razón molar (1:2).	192

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Reactivos utilizados en la síntesis de 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (especificaciones).....	32
Tabla 2. 2 Reactivos empleados en la síntesis de nanopartículas de Sulfuro de Cadmio	39
Tabla 2. 3 Reactivos utilizados para las síntesis de los P3HT.....	42
Tabla 2. 4 Parámetros programados para la obtención de películas por la técnica spin coating.	63
Tabla 3. 1 Porcentaje de diadas para P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3.	72
Tabla 3. 2 Porcentaje de triadas para P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3.	74
Tabla 3. 3 Porcentaje de diadas para COMP-1, COMP-2, COMP-3.....	79
Tabla 3. 4 Porcentaje de diadas para los compositos F1, F2 y F3.	83
Tabla 3. 5 Porcentaje de triadas para los compositos funcionalizados F1, F2 y F3.....	85
Tabla 3. 6 Porcentaje de diadas para los compositos F1MW, F2MW y F3MW.	94
Tabla 3. 7 Porcentaje de triadas para los compositos funcionalizados F1MW, F2MW y F3MW.	97
Tabla 3. 8 Asignación de las bandas de FT-IR de P3HT [45].	108
Tabla 3. 9 Razón I_{sim}/I_{asim} de los P3HTs y compositos sintetizados.....	113
Tabla 3. 10 Razón I_{sim}/I_{asim} de los compositos funcionalizados sintetizando CdS por precipitación química.	116
Tabla 3. 11 Longitud de conjugación de los compositos funcionalizados con CdS por microondas.	121
Tabla 3. 12 Tabla del gap de energía de los polímeros y nanocompositos sintetizados.	133
Tabla 3. 13 Determinación de tamaño de cristal de nanopartículas de CdS por precipitación química.	142
Tabla 3. 14 Determinación de tamaño de cristal de nanopartículas de CdS por microondas.	143
Tabla 3. 15 Determinación de tamaño de cristal de P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3.	145
Tabla 3. 16 Determinación de tamaño de cristal de Composito 1, Composito 2 y Composito 3.....	147

Tabla 3. 17 Determinación de tamaño de cristal de Composito F1, Composito F2 y Composito F3.....	151
Tabla 3. 18 Determinación de tamaño de cristal de Composito FRMW, Composito F1MW, Composito F2MW y composito F3MW.....	153
Tabla 3. 19 Índices de rugosidad de los diferentes P3HT's.....	160
Tabla 3. 20 Índices de rugosidad de los compositos 1, 2 y 3.....	161
Tabla 3. 21 Índices de rugosidad de los composito F1,composito F2 y composito F3.	163
Tabla 3. 22 Índices de rugosidad de los compositos con nanopartulas de CdS por microondas.	165
Tabla 3. 23 Tabla de espesores de los polímeros y compositos sintetizados.	167
Tabla 4. 1 Polímeros y compositos seleccionados para celdas solares. ..	169
Tabla 4. 2 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el polímero P3HT-1 y P3HT-3.....	170
Tabla 4. 3 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el polímero P3HT-3.....	172
Tabla 4. 4 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F1.	173
Tabla 4. 5 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F2.	174
Tabla 4. 6 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F3.	175
Tabla 4. 7 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito FRMW.	176
Tabla 4. 8 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F1MW.....	178
Tabla 4. 9 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F2MW.....	178
Tabla 4. 10 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F3MW.....	179
Tabla 4. 11 Índices de rugosidad de la capa activa de PC ₇₁ BM/P3HT's. .	181
Tabla 4. 12 Índices de rugosidad de la capa activa de PC ₇₁ BM/Composito 3 y funcionalizados.	183
Tabla 4. 13 Índices de rugosidad de la capa activa de PC ₇₁ BM/Composito con Np's de CdS por microondas.....	184
Tabla 4. 14 Tabla de espesores de capas activas de los polímeros y compositos sintetizados.....	185
Tabla 4. 15 Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados a diferentes razones molares del composito F3.	188
Tabla 4. 16 Índices de rugosidad de las diferentes razones molares de PC ₇₁ BM/COMP.-F3.....	190

NOMENCLATURA

P3HT	Poli-3-hexiltiofeno
P3ATs	Poli-3-alkiltiofenos
3HT	Monómero 3-hexiltiofeno
P3HT's	P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3.
Np's de CdS	Nanopartículas de Sulfuro de Cadmio
U.A.	Unidades de Absorbancia
FT-IR	Infrarrojo por Transformadas de Fourier
TGA	Análisis termogravimétrico
BHJ	Heterounión en volumen
PPy	Polipirrol
PMMA	Polimetilmetacrilato
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia
eV	Electrón volts
E _g	Gap de energía
T	Temperatura
PM	Peso molecular
A	Absorbancia óptica
mmHg	Milímetros de mercurio
IR	Infrarrojo
rpm	Revoluciones por minuto
RMN ¹ H	Resonancia magnética de protón
TLC	Cromatografía en capa fina
λ	Longitud de onda
OPV	Organic photovoltaic device
nm	nanometro (1 nm = 10 ⁻⁹ m)
Voc	Open-circuit voltage
mV	Mili voltio
Jsc	Short-circuit current density
FF	Fill factor
n	Conversion efficiency

CAPÍTULO 1: “ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS”.

Problemática:

Dada la necesidad creciente de recursos energéticos renovables, se busca la mejora de eficiencia de celdas solares. Una alternativa es la incorporación de nanopartículas de CdS en la matriz polimérica para asegurar un mayor aprovechamiento y transporte de los excitones fotogenerados para lograr una mayor eficiencia en el dispositivo fotovoltaico. Tomando ventaja de los trabajos de investigación realizados anteriormente en nuestro grupo de trabajo se conoce lo siguiente:

- Se han sintetizado nanopartículas de CdS y el polímero conductor P3HT.
- Se han sintetizado compositos de CdS/P3HT, mediante la polimerización in-situ de 3HT en presencia de nanopartículas de CdS, sin embargo se han reportado eficiencias bajas en dispositivos fotovoltaicos.

Esto debido a que las nanopartículas de CdS presentan poca dispersidad en CHCl_3 y la incorporación de dichas nanopartículas es pobre en los compositos, después de retirar las impurezas. Es por ello que en este trabajo de tesis se plantea: la modificación de la síntesis in-situ de los compositos P3HT/CdS, la modificación de la forma de purificación de los mismos, la funcionalización de las nanopartículas CdS y la utilización de dos tipos de nanopartículas de CdS (sintetizadas por precipitación química y por microondas).

Hipótesis:

“Al funcionalizar las nanopartículas de CdS se logrará una mejor dispersión e incorporación de estas dentro de la matriz polimérica de P3HT y por lo tanto una mejora en la eficiencia de una celda solar”.

Objetivo General:

Lograr una buena dispersión e incorporación de las nanopartículas de CdS en los compositos híbridos P3HT/CdS, a través de la síntesis-in situ de P3HT en presencia del CdS funcionalizado, con la finalidad de mejorar la eficiencia en su aplicación en celdas solares.

Objetivos Particulares:

- Síntesis de nanopartículas de CdS
- Síntesis del P3HT
- Síntesis in-situ del P3HT en presencia de nanopartículas de CdS
- Síntesis de agentes funcionalizadores: ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.
- Funcionalización de nanopartículas de CdS con ácido 2-tiofencarboxílico, ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.
- Síntesis in-situ del P3HT en presencia de nanopartículas de CdS funcionalizadas.
- Obtención de las películas de P3HT mediante la técnica de spin-coating.
- Caracterización fisicoquímica (^1H RMN, UV-Visible, TGA, RMN, FTIR, AFM, DRX, Fotorrespuesta)
- Fabricación de dispositivos fotovoltaicos
- Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

1.1 Energía Solar y los Materiales

En nuestro planeta existen diferentes formas de energía la primera es la energía nuclear es decir la que está contenida en los núcleos de la materia, la segunda es la electromagnética esta se refiere a la energía que llega desde el sol y la última es la gravitacional que es debida a la interacción entre la tierra-Luna-sol, de estas formas energéticas solo la energía solar está disponible con los conocimientos tecnológicos actuales y disponible para la mayoría de las regiones del planeta [3].

Actualmente, en el mundo la disponibilidad de la energía se ha convertido en un problema de mucho interés, tanto en los países en vías de desarrollo e industrializados, ya que todos sufren por la creciente demanda energética requerida para satisfacer sus metas económicas y sociales [1]. Como es de saberse las energías fósiles son un concentrado de energías naturales que se han formado muy lentamente durante el comienzo de la tierra [2], es una mezcla de una gran variedad de hidrocarburos en estado líquido, mezclados con una variedad de impurezas que se purifica mediante destilación obteniéndose así gasolinas diésel y otros componentes, a nivel mundial se sabe que este tipo de recurso esta sobreexplotado [1].

El creciente interés actual por las energías renovables se debe principalmente a la toma de conciencia mundial derivada de la lucha contra las emisiones de dióxido de carbono, así pues se han revisado las políticas energéticas para reemplazar los combustibles fósiles por energías más limpias, además de que debido a la escases, el costo del petróleo sube constantemente [2]. La energía que llega a la tierra proveniente del sol es una ínfima parte de la que éste irradia al espacio, y es la causante en gran parte de los fenómenos sobre la atmósfera, el agua y la propia tierra, que finalmente conforman los distintos tipos de energía que los seres humanos podemos usar, sobre la tierra inciden 1.559.280 TWh por un año, lo cual es aproximadamente 15,000 veces más que la consumida en todo el planeta en ese mismo periodo de tiempo [3].

Por ello para el aprovechamiento destinado a la aplicación de la energía solar es necesario realizar los siguientes procesos:

- Captación y concentración de la energía solar
- Transformación para su posterior utilización
- Almacenamiento para satisfacer uniformemente la demanda con un tiempo de autonomía establecido.
- Disponer de una fuente energética suplementaria disponible si se supera el tiempo de autonomía.
- Transporte de energía almacenada, para su utilización en los puntos de consumo [1].

Sin embargo el aprovechamiento directo de la energía solar mediante paneles especiales se puede hacer de dos formas principales:

- 1) Captación de la energía térmica solar.
- 2) Producción de electricidad a partir de energía solar. Que en este caso se le otorga el nombre de energía eléctrica fotovoltaica [2], y que en este trabajo de tesis se va a estudiar.

La relación de los seres humanos con los distintos materiales de su entorno ha ido evolucionando a lo largo de la historia, haciéndose cada vez más rica y compleja, al comienzo los materiales eran utilizados por sus propiedades más obvias como la dureza y la textura, más adelante comenzó el control de las propiedades de los materiales por medio de transformaciones básicas (procesos metalúrgicos), más adelante el desarrollo de la ciencia permitió realizar transformaciones más complejas mediante las cuales fue posible controlar y modificar las propiedades finales de los materiales, y actualmente se están produciendo avances tecnológicos que permiten vislumbrar nuevos materiales con propiedades deseadas [4], específicas, para el aprovechamiento en este caso de la energía solar y su aplicación en celdas solares.

Los materiales poliméricos han sufrido una evolución desde su utilización básica como alimento (muchas proteínas y material biológico son polímeros), hasta su desarrollo en la actualidad cuya aplicación más sobresaliente es en forma de todo tipo de plásticos [4], que forman parte de nuestra vida cotidiana.

Actualmente cuando hablamos de polímeros en general nos referimos a los polímeros sintéticos orgánicos y no a los biopolímeros naturales como la celulosa y las proteínas o inorgánicos como el vidrio y el concreto. En 1838 se preparó el primer polímero orgánico sintético, al polimerizarse accidentalmente el cloruro de vinilo. El poliestireno fue descubierto en 1839, poco después de que se sintetizó y purificó el estireno. Era inevitable el descubrimiento del poliestireno, porque el estireno se polimeriza espontáneamente a menos que se agregue un estabilizador [5, 46].

El describir el incontable número de sustancias poliméricas y sus aplicaciones resultaría prácticamente imposible, sin embargo a todos estos plásticos se les atribuye una característica común y es la de no conductor de la electricidad, un descubrimiento rompió con esta idea [4].

1.2 Polímeros

Un polímero es una macromolécula donde una unidad química denominada “monómero” se repite un gran número de veces [4]. La palabra polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento) tiene la característica de tener una masa molar grande que abarca desde miles a millones de gramos, se podría esperar que las moléculas que contienen miles de átomos de carbono e hidrógeno formaran un gran número de isómeros estructurales geométricos (si es que están presentes enlaces C=C). Sin embargo, este tipo de unidades simples repetidas limita el número de posibles isómeros [5].

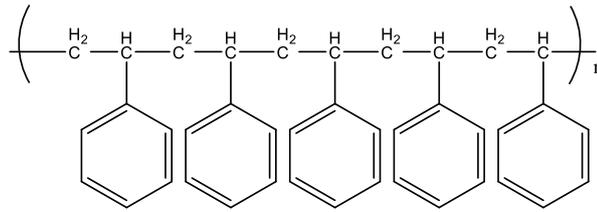


Figura 1. 1 Poliestireno es un polímero formado a partir de la unidad repetitiva conocida como estireno.

Los polímeros tienen infinitas aplicaciones incluyendo juguetes, pinturas, elementos estructurales, llantas de automóvil, adhesivos, recubrimientos muy constantemente también son utilizados como fibra y matriz en compuestos, los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a altas temperaturas, los polímeros cuentan con propiedades físicas deseadas, algunos pueden ser transparentes y pueden reemplazar vidrios, aunque en general la mayor parte de los polímeros son aislantes eléctricos, los polímeros especiales como los acetales son compuestos basados en polímeros que poseen una conductividad eléctrica útil, el teflón cuenta con un coeficiente de fricción y sirve de recubrimiento para utensilios de cocina como antiadherente, los polímeros también son resistentes a la corrosión y ataque químico [65].

1.2.1 Polímeros conductores

Como se ha mencionado anteriormente en general los polímeros se les atribuye una característica común y es la de no conductor de la electricidad, sin embargo un descubrimiento rompió con esta idea [4]. El descubrimiento de los polímeros conductores sucedió "por accidente" un estudiante de Hideki Shirakawa estaba sintetizando un polímero conocido como poliacetileno a partir del acetileno. En lugar de obtener el polímero original, que tiene una apariencia de polvo oscuro y opaco, el estudiante obtuvo una película lustrosa, similar al aluminio pero, al mismo tiempo, plegadiza como el plástico que se utiliza en las envolturas de productos comerciales [50].

Dicho producto presentaba, además, una conductividad inusualmente elevada. Al investigar el origen de estos sorprendentes cambios, resultó que tal sustancia había sido originada por un error. Durante el proceso de polimerización, el estudiante había agregado una cantidad mil veces superior del catalizador requerido en el protocolo de la síntesis. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero [50]. Las primeras investigaciones se basaron en el desarrollo de polímeros conjugados dopados con yodo, que fueron los primeros plásticos conductores de la electricidad descubiertos y con los cuales se trabaja intensamente desde la década de 1970 [4].

La estructura responsable de la conducción en polímeros es la conjugación de enlaces dobles y sencillos como se ilustra a continuación [50]:

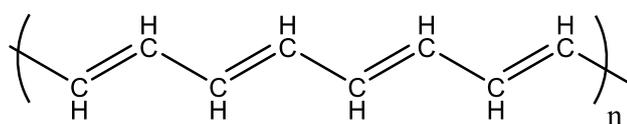


Figura 1. 2 Poliacetileno en su forma semiconductor.

Como se observa en la figura anterior este tipo de estructura tiene la propiedad de poseer orbitales electrónicos de mayor movilidad (π), extendidos sobre toda la cadena polimérica, entonces los electrones situados en estos niveles energéticos estarán muy deslocalizado y tendrán gran libertad de movimiento, por lo que será posible conseguir la conducción eléctrica. La razón de que un polímero con esta estructura no conduzca la electricidad, se debe a que el electrón necesita una gran cantidad de energía para poder ocupar este tipo de orbital, ya que la separación energética entre el mismo y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Esta separación energética se puede reducir significativamente mediante lo que se conoce como dopaje [50].

Este proceso consiste en incorporar a la estructura cierto tipo de átomos, cuya electronegatividad es marcadamente diferente de la que posee el

carbono. Los polímeros conductores que más atención han recibido por sus especiales características son: poliparafenilo, politiofeno, polipirrol y la polianilina. Entre ellos destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad, una cuarta parte del cobre a igualdad de volumen y el doble que la de éste a igualdad de peso [50].

1.3 Politiofenos

A mediados del año 1980 el grupo Narman pudo producir poliacetileno altamente conductivo, su investigación desarrolló un nuevo tipo de semiconductores orgánicos involucrando a muchos investigadores de todo el mundo, así rápidamente aparecieron nuevos polímeros como Polipirrol (PPy), politiofeno (PT), poliparafenileno (PPP), y poliparafenileno venileno (PPV), rápidamente se desarrollaron modificaciones químicas a través del control de las estructuras introduciendo cambios muy importantes y parámetros físicos como la solubilidad y su arreglo tridimensional [16].

Los politiofenos son una clase representante de polímeros conjugados gracias a sus notables propiedades eléctricas, electrónicas y ópticas. Últimamente se ha prestado un gran interés a estos polímeros, ya que pueden ser fácilmente substituidos en la posición 3 del anillo de tiofeno, esto ha permitido la síntesis de una gran cantidad de derivados, dando por resultado numerosos polímeros con propiedades muy atractivas. Por otra parte, la sustitución o funcionalización cuando los sustituyentes son vistos como grupos funcionales del anillo de tiofeno se puede utilizar para controlar y ajustar el producto químico, y a su vez las propiedades electrónicas y ópticas [17].

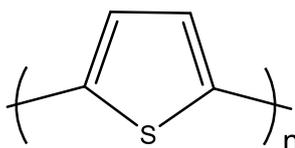


Figura 1. 3 Estructura general de los politiofenos.

Hasta la fecha, la sustitución o funcionalización de politiofenos se estudia desde antes de la polimerización de monómeros funcionalizados. Sin

embargo, las condiciones de reacción de la mayoría de los métodos comúnmente utilizados de polimerización preparativa (por ejemplo, electropolimerización, polimerización oxidativa utilizando FeCl_3 , el método de Rieke-cinc, el método de acoplamiento McCullough-Grignard, etc) a menudo son demasiado duras para que el grupo funcional sobreviva. Así, sólo politiofenos con potentes grupos funcionales (por ejemplo, alquilo, alcoxi) son accesibles para los métodos de polimerización antes mencionados. Una ruta alterna para politiofenos funcionalizados es la post-funcionalización de los polímeros precursores. Esta metodología ha sido explotada con éxito por muchos polímeros no conjugados. Los politiofenos son muy singulares entre los otros sistemas policonjugados por dos razones principales:

1) su funcionalización es relativamente fácil en comparación con polipirrol, poliacetileno, poli (p-fenilo), y otros polímeros conjugados.

2) La fijación de los grupos sustituyentes (a través de átomos de carbono β) tiene relativamente poco impacto sobre las propiedades electrónicas y electroquímicas del politiofeno conjugado [18].

1.4 Teoría de bandas.

1.4.1 Teoría de bandas en sólidos cristalinos

Los materiales en estado sólido muestran una gran variedad de conductividades eléctricas, extendiéndose unos 27 órdenes de magnitud, una manera de clasificar los materiales sólidos es según la facilidad con la que conducen la corriente eléctrica dicha clasificación es la siguiente: **conductores, semiconductores y aislantes**. Un conductor presenta conductividades del $10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$, un no conductor ó aislante de $10^{10} 10^{20} (\Omega\text{-m})^{-1}$, y los semiconductores o materiales con conductividades intermedias tiene conductividades que van de 10^{-6} y $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ [21].

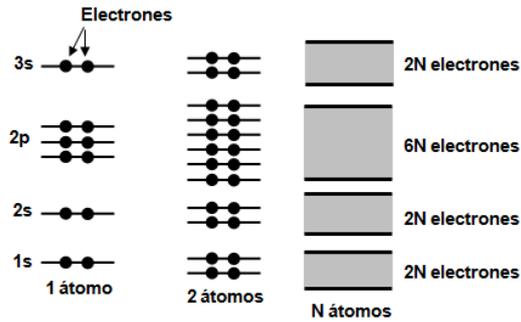


Figura 1. 4 Los niveles de energía se ensanchan en forma de bandas conforme se incrementa el número de electrones agrupados [65].

Para lograrse la conducción en un material se sabe que el número de electrones que participa en la conducción eléctrica, se relaciona con la distribución de los estados electrónicos o niveles de energía, también se sabe que la configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos (Figura 1.4). Si aplicamos esto para sólidos podría suponerse que un sólido contiene N átomos, inicialmente separados entre sí y que después de acercarse unos a otros dan origen a la organización atómica ordenada que se observa en un sólido cristalino, sin embargo si estos átomos se acercan, los electrones se alteran por la acción de los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes, esta influencia es tal que forman algo que se llama “**banda de energía**”. Las propiedades eléctricas de un material sólido son consecuencia de su estructura electrónica de bandas, es decir de la organización de las bandas electrónicas más exteriores y de la manera como están ocupadas por los electrones, la energía correspondiente al estado de más alta energía a 0°K se denomina energía de Fermi. Se denomina **banda de valencia** a la banda que está completamente llena de electrones ésta, se encuentra separada por **intervalo prohibido de energía** y la banda que no tiene electrones se denomina **banda de conducción**. La diferencia entre un material conductor, aislante o semiconductor radica en la diferencia de la magnitud del intervalo prohibido de energía [21].

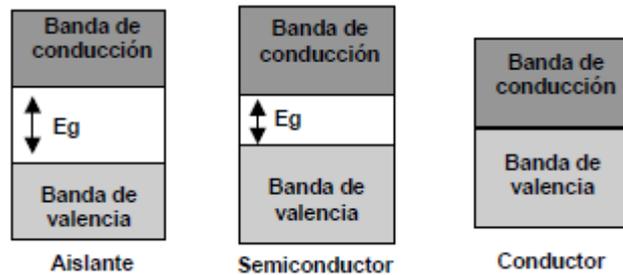


Figura 1. 5 Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de teoría de bandas [50]

En metales para que un electrón llegue a ser excitado o promovido hacia uno de los estados de energía vacíos y disponibles se requiere muy poca energía para ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción [50].

El modelo del enlace metálico supone que todos los electrones de valencia tienen libertad de movimiento y forman una nube de electrones, aun cuando estos no estén unidos localmente a ningún átomo en particular deben ser excitados para convertirse en electrones conductores realmente libres, esto da lugar a un número relativamente grande de electrones libres y, en consecuencia a una alta conductividad. Para los aislantes o semiconductores no existen estados contiguos vacíos, por lo tanto deben hacerse libres al superar el intervalo prohibido de energía, para acceder al intervalo vacío de la banda de conducción, en semiconductores este intervalo es estrecho mientras que para aislantes es relativamente ancho [21].

Dentro de los semiconductores que como antes se mencionó son materiales que tienen conductividades eléctricas entre las de metales y aislantes, se encuentran los **semiconductores intrínsecos**, que son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica se determina mediante sus propiedades conductivas inherentes. El silicio y el germanio son ejemplos de estos materiales, en ambos materiales en su estado puro la conducción eléctrica se da por medio de los electrones y los huecos que son portadores de carga y se mueven en el campo eléctrico aplicado, los electrones con carga negativa son atraídos hacia la terminal positiva de un circuito [22].

Los huecos se comportan como cargas positivas y son atraídos hacia la terminal negativa de un circuito eléctrico. Los **semiconductores extrínsecos** son soluciones sólidas sustitucionales muy diluidas en las cuales los átomos de impureza de soluto tienen diferentes características de valencia respecto a la red atómica del disolvente, los **semiconductores tipo n (tipo negativo)** son aquellos que tienen presentes impurezas del grupo V (Figura 1.6 a), puesto que la mayoría de los portadores de carga son electrones, en los **semiconductores tipo p** (Figura 1.6 b), los portadores de carga mayoritarios son huecos (portador positivo) [22].

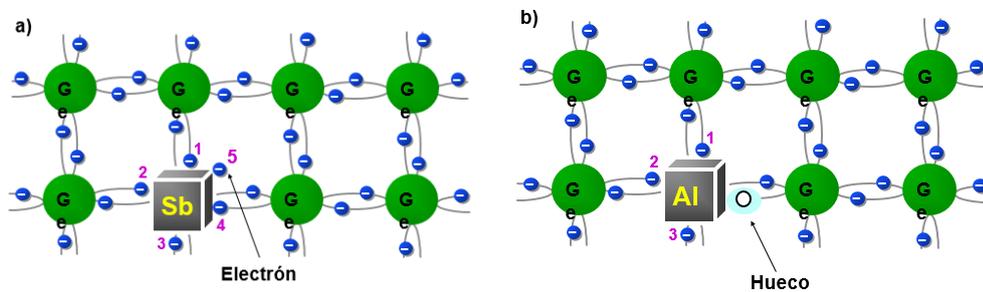


Figura 1. 6 Semiconductor tipo n (a) y tipo p (b).

1.4.2 Teoría de bandas en polímeros conductores

Como se mencionó anteriormente en las últimas décadas se ha logrado la síntesis de polímeros que tienen conductividades eléctricas similares a las de los conductores metálicos [50], cuando los polímeros son dopados o se contaminan con agentes como el pentafluoruro de arsénico, los electrones o los huecos pueden saltar con libertad de un átomo a otro a lo largo de la espina dorsal de la cadena, incrementando la conductividad hasta un punto cercano a la de los metales [65], estos materiales reciben el nombre de polímeros conductores, también se planteó que la conducción en estos materiales se debe a la alternancia de enlaces dobles y sencillos [50, 21].

Para tener una visión cualitativa simple del proceso de formación de bandas en polímeros conjugados, cabe mencionar que la alternancia de enlaces se debe a la hibridación del carbono sp^2 ; la hibridación sp^2 consiste en la combinación lineal de dos orbitales tipo p con uno tipo s para dar lugar a tres orbitales tipo sp^2 que se sitúan dentro de un mismo plano y se orientan de manera que forman ángulos de 120° (Figura 1.7). El orbital p que queda sin hibridar se orienta perpendicularmente a este plano [4].

La estructura de bandas de un polímero conductor es la característica de un aislante, una banda de valencia llena separada por un intervalo de energía prohibida, sin embargo estos polímeros se hacen conductores cuando se dopan con impurezas apropiadas, de la misma manera que los semiconductores estos polímeros pueden hacerse tipo p o tipo n [21].

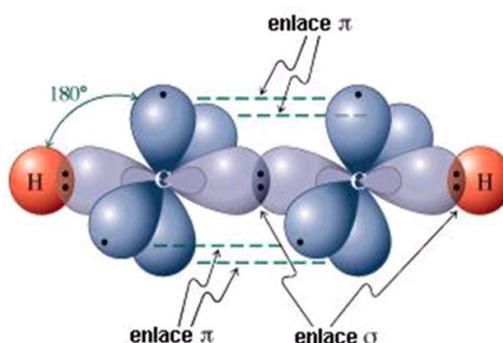


Figura 1. 7 Proceso de formación de orbitales moleculares tipo s y p [21].

Cuando se genera una combinación lineal de orbitales sp^2 hibridados o mediante los orbitales p sin hibridar lo que da origen a nuevos orbitales moleculares tipo s ó p y que pueden ser enlazantes (bonding) o antienlazantes* (antibonding*), cuando tenemos un gran número de monómeros se obtiene un cuasicontinuo de estados enlazantes y antienlazantes que dan lugar, al equivalente inorgánico de las bandas de valencia y conducción, el tamaño de la cadena que participa en la creación de una nueva banda de llama longitud de conjugación, se denomina al borde superior de la vanda de valencia (enlazante) Orbital molecular lleno más alto HOMO (highest occupied molecular orbital), y el borde inferior de la banda de conducción (antienlazante), orbital molecular vacío más bajo,

LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). Al incrementar la longitud de conjugación la distancia entre HOMO y LUMO se reduce y por lo tanto también se reduce el gap de energía E_g [4].

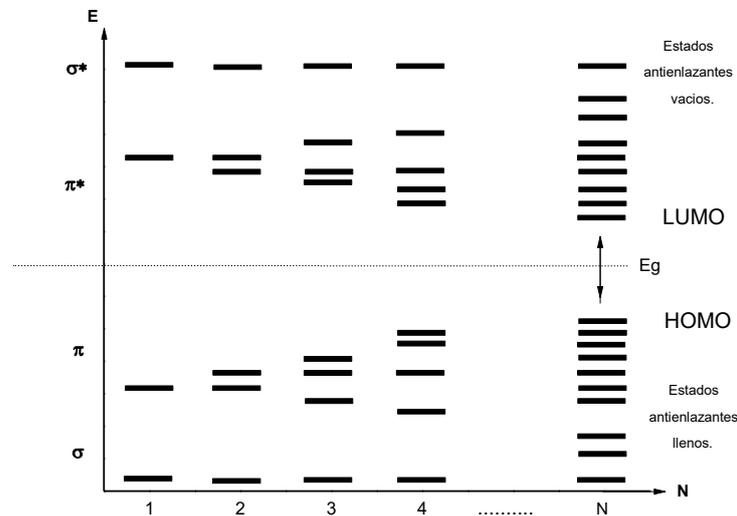


Figura 1. 8 Representación esquemática de la relación de la longitud de conjugación y ancho de banda prohibida [4].

1.5 Compositos

En general los materiales compuestos se deben a la unión de dos materiales para lograr una combinación de propiedades que es imposible de conseguir en los materiales originales, dichos materiales pueden seleccionarse para lograr combinaciones raramente usuales de rigidez, peso, resistencia, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad [65].

En relación a polímeros conductores, existen estos materiales compuestos denominados "compositos" ó "polímeros compuestos", basados originalmente en la mezcla física o química de nanoestructuras y un polímero como material conductor, como puede ser un metal ó polvo de carbón esparcido con un material polimérico, o los polímeros conductores iónicos como un polielectrolito/sal, los cuales muestran un alta conductividad iónica [6]. A este grado estos materiales compositos

representan un avance enorme en la constante necesidad de optimización de materiales [7].

La idea de materiales compósitos no es un concepto nuevo o reciente, al contrario esto data desde la evolución, donde en la naturaleza podemos encontrar muchos ejemplos donde esta idea de compósitos es puesta en práctica: las hojas de palma de coco, por ejemplo, no es más que una viga utilizando el concepto de fibra reforzada; la madera es un compuesto fibroso: fibras de celulosa en una matriz de lignina [8]. Así mismo, los huesos son un ejemplo de un compuesto natural, el cual consiste de fibras cortas y suaves de colágeno embebidas en una matriz de un mineral llamado apatito; que los hace capaces de soportar el peso de varios miembros del cuerpo [9,10].

1.6 Materiales nanométricos Inorgánicos (CdS)

Antiguamente el término de materiales inorgánicos era referido a los compuestos que no procedían de los seres vivos, sin embargo en la actualidad esa afirmación quedó obsoleta [11], y hoy sabemos que la química inorgánica se ocupa del estudio de sustancias que poseen virtualmente todos los tipos de características físicas y estructurales, y no existe un enfoque único que sea lógico y conveniente [12].

Cuando se habla de complejos inorgánicos de metales de transición, dichos complejos se han estudiado intensivamente por muchos años en arreglos supramoleculares debido a las propiedades favorables como son: fotofísicas y oxido-reducción; absorbanza y emisión en la región visible del espectro electromagnético, grandes cambios de Stokes, largos tiempos de vida, intensa luminiscencia, buena foto estabilidad y propiedades de foto sensibilidad útiles en terapia fotodinámica [13]. Estas y entre otras propiedades los convierten en potenciales candidatos para la formación de materiales para diferentes aplicaciones.

Uno de los materiales seleccionados para este trabajo fue el sulfuro de cadmio, el Cd es usado en forma de un pigmento color amarillo/naranja cuando es combinado con calcógenos, para formar compuestos calcogenuros [15].

Empleado como un agente anticorrosión en el acero, como un estabilizador de plásticos, como un material para la elaboración de electrodos en las baterías de NiCd, como un semiconductor en celdas solares tipo Cd-calcógeno [14].

Ya que se seleccionó como material a las nanopartículas de CdS, se sabe que durante los últimos 20 años, se ha desarrollado un nuevo campo de investigación en torno a la síntesis y caracterización de materiales de tamaño nanométrico. Para sistemas de proporciones nanométricas, sus propiedades ópticas y electrónicas se vuelven dependientes del tamaño. Por lo tanto, el control químico sobre el crecimiento y el tamaño de las partículas debería permitir un control correspondiente sobre estas propiedades. En particular, un considerable interés se ha centrado en la síntesis de partículas semiconductoras de tamaño nanométrico. Las propiedades electrónicas y ópticas únicas de los nanomateriales semiconductores constituyen la razón fundamental detrás de su importancia tecnológica. Los motivos de la utilización del sulfuro de cadmio (CdS) se debe a que el CdS es uno de los semiconductores de grupo II-VI más importantes. Se ha demostrado que es un excelente material de transporte fotoactivo y de carga en dispositivos optoelectrónicos, y su espacio de banda directo de 2.4 eV es apropiado para ser un aceptor en dispositivos híbridos fotovoltaicos [15].

1.6.1 Funcionalización de nanopartículas de CdS

Como es de conocerse se han reportado composites de P3HT/TiO₂, a través de polimerización in-situ, debido a que es un método simple y rápido para la preparación de composites híbridos a gran escala. Sin embargo también se han reportado ciertos problemas aun no resueltos,

uno de ellos es la recombinación electrón-hueco que genera una pobre actividad fotocatalítica de los compositos, y otro más es la pobre adhesión de nanopartículas al polímero, y esto conduce a materiales compuestos que tienen poca estabilidad [20].

Sólo unos pocos investigadores han estudiado los efectos de unión química entre nanopartículas y polímeros, la unión química directa de polímeros sobre las superficies de nanopartículas puede mejorar la capacidad de transferencia de carga y la estabilidad química de los materiales compuestos resultantes [20].

Recientemente, también ha habido algunos reportes de la síntesis directa de compuestos semiconductores de nanocristales/polímeros conjugados con la conexión del enlace covalente. Se ha estudiado una estrategia simple para nanocompositos de CdSe/P3HT mediante el uso de P3HT como una plantilla de polímero conjugado para controlar la morfología y la distribución de nanocristales de CdSe. También se ha informado que el crecimiento de nanocristales de CdS bien dispersados dentro de P3HT puede mejorar aún más la eficiencia de conversión fotoeléctrica del composito. Es por ello que se propone la síntesis de P3HT con nanopartículas de CdS funcionalizadas, que podrían permitir un contacto más íntimo entre el P3HT con las nanopartículas de CdS, mediante enlaces iónicos, que es un poderoso enlace químico, entre los iones Cd^{2+} , el fosfato ó ácidos y este con el polímero. Los enlaces iónicos entre los nanocristales semiconductores y el polímero conjugado pueden proporcionar un acoplamiento mayor así como una mejor transferencia de carga [19].

1.7 Procesos Optoelectrónicos en los polímeros conjugados

Para poder estudiar a los polímeros conductores, como materiales aplicados en celdas solares es necesario tener un análisis previo de los fenómenos de interacción de la luz con la materia en dichas estructuras, tanto para diodos emisores de luz (OLED) como en celdas fotovoltaicas

(OSC), el proceso fundamental es una transferencia de energía entre los electrones del material y los fotones de la luz. A manera de resumen se puede decir que ambos procesos son complementarios y presentan características comunes [4]. Es por ello que es necesario analizar los siguientes fenómenos.

1.7.1 Excitaciones en el material

En nuestro caso en específico de semiconductores orgánicos, la situación es diferente en comparación con inorgánicos, y todavía es objeto de un fuerte debate dentro de la comunidad científica. En general, se acepta que la absorción de un fotón induce principalmente excitones con energías de enlace que oscilan entre 0.05 eV hasta 1.0 eV. De acuerdo con la teoría de Onsager que se puede decir que como una primera aproximación en semiconductores orgánicos, los electrones y agujeros fotoexcitados se encuentran unidos mediante fuerzas de coulomb (excitones), y se mueven siguiendo una caminata aleatoria browniana, una vez que los excitones han sido creados por la absorción de fotones, pueden difundirse a una distancia aproximada de 5-15 nm. Luego decaen radioactivamente o no radioactivamente, la primera caída da lugar a la luminiscencia que ocurre dentro de 500-800 ps para los excitones singulete (fluorescencia) y varios cientos de nanosegundos para los excitones tripletes (fosforescencia) a temperatura ambiente. Para estudio fotovoltaico, los excitones deben separarse en portadores de carga libres antes de la descomposición. Eso puede ser estudiado de diferentes maneras [33]:

- 1) Disociación por sitios de trampa en la mayor parte del material [33].
- 2) Disociación por un campo eléctrico aplicado externo [33].
- 3) La disociación del excitón caliente: el exceso de energía de los fotones puede distribuirse rápidamente sobre el segmento de conjugación del polímero, lo que provoca temperaturas locales (baño térmico), lo suficientemente altas que durante un período muy corto

de tiempo, proporcionan la energía de activación para la disociación excitón [33].

- 4) La disociación del excitón en el potencial discontinuo cae en las interfaces entre donantes y aceptores, así como entre semiconductores y metales de forma independiente, algunos grupos de investigación realizaron estudios de la fotofísica de la mezcla y bicapas de polímeros conjugados con fulerenos [33].

Los experimentos demuestran claramente que cuando un excitón alcanza la interfaz entre un polímero conjugado (donante) y un material basado en C₆₀ (aceptor), se produce una transferencia ultrarrápida de electrones desde el LUMO orbital molecular desocupado más bajo del donante, hasta el LUMO del aceptor, dejando un hueco en el HOMO del donador, por lo tanto, los electrones y los huecos están separados, y los portadores de carga libres producidos pueden difundirse en sus respectivos entornos durante su tiempo de vida (de hasta milisegundos). Se observó que la transferencia de electrones anterior ocurría dentro de 45 fs; eso es mucho más rápido que cualquier proceso de relajación competitivo por lo tanto, su eficiencia es de aproximadamente 100% [33].

1.8 Dispositivos optoelectrónicos orgánicos (celdas solares)

Se entiende como celda solar o dispositivo fotovoltaico a un dispositivo capaz de captar y transformar la energía solar disponible transformándola en energía eléctrica [1]. Cuyo principio de operación se describe a continuación:

El funcionamiento del dispositivo fotovoltaico comienza cuando los fotones son absorbidos por las moléculas donadoras y/oceptoras, la molécula donadora de electrones (polímero conjugado) es excitada por la absorción de la luz. El electrón es promovido del HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) dejando un "hueco" detrás. El electrón y el hueco (excitón) pueden recombinarse o

pueden disociarse. Si el LUMO del aceptor (usualmente fullereno) es lo suficientemente bajo que el LUMO del donador, el electrón excitado se relajará en el LUMO del aceptor y de esta manera se separará del hueco [34].

Los excitones generados tienen un corto tiempo de vida (<1 ns), por lo que se requiere una rápida separación de las cargas para evitar la recombinación [34].

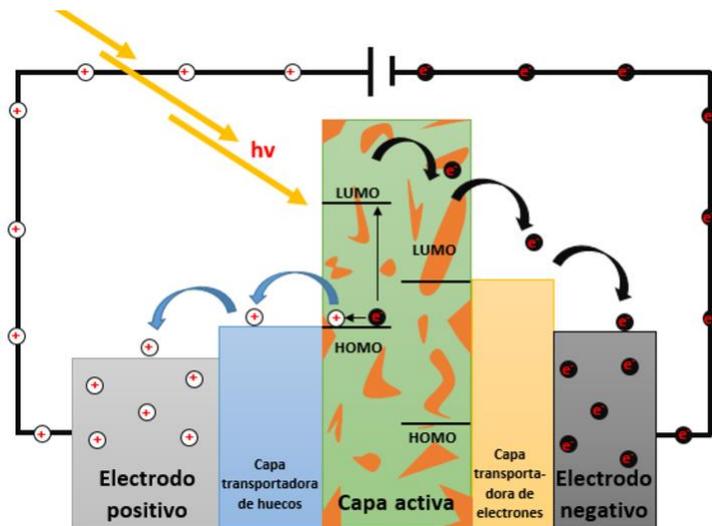


Figura 1. 9 Principio de funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico orgánico [34].

1.8.1 Proceso de funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico

El proceso anterior se podría resumir en una serie de pasos que se llevan a cabo en un dispositivo fotovoltaico para la generación de energía eléctrica [35]:

- Entrada del fotón al dispositivo: los fotones tienen que ser recolectados de forma eficiente, desde las celdas solares inorgánicas podemos importar el diseño óptico que nos permite incrementar la posibilidad de introducir los fotones en el interior de los dispositivos de forma que el mayor número alcance la capa activa, para garantizar la entrada de los fotones se suelen añadir capas antirreflectantes cuyo índice de refracción sea intermedio entre el aire $n=1$ y el de las capas activas de los dispositivos $n=1.5$, el ajuste de los índices permite reducir la reflexión y por lo tanto aumenta la entrada de fotones [4].

- Absorción del fotón y formación del excitón: la absorción del fotón es el fenómeno cuántico de interacción luz-materia que da lugar a la creación del excitón, definido por la distancia entre el HOMO y el LUMO del material. El diseño y la preparación de materiales orgánicos con diferentes gaps de energía, proceso llamado “ingeniería de bandas” intenta ajustar el gap del material al espectro solar. La capa activa debería absorber la luz a una energía próxima al máximo del espectro solar. El número de electrones generados dentro del dispositivo se correlaciona con cada fotón absorbido, la eficiencia cuántica interna puede alcanzar valores teóricos de casi el 100% [4].
- Migración de los excitones: una vez que ha sido creado el excitón puede sobrevivir durante corto tiempo. En las celdas inorgánicas, el excitón se disocia casi de inmediato pero en las orgánicas existe durante más tiempo (nanosegundos). El excitón debe moverse hacia zonas del material donde se va a disociar, en un proceso que puede implicar diferentes mecanismos de transferencia de energía, estos procesos se describen a más detalle en la sección 1.7.1 [4].
- Disociación del excitón: si el excitón sobrevive sin recombinarse, puede alcanzar un centro de disociación, que es la interfaz entre dos tipos de materiales uno será el material donante (tipo p, usualmente un polímero conjugado) y el otro un material aceptor (tipo n, habitualmente un derivado de un fullereno como el PCBM), en esta interfaz o heterounión se realiza un proceso de transferencia de carga que genera portadores cargados separados y que se transfieren en los diferentes materiales que componen la capa activa. Dependiendo del dispositivo puede haber heterouniones laminares, dispersas tridimensionales y desordenadas, y heterouniones dispersas [4].

- Recolección de carga en los electrodos: Para finalizar, las cargas que alcanzan los electrodos deben ser transferidas desde el material orgánico hasta los electrodos inorgánicos. En las celdas fotovoltaicas orgánicas los electrodos se fabrican con materiales cuya función de trabajo se ajusta a los niveles HOMO y LUMO de los polímeros o moléculas utilizados en la capa activa [4].

1.8.2 Parámetros fotovoltaicos para celdas solares orgánicas

La figura 1.16 muestra un esquema de las curvas de Voltaje-Corriente cuando una celda solar es iluminada. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es el voltaje máximo alcanzable entre los dos electrodos (comúnmente alrededor de 0.5-1.5 V) y teóricamente se describe como la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor. La corriente máxima que puede fluir a través de la celda es determinada por la corriente de corto circuito (J_{sc}), que se determina por la cantidad de luz absorbida y la eficiencia cuántica [4,41].

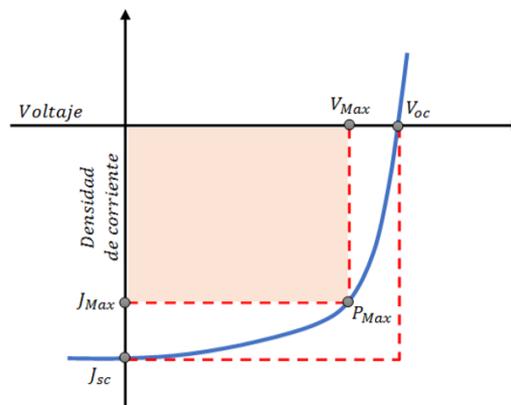


Figura 1. 10 Curva J-V para la caracterización de un dispositivo fotovoltaico orgánico.

El producto de $(V_{Max})(J_{Max})$ es el trabajo máximo que la celda puede producir (potencia máxima). El factor de llenado (FF) es la relación entre la potencia máxima de trabajo de la celda $[(V_{Max})(J_{Max})]$ y la potencia máxima teórica que podría producir $[(V_{oc})(J_{sc})]$; usualmente el valor de FF se encuentra entre 0.4-0.6 [34].

$$FF = \frac{V_{Max} \cdot J_{Max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

La eficiencia de conversión ($\eta\%$ o PCE) es la relación entre la potencia de salida en la celda, dividida entre la potencia de luz incidente [4].

$$\eta\% = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot 100}{P_{in}}$$

1.8.3 Estructura de una celda heterounión en volumen (BHJ)

Aunque las primeras Celdas Solares Orgánicas fueron realizadas a base de un sólo colorante orgánico, después de décadas de investigación se ha demostrado que las eficiencias típicas para celdas de un sólo colorante se mantienen usualmente por debajo del 0.1%. Esto se debe a que en la mayoría de los semiconductores orgánicos los excitones (par electrón-hueco) no se disocian fácilmente. Este problema ha sido resuelto con la idea de la hetero-unión de volumen en la capa activa, es decir, utilizar dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y potenciales de ionización. Esto favorece la disociación del excitón, puesto que el electrón es aceptado por el material con mayor afinidad electrónica y el hueco por el material con menor potencial de ionización. La teoría explica que este campo local ayuda a la disociación de electrones que se difunden en la interfaz [36].

Tanto la molécula donadora como la aceptora, se les conoce como semiconductores orgánicos. El LUMO y el HOMO de estas moléculas orgánicas corresponden a la banda de conducción y a la banda de valencia en semiconductores inorgánicos, respectivamente. El band gap óptico, definido como la diferencia entre el LUMO y el HOMO del material absorbente, es crucial para la eficiencia de conversión [37].

1.8.4 Estructura de un dispositivo fotovoltaico.

A continuación se realizará una descripción sobre la estructura completa que da origen a un dispositivo fotovoltaico, para comenzar es necesario añadir un sustrato que dé resistencia mecánica al dispositivo, o bien que se acople a la flexibilidad del polímero, ya que las láminas de polímero suelen ser menores que un micrómetro ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$), estos pueden ser aplicados tanto a sustratos rígido como flexibles, la característica fundamental que ambos tienen que cumplir es que como electrodos permitan extraer cargas en el dispositivo, cabe señalar que como es de esperarse se necesita que uno de esos electrodos sea transparente para que permita el paso de luz [41].

Substratos:

El material más utilizado como electrodo rígido transparente es un óxido conductor de indio y estaño (ITO), (Indium-Tin-Oxide) [4], la principal limitación de este material es la rigidez, sin embargo el ITO es el material más utilizado como cátodo semitransparente. El ITO presenta algunas desventajas como las variaciones de morfología en la capa de ITO, usualmente depositado sobre vidrio, sin embargo las principales características son que presenta una alta transparencia (90% a 550 nm) y baja resistividad (alrededor de $10\ \Omega/\text{cm}^2$) [40]. Actualmente se utiliza el politeraftalato de etileno (PET) y polinaftalato de etileno (PEN) como sustratos flexibles [41].

Capa transportadora de huecos (HTL):

Se ha demostrado que depositar una capa intermedia entre el ITO y la capa activa (donador-aceptor) ayuda a suavizar la superficie irregular del ITO y aumenta la recolección de cargas positivas [70], a esta interfaz se le denomina capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés). El polímero más utilizado como HTL es el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) dopado con poli(estireno-para-sulfonato) (PSS), conocido por su abreviación como el PEDOT:PSS. Entre las ventajas que presenta es la

facilidad para depositarse mediante técnicas de procesamiento de soluciones, además de tener alta función de trabajo (5.2 eV), transparencia y estabilidad a temperatura ambiente [41]. En este trabajo se utilizó como HTL el polímero: PEDOT:PSS (Figura 1.17), este material no es el único utilizado también se utilizan capas de otros compuestos metálicos como: MoOx y V₂Ox, los cuales tienen que ser depositados en cámaras de evaporación a alto vacío [42].

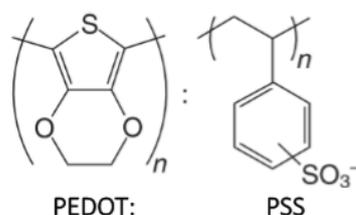


Figura 1. 11 Estructura molecular del PEDOT:PSS [42].

Capa activa:

La capa activa es la parte principal de un dispositivo fotovoltaico, la eficiencia de conversión máxima que puede ser alcanzada depende de los materiales de los que esté fabricada. La absorción de la luz y la generación de carga ocurren en la capa activa. En este trabajo de investigación se utilizó para la capa activa el polímero P3HT regioaleatorio, así como los diferentes compositos utilizando nanopartículas de CdS por el método de precipitación química y microondas descritos más ampliamente en el capítulo 2. Se utilizó el polímero P3HT como polímero electro donador y el fullereno PC₇₁BM y nanopartículas de CdS como moléculas aceptoras en la capa activa, formando una mezcla ternaria.

Capa transportadora de electrones (ETL):

El insertar una capa buffer entre la capa activa (capa orgánica) y el electrodo negativo ayuda a incrementar la recolección de cargas negativas, a este tipo de capa se le denomina capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) [42].

Uno de los polielectrolitos conjugados, actualmente utilizados como ETL es el PFN [poli [(9,9-bis (3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (Figura 7). El PFN se ha utilizado eficientemente como capa transportadora de electrones en celdas solares orgánicas debido a que genera un dipolo interfacial, que mejora el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el transporte de carga y disminuye la recombinación de portadores de carga. El PFN es un polielectrolito conjugado muy utilizado debido a su alta eficacia en la extracción de electrones y a la fácil manera de depositarlo usando métodos de recubrimiento, como la técnica de spin-coating [43].

1.8.5 Mezclas ternarias como capa activa.

Recientemente, las celdas solares orgánicas de mezcla ternaria han atraído un gran interés, estas son mezclas donde dos donantes y un aceptor, o un donante y dos aceptores han sido utilizados como los materiales de la capa activa. Comparado con la combinación binaria, en esta son tres los materiales que se conjuntan, en las celdas solares orgánicas ternarias se espera que muestren alta PCEs, ya que se utilizan materiales con perfiles de absorción complementarios, en comparación, con la simplicidad de un dispositivo de una sola capa donde la absorción es única. Al optimizar la composición del material se han reportado PCEs de más del 10%, lo que indica que es estrategia prometedora la mezcla ternaria para aumentar PCEs de celda solares orgánicas [36].

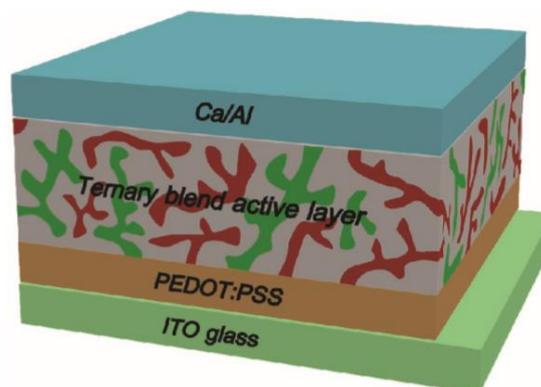


Figura 1. 12 Ejemplo de una mezcla ternaria en una celda solar orgánica [36].

Como se mencionó, el éxito de la estrategia ternaria se centra principalmente en la combinación de dos materiales de donantes y un aceptor (fulereno). Sin embargo existen sistemas ternarios con dos materiales aceptores y un donante estas mezclas han sido raramente estudiadas, debido a que los aceptores son poco disponibles y muy limitados. Por otro lado la mayoría de las celdas solares orgánicas BHJ en las que se han reportado altas eficiencias, se basan en fulerenos modificados químicamente. Los fulerenos padecen de muchos inconvenientes, como una absorción débil en el espectro visible, la ineficacia de ajustar los niveles de energía de la frontera, el alto costo y la escasa estabilidad. Se necesitan nuevos materiales de aceptores de electrones para abordar estos problemas. Recientemente, los aceptores que no son de fulereno han atraído un interés sustancial como aceptores alternativos. La demostración exitosa de esta nueva mezcla ternaria puede abrir una nueva forma de diseñar celdas solares orgánicas de alta eficiencia, así como impulsar el desarrollo de nuevos materiales aceptores [36].

1.8.6 Diagrama energético y arquitectura de los dispositivos fabricados.

Las Celdas Solares Orgánicas tienen una estructura multicapa, consiste en una película muy delgada que absorbe la luz (capa activa), encapsulada entre dos electrodos en donde llegan las cargas generadas (ánodo y cátodo) [70]. A menudo se adicionan capas buffer, como la capa transportadora de huecos (HTL) o la capa transportadora de electrones (ETL), para optimizar el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos (Figura 1.17).

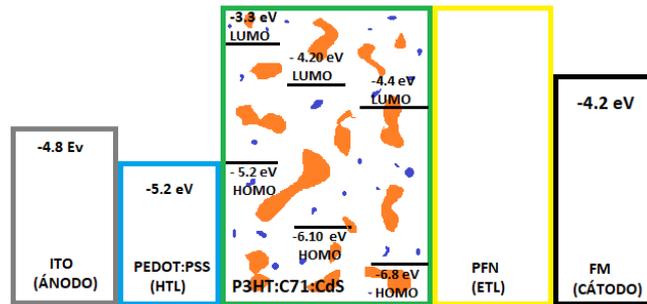


Figura 1. 13 Funciones trabajo de los materiales utilizados en este proyecto. HTL (Capa transportadora de huecos), ETL (Capa transportadora de electrones).

Los espesores típicos de cada una de las capas presentes en una Celda Solar Orgánica se muestran en la Figura 1.20. Dichos espesores son cruciales para el funcionamiento óptimo de un dispositivo fotovoltaico [70]. Especialmente el espesor efectivo de la capa polimérica, la cual lleva a cabo la absorción de la luz y está limitado por las distancias de difusión de los excitones; que son del orden de 10 nm [39]. Si la capa orgánica es demasiado gruesa los excitones generados nunca alcanzan la interface del electrodo. Sin embargo, para la mayoría de los semiconductores orgánicos el espesor de la película debe ser alrededor de 100 nm con el fin de absorber la mayor parte de la luz [70].

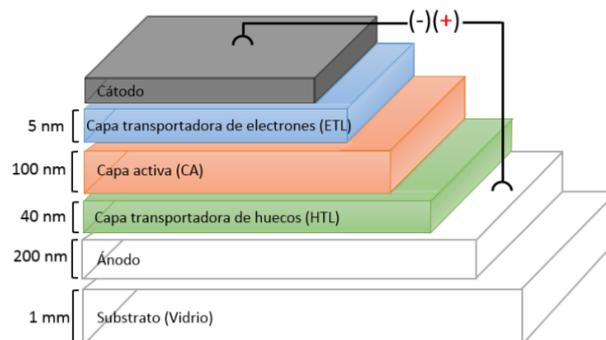


Figura 1. 14 Estructura multicapa de una celda solar orgánica convencional [70].

Existen dos configuraciones o arquitecturas diferentes, mediante las cuales una celda solar orgánica puede ser diseñada. Ya sea geometría normal o convencional como se puede observar en la Figura 1.18, o arquitectura invertida, en donde el electrodo positivo (ánodo) se encuentra en la parte superior de la celda, mientras que el electrodo negativo (cátodo) en la parte inferior del dispositivo [36].

CAPÍTULO 2: “SÍNTESIS DE AGENTES DE FUNCIONALIZACIÓN, NANOPARTÍCULAS, POLÍMEROS, Y COMPOSITOS”.

2.1 Preparación de disolventes anhidros y destilación de reactivos utilizados en la síntesis.

2.1.1 Secado de THF

Se ensambló un sistema para destilación en condiciones anhidras de solvente como el que se muestra en la Figura 2.1 (el sistema fue purgado con nitrógeno). En un matraz de 200 mL se colocaron aproximadamente 130 mL de THF, se agregó sodio en trozo y por último se adicionó aproximadamente 0.5 g de benzofenona como indicador, el THF cambia de color transparente a morado si no está demasiado húmedo (Figura 2.2), se dejó en agitación y a reflujo aproximadamente 2 horas o las necesarias hasta mantener el color morado sin que se decolore, y posteriormente se colectó el disolvente ya anhidro.



Figura 2. 1 Sistema para secado de THF.

Nota: Preparación de sodio

Se sacó un trozo de sodio de aproximadamente 1 cm³ y se trató de eliminar con papel el exceso de aceite mineral que tenía, una vez hecho esto se partió en trozos más pequeños, se enjuagaron con metanol, se secaron y enseguida se agregaron al matraz que previamente contenía el THF.

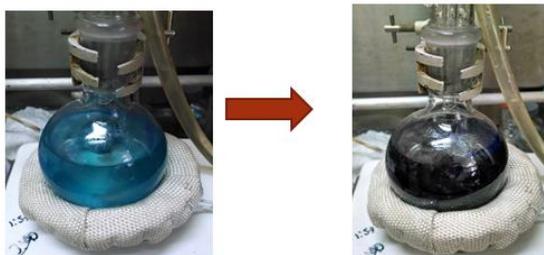


Figura 2. 2 Cambio de coloración del THF.

2.1.2 Secado de diclorometano

Se ensambló un aparato de destilación fraccionada y se agregaron 50 mL aproximadamente de diclorometano en un matraz redondo de 100 mL, y se adicionó 1 g de pentóxido de fósforo, se puso en agitación y se dejó bajo reflujo por aproximadamente 2 horas, y después se incrementó la temperatura para lograr la destilación como se muestra en la (Figura 2.3), se recolectaron aproximadamente 30 mL de diclorometano que se utilizaron inmediatamente, en la síntesis del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.



Figura 2. 3 Sistema para secado de diclorometano.

2.1.3 Secado de cloroformo

Para llevar a cabo el proceso de secado del cloroformo se realizó lo siguiente: Se montó un sistema para destilación en condiciones anhidras de disolvente como el que se muestra en la Figura 2.4. Se colocaron 10 g de sulfato de sodio anhidro en un matraz bola de un litro con un agitador, a este se agregaron 600 mL de cloroformo y se dejó en agitación 24 horas.

Se dejó en reflujo por 1 hora y transcurrido ese tiempo se recolectó el cloroformo ya seco en la trampa, se obtuvieron 500 mL de cloroformo anhidro para ser utilizados en las síntesis posteriores.



Figura 2. 4 Destilación de cloroformo.

2.1.4 Destilación en destilador Kugelrohr (monómero 3HT y dietilmetilfosfonato).

Se ensambla el equipo como lo muestra la Figura 2.5, se coloca el reactivo a destilar dentro de un matraz bola de 100 mL que se introduce en el recipiente de aluminio, se incrementó la temperatura gradualmente, por otro lado se coloca hielo seco sobre la trampa que soporta los matraces redondos que están fuera, con el fin de condensar el reactivo ya destilado.



Figura 2. 5 Aparato de destilación al alto vacío.

Esta destilación fue utilizada para el monómero 3HT el cual destiló a 98°C a una presión de 3 mmHg, se destilaron aproximadamente 5 mL en un tiempo de 1 hora a una presión de 3 mmHg.

También se realizó dicha destilación para la purificación del crudo de reacción del dietil-metilfosfonato, el cual destiló a 87°C y mL en un tiempo de 30 minutos a una presión de 3 mmHg.

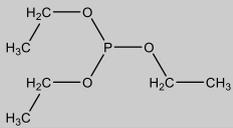
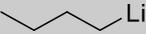
2.2 Síntesis química del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

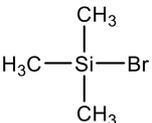
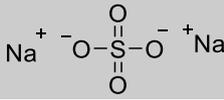
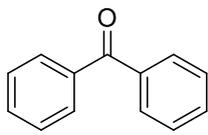
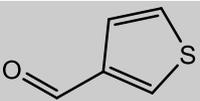
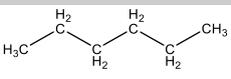
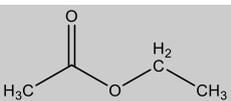
Para la funcionalización de las nanopartículas de CdS, se propusieron el ácido 2-tiofenacético el cual es un ácido comercial (Sigma Aldrich), el segundo ácido propuesto es el ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico el cual no es comercial al igual que el dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, es por ello que en esta sección se describe la síntesis de estos dos últimos.

2.2.1 Materia prima

Para la síntesis del dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato y del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico se utilizaron los siguientes reactivos:

Tabla 2. 1 Reactivos utilizados en la síntesis de 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (especificaciones).

REACTIVO	Estructura Química	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Trietil fosfito C ₂ H ₃ O		98% Pureza P.M 166.16g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Yodometano CH ₃ I	CH ₃ I	99% Pureza P.M. 141.94 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Sodio Metálico	Na ^o	99.9% Pureza 22.99 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Tetrahidrofurano (THF)		99% Pureza P.M. 72.11 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
n-Butillitio n-BuLi		2.5 Molar en Hexano	Aldrich Chemical Company, Inc.
Dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96% Pureza 84,93 g/mol	J.T Baker

Diclorometano CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	Destilado P.M. 84.9 g/mol	Grado industrial
Cloruro de Amonio NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺ Cl ⁻	95.35% Pureza P.M 53.49 g/mol	Netec Química Fina
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	99.0 % Pureza P.M. 141.94 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Bromotrimetil silano C ₃ H ₉ BrSi		97.0 % Pureza P.M 153,09 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Sulfato de Sodio Anhidro Na ₂ SO ₄		99.0 % Pureza P.M. 142.04 g/mol	Productos Químicos Monterrey
Benzofenona C ₁₃ H ₁₀ O		99.0% Pureza P.M 182.22 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Tiofen 3-carbaldehído C ₅ H ₄ O ₅		98,0% Pureza P.M. 112,15 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ácido Clorhídrico HCl	Cl-H	38,0 % Pureza P.M 36,46 g/mol	Highpurity.
Metanol CH ₄ O	H ₃ C-OH	Destilado P.M. 32,04 g/mol	Grado Industrial.
Hexano C ₆ H ₁₄		Destilado P.M 86,17 g/mol	Grado Industrial.
Acetato de Etilo C ₄ H ₈ O ₂		Destilado P.M. 88,11 g/mol	Grado Industrial.

2.2.2 Síntesis química del dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (Agente 3).

Para obtener el ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico inicialmente se preparó el dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, a partir de trietilfosfito la reacción se efectuó de acuerdo al siguiente esquema: (Figura 2.6).

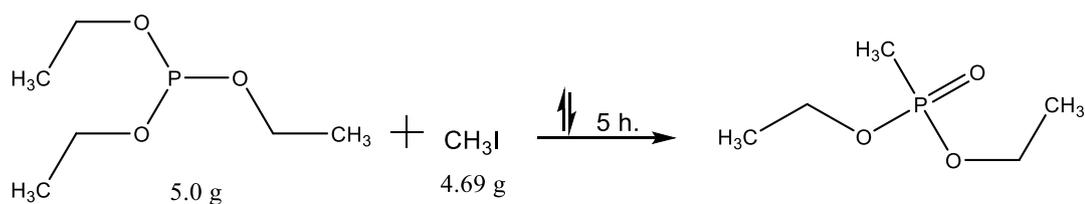


Figura 2. 6 Esquema de reacción de síntesis del dietil-metilfosfonato.

En un matraz bola de 100 mL provisto de agitación magnética, se adicionaron 5.15 mL (5.0 g, 30 mmol) de trietil fosfito con ayuda de una cánula, posteriormente se adicionaron 2.06 mL (4.69 g, 33 mmol) de yoduro de metilo, se dejaron a reflujo por 5 horas (Figura 2.6).

Transcurrido el tiempo, se llevó a cabo una cromatografía en capa fina eluyendo el trietil fosfito contra la reacción, en mezcla 80/20 hexano/acetato (Figura 2.7), después se reveló en yodo que la reacción se había completado, posteriormente se purifico en un aparato de destilación Kugelrohr (Sección 2.1.4), el cual comenzó a destilar a los 87°C y se obtuvieron 3.47 g puros.

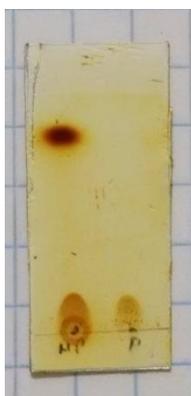


Figura 2. 7 Placa de cromatografía de la purificación del dietil-metilfosfonato.

Posteriormente se realizó la síntesis del dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, mediante el esquema de reacción ilustrado en la Figura 2.8:

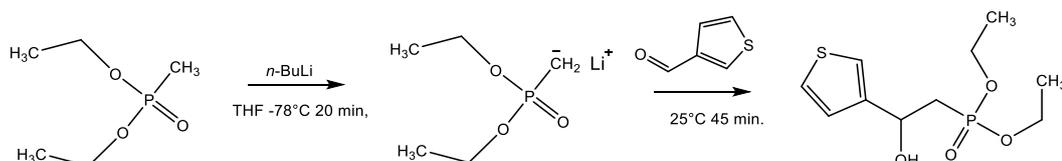


Figura 2. 8 Esquema de reacción de síntesis del Dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

En un matraz provisto de agitación magnética y atmosfera de nitrógeno se colocaron 3.12 g (20 mmol) de dietil metilfosfonato, en 100 mL de THF anhidro, se bajó la temperatura hasta -78°C y se adicionaron 9 mL (22 mmol) de *n*-BuLi (solución 2.5 Molar en Hexano de *n*-Butillitio) y se agitó por 20 minutos, posteriormente se agregaron 2.56 g (2 mL, 22 mmol) de 3-tiofen-carbaldehído. Se agitó por 45 minutos a -78°C , y 20 minutos más a temperatura ambiente, la coloración de la reacción cambió de transparente a caramelo, la reacción fue monitoreada por TLC. Una vez concluida la reacción se concentró en un rotavapor (Figura 2.9).

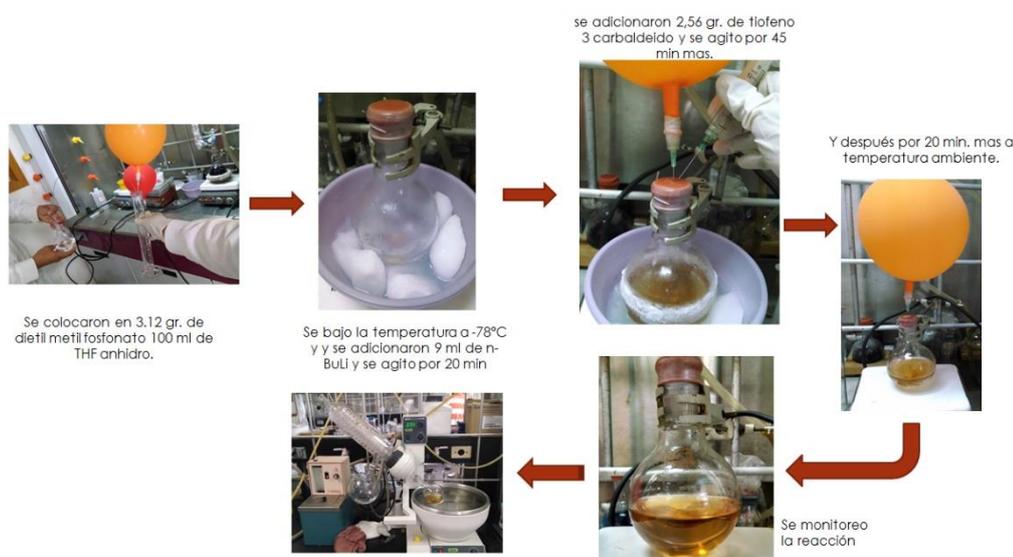


Figura 2. 9 Síntesis de Dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etilfosfonato.

Enseguida, se agregó una solución saturada de cloruro de amonio (2mL aproximadamente), se formó un líquido con textura de aceite color blanco y se evaporó en un rotavapor quedando un líquido color café, finalmente se agregó agua y se extrajo con diclorometano (3X15mL) se secó con Sulfato de Sodio y se evaporo la solución en un rotavapor hasta llevar a sequedad.

Se obtuvieron 4.53 g del crudo de reacción, posteriormente se purificó mediante cromatografía en columna (Figura 2.10 a) utilizando un sistema de elución por gradiente comenzando con 80:20 hexano:acetato de etilo, hasta que finalmente se logró separar con un sistema 50:50 hexano:acetato de etilo, se obtuvieron 2.7 g del producto en forma de un líquido viscoso de color café claro (Figura 2.10 b).

Nota: El *n*-Buli es pirofórico se prende con el oxígeno del ambiente.

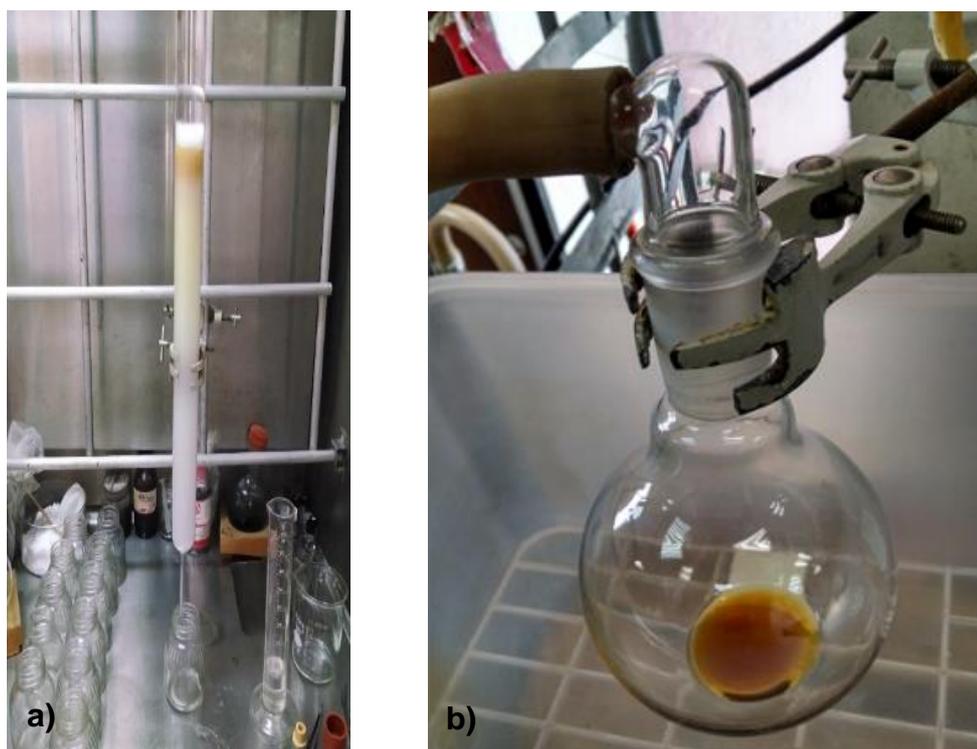


Figura 2. 10 (a) Columna para la purificación del Dietil[2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato. (b) Imagen del Dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato obtenido.

2.1.3 Síntesis química del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (Agente 2).

Ya obtenido el dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato se procedió a hidrolizar el alcohol en HCl 3N para obtener el dietil 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonato como se muestra a continuación:

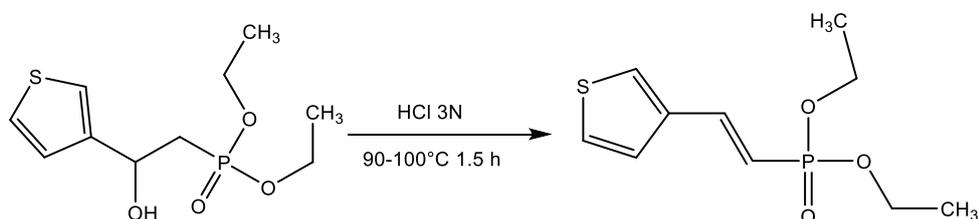


Figura 2. 11 Esquema de reacción de síntesis de dietil 2-(tiofen-3-il) vinilfosfonato.

En un tubo de vidrio con tapa se pesaron 0.70 g (2.65 mmol) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, se agregaron 10 mL de una solución 3N de ácido clorhídrico, se tapó y se sumergió en aceite previamente caliente

a una temperatura de 90-100 °C (Figura 2.12), se dejó reaccionar tapado y sumergido por aproximadamente 1.5 horas.



Figura 2. 12 Síntesis de dietil 2-(tiofen-3-il) vinilfosfonato.

Una vez concluida la reacción el crudo de reacción se llevó a sequedad en un rotavapor, se pudo observar que el color café se hizo más intenso al concluir la reacción. A continuación se midió el avance de la reacción por TLC observando el producto esperado, posteriormente se purificó por cromatografía en columna.

El sistema que se utilizó fue 80:20 hexano:acetato de etilo, cabe señalar que el sistema 50:50 hexano: acetato de etilo fue el que logró que el producto deseado eluyera. A continuación, se concentró la solución en un rotavapor y se obtuvieron 0.65 g de dietil 2-(tiofen-3-il) vinilfosfonato.

Posteriormente el dietil 2-(tiofen-3-il) vinilfosfonato se hizo reaccionar con bromuro de trimetil silano para hidrolizar el éster fosfónico Figura 2.13.

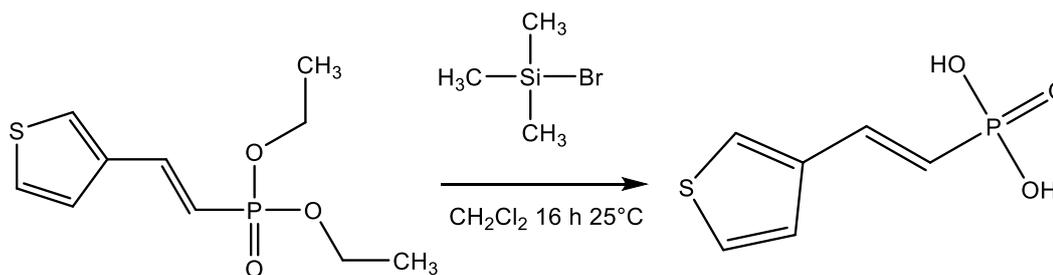


Figura 2. 13 Esquema de reacción del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.

Se pesó en un matraz de 50 mL 0.5 g (2 mmol) de dietil 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonato, se agregaron 25 mL de diclorometano anhidro, se bajó la temperatura a 0°C y a ésta temperatura se adicionó 0.61 g, (0.52 mL, 4 mmol) de bromuro de trimetil silano, todo bajo atmósfera de nitrógeno, se dejó en agitación por 16 horas, a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se realizó una cromatografía en placa, donde se logró observar que el ácido ya estaba formado, y se evaporó el disolvente en un rotavapor. (Figura 2.14)

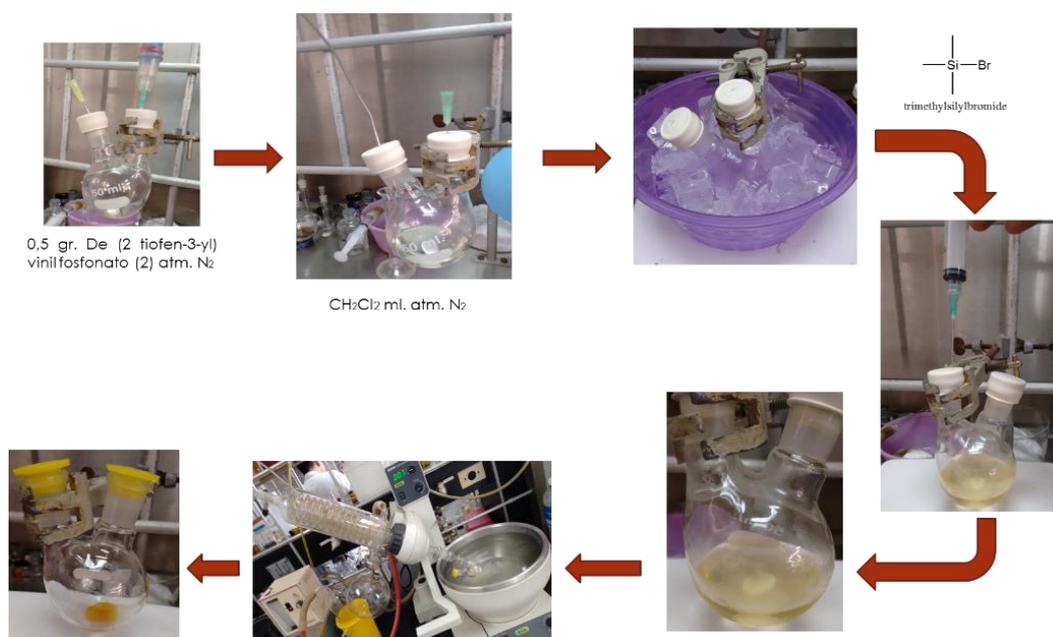


Figura 2. 14 Proceso de síntesis del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.

A continuación se agregaron 5 mL de agua fría y se puso en agitación por 20 minutos, aproximadamente y comenzó a precipitar, al comienzo se pudo observar un aumento de viscosidad de color café, que cambio a color blanco, se bajó la temperatura colocando el matraz en hielo, y esto provocó una mejor precipitación.

Se lavó con hexano agitó, filtró y se evaporó en un rotavapor se pudo observar un sólido color beige y se obtuvieron 0.27 g (Figura 2.15).



Figura 2. 15 Formación del ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.

2.3 Síntesis química de nanopartículas de CdS.

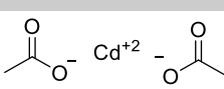
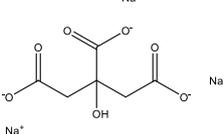
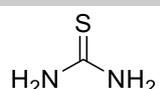
2.3.1 Metodología general para la preparación de las soluciones

En un vaso de precipitados de 100 mL se pesó la materia prima y se adicionó el solvente adecuado para cada caso, se agitó hasta que se disolvió completamente y cuando fue necesario se solubilizó mediante ultrasonido.

2.3.2 Materia prima

A continuación se describen las especificaciones de las materias primas que se utilizaron para las síntesis de nanopartículas de CdS por precipitación química y por microondas.

Tabla 2. 2 Reactivos empleados en la síntesis de nanopartículas de Sulfuro de Cadmio

REACTIVO	FÓRMULA MÍNIMA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Sulfuro de Sodio Na ₂ S·9H ₂ O	S^{2-} Na ⁺ Na ⁺	% Pureza P.M. 78,04 g/mol	Fermont
Acetato de cadmio Cd(OOCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	 Cd ²⁺	99,0 % Pureza PM. 266.0 g/mol	Alfa Aesar
Cloruro de cadmio CdCl ₂	Cd^{2+} Cl ⁻ Cl ⁻	% Pureza P.M 183,32 g/mol	Reasol
Citrato de Sodio Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	 Na ⁺	% Pureza P.M 258,06 g/mol	Fermont
Hidróxido de Potasio KOH	K ⁺ OH ⁻	% Pureza P.M 56,10 g/mol	J.T Baker
Tiourea CH ₄ N ₂ S	 S	99,0 % Pureza 76,12 g/mol	Fermont
Metanol CH ₄ O	H ₃ C-OH	99,9 % Pureza P.M. 32,04 g/mol	Fermont

2.3.4 Síntesis de nanopartículas por precipitación química.

Para realizar la síntesis de nanopartículas por precipitación química, se prepararon dos soluciones [59]:

Solución de Sulfuro de sodio 0.1 M: Se pesa 1.2 g (15.38 mmol) de Na_2S y se adicionan 50 mL de metanol.

Solución de Acetato de Cadmio 0.1 M: Se pesa 1.3 g (4.89 mmol) de acetato de cadmio y se adicionan 50 mL de metanol.

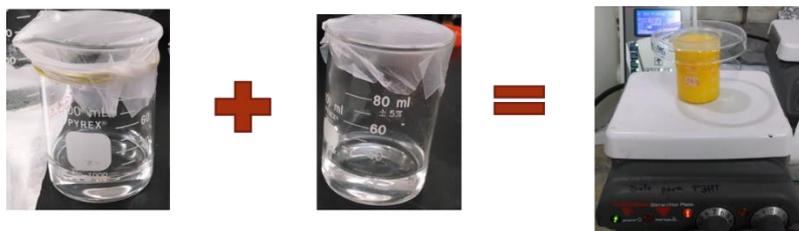


Figura 2. 16 Preparación de soluciones y adición de las mismas.

Una vez preparadas las dos soluciones (totalmente homogéneas) se colocó el vaso que contenía la Solución de Sulfuro de sodio en una parrilla con agitación magnética, dentro de la campana de extracción (por los vapores que puedan llegar a desprenderse) y a esta solución se agregó lentamente la Solución de acetato de cadmio, se dejaron en agitación por aproximadamente 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se observó un cambio en la coloración de transparente hasta amarillo intenso casi naranja (Figura 2.16).

Terminado el tiempo de reacción, se procedió a lavar las nanopartículas dos veces con ayuda de una centrifuga, a 3500 rpm por 5 minutos, de la siguiente forma: primero se realizaron 7 lavados con agua destilada, un lavado con 20 mL de metanol, 1 lavado con 50 mL de agua destilada y por último 1 lavado con 20 mL de metanol, entre cada lavado se utilizó el baño de ultrasonido por 10 minutos, posteriormente se dejaron secar por 7 días a temperatura ambiente. A continuación fueron trituradas en un mortero de ágata se obtuvieron 0,5 g de nanopartículas de CdS (Figura 2.17).

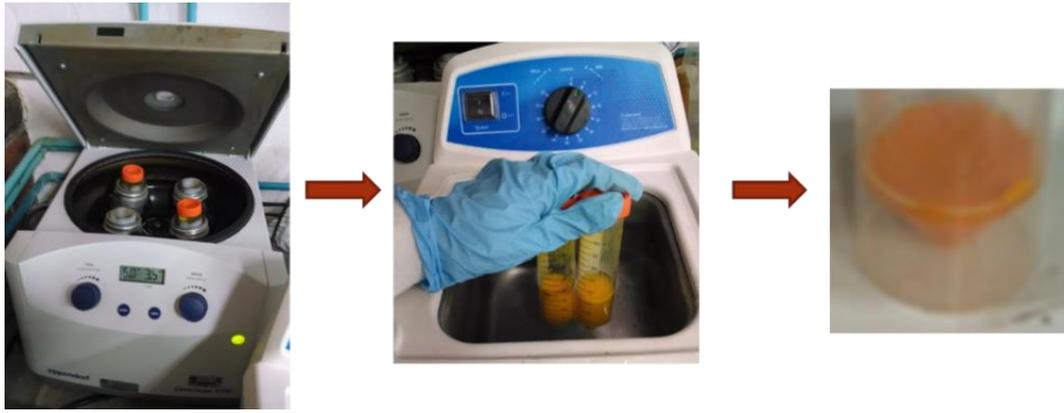


Figura 2. 17 Lavados de las nanopartículas de Sulfuro de Cadmio por centrifuga.

2.3.5 Síntesis de nanopartículas por microondas.

Para la síntesis de nanopartículas de Sulfuro de Cadmio por microondas, se prepararon las siguientes soluciones:

Solución de Cloruro de Cadmio 0.03 M.

Se pesó 0.13 g (0.7 mmol) de Cloruro de cadmio y se agregó 19 mL de agua desionizada.

Solución de Citrato de Sodio 0.1 M

Se pesó 0.26 g (1.04 mmol) de Citrato de Sodio y se adicionó 9 mL de agua desionizada.

Solución de Hidróxido de Potasio 0.1 M

Se pesó 0.017 g (0.30 mmol) de Hidróxido de Potasio y se agregó 3 mL de agua desionizada.

Solución de Tiourea 0.3 M

Se pesó 0.434 g (5.70 mmol) de Tiourea y se agregó 19 mL de agua desionizada.

Una vez preparadas las soluciones, se puso en agitación la solución de Cloruro de cadmio 0.03 M y poco a poco se agregó la solución de citrato de sodio 0.1 M, después se adicionó la solución de Hidróxido de Potasio 0.1 M, la solución de Tiourea 0.3 M y por último se agregó 1 mL de agua

desionizada. Se dejó en agitación aproximadamente 5 minutos y se midió el pH el cual debe estar entre 8.5 y 8.8. Posteriormente se colocó en un tubo de teflón y se introdujo en el equipo de microondas a 140 °C por 30 minutos (Figura 2.18).

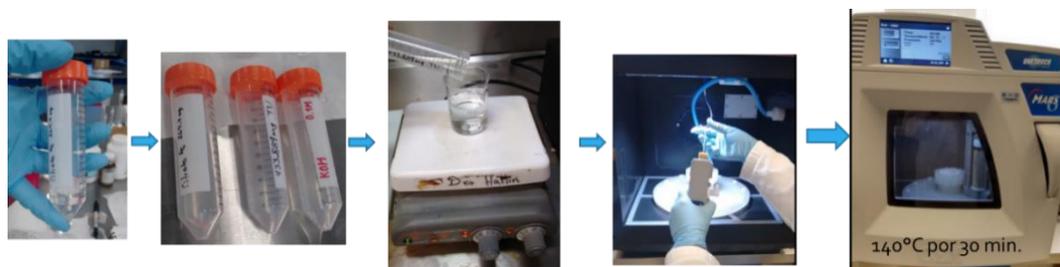


Figura 2. 18 Proceso de Síntesis de nanopartículas de CdS por microondas

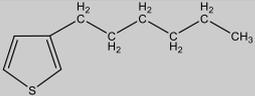
Terminando la reacción se procedió a lavar las nanopartículas dos veces con ayuda de una centrifuga, a 3500 rpm por 5 minutos, utilizando metanol 20 mL aproximadamente. Se dejaron secar por 7 días a temperatura ambiente para luego ser trituradas en un mortero de ágata, se obtuvieron 0.025 g de nanopartículas de CdS.

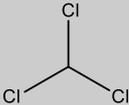
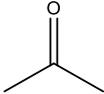
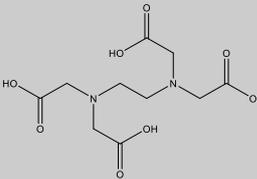
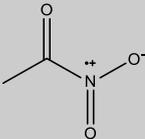
2.4 Síntesis química del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y compositos.

2.4.1 Materia prima

Las materias primas utilizadas para realizar las síntesis de los poli(3-hexiltiofenos) y compositos se enlistan en la siguiente tabla:

Tabla 2. 3 Reactivos utilizados para las síntesis de los P3HT.

REACTIVO	FÓRMULA MÍNIMA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
3-Hexil-Tiofeno C ₁₀ H ₁₆ S		99% Pureza P.M. 168,30 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Tricloruro de hierro FeCl ₃	Cl ⁻ Fe ³⁺ Cl ⁻ Cl ⁻	97,0 % Pureza P.M. 162,20 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.

Cloroformo CHCl ₃		99.9% Pureza P.M. 119.38 g/mol	Fermont
Acetona (CH ₃) ₂ CO		99.6% Pureza P.M. 58,08 g/mol	Fermont
Metanol (CH ₃) ₂ CO	H ₃ C-OH	99.9% Pureza P.M. 32.04 g/mol	Fermont
Hidroxido de Amonio NH ₄ OH	NH ₄ ⁺ OH ⁻	28.8% Pureza P.M. 35.05 g/mol	J.T. Baker
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈		98% Pureza P.M. 292.24564 g/mol	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ácido Clorhídrico HCl	Cl-H	37,4 % Pureza P.M. 36,46 g/mol	Fermont
Acetonitrilo CH ₃ CN		99.8% Pureza P.M. 41.05 g/mol	Fermont.

Se realizaron tres síntesis de compositos P3HT-CdS variando el método de lavado, con la finalidad de conservar la mayor parte de Nps de CdS dentro de la matriz polimérica y también debido a que las NPs de CdS son solubles en varios de los solventes utilizados normalmente para purificar el polímero. Las modificaciones basadas en la purificación de los compositos sintetizados fueron las siguientes:

- Composito-1 al cual se le realizaron todos los lavados (Metanol, Ácido Clorhídrico al 10%, Acetona, Hidróxido de Amonio 10%, EDTA al 1%, Agua desionizada),
- Composito-2 a este se le realizaron todos los lavados excepto ácido Clorhídrico al 10% y
- Composito-3 el cual solo se lavó con metanol y acetonitrilo.

Como referencia se sintetizó el P3HT con la misma metodología de purificación, es por ello que se sintetizó: P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3.

2.4.2 Síntesis química del P3HT ((todos los lavados) P3HT-1).

La síntesis del P3HT se llevó a cabo con la finalidad de comparar sus propiedades fisicoquímicas con los compositos preparados, todas las síntesis fueron realizadas a una temperatura de 0°C.

Antes de llevar a cabo las síntesis del P3HT y de los compósitos se destiló el monómero 3-hexiltiofeno, y se secó el cloroformo utilizado descrito en la sección 2.1.3 y 2.1.4.

La síntesis del P3HT se llevó a cabo mediante la reacción que se muestra en la siguiente figura:

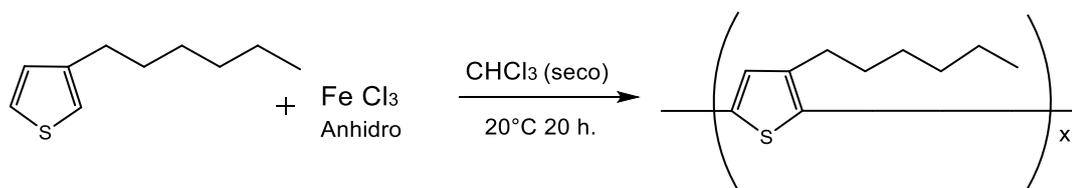


Figura 2. 19 Esquema de síntesis del P3HT.

Dentro de la cámara de guantes (la cual se purgo con nitrógeno 4 veces) se pesaron 1.08 g (6.64 mmol) de FeCl_3 al 97% en el reactor, y se midieron 0.5 mL (2.34 mmol) de 3HT en un matraz bola de 50 mL (Figura 2.20).



Figura 2. 20 Cámara de guantes ya purgada, con reactivos utilizados.

Se prepararon dos soluciones:

SOLUCIÓN 1: Al FeCl_3 anteriormente pesado en la cámara de guantes se le agregaron 37 mL de cloroformo seco con ayuda de una cánula.

SOLUCIÓN 2: Al monómero 3HT antes medido dentro de la cámara de guantes se le agregaron 6.7 mL de cloroformo seco con ayuda de una cánula.

Los dos matraces se pusieron a agitar durante 30 minutos y al reactor (el matraz que contenía la solución 1 se le colocó un sistema de enfriamiento a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se agregó la solución 2 a 1, gota a gota, con una cánula de diámetro pequeño, lográndose un goteo continuo, este paso se concluyó al término de 1 hora aproximadamente.



Figura 2. 21 Reactor de la Síntesis de P3HT.

La mezcla se dejó en agitación constante, 24 horas a temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.21), posteriormente se precipitó agregando 225 mL de metanol y dejando en agitación por 30 minutos más.

Una vez precipitado el polímero se filtró y se lavó con ayuda de una centrifuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos (Figura 2.22), se realizaron tres lavados de cada solución con diferentes solventes: metanol, ácido clorhídrico al 10%, acetona, hidróxido de amonio 10%, EDTA al 1%, agua desionizada.



Figura 2. 22 Polímero lavado mediante aceleración centrifuga.

Una vez lavado el polímero, se secó por 24 horas a 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxhlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el polímero se secó por 24 horas a 55 °C. Una vez secado el polímero se obtuvieron 0.38 g, este polímero es de color negro y verde lustroso como lo muestra la Figura 2.23.

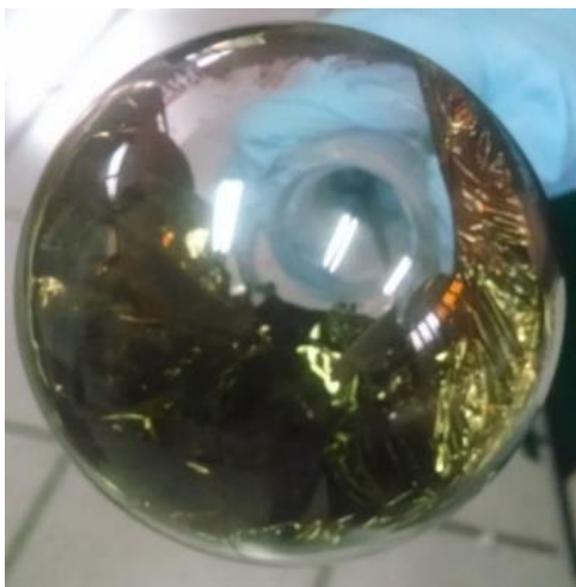


Figura 2. 23 Poli(3-hexiltiofeno).

2.4.3 Síntesis química del P3HT ((sin lavado de HCl) P3HT-2).

Para la síntesis química del P3HT sin el lavado de ácido clorhídrico se siguió la misma metodología que para el P3HT con todos los lavados (hasta antes del proceso de lavado), mediante el esquema de reacción indicado en la Figura 2.19.

Después de precipitado el polímero se filtró y se lavó con ayuda de una centrífuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se realizaron tres lavados de cada solución usando los siguientes solventes: metanol, acetona, hidróxido de amonio 10%, EDTA al 1%, agua desionizada.

Una vez lavado el polímero, se secó durante 24 horas a 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el polímero se secó por 24 horas a 55 °C, una vez seco se obtuvieron 0.21 g del polímero.

A simple vista las características del polímero fueron muy similares al anterior, de coloración verde lustroso, sin embargo se pudo observar una disminución en el brillo.

2.4.4 Síntesis química del P3HT ((lavado con metanol y acetonitrilo) P3HT-3).

Para la síntesis química del P3HT lavado con metanol y acetonitrilo se siguió la misma metodología que para el P3HT con todos los lavados (hasta antes del proceso de lavado) bajo el esquema de reacción indicado en la Figura 2.26.

Después de precipitado el polímero se filtró y se lavó con ayuda de una centrífuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se utilizaron únicamente los siguientes solventes: metanol con el cual se realizaron tres lavados, y acetonitrilo con el que se realizaron 11 lavados (Figura 2.24).

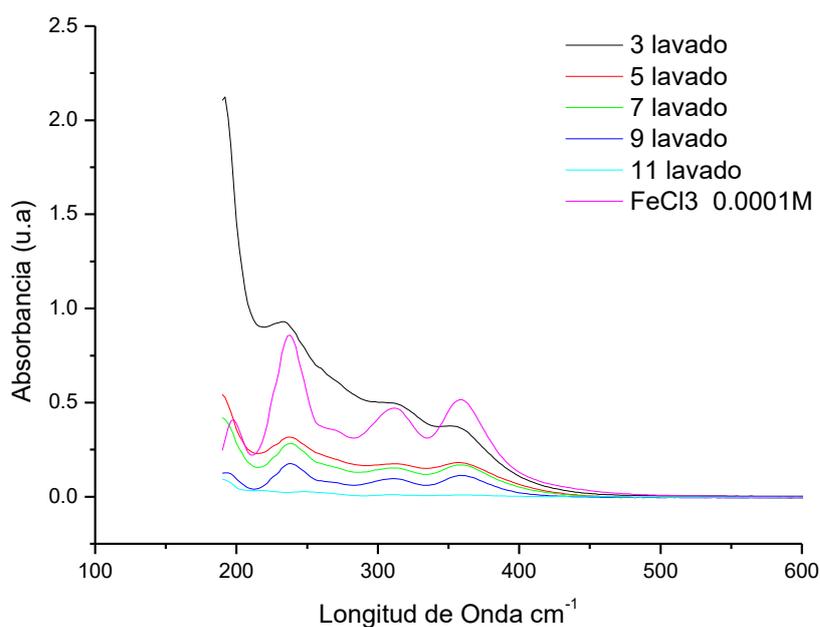


Figura 2. 24 Espectro de absorción de los residuos del P3HT-3 para la determinación de número de lavados.

Una vez lavado el polímero, se secó por 24 horas a 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxhlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el polímero se secó por 24 horas a 55 °C. Una vez seco el polímero se obtuvieron 0.35 g, la coloración de este polímero fue muy similar al P3HT-1.

2.5 Síntesis química de los compositos poli(3-hexiltiofeno)/NPs Sulfuro de Cadmio (por precipitación química) (P3HT/CdS)

2.5.1 Materia prima

Para realizar las síntesis de los nanocompositos, se utilizaron las mismas materias primas que para las síntesis de los P3HT (Tabla 2.3).

2.5.2 Síntesis química del composito P3HT/CdS todos los lavados (Composito 1 ó COMP.-1).

La síntesis de los compositos se realizó bajo el siguiente esquema de reacción (Figura 2.25):

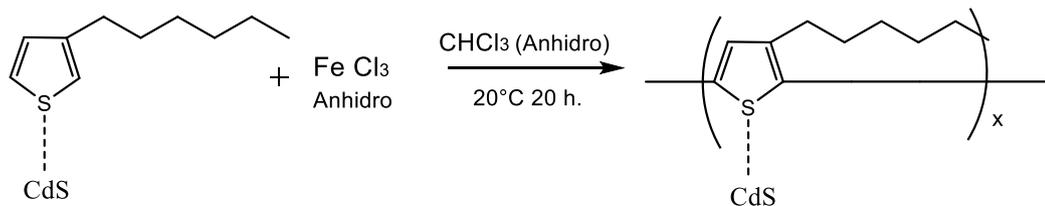


Figura 2. 25 Síntesis del compuesto P3HT/CdS (precipitación química).

La relación molar utilizada para todos los compositos de P3HT/CdS sintetizados fue de 3HT/CdS 1:0.249 (19.9 %wt de CdS, 0.1 g).



Figura 2. 26 Preparación de soluciones para síntesis de P3HT/CdS

La metodología utilizada fue la siguiente: se prepararon tres soluciones bajo atmosfera de nitrógeno:

SOLUCIÓN 1: Se pesaron 1.08 g (6.64 mmol) de FeCl₃ al 97% en un reactor de tres bocas de 100 mL, se adicionaron 22 mL de cloroformo seco con ayuda de una cánula.

SOLUCIÓN 2: Se midieron 0.5 mL (2.78 mmol) de monómero 3HT en un matraz bola de 50 mL , y se agregaron 6.7 mL de cloroformo seco con ayuda de una cánula.

SOLUCIÓN 3: En un matraz de 25 mL, se pesaron 0.1 g (0.692 mmol) de nanopartículas de CdS, y se agregaron 15 mL de cloroformo seco.

Los tres matraces se pusieron a agitar durante 30 minutos y el matraz con las nanopartículas de CdS se puso en baño de ultrasonido por aproximadamente 20 minutos, después de transcurridos los 30 minutos, se agregaron las nanopartículas al monómero y se dejaron en agitación 10 minutos más, transcurrido el tiempo se agregó al reactor (el matraz que contenía la solución 1 y que se equipó con un sistema de enfriamiento a 0 °C), gota a gota, con una cánula de diámetro pequeño, lográndose un goteo continuo, este paso se concluyó al término de 1 hora aproximadamente (Figura 2.27).



Figura 2. 27 Traslado de monómero y nanopartículas de CdS al matraz de reacción.

La mezcla se dejó en agitación constante, 24 horas a temperatura de 0 °C, se precipitó agregando 225 mL de metanol y dejando en agitación por 30 minutos más.

Una vez precipitado el compuesto se filtró y se lavó con ayuda de una centrifuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se realizaron tres lavados de cada solución usando las siguientes solventes: metanol, ácido clorhídrico al 10%, acetona, hidróxido de amonio 10%, EDTA al 1%, agua desionizada. Una vez lavado el polímero, se secó por 24 horas a 55° C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxhlet, cabe señalar que en los compositos al realizar la extracción, en el cartucho quedaba más polímero no soluble que el que quedaba en el caso de los P3HT's.

Se continuó la extracción hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el composito se secó por 24 horas a 55 °C. Una vez seco el composito se obtuvieron 0.25 g, éste es de color negro, se pudo observar una pérdida de elasticidad y brillo en comparación con el P3HT. (Figura 2.28)

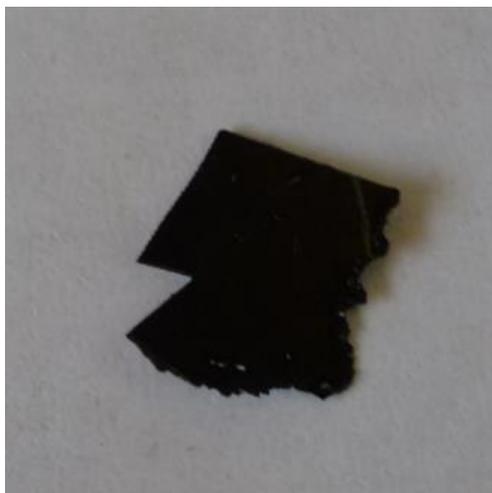


Figura 2. 28 Composito P3HT/CdS todos los lavados.

2.5.3 Síntesis química del composito P3HT/CdS sin lavado de HCl (Composito 2 ó COMP-2).

Para la síntesis del composito de P3HT/CdS (sin lavado de HCl) se siguió el esquema de reacción de la Figura 2.25, y por lo tanto la misma metodología (hasta antes de los lavados) usada para el composito de P3HT/CdS (con todos los lavados).

Entonces, una vez precipitado el composito se filtró y se lavó con ayuda de una centrifuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se realizaron tres lavados de cada solución, y se utilizaron las siguientes solventes: metanol, acetona, hidróxido de amonio 10%, EDTA al 1%, agua desionizada.

Una vez lavado el composito, se secó por 24 horas a 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxhlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el polímero se secó por 24 horas a 55 °C, una vez seco el polímero se obtuvieron 0.28 g.

El composito obtenido es de color negro, y también se pudo observar una pérdida de elasticidad y brillo en comparación con el P3HT, cabe señalar que este composito fue el menos elástico (Figura 2.29).



Figura 2. 29 Composito P3HT/CdS (sin lavado de HCl)

2.5.4 Síntesis química del composito P3HT/CdS lavado con metanol y acetonitrilo (Composito 3 ó COMP-3).

Para la síntesis química del composito P3HT/CdS lavado con metanol y acetonitrilo se siguió el esquema de reacción de la Figura 2.25, y por lo tanto la misma metodología (hasta antes del proceso de lavado) que para el composito de P3HT/CdS (con todos los lavados).

Después de precipitado el composito, se filtró y se lavó con ayuda de una centrifuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se utilizaron únicamente las siguientes solventes: metanol con el cual se realizaron tres lavados, y acetonitrilo con el que se realizaron 11 lavados, este número de lavados al igual que en el caso anterior para P3HT fue seleccionado de acuerdo al resultado de un análisis de UV-VIS con el que se procedió a

medir los residuos de cada lavado con el fin de verificar la ausencia del FeCl_3 en el P3HT, con el objetivo de obtenerlo de la forma más limpia posible (Figura 2.24).

Una vez lavado el composito, se secó a 24 horas a $55\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxhlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el composito se secó por 24 horas a $55\text{ }^\circ\text{C}$, una vez concentrado el composito se obtuvieron 0.22 g. de composito.

El color de este composito fue negro, muy parecido al composito 1 y también se pudo observar una pérdida de elasticidad y brillo en comparación con el P3HT (Figura 2.30).



Figura 2. 30 Composito P3HT/CdS (lavado con metanol y acetonitrilo).

2.6 Síntesis química de los compositos poli(3-hexiltiofeno)/NPs Sulfuro de Cadmio (por microondas) (P3HT/CdS)

De acuerdo a resultados preliminares obtenidos, se decidió utilizar el método de síntesis y lavado del composito 3, ya que fue el que presentó mayor incorporación de Np's de CdS, debido a esto, todas las síntesis posteriores se realizaron con la misma metodología del composito 3.

2.6.1 Síntesis química del compuesto P3HT/CdS microondas (COMP-FRMW).

Para la síntesis química del compuesto P3HT/CdS por microondas, lavado con metanol y acetonitrilo se siguió el mismo esquema de reacción ilustrado en la Figura 2.25 usado en los compositos anteriores, y con la misma metodología que para el composito 3.

Después de precipitado el composito se filtró y se lavó con ayuda de una centrífuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se utilizaron únicamente las siguientes solventes: metanol con el cual se realizaron tres lavados, y acetonitrilo con el que se realizaron 11 lavados.

Una vez lavado el composito, se secó por 24 horas a 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción Soxlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el composito se secó por 24 horas a 55 °C, una vez seco el polímero se obtuvieron 0.29 g. Se pudo observar que el composito tenía un color negro con mucho brillo, muy parecido al P3HT (Figura 2.31).



Figura 2. 31 Composito P3HT/CdS por microondas.

2.7 Funcionalización de las NPs de CdS

Como se mencionó en la sección 1.6.1, la unión química directa de polímeros sobre las superficies de nanopartículas puede mejorar la capacidad de transferencia de carga y la estabilidad química de los materiales compositos resultantes [20], de ahí la importancia de la

funcionalización de dichas nanopartículas, además de que se prevee una mayor incorporación así como dispersión de las mismas dentro de la matriz polimérica, por esto fue que se procedió a funcionalizar las Np's de CdS. Cabe señalar que la funcionalización de nanopartículas de CdS por precipitación química y microondas se realizó bajo la misma metodología la cual se describe a continuación:

2.7.1 Funcionalización de NPs de CdS (precipitación química ó microondas) con agentes de funcionalización.

La funcionalización de NPs de CdS con cada agente de funcionalización se desarrolló bajo los siguientes esquemas de reacción:

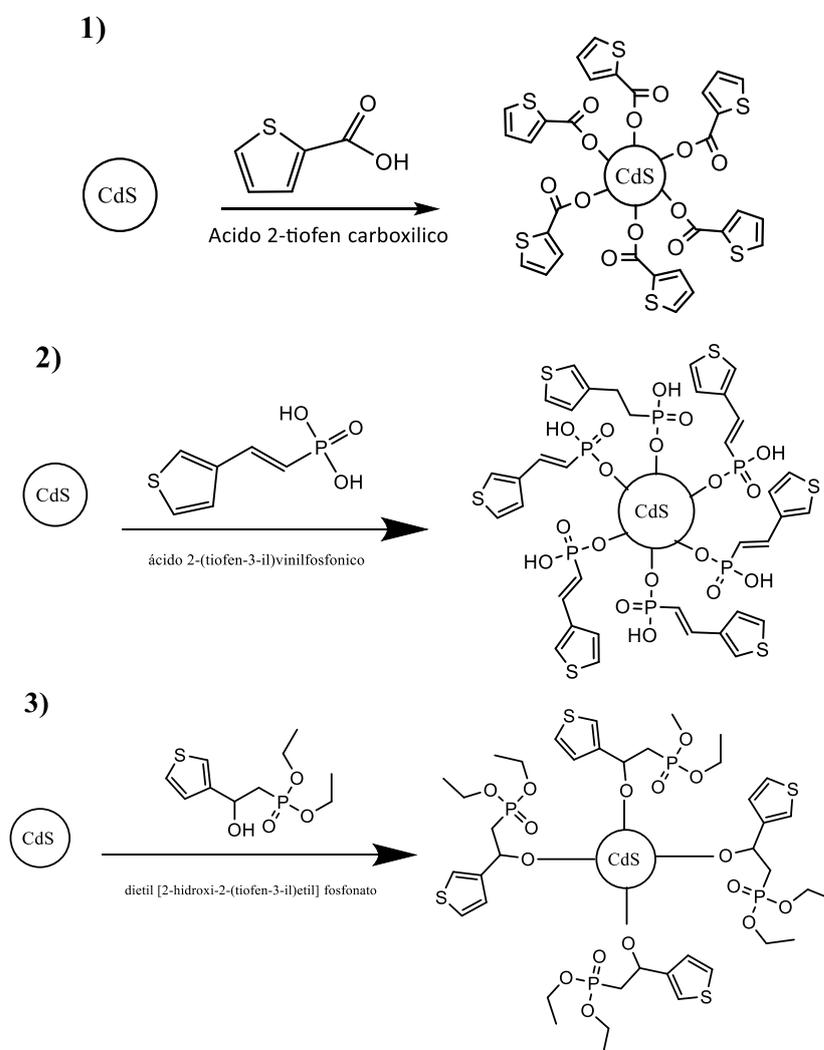


Figura 2. 32 Funcionalización de NPs de CdS con 1) ácido 2-tiofen carboxílico 2) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico 3) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

En un matraz aforado de 25 mL se colocó el agente correspondiente y se aforó con cloroformo para preparar una solución 4×10^{-1} M de cada agente funcionalizante. Del agente 1 se pesaron 0.0013 g (0.0101 mmol), para el agente 2 se utilizaron 0.0019 g (0.0009 mmol) y del agente 3 se utilizaron 0.0026 g (0.0009 mmol).



Figura 2. 33 Solución de ácido 2-tiofencarboxílico.

Posteriormente en un matraz de 50 mL se colocó el polvo de Nps de CdS (sintetizadas por precipitación química (Figura 2.34 a) ó por microondas (Figura 2.34 b), con cada solución de cada agente funcionalizante en agitación por 12 horas a temperatura ambiente, después las nanopartículas funcionalizadas se lavaron con cloroformo para eliminar restos del agente funcionalizante y se secaron a 55 °C por 24 horas.



Figura 2. 34 Funcionalización de NPs de CdS: a) por precipitación química y b) por microondas.

2.8 Síntesis química de los compositos (P3HT/NPs CdS) poli(3-hexiltiofeno)/Nanoparticulas de Sulfuro de Cadmio (sintetizado por precipitación química y microondas) funcionalizadas.

2.8.1 Síntesis química de compositos P3HT/(NPs CdS (precipitación química) funcionalizadas); NPs CdS funcionalizadas con: a) ácido 2-tiofen carboxílico, b) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y c) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

La síntesis de los compositos de P3HT/NPs CdS, donde las NPs de CdS se sintetizaron por precipitación química y posteriormente fueron funcionalizadas con los agentes funcionalizantes 1, 2 y 3 se realizó bajo los siguientes esquemas de reacción dependiendo el caso: (Figuras 2.35-2.37).

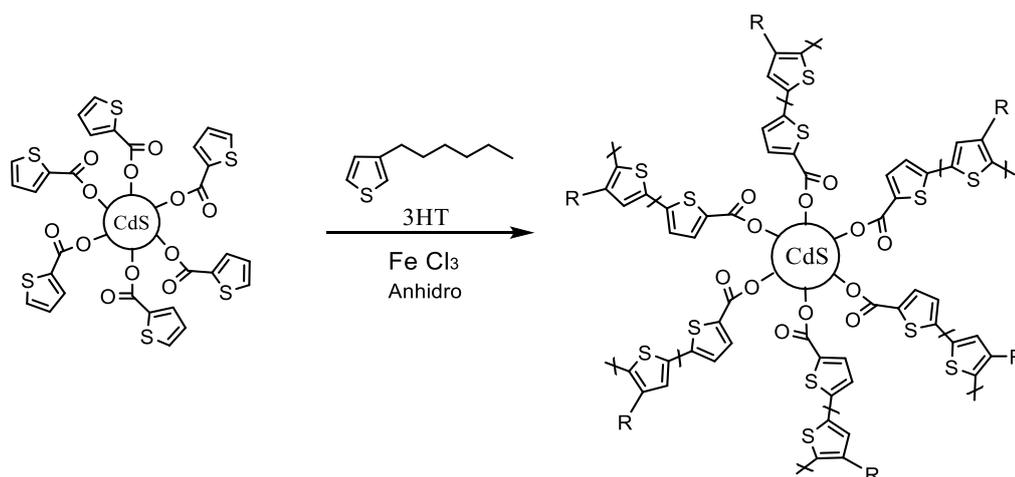


Figura 2. 35 Síntesis de los compositos de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico (COMP-F1).

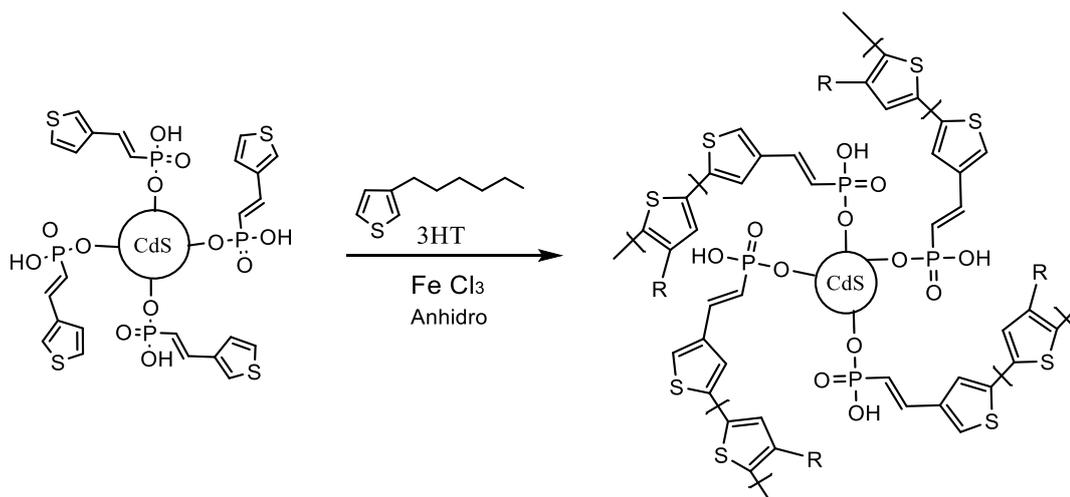


Figura 2. 36 Síntesis de los composites de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (COMP-F2).

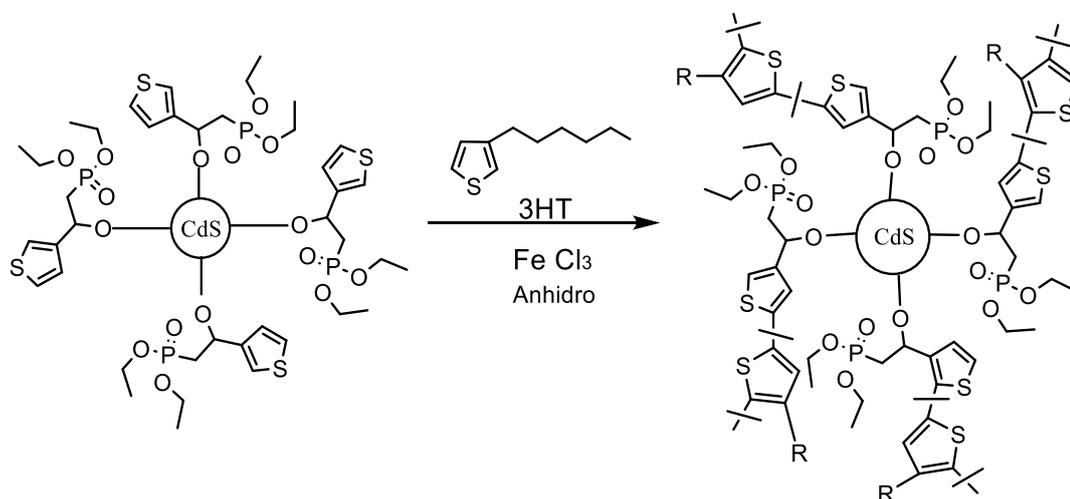


Figura 2. 37 Síntesis de los composites de P3HT/NPs CdS (precipitación química) funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (COMP-F3).

Cabe mencionar que la relación molar utilizada para todos los composites de P3HT/CdS sintetizados fue de 3HT/CdS 1:0.249 (17.6 %wt de CdS, 0.1 g), y la metodología de síntesis utilizada fue la del composito 3.

El método de síntesis fue el siguiente: dentro de la cámara de guantes se pesaron 1.08 g (6.64 mmol) de FeCl₃ al 97% en el reactor, y se midieron 0.5 mL (2.78 mmol) de 3HT en un matraz bola de 50 mL, y 0.1 g de CdS funcionalizadas en un matraz bola de 50 mL, una vez pesados se prepararon tres soluciones (Figura 2.38):

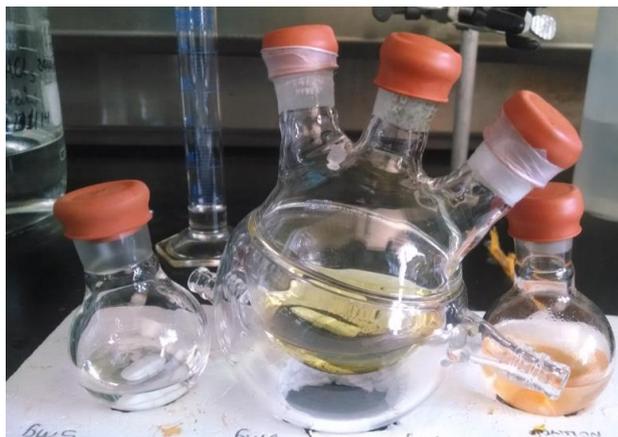


Figura 2. 38 Preparación de soluciones para síntesis de composites funcionalizados.

SOLUCIÓN 1: Al FeCl_3 anteriormente pesado en la cámara de guantes se le agregaron 22 mL de cloroformo seco con ayuda de una cánula.

SOLUCIÓN 2: Al monómero 3HT antes medido dentro de la cámara de guantes se le agregaron 6.7 mL de cloroformo anhidro con ayuda de una cánula.

SOLUCIÓN 3: Al matraz que contenía las nanopartículas funcionalizadas de CdS, se agregó de igual forma 15 mL de cloroformo anhidro.

Los tres matraces se pusieron a agitar durante 30 minutos y el matraz con las nanopartículas de CdS se puso en baño de ultrasonido por aproximadamente 20 minutos, después de transcurridos los 30 minutos, se agregaron las nanopartículas al monómero y se dejaron en agitación 10 minutos más, después de este tiempo ésta mezcla se agregó al reactor (el matraz que contenía la solución 1 y que se equipó con un sistema de enfriamiento a $0\text{ }^\circ\text{C}$), gota a gota, con una cánula de diámetro pequeño, lográndose un goteo continuo, este paso se concluyó al término de 1 hora aproximadamente.



Figura 2. 39 Traslado de monómero y nanopartículas funcionalizadas de CdS al matraz de reacción.

La mezcla se dejó en agitación constante 24 horas a temperatura de 0 °C, luego se precipitó agregando 225 mL de metanol y dejando en agitación por 30 minutos más.

Después de precipitado el composito se filtró y se lavó con ayuda de una centrifuga a 3500 rpm por aproximadamente 10 minutos, se utilizaron únicamente los siguientes solventes: metanol con el cual se realizaron tres lavados, y acetonitrilo con el que se realizaron 11 lavados.

Una vez lavado el composito, se secó durante 24 horas a de 55 °C, posteriormente se separó la parte soluble mediante una extracción soxlet, hasta que el cloroformo circundante quedó transparente, el composito se secó por 24 horas a 55 °C, una vez seco se obtuvieron 0.44 g, para el caso de usar las NPs CdS funcionalizadas con ácido 2-tiofen carboxílico (COMP-F1), 0.32 g para el caso de usar las NPs CdS funcionalizadas con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (COMP-F2), y 0.37 g para el caso de usar las NPs CdS funcionalizadas con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (COMP-F3) .

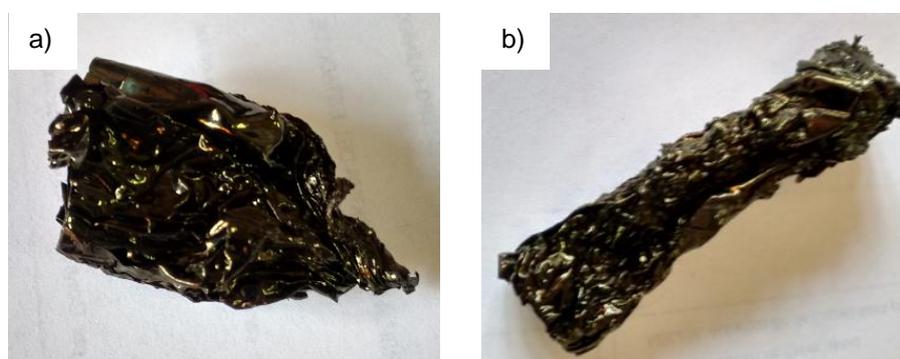


Figura 2. 40 Composito P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 1 (COMP-F1) (a), Composito P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 2 (COMP-F2)(b).

En general los compositos con nanoparticulas de Cds funcionalizadas mostraron a simple vista un color más oscuro que para el P3HT, los tres se obtuvieron en forma de película con elasticidad y brillo muy parecidos al P3HT.



Figura 2. 41 Composito P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con agente 3 (COMP-F3).

2.8.2 Síntesis química del composito P3HT/(NPs CdS (microondas) funcionalizadas); NPs CdS funcionalizadas con: a) ácido 2-tiofen carboxílico, b) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y c) dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etilfosfonato.

Para la síntesis de los compositos P3HT/NPs CdS, donde las NPs de CdS se sintetizaron por microondas y posteriormente fueron funcionalizadas con diferentes compuestos: ácido 2-tiofen carboxílico, ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, se siguió la misma metodología y esquema de reacción utilizado para los compositos P3HT/(NPs CdS (precipitación química) funcionalizados, solo que en este caso se utilizaron NPs de CdS sintetizadas por microondas.

Se obtuvieron 0.31 g del composito cuando se utilizaron las NPs CdS funcionalizadas con ácido 2-tiofen carboxílico (COMP-F1MW), cuando fueron utilizadas las NPs CdS funcionalizadas con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (COMP-F2MW) se obtuvieron 0.22 g y en el caso de usar las NPs CdS funcionalizadas con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (COMP-F3MW) fueron obtenidos 0.40 g del composito.

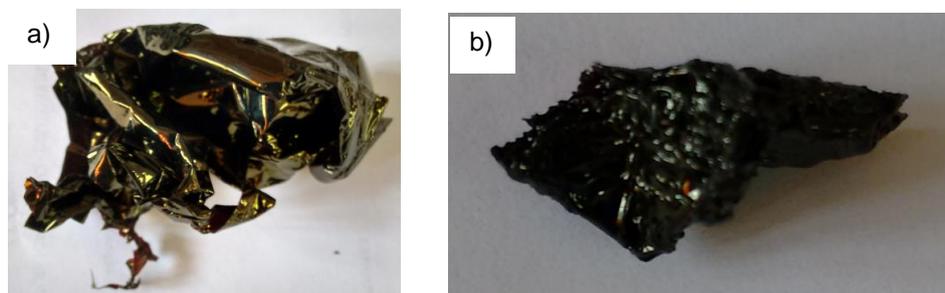


Figura 2. 42 Composito P3HT/NPs de CdS microondas funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico COMP-F1MW (a), Composito P3HT/NPs de CdS microondas funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico COMP-F2MW (b).



Figura 2. 43 Composito P3HT/NPs de CdS precipitación química funcionalizado con dietil 2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato COMP-F3MW.

Como podemos observar los diferentes compositos con nanoparticulas de CdS por microondas son más lustrosos que los compositos con nanoparticulas por precipitación química, en particular el COMP-F2MW presento un color más oscuro además de una consistencia al tacto “pegajosa”, aspecto físico que los demás compositos no presentaron. (Figuras 2.42 y 2.43)

2.9 Formación de películas por la técnica spin-coating

El recubrimiento por spin-coating es un procedimiento utilizado para aplicar uniformemente películas sobre sustratos planos [44], el método consiste en dejar caer en este caso una gota de una solución de concentración conocida con la ayuda de una jeringa sobre un vidrio corning (ITO) previamente limpio y seco, bajo atmósfera de nitrógeno.

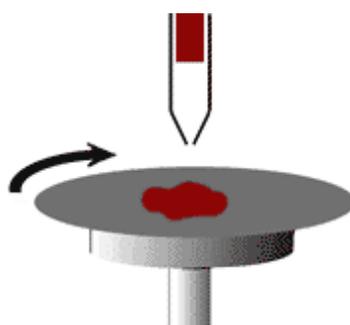


Figura 2. 44 Formación de película por la técnica spin-coating.

El sustrato gira a una velocidad constante y controlada, la aceleración centrípeta es la que causa que el polímero se expanda en el sustrato dando como resultado una película de grosor uniforme.

Después de dejar caer la gota sobre el sustrato se continuó por 1 minuto más aproximadamente hasta que se evapora el disolvente (clorobenceno), la siguiente figura muestra las etapas de formación de una película.

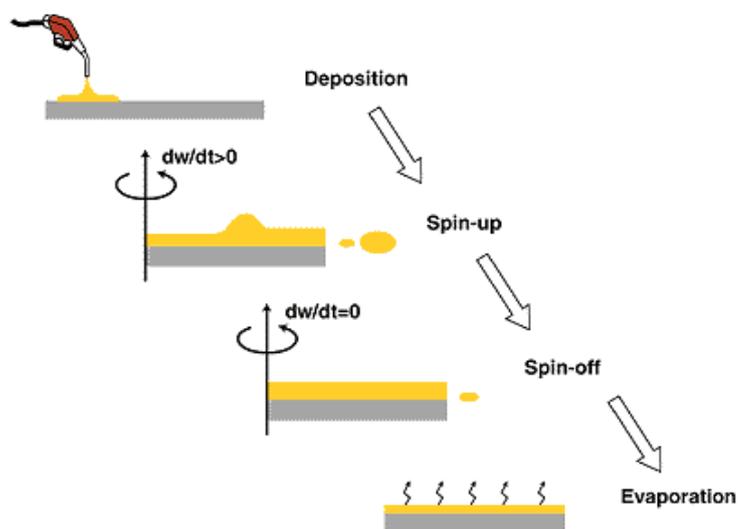


Figura 2. 45 Etapas de formación de películas por la técnica spin-coating.

Tanto el grosor y otras propiedades de las películas dependerán de los parámetros programados. En este caso para todos los polímeros sintetizados los parámetros fueron los siguientes:

Tabla 2. 4 Parámetros programados para la obtención de películas por la técnica spin coating.

Tiempo de secado (min)	rpm (Revoluciones por minuto)	Concentraciones (mg/ml)	SUSTRATO
0.45	2,000	4 mg/300 μ L de clorobenceno	Vidrio corning

2.10 Dopado de películas poliméricas.

Antes de ser dopadas las películas de cada polímero y composito mostraron diferentes coloraciones como se puede observar en la Figura 2.46, que muestra las coloraciones de algunos de los compositos probados en celdas solares.

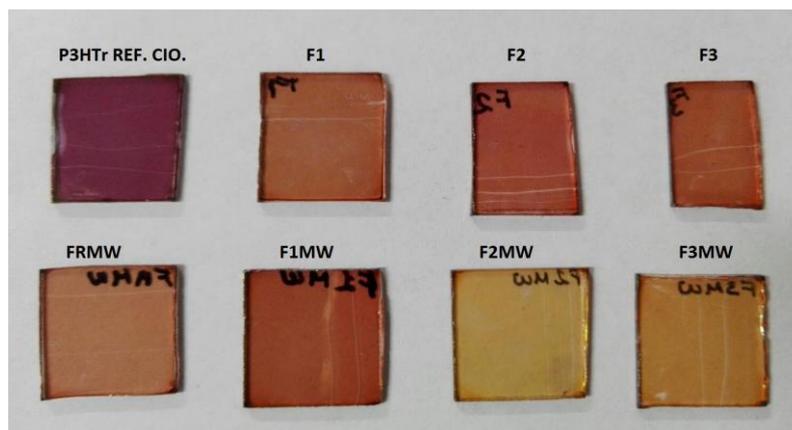


Figura 2. 46 Diferencias de coloración de algunos compositos sintetizados.

Para dopar las películas poliméricas se utilizó una solución de FeCl_3 0.3 molar en nitrometano (CH_3NO_2), las películas se sumergen completamente en esta solución por 30 segundos aproximadamente, se enjuagan en nitrometano y se secan con aire.

Una vez dopadas el color de las películas cambió de color rojo-naranja a azul azul claro dependiendo el caso para cada composito, en general se puede decir que se hicieron más oscuras como se puede observar en las figura 2.47, en el estado dopado se puede apreciar claramente la coloración diferente en el P3HT (azul).

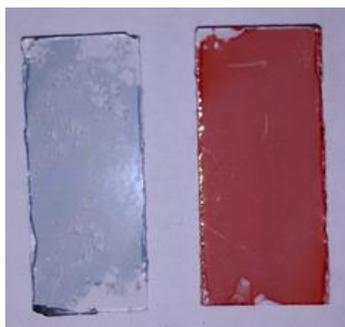


Figura 2. 47 Película de P3HT (izquierda dopada, derecha sin dopar).

2.11 Construcción de dispositivos fotovoltaicos.

La fabricación de dispositivos fotovoltaicos se realizó bajo la siguiente arquitectura:

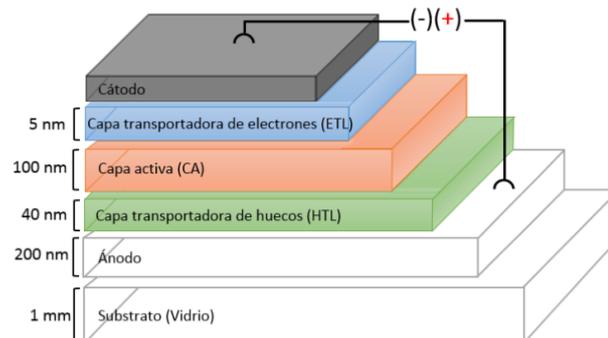


Figura 2. 48 Arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

Bajo la misma arquitectura tenemos los siguientes diagramas energéticos:

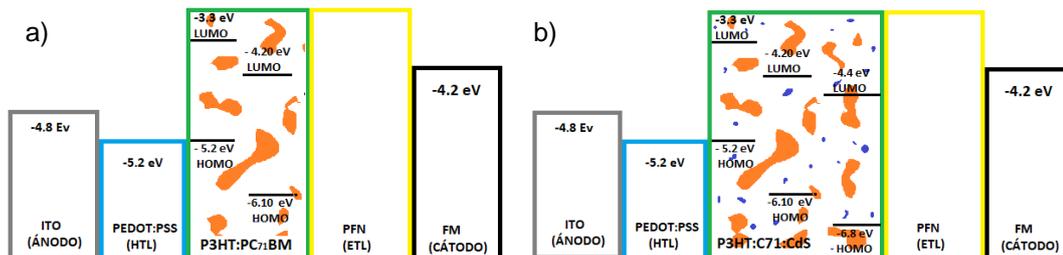


Figura 2. 49 Diagramas energéticos de los dispositivos fabricados.

PREPARACION DE MATERIAL ANTES DELA FABRICACIÓN DE LA CELDA:

Preparación de ITO: El ITO se lavó con jabón neutro, agua, acetona y alcohol isopropílico para asegurar la limpieza de cada sustrato, se dejan secar a 80 °C por 24 horas y antes de comenzar la fabricación se da un tratamiento con plasma por 15 minutos aproximadamente con el fin de lograr una buena adhesión de PEDOT:PSS sobre el sustrato.

Preparación de PEDOT:PSS: El PEDOT:PSS se filtra tres veces, las primeras dos con una pipeta pasteur y algodón y una más con una punta de micropipeta y algodón, antes de aplicarlo sobre el sustrato, se reserva a 0 °C.

Preparación de capa activa: Se prepara una solución de, polímero (P3HT ó P3HT/CdS):PC₇₁BM:

Se pesan 0.004 g de polímero y 0.0032 g de PC₇₁BM se adiciona un pequeño agitador magnético, se agrega con la ayuda de una micropipeta 291 µL de diclorobenceno y 9 µL de 1,8 diiodooctano, estos en cámara de nitrógeno, lográndose así una concentración de (Polímero ó Composito)/PC₇₁BM de 1:0.8, se tapa y se deja en agitación por 24 horas a 55 °C hasta lograr su total disolución.

Preparación de PFN: Se pesan 4 mg de PFN y se colocan en un vial de 30 ml, se adicionan 14 ml de alcohol metílico y 20 µL de ácido acético o bien hasta que el PFN logre su total disolución, se deja en agitación por 24 horas, posteriormente se reserva a 0°C aislado de la luz.

CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS:

- 1) Una vez limpio el ITO se coloca del lado conductor y se da tratamiento por plasma durante 15 minutos.
- 2) Se llevan los vidrios ITO al equipo spin-coating, y sobre uno a uno del lado conductor se depositan aproximadamente 80-100 µL de PEDOT:PSS a 4500 rpm por 1 minuto.
- 3) Una vez aplicado en PEDOT:PSS sobre el vidrio ITO, se llevan a horno a 80°C por 25 minutos.
- 4) Posteriormente se aplican 50 µL de capa activa a 2000 rpm durante 1 minuto, en el equipo spin-coating.
- 5) A continuación se llevan al horno a 80°C por 15 minutos.

- 6) Se aplica aproximadamente 100 μL de PFN a 5500 rpm por 30 segundos en el equipo spin-coating.
- 7) Nuevamente se secan en el horno a 80°C por 15 minutos.
- 8) Se enmascaran (Con ayuda de cinta adhesiva "mágica" se delimita el área de la celda en este caso 0.07 cm^2) (Figura 2.47).
- 9) Se deposita field's metal.
- 10) Se limpia una parte de cada sustrato con el fin de colocar un electrodo de medición de la celda.
- 11) Por último se procede a medir la eficiencia de cada celda.

Las celdas elaboradas son de 0.07 cm^2 de área y se midieron en un simulador solar marca Simulador Solar Sciencetech SS150, el cual se calibró la intensidad de la luz a $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ usando una celda de referencia de Silicio, las mediciones de las curvas J-V se realizaron bajo condiciones ambientales utilizando un Keithley 2450 como fuente de medición.

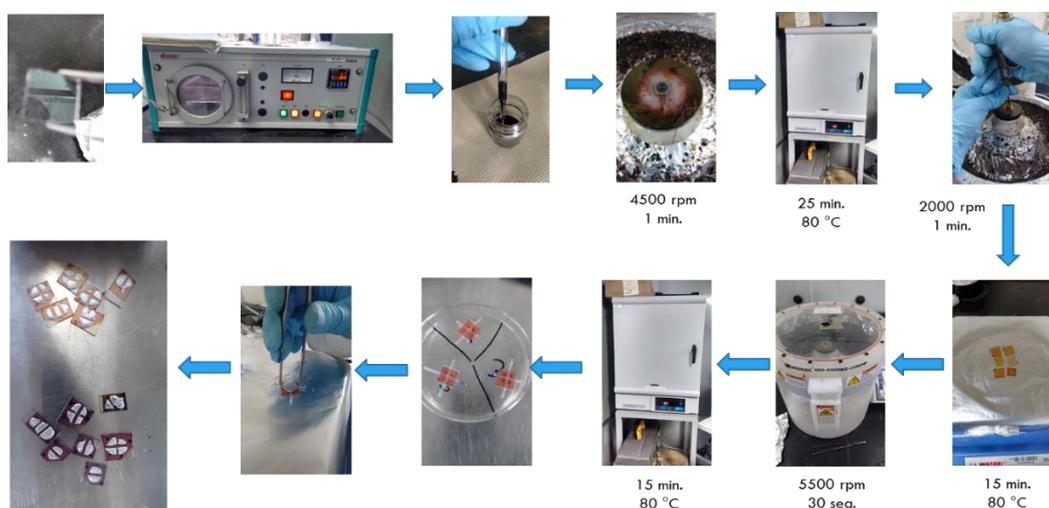


Figura 2. 50 Esquema de fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO 3: “CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE POLÍMEROS Y COMPOSITOS OBTENIDOS”.

3.1 Determinación de la estructura química y propiedades del P3HT y compositos (P3HT/CdS) por resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN).

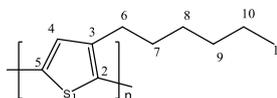


Figura 3.1 Estructura química del poli (3-hexiltiofeno).

Una de las herramientas más importantes de las que se dispone para la determinación de una estructura orgánica, es la resonancia magnética nuclear (RMN) [46]. La radiación electromagnética en la cual se basa la medida de absorción de la resonancia magnética nuclear es de la región de radiofrecuencias y va de 4 a 900 MHz. El fundamento teórico de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear fue propuesto por W. Pauli en 1924, él propuso que ciertos núcleos atómicos deberían tener propiedades de espín y momento magnético, y que como consecuencia al someterlos a un campo magnético se produciría un desdoblamiento de sus niveles energéticos [47].

Entonces es así que cuando una partícula se somete a un campo magnético externo de radiación electromagnética de 4 a 900 MHz, éste interacciona con el dipolo magnético asociado al espín de una partícula y cambia la orientación relativa de su espín nuclear con respecto al campo externo de dicho campo magnético externo [48]. Actualmente la RMN es utilizada para el estudio de una gran variedad de núcleos, como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P . Debido a que los componentes mayoritarios de cualquier molécula orgánica son el hidrógeno y el carbono, en la investigación la RMN de mayor utilidad es la de hidrógeno (^1H) y la de carbono-13 (^{13}C) [46].

Los espectros de ^1H RMN se obtuvieron en un equipo Varian Mercury 200 MHz, se utilizó como referencia interna TMS, los espectros fueron graficados en el programa MestReNova 9.0.1-13254; transformando el FID, con una posterior corrección de fase y línea base.

3.1.1 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) del poli(3-hexiltiofeno) (todos los lavados), poli(3-hexiltiofeno) (sin lavar con HCl) y poli(3-hexiltiofeno) (lavado con metanol y acetonitrilo) o bien (P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3, respectivamente).

La técnica de RMN nos permitió estudiar la regioregularidad de P3HT y compositos P3HT/CdS. A continuación se muestran los espectros completos correspondientes a: P3HT-1 (Figura 3.2), P3HT-2 (Figura 3.3) y P3HT-3 (Figura 3.4).

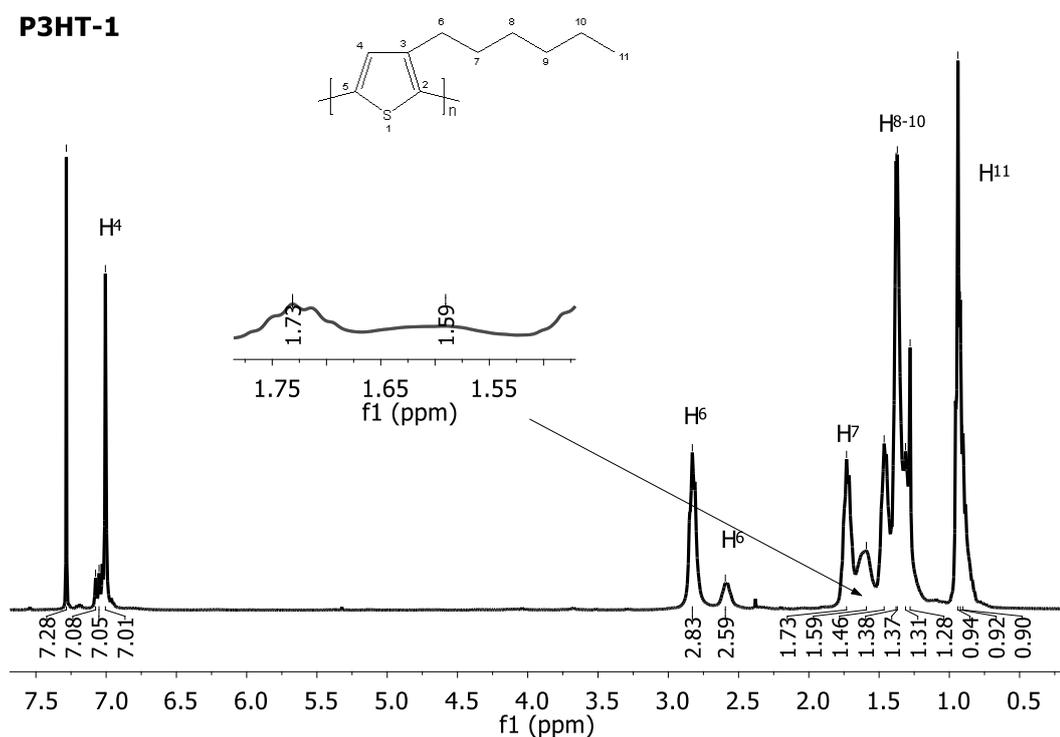


Figura 3. 2 Espectro de ^1H RMN de P3HT-1 (todos los lavados).

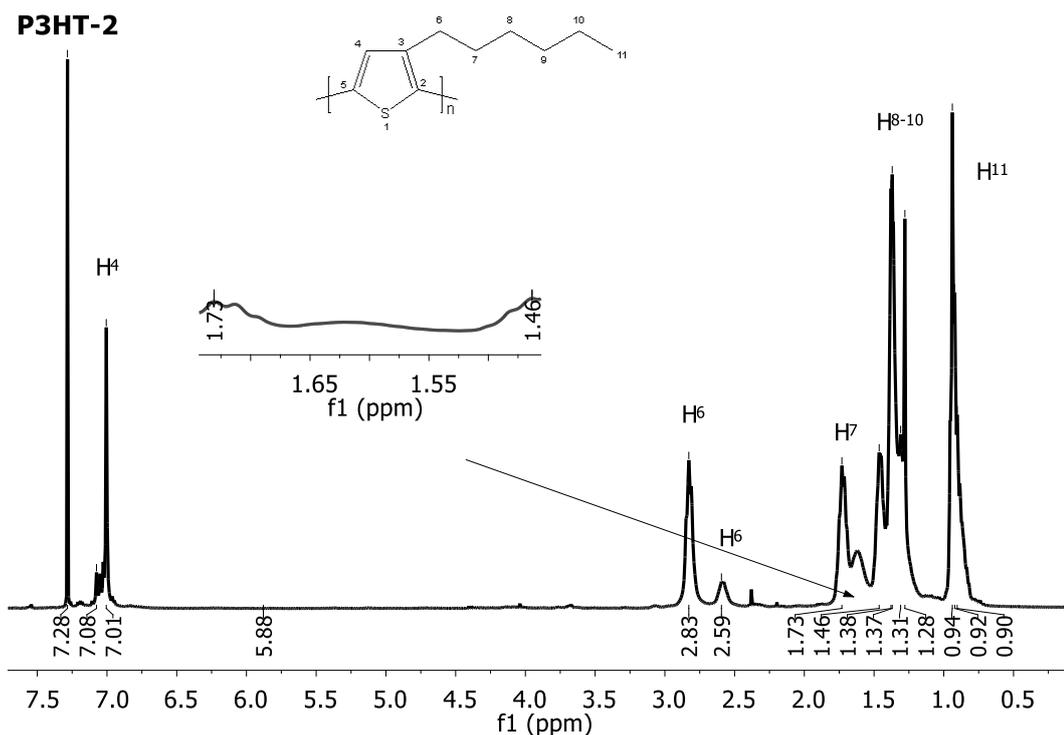


Figura 3. 3 Espectro de ¹H RMN de P3HT-2 (sin lavado con HCl).

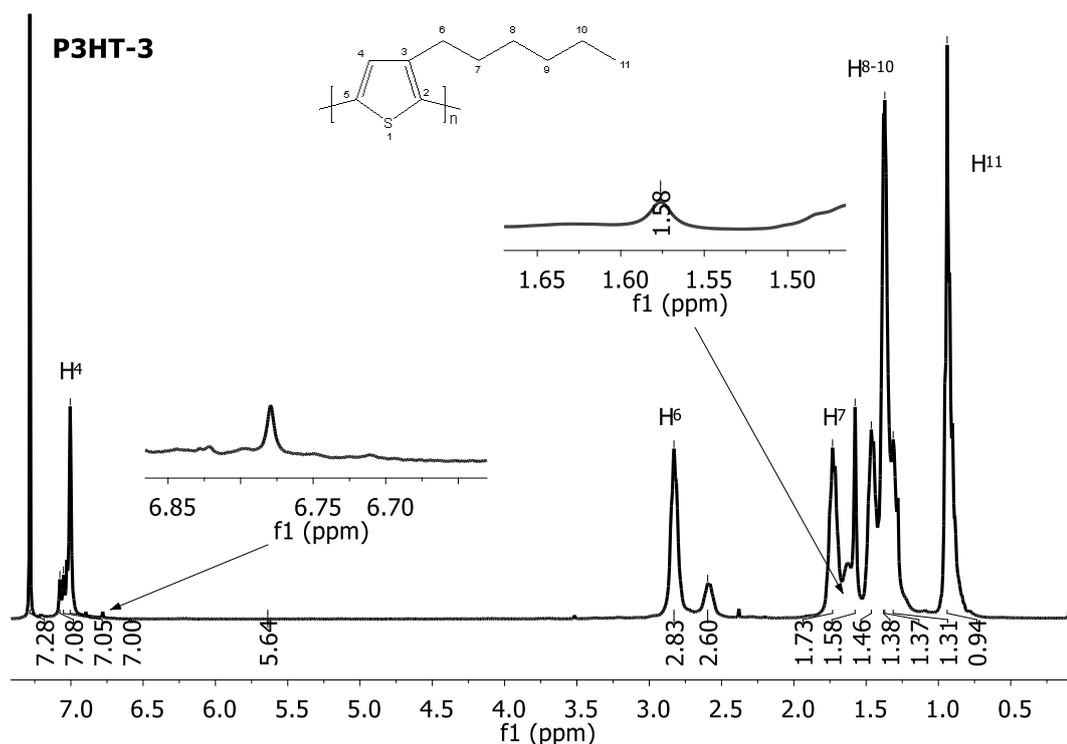


Figura 3. 4 Espectro de ¹H RMN de P3HT-3 (lavado con metanol y acetonitrilo).

Con los espectros anteriores de ¹H RMN podemos corroborar la formación de los P3HT's, esto mediante el análisis de sus principales señales del átomo de hidrógeno.

En las Figuras 3.1-3.4 se observa en 7.28 la señal del cloroformo, a continuación alrededor de 7.0 ppm se encuentra la señal correspondiente al hidrógeno en la posición 4 del anillo de tiofeno. Las señales anchas localizadas en 2.90 y 2.55 ppm corresponden a los hidrógenos de la posición 6 de la cadena alifática; la señales en 1.72 y 1.62 ppm corresponde a los hidrógenos de la posición siete, las señales anchas entre 1.2 a 1.5 ppm corresponden a los hidrógenos de las posiciones ocho a diez, finalmente la señal a 0.92 ppm corresponde a los hidrógenos de la posición once [49].

Para el caso del polímero que únicamente fue lavado con metanol y acetonitrilo adicionalmente se observó una señal en 1.58 ppm, y una banda muy pequeña a 6.78 ppm, probablemente se debe a la presencia de monómero [21].

Para observar la regioregularidad de los P3HTs, las señales ampliadas de los hidrogenos 4 y 6 fueron sobrepuestas e integradas (Figuras 3.5 y 3.6).

Las señales desplazadas en 2.5 y 3.0 corresponden a los CH₂ que están directamente unidos al anillo tiofénico. La señal de 2.8 ppm corresponde a la configuración de las diadas, cabeza-cola (Head-Tail, HT) y la de 2.6 a la de cabeza-cabeza (Head-Head, HH). La integral de estas señales da el porcentaje de configuración HT y HH en cada muestra de P3HT [52].

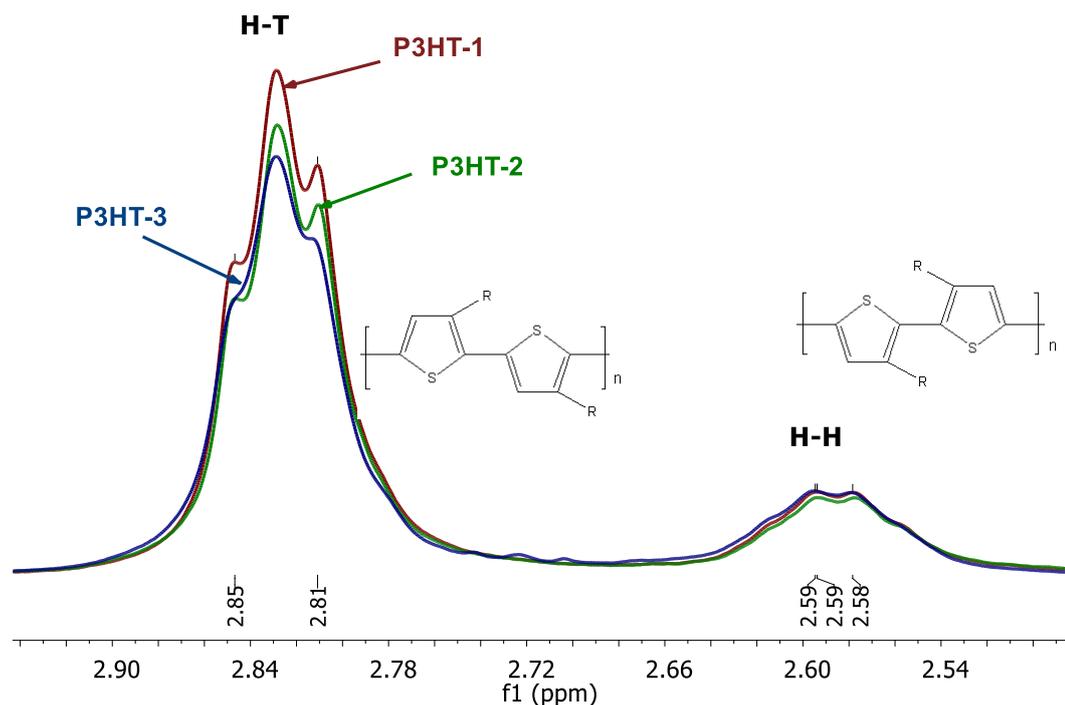


Figura 3. 5 Ampliación de espectros de ^1H RMN correspondientes a los H_6 : P3HT-1 (rojo), P3HT-2 (verde), P3HT-3 (Azul).

El P3HT-3 mostró menor definición de los picos de cada señal debido probablemente a la presencia de impurezas.

El resultado de la integración de estas señales para P3HT-1, P3HT-2 Y P3HT-3 se resumen en la siguiente tabla 3.1, cabe mencionar que el proceso de integración se realizó por separado para cada muestra.

Tabla 3. 1 Porcentaje de diadas para P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3.

POLÍMERO	% H-T	% H-H
P3HT-1	79.36	20.64
P3HT-2	79.36	20.64
P3HT-3	78.13	21.87

Como se puede observar en la tabla anterior, podemos afirmar que P3HT-1 y P3HT-2 tienen el mismo porcentaje de acoplamiento H-T (79.36 %) y H-H (20.64%), por otro lado P3HT-3 debido a que tiene mayor grado de impurezas tiene menor porcentaje de acoplamiento H-T (78.13 %) [52].

Se realizó un análisis cuidadoso de las triadas para obtener la información regioquímica de los productos del P3HT. De acuerdo a reportes [54], las señales entre 6.9 y 7.1 ppm corresponden a los hidrógenos en la posición 4 del anillo del tiofeno, revelando la configuración y por lo tanto la información regioquímica del polímero. Cada pico corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos: cabeza/cola-cabeza/cola (head/tail-head/tail, HT-HT) ($\delta = 7.01$), cabeza/cola-cabeza/cabeza (head/tail-head/head, HT-HH) ($\delta = 7.03$), cola/cola-cabeza/cola (tail/tail-head/tail, TT-HT) ($\delta = 7.05$), y cola/cola-cabeza/cabeza (tail/tail-head/head, TT-HH) ($\delta = 7.08$) [52].

La figura 3.6 muestra la sobreposición y ampliación de las señales de triadas de los espectros ^1H RMN también se integraron dichas señales.

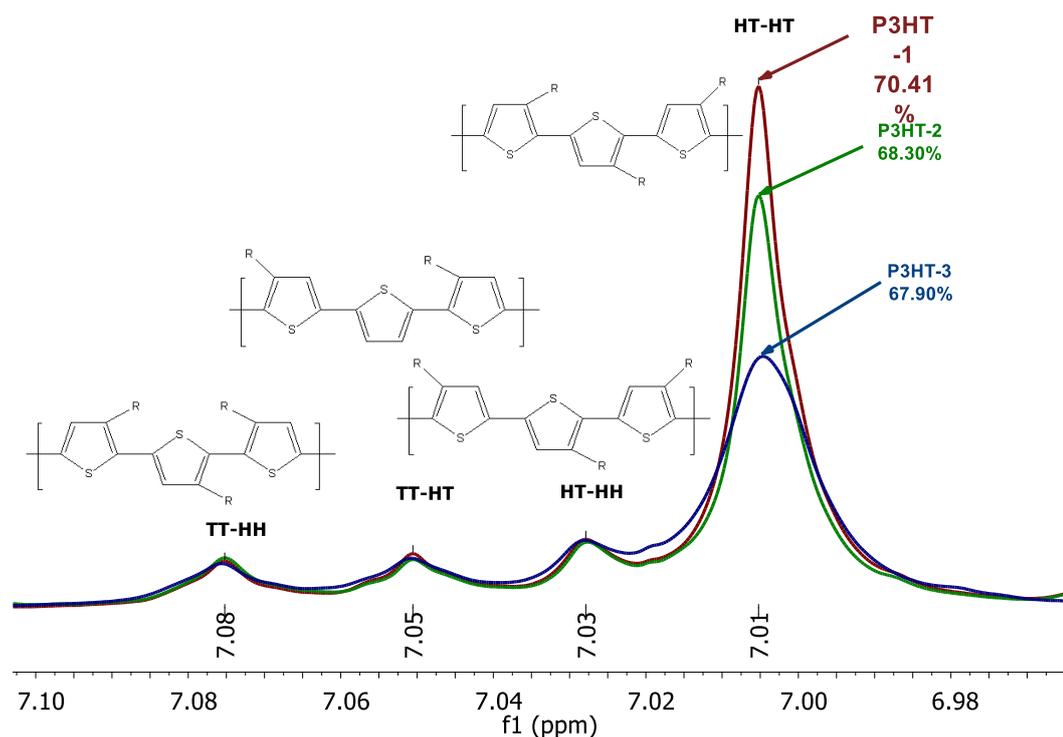


Figura 3. 6 Ampliación de espectros de ^1H RMN P3HT-1 (rojo), P3HT-2 (verde), P3HT-3 (Azul).

Al igual que para las diadas, se observa una mejor definición y más alta intensidad de señales para P3HT-1 y P3HT-2 debido a que el polímero P3HT-3 tiene presencia de impurezas. La configuración de las triadas de los P3HTs sintetizados se resume en la siguiente tabla:

Tabla 3. 2 Porcentaje de triadas para P3HT-1, P3HT-2, P3HT-3.

POLÍMERO	% TT-HH	% TT-HT	%HT-HH	%HT-HT
P3HT-1	8.19	10.32	11.10	70.41
P3HT-2	10.22	10.22	11.24	68.30
P3HT-3	10.00	11.20	10.90	67.90

Se concluye que el P3HT-1 que fue lavado con todos los solventes tiene una mejor regiorregularidad que P3HT-2 y P3HT-3, debido al menor grado de impureza.

3.1.2 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS por precipitación química y sin funcionalizar): nanocomposito P3HT/(CdS (todos los lavados)), COMP-1; nanocomposito P3HT/(CdS (Sin lavar con HCl)), COMP-2; y nanocomposito P3HT/(CdS (lavado con metanol y acetonitrilo)), COMP-3.

Las figuras 3.7-3.9 muestran los espectros ^1H RMN para los nanocompositos P3HT/CdS (COMP-1, COMP-2 y COMP-3, respectivamente). Las figuras 3.10-3.12 muestran la sobreposición de espectros de ^1H RMN de los P3HT con sus respectivos compositos (P3HT-1 con COMP-1, P3HT-2 con COMP-2 y P3HT-3 con COMP-3, respectivamente).

COMP-1

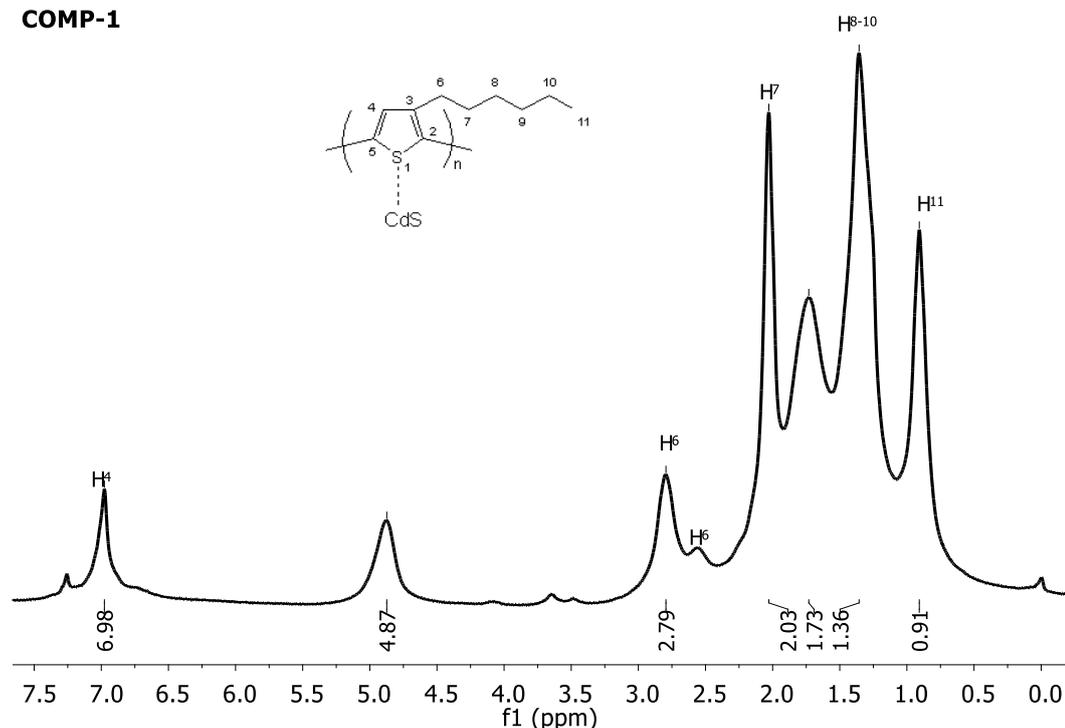


Figura 3. 7 Espectro RMN de P3HT/CdS (todos los lavados, COMP-1).

COMP-2

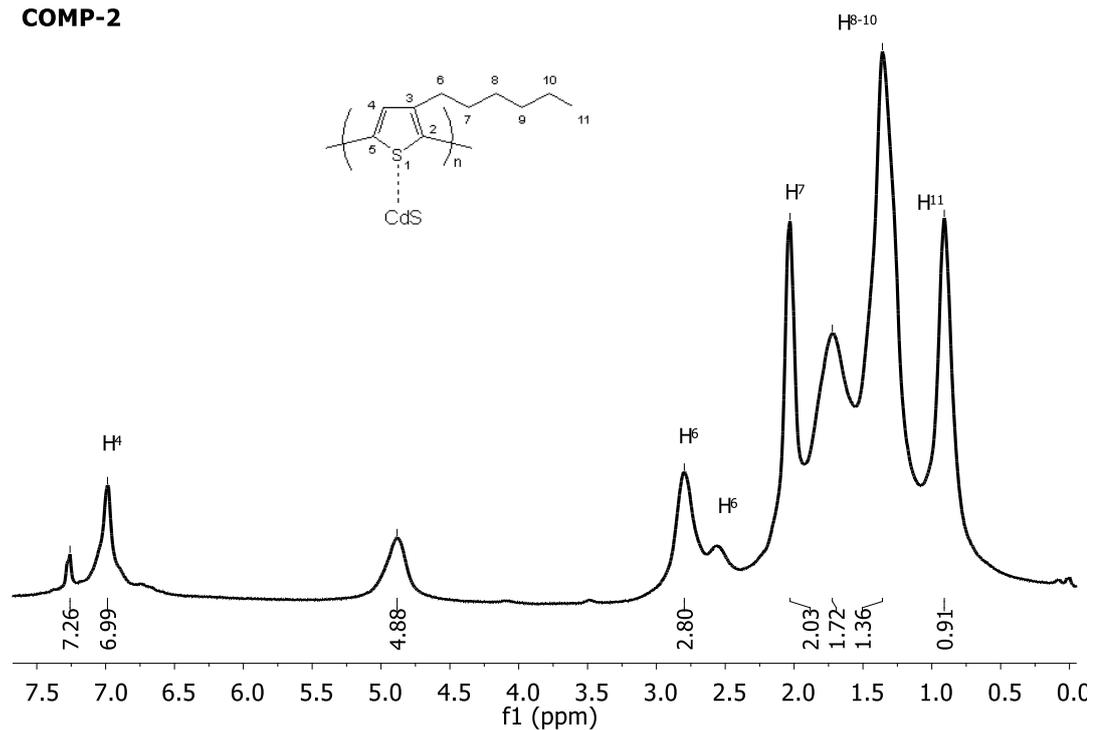


Figura 3. 8 Espectro RMN de P3HT/CdS (sin HCl, COMP-2).

COMP-3

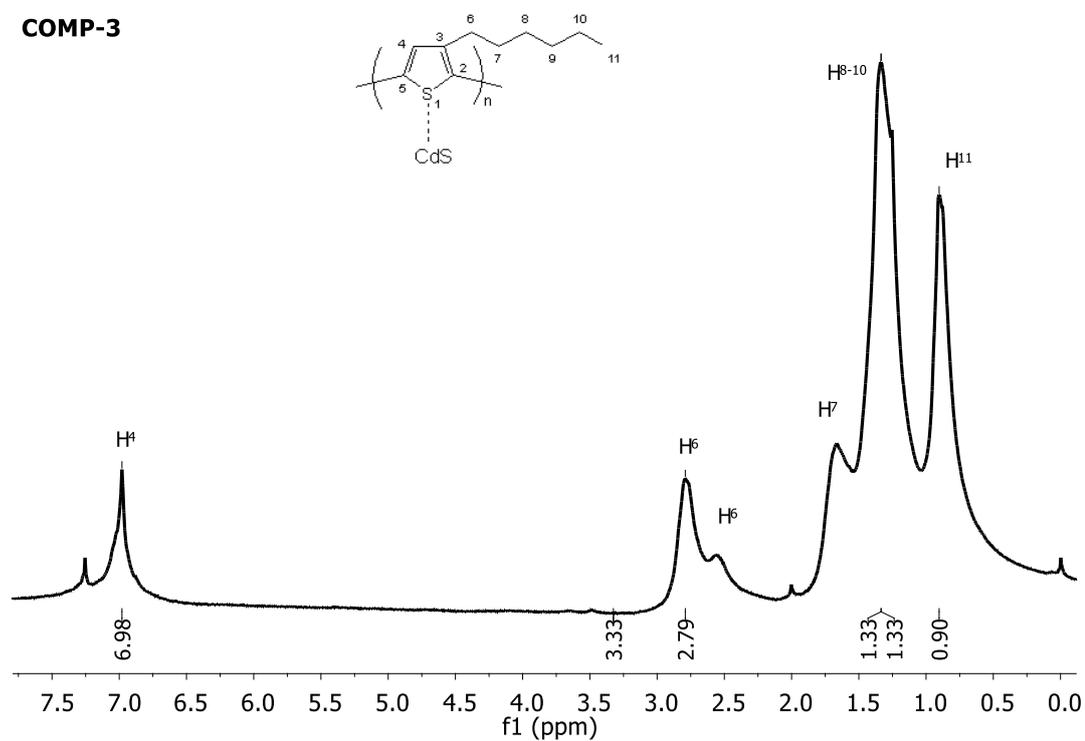


Figura 3. 9 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS (Lavado con metanol y acetonitrilo, COM.-3)

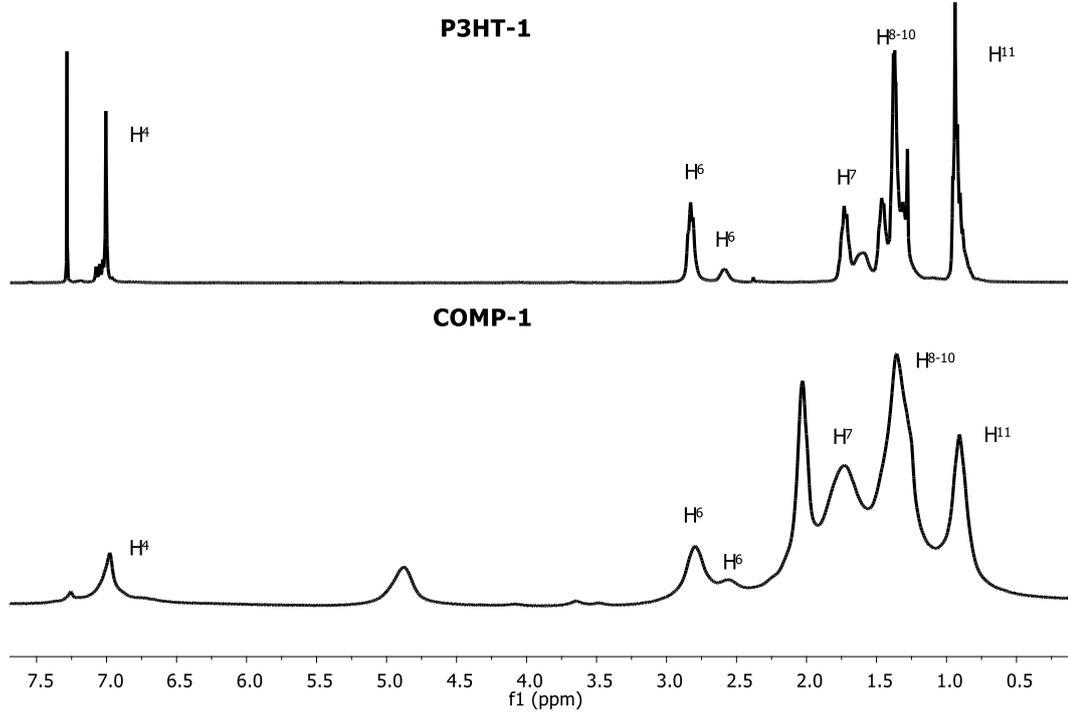


Figura 3. 10 Sobreposición de espectros de ^1H RMN de P3HT-1 y composito 1.

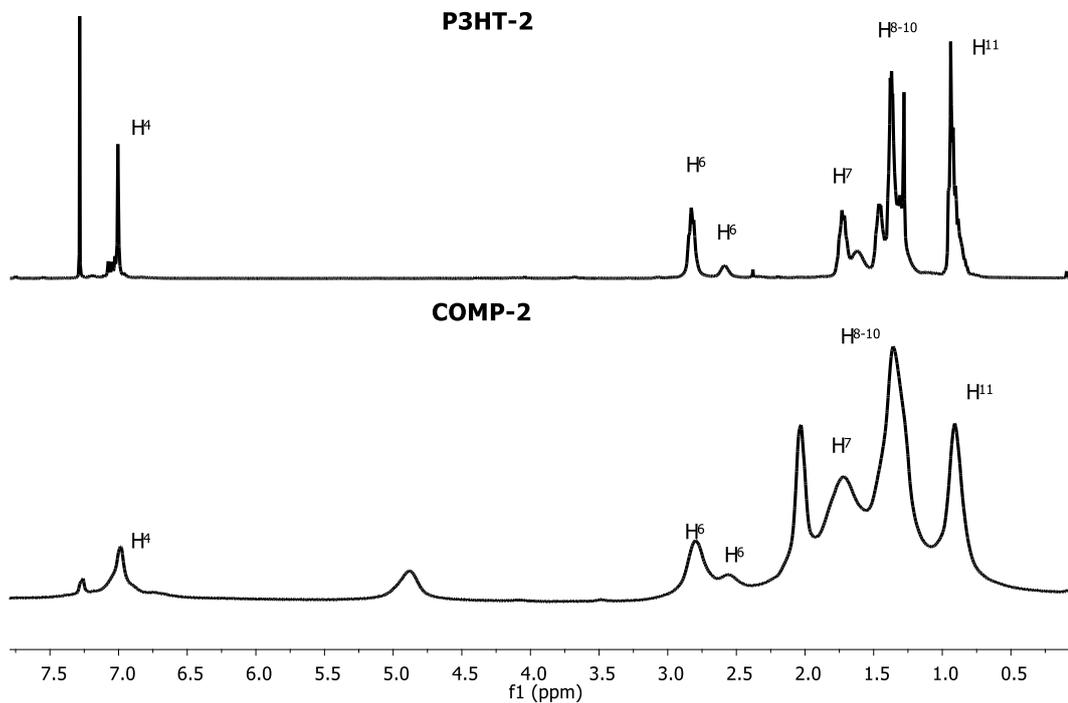


Figura 3. 11 Sobreposición de espectros de ^1H RMN de P3HT-2 y composito 2.

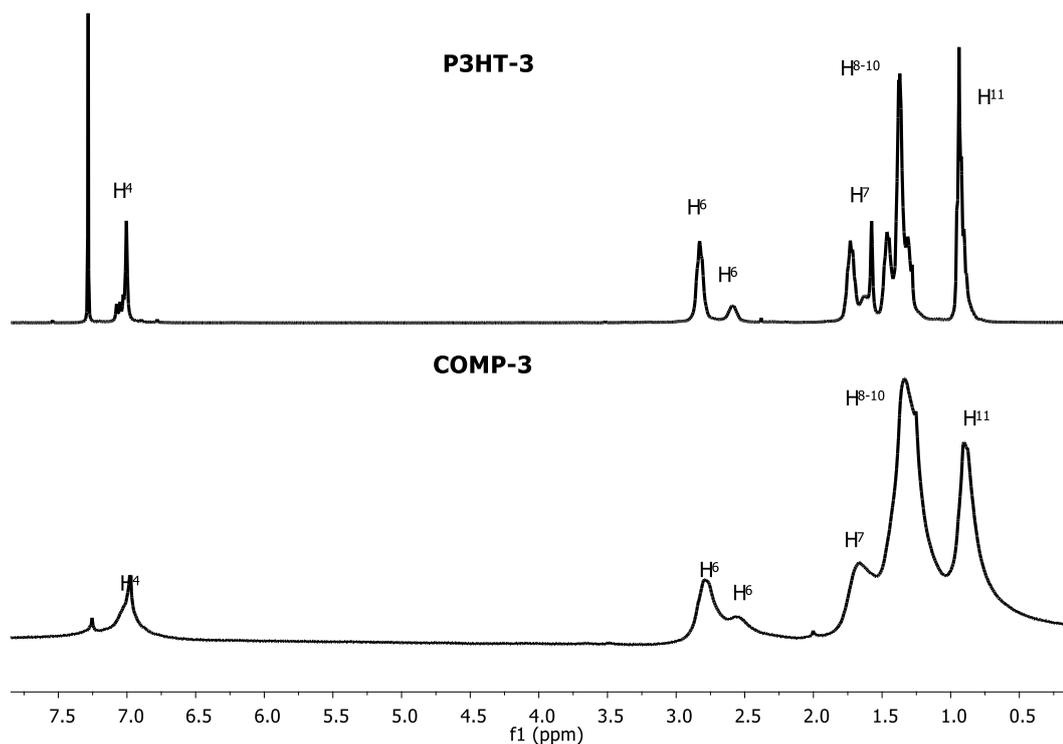


Figura 3. 12 Sobreposición de espectros de ^1H RMN de P3HT-3 y composito 3.

En los tres espectros de ^1H RMN de cada composito, se pueden observar las señales características de los hidrógenos del anillo tiofeno y de la cadena alifática ya anteriormente mencionados, sin embargo en comparación con los P3HTs, se puede observar un significativo ensanchamiento de dichas señales y por lo tanto una pérdida en la definición de los picos, esto se debe a la interacción del CdS con el anillo de tiofeno del P3HT dentro de cada composito sintetizado. Así mismo, también se observó un desplazamiento de las señales H4 y H6 a intensidad de campo magnético mayor (menor ppm) (Figuras 3.10-3.12), esto indica que los hidrógenos del tiofeno pueden ser afectados por el efecto diamagnético del cadmio, debido a la interacción no covalente entre el átomo de azufre del tiofeno y el átomo de cadmio [72]. Este efecto fue mayor en el COMP-3, lo que indica probablemente que se debe a un mayor contenido de CdS en la muestra.

Por otro lado, si se sobreponen los espectros de ^1H RMN de P3HT/CdS (Compositos 1, 2 y 3) (Figura 3.13), y los comparamos con los espectros de P3HT's vemos que aparecen dos señales a 4.87 y 2.03 ppm, sin embargo para el caso del composito lavado únicamente con metanol y acetonitrilo la primera señal desapareció y la segunda se redujo considerablemente. La señal en 2.03 ppm se debe a la presencia de acetona [53] y la de 4.87 ppm probablemente corresponde también a la presencia de agua (Abramov Y. et al. [53]). Los compositos 1 y 2 fueron lavados con ambos solventes (acetona y agua), razón por la cual presentaron dichas señales, sin embargo el composito 3 no se lavó con tales solventes.

Cabe aclarar que debido a que los P3HT's no mostraron estas dos señales, la mayor interacción de las moléculas de disolvente con las cadenas poliméricas probablemente es causada por las nanopáticas de CdS.

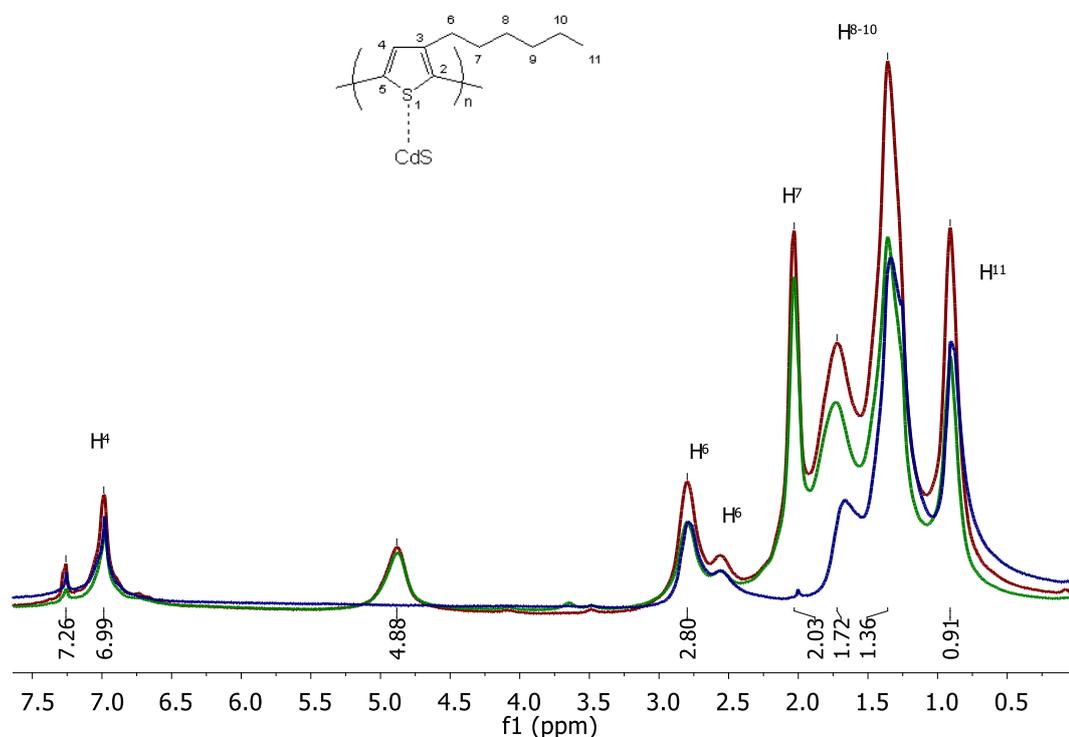


Figura 3.13 Espectro de ^1H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).

De la misma forma que para P3HTs, se determinaron los porcentajes de diadas y triadas de cada composito, a continuación se muestran las ampliaciones de los espectros para el estudio de diadas (Figura 3.14), así como también la tabla 3.3 que resume los resultados.

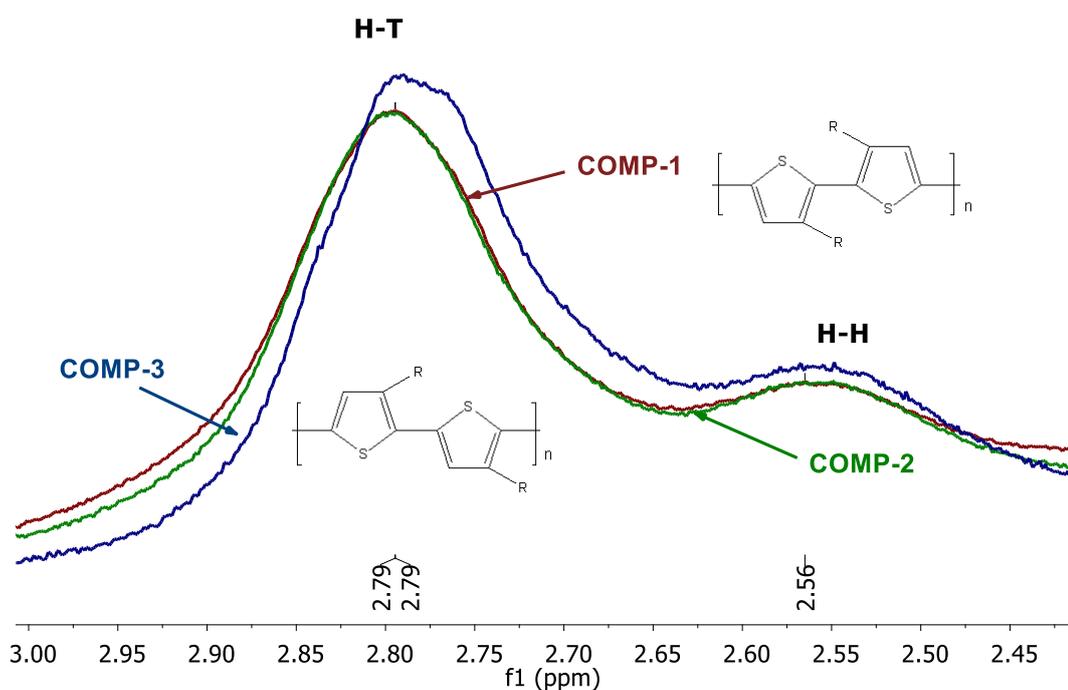


Figura 3. 14 Ampliación del espectro de ¹H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).

Como resultado de la Tabla 3.3 se puede decir que entre los compositos P3HT/CdS (precipitación química) el lavado con todos los solventes mostró un mayor porcentaje de acoplamiento HT, debido a una mayor purificación del mismo que ocasiona un mejor ordenamiento de las cadenas de P3HT dentro del composito. Así mismo el composito con mayor contenido de impurezas (COMP-3) mostró la menor configuración HT, adicionalmente esto también puede deberse a una mayor interacción con el CdS, lo que conduce a un menor ordenamiento de cadenas P3HT.

Tabla 3. 3 Porcentaje de diadas para COMP-1, COMP-2, COMP-3.

COMPOSITO	% H-T	% H-H
Composito-1	72.99	27.01
Composito-2	69.44	30.55
Composito-3	66.66	34.21

A continuación se muestra una ampliación del espectro para triadas de los compositos 1, 2 y 3, (Figura 3.15), donde se puede observar que en la región de 7 ppm, no se pudieron definir las señales características de triadas para ninguno de los compositos sintetizados. Por tal razón no fue posible determinar las triadas. Con respecto al COMP-1 el cual fue más puro, la señal de las triadas de los COMP-2 y COMP-3 mostró un desplazamiento químico a mayor ppm.

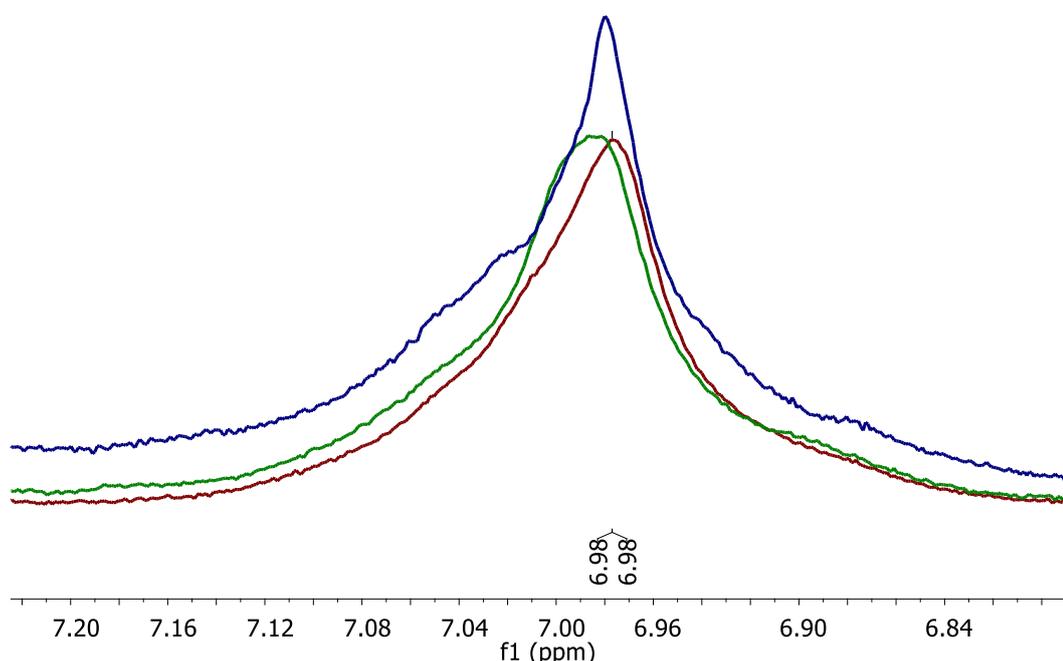


Figura 3. 15 Ampliación del espectro de ¹H RMN, COMP.-1 (rojo), COMP.-2 (verde), COMP.-3 (Azul).

3.1.3 Resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS, precipitación química y funcionalizadas). NPs CdS funcionalizado con: ácido 2-tiofen carboxílico, compositos identificados como (F1); ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, F2; y dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, F3).

Las Figuras 3.16-3.18 muestran los espectros ¹H RMN para los compositos P3HT/CdS (F1, F2 y F3, respectivamente).

COMP-F1

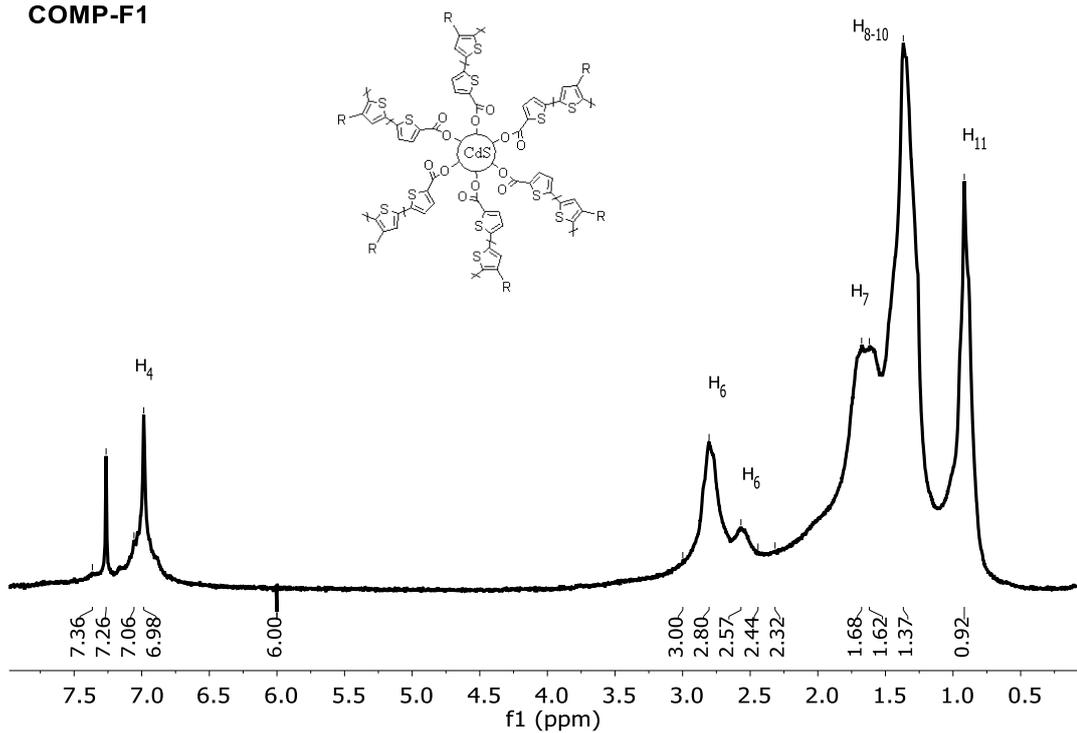


Figura 3. 16 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico (F1).

COMP-F2

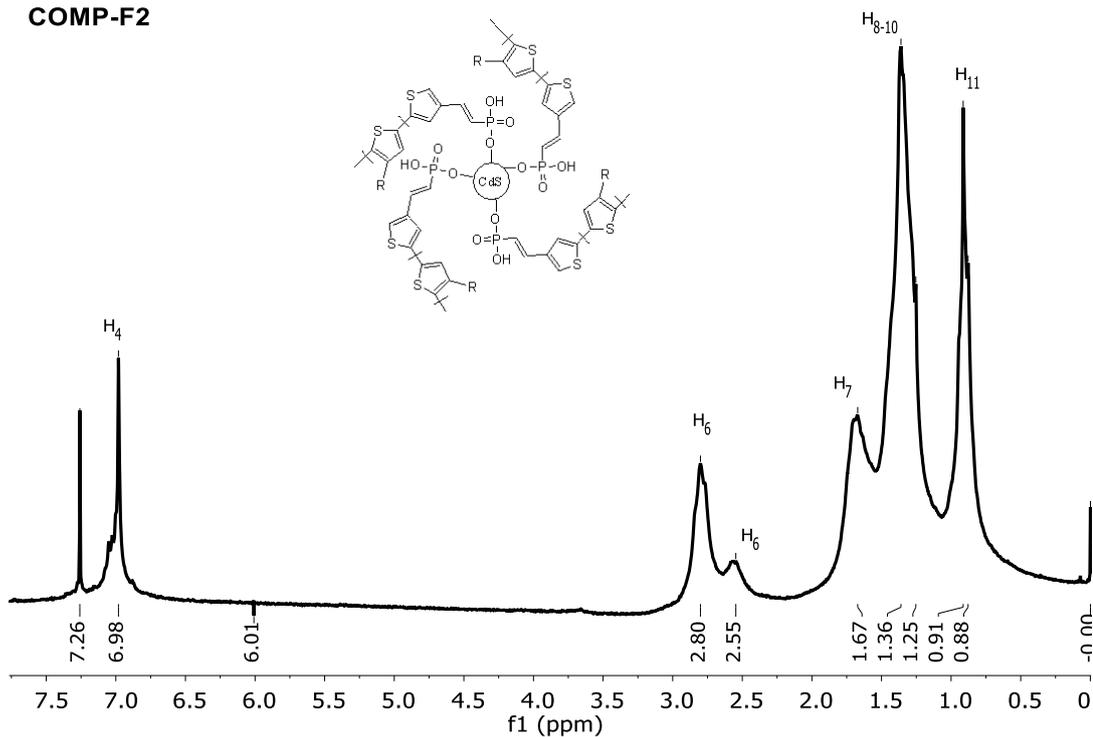


Figura 3. 17 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (F2).

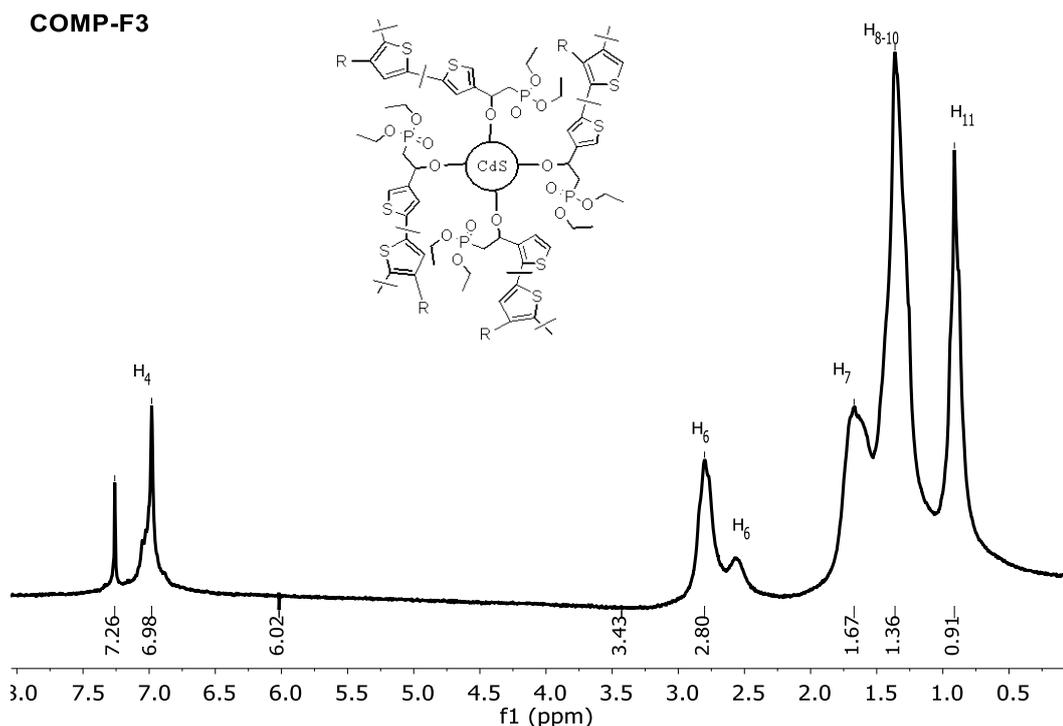


Figura 3. 18 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (F3).

Con los espectros anteriores de ¹H RMN podemos corroborar la formación del compuesto P3HT/CdS, esto mediante el análisis de sus principales señales del átomo de hidrógeno. Se observaron las mismas bandas que para los P3HTs, sin embargo al igual que en los compositos sin funcionalizar, se observó el ensanchamiento de las señales lo que disminuyó la definición de las mismas. En este caso de los compositos con NPs funcionalizadas también se dió el corrimiento de las señales con respecto al P3HT. El ensanchamiento y corrimiento de las señales nos indica que se está llevando a cabo la interacción del CdS con el P3HT. En comparación con los compositos con CdS sin funcionalizar hubo una mejor definición de las señales de diadas y triadas, lo cual podría indicar que la interacción entre el CdS y P3HT es menor que en el caso de los compositos sin funcionalizar. Lo anterior se podría explicar en relación al funcionalizado, ya que la interacción entre las NPs de CdS y el P3HT ya no es directa sino a través de las moléculas del agente de funcionalización.

Para obtener la regioregularidad de los compositos se superpusieron, se ampliaron sus espectros de ^1H -RMN y se procedió a integrar las señales. La integral de estas señales da el porcentaje de las configuraciones cabeza-cola y cabeza-cabeza en cada muestra de los compositos P3HT/CdS (Tabla 3.4). De la Figura 3.19 se observa que F1 mostró el mayor ensanchamiento de las señales lo cual podría indicar que en este composito se llevó a cabo una mayor interacción entre el CdS funcionalizado y P3HT.

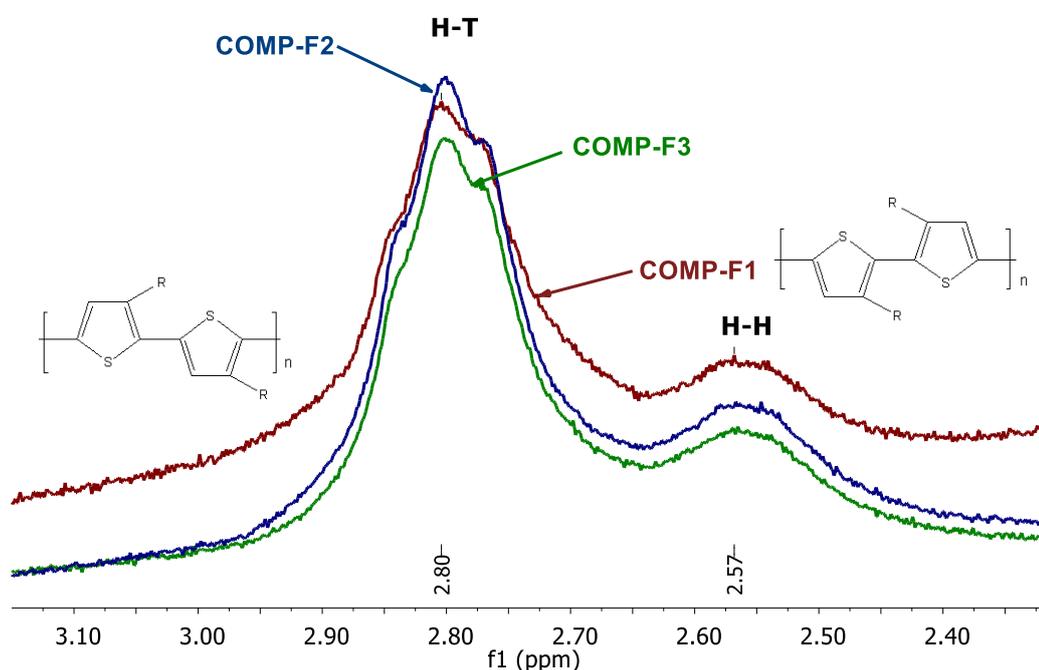


Figura 3. 19 Ampliación del espectro de ^1H RMN, F1 (rojo), F2 (azul), F3 (Verde).

Como resultado de la tabla 3.4 se puede decir que el composito F3, fue el que presentó mayor % H-T en comparación con los compositos F1 y F2, lo que indica un mejor ordenamiento de las cadenas poliméricas en dicho composito. Probablemente debido a una menor interacción de las NPs CdS (funcionalizadas) con las cadenas de P3HT.

Tabla 3. 4 Porcentaje de diadas para los compositos F1, F2 y F3.

COMPOSITO	% H-T	% H-H
Composito F1	74.63	25.37
Composito F2	73.52	26.47
Composito F3	78.74	21.26

Posteriormente se realizó una ampliación del espectro en la zona de triadas y se compararon los espectros de los compositos funcionalizados F1, F2 y F3 (Figura 3.20).

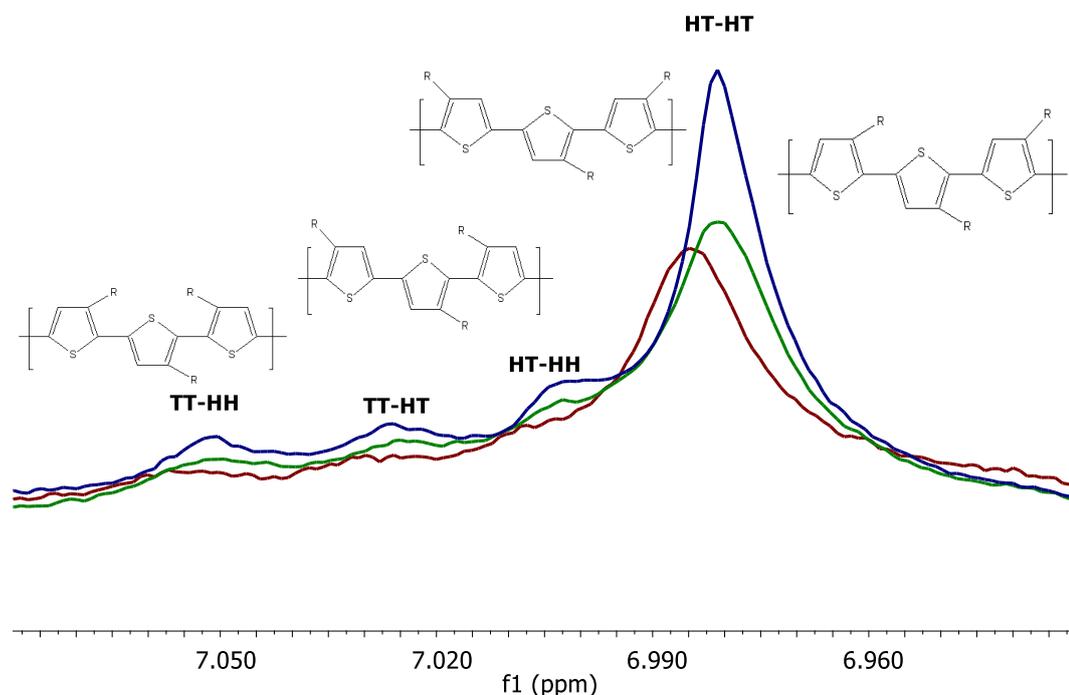


Figura 3. 20 Ampliación del espectro de ^1H RMN, en zona de triadas de los compositos: F1 (rojo), F2 (verde), F3 (Azul).

Como se puede observar en la ampliación del espectro, los porcentajes para el acoplamiento de triadas en el caso del composito F1 no se pudo determinar, debido a la baja definición de triadas, cabe señalar que el composito F3 obtuvo el mayor porcentaje de configuración HT-HT 59.88% y una mejor definición de triadas (Tabla 3.5). Esto corrobora que el composito F1 mostró una mayor interacción del CdS funcionalizado con el P3HT, ya que además de presentar un ensanchamiento mayor de señales no se pudieron definir las triadas, mostrando un desplazamiento químico mayor. De los 3 agentes de funcionalizado usados (F1, F2 y F3), el F1 es el que tiene menor tamaño y menor efecto estérico al unirse con la nanopartícula de CdS, posteriormente el F2 y el que mayor tamaño y efecto estérico tiene es el F3. En base a lo anterior, se intuye una mayor

interacción entre CdS y P3HT en F1, posteriormente F2 y finalmente F3, lo cual fue congruente con los resultados obtenidos.

Tabla 3. 5 Porcentaje de triadas para los compositos funcionalizados F1, F2 y F3.

POLÍMERO	% TT-HH	% TT-HT	%HT-HH	%HT-HT
F1	No definido	No definido	No definido	No definido
F2	15.79	16.74	16.42	52.60
F3	14.74	14.45	11.50	59.88

3.1.3 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS, microondas y sin funcionalizar), nombrados como FRMW.

A continuación se muestra el espectro de ^1H RMN para el composito P3HT/(CdS (microondas) sin funcionalizar y lavado con metanol y acetonitrilo) (Figura 3.21).

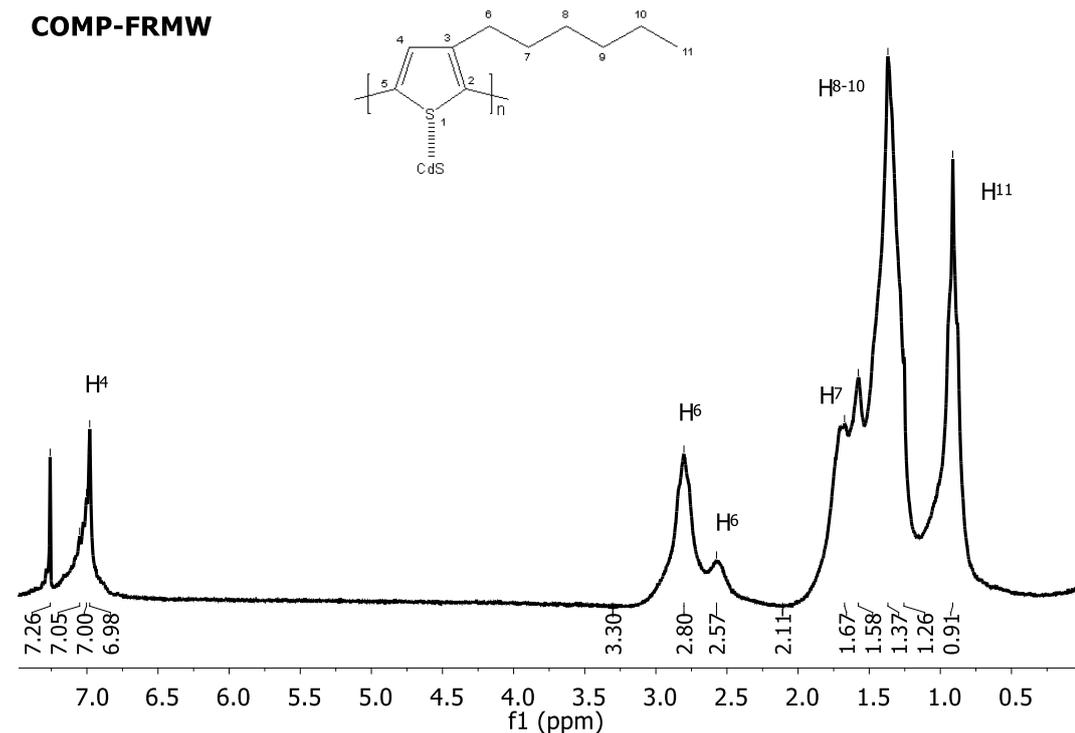


Figura 3. 21 Espectro de ^1H RMN del composito FRMW.

Con el espectro anterior de ^1H RMN podemos corroborar la formación del composito FRMW, esto mediante el análisis de sus principales señales, las que se indican en figura 3.21 con su asignación de hidrógeno. Al comparar el espectro con composito-3 (se sintetizó de manera similar, solo CdS fue por precipitación química), vemos como se incrementa la definición de

señales, se tiene menor desplazamiento de señales y se observa un menor ensanchamiento de bandas, lo cual probablemente nos indica que se lleva a cabo una menor interacción del CdS con el P3HT en el compuesto con CdS sintetizado por microondas (ver Figura 3.22). Lo anterior se debe probablemente al tamaño de partículas del CdS, las nanopartículas de CdS sintetizadas por precipitación química tienen un menor tamaño (aproximadamente 50 nm) que las sintetizadas por microondas (aproximadamente 100 nm), ver el tamaño de las partículas determinado por SEM en la sección 3.7.2. En base a lo anterior las nanopartículas de CdS sintetizadas por precipitación química tienen una mayor área superficial, lo cual provocaría una mayor interacción entre el CdS y el P3HT.

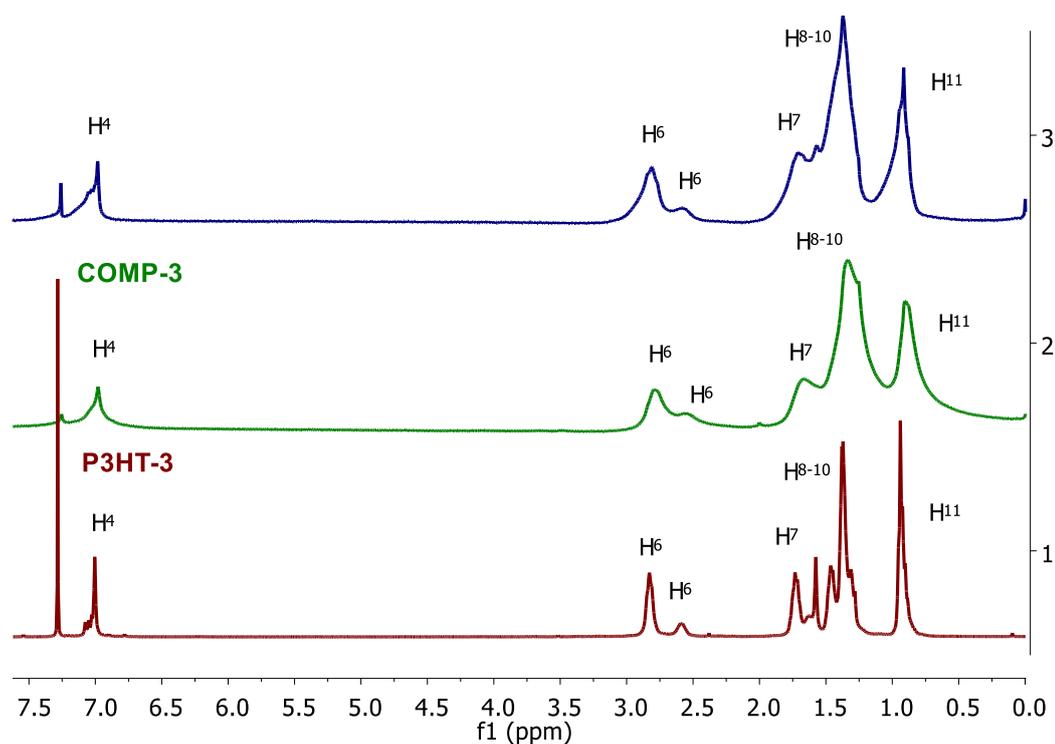


Figura 3. 22 Espectro de ¹H RMN de P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul).

Para obtener la regioregularidad de FRMW, se realizó un análisis de las señales de diadas encontradas entre 2.5 y 3.0 que corresponden a los hidrógenos del metileno (CH₂) directamente unido al anillo tiofénico (Figura 3.23). La integración de la señal 2.8 ppm (HT) arrojó un valor de 81.30% y

la de 2.56 (HH), nos da un porcentaje de 18.70% en el compuesto FRMW [52].

Cabe mencionar que la configuración de diadas HT tuvo un incremento considerable en comparación con el compuesto 3, indicando un mejor ordenamiento en las cadenas poliméricas.

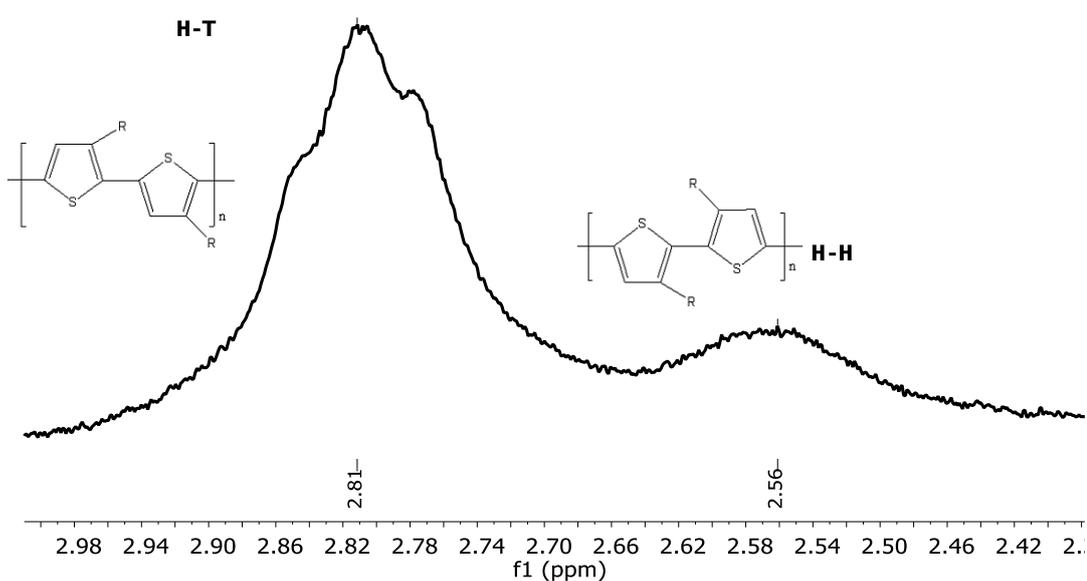


Figura 3. 23 Ampliación del espectro de ^1H RMN COMP-FRMW.

Al realizar una ampliación del espectro 3.21 en la zona de 7.0 ppm podemos observar las señales correspondientes a las triadas (Figura 3.24). En el caso del compuesto FRMW se obtuvieron los siguientes porcentajes: (HT-HT) ($d = 6.99$) 43.83%, (HT-HH) ($d = 7.01$) 21.30%, (TT-HT) ($d = 7.03$) 17.25%, (TT-HH) ($d = 7.06$) 17.60% [52].

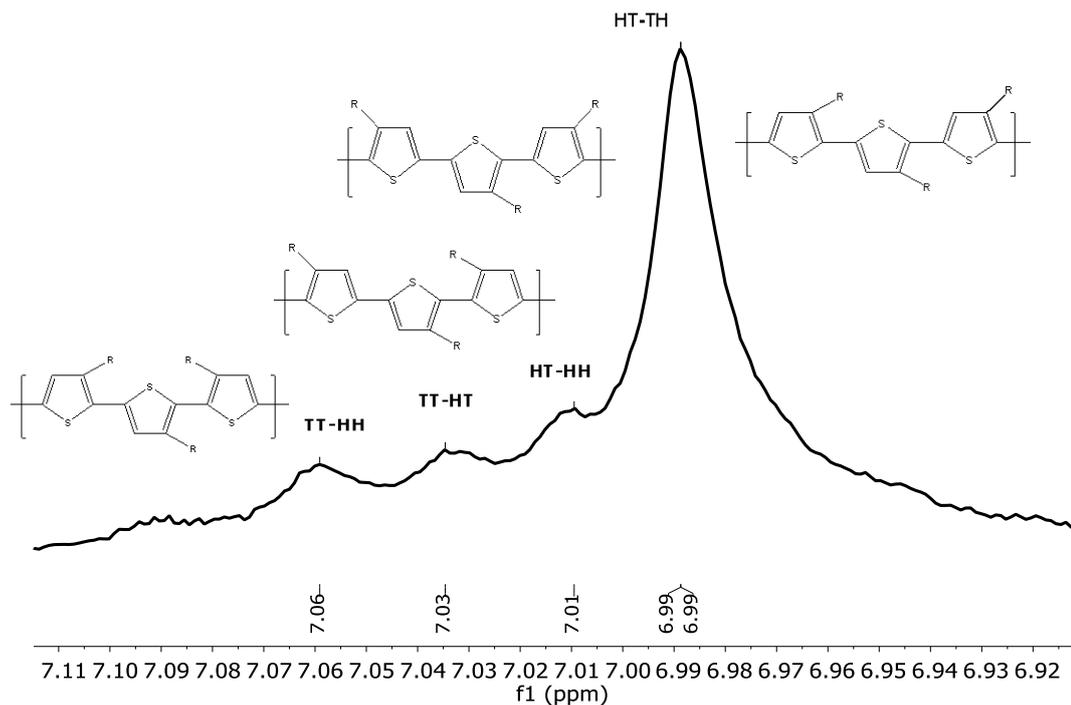


Figura 3. 24 Ampliación de espectro de ^1H RMN del compuesto FRMW.

En las Figuras 3.25 y 3.26 se muestra la comparación de las diadas y triadas, respectivamente, para el P3HT-3, Composito 3 y FRMW. Se observa que en ambos compositos (Composito 3 y FRMW) se da un ensanchamiento en las señales, sin embargo el desplazamiento a mayor campo magnético y menor resolución de señal fue para el composito 3, indicando como se mencionó anteriormente una mayor interacción entre CdS y P3HT.

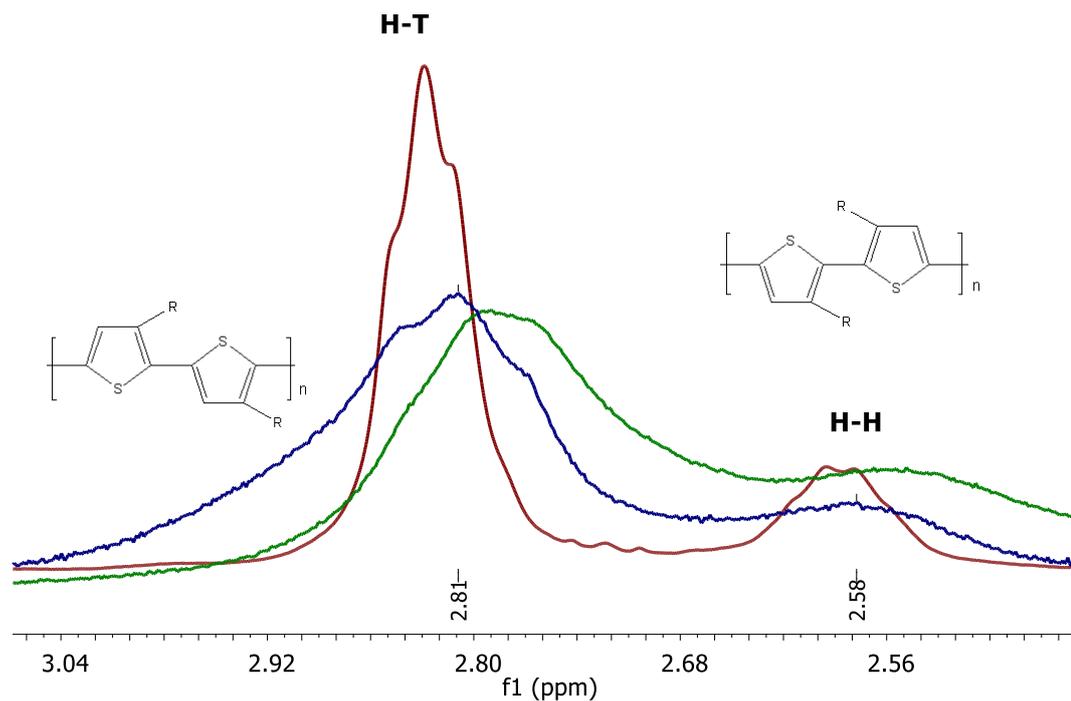


Figura 3. 25 Ampliación del espectro de ¹H RMN de diadas para P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul).

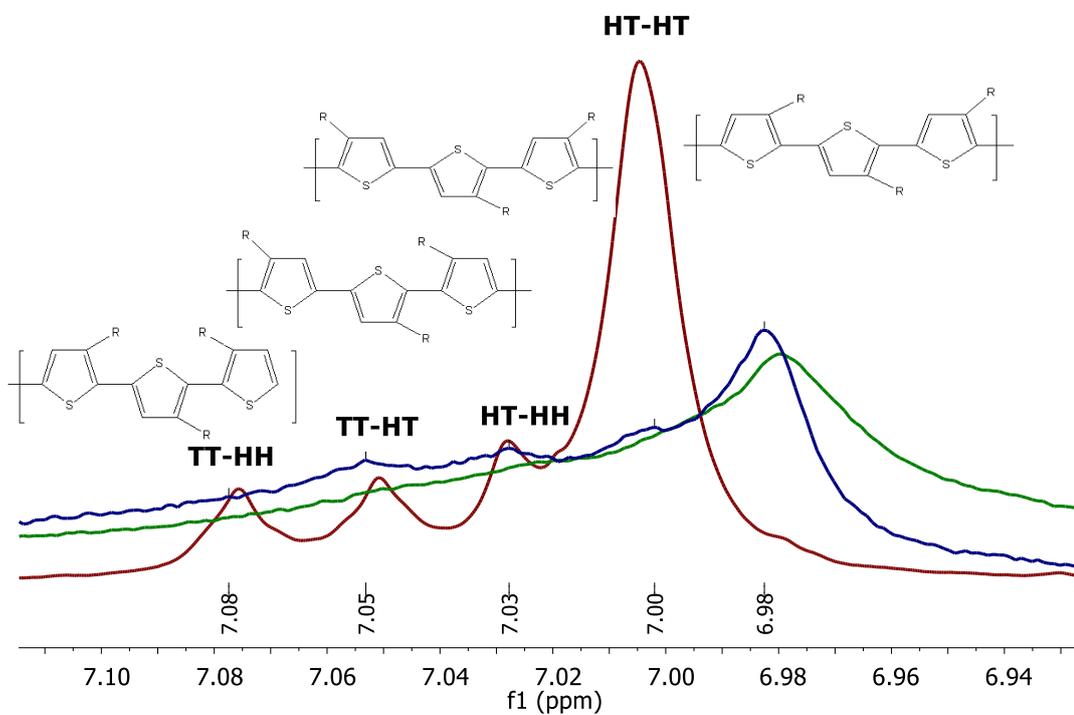


Figura 3. 26 Ampliación de espectro de ¹H RMN de triadas para P3HT-3 (rojo), Composito-3 (verde), FRMW (Azul). composito FRMW.

3.1.4 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de nanocompositos P3HT/(NPs CdS, microondas y funcionalizadas).

En las Figuras 3.27-3.29 se muestran los espectros ^1H RMN para los compositos P3HT/(NPs CdS, microondas y funcionalizadas). El funcionalizado se llevó a cabo con: a) ácido 2-tiofen carboxílico, composito nombrado como F1MW (Figura 3.25); b) ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, composito nombrado como F2MW (Figura 3.26); y c) dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, composito nombrado como F3MW (Figura 3.27).

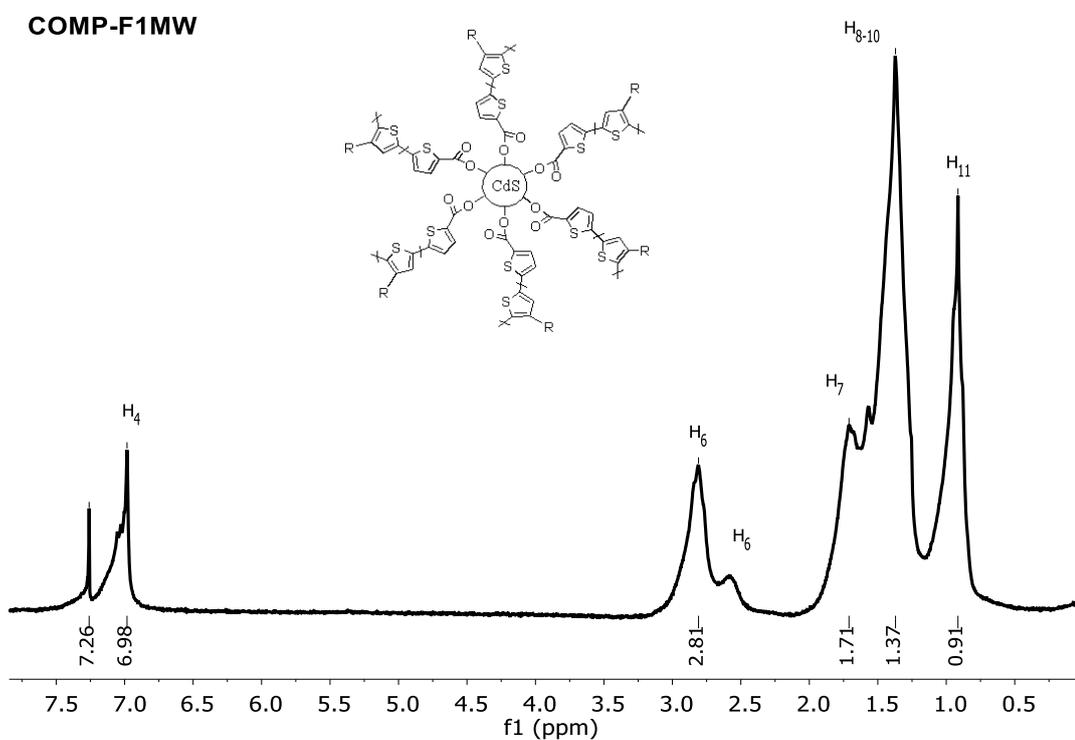


Figura 3. 27 Espectro de ^1H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico (F1MW).

COMP-F2MW

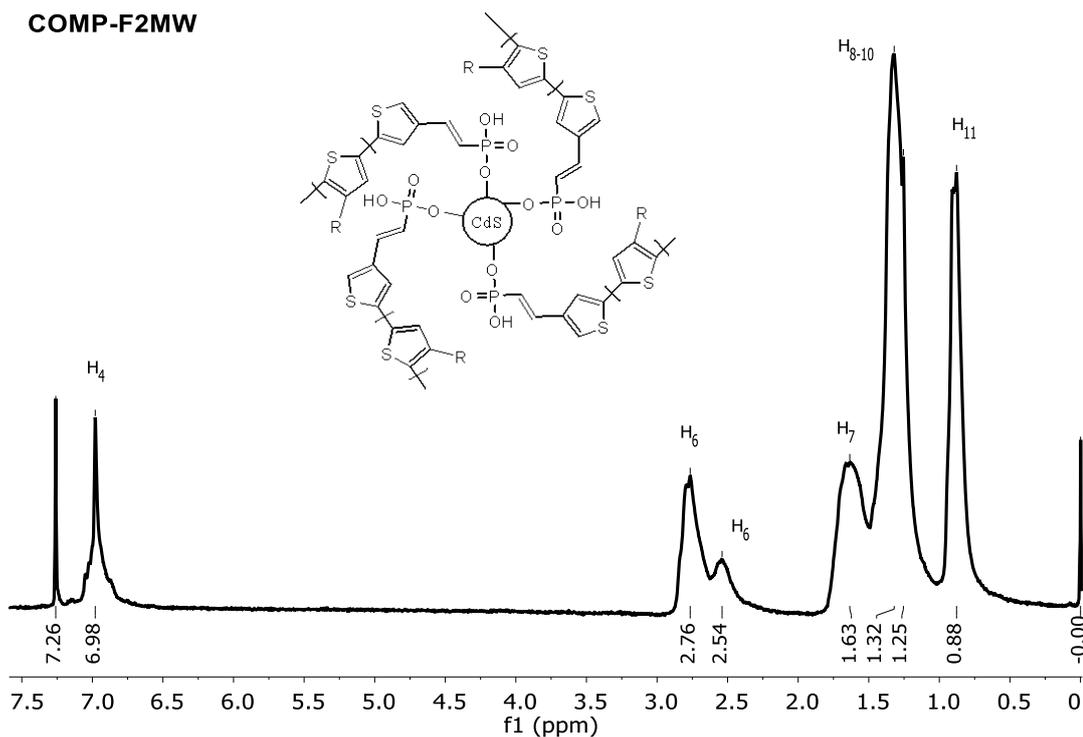


Figura 3. 28 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico (F2MW).

COMP-F3MW

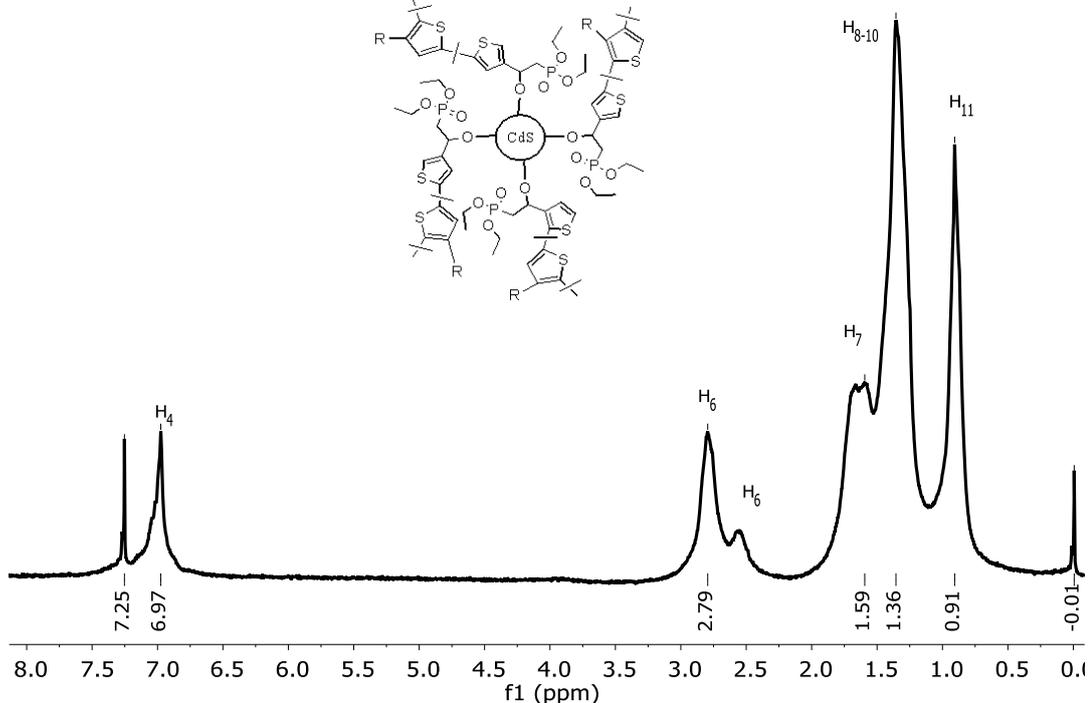


Figura 3. 29 Espectro de ¹H RMN de P3HT/CdS por microondas funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (F3MW).

Con los espectros anteriores de ^1H RMN podemos corroborar la formación de los compositos P3HT/CdS (funcionalizados con nanoparticulas de CdS sintetizadas por microondas), esto mediante el análisis de sus principales señales. Se observaron las señales que para los compositos sin funcionalizar, lo que corrobora la formación de los mismos.

En las Figuras 3.30-3.32 se muestran los espectros ^1H RMN comparativos para cada uno de los compositos P3HT/(NPs CdS, microondas y funcionalizadas), con composito FRMW (composito con CdS sintetizado con microondas y sin funcionalizar) y P3HT-3. Se observó en general un mayor ensanchamiento y menor definición de señales en los compositos con CdS sintetizado por microondas y funcionalizado, esto puede indicar que la interacción entre el CdS y P3HT es mayor que en el caso del composito sin funcionalizar.

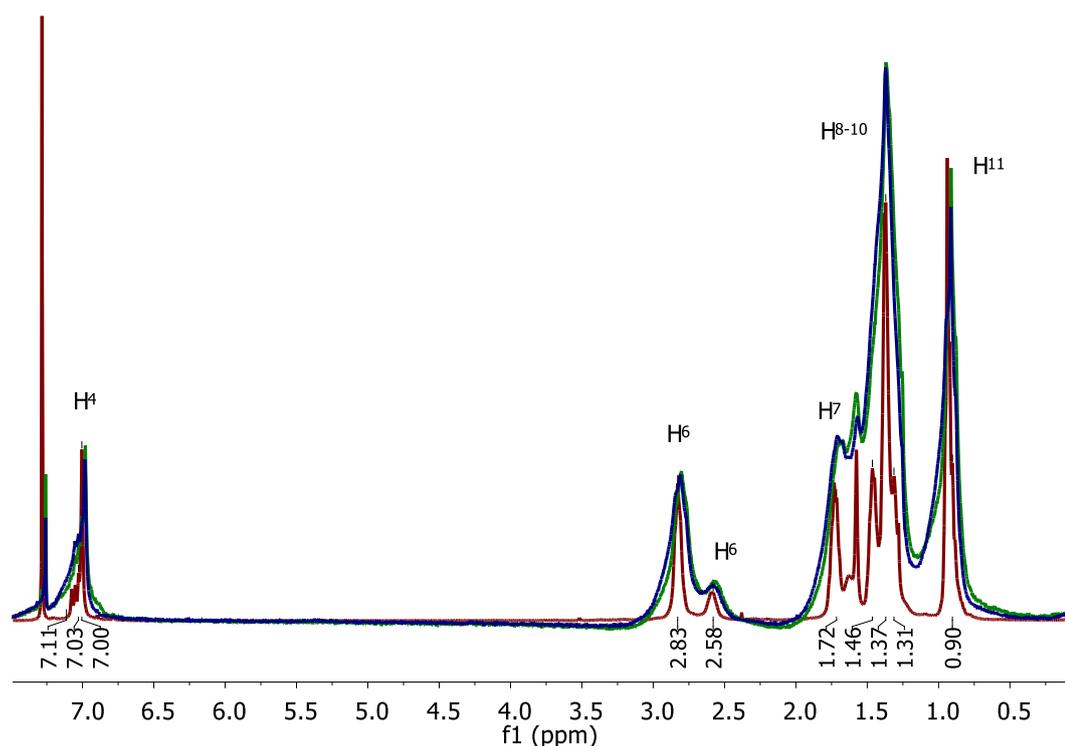


Figura 3. 30 Espectro comparativo de ^1H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) FIMW (azul).

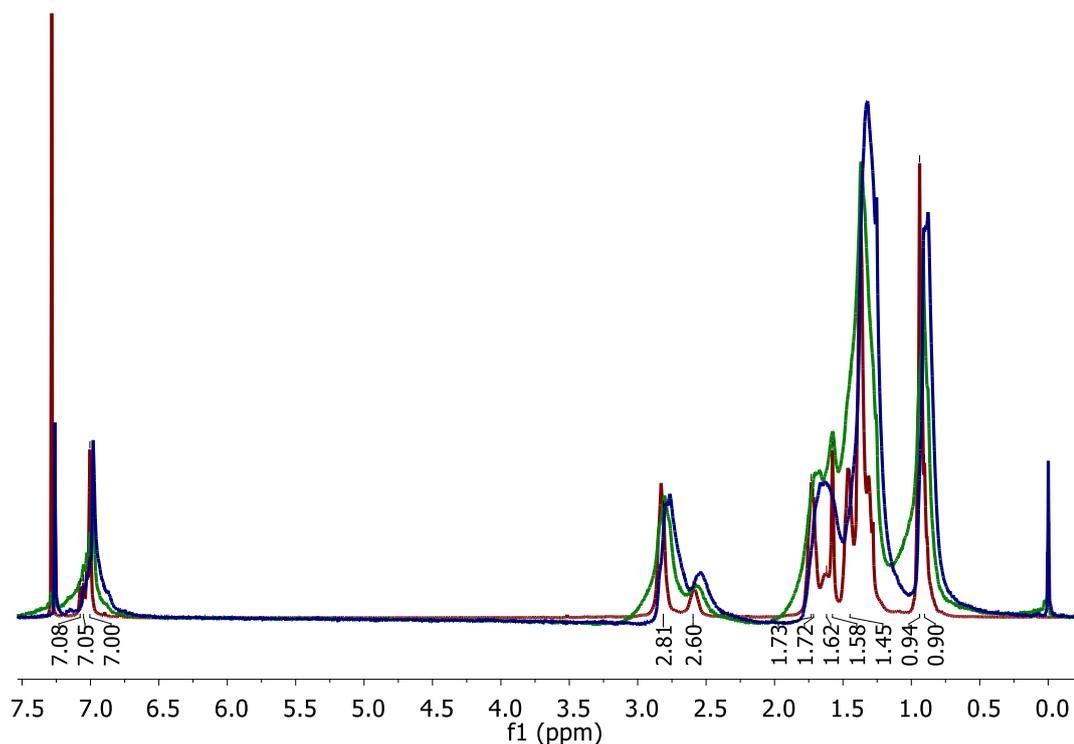


Figura 3. 31 Espectro comparativo de ¹H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) F2MW (azul).

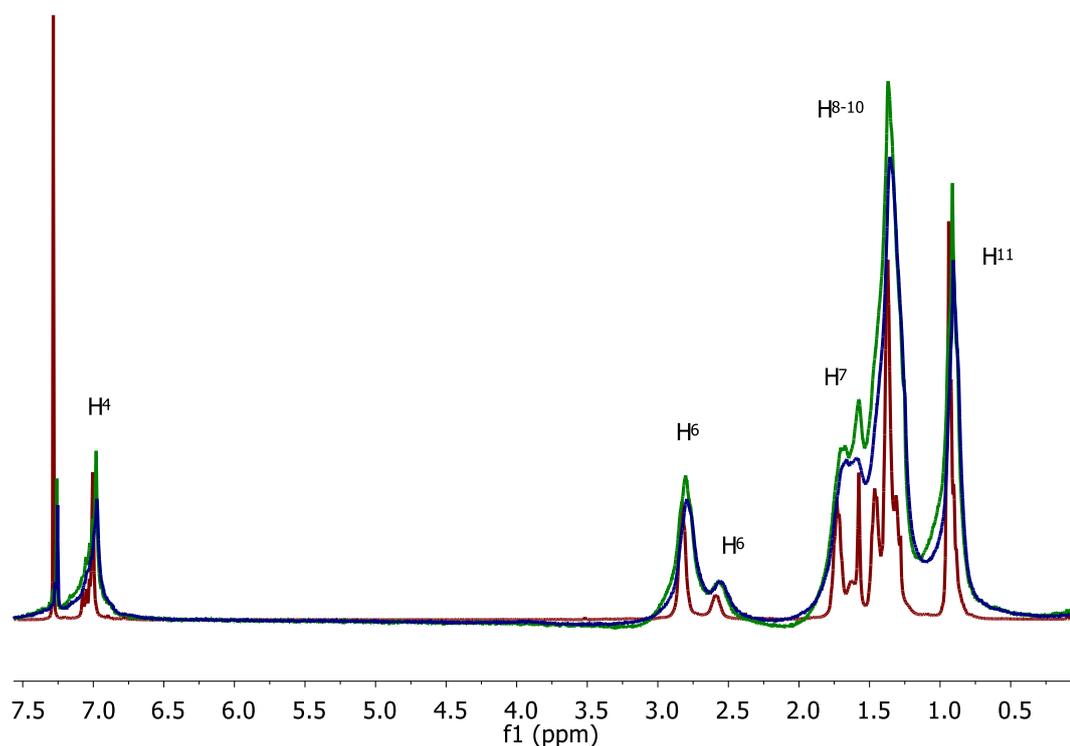


Figura 3. 32 Espectro comparativo de ¹H RMN de P3HT-3 (rojo), FRMW (verde) F3MW (azul).

Al comparar los compositos con el P3HT-3 se puede observar que los compositos tienen una mucho menor definición de picos, debido a la incorporación de las nanoparticulas de CdS, además de que para todos

existe un corrimiento de picos a campos magnéticos mayores corroborando una interacción entre el P3HT y las nanopartículas de CdS, dicho fenómeno de desplazamiento a campos magnéticos mayores es más notorio para el composito F2MW, el cual probablemente tiene una mayor interacción entre el CdS sintetizado por microondas y el P3HT. Esto fue diferente a lo obtenido en los compositos sintetizados con CdS obtenido por precipitación química, donde se obtuvo una mayor interacción entre el CdS y P3HT con el agente de funcionalizado F1.

Para obtener la regioregularidad de los nanocompositos se apilaron y se ampliaron sus espectros de ^1H y se procedió a integrar las señales. La integral de las señales 2.8 ppm (HT) y la de 2.55 (HH) da el porcentaje de cada configuración en cada muestra de los nanocompositos P3HT/CdS MW [52], ver Tabla 3.6.

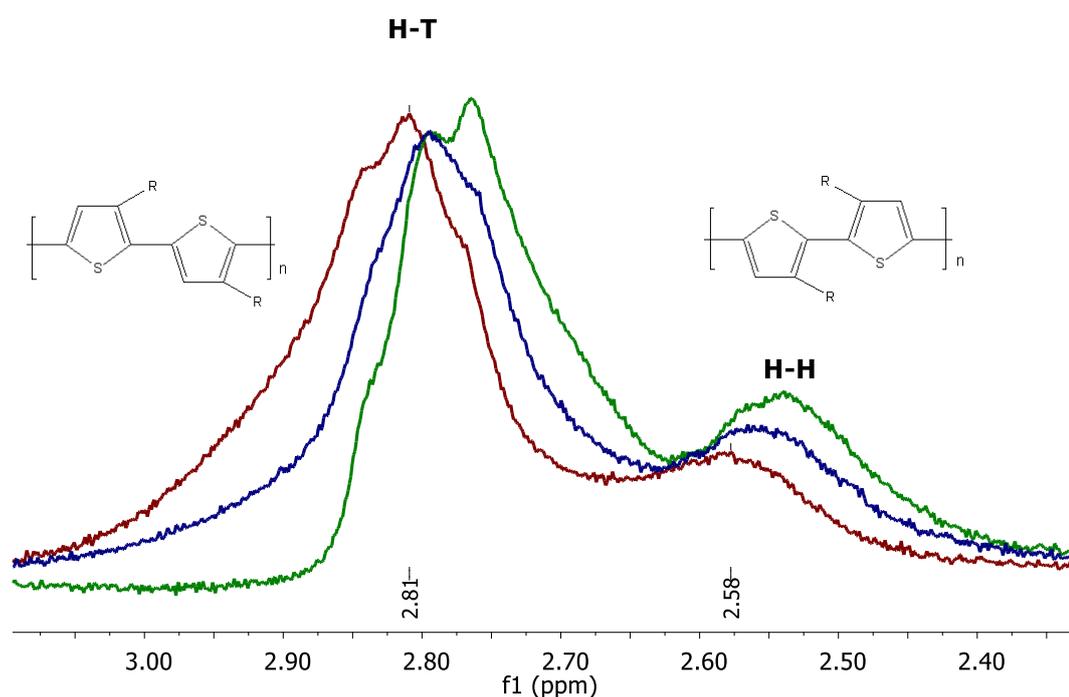


Figura 3. 33 Ampliación del espectro de ^1H RMN, F1MW (rojo), F2MW (verde), F3MW (Azul).

Tabla 3. 6 Porcentaje de diadas para los compositos F1MW, F2MW y F3MW.

COMPOSITO	% H-T	% H-H
F1MW	82.64	17.35
F2MW	71.94	28.06
F3MW	77.52	22.48

Como se puede observar en la tabla anterior el composito F1MW es el que tiene mayor porcentaje HT y el de menor porcentaje HT es F2MW. Algo muy interesante que se observa es el desplazamiento de las señales de diadas, dependiendo del agente de funcionalizado, lo cual no se observó con las nanopartículas CdS obtenidas por precipitación química funcionalizadas. El desplazamiento de estas señales nos indica una menor o mayor protección de los hidrógenos metileno (CH_2) unido al anillo de tiofeno. En este caso el F2MW mostró un mayor desplazamiento químico hacia menores ppm, correspondiendo a una mayor intensidad de campo magnético, lo que indicaría una mayor protección de los protones. Probablemente las nanopartículas de CdS funcionalizadas interactuaron mayormente con el anillo de tiofeno. Y para el caso del composito F1MW, el cual mostró la menor protección de los protones, probablemente las nanopartículas de CdS funcionalizadas tienen una interacción menor que con el S del tiofeno.

Posteriormente se realizó una ampliación del espectro en la zona de triadas y se compararon los espectros de los compositos funcionalizados F1MW, F2MW y F3MW.

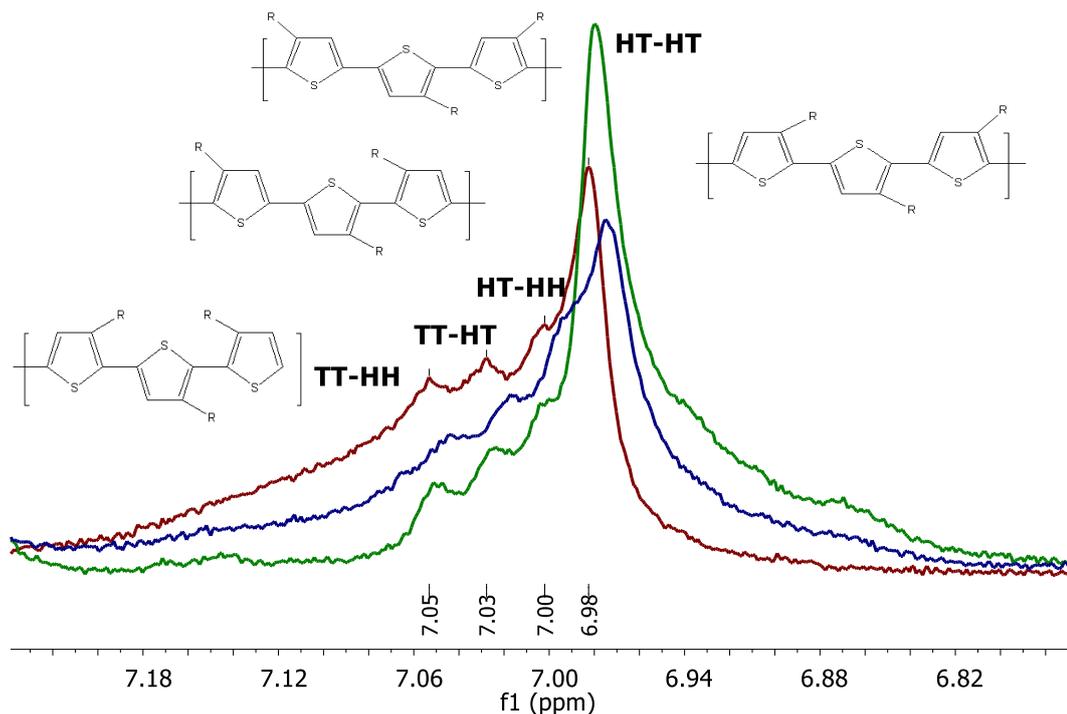


Figura 3. 34 Ampliación del espectro de ^1H RMN, F1MW (rojo), F2MW (verde), F3MW (Azul).

Como se puede observar en la ampliación del espectro, los porcentajes para el acoplamiento de triadas (señales debidas a los protones del anillo de tiofeno) en el caso del compuesto F3MW no se pudo determinar, debido a la baja definición de triadas y mayor ensanchamiento de señales por la menor definición. Cabe señalar que el compuesto F2MW mostró el mayor porcentaje de configuración HT-HT 74.07% y una mejor definición de triadas (Tabla 3.7), indicando probablemente una menor interacción entre CdS funcionalizado y P3HT. Por otro lado, la señal de triadas F3MW, mostró el desplazamiento químico a menor ppm (corresponde a mayor campo magnético), indicando una mayor protección electrónica de los protones del anillo de tiofeno, lo anterior probablemente se debe al mayor número de átomos de oxígeno que tiene el agente de funcionalizado F3 (4 átomos de O), cuyos electrones desapareados se están sumando a la nube electrónica que rodea a los protones del anillo de tiofeno.

La señal de triadas F2MW, mostró el desplazamiento químico intermedio entre F3MW y F1MW, ya que el agente de funcionalizado F2 tiene un átomo de oxígeno menor al F3MW (3 átomos de oxígeno), cuyos

electrones desapareados se están sumando a la nube electrónica que rodea a los protones del anillo de tiofeno, pero la nube sería menor que en F3MW. Y finalmente se tiene señal de triadas F1MW, cuyo agente de funcionalizado F1 solo tiene dos átomos de oxígeno, y en este caso la nube que rodea a los protones del anillo de tiofeno sería menor.

Tabla 3. 7 Porcentaje de triadas para los compositos funcionalizados F1MW, F2MW y F3MW.

COMPOSITO	% TT-HH	% TT-HT	%HT-HH	%HT-HT
F1MW	24.27	19.41	18.68	37.62
F2MW	7.36	9.42	9.13	74.07
F3MW	No definido	No definido	No definido	No definido

3.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja trata la interacción de la radiación infrarroja con la materia. El espectro de IR de un compuesto puede proporcionar información importante sobre la naturaleza química y su estructura molecular. Comúnmente el espectro se obtiene midiendo la absorción de la radiación IR, aunque también se utilizan la emisión y la reflexión infrarroja. La espectrometría infrarroja se aplica mayormente en el análisis de materiales orgánicos, pero también es útil para moléculas inorgánicas poliatómicas y para compuestos organometálicos. La región infrarroja del espectro electromagnético generalmente se considera que se encuentra en el rango de longitud de onda de 700 nm a 1000 μm , el rango de número de onda correspondiente es de 12900 a 10 cm^{-1} , a esta región del espectro electromagnético pertenecen las vibraciones de enlace de las moléculas [55].

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica analítica cuyo fundamento se centra en la interacción microscópica de la luz infrarroja con una sustancia química en el marco de un proceso de absorción y resulta en un patrón de bandas (espectro) único para cada sustancia química; por tanto, se puede decir que cada patrón resulta ser como una “huella digital molecular” única para cada sustancia química [46].

Con el fin de analizar la estructura molecular de los polímeros y composites sintetizados se procedió a realizar un análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, el equipo utilizado para la obtención de los espectros de FTIR fue el espectrofotómetro Perkin Elmer LR64912C FTIR-ATR, con rango de 4000-650 cm^{-1} . En la figura 3.35 se muestran los espectros de los P3HT's sintetizados.

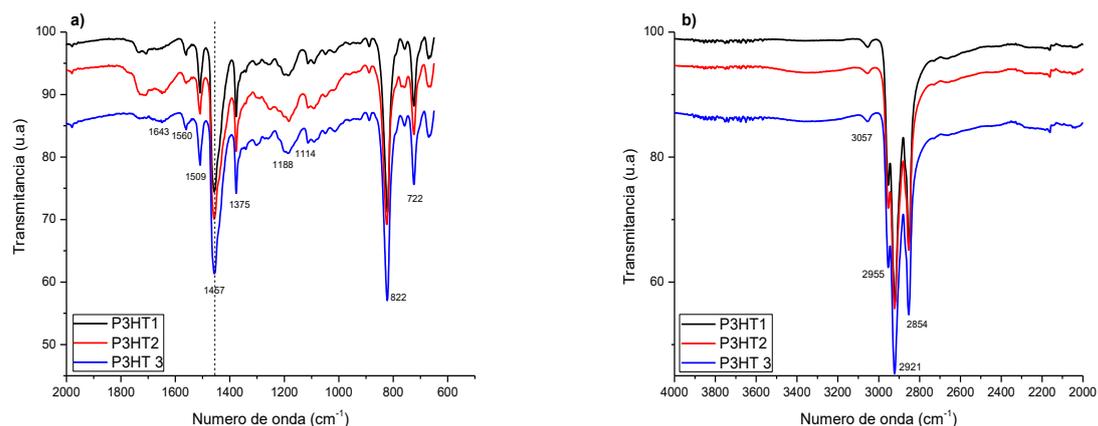


Figura 3. 35 Espectro FTIR de los polímeros: P3HT-1 (Con todos los lavados), P3HT-2(sin lavar con HCl) P3HT-3 (Lavado con acetonitrilo y metanol) a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

Para los P3H's se pudo determinar la presencia de los picos característicos del P3HT, a continuación se muestra la tabla de asignación de bandas.

Tabla 3. 8 Asignación de las bandas de FT-IR de P3HT [45].

Número de onda de la banda (cm^{-1})	Asignación
3057	V (=C-H) del tiofeno
2955	Estiramiento C-H asimétrico de $-\text{CH}_3$
2921	Estiramiento C-H asimétrico de $-\text{CH}_2-$
2854	$V_s(\text{CH}_2)$
1509	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ tiofeno
1457	$\nu_s(\text{C}=\text{C})$ tiofeno
1375	$\delta_s(\text{CH}_3)$ [3], estiramiento en fase C-S-C+ contracción C-C
1188	Vibraciones aleteo en cadena hidrocarbonada
1114	Estiramiento C-S
822	Vibraciones C-H fuera del plano del anillo tiofeno
722	$(\text{CH}_2)_n$ rock

A continuación se muestran los espectros de FTIR para los compositos P3HT/CdS sintetizados con CdS obtenido por precipitación química.

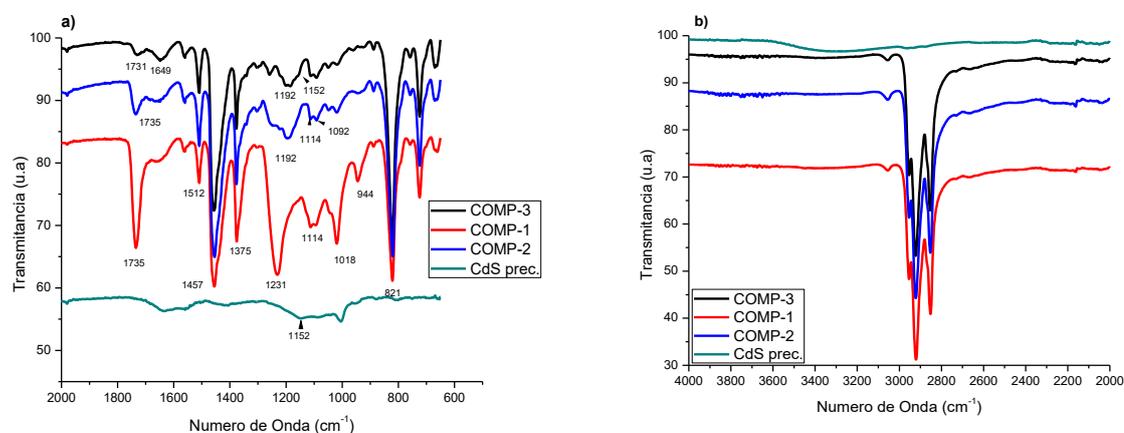


Figura 3. 36 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados (COMP-1), lavado sin HCl, (COMP-2), lavado con metanol y acetonitrilo (COMP-3) nanopartículas de CdS a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

Los espectros FT-IR de compositos P3HT-CdS muestran un pico de absorción a 821 cm^{-1} (vibración fuera del plano del anillo de tiofeno 2,3,5-trisustituido) [57], esto demuestra que el monómero 3-hexiltiofeno se ha polimerizado en todos los compositos. Se pueden observar todas señales que se obtuvieron para los P3HTs, sin embargo adicionalmente se puede observar la aparición de nuevas bandas a 1735 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} , lo que comprueba la formación de los compositos. El CdS también muestra una banda similar en 1152 cm^{-1} , el cual probablemente es originario de las sales sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) presentes en la superficie de las partículas de CdS [51]. Esto nos indica la presencia de nanopartículas de CdS dentro de los compositos. También se puede ver claramente una disminución de la banda presente en 1735 cm^{-1} dependiendo del composito. Los compositos COMP-1 y COMP-2, fueron lavados con acetona, y mostraron las bandas 1735 y 1231 cm^{-1} adicionales a las bandas de P3HT, correspondientes a la acetona. La acetona presenta bandas intensas en 1715, 1356 y 1221 cm^{-1} (Figura 3.37). La banda 1356 cm^{-1} de la acetona estaría contenida dentro de la banda 1375 cm^{-1} correspondiente al P3HT (Figura 3.35), razón por la cual dicha banda es más intensa en los compositos 1 y 2. El composito 1 es el que contiene mayor cantidad de acetona.

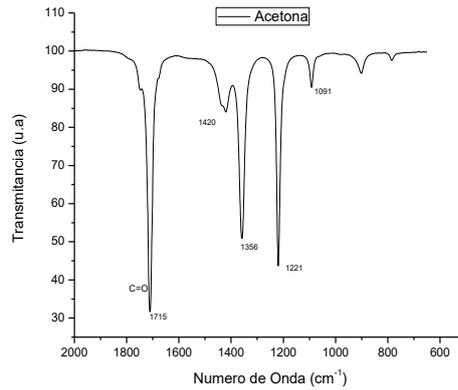


Figura 3. 37 Espectro de FTIR de acetona.

Se analizó cada compuesto con sus respectivas referencias, a continuación se muestran los espectros de cada uno:

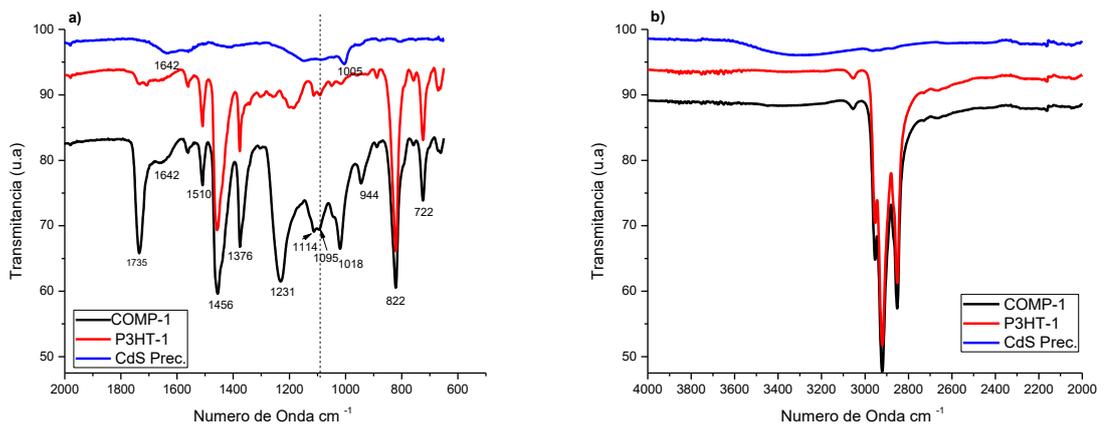


Figura 3. 38 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-1., comparación con P3HT-1 y CdS a) de 2000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹ b) 4000 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹.

Como se puede observar en los espectros anteriores el compuesto 1, en comparación con P3HT, mostró las bandas características de P3HT, sin embargo adicionalmente se observaron varias bandas a 1735 cm⁻¹ y bandas en el rango de 1290 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹ (1231 cm⁻¹, 1114 cm⁻¹, 1095 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹ y 944 cm⁻¹), además se observó que la banda característica de P3HT a 1376 cm⁻¹ fue ensanchada e incrementada en intensidad en el compuesto. Las señales 1231 cm⁻¹ y 1735 cm⁻¹ son bandas intensas características de la acetona ($\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C=O})$, respectivamente) (Figura 3.37), el ensanchamiento e incremento en intensidad de la señal

1376 cm^{-1} del P3HT puede deberse a la banda intensa característica de la acetona presente en 1356 cm^{-1} (Figura 3.37), por otro lado la acetona también presenta otra banda pequeña en aproximadamente 1091 cm^{-1} . Lo anterior indicaría que la muestra tiene como impureza restos del solvente acetona ocupado para el lavado de muestra. Por tanto la incorporación del CdS al monómero 3HT durante su polimerización, provoca la retención de moléculas del solvente en el composito [51].

La presencia del CdS en el composito se pudo determinar por las bandas 1642 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} , las cuales están presentes en CdS. La banda 1642 cm^{-1} se debe a interacción fuerte del agua con el CdS, debida al modo de flexión O-H [58]. También se observó un incremento en la intensidad de la banda de 1114 cm^{-1} , la cual se debe al estiramiento C-S del P3HT, esto nos puede estar indicando la interacción del CdS con los electrones de las dobles ligaduras del anillo de tiofeno, lo cual tendería a incrementar la interacción entre el átomo de C y el átomo de S del anillo de tiofeno [51]. Lo anterior podría explicarse debido a que el azufre es un átomo más electronegativo que Cd, por tanto hay una carga positiva localizada en el átomo de azufre y tiende a buscar electrones como los de un doble enlace. Probablemente la banda 944 cm^{-1} se deba a contaminación por los demás solventes utilizados en el lavado de la muestra.

La Figura 3.39 muestra los espectros FTIR del compuesto 2 en comparación con el espectro del P3HT2 y nanoparticulas de CdS.

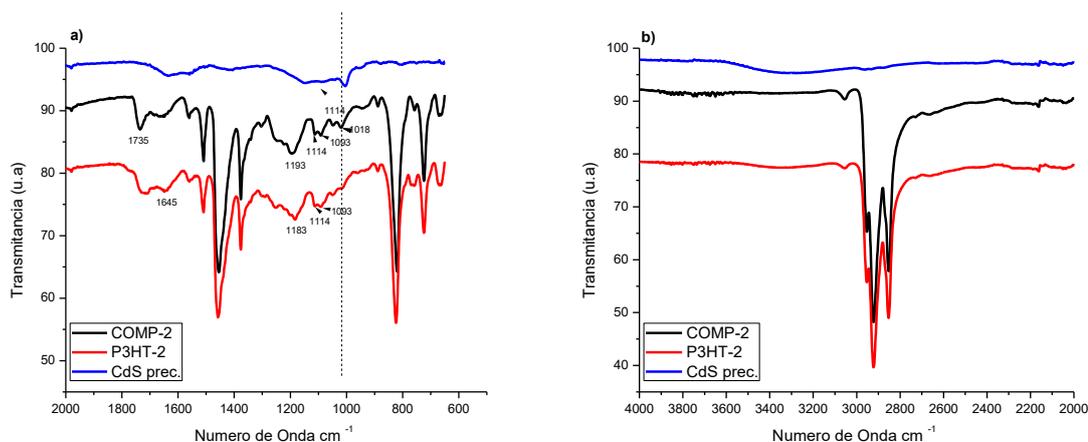


Figura 3. 39 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-2., comparación con P3HT-2 y CdS a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

El compuesto 2 también presentó contaminación por solvente acetona debido a la presencia de las señales 1735 cm^{-1} , el incremento en intensidad de la señal 1376 cm^{-1} del P3HT, y ensanchamiento de señal 1183 cm^{-1} en P3HT. Cabe mencionar que esa contaminación fue mucho menor que el COMP-1. La presencia del CdS en el compuesto se pudo determinar por el ensanchamiento de la banda 1645 cm^{-1} presente en P3HT y la aparición de la señal 1018 cm^{-1} . El COMP-3 (Figura 3.40) no mostró la contaminación con acetona debido a que solo se lavó con metanol y acetonitrilo.

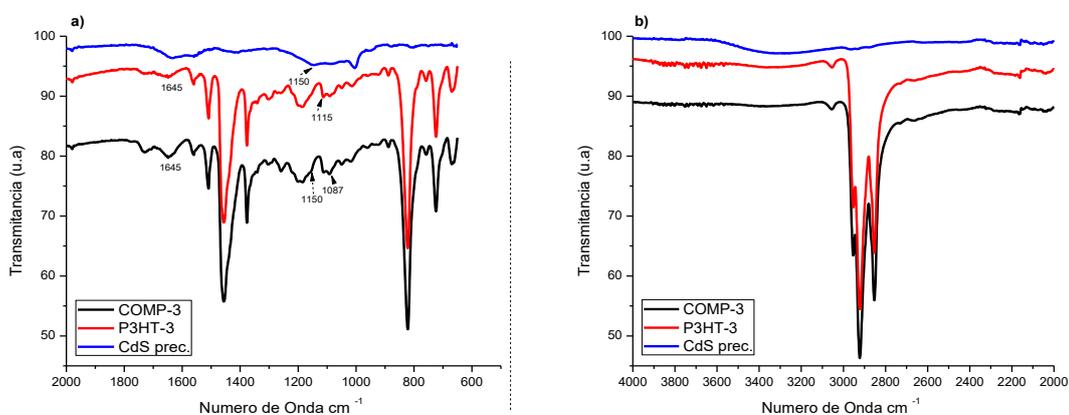


Figura 3. 40 Espectros de FTIR de P3HT/CdS todos los lavados COMP-3., comparación con P3HT-3 y CdS a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

La presencia del CdS en el COMP-3 se pudo determinar por el incremento en intensidad de la banda 1645 cm^{-1} presente en P3HT, aparición de un hombro a 1150 cm^{-1} , y que la señal a 1087 cm^{-1} tuvo un incremento de intensidad, ya que en el P3HT-3 ambas señales 1115 y 1087 cm^{-1} muestran una intensidad similar, sin embargo en el COMP-3, la intensidad de la segunda es mayor que la primera señal. Lo anterior nos indica una mayor concentración de CdS dentro de P3HT de este compuesto [51]

Se realizó el cálculo indicativo de la longitud de conjugación a partir de los espectros de FTIR para cada polímero y compuesto sintetizado, esto se calculó a partir de la razón que hay entre las dos intensidades $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ del pico de estiramiento simétrico C=C a 1456 cm^{-1} y del pico de estiramiento asimétrico C=C a 1510 cm^{-1} [56]. La siguiente tabla muestra el indicativo de la longitud de conjugación de los polímeros y compuestos sintetizados:

Tabla 3. 9 Razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ de los P3HTs y compuestos sintetizados.

Polímero	$I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$	Compuesto	$I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$
P3HT-1	3.01	COMP.-1	3.37
P3HT-2	3.70	COMP.-2	2.93
P3HT-3	3.27	COMP.-3	3.48

Como se puede observar el P3HT-1 es el polímero que tiene un menor valor de $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ y por lo tanto una mayor longitud de conjugación, el P3HT-2 es el polímero que tiene una menor longitud de conjugación. En comparación con su respectivo P3HT, los compuestos 1 y 3 tienen una menor longitud de conjugación. Sin embargo para el caso del compuesto 2, la longitud de conjugación fue menor para P3HT-2, debido probablemente a que en este caso la adición de CdS dentro de las cadenas poliméricas benefició su arreglo molecular.

De igual forma para los compuestos funcionalizados se realizó el análisis FTIR, a continuación se muestran los espectros de FTIR de dichos

compositos funcionalizados con 3 diferentes agentes y usando nanoparículas CdS sintetizadas por precipitación química.

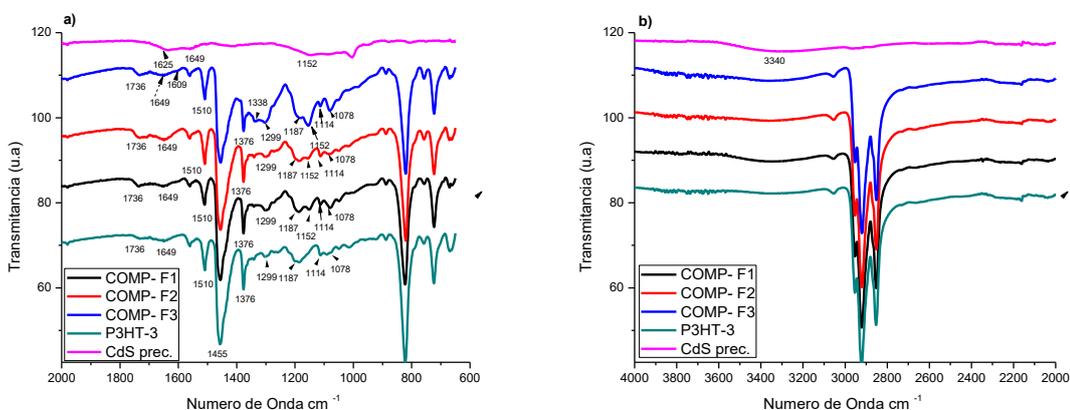


Figura 3. 41 Espectros de FTIR COMP-F1 (Funcionalizado con ácido 2-tiofenocarboxílico), COMP-F2 (funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico), COMP-F3 (dielil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato) a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

Se puede observar que en relación al P3HT-3, el cambio apreciable para los compositos funcionalizados se lleva a cabo en el rango de 1400 cm^{-1} a 900 cm^{-1} . La señal en 1152 cm^{-1} (debida al CdS) aparece en todos los compositos funcionalizados, dicha señal se incrementó considerablemente en el composito funcionalizado 3 (COMP-F3), lo cual nos indica una mayor incorporación del CdS en P3HT, probablemente se debe al mayor contenido de átomos de oxígeno en el agente de funcionalizado, donde los electrones del oxígeno no compartidos podrían estar interaccionando adicionalmente con el monómero 3HT y el CdS. Así mismo, también aparece en todos los compositos funcionalizados la señal 1078 cm^{-1} , la intensidad mayor de dicha señal se presentó en los COMP-F3 y COMP-F1. Esta señal podría originarse de la interacción de CdS funcionalizado con los átomos S de los anillos de tiofeno ya que la señal a 1114 cm^{-1} se debe al estiramiento C-S del anillo de tiofeno, probablemente esta señal es desplazada a 1078 cm^{-1} cuando las nanopartículas de CdS funcionalizadas interaccionan con el átomo de azufre del anillo de tiofeno. En el composito F3 aparecen dos señal 1338 cm^{-1} y 1609 cm^{-1} debidas al estiramiento simétrico y asimétrico de la interacción del átomo de C con el átomo de O, [64]. Por otro lado, el espectro presentó un mayor ensanchamiento de la

señal 1649 cm^{-1} , ocasionado por la señal 1625 cm^{-1} del CdS. En todos los compositos funcionalizados se presenta la banda ancha del CdS de 3340 cm^{-1} , entre los tres espectros se puede observar una mejor definición de bandas debidas al CdS en el composito F3, esto debido a la mayor incorporación del CdS dentro de la matriz polimérica.

Con la finalidad de corroborar si alguna de las bandas de los compositos funcionalizados correspondían al agente de funcionalización, así como para ver el efecto del funcionalizado en los compositos, en la figura 3.42 a, b y c se muestra la comparación de los espectros FTIR del agente funcionalizante, composito funcionalizado respectivo y composito sin funcionalizar (COMP-3).

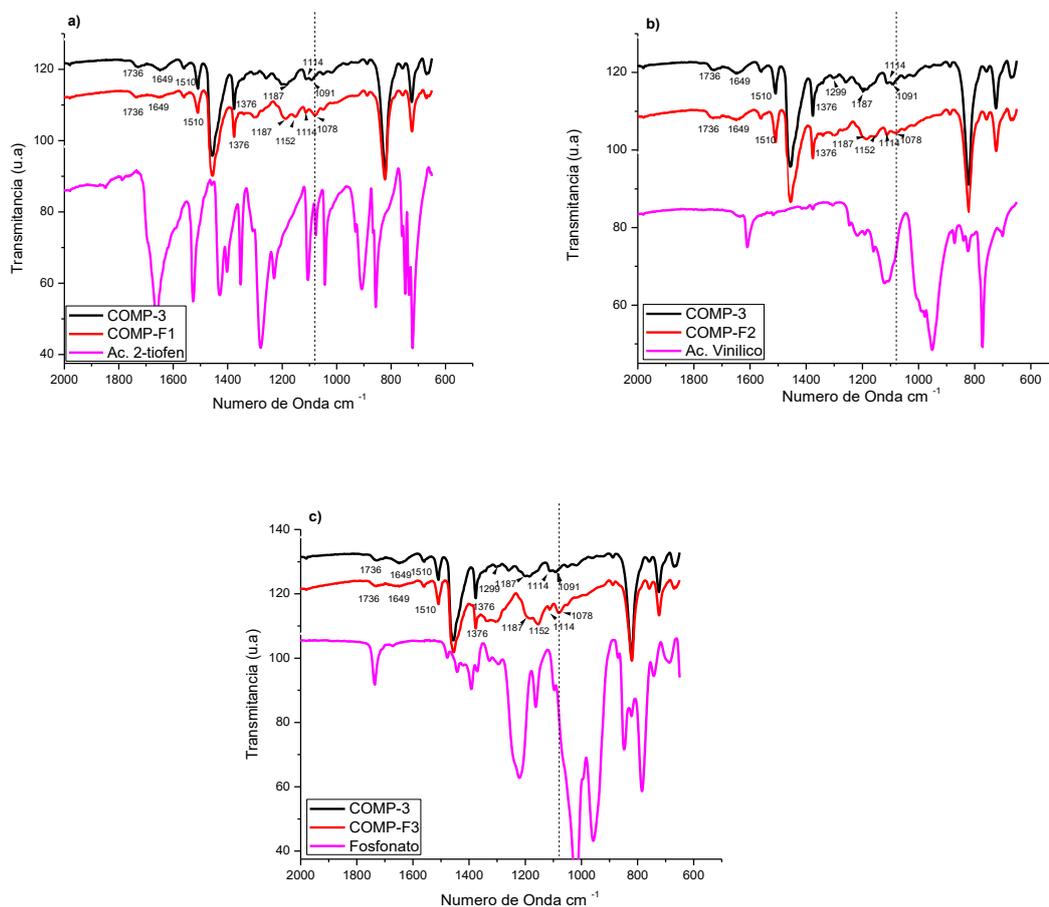


Figura 3. 42 Espectros FTIR de, COMP-3, agente funcionalizante respectivo, y composito funcionalizado respectivo: a) agente funcionalizante ácido 2-tiofencarboxílico, b) agente funcionalizante ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, y c) agente funcionalizante dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

Como se observa de las gráficas, no aparecen en ninguno de los casos las señales correspondientes a los agentes de funcionalización, probablemente por la pequeña cantidad en relación a contenido del polímero y CdS dentro del composito.

En relación al efecto del funcionalizado de las nanopartículas de CdS en el composito, para el caso del composito F1, el agente de funcionalizado (ácido 2-tiofencarboxílico) benefició la incorporación de las nanopartículas de CdS, se puede observar el incremento de la señal 1152 cm^{-1} (debida al CdS), incremento de la señal a 1078 cm^{-1} (debida a la probable interacción de CdS con los átomos S de los anillos de tiofeno, como se comentó anteriormente, ya que 1114 cm^{-1} se debe a la interacción C-S). Cabe señalar que esta última señal para el caso del composito sin funcionalizar se obtiene a 1091 cm^{-1} , lo que quiere decir que el funcionalizado ocasionó el desplazamiento de esta señal a un menor número de onda. Esto corrobora que dicha señal se debe a la interacción del átomo de azufre del anillo de tiofeno con el CdS. Para el caso del composito F2, con el agente de funcionalizado ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, también se observó lo mismo que en el composito F1, sin embargo la incorporación del CdS fue menor. Para el caso del composito F3, con el agente de funcionalizado dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, también se observó lo mismo que en los casos anteriores, sin embargo al parecer la incorporación del CdS fue mayor que para el composito F1, pues la intensidad de las bandas en 1152 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} fue aún mayor, además hubo una mayor modificación del espectro FTIR en la zona de 1400 a 900 cm^{-1} .

Se determinó la longitud de conjugación para cada composito funcionalizado y los resultados se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3. 10 Razón I_{sim}/I_{asim} de los compositos funcionalizados sintetizando CdS por precipitación química.

COMPOSITO	I_{sim}/I_{asim}
COMP. F1	3.72
COMP. F2	2.77
COMP. F3	2.67

Como se puede observar en la tabla anterior el compuesto F3 es el que tiene un menor valor de la razón I_{sim}/I_{asim} , lo que nos indica una mayor longitud de conjugación y por lo tanto una mayor conductividad. Con lo anterior se demuestra que una mayor incorporación de nanopartículas de CdS funcionalizadas con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato en P3HT induce una mayor longitud de conjugación en P3HT.

También se llevó a cabo un análisis de FTIR del compuesto usando nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas y de cada compuesto funcionalizado utilizando nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas. La Figura 3.43 muestra los espectros FTIR de los compuestos sin funcionalizar usando nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas y por precipitación química para su comparación.

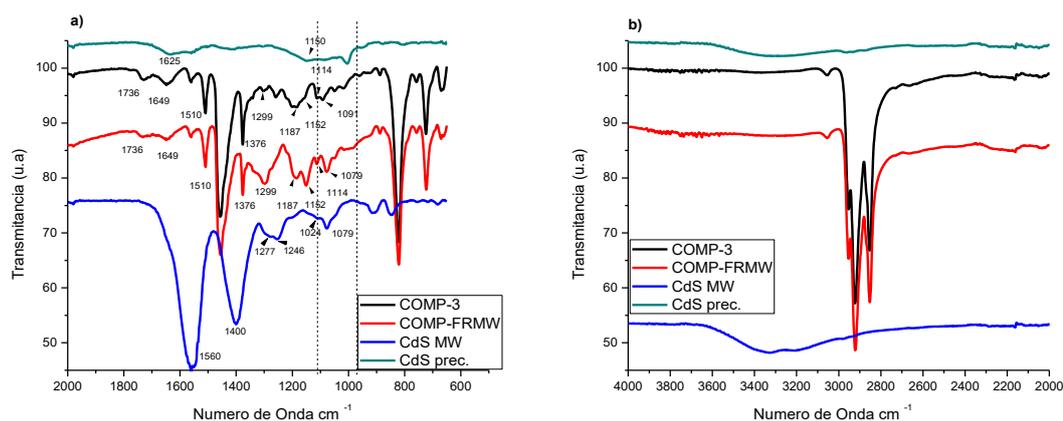


Figura 3. 43 Espectro de FTIR de COMP- 3 (compuesto sin funcionalizar con Np's de CdS por precipitación química) Np's de CdS por precipitación química, COMP-FRMW (compuesto sin funcionalizar con Np's de CdS por microondas) y Np's de CdS por microondas a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}

El espectro FTIR del CdS sintetizado por microondas muestra dos bandas fuertes a 1560 y 1400 cm^{-1} . Dado que el estiramiento antisimétrico de CO_2 de CH_3COO_2Na es alrededor de 1576 cm^{-1} y el estiramiento simétrico de CO_2 se ve generalmente a 1450-1360 cm^{-1} [66], es razonable suponer que esas dos bandas de absorción observadas en CdS podrían ser de grupos CO_2^- . Se observan otras bandas a menor números de onda: 1277 cm^{-1} se puede deber a estiramiento C-O y 1124 cm^{-1} a estiramiento C-C-O o C-O-C [15].

Como se puede observar en las gráficas anteriores el efecto que tuvieron las nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas fue similar al efecto que se tuvo al funcionalizarlas, se obtuvo una mayor incorporación del CdS en el P3HT, pues se incrementó la intensidad de las señales a 1152 cm^{-1} y 1079 cm^{-1} , la señal debida a la interacción del CdS con el átomo de azufre del tiofeno fue desplazada a menor número de onda en el compuesto que contiene CdS sintetizado con microondas (COMP-FRMW). Por otro lado, también observamos una ampliación de las señales 1187 cm^{-1} y 1299 cm^{-1} en el compuesto FRMW, provocado por la mayor incorporación de CdS dentro de P3HT.

A continuación se muestran los espectros de los nanocompositos sintetizados con CdS obtenido con microondas y funcionalizados con 3 diferentes agentes, así como también el espectro del nanocomposito sin funcionalizar utilizando nanoparticulas de CdS por método de microondas (COMP-FRMW).

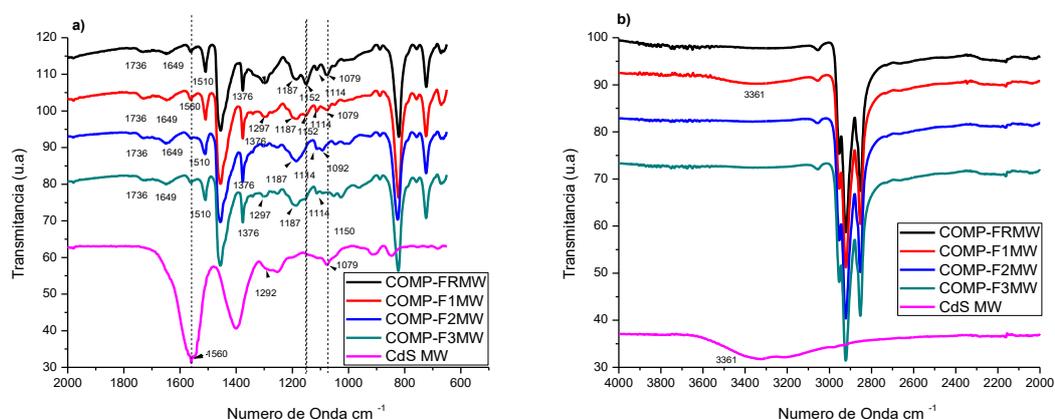


Figura 3. 44 Espectros de FTIR de compositos FRMW (composito con CdS por microondas sin funcionalizar) COMP-F1MW (Funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxilico), COMP-F2MW (funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico), Y COMP-F3MW (diel [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato a) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} b) 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

Para el caso de los compositos sintetizados con CdS por microondas funcionalizadas, también se observó la presencia del CdS en los compositos F1MW y F3MW por la presencia de las dos señales a 1152 cm^{-1} y 1079 cm^{-1} , sin embargo en el composito F2MW no se apreciaron dichas bandas, lo cual indica una menor incorporación del CdS al emplear el

agente de funcionalizado ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico. Cabe mencionar que el composito sin funcionalizar (COMP-FRMW) fue el que mostró una mayor intensidad de las bandas 1152 cm^{-1} y 1079 cm^{-1} , indicando una mayor incorporación del CdS, posteriormente el COMP-F1MW, después COMP-F3MW y finalmente el COMP-F2MW que mostró la menor incorporación del CdS. Con lo anterior se concluye que los agentes de funcionalización afectaron la incorporación del CdS en el P3HT. La señal de 1114 cm^{-1} debida a la interacción C-S del anillo de tiofeno se reduce en intensidad en los compositos COMP-FRMW, COMP-F1MW y COMP-F3MW, esto puede deberse a la interacción del CdS con el átomo de azufre del anillo de tiofeno, lo cual estaría debilitando la interacción C-S del tiofeno. Por otro lado, los compositos mostraron una señal en 1297 cm^{-1} , siendo más intensa para COMP-FRMW y la menos intensa para COMP-F2MW, por tanto dicha señal se debe a la incorporación del CdS en P3HT.

Para determinar la influencia del tipo de nanopartícula de CdS (sintetizada por precipitación química y por microondas), la siguiente Figura (3.45), muestra la comparación de los espectros FTIR para los diferentes compositos formados con CdS funcionalizado con los 3 agentes de funcionalización, para los dos tipos de CdS sintetizado.

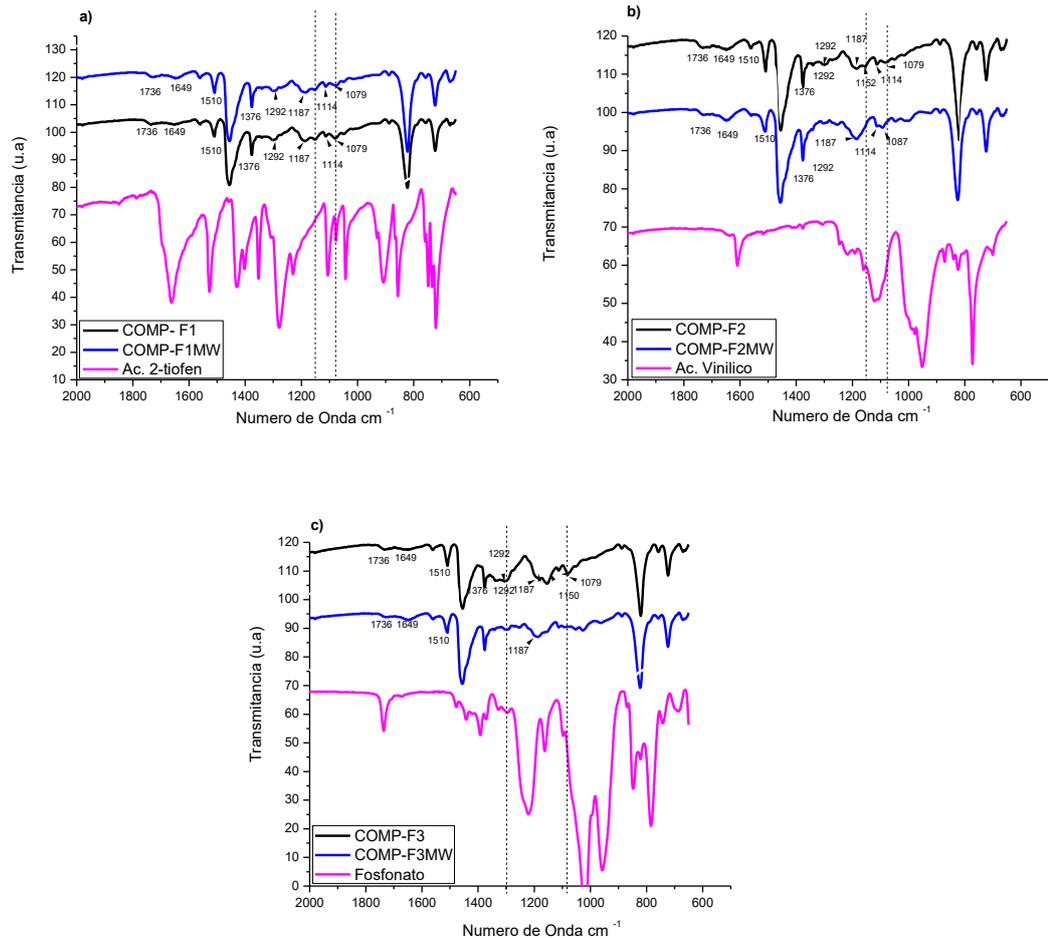


Figura 3. 45 Comparación de espectros FTIR de agente funcionalizante respectivo, compuesto con CdS (precipitación química) con funcionalizado respectivo, y compuesto con CdS (microondas) con funcionalizado respectivo: a) agente funcionalizante ácido 2-tiofencarboxílico, b) agente funcionalizante ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, y c) agente funcionalizante dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.

Como se observa en la figura 3.45 a, para el caso del funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico, se obtuvo un espectro muy similar, independientemente del tipo de nanopartículas. Con lo cual se concluye que para este caso no tuvo influencia. Para el caso del funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico, si influyó el tipo de nanopartícula usado, pues en el caso de usar las nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas, la incorporación de CdS dentro del P3HT fue menor, pues las bandas 1079 y 1152 cm^{-1} son casi imperceptibles. Finalmente para el caso del funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato, también influyó el tipo de nanopartícula de CdS usado, pues en el caso de usar las nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas, la incorporación de CdS dentro del P3HT fue menor, pues las bandas 1079 y 1152 cm^{-1} son

menores. Las señales del agente funcionalizante no fueron perceptibles en los espectros de los compositos.

Con lo que respecta al indicativo de la longitud de conjugación (Tabla 3.12), podemos observar que la longitud de conjugación disminuyó en los compositos funcionalizados con nanopartícula de CdS por microondas, logrando una mayor longitud de conjugación el COMP-FRMW, el cual tiene un valor de 3.05.

Tabla 3. 11 Longitud de conjugación de los compositos funcionalizados con CdS por microondas.

COMPOSITO	I_{sim}/I_{asim}
FRMW	3.05
F1MW	3.26
F2MW	4.30
F3MW	3.71

Al comparar con la tabla 3.10, vemos que para el caso del agente de funcionalización ácido 2-tiofencarboxílico, la longitud de conjugación se incrementó al usar CdS sintetizado por microondas, sin embargo para el caso de los otros dos agentes de funcionalizado se obtuvo lo contrario.

3.3 UV-VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) está basada en el proceso de absorción de la radiación electromagnética de la región del uv-cercano y visible, de longitudes de onda comprendida entre 160 y 780 nm. [47]. La radiación de esta región causa transiciones electrónicas, las cuales son características de la estructura molecular de cada compuesto [55].

Las longitudes de onda de la luz UV absorbida por una molécula se determinan por las diferencias de energía electrónicas entre los orbitales de la molécula. La mayor parte de las aplicaciones de la espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos se basa en transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* porque la energía requerida para estos procesos produce picos de absorción dentro de una región espectral de 200 a 700 nm [47].

Por lo general los sistemas conjugados cuentan con orbitales vacantes de baja energía, es por ello que las transiciones electrónicas hacia estos orbitales originan absorciones características en la región UV. Los espectrofotómetros de UV suelen operar entre 200 y 400 nm (2×10^{-5} cm a 4×10^{-5} cm), estos espectrofotómetros con frecuencia abarcan la región del visible (mayor la longitud de onda, menor energía) y se denominan espectrofotómetros UV-visible, en general estos espectrofotómetros cuentan con un rango de operación de 100 a 750 nm [46].

Para realizar estas mediciones se utilizó un Espectrofotómetro UV-VISNIR, marca GENESYS 10-S modelo 335906, con un rango de longitud de onda de 190 nm a 1100 nm. A continuación se muestran los espectros de absorbancia del P3HT y compositos sintetizados en estado dopado y no dopado.

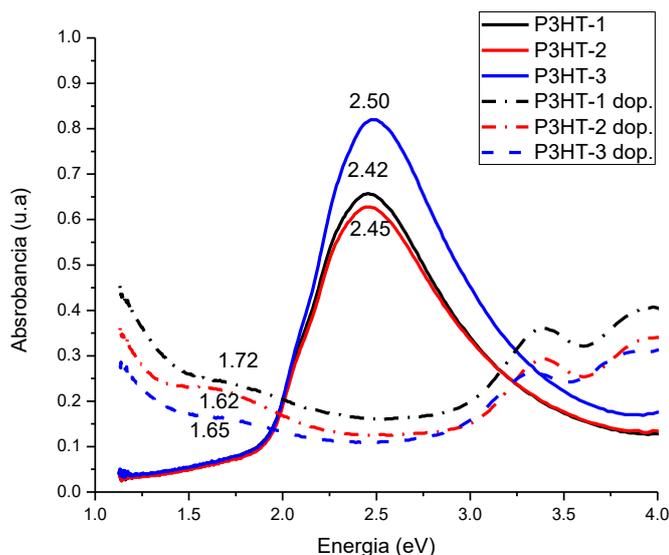


Figura 3. 46 Espectro de absorción de P3HT 1 (Con todos los lavados), P3HT 2(sin lavar con HCl) P3HT 3 (Lavado con acetonitrilo y metanol), en línea punteada los espectros dopados y línea continua los espectros sin dopar.

La Figura 3.46 muestra los espectros de absorción de las películas delgadas de los diferentes P3HT sintetizados, la medición se llevó a cabo en estado dopado y no dopado. Los polímeros desdopados presentaron solo la banda π - π^* presentando un máximo para P3HT-1 y P3HT-2 de 2.45 eV y para P3HT-3 de 2.48 eV. Para el P3HT-1 y P3HT-2 se puede observar un corrimiento a menor energía (indicativo de un menor gap de energía) debido a que contienen menos impurezas porque se realizó una mayor purificación. El P3HT-3 mostró un corrimiento a energías mayores, debido al mayor contenido de impurezas pues este polímero solo se lavó con 2 solventes. Esta banda es debida a las transiciones de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción [57]. En el estado dopado se observa que la banda π - π^* tiende a desaparecer y aparecen las dos bandas bipolarónicas antes de la banda π - π^* , a 1.0 se puede observar el comienzo de la aparición de la primera banda bipolarónica, y en 1.72 eV para P3HT-1, 1.62 eV para P3HT-2 y 1.65 eV para P3HT-3 se observa el máximo de la segunda banda bipolarónica. Esto nos indica que las estructuras electrónicas responsables de la conducción eléctrica en estos materiales son los bipolarones. Cabe mencionar que la banda π - π^* desaparece en todos los P3HT sintetizados, esto indica un dopado completo de las muestras.

A continuación se presentan los espectros de absorción UV-Vis de las películas delgadas de los diferentes composites P3HT/CdS sintetizados con CdS obtenido por precipitación química, la medición se llevó a cabo en estado dopado y no dopado (Figura 3.47).

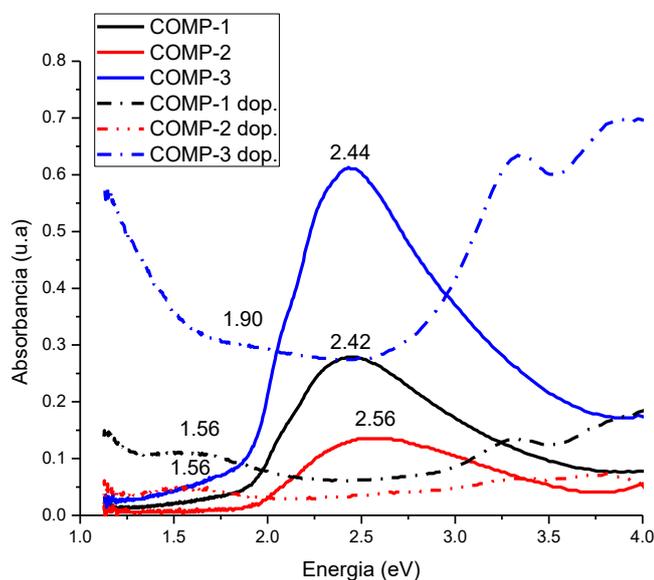


Figura 3. 47 Espectro de absorción de Composito 1 (Con todos los lavados), Composito 2 (sin lavar con HCl) Composito 3 (Lavado con acetonitrilo y metanol), en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada los espectros dopados.

Al igual que para los P3HTs en estado desdopado los nanocompositos presentaron únicamente la banda $\pi-\pi^*$, el composito 1 mostró el máximo en 2.45 eV, el composito 2 en 2.56 eV, y el composito 3 en 2.44 eV. El composito 2 es el que mostró el máximo de la banda $\pi-\pi^*$ a mayor energía, esto se debe probablemente a la mayor presencia de impurezas y CdS debido al método de lavado usado. Al ser dopadas las muestras, se presentan la aparición de dos bandas bipolarónicas, para el composito 3 se nota únicamente el comienzo de la primera banda bipolarónica aproximadamente a 1.6 eV hacia menores energías y la segunda banda bipolarónica no se observó, la banda $\pi-\pi^*$ desapareció completamente. Para los compositos 1 y 2 en estado dopado, se observa la presencia de la segunda banda bipolarónica con un máximo en 1.56 eV, y de la primera banda bipolarónica se nota el inicio en 1.25 eV aproximadamente, en ambos casos también la banda $\pi-\pi^*$ desapareció completamente. Al comparar con los P3HTs respectivos se observa que la incorporación de CdS en P3HT ocasionó una intensidad más baja de la banda $\pi-\pi^*$ y un

ensanchamiento de dicha banda hacia mayor energía ya que el CdS muestra absorción en ese rango de energía. El compuesto 3 mostró el ensanchamiento mayor del lado derecho de la banda $\pi-\pi^*$, lo cual sugiere un mayor contenido de CdS en P3HT.

En la figura 3.48 se observan los espectros de absorción UV-Vis de las películas delgadas de los diferentes compositos P3HT/CdS con nanopartículas de CdS funcionalizadas, la medición se llevó a cabo en estado dopado y no dopado.

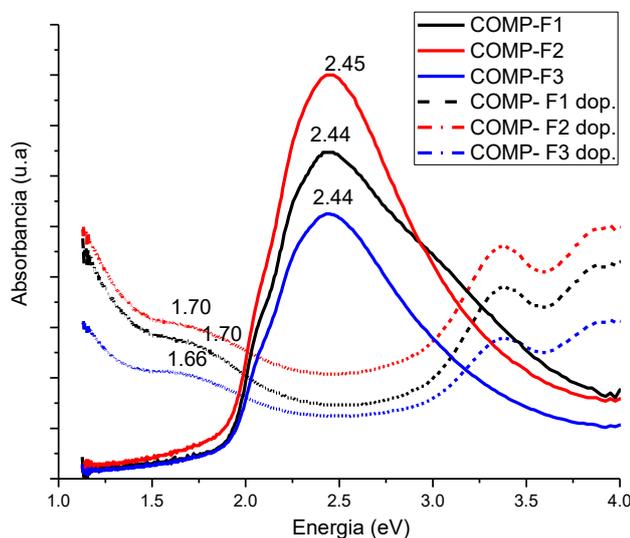


Figura 3. 48 Espectro de absorción de compuesto F1 (Funcionalizado con ácido 2-tiofencarboxílico), compuesto F2(funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico), compuesto F3 (dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato), en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada dopados.

Los compositos funcionalizados mostraron la banda $\pi-\pi^*$, el compuesto F1 a 2.44 eV, el compuesto F2 a 2.45 eV, y el compuesto F3 a 2.44 eV, valores muy similares. Para el caso del COM F1, la banda $\pi-\pi^*$ fue mayormente ampliada hacia mayor energía, indicando una mayor incorporación de CdS, ya que el CdS muestra absorción en ese rango de energía. Al ser dopados los compositos funcionalizados presentaron la aparición de las dos bandas bipolarónicas, la segunda alrededor de 1.7 eV, para los tres compositos se nota el comienzo de la primera banda bipolarónica en aproximadamente 1.3 eV y para todos los casos la banda $\pi-\pi^*$ desapareció.

Para hacer un análisis más profundo sobre el efecto de la funcionalización de los compositos se muestran las siguientes gráficas, donde se comparan los compositos sin funcionalizar y funcionalizados, así como cada referencia de P3HT para cada caso (Figura 3.49-3.51).

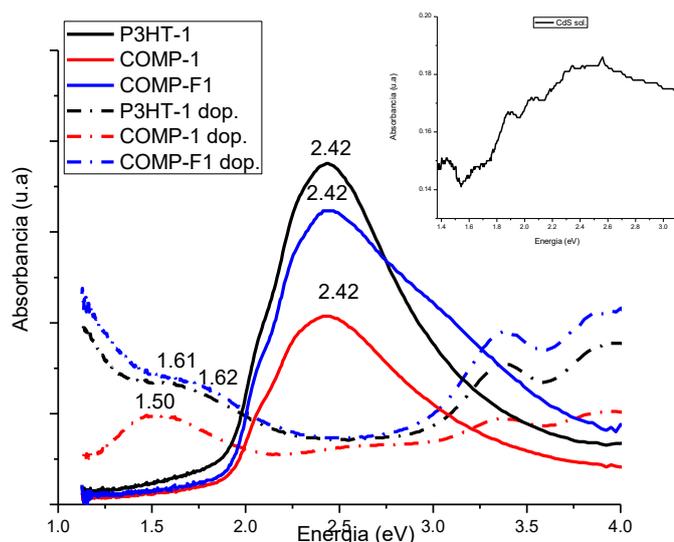


Figura 3. 49 Espectro de absorción de polímero P3HT-1, COMP-1, y COMP-F1, en línea continua los espectros sin dopar y línea punteada dopados

En el caso del composito F1, se puede observar un ensanchamiento apreciable de la banda de absorción π - π^* a mayor energía, debido a la mayor incorporación del CdS dentro de la matriz polimérica, ya que el CdS tiene una importante absorción a este mismo rango de energía. Se puede también observar que en estado dopado, el P3HT-1 y composito F1, presentan dos bandas bipolarónicas la segunda alrededor de 1.6 eV, y se logra apreciar el comienzo de la primera a 1.3 eV aproximadamente, sin embargo para el composito-1, como ya se discutió anteriormente no se logra observar la primera banda, esto puede traducirse en un menor dopaje (menor conducción) de este polímero, lo cual se corrobora por la presencia aún de la banda π - π^* , esta muestra probablemente requiera un mayor tiempo de dopado. En base a lo anterior se concluye que el funcionalizado benefició la incorporación del CdS.

La (Figura 3.50) referente al compuesto F2, comparándolo con P3HT-2 y COMP-2, se puede ver un ligero corrimiento a energías mayores del P3HT-2 el cual muestra un máximo de 2.50 eV, con respecto a compuesto F2 con un máximo de 2.44 eV y compuesto 2 de 2.40 eV. Así mismo se observa que el funcionalizado del CdS benefició la absorción del compuesto, ya que el compuesto sin funcionalizar mostró una absorción grandemente reducida. Se puede también observar que en estado dopado, el P3HT-2 y compuesto F2, presentan dos bandas bipolarónicas la segunda alrededor de 1.7 eV, y se logra apreciar el comienzo de la primera a 1.2 eV aproximadamente, sin embargo para el nanocompuesto-2, como ya se discutió anteriormente no se logra observar la primera banda, esto puede traducirse en un menor dopaje (menor conducción) de este polímero, lo cual se corrobora por la presencia aún de la banda $\pi-\pi^*$, esta muestra probablemente requiera un mayor tiempo de dopado. Con éste agente de funcionalizado no se dio el ensanchamiento de la señal $\pi-\pi^*$ a mayor energía como fue en el caso anterior, indicando una menor incorporación de CdS en P3HT.

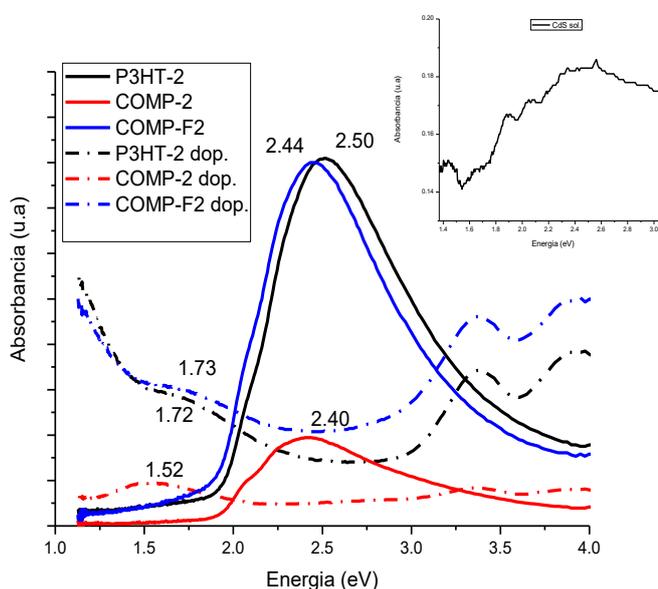


Figura 3. 50 Espectro de absorción de comparación P3HT-2, COMP-2 y COMP-F2, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).

Para el compuesto F3 (Figura 3.51), se puede determinar el pico máximo de absorción correspondiente a la banda de absorción $\pi-\pi^*$, cuyo valor es de 2.46 eV para P3HT-3, de 2.47 para el compuesto-3, y 2.44 para el compuesto F3. La banda $\pi-\pi^*$ se desplazó a menor energía para el compuesto funcionalizado, lo cual indica un menor gap de energía. Adicionalmente al desplazamiento de la banda $\pi-\pi^*$, el compuesto funcionalizado, mostró un ensanchamiento de dicha banda, principalmente a mayor energía, lo cual indica una incorporación mayor de CdS en el compuesto funcionalizado. Cabe mencionar que este ensanchamiento fue menor que para el caso del compuesto funcionalizado 1. En estado dopado ambos compuestos y polímero presentan dos bandas bipolarónicas, la segunda alrededor de 1.6 eV, y se logra apreciar el comienzo de la primera alrededor de 1.4 eV aproximadamente.

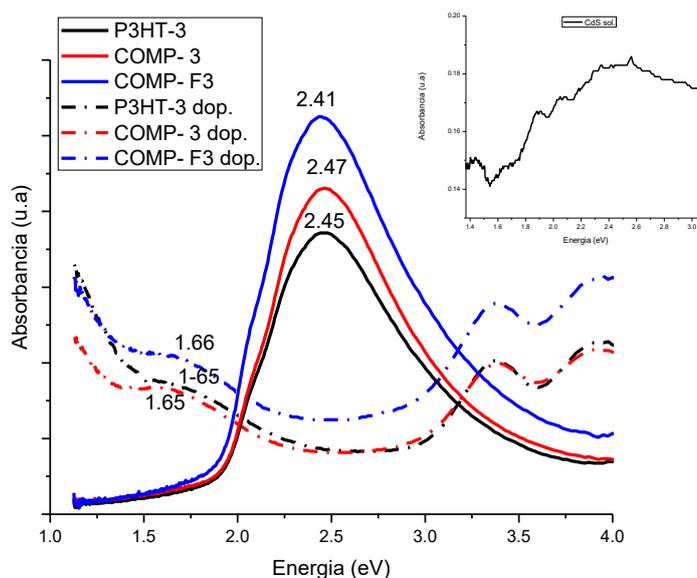


Figura 3. 51 Espectro de absorción de comparación P3HT-3, COMP-3 y COMP-F3, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).

Se concluye que con el agente de funcionalizado ácido 2-tiofencarboxílico, se alcanzó una mayor incorporación del CdS, posteriormente con el agente de funcionalización dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato y finalmente con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico.

La Figura 3.52 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las películas delgadas de los diferentes compositos P3HT/CdS usando nanopartículas de CdS sintetizadas con microondas y funcionalizadas, y su comparación con la referencia sin funcionalizar (composito sintetizado con CdS microondas sin funcionalizar). La medición se llevó a cabo en estado dopado y no dopado.

Claramente se puede observar en todas las muestras un ensanchamiento en la absorción de la banda $\pi-\pi^*$, especialmente en el composito F2MW, debida al contenido de nanopartículas de CdS, el cual absorbe a energías mayores. El composito F2MW tiene un máximo de la banda $\pi-\pi^*$ a 2.62 eV, mientras que los compositos FRMW y F1MW muestran un máximo de 2.44 eV, y para el composito F3MW es 2.48 eV. Así para el caso de usar en los compositos CdS sintetizado por microondas, los agentes de funcionalizado F2 y F3 son más adecuados para una mejor incorporación de CdS en P3HT, especialmente F2. Sin embargo ambas muestras mostraron un corrimiento de la banda $\pi-\pi^*$ a mayor energía, indicando un mayor gap de energía. Todos los compositos y referencia presentan dos bandas bipolarónicas una alrededor de 1.6 eV, y se logra apreciar el comienzo de una segunda a 1.2 eV aproximadamente.

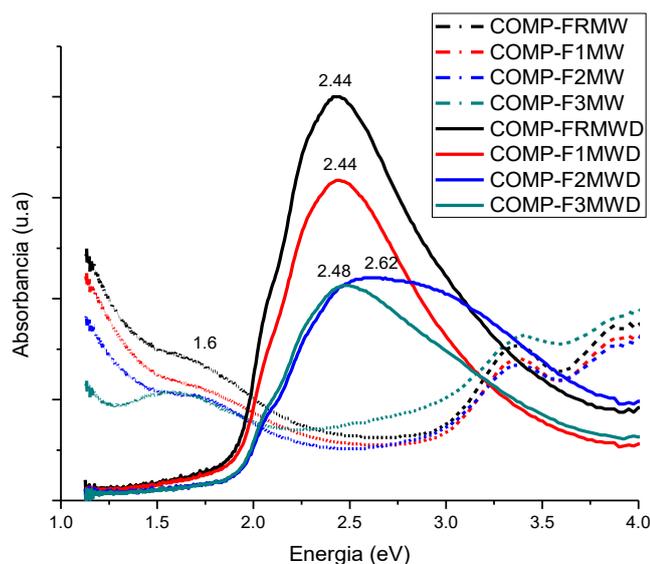


Figura 3. 52 Espectro de absorción de comparación: COMP-FRMW, COMP-F1MW y COMP-F3MW, sin dopar (línea continua) y dopados (línea punteada).

Con la finalidad de ver el efecto del tipo de nanopartículas CdS en el funcionalizado, a continuación se presentan las gráficas de los compositos con nanopartículas por microondas funcionalizadas comparándose con los compositos con nanopartículas por precipitación química funcionalizadas.

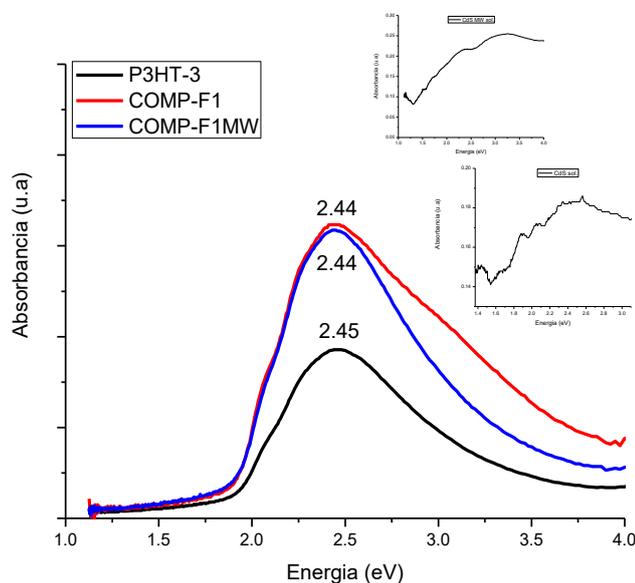


Figura 3. 53 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP.- F1 y COMP.-F1MW, sin dopar.

En base al ensanchamiento de la banda $\pi-\pi^*$ a mayor energía, que es el indicativo de la presencia de CdS, se observó que el composito F1 presentó mayor incorporación del CdS dentro de la matriz polimérica. Con este tipo de agente de funcionalización F1, el CdS sintetizado por precipitación química benefició la incorporación de CdS en P3HT.

Para los compositos usando el agente de funcionalización F2, se observó lo contrario al caso anterior, ya que ahora el CdS sintetizado por microondas benefició la incorporación de CdS funcionalizado en P3HT (F2MW), pues mostró un mayor ensanchamiento de la banda $\pi-\pi^*$ a mayor energía. Para el composito F2MW se puede observar además del ensanchamiento, un corrimiento a mayor energía del máximo de la banda $\pi-\pi^*$ a 2.61 eV, el composito F2 y P3HT-3 mostraron el máximo a 2.45 eV.

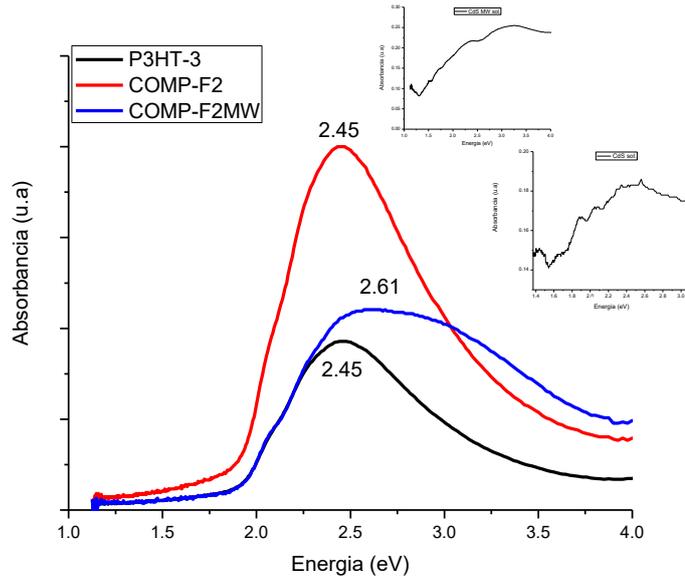


Figura 3. 54 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP- F2 y COMP-F2MW, sin dopar.

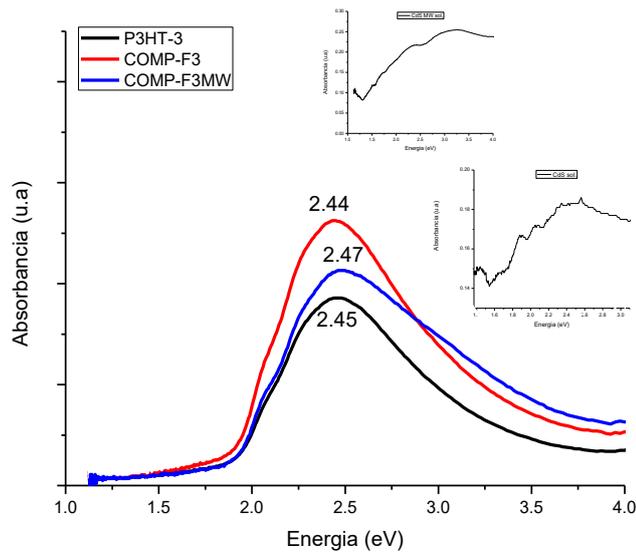


Figura 3. 55 Espectro de absorción de comparación: P3HT-3, COMP-F3 y COMP-F3MW, sin dopar.

Para el caso de los composites usando el agente de funcionalizado F3, al igual que el caso anterior, el CdS sintetizado por microondas benefició una mayor incorporación de CdS funcionalizado en P3HT (F3MW), pues mostró un mayor ensanchamiento de la banda π - π^* a mayor energía. Así mismo, se observó que el composite F3MW tiene el más alto valor de energía del máximo de la banda π - π^* a 2.47 eV, el composite F3 y P3HT-3 mostraron el máximo a 2.44 eV y 2.45 eV, respectivamente.

CÁLCULO DEL ANCHO DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE RELACIÓN TAUC- PLOT.

Después del análisis de los espectros de UV-Visible, se decidió mediante la relación Tauc Plot realizar el cálculo del ancho de banda prohibida (E_g), siendo semiconductores se estima mediante transición directa $(ODh\nu)^2$ vs $h\nu$, donde OD es la densidad óptica y $h\nu$ es la energía de un fotón [61]. Se decidió calcular el ancho de banda prohibida para los nanocompositos y polímeros sintetizados, con la finalidad de obtener una aproximación sobre el ancho de banda prohibida de dichos materiales.

A continuación se muestra la figura 3.56 (a, b, c, y d) donde se puede observar el cálculo de la brecha de energía, de manera directa se consideró la gráfica de densidad óptica contra energía. En las gráficas se muestra la intersección de la pendiente con el eje X para cada uno de los materiales sintetizados, dicha intersección nos da el valor del gap de energía.

También se muestra la tabla 3.13 donde se resumen los valores del ancho de banda prohibida para cada uno de los polímeros y compositos sintetizados.

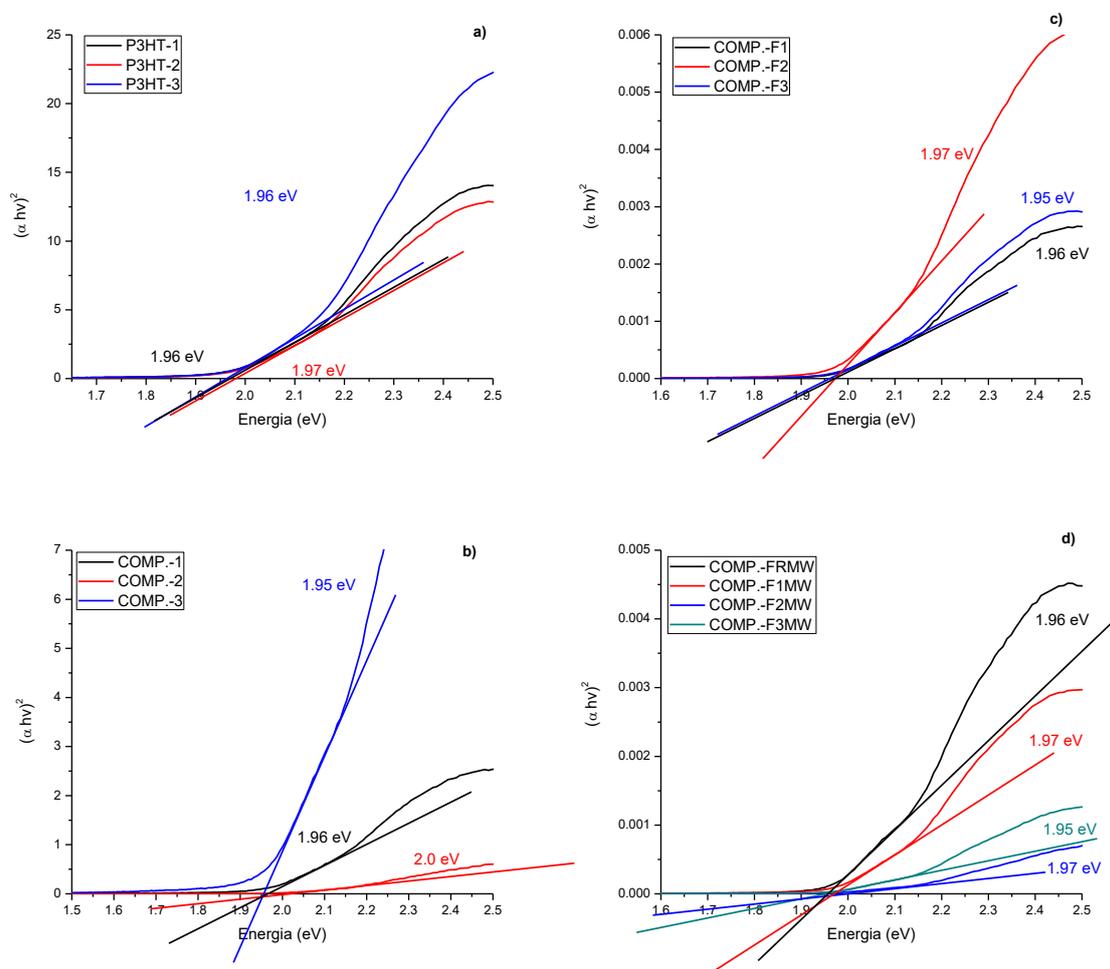


Figura 3. 56 Ampliación de espectros de UV-visible para determinación de ancho de banda prohibida a) P3HT's, b) Compositos sin funcionalizar c) Compositos funcionalizados d) Compositos con nanopartículas de CdS por microondas.

Tabla 3. 12 Tabla del gap de energía de los polímeros y nanocompositos sintetizados.

Polímero	Gap (eV)	Composito	Gap (eV)	Composito	Gap (eV)	Composito	Gap(eV)
P3HT-1	1.96	COMP.-1	1.96	COMP.-F1	1.96	COMP-F1MW	1.97
P3HT-2	1.97	COMP.-2	2.0	COMP.-F2	1.97	COMP-F2MW	1.97
P3HT-3	1.97	COMP.-3	1.95	COMP.-F3	1.95	COMP-F3MW	1.95
						COMP-FRMW	1.96

Como podemos observar en las gráficas y tabla anterior, al comparar los valores del ancho de banda entre los polímeros de P3HT podemos observar que el ancho de banda es menor para el P3HT más puro (P3HT-1) 1.96 eV y para los otros dos es de 1.96 eV. Entre los compositos sin funcionalizar se observa que el composito 3 es el que muestra el menor gap de energía y este tiene mayor incorporación de CdS, esto es congruente con estudios anteriores donde se ha observado que la presencia de CdS en P3HT causa una disminución en la brecha de energía [52], en general el tratamiento de lavados más efectivo para lograr la retención de la mayor parte de CdS es el del composito 3 (metanol y acetonitrilo).

Con respecto a los composito elaborados con nanopartículas de CdS por precipitación química funcionalizadas, el composito F3 es el composito que logró un ancho de banda prohibida menor (1.95 eV). Sin embargo el composito funcionalizado F2 mostró un mayor cambio de disminución del gap, debido a que su ancho de banda disminuyó de 2.0 (sin funcionalizar) a 1.97 eV (funcionalizado). El composito con nanopartículas de CdS por microondas sin funcionalizar (composito FRMW) tiene un ancho de banda prohibida de 1.96 eV, y este se logró disminuir en el composito F3MW. En general se puede decir que el agente funcionalizador 3 ((dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato) fue el agente que facilitó la reducción del gap de energía para los compositos funcionalizados F3 y F3MW.

3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA

Para determinar la estabilidad térmica y temperatura de descomposición de los polímeros y nanocompositos sintetizados se realizó el análisis termogravimétrico para cada uno de ellos, a continuación se muestran los termogramas de los P3HT sintetizados.

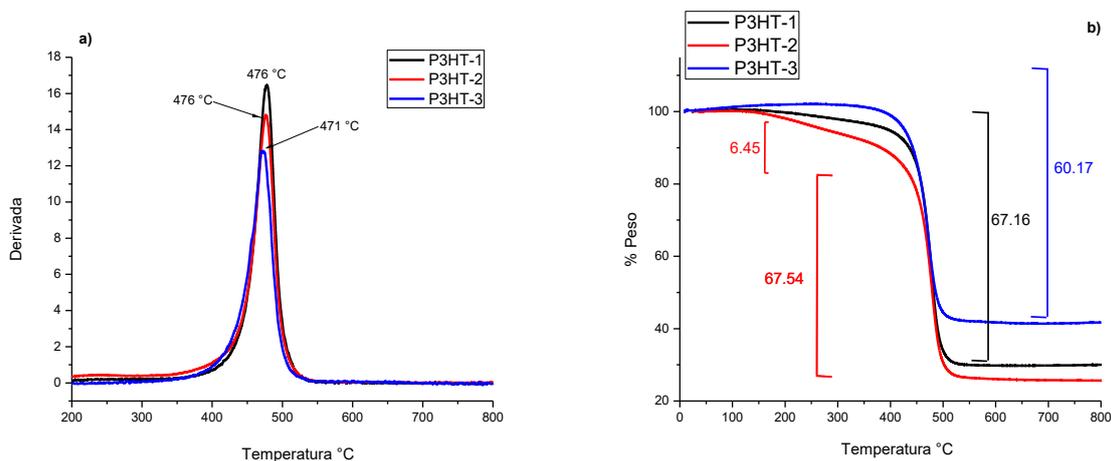


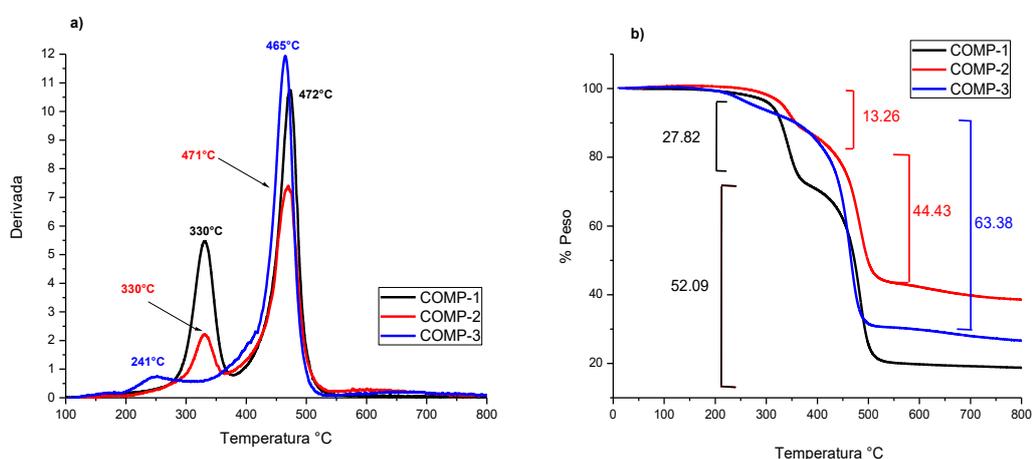
Figura 3. 57 Termograma de P3HT-1 (negro) P3HT-2 (rojo) P3HT-3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.

Como se puede observar en la gráfica anterior (Figura 3.57 a y b), los termogramas de los P3HTs sintetizados mostraron una mayor estabilidad para el P3HT-3, posteriormente el P3HT-1, y finalmente el polímero más inestable fue P3HT-2. Los dos últimos muestran pérdida de peso desde los 100 °C, con mayor pérdida para P3HT-2: a temperaturas menores de los 250 °C, dicha pérdida de peso probablemente se debe a la pérdida de solventes; sin embargo a temperaturas mayores de 250 °C, probablemente se debe a la menor homogeneidad del tamaño de las cadenas poliméricas, donde las de menor tamaño se van descomponiendo a menor temperatura. En base a lo anterior el P3HT-3 muestra una mayor homogeneidad del tamaño de las cadenas poliméricas.

Los termogramas muestran el comienzo de la degradación de las cadenas poliméricas de mayor peso molecular a 400°C para P3HT-1, 350°C para P3HT-2, y 380°C para P3HT-3, dicha degradación se completa a 520°C aproximadamente para todos los polímeros. Con respecto a la temperatura de degradación máxima se puede observar que para P3HT-1 y P3HT-2 fue de 476°C, sin embargo para P3HT-3 se obtuvo una temperatura de degradación máxima ligeramente menor de 471°C.

Como se puede observar en la Figura anterior (3.57 a), P3HT-1 mostró una sola pérdida de peso del 67.16%, en P3HT-2 se observaron dos pérdidas de peso la primera a 225°C de 6.46%, y la segunda de 67.54% a 476°C, por último P3HT-3 únicamente presentó a una pérdida de 60.17%. Considerando el peso del residuo se puede intuir que el P3HT-3 contiene mayor contenido de impurezas, pues al final de la prueba tuvo mayor peso, esto está de acuerdo con lo comentado anteriormente.

A continuación se muestran los termogramas de los compositos sintetizados:



J
 Figura 3. 58 Termograma de composito 1 (negro), composito 2 (rojo) y composito 3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.

Se puede observar en el termograma anterior (Figura 3.58 a y b), que los compositos (COMP-1 COMP-2 y COMP-3), mostraron una mayor estabilidad que sus respectivos P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3, ya que los

compositos mostraron estabilidad hasta 250 °C aproximadamente. Como se puede observar en la figura anterior (Figura 3.59), los compositos 1 y 2, presentaron dos pérdidas de peso apreciables, la temperatura de descomposición máxima para la primera fue a 330 °C y la segunda a 472 °C para COMP-1 y 471 °C para COMP-2. Para el composito-1 su primera pérdida de peso fue de 27.82%, y la segunda de 52.09%, en el composito 2 la primer pérdida de peso fue de 13.26% y la segunda de 44.43%. El composito-3 presentó una ligera pérdida de peso (menos del 10%) a 241 °C y una pérdida de peso de 63.38% a 465°C. La pérdida de peso a 330°C, probablemente se debe a la pérdida de solvente acetona atrapado en la muestra, situación que se puede corroborar por los espectros de RMN y FTIR anteriormente discutidos de estos compositos, donde se indicó que el composito 1 tiene un mayor contenido del solvente acetona. Sin embargo para el composito-3 esta pérdida de peso no existe, en este composito se tiene una muy ligera pérdida de peso (menos del 10%) a menor temperatura 241°C, lo que puede atribuirse probablemente a la pérdida de solvente atrapados en la muestra. La temperatura de degradación para todos los compositos se completó a 530°C.

También se realizó análisis termogravimétrico a los compositos F1, F2 y F3, donde el CdS fue funcionalizado, a continuación se muestran sus termogramas.

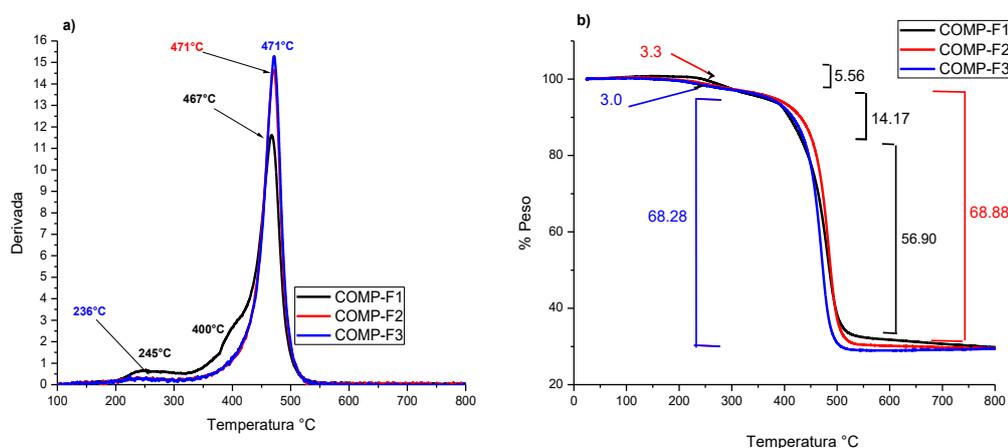


Figura 3. 59 Termograma de composito F1 (negro), composito F2 (rojo) y composito F3 (azul) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.

En la Figura anterior (Figura 3.60) el compuesto F1 mostró que es estable hasta los 200°C, posteriormente podemos observar tres pérdidas de peso la primera de 5.56 % a 245°C, debida probablemente a solvente atrapado y agente de funcionalizado (ácido 2-tiofen carboxílico) dentro de la muestra (Figura 3.61), la segunda pérdida de peso es de 14.17% con un máximo en la derivada de 400°C, esta se atribuye a la pérdida de peso de cadenas de P3HT de tamaño más corto y agente de funcionalizado (Figura 3.61), y la tercera es de 56.90% con un máximo en la derivada a 470°C, debida a la descomposición de las cadenas poliméricas con peso molecular mayor.

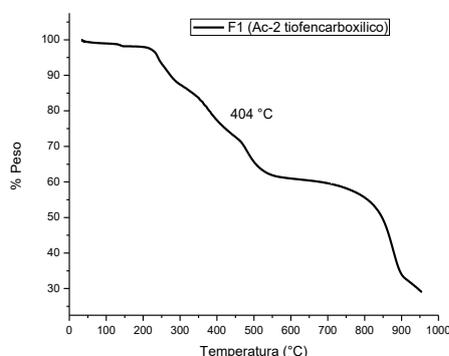


Figura 3. 60 Termograma de agente funcionalizador F1 (ácido 2-tiofen carboxílico).

Para los compositos F2 y F3 los termogramas fueron muy similares se pudo observar una estabilidad hasta los 150°C y posteriormente dos pérdidas de peso la primera de 3.30% y 3.0%, respectivamente, con un máximo en la derivada a 236°C (debida a solventes atrapados y agente de funcionalizado, Figura. 3.62), y la segunda pérdida de peso del 68.88% y 68.28%, respectivamente, con un máximo a 471 °C. Para estos compositos se refleja un tamaño molecular más homogéneo de las cadenas P3HT.

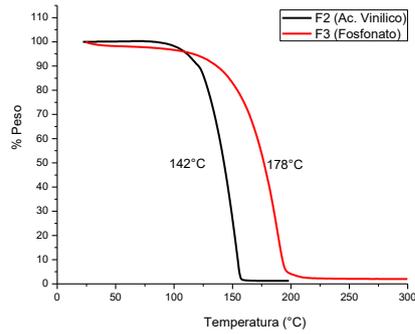


Figura 3. 61 Termograma de agentes funcionalizadores F2 ((funcionalizado con ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfonico negro)), F3 ((diel [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato (rojo)).

A continuación se muestran los espectros de los nanocompositos funcionalizados con nanopartículas por microondas:

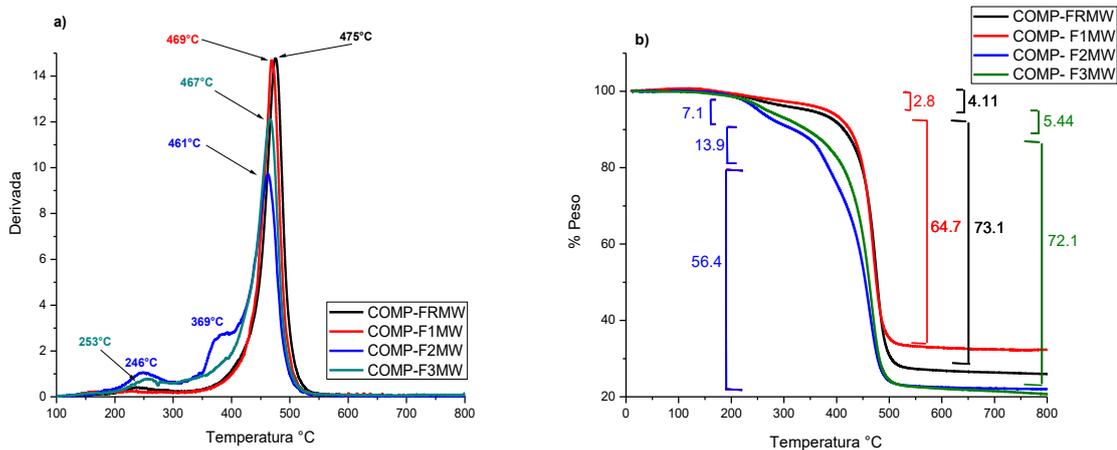


Figura 3. 62 Termograma de compositos funcionalizados composito FRMW (negro), F1MW (rojo), F2MW (Azul) y F3MW (verde) a) derivada con respecto a temperatura, b) % peso con respecto a temperatura.

Recordando FRMW es la referencia es decir es el nanocomposito que contiene nanopartículas por microondas pero que no está funcionalizado, su termograma mostró una estabilidad hasta los 120°C, también presentó dos pérdidas de peso, la primera de 4.11% con un máximo en la derivada de 234°C (debida a solventes atrapados ó impurezas), la segunda pérdida de peso fue de 73% con un máximo en la derivada a 475°C que corresponde a la degradación de las cadenas poliméricas que se completa a los 540°C.

Los termogramas de los compositos F1MW y F3MW mostraron dos pérdidas de peso para F1MW de 2.83% con un máximo en la derivada de 168°C (solventes atrapados), y una segunda de 64.69% a 469.04°C (descomposición de cadenas poliméricas), para F3MW la primera de 5.4% con un máximo en la derivada a 260°C, y una segunda de 72.09% con un máximo en la derivada a 465°C. Para el composito F2MW se pudieron observar tres pérdidas de peso la primera de 7.10% a 245°C (solventes atrapados), una segunda de 13.93% a 380°C (descomposición de cadenas poliméricas de menor peso molecular), y una tercera de 56.36% a 461 °C (descomposición de cadenas poliméricas de mayor peso molecular). El composito funcionalizado más estable fue el obtenido con el agente de funcionalizador F1.

3.5 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Utilizando la técnica de difracción de rayos X, se puede obtener información de la estructura cristalina de un material. Cuando un haz de luz de una sola longitud de onda, es decir un haz de luz monocromático, el cual tiene el mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material choca con el material, los rayos X sufren una dispersión en todas direcciones, una gran parte de la radiación dispersa por un átomo, anula la dispersada por otros átomos. Cuando los rayos X golpean ciertos planos cristalográficos con ángulos específicos se ven incrementados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción [65]. Gracias a esta técnica actualmente se puede obtener información sobre la disposición atómica y molecular de los sólidos, además esta técnica tiene gran relevancia en el desarrollo de nuevos materiales [21].

Se utilizó el método Halder-Wagner para la determinación de tamaño de cristal debido a que este método se utiliza cuando los planos cristalograficos aparecen como picos anchos es decir no bien definidos, entre menor es el tamaño de cristal los picos son mas anchos, lo que prueba el tamaño nanométrico de las Np's de CdS. El metodo Halder Wagner esta dado por la ecuación:

$$\left(\frac{\beta_{\text{tot}} \cos \theta}{\sin \theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{\text{HW}}} \cdot \frac{\beta_{\text{tot}} \cos \theta}{\sin^2 \theta} + 16\epsilon_{\text{HW}}^2$$

Donde D_{HW} y ϵ_{HW} son tamaño de cristal y tensión Halder Wagner, y se dan cuando se grafica:

$$\left(\frac{\beta_{\text{tot}} \cos \theta}{\sin \theta}\right)^2 \quad \text{contra} \quad \left(\frac{\beta_{\text{tot}} \cos \theta}{\sin \theta}\right)$$

se obtiene una línea recta cuya pendiente esta dada por

$$\frac{K\lambda}{D_{\text{HW}}} \quad \text{que intercepta a} \quad 16\epsilon_{\text{HW}}^2$$

Así, las pendientes nos dan el tamaño de cristal por método Halder-Wagner (D_{HW}). mientras que la intercepcion arroja la tension Halder-Wagner (ϵ_{HW}) [73]. En la siguiente figura se muestra el difractograma de las nanoparticulas de CdS por precipitación química:

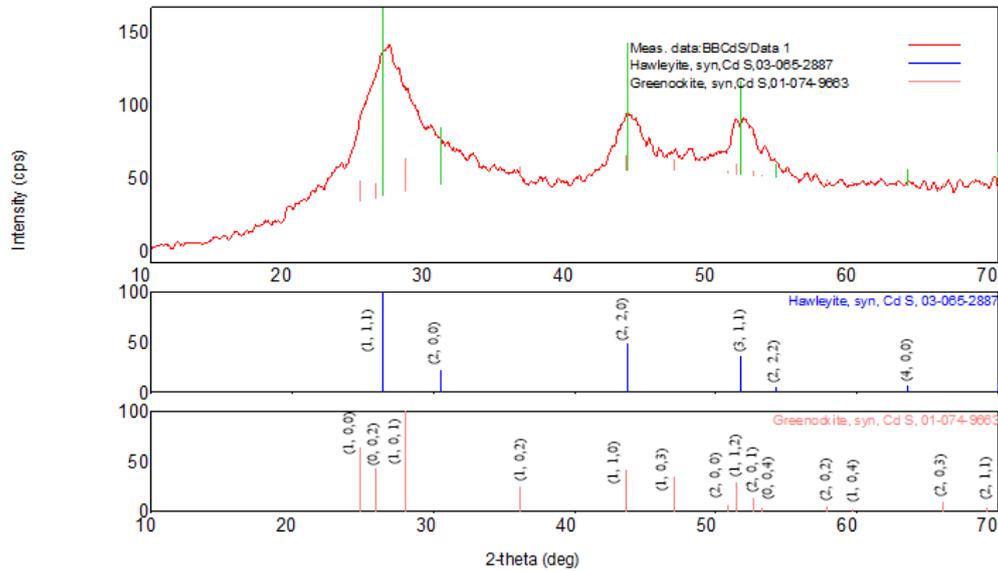


Figura 3. 63 Difractograma de nanoparticulas de CdS sintetizadas por precipitación química.

En el difractograma anterior se puede observar la fase cristalina de Sulfuro de cadmio, los picos de difracción que presenta el CdS por precipitación química se ajustan a dos fases Hawleyite en 95% con tarjeta cristalográfica del PDF No: 03-065-2887, sistema cristalino cúbico, (Space Group: F-43m(216)), parámetro de celda $a=b=c$ 5.8320 Å, de esta fase se identificaron claramente los picos en 2 theta de 26.45°, 43.87°, 51.96°, correspondientes a los índices de Miller (hkl) de (1,1,1), (2,2,0) (3,1,1), respectivamente.

Por otra parte la segunda fase observada en 5% es la Greenockite con carta cristalográfica No: 01- 074-9663, el sistema cristalino es Hexagonal (space group: P63mc(186)) con constantes de celda de $a=b$ 4.1365 Å $c=6.7160$ Å, de esta fase se identifican escasamente los picos en 2 theta de 36.65°, 47.88°, 52.86°, 54.62°, correspondientes a los índices de Miller (hkl)de (1,0,2), (1,0,3), (1,1,2) respectivamente.

Si analizamos el difractograma del CdS por precipitación química se puede observar claramente que la fase predominante es la Hawleyite debido a que los picos son mucho mas intensos en comparación con la fase Greenockite, hay un pico que se traslapa a 43.73°, los picos de esta segunda fase casi no se aprecian debido a la baja proporción de esta fase.

Se hizo el cálculo del tamaño de cristal mediante el método Halder-Wagner obteniendose los valores que se ilustran en la siguiente tabla:

Tabla 3. 13 Determinación de tamaño de cristal de nanopartículas de CdS por precipitación química.

Muestra	Fase	Cuantitativo (%)	Tamaño de cristal (Angstroms)
CdS (Precipitacion)	Hawleyite	95	13 ± 5
	Greenockite	5	27 ± 4

A continuación, se ilustra el difractograma de las nanopartículas de sulfuro de Cadmio sintetizado por microondas:

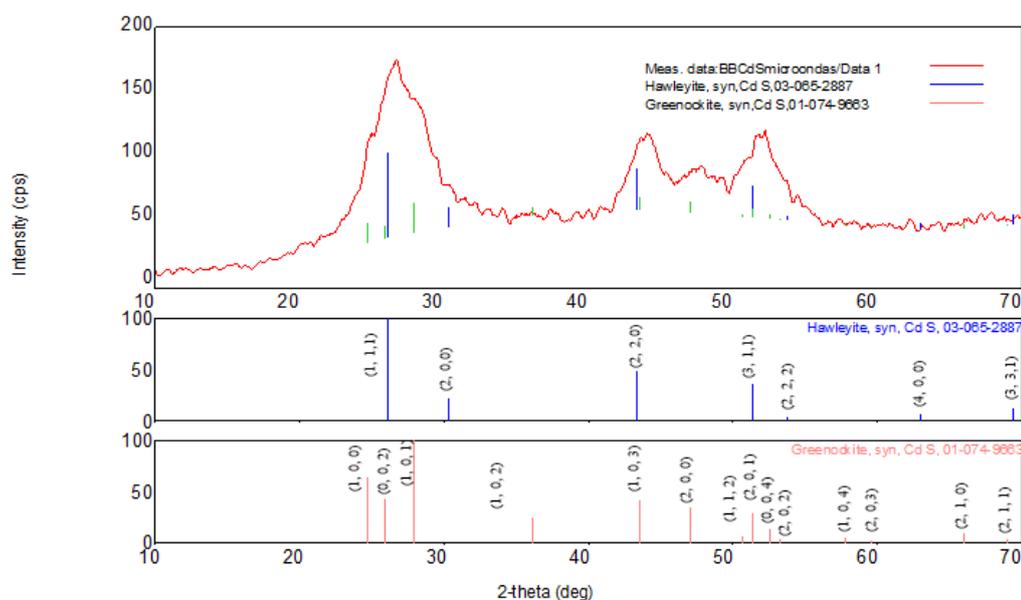


Figura 3. 64 Difractograma de nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas.

En el difractograma anterior se puede observar la fase cristalina de Sulfuro de cadmio por microondas, como se puede observar los picos de difracción que presenta el CdS por microondas se ajustan a dos fases Hawleyite en 85% y Greenockite 15%, en este caso en comparación con CdS por precipitación se puede decir que la fase Greenockite aumentó 10%, y por consecuencia la fase Hawleyite disminuyó 10%. Con respecto a los picos e índices de Miller cabe señalar que son prácticamente los mismos para el CdS por precipitación química y microondas.

De igual forma que en el caso anterior se determinó el tamaño de cristal mediante el método Halder-Wagner obteniéndose los valores que se ilustran en la siguiente tabla:

Tabla 3. 14 Determinación de tamaño de cristal de nanopartículas de CdS por microondas.

Muestra	Fase	Cuantitativo (%)	Tamaño de cristal (Angstroms)
CdS (Microondas)	Hawleyite	85	26 ± 3
	Greenockite	15	11 ± 3

De igual manera también se realizó un análisis de difracción de rayos X a las muestras de P3HT y a todos los compositos sintetizados cabe señalar que para este análisis las muestras se analizaron en forma de polvo, a continuación se muestran los difractogramas de los P3HT's sintetizados:

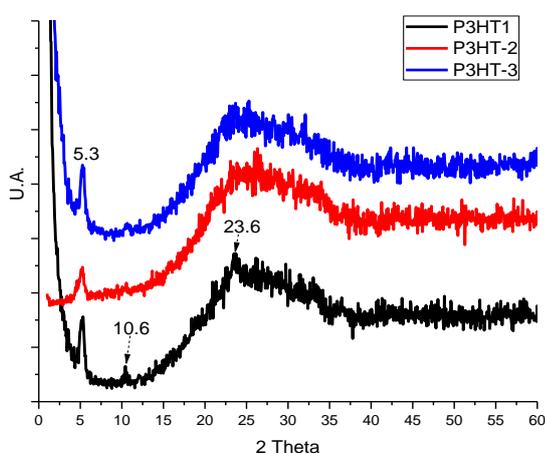


Figura 3. 65 Difractograma de P3HT-1, P3HT-2 Y P3HT-3

En el difractograma anterior se puede observar claramente un pico bien definido a 2θ máximo aproximadamente a 5.3° (atribuido a la fase cristalina), así mismo se observó un pico amplio con θ entre 13° y 40° con un máximo a 23.6° (atribuido a la fase amorfa), esto nos indica que los polímeros de P3HT exhibieron un carácter semicristalino bien definido típico de los politiofenos lo cual también concuerda con los datos obtenidos por Keisuke et al [15]. Los picos corresponden a los índices de Miller (1 0 0) y (1 2 0), respectivamente, identificados con la carta de P3HT: 00-054-2080 (sistema cristalino: ortorrómbico). Adicionalmente se observa a 2θ con un valor de 10.6° un pequeño pico en P3HT-1 y P3HT-3 con más intensidad en P3HT-1, sin embargo este desaparece en P3HT-2. Este corresponde al índice de Miller (2 0 0) del sistema cristalino ortorrómbico. De los resultados anteriores se concluye que el polímero P3HT-1 es más cristalino pues es el que mostró una mayor definición e intensidad de los picos, posteriormente el P3HT-3 y finalmente el que tiene menor cristalinidad es el P3HT-2. Era de esperarse que el P3HT-1 fuera más cristalino pues el método de lavado usado fue el más riguroso.

El pico a 5° está asociado al espaciamiento intermolecular entre las cadenas apiladas del polímero y corresponde a los cristales con orientación α -axis, indicando la fracción de volumen de los planos pi-conjugados del P3HT es decir las cadenas orientadas perpendicularmente [63], este pico a 5° es una de las dos señales utilizadas para conocer el grado de cristalinidad de un polímero.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristal utilizando un Difractómetro Rigaku UltimaIV, ánodo de $\text{CuK}\alpha$ y monocromador de grafito. El pico empleado corresponden al plano (100) de la fase del poli(3-hexiltiofeno), se usó la ecuación de Scherrer considerando un error de $\pm 10\%$. y un estándar de Si (660b) como corrección instrumental.

Tabla 3. 15 Determinación de tamaño de cristal de P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3.

Nombre	Índices de Miller (hkl)	Ángulo $^{\circ}2\theta$	Tamaño de cristal (nm) Calculado Ec. Scherrer Error: $\pm 10\%$
P3HT-1	(1,0,0)	5.2339	15
P3HT-2	(1,0,0)	5.1961	11
P3HT-3	(1,0,0)	5.3068	13

Como podemos observar el tamaño de cristal del P3HT-2 fue el menor en comparación con P3HT-1 y P3HT-3. Dicha situación se refleja en los difractogramas obtenidos (Figura 3.65) ya que P3HT-2 es el polímero con menor definición de picos.

A continuación se muestra el difractograma de los compositos P3HT/CdS sintetizados, usando el CdS obtenido por precipitación química:

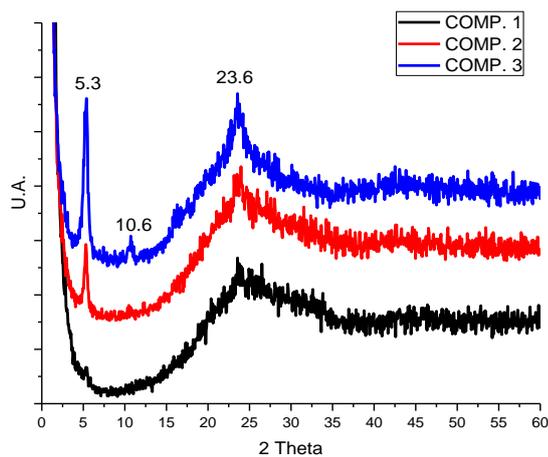


Figura 3. 66 Difractograma de composito 1, composito 2 y composito 3.

Como podemos observar en el difractograma anterior se observa un pico 2 theta a 5.3° para los tres compositos sin embargo para el composito 1 este pico es muy pequeño, la mayor intensidad del pico la mostró el composito-3. También se logra apreciar un pico a 10.6° , el composito-3 muestra la mayor intensidad, posteriormente el composito-2 y desaparece en el composito-1. Para los tres compositos se observa un pico amplio con theta entre 13° y 40° con un máximo a 23.6° , el pico máximo es más intenso para composito-3, posteriormente composito-2 y

finalmente composito-1. Lo anterior nos indica que los compositos exhibieron un carácter semicristalino típico de los politiofenos [62]. Sin embargo se puede observar claramente que el composito 3 es el que muestra una mayor cristalinidad debido a que cada pico que exhibe tiene una mayor intensidad y definición en comparación con composito 1 y 2, el composito-1 fue el de menor cristalinidad.

Con la finalidad de determinar el efecto del CdS en la cristalinidad del P3HR, el siguiente difractograma muestra una comparación de los patrones cristalográficos de los P3HTs con respecto a cada composito:

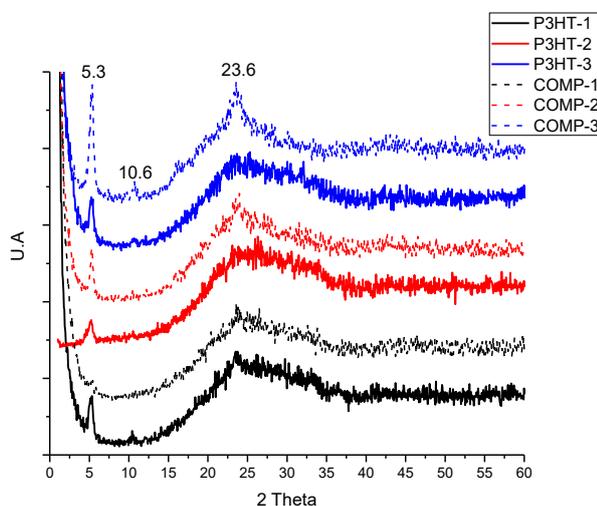


Figura 3. 67 Difractograma comparativo entre los P3HT's y compositos respectivos.

Al hacer la comparación de los patrones cristalográficos podemos observar que en general los compositos tienen mayor grado de cristalinidad que los polímeros debido a una mayor intensidad y definición de picos, a excepción del composito-1 que mostró una menor cristalinidad que el P3HT-1. Lo anterior indica que el efecto del CdS en los compositos 2 y 3 fue beneficiar la cristalinidad.

Por el método de lavado usado, se espera que los compositos 2 y 3 tengan un mayor contenido de CdS, especialmente el composito-3 que únicamente se lavó con 2 solventes. Por ser el composito-3 el que tiene un grado de cristalinidad más alto y mayor contenido de CdS, se

determina que el contenido de CdS beneficia el arreglo de las cadenas poliméricas de P3HT. Concluyendo que a mayor contenido de CdS mayor cristalinidad del polímero. No fue posible identificar las señales correspondientes al CdS, probablemente se requiera un mayor contenido de CdS para poder apreciarlas.

También realizó el cálculo del tamaño de cristal utilizando el mismo difractómetro y parámetros que para los P3HT's.

Tabla 3. 16 Determinación de tamaño de cristal de Composito 1, Composito 2 y Composito 3.

Nombre	Índices de Miller (hkl)	Ángulo 2θ	Tamaño de cristal (nm) Calculado Ec. Scherrer Error: $\pm 10\%$
COMP-1	(1,0,0)	5.2197	12
COMP-2	(1,0,0)	5.2958	20
COMP-3	(1,0,0)	5.2117	15

La Figura 3.68 muestra los difractogramas de Rayos X para los compositos P3HT/CdS sintetizados con CdS funcionalizado.

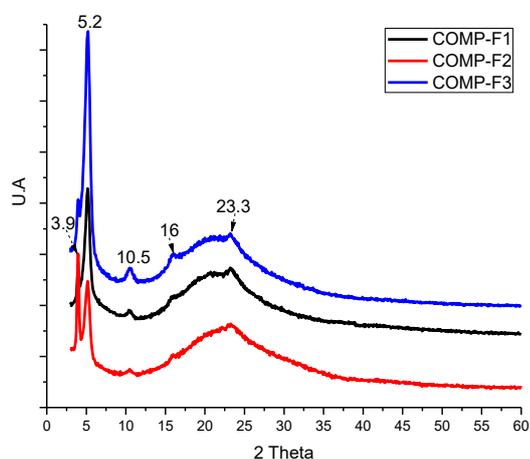


Figura 3. 68 Difractograma de los compositos funcionalizados F1, F2 y F3.

En comparación con los compositos anteriores, en este caso los compositos funcionalizados muestran los tres picos observados con un pequeño desplazamiento a 2θ menor, 5.2° , 10.5° y 23.3° , correspondientes a los índices de Miller (1 0 0), (2 0 0) y (1 2 0) del sistema ortorrómbico, respectivamente. Adicionalmente los compositos

funcionalizados mostraron dos picos a 3.9° y 16° , el primer pico fue más intenso para el composito F2, posteriormente F3 y finalmente F1, sin embargo el segundo pico fue más intenso para composito F3, los otros dos compositos F1 y F2 mostraron intensidad similar. El pico de 16° se atribuye al índice de Miller (1 1 1) del sistema ortorrómbico. En base a lo anterior se puede decir que los compositos funcionalizados mostraron una mayor cristalinidad que los compositos sin funcionalizar.

De los tres compositos funcionalizados el composito que presentó mayor grado de cristalinidad debido a la mejor definición e intensidad de picos fue el composito F3, lo cual nos podría indicar una mejor dispersión de CdS en las cadenas de P3HT, ya que la presencia de las nanoparticulas funcionalizadas contribuye a aumentar el ordenamiento de las cadenas de polímero para formar cristales.

A continuación se observa una comparación de los compositos funcionalizados con respecto al composito sin funcionalizar (COMP-3) y P3HT-3 (Figura 3.69):

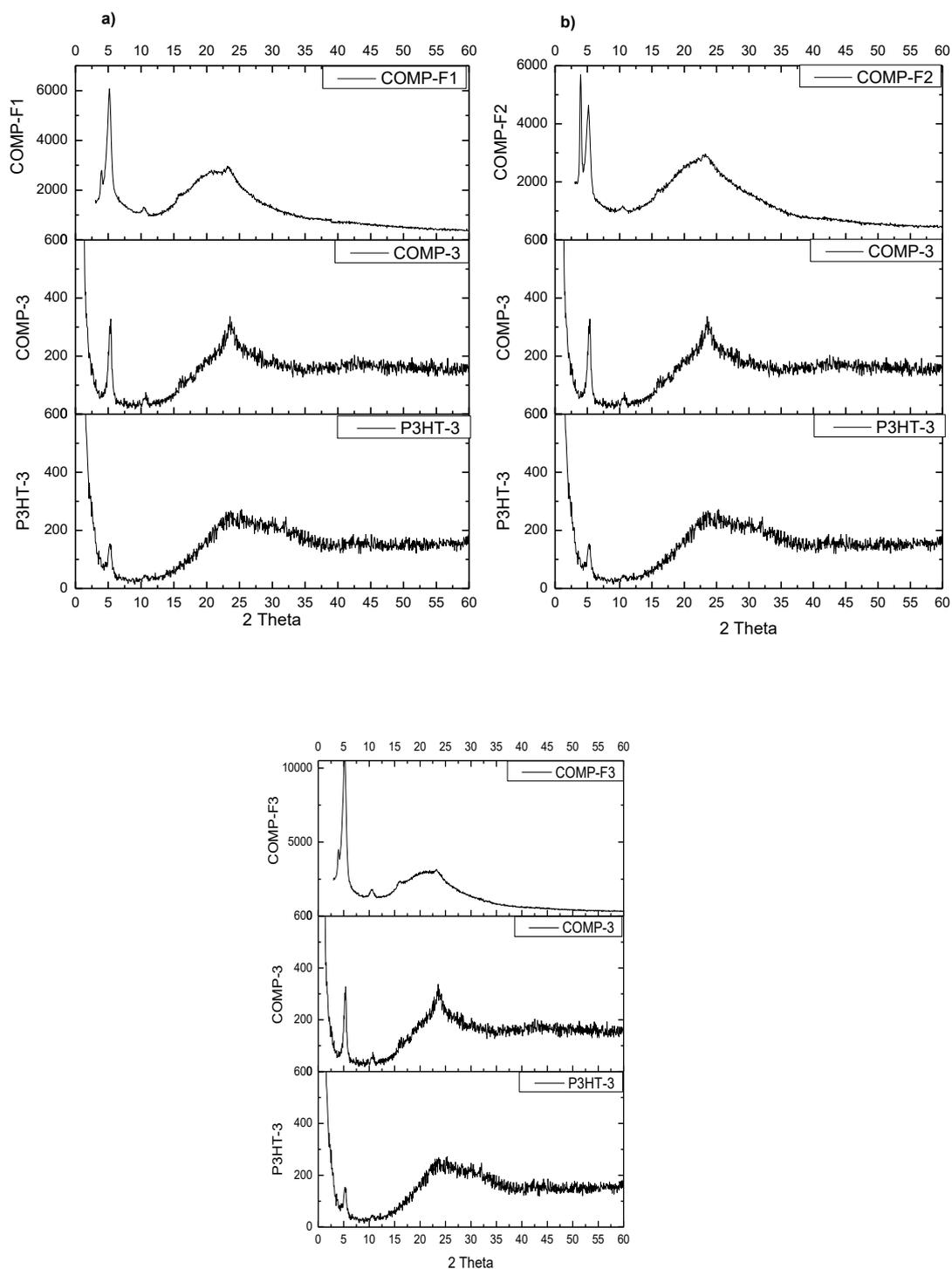


Figura 3. 69 Difractograma comparativo de P3HT-3, Composite 3 con (a) composite funcionalizado 1 (b) composite funcionalizado 2, y (c) composite funcionalizado 3.

Para todos los casos, la cristalinidad fue incrementada con la presencia de las nanopartículas de CdS en la síntesis de P3HT, además el funcionalizado del CdS benefició adicionalmente la cristalinidad.

De igual forma que para los compositos anteriores se realizó el cálculo del tamaño de cristal utilizando Difractómetro Rigaku UltimaIV, modelo UltimaIV, radiación de Cu K α , ángulo haz rasante de 2° y 44 kV y 30 mA. El pico empleado corresponden al plano (100) de la fase del poli(3-hexiltiofeno), se usó la ecuación de Scherrer considerando un error de +/-5 %.

Tabla 3. 17 Determinación de tamaño de cristal de Composito F1, Composito F2 y Composito F3.

Nombre	Índices de Miller (hkl)	Ángulo °2 θ	Tamaño de cristal (nm) Calculado Ec. Scherrer Error: \pm 10%
COMP- F1	(1,0,0)	5.31	16
COMP- F2	(1,0,0)	5.31	15
COMP- F3	(1,0,0)	5.31	15

El tamaño del cristal fue similar para todos los casos.

A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X de los compositos sintetizados con nanopartículas CdS por microondas funcionalizados (F1MW, F2MW y F3MW) y su referencia sin funcionalizar (FRMW) (Figura 3.70).

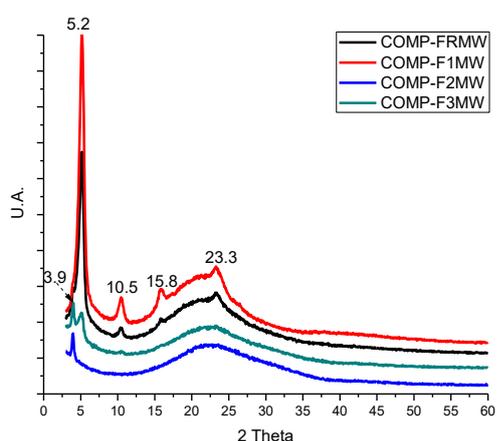


Figura 3. 70 Difractograma de los compositos que utilizan nanopartículas de CdS por microondas.

En relación al composito-3 que fue sintetizado de manera similar con la diferencia que el CdS se sintetizó por precipitación química (Figura 3.69), el composito preparado con nanopartículas sintetizadas con microondas

(FRMW) mostró igualmente los 3 picos a 2θ de 5.2° , 10.5° y 23.3° , pero desplazados a 2θ ligeramente menor. Además el compuesto FRMW mostró una mayor intensidad del pico a 2θ de 5.2° , indicando una mayor cristalinidad. Así mismo en el difractograma del compuesto FRMW se pudo observar un pico pequeño adicional a 15.8° correspondiente al índice de Miller (3 0 0) del sistema cristalino ortorrómbico. En base a lo anterior se puede decir que el CdS sintetizado por microondas benefició la cristalinidad del compuesto.

Por otro lado, podemos observar que el compuesto funcionalizado F1MW muestra todos los picos mencionados anteriormente con mayor intensidad, lo que indica un mejoramiento en cristalinidad con respecto al compuesto sin funcionalizar (FRMW). Lo anterior pudiera sugerir una mejor dispersión de las nanopartículas funcionalizadas con el ácido 2-tiofen carboxílico. Sin embargo si observamos los difractogramas de los compuestos F2MW y F3MW se observa claramente que los picos antes mencionados desaparecen completamente para el compuesto F2MW y se observan muy pequeños en F3MW. Se logra apreciar un pico adicional pequeño en ambos compuestos F2MW y F3MW a 3.9° .

Al comparar con los compuestos funcionalizados con CdS precipitación química (Figura 3.69), para el caso del agente de funcionalizado F1, se benefició la cristalinidad al usar CdS por microondas. Sin embargo el caso contrario fue al usar los agentes de funcionalizado F2 y F3.

Se analizó el tamaño de cristal para todos los compuestos con nanopartículas por microondas, bajo los mismos parámetros que para los compuestos funcionalizados con nanopartículas de CdS por precipitación química. A continuación se muestra la tabla con el tamaño de cristal para estos compuestos.

Tabla 3. 18 Determinación de tamaño de cristal de Composito FRMW, Composito F1MW, Composito F2MW y composito F3MW.

Nombre	Índices de Miller (hkl)	Ángulo $^{\circ}2\theta$	Tamaño de cristal (nm) Calculado Ec. Scherrer Error: $\pm 10\%$
COMP- FRMW	(1,0,0)	5.31	18
COMP- F1MW	(1,0,0)	5.31	16
COMP- F2MW	(1,0,0)	5.31	- (pierde cristalinidad)
COMP- F3MW	(1,0,0)	5.31	18

En general para los compositos con nanoparticulas por microondas el tamaño de cristal oscila entre los 16-18 nm exceptuando al composito F2MW en el cual no se pudo determinar el tamaño de cristal.

3.6 FOTORRESPUESTA

Se realizó el análisis de fotorespuesta de las películas de los polímeros y compositos sintetizados. Se utilizó un voltaje de 1.2 V, al aplicarlo se obtuvo una intensidad de corriente y con dicha intensidad de corriente se realizó el cálculo la conductividad, así esta conductividad se graficó en función del tiempo en periodos iguales de 5 segundos en obscuridad-iluminación.

La siguiente gráfica muestra la conductividad de los polímeros P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3:

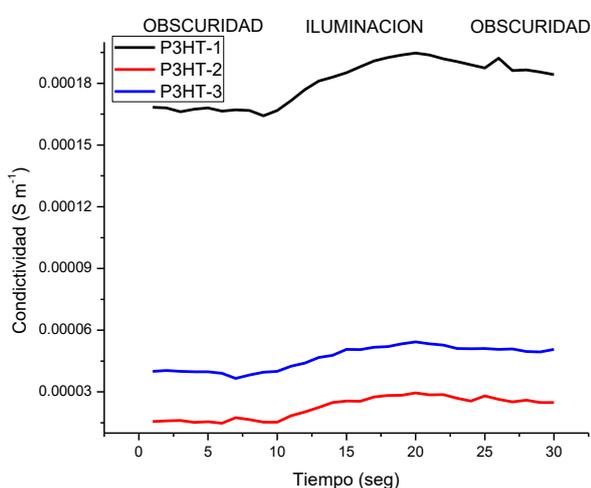


Figura 3. 71 Gráfica de conductividad para P3HT-1, P3HT-2 y P3HT-3.

Como se puede observar en la figura 3.71 los tres P3HT's mostraron una pequeña fotorespuesta, mostrando un cambio de respuesta de obscuridad a iluminación de menos de un orden de magnitud, el P3HT-1 mostró la mayor fotorespuesta y mayor conductividad. Para P3HT-2 y P3HT-3 la foto respuesta fue similar, la conductividad fue un poco mayor tanto en obscuridad como en iluminación para P3HT-3. El decremento en conductividad en los polímeros P3HT-2 y P3HT-3 se debe probablemente a las impurezas presentes, esto debido a la modificación de lavados que se implementó para lograr una mayor incorporación del CdS. Cabe mencionar que para todos los casos la respuesta no fue reversible al eliminar la iluminación.

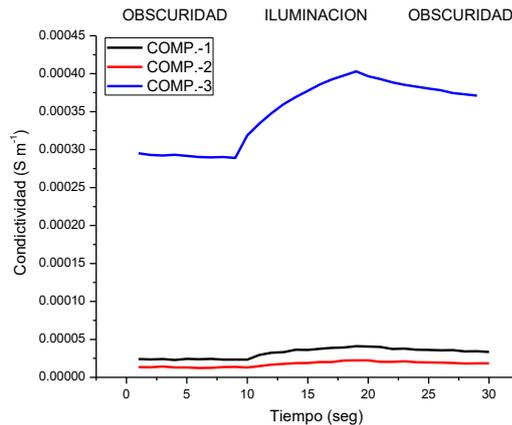


Figura 3. 72 Gráfica de conductividad para composito 1, composito 2 y composito 3.

De igual forma se puede observar que todos los compositos mostraron pequeña fotorrespuesta (Figura 3.72), de menos de un orden de magnitud. Para el composito-1 y composito-2 la conductividad fue disminuida en comparación con el composito-3, para el composito-1 la conductividad fue ligeramente mayor en comparación con composito-2, y su fotorrespuesta muy similar. Sin embargo para el composito-3 se puede observar una conductividad y fotorrespuesta mayor en comparación con los composito-1 y composito-2. Igualmente al caso de los P3HT, los compositos no mostraron reversibilidad de respuesta al eliminar la iluminación.

Al hacer una comparación de los compositos con respecto a los P3HT's (Figura 3.73) se puede observar que en general todas las gráficas presentaron fotorrespuesta pequeña, mostrando un cambio de respuesta de oscuridad a iluminación de menos de un orden de magnitud, cabe mencionar que su respuesta no fue reversible al pasar nuevamente a la oscuridad y que este cambio mostró gran estabilidad. Para P3HT-1 y composito-1 se puede observar una mayor conductividad en P3HT-1 con una diferencia de casi un orden de magnitud. Para P3HT-2 y composito-2 se pueden observar conductividades y fotorrespuestas muy similares. Por último para P3HT-3 y composito-3 se puede notar una mayor conductividad en un orden de magnitud en composito-3, dicha conductividad incluso fue mayor a P3HT-1, la fotorrespuesta del composito 3 es mayor en comparación a P3HT-3 (Figura 3.73).

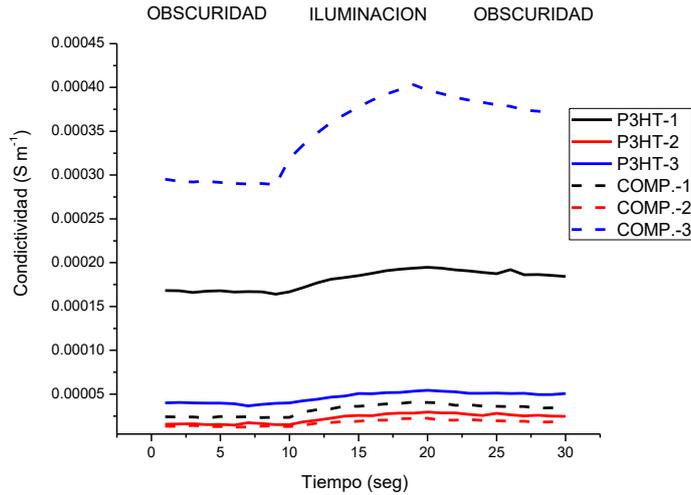


Figura 3. 73 Gráfica comparativa de conductividad para polímeros (línea continua) y composites (línea punteada).

A continuación se muestra la gráfica de los composites funcionalizados en comparación con los composites sin funcionalizar:

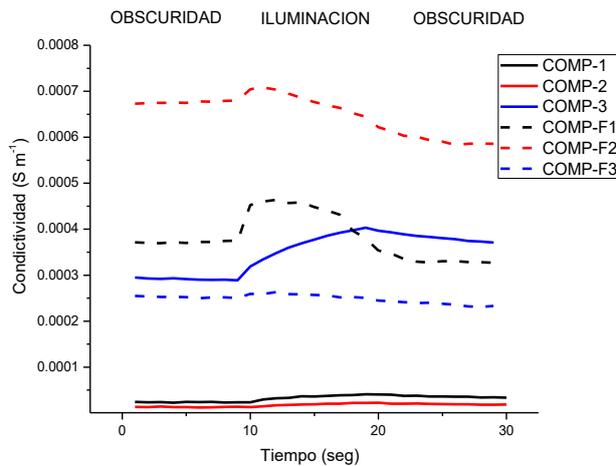


Figura 3. 74 Gráfica comparativa de conductividad para composites sin funcionalizar (línea continua) y funcionalizados (línea punteada).

Como se puede observar de la gráfica anterior, se puede decir que los composites funcionalizados tienen una mayor conductividad que los no funcionalizados en más de un orden de magnitud, a excepción del composito-3. Al comparar el composito 1 con el composito F1 se puede decir que el composito F1 es más conductor y tiene una mejor fotorrespuesta que el composito 1. Entre el composito-2 y el composito F2, el composito funcionalizado es más conductor que el composito sin funcionalizar en más de un orden de magnitud. El composito-3 es

ligeramente más conductor que el compuesto F3 y tiene una fotorrespuesta mayor que el compuesto F3 (Figura 3.74). A continuación se muestra la gráfica de los compositos elaborados con nanopartículas de CdS sintetizadas con microondas funcionalizados y sin funcionalizar, en comparación con los compositos sin funcionalizar (figura 3.75):

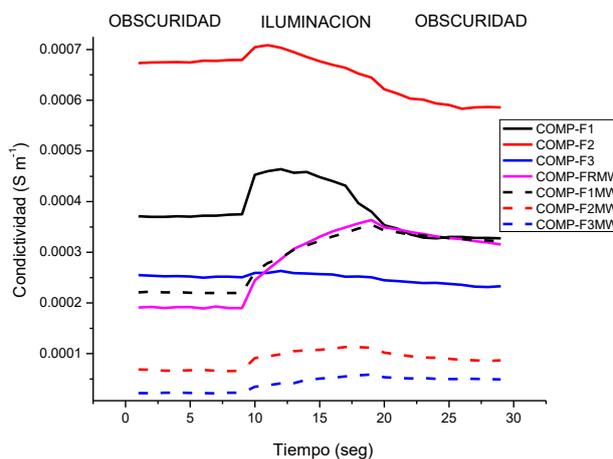


Figura 3. 75 Gráfica comparativa de conductividad para compositos funcionalizados con CdS precipitación química (línea continua) y por microondas (línea punteada).

En general se puede decir que los compositos funcionalizados usando nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas mostraron una menor conductividad que los compositos funcionalizados usando nanopartículas de CdS sintetizadas por baño químico. Al comparar el compuesto F1 y el F1MW se puede decir que el compuesto F1MW es menos conductor que el F1, tiene mayor fotorrespuesta que F1 pero el cambio en conductividad es más lento. Para F2 y F2MW se puede decir que F2 es mucho más conductor que F2MW en casi un orden de magnitud, sin embargo el cambio en corriente de obscuridad a iluminación es similar. Por último para F3 y F3MW la conductividad de nueva cuenta es mucho mayor para F3 con respecto a F3MW con casi un orden de magnitud y la fotorrespuesta es muy pequeña y similar para ambos. Al comparar los compositos F1MW, F2MW y F3MW con la referencia FRMW se puede observar que el compuesto F1MW muestra una fotorrespuesta y conductividad similar al FRMW, el F3MW es el menos conductor y F2MW y F3MW mostraron una fotorrespuesta similar.

3.7 MORFOLOGÍA

3.7.1 MORFOLOGÍA AFM

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es una herramienta mecano-óptico que en los 80's apareció, y desde entonces se ha convertido en un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, genera imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial. Debido a esto, el microscopio de fuerza atómica, es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas [67,68].

Es capaz de detectar fuerzas de órdenes muy pequeños (nanonewton). El principio de la microscopía de fuerza atómica (AFM) es medir las fuerzas entre la superficie y la punta de escaneo para modelar la topografía de la superficie de la muestra [66]. Al realizar el barrido de una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud [68].

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja de diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de una muestra. También se pueden determinar las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética [67,68].

Para realizar el análisis de la morfología, rugosidad y espesor de los polímeros y composites sintetizados, se prepararon películas bajo las condiciones reportadas en la sección 2.9 (Formación de películas por la técnica spin coating), una vez formadas las películas y secas se realizó un análisis AFM de cada polímero y composito. El análisis morfológico se llevó

a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM), utilizando una punta de contacto en modo estático y el software Nanosurf Naio.

A continuación se muestran las micrografías del P3HT-1 P3HT-2 y P3HT-3 a 50 μm 25 μm y 5 μm .

P3HT-1

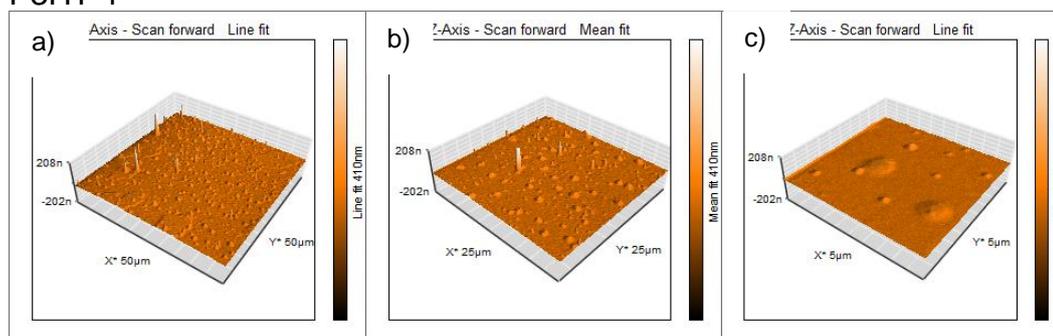


Figura 3. 76 Micrografías de P3HT-1 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

P3HT-2

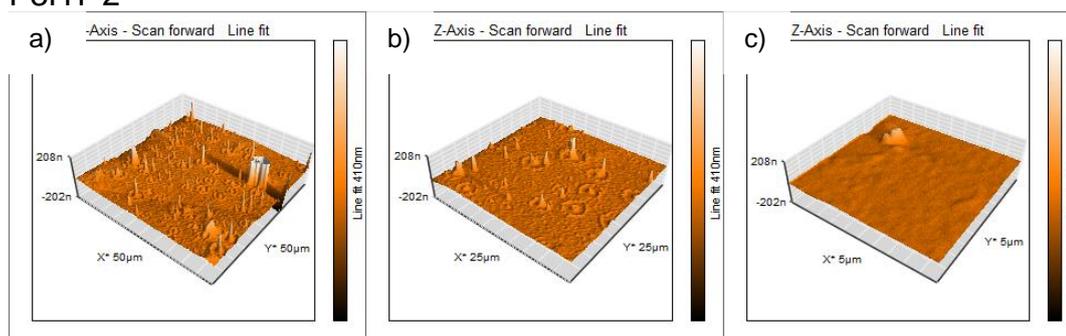


Figura 3. 77 Micrografías de P3HT-2 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

P3HT-3

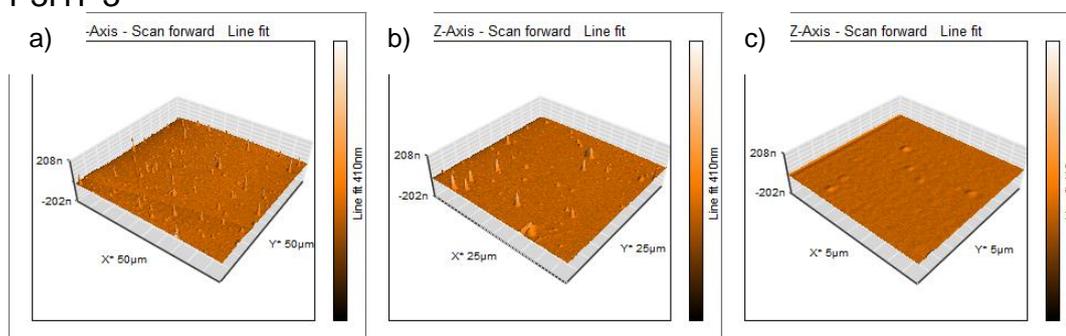


Figura 3. 78 Micrografías de P3HT-3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

Como se puede observar de las morfologías anteriores los tres polímeros muestran en general una morfología granular pero diferentes una de otra, dependiendo del método de lavado usado. El polímero P3HT-1 presenta

gránulos grandes y repartidos homogéneamente sobre la superficie, P3HT-2 muestra como “cráteres” y por último P3HT-3 presenta gránulos de menor tamaño y más dispersos que P3HT-1, estos cambios en las morfologías de los polímeros se deben a la diferencia de tratamiento de lavados que se hicieron en cada uno.

Para todos los polímeros y compositos sintetizados, se realizó un análisis de rugosidad tomando de referencia para el cálculo un área de 50 micras. A continuación en la Tabla 3.19 se muestran los valores de rugosidad de estos polímeros, y cabe señalar que el polímero con un índice de rugosidad mayor fue el P3HT-2, mientras P3HT-3 fue el polímero con un índice de rugosidad menor.

Tabla 3. 19 Índices de rugosidad de los diferentes P3HT's.

Polímero	Rugosidad (nm)
P3HT-1	9.08
P3HT-2	11.81
P3HT-3	8.11

A continuación en la Figuras 3.79 a 3.81 se muestra la morfología de los compositos P3HT/CdS usando las nanopartículas de CdS sintetizadas por precipitación química.

COMPOSITO 1

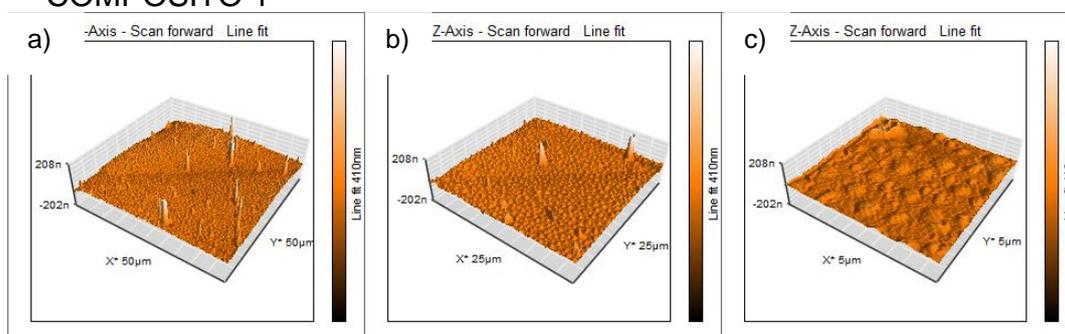


Figura 3. 79 Micrografías de Composito 1 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

COMPOSITO 2

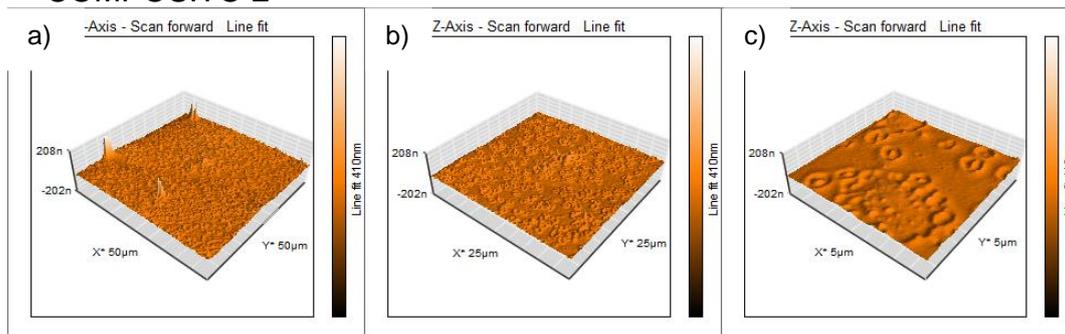


Figura 3. 80 Micrografías de Composito 2 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

COMPOSITO 3

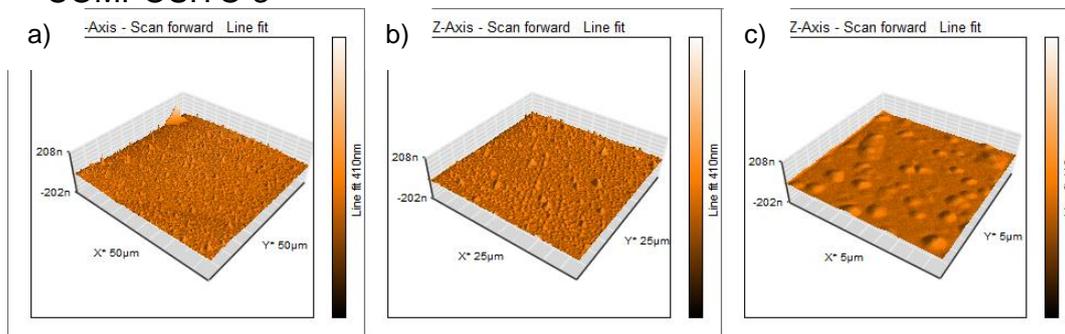


Figura 3. 81 Micrografías de Composito 3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

Si observamos la morfología de los compositos se puede ver en general una morfología uniforme pero más rugosa en comparación con los P3HT's. En las micrografías del composito 1 podemos observar gránulos más continuos unos de otros, el composito 2 de igual forma que P3HT-2 presenta "cráteres" sin embargo también presenta mayor número de los mismos, y por último el composito 3 presenta gránulos pero de diferentes tamaños. A continuación se presenta una tabla con la rugosidad de cada composito, y como se observa el composito que presentó un índice de rugosidad mayor fue el composito-1 de 20.17 nm. Cabe señalar que en comparación con los P3HT's, todos los compositos presentan índices de rugosidad mayores, debido a la interacción del CdS dentro de las cadenas de P3HT.

Tabla 3. 20 Índices de rugosidad de los compositos 1, 2 y 3.

Composito	Rugosidad (nm)
COMP-1	20.17
COMP-2	12.68
COMP-3	11.32

La Figuras 3.82-3.84 muestran la morfología de los compositos P3HT/CdS usando las nanopartículas de CdS sintetizadas por precipitación química y funcionalizadas, los compositos fueron lavados solo con metanol y acetonitrilo.

COMPOSITO F1

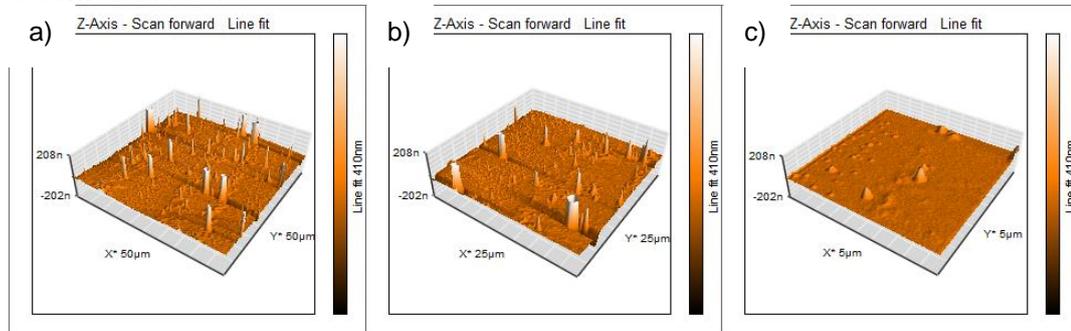


Figura 3. 82 Micrografías de Composito F1 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

COMPOSITO F2

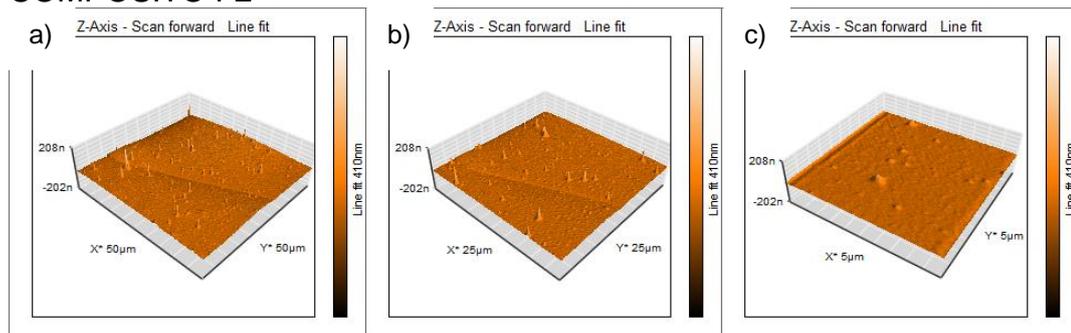


Figura 3. 83 Micrografías de Composito F2 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

COMPOSITO F3

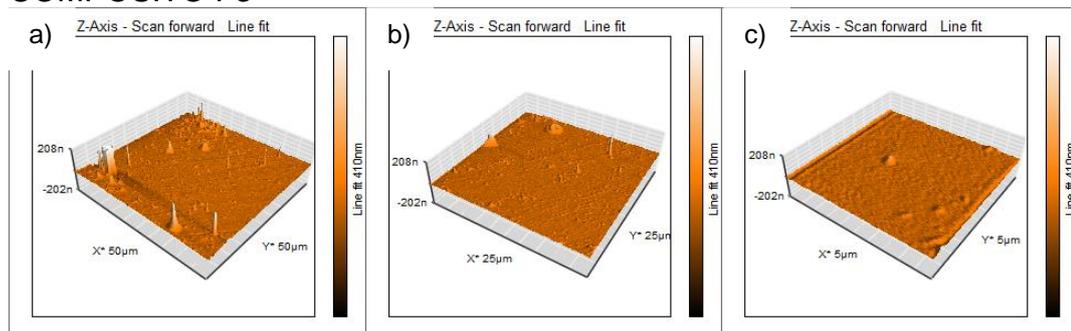


Figura 3. 84 Micrografías de Composito F3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm .

Se puede observar que los compositos presentan una topografía granular con algunos granos de mayor tamaño. El composito F1 es el que mostró más granos con una diferencia en alturas mayor, posteriormente el composito F2 y finalmente el composito F3 es el que presentó menos

granos de diferentes tamaños. En comparación con el composito 3 sin funcionalizar, que es el que se lavó solo con metanol y acetonitrilo, los compositos funcionalizados mostraron una morfología más regular y con protuberancias de menor altura, debido a que a través de los agentes de funcionalización se logra una mejor dispersión de las nanoparticulas dentro de la matriz polimérica.

Al analizar los índices de rugosidad podemos observar que la menor rugosidad la obtuvo el compolsito F3, también se observa que los índices de rugosidad para estos compositos son menores que para los compositos sin funcionalizar.

Tabla 3. 21 Índices de rugosidad de los composito F1,composito F2 y composito F3.

Composito	Rugosidad (nm)
COMP-F1	9.60
COMP-F2	7.82
COMP-F3	5.10

Para los compositos con nanoparticulas de CdS sintetizadas por microondas (Figuras 3.85-3.87) podemos observar que en comparación con los compositos con CdS por precipitación química estos cuentan con una morfología más regular, es decir de igual forma granular sin embargo estos “granos” son más regulares y de menor altura. El composito FRMW que es el composito que no esta funcionalizado en comparación con el composito 3, mostró una menor rugosidad y menor tamaño de granos, estos son muy regulares en cuestión de altura. El composito F1MW presentó mas granos de mayor tamaño con una diferencia de alturas mayor al composito FRMW. Los compositos F2MW y F3MW presentaron una morfología más uniforme. En la siguiente tabla podemos observar los índices de rugosidad para los compositos con nanoparticulas de CdS por microondas tanto el composito no funcionalizado como los funcionalizados y podemos observar que el composito que cuenta con menor rugosidad es el composito F3MW.

COMPOSITO FRMW

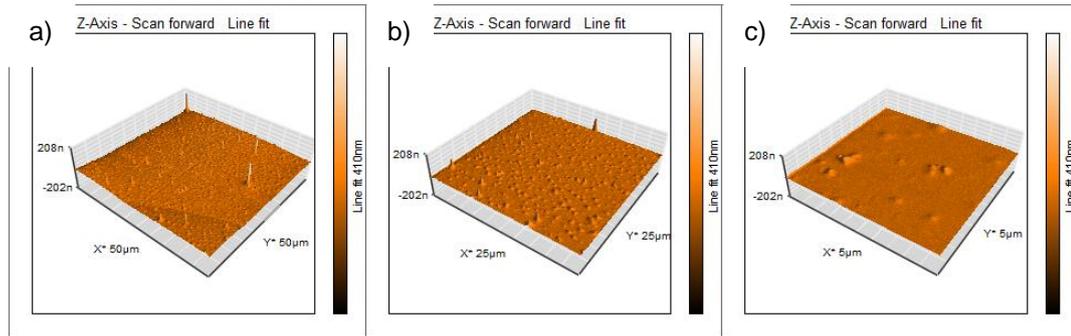


Figura 3. 85 Micrografías de Composito FRMW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

COMPOSITO F1MW

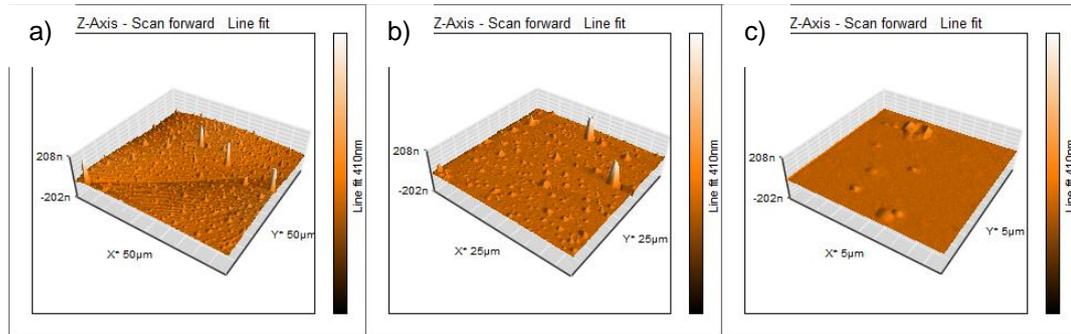


Figura 3. 86 Micrografías de Composito F1MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

COMPOSITO F2MW

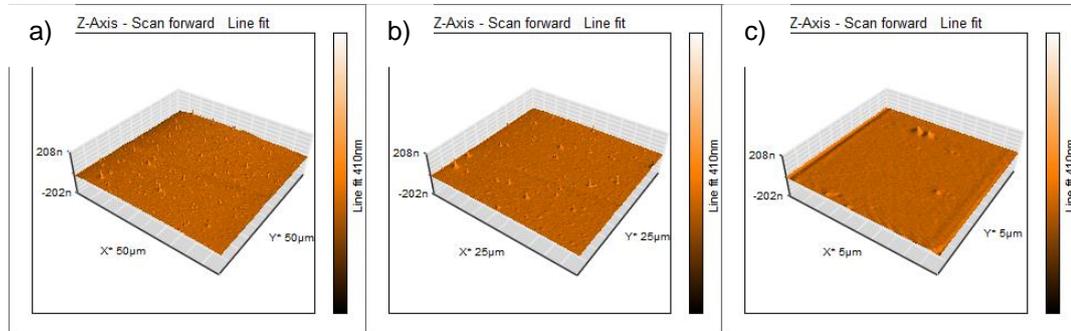


Figura 3. 87 Micrografías de Composito F2MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

COMPOSITO F3MW

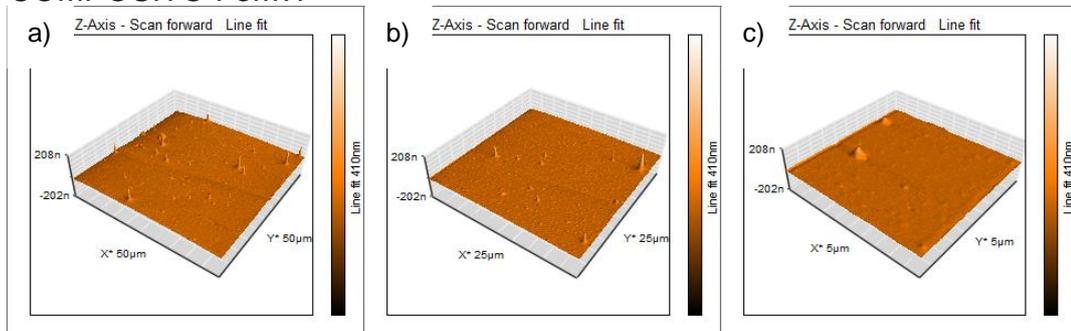


Figura 3. 88 Micrografías de Composito F3MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm

Tabla 3. 22 Índices de rugosidad de los compositos con nanopartulas de CdS por microondas.

Composito	Rugosidad (nm)
COMP-FRMW	9.98
COMP.F1MW	12.75
COMP- F2MW	7.09
COMP-F3MW	5.05

3.7.2 MORFOLOGÍA SEM (Nanopartículas de CdS).

La caracterización por morfología SEM, de las nanopartículas de CdS por precipitación química fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL model JSM-7800F, por otro lado las morfologías de las nanopartículas por microondas fueron analizadas por un microscopio electrónico de barrido Hitachi FE-5500.

Las Np's de CdS fueron preparadas de la siguiente manera para su análisis por microscopía SEM: Se preparó una solución concentrada de Np's de CdS 0.05 g en 1 mL de metanol, se sometió a tratamiento ultrasónico por 20 minutos y se colocó una gota de esta solución sobre una placa de aluminio, esta placa se calentó a 50°C con el fin de eliminar el metanol, una vez seco se procedió al análisis SEM, este procedimiento se realizó con ambos tipos de nanopartículas.

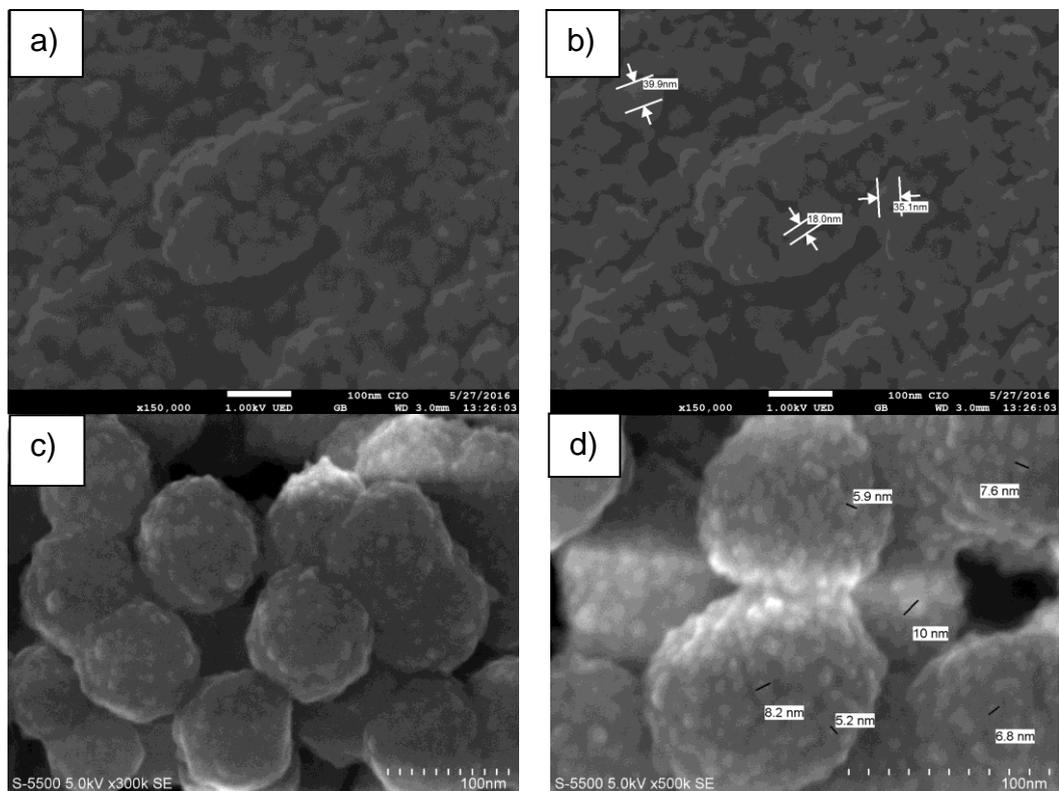


Figura 3. 89 Micrografías de Nps's de CdS por precipitación química (a y b), Micrografías de Np's de CdS por microondas (c y d).

Como se observa en las micrografías anteriores, la morfología de las nanopartículas de CdS por microondas, es mucho mas homogénea, que las nanopartículas por precipitación química, dicha morfología se ve reflejada en los compositos correspondientes, siendo los compositos por microondas los que presentan índices de rugosidad menores en comparación a los compositos por precipitación química. Así mismo se observa de las micrografías que en general el tamaño de las partículas de CdS obtenidas por precipitación química es menor que el de las nanopartículas CdS sintetizadas por microondas. Como se puede observar en las Figuras 3.89 (c y d), la morfología de las Np's de CdS por microondas es granular de aproximadamente 98 nm de diámetro, estas partículas granulares son aglomerados de nanopartículas, el tamaño de dichas nanopartículas es de 5 a 10 nm. Sin embargo para el caso de las nanopartículas de CdS obtenidas por precipitación química, las nanopartículas tienen un rango variado de tamaños, que va de 18 a 40 nm [15].

3.7.3 PERFILOMETRIA

Con ayuda de un perfilómetro Ambios XP 200 (0.05 mm/s, Range 2.5 microns, length 1 mm, Stylus Force 10 mg), se determinó también el espesor de cada película de polímero y composito recordando estas películas fueron elaboradas a 2000 rpm con 45 segundos de tiempo de secado, estas condiciones se detallan en la sección 2.8 (Formación de películas por la técnica spin coating) a continuación se muestran los resultados de los espesores que se obtuvieron mediante esta técnica.

Tabla 3. 23 Tabla de espesores de los polímeros y compositos sintetizados.

POLÍMERO	P3HT-1	P3HT-2	P3HT-3
ESPEJOR	69.99 nm	66.31 nm	56.85 nm
COMPOSITO	COMP.-1	COMP.-2	COMP.-3
ESPEJOR	52.80 nm	34.02 nm	45.94 nm
COMPOSITO	F1	F2	F3
ESPEJOR	21.46 nm	24.01 nm	33.07 nm
COMPOSITO	F1MW	F2MW	F3MW
ESPEJOR	32.43. nm	32.06 nm	34.44 nm
COMPOSITO	FRMW		
ESPEJOR	21.58 nm		

Como se puede observar en la tabla anterior los polimeros tienen espesores mayores a todos los compositos, los compositos funcionalizados tienen espesores menores a los compositos sin funcionalizar, los compositos con nanoparticulas por microondas funcionalizadas tienen espesores ligeramente mayores a los compositos con nanoparticulas por precipitación química funcionalizadas, y el composito sintetizado con nanopartículas de CdS obtenidas por microondas tienen espesor menor al composito sintetizado con nanopartículas de CdS obtenidas por precipitación química.

CAPÍTULO 4: “CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS”.

Una vez sintetizados los polímeros y nanocompositos se seleccionaron para ser probados en celdas solares, a continuación en la tabla 4.1 se muestran todos los polímeros y compositos seleccionados.

Tabla 4. 1 Polímeros y compositos seleccionados para celdas solares.

Polímero/Composito	COMPOSICIÓN
P3HT-1	Poli-3-hexil tiofeno con todos los lavados.
P3HT-3	Poli-3-hexil tiofeno lavado con metanol y acetonitrilo.
COMP-3	P3HT/Cds (precipitación química) lavado con metanol y acetonitrilo.
COMP-F1	P3HT/CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico.
COMP-F2	P3HT/CdS (precipitación química) funcionalizado con ácido 2-(thiophene-3-il)vinil fosfonico.
COMP-F3	P3HT/CdS (precipitación química) funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(thiophene-3-il)etil] fosfonato.
COMP-FRMW	P3HT/CdS (microondas).
COMP-F1MW	P3HT/CdS (microondas) funcionalizado con ácido 2-tiofen carboxílico.
COMP-F2MW	P3HT/CdS (microondas) funcionalizado con ácido 2-(thiophene-3-il)vinil fosfonico.
COMP-F3MW	P3HT/CdS (microondas) funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(thiophene-3-il)etil] fosfonato.

Las celdas se elaboraron de acuerdo a la metodología mencionada en la sección 2.11 (Construcción de dispositivos fotovoltaicos), cabe recordar que el área activa de cada celda elaborada fue de 0.07 cm² y que para cada medición se utilizó un Simulador Solar Sciencetech SS150, el cual se calibró a la intensidad de la luz a 100 mW/cm² usando una celda de referencia de Silicio. Las mediciones de las curvas J-V se realizaron bajo condiciones ambientales utilizando un Keithley 2450 como fuente de medición.

A continuación se muestran las curvas J-V de los mejores dispositivos usando la arquitectura ITO/PEDOT:PSS/(P3HT-1 ó P3HT-3):PC₇₁BM/PFN/FM.

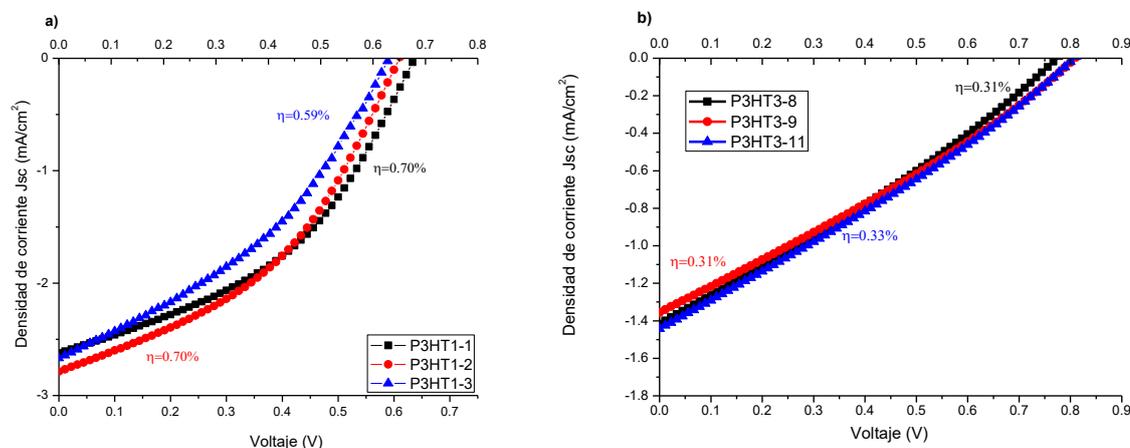


Figura 4. 1 Curva J-V para los mejores dispositivos fabricados (arquitectura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₇₁BM/PFN/FM) con a) P3HT-1 y b) P3HT-3.

El promedio de los parámetros fotovoltaicos obtenidos para los tres sets (cada set de cinco celdas), así como la mayor eficiencia obtenida en cada caso se resume en la siguiente tabla: (Tabla 4.2).

Tabla 4. 2 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el polímero P3HT-1 y P3HT-3.

ITO/PEDOT:PSS/P3HT-1:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.64	2.62	0.42	0.70
2	0.61	2.79	0.41	0.70
3	0.59	2.64	0.38	0.59
PROMEDIO	0.61	2.68	0.40	0.66
ITO/PEDOT:PSS/P3HT-3:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.52	1.41	0.42	0.31
2	0.50	1.36	0.46	0.31
3	0.53	1.44	0.43	0.33
PROMEDIO	0.52	1.39	0.44	0.32

Como se puede observar en la tabla y gráfica anterior la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con P3HT-1 cuentan con un voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado y eficiencia mayor que las celdas fabricadas con P3HT-3. Se observa claramente una diferencia más abrupta

sobre la densidad de corriente de corto circuito, este comportamiento se debe a las características de los polímeros, ya que para el caso del P3HT-3, este contiene un mayor contenido de impurezas.

Algunos reportes en la literatura demuestran que la regioregularidad (RR) del P3HT es de gran importancia, ya que influye significativamente en las propiedades ópticas del polímero, así como en la conductividad, el transporte y movilidad de carga; lo que se debe a la manera en la que se acomoda el polímero en la película orgánica [69]. Aunque la diferencia entre ambos polímeros esta alrededor del 1% (79.36% vs 78.13%), se piensa que esta característica influye en las propiedades ópticas y eléctricas del polímero, cabe señalar que la regioregularidad del polímero se vió afectada debido al tratamiento de lavados entre ambos polímeros, y esto pudo dejar en P3HT-3 la presencia de impurezas dentro de las cadenas poliméricas y estas afectar de manera directa la regioregularidad del mismo.

La siguiente gráfica muestra las curvas J-V de los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-3:PC₇₁BM/PFN/FM.

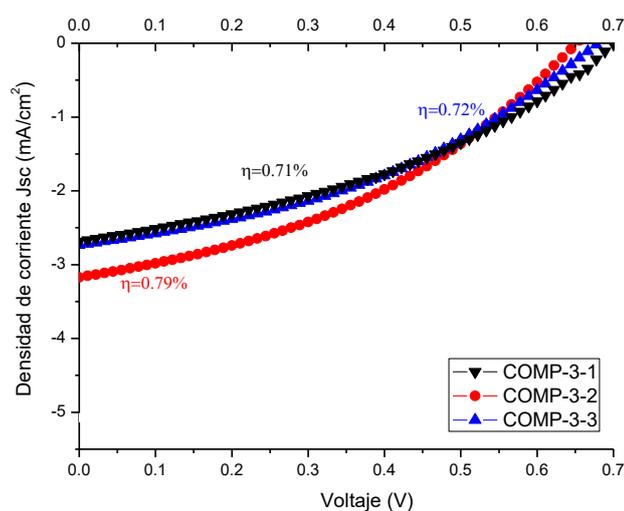


Figura 4. 2 Curva J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-3.

Para este composito el promedio de los parámetros fotovoltaicos obtenidos fue de 3 sets (cada set de cinco celdas) todos los compositos se probaron el mismo número de veces, los parámetros se resumen en la siguiente tabla: (Tabla 4.3).

Tabla 4. 3 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el polímero COMP-3.

ITO/PEDOT:PPS/COMP-3:PC₇₁BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η%
1	0.71	2.69	0.37	0.71
2	0.69	2.73	0.38	0.72
3	0.66	3.17	0.38	0.79
PROMEDIO	0.68	2.86	0.37	0.74

Anteriormente se han reportado eficiencias para compositos de P3HT/CdS y así como para P3HT, regioaleatorio, bajo la siguiente arquitectura ITO/CdS/P3HT/CP/Au para P3HT se ha reportado una eficiencia de 0.12 % y el composito P3HT/CdS (1:0.05) fue el que mayor eficiencia obtuvo de 0.25 % [51], cabe mencionar que la relación molar utilizada en este trabajo así como la arquitectura de la celda es diferente, sin embargo el composito-3 obtuvo una eficiencia promedio de 0.74, dicha eficiencia es mayor por más del doble que la obtenida por el P3HT-3. Así mismo cabe mencionar que la eficiencia del composito-3 fue aún mayor que la del polímero más puro (P3HT-1).

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las celdas solares fabricadas con los compositos usando las nanopartículas de CdS funcionalizadas:

En la Figura 4.3 se observan las curvas J-V de los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-F1:PC₇₁BM/PFN/FM.

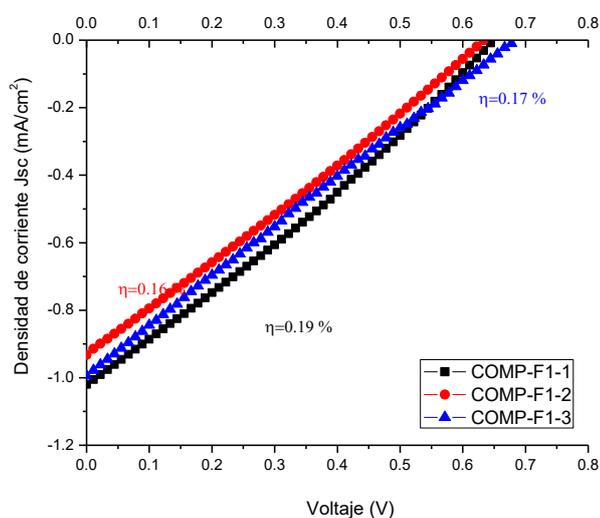


Figura 4. 3 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F1.

Los parámetros fotovoltaicos obtenidos para el compuesto F1), se resumen en la siguiente tabla: (Tabla 4.4).

Tabla 4. 4 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el compuesto F1.

ITO/PEDOT:PSS/COMP-F1:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.66	1.02	0.28	0.19
2	0.64	0.93	0.26	0.16
3	0.69	0.99	0.24	0.17
PROMEDIO	0.66	0.98	0.26	0.17

La Figura 4.4 presenta las curvas J-V de los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-F2:PC₇₁BM/PFN/FM.

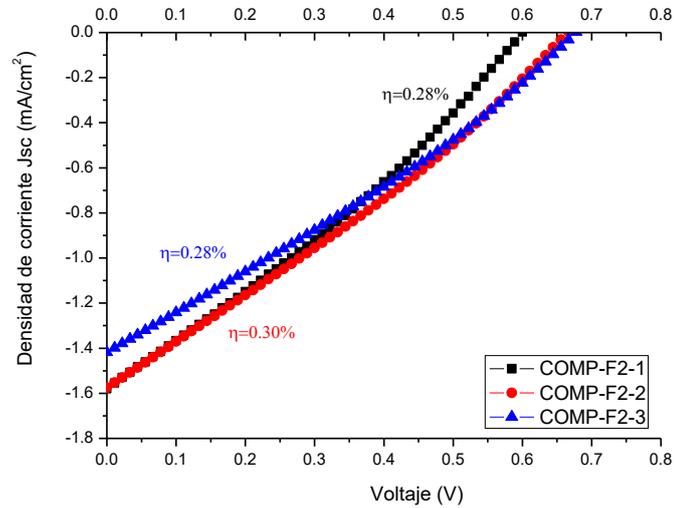


Figura 4. 4 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F2.

A continuación se resumen los parámetros fotovoltaicos obtenidos para el compuesto F2 (Tabla 4.5).

Tabla 4. 5 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el compuesto F2.

ITO/PEDOT:PSS/COMP-F2:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.60	1.58	0.30	0.28
2	0.67	1.58	0.28	0.30
3	0.68	1.42	0.29	0.28
PROMEDIO	0.65	1.52	0.29	0.29

A continuación se presentan las curvas J-V de los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-F3:PC₇₁BM/PFN/FM.

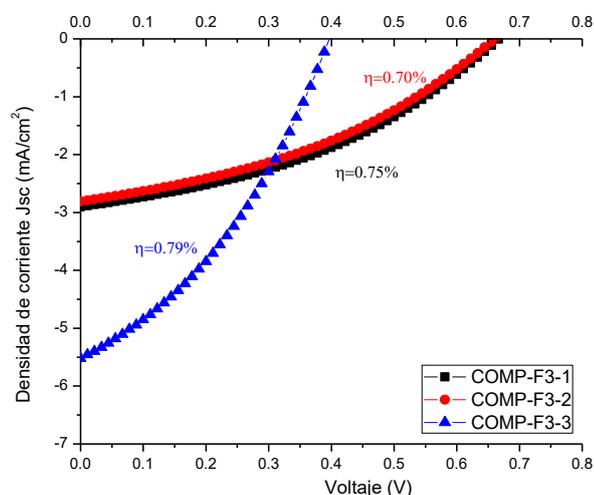


Figura 4. 5 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F3.

La tabla 4.6 resume los parámetros fotovoltaicos obtenidos para la celda solar usando el compuesto F3 y se presenta a continuación.

Tabla 4. 6 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el compuesto F3.

ITO/PEDOT:PSS/COMP-F3:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.68	2.90	0.38	0.75
2	0.67	2.81	0.38	0.70
3	0.68	5.45	0.30	0.79
PROMEDIO	0.67	7.52	0.35	0.75

Al comparar la eficiencias de los compósitos funcionalizados Figuras (4.3-4.5), podemos observar que para el compuesto funcionalizado 1 y 2 la funcionalización no favoreció la eficiencia del dispositivo fotovoltaico (comparado con su referencia P3HT-3), sin embargo para el compuesto funcionalizado F3, podemos observar que los valores de densidad de corriente así como voltaje de circuito abierto factor de llenado y eficiencia son mayores al P3HT-3 (eficiencia más del doble) y al compuesto-3 (eficiencia ligeramente mayor) y, por este motivo y debido a que fue el compuesto que mostró mejor eficiencia que todos los compósitos

sintetizados se decidió optar por una optimización para dicho dispositivo, dicha mejora se presenta en la sección 4.1.

Las curvas J-V presentadas en la figura 4.6 corresponden a los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-FRMW:PC₇₁BM/PFN/FM.

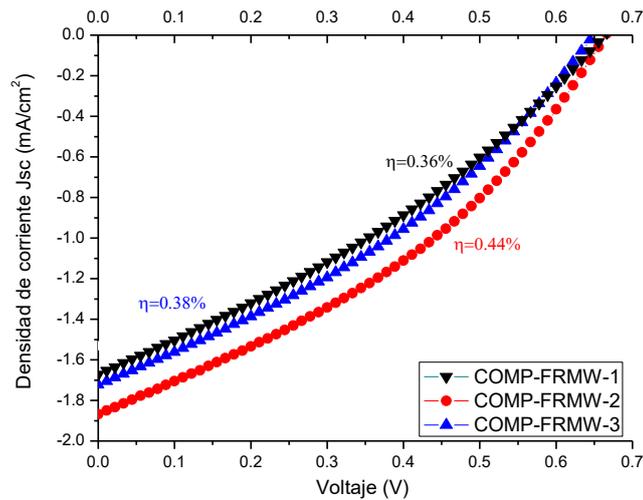


Figura 4. 6 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-FRMW.

Los parámetros fotovoltaicos presentados en la tabla 4.7 corresponden al compuesto FRMW dicha tabla se presenta en seguida.

Tabla 4. 7 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el compuesto FRMW.

ITO/PEDOT:PSS/COMP-FRMW:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.67	1.67	0.32	0.36
2	0.67	1.87	0.36	0.44
3	0.66	1.72	0.34	0.38
PROMEDIO	0.67	1.75	0.34	0.39

Como podemos observar, al comparar los dispositivos fabricados a base de compositos con nanoparticulas de CdS por microondas con los dispositivos fabricados con el P3HT-3 sin nanopartículas, el cual sería su referencia, mostraron valores mayores de Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y eficiencias (η), sin embargo el Factor de llenado (FF) fue un poco decrecido.

Por otro lado, al comparar los dispositivos fabricados a base de composites con nanopartículas de CdS por microondas con los dispositivos fabricados a base de composites con nanopartículas de CdS por precipitación química, los primeros mostraron valores menores de Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), Factor de llenado (FF) y eficiencias (η). La eficiencia de los dispositivos fue menor en un 47% aproximadamente.

A continuación se muestran los resultados para los dispositivos preparados con los composites usando las nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas y funcionalizadas:

La Figura 4.7 muestra las curvas J-V correspondientes a los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP-F1MW:PC₇₁BM/PFN/FM

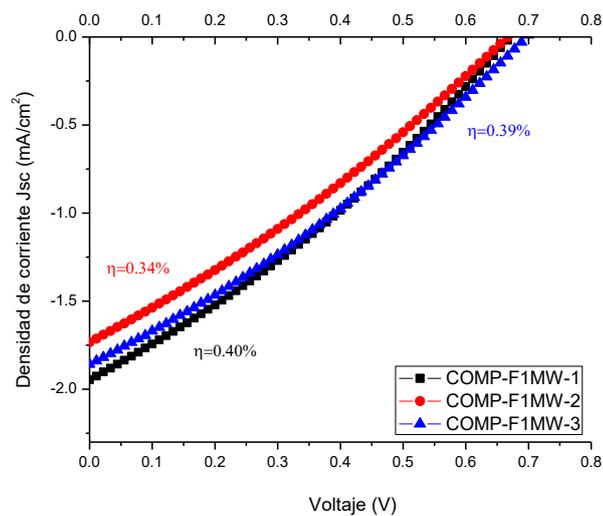


Figura 4. 7 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F1MW.

Para este composito el promedio de los parámetros fotovoltaicos se resumen en la siguiente Tabla:

Tabla 4. 8 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F1MW.

ITO/PEDOT:PPS/COMP-F1MW:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.68	1.93	0.30	0.40
2	0.68	1.71	0.29	0.34
3	0.70	1.84	0.30	0.39
PROMEDIO	0.69	1.82	0.30	0.38

A continuación la figura 4.8 muestra las curvas J-V correspondientes a los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP.- F2MW:PC₇₁BM/PFN/FM

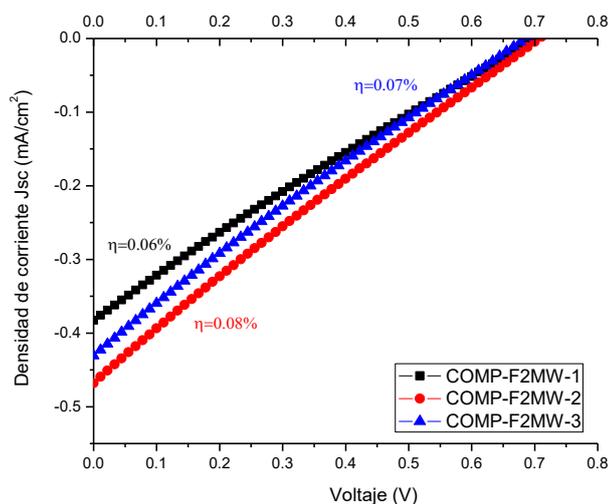


Figura 4. 8 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F2MW.

La tabla 4.9 resume los parámetros fotovoltaicos correspondientes al composito F2MW).

Tabla 4. 9 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el composito F2MW.

ITO/PEDOT:PPS/COMP-F2MW:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.70	0.38	0.24	0.06
2	0.71	0.46	0.24	0.08
3	0.69	0.42	0.24	0.07
PROMEDIO	0.70	0.42	0.24	0.07

Las curvas J-V presentadas en la figura 49 corresponden a los mejores dispositivos con arquitectura ITO/PEDOT:PSS/COMP.-F3MW:PC₇₁BM/PFN/FM.

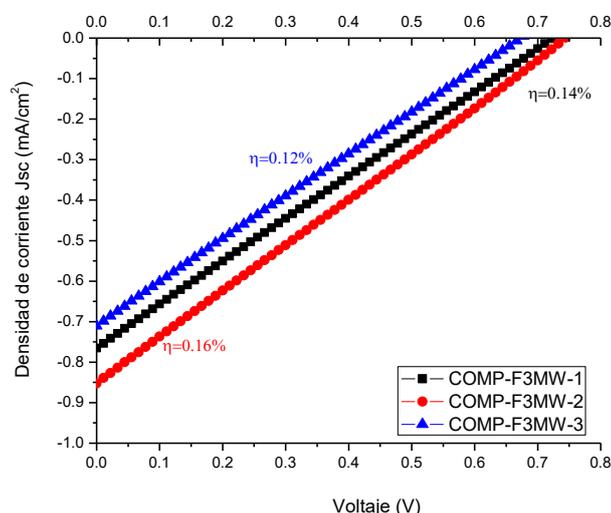


Figura 4. 9 Curvas J-V para los mejores dispositivos fabricados con COMP-F3MW.

En seguida se muestra la tabla 4.10, dicha tabla concentra los parámetros fotovoltaicos referentes al compuesto F3MW).

Tabla 4. 10 Parámetros fotovoltaicos para los dispositivos fabricados con el compuesto F3MW.

ITO/PEDOT:PSS/COMP-F3MW:PC ₇₁ BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.73	0.75	0.25	0.14
2	0.74	0.84	0.26	0.16
3	0.68	0.70	0.25	0.12
PROMEDIO	0.72	0.76	0.26	0.14

Al analizar las eficiencias de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con los compuestos funcionalizados con nanopartículas de CdS por microondas, se puede claramente observar que el compuesto F1MW es el compuesto que obtuvo una semejante eficiencia de 0.38% a la obtenida con FRMW, los compuestos F2MW y F3MW mostraron eficiencias menores, especialmente el F2MW.

En conclusión, los dispositivos que mostraron una mayor eficiencia mostraron también una mayor cristalinidad.

4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Se realizó un estudio de morfología de la capa activa de cada polímero y composito utilizado para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Para la obtención de dichas micrografías se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM), utilizando una punta de contacto en modo estático y el software Nanosurf Naio, de la misma manera que para el análisis morfológico de los polímeros de la sección 3.7.

Las micrografías de la capa activa PC₇₁BM/(P3HT-1 ó P3HT-3) se muestran a continuación:

PC₇₁BM/P3HT-1

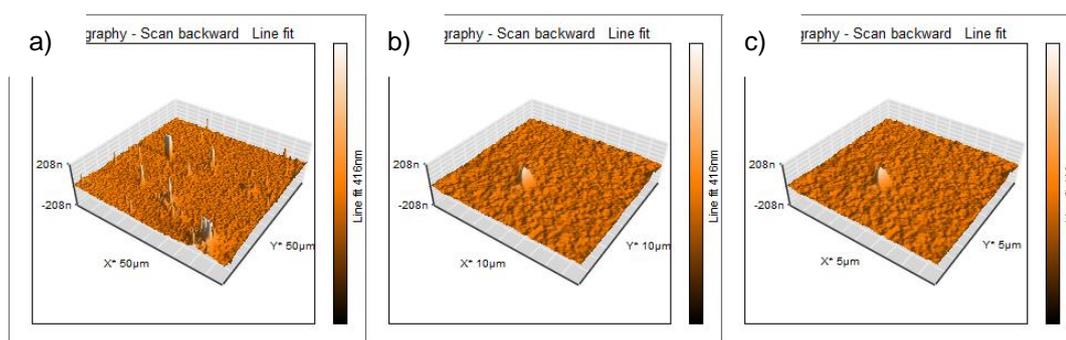


Figura 4. 10 Micrografías de capa activa PC₇₁BM/P3HT-1 a) 50 μm b) 10 μm y c) 5 μm.

PC₇₁BM/P3HT-3

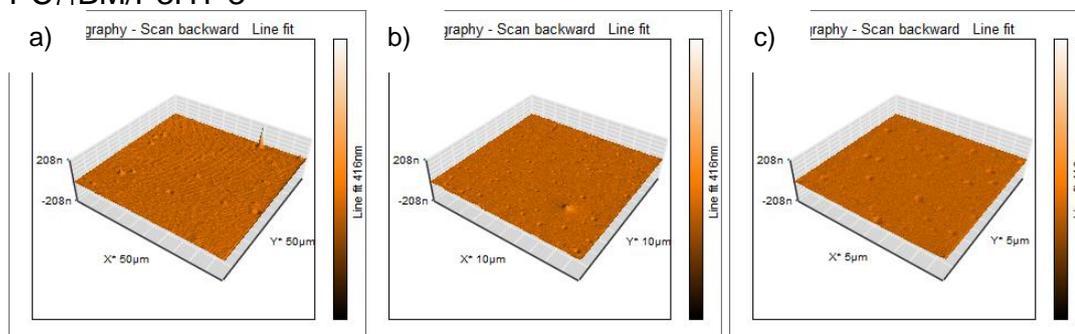


Figura 4. 11 Micrografías de capa activa PC₇₁BM/P3HT-3 a) 50 μm b) 10 μm y c) 5 μm.

Tabla 4. 11 Índices de rugosidad de la capa activa de PC₇₁BM/P3HT's.

Polímero	Rugosidad (nm)
PC ₇₁ BM/P3HT-1	9.62
PC ₇₁ BM/P3HT-3	4.37

La morfología de la capa activa PC₇₁BM/P3HT-1 es granular y presenta protuberancias con una diferencia de altura con respecto a la superficie significativa, con respecto a la capa activa PC₇₁BM/P3HT-3 esta es mucho más plana, sin embargo ésta presenta depresiones circulares, al comparar los índices de rugosidad de cada capa es de esperarse que la capa PC₇₁BM/P3HT-3 tenga un índice de rugosidad mucho menor que PC₇₁BM/P3HT-1 y por medio de la tabla 4.11 se puede corroborar.

A continuación se muestran las micrografías de la capa activa PC₇₁BM/Composito:

PC₇₁BM/COMP.-3

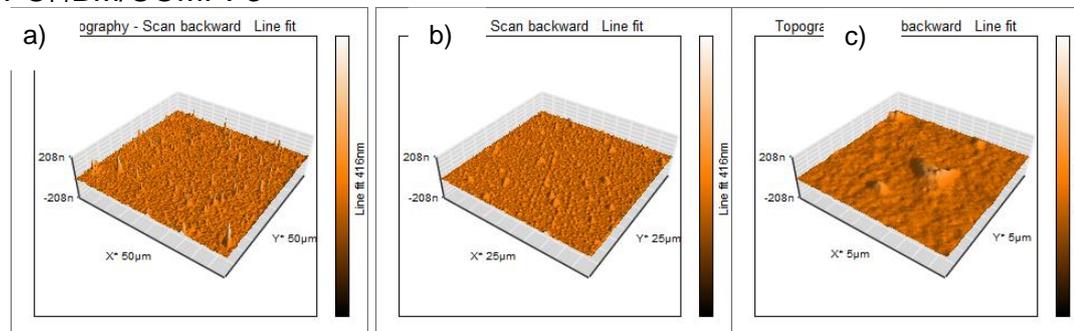


Figura 4. 12 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

El composito-3 presenta una morfología granular más prominente que los P3HT's, y en comparación con los compositos funcionalizados muestra de igual forma una rugosidad mayor (Tabla 4.12).

PC₇₁BM/COMP.-F1

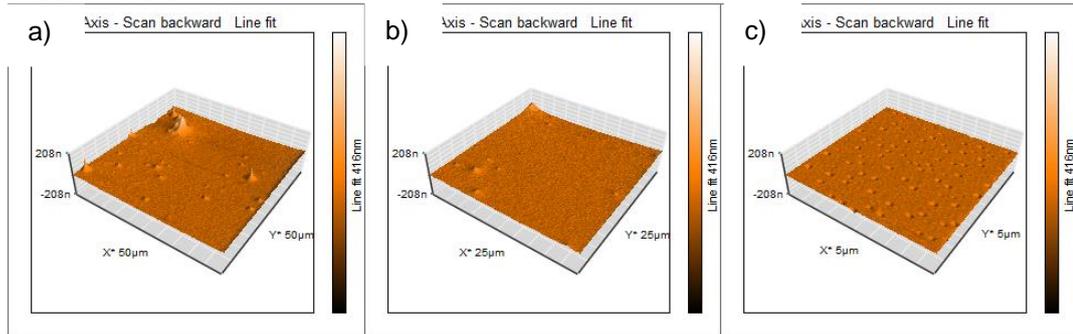


Figura 4. 13 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-F1 a) 50 μm b) 25 μm c) 5μm.

PC₇₁BM/COMP.-F2

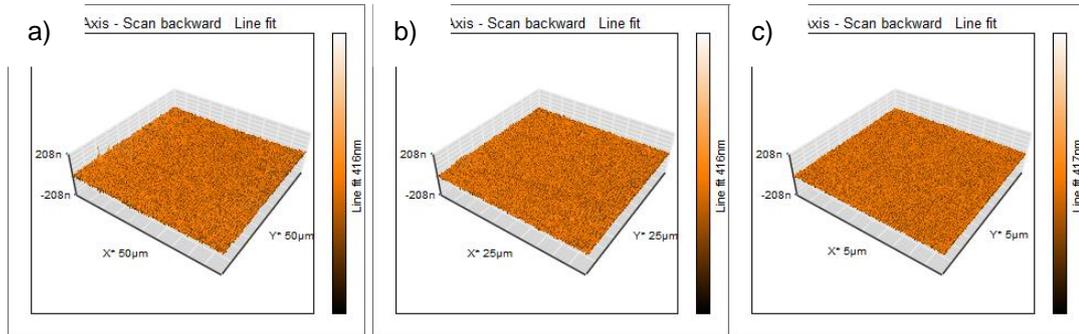


Figura 4. 14 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-F2 a) 50 μm b) 25 μm c) 5μm

PC₇₁BM/COMP.-F3

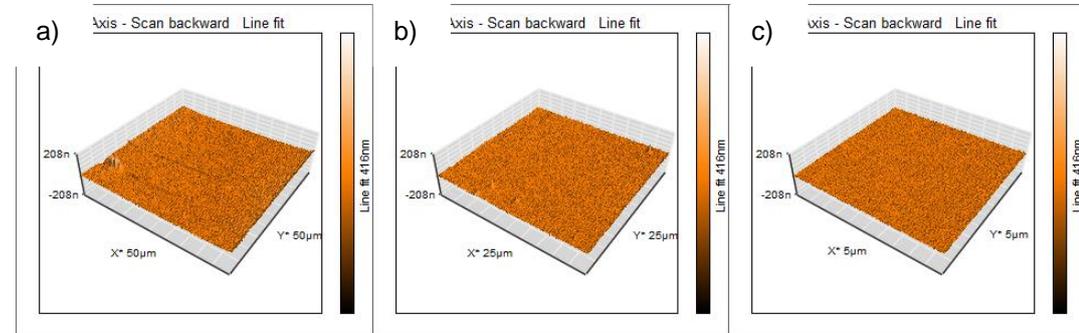


Figura 4. 15 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-F3 a) 50 μm b) 25 μm c) 5μm.

En las micrografías anteriores (4.13-4.15) se observan los composites funcionalizados aplicados como capa activa con PC₇₁BM, el compuesto F2 y F3, tienen morfologías más similares, ambas granulares pero muy uniformes con rugosidades para F2 de 9.17 y 8.76 para F3, el compuesto F1 por su parte muestra una morfología que presenta depresiones circulares a escala pequeña muy parecida a P3HT-3, la rugosidad del compuesto F1 fue de 7.73. Así, la morfología depende del agente de funcionalizado utilizado. De acuerdo a la morfología vemos como el agente

de funcionalizado beneficia la dispersión de las nanopartículas de CdS, ya que la morfología es homogénea sin presentar las protuberancias que indican la aglomeración del CdS.

Tabla 4. 12 Índices de rugosidad de la capa activa de PC71BM/Composito 3 y funcionalizados.

Capa Activa	Rugosidad (nm)
PC₇₁BM/COMP-3	8.18
PC₇₁BM/ COMP-F1	7.73
PC₇₁BM/ COMP-F2	9.17
PC₇₁BM/ COMP-F3	8.76

PC₇₁BM/COMP-FRMW

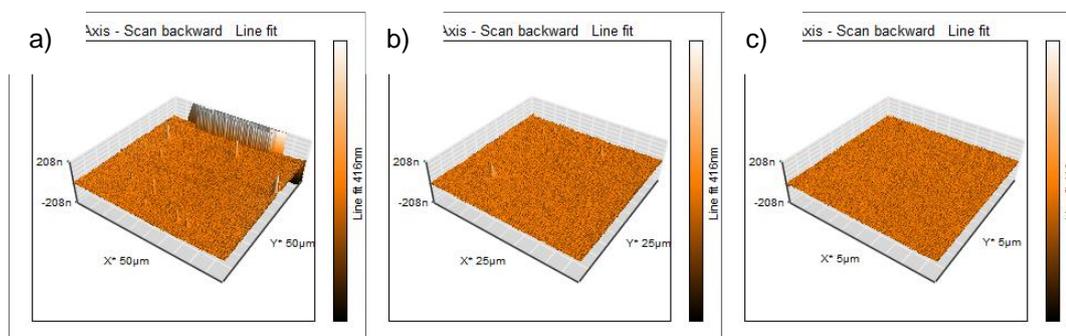


Figura 4. 16 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-FRMW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

PC₇₁BM/COMP-F1MW

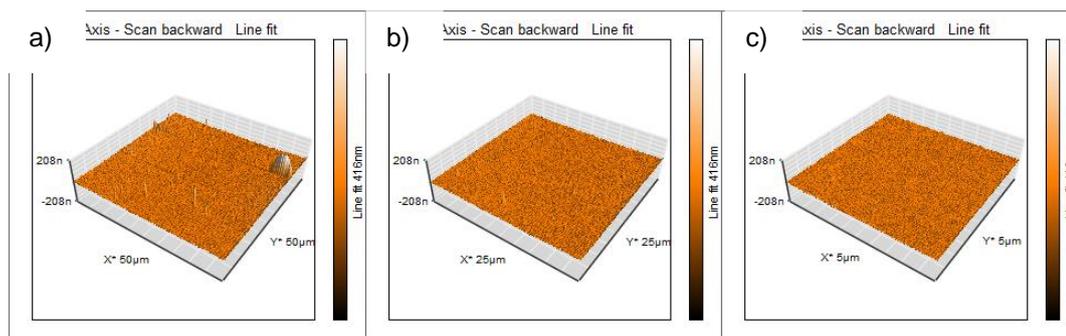


Figura 4. 17 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-F1MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

PC₇₁BM/COMP-F2MW

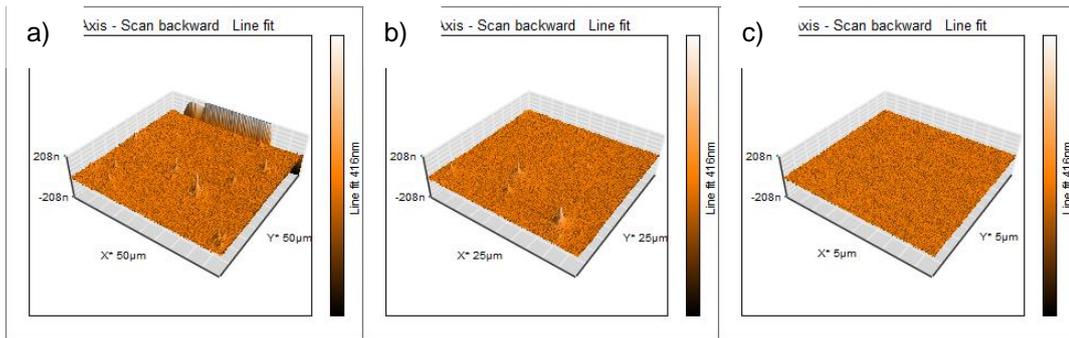


Figura 4. 18 Micrografías de PC₇₁BM/COMP-F2MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

PC₇₁BM/COMP.-F3MW

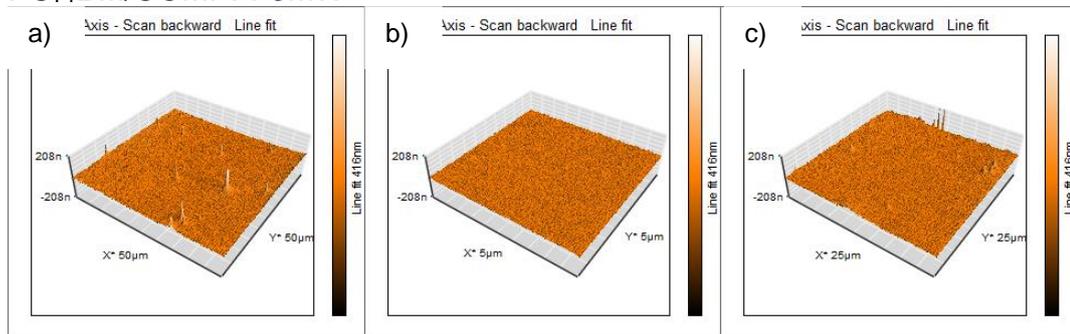


Figura 4. 19 Micrografías de PC₇₁BM/COMP.-F3MW a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

La capa activa que contiene los compositos con nanopartículas de CdS por microondas comparten morfologías muy similares, como se observa en las micrografías (4.16-4.19), en general podría decirse cuentan con una morfología granular, muy uniforme para todos los casos y se puede corroborar mediante los índices de rugosidad muy similares que se pueden ver a detalle en la siguiente tabla:

Tabla 4. 13 Índices de rugosidad de la capa activa de PC₇₁BM/Composito con Np's de CdS por microondas.

Capa Activa	Rugosidad (nm)
PC ₇₁ BM/COMP-FRMW	8.18
PC ₇₁ BM/COMP-F1MW	7.73
PC ₇₁ BM/COMP-F2MW	9.17
PC ₇₁ BM/COMP-F3MW	8.76

4.1.1 ANALISIS DE PERFILOMETRIA DE LA CAPA ACTIVA DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM).

Se realizó un estudio de perfilometría de cada polímero y composito utilizado en los dispositivos fotovoltaicos como capa activa, se utilizó el software Nanosurf Naio, de la misma manera que para el análisis morfológico de la sección anterior (4.1). En estudios previos se han determinado las condiciones de depósito de la capa transportadora de huecos, dichos parámetros se describen en la sección 2.10, y generan los espesores típicos reportados para celdas solares orgánicas [70]. El tamaño de las micrografías para la determinación de espesores fue de 25 micras, se analizó en tres puntos de la película y el resultado es un promedio de las mediciones en cada punto, la Figura 4.20 es un ejemplo, los resultados de los espesores de cada capa activa se reportan en la Tabla 4.14.

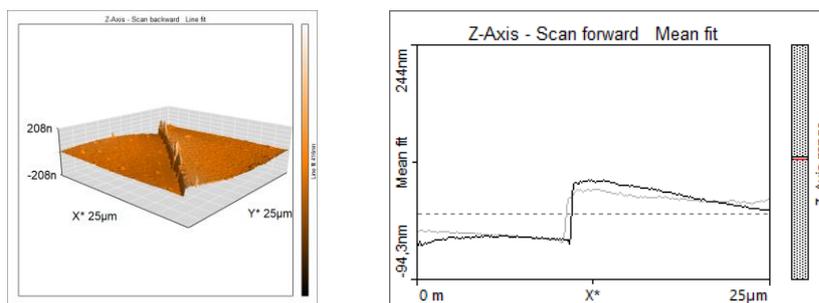


Figura 4. 20 Micrografía que ejemplifica el espesor de una capa activa PC₇₁BM/Comp.-F3.

Tabla 4. 14 Tabla de espesores de capas activas de los polímeros y compositos sintetizados.

CAPA ACTIVA	ESPESOR (nm)	CAPA ACTIVA	ESPESOR (nm)
PC ₇₁ BM/P3HT-1	100.3	PC ₇₁ BM/COMP-F3	103.4
PC ₇₁ BM/P3HT-3	110.23	PC ₇₁ BM/COMP-FRMW	69
PC ₇₁ BM/COMP-3	102.3	PC ₇₁ BM/COMP-F1MW	90.5
PC ₇₁ BM/COMP-F1	115	PC ₇₁ BM/COMP-F2MW	88.9
PC ₇₁ BM/COMP-F2	86.6	PC ₇₁ BM/COMP-F3MW	89.6

Los valores reportados para PEDOT:PSS/CAPA ACTIVA estan alrededor de 125 ± 4 nm para dispositivos fotovoltaicos orgánicos utilizando P3HT regioregular [71], y de acuerdo a ésta referencia se puede decir que en general los valores de espesor estan ligeramente debajo de la referencia, sin embargo hay que señalar que cada composito y polímero tiene un comportamiento distinto, en general los dispositivos de compositos que utilizaron nanopartículas por microondas reportaron las eficiencias menores probablemente se debe a que tienen espesores por debajo de 90 nm. El polímero P3HT-1 mostró un espesor muy parecido al composito-3 y al composito F3 los tres presentaron las mejores eficiencias en celdas solares, el polímero con un grosor mayor fue el P3HT-3.

4.2 OPTIMIZACION DEL DISPOSITIVO FUNCIONALIZADO F3.

Como se mencionó anteriormente debido a que el compuesto F3 fue el que mostró una mejor eficiencia de los compuestos sintetizados, éste fue seleccionado para optimizar el dispositivo fotovoltaico. Como parámetro fundamental de cambio fue la relación molar entre PC₇₁ y P3HT, los dispositivos anteriormente descritos fueron fabricados tomando en cuenta estudios previos de P3HT regular el cual ha reportado las mejores eficiencias bajo relaciones molares de PC₇₁/P3HT (1:0.8), y ya que se esperaba el comportamiento del compuesto fuera diferente se decidieron probar como capa activa diferentes relaciones molares de PC₇₁/P3HT (2:1), (1:1) y (1:2) respectivamente.

A continuación se muestran las curvas J-V de los dispositivos fabricados a diferentes relaciones molares.

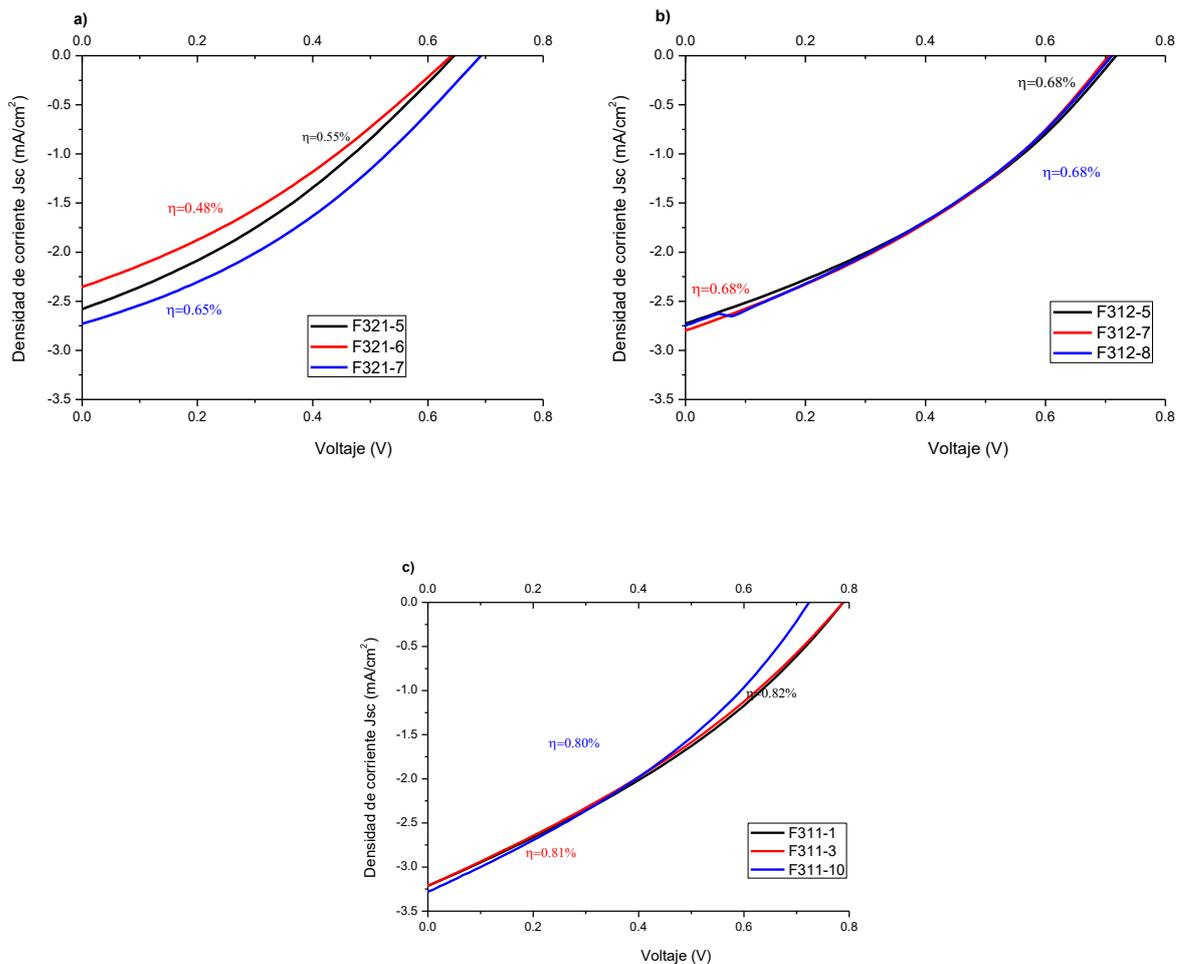


Figura 4. 21 Curvas J-V de los dispositivos fotovoltaicos a diferentes razones molares PC₇₁: COMP- F3 a) (2:1) b) (1:1) y c) (1:2).

A continuación se muestran los parámetros fotovoltaicos correspondientes a las curvas J-V anteriormente mostradas:

Tabla 4. 15 Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados a diferentes razones molares del composito F3.

ITO/PEDOT:PPS/COMP-F3 (2:1):PC₇₁BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.66	2.56	0.33	0.55
2	0.64	2.33	0.32	0.48
3	0.69	2.71	0.34	0.65
PROMEDIO	0.66	2.53	0.33	0.56
ITO/PEDOT:PPS/COMP-F3 (1:1):PC₇₁BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.79	3.21	0.32	0.82
2	0.79	3.18	0.32	0.81
3	0.73	3.25	0.33	0.80
PROMEDIO	0.77	3.21	0.32	0.81
ITO/PEDOT:PPS/COMP-F3 (1:2):PC₇₁BM/PFN/FM				
	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η%
1	0.71	2.78	0.35	0.68
2	0.71	2.72	0.35	0.68
3	0.72	2.70	0.35	0.68
PROMEDIO	0.71	2.73	0.35	0.68

Como se puede observar claramente en las curvas anteriores la eficiencia se incrementó en el dispositivo al utilizar la razón molar PC₇₁BM/P3HT (1:1) obteniéndose en esta relación molar los parámetros fotovoltaicos más altos, la máxima eficiencia obtenida fue de 0.81 %, superando con este porcentaje a P3HT-1, P3HT-3 y COMP-3.

4.2.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISPOSITIVOS A DIFERENTES RAZONES MOLARES POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

En las figuras 4.11-4.13 se muestran las diferentes morfologías y rugosidad de la capa activa PC₇₁BM/COMP.F3 (2:1) (1:1) y (1:2), ya que ambos parámetros influyen directamente en la eficiencia en celdas solares.

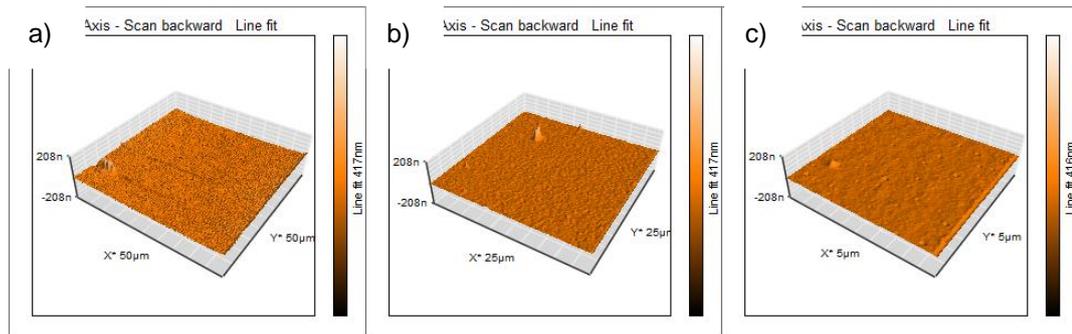


Figura 4. 22 Micrografías de PC₇₁BM/COMP.-F3 (2:1) a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

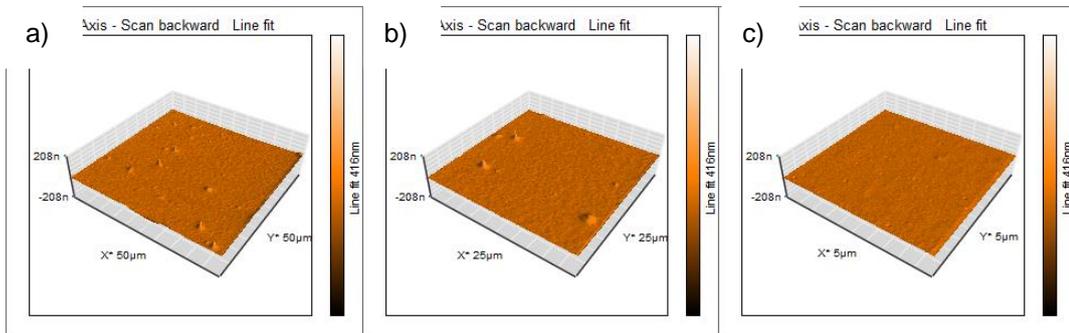


Figura 4. 23 Micrografías de PC₇₁BM/COMP.-F3 (1:1) a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

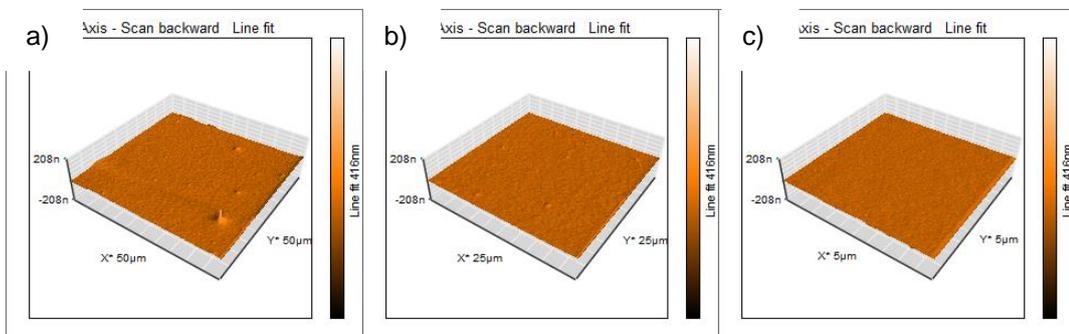


Figura 4. 24 Micrografías de PC₇₁BM/COMP.-F3 (1:2) a) 50 μm b) 25 μm c) 5 μm.

Las micrografías anteriores nos muestran que las capas activas de PC₇₁BM/COMP-F3 son en general homogéneas y tienen una morfología granular. También se hizo el cálculo de la rugosidad de dichas micrografías utilizando un área de 50 μm , estos datos se muestran en la siguiente tabla, y al observarlos podemos decir que la razón molar (1:1) fue la que presentó una mayor rugosidad en comparación con las dos razones molares restantes, la cual resultó ser más adecuada en la aplicación en celdas solares orgánicas.

Tabla 4. 16 Índices de rugosidad de las diferentes razones molares de PC₇₁BM/COMP.-F3.

Razón molar (PC₇₁BM/COMP.-F3)	Rugosidad (nm)
(1:2)	4.70
(1:1)	8.85
(2:1)	6.40

4.2.2 ANÁLISIS DE PERFILOMETRÍA DE LOS DISPOSITIVOS A DIFERENTES RAZONES MOLARES POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Al igual que para los dispositivos con capas activas de los distintos dispositivos también se realizó un estudio de perfilometría en los dispositivos fotovoltaicos que como capa activa tenían al compuesto F3 a diferentes razones molares, se utilizó el software Nanosurf Naio, de la misma manera que para el análisis morfológico de la sección (4.1.1).

PC₇₁BM/COMP-F3 (2:1)

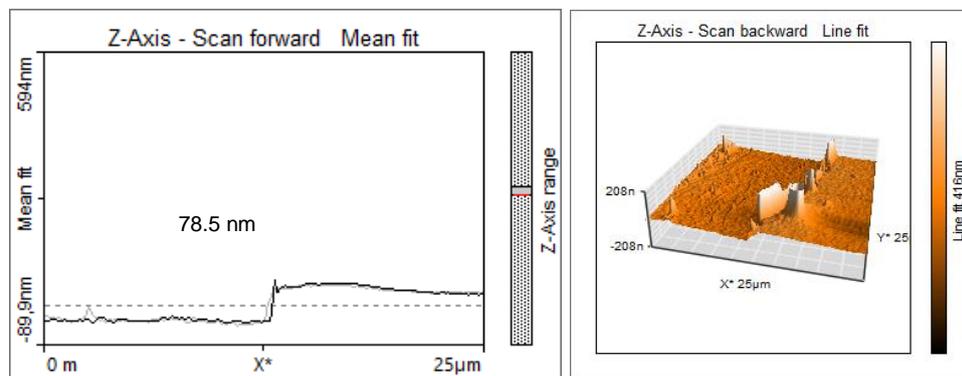


Figura 4. 25 Perfil de capa activa PC₇₁BM/COMP-F3 razón molar (2:1).

PC₇₁BM/COMP-F3 (1:1)

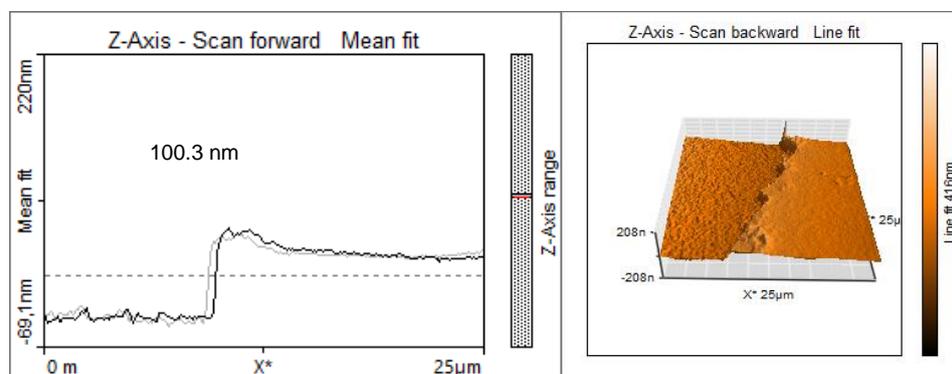


Figura 4. 26 Perfil de capa activa PC₇₁BM/COMP-F3 razón molar (1:1).

PC₇₁BM/COMP-F3 (1:2)

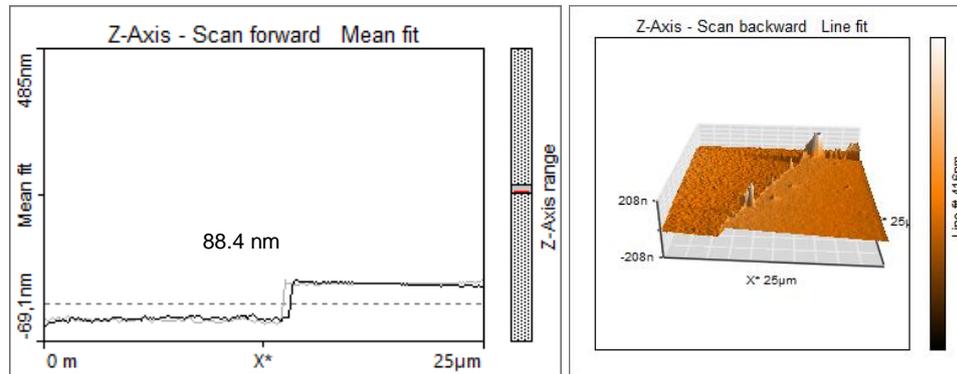


Figura 4. 27 Perfil de capa activa PC₇₁BM/COMP-F3 razón molar (1:2).

Se observa una dependencia de la eficiencia con el espesor, a mayor espesor mayor eficiencia dentro del rango experimentado. Nuevamente vemos como la película con un espesor alrededor de 100 nm mostró la mayor eficiencia.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Se logró sintetizar dos de los agentes de funcionalización el F2 (ácido 2-(tiofen-3-il)vinilfosfónico) al igual que el F3 (dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il) etil] fosfonato).

Con la finalidad de lograr una mayor incorporación del CdS dentro de la matriz polimérica P3HT, se propuso modificar la síntesis in-situ de los compositos P3HT/CdS, mediante:

- a) Adición de nanopartículas al monómero y éste al oxidante y no de la manera en que en estudios anteriores se había llevado a cabo [51].
- b) Modificar la purificación de los polímeros: a) lavado con Metanol, Ácido Clorhídrico al 10%, Acetona, Hidróxido de Amonio 10%, EDTA al 1%, Agua desionizada, b) los mismos lavados que el anterior a excepción del HCl, y c) lavado con metanol y acetonitrilo.
- c) Funcionalizar las nanopartículas de CdS con los agentes de funcionalizafo: ácido 2-tiofen carboxílico, ácido 2-(tiofen-3-il)vinil fosfónico, dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato.
- d) Comparar dos tipos de síntesis de nanopartículas de CdS: a) por precipitación química y b) por microondas.

Se logró sintetizar los nanocompositos P3HT/CdS con mayor incorporación y mejor distribución de CdS en la matriz polimérica P3HT.

Se determinó que dentro de los compositos sintetizados con CdS (precipitación química) funcionalizados, el COMP-F3 que fue el funcionalizado con dietil [2-hidroxi-2-(tiofen-3-il)etil] fosfonato mostró la mayor incorporación de CdS (FTIR).

Se determinó que el método de lavado influye en la configuración de diadas y triadas: el método de lavado solo con metanol y acetonitrilo redujo el % de diadas HT en los P3HT's y compositos P3HT/CdS en un 1% y 6%,

respectivamente, en comparación con el método de lavado más completo, realmente el decremento fue mínimo.

Por ^1H RMN se determinó que la incorporación de CdS en P3HT ocasionó un ensanchamiento y desplazamiento de las señales de los protones. En el caso de usar nanopartículas de CdS sintetizadas por microondas fue una menor interacción de CdS con el P3HT.

Los análisis FTIR de todos los polímeros y compositos demostraron la polimerización del 3HT. Adicional a las bandas procedentes del P3HT los compositos mostraron bandas adicionales pertenecientes a las nanopartículas de CdS.

Los espectros de UV-VIS mostraron una mayor incorporación de CdS en el composito-3 ya que mostró un mayor ensanchamiento en la banda $\pi\text{-}\pi^*$. Los compositos funcionalizados en especial el compositos funcionalizados mostraron la banda $\pi\text{-}\pi^*$ a energías menores que los compositos sin funcionalizar y los compositos con nanopartículas por microondas mostraron esta banda a energías mayores, indicando un mayor gap de energía.

La determinación del ancho de banda prohibida para los polímeros y compositos oscila entre 1.95 y 2.0 eV, se observó en general que el las Np's de CdS dentro de los compositos, causó una disminución en la brecha de energía de la mayoría de estos.

Se determinó por análisis de difracción de rayos X que al introducir las Np's de CdS dentro de la matriz polimérica P3HT se incrementa el grado de cristalinidad del P3HT. La funcionalización de los compositos benefició la cristalinidad.

Por medio del análisis termogravimétrico (TGA), se determinó que la funcionalización de las nanopartículas de CdS beneficia un mejor ordenamiento de cadenas, los compositos tienen temperaturas de descomposición menores a los P3HT's.

La incorporación de CdS en la matriz polimérica de P3HT-3 mejora la conductividad y fotorrespuesta de los compositos. La funcionalización de nanopartículas de CdS, mejoró la conductividad y fotorrespuesta de los compositos, a excepción de usar el agente de funcionalizado F3.

Se determinó que al adicionar Np's de CdS por precipitación química al P3HT, se modifica su morfología, y se incrementan los índices de rugosidad, la funcionalización de dichas nanopartículas produce en los compositos índices de rugosidad menores y morfologías homogéneas.

Se lograron fabricar dispositivos fotovoltaicos que presentaron eficiencias superiores al P3HT. La funcionalización de Nps de CdS, benefició la eficiencia en dichos dispositivos fotovoltaicos. Se logró alcanzar una eficiencia de dispositivo de 0.81%. Se determinó que los espesores recomendables para la capa activa de dichos dispositivos debe estar entre 90-110 nm.

Se determinó que los dispositivos fotovoltaicos elaborados de compositos con Np's de CdS por precipitación química, presentan mejores eficiencias que los dispositivos elaborados con Np's de CdS por microondas.

TRABAJO A FUTURO

- Determinar los parámetros óptimos de fabricación de dispositivos fotovoltaicos para cada uno de los compositos sintetizados.
- Síntesis nanocompositos P3HT/CdS por el Método de Metatesis de Grignarard, para incrementar la regioregularidad del P3HT en el composito, usando CdS funcionalizado.
- Realizar la caracterización de los compositos P3HTrr/CdS funcionalizados.
- Probar los compositos de P3HTrr /CdS en dispositivos fotovoltaicos.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS:

- "Development of hybrid nanocomposites P3HT/CdS, by in-situ synthesis of P3HT in presence of CdS nanoparticles (obtained by chemical bath and microwave" by Sarahi Garcia, Ma. Elena Nicho Díaz., Claudia Martinez Alonso, Hailin Zhao-Hu, Darwin Mayorga Cruz, Gregorio Cadenas Pliego, Patricia Altuzar Coello, Victor Juarez, has been accepted in symposium B.6, Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies at the XXV International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 14 - 19, 2016.
- "Effect of the functionalization of CdS nanoparticles in the in-situ synthesis of P3HT, for photovoltaic applications." by Sarahi García Carvajal, Maria Elena Nicho Díaz, Claudia Martinez Alonso, Hailin Zhao-Hu, José Luis Maldonado Rivera, Gregorio Cadenas Pliego, Patricia Altuzar-Coello, Darwin Mayorga Cruz, Victor Juarez, has been accepted in symposium H.1, Advances in Organic and Organic/Inorganic Hybrid Materials for Electronics and Photonics at the XXVI International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 20 - 25, 2017.
- "Desarrollo de nanocompositos híbridos de P3HT/CdS, mediante la síntesis in-situ de P3HT en presencia de nanopartículas de CdS Funcionalizadas para aplicaciones fotovoltaicas". Sarahi García Carvajal, Maria Elena Nicho Díaz, Claudia Martinez Alonso, Hailin Zhao-Hu, José Luis Maldonado Rivera, Gregorio Cadenas Pliego, Patricia Altuzar-Coello, Darwin Mayorga Cruz, Victor Juarez, 4° Coloquio de sustentabilidad Energetica. Cuernavaca Mor. 2016.

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA EN REVISTAS CON FACTOR DE IMPACTO:

- S. García-Carvajal, M.E. Nicho, I. Linzaga-Elizalde, D. Romero-Borja, J.L. Maldonado, F. Hernández-Guzmán, M. Fuentes-Pérez, D. Hernández-Martínez, **Effect of processing parameters in the polymerization of P3HT in presence of CdS**, Journal of Materials Science and Engineering: B
- M. Fuentes-Pérez, M.E. Nichoa, M. Sotelo-Lerma, J.L. Fuentes-Ríos, J. Castellón-Urbe, U. León-Silva, F. Hernández-Guzmán, S. García-Carvajal, Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT, European Polymer Journal 99 (2018) 172–179.

ESTANCIAS REALIZADAS:

- Estancia de investigación trabajando en el área de Celdas Solares Orgánicas, tanto en su fabricación como en su caracterización eléctrica-óptica, en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) en León Guanajuato, bajo la titularidad de Dr. Jose Luis Maldonado Rivera, durante el periodo del 9 de mayo al 9 de junio del 2016.
- Estancia de investigación trabajando en el área de Celdas Solares Orgánicas, tanto en su fabricación como en su caracterización eléctrica-óptica, en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) en León Guanajuato, bajo la titularidad de Dr. Jose Luis Maldonado Rivera, durante el periodo del 10 de enero al 10 de abril del año 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] José María Fernández Salgado, Compendio: Energía solar: Fotovoltaica, térmica y termoeléctrica (Adaptado al código técnico de la edición y al nuevo RITE), Ed. Mundi-prensa, Madrid 2010.
- [2] A. Labouret-M. Viloz, Energía solar fotovoltaica manual práctico (adaptado al código técnico de la edificación), primera edición Mundi-prensa, 2008.
- [3] José Antonio Carta González, Roque calero Pérez, Antonio Colmenar Santos, Manuel Alonso Castro , Gil Eduardo Collado Fernández, Centrales de energías renovables Generación eléctrica con energías renovables, 2ª edición Pearson, Madrid 2013.
- [4] Javier Padilla Martinez, Rafael García Valverde, Antonio Jesús Fernández Romero Antonio Urbina Yaregui, Polímeros conductores su papel en un desarrollo energético sostenible, Editorial Reverte 2010.
- [5] Raymond Chnag, Química, Séptima edición edit. Mc Graw hill Cap. 25 (Polímeros Orgánicos sintéticos y naturales) pág. 977 párrafo 1, México 2002.
- [6] Salinas Sánchez, Gerardo, Síntesis y caracterización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitofeno para su uso como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores. UNAM: Tesis. [http://132.248.9.195/ptd2009/diciembre/0652230/0652230_A1.pdf#search=%22polimeros conductores%22](http://132.248.9.195/ptd2009/diciembre/0652230/0652230_A1.pdf#search=%22polimeros%20conductores%22) (Acceso Mayo, 2018)
- [7] Chawla, Krishan K., Composite Materials: Science and Engineering. Tercera edición USA: Springer, 1998.
- [8] Tokito, Shizuo, Tsutsui, Tetsuo, Japanese Current Research, Volumen 1 et al. Polymer Journal 17 (1985), 959-968.
- [9] Hu, Wenbing. Polymer Physics: A Molecular Approach. China: Springer, 2013.
- [10] The Biomimicry Institute. Natural Polymers. www.asknature.org (Acceso abril 2018)

- [11] James E. Huheey Ellen A. Heiter, Richard L. Heiter, Química Inorgánica Principios estructura y reactividad, 4ª edición Oxford Alfaomega 2009.
- [12] Cotton Wilkinson, Química inorgánica avanzadas, Limusa Noriega Editores 2005.
- [13] Dolan, Ciarán M., The Synthesis and Characterization of Inorganic and Organic Luminophores Suitable for Biomolecule Conjugation. DCU: Tesis. http://doras.dcu.ie/16758/1/PhD._Thesis_-_Ciaran_Dolan.pdf (Acceso Mayo 2018)
- [14] Sigel, Astrid, et al., Cadmium: From Toxicity to Essentiality, Suiza: Springer, 2013.
- [15] C. Martínez-Alonso, H. J. Cortina-Marrero, et al. J. Mater Sci: Mater Electron. (2014) 1-7
- [16] Georges Hadziioannou, George G. Malliaras, Polymers Semiconducting Chemistry, physics and engineering volume 1. Second, completely revised and enlarged edition.
- [17] RD McCullough y PC Ewbank, El Manual de Polímeros conductores, 2ª ed., Ed. TA Skotheim, (1998).
- [18] J. Yue y AJ Epstein, J. Am. Chem. Soc. 112, 2800 (1990). J. Yue, ZH Wang, K. R. Cromack, AJ Epstein, y AG MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc. 113, 2665 (1991). (c) Z. Qi, NG Rees, y P. Levy, Chem. Mater. 8, 701 (1996).
- [19] Haihong Ma*, Hong Gao, Zhengfa Zhou, Weibing Xu, and Fengmei Ren, Direct Synthesis of P3HT/CdS Nanocomposites With Endfunctionalized P3HT, Chemical Engineering, October 2014.
- [20] Jen-Hsien Huang, Mohammed Aziz Ibrahim and Chin-wei Chu, Interfacial engineering affects the photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO₂. RSC Advances, October 2013.
- [21] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. William D. Callister Jr. Editorial reverte, s.a. pags(55.60).

- [22] William f. Smith javad hashemi, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, Mc Graw Hill. 4 edición 2006.
- [23] Tokito, Shizuo, Tsutsui, Tetsuo, Japanese Current Research, Volumen 1 et al. Polymer Journal 17 (1985), 959-968.
- [24] Chandrasekhar, Prasanna, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach. Springer, 1999.
- [25] Fichou, Denis, Handbook of Oligo- and Polythiophenes. Alemania: Wiley, 1999.
- [26] Dazzaoui, E.A., Aeiych, S and Lacaze. Application des polymères conducteurs à la lutte contre la corrosion du fer (1996). P.C. Synth. Met. 83:159.
- [27] Ding, J., Price, W.E., Ralph, S.F: and Wamace. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition (2000). G.G. Synth. Met. 110:123.
- [28] Sakmeche, N. Aeihach, S., Aaron, J.J, Jouini, M., Lacroix, J.C. and Lacaze, Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium P.C Langmuir, (1999), 15:2566.
- [29] Sato, M.A., Tanaka, S. and Ama, K.J. Electrochemical preparation of poly(3-methylpyrrole) Synth. Met. (1986). 14:279.
- [30] Gningue-Sall, D. Fall, M., Dieng, M.M., Aaron. J.J and Lacaze Thermoelectric power factor optimization in PEDOT:PSS tellurium nanowire hybrid composites. (1999). I.C. Phys.Chem.Chem. Phys 1:1731.
- [31] T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, F. Wudl. Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies (1984). Phys. Rev. B 30 702.
- [32] T.C. Chung, JH. Kaufman, A.J. Heeger and F. Wudl. Relaxation In Polymers (1984). Physical Review B30 702-710.

- [33] Malliaras Wiley.VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., *Semiconducting polymers Chemistry, Physics and engineering*, Volume 2, completely Edited by G. Hadziioannou and G.G. 2010.
- [34]M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science Efficiency of bulkheterojunction organic solar cells*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [35] M. Hösel, D. Angmo, and F. C. Krebs, “Organic solar cells (OSCs),” *Handb. Org. Mater. Opt. (Opto)electronic Devices*, pp. 473–507, 2013.
- [36] H. Spanggaard and F. C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 125–146, 2004.
- [37] E. Bundgaard and F. C. Krebs, “Low band gap polymers for organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 11, pp. 954–985, 2007
- [38] Tao Liu, Yuan Guo, Yuangping Yi, Lijun Huo, Xiaonan Xue, Xiaobo Sun, Huiting Fu, Wentao Xiong, Dong Meng, Zhaohui Wang, feng Liu., *Ternary Organic solar cells based on two compatible nonfullerene acceptors with power conversion efficiency 10%*. *Advanced Materials*, 2016.
- [39] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Progress in Polymer Science Efficiency of bulkheterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [40] J. S. Kim et al., “Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 12, pp. 6859–6870, 1998.
- [41] Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani-kordshuli, and M. Eslamian, “Progress in emerging solution-processed thin fi lm solar cells – Part I : Polymer solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 347–361, 2016.

[42] H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, "Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 5994, 2012.

[43] D. Hyun, Y. Chan, and C. Kim, "Improved hydrogenated amorphous silicon thin-film solar cells realized by replacing n-type Si layer with PFN interfacial layer," *Synth. Met.*, vol. 228, no. December 2016, pp. 91–98, 2017.

[44] S. Middleman and A.K.Hochberg, *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication*, McGraw-Hill, p. 31.3. (1993).

[45] B. Ballarin, M. Facchini, M. Lanzi, L. Paganin, C. Zanardi *Journal of Electroanalytical Chemistry* 553 97/106. (2003).

[46] L.G. Wade Jr , *Química Orgánica.*, 5 edición, Pearson Prentice Hall.

[47] Skoog Holler Neiman, *Análisis Instrumental*, 5 edición, Mc Graw Hill.

[48] Alberto Requena Rodríguez José Zuñiga Román, *Espectroscopia*, Pearson Prentice Hall.

[49] M.E. Nichoa,* , C.H. García-Escobar a, M.C. Arenas b, P. Altuzar-Coello c, R. Cruz-Silva a, M. Güizado-Rodríguez, Influence of P3HT concentration on morphological, optical and electrical properties of P3HT/PS and P3HT/PMMA binary blends, *Materials Science and Engineering B Elsevier*.

[50] Sarahi Garcia Carvajal, Ma. Elena Nicho Díaz, *Desarrollo de un polímero derivado del politiofeno funcionalizado con un cromóforo azo y su aplicación en dispositivos electrocrómicos*, Tesis diciembre 2013.

[51] W.Jaimes^aG.Alvarado-Tenorio^aClaudiaMartínez-Alonso^bA.Quevedo-López^cHailinHu^bM.E.Nicho, Effect of CdS nanoparticle content on the in-situ polymerization of 3-hexylthiophene-2,5-diyl and the application of P3HT-CdS products in hybrid solar cells, *materials science in semiconductor processing*, Elsevier. September 2015

[52] F. Hernández-Guzmána , M.E. Nicho-Díaza,* , A. Medrano-Solís a , P. Altuzar-Coello b, In-situ synthesis by Grignard Metathesis of poly(3-

hexylthiophene) in presence of CdS and their properties, European Polymer Journal marzo 2017 elsevier.

[53] Yoram Abramov, Shani Carmi, Shaoul O. Anteby, Israel Ringel. Oncology reports, Ex vivo ¹H and ³¹P magnetic resonance spectroscopy as a means for tumor characterization in ovarian cancer patients October 5, 2012.

[54] C. Lopez-Mataa,b, M.E. Nichoc,* , Hailin Hua, G. Cadenas-Pliegod, E. Garcí'a-Herna'ndezb Optical and morphological properties of chemically synthesized poly(3-octylthiophene) thin solid films 490 (2005) 189-195.

[55] James D. Ingle Jr. Stanley R. Crouch, Spectrochemical Analysis Prentice Hall Upper Saddle River. New Jersey 07458 pag. 404-406.

[56] Tian-An Chen, Xiaoming Wu, and Reuben D. Rieke*, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-state Properties, Nebraska 68588-0304 Received June 23, 1994@ J. Am. Chem. Soc. 1995,117, 233-244.

[57] T.A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, J. Am. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Volume 1 Chem. Soc. 117, 233 (1995)

[58] A. Acharya, R. Mishra, G.S. Roy, Comparative study of performance of CdS, CdSe thin film CdS-PTh, CdSe-PTh nanocomposite thin films Using SEMEDXA(Scanning Electron Microscope) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Lat. Am. J. Phys. Educ. 4 (2010) 603–609

[59] Claudia Martínez-Alonso, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, Paola Moreno-Romero, C. Selene Coria-Monroy, and Hailin Hu, Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2014, Article ID 453747, 11 pages.

[60] Rajiv K Singh, Jitendra Kumar¹ Ramadhar Singh^{1,3}, Rama Kant², R C Rastogi², Suresh Chand and Vikram Kumar, Structure–conductivity correlation in ferric chloridedoped poly(3-hexylthiophene), Journal of Physics 8 July 2006.

[61] Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A., Phys. Stat. Sol. Physics of Structurally Disordered Solids 15 (1966). 627.

- [62] S. Keisuke, K. Takashi, ESR and X-ray diffraction studies on thin films of poly-3-hexylthiophene: molecular orientation and magnetic interactions. *Thin solid films* 516 (2008).
- [63] Olivera L. (2014). Tesis de maestria: Estudio e caracterizacao de dispositivos fotovoltaicos organicos basaedos em heterojuncao de P3HT/PCBM e aplicacao de materials plasmonicos. Universidade federal do rio grande do sul, porto alegre. Pag. 65-69.
- [64] M.E. Nicho, W. Jaimes, M.E. Rivas-Aguilar, Hailin Hu and M.A. Quevedo-López, Synthesis of poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) in presence of CdS nanoparticles: microscopic and spectroscopic studies, *Revista Mexicana de Física* 63 (2017) 516-524.
- [65] Donald R. Askeland, *Ciencia e Ingenieria de los materiales* 3a edicion. International Thompson Editores pags 65-67.
- [66] Forschungszentrum Jülich, Peter Grünberg Institut (PGI-3) and RWTH—Aachen, *Scanning Probe Microscopy atomic force microscopy and scanning Tunneling microscopy*, Germany Jülich (2004).
- [67] 1D. A. Bonnell, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" 2nd ed. Ed. Wiley-VCH 2001.
- [68] *Nature Nanotechnology* 2, 507 - 514 (2007) publicado online: 29 July 2007.doi:10.1038/nnano.2007.226.
- [69] E. Bundgaard and F. C. Krebs, "Low band gap polymers for organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 11, pp. 954–985, 2007.
- [70] L. Maldonado Rivera and E. Pérez Gutiérrez, Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas, *Entre ciencias*, vol. 1, no. 1, pp. 19–29, 2013.
- [71] Azalia Sarai Rivera Mata. Dr. José Luis Maldonado Rivera. (UG): Dra. Rosalba Fuentes Ramírez, tesis: Fabrication of Organic Solar Cells by doctor

blade technique, characterization and IPCE analysis. Guanajuato, Gto., enero 2018.

[72] P. Crews, J. Rodríguez, M. Jaspars, Organic Structure Analysis, Second Ed., Oxford University Press, 2010

[73] Pierre M.Kibasombaa,b,c,d,Simon Dhlaminic,Malik Maazaa,d,Chuan-Pu Liu,Mohamed Bonex W. Mwakikunga, Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method, Results in Physics 9 (2018)628–635.