



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

**“POLIMERIZACIÓN POR ARILACIÓN DIRECTA DE
POLI(3-HEXILTIOFENO): SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN
Y ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-
PROPIEDAD-EFICIENCIA EN CELDAS SOLARES
ORGÁNICAS”**

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

M.I.C.A. MIRIAM RANGEL AYALA

DIRECTORES: DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ

DR. VICTOR BARBA LÓPEZ

SINODALES: DRA. VIVECHANA AGARWAL

DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO, 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 29 de octubre de 2019.

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DIRECTORA INTERINA DEL CIICA_p
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Polimerización por arilación directa de poli(3-hexiltiofeno): síntesis, caracterización y análisis de la relación estructura-propiedad-eficiencia en celdas solares orgánicas" que presenta la alumna Miriam Rangel Ayala, para obtener el título de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO	Aprobado	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN	Aprobatorio	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	Aprobatoria	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobatorio	
DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA (CIO)	Aprobatorio	
DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ (CIQ-UAEM)	Aprobatorio	
DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.



Resumen

Una serie de poli(3-hexiltiofenos) (P3HTs) regiorregulares (RR) fue sintetizada por polimerización por arilación directa (DAP), un método considerado ambientalmente amigable. Los polímeros obtenidos fueron analizados por RMN de ^1H , DSC, TGA, GPC, FT-IR, UV-vis, fluorescencia, voltametría cíclica, XRD de polvos y en película, y GIWAXS-2D posteriormente, fueron aplicados en la capa activa de celdas solares orgánicas (OSCs) con estructura de heterounión de volumen (BHJ) empleando PC_{71}BM como aceptor y *Field's metal* como un electrodo superior alternativo depositado sin vacío, y se realizó su caracterización fotovoltaica. La morfología de las capas activas de las OSCs se estudió en el AFM y mediante GIWAXS-2D. Un análisis de las propiedades de los P3HTs correlacionadas con la eficiencia de conversión de energía (PCE) de las OSCs fabricadas, reveló que los mejores desempeños fotovoltaicos (3.6 y 3.4%) fueron obtenidos con P3HTs de bajo peso molecular ($M_n = 5.1$ y 4.9 kDa) e IPD cercano a la unidad (1.3 y 1.5), de más alta RR (94 y 93 % HT), libres de defectos- β , y como los resultados de XRD y GIWAXS lo confirman, con una orientación *edge-on* de los polímeros sobre el sustrato, con los mayores tamaños de cristal y los picos de Bragg más intensos y definidos; siendo esta última, la característica más determinante para obtener los mejores desempeños en los dispositivos de este trabajo. Por el otro lado, en los polímeros sintetizados con las más altas cantidades de catalizador (1.25 y 1.00 % mol) se confirmó la presencia de defectos- β (obteniendo las más deficientes PCEs), sin embargo, una adición gradual del catalizador durante la reacción evitó este tipo de ramificación indeseable. Los cálculos teóricos permitieron analizar el arreglo cristalino de los polímeros. Adicionalmente, se fabricaron OSCs ternarias agregando una molécula de bajo peso molecular denominada ITIC (no fullereno) como tercer componente en la capa activa de las OSCs; logrando superar la PCE del sistema binario P0.05- PC_{61}BM con una diferencia del 14 %, no obstante, una investigación más amplia de los sistemas ternarios es requerida.



Abstract

A serie of regioregular (RR) poly(3-hexylthiophenes) P3HTs was synthesized by direct arylation polymerization (DAP), an eco-friendly method. Obtained polymers were analyzed by ^1H NMR, DSC, TGA, GPC, FT-IR, UV-vis, fluorescence, cyclic voltammetry, powder and films XRD, 2D-GIWAXS and, then, were applied in the active layer of bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells (OSCs) employing PC₇₁BM as acceptor and Field's metal as an alternative top electrode vacuum-free deposited, it was carried out their photovoltaic characterization. The morphology of active layers was studied by AFM and by 2D-GIWAXS. An analysis of the P3HTs properties correlated with the power conversion efficiency (PCE) of fabricated OSC, revealed that the best photovoltaic performances (3.6 and 3.4 %) were obtained with the P3HTs of low molecular weight ($M_n = 5.1$ and 4.9 kDa) and IPD nearest to one (1.3 and 1.5), with the highest rr-P3HTs (94 and 93 % HT), β -defects free, and as the X-ray diffraction and GIWAXS results endorse, with an edge-on orientation over substrate, with the highest size crystal and the highest and sharpest Bragg peaks, being this last characteristic the most decisive to obtain the best performance in the devices from this work. On the other hand, in the polymers synthesized with the highest amount of catalyst (1.25 and 1.00 % mol) the presence of β -defects was confirmed (obtaining the most deficient PCEs), nevertheless, a gradual addition of catalyst during reaction avoided this kind of undesirable branching. Theoretical calculations allowed to analyze the crystalline arrangement of the polymers. Additionally, ternary OSCs were manufactured by adding a small molecule named as ITIC (non fullerene) as third component in the active layer of the OSCs; it was possible to overcome the PCE of the binary system P0.05:PC₆₁BM with a difference of 14 %, however, a broader investigation of ternary system is required.



Agradecimientos

A los proyectos CONACyT: CB2015-257543-Q, CONACyT-SENER 245754 y CONACyT 299124 “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG)” por el soporte financiero para esta investigación, y al CONACyT por la beca de doctorado No. 305292. Asimismo, al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y al posgrado de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por las facilidades otorgadas.

A la Dra. Marisol Güizado por todas las oportunidades brindadas para mi desempeño académico y su acertada conducción en la dirección de este trabajo.

A mi co-asesor, el Dr. Victor Barba del CIQ-IICBA-UAEM por compartir su conocimiento, así como las facilidades proporcionadas en los laboratorios y equipos para las caracterizaciones de RMN, FT-IR, TGA y rayos X de polvos.

Al Dr. José Luis Maldonado del GPOM-CIO por su dirección y facilidades proporcionadas en los laboratorios y equipos, durante las estancias de investigación para la aplicación de los polímeros en las OSCs y su caracterización.

Al Dr. Roberto Olayo de la UAM-I por su colaboración y disponibilidad para incursionar en las mediciones de GIWAXS.

Al Dr. J. Ulises Reveles de ACE Center at Highland Springs por su aportación en los cálculos teóricos.

A mis sinodales, Dra. Vivechana Agarwal, Dr. Juan Carlos García Castrejón, Dr. Arturo Molina Ocampo y Dr. Miguel Ángel Basurto Pensado, por sus valiosas contribuciones en la revisión de esta tesis.

A mis compañeros Arely Bahena Higuera, Miguel Ángel Contreras López y Ariana León Negrete por su participación en algunas de las reacciones de polimerización.

*A mis padres por su respaldo incondicional y a mi hermano por motivarme,
a mi esposo por su paciencia y ayuda,
a Dios por sus múltiples bendiciones.*



Contenido

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Lista de tablas.....	vii
Lista de figuras.....	viii
Abreviaturas y símbolos.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	4
1.3 Justificación.....	5
1.4 Hipótesis.....	5
1.5 Objetivos.....	6
1.5.1 General.....	6
1.5.2 Específicos.....	6
Capítulo 2. Marco teórico.....	7
2.1 Polímeros para OSCs.....	7
2.2 Mecanismo de síntesis por DArP.....	8
2.2.1 Clasificación de la DArP.....	10
2.2.2 DArP de P3HT con catalizadores de paladio.....	11
2.3 Características del polímero conductor P3HT.....	13
2.3.1 Regiorregularidad (RR).....	14
2.4 OSCs.....	15
2.4.1. Estructuras.....	15
2.4.2 Principales componentes de las OSCs con estructura BHJ.....	16



2.4.3. Mecanismo de funcionamiento	17
2.4.4. Caracterización fotovoltaica.....	18
2.4.5 Factores que afectan el V_{oc}	19
2.5 Requerimientos en el diseño de materiales para OSCs eficientes	20
Capítulo 3. Desarrollo experimental	21
3.1 Condiciones experimentales: reactivos y equipos	21
3.2 Síntesis del P3HT	23
3.3 Fabricación de OSCs.....	25
3.4 Caracterización.....	26
Capítulo 4. Resultados y discusión	27
4.1 Caracterización fisicoquímica de los polímeros P3HT.....	27
4.1.1 Espectros FT-IR	27
4.1.2 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN de 1H)	28
4.1.2.1 Regiorregularidad	29
4.1.2.2 Defectos- β	30
4.1.2.3 Determinación de grupos terminales	32
4.1.3 Propiedades térmicas.....	33
4.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
4.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	36
4.1.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	37
4.1.5 Difracción de rayos X (XRD).....	39
4.1.5.1 XRD de polvos.....	39
4.1.5.2 XRD de películas	40



4.1.5.3 Difracción de rayos X de incidencia rasante de ángulo amplio en dos dimensiones (2D-GIWAXS)	43
4.1.6 Voltamperometría cíclica	45
4.2 Cálculos teóricos	48
4.3 Caracterización óptica de los P3HTs.....	52
4.4 Capas activas	55
4.4.1 Propiedades ópticas	55
4.4.2 Morfología y espesor	55
4.5 Desempeño fotovoltaico de las OSCs	57
4.5.1 Curvas J-V	57
4.5.2 Eficiencia cuántica externa (EQE)	59
4.6. Comparativo con otros dispositivos reportados	60
4.7 Estabilidad de las OSCs	61
4.8 Influencia de las propiedades del P3HT en la eficiencia de las OSCs. ...	62
4.9 Celdas solares ternarias de P3HT:ITIC:PC ₆₁ BM	65
4.10 Reproducibilidad en la síntesis del P3HT	68
4.11 Análisis económico de la síntesis del P3HT	68
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas	69
5.1 Conclusiones	69
5.2 Perspectivas	70
Referencias	72
Apéndice A. Información adicional	93
Anexo 1. Productos de la tesis obtenidos	109



Lista de tablas

Tabla 2.1 Clasificación de las reacciones de DARp	10
Tabla 3.1 Condiciones de reacción y rendimientos.....	24
Tabla 4.1 Porcentaje de formaciones isométricas para los P3HTs y defectos- β	29
Tabla 4.2 Grupos terminales en los P3HTs	32
Tabla 4.3 Transiciones térmicas, y el grado de cristalinidad para los P3HTs. ...	35
Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de TGA: temperatura de descomposición, pérdida en peso (w_c) y % de residuo.....	37
Tabla 4.5 Pesos moleculares promedio e Índice de polidispersidad determinados por GPC, N (número de unidades monoméricas).	38
Tabla 4.6 Parámetros cristalográficos para las películas de P3HT y P3HT:PC ₇₁ BM.....	43
Tabla 4.7 Valores de HOMO, LUMO y band gap determinado por voltamperometría cíclica y método óptico, y disociación del excitón.....	47
Tabla 4.8 Band gap (E_g) y energías de ionización (IE) calculados para las cadenas de P3HT, el PC ₇₁ BM y el sistema compuesto por ambos.	50
Tabla 4.9 Parámetros ópticos de los P3HTs en clorobenceno.....	54
Tabla 4.10 Bandas de absorción para las películas de P3HT y P3HT:PC ₇₁ BM.	54
Tabla 4.11. Condensado de parámetros fotovoltaicos.	58
Tabla 4.12 Comparativo con otros P3HTs sintetizados por DARp.....	60
Tabla 4.13 Parámetros fotovoltaicos de las celdas ternarias P0.05:ITIC:PC ₆₁ BM y comparación con la OSC binaria.....	67
Tabla 4.14 Comparativo de costo del P3HT sintetizado en este trabajo con el de Sigma-Aldrich.....	68



Tabla A.1 Principales bandas de vibración de los P3HTs en FT-IR.....	93
Tabla A.2 Parámetros fotovoltaicos de P0.05 con PC ₆₁ BM repeticiones a) 1, b), 2 y c) 3.	108

Lista de figuras

Figura 2.1 Principales familias de los primeros polímeros para OSCs.....	7
Figura 2.2 Mecanismo de DArP.	9
Figura 2.3 Formaciones isoméricas del P3HT.	14
Figura 2.4 Estructuras de OSCs a) monocapa, b) bicapa y BHJ c) binaria d) tándem y e) ternaria.	16
Figura 2.5 Mecanismo de operación de una OSC con estructura BHJ.	17
Figura 2.6 Parámetros fotovoltaicos de las curvas J-V	18
Figura 2.7 Parámetros que influyen en el V_{oc}	20
Figura 3.1 Esquema de reacción para el P3HT.	23
Figura 3.2 Estructura de las OSC fabricadas.	25
Figura 3.3 Metodología para la fabricación de OSCs.....	26
Figura 4.1 Espectros de FT-IRs para los P3HT, fracción cloroformo.	27
Figura 4.2 Espectro de RMN de 1H para la muestra P0.05, diadas y triadas....	28
Figura 4.3 a) Homoacoplamientos y defectos- β en la estructura del P3HT y b) magnificación del espectro de RMN de 1H para la detección de defectos- β	31
Figura 4.4 a) Principales grupos terminales en el P3HT y b) sección aromática de los espectros de RMN de 1H para la serie de P3HTs.	32
Figura 4.5 Termograma de DSC para P0.05.....	34



Figura 4.6 a) Isotermas del segundo calentamiento de DSC, velocidad de barrido 10 °C/min y b) temperaturas de descomposición de TGA.....	36
Figura 4.7 Difractogramas de rayos-X de polvos de la serie de polímeros P3HT.	39
Figura 4.8 Difractogramas de películas de a) P3HT y b) P3HT:PC ₇₁ BM (1:0.8).	40
Figura 4.9 Esquema de las orientaciones de las cadenas de P3HT sobre el sustrato y parámetros de red.	41
Figura 4.10 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT a) P0.05, b) P0.075Ct; y capas activas c) P0.05:PC ₇₁ BM, d) P0.075Ct:PC ₇₁ BM.	44
Figura 4.11 Perfiles de 1D GIWAXS en la dirección fuera del plano de a) películas de P3HTs y b) películas de P3HT:PC ₇₁ BM.	45
Figura 4.12 Niveles energéticos de los componentes de las OSCs. Para el P3HT valores experimentales, para el resto, valores reportados [106], [107].	48
Figura 4.13 Geometrías optimizadas para dos cadenas de P3HT en configuración a) <i>edge-on</i> y b) <i>face-on</i> . La vista lateral y superior se muestra para cada caso.	49
Figura 4.14 Geometrías optimizadas para HT3/PC ₇₁ BM/HT3 e isosuperficies de sus orbitales frontera.....	50
Figura 4.15 Geometría optimizada para el sistema HT3/PC ₇₁ BM/HT3 – (Cu ₇₀) ₂ en configuración <i>edge-on</i> y <i>face-on</i> , e isosuperficies de sus orbitales frontera.	51
Figura 4.16 a) Absorbancia y fluorescencia de los P3HTs en clorobenceno, espectros UV-vis de películas de b) P3HT y c) P3HT:PC ₇₁ BM.....	53
Figura 4.17 Imágenes de AFM para la capa activa P0.05:PC ₇₁ BM a) espesor y b) rugosidad de la superficie.	56
Figura 4.18 Condensado de curvas J-V para la serie de P3HTs (se muestra la curva de mayor eficiencia de las cinco de más alta PCE para cada muestra). .	57



Figura 4.19 Espectros de EQE para la serie de polímeros P3HTs.	59
Figura 4.20 Evolución de los parámetros fotovoltaicos de las OSCs de P.075Ct bajo los protocolos a) ISOS-D-1 y b) ISOS-L-1.....	62
Figura 4.21 Comparativo de las PCEs contra las principales propiedades estructurales de los P3HTs a) RR, defectos- β , b) Mn and IPD.	64
Figura 4.22 Comparativo de las PCEs contra la intensidad de picos de Bragg de XRD y tamaño de cristal aproximado para los P3HTs:PC ₇₁ BM.	65
Figura 4.23 a) Estructura de la molécula de ITIC y b) niveles energéticos tipo cascada para la estructura ternaria.....	66
Figura 4.24 a) Curvas J-V de las celdas ternarias con ITIC b) espectros de absorción ITIC, P3HT y mezcla ternaria (5% ITIC).	66
Figura A.1 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P1.25, diadas y triadas. ...	93
Figura A.2 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P1.25C, diadas y triadas. ...	94
Figura A.3 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P1.25CTt, diadas y triadas.	94
Figura A.4 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P1.00, diadas y triadas. ...	95
Figura A.5 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.75, diadas y triadas. ...	95
Figura A.6 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.50, diadas y triadas. ...	96
Figura A.7 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.25, diadas y triadas. ...	96
Figura A.8 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.25T, diadas y triadas. ...	97
Figura A.9 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.075Ct, diadas y triadas.	97
Figura A.10 Espectro de RMN de ¹ H para la muestra P0.05T, diadas y triadas.	98
Figura A.11 a) Isotermas de enfriamiento (T _c) y b) pérdida de masa para la serie de P3HTs.	98



Figura A.12 Cromatogramas determinados por GPC: P1.25, PA.25C y P1.25CTt.	99
Figura A.13 Cromatogramas determinados por GPC: P1.00, P0.75, P0.50 y P0.25.....	100
Figura A.14 Cromatogramas determinados por GPC: P0.25T, P0.075Ct y P0.05.	101
Figura A.15 Cromatograma determinado por GPC: P0.05T.	102
Figura A.16 Patrones típicos de cristalinidad en películas a) forma elíptica de películas altamente orientadas, b) dominios orientados y c) anillos completos de cristales desordenados.	102
Figura A.17 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT.....	103
Figura A.18 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT:PC ₇₁ BM.	103
Figura A.19 Perfiles 1D GIWAXS en dirección del plano de a) P3HTs y b) P3HT:PC ₇₁ BM.....	104
Figura A.20 Cálculo de potenciales de oxidación y reducción por voltamperometría cíclica para P0.05.....	104
Figura A.21 Estimación de λ_{onset} para el cálculo de E_g por el método óptico. .	105
Figura A.22 Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas. ...	105
Figura A.23 Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas. ...	106
Figura A.24. Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas. ...	107
Figura A.25 Curvas J-V de P0.05 con PC ₆₁ BM repeticiones a) 1, b), 2 y c)....	108



Abreviaturas y símbolos

2D-GIWAXS	Difracción de rayos X de incidencia rasante de ángulo amplio en dos dimensiones
A	Electro aceptor
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BHJ	Heterounión de volumen
CMD	Desprotonación metalación concertada
D	Electro donador
$d_{(100)}$	Espaciamiento en el plano (100)
DArP	Polimerización por arilación directa
ΔH_χ	Entalpía de cristalización
ΔH_ϕ	Entalpía de fusión
D_{hkl}	Tamaño aparente del cristal a lo largo de la dirección (hkl)
ΔH_μ	Entalpía de fusión de la muestra
ΔH_μ^0	Entalpía de un cristal ideal
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida anhidra
DMF	Dimetilformamida
DOS	Densidad de estados
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ε	Coefficiente de absortividad
E_g	<i>Band gap</i>
EI	Energía de ionización
$E_{\text{onset OX}}$	Potencial inicial de oxidación
$E_{\text{onset red}}$	Potencial inicial de reducción
EQE	Eficiencia cuántica externa
ϕ_χ	Cristalinidad de la muestra
Fc ⁺ /Fc	Ferroceno/ferricinio
FF	Factor de llenado



F _{hkl}	Anchura a media altura de la intensidad
FM	<i>Field's Metal</i>
FT-IR	Infrarrojo por transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HH	Cabeza-cabeza
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
HT	Cabeza-cola
ISOS-D-1	Cumbre internacional sobre estabilidad en fotovoltáicos orgánicos-oscuridad-1
ISOS-L-1	Cumbre internacional sobre estabilidad en fotovoltáicos orgánicos-iluminación-1
ITIC	(3,9-bis (2-metileno-(3-(1,1-dicianometileno)-indanona))-5,5,11,11-tetrakis (4-hexilfenil)-ditieno [2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno [1,2-b:5,6-b'] ditiofeno)
ITO	Óxido de indio estaño
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
J _{sc}	densidad de corto circuito
J-V	Corriente contra voltaje
λ	Longitud de onda
LUMO	Orbital molecular más alto desocupado
M _n	Peso molecular promedio en número
M _w	Peso molecular promedio en peso
ν	Vibración de tensión
N	Número de unidades monoméricas
ν_a	Vibración de tensión asimétrica
ν_{as}	Vibración de tensión antisimétrica
o-DCB	Orto-diclorobenceno
OSC	Celda solar orgánica
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)



PC ₇₁ BM	Fenil C ₇₁ ácido butírico metil éster
PCE	Eficiencia de conversión de energía
PEDOT: PSS	3,4-ethilenedioxitiofeno): poli(stirenosulfonato)
PFN	poli [(9,9-bis(3'-(<i>N,N</i> -dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9–dioctilfluoreno)]
PHJ	Heterounión plana
P _{in}	Potencia de entrada (irradiancia de la luz incidente)
P _{out}	Potencia de salida
ρ	Vibración de balanceo
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RR	Regiorregular o regiorregularidad
R _{rms}	Raíz cuadrática media de la rugosidad
SCF	Campo auto consistente
TBAP	Perclorato de tetrabutil amonio
T _c	Temperatura de cristalización
T _d	Temperatura de descomposición
T _f	Temperatura de fusión
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TT	Cola-cola
UV-vis	Ultravioleta-visible
VC	Voltametría cíclica
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto
w _c	Pérdida en peso
XRD	Difracción de rayos X



Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

El aprovechamiento de la radiación solar se distingue por su alto potencial para la generación de energía limpia; razón por la cual se han desarrollado numerosas tecnologías para producir celdas solares, dispositivos reconocidos por ser los más eficientes en convertir la luz solar en energía eléctrica, debido al efecto fotovoltaico [1].

Los polímeros semiconductores, han cobrado gran interés para su aplicación en OSCs, no solo por el origen de sus componentes (carbono, oxígeno, nitrógeno, etc.) que se encuentran abundantemente en la tierra, sino también por su procesabilidad en solución que permite su empleo en técnicas de fabricación por impresión, convirtiéndolos en una opción viable en la producción a gran escala de estos dispositivos [2]. Adicionalmente, las OSCs son atractivas por sus bajos costos de fabricación, por la posibilidad de obtener dispositivos ligeros, flexibles e incluso semitransparentes; abriendo un campo de aplicación diferente a las tecnologías convencionales de celdas de silicio [3], [4].

La eficiencia de las OSCs ha incrementado considerablemente con el diseño de nuevos materiales y diversas estructuras en los dispositivos, alcanzando hasta 11% en celdas binarias con fullerenos [5], 14% en celdas solares ternarias [6], casi 16% en dispositivos que emplean aceptores diferentes al fullereno [7], y 17.3% en dispositivos con estructura tándem [8]. Sin embargo, muchos de los nuevos materiales sintetizados implican el uso de monómeros y procesos de producción costosos y resultan insuficientemente estables, por otra parte, las estructuras tándem que involucran varias capas, dificultan su procesabilidad en gran escala. Debido a su facilidad de depósito, las OSCs con estructura BHJ, que



típicamente consisten en la mezcla de un material electro donador y uno electro aceptor depositadas en una sola capa, son las más usadas [9].

El P3HT regiorregular es uno de los homopolímeros donadores más usados en OSCs con estructura de BHJ a causa de su relativa estabilidad bajo condiciones ambientales, su simplicidad estructural, sus propiedades de transporte de carga relativamente aceptables y su alta cristalinidad [10], [11]. Notablemente este polímero semiconductor es reconocido como el más efectivo en costo para su aplicación en OSCs, a pesar de sus bajas eficiencias reportadas [12].

Las mejores PCEs empleando el P3HT con el aceptor fenil C₆₁ ácido butírico metil ester (PC₆₁BM) o PC₇₁BM han alcanzado hasta 4-5%, [10], [13], [14]; y hasta 6.5% cuando el P3HT se combina con el aceptor fullereno IC₇₀BA [15]. Con una molécula diferente al fullereno, octilindacenoditiofeno (O-IDTBR), se ha reportado una PCE de 6.4% por una buena coordinación de sus propiedades optoelectrónicas y morfológicas [16]. También se ha reportado una molécula diferente el fullereno con cadenas alcoxi, identificada como ORCN, con la que se ha alcanzado una eficiencia de 6.6% empleando 1% de 1,8-diiodoctano (DIO) [17]. Por otra parte, varios grupos de investigación trabajan en otras capas de las OSCs con la finalidad de mejorar el desempeño de los dispositivos, como Burak Kadem, *et al.*, que investigaron los efectos de cloruros metálicos en la capa de PEDOT:PSS y lograron incrementar la PCE de las OSCs de P3HT:PCBM hasta 6.8% [18]. Un análisis presentado por Ning Li, *et al.*, sugiere una eficiencia teórica para el P3HT de hasta 20%, si se combina con un aceptor no fullereno adecuado [19].

El método de DArP se ha tornado atractivo como un medio simple, considerado como ambientalmente amigable y viable para la producción a gran escala de estos polímeros semiconductores. A diferencia de los métodos clásicos existentes (Stille, Suzuki, Kumada, Negishi) basados en reacciones catalíticas de



acoplamiento cruzado, los procesos de DARp invocan la activación de enlaces C-H en lugar de la transmetalación, de este modo permiten una síntesis de polímeros más corta y sin el uso de monómeros organometálicos que pueden complicar la purificación de los polímeros y generan subproductos tóxicos [20], [21]. Sin embargo, algunos de los retos principales para reemplazar los métodos convencionales con esta metodología de síntesis son la formación de defectos estructurales, los bajos rendimientos de reacción, la formación de subproductos insolubles y los bajos desempeños generados en los dispositivos que se atribuyen a los polímeros sintetizados por DARp [22].

N. S. Gobalasingham, *et al.*, sintetizaron P3HT RR por el método de Stille alcanzando una PCE de 2.86 % en OSCs con estructura BHJ y lo compararon con P3HTs generados por DARp, obteniendo eficiencias incluso, ligeramente superiores. Basados en las condiciones de Fagnou [23] lograron una PCE de 2.99 %, y con una modificación en las condiciones de Osawa [24], una PCE de 3.38 %, mostrando que es posible obtener desempeños similares pero con un método ventajoso [25].

Típicamente se han empleado dos semiconductores orgánicos con propiedades electrónicas diferentes en la capa activa de las OSCs; el donador, para el transporte de huecos y el aceptor, para el transporte de electrones, los cuales forman una unión orgánica donador-aceptor (D-A) que ofrece suficiente fuerza motriz para separar los excitones en transportadores de carga que, dirigidos hacia el ánodo y cátodo correspondiente, mediante el efecto fotovoltaico, convierten la luz en corriente eléctrica [26], [27]. Una limitante de esta unión es su baja capacidad de absorción de la radiación solar por lo que se alcanzan eficiencias inferiores a las requeridas [28].

Las OSCs ternarias han surgido como una atractiva estrategia para mejorar las propiedades optoelectrónicas y por tanto las PCEs de los sistemas binarios. En



este sentido, se han desarrollado diversas investigaciones adicionando un tercer componente que mejore la morfología y cristalinidad de la mezcla binaria de P3HT:PCBM, amplíe el espectro de absorción o con niveles energéticos en cascada que mejoren la transferencia de cargas [29].

G.D. Sharma, *et al.* estudiaron la adición de una molécula de bajo peso molecular de diceto pirrol pirrol y ciano vinileno 4-nitrofenil (DPP-CN) a las capas activas binarias de P3HT:PC₇₁BM obteniendo un incremento de la PCE de 3.23 a 4.37 % en la OSC ternaria, esta mejora fue atribuida a la ampliación en el rango de absorción [30].

J. H. Huang *et al.*, consiguieron un incremento del 15 % de la PCE de las OSCs de P3HT:PC₇₁BM, pasando de 3.90 a 4.50 % de eficiencia en las celdas ternarias con una molécula identificada como TQTF; en este caso, además de ampliar el espectro de absorción, los niveles energéticos tipo cascada de los tres componentes, beneficiaron la transferencia de carga, mejorando los valores de J_{sc} , V_{oc} y, por tanto, también la PCE [31].

1.2 Planteamiento del problema

Una amplia gama de polímeros semiconductores se ha desarrollado en la búsqueda de materiales para la capa activa de OSCs con la finalidad de superar los principales desafíos que estas enfrentan: el aumento de las PCEs, métodos de síntesis más nobles con el ambiente, economía atómica, estabilidad, entre otros; a pesar de que se han logrado eficiencias de hasta 11-17 %, estas han sido mediante el uso de materiales de síntesis costosa o estructuras complicadas para su escalamiento industrial, por ello, el P3HT con su simplicidad estructural, alta cristalinidad y procesabilidad, se mantiene como una opción atractiva para la fabricación de OSCs a gran escala; siendo de importancia la optimización de sus métodos de síntesis ambientalmente amigables, en este caso de la DArP, así



como establecer la relación entre la estructura-propiedad de los polímeros y su efecto en la PCE de las OSCs. Por otra parte, la limitada absorción de este polímero cuando se combina con el aceptor PC₇₁BM, hace necesaria la búsqueda de un aceptor no fullereno, o la adición de un tercer componente, por ejemplo, moléculas de bajo peso molecular que al ampliar el espectro de absorción mejoren las PCEs de los dispositivos.

1.3 Justificación

La conversión de energía solar a eléctrica mediante OSCs es una alternativa potencial para la generación de energía limpia con aplicaciones novedosas de dispositivos flexibles, ligeros e incluso semitransparentes, sin embargo, se requiere producir polímeros semiconductores efectivos para la capa activa de OSCs mediante métodos de síntesis ambientalmente amigables y contribuir en el conocimiento de los factores que determinan un mayor desempeño de los dispositivos, con el fin de avanzar hacia su producción a gran escala y comercialización; siendo el P3HT un polímero altamente viable para alcanzar esta meta.

1.4 Hipótesis

Es posible modificar las propiedades fotofísicas del poli(3-hexiltiofeno) mediante la variación de las condiciones de reacción del método de DArP para su aplicación eficiente en OSCs, se busca detectar las propiedades del polímero que son determinantes para el mejor desempeño de los dispositivos, por otra parte, los polímeros semiconductores P3HT y las moléculas de bajo peso molecular presentan propiedades sobresalientes de manera individual, no obstante, se espera que la combinación de ambas estructuras contribuirá en una mejora de las OSCs.



1.5 Objetivos

1.5.1 General

Encontrar las condiciones de reacción idóneas para el poli(3-hexiltiofeno) regiorregular por el método de DArP para su aplicación en OSCs con estructura BHJ y realizar el análisis de la relación estructura-propiedad-eficiencia en los dispositivos.

1.5.2 Específicos

1. Síntesis química del polímero P3HT a través del método de DArP variando las condiciones de reacción.
2. Caracterización fisicoquímica de los polímeros obtenidos a través de RMN de ^1H , FT-IR, TGA, DSC, GPC, XRD y 2D-GIWAXS; estudio de sus propiedades eléctricas (determinación de niveles HOMO-LUMO) y ópticas (absorción y emisión).
3. Evaluación de los polímeros sintetizados como material donador en la capa activa de OSCs con arquitectura BHJ.
4. Análisis del efecto de las variables de reacción en las propiedades de los polímeros y la relación de estas con en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos.
5. Estudio de los efectos en la PCE de los dispositivos al adicionar moléculas de bajo peso molecular (ITIC) como tercer componente a las celdas binarias.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Polímeros para OSCs

Numerosos materiales poliméricos semiconductores se han desarrollado a partir de que, en 1977 Shirakawa, MacDiarmid, y Heeger descubrieron que cuando las películas de poliacetileno se oxidaban con vapor de cloro, bromo o yodo se volvía 10^9 veces más conductivo. Los polímeros conjugados tienen dobles enlaces alternados con enlaces sencillos a lo largo de la estructura de carbono y lo que los hace conductores es la oxidación o reducción electroquímica. Mediante la oxidación, los electrones deslocalizados se remueven del orbital de enlace π de mayor energía dejando un radical catión en el que la carga se puede transportar a lo largo de la cadena y entre cadenas, conduciendo así la electricidad [32].

La producción de los primeros polímeros semiconductores puede dividirse en tres principales familias, algunos ejemplos se incluyen en la [Figura 2.1 \[1\]](#):

1. Derivados de polifenilenvinileno (PPV), (PCE ~3 %).
2. Derivados de politiofeno, principalmente P3HT (PCE hasta 6.5 %).
3. Derivados de polifluoreno (PF), (PCE de 4.2%).

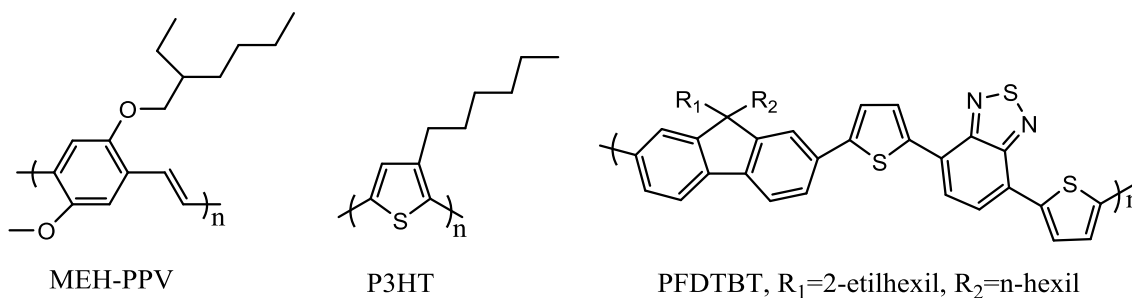


Figura 2.1 Principales familias de los primeros polímeros para OSCs.



Posteriormente, se diseñaron polímeros conductores con estructura D-A, también conocidos como *push-pull*, estos copolímeros de bajo *band gap* incorporan en su estructura un electro donador y un electro aceptor, lo que ha generado eficientes OSCs. De acuerdo con H. Zhou, *et al.*, basados en la repetición de unidades en las cadenas poliméricas, los polímeros semiconductores se pueden clasificar como [33]:

1. Homopolímeros. Consisten en una unidad o anillos aromáticos fusionados, la absorción de la luz es una de sus limitantes por su amplio E_g (>1.9 eV). El polímero más destacado de este grupo es el P3HT.
2. Polímeros donador-aceptor. Se caracterizan por tener baja energía de E_g debido a la transferencia de carga interna.
3. Polímeros con estructura quinoide. Consisten en la fusión de dos unidades aromáticas fusionadas, en donde la resonancia de la forma quinoide reduce el E_g .
4. Otros tipos. Como polímeros puente o polímeros de “doble cable”.

Además del diseño de polímeros adecuados para OSCs, algunos de los principales retos en este campo son, la química verde, el procesamiento a grande escala y la estabilidad de los polímeros en películas [2].

2.2 Mecanismo de síntesis por DArP

Con el objetivo de conseguir polímeros conjugados de adecuadas características para su aplicación en accesorios optoelectrónicos, se han desarrollado diversos métodos de acoplamiento, tales como el método Ziegler–Natta, Migita–Stille, Kumada, Heck, Miyaura–Suzuki, y Negishi, así como la metátesis olefínica, sin embargo, estos métodos generalmente involucran varios pasos y reactivos organometálicos costosos formando subproductos en ocasiones tóxicos [34]. En la búsqueda de un método de síntesis escalable, de eficiente producción y

ambientalmente amigable, ha surgido la síntesis de DArP que consiste en una polimerización de acoplamiento cruzado entre un monómero di-haluro de arilo y un monómero de arilo no sustituido [35].

En general, el mecanismo de DArP incluye la adición oxidativa de un sustrato haluro de arilo sobre un catalizador de paladio y una división heterolítica de los enlaces C-H de un segundo sustrato aromático con una posterior eliminación reductiva para la formación de un nuevo enlace C-C. La reacción es mediada por una cantidad estequiométrica o un exceso de carbonato y algunas veces también iones carboxilato. Diferentes estudios han demostrado que la mayoría de los heteroareños siguen la ruta de desprotonación metalación concertada (CMD) [34], [36]. La [Figura 2.2](#) muestra el mecanismo de DArP para la síntesis del P3HT empleando acetato de paladio como catalizador, carbonato de potasio como base y ácido neodecanoico.

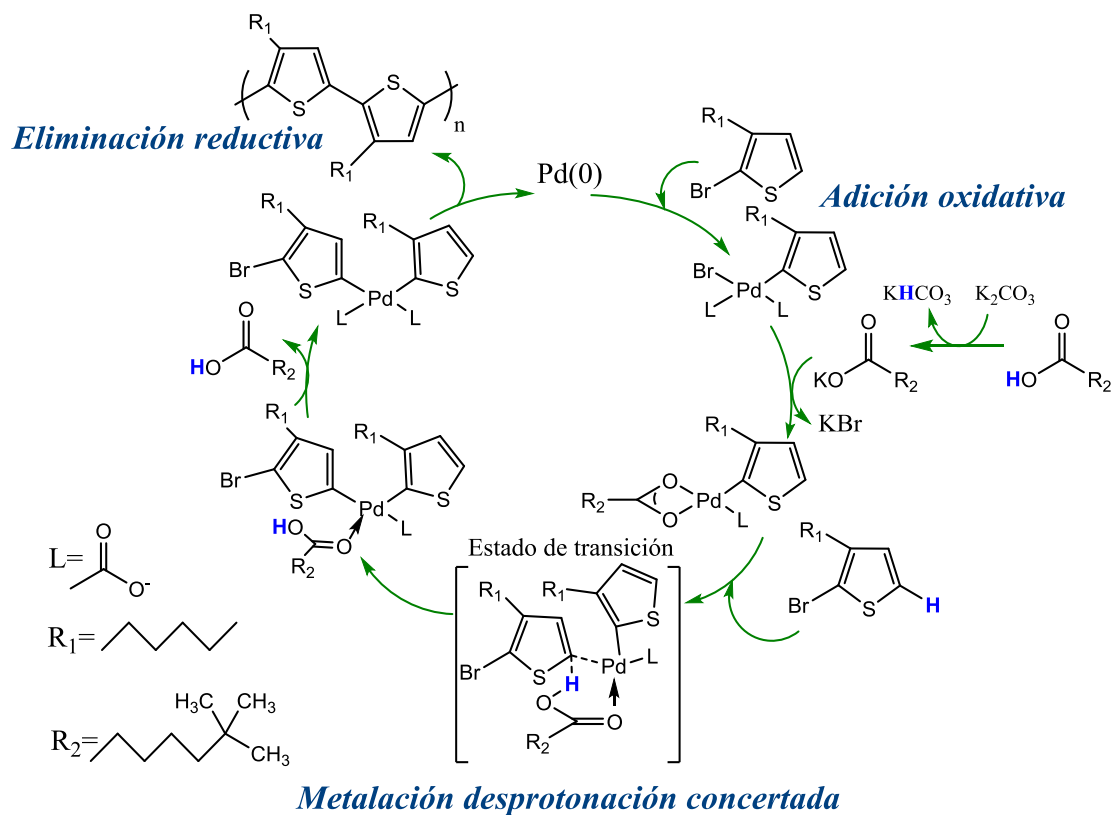


Figura 2.2 Mecanismo de DArP.



2.2.1 Clasificación de la DArP

Las reacciones de DArP, según Livi, *et al.*, pueden ser catalogadas en tres clases [37]:

1. Derivada de la optimización de la DArP libre de fosfinas optimizada por Fagnou, *et al.* [23]. Se caracteriza por emplear como disolvente, o mayor componente de la mezcla de disolventes, una amida como *N,N*-Dimetil acetamida (DMA) o *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), Pd(OAc)₂ como catalizador, como ácido, ácido piválico (PivOH) o neodecanoico (NDA), en conjunto con una base como K₂CO₃ para generar un ligante carboxilato.
2. Surge de las investigaciones de Scherf *et al.*, Sommer *et al.*, y Kanbara *et al.*, similar a la clase 1 pero con ligante de fosfina como PCy₃ y puede o no contener un ácido carboxílico, puede emplear tolueno como disolvente.
3. Se basa en los trabajos de Ozawa, *et al.* y Leclerc, *et al.*, y se caracteriza por usar THF supercalentado o tolueno en reflujo, un catalizador de paladio Hermann-Beller, o Pd₂(dba)₃ y un ligante de fosfina como P(*o*-anisol)₃. Cs₂CO₃ como base y puede o no incluir un ácido carboxílico.

Tabla 2.1 Clasificación de las reacciones de DArP.

Clase	Componentes	Referencias
1	Catalizador: Pd(OAc) ₂	[38], [39], [40]
	Disolvente: DMA, NMP, mezcla	
	Ácido carboxílico: PivOH, NDA	
	Base: K ₂ CO ₃	
	Libre de fosfinas	
2	Catalizador: Pd(OAc) ₂	[41], [42], [43]
	Ligante de fosfina (PCy ₃)	
	Disolvente amida	



	Base: K_2CO_3 , Cs_2CO_3	
	Ácido carboxílico opcional	
	Catalizador Hermann-Beller o	
	$Pd_2(dba)_3$	
3	Ligante fosfina: $P(o-anisol)_3$	[24], [44]
	THF supercalentado o tolueno	
	Base: Cs_2CO_3	
	Ácido carboxílico opcional	

El papel de los ácidos carboxílicos es generar una alta activación de las especies catalíticas, aún en sistemas con ligandos de fosfinas [22].

2.2.2 DARp de P3HT con catalizadores de paladio

La combinación de catalizadores de paladio y una cantidad catalítica de ácido pivalico genera una alta actividad catalítica para reacciones de arilación de arenos simples [45].

Ozawa, *et al.* eligieron emplear THF como disolvente para la DARp catalizada con paladio, en lugar de los disolventes polares comúnmente empleados en este método (DMF o DMA) para garantizar la solubilidad P3HT en el proceso de síntesis. Por otra parte, después de estudiar la DARp catalizada por $Pd(OAc)_2$, determinaron que este era poco estable térmicamente, mostrando descomposición a los 80 °C, con una deficiente reproducibilidad y formando productos de bajo Mn (~3000 sin ligante y ~10 000 con ligante); por lo cual analizaron una fuente de paladio con mayor estabilidad térmica, el catalizador de Herrmann (trans-Bis(acetato)bis[o-(di-o-tolilfosfino)benzil]dipaladio(II)), usando una serie de ligantes de alquil y fenil fosfinas, los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó el ligante Tris(o-anisil)fosfina (Mn= 30 300, RR= 93



%, IPD= 2.42) y tris(2-dimetilaminofenil)fosfina ($M_n= 30\ 600$, RR= 98 % IPD=1.60) [24].

Yu-Ying Lai, *et al.*, sintetizaron P3HT de alta regiorregularidad (94 %) y alto peso molecular ($M_n=26.9$ kg/mol) empleando como catalizador [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ylideno]cloro[3-fenilalil]-paladio(II) (Pd-IPr) (1 % mol) el cual se caracteriza por tener una alta estabilidad térmica en un rango de 70-140 °C, probablemente debido a que el ligante IPr puede ser una contribución extra para estabilizar las especies activas de paladio durante la polimerización. Así mismo, determinaron que la adición del ligante tris(o-metoxifenil)fosfina en reacciones de DARp con Pd(OAc)₂ (2 % mol) para P3HT puede incrementar la eficiencia de polimerización ($M_n= 16.5$ kg/mol, comparado con $M_n= 8.1$ kg/mol cuando se emplea el ligante PPh₃ en el sistema Pd(OAc)₂/K₂CO₃/ácido piválico/DMAc/ligante) [46].

Nemal S. Gobalasingham, *et al.*, sintetizaron P3HT por el método de Stille empleando 4 % de Pd(PPh)₃, DMF (0.04M) a 95 °C y compararon el polímero obtenido con P3HTs sintetizados por DARp por el método de Fagnou, uno de ellos empleando Pd(OAc)₂ (0.25 %), DMA (0.04 M), PivOH (30 %), y K₂CO₃ a 70 °C, y dos más optimizando la síntesis con Pd(OAc)₂ (0.25 y 0.03 %), DMA (0.04 y 0.3 M), NDA (30 y 3.8 %), K₂CO₃ (1.5 eq.) a 70 y 160 °C. Adicionalmente, realizaron la síntesis de dos P3HTs basados en el método de Ozawa pero empleando NDA, las condiciones que usaron fueron Pd₂(dba)₃ (2 %), THF (0.4 M), NDA (100 %), Cs₂CO₃ y el ligante P(o-MeOPh)₃, la temperatura de reacción fue de 120 °C, la segunda mejora a este método fue sustituyendo el disolvente THF por 2-metiltetrahidrofurano (MeTHF) y disminuyendo el catalizador a 1 %. Para su aplicación en celdas solares, el mejor resultado se obtuvo con el P3HT (rr=96.2 %, $M_n=19.7$ kDa) sintetizado con el MeTHF como disolvente ($J_{sc}= 9.40$ mA/cm², $V_{oc}= 0.59$ V, FF= 59.1 % y PCE= 3.28 %), el cual superó el desempeño del P3HT



sintetizado por el método de Stille ($J_{sc}= 8.34 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}= 0.59 \text{ V}$, $FF= 58.1 \%$ y $PCE= 2.86 \%$) [25].

El sistema catalítico de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (0.5 mol%) con el ligante $\text{P}(2\text{-MeOPh})_3$ (2 mol %), fue empleado en reacciones de DArP por Tobin J. Marks, *et al.*, para sintetizar copolímeros D-A. La adición del ácido 2,2-dietilhexanoico (DEHA), un ácido carboxílico ternario isoméricamente puro, más voluminoso que el ácido neodecanóico; y el empleo del disolvente MeTHF caracterizado por ser ambientalmente amigable debido a que proviene de recursos renovables, permitieron la obtención de polímeros con características similares e incluso, en algunos casos, superiores a las obtenidas mediante el método de Stille. La caracterización de los polímeros sintetizados por DArP demostraron la ausencia de defectos estructurales significativos lo que permitió desempeños fotovoltaicos similares entre ambos métodos [47].

2.3 Características del polímero conductor P3HT

Entre los polímeros donadores clásicos, el P3HT es el polímero más ampliamente estudiado en el campo de las celdas solares poliméricas; proporcionando valiosa información que muestra la dependencia de los últimos desarrollos de celdas sobre variables específicas involucradas en la producción de capas activas [11]. Es fácilmente sintetizado por métodos de bajo costo y comparado con otros polímeros de bajo *band gap*, el P3HT sigue siendo la mejor opción para la producción de dispositivos de gran área debido a que posee una naturaleza relativamente estable bajo condiciones ambientales; algunas de las características atractivas del P3HT se mencionan a continuación:

- Semiconductor de banda ancha (~1.9-2 eV).
- Simplicidad estructural y naturaleza semicristalina.

- Alta procesabilidad en solución.

2.3.1 Regiorregularidad (RR)

Una característica importante del P3HT es la regiorregularidad, esta mide el alcance al cual la muestra puede ser considerada una única especie molecular con una alternancia perfecta de sitios alquilados y no alquilados sobre los anillos del tiofeno. El acoplamiento descontrolado de tiofenos 3-sustituídos en las posiciones 2 y 5 puede llevar a polímeros con diferentes grados de regiorregularidad debido a las formaciones isoméricas cabeza-cola (HT), cabeza-cabeza (HH) y cola-cola (TT). Lo anterior resulta en cuatro triadas regioisoméricas en la cadena polimérica (HT-HT, TT-HT, HT-HH, y TT-HH) representadas en la [Figura 2.3 \[11\]](#).

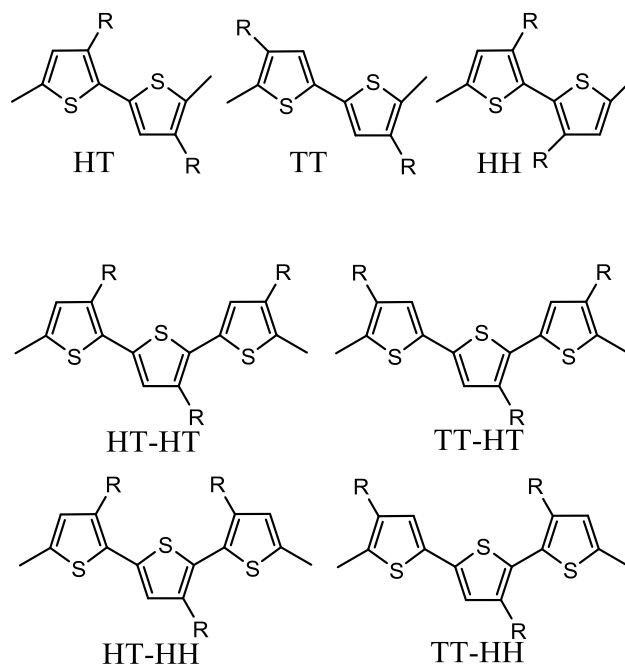


Figura 2.3 Formaciones isoméricas del P3HT.

El grado de regiorregularidad HT se define como el porcentaje de unidades de tiofeno en el polímero que adoptan una orientación HT; lo cual tiene un efecto en



sus propiedades al ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos, por ejemplo, una regiorregularidad alta en el P3HT (sin dopar) tiene una elevada movilidad de huecos ($0.1-0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alta cristalinidad, y un máximo de absorción hasta de 650 nm dando un *band gap* entre 1.9-2.0 eV [48], [49].

2.4 OSCs

2.4.1. Estructuras

Las primeras OSCs fabricadas consistían en una estructura de una sola capa, sin embargo, debido a la variable del tiempo de vida del excitón, estas generaron eficiencias muy por debajo del 1 % [50]. Posteriormente, se fabricaron dispositivos con geometría de bicapa, también conocidos como de heterounión plana (PHJ), en las primeras celdas de este tipo se usaba una ftalocianina de cobre como material donador y un derivado de perileno tetracarboxílico como aceptor, el desempeño alcanzado fue cercano al 1 % debido a su pequeña área de contacto interfacial entre D-A, sin embargo, su mayor contribución fue la disociación de cargas en la interfase D-A [51]. Al inicio de los 1990s, Wudls *et al.*, demostraron la efectiva transferencia del electrón de un polímero conjugado al fullereno [52], lo que desplegó el estudio de múltiples grupos de investigación relacionados con las OSCs basadas en la mezcla polímero conductor:fullereno. Para 1995, G. Yu *et al.*, y J. J. M. Halls, *et al.*, propusieron la estructura BHJ. Las películas de mezclas binarias con geometría BHJ forman una red bicontinua que se forma disolviendo el D y el A en el mismo disolvente, lo que aumenta el área de contacto entre las fases haciendo más efectivo el transporte de cargas [32]. Una de las principales limitantes de esta estructura es la baja movilidad de transportadores de carga de los polímeros semiconductores, por lo que, para lograr la colección de las cargas, la capa activa debe ser muy delgada ($\sim 100 \text{ nm}$), restringiendo la absorción. Con la finalidad de sobrepasar esta limitante, se han diseñado celdas de estructura tándem que consisten en múltiples capas con

absorciones complementarias, mejorando de esta forma las PCEs (hasta 17.3 % [8]). Debido a la complejidad de estas estructuras, han surgido nuevas propuestas, como las OSCs ternarias, que consisten en una mezcla BHJ de tres componentes [1]. La Figura 2.4 muestra las estructuras descritas. De acuerdo con la ubicación del tercer componente, la morfología de las celdas ternarias puede ser: incrustado en el donador, incrustado en el aceptor, localizado en la interfase, o en paralelo [53].

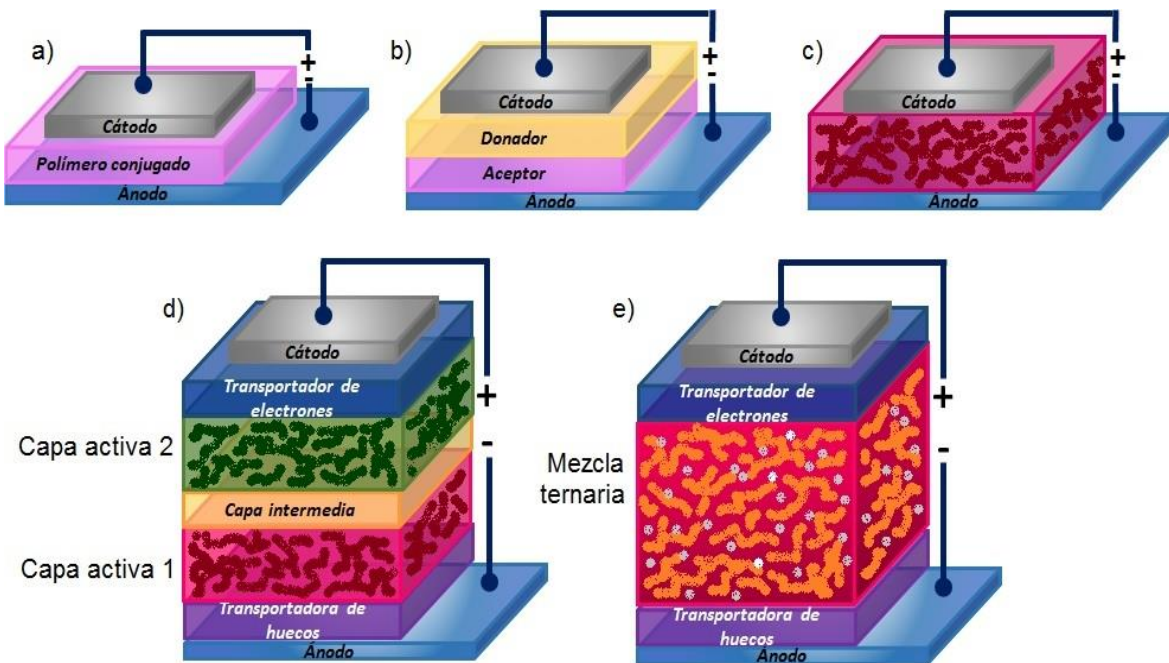


Figura 2.4 Estructuras de OSCs a) monocapa, b) bicapa y BHJ c) binaria d) tándem y e) ternaria.

2.4.2 Principales componentes de las OSCs con estructura BHJ

Las celdas con estructura BHJ generalmente se basan en la mezcla de un material electro donador y uno electro aceptor, esta mezcla se conoce como capa activa y es en donde se lleva a cabo el proceso fotovoltaico. Los principales componentes de las OSCs son los siguientes [27]:

1. Un sustrato recubierto con un material transparente y conductor (usualmente ITO).
2. Una capa delgada transportadora de huecos (generalmente PEDOT: PSS).
3. Una capa activa D-A.
4. Una capa delgada transportadora de electrones (por ejemplo, PFN).
5. Un metal como cátodo.

2.4.3. Mecanismo de funcionamiento

El mecanismo de operación de las OSCs puede ser explicado en cuatro etapas principales [54] (ver [Figura 2.5](#)):

1. La fotoexcitación del donador y/o el aceptor genera un fuerte enlace de manera coulombica entre el par electrón-hueco (excitón).
2. Los excitones se difunden a la interfase D-A, en donde se disocian en huecos y electrones libres.
3. Las cargas libres se transportan por separado en los dominios del donador y el aceptor.
4. Los huecos se colectan en el ánodo y los electrones libres en el cátodo de la celda.

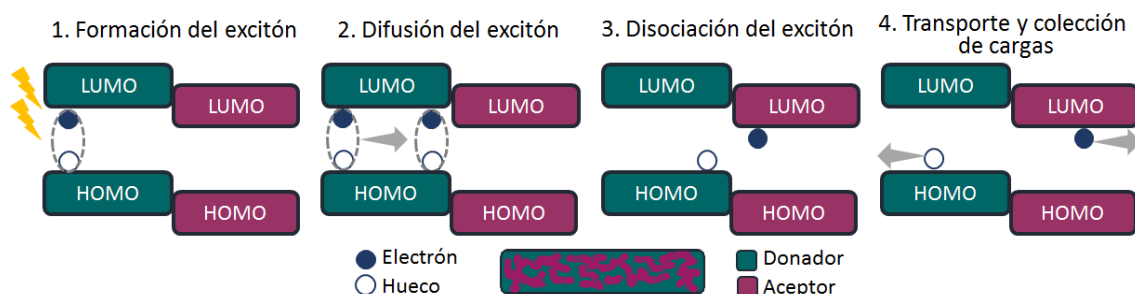


Figura 2.5 Mecanismo de operación de una OSC con estructura BHJ.

2.4.4. Caracterización fotovoltaica

Las celdas solares orgánicas son evaluadas con dos mediciones: la eficiencia de conversión de energía (PCE) la cual se determina mediante curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) y la eficiencia cuántica externa (EQE). La densidad de corriente cuando el valor del voltaje es cero, se denomina densidad de corto circuito (J_{sc}) y el voltaje a densidad cero, se conoce como voltaje de circuito abierto (V_{oc}) [32].

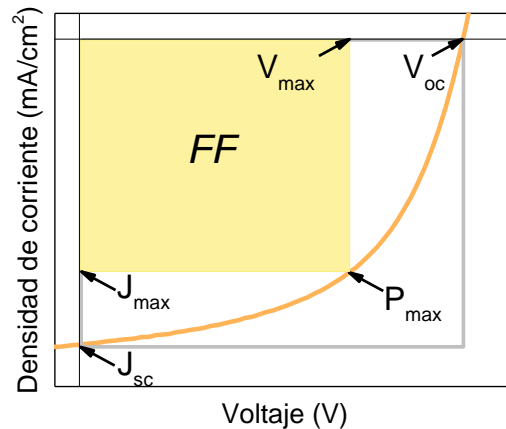


Figura 2.6 Parámetros fotovoltaicos de las curvas J-V

El factor de llenado (FF) y la eficiencia de los dispositivos se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_{in}}$$

P_{in} y P_{out} son la potencia de la luz incidente y la potencia máxima de salida, respectivamente. J_{sc} es la máxima corriente que fluye por el dispositivo.

La J_{sc} está relacionada con la absorción de fotones de la capa activa, la difusión del excitón y la disociación en la interfaz D-A, el transporte de carga en la capa



activa y a las cargas colectadas en los electrodos. El V_{oc} depende principalmente de la diferencia energética entre el LUMO del aceptor y el HOMO del donador, mientras que el FF es proporcional a la movilidad de transportadores de carga, es decir, es afectado por las resistencias en serie y en paralelo de los dispositivos; una baja resistencia en serie y una alta resistencia en paralelo, generan un alto FF [55].

La EQE se refiere a la probabilidad de que un fotón incidente en la OSC, con una determinada longitud de onda, genere un cuanto de fotocorriente [56]. Los valores de la EQE están determinados por:

$$EQE(\lambda) = 1240 J_{sc} / \lambda P_{in}$$

En donde J_{sc} es la densidad de corriente de corto circuito producida en la celda a cada longitud de onda, P_{in} es la irradiancia de la luz incidente a cada longitud de onda y λ es la longitud de onda del fotón incidente. Con la ecuación anterior, J_{sc} puede ser determinada a partir de los espectros de EQE y comparada con los valores experimentales de las curvas J-V, mediante la siguiente integración [57]:

$$J_{sc} \left(mA/cm^2 \right) = \int P_{in\lambda} \lambda / 1240 \times EQE_{\lambda} / 100 d\lambda$$

2.4.5 Factores que afectan el V_{oc}

Con la finalidad de mejorar las eficiencias de las OSCs se requiere comprender cuales son las características que impactan en los parámetros fotovoltaicos que determinan su desempeño, siendo una guía para el diseño de los materiales que las componen. En la [Figura 2.7](#) se resumen los principales factores que afectan el V_{oc} en las OSCs con estructura BHJ [58].

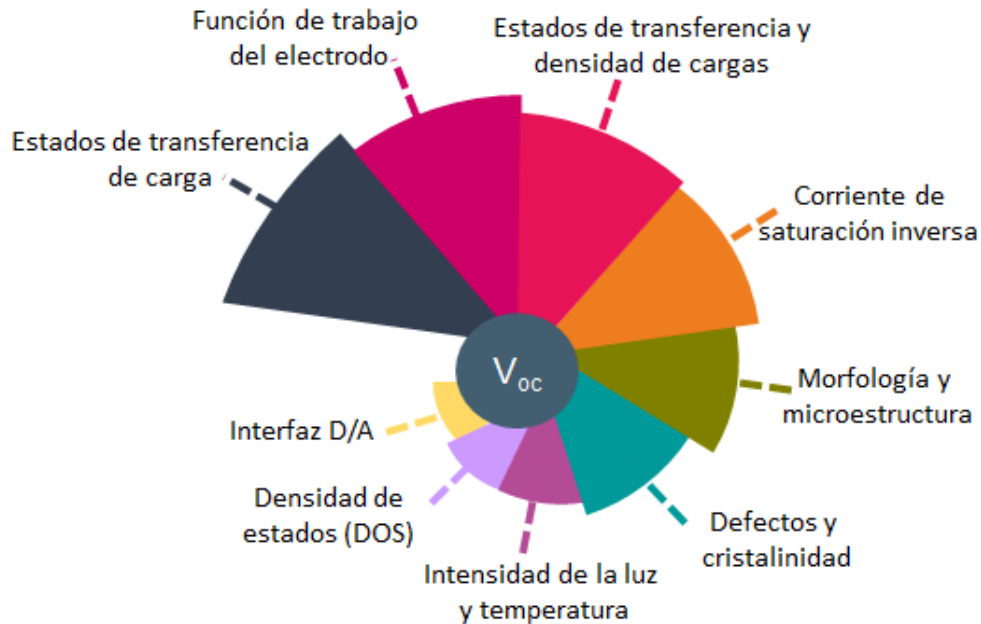


Figura 2.7 Parámetros que influyen en el V_{OC} .

2.5 Requerimientos en el diseño de materiales para OSCs eficientes

Algunas de las características más destacadas que se deben considerar en el diseño de materiales para aplicaciones eficientes en OSCs son [55], [59]:

1. Una amplia e intensa cobertura del espectro solar que permita incrementar la J_{SC} , es decir, bajas energías de E_g .
2. Óptimos niveles energéticos HOMO y LUMO que faciliten la disociación del excitón en la interfaz D-A pero que también generen un alto V_{OC} .
3. Alta movilidad de transportadores de carga que incrementen la J_{SC} , y el FF.
4. Altamente solubles para facilitar su procesabilidad en estructura BHJ.
5. Adecuada morfología, cristalinidad y nanodominios en la mezcla de la capa activa, lo cual impacta considerablemente la J_{SC} , el V_{OC} y el FF.
6. Buena estabilidad y resistencia a la degradación.



Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Condiciones experimentales: reactivos y equipos

Los reactivos empleados en la síntesis del P3HT fueron adquiridos de Sigma-Aldrich: 2-bromo-3-hexiltiofeno (97 %), acetato de paladio (98, 99.99 %), ácido neodecanóico (7,7-dimetil ácido octanóico), carbonato de potasio (99.4 %) y *N,N*-dimetilacetamida anhidra (99.8 %). Para la fabricación de las OSCs, la aleación eutéctica Field's Metal (FM) fue adquirida con Rotometals Inc., los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio estaño (ITO) ($10 \Omega/\text{sq}$) con Delta Technologies. El poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) se obtuvo de Heraeus, el poli [(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN), el aceptor PC₇₁BM y el ITIC se adquirieron con 1-Material.

Los polímeros se analizaron mediante RMN de ¹H usando un equipo Bruker avance III HD 500 MHz, empleando CDCl₃ como disolvente. Los espectros de IR (4000–400 cm⁻¹) fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400 (ATR modo reflectancia). Los pesos moleculares se midieron en un equipo de cromatografía de permeación en gel (GPC) Alliance 2695 a 30°C de temperatura, fase móvil de THF, volumen de inyección de 25 μL, dos columnas lineales y detectores UV. La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS) preparados bajo las mismas condiciones que las muestras cuyos pesos moleculares varían desde 580 hasta 3,250,000 g/mol. Las mediciones de absorbancia UV-vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Genesys 10S y los espectros de fluorescencia en un espectrofotómetro Edinburg FS5. La difracción de rayos X de polvos se midió en un refractómetro Bruker D8 Advance y en un Bruker D2 la difracción de las películas. Las transiciones térmicas de los polímeros fueron determinadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un instrumento TA Q2000 a 10 °C/min para 5 mg



con calibración estándar de indio y estaño en atmósfera de N₂ de alta pureza (50 mL/min), el rango de temperaturas empleado fue de 0-250 °C, con sistema de enfriamiento refrigerado. Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer modelo 8500 (Perkin Elmer, Whaltham, MA, USA). El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) fueron medidos por voltametría cíclica (VC) usando un potencióstato/galvanostato PARTAT 2273, un electrodo de referencia no acuoso de Ag/AgCl y un alambre de platino como contraelectrodo fueron empleados con perclorato de tetrabutil amonio (TBAP) en acetonitrilo (0.1 M) como electrolito, la velocidad de barrido fue de 100 mV/s.

La micro-morfología superficial de las películas fue investigada por microscopía de fuerza atómica (AFM) con un sistema Nanosurf easyScan 2 AFM en modo contacto. La estructura interna de las películas fue examinada por difracción de rayos X de incidencia rasante de ángulo amplio en dos dimensiones (2D-GIWAXS) usando un instrumento Xenocs Xeuss equipado con una fuente GeniX3D (Xenocs, $\lambda = 0.154$ nm) y un detector de pixel híbrido Pilatus 300K (Dectris) con una distancia muestra-detector de 124 mm. Las muestras fueron colocadas verticalmente con un ángulo de incidencia de 0.2° y las mediciones se desarrollaron en aire. Los datos obtenidos fueron convertidos a espacio-q e integrados para obtener los perfiles 1D usando MATLAB (MathWorks, version R2018b) basado en GIXSGUI [60]. Los perfiles fuera del plano (*Out-of-plane*) fueron obtenidos integrando la densidad en un sector definido por $\chi \in (-16^\circ, 16^\circ)$, donde χ es el ángulo en el espacio recíproco entre q-z y el vector q; mientras que los perfiles en el plano (*in-plane*) fueron obtenidos integrando el sector definido por $\chi \in (-85^\circ, -70^\circ)$ [61].

Las celdas solares fueron caracterizadas por curvas J-V usando un medidor fuente Keithley 2450 y un simulador solar Sciencetech SS150 clase AAA con una intensidad de luz de 100 mW/cm² (AM 1.5G) calibrado por una celda de referencia

Oriel. Las mediciones de EQE fueron realizadas empleando una configuración ensamblada con una lámpara de Xenón 150 W Oriel, un monocromador motorizado y un medidor de fuente digital Keithley 2400.

Los cálculos del modelo químico cuántico se realizaron con el método semiempírico MO, MSINDO, el cual ha sido ampliamente documentado para los elementos del grupo principal de la primera, segunda y tercera fila [62], [63]. Los elementos de la segunda línea (2s,2p) tienen una base establecida con diferentes exponentes Slater para las integrales intra- e interatómicas comparable a la base establecida Pople 6-31G. Las cubiertas internas son tomadas en cuenta por un pseudo potencial después de Zerner [64]. La combinación de precisión confiable para la estructura y energía, y la velocidad computacional de sistemas grandes hace al MSINDO semiempírico, una herramienta útil para el presente estudio. El primer paso en la aproximación computacional fue desarrollar las optimizaciones de la geometría completa para todas las geometrías de los sistemas aislados, fullereno y P3HT, y el complejo cúmulo-sustrato. Los cálculos de los orbitales moleculares se llevaron a cabo por un método de campo auto consistente (SCF), cuyo criterio de convergencia utilizado a lo largo de los cálculos es un cambio de energía por debajo de 10^{-5} Hartree.

3.2 Síntesis del P3HT

Los P3HTs fueron sintetizados por el método de polimerización por arilación directa, las condiciones generales de reacción se presentan en la [Figura 3.1](#)

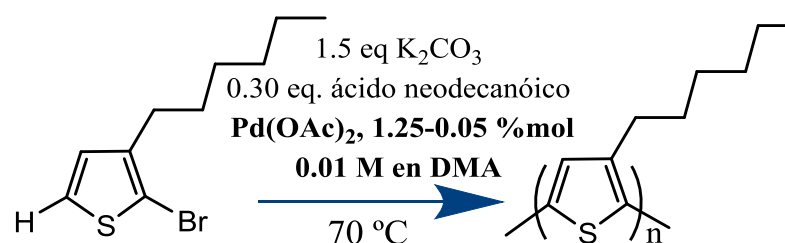


Figura 3.1 Esquema de reacción para el P3HT.



En un matraz bola se agregó 2-bromo-3-hexiltiofeno (97%), carbonato de potasio (99.4%) y ácido neodecanóico, se purgó con nitrógeno durante 20 min, posteriormente se adicionó el disolvente, las condiciones de reacción se muestran en la [Tabla 3.1](#). Por otro lado, se preparó una solución 0.01 M con 0.011 g de Pd(OAc)₂ (98, 99.9%) en 5 mL de DMA y se adicionó la cantidad proporcional de catalizador al matraz que contenía los demás reactivos.

Tabla 3.1 Condiciones de reacción y rendimientos.

Muestra	C ₁₀ H ₁₅ BrS (g, mmol)	K ₂ CO ₃ (mg, mmol)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (mg, mmol)	Pd(OAc) ₂ ^a (% mol, mmol x10 ⁻²)	DMA (mL)	tiempo (h)	Rend. (% ^b , % ^c)
P1.25*	1, 3.9	0.82, 5.89	0.20, 1.18	1.2, 4.9	5	48	39, 59
P1.25C ^d	0.75, 2.9	0.61, 4.41	0.15, 0.88	1.2, 3.7	10	48	21, 71
P1.25CT ^{ef}	0.75, 2.9	0.61, 4.41	0.15, 0.88	1.2, 3.7	10	24	5, 83
P1.00*	1, 3.9	0.82, 5.89	0.20, 1.18	1.0, 3.9	5	48	49, 45
P0.75*(**)	1, 3.9	0.82, 5.89	0.20, 1.18	0.75, 2.9	5	48	36, 54
P0.50*	1, 3.9	0.82, 5.89	0.20, 1.18	0.50, 1.9	5	48	22, 78
P0.25	1, 3.9	0.82, 5.89	0.20, 1.18	0.25, 0.98	20	48	-, 65
P0.25T ^e	0.75, 2.9	0.61, 4.41	0.15, 0.88	0.25, 0.73	10	48	7, 86
P0.075C ^{fg}	1, 3.9	0.81, 5.81	0.20, 1.16	0.75, 0.29	5	66	16, 93
P0.05	1, 3.9	0.89, 5.89	0.20, 1.18	0.05, 0.19	5	48	22, 37
P0.05T ^e	0.75, 2.9	0.61, 4.41	0.15, 0.88	0.05, 0.15	10	48	16, 80

^a Solución 0.01 M

^b Fracción hexano.

^c Fracción cloroformo.

^d Catalizador adicionado gradualmente: 0.25 % mol cada 2 h.

^e Temperatura incrementada cada 4 h (50, 70 y 90 °C) después de 8 h permaneció constante a 90 °C.

Catalizador adicionado gradualmente: ^f 0.25 % mol cada 3 h, ^g 0.025 % mol cada 3 h.

*Se obtuvo sólido insoluble al final de la reacción.

** Sintetizado en colaboración con Ariana León Negrete, tesis de doctorado 2020.

La mezcla se purgó con nitrógeno durante 10 min y se sumergió en un baño de aceite precalentado a la temperatura correspondiente y a 500 rpm. Transcurrido el tiempo de reacción, el polímero se precipitó con 60 mL de metanol frío, se filtró al vacío, y se secó en la estufa a 60 °C. Posteriormente, se purificó en soxhlet, con los siguientes disolventes: 60 mL de metanol, 60 mL de acetona, 60 mL de hexano y finalmente 60 mL de cloroformo. Los disolventes fueron evaporados en rotavapor y el P3HT se secó a 60 °C.

3.3 Fabricación de OSCs

Los polímeros se evaluaron en la capa activa de OSCs con estructura BHJ empleando el aceptor PC₇₁BM, con la siguiente configuración de los dispositivos: Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/Capa activa/PFN/FM (Figura 3.2), la relación en peso del polímero donador: aceptor fue de 1:0.8.

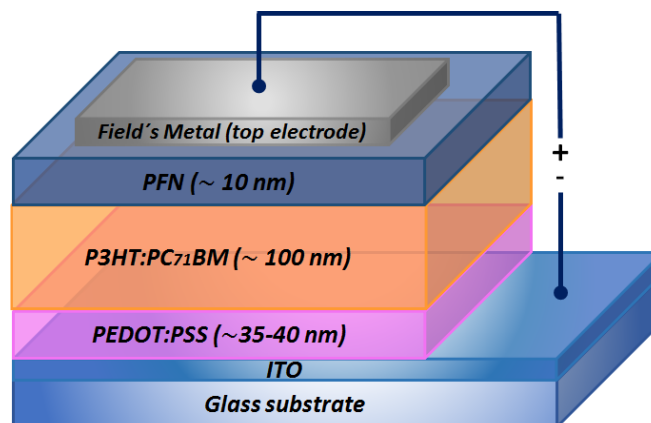


Figura 3.2 Estructura de las OSC fabricadas.

La metodología para la fabricación de las OSCs se describe en la Figura 3.3. Todo el procedimiento se efectuó bajo condiciones atmosféricas normales.

En el caso de las celdas ternarias, el tercer componente se adicionó en las proporciones indicadas directamente a la solución de la mezcla binaria.

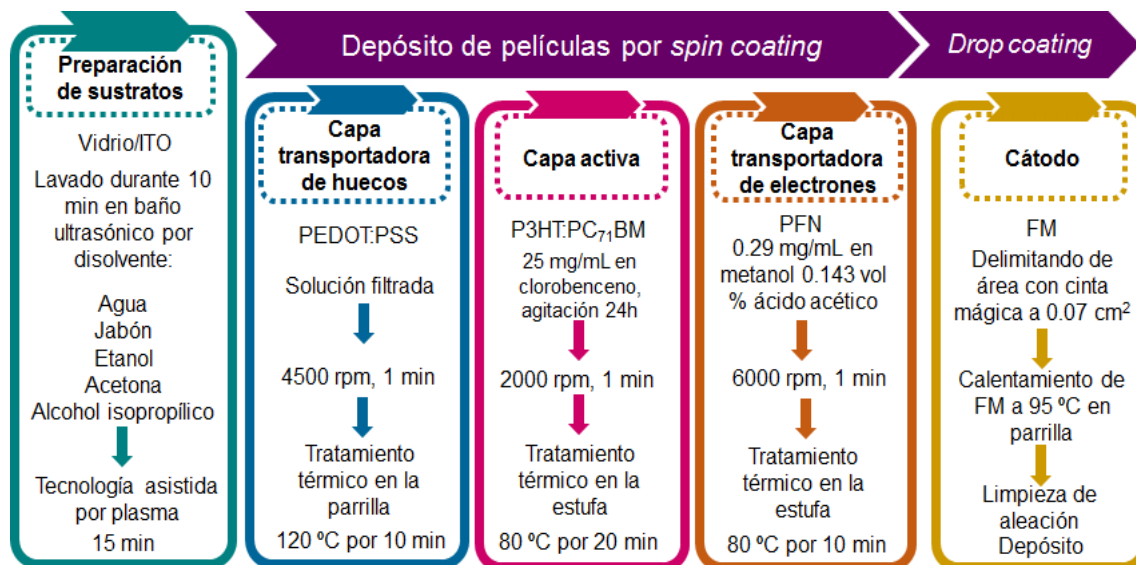


Figura 3.3 Metodología para la fabricación de OSCs.

3.4 Caracterización

Los polímeros sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas de FT-IR, RMN de ¹H, TGA, DSC, GPC, XRD de polvos y de películas, GIWAXS-2D, y VC.

Las películas de capas activas para las OSCs fueron estudiadas por UV-vis, XRD, GIWAXS-2D y AFM.

Los dispositivos fotovoltaicos se evaluaron mediante curvas J-V y EQE. Adicionalmente se analizó la estabilidad de la OSC de la muestra P0.075Ct bajo los protocolos ISOS-D-1 (cumbre internacional sobre estabilidad en fotovoltaicos organicos-oscuridad-1) e ISOS-L-1 (iluminación constante).

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización fisicoquímica de los polímeros P3HT

4.1.1 Espectros FT-IR

Los P3HTs sintetizados fueron analizados por FT-IR, los espectros obtenidos de las muestras en polvo se muestran en la [Figura 4.1](#). Las principales bandas de vibración correspondientes al modo de tensión del tiofeno asociadas a los enlaces aromáticos C-H se encuentran alrededor de 3055 cm^{-1} . Las bandas localizadas en 1453 y 1510 cm^{-1} , son debidas a la tensión de vibración simétrica y asimétrica de los C=C del anillo, respectivamente [\[65\]](#). El enlace C-H fuera del plano del tiofeno muestra una banda de absorción en 820 cm^{-1} [\[66\]](#).

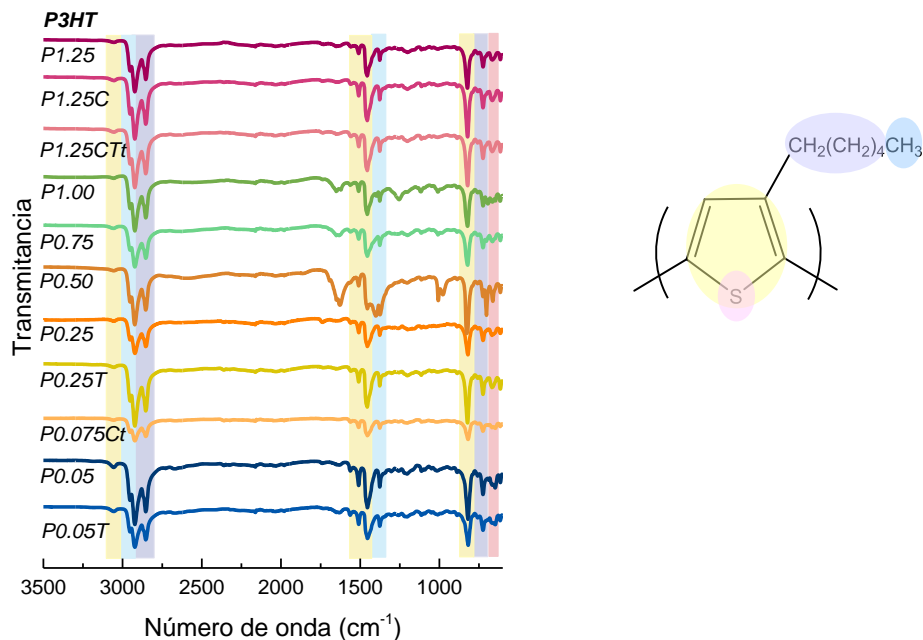


Figura 4.1 Espectros de FT-IRs para los P3HT, fracción cloroformo.

La cadena alquílica es revelada por una señal en 2955 cm^{-1} de la vibración de tensión del enlace C-H correspondiente al CH_3 y en 2923 cm^{-1} por la tensión asimétrica del CH_2 , mostrando un importante desorden en la cadena lateral del P3HT [\[67\]](#). Se observa también una banda de vibración de tensión simétrica en

2853 cm^{-1} generada por el enlace C-H del $-\text{CH}_2-$ [68], un pico de absorción en 1376 cm^{-1} causado por la deformación del CH_3 y un pico a 726 cm^{-1} de la vibración de balanceo del $(\text{CH}_2)_5$ [65]. La banda cercana a 662 cm^{-1} es debida al azufre del tiofeno [69] (Tabla A.1). Finalmente, para P0.50, P0.75 y P1.00 las bandas inusuales en 1010 cm^{-1} pueden asignarse al grupo $-\text{S}(\text{O})-$ y la señal alrededor de 1650 cm^{-1} puede ser atribuida a los carbonilos de tiofeno-CO-R o tiofeno-CO₂-H, reconocidos como especies de la oxidación del P3HT [70], [71]. Los mecanismos de oxidación se han propuesto detalladamente en la literatura [72].

4.1.2 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H)

La estructura del P3HT fue validada con el espectro de RMN de ^1H de la Figura 4.2 en el que se observan las principales señales para este polímero: 0.91 (3H, H_f), 1.35 (6H, H_{c-e}), 1.71 (2H, H_b), 2.80 (2H, H_a) y 6.98 ppm (1H, H₄).

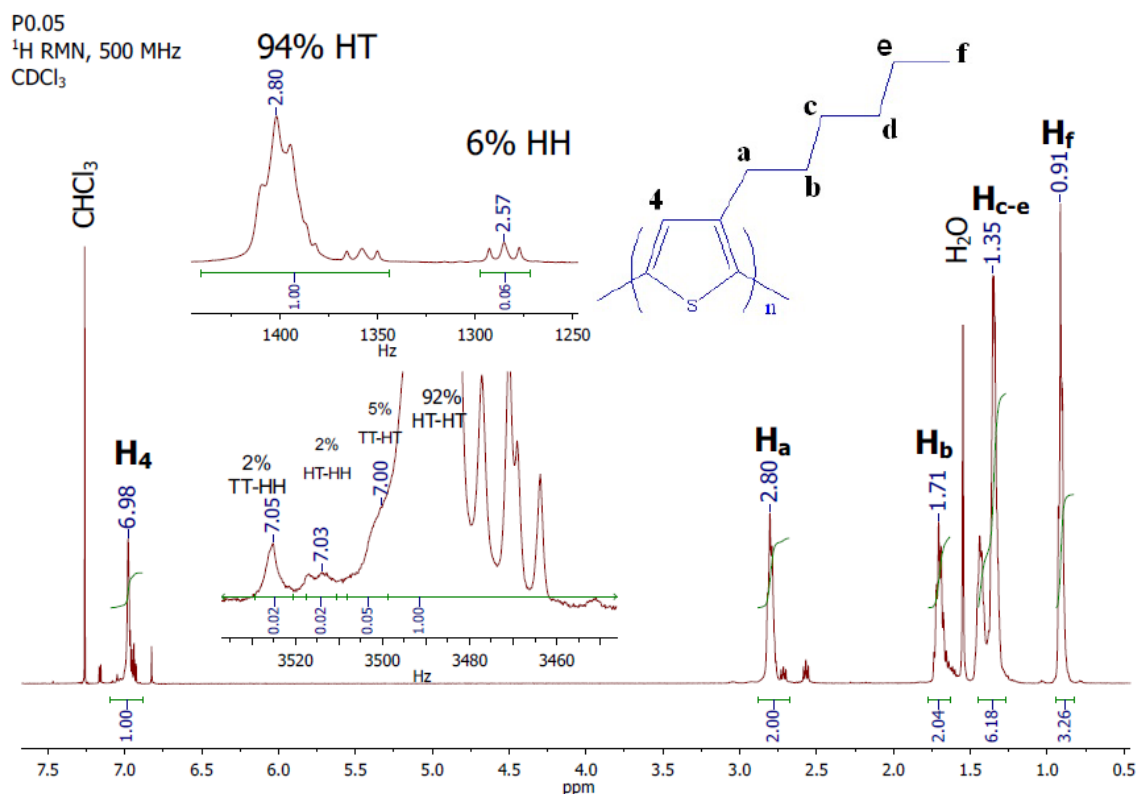


Figura 4.2 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.05, diadas y triadas.



Los espectros para los P3HTs del resto de la serie se muestran en las [Figura A.1-10](#).

4.1.2.1 Regiorregularidad

Mediante de RMN de ^1H , se calculó la regiorregularidad de los P3HTs. Las diadas se determinaron en las señales amplias que se localizan entre 2.5 y 3.0 ppm de los H_a , la señal en 2.76 ppm corresponde a una orientación HT mientras que la localizada en 2.55 ppm pertenece a una configuración HH ([Figura 4.2](#)). Las señales localizadas entre 6.9 y 7.1 ppm pertenecen a los protones en la posición 4 del anillo del tiofeno, proporcionando la configuración de las triadas. La [Tabla 4.1](#) resume el porcentaje de formaciones isoméricas para los P3HTs sintetizados.

Tabla 4.1 Porcentaje de formaciones isoméricas para los P3HTs y defectos- β .

<i>P3HT</i>	<i>Diadas (%)</i>		<i>Triadas (%)</i>			<i>Defectos-β</i> (%)	
	<i>HT</i>	<i>HH</i>	<i>HT-HT</i>	<i>TT-HT</i>	<i>HT-HH</i>		<i>TT-HH</i>
<i>P1.25</i>	87	13	78	9	9	4	1.61
<i>P1.25C</i>	93	7	89	5	3	3	0
<i>P1.25CTt</i>	93	7	93	4	2	2	0
<i>P1.00</i>	87	13	76	11	9	4	2.09
<i>P0.75</i>	89	11	83	8	7	2	0
<i>P0.50</i>	93	7	92	4	3	2	0
<i>P0.25</i>	94	6	88	5	4	3	0
<i>P0.25T</i>	93	7	85	7	6	3	0
<i>P0.075Ct</i>	93	7	89	6	2	3	0
<i>P0.05</i>	94	6	92	5	2	2	0
<i>P0.05T</i>	94	6	91	4	3	3	0



4.1.2.2 Defectos- β

La síntesis por DArP implica la formación de dos tipos de defectos de cadena: los homoacoplamientos y los defectos- β (Figura 4.3a). El monómero 2-bromo-3-hexil tiofeno tiene dos sitios que pueden ser activados por la catálisis, los protones α de la posición 5, y los β de la posición 4, estos últimos son menos reactivos, pero cuando se activan generan puntos de ramificación que impactan negativamente en el desempeño de los dispositivos. Los defectos- β fueron determinados mediante RMN de ^1H en la región de 2.2-2.4 ppm, desplazamiento químico asignado a los α -metilenos de la cadena hexílica del P3HT [73], [38]. Se observó en los polímeros con mayor contenido de catalizador P1.25 y P1.00 una señal ancha correspondiente a la formación de este tipo de defectos (1.61 y 2.09 %), mientras que para el resto de los P3HTs analizados no hay evidencia de ramificaciones (Figura 4.3b).

El uso de ácidos carboxílicos voluminosos, como el ácido neodecanóico; una disminución en la temperatura y/o una reducción en el contenido de catalizador en la reacción, son algunas estrategias reconocidas para reducir la formación de defectos- β [74], [22], [75]. En este trabajo, la estrategia de adición gradual del catalizador en la muestra P1.25C, evitó la formación de estos defectos (en comparación con P1.25), al igual que en el polímero P1.25CTt. Adicionalmente, de los contenidos de acetato de paladio estudiados en esta serie, las muestras con un contenido de catalizador por debajo de 0.75% mol, también evitaron la formación de defectos- β , los cuales son considerados el mayor impedimento de la DArP como un método efectivo para producir polímeros conjugados de alta calidad para aplicaciones optoelectrónicas [22].

Los regio-defectos generan una torsión en la estructura del P3HT que disminuye el orden de la cadena y el grado de apilamiento π - π , y como consecuencia la

crystalinity, las propiedades ópticas, el transporte de carga, la capacitancia específica y finalmente el desempeño del dispositivo, son considerablemente afectados [76], [77]; como los resultados obtenidos lo confirman, los polímeros con defectos de ramificaciones y el menor % de RR, P1.25 y P1.00, ambos 87% RR, obtuvieron las PCEs más deficientes (1.4 y 0.9%, respectivamente). Algunas investigaciones sugieren que el origen de los defectos- β podría ser el haluro [78], [79]; mientras que los homoacoplamientos son originados por el acoplamiento de dos enlaces C-Br (defectos HH) o dos enlaces C-H (defectos TT) [80].

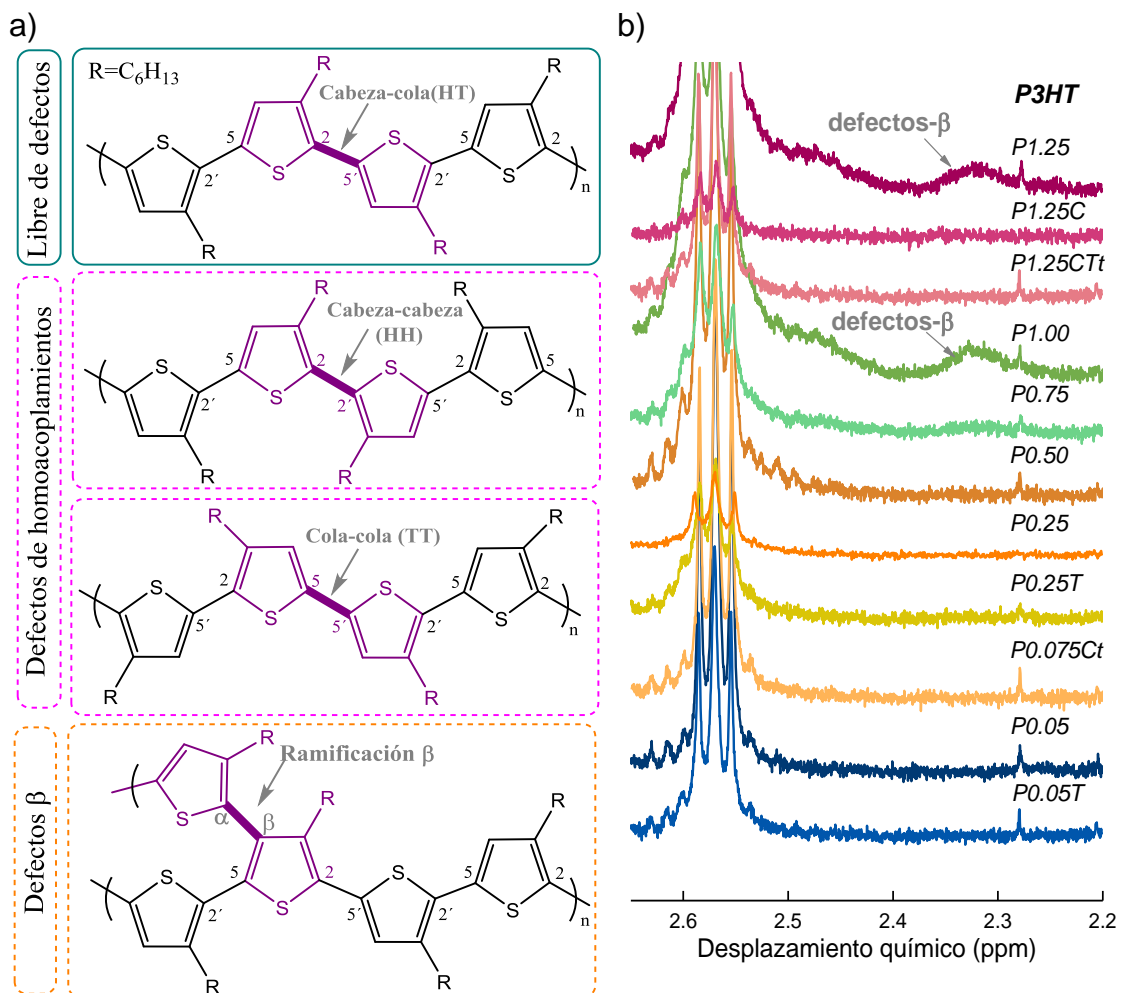


Figura 4.3 a) Homoacoplamientos y defectos- β en la estructura del P3HT y b) magnificación del espectro de RMN de 1H para la detección de defectos- β .

4.1.2.3 Determinación de grupos terminales

La [Figura 4.4](#) incluye la región aromática de los espectros de RMN de ^1H para la estimación de los grupos terminales en las cadenas de los P3HTs, el porcentaje fue calculado con respecto al hidrógeno 4 de la zona aromática. Las señales de los protones del grupo terminal bromo han sido localizadas entre 6.81 y 6.86 ppm [81], [82]. En este trabajo, un pico del H para la detección de Br se observó a 6.82 ppm para la serie de P3HTs.

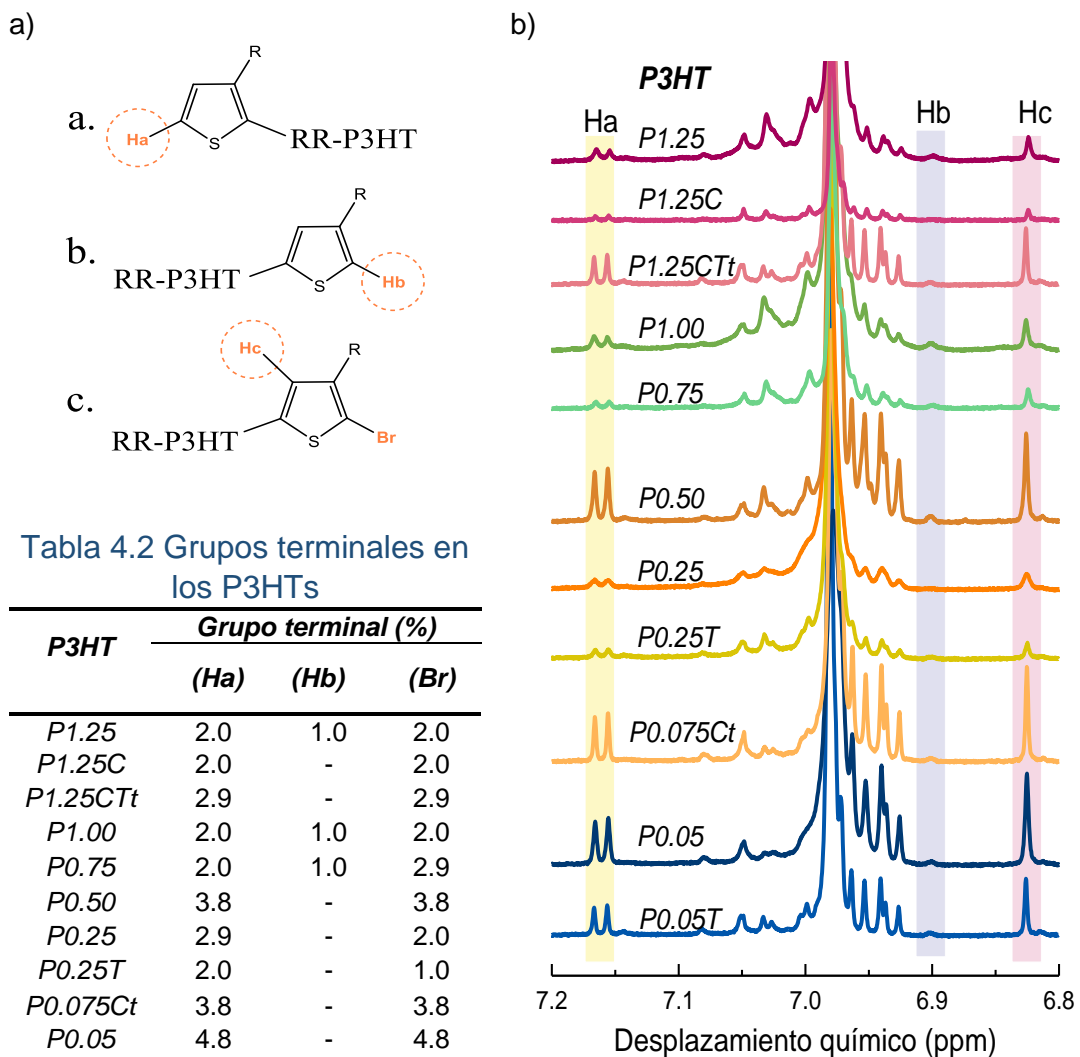


Figura 4.4 a) Principales grupos terminales en el P3HT y b) sección aromática de los espectros de RMN de ^1H para la serie de P3HTs.



El pico marcado como Hb (δ 6.9 ppm) es atribuido a la reacción colateral de debromación, esta señal se presentó únicamente para los polímeros con mayor contenido de catalizador (0.75, 1.00 y 1.25%) y para las muestras con 1.25% de catalizador añadido gradualmente a la reacción P1.25C y P1.25CTt no se obtuvo evidencia de este tipo de reacción. Los bajos rendimientos en las muestras P1.25, P1.00 y P0.75 son probablemente debido a estas reacciones colaterales indeseables, sin embargo, estas son preferibles en el sentido del efecto negativo del bromo. Por otro lado, los valores altos para las señales de Ha y Hc (Br) de las muestras P0.05 y P0.075Ct pueden atribuirse a su bajo peso molecular [83].

Se ha reportado que en el P3HT los grupos terminales de H resultan en coeficientes de absorción ligeramente más altos, intensidades de fotoluminiscencia más altas, más rápida y menos dispersa recombinación de cargas, y en un mejor desempeño de los dispositivos en comparación con aquellas cadenas con terminación Br. Esto se debe al alto grado de ordenamiento en el empaquetamiento del P3HT en las películas de la mezcla con el fullereno; al ser el H de menor tamaño y de interacciones electrostáticas más débiles, en comparación con el átomo de Br [84].

4.1.3 Propiedades térmicas

4.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para determinar las transiciones térmicas de los polímeros, estos fueron analizados mediante DSC, la Figura 4.5 presenta el termograma para P0.05. El escalón de cambio de flujo de calor en esta técnica puede ser muy pequeño para determinar con exactitud los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) y puede ser confundido con otras transiciones, por ejemplo, la cristalización en frío (material amorfo que experimenta cristalización mientras se está calentando), transiciones isotrópicas líquido-cristal, y fusión; razón por la cual las transiciones

térmicas observadas antes de la temperatura de fusión (T_f) y posteriores a la temperatura de cristalización (T_c), en este trabajo, no se identifican como T_g 's [85]. Para el P3HT se han reportado valores de T_g de 12 a 14 °C para regiorregularidades mayores al 92 % y de -3 a 9 °C para polímeros regioaleatorios [86]. Debido a que la T_g describe el punto en el que los polímeros pasan de un estado sólido rígido a presentar movilidad en sus cadenas, los bajos valores de T_g para el P3HT lo hacen favorable para su uso en estructuras BHJ, evitando inflexibilidad y fragilidad, lo que permite la fabricación de los dispositivos mediante impresión *roll-to-roll* y sobre sustratos flexibles [87].

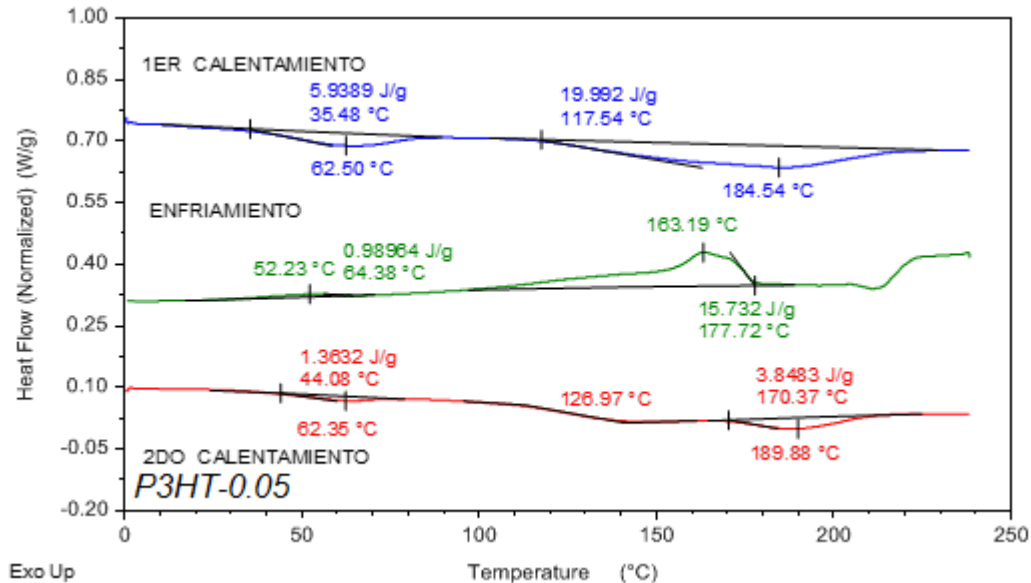


Figura 4.5 Termograma de DSC para P0.05.

Mediante el análisis de los termogramas de DSC, es posible determinar el grado de cristalinidad de la muestra (ϕ_c) con la ecuación:

$$\phi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

En donde ΔH_m es la entalpía de fusión de la muestra y ΔH_m^0 es la entalpía de un cristal ideal (99 J/g) [88]. Los valores ϕ_c también son influenciados por los pesos moleculares del P3HT (Tabla 4.3).



Tabla 4.3 Transiciones térmicas, y el grado de cristalinidad para los P3HTs.

P3HT	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	ϕ_c (%)
<i>P1.25</i>	189.0	9.2	159.4	7.5	9
<i>P1.25C</i>	207.0	11.1	179.6	16.8	11
<i>P1.25CTt</i>	207.2	8.4	176.8	15.1	8
<i>P1.00</i>	179.1	6.7	144.8	5.3	7
<i>P0.75</i>	181.3	3.6	160.3	11.9	4
<i>P0.50</i>	184.2	-	179.9	-	-
<i>P0.25</i>	202.6	7.2	171.4	10.1	7
<i>P0.25T</i>	210.2	8.9	182.9	18.8	9
<i>P0.075Ct</i>	185.6	6.0	157.3	9.7	6
<i>P0.05</i>	189.9	3.8	163.2	15.7	4
<i>P0.05T</i>	205.4	8.4	183.9	20.0	9

ΔH_f y ΔH_c son las entalpías de fusión y cristalización

En la [Figura 4.6a](#) se incluye el condensado de los isotermas para toda la serie, mostrando las temperaturas de fusión obtenidas, mismas que se encuentran dentro de los rangos repostados para el P3HT. Renxuan Xie, *et al.*, caracterizaron cuatro polímeros P3HT-RR con M_n en el rango de 21.5 a 36.6 kg/mol, obteniendo T_f 's de 210-240 °C y de 160 °C para un polímero regioaleatorio de $M_n = 2.7$ kg/mol [89]. Jean R. Pouliot, *et al.*, reportaron valores dentro del mismo rango cuando analizaron dos polímeros P3HT sintetizados por DArP y los compararon con los comerciales de Rieke y GRIM, T_f de 224-237 °C y T_c entre 198-208 °C [82]. Las temperaturas de cristalización se incluyen en las isotermas de la [Figura A.11a](#). P0.25T y P0.05T obtuvieron las mayores T_c , mismos que se caracterizaron por un incremento gradual de la temperatura en su reacción de síntesis.

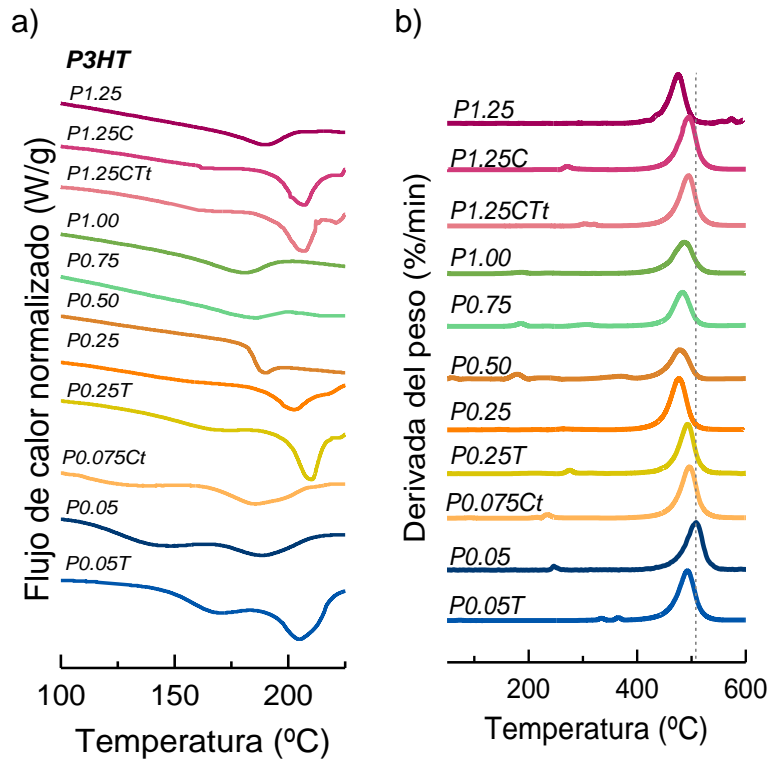


Figura 4.6 a) Isothermas del segundo calentamiento de DSC, velocidad de barrido 10 °C/min y b) temperaturas de descomposición de TGA.

Como el punto de fusión es influenciado por el empaquetamiento de las cadenas y el tamaño de cristal [90], podemos decir que P1.00 tiene la T_f más baja de toda la serie (179.1 °C), y por tanto el más deficiente empaquetamiento y/o tamaño de cristal; lo que se reflejó en su desempeño fotovoltaico, alcanzando la menor PCE. Por otra parte, la mayor T_f no implicó las mayores PCEs (ya que también es un parámetro afectado por los pesos moleculares de las cadenas poliméricas), sin embargo, P1.25C (T_f = 207 °C) alcanzó una PCE = 2.64 %.

4.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Como se observa en la Figura 4.6b, P0.05, P0.075Ct y P1.25C presentaron mayor estabilidad térmica con las mayores temperaturas de descomposición (T_d)



de la serie (ver [Tabla 4.4](#)), cabe señalar que estos polímeros obtuvieron las más altas PCEs. La [Figura A.11b](#), incluye el % de pérdida de masa para los P3HTs.

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de TGA: temperatura de descomposición, pérdida en peso (w_c) y % de residuo.

P3HT	T_d (°C)	w_c(%)	Res. (%)
<i>P1.25</i>	476.6	58.4	41.1
<i>P1.25C</i>	496.5	65.9	31.8
<i>P1.25CTt</i>	495.1	66.5	31.0
<i>P1.00</i>	487.6	49.6	46.9
<i>P0.75</i>	483.0	47.6	48.2
<i>P0.50</i>	478.7	45.6	48.9
<i>P0.25</i>	478.2	64.7	32.7
<i>P0.25T</i>	493.4	63.3	35.5
<i>P0.075Ct</i>	496.3	66.9	31.6
<i>P0.05</i>	507	53.7	32.8
<i>P0.05T</i>	492	66.5	30.8

4.1.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares de los P3HTs fueron analizados mediante la técnica de GPC, las [Figura A.12-A15](#) presentan los cromatogramas y curvas de distribución de peso molecular obtenidos. Como es sabido, una menor cantidad de catalizador en la reacción generó menores M_n , pero también índices de polidispersidad (IPD) cercanos a la unidad ([Tabla 4.5](#)). La estrategia de adición gradual del catalizador evitó la formación de sólido insoluble e incrementó considerablemente el rendimiento de reacción, sin embargo, también disminuyó el valor de M_n como pudo observarse en P1.25 comparado con P1.25C. La formación de estos sólidos insolubles puede ser atribuida a reacciones de entre cruzamiento de las cadenas poliméricas causadas por los defectos- β [76], [91].



Tabla 4.5 Pesos moleculares promedio e Índice de polidispersidad determinados por GPC, N (número de unidades monoméricas).

P3HT	Mw (Da)	Mn (Da)	IPD	N
<i>P1.25</i>	52871 ± 0.2 %	15799 ± 1.2 %	3.3 ± 1.4 %	95
<i>P1.25C</i>	30210 ± 4.5 %	11440 ± 1.0 %	2.6 ± 3.5 %	69
<i>P1.25CTt</i>	47846 ± 3.8 %	13433 ± 5.0 %	3.5 ± 3.3 %	81
<i>P1.00</i>	30156 ± 0.3 %	13400 ± 0.9 %	2.3 ± 0.4 %	81
<i>P0.75</i>	30300 ± 0.4 %	12439 ± 1.9 %	2.4 ± 0.4 %	75
<i>P0.50</i>	24892 ± 1.2 %	12079 ± 1.6 %	2.1 ± 0.4 %	73
<i>P0.25</i>	19929 ± 3.8%	9231 ± 2.5%	2.2 ± 1.3%	56
<i>P0.25T</i>	43138 ± 2.3 %	13400 ± 2.8%	3.2 ± 0.5 %	81
<i>P0.075Ct</i>	7330 ± 0.3%	4871 ± 0.2 %	1.50 ± 0.5 %	29
<i>P0.05</i>	6641 ± 0.4 %	5117 ± 0.1 %	1.3 ± 0.2 %	31
<i>P0.05T</i>	12226 ± 4.4 %	7746 ± 4.6 %	1.6 ± 0.2 %	47

Con un incremento gradual en la temperatura Mn aumentó de 9231 a 13400 Da (de P0.25 y P0.25T), a pesar de que el IPD incrementó, algunas propiedades como T_f (de 202.63 a 210.17 °C) y los parámetros fotovoltaicos mejoraron significativamente (ver [Tabla 4.11](#)). En el caso de P0.05, comparado con su análogo P0.05T, el peso molecular también incrementó, pero IPD se mantuvo cercano a la unidad. Con el objetivo de combinar los beneficios de una adición del catalizador en parcialidades y del incremento gradual de la temperatura de reacción, se sintetizó el polímero P1.25CTt con un mayor tiempo de reacción alcanzando un Mn mayor (13433 Da, comparado con P1.25C), manteniendo una T_f similar, pero con una ligera reducción en su desempeño fotovoltaico. El número de unidades monoméricas de tiofeno (N) en los polímeros sintetizados fue de 95 a 29, obteniendo los mejores desempeños en los dispositivos con un promedio de 30 unidades.

4.1.5 Difracción de rayos X (XRD)

4.1.5.1 XRD de polvos

La serie de polímeros P3HT sintetizados se analizó mediante XRD de polvos (Figura 4.7), observando los dos picos definidos para el P3HT en $2\theta = 5.6^\circ$ correspondiente al plano cristalográfico (100) y en $2\theta = 23^\circ$ del plano (020) asociado con el apilamiento π - π de las estructuras de los anillos de politiofeno [92]. Los picos de mayor intensidad indican una mayor cristalinidad, evidentemente en los difractogramas se observa que los polímeros P0.05 y P0.075Ct presentaron ambos picos de Bragg más definidos y de mayor intensidad, adicionalmente, en ambas muestras se observan picos de baja intensidad correspondientes a los planos (200) y (300), estos dos P3HTs obtuvieron los mejores desempeños fotovoltaicos. P0.25T mostró también el pico correspondiente al plano (100) de gran intensidad comparado con el resto de la serie, su alta cristalinidad puede deberse su mayor peso molecular.

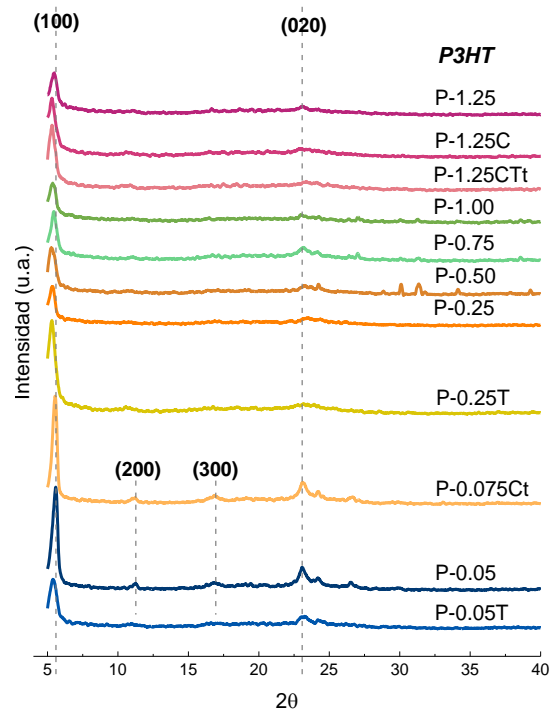


Figura 4.7 Difractogramas de rayos-X de polvos de la serie de polímeros P3HT.

4.1.5.2 XRD de películas

Debido a que el transporte de cargas en las películas de P3HT principalmente se transfiere a través de las direcciones del plano coplanar que involucra el apilamiento π - π , y de la cadena de politiofenos, las propiedades de transporte de carga se ven realmente influenciadas por la cristalinidad del polímero [93]. La serie de P3HTs y su mezcla con el aceptor PC₇₁BM, fueron analizadas mediante difracción de rayos X en películas con tratamiento térmico de 80 °C por 20 min; los resultados se muestran en la [Figura 4.8](#). Para los polímeros P0.05 y P0.075Ct se observan los picos de Bragg (100), (200) y (300) más definidos e intensos que para el resto de la serie, la presencia de los tres planos cristalográficos (*h00*) y la ausencia de planos (*hkl*) adicionales son indicadores de una cristalinidad con orientación de cadena *edge-on* con lamelas y apilamiento π - π orientado paralelamente al sustrato (ver [Figura 4.9](#)) [90]. Los picos localizados en $2\theta = 12.3$ y 24.5° para los polímeros P0.50, P0.75 y P1.00 pueden ser asociadas a especies de oxidación del P3HT también detectadas en los resultados de FT-IR.

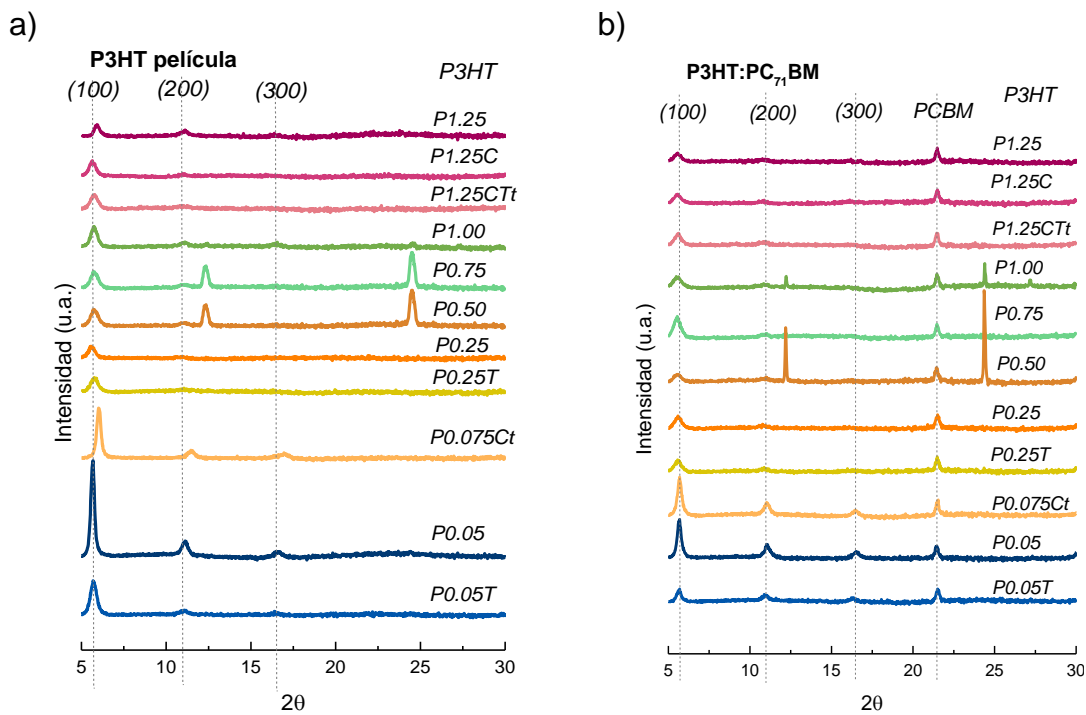


Figura 4.8 Difractogramas de películas de a) P3HT y b) P3HT:PC₇₁BM (1:0.8).

La altura del pico $2\theta_{(100)}$ es proporcional al número de nanodominios del P3HT por unidad de volumen y, por lo tanto, a la cristalinidad de las muestras [94]. Notablemente P0.05 y P0.075Ct mostraron los picos (100) más intensos, tanto en las películas del polímero como en las de su mezcla con el fullereno, como consecuencia de su mayor cristalinidad, los dispositivos fabricados con estos polímeros alcanzaron las mayores PCEs.

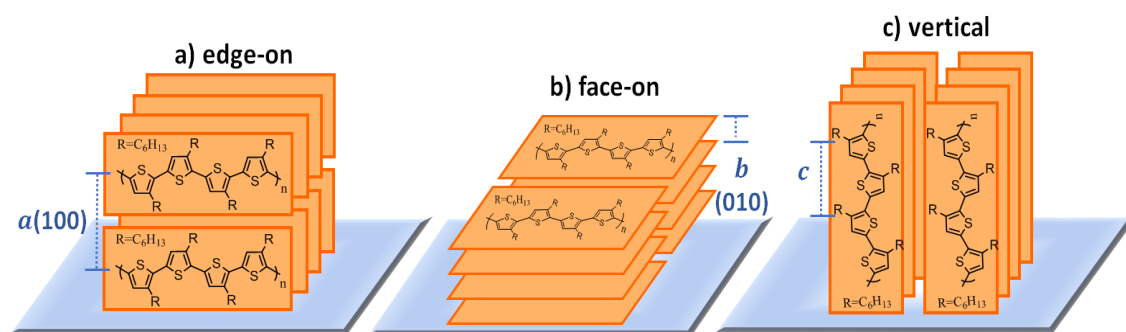


Figura 4.9 Esquema de las orientaciones de las cadenas de P3HT sobre el sustrato y parámetros de red.

En la literatura se reporta la estructura cristalina del P3HT representada por las principales dimensiones a, b, c (ver Figura 4.9) [95], [96]; este polímero forma lamelas de los anillos de tiofeno con apilamiento π - π a lo largo del vector del parámetro (\bar{b}) con un espaciamiento $d_{010} \sim 3.8 \text{ \AA}$, estas están separadas por la cadena alquílica lateral con un espacio inter-lamelar $d_{100} \sim 16 \text{ \AA}$, a lo largo del vector del parámetro (\bar{a}), el vector (\bar{c}) representa la repetición intramolecular de las unidades a lo largo de la estructura del polímero [97].

Para los polímeros sintetizados el parámetro b se estimó mediante la ley de Bragg ($d = n\lambda / (2\sin\theta)$), obteniendo d_{100} alrededor de $15\text{-}16 \text{ \AA}$ para las películas de polímero y valores muy cercanos a los 16 \AA en las películas de P3HT:PC₇₁BM, el espaciamiento d_{010} fue cercano a 3.6 \AA los cuales son valores similares a los reportados en otros trabajos.



Una aproximación del tamaño de cristal del P3HT puede ser obtenida mediante la ecuación de Scherrer [98]:

$$D_{hkl} \cong \frac{0.9\lambda}{F_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Donde D_{hkl} es el tamaño aparente del cristal a lo largo de la dirección (hkl), λ es la longitud de onda de los rayos x (0.154 nm), F_{hkl} es la anchura a media altura de la intensidad a $2\theta_{hkl}$ y θ_{hkl} es el ángulo de difracción. En la [Tabla 4.6](#) se muestran los tamaños de grano y los espaciamentos calculados para los P3HTs sintetizados. Los resultados muestran una clara relación entre el tamaño de cristal del P3HT y el desempeño fotovoltaico de estos en las OSCs, en los casos de P0.05 y P0.075Ct, en que se obtuvieron las mayores PCEs, presentaron los mayores tamaños de cristal en las películas de P3HT (28.23 y 24.93 nm) y P3HT:PC₇₁BM películas (24.3 y 23.73 nm).

Al igual que en este trabajo, otros grupos de investigación han demostrado que el tamaño de cristal del P3HT disminuye cuando se incrementa su peso molecular [90].

Por otra parte, la muestra P0.05T presentó el mayor tamaño de cristal en la mezcla con el PC₇₁BM (24.86 nm), sin embargo, su pobre eficiencia puede ser justificada por su pico de Bragg (100) de menor intensidad comparado con los de P0.05 y P0.075Ct. Los valores D_{100} reportados para el P3HT varían de 7-23 nm dependiendo de múltiples factores como la temperatura del tratamiento térmico, los espesores de las películas, los disolventes empleados, entre otros [98], [99], [100].



Tabla 4.6 Parámetros cristalográficos para las películas de P3HT y P3HT:PC₇₁BM

<i>P3HT</i>	P3HT películas			P3HT:PC ₇₁ BM películas		
	$2\theta_{(100)}$	$d_{(100)}$ (Å)	$D_{(100)}$ (~ nm)	2θ	$d_{(100)}$ (Å)	$D_{(100)}$ (~ nm)
<i>P1.25</i>	5.92	14.92	20.01	5.56	15.88	14.51
<i>P1.25C</i>	5.64	15.66	14.98	5.55	15.91	15.25
<i>P1.25Ct</i>	5.75	15.36	14.74	5.6	15.77	16.40
<i>P1.00</i>	5.74	15.38	16.60	5.55	15.91	13.89
<i>P0.75</i>	5.76	15.33	15.49	5.54	15.94	16.04
<i>P0.50</i>	5.76	15.33	15.14	5.57	15.85	15.72
<i>P0.25</i>	5.6	15.77	15.35	5.59	15.80	16.17
<i>P0.25T</i>	5.77	15.30	14.62	5.58	15.83	17.09
<i>P0.075Ct</i>	6.02	14.67	24.93	5.69	15.52	23.73
<i>P0.05</i>	5.66	15.53	28.23	5.69	15.55	24.30
<i>P0.05T</i>	5.71	15.30	16.76	5.64	15.66	24.86

4.1.5.3 Difracción de rayos X de incidencia rasante de ángulo amplio en dos dimensiones (2D-GIWAXS)

Para un mayor entendimiento de la morfología interna de las películas, se analizaron mediante 2D-GIWAXS; en la [Figura A.16](#) se presentan los patrones típicos de películas para aplicaciones fotovoltaicas. La [Figura 4.10](#) incluye las imágenes de 2D-GIWAXS de los dos polímeros con mayores PCEs en los dispositivos, en películas de polímero puro y en sus mezclas con el PC₇₁BM (las imágenes para el resto de la serie se incluyen en las [Figura A.17](#) y [Figura A.18](#)) en estas se observa la señal (100) típica de una orientación *edge-on* sobre el sustrato. P0.05 y P0.075Ct presentaron picos de Bragg (100) pronunciados y con una forma elíptica característica de películas altamente orientadas [67].

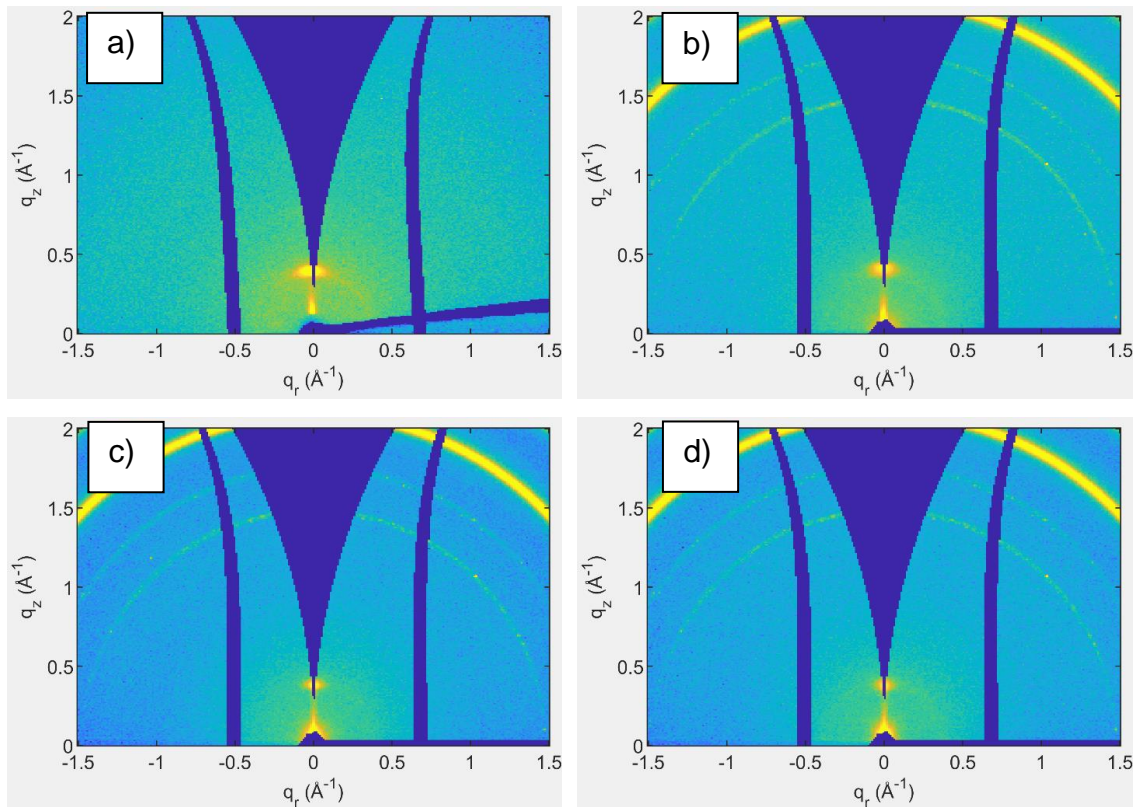


Figura 4.10 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT a) P0.05, b) P0.075Ct; y capas activas c) P0.05:PC₇₁BM, d) P0.075Ct:PC₇₁BM.

Los perfiles 1D en la dirección fuera del plano claramente muestran los picos con las más altas intensidades a 0.39 y 0.41 \AA^{-1} (espaciamiento-d de las lamelas de P3HT de 16.1 y 15.3 \AA) para las muestras P0.05 y P0.075Ct, respectivamente (Figura 4.11a) y en el caso de los polímeros mezclados con el fullereno (Figura 4.11b) los picos se localizaron en 0.38 y 0.37 \AA^{-1} (espaciamiento-d 16.5 y 17 \AA , para P0.05 y P0.075Ct, respectivamente); como en los resultados de XRD, las muestras de menor peso molecular presentaron picos más definidos que el resto de la serie. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de Feng Liu *et al.*, quienes encontraron que un P3HT de 5 kDa se orientaba más fácilmente que las muestras de mayores pesos moleculares [90]. Los perfiles en dirección del plano se incluyen en la Figura A.19, los resultados muestran señales muy débiles de

orientación *face-on* para algunos polímeros, confirmando la orientación predominante *edge-on*.

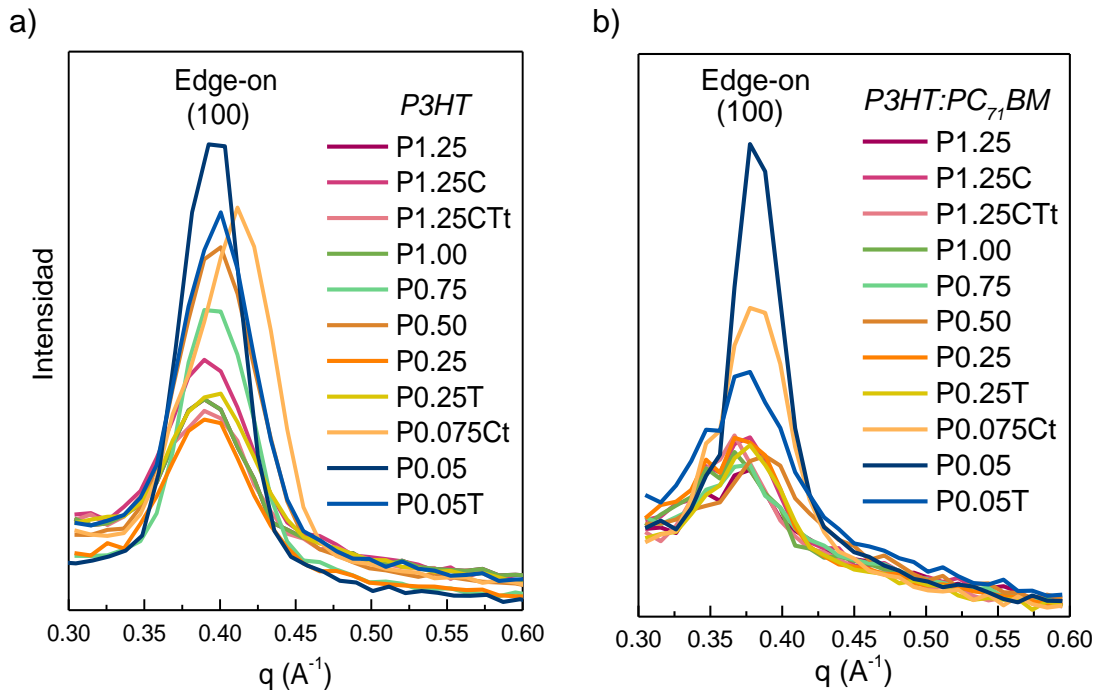


Figura 4.11 Perfiles de 1D GIWAXS en la dirección fuera del plano de a) películas de P3HTs y b) películas de P3HT:PC₇₁BM.

4.1.6 Voltamperometría cíclica

Mediante VC se determinaron los potenciales de oxidación y reducción para calcular los niveles HOMO, LUMO y el *band gap* (E_g) de los P3HTs (ver [Figura A.20](#)). Las mediciones se realizaron en película depositando las muestras por *drop coating* sobre un sustrato de ITO. Todos los potenciales se calibraron con el sistema redox ferroceno/ferricinio (Fc^+/Fc) [101], el cual es el par redox estándar más usado y recomendado por la IUPAC en disolventes no acuosos. Los cálculos electroquímicos se obtuvieron con las ecuaciones siguientes [102]:

$$E_{HOMO} = -(E_{onset}^{ox}(vs. Fc/Fc^+) + 5.1)[eV]$$

$$E_{LUMO} = -(E_{onset}^{red}(vs. Fc/Fc^+) + 5.1)[eV]$$



$$E_g = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|$$

Los valores de E_g obtenidos mediante VC fueron comparados con los calculados por el método óptico usando la ecuación de Einstein ($E_g = h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda$ donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia y λ la longitud de onda) y el espectro de UV-vis para cada muestra (Figura A.21); los resultados se incluyen en la Tabla 4.7. El cálculo del nivel LUMO obtenido por la resta del HOMO^{VC} al valor del E_g óptico no se recomienda debido a que el proceso electroquímico genera especies cargadas (cationes y aniones) mientras que el espectro óptico involucra la excitación de un electrón de su estado estable al primer estado de excitación [103].

Los valores HOMO obtenidos por VC reportados para el P3HT varían entre -4.92 a -5.38 eV, mientras que los valores de LUMO están en un amplio rango de -3.53 a -2.70 eV [104], [105]. La energía de E_g reportada para el P3HT se encuentra entre 1.9-2.0 eV [106].

Se ha propuesto en otras investigaciones que los niveles HOMO bajos, probablemente evidencian un mayor número de defectos- β en la cadena polimérica, los cuales afectan el empaquetamiento e incrementan los potenciales de oxidación [105]; esta propuesta se confirmó en los dispositivos fabricados con P1.00 y P1.25, los dos polímeros que presentaron defectos- β en su estructura alcanzando las eficiencias más bajas (0.95 y 1.41 %, respectivamente) para los cuales los niveles HOMO correspondientes, fueron los más bajos (-5.80 y -5.85 eV); por otra parte, los P3HTs que alcanzaron las mayores PCEs, P0.05 y P0.075Ct, presentaron los valores de HOMO menos negativos de la serie (-5.57 y -5.44 eV).



Tabla 4.7 Valores de HOMO, LUMO y band gap determinado por voltamperometría cíclica y método óptico, y disociación del excitón.

<i>P3HT</i>	$E_{\text{HOMO}}^{\text{VC}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{VC}}$ (eV)	E_{g}^{VC} (eV)	λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	Disociación del excitón (eV) ^a
<i>P1.25</i>	-5.85	-3.79	2.06	649	1.91	0.11
<i>P1.25C</i>	-5.57	-3.62	1.95	645	1.92	0.28
<i>P1.25CTt</i>	-5.75	-3.71	2.04	641	1.93	0.19
<i>P1.00</i>	-5.80	-3.87	1.93	635	1.95	0.03
<i>P0.75</i>	-5.78	-3.85	1.93	641	1.93	0.05
<i>P0.50</i>	-5.59	-3.76	1.83	644	1.93	0.14
<i>P0.25</i>	-5.54	-3.65	1.89	652	1.90	0.25
<i>P0.25T</i>	-5.58	-3.66	1.92	657	1.89	0.24
<i>P0.075Ct</i>	-5.57	-3.66	1.91	655	1.89	0.24
<i>P0.05</i>	-5.44	-3.54	1.90	648	1.91	0.36
<i>P0.05T</i>	-5.39	-3.47	1.92	638	1.94	0.43

^a LUMO donador – LUMO aceptor.

En la [Figura 4.12](#) se muestra un diagrama de los niveles energéticos de los componentes de los dispositivos fabricados. Una aproximación de la energía de disociación del excitón puede obtenerse de la diferencia entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor, típicamente se ha sugerido que este valor debería ser, por lo menos, 0.3 eV [107], sin embargo, recientemente se ha demostrado que los excitones pueden disociarse exitosamente aun entre una diferencia extremadamente pequeña de las energías de los niveles LUMO del donador y el aceptor [108]. De las muestras analizadas en esta investigación, P0.05 y P0.075Ct, con las energías de disociación más cercanas a 0.3 eV, alcanzaron las mejores PCEs, por el contrario, P1.00 y P1.25 con los peores desempeños fotovoltaicos, tienen algunos de los valores más bajos de la energía de disociación del excitón. Para P0.05T que presentó la mayor energía de

disociación (0.43 eV), otros parámetros como la cristalinidad influenciaron el desempeño obtenido.

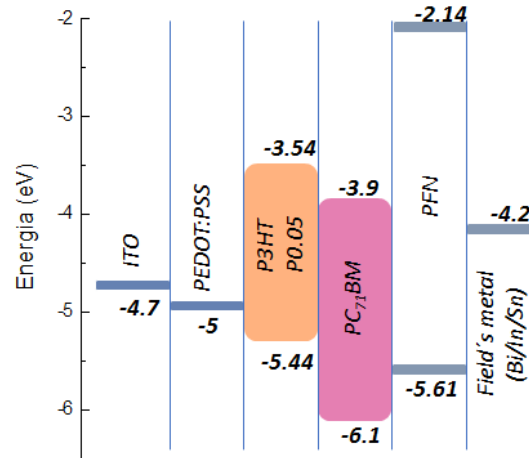


Figura 4.12 Niveles energéticos de los componentes de las OSCs. Para el P3HT valores experimentales, para el resto, valores reportados [106], [107].

4.2 Cálculos teóricos

Para modelar los sistemas estudiados, se inició calculando la cadena polimérica con una proporción óptima HT y HH. 94 % HT y 6 % HH según lo encontrado en este trabajo para P0.05; se optimizaron dos cadenas poliméricas compuestas de 16 unidades HT y una HH (HT16/HH) con las lamelas orientadas en *edge-on* (a una distancia promedio de 16 Å, determinada experimentalmente) y *face on* (a una distancia promedio de 3.8 Å, también determinada con los datos experimentales) como se muestra en la [Figura 4.13](#). Se encontró que las estructuras presentan un patrón regular con un ligero giro y curvatura. La RR observada, la cual se favorece por la composición HT, es un factor importante que mejora la movilidad de carga, como ha sido reportado, una disminución en la RR disminuye la movilidad [111].



Figura 4.13 Geometrías optimizadas para dos cadenas de P3HT en configuración a) *edge-on* y b) *face-on*. La vista lateral y superior se muestra para cada caso.

Como el polímero es el donador de electrones, se calculó el E_g y las energías de ionización (EI) para ambas configuraciones, los resultados se presentan en la [Tabla 4.8](#), claramente el E_g y la EI obtenidos de la configuración *edge-on* son menores que los de la orientación *face-on*, de acuerdo a los resultados de este trabajo, las mejores PCEs se obtuvieron con polímeros con orientación predominate *edge-on*. Posteriormente se calculó el E_g del electro-aceptor PC₇₁BM obteniendo un valor de 2.46 eV, el cual es similar al reportado, 2.20 eV [109]. La mezcla del polímero con el fullereno se modeló en un sistema de dos capas de tres unidades HT que están por encima y por debajo del fullereno (se optimizó a una distancia promedio de 17 Å, de acuerdo con los datos experimentales). Las isosuperficies de los orbitales moleculares frontera se muestran en la [Figura 4.14](#).

Tabla 4.8 Band gap (E_g) y energías de ionización (IE) calculados para las cadenas de P3HT, el PC₇₁BM y el sistema compuesto por ambos.

	E_g (eV)	IE (eV)
HT16/HH (<i>face-on</i>)	2.95	5.68
HT16/HH (<i>edge-on</i>)	2.68	5.49
PC ₇₁ BM	2.46	5.66
HT3/PC ₇₁ BM/HT3	1.97	5.46

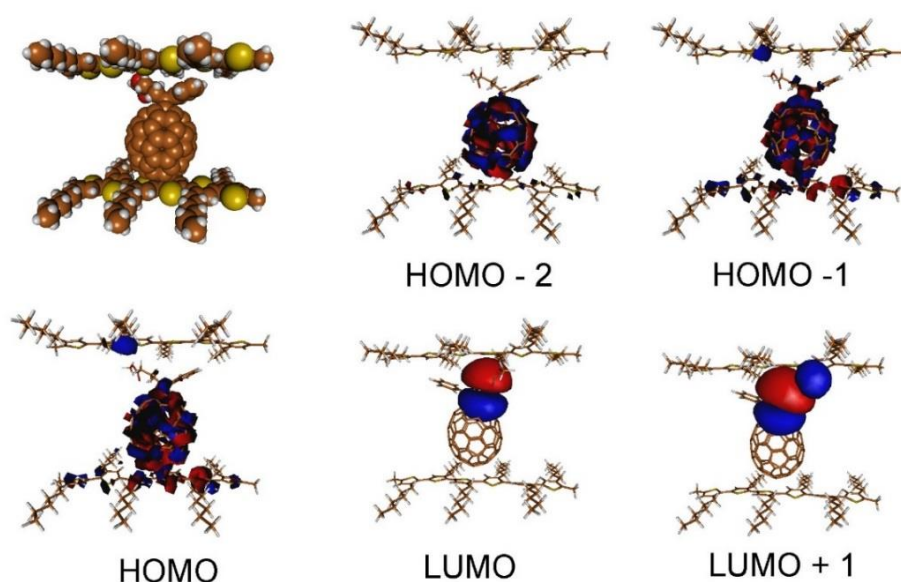
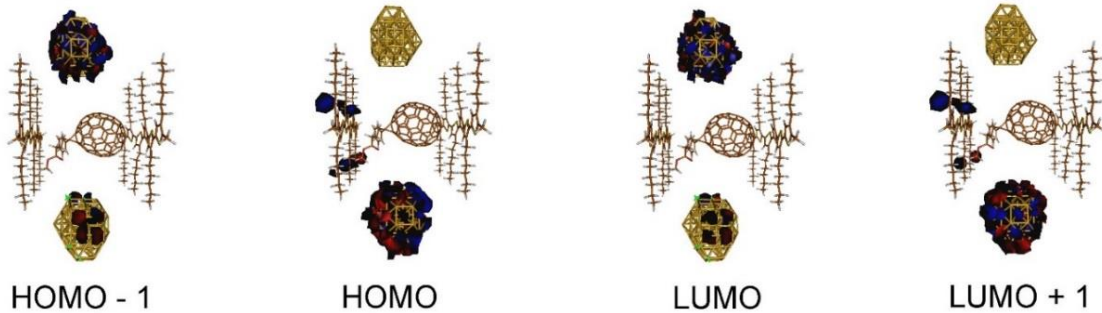


Figura 4.14 Geometrías optimizadas para HT3/PC₇₁BM/HT3 e isosuperficies de sus orbitales frontera.

El E_g calculado de 1.97 eV concuerda bien con los valores experimentales determinados en este trabajo, en el rango de 1.89 a 1.94 eV. Adicionalmente del análisis de las isosuperficies de los orbitales frontera, y en particular del HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, es posible identificar el origen del electrón excitado por los fotones localizado tanto en el polímero como en la caja del fullereno. Este electrón es el promovido del LUMO localizado en la cadena lateral del PC₇₁BM. Finalmente, con el objetivo de investigar el efecto de la orientación en la PCE, se calculó el sistema en presencia de dos cúmulos metálicos de setenta átomos de

cobre cada uno y se trazaron las isosuperficies de los orbitales frontera (ver Figura 4.15).

A) Edge-on



B) Face-on

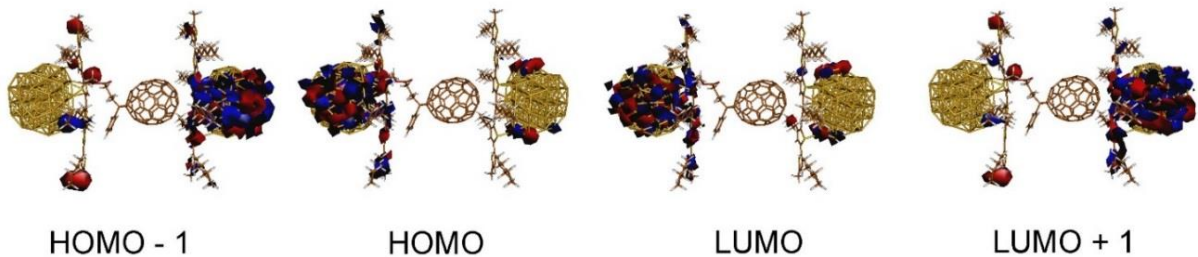


Figura 4.15 Geometría optimizada para el sistema HT3/PC₇₁BM/HT3 – (Cu₇₀)₂ en configuración *edge-on* y *face-on*, e isosuperficies de sus orbitales frontera.

Dado que durante la operación de las OSCs los electrones y los huecos casi libres son transferido a los electrodos metálicos se espera ver en los orbitales moleculares que el HOMO recibe el hueco y el LUMO el electrón. Interesantemente se encontró que en la orientación *edge-on* se presentaron los orbitales requeridos en los lados opuestos de los grupos metálicos; mientras que en la configuración *face-on*, fue hasta el LUMO+1 que se encontró la pareja necesaria para el HOMO para permitir el flujo del electrón. Además, los orbitales π de la cadena polimérica, los cuales están paralelos a las cadenas, tienen una mejor orientación y traslape con los orbitales del electrodo en la orientación *edge-on*, proporcionando indicios que ayuden a entender la razón por la cual las mejores PCEs de este estudio se obtuvieron con polímeros orientados *edge-on*.



4.3 Caracterización óptica de los P3HTs

Los espectros de absorción y emisión se midieron para los polímeros sintetizados en solución, usando clorobenceno como disolvente. La [Figura 4.16](#) muestra las máximas longitudes de onda de las absorciones de las transiciones π - π^* y de la fluorescencia. Adicionalmente, mediante la ley de Lambert Beer, ($A = \epsilon lC$, en donde A es la absorbancia, l la longitud de la celda, ϵ el coeficiente de absorción molar y C la concentración), se determinó el coeficiente de absorción molar con la recta de compensación y se calculó el desplazamientos de Stokes para cada polímero los resultados se incluyen en la [Tabla 4.9](#).

Las bajas absorciones pueden deberse a los bajos pesos moleculares [\[112\]](#), por ejemplo, P0.05 y P0.075Ct que tienen los valores más bajos de M_n , presentaron las más bajas λ_{max} (448 nm), el mismo valor se obtuvo para P1.00 y 1.25, ambas muestras con los mayores M_n (13400 y 15799 Da, respectivamente), sin embargo, se ha encontrado que valores menores de λ_{max} de absorción, pueden atribuirse a la presencia de defectos- β [\[113\]](#), para el caso de estos dos últimos polímeros, su desplazamiento hacia el azul puede explicarse por este tipo de defectos en su estructura. Por otra parte, los polímeros con bandas de absorción más desplazadas al rojo son P0.25T ($\lambda_{max} = 458 \text{ nm}$) y P1.25CTt ($\lambda_{max} = 454 \text{ nm}$), ambos con los más altos M_n (13400 and 13433 Da) del grupo de los polímeros libres de ramificaciones.

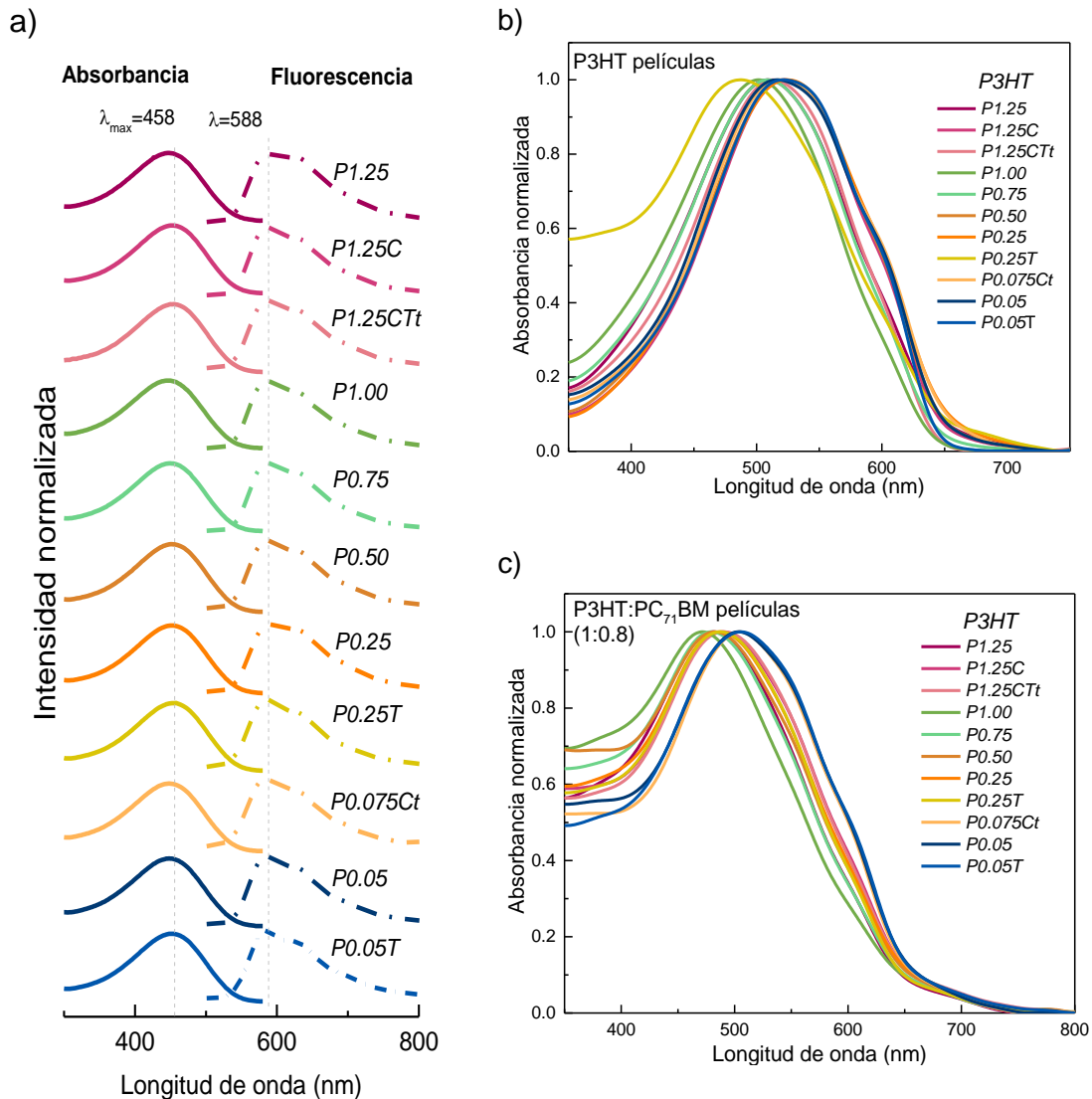


Figura 4.16 a) Absorbancia y fluorescencia de los P3HTs en clorobenceno, espectros UV-vis de películas de b) P3HT y c) P3HT:PC₇₁BM.

Cuando los polímeros se depositaron en películas y recibieron el mismo tratamiento térmico aplicado a las capas activas de las OSCs, los espectros de UV-vis (Figura 4.16b) mostraron que la banda de absorción de P0.25T fue la más desplazada hacia el azul, (487 nm, ver Tabla 4.10), este polímero fue uno de los de mayor Mn del grupo libre de defectos-β, con alta RR (93 %) y también con una de las más altas T_c, sin embargo, cuando se depositó en película presentó una pobre cristalinidad como lo respaldan los picos de Bragg, tal vez, debido a que



tiene uno de los más altos valores de IPD (3.2) afectando así el apilamiento π - π en estado sólido.

Tabla 4.9 Parámetros ópticos de los P3HTs en clorobenceno.

P3HT	Absorbancia	Emisión	Desplazamiento de Stokes	ϵ
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	(cm^{-1})	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
<i>P1.25</i>	448	586	5256	160834
<i>P1.25C</i>	452	585	5029	306020
<i>P1.25CTt</i>	454	585	5029	481707
<i>P1.00</i>	448	583	5168	184518
<i>P0.75</i>	450	584	5098	186461
<i>P0.50</i>	452	585	5029	202082
<i>P0.25</i>	450	588	5215	336285
<i>P0.25T</i>	458	586	4769	630202
<i>P0.075Ct</i>	448	583	5169	147153
<i>P0.05</i>	448	583	5168	89138
<i>P0.05T</i>	452	583	4971	221768

ϵ es el coeficiente de absortividad molar.

Tabla 4.10 Bandas de absorción para las películas de P3HT y P3HT:PC₇₁BM.

P3HT	P3HT película	P3HT:PC₇₁BM película
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
<i>P1.25</i>	509	482
<i>P1.25C</i>	523	490
<i>P1.25CTt</i>	513	490
<i>P1.00</i>	502	472
<i>P0.75</i>	509	479
<i>P0.50</i>	522	482
<i>P0.25</i>	525	487
<i>P0.25T</i>	487	487
<i>P0.075Ct</i>	519	504
<i>P0.05</i>	516	504
<i>P0.05T</i>	522	506

También se observó que las muestras P1.25, P0.75 y P1.00 son de las más desplazadas hacia el azul, lo que puede explicarse por los defectos- β y la baja



RR (87 %) en P1.25 y P1.00, y la baja RR (89 %) de P0.75., adicionalmente, estos tres polímeros presentaron defectos terminales H de la reacción colateral de debromación. P0.25, P1.25C, P0.50, P0.05T, P0.075 y P0.05 presentaron las bandas de absorción más desplazadas al rojo, y se observó un ligero hombro alrededor de 600 nm en los espectros de absorción, como evidencia de un mejor empaquetamiento π - π .

4.4 Capas activas

4.4.1 Propiedades ópticas

Las mezclas de P3HT:PC₇₁BM fueron estudiadas por UV-vis, los espectros obtenidos se muestran en la [Figura 4.16c](#) y los valores de absorción máxima se incluyen en la [Tabla 4.10](#). En las capas activas de P0.075Ct, P0.05 y P0.05T se observó un ligero hombro de vibración que refleja un mayor orden en la cadena [\[114\]](#), estos presentaron las bandas de absorción más desplazadas al rojo, lo que también está relacionado con un mayor orden cristalino. Es importante recordar que P0.05 y P0.075Ct lograron las mejores PCEs; en este caso el desplazamiento hacia el rojo de P0.05T podría deberse a la influencia de un mayor peso molecular al de estos dos polímeros. En contraste, las bandas de absorción más desplazadas hacia el azul fueron las de las capas activas de P1.00 (472 nm) y P1.25 (482 nm), mismos que alcanzaron las más bajas PCEs.

4.4.2 Morfología y espesor

Debido a que las longitudes de difusión del excitón son de alrededor de 5-10 nm [\[115\]](#), el desempeño en las OSCs con estructura BHJ depende drásticamente de la morfología local de la interfase D-A [\[116\]](#). Además, la rugosidad de la superficie afecta la transferencia y la colección de transportadores de carga, esto es, una baja rugosidad permite un mejor contacto superficial entre la interfase de las

capas mejorando así la colección de las cargas en los electrodos, incrementando la J_{sc} y de esa forma las PCEs [117]. La morfología superficial de las capas activas se estudió mediante AFM, observando topografías similares y superficies muy lisas de R_{rms} (raíz cuadrática media de la rugosidad) de alrededor de 1 nm (en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$) mediante esta misma técnica, también se midieron los espesores de las capas activas, los cuales fueron de aproximadamente 100 nm para todos los polímeros analizados, las imágenes se muestran en la [Figura 4.17](#) para el polímero P0.05y en las [Figura A.22-24](#) para el resto de la serie.

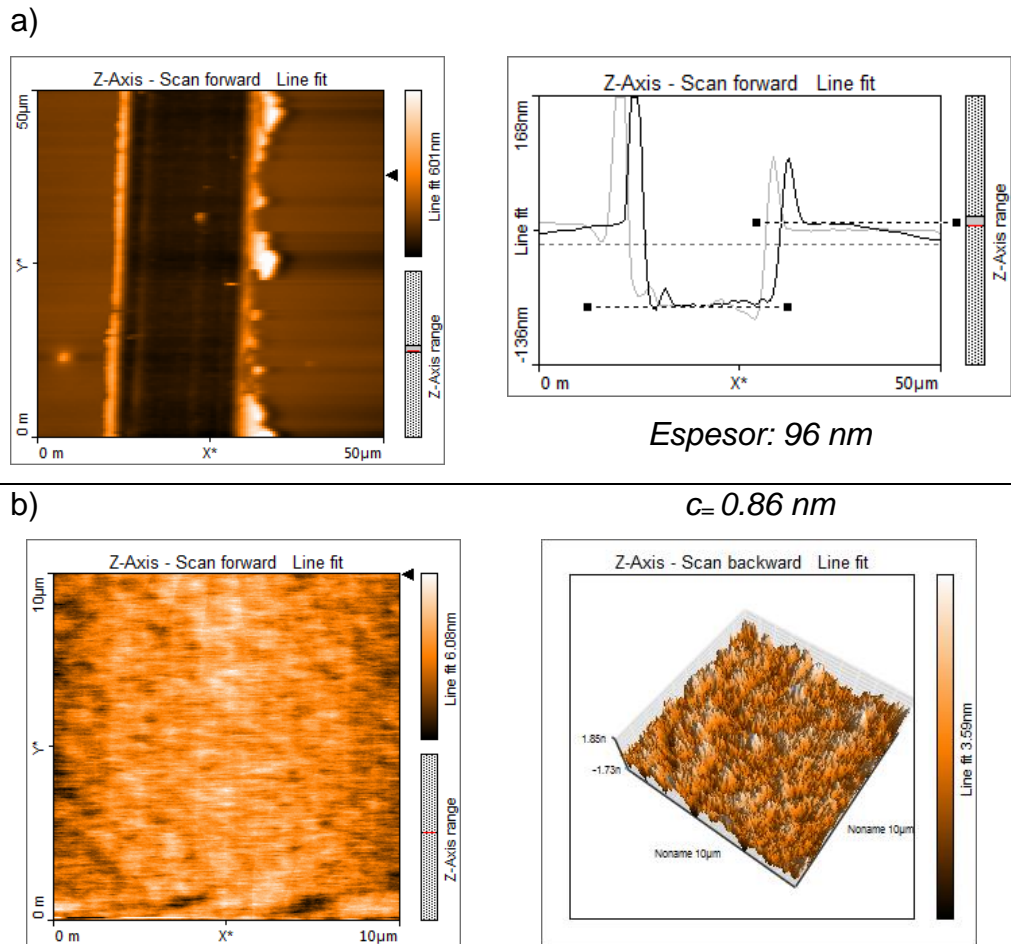


Figura 4.17 Imágenes de AFM para la capa activa P0.05:PC₇₁BM a) espesor y b) rugosidad de la superficie.

4.5 Desempeño fotovoltaico de las OSCs

4.5.1 Curvas J-V

Los polímeros fueron aplicados en la capa activa de OSCs y se determinaron sus PCEs mediante curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V), la mejor curva para cada polímero se muestra en la [Figura 4.18](#) y en la [Tabla 4.11](#) se condensan sus parámetros fotovoltaicos. Claramente se observa que P0.075Ct y P0.05 alcanzaron los valores más altos de J_{sc} (9.44 y 9.84 mA/cm^2) y FF (0.57 y 0.56), con un V_{oc} de 0.64 y 0.65 V, y, por lo tanto, las mejores PCEs (3.42 y 3.59 %, respectivamente). Se ha reportado que cuanto mayor es la cristalinidad del P3HT de bajo Mw, menor es el V_{oc} debido a una disminución en la energía del estado de transferencia de carga [118], sin embargo, en este trabajo, P0.075Ct y P0.05 presentaron los mejores V_{oc} del grupo de los polímeros libres de defectos- β en su estructura, ambos polímeros con alta cristalinidad y los más bajos Mn.

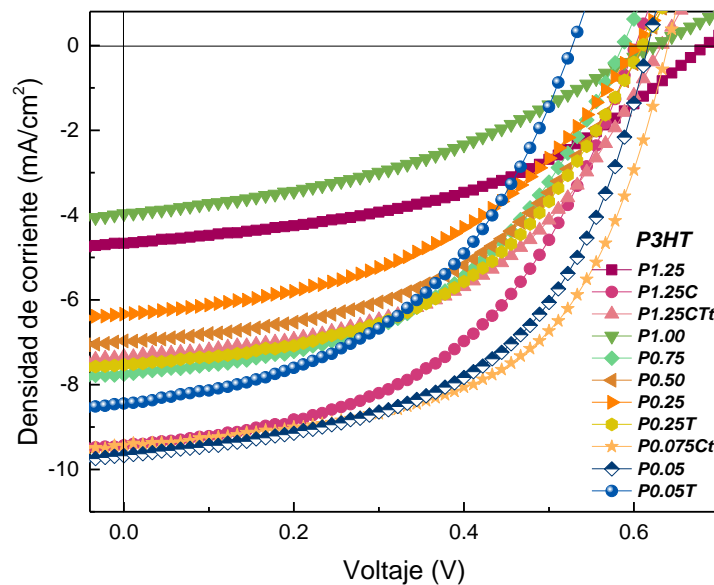


Figura 4.18 Condensado de curvas J-V para la serie de P3HTs (se muestra la curva de mayor eficiencia de las cinco de más alta PCE para cada muestra).

Por su baja calidad estructural, explicada en las secciones anteriores para P1.00 y P1.25, sus valores de J_{sc} disminuyeron considerablemente, alcanzado los más



bajos desempeños (0.95 y 1.41 %) en las OSCs. Sin embargo, la estrategia de una adición gradual del contenido de catalizador mejoró la calidad del polímero, en el caso de P1.25C, con respecto a P1.25 y sus parámetros fotovoltaicos mejoraron considerablemente duplicando su eficiencia ($J_{sc}= 9.42 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}= 0.60 \text{ V}$, $FF= 0.49$, $PCE= 2.80 \%$).

Tabla 4.11. Condensado de parámetros fotovoltaicos.

<i>P3HT</i>	V_{oc} (V)	J_{sc}		FF	PCE (%)	EQE^{500} (%)
		J_{sc}	J_{sc}^{EQE}			
		(mA/cm ²)				
<i>P1.25</i>	0.68 (0.68 ± 0.01)	4.68 (4.39 ± 0.17)	4.57	0.44 (0.44 ± 0.01)	1.41 (1.31 ± 0.07)	29
<i>P1.25C</i>	0.60 (0.61 ± 0.01)	9.42 (8.42 ± 0.62)	8.82	0.49 (0.52 ± 0.02)	2.80 (2.64 ± 0.11)	50
<i>P1.25CTt</i>	0.63 (0.62 ± 0.01)	7.38 (7.44 ± 0.25)	7.59	0.49 (0.47 ± 0.02)	2.29 (2.18 ± 0.07)	48
<i>P1.00</i>	0.62 (0.61 ± 0.01)	3.97 (3.82 ± 0.15)	3.27	0.39 (0.38 ± 0.01)	0.95 (0.90 ± 0.07)	22
<i>P0.75</i>	0.59 (0.59 ± 0.01)	7.75 (7.58 ± 0.29)	6.58	0.48 (0.45 ± 0.02)	2.19 (2.02 ± 0.11)	40
<i>P0.50</i>	0.61 (0.62 ± 0.02)	6.93 (6.59 ± 0.32)	6.60	0.49 (0.49 ± 0.00)	2.07 (1.99 ± 0.08)	39
<i>P0.25</i>	0.60 (0.59 ± 0.01)	6.35 (6.19 ± 0.32)	6.03	0.45 (0.44 ± 0.02)	1.72 (1.61 ± 0.09)	37
<i>P0.25T</i>	0.61 (0.61 ± 0.01)	7.54 (7.49 ± 0.36)	7.02	0.48 (0.47 ± 0.02)	2.23 (2.16 ± 0.06)	45
<i>P0.075Ct</i>	0.64 (0.63 ± 0.01)	9.44 (9.00 ± 0.25)	8.87	0.57 (0.57 ± 0.02)	3.42 (3.22 ± 0.18)	54
<i>P0.05</i>	0.65 (0.64 ± 0.01)	9.84 (9.00 ± 0.59)	8.21	0.56 (0.55 ± 0.01)	3.59 (3.20 ± 0.24)	52
<i>P0.05T</i>	0.53 (0.52 ± 0.01)	8.44 (7.79 ± 0.52)	6.96	0.46 (0.47 ± 0.01)	2.07 (1.93 ± 0.13)	40

(Valores medios y desviación estándar para las mejores cinco OSCs).

Adicionalmente, cuando la temperatura de reacción se incrementó gradualmente, en el caso del polímero P0.25T comparado con P0.25, todos los parámetros se mejoraron mostrando un incremento en la PCE de ~30 %; en este caso el aumento de J_{sc} podría deberse al incremento de M_n (de 9231 a 13400 Da).

4.5.2 Eficiencia cuántica externa (EQE)

La [Figura 4.19](#) muestra los espectros de EQE de los P3HTs, para las OSCs de P3HT:PC₇₁BM, se ha determinado que, considerando un máximo de EQE de 100 %, el valor de J_{sc} sería de alrededor de 18.7 mA cm⁻² [119]. Los valores de J_{sc} fueron estimados por la integración de los espectros de EQE y comparados con los obtenidos en las curvas J-V, obteniendo una desviación estándar de 1 a 6 %. Los polímeros P0.075Ct y P0.05 lograron la mayor EQE (54 y 52 % a 500 nm, respectivamente), mientras que P1.00 y P1.25 alcanzaron solo 22 y 29 %, respectivamente (ver [Tabla 4.11](#)).

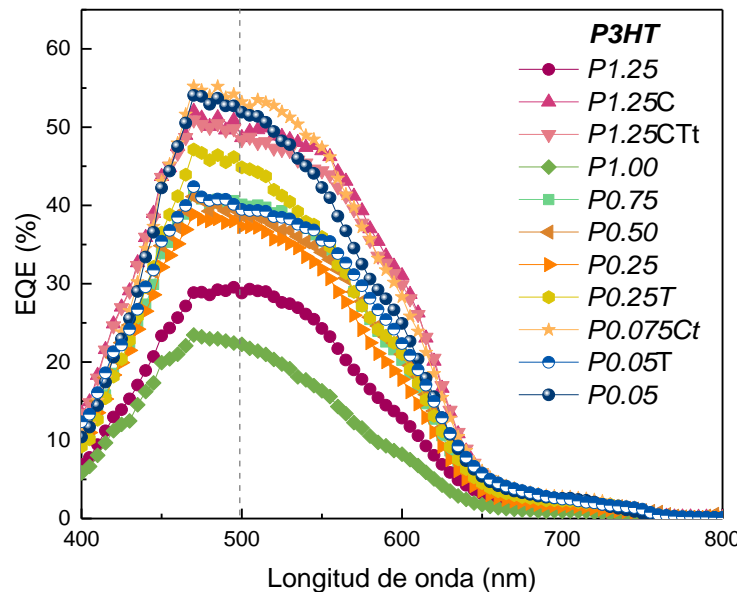


Figura 4.19 Espectros de EQE para la serie de polímeros P3HTs.



4.6. Comparativo con otros dispositivos reportados

En la [Tabla 4.1](#) se presenta un comparativo de las eficiencias logradas con P3HT sintetizado por DArP, en algunas investigaciones estas fueron comparadas con las PCEs generadas por polímeros sintetizados por el método de Stille; en la mayoría de los casos se reportan PCEs cercanas al 3%.

Tabla 4.12 Comparativo con otros P3HTs sintetizados por DArP.

Método de síntesis	Mn (kDa)	IPD	RR (%)	J _{sc} (mA _c m ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)	Configuración del dispositivo y detalles	Ref.
Stille	17.9	2.4	93	8.34	0.59	0.58	2.86		
DArP, Fagnou	21.6	3.5	95	8.61	0.60	0.58	2.99	ITO/PEDOT:PSS/capa activa/Al	
DArP, Ozawa	14.0	2.0	94	8.50	0.60	0.57	2.92		[25]
DArP, Ozawa (Me-THF)	19.7	2.1	96	9.40	0.59	0.59	3.28	P3HT:PC ₆₁ BM (1:0.8), secado con N ₂	
DArP	16	2.8	-	8.50	0.59	0.54	2.70	ITO/PEDOT:PSS/capa activa /Al	
Stille	18	2.5	-	9.20	0.60	0.57	3.15	Procesadas en o-DCB, P3HT:PC ₆₁ BM (1:0.9)	[112]
DArP	13	1.4	95	10.42	0.57	0.60	3.60	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₁ BM/Ca/Al	[120]
DArP, Fagnou P0.05	5.1	1.3	94	9.84	0.65	0.56	3.59	Procesadas en o-DCB	
								ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₇₁ BM/PFN /FM, PCE ~3% con PC ₆₁ BM	El mejor en este trabajo
								Procesadas a condiciones ambientales	



Los dispositivos basados en P3HT:PCBM son los sistemas más ampliamente estudiados en OSCs, tal vez porque estos son considerados como uno de los sistemas más competitivos comercialmente para su empleo en OSCs. Las más altas eficiencias reportadas para estas capas activas han sido obtenidas con polímeros que usan monómeros metalados para su síntesis y en algunos casos empleando tratamientos térmicos a altas temperaturas, como Burak Kadem, *et al.* quienes reportaron una PCE de 5.5 % con un tratamiento térmico de 140 °C (configuración de las celdas: ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ Al), y su fabricación en cámara de guantes [121], lo que implica desventajas para su escalamiento. El mejor polímero de este trabajo resultó ser competitivo en cuanto a las PCEs alcanzadas, pero con las ventajas de la DArP y de la fabricación de las OSCs bajo condiciones ambientales. Por otra parte, Ning Li, *et al.*, sugieren mediante aproximaciones teóricas, que con el P3HT podría alcanzarse una PCE de alrededor del 20% si se encontrara el aceptor adecuado [19], en este caso, las moléculas diferentes al fullereno han surgido como alternativas prometedoras, adicionalmente, las atractivas propiedades del P3HT le mantienen como una atractiva opción para la comercialización y producción a gran escala [122].

4.7 Estabilidad de las OSCs

Uno de los principales retos de las OSCs es su deficiente estabilidad, la [Figura 4.20](#) muestra el comportamiento de degradación de las OSCs no encapsuladas con el polímero donador de menor peso molecular, P0.075Ct de acuerdo a los protocolos de laboratorio del primer nivel establecidos, ISOS-D-1 e ISOS-L-1 [123].

Notablemente, un efecto directo del oxígeno y la humedad del ambiente ha sido observado en la estabilidad debido a la oxidación de su capa orgánica; el decaimiento inicial en las gráficas de estabilidad es debida a la degradación interfacial causada por factores extrínsecos como la humedad, y la decadencia

más prolongada es causada por el factor intrínseco de la oxidación de la capa activa. Por otra parte, cuando los materiales orgánicos se exponen a la luz, pueden ocurrir reacciones fotoquímicas y causar una disminución en sus propiedades eléctricas [124]. En partículas, se observó un decaimiento al 80 % de su desempeño inicial a $t_{80}=24$ h en oscuridad (ISOS-D-1) y t_{50} después de 456 h. Bajo condiciones de iluminación (ISOS-L-1) t_{80} fue a las 3h.

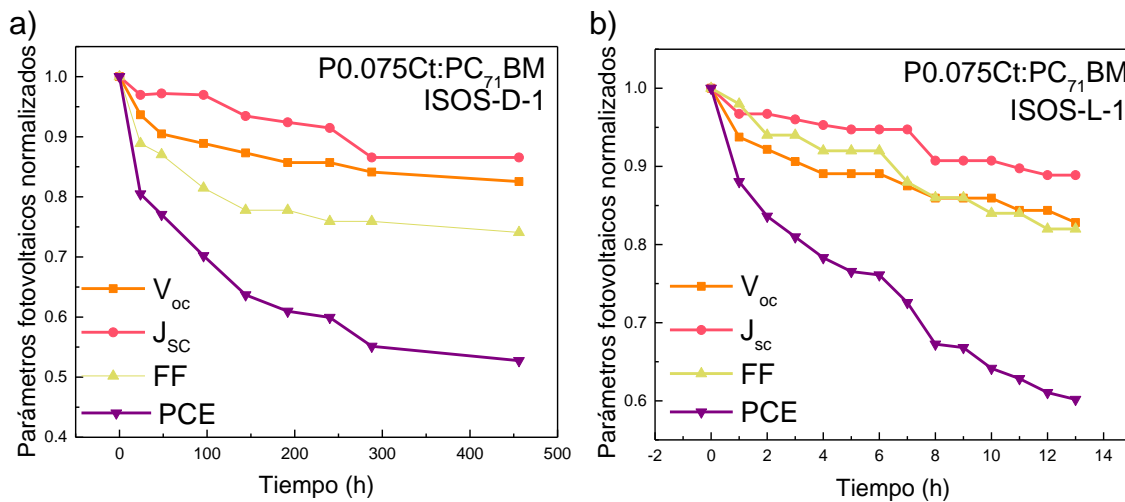


Figura 4.20 Evolución de los parámetros fotovoltaicos de las OSCs de P.075Ct bajo los protocolos a) ISOS-D-1 y b) ISOS-L-1.

4.8 Influencia de las propiedades del P3HT en la eficiencia de las OSCs

La morfología de las capas activas en celdas solares con estructura BHJ es un parámetro que influye en la eficiencia de los dispositivos, se ha demostrado que el control del secado de la película mediante tratamiento térmico mejora la cristalinidad y optimiza la morfología, así como también incrementa la movilidad y la conductividad de las películas de P3HT, y por tanto la eficiencia de las celdas [125], [126]. En todos los polímeros sintetizados se presentó una rugosidad óptima (~1 nm). Por otra parte, una RR elevada es característica de cadenas poliméricas con una longitud de conjugación más larga con alta tendencia a auto



ensamblarse en una estructura ordenada y parcialmente cristalina lo que implica una mejor conductividad, (movilidad de cargas para P3HT 98 % RR: $1.81 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [127] y por tanto un mejor resultado en las PCEs [128]. En la [Figura 4.21a](#) es evidente que la RR y los defectos- β impactan drásticamente en la PCE de los dispositivos. Los polímeros P1.25 y P1.00 tuvieron la menor RR y fueron los únicos que presentaron defectos de ramificaciones en su estructura, ambas características provocaron que alcanzaran las peores PCEs de la serie. Contrariamente, las mejores PCEs fueron obtenidas con polímeros de alta RR, aunque este parámetro no fue el determinante.

Con respecto al peso molecular, ha sido demostrado que un incremento de este propicia una mejora en el desempeño de las OSCs, así como también aumenta su estabilidad térmica, y la movilidad de los transportadores de carga [129], [130], [131]. También se ha demostrado que el peso molecular del P3HT modifica la microestructura del polímero, esto es, bajos Mn forman una fase, una estructura parafínica y altos Mn forman una estructura semi-cristalina con dominios cristalinos embebidos en una matriz amorfa lo que permite una disminución en la recombinación electrón-hueco [132]. Diversos trabajos han confirmado que un mayor peso molecular mejora el desempeño de las celdas de P3HT:PCBM, considerando un rango de 20-30 kDa como el óptimo [133]. Por ejemplo, una revisión de dispositivos de P3HT:PCBM analizó un amplio rango de Mn (2.2 a 280 kDa) y concluyó que para valores de entre 20-50 kDa, la movilidad de transportadores de carga era superior y por lo tanto las PCEs también [134]. Sin embargo, en este trabajo, los mejores desempeños de los dispositivos fotovoltaicos (3.4 y 3.6 %) fueron conseguidos con polímeros de bajo Mn (4.9 y 5.1 kDa) y valores de IPD cercanos a la unidad (ver [Figura 4.21b](#)); se ha reportado en la literatura que valores similares de Mn (4.5-5.6 kDa) han alcanzado PCEs de alrededor de 0.25 a 1.35 % [90], [135], [136]; adicionalmente se reportó que un P3HT con Mn (4.4 kDa) comparable con el de P0.05 se

adicionó a la capa activa de P3HT:PCBM, donde el donador era de 77.5 kDa (IPD= 1.15, RR= 97.5%) y se consiguió incrementar la PCE de 2.54 a 3.4 % [137].

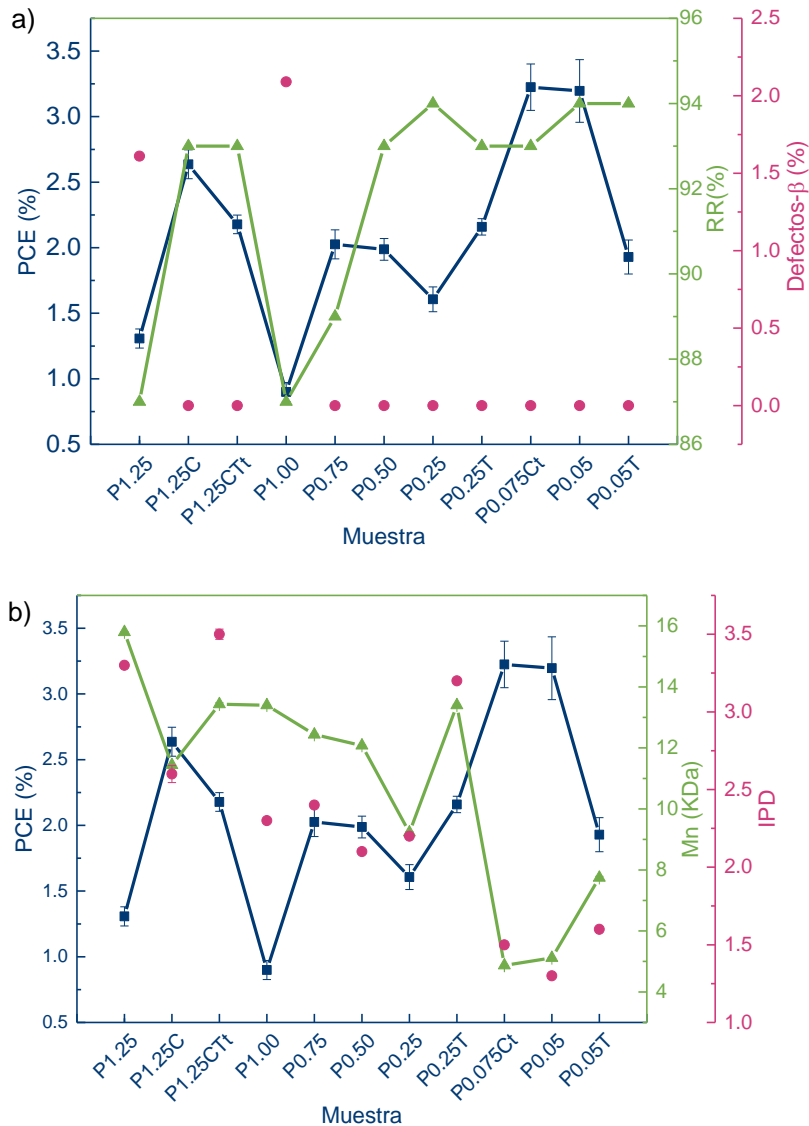


Figura 4.21 Comparativo de las PCEs contra las principales propiedades estructurales de los P3HTs a) RR, defectos-β, b) Mn and IPD.

En el caso de P0.05T en el cual el Mn, la RR, el IPD, la orientación cristalográfica e incluso los tamaños de cristal en la mezcla P3HT:PC₇₁BM son similares a los de los mejores polímeros, aparentemente la diferencia en la intensidad de los

picos de Bragg puede explicar su inferior desempeño (ver [Figura 4.22](#)). Claramente, se observa que la característica determinante para el mejor desempeño de P0.05 y P0.075Ct, fue la mayor intensidad de sus picos de Bragg, es decir, su mayor cristalinidad.

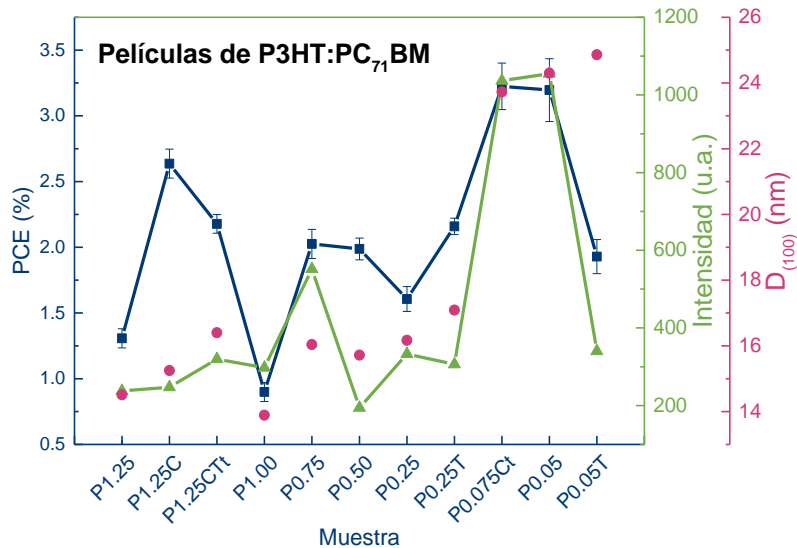


Figura 4.22 Comparativo de las PCEs contra la intensidad de picos de Bragg de XRD y tamaño de cristal aproximado para los P3HTs:PC₇₁BM.

4.9 Celdas solares ternarias de P3HT:ITIC:PC₆₁BM

En la búsqueda de la mejora de las PCEs, la adición de un tercer componente a las celdas binarias de P3HT:PCBM, ha mostrado ser una alternativa viable, en este trabajo, se adicionó 5, 10 y 15 % de la molécula ITIC (3,9-bis (2-metileno-(3-(1,1-dicianometileno)-indanona))-5,5,11,11-tetrakis (4-hexilfenil)-ditiene [2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno [1,2-b:5,6-b'] ditiófeno) como tercer componente, la [Figura 4.23a](#) muestra su estructura química y en la [Figura 4.23b](#) se presentan los niveles energéticos tipo cascada de la capa activa ternaria, los cuales benefician el disociación del excitón y la separación de cargas en los electrodos [138]. La eficiencia máxima obtenida para la celda ternaria con 5% de ITIC, incrementó aproximadamente un 14% con respecto a la celda binaria de P0.05:PC₆₁BM (ver

Figura 4.24a), aumentando el V_{oc} de 0.61 a 0.66 V, debido a los niveles energéticos escalonados, sin embargo, al incrementar la cantidad de ITIC la J_{sc} disminuyó considerablemente (Figura 4.24), incrementando ligeramente de la rugosidad de la capa activa de 0.80, a 1.3 y 2.3 nm para 5, 10 y 15% de ITIC, respectivamente.

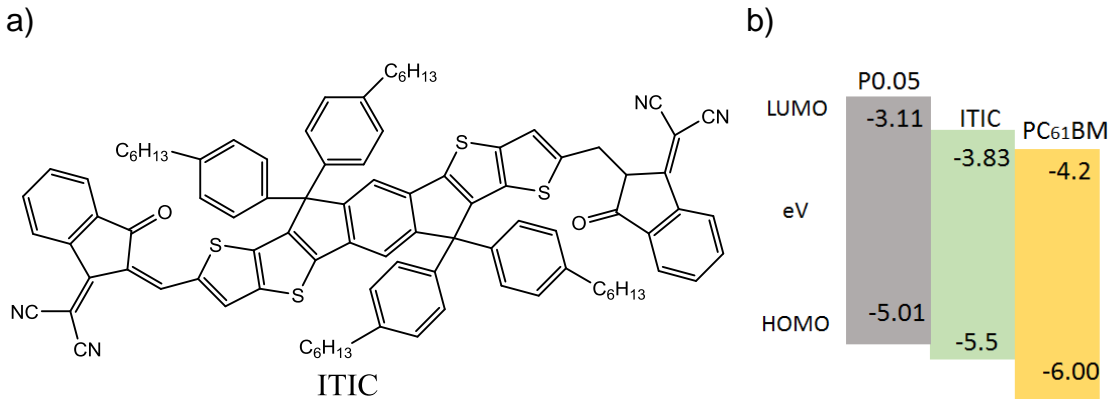


Figura 4.23 a) Estructura de la molécula de ITIC y b) niveles energéticos tipo cascada para la estructura ternaria.

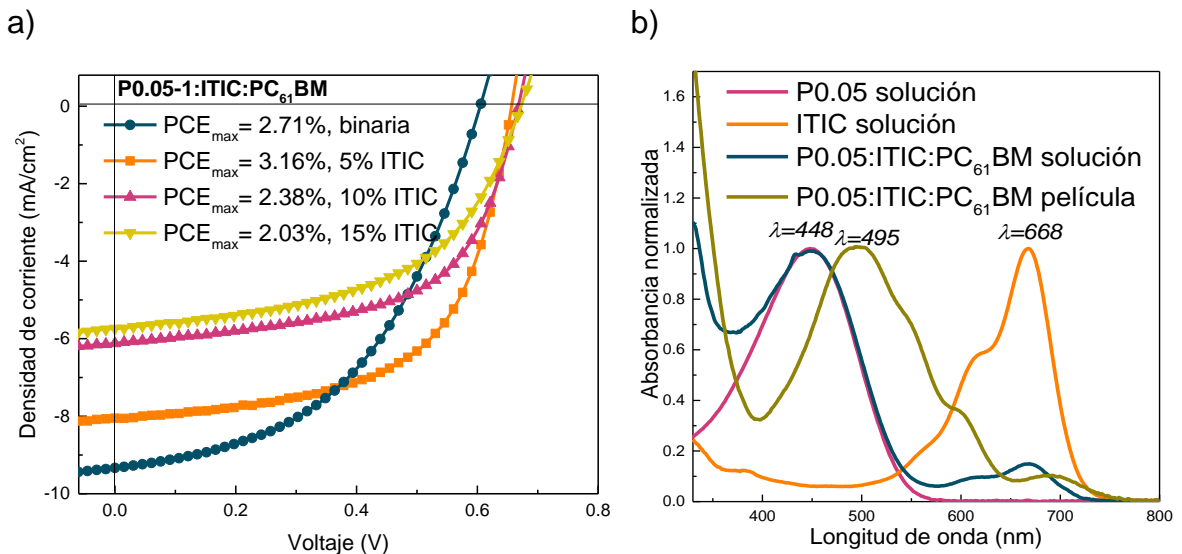


Figura 4.24 a) Curvas J-V de las celdas ternarias con ITIC b) espectros de absorción ITIC, P3HT y mezcla ternaria (5% ITIC).



En la [Figura 4.24b](#) se observan las bandas de absorción complementarias del P3HT (448 nm) y el ITIC (668 nm), en algunos casos, al ampliar el rango de absorción de la capa activa los valores J_{sc} pueden incrementar y de esa forma mejorar la PCE [139]. En este estudio, a pesar de que el espectro de absorción en película de la mezcla ternaria tuvo una mayor cobertura, los valores de J_{sc} disminuyeron con el aumento del contenido de ITIC, por lo que, en este estudio, la optimización de los niveles energéticos fue lo que generó el mejor desempeño para la OSC con 5 % de ITIC en la mezcla binaria.

El espesor de la capa activa determinado por AFM fue de aproximadamente 95 nm. La configuración empleada en los dispositivos fabricados fue: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ITIC:PC₆₁BM/PFN/FM. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos y su comparación con los de la celda binaria de referencia, se enlistan en la [Tabla 4.13](#).

También fueron probados derivados de naftalen diimidias como tercer componente, sin embargo, bajo las condiciones analizadas no se logró mejorar la PCE del sistema binario.

[Tabla 4.13](#) Parámetros fotovoltaicos de las celdas ternarias P0.05:ITIC:PC₆₁BM y comparación con la OSC binaria.

	<i>Binaria</i>	<i>5% ITIC</i>	<i>10% ITIC</i>	<i>15% ITIC</i>
<i>V_{oc} (V):</i>	0.61	0.66	0.67	0.67
<i>J_{sc} (mA/cm²):</i>	9.31	8.08	5.90	5.75
<i>FF:</i>	0.48	0.59	0.57	0.53
<i>PCE (%):</i>	2.71	3.16	2.26	2.03



4.10 Reproducibilidad en la síntesis del P3HT

Finalmente, se estudió la reproducibilidad en la síntesis por DArP del P0.05, en tres repeticiones que se evaluaron con el fullereno PC₆₁BM en las capas activas de OSCs, obteniendo una PCE promedio de 2.66 % y una baja desviación estándar de 0.02 para los tres ensayos, el análisis de las curvas J-V se incluye en la [Figura A.25](#) y los parámetros fotovoltaicos para los cinco mejores dispositivos de cada ensayo se presentan en la [Tabla A.2](#). Las rugosidades de la capa activa fueron de ~1 nm y sus espesores de ~100 nm.

4.11 Análisis económico de la síntesis del P3HT

Un análisis económico de los consumibles para síntesis del P3HT por DArP para P0.075Ct ([Tabla 4.14](#)) permite mostrar que se trata de una metodología de bajo costo, en comparación con el precio de venta del producto terminado por Sigma-Aldrich [140].

Tabla 4.14 Comparativo de costo del P3HT sintetizado en este trabajo con el de Sigma-Aldrich

<i>Materia prima y disolventes</i>	<i>Costo (MXP)</i>
2.2 g 2-bromo-3-hexiltiofeno	\$ 2062.00
45 mg NDA	\$ 62.00
0.011 mg Pd(OAc) ₂	\$ 0.04
1.4 g K ₂ CO ₃	\$ 5.40
22 mL DMA	\$ 264.00
60 mL metanol	\$ 21.67
60 mL acetona	\$ 33.89
60 mL hexano	\$ 67.32
60 mL cloroformo	\$ 98.22
Consumo energético aprox. (\$ 0.831/ kWh) [141]	\$ 55.00
Costo aprox. de producción para 1 g de P3HT por DArP	\$ 2,700.00
Costo de venta de 1 g P3HT (Mw 20,000-45,000) de Sigma-Aldrich	\$ 8,973.00



Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

Mediante este estudio se demostró que, utilizando las condiciones óptimas de síntesis (0.05 % mol de Pd(OAc)₂, 70 °C, 48 h y 0.075% mol de Pd(OAc)₂ adicionado gradualmente, 70 °C, 66 h), la DArP, es un método ambientalmente amigable que no genera subproductos tóxicos, de bajo costo, viable para la producción a gran escala y adecuado para obtener P3HT de alta RR, libre de defectos-β y de calidad para su óptima aplicación en OSC.

En las muestras analizadas, un bajo contenido de catalizador (0.05 y 0.075% mol) en la reacción de síntesis resultó ser un factor crucial para la obtención de polímeros de alta calidad, asimismo, una adición gradual del catalizador contribuyó a mejorar los rendimientos de reacción y evitó la formación de defectos-β (en particular para P1.25C).

Características estructurales del P3HT tales como una alta regiorregularidad, una cadena polimérica libre de ramificaciones, índices de polidispersidad cercanos a la unidad, son requeridas para obtener mejores desempeños en las OSCs, sin embargo, a diferencia de lo reportado y como contribución de este trabajo, un bajo peso molecular resultó ser un parámetro de alta importancia en la serie analizada; alcanzando las mejores PCEs (3.6 y 3.4 %) con los polímeros P0.05 y P0.075Ct de menor Mn (5117 y 4871 Da). Adicionalmente estas muestras presentaron una mayor cristalinidad, en comparación con el resto de la serie, avalada por la mayor intensidad de sus picos de Bragg, tanto en su análisis de XRD en polvos, en películas de P3HT y en películas de la capa activa de P3HT: PC₇₁BM aunado a esto, se caracterizaron por presentar los mayores tamaños de cristal ($D_{(100)}$ de 24.30 y 23.73 nm, para P3HT: PC₇₁BM). Las formas elípticas de las señales del análisis 2D-GIWAXS y su pronunciado pico de Bragg (100),



confirman una orientación predominante *edge on* con respecto al sustrato y un alto grado de cristalinidad o una distribución de cristal altamente alineada orientada con respecto a la normal de la superficie, siendo esto último el factor dominante para alcanzar las mejores PCEs.

Los cálculos teóricos mostraron que una alta regiorregularidad impacta positivamente en la planaridad de las cadenas poliméricas beneficiando el transporte de carga. Asimismo, permitieron detectar el origen del electrón excitado del HOMO y del electrón promovido del LUMO, así como la determinación de un menor *band gap*, una menor energía de ionización y un mejor traslape con lo orbitales del electrodo para la configuración *edge-on*, en comparación con el arreglo *face-on*; por otra parte, en la orientación *face-on*, el electrón para formar el excitón se localizó hasta el LUMO + 1, proporcionando indicios para respaldar la razón por la que se obtuvieron eficiencias del 3.6% con un acomodo preferente en *edge-on*.

Las OSCs ternarias con ITIC, mejoraron un 14% la PCE con respecto al sistema binario, debido a un incremento en el V_{oc} posiblemente derivado de los niveles energéticos escalonados, sin embargo, se requiere ampliar su estudio.

5.2 Perspectivas

Por sus atractivas propiedades, el P3HT continúa perfilándose como un donador escalable para la comercialización de OSCs por lo que la búsqueda de un aceptor que empate con este polímero es un campo de investigación atractivo. Adicionalmente, la optimización de las capas que componen los dispositivos mediante nuevos materiales, arreglos y tratamientos son áreas en las que se puede contribuir para mejorar los desempeños de OSCs a base de P3HT.



Debido a que se demostró conseguir eficiencias dentro de la media reportadas para el P3HT, pero con un bajo peso molecular, resulta interesante explorar el mínimo valor de M_n para el P3HT que conserve la alta cristalinidad que fue determinante para alcanzar los resultados obtenidos. Por otra parte, examinar otros catalizadores en la DArP, podría mejorar la calidad de los P3HTs.

Con respecto a las celdas ternarias, estas pueden ser mejoradas con otras moléculas de bajo peso molecular que además de tener su espectro de absorción complementario al del P3HT, y niveles energéticos escalonados, se incorporen a la mezcla binaria sin incrementar la rugosidad de las películas.



Referencias

- [1] L. Lu, M. A. Kelly, W. You y L. Yu, «Status and prospects for ternary organic photovoltaics,» *Nat. Photonics*, 9, 491-500, 2015. <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2015.128>
- [2] J. W. Rumer y I. McCulloch, «Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability,» *Mater. Today*, 18, 8, 425-435, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.001>
- [3] I. Osaka y R. D. McCullough, «Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes,» *Acc. Chem. Res.*, 41, 9, 1202-1214, 2008. <https://doi.org/10.1021/ar800130s>
- [4] Y. Li, J.-D. Lin, X. Che, Y. Qu, F. Liu, L.-S. Liao y S. R. Forrest, «High efficiency near-infrared and semitransparent non-fullerene acceptor organic photovoltaic cells,» *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 17114–17119, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11278>
- [5] H. Chen, Z. Hu, H. Wang, L. Liu, P. Chao, J. Qu, W. Chen, A. Liu y F. He, «A chlorinated π -conjugated polymer donor for efficient organic solar cells,» *Joule*, 2, 8, 1623-1634, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.010>
- [6] Z. Xiaoa, X. Jiaa y L. Ding, «Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency,» *Sci. Bull.*, 62, 1562-1564, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.11.003>
- [7] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang y Y. Cao, «Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells,» *Sci. China. Chem.*, 62, 6, 746-752, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9457-5>
- [8] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, X. K. Y. Wang, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao y a. Y. Chen, «Organic and solution-



- processed tandem solar cells with 17.3% efficiency,» *Science*, 361, 1094-1098, 2018. <https://doi.org/10.1126/science.aat2612>
- [9] V. Balderrama, M. Estrada, A. Viterisi, P. Formentin, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, E. Palomares y L. Marsal, «Correlation between P3HT inter-chain structure and Jsc of P3HT:PC[70]BM blends for solar cells,» *Microelectron. Reliab.*, 53, 560–564, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.11.006>
- [10] Y. Wu, H. Bai, Z. Wang, P. Cheng, S. Zhu, Y. Wang, W. Mac y X. Zhan, «A planar electron acceptor for efficient polymer solar cells,» *Energy Environ. Sci.*, 8, 3215-3221, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5EE02477C>
- [11] M. Dang, L. Hirsch, G. Wantz y J. D. Wuest, «Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. Lessons learned from the benchmark poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester system,» *Chem. Rev.*, 113, 3734–3765, 2013. <https://doi.org/10.1021/cr300005u>
- [12] N. S. Gobalasingham y B. C. Thompson, «Direct arylation polymerization: A guide to optimal conditions for effective conjugated polymers,» *Progress in Polymer Science*, 83, 135–201, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.002>
- [13] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao y Y. Yang, «Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene),» *J. Appl. Phys.*, 98, 043704, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2008386>
- [14] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee y A. Heeger, «Thermal stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology,» *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1617-1622, 2005. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>



- [15] G. Zhao, Y. He y Y. Li, «6.5% efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C₆₀ bisadduct by device optimization,» *Adv. Mater.*, 22, 4355–4358, 2010.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001339>
- [16] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant y I. McCulloch, «High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor,» *Nat. Commun.*, 7, 11585, 1-11, 2016.
<https://doi.org/10.1038/ncomms11585>
- [17] J. Wu, Y. Xu, Z. Yang, Y. Chen, X. Sui, L. Yang, P. Ye, T. Zhu, X. Wu, X. Liu, H. Cao, A. Peng y H. Huang, «Simultaneous enhancement of three parameters of P3HT-based organic solar cells with one oxygen atom,» *Adv. Energy Mater.*, 1803012, 2018.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201803012>
- [18] B. Kadem, W. Cranton y A. Hassan, «Metal salt modified PEDOT:PSS as anode buffer layer and its effect on power conversion efficiency of organic solar cells,» *Org. Electron.*, 24, 73–79, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.05.019>
- [19] N. Li, I. McCulloch y C. J. Brabec, «Analyzing the efficiency, stability and cost potential for fullerene-free organic photovoltaics in one Figure of Merit,» *Energy Environ. Sci.*, 11, 1355-1361, 2018.
<https://doi.org/10.1039/C8EE00151K>
- [20] E. Iizuka, M. Wakioka y F. Ozawa, «Mixed-ligand approach to palladium-catalyzed direct arylation polymerization: effective prevention of structural defects using diamines,» *Macromolecules*, 49, 3310–3317, 2016.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00441>



- [21] N. S. Gobalasingham, S. Noha y B. C. Thompson, «Palladium-catalyzed oxidative direct arylation polymerization (Oxi-DArP) of an ester-functionalized thiophene,» *Polym. Chem.*, 7, 1623-1631, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5PY01973G>
- [22] F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson y E. Bundgaard, «Analysis of diverse direct arylation polymerization (DArP) conditions toward the efficient synthesis of polymers converging with Stille polymers in organic solar cells,» *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 54, 2907–2918, 2016. <https://doi.org/10.1002/pola.28176>
- [23] S. I. Gorelsky, D. Lapointe y K. Fagnou, «Analysis of the concerted metalation-deprotonation mechanism in palladium-catalyzed direct arylation across a broad range of aromatic substrates,» *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10848–10849, 2008. <https://doi.org/10.1021/ja802533u>
- [24] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki y F. Ozawa, «Palladium-catalyzed dehydrohalogenative polycondensation of 2-bromo-3-hexylthiophene: an efficient approach to head-to-tail poly(3-hexylthiophene),» *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 11420–11421, 2010. <https://doi.org/10.1021/ja105767z>
- [25] N. S. Gobalasingham, R. M. Pankow, S. Ekiz y B. C. Thompson, «Evaluating structure–function relationships toward three-component conjugated polymers via direct arylation polymerization (DArP) for Stille-convergent solar cell performance,» *J. Mater. Chem. A*, 5, 14101–14113, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA03980H>
- [26] L. Yang, L. Yan y W. You, «Organic solar cells beyond one pair of donor–acceptor: ternary blends and more,» *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 1802–1810, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz400723u>
- [27] Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, R. Y.-Y. Lin, K.-C. Ho y J. T. Lin, «Materials for the active layer of organic photovoltaics: ternary solar cell approach,» *ChemSusChem*, 6, 20-35, 2013. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200609>



- [28] L. Xiao, K. Gao, Y. Zhang, X. Chen, L. Hou, Y. Cao y X. Peng, «A complementary absorption small molecule for efficient ternary organic solar cells,» *J. Mater. Chem. A*, 4, 5288–5293, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TA00783J>
- [29] H. Li, K. Lu y Z. Wei, «Polymer/small molecule/fullerene based ternary solar cells,» *Adv. Energy Mater.*, 7, 1602540, 2017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602540>
- [30] G. D. Sharma, S. P. Singh, M. Roy y J. Mikroyannidis, «Solution processed bulk heterojunction polymer solar cells with lowband gap DPP-CN small molecule sensitizer,» *Org. Electron.*, 13, 1756–1762, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.015>
- [31] J.-H. Huang, M. Velusamy, K.-C. Ho, J.-T. Lin y C.-W. Chu, «A ternary cascade structure enhances the efficiency of polymer solar cells,» *J. Mater. Chem.*, 20, 2820-2825, 2010. <https://doi.org/10.1039/B918362K>
- [32] P. R. Berguer y M. Kim, «Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond,» *J. Renew. Sustain. Energy*, 10, 013508, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
- [33] H. Zhou, L. Yang y W. You, «Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells,» *Macromolecules*, 607–632, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
- [34] T. Bura, J. T. Blaskovits y M. Leclerc, «Direct (hetero)arylation polymerization: trends and perspectives,» *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 10056–10071, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06237>
- [35] K. Nakabayashi, H. Fukuzawa, M. Yamada y H. Mori, «Self-condensation-type direct arylation synthesis of naphthalene bisimide-bithiophene alternating copolymers,» *Microsyst Technol.*, 23, 3817, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00542-016-3129-3>



- [36] H. Bohra y M. Wang, «Direct C–H arylation: a “greener” approach towards facile synthesis of organic semiconducting molecules and polymers,» *J. Mater. Chem. A*, 5, 11550–11571, 2017.
<https://doi.org/10.1039/C7TA00617A>
- [37] F. Livi, N. S. Gobalasingham, B. C. Thompson y E. Bundgaard, «Analysis of diverse direct arylation polymerization (DArP) conditions toward the efficient synthesis of polymers converging with Stille polymers in organic solar cells,» *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 54, 2907–2918, 2016.
<https://doi.org/10.1002/pola.28176>
- [38] A. E. Rudenko, A. A. Latif y B. C. Thompson, «Influence of β -linkages on the morphology and performance of DArP P3HT-PC61BM solar cells,» *Nanotechnology*, 25, 014005, 2014.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/25/1/014005>
- [39] S.-W. Chang, H. Waters, J. Kettle, Z.-R. Kuo, C.-H. Li, C.-Y. Yu y M. Horie, «Pd-catalysed direct arylation polymerisation for synthesis of low-bandgap conjugated polymers and photovoltaic performance,» *Macromol. Rapid Commun.*, 33, 1927–1932, 2012.
<https://doi.org/10.1002/marc.201200368>
- [40] Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi y T. Kanbara, «Synthesis of thiophene- and bithiophene-based alternating copolymers via Pd-catalyzed direct C–H arylation,» *ACS Macro Lett.*, 1, 1, 67-70, 2012.
<https://doi.org/10.1021/mz200067s>
- [41] J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida y T. Kanbara, «The effect of a solvent on direct arylation polycondensation of substituted thiophenes,» *Polym. Chem.*, 6, 891-895, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C4PY01387E>
- [42] S. Kowalski, S. Allard y U. Scherf, «Synthesis of poly(4,4-dialkylcyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-alt-2,1,3-benzothiadiazole)



- (PCPDTBT) in a direct arylation scheme,» *ACS Macro Lett.*, 1, 4, 465-468, 2012. <https://doi.org/10.1021/mz300093w>
- [43] F. Lombeck, H. Komber, S. I. Gorelsky y M. Sommer, «Identifying homocouplings as critical side reactions in direct arylation polycondensation,» *ACS Macro Lett.*, 3, 8, 819-823, 2014. <https://doi.org/10.1021/mz5004147>
- [44] L. G. Mercier y M. Leclerc, «Direct (hetero) arylation: a new tool for polymer chemists,» *Acc. Chem. Res.*, 46, 7, 1597-1605, 2013. <https://doi.org/10.1021/ar3003305>
- [45] M. Lafrance y K. Fagnou, «Palladium-catalyzed benzene arylation: incorporation of catalytic pivalic acid as a proton shuttle and a key element in catalyst design,» *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16496-16497, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja067144j>
- [46] Y.-Y. Lai, T.-C. Tung, W.-W. Liang y Y.-J. Cheng, «Synthesis of poly(3-hexylthiophene), poly(3-hexylselenophene), and poly(3-hexylselenophene-alt-3-hexylthiophene) by direct C-H arylation polymerization via N-heterocyclic carbene palladium catalysts,» *Macromolecules*, 48, 2978-2988, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00488>
- [47] A. S. Dudnik, T. J. Aldrich, N. D. Eastham, R. P. H. Chang, A. Facchetti y T. J. Marks, «Tin-free direct C-H arylation polymerization for high photovoltaic efficiency conjugated copolymers,» *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 15699-15709, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10023>
- [48] D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C. Y. Ryu y K. Cho, «Low-voltage polymer thin-film transistors with a self-assembled monolayer as the gate dielectric,» *Adv. Funct. Mater.*, 15, 77, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2143113>



- [49] J.-F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch y H. Sirringhaus, «Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents,» *Chem. of Materials*, 16, 4772, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm049617w>
- [50] H. Kallmann y M. Pope, «Photovoltaic effect in organic crystals,» *J. Chem. Phys.*, 30, 585-586, 1959. <https://doi.org/10.1063/1.1729992>
- [51] C. W. Tang, «Two-layer organic photovoltaic cell,» *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183-185, 1986. <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- [52] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger y F. Wudl, «Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene,» *Science*, 258, 5087, 1474-1476, 1992. <https://doi.org/10.1126/science.258.5087.1474>
- [53] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng y B. Hu, «Versatile ternary organic solar cells: a critical review,» *Energy Environ. Sci.*, 9, 281-322, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>
- [54] G. Wang, F. S. Melkonyan, A. Facchetti y a. T. J. Marks, «All-polymer solar cells: recent progress, challenges, and prospects,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 4129–4142, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201808976>
- [55] Y. Li, «Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption,» *Acc. Chem. Res.*, 45, 5, 723-733, 2012. <https://doi.org/10.1021/ar2002446>
- [56] A. J. Moulé, D. Neher y S. T. Turner, «P3HT-based solar cells: structural properties and photovoltaic performance,» de *P3HT revisited – from molecular scale to solar cell devices*, Switzerland, Springer International Publishing, 2014, 181–232. https://doi.org/10.1007/12_2014_289
- [57] O. Amargós-Reyes, J.-L. Maldonado, D. Romero-Borja, D. Barreiro-Argüelles, I. Caballero-Quintana, O. Barbosa-García y J. A. Gaspar, «Organic photovoltaic cell analysis through quantum efficiency and



- scanning tunneling microscopy of the donor/blend as an active film,» *J. Mater. Sci.*, 54, 2427–2445, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2956-2>
- [58] N. K. Elumalai y A. Uddin, «Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review,» *Energy Environ. Sci.*, 9, 391-410, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5EE02871J>
- [59] H. Peng, X. Sun, W. Weng y X. Fang, «2 - Synthesis and design of conjugated polymers for organic electronics,» de *Polymer materials for energy and electronic applications*, Academic Press, 9-61, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811091-1.00002-1>
- [60] Z. Jiang, «GIXSGUI: a MATLAB toolbox for grazing-incidence X-ray scattering data visualization and reduction, and indexing of buried three-dimensional periodic nanostructured films,» *J. Appl. Crystallogr.*, 48, 917-926, 2015. <https://doi.org/10.1107/S1600576715004434>
- [61] L. Bießmann, N. Saxena, N. Hohn, M. A. Hossain, J. G. C. Veinot y P. Müller-Buschbaum, «Highly conducting, transparent PEDOT:PSS polymer electrodes from post-treatment with weak and strong acids,» *Adv. Electron. Mater.*, 1800654, 2019. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800654>
- [62] B. Ahlswede y K. Jug, «Consistent modifications of SINDO1: I. Approximations and parameters,» *J. Comput. Chem.*, 20, 6, 563-571, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990430\)20:6<563::AID-JCC1>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990430)20:6<563::AID-JCC1>3.0.CO;2-2)
- [63] B. Ahlswede y K. Jug, «Consistent modifications of SINDO1: II. Applications to first- and second-row elements,» *J. Comput. Chem.*, 6, 20, 572-578, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990430\)20:6<572::AID-JCC2>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990430)20:6<572::AID-JCC2>3.0.CO;2-1)



- [64] M. C. Zerner, «Removal of core orbitals in 'valence orbital only' calculations,» *Mol. Phys.*, 23, 5, 963-978, 1972.
<https://doi.org/10.1080/00268977200100961>
- [65] H. Wei, L. Scudiero y H. Eilers, «Infrared and photoelectron spectroscopy study of vapor phase deposited poly (3-hexylthiophene),» *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8593–8597, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.031>
- [66] A. Tamanai, S. Beck y A. Pucci, «Mid-infrared characterization of thiophene-based thin polymer films,» *Displays*, 34, 399–405, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2013.08.005>
- [67] D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, D. A. Fischer, L. J. Richter y M. F. Toney, «Molecular characterization of organic electronic films,» *Adv.Mater.*, 23, 319–337, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201001760>
- [68] H. Wei, L. Scudiero y H. Eilers, «Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes),» *Macromolecules*, 20, 1, 212-215, 1987.
<https://doi.org/10.1021/ma00167a038>
- [69] A. A. Hussein, A. A. Sultan, M. T. Obeid, A. T. Abdulnabi y M. T. Ali, «Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene),» *IJSEAS*, 1, 7, 33-38, 2015.
https://pdfs.semanticscholar.org/54e7/3d7103efcc131e3127312fdcac5935b65687.pdf?_ga=2.12702001.783574959.1576529944-1863477876.1568388209
- [70] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez y N. Lemaître, "The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered," *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 898–907, 2009.
<https://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.005>
- [71] Y. Aoyama, T. Yamanari, N. Koumura, H. Tachikawa, M. Nagai y Y. Yoshida, "Photo-induced oxidation of polythiophene derivatives:



- Dependence on side chain structure," *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 899-903, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.006>
- [72] N. Sai, K. Leung, J. Zádord y G. Henkelman, "First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic solar cells," *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 16, 8092-8099, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00146j>
- [73] K. Okamoto, J. B. Housekeeper, F. E. Michaelc y C. K. Luscombe, «Thiophene based hyperbranched polymers with tunable branching using direct arylation methods,» *Polym. Chem.*, 4, 3499-3506, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3PY00412K>
- [74] A. S. Dudnik, T. J. Aldrich, N. D. Eastham, R. P. H. Chang, A. Facchetti y T. J. Marks, «Tin-free direct C–H arylation polymerization for high photovoltaic efficiency conjugated copolymers,» *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 15699–15709, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10023>
- [75] A. E. Rudenko y B. C. Thompson, «Influence of the carboxylic acid additive structure on the properties of poly(3-hexylthiophene) prepared via direct arylation polymerization (DARp),» *Macromolecules*, 48, 569–575, 2015. <https://doi.org/10.1021/ma502131k>
- [76] A. E. Rudenko y B. C. Thompson, «Optimization of direct arylation polymerization (DARp) through the identification and control of defects in polymer structure,» *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 53, 135–147, 2015. <https://doi.org/10.1002/pola.27279>
- [77] G. Tu, A. Bilge, S. Adamczyk, M. Forster, R. Heiderhoff, L. J. Balk, D. Mühlbacher, M. Morana, M. Koppe, M. C. Scharber, S. A. Choulis, C. J. Brabec y U. Scherf, «The influence of interchain branches on solid state packing, hole mobility and photovoltaic properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT),» *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1781–1785, 2007. <https://doi.org/10.1002/marc.200700239>



- [78] T. Bura, S. Beaupré, M.-A. Légaré, J. Quinn, E. Rochette, J. T. Blaskovits, F.-G. Fontaine, A. Pron, Y. Lic y M. Leclerc, «Direct heteroarylation polymerization: guidelines for defect-free conjugated polymers,» *Chem. Sci.*, 8, 5, 3913–3925, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7SC00589J>
- [79] P.-O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. Li y M. Leclerc, «Conjugated polymers à la carte from time-controlled direct (hetero)arylation polymerization,» *ACS Macro Lett.*, 4, 21–24, 2015. <https://doi.org/10.1021/mz500656g>
- [80] J. T. Blaskovits, P. A. Johnson y M. Leclerc, «Mechanistic origin of β -defect formation in thiophene-based polymers prepared by direct (hetero)arylation,» *Macromolecules*, 51, 8100–8113, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01142>
- [81] P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriya, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer y M. Sommer, «On the role of single regiodefects and polydispersity in regioregular poly(3-hexylthiophene): defect distribution, synthesis of defect-free chains, and a simple model for the determination of crystallinity,» *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 4790–4805, 2012. <https://doi.org/10.1021/ja210871j>
- [82] J.-R. Pouliot, M. Wakioka, F. Ozawa, Y. Li y M. Leclerc, «Structural analysis of poly(3-hexylthiophene) prepared via direct heteroarylation polymerization,» *Macromol. Chem. Phys.*, 217, 1493–1500, 2016. <https://doi.org/10.1002/macp.201600050>
- [83] A. E. Rudenko, A. A. Latif y B. C. Thompson, «Minimization of the auxiliary reagent loading for direct arylation polymerization (DArP) of 2-bromo-3-hexylthiophene,» *J. Polym. Sci. A*, 53, 1492–1499, 2015. <https://doi.org/10.1002/pola.27581>
- [84] Y. Kim, S. Cook, J. Kirkpatrick, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, M. Heeney, R. Hamilton y I. McCulloch, «Effect of the end group



- of regioregular poly(3-hexylthiophene) polymers on the performance of polymer/fullerene solar cells,» *J. Phys. Chem. C*, 23, 8137–8141, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp072306z>
- [85] R. Xie, Y. Lee, M. P. Aplan, C. Nicholas J., C. Müller, R. H. Colby y E. D. Gomez, «Glass transition temperature of conjugated polymers by oscillatory,» *Macromolecules*, 50, 5146–5154, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00712>
- [86] C. Müller, «On the glass transition of polymer semiconductors and its impact on polymer solar cell stability,» *Chem. Mater.*, 27, 2740–2754, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00024>
- [87] A. T. Kleinschmidt, S. E. Root y D. J. Lipomi, «Poly(3-hexylthiophene) (P3HT): fruit fly or outlier in organic solar cell research?,» *J. Mater. Chem. A*, 5, 11396–11400, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6TA08317J>
- [88] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth y G. Wegner, «Effect of molecular weight on the structure and crystallinity of poly(3-hexylthiophene),» *Macromolecules*, 39, 2162-2171, 2006. <https://doi.org/10.1021/ma0521349>
- [89] R. Xie, Y. Lee, M. P. Aplan, N. J. Caggiano, C. Müller, R. H. Colby y E. D. Gomez, «Glass transition temperature of conjugated polymers by oscillatory shear rheometry,» *Macromolecules*, 50, 5146–5154, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00712>
- [90] F. Liu, D. Chen, C. Wang, K. Luo, W. Gu, A. L. Briseno, J. W. P. Hsu y T. P. Russell, «Molecular weight dependence of the morphology in P3HT:PCBM solar cells,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 19876–19887, 2014. <https://doi.org/10.1021/am505283k>
- [91] F. Lombeck, F. Marx, K. Strassel, S. Kunz, C. Lienert, H. Komber, R. Friend y M. Sommer, «To branch or not to branch: C–H selectivity of



- thiophene-based donor–acceptor–donor monomers in direct arylation polycondensation exemplified by PCDTBT,» *Polym. Chem.*, 8, 4738-4745, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7PY00879A>
- [92] Y. Qu, L. Li, G. Lu, X. Zhou, Q. Su, W. Xu, S. Li, J. Zhang y X. Yang, «A novel melting behavior of poly(3-alkylthiophene) cocrystals: premelting and recrystallization of component polymers,» *Polym. Chem.*, 3, 3301–3307, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2PY20400B>
- [93] J. Liu, Y. Sun, X. Gao, R. Xing, L. Zheng, S. Wu, Y. Geng y Y. Han, «Oriented poly(3-hexylthiophene) nanofibril with the π - π stacking growth direction by solvent directional evaporation,» *Langmuir*, 27, 4212–4219, 2011. <https://doi.org/10.1021/la105109t>
- [94] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf y C. J. Brabec, «Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells,» *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1193-1196, 2005. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400521>
- [95] F. Xing, Z. Su-Ling, C. Yu, Z. Jie, Y. Qian-Qian, G. Wei, Y. Meng-Yao, X. Zheng y X. Xu-Rong, «Nano structure evolution in P3HT:PC61BM blend films due to the effects of thermal annealing or by adding solvent,» *Chin. Phys. B*, 24, 7, 078401, 2015. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/7/078401>
- [96] P. Kohn, Z. Rong, K. H. Scherer, A. Sepe, M. Sommer, P. Müller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner y S. Hüttner, «Crystallization-induced 10-nm structure formation in P3HT/PCBM blends,» *Macromolecules*, 46, 4002–4013, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma400403c>
- [97] M. Abdelsamie y M. F. Toney, «Microstructural characterization of conjugated organic semiconductors by X-ray scattering,» de *Conjugated*



- polymers: properties, processing and applications*, U.S., Taylor & Francis Group, LLC, 2019. <https://doi.org/10.1201/9780429190520-12>
- [98] Y. Sun, J. Liu, Y. Ding y Y. Han, «Decreasing the aggregation of PCBM in P3HT/PCBM blend films by cooling the solution,» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 421, 135– 141, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.053>
- [99] P. Karagiannidis, S. Kassavetis, C. Pitsalidis y S. Logothetidis, «Thermal annealing effect on the nanomechanical properties and structure of P3HT:PCBM thin films,» *Thin Solid Films*, 519, 4105–4109, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.196>
- [100] Y. Liu y T. P. Russell, «Morphology evolution and interfacial design of conjugated polymer-based photovoltaic,» de *Conjugated polymers: properties, processing, and applications*, Boca Raton, FL, CRC Press, 2019. <https://doi.org/10.1201/9780429190520-14>
- [101] Y. Zhang, K. Cao, X. Zhu, X. Li, X. Qiao, G. Tu, B. Zhang, D. Huang, Y. Shen y M. Wang, «Effect of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of solid-state dye-sensitized solar cells, electronic supplementary material,» *RSC Advances*, 3, 14037-14043, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA41384E>
- [102] B. Shan y Q. Miao, «Molecular design of n-type organic semiconductors for high-performance thin film transistors,» *Tetrahedron Lett.*, 58, 1903–1911, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.04.023>
- [103] K. Tremel y S. Ludwigs, «Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties,» de *P3HT revisited- from molecular scale to solar cell devices*, 265, *Adv. Polym. Sci.*, 2014, 39-82. https://doi.org/10.1007/12_2014_288
- [104] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González y V. M. Ugalde-Saldivar, «Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-



- hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method,» *J. Solid State Electrochem.*, 21, 2407–2414, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3587-2>
- [105] A. E. Rudenko, C. A. Wiley, J. F. Tannaci y B. C. Thompson, «Optimization of direct arylation polymerization conditions for the synthesis of poly(3-hexylthiophene),» *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 51, 2660–2668, 2013.
<https://doi.org/10.1002/pola.26655>
- [106] M.-N. Guo, L. Shao-Wei, . N. Guo, L.-Y. Yang, W.-J. Qin y S.-G. Yin, «Performance and stability of polymer solar cells based on the blends of poly(3-hexylthiophene) and indene-C60 bis-adduct,» *Chin. Phys. Lett.*, 33, 7, 077201-1 - 077201-5, 2016. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/33/7/077201>
- [107] A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill y G. C. Welch, «Recent advances of non-fullerene, small molecular acceptors for solution processed bulk heterojunction solar cells,» *J. Mater. Chem. A*, 2, 1201–1213, 2014.
<https://doi.org/10.1039/c3ta14236a>
- [108] L. Zhu, Y. Yi y Z. Wei, «Exciton binding energies of non-fullerene small molecule acceptors: implication for exciton dissociation driving forces in organic solar cells,» *J. Phys. Chem. C*, 122, 39, 22309-22316, 2018.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07197>
- [109] D. Romero-Borja, J.-L. Maldonado, O. Barbosa-García, M. Rodríguez, A. León, S. Fernández y E. Pérez-Gutiérrez, «Organic solar cells based on graphene derivatives and eutectic alloys vacuum-free deposited as top electrodes,» *Carbon*, 134, 301-309, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.083>
- [110] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.-L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M.-A. Meneses-Nava y J. C. Nolasco, «Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the



- scaling effect of the active layer,» *Sol. Energy*, 163, 510-518, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.090>
- [111] Y.-K. Lan y C.-I. Huang, «A theoretical study of the charge transfer behavior or the highly regioregular poly-3-hexylthiophene in the ordered state,» *J. Phys. Chem. B*, 112, 47, 14857-14862, 2008.
<https://doi.org/10.1021/jp806967x>
- [112] A. E. Rudenko, P. P. Khlyabich y B. C. Thompson, «Random poly(3-hexylthiophene-co-3-cyanothiophene) copolymers via direct arylation polymerization (DAP) for organic solar cells with high open-circuit voltage,» *ACS Macro Lett.*, 3, 387-392, 2014.
<https://doi.org/10.1021/mz5001652>
- [113] T. Bura, P.-O. Morin y M. Leclerc, «En route to defect-free polythiophene derivatives by direct heteroarylation polymerization,» *Macromolecules*, 48, 5614-5620, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01372>
- [114] M. C. Gurau, D. M. Delongchamp, B. M. Vogel, E. K. Lin, D. A. Fischer, S. Sambasivan y L. J. Richter, «Measuring molecular order in poly(3-alkylthiophene) thin films with polarizing spectroscopies,» *Langmuir*, 23, 834-842, 2007. <https://doi.org/10.1021/la0618972>
- [115] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom y T.-Q. Nguyen, «Exciton diffusion in organic semiconductors,» *Energy Environ. Sci.*, 8, 1867-1888, 2015.
<https://doi.org/10.1039/c5ee00925a>
- [116] P. Müller-Buschbaum, «The active layer morphology of organic solar cells probed with grazing incidence scattering techniques,» *Adv. Mater.*, 26, 7692-7709, 2014. <https://doi.org/10.1002/adma.201304187>
- [117] M. Biber, S. Aydogan, Z. Çaldıran, B. Çakmak, T. Karacalı y A. Türüt, «The influence of annealing temperature and time on the efficiency of pentacene: PTCDI organic solar cells,» *Results in Physics*, 7, 3444-3448, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.014>



- [118] D. Spoltore, T. Vangerven, P. Verstappen, F. Piersimoni, S. Bertho, K. Vandewal, N. V. d. Brande, M. Defour, B. V. Mele, A. D. Sio, J. Parisi, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes y J. V. Manca, «Effect of molecular weight on morphology and photovoltaic properties in P3HT:PCBM solar cells,» *Org. Electron.*, 21, 160-170, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.02.017>
- [119] G. Dennler, M. C. Scharber y C. J. Brabec, «Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells,» *Adv. Mater.*, 21, 1323–1338, 2009.
<https://doi.org/10.1002/adma.200801283>
- [120] P. D. Homyak, J. D. H. Yao Liu, F. Liu, K. R. Carter, T. P. Russell y E. B. Coughlin, «Systematic fluorination of P3HT: synthesis of P(3HT-co-3H4FT)s by direct arylation polymerization, characterization, and device performance in OPVs,» *Macromolecules*, 49, 3028–3037, 2016.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00386>
- [121] B. Kadem, A. Hassan y W. Cranton, «Efficient P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells; effect of post deposition thermal treatment,» *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27, 7038–7048, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-4661-8>
- [122] A. Wadsworth, Z. Hamid, M. Bidwell, R. S. A., J. I. Khan, D. H. Anjum, C. Cendra, J. Yan, E. Rezasoltani, A. A. Y. Guilbert, M. Azzouzi, N. Gasparini, J. H. Bannock, D. Baran, H. Wu, C. J. Brabec, A. Salleo, J. Nelson, F. Laquai y I. McCulloch, «Progress in poly (3-hexylthiophene) organic solar cells and the influence of its molecular weight on device performance,» *Adv. Energy Mater.*, 8, 1801001, 2018.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201801001>
- [123] M. O.Reese, S. A.Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R.Kurtz, D. S. Ginley, D. C.Olson, M. T.Lloyd, P. Morvillo, E. A.Katz, A. Elschner, O. Hailant, T. R.Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R.Kirov,



- G. Trimmel, T. Rath y e. al., «Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 95, 1253–1267, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>
- [124] A. Turak, «Interfacial degradation in organic optoelectronics,» *RSC Adv.*, 3, 6188-6225, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2RA22770C>
- [125] D. E. Motaung, G. F. Malgas, C. J. Arendse y ThomasMalwela, «Investigation of the effects of substrate annealing on the properties of polymer blends,» *Mater. Chem. Phys.*, 124, 1, 208-216, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.021>
- [126] S. Chen, W. Zeng, X. Su, J. Wang, D. Wang y H. Zhang, «Effect of preparation parameters on performance of P3HT: PCBM solar cells,» *Mat. Sci. semincon. Proc.*, 39, 441-446, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.001>
- [127] J.-S. Kim, J.-H. Kim, W. Lee, H. Yu, H. J. Kim, I. Song, M. Shin, J. H. Oh, U. Jeong, T.-S. Kim y B. J. Kim, «Tuning mechanical and optoelectrical properties of poly(3-hexylthiophene) through systematic regioregularity control,» *Macromolecules*, 48, 13, 4339-4346, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00524>
- [128] P. Sivaraman, S. P. Mishra, A. R. Bhattacharrya, A. Thakur, K. Shashidhara y A. B. Samui, «Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene),» *Electrochim. Acta*, 69, 134-138, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.085>
- [129] J. E. Northrup, «Mobility enhancement in polymer organic semiconductors arising from increased interconnectivity at the level of polymer segments,» *Appl. Phys. Lett.*, 106, 023303, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4906061>
- [130] J. Gu, J. Yuan y WanliMa, «Correlation between polymer molecular weight and optimal fullerene content in efficient polymer solar cells,» *Org. Electron.*, 34, 229-236, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.04.011>



- [131] Z. Ding, J. Kettle, M. Horie, S. W. Chang, G. C. Smith, A. I. Shames y E. A. Katz, «Efficient solar cells are more stable: the impact of polymer molecular weight on performance of organic photovoltaics,» *J. Mater. Chem. A*, 4, 7274-7280, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TA00721J>
- [132] A. G. Dixon, R. Visvanathan, N. A. Clark, N. Stingelin, N. Kopidakis y S. E. Shaheen, «Molecular weight dependence of carrier mobility and recombination rate in neat P3HT films,» *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 56, 31–35, 2018. <https://doi.org/10.1002/polb.24531>
- [133] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele y C. Brabec, «Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells,» *Chem. Mater.*, 17, 2175–2180, 2005. <https://doi.org/10.1021/cm047811c>
- [134] J. J. R. Arias y M. de F. V. Marques, «Performance of poly(3-hexylthiophene) in bulk heterojunction solar cells: Influence of polymer size and size distribution,» *React. Funct. Polym.*, 58–69, 113, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.02.009>
- [135] R. C. Hiorns, R. d. Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme y C. Dagron-Lartigau, «Highmolecular weights, polydispersities, and annealing temperatures in the optimization of bulk-heterojunction photovoltaic cells based on poly(3-hexylthiophene) or poly(3-butylthiophene)**,» *Adv. Funct. Mater.*, 16, 2263–2273, 2006. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600005>
- [136] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele y C. J. Brabec, «Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells,» *Chem. Mater.*, 17, 2175-2180, 2005. <https://doi.org/10.1021/cm047811c>
- [137] Z. D. Seibers, T. P. Le, Y. Lee, E. D. Gomez y S. M. Kilbey, «Impact of low molecular weight poly(3-hexylthiophene)s as additives in organic



- photovoltaic devices,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 2752–2761, 2018.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b13078>
- [138] W. Jiang, R. Yu, Z. Liu, R. Peng, D. Mi, L. Hong, Q. Wei, J. Hou, Y. Kuang y Z. Ge, «Ternary nonfullerene polymer solar cells with 12.16 % efficiency by introducing one acceptor with cascading energy level and complementary absorption,» *Adv. Mater.*, 30, 1703005, 2018.
<https://doi.org/10.1002/adma.201703005>
- [139] N. Gasparini, A. Salleo, I. McCulloch y D. Baran, «The role of the third component in ternary organic solar cells,» *Nat. Rev. Mater.*, 4, 229–242, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0093-4>
- [140] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900563?lang=es®ion=MX>
- [141] <https://app.cfe.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/TarifasCRECasa/Tarifas/Tarifa1.aspx>

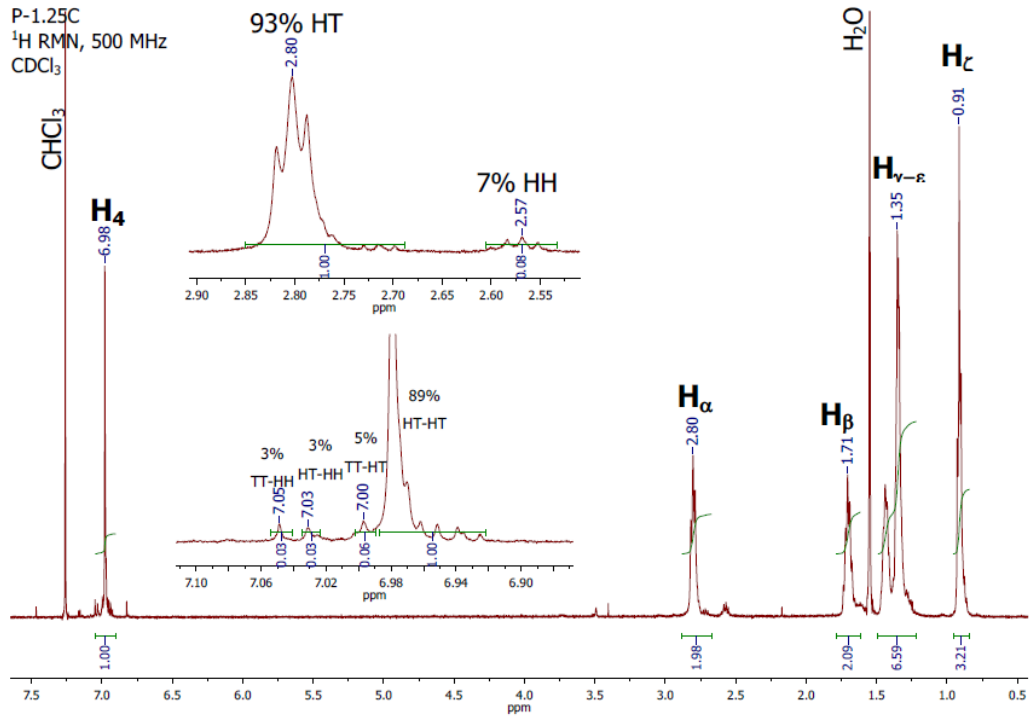


Figura A.2 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P1.25C, diadas y triadas.

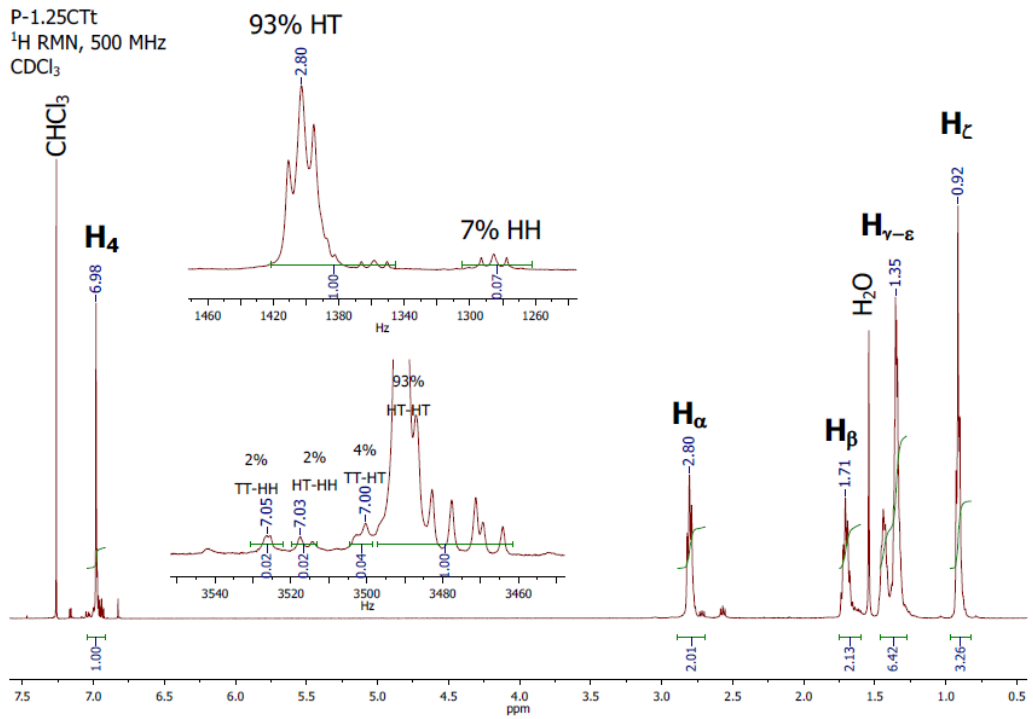


Figura A.3 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P1.25CTt, diadas y triadas.

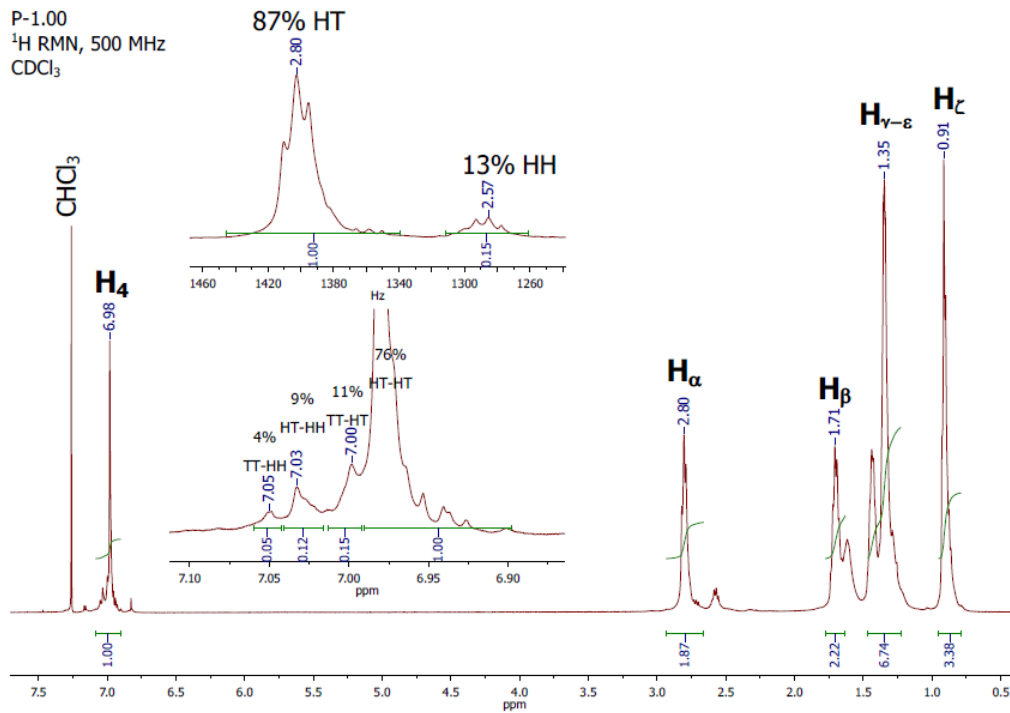


Figura A.4 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P1.00, diadas y triadas.

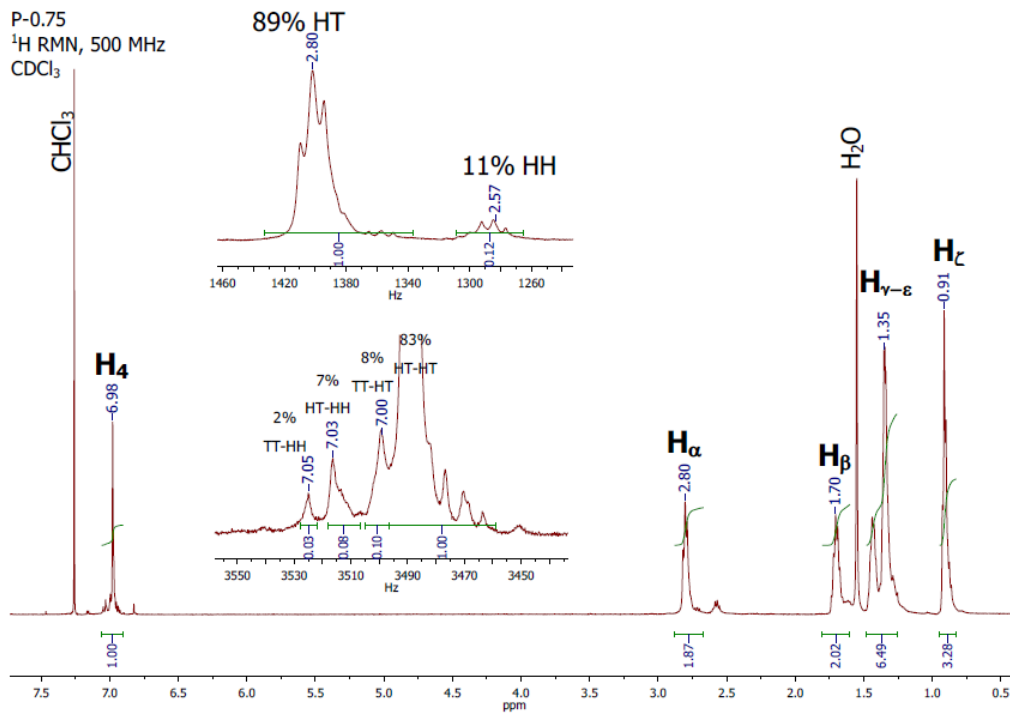


Figura A.5 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.75, diadas y triadas.

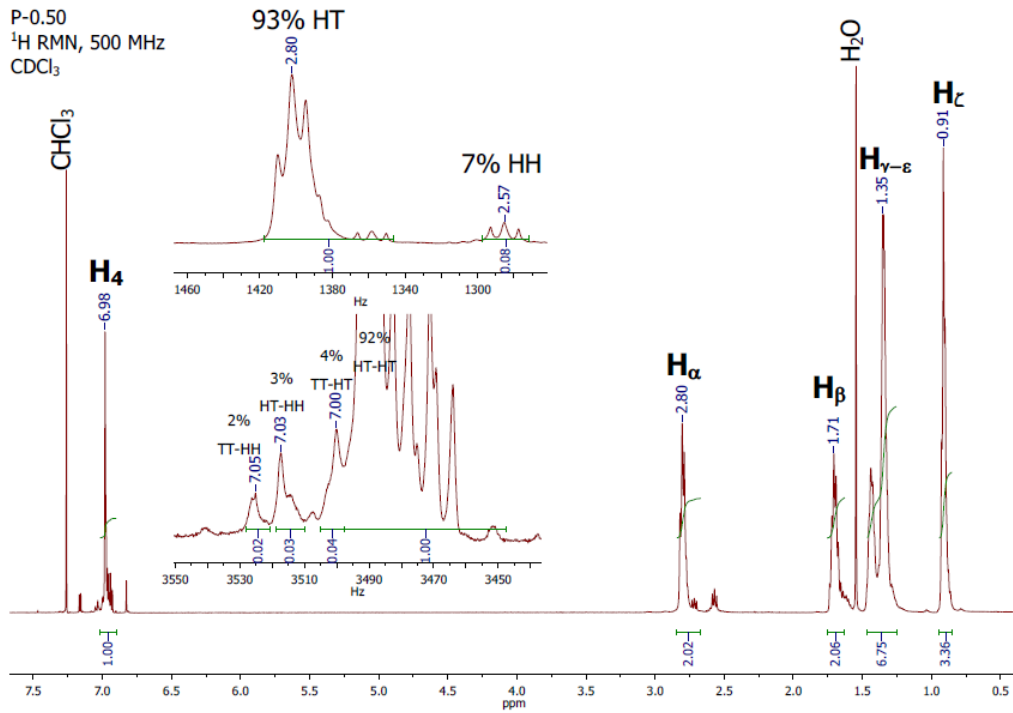


Figura A.6 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.50, diadas y triadas.

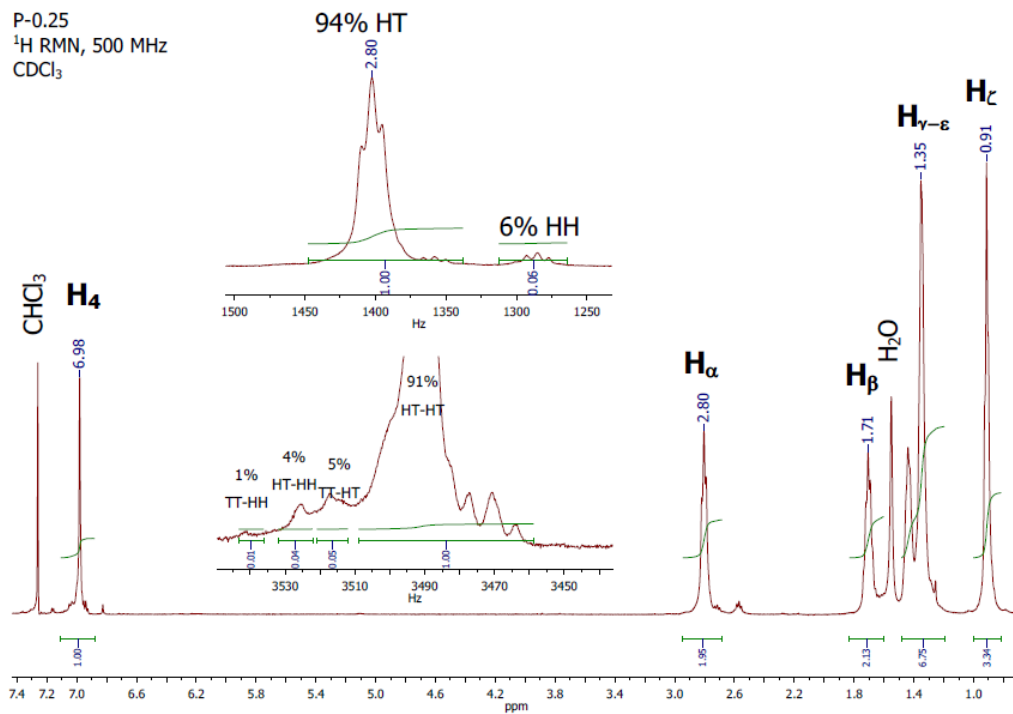


Figura A.7 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.25, diadas y triadas.

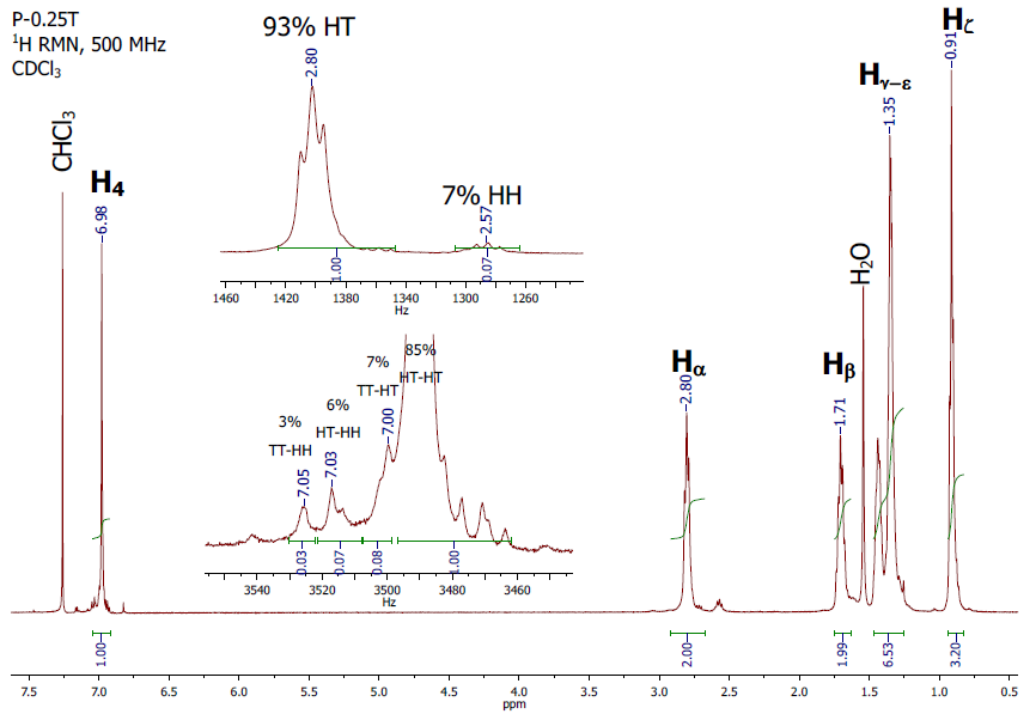


Figura A.8 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.25T, diadas y triadas.

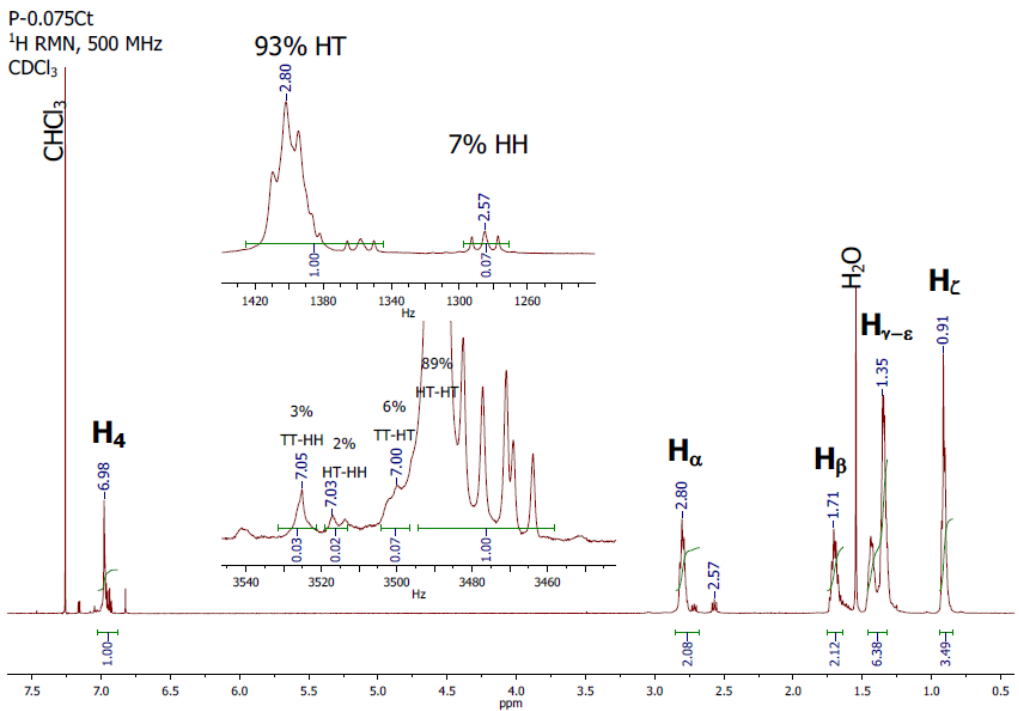


Figura A.9 Espectro de RMN de ^1H para la muestra P0.075Ct, diadas y triadas.

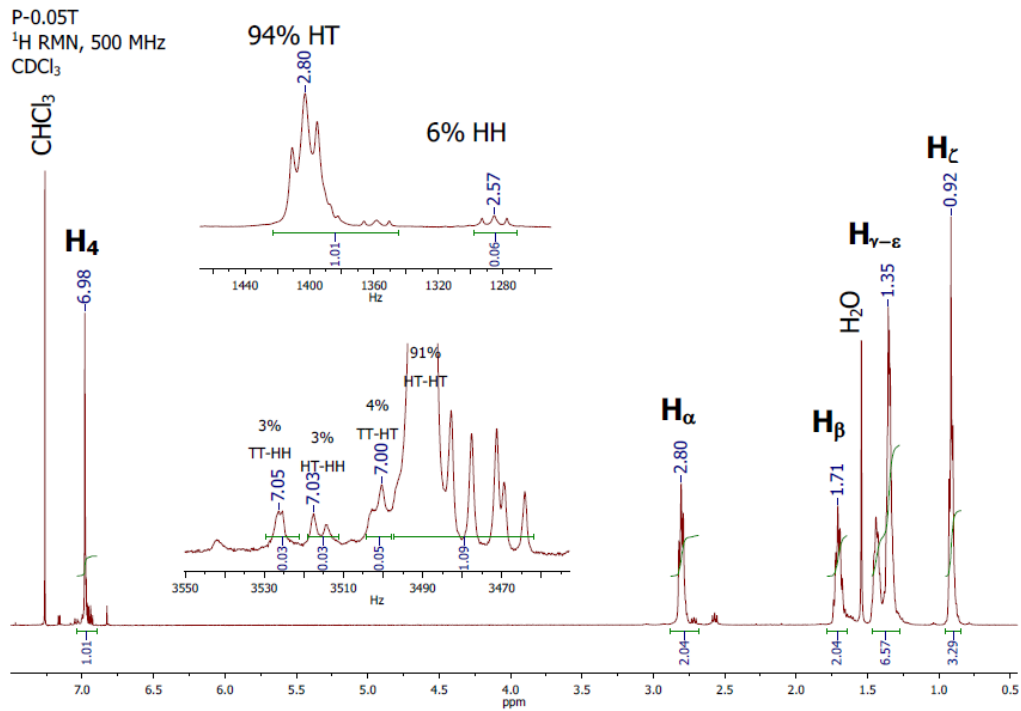


Figura A.10 Espectro de RMN de ¹H para la muestra P0.05T, diadas y triadas.

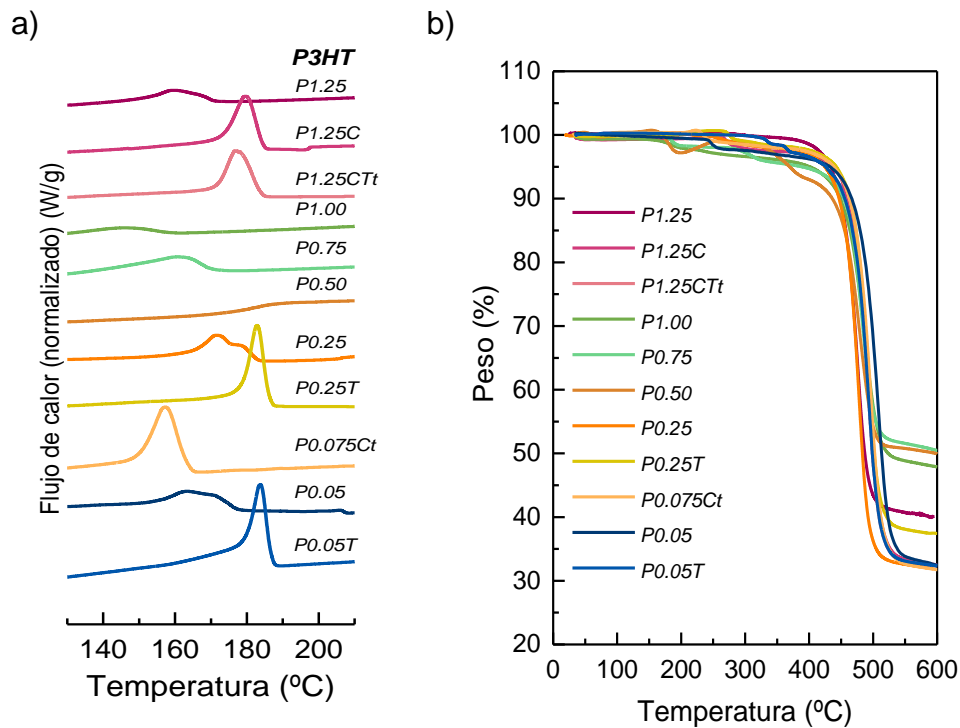


Figura A.11 a) Isotermas de enfriamiento (T_c) y b) pérdida de masa para la serie de P3HTs.

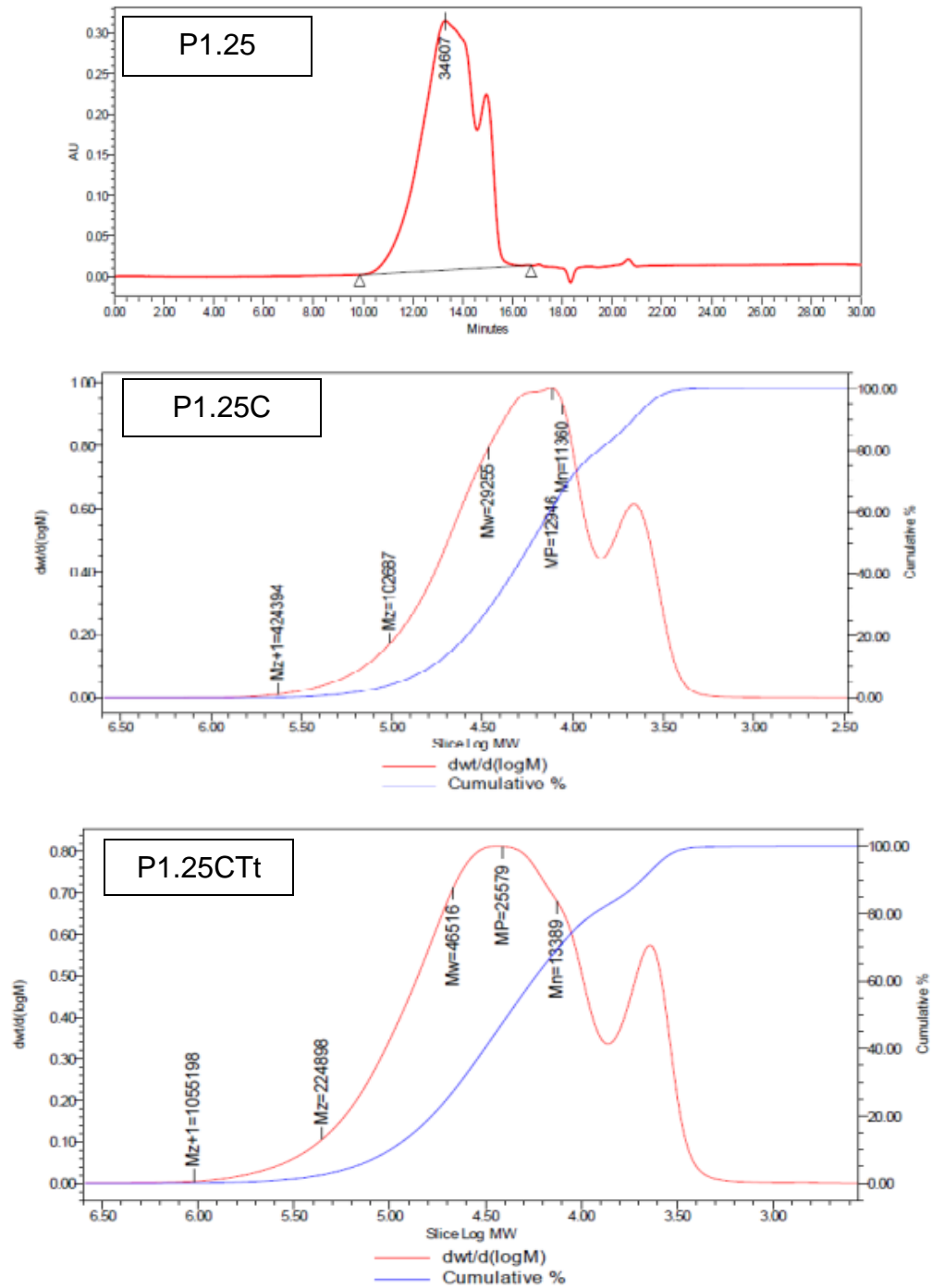


Figura A.12 Cromatogramas determinados por GPC: P1.25, PA.25C y P1.25CTt.

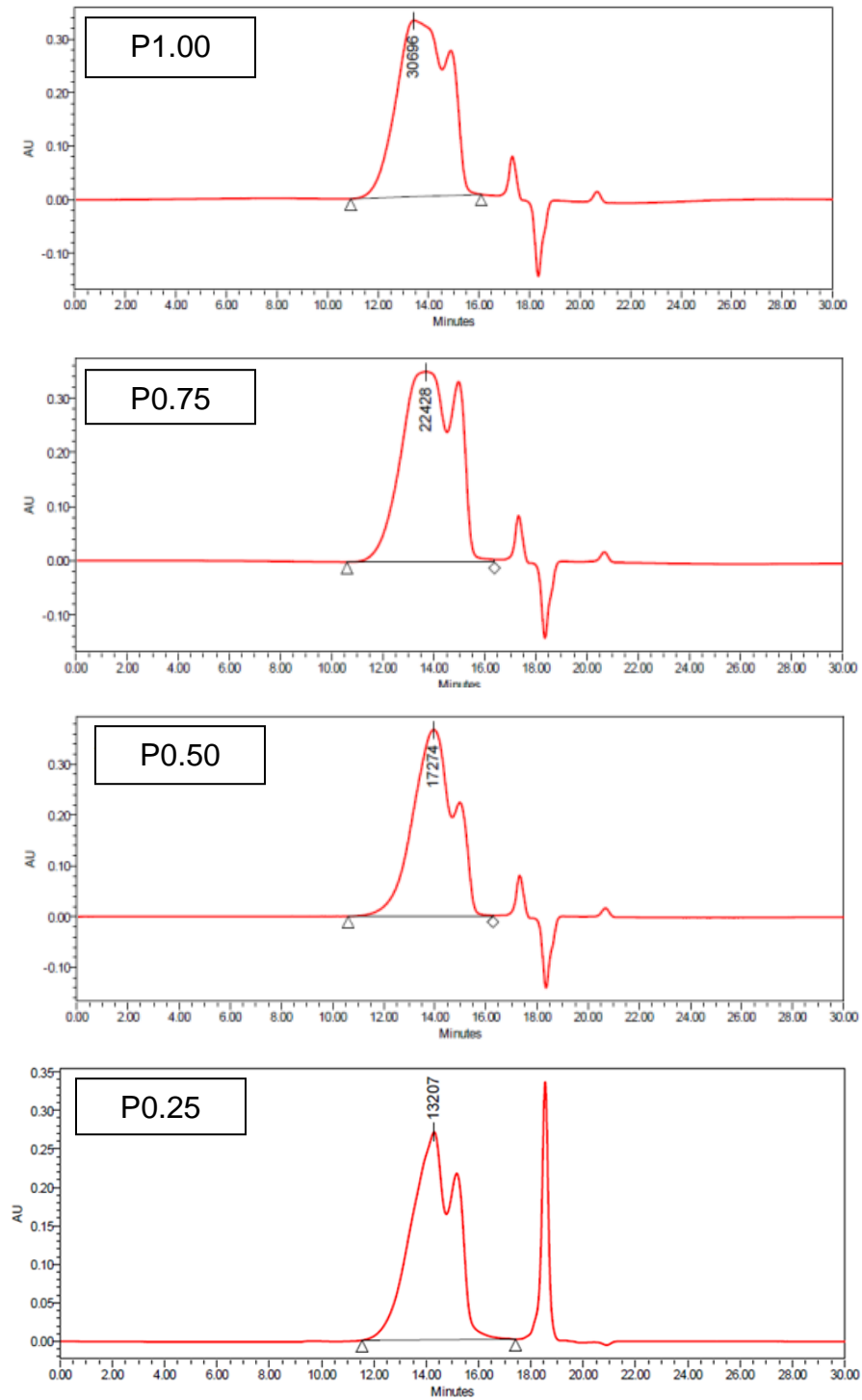


Figura A.13 Cromatogramas determinados por GPC: P1.00, P0.75, P0.50 y P0.25.

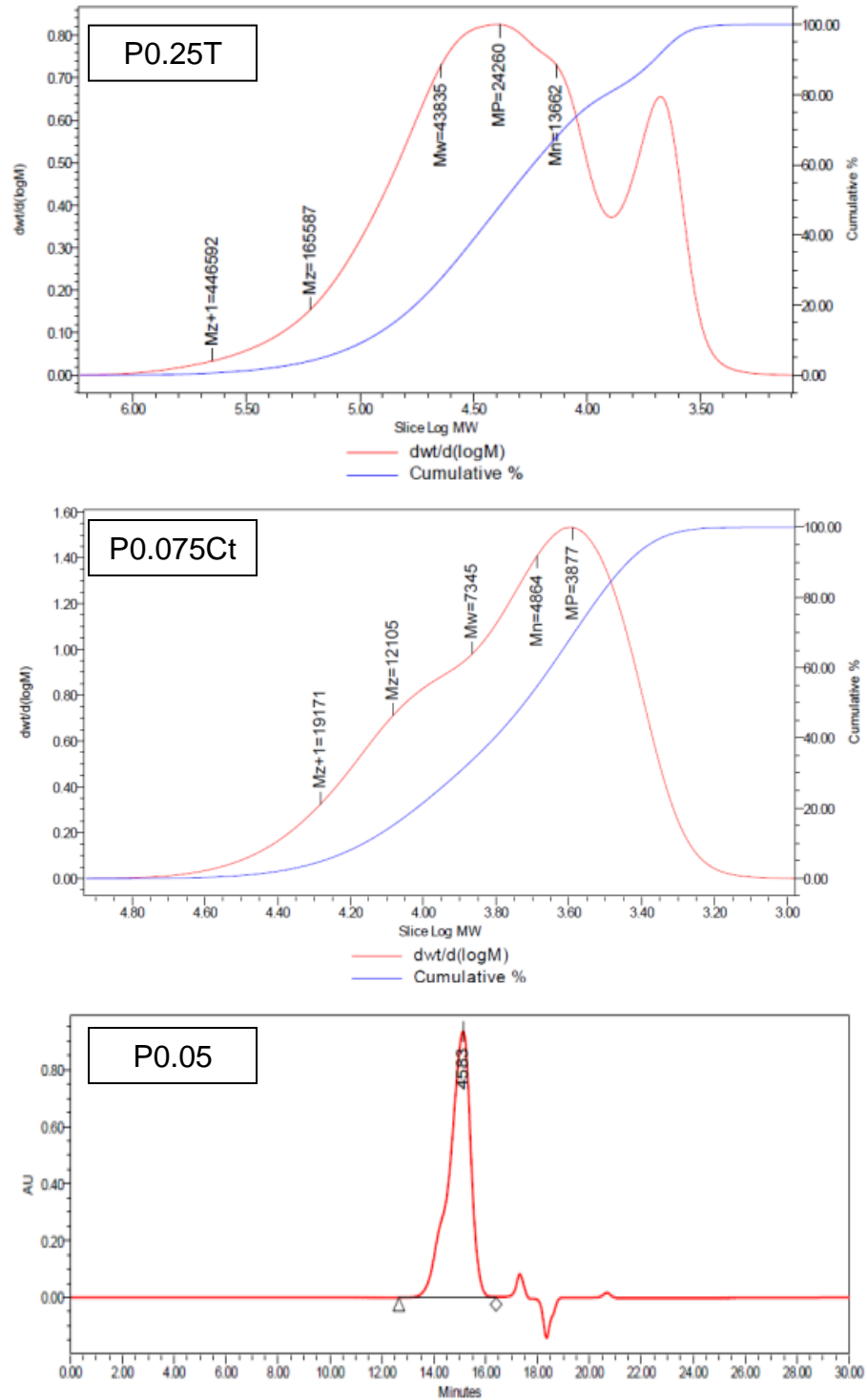


Figura A.14 Cromatogramas determinados por GPC: P0.25T, P0.075Ct y P0.05.

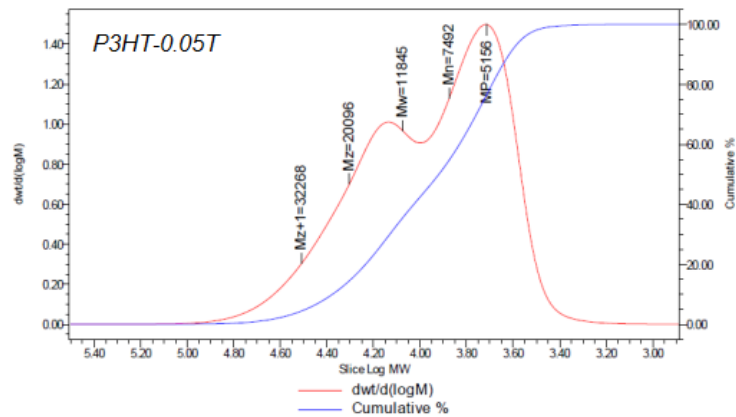


Figura A.15 Cromatograma determinado por GPC: P0.05T.

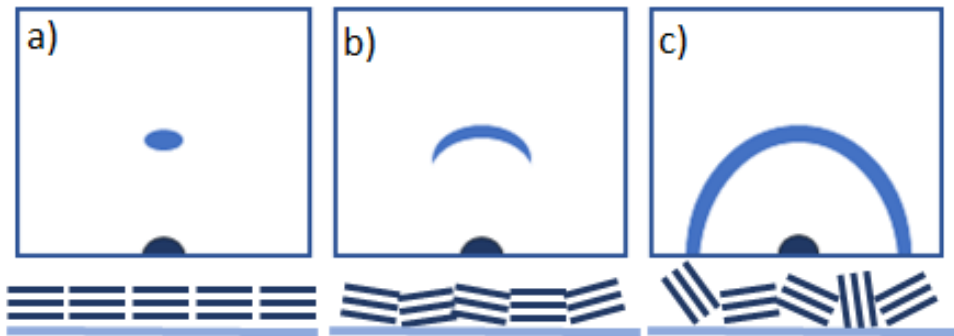
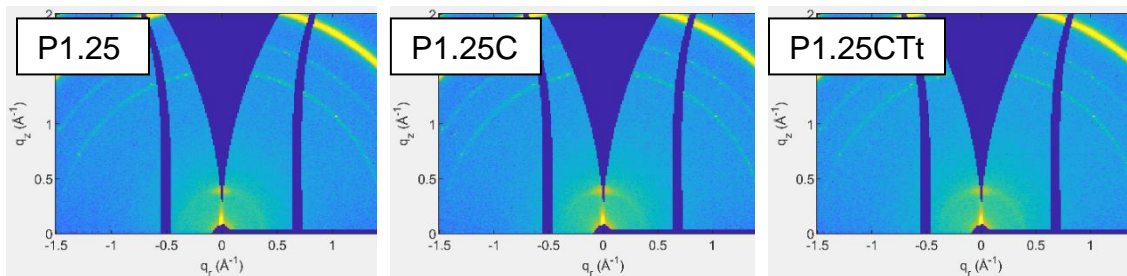


Figura A.16 Patrones típicos de cristalinidad en películas a) forma elíptica de películas altamente orientadas, b) dominios orientados y c) anillos completos de cristales desordenados.



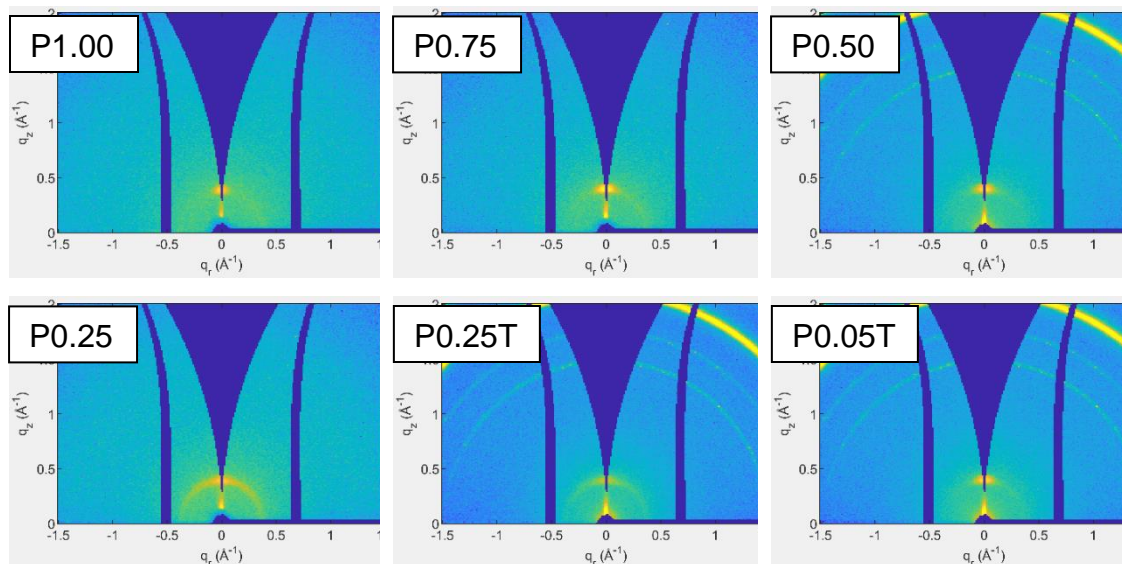


Figura A.17 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT.

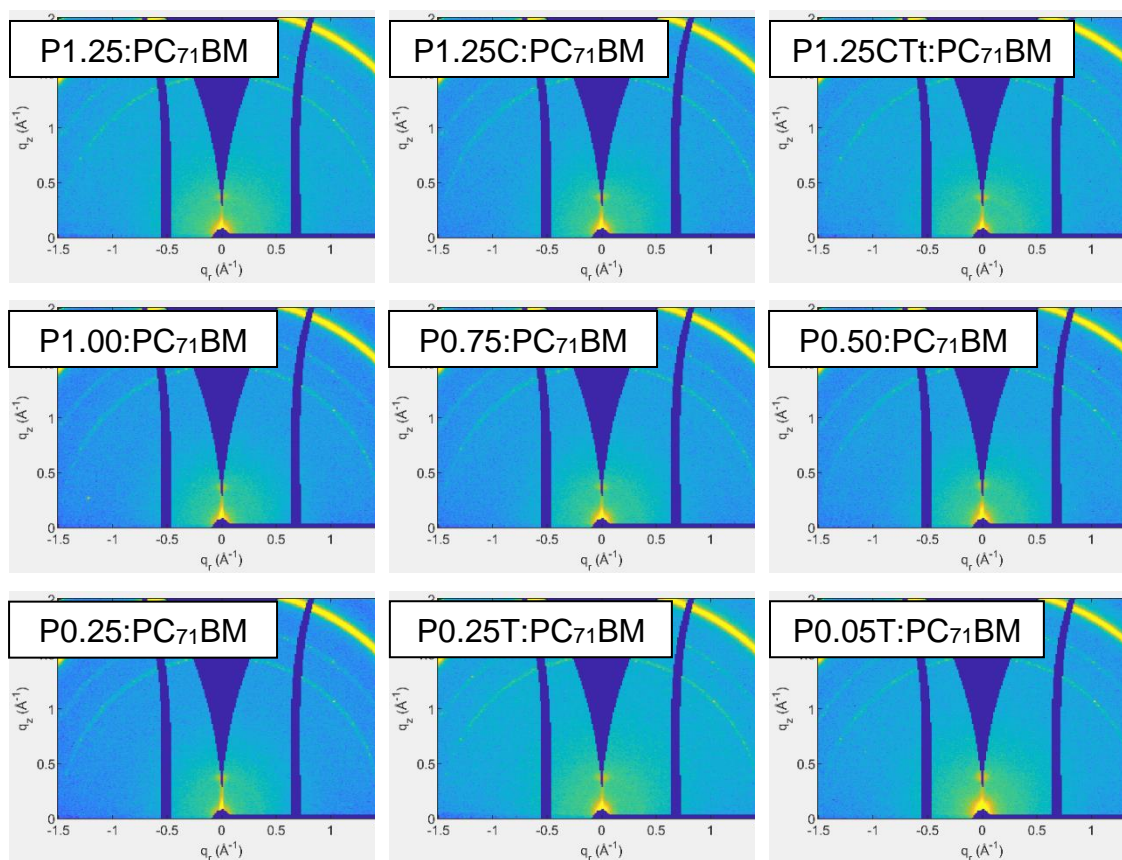


Figura A.18 Imágenes de 2D-GIWAXS para las películas de P3HT:PC₇₁BM.

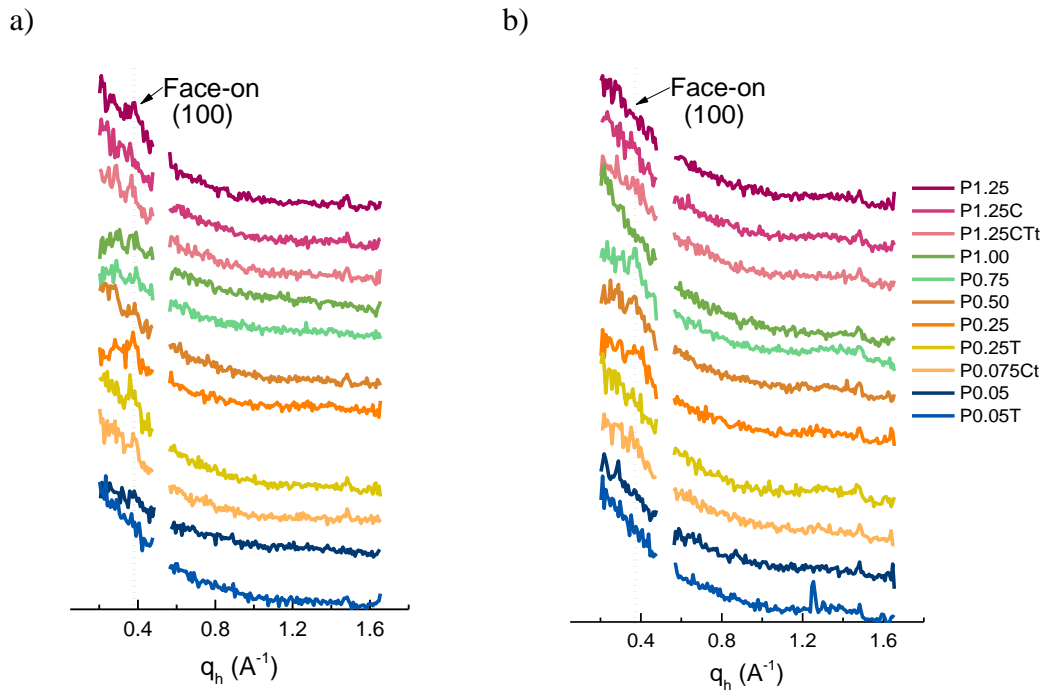


Figura A.19 Perfiles 1D GIWAXS en dirección del plano de a) P3HTs y b) P3HT:PC₇₁BM.

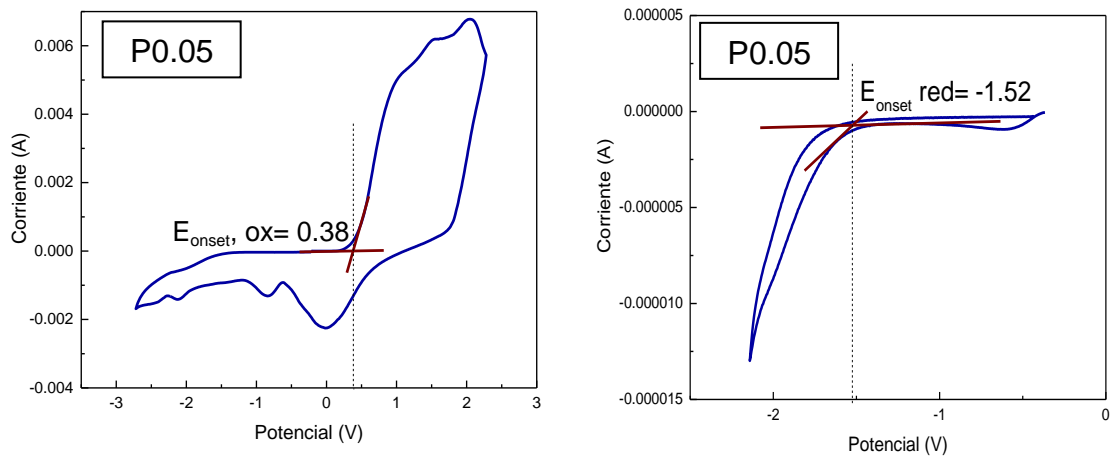


Figura A.20 Cálculo de potenciales de oxidación y reducción por voltamperometría cíclica para P0.05.

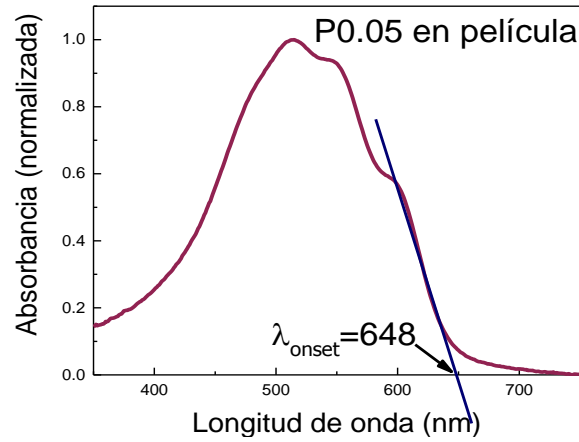


Figura A.21 Estimación de λ_{onset} para el cálculo de E_g por el método óptico.

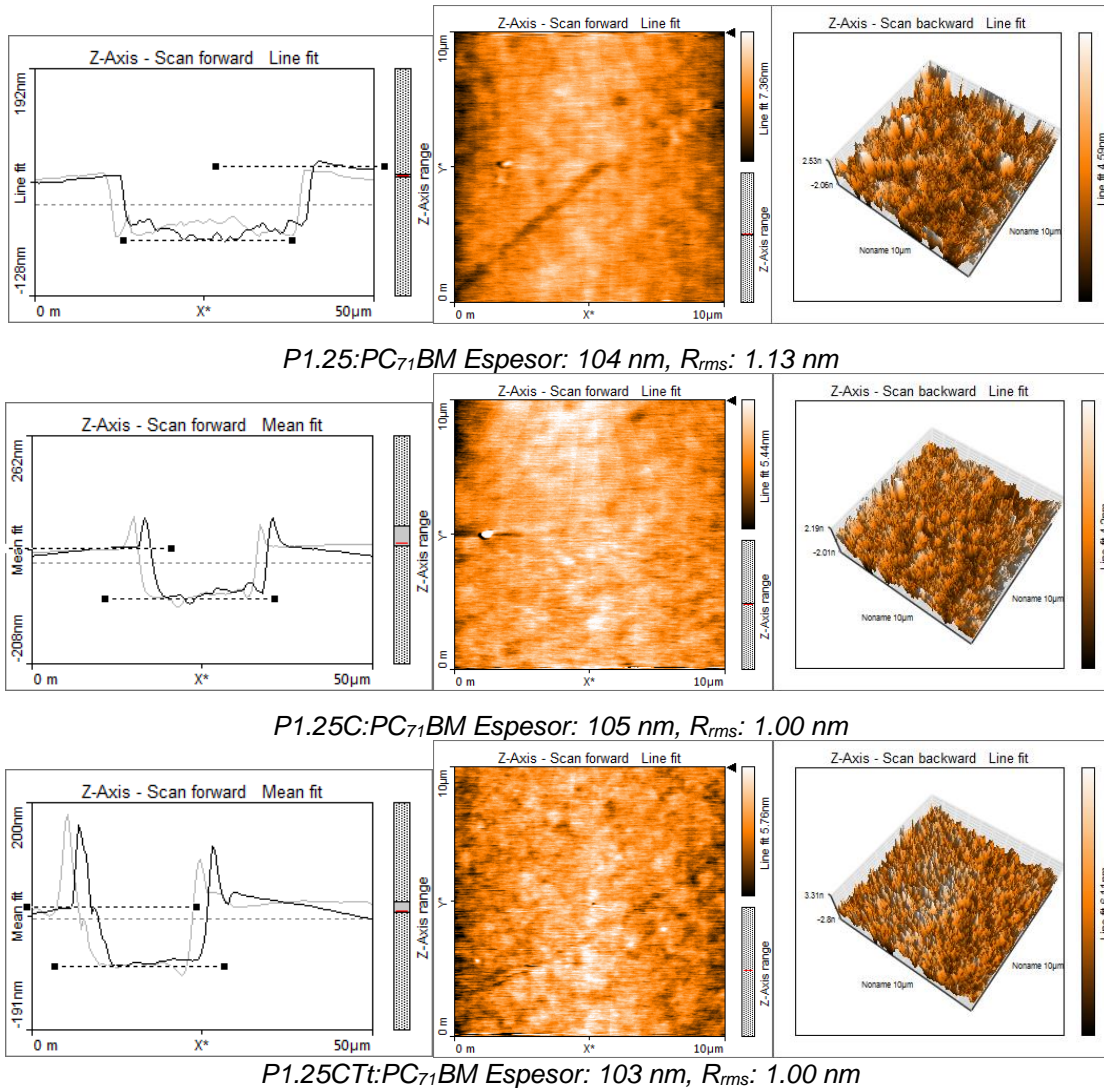


Figura A.22 Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas.

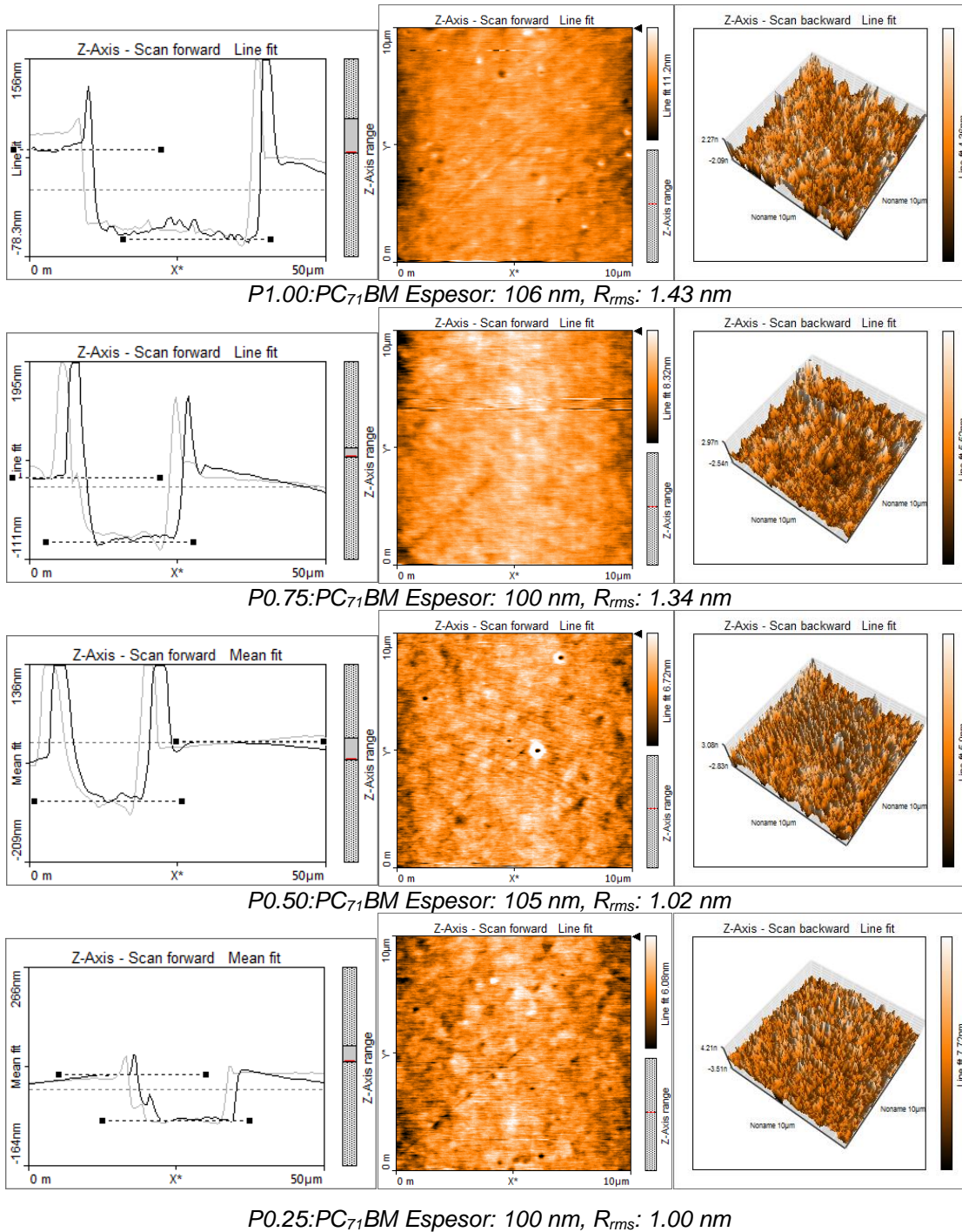


Figura A.23 Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas.

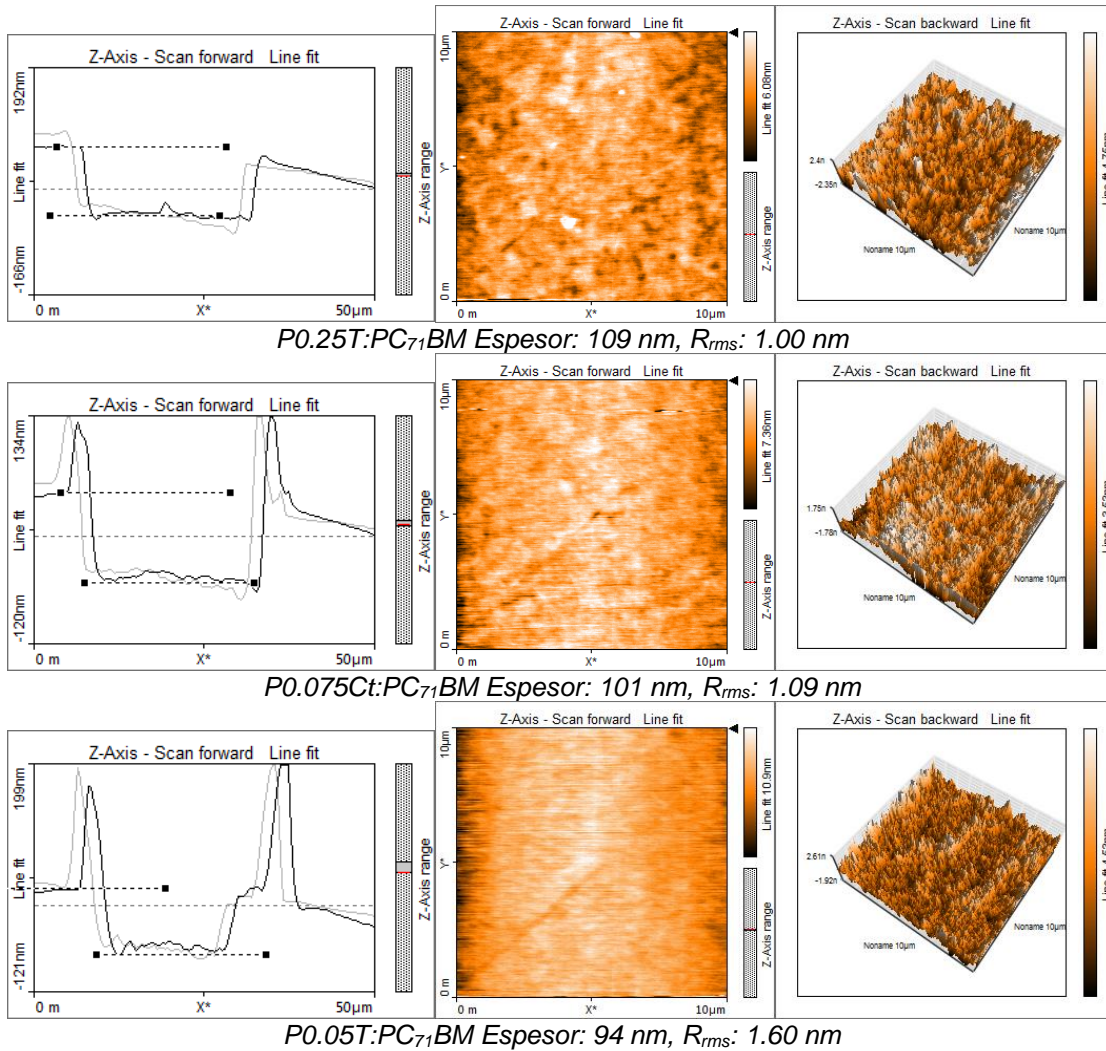


Figura A.24. Imágenes de AFM: espesor y rugosidad de las capas activas.

Tabla A.2 Parámetros fotovoltaicos de P0.05 con PC₆₁BM repeticiones a) 1, b), 2 y c) 3.

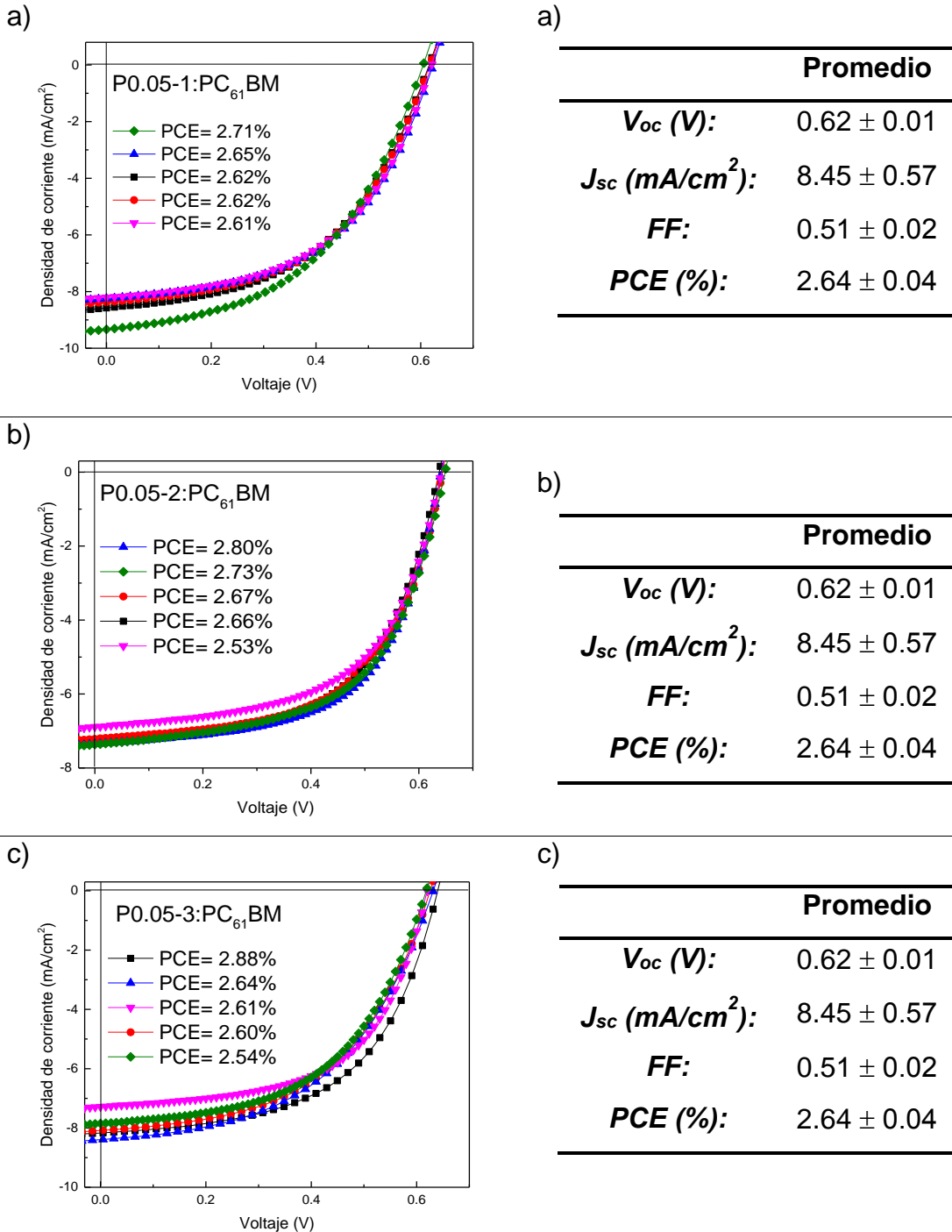


Figura A.25 Curvas J-V de P0.05 con PC₆₁BM repeticiones a) 1, b), 2 y c)



Anexo 1. Productos de la tesis obtenidos

Artículo:

Eco-friendly synthesis of regioregular poly(3-hexylthiophene) by direct arylation polymerization: analysis of the properties that determine its performance in BHJ solar cells.

Miriam Rangel^{1*}, Marisol Güizado-Rodríguez^{1*}, José Luis Maldonado², Roberto Olayo-Valles³, Victor Barba⁴, J. Ulises Reveles⁵

¹*Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

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

³*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) – Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina C.P. 09340, Delegación Iztapalapa, CDMX, México.*

⁴*Centro de Investigaciones Químicas (CIQ)-IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.*

⁵*Advanced Career Education Center, Highland Springs, VA 23075, USA*

Polymer, marzo 2020, aceptado.

Artículo de divulgación:

Poli(3-hexiltiofeno) en celdas solares orgánicas: simple, estable y asequible. Marisol Güizado y Miriam Rangel, revista C2, <https://www.revistac2.com/poli3-hexiltiofeno-en-celdas-solares-organicas-simple-estable-y-asequible/>



Congresos nacionales:

- Detección mediante RMN de ^1H de defectos estructurales del poli(3-hexiltiofeno) regiorregular utilizado en celdas solares orgánicas, modalidad póster. 5^a Reunión de RMN Experimental, Escuela Internacional de RMN. Cuernavaca, México, 2019.
- Síntesis de poli(3-hexiltiofenos) regiorregulares y su aplicación en celdas solares orgánicas, modalidad oral. XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C, Puebla, México, 2018.
- Polimerización por arilación directa de poli(3-hexiltiofenos) regiorregulares y su aplicación en celdas solares orgánicas, modalidad oral. IV Simposio Mexicano de Química Supramolecular, Colima, México, 2018.
- Síntesis y caracterización fisicoquímica de poli(3-hexiltiofenos) regiorregulares y derivados de boro y su evaluación en celdas solares orgánicas ternarias, modalidad poster. 8^o Encuentro de Química Inorgánica. Sonora, México, 2017.

Congresos internacionales:

- Analysis of P3HT properties and their influence on BHJ solar cells performance, modalidad oral. XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, México, 2019.
- Synthesis of regioregular Poly(3-hexylthiophenes) by direct arylation polymerization and their application in BHJ organic solar cells, modalidad oral, XXVII International Materials Research Congress. Cancún, México, 2018.
- Regioregular P3HT and boron derivatives blends for organic ternary solar cells, modalidad poster. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México 2017.