



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

Desarrollo de poli(3-hexiltiofeno) regio-regular por arilación directa utilizando las condiciones de Fagnou

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

NOMBRE:
ITZEL ARGEMI CACIQUE ESPINOZA

ASESORES:
Directores de tesis: Asesor: Dra. Marisol Güizado Rodríguez
Co-asesor: Dr. José Luis Maldonado Rivera

NOMBRE DE LOS SINODALES:
Dr. Juan Carlos García Castrejón
Dr. Armando Huicochea Rodríguez
Dr. Victor Barba López
Dr. Jose Luis Maldonado Rivera
Dra. Marisol Guizado Rodríguez

CUERNAVACA, MORELOS

FEBRERO, 2021



Cuernavaca, Morelos, a 15 de diciembre de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Desarrollo de poli(3-hexiltiofeno) regio-regular por arilación directa utilizando las condiciones de Fagnou, que presenta la alumna **Itzel Argemi Cacique Espinoza**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN

DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ

DR. VICTOR BARBA LÓPEZ

DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA

DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ARMANDO HUICOCHEA RODRIGUEZ | Fecha:2020-12-16 09:25:31 | Firmante

V5KJg5CllwYUqHTWtnts/+FO/+SziFX15uKBO+xR3TleLJSW2uiQqiQtW4DJF+TAcM72FhKvGMX/um/lzs6SZTA1+kq/wSMfCgeqYH/CiORCvZA7nF+1sNqGwyEZ8fbkFAtYSIX9kYWWWcJNsqjD0HqNC/L05127M/3wD75VmcO3u0ILILc1hGEnFzyvkCBb8Mywwx+cRkG7pSG5uoWCnGnUQA80b6sJmdfcwVQIT1yr3PLIUOUesZzrx901+pUOL5i/JdWY/RHaS2NCJQ7sMkoC0ZRiwyJtjviCqDpm5JBBE2Ymxf06MyNdGgHULdZj1UmOrHblI0Nw7HvuN1kg==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2021-01-11 19:33:35 | Firmante

aPbCK5TbiUezQpYcmtpvA2q5JonQqiiLORep9ZY5YGksbMIVdar+SQAmGxiM2AzmHwQXixca5fMTOaM1giJtMSaE2ogFR0YkXpJ9DvpJTPtwcSnYVe5TTPHuM862gR29gHMWsdRX5FVv/bDEHrDjrQnYk/Og9C0dsBsGDr8nB0GSksNsGWRBj+0tZLYS0HFpWmLRk+xFbq7orerNgBnubSjDxAMBwz8nv1RqtV8C9nB+rTs143XrpoSPZm7O7L8M8cD8Fbgd6Tr6sJszr/ISky3MypIm+R4XycDpN21gHWFJgRzTLs6loG85mRw5PfnLzUVPa5palidb8qZUeYg==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2021-01-15 22:06:51 | Firmante

a8tBCSQLrQNE3C/JKUKQ/lyBU21Jnpr6ITkBy9oxZm8ut/dw+CObyEGn/Uo7HBBLKleHrAJ4uHrwg5t5j427fWyzwplnt6nGLc2b3cAKmPBm1Mhy5FA0DQyzDAH338f8/yyd1U3mvrkyKzn6pTI59dppqZ207c465sg+HLLqF3MfrV9gCoA7MPYyDsTz0T5RJi8CSW7k7MasSN1yNp5ld0kCdzTuSlkrvE5bALduVToE+XK+7/mW8Wcn7IVcl6jY3yb3MikYxV4CGsGTU+sp1iIGY8WpHJzG0inMSRH5J7v0QQG+uanNoqbj0p3918ufQ+cFO1at3JAZjuMSmXbyqW==

JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA | Fecha:2021-01-25 21:49:52 | Firmante

a1cGOOUteayHRUgosrWgmLU2zHuXbpm/mzRTxOWhF2T2zy1+9lzYsJNQXivTJ+LPz8ijpCtA1H2jmsxUTnpVfZdIKLkGkNu4eCwJn1EVWJT4MgPZpdyINuyDxke8sS4QbskHWUMX8Di8VZiRg2gYZk2ZAf5o/ueRUecBmGc545K+QtO894Z3DLYnsrloj2ny3Vg+LwPcLaIP7Mtarhld3y036yDz5Yu8UA5TNK6pU80DT3D9fCLwt4V12rfhrLlu+badPOFJXz7LaO8oiO4p9bwzMKGCXpY/xa3jPphblJwV7/VkH7hFefE+xuPPJ8lwKqWuTyQjKkq2X8OYxw==

JUAN CARLOS GARCIA CASTREJON | Fecha:2021-01-26 19:08:03 | Firmante

sbbmLcGK/iChH+6hIL4uRvBAqmQmTbK5mmzB9rwBoj91e/dDlnSRSLAJN6Vx7Iw1APDrFKpalqY3XBAzgHx/ECr2GLRRt9XpydPXsO0a0OWf5tNebpCUcP7Smf9lzzdiPeJSae8RCYKBvr2Ug5IxEC1wkhjTYR095KkBRdTMWtROIp3WfrvAMrxA1iyGnW+1cHK/rw7LomWrSoLRL33HvocremZSphdAAZpnnku9V3MmtzKwvlpnGtN26IQe2CkKXTX44DhznO MBS3SI8U4x1dDLPyJHISrY8TeB0A2D0FkMu8J4PjLrDYwu+7EwoELTbJdF0zxlSxjau7tU9w==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



ZY69AW

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Q5LzTuF0rzoOUHpi0RtrpyyJCC6VruuR>



RESUMEN

Los polímeros semiconductores se estudian ampliamente debido a sus aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, el polímero conjugado predominante utilizado en celdas solares orgánicas (OSCs) es el poli(3-hexiltiofeno) P3HT semicristalino, que se puede producir mediante métodos fáciles, de bajo costo y respetuosos con el medio ambiente como la polimerización por arilación directa (DARP) [1]; Debido a su procesamiento en solución, deposición sobre diferentes tipos de sustratos, incluso flexibles, con tecnologías como *spin coating* y *roll to roll*, es una opción factible para la producción a gran escala.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización fisicoquímica de un P3HT regio-regular por el método de arilación directa usando las condiciones de Fagnou y su evaluación en la capa activa de OSCs con arquitectura de heterounión de volumen (BHJ). El P3HT regio-regular se sintetizó por DARP [2], utilizando como catalizador el Pd(OAc)₂, una base como el K₂CO₃, con un ácido carboxílico (ácido neodecanoico), un disolvente polar (DMA), el P3HT obtenido fue purificado usando un soxhlet con metanol, acetona, hexano y cloroformo.

El polímero obtenido de la fracción cloroformo se analizó mediante RMN de ¹H, GPC, TGA, DSC, FT-IR y UV-vis. El método de síntesis DARP, evitó subproductos metalados y generó polímeros de calidad en la fracción cloroformo (diadas HT 94 %), obteniendo una temperatura de descomposición (T_d) de 481.8°C, una longitud de absorción máxima (λ_{max}) de 453 nm. Se fabricaron dispositivos fotovoltaicos con la arquitectura ITO / PEDOT: PSS / capa activa (P3HT: PC71BM) / PFN / Field's metal. Los dispositivos fueron evaluados a través de las curvas J-V con un simulador solar bajo una intensidad de luz de 100 mW/cm² (AM 1.5 G). La eficiencia de conversión de energía (PCE) promedio alcanzada para la fracción cloroformo fue de 2.5 %. Las OSCs fabricadas con este P3HT presentaron una eficiencia similar a las reportadas utilizando polímeros obtenidos a través de otros métodos de síntesis; lo anterior, abre la posibilidad de elaborar celdas a bajo costo con un polímero sintetizado con un método amigable con el ambiente.

ABSTRACT

Semiconductor polymers are widely studied due to their applications in photovoltaic devices, the predominant conjugate polymer used in organic solar cells (OSCs) the semi-crystalline poly(3-hexylthiophene) P3HT, which can be produced by easy, low-cost and environmentally friendly methods such as direct arylation polymerization (DAP) [1]; Due to its solution processing, deposition on different types of substrates, even flexible, with technologies such as spin coating and roll to roll, it is a feasible option for large-scale production.

This work presents the synthesis, physicochemical characterization of a regio-regular P3HT by the direct arylation method using Fagnou conditions and its evaluation in the active layer of OSCs with volume heterojunction architecture (BHJ). The regio-regular P3HT was synthesized by DAP [2], using Pd(OAc)₂ as a catalyst, a base such as K₂CO₃, with a carboxylic acid (neodecanoic acid), a polar solvent (DMA), the obtained P3HT was purified using a soxhlet with methanol, acetone, hexane, and chloroform.

The polymer obtained from the chloroform fraction was analyzed by ¹H NMR, GPC, TGA, DSC, FT-IR and UV-vis. The DAP synthesis method avoided metalated by-products and generated quality polymers in the chloroform fraction (94 % HT dyads), obtaining a decomposition temperature (T_d) of 481.8 °C, a maximum absorbance length (λ_{max}) of 453 nm. Photovoltaic devices were manufactured with the architecture ITO / PEDOT: PSS / active layer (P3HT: PC71BM) / PFN / Field's metal. The devices were evaluated through the J-V curves with a solar simulator under a light intensity of 100 mW / cm² (AM 1.5 G). The average energy conversion efficiency (PCE) achieved for the chloroform fraction is 2.5 %. The OSCs manufactured with this P3HT presented an efficiency similar to those reported using polymers obtained through other synthesis methods; the above, opens the possibility of making cells at low cost with a polymer synthesized with an environmentally friendly method.

AGRADECIMIENTO

Me gustaría agradecer en estas líneas la ayuda que muchas personas y colegas me han prestado durante el proceso de investigación y redacción de este trabajo, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

De igual forma, agradezco a mi Director de Tesis la Dra. Marisol Güizado Rodríguez, que gracias a sus consejos y correcciones hoy puedo culminar este trabajo. A los Profesores que me han visto crecer como persona, y ayudado con sus conocimientos.

Agradecemos a la Dra. Miriam Rangel Ayala su participación en la síntesis del P3HT regio-regular. Al Dr. José Luis Maldonado Rivera, su colaboración en la evaluación de los dispositivos fotovoltaicos.

Al jurado revisor de esta tesis por sus sugerencias en la mejora de esta tesis.

DEDICATORIA

El presente trabajo investigativo lo dedico principalmente a Dios, por ser el inspirador y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de los anhelos más deseados.

A mi esposo Víctor Hugo López García

En el camino encuentras personas que iluminan tu vida, que con su apoyo alcanzas de mejor manera tus metas, a través de sus consejos, de su amor, y paciencia me ayudo a concluir esta meta.

A mis hijos Rodrigo y Mariana López Cacique por su gran amor y apoyo, son mi vida.

A mis padres Raquel, Ismael y Maricela que han sabido darme su ejemplo de trabajo y honradez.

Asimismo, dedico infinitamente a mis Hermanos que con sus palabras me hacían sentir orgullosa de lo que soy y de lo que les puedo enseñar. Ojalá algún día yo me convierta en se fuerza para que puedan seguir avanzando en su camino.

ÍNDICE

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
AGRADECIMIENTO	V
DEDICATORIA	VI
INDICE	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
1. CAPITULO. INTRODUCCIÓN	12
1.1. ANTECEDENTES	14
1.2. HIPÓTESIS	16
1.3. OBJETIVOS	16
1.4. JUSTIFICACIÓN	17
1.5. ALCANCE	17
2. CAPITULO. MARCO TEÓRICO	17
2.1. POLÍMERO P3HT	18
2.1.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	19
2.2. METODOS DE SINTESIS	20
2.2.1. ARILACIÓN DIRECTA	22
2.3. DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS (OPVs)	23
2.3.1. ARQUITECTURA	24
2.3.2. P3HT EN LA CAPA ACTIVA DE CELDAS SOLARES	26
2.3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	29
2.3.4. FABRICACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÁNICO, OPVs	32
2.3.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA-ÓPTICA DE CELDAS OPVs	33

3.	CAPITULO. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.1.	CONDICIONES EXPERIMENTALES, UTILIZANDO LAS CONDICIONES DE FAGNOU: REACTIVOS, DISOLVENTES Y EQUIPOS UTILIZADOS.....	34
3.2.	SÍNTESIS DEL POLÍMERO P3HT POR EL MÉTODO DE ARILACIÓN DIRECTA UTILIZANDO LAS CONDICIONES DE FAGNOU	37
3.3.	FABRICACION DE LA CELDA SOLAR BHJ DEL P3HT	39
4.	CAPITULO. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1.	CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DEL POLÍMERO POLI(3-HEXILTIOFENO).....	41
4.1.1.	CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	41
4.1.2.	CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA: TGA - DSC	46
4.1.3.	DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR: GPC	49
4.1.4.	CARACTERIZACION ÓPTICA (ABSORCIÓN): UV-vis	52
4.1.5.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS PELÍCULAS: AFM.....	53
4.2.	EVALUACIÓN DEL POLÍMERO EN LA CELDA SOLAR ORGÁNICA	55
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
6.	CAPÍTULO. CONCLUSIONES	59
6.1.	PERSPECTIVAS	59
7.	REFERENCIAS.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

• AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscope)
• Band gap	Intervalo prohibido de energía, brecha energética
• BHJ	Heterounión de volumen (<i>Bulk Heterojunction</i>).
• CIO	Centro de Investigaciones en Óptica.
• DSC	Calorimetría Diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).
• DTG	Diferencial Termogravimétrico (<i>Differential Thermogravimetric</i>).
• FF	Factor de llenado (<i>Fill factor</i>).
• FM	Metal de Fields
• FT-IR	Infrarrojo de Transformada de Fourier.
• GPC	Cromatografía de Permeación en Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>).
• GPOM	Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia.
• HOMO	Orbital Molecular Ocupado más Alto (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>).
• IPD	Índice de polidispersidad.
• ITO	Óxido de indio y estaño (<i>Indium Tin Oxide</i>).
• J_{se}	Densidad de corriente de cortocircuito.
• J-V	Corriente – Voltaje.
• LUMO	Orbital Molecular No ocupado más bajo (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>).
• M	Peso molecular medio numérico.
• M	Peso molecular medio másico.
• η	Eficiencia.
• OPVs	Dispositivos Fotovoltaicos Orgánicos (<i>Organic Photovoltaics</i>).
• OSC	Celdas Solares Orgánicas (<i>Organic Solar Cells</i>).
• PC	Polímero Conductor.
• PC ₇₁ BM	Éster metílico de ácido fenil -C ₆₁ - butírico (<i>Phenyl-C₇₁-Butyric Acid Metil Ester</i>).
• PCE	Eficiencia de conversión de energía (<i>Power Conversion Efficiency</i>).
• PDI	Índice de polidispersidad (<i>Polidispersity index</i>)
• PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenedioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato).
• P3AT	poli(3-alquiltiofenos)
• PFN	Poli[(9,9-bis (3'-(<i>N,N</i> -Dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)alt-2,7(9,9-dioctilfluoreno)].
• PSC	Celdas Solares Polimérica (<i>Polymer Solar Cell</i>).
• PV	Fotovoltaico (<i>photovoltaic</i>).
• RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
• T _d	Temperatura de descomposición.

• T_c	Temperatura de cristalización.
• T_g	Temperatura de transición vítrea.
• THF	Tetrahidrofurano.
• TGA	Análisis Termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>).
• TMS	Tetrametilsilano.
• UV-vis	Ultravioleta visible.
• VC	Voltametría cíclica.
• V_{oe}	Voltaje de circuito abierto.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación.....	15
Tabla 2. Reactivos.....	35
Tabla 3. Valores de los grupos terminales.....	43
Tabla 4. Bandas de vibración del espectro IR.....	45
Tabla 5. Datos térmicos (TGA - DSC) del P0.10Ct, fracciones cloroformo y hexano.....	48
Tabla 6. Determinación de la distribución del peso molecular (GPC) del P0.10Ct.....	49
Tabla 7. Resultados de las curvas J-V de la fracción hexano del P0.10Ct.....	56
Tabla 8. Resultados de las curvas J-V de la fracción cloroformo del P0.10Ct.....	57
Tabla 9. Valores del peso molecular en número (M_n) y el número de tiofenos de las fracciones hexano y cloroformo.	57
Tabla 10. Comparación de las eficiencias con diferentes P3HT.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de una celda solar orgánica con arquitectura de heterounión de volumen (BHJ).	12
Figura 2. Condiciones de síntesis de Fagnou reportadas	15
Figura 3. Comparación del acoplamiento cruzado tradicional, reacciones con arilación directa	18
Figura 4. Estructura del P3HT	19
Figura 5. Algunas reacciones de formación de C-C tradicionales hacia los enlaces aril-arilo (Ar-Ar) para materiales conjugados, que incluyen (1) Stille, (2) Suzuki, (3) Negishi, (4) Kumada, (5) Murahashi, y (6) Yamamoto (acoplamiento reductivo)	20
Figura 6. Clasificación de las diferentes condiciones de DArP	21
Figura 7. Algunas condiciones representativas de Clase a, que se caracterizan como condiciones DArP derivadas de Fagnou para P3HT	22
Figura 8. Estructuras de OPVs: a) monocapa, b) BHJ, c) binaria. d) tándem, y e) ternaria	25
Figura 9. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas fotovoltaicas. a) poli-(nitruro de azufre) (SN _x), poli-acetileno y el poli-(3-alkilo-tiofeno). b) poli-(p-fenilvinileno) (PPV), poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxy)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV), ciano-PPV (CN-PPV)	27
Figura 10. Estructuras químicas del P3HT (izquierda) y del PCBM (derecha)	27
Figura 11. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica	28
Figura 12. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm	29
Figura 13. Síntesis del polímero poli(3-hexiltiofeno)	37
Figura 14. Ciclo catalítico propuesto en la síntesis del homopolímero P3HT utilizando las condiciones de Fagnou	38
Figura 15. Espectro de RMN de ¹ H del P0.10Ct	41
Figura 16. Ampliación del espectro para determinar las diadas del P0.10Ct	42
Figura 17. Ampliación del espectro para determinar los defectos β	43
Figura 18. Determinación de los grupos terminales	44
Figura 19. Bandas de vibración del espectro IR del P0.10Ct	45
Figura 20. TGA del P0.10Ct	46
Figura 21. DSC del P0.10Ct. Fracción cloroformo	47
Figura 22. DSC del P0.10Ct. Fracción hexano	47
Figura 23. Distribución de pesos moleculares de la muestra del P0.10Ct, fracción cloroformo	50
Figura 24. Distribución de pesos moleculares de la muestra del P0.10Ct, fracción Hexano	51
Figura 25. UV-vis en clorobenceno del P0.10Ct en fracción cloroformo	52
Figura 26. Micrografía del polímero P0.10Ct fracción hexano (rugosidad=1.4 nm, 5 μ m)	54
Figura 27. Micrografía para determinar el espesor de la película del P0.10Ct, fracción hexano (Espesor: 100 nm)	54
Figura 28. Curva Voltaje vs Densidad de corriente y eficiencias de celdas usando el polímero P0.10Ct de la fracción hexano	55
Figura 29. Curva Voltaje vs Densidad de corriente y eficiencias de celdas usando el polímero P0.10Ct de la fracción cloroformo	56

1. CAPITULO. INTRODUCCIÓN

El consumo de recursos energéticos aumenta continuamente, motivado por un sistema económico expansivo [3]. A nivel mundial, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (como el petróleo) origina la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas (como son la eólica, la hidroeléctrica y solar) [4]. La energía solar está siendo explotada de varias formas, el método más usado es en dispositivos fotovoltaicos basados en silicio, mediante la transformación directa de la luz del sol en energía eléctrica.

Las celdas solares inorgánicas han manifestado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de producción ha dificultado su amplio uso. Por otra parte, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los desafíos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida. Los grupos de investigación intervienen de forma interdisciplinaria sintetizando o modificando nuevos materiales orgánicos y desarrollando nuevas configuraciones. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables, mientras que las celdas solares orgánicas son fuentes de energía renovables [5].

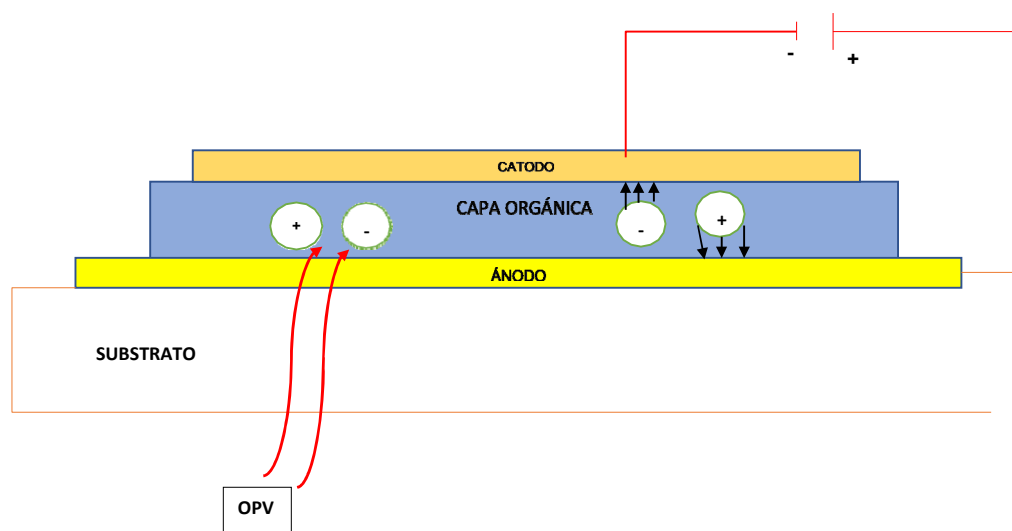


Figura 1. Esquema representativo de una celda solar orgánica con arquitectura de heterounión de volumen (BHJ) [6].

Los polímeros conductores tienen un enorme potencial para utilizarse en estas tecnologías como material donador de electrones dentro de la capa activa del dispositivo fotovoltaico.

Estos materiales para las aplicaciones en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) véase Figura 1, deben presentar dos elementos estructurales esenciales: la primera es que debe ser un compuesto con una estructura que contenga sistemas electrónicos π - conjugados, permitiendo así el adecuado transporte de carga y en particular deben poseer una banda de absorción intensa en la región visible e infrarroja cercana del espectro electromagnético. El segundo es la funcionalización del polímero, que es un factor esencial para la fabricación del dispositivo con técnicas de bajo costo, así como para mejorar el estado de interacción entre los componentes del sistema [7].

Las propiedades fotovoltaicas de tipo donador de electrones de los polímeros semiconductores deben ofrecer lo siguiente:

- Semi-conductividad (mayor a $1,000 \text{ S cm}^{-1}$)
- Altas movilidades de los huecos generados ($0.05 - 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- No presentar procesos radiativos.
- Una diferencia energética entre HOMO y LUMO, banda prohibida (band gap) óptima que permita la mayor absorción de radiación posible. ($< 2 \text{ eV}$).
- Un coeficiente de absorción ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$).
- Alta solubilidad en disolventes volátiles para facilitar la formación de la película, por las diferentes técnicas, como por ejemplo *spin coating* o cualquiera de tipo impresión roll to roll, doctor Blade, etc. [8].

Existen diversos arreglos o arquitecturas de celdas solares orgánicas de película delgada, en el presente trabajo se utiliza la llamada hetero-unión de bulto (BHJ) que se muestra en la Figura 8, donde se utilizan dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y potenciales de ionización mezclados entre si para formar la capa activa del dispositivo [9]. Estos materiales

corresponden a polímeros semiconductores orgánicos con estructura donador aceptor (D-A) y derivados de fullereno (PC₆₁BM y PC₇₁BM).

En los polímeros semiconductores existen dos tipos: tipo p (donante de electrones, tales como polímeros conjugados) y tipo n (aceptor de electrones, tales como los derivados de fullereno) son los componentes esenciales de un dispositivo fotovoltaico. [10]. El parámetro que evalúa el desempeño de las celdas solares es la eficiencia de conversión de energía (PCE) [11].

1.1. ANTECEDENTES

Los polímeros semiconductores poseen características como buena procesabilidad, bajo costo y la posibilidad de obtener dispositivos ligeros, flexibles y semitransparentes. El poli (3-hexiltiofeno) (rr-P3HT) regio-regular que se genera mediante una síntesis asequible.

En principio, el acoplamiento de tiofenos 3-sustituídos en las posiciones 2 y 5 puede conducir a polímeros con diferentes grados de regio-regularidad debido a la formación de cabeza a cola (HT), cabeza a cabeza (HH), e isómeros de cola a cola (TT) [12, 13].

Los métodos clásicos para la síntesis de polímeros π -conjugado, consisten en reacciones de acoplamiento cruzado utilizando monómeros metalados que son difíciles de purificar y generan subproductos tóxicos. Una de estas rutas es la policondensación de Stille, que genera cantidades estequiométricas de subproductos tóxicos de estaño y las condiciones de síntesis de Rieke emplea catálisis activa de zinc y níquel.

La polimerización por arilación directa (DArP) funciona por una activación C-H y solo requiere halogenación y protones ácidos, este implica menos pasos sintéticos. Los defectos estructurales, las reacciones de bajo rendimientos, los subproductos insolubles y bajo rendimiento son algunos desafíos del DArP, empleando las condiciones óptimas favorables esta polimerización genera materiales de alta calidad para las aplicaciones optoelectricas. Una de esas condiciones es la de Fagnou por el método de arilación directa reportada por Thompson *et al.* [14], para la síntesis del P3HT, se caracteriza por no utilizar fosfina y el uso de un ácido carboxílico, el ácido piválico

(PivOH) como aditivo, bajo estas condiciones se pueden obtener polímeros con mejor rendimiento y peso molecular en peso (M_n), se muestra en la Figura 2.

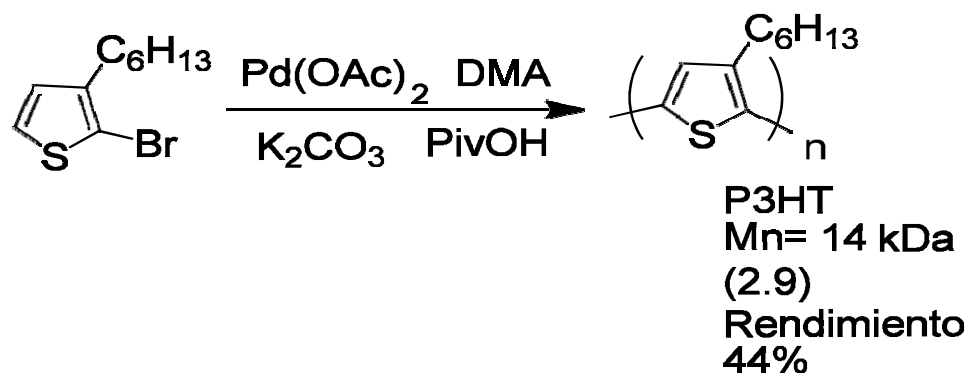


Figura 2. Condiciones de síntesis de Fagnou reportadas.

Las eficiencias de los dispositivos OPV durante los últimos años se han duplicado. La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70's en las celdas OPVs ha sido impactante: en 1975 fue del 0.001 %; en 1986 del 1 %; en 2006 fue del 5.5 %; en 2009 del 6.1 %, en celdas de una sola capa 14 % [15] y 17.3 % con arquitectura tándem [16]. Sin embargo, es de importancia señalar que en los grupos de investigación y en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencia de 18 % en el 2020 [17].

En nuestro grupo de trabajo, los resultados obtenidos reportadas por M. Rangel *et al.* Polymer 2020 [2], presenta las eficiencias más altas para el P3HT denominado P0.075 con PCE= 3.42 % y P0.05 con PCE= 3.59 %, en este trabajo de investigación se observó que al incrementar la cantidad de catalizador la eficiencia del dispositivo fotovoltaico disminuía notablemente, ver Tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación [2].

P3HT	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Jsc EQE (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	EQE ⁵⁰⁰ (%)
P0.25T	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
P0.075Ct	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
P0.05	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

De acuerdo con los resultados anteriores, en este proyecto se optó por aumentar el porcentaje del catalizador a 0.10% y agregarlo gradualmente e incrementar el tiempo de reacción, esperando mejorar las propiedades del P3HT regio-regular.

1.2. HIPÓTESIS

La síntesis del poli(3-hexiltiofeno) regio-regular, P3HT-rr, a través de la metodología de arilación directa utilizando las condiciones de Fagnou se puede optimizar variando las condiciones de reacción; una de las variables más relevantes es el % de catalizador, lo anterior determinará sus propiedades fisicoquímicas y como consecuencia su eficiencia en dispositivos fotovoltaicos.

1.3. OBJETIVOS

General

- Síntesis y caracterización fisicoquímica del polímero semiconductor poli(3-hexiltiofeno) regio-regular (P3HT-rr) por el método de arilación directa usando las condiciones de Fagnou para su evaluación en la capa activa de dispositivos fotovoltaicos (OPVs).

Específicos

- Síntesis química del polímero semiconductor poli(3-hexiltiofeno) regio-regular (P3HT-rr) (fracciones hexano y cloroformo) a través de arilación directa bajo las condiciones de Fagnou.
- Modificar el porcentaje de catalizador y tiempo de reacción para el estudio de la relación estructura – propiedad en la eficiencia de conversión de energía.
- Caracterización fisicoquímica del P3HT-rr obtenido a través de RMN de ^1H , FT-IR, UV-vis, GPC, DSC-TGA, AFM.
- Evaluación del P3HT-rr como material donador de la capa activa de OPVs.

1.4. JUSTIFICACIÓN

Ante la necesidad de buscar fuentes de energía limpias, económicas y renovables es uno de los mayores retos en el ámbito científico como en el social. El desarrollo de la tecnología orgánica fotovoltaica (OPVs) como fuente de energía renovable ya que combina bajo costo, fácil fabricación y amigable con el medio ambiente.

1.5. ALCANCE

Diseño, síntesis y caracterización fisicoquímica del homopolímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) en condiciones de Fagnou. Evaluación y caracterización fotovoltaica del polímero sintetizado (fracción hexano y cloroformo), aplicándolos en la capa activa (con arquitectura heterounión de volumen) de celdas solares orgánicas (OSCs).

2. CAPITULO. MARCO TEÓRICO

Los polímeros conjugados han atraído mucha atención en los últimos años, ya que pueden combinar las mejores características de metales o materiales semiconductores inorgánicos (excelentes propiedades eléctricas y ópticas) con los de polímeros sintéticos (flexibilidad mecánica, procesamiento simple y producción de bajo costo), creando así nuevas sinergias científicas y oportunidades tecnológicas. En la búsqueda de métodos sintéticos más eficientes para la preparación de polímeros conjugados, esta perspectiva reporta avances en el campo de la polimerización de arilación directa (Figura 3). Este método de polimerización recientemente desarrollado abarca la formación de enlaces carbono-carbono entre árenos y haluros de arilo, reduciendo tanto el número de pasos sintéticos como la producción de subproductos organometálicos. En este sentido, las condiciones de reacción más generales y adaptables para la preparación de polímeros conjugados sin defectos de alto peso molecular. Sin embargo, se cree firmemente que este método de polimerización se convertirá en una herramienta versátil en el campo de los polímeros conjugados al proporcionar una alternativa económica de átomos deseable a las reacciones de polimerización de acoplamiento cruzado estándar [18].

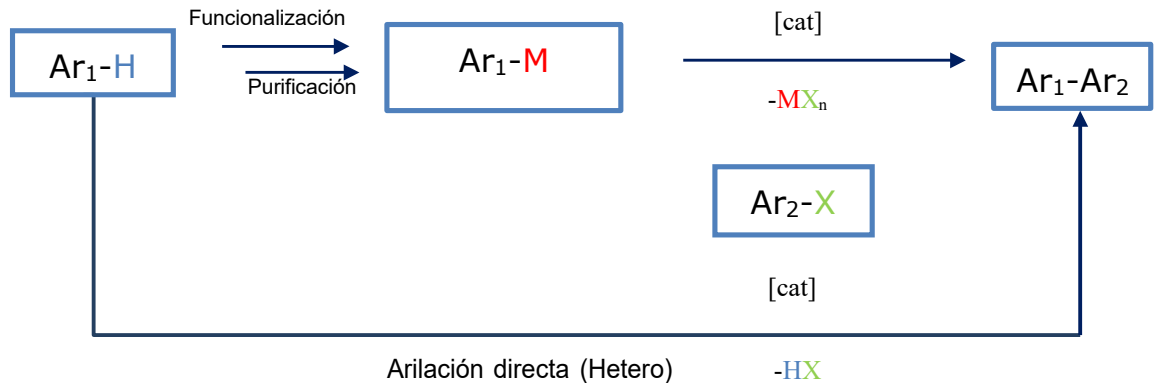


Figura 3. Comparación del acoplamiento cruzado tradicional, reacciones con arilación directa.

2.1. POLÍMERO P3HT

P3HT es uno de los polímeros conjugados más estudiados y se ha convertido en un compuesto de referencia para el estudio de sistemas catalíticos de polímeros. Esto se debe porque es un homopolímero semiconductor (P3HT), debido a su relativa estabilidad bajo condiciones ambientales, alta cristalinidad, propiedades de transporte de carga aceptables y simplicidad estructural (ver Figura 4), ha sido ampliamente utilizado como material donador en celdas solares orgánicas (OSCs).

El P3HT puede ser sintetizado por diversos métodos, sin embargo, los más comunes implican la generación de subproductos metálicos considerados como tóxicos; recientemente, la síntesis de polimerización por arilación directa se ha desarrollado como una vía ambientalmente amigable, viable para la producción a gran escala, con un menor número de pasos en la síntesis y de bajo costo para la fabricación de estos polímeros semiconductores.

Las variables clave de la estructura primaria del polímero en P3HT son el peso molecular, la polidispersidad y la regio-regularidad (RR).

P3HT

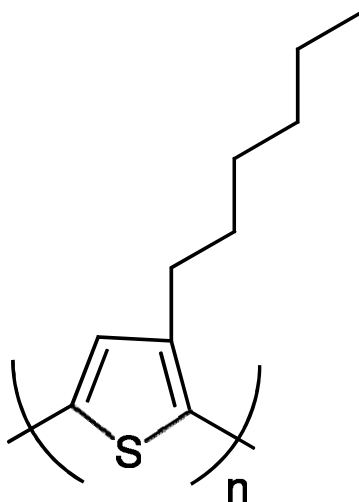


Figura 4. Estructura del P3HT.

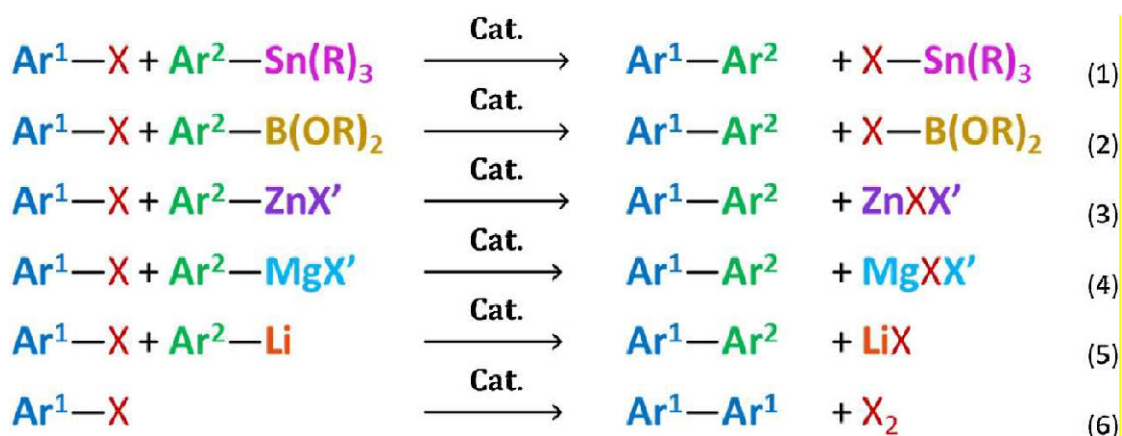
2.1.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Cada vez más, se persiguen arquitecturas poliméricas altamente personalizadas para un ajuste preciso de las propiedades ópticas, electrónicas y físicas. Sin embargo, es imprescindible subrayar el hecho de que ciertos factores son especialmente importantes con respecto a los métodos de polimerización. Por ejemplo, la selectividad de las reacciones de acoplamiento cruzado representa un desafío importante porque las moléculas orgánicas muestran varios enlaces C-H con energías de disociación comparables. Además, cuando se consideran las reacciones de polimerización, es importante tener en cuenta que los defectos estructurales, como la ramificación y la reticulación, no pueden eliminarse mediante procesos de purificación, ya que estos defectos están incrustados químicamente dentro de las cadenas del polímero. Estas reacciones secundarias influyen así en las propiedades físicas del material polimérico final. Finalmente, las reacciones secundarias pueden interferir con la estequiometría inicial entre los monómeros.

2.2. METODOS DE SINTESIS

El rápido aumento en la amplitud y el alcance de las transformaciones que involucran la activación de enlaces C-H promovida por metales está cambiando fundamentalmente el campo de la química sintética.

La polimerización por arilación directa (DARP) es una metodología sintética recientemente establecida para la preparación de polímeros conjugados, económicos, efectivos y asequibles en átomos, que continúan siendo increíblemente ventajosos como materiales operativos para una gama diversa y en continua evolución de aplicaciones. Esta ruta hacia los polímeros conjugados para materiales de alto rendimiento es particularmente atractiva porque evita la preparación de derivados organometálicos y las reacciones criogénicas de aire y agua asociadas como es el caso de las reacciones de acoplamiento de Stille y Suzuki, Figura 5, ampliamente utilizadas para la síntesis de polímeros fotovoltaicos. Aunque una amplia gama de monómeros ahora son fácilmente polimerizables, se sabe que la polimerización por arilación directa produce defectos en la estructura química, que tienen un fuerte impacto en las propiedades ópticas, electrónicas y térmicas de los polímeros conjugados [19].



Ar= Areno, X=Halógeno, R= Alquilo

Figura 5. Algunas reacciones de formación de C-C tradicionales hacia los enlaces aril-arilo (Ar-Ar) para materiales conjugados, que incluyen (1) Stille, (2) Suzuki, (3) Negishi, (4) Kumada, (5) Murahashi, y (6) Yamamoto (acoplamiento reductivo).

Existen diversas condiciones de reacción dentro de la arilación directa, una corresponden al método de Fagnou utilizando como catalizador el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, una base como el K_2CO_3 , con o sin un ácido carboxílico (como el ácido neodecanoico) y/o fosfina en un disolvente polar (por ejemplo, el DMA) y otras al de Ozawa con el catalizador de Herrmann-Beller o Pd_2dba_3 , como disolventes como el THF, una base como el Cs_2CO_3 , con o sin ácido carboxílico y/o fosfina, Figura 6.

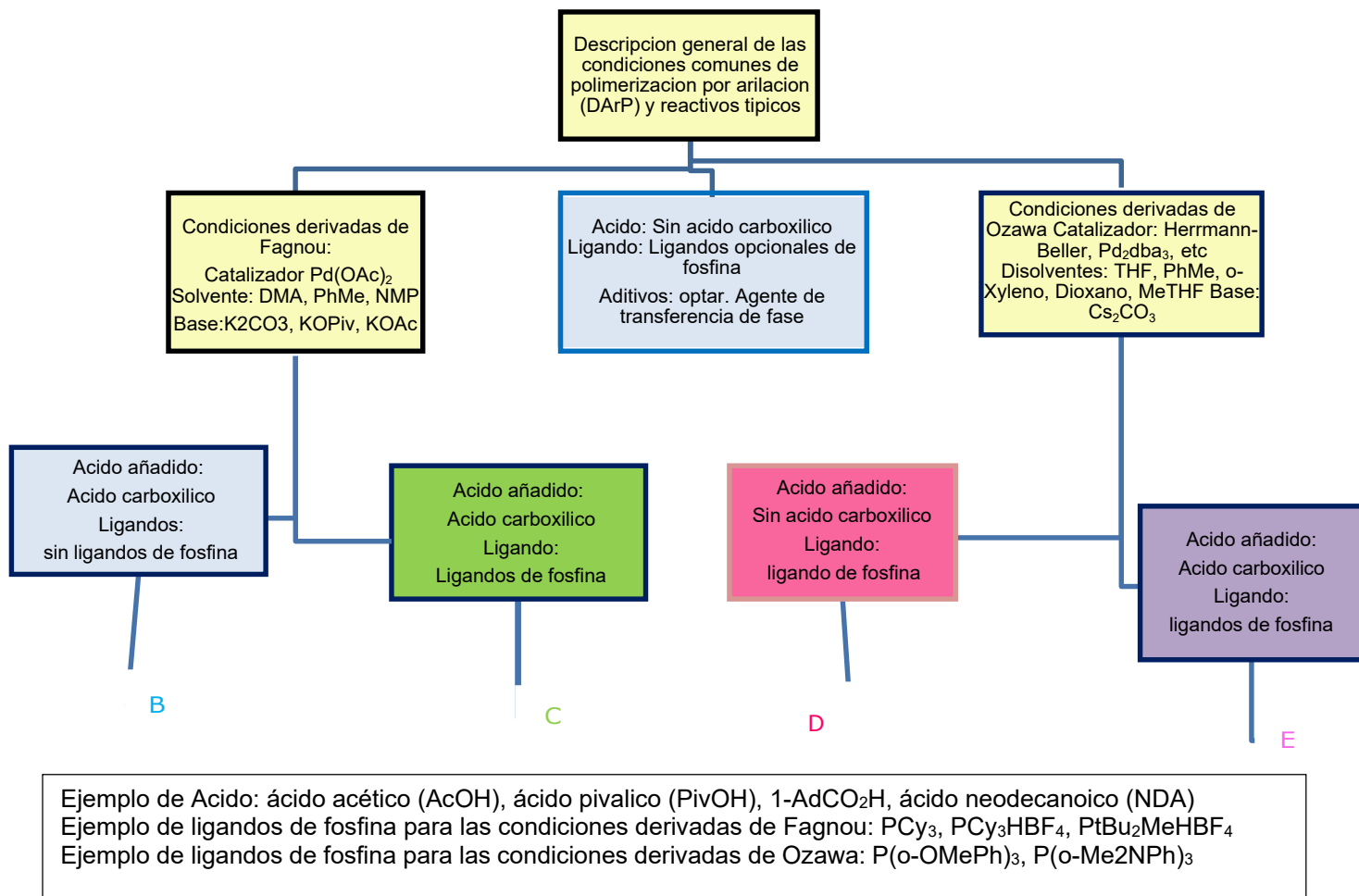


Figura 6. Clasificación de las diferentes condiciones de DARp [20].

Dentro de la síntesis del poli(3-hexiltiofeno) regio-regular por arilación directa están los trabajos de Fagnou *et al.* [21], con disolventes DMA, PhMe, NMP en reflujo, un catalizador de paladio o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y un ligante de fosfina como triciclohexilfosfina (PCy_3), tetrafluoroborato de triciclohexilfosfina ($\text{PCy}_3 \text{HBF}_4$), carbonato de potasio (K_2CO_3), pivalato de cesio (CsOPiv), acetato de potasio (KOAc) como base y puede o no incluir un ácido carboxílico. Utilizando esta condición, Figura 7, se alcanzó un rendimiento del 93%, un peso molecular $M_n = 31.5 \text{ KDa}$.



Figura 7. Algunas condiciones representativas de Clase a, que se caracterizan como condiciones DArP derivadas de Fagnou para P3HT [22].

2.2.1. ARILACIÓN DIRECTA

Los métodos para crear enlaces C-C entre dos sustratos insaturados se han interesado desde la década de 1960, comenzando con el trabajo pionero de Fujiwara y Moritani, en el que se formaron derivados del estilbena a través de la arilación del estireno [23,24]. A principios de la década de 1980, Itahara realizó una serie de estudios sobre la arilación de varios heterociclos funcionalizados (tiofeno, furano y pirrol) utilizando un sistema catalítico de acetato de paladio con ácido acético como disolvente [25,26].

En 2000, Sakaki y sus colegas llevaron a cabo uno de los primeros estudios teóricos del mecanismo de activación de enlaces C-H de benceno y metano con complejos de paladio y platino [27]. Este estudio sirvió como un ejemplo temprano de activación de C-H catalizada por paladio de una molécula aromática, aclarando el papel fundamental que desempeña el ligando base en la desprotonación del areno. Tales observaciones, fueron estudiadas por Fagnou [28].

El mecanismo de arilación directa (hetero) comprende la adición oxidativa de un sustrato de haluro de arilo en un catalizador de paladio y la escisión heterolítica del enlace C-H de un segundo sustrato aromático, seguido de la formación de un nuevo enlace C-C a través de eliminación reductiva.

Desafortunadamente, los métodos sintéticos actuales implican muchos pasos para funcionalizar monómeros con reactivos organometálicos costosos. Esto da lugar a cantidades estequiométricas de subproductos metálicos, algunos de los cuales son tóxicos (por ejemplo, estaño). Estas reacciones de acoplamiento cruzado, en las que se forman enlaces C – C como resultado de la condensación entre un enlace arilo C – H y un haluro de arilo (C – Br o C– I), exhiben varios beneficios clave, incluyendo menos pasos de reacción, una purificación más simple de monómeros y la generación de subproductos ácidos (H – Br o H – I).

2.3. DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS (OPVs)

En fotovoltaica, uno de los problemas más críticos, además de lograr eficiencias y tiempos de vida adecuados, es reducir los costos asociados con el logro de economías de escala. Las celdas solares orgánicas, que pueden procesarse a partir de la solución, tienen un gran potencial para alcanzar el objetivo de una tecnología fotovoltaica que sea económicamente viable para la generación de energía a gran escala, donde los materiales orgánicos son los elementos clave para convertir la luz en electricidad [29]. Los materiales fotovoltaicos orgánicos tienen muchas ventajas en comparación con los semiconductores inorgánicos:

- 1) Los materiales orgánicos pueden fabricarse a través de diversas rutas sintéticas, lo que los hace inagotables en suministro y siempre disponibles para su uso.
- 2) A través del ajuste de la estructura y las diferentes funcionalizaciones, los compuestos orgánicos pueden cumplir los requisitos de un dispositivo fotovoltaico eficiente, por ejemplo, un espectro de absorción amplio, energías redox adecuadas y habilidades de auto organización que faciliten la excitación eficiente y el transporte de carga.

- 3) La mayoría de los compuestos orgánicos se pueden disolver en solventes orgánicos comunes. Por lo tanto, pueden procesarse no solo por evaporación al vacío / sublimación, sino también por medio de otras tecnologías de fabricación de bajo costo, como *roll-to-roll* o *inkjet printing*, *drop-casting*, *spin-* o *dip-coating*, *doctor-blading*, y otros moldes de solución [30]. Estas técnicas de impresión hacen que las celdas solares orgánicas sean potencialmente fabricables en un proceso de impresión continuo con recubrimiento de gran área.
- 4) En soluciones o en películas delgadas, los materiales orgánicos a menudo muestran altos coeficientes de absorción, lo que permite que las celdas solares orgánicas sigan siendo eficientes en películas muy delgadas y baja radiación solar. En tales películas delgadas (alrededor de 100 nm), los materiales orgánicos pueden absorber casi toda la luz entrante (dentro de su rango de absorción) [31]. En comparación, una oblea de silicio estándar necesitaría un espesor de alrededor de 300 μm para absorber la misma cantidad de fotones [32].
- 5) Las celdas solares basadas en materiales orgánicos pueden ser estructuralmente flexibles y la mayoría de ellas son semitransparentes. Las celdas solares orgánicas, por lo tanto, tienen un potencial de aplicación mucho mayor que las celdas solares convencionales. Se pueden usar no solo como proveedores de electricidad en los tejados, como las celdas solares inorgánicas comunes, sino que también se pueden usar para la decoración en moda, ventanas, juguetes y aplicaciones móviles o computadoras portátiles.

2.3.1. ARQUITECTURA

Las primeras celdas orgánicas consistían en una estructura de una sola capa alcanzando una eficiencia muy por debajo del 1 %, lo que dio paso a estructuras bicapa o de heterounión plana, formadas por una capa de un material donador y otra de un aceptor, logrando una eficiencia cercana al 1 %. Al inicio de la década de 1990, se demostró la transferencia efectiva del electrón de un polímero conjugado a un material fullerenico, lo que desplegó el estudio de múltiples grupos de investigación relacionados con las celdas orgánicas basadas en la mezcla polímero conductor-fullerenico [33].

En 1995, se propuso la estructura de heterounión de volumen (BHJ), en la cual se disuelve la mezcla binaria del donador y el aceptor en el mismo disolvente, formando una red bicontinua en la que se aumenta el área de contacto entre las fases y se mejora el transporte de las cargas [34]. Una desventaja de esta estructura con polímeros semiconductores es que las capas deben ser muy delgadas (~ 100 nm) para conseguir la colección de cargas, lo que limita la absorción. Con la finalidad de superar esta limitante, se diseñaron celdas de estructura tándem que consisten en múltiples capas con absorciones complementarias, mejorando así las PCEs (hasta 17.3 %) [35]. Debido a la complejidad de estas últimas, surgieron nuevas propuestas, como las celdas ternarias, que consisten en una mezcla BHJ de tres componentes. En la Figura 8 se muestran ejemplos de las arquitecturas mencionadas anteriormente.

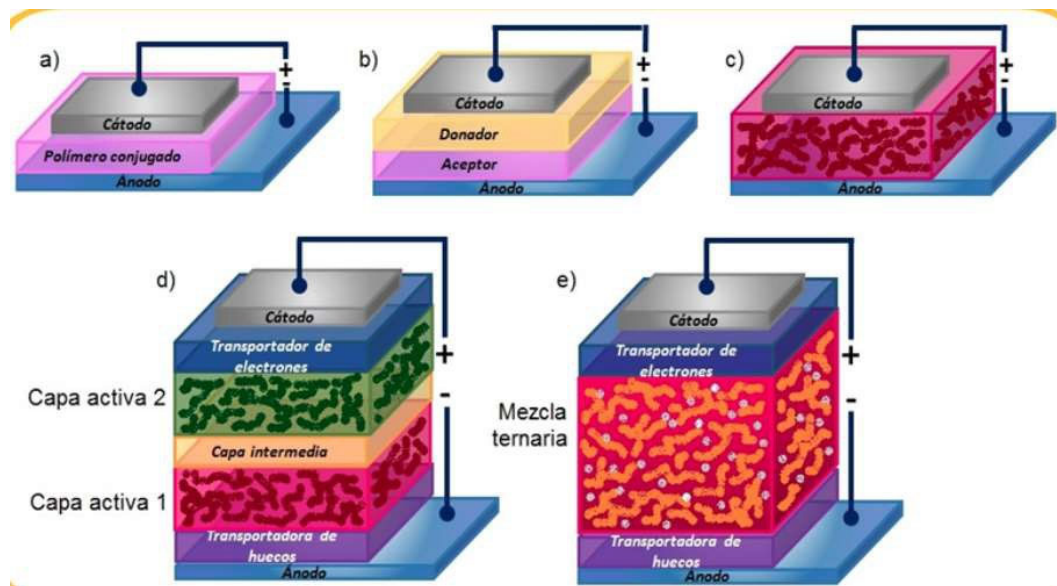


Figura 8. Estructuras de OPVs: a) monocapa, b) BHJ, c) binaria. d) tándem, y e) ternaria.

El mecanismo de funcionamiento de estos dispositivos se puede resumir en cuatro etapas básicas:

- I. La absorción de fotones por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador (como se observa en la Figura 11), generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones.
- II. Localizados en la estructura del compuesto; los excitones generados se difunden hasta la interfaz con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres.
- III. Estas cargas libres se transportan por separado en los dominios del polímero donador y el fullereno;
- IV. Los huecos se colectan en el ánodo y los electrones en el cátodo, convirtiendo así la radiación solar en electricidad [36].

2.3.2. P3HT EN LA CAPA ACTIVA DE CELDAS SOLARES

En el P3HT los mejores PCEs en la capa activa de las OSCs han alcanzado alrededor de 4-5%. Cuando se utiliza aceptores derivado del fullereno como PC₆₁BM [fenil-C₆₁-ácido butírico fenil ester metílico] o PC₇₁BM y con el aceptor IC₇₀BA hasta 6.5% [37].

En la Figura 8 se observa la sección transversal de celdas tipo BHJ. La estructura de la celda está conformada por un sustrato de vidrio cubierta por una capa de óxido de indio y estaño (ITO) que funciona como electrodo transparente, una capa de PEDOT:PSS que actúa como capa transportadora de huecos, la capa activa (mezcla entre polímeros y fullereno), PFN (que funciona como capa interfacial para facilitar el transporte de electrones) y finalmente Field's metal como contraelectrodo [38].

Teniendo en cuenta la facilidad con que se puede aumentar la conjugación de electrones π , se observa que un aumento en la conjugación permite que los niveles energéticos (orbitales) de los polímeros estén cada vez más cerca entre sí, de manera que se forme una estructura de "bandas" similar a la observada en los semiconductores inorgánicos de estado sólido, que genera un ancho de banda prohibida (E_g) entre la "banda de valencia" llamada HOMO (High Occupied Molecular Orbital) y la "banda de conducción" LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital), lo que permite que se comporte como un semiconductor Clásico [39].

Los polímeros semiconductores que tienen aplicación en dispositivos fotovoltaicos con estructura donador aceptor, se muestran en la Figura 9.

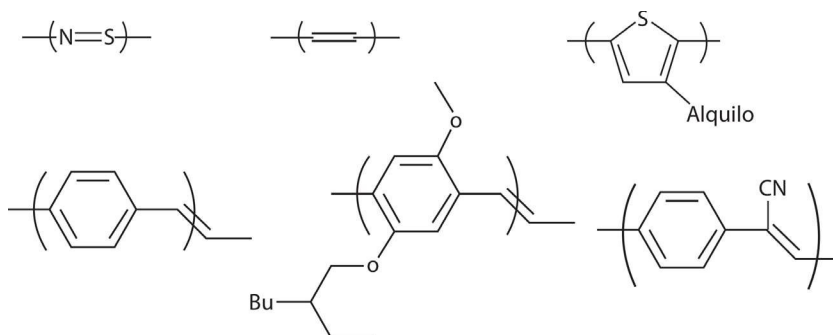


Figura 9. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas fotovoltaicas. a) poli-(nitruro de azufre) (SN_x), poli-acetileno y el poli-(3-alquilo-tiofeno). b) poli-(p-fenilenovinileno) (PPV), poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxy)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV), ciano-PPV (CN-PPV).

En la capa activa de la mezcla se tiene tanto el material donador de electrones (P3HT) como de un material que acepte estos electrones, con el fin de dar paso a la generación de corriente. Como vimos anteriormente, el P3HT cumple la función de absorber la mayor cantidad posible de radiación proveniente del sol, en esta etapa los electrones son excitados; sin embargo, la conversión de luz solar en corriente eléctrica necesita de un paso adicional, la transferencia de estos electrones, para lo cual es necesario hacer uso de un material aceptor de electrones que evite las pérdidas en procesos radiactivos [40].

Actualmente el PCBM, al ser un derivado del fullereno, tiene una alta conductividad eléctrica y sus niveles de energía HOMO y LUMO se ajustan a los del P3HT; además este derivado es más soluble que el fullereno porque permite tener una mayor homogeneidad en la mezcla lo cual también beneficia las propiedades de transporte eléctrico, ya que se encuentra entremezclado correctamente con el material aceptor [41]. En la Figura 10 podemos observar la estructura química de cada uno de los dos compuestos.

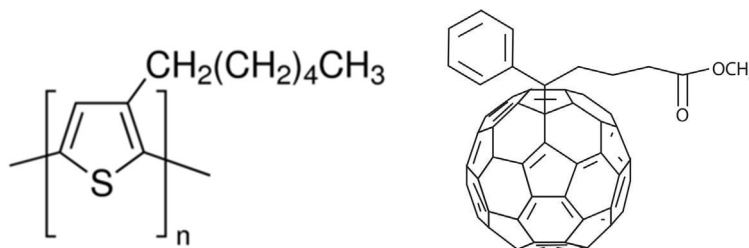


Figura 10. Estructuras químicas del P3HT (izquierda) y del PCBM (derecha).

Se muestra el diagrama de bandas de energías del material donador y aceptor en la Figura 11, donde se observa que en las OSCs, la absorción de fotones (a) por parte de la capa activa, genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador, generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones (b), localizados en la estructura del compuesto; los excitones generados se difunden hasta la interface con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres (c) que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos (d). Para alcanzar la separación de la carga es necesario un campo eléctrico, que es proporcionado por la asimetría de la energía de ionización/funciones-trabajo de los electrodos. Esta asimetría es la razón del porqué el flujo de electrones se ve favorecida desde el electrodo con menor función-trabajo hacia el electrodo con mayor función-trabajo (polarización directa) [42].

Este tipo de celdas solares presentan como inconveniente procesos de recombinación del excitón, ya sea porque no alcance a llegar a la interface, generando dentro del material donador procesos de luminiscencia por que se recombinen los huecos y electrones disociados en la interface, ya que al estar muy cerca estos no alcanzan a difundirse en sus respectivos materiales y genere también un efecto luminiscente dentro de toda la mezcla.

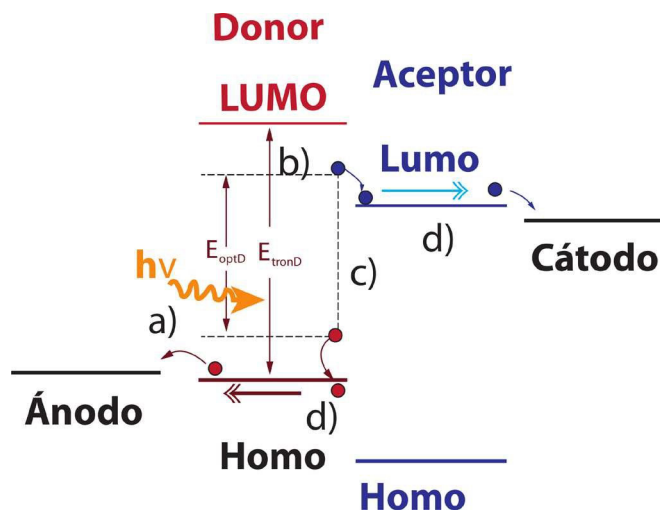


Figura 11. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica.

2.3.3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

➤ Óptica lineal:

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE (UV-vis)

Se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas.

El principio de la espectroscopía UV-vis involucra la absorción de radiación ultravioleta– visible por una molécula, originando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor, Figura 12.

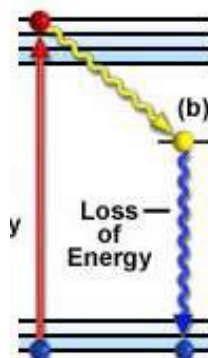


Figura 12. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

Infrarrojo (IR)

La región infrarroja (del latín, infra, debajo del rojo) del espectro corresponde a frecuencias que se encuentran justo por debajo del visible, y por encima de las microondas más altas y de las frecuencias de radar: longitudes de onda entre 8×10^{-5} cm y 1×10^{-2} cm. Los espectros de infrarrojo suelen operar en el medio de esta región, a longitudes de onda entre 2.5×10^{-4} cm y 25×10^{-5} cm, correspondiendo a energías entre 1.1 y 11 kcal/mol (4.6 a 46 kJ/mol).

Las moléculas absorben radiación infrarroja solo a ciertas longitudes de onda y frecuencias, las cuales son inversamente proporcionales, están relacionadas por la ecuación:

$$\nu\lambda = c \quad \text{o} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

Donde:

$$c = \text{velocidad de la luz } \left(3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$$

ν = frecuencia en hertzios

λ = longitud de onda en centímetros

La energía de un fotón es proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Un fotón de frecuencia ν (o longitud de onda λ) tiene una energía dada por

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Luminiscencia

Se denomina luminiscencia al proceso de emisión de radiación, como consecuencia de la desactivación de una molécula, una especie química absorbe radiación electromagnética ultravioleta o visible pasa a un estado electrónico excitado.

➤ **Estructura molecular:**

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Analiza el comportamiento de ciertos núcleos atómicos (aquellos que poseen spin nuclear distinto de cero) en presencia de un campo magnético externo. El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular, por lo que un análisis detallado del espectro proporciona valiosa información acerca de la estructura del compuesto que lo origina. Por ello, esta técnica resulta ser de las más eficientes y útiles para el estudio de la estructura y dinámica de moléculas en disolución [43].

➤ **Morfología:**

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (vacío de 10^{-4} Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un

barrido superficial de la muestra. Proporciona información morfológica y de composición química de los materiales [44].

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micropalanca, esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de visco-elasticidad y dureza de la muestra, entre otras [45].

➤ **Pesos moleculares y polidispersidad:**

La cromatografía por permeación de gel (GPC)

Es una técnica analítica que separa macromoléculas disueltas por tamaño con base en su elución desde columnas llenas de un gel poroso.

Cuando la GPC se usa con dispersión de luz, viscosímetro y detectores de concentración (lo que se conoce como detección triple), puede medir el peso molecular absoluto, el tamaño molecular y la viscosidad intrínseca, y generar información sobre la estructura macromolecular, la conformación, la agregación y la ramificación.

➤ **Análisis Térmico:**

Análisis termogravimétrico (TGA)

Mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura. Por esta técnica pueden determinarse: el porcentaje de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, por pérdida de plastificante, etc. También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirólisis, el porcentaje de aditivos.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Proporciona información sobre los efectos térmicos, los cuales son caracterizados por un cambio en la entalpía y por un intervalo de temperatura cuando la muestra se calienta o se enfría. Dichos cambios comprenden: la fusión, la cristalización, la ebullición, la sublimación, las transiciones vítreas, las transformaciones polimórficas, entalpías de fusión, la capacidad calorífica, el porcentaje de Pureza, el porcentaje de Cristalinidad, la compatibilidad en formulaciones (principio activo y excipientes) [46].

➤ ***Niveles energéticos y band gap:***

Voltamperometría cíclica

Es una de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox.

La variación de potencial en un electrodo estacionario es provocada por una señal de forma triangular. El potencial se varía linealmente desde E_o hasta E_r , luego el sentido de barrido se invierte y vuelve a su valor original E_o . Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva [47].

2.3.4. FABRICACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÁNICO, OPVs

Las películas orgánicas son preparadas por los métodos tradicionales (como la centrifugación) usando distintos disolventes y empleando diferentes concentraciones de moléculas y polímeros a mezclar. Se depositan sobre sustratos de vidrio o plástico conteniendo ITO, que usualmente es el ánodo. Estos electrodos de ITO deben de estar completamente limpios. Para ello, son lavados usando ultrasonido y baños de etanol, agua y soluciones para limpieza de sustratos, ya que cualquier partícula de polvo o humedad puede afectar considerablemente la calidad de las películas y, con ello, la funcionalidad de las celdas solares [48].

Los dispositivos fotovoltaicos fabricados con arquitectura hetero-unión de volumen actual mente son las más investigadas. Estas son dispositivos donde el material donador se mezcla con el material aceptor para hacer una mezcla en un sistema que solubilice ambas partes para formar la capa activa BHJ. La solución se deposita a través de centrifugación y modificando las revoluciones por minuto puede obtenerse el espesor deseado.

Las capas interfaciales (capa transportadora de huecos y capa colectora de electrones) también se depositan a diversas revoluciones a través de la técnica de spin coating. A estas capas de igual forma se les suelen dar un tratamiento térmico.

Finalmente se procede a depositar el contra electrodo, el cual actuara como cátodo de la celda solar donde puede utilizarse materiales como Field's metal (aleación eutéctica de bismuto, indio y estaño).

2.3.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA-ÓPTICA DE CELDAS OPVs

La caracterización eléctrica-óptica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión de energía (PCE) bajo la condición de iluminación 1.5 AM (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo del Sol es de 48° y corresponde entre 800 W/m² y 1 000 W/m²). Los parámetros útiles para lo anterior son: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el máximo voltaje de potencia (V_m), la máxima densidad de corriente de potencia (J_m) y el factor de llenado (FF). Este factor y la eficiencia están definidos por las ecuaciones (1) y (2), donde P_{in} es la intensidad de iluminación incidente. Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere tener los máximos valores de V_{oc} , J_{sc} , y FF.

Eficiencia de conversión de energía (PCE): es la eficiencia que entrega la celda solar y se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta = FF \frac{V_{oe}J_{se}}{P_i} \quad (1)$$

Factor de llenado (FF): Corresponde al cociente de la potencia máxima que puede generar la celda solar entre el producto de V_{oc} con J_{sc} como se muestra a continuación

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

Las celdas son preliminarmente probadas bajo iluminación solar y, posteriormente, se obtienen las curvas J-V determinando las eficiencias con un medidor-fuente de corriente-voltaje y una lámpara de xenón calibrada con una celda solar de referencia a 100 mW/cm². La lámpara de xenón emite luz con un espectro muy similar al del sol en el visible y cercano infrarrojo. Las pruebas se realizan en condiciones atmosféricas (pudiéndose también realizar bajo atmósferas controladas) [49].

3. CAPITULO. DESARROLLO EXPERIMENTAL

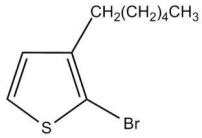
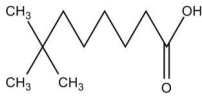
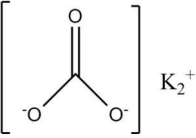
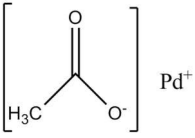
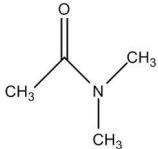
En este capítulo se da una descripción de la metodología de síntesis del polímero realizada en el laboratorio de Química de Nuevos Materiales del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-IICBA de la UAEM. El P3HT regio-regular se caracterizó a través de las siguientes técnicas espectroscópicas, cromatográficas y termogravimétricas: Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA). La caracterización fotovoltaica del P3HT-rr se realizó en el laboratorio del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) de León, Guanajuato bajo la dirección del Dr. José Luis Maldonado Rivera.

3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES, UTILIZANDO LAS CONDICIONES DE FAGNOU: REACTIVOS, DISOLVENTES Y EQUIPOS UTILIZADOS.

Se realizó la síntesis del poli(3-hexiltiofeno) por el método de polimerización por arilación directa, bajo una atmosfera inerte de nitrógeno. Los lavados para la purificación del polímero se hicieron bajo condiciones ambientales. Las características de los reactivos y disolventes utilizados: 2-bromo-3-hexiltiofeno, carbonato de potasio, ácido neodecanoico, dimetilacetamida (DMA), acetato de paladio Pd(OAc)₂ (99.99 %).

Los reactivos y disolventes utilizados se muestran en la siguiente Tabla 2, los cuales fueron adquiridos en Sigma-Aldrich:

Tabla 2. Reactivos.

Reactivos	P.M. (g/mol)	Pureza (%)
 2-Bromo-3-hexiltiofeno	247.20	97
 Ácido neodecanoico	172.26	98
 Carbonato de potasio	138.21	99.4
 Acetato de paladio	224.52	99.99
 N,N-Dimetilacetamida	87.12	99.9

Equipos empleados para la caracterización del copolímero

1. Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Espectro de RMN Mercury de 500MHz Multinuclear, marca Varian.

2. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Espectrofotómetro Perkin Elmer (modo de reflectancia ATR) en un rango de 4000 a 500 cm⁻¹.

3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Equipo de Cromatografía de Permeación en Ge Alliance 2695.

Preparación de las muestras. Se pesaron 10 mg de las muestras y se disolvieron en 10 ml. de tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente. Después la solución se filtró en filtros de teflón (0.5 μ) para eliminar material insoluble.

Condiciones de la determinación. Las soluciones de la muestra fueron inyectadas a un equipo de cromatografía de permeación en gel Alliance 2695 bajo las siguientes condiciones:

Temperatura:	30 $^{\circ}$ C
Fase móvil:	Tetrahidrofurano (THF)
Volumen de inyección:	25 μ L
Columnas:	2 lineales
Detectores:	Ultravioleta (UV)

Curva de calibración. La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 580 hasta 3,250,000 los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

4. Análisis Termogravimétrico

Equipo SDT Q600 V8.2 Build 100, modo: DSC-TGA standard, con zafiro como material de calibración y un crisol de alúmina. Software empleado: Universal V4.2E

5. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-vis)

Equipo Bran Instruments Spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 900 UV-vis.

6. Voltamperometría Cíclica

Equipo Modelo PARSTAT 2273 con celda convencional de tres electrodos (CIO).

7. Morfología de Fuerza Atómica

Equipo AFM Nano Surf Multimode Scanning Probe Microscope.

3.2. SÍNTESIS DEL POLÍMERO P3HT POR EL MÉTODO DE ARILACIÓN DIRECTA UTILIZANDO LAS CONDICIONES DE FAGNOU.

Síntesis del polímero poli(3hexiltiofeno)
P0.10Ct.

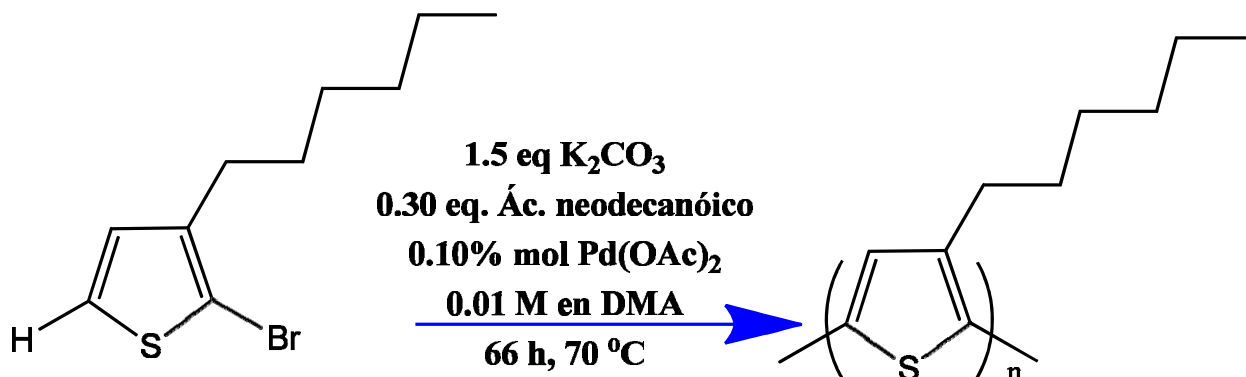


Figura 13. Síntesis del polímero poli(3-hexiltiofeno).

En un matraz bola se adicionó 2-bromo-3-hexiltiofeno (1 g, 3.924 mmol), carbonato de potasio (0.818 g, 5.886 mmol), ácido neodecanoico (0.203 g, 1.176 mmol) y se purgó con nitrógeno durante 20 minutos, posteriormente se adicionó 5 mL de dimetilacetamida, DMA. Por otro lado, se preparó una solución 0.01 M con 0.011 g de $Pd(OAc)_2$ 99.99 % en 5 mL de DMA y se adicionaron 98 μ L (0.025 % mol cat.) al matraz que contenía los demás reactivos. La mezcla se purgó con nitrógeno durante 10 min y se sumergió en un baño de aceite precalentado a 70 °C, y 500 rpm durante 66 h. Después de las primeras 3 h de reacción se adicionaron 98 μ L (0.025% mol cat.) de la solución 0.01M de acetato de paladio y 98 μ L (0.025% mol cat.) más, a las 6 h. A las 48 h de reacción se adicionó el catalizador restante (0.025% mol cat.) para completar 0.10% mol de catalizador, véase Figura 13.

En seguida se muestra el ciclo catalítico propuesto en la síntesis del homopolímero P3HT, Figura 14.

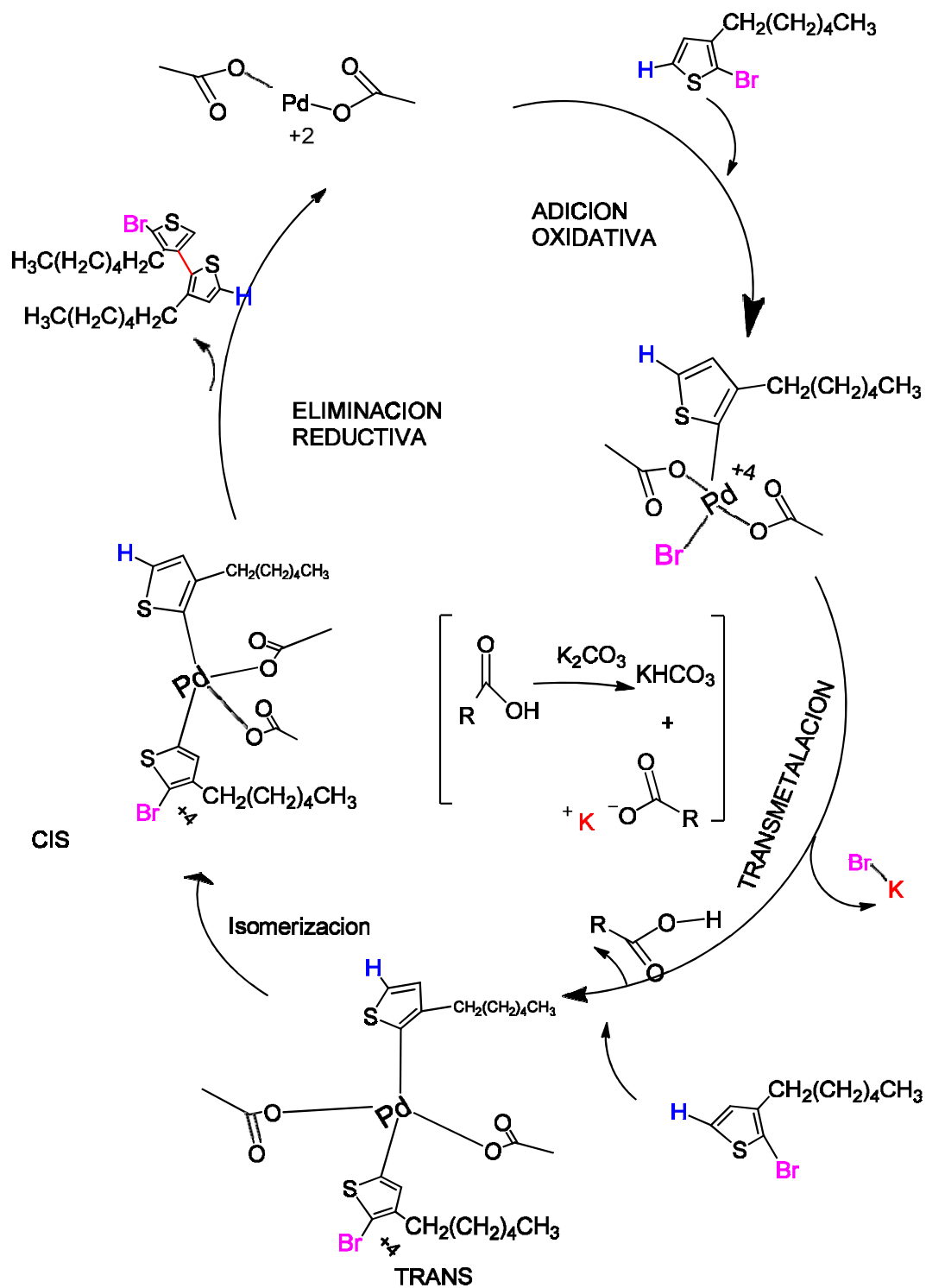


Figura 14. Ciclo catalítico propuesto en la síntesis del homopolímero P3HT utilizando las condiciones de Fagnou.

Purificación del polímero

Después de las 66 h de reacción se agregó a la solución 60 mL de metanol frío. El polímero obtenido se preparó por filtración al vacío, fue lavado varias veces con metanol, y se secó en la estufa a 60 °C.

Posteriormente, se colocó en el equipo 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. Fueron obtenidos 193.2 mg (29.6 %) de fracción hexano y 430.3 mg (65.9 %) de fracción cloroformo. No se obtuvo sólido insoluble.

3.3. FABRICACION DE LA CELDA SOLAR BHJ DEL P3HT

Los P3HT se evaluaron en la capa activa de celdas solares con estructura hetero unión de volumen (BHJ) empleando el aceptor PC₇₁BM, con la siguiente configuración: Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/PFN/FM, la relación en peso del polímero donador: aceptor fue de 1:0.8.

Para la elaboración de la celda se lavaron sustratos de vidrio con ITO en agua, jabón, etanol, acetona y alcohol isopropílico durante 10 min en baño ultrasónico por cada disolvente, posteriormente, mediante tecnología asistida por plasma, se cargó la superficie de ITO durante 15 min. Se inició el depósito, por el método de *spin coating*, de la capa transportadora de huecos de PEDOT: PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno): ácido poliestirensulfónico) a 4500 rpm durante 1 min y se aplicó un tratamiento térmico en la parrilla a 120 °C por 10 min.

La solución de la capa activa se preparó con una concentración de 25 mg/mL en clorobenceno y se mantuvo en agitación por 24 h previas al depósito; fue depositada a 2000 rpm durante 1 min, y se colocó en la estufa por 20 min a 80 °C.

La capa PFN, transportadora de electrones, se depositó a 6000 rpm durante 1 min y se aplicó tratamiento térmico a 80 °C por el lapso de 10 min.

La superficie de las películas fue enmascarada con cinta mágica delimitando un área de 0.07 cm^2 para el depósito del cátodo, en este caso una aleación denominada Field's metal, el cual se funde en la parrilla a $95 \text{ }^\circ\text{C}$, se purifica y se deposita dejando caer una gota sobre la superficie de la celda. La fabricación de las celdas solares se efectuó bajo condiciones atmosféricas no controladas. La caracterización fotovoltaica de la celda se realizó en un simulador solar bajo condiciones estándar de iluminación AM 1.5G calibrado con una celda de referencia Oriel a 100 mW/cm^2 .

El PEDOT: PSS se filtró previamente por gravedad haciéndolo pasar dos veces por una pipeta Pasteur con un poco de algodón.

La solución de PFN se preparó de la siguiente manera:

- 2 mg de PFN
- 7 mL de metanol
- 10 mL de ácido acético

Se Dejó durante 1 h en agitación, se mantuvo en un vial ámbar y se cubrió con aluminio, se guardó bajo refrigeración.

4. CAPITULO. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DEL POLÍMERO POLI(3-HEXILTIOFENO)

La caracterización fisicoquímica solo se llevó a cabo de la parte soluble del polímero poli(3-hexiltiofeno), aplicando las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo (FT-IR)

4.1.1. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Resonancia Magnética Nuclear

Para llevar a cabo el estudio del polímero poli(3-hexiltiofeno) se obtuvo el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): en la Figura 15 se muestra los desplazamientos químicos característicos del polímero.

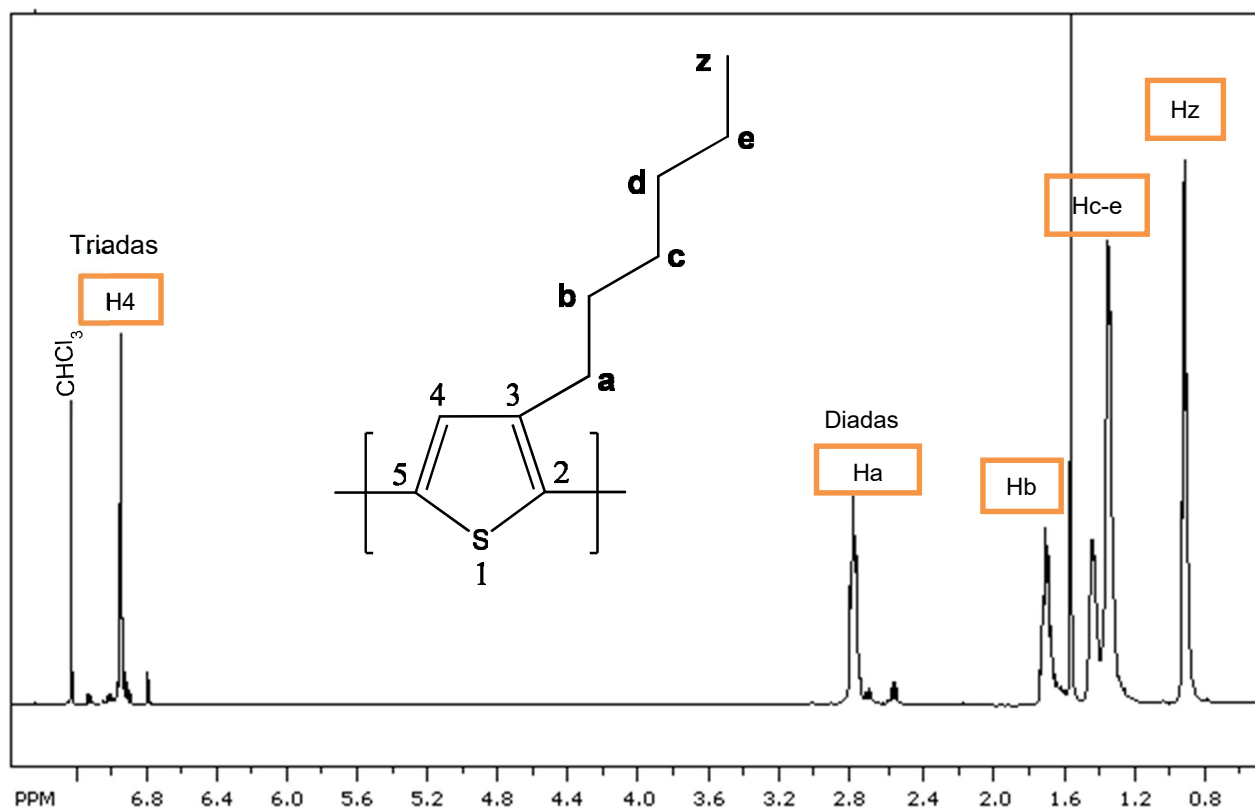


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del P0.10Ct.

Al analizar el espectro se observaron las siguientes señales:

0.91 ppm (3H, Hz), 1.35, 1.43, 1.54 (6H, H_{c-e}), 1.70 (2H, H_b), 2.57, 2.80 (2H, H_a), 6.98 (1H, H₄).

La señal de 2.80 ppm corresponde a la configuración de las diadas, cabeza-cola (Head-Tail, HT) y la de 2.57 a la de cabeza-cabeza (Head-Head, HH). La integral de estas señales da el porcentaje de cabeza-cola y cabeza-cabeza del P3HT.

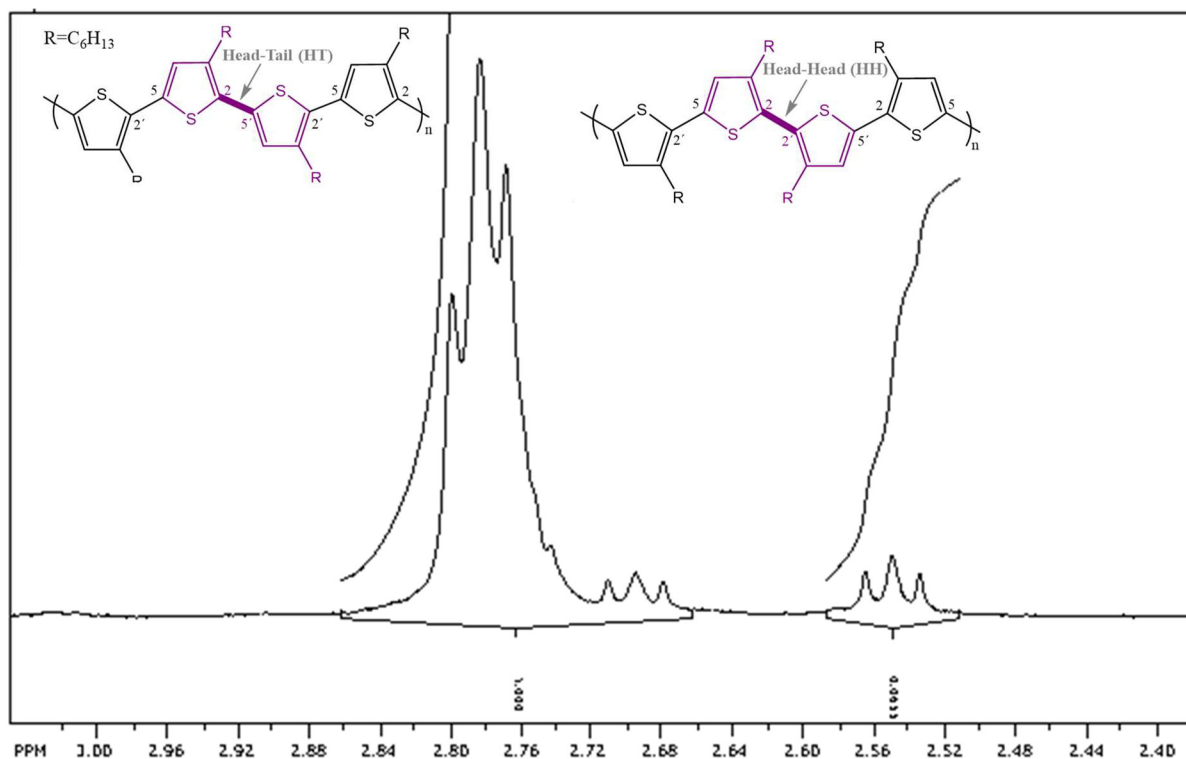


Figura 16. Ampliación del espectro para determinar las diadas del P0.10Ct.

El porcentaje de la configuración de las diadas que se muestra en la Figura 16 es **HH 6 %**, **HT 94 %** que es el porcentaje de la regio-regularidad.

Un cuidadoso análisis de las triadas es necesario para obtener la información regio-química de los productos del P3HT. De acuerdo con recientes reportes [50], las señales entre 6.9 y 7.1 ppm corresponden a los protones en la posición 4 del anillo del tiofeno, revelando la configuración y por lo tanto la información regio-química del polímero. Cada pico corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos: cabeza/cola-cabeza/cola (*head/tail-head/tail*, **HT-HT**) (δ = 6.98) con un 88 %, cola/cola-cabeza/cola (*tail/tail-head/tail*, **TT-HT**) (δ = 6.99) 5 %, cabeza/cola-cabeza/cabeza (*head/tail-head/head*, **HT-HH**) (δ = 7.03) 4 %, y cola/cola-cabeza/cabeza (*tail/tail-head/head*, **TT-HH**) (δ = 7.05) 3 %.

En los polímeros con defecto- β se observa una señal ancha en el espectro de RMN ^1H , en el desplazamiento químico de 2.2 – 2.4 ppm, en este trabajo el polímero no se obtuvo ningún defecto- β , como se observar en la Figura 17.

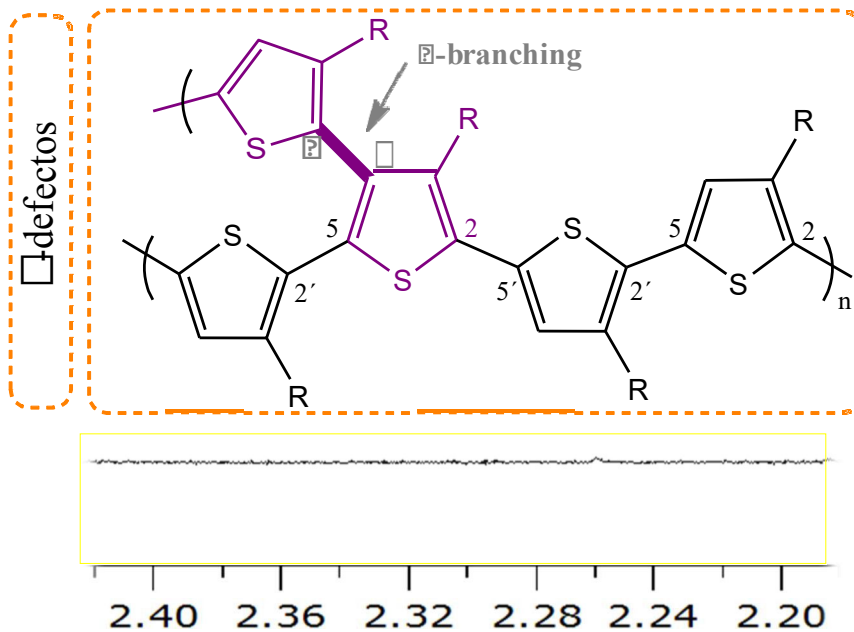


Figura 17. Ampliación del espectro para determinar los defectos β .

Se analizaron los grupos terminales de las cadenas poliméricas por medio de RMN ^1H , Figura 18, como resultado el Hidrogeno (H_a) y los grupos finales dan coeficientes de absorción ligeramente más altos, Tabla 3.

Tabla 3. Valores de los grupos terminales.

P3HT	grupo terminal		
	H_a (%)	H_b (%)	Br (%)
P0.1Ct	2.35	-	3.69

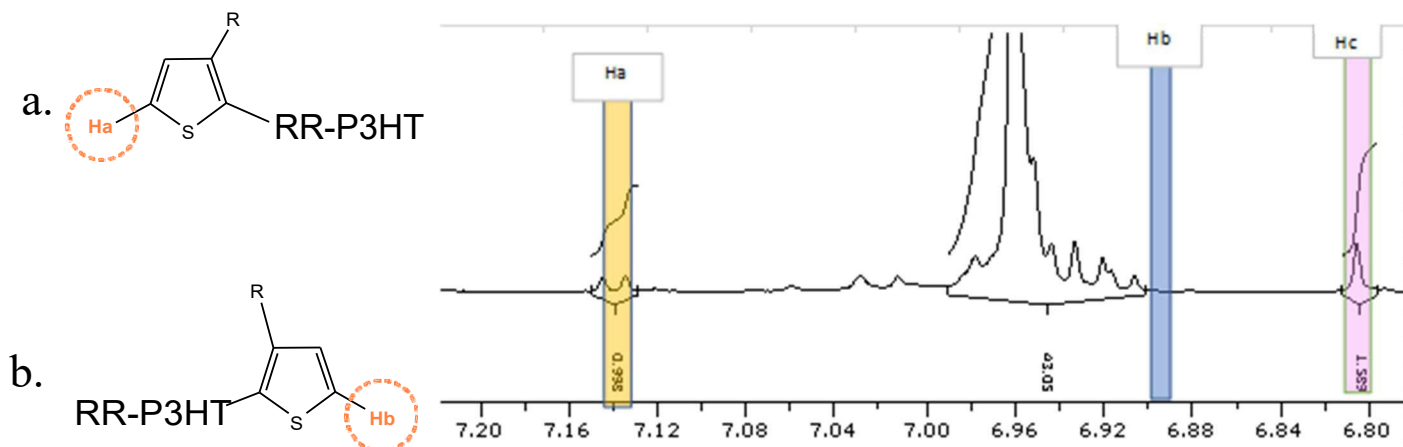
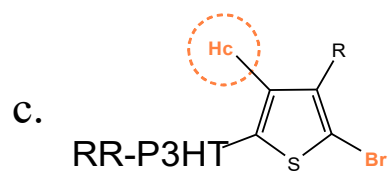


Figura 18. Determinación de los grupos terminales.



Espectro de Infrarrojo (FT-IR) del polímero del P0.10Ct.

En la Figura 19 se muestra espectro de infrarrojo del polímero poli(3-hexiltiofeno). Las bandas de vibración principales a mencionar para dicho compuesto son: 2953 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{sp}3} - \text{H}$), 1455 cm^{-1} ($\text{CH}_3 \delta_{\text{as}}$), 819 cm^{-1} (C - H), 725 cm^{-1} (C - H).

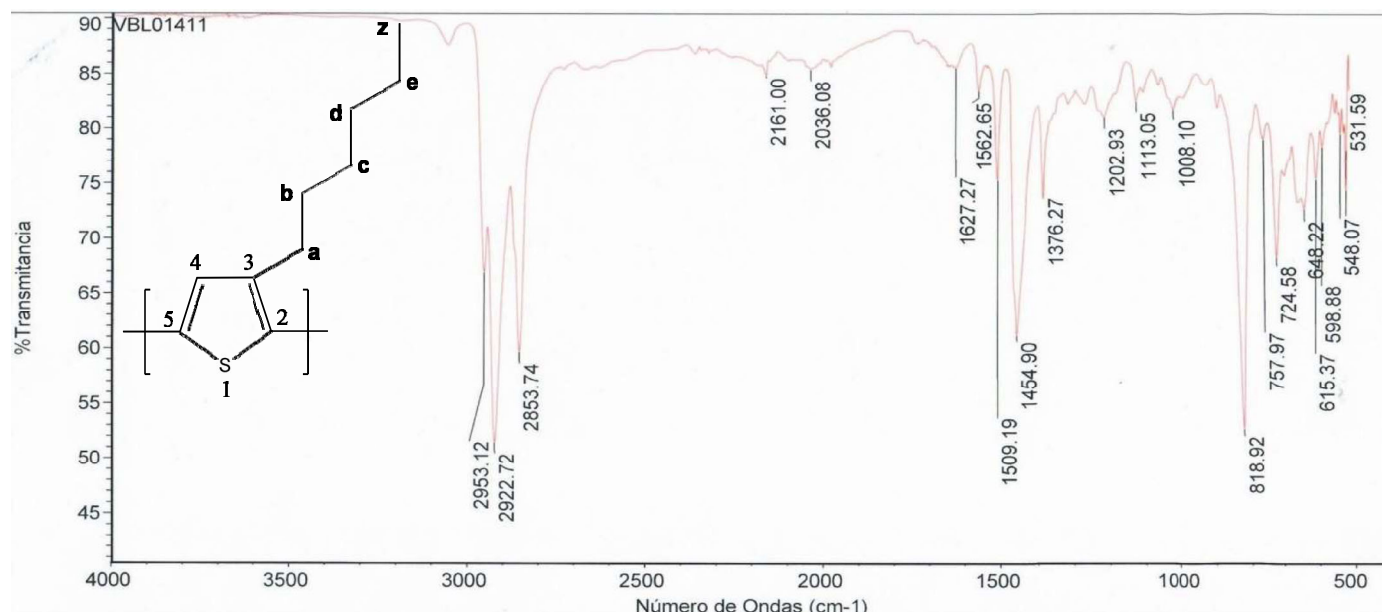


Figura 19. Bandas de vibración del espectro IR del P0.10Ct.

De acuerdo con el espectro de la Figura 19, se representan las bandas representativas y estas se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Bandas de vibración del espectro IR

Modo de vibración	Frecuencia (cm^{-1})
=C-H st	3051
C-H st	2953, 2922, 2854.
Sobretonos aromáticos	2161, 2036.
C=C st	1509.
$\square_{\text{as}} \text{CH}_3$	1455
$\square_{\text{s}} \text{CH}_3$, C-S-C st	1376
C-H fuera del plano del anillo de tiofeno	819
CH_2 balanceo	725

4.1.2. CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA: TGA - DSC

El Termograma de la Figura 20 muestra que la parte soluble del polímero poli(3-hexiltiofeno) tiene una pérdida de peso de 66.6 % (0.986 mg). La alta temperatura de descomposición (T_d) igual a 481.8 °C nos indica que el polímero tiene una muy buena estabilidad térmica.

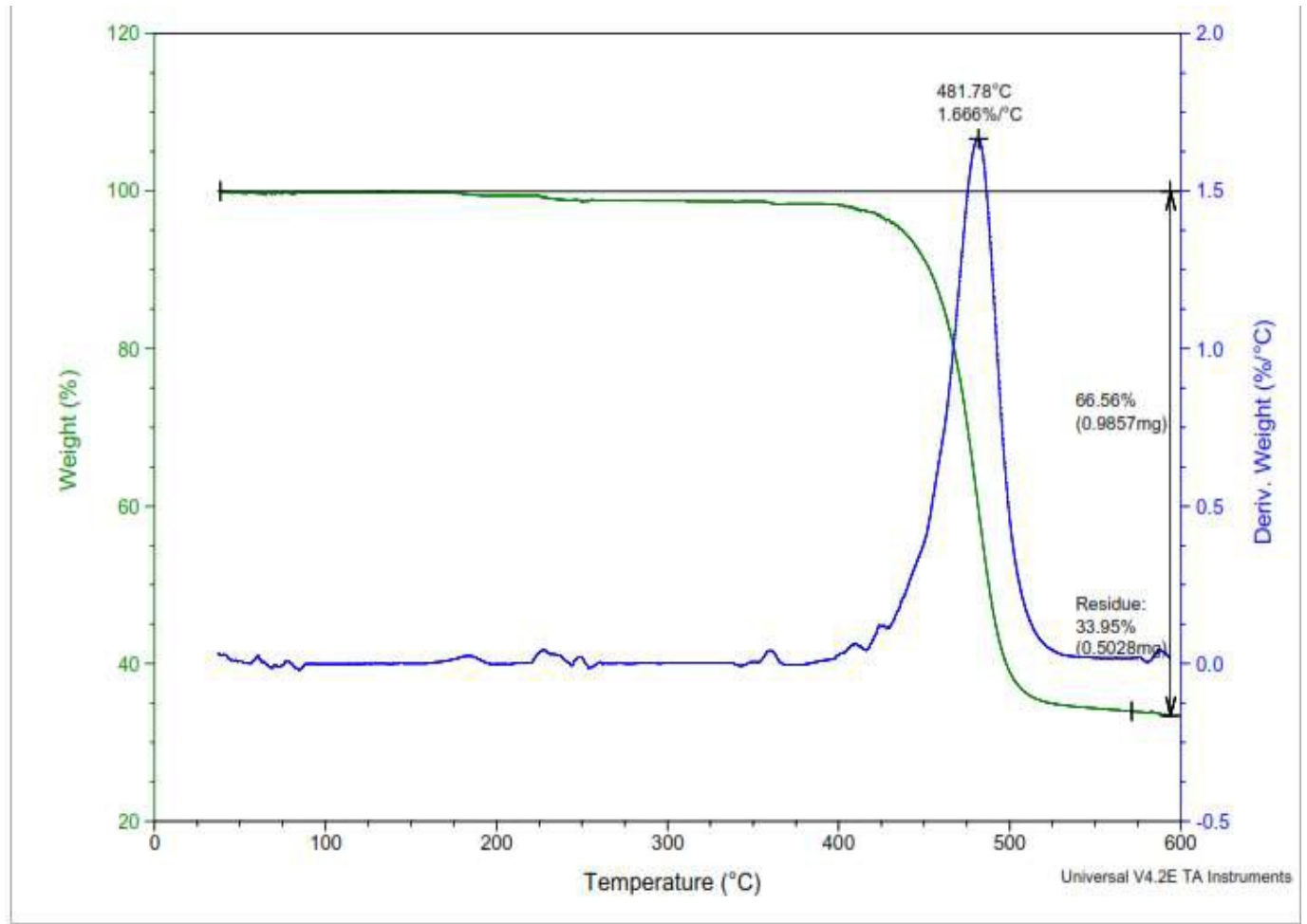


Figura 20. TGA del P0.10Ct.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las Figuras 21 y 22 muestran los termogramas diferencial mostrando las etapas del DSC de las fracciones cloroformo y hexano, en la Tabla 5 los valores obtenidos.

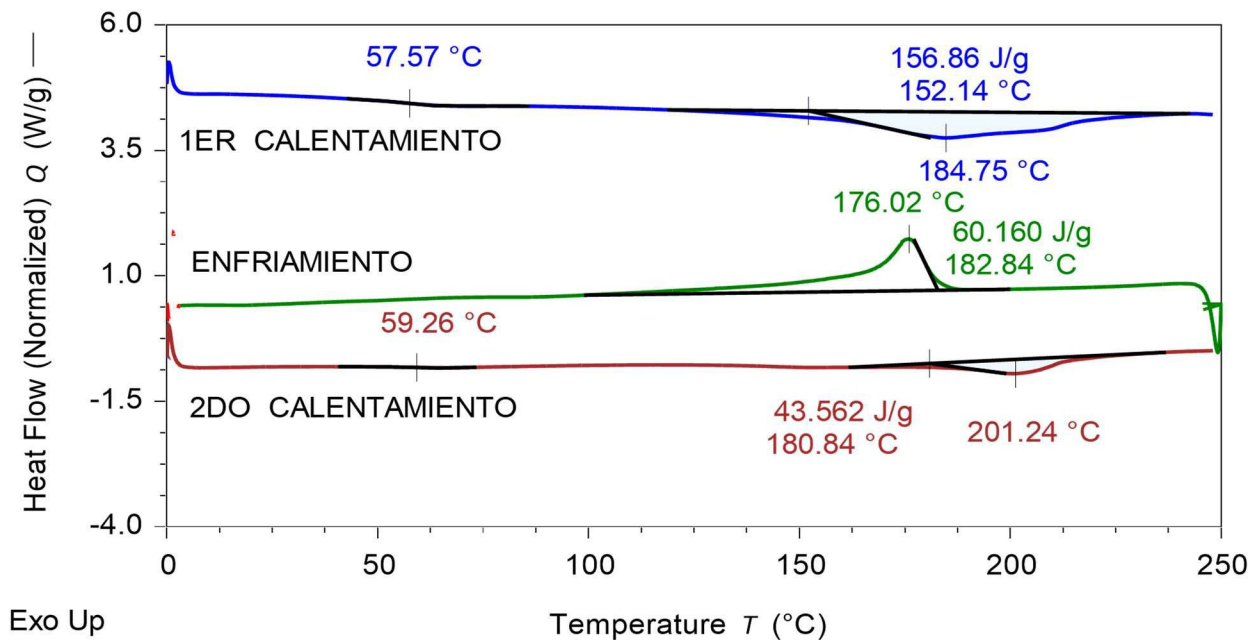


Figura 21. DSC del P0.10Ct. Fracción cloroformo.

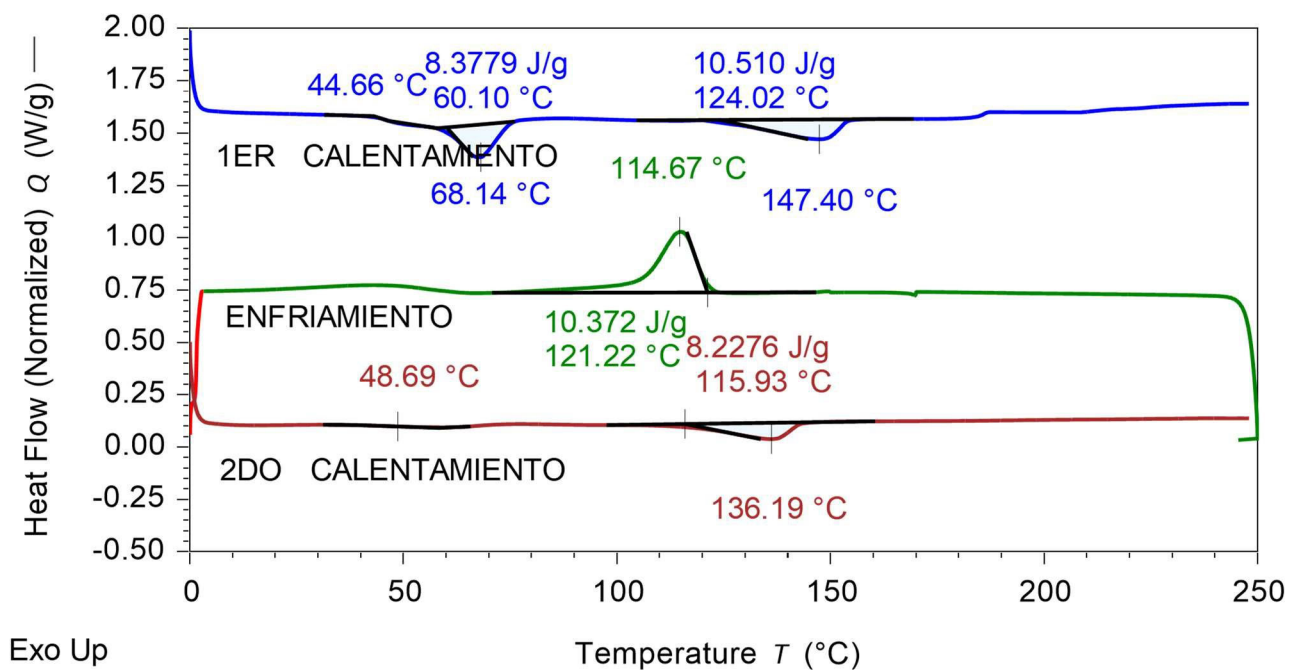


Figura 22. DSC del P0.10Ct. Fracción hexano

Tabla 5. Datos térmicos (TGA - DSC) del P0.10Ct, fracciones cloroformo y hexano.

P3HT P0.1Ct	T_m (°C)	□H_m (J/g)	T_c (°C)	□H_c (J/g)	□_c (%)	T_d (°C)	w_c(%)	Res. (%)
fracción cloroformo	201.24	43.56	176.02	60.16	44	481.78	66.56	33.95
fracción hexano	136.19	8.23	121.22	10.37	8	-	-	-

Nota: El TGA de la fracción hexano no se midió.

Como era de esperarse los valores de la temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c son mayores para la fracción cloroformo. Estos datos indican que este polímero es estable térmicamente y que el grado de cristalinidad calculado por este método es mayor notablemente para la fracción cloroformo.

Los valores obtenidos de temperatura de fusión (T_m) para ambas fracciones son adecuadas para la elaboración de celdas solares orgánicas, puesto que están por arriba de los 80°C que se requieren para los tratamientos térmicos de la capa activa y capa colectora de electrones.

4.1.3. DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR: GPC

Por medio de la Cromatografía de Permeación en Gel se determinaron los pesos moleculares en número y peso (M_n y M_w) y el índice de la polidispersidad mostrados en la Tabla 6, para las fracciones cloroformo y hexano. En las Figuras 23 y 24, se presentan los cromatogramas del polímero P3HT P0.10Ct, en ambas fracciones.

Tabla 6. Determinación de la distribución del peso molecular (GPC) del P0.10Ct.

P3HT P0.10Ct.	Mw	Mn	PDI
Fracción cloroformo	11 533	6 905	1.67
	11 547	6 774	1.70
	11 540 ± 0.1%	6 839 ± 1.3%	1.68 ± 1.4%
Fracción hexano	4 983	3 761	1.32
	4 956	3 769	1.31
	4 969 ± 0.1%	3 765 ± 1.3%	1.32 ± 1.3%

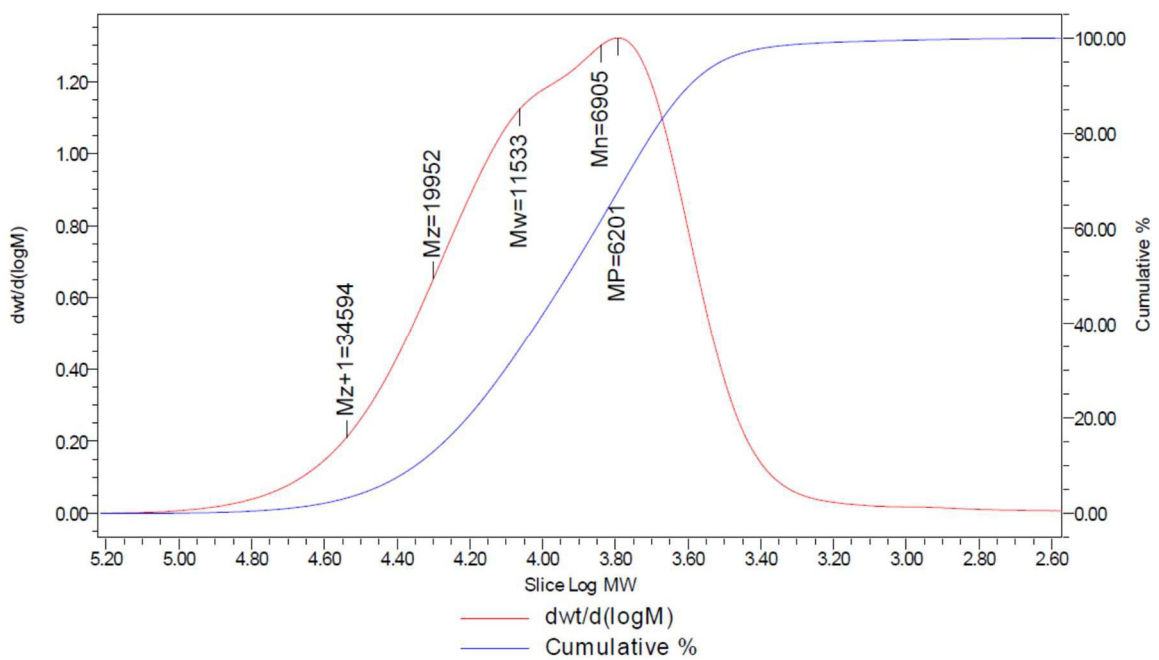
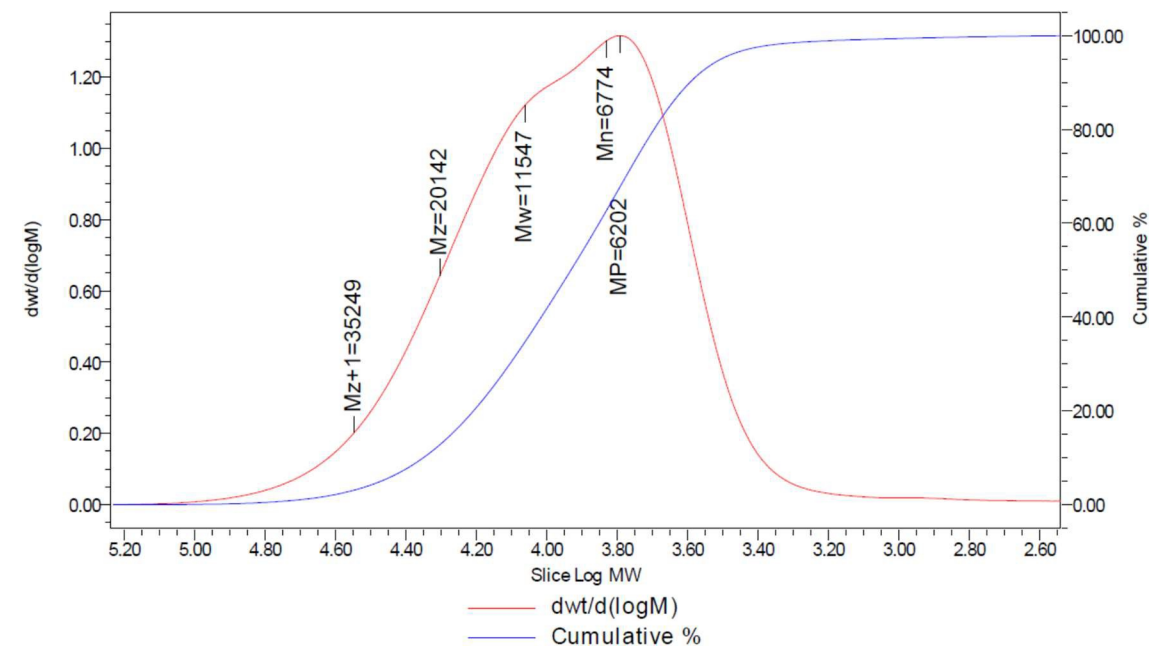


Figura 23. Distribución de pesos moleculares de la muestra del P0.10Ct, fracción cloroformo.

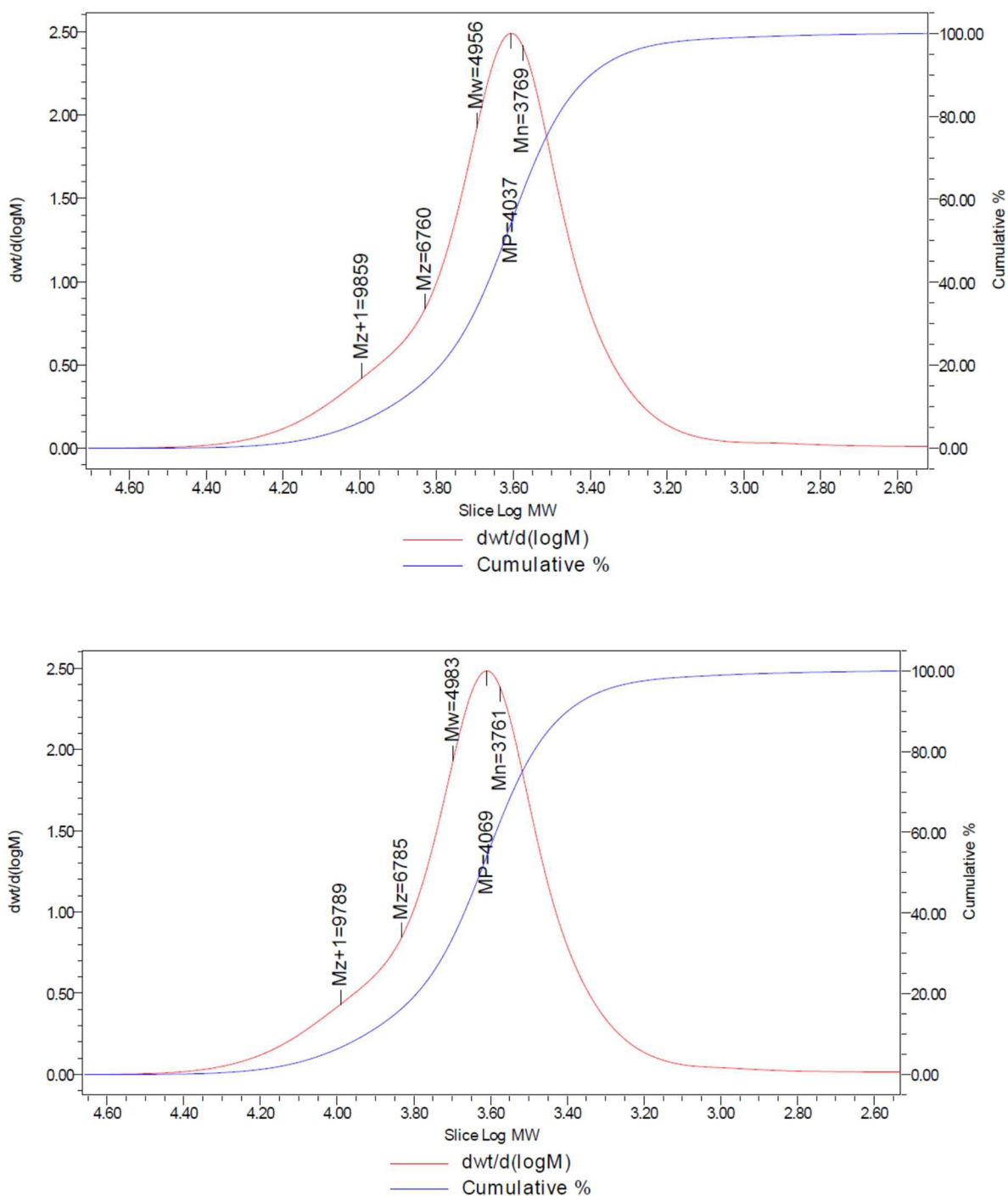


Figura 24. Distribución de pesos moleculares de la muestra del P0.10Ct, fracción Hexano.

Estos resultados de la distribución de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad del poli(3-hexiltiofeno) varía por los diferentes factores como la velocidad de agitación, método de purificación, temperatura de reacción y catalizador utilizado [51].

4.1.4. CARACTERIZACION ÓPTICA (ABSORCIÓN): UV-vis.

Se realizó la caracterización UV-visible donde se obtuvo espectro de absorción del polímero sintetizado en solución (cloroformo como disolvente).

En la Figura 25 se observan los espectros de absorción del polímero poli(3-hexiltiofeno) fracción cloroformo, presenta un máximo de absorbancia a una longitud de onda de $\lambda = 453 \text{ nm}$ y un coeficiente de absorción de $\epsilon = 234,030.6 \text{ cm}^{-1} \text{ molar}^{-1}$.

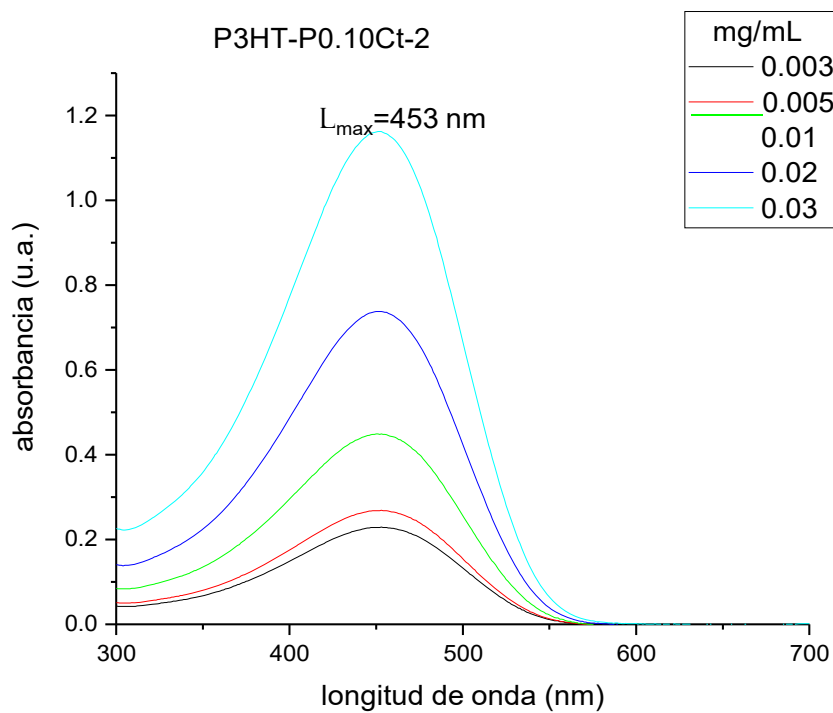


Figura 25. UV-vis en clorobenceno del P0.10Ct en fracción cloroformo.

4.1.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS PELÍCULAS: AFM

Se realizó un análisis morfológico de la película del poli(3-hexiltiofeno), obtenida disolviendo 10 mg del polímero en 500 μ L de clorobenceno y depositada sobre vidrio por el método de *spin coating* a 1700 rpm.

Debido a que las longitudes de difusión del excitón son de alrededor de 5-10 nm, el rendimiento en las celdas BHJ dependen drásticamente de la morfología local de la interfaz donantes- aceptor. Además, la rugosidad de la superficie afecta la transferencia y recolección del portador de carga, la baja rugosidad permite una mejor superficie de contacto en las interfaces de las capas mejorando así la recolección de carga en el electrodo aumentando J_{sc} y el rendimiento del dispositivo.

En la Figura 26 se observa una micrografía obtenida a través de Microscopia de Fuerza Atómica que corresponde a la capa activa formada con el polímero P0.10Ct y PC₇₁BM, la cual da como resultado una rugosidad 1.4 nm en 5 μ m, el estudio se utilizó la fracción hexano, dado que la fracción cloroformo es similar ya no se realizó este estudio. En la Figura 27 se muestra una micrografía para poder determinar el espesor de la capa activa. El valor que puede apreciarse del espesor de esta película corresponde a 100 nm, el cual entra dentro del rango del espesor deseado basándose en la experiencia de laboratorio del grupo de investigación GPOM y literatura previa que sugiera espesores entre 80-120 nm [52].

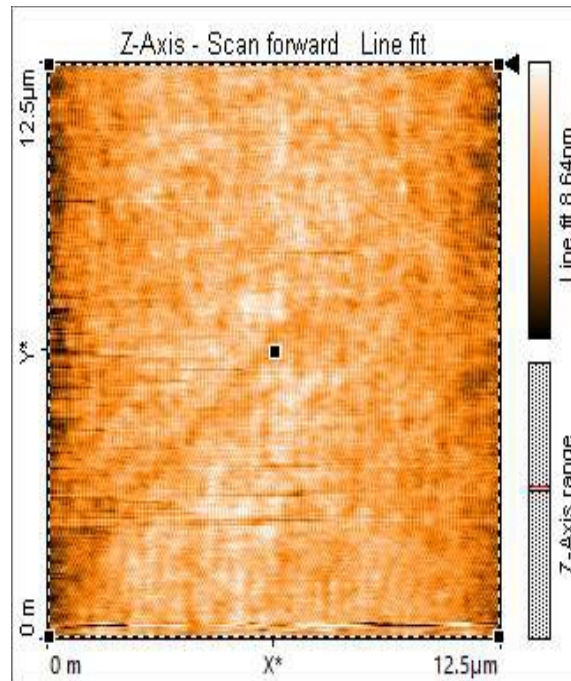


Figura 26. Micrografía del polímero P0.10Ct fracción hexano (rugosidad=1.4 nm, 5 μm).

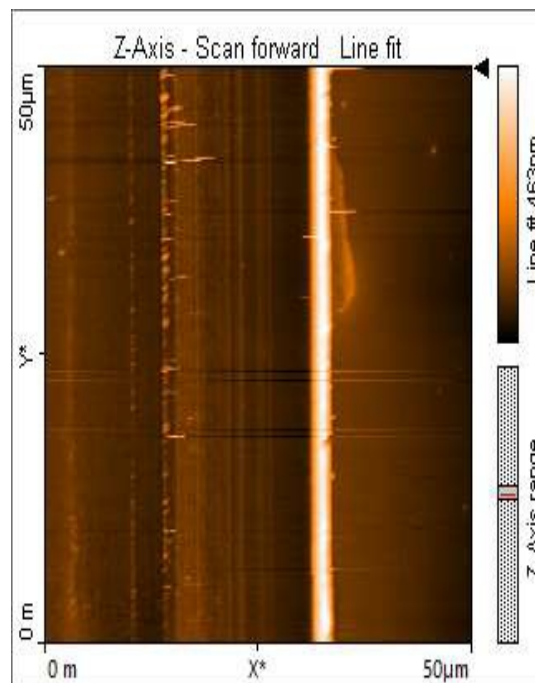


Figura 27. Micrografía para determinar el espesor de la película del P0.10Ct, fracción hexano (Espesor: 100 nm).

4.2. EVALUACIÓN DEL POLÍMERO EN LA CELDA SOLAR ORGÁNICA

Con el procedimiento de la fabricación de celdas solares orgánicas mencionado en la sección 3.3 del presente trabajo, con estructura hetero-unión de volumen (BHJ) empleando el aceptor PC71BM, con el siguiente arreglo: Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/Capa activa/PFN/FM, se llevó a cabo la evaluación fotovoltaica.

En las Figuras 28 y 29 se encuentran las curvas J-V del P3HT fracciones hexano y cloroformo, las celdas solares orgánicas analizadas tienen una capa activa con una mezcla del polímero P0.10Ct y el PC₇₁BM en una relación en peso de 1:0.8. Esta caracterización queda descrita a través de los parámetros: densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Factor de llenado (FF) y eficiencia (PCE).

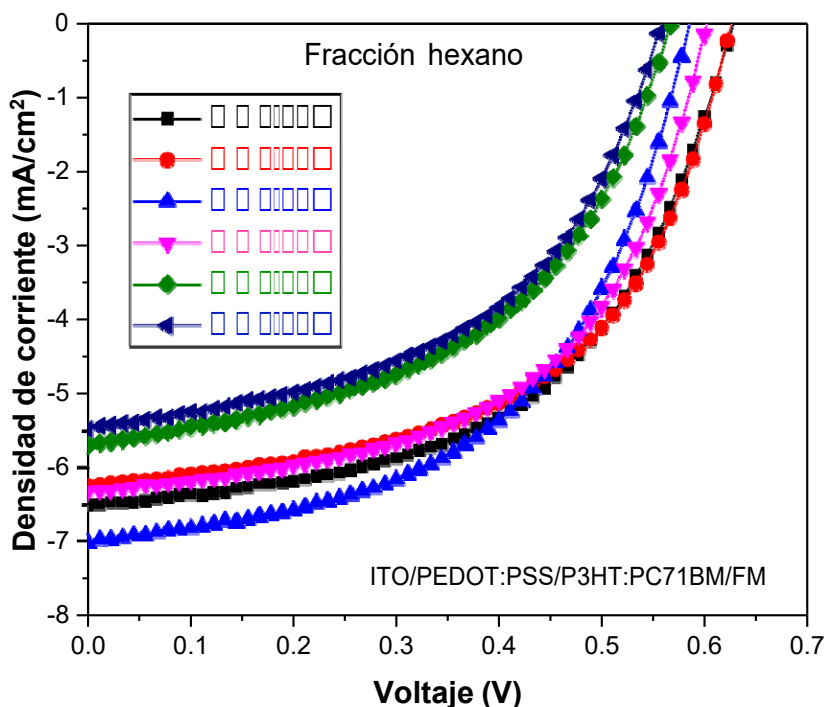


Figura 28. Curva Voltaje vs Densidad de corriente y eficiencias de celdas usando el polímero P0.10Ct de la fracción hexano.

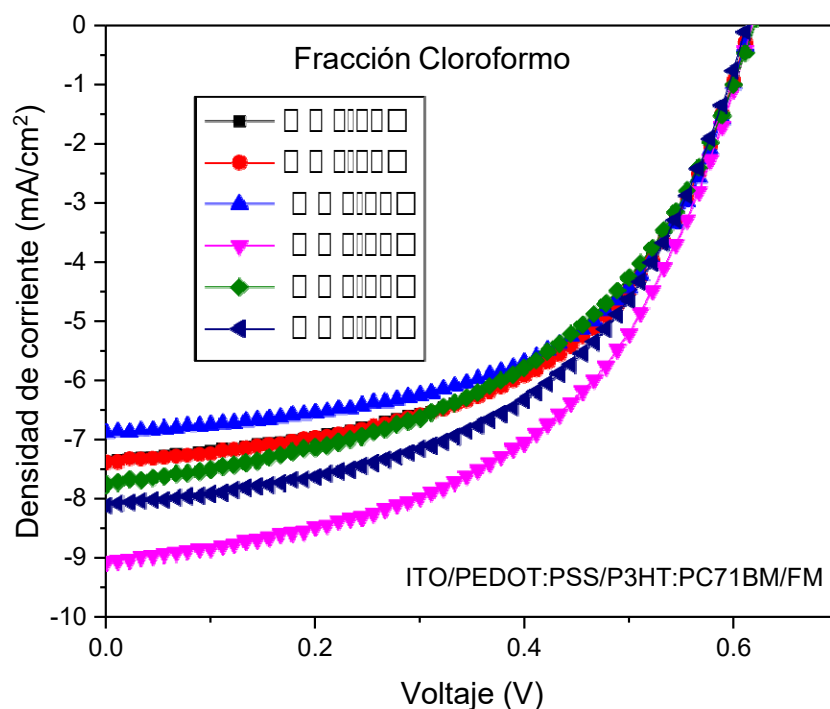


Figura 29. Curva Voltaje vs Densidad de corriente y eficiencias de celdas usando el polímero P0.10Ct de la fracción cloroformo.

En las siguientes Tablas 7 y 8 se pueden observar los resultados de las curvas J-V del P0.10Ct de ambas fracciones, dando eficiencias promedio de 1.90 % (fracción hexano) y 2.48 % (fracción cloroformo), utilizando la misma arquitectura de las celdas solares.

Tabla 7. Resultados de las curvas J-V de la fracción hexano del P0.10Ct.

Jsc (mA/cm²)	Voc (v)	FF	PCE (%)
6.50	0.64	0.52	2.18
6.25	0.64	0.53	2.13
5.49	0.58	0.48	1.53
5.69	0.57	0.49	1.59
7.02	0.59	0.52	2.15
6.33	0.60	0.55	2.07
6.21 ±0.56	0.60± 0.03	0.52 ±0.03	1.90 ± 0.30

Tabla 8. Resultados de las curvas J-V de la fracción cloroformo del P0.10Ct

Jsc (mA/cm²)	Voc (v)	FF	PCE (%)
7.37	0.58	0.55	2.40
7.38	0.59	0.54	2.41
6.89	0.58	0.57	2.34
9.06	0.59	0.52	2.84
7.75	0.58	0.51	2.33
8.11	0.59	0.52	2.55
7.76 ± 0.76	0.59 ± 0.01	0.54 ± 0.02	2.48 ± 0.19

La fracción hexano tiene los valores de $J_{sc}= 6.21 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc}= 0.60 \text{ V}$ y la fracción cloroformo ($J_{sc}= 7.76 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc}= 0.59 \text{ V}$). Se observa que en ambas fracciones del P3HT regio-regular los valores de V_{oc} son similares indicando que sus niveles energéticos son iguales, mientras que lo que se incrementa es el valor de J_{sc} , esto puede explicarse por el aumento del peso molecular M_n de la fracción cloroformo (fracción hexano 3.7 KDa y fracción cloroformo 6.8 KDa), lo cual favorece la densidad de corriente de la celda fotovoltaica.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se realizó la caracterización del P3HT, como se observa en la Tabla 9 los valores del peso molecular en número (M_n) de la fracción cloroformo es mayor que el de la fracción hexano por este motivo el número de tiofeno (N) también es mayor, esto favorece al transporte de carga, por eso la fracción hexano genera menor corriente.

Tabla 9. Valores del peso molecular en número (M_n) y el número de tiofenos de las fracciones hexano y cloroformo.

Fracción	M_n (KDa)	N
Hexano	3.7	22
Cloroformo	6.8	41

Adicionalmente, es importante recalcar que las temperaturas T_m y T_c son más altas para la fracción cloroformo, así como el grado de cristalinidad.

A continuación, se comparan los valores P0.25T y P0.075Ct con mejores eficiencias reportadas por M. Rangel *et al.* Polymer 2020 [2] con los valores obtenidos en este trabajo (Tabla 10).

Tabla 10. Comparación de las eficiencias con diferentes P3HT

P3HT	Mw (Da)	Mn (Da)	PDI	PCE (%)	N
P0.25T	43138 ± 2.3 %	13400 ± 2.8%	3.2 ± 0.5 %	2.23	81
P0.10Ct	11 540 ± 0.1 %	6 839 ± 1.3 %	1.68 ± 1.4 %	2.48	41
P0.075Ct	7330 ± 0.3%	4871 ± 0.2 %	1.50 ± 0.5 %	3.42	29
P0.05	6641 ± 0.4 %	5117 ± 0.1 %	1.3 ± 0.2 %	3.59	31

La estrategia de agregar gradualmente el catalizador mejoró la calidad del polímero, el polímero P0.10Ct muestra un incremento en $N = 41$, manteniendo $PDI = 1.68$, este valor entre más se acerque a 1, es un indicativo de una mejor cristalinidad del polímero dado que el tamaño de las cadenas es más homogéneo, lo cual favorece el transporte de carga hacia los electrodos.

6. CAPÍTULO. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis del poli(3-hexiltiofeno) P0.10Ct vía arilación directa, con cantidad mínima de compuestos intermediarios organometálicos, bajo las condiciones de Fagnou, utilizando como catalizador el acetato de paladio, agregado en baja cantidad y de forma gradual. Estas condiciones favorecen la síntesis de polímeros de alta calidad con un buen rendimiento de reacción, evitando defectos estructurales como los de ramificación y defectos \square (analizados por RMN del ^1H).

El polímero P0.10Ct presenta una $L_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$ y un $\epsilon = 234,030.6 \text{ cm}^{-1} \text{ molar}^{-1}$, temperaturas de descomposición, de fusión y de cristalización: $T_d = 481.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 201.2$ y $T_c = 176.0$; estas propiedades fisicoquímicas del P3HT indican que es factible su uso en las celdas solares orgánicas. Además, la fracción cloroformo es más cristalina debido a su grado de cristalinidad $\square (\%) = 44$, presenta un peso molecular en número M_n (KDa) de 6.8, $N = 41$ y un índice de polidispersidad (PDI) de 1.6. Este P3HT dio una eficiencia de conversión de energía de PCE = 2.5 %, mayor que la correspondiente a su fracción hexano e intermedia a los valores ya reportados por nuestro grupo de investigación.

Dado lo anterior, hay un área importante de oportunidad para utilizar este P3HT combinado con otros materiales y en diferentes arquitecturas de celdas solares, lo cual permite elaborar celdas a bajo costo con un polímero sintetizado con un método amigable con el ambiente.

6.1. PERSPECTIVAS

Continuar con el estudio y análisis del polímero P3HT modificando el tipo de catalizador e investigando diferentes condiciones de reacción (tiempo de reacción, temperatura, disolventes). Se propone utilizar el catalizador Herrman-Beller, el cual es un compuesto organopaladio, que ha demostrado tener impactos relevantes en disminuir los defectos que causa la arilación directa. Como consecuencia se pretende obtener mejores eficiencias, menor IPD y mayor peso molecular. Por otro lado, para la fabricación de los dispositivos, se puede proponer estructuras como son la inversa y tándem, además de celdas solares de tres componentes.

7. REFERENCIAS

-
- [1] N.S. Gobalasingham, B.C. Thompson, *Prog. Polym. Sci.* 83 (2018) 135.
- [2] M. Rangel, M. Güizado-Rodríguez, J.L. Maldonado, R. Olayo-Valles, V. Barba, J.U. Reveles, *Polymer* 193 (2020) 122348
- [3] C. J. Barber, N. Saricifci, J. H. Hummelen, *Adv. Funct. Mat.* 11 (2001) 245.
- [4] S-S. Shajing, S.N. Serdar, *Organic Photovoltaics*, Taylor and Francis Group 1 (2005) 600.
- [5] O. Barbosa-García, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, E. Pérez Gutiérrez, M.A. Meneses-Nava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, L. López de Alba, *Acta universitaria* 5 (2012) 22.
- [6] H. Zhou, L. Yang, S. Xiao, S. Liu, Y. Wei, *Macromolecules* 45 (2010) 607.
- [7] Ed. Malliaras, G. John Wiley, & Sons: Hoboken, *Organic Semiconductors and Devices* (2003) 133.
- [8] W.A. Chamorro Coral, S. Urrego Riveros, *Revista Elementos* 2 (2012) 145.
- [9] W. M. Blom, V.D. Mihailetchi, L.J. Koster, D.E. Markov, *Device Physics of Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1551.
- [10] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science Mag* 270 (1995) 1789.
- [11] A. Facchetti, *Chem. Mater* 23 (2010) 733.
- [12] T.-A. Chen, X. Wu, R.D.J. Rieke, *Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 233.
- [13] T. A.Chen, R.D.J. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10087.
- [14] Ae. Rudenko C.A. Wiley, S.M. Stone, J.F. Tannaci, B.C. Thompson, *J. Polym Sci A Polym Chem* 50 (2012) 3691.
- [15] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J Hou, *Advanced Materials* 30 (2018) 180.
- [16] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, *Science* 361 (2018) 1094.
- [17] M.F. Castro, E. Mazzolini, R.R. Sondergaard, *Physical Review* 14 (2020) 13.
- [18] T.J. Bura, T. Blaskovits M. J. Leclerc, *Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10056.
- [19] N.S. Gobalasingham, B.C. Thompson, *Progress in Polymer Science* 83 (2018) 135.
- [20] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16.
- [21] W. Lu, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Macromolecules* 44 (2011) 1252.
- [22] Q. Wang R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11420.
- [23] Y. Fujiwara, I. Moritani, R. Asano, S. Teranishi *Lett. Tetrahedron* 57 (1968) 9015.
- [24] I. Moritani, Y. Fujiwara, *Lett.Tetrahedron* 12 (1967) 1119.
- [25] T.J. Itahara, *Chem. Soc., Chem. Commun.* 5 (1981) 254.
- [26] T. Itahara, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5546.

-
- [27] B. Biswas, M. Sugimoto, S. Sakaki, *Organometallics* 19 (2000) 3895.
- [28] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16496.
- [29] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, Eds Springer Berlin, (2003).
- [30] C. Brabec, U. Scherf, V. Eds Dyakonov, *Technologies* (2008).
- [31] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, P. Denk, K. Forberich, M. C Scharber, C. J. Brabec, K. J Hingerl, *E&ES* 2 (2008) 347.
- [32] M. Pagliaro, R. Ciriminna, G. Palmisano, *Chem.Sus.Chem.* 1 (2008) 880.
- [33] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474.
- [34] P.R. Berger, M. Kim, *J. Renew. Sustain. Energy* 10 (2018) 13.
- [35] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, *Science* 361 (2018) 1094.
- [36] M. Güizado-Rodríguez, M. Rangel-Ayala, *Ciencia y Cultura* 2020.
- [37] G. Zhao, Y. He, Y. Li. *Adv. Mater* 22 (2010) 4355.
- [38] W.A. Chamorro, S. Urrego, *Departamento de Química* 30 (2012) 45.
- [39] H. Spanggaard, F. Krebs, *Solar Energy Materials & solar cells* 83 (2004) 125.
- [40] J. Chen, Y. Cao, *Accounts of chemical research* 42 (2009) 1709.
- [41] J.A. Mikroyannidis, A.N. Kabanakis, S.S. Sharma, G.D. Sharma, *Scientific Foundations, Nanophotonic Structures and Materials* 2 (2011) 746.
- [42] H. Hoppe, N. J. Sariciftci, *Mat.Res.* 19 (2004) 1924.
- [43] A. Gómez, *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, Laboratorio de técnicas instrumentales Uva.* <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopia-de-resonancia-magnética-nuclear>.
- [44] LINAN Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología http://www.linanpicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.
- [45] Microscopio de Fuerza Atómica: AFM Jeol JSPM-5200, http://www.linanpicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atómica.html
- [46] Análisis Térmico, UNAM <https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usaii/analisis-termico>.
- [47] Determinación de los niveles HOMO-LUMO mediante voltamperometría cíclica, https://www.cio.mx/invest_13/gpom/archivos/Taller%20_CaracterizacionEQ_sesion2.pdf
- [48] J.F. Salinas, J. L Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M. A. Meneses- Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, N. Farfán, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 595.
- [49] C. Salto, J.F. Salinas, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J.-A. Del Oso, M. Ortiz-Gutierrez, *Synthetic Metals* 161 (2011) 2412.

[50] H. Mao; B. Xu; S. Holderoft, *Macromolecules* 26 (1993) 1163.

[51] Y. Mao, Y. Wang, B.L. Lucht, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 42 (2004) 5538.

[52] A. Guerrero, N.F. Montcada, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G.G. Belmonte, E. Palomares. *Mater. Chem.* 1 (2013) 12345.