



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

TITULO DE TESIS:

“Síntesis de polímeros conjugados de tipo donador y aceptor con aplicación a la heterounión en bulto de una celda fotovoltaica”

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presentado por:

MCTA Lorena Carrasco Valenzuela

Asesor:

Dr. Alejandro Vega Rios

Co-asesor:

Dr. E. Armando Zaragoza Contreras

Chihuahua, Chih. Febrero 2018

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

Por brindarme su apoyo incondicional y confiar en mí. Estoy orgullosa de ser quien soy y de estar donde estoy, todo gracias a la formación que recibí por parte de ustedes.

A MIS HERMANOS (A)

Por sus consejos y apoyo, que al igual que mis padres siempre estuvieron cuando los necesite.

A MI ESPOSO

Por estar a mi lado y apoyarme a pesar de todo, haciéndome sentir su apoyo de distintas maneras.

A MIS COMPAÑEROS (A)

Por auxiliarme y darme la oportunidad de vivir esta etapa de mi vida con ustedes.

RECONOCIMIENTOS

A mis directores de tesis.

Dr. Alejandro Vega Rios y el Dr. Armando Zaragoza Contreras

Por su entrega, enseñanzas, paciencia y tiempo dedicado.

Al personal técnico del laboratorio de química de polímeros.

M.C. Claudia Hernández Escobar

Por sus consejos y aportaciones durante del proyecto.

Al personal técnico de los laboratorios del CIMAV por su apoyo en los análisis de las muestras:

- Wilber Antúnez Flores
- Karla Campos Venegas
- Carlos Elías Ornelas
- Daniel Lardizábal
- Luis de la Torre
- Pedro Piza

A todas las personas que me apoyaron en mi estancia y experimentos en el Instituto Tecnológico de Tijuana.

INDICE

INDICE.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	1
I. ANTECEDENTES.....	2
II. MARCO TEORICO	10
III. JUSTIFICACION.....	17
IV. HIPOTESIS	19
V. OBJETIVO.....	19
Objetivos particulares.....	19
VI. EXPERIMENTACIÓN.....	20
Materiales.....	20
6.1 Síntesis de los materiales.....	21
6.1.1 Síntesis de poli(3,4 etilendioxitiofeno) dopado con poli(estiren sulfonato)	21
6.1.2 Síntesis de grafito oxidado (GO)	21
6.1.3 Polimerización de EDOT	22
6.1.4 Polimerización vía emulsión EDOT/DS-AN	23
6.1.5 Polimerización núcleo coraza de EDOT/DS-AN.....	24
6.1.6 Exfoliación de grafito oxidado	26
Síntesis de grafito oxidado con FeCl_3 (GF)	26
Síntesis de los compuestos de grafito oxidado: FeCl_3 :PEDOT (GFP).....	26
6.1.7 Síntesis de PAni/S-GO	27
6.1.8 Polímeros comerciales.....	28
6.1.9 Deposición de las capas de polímero sobre ITO, por la técnica de recubrimiento por centrifugación.....	29
6.1.10 Deposición de la muestra por goteo.....	30

6.1.11 Deposición de las capas de polímero sobre ITO, por la técnica de recubrimiento por centrifugación.....	31
6.2 Técnicas de caracterización	32
6.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	32
6.2.2 Voltametría cíclica.....	32
6.2.3 Espectroscopia de absorción UV-VIS	33
6.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	33
6.2.5 Análisis Termogravimétricos	34
6.2.6 Difracción de Rayos X.....	34
6.2.7 Microscopia Electrónica de Barrido.....	34
6.2.8 Espectroscopia Raman	35
6.2.9 Espectroscopia de fluorescencia.....	35
6.2.10 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	36
6.2.11 Curvas corriente voltaje <i>I-V</i>	36
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
7.1 Síntesis poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina mediante emulsión	37
7.1.2 Absorción UV-VIS	39
7.1.3 Estabilidad térmica.....	40
7.1.4 Determinación de la temperatura de transición vítrea.....	43
7.1.5 Electroactividad.....	45
7.1.6 Morfología de las partículas de copolímero.....	47
7.2 Síntesis de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina con arquitectura núcleo coraza.	49
7.2.1 Grupos funcionales en copolímeros obtenidos por la metodología 2.....	49
7.2.2 Electroactividad.....	50
7.2.3 Absorción UV-VIS de los sistemas de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-Polianilina	52

7.2.4 Morfología de los sistemas de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-Polianilina	53
7.2.5 Estabilidad térmica	55
7.2.6 Determinación de la temperatura de transición vítrea	57
7.3 Matriz polimérica de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianina de Zinc.....	59
7.3.1 Grupos funcionales de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianina de Zinc.....	59
7.3.2 Morfología de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianica de Zinc.....	61
7.3.3 Electroactividad.....	63
7.3.4 Estabilidad térmica.....	65
7.3.5 Absorción UV-VIS	66
7.3.6 Fluorescencia.....	67
7.4 Materiales suplementarios para la creación de una capa transportadora de huecos.	69
7.4.1 Difracción de Rayos X de los sistemas de Grafito Oxidado funcionalizado con FeCl ₃ y Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	69
7.4.2 Grupos funcionales del grafito oxidado funcionalizado con FeCl ₃ y poli(3,4-etilendioxitiofeno)	72
7.4.3 Morfología de los compuestos a base de grafito oxidado funcionalizado con FeCl ₃ y poli(3,4-etilendioxitiofeno).....	74
7.4.4 Electroactividad.....	76
7.4.5 Espectroscopia Raman	78
7.4.6 Absorción UV-VIS	79
7.4.7 Fluorescencia.....	80
7.4.8 Electroactividad del poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estiren sulfonato)	82
7.4.9 Absorción UV-VIS del PEDOT:PSS	83

7.4.10 Grupos funcionales del PEDOT:PSS	84
7.4.11 Estabilidad térmica del PEDOT:PSS.....	85
7.4.12 Morfología del PEDOT:PSS	86
7.4.13 Absorción UV-VIS del composito PAni/S-GO.....	87
7.4.14 Morfología del composito PAni/S-GO.....	88
7.4.15 Electroactividad del composito PAni/S-GO	88
7.5 Dispersión de semiconductores en la matriz polimérica (Capa activa).....	89
7.5.1 Absorción UV-VIS de los sistemas de PDNPAu.	89
7.5.2 Morfología de los sistemas de PDNPAu	91
7.5.3 Electroactividad de los sistemas de PDNPAu	92
7.5.4 Absorción UV-VIS del composito PEDOT/PAni/CdTe.....	93
7.5.5 Morfología del composito PEDOT/PAni/CdTe.....	95
7.5.6 Electroactividad del composito PEDOT/PAni/CdTe	96
7.6 Deposición de las muestras sobre ITO y cálculo del parámetro de Flory-Huggins..	97
7.6.1 Cálculo del parámetro de Flory-Huggins.....	97
7.6.2 Grupos funcionales del material aceptor.....	98
7.6.3 Morfología de los materiales depositados en un sustrato recubierto de ITO.....	99
7.6.4 Comparativo de absorción UV-VIS de los materiales que conformaron la capa activa.....	103
7.6.5 Medición del ancho de banda prohibida.....	105
7.6.6 Comparativo de voltametría cíclica de los materiales que conformaron la capa activa.....	106
7.6.7 Evaluacion preliminar de los materiales aplicados a un dispositivo fotovoltaico	108
7.6.7.1 Primera aproximación de ensamblaje mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación.....	108
7.6.7.2 Segunda aproximación mediante deposición de la muestra por goteo.....	109

7.6.7.3 Morfología de las capas poliméricas.....	110
7.6.7.4 Resistividad a la transferencia de carga	111
7.6.7.5 Caracterización corriente-voltaje (<i>IV</i>).....	116
VIII. CONCLUSIONES.....	120
X. REFERENCIAS Y/O BIBLIOGRAFÍA.....	123

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de moléculas y polímeros conjugados. a) eteno; b) benceno; c) poliacetileno.....	10
Figura 2. Esquema del fenómeno fotoeléctrico en una celda solar orgánica.....	12
Figura 3. Banda prohibida en diferentes estados de polimerización.....	14
Figura 4. Espectro electromagnético y porcentajes de radiación que llegan a la superficie terrestre.....	16
Figura 5. Esquema de la heterounión en bulto y bicapa en una celda solar, empleando grafeno como cátodo.....	17
Figura 6. Polimerización via oxidativa mediante reacciones Fenton.....	22
Figura 7. Polimerización vía emulsión de EDOT/DS-AN	23
Figura 8. Polimerización núcleo coraza de EDOT/DS-AN	25
Figura 9. Materiales sintetizados empleados para el ensamblaje de las celdas solares	26
Figura 10. Polímeros comerciales empleados para ser empleados como referencia..	28
Figura 11. Ensamblaje de celdas solares a base de polímeros comerciales sobre cristales recubiertos con ITO	29
Figura 12. Ejemplos de ensamblaje de celdas solares organicas que hacen uso de materiales iguales o similares.....	30
Figura 13. FT-IR para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3.....	38
Figura 14. Absorción UV-VIS para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3.....	40
Figura 15. Análisis termogravimétricos para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3.....	42

Figura 16. DSC para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3.....	44
Figura 17. Voltamogramas de PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3.....	46
Figura 18. Micrografías de PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3	48
Figura 19. FT-IR para los sistemas PEDOT, DS-AN, B2, 0.025, 0.05 metodología II. .	50
Figura 20. Voltamograma del PEDOT, B2, 0.025, 0.05	52
Figura 21. Absorción de UV-VIS para los sistemas B2, 0.025, 0.05, PAni, PEDOT	53
Figura 22. Micrografías de SEM para PEDOT, PEDOT-co-PAni B2, 0.025, 0.05.....	54
Figura 23. Análisis termogravimétricos de los sistemas PEDOT, PANi, B2, 0.025, 0.05	56
Figura 24. DSC de los sistemas Blanco de PEDOT, PAni, B2, 0.025, 0.05.....	58
Figura 25. Espectros de FT-IR de PD CuPc, PD ZnPc, PEDOT y DS-AN.....	61
Figura 26. Mapeo en SEM de PD CuPc	62
Figura 27. Mapeo en SEM de PD ZnPc.....	63
Figura 28. Voltamograma de PD CuPc.....	64
Figura 29. Voltamograma de PD ZnPc.....	65
Figura 30. Análisis termogravimétricos de a) PD CuPc y b) PD ZnPc.....	66
Figura 31. Espectroscopia de absorción UV-VIS de PD CuPc, PD ZnPc, P CuPc y P ZnPc	67
Figura 32. Espectros de emisión de fluorescencia de PD CuPc, PD ZnPc, CuPc y ZnPc	68
Figura 33. Patrón de DRX del GO, FeCl ₃ , GO:FeCl ₃ y Grafito	70
Figura 34. Patrón de DRX del GFP1, GFP2 y GFP3	71
Figura 35. Patrón de FT-IR del GFP1, GFP2, GFP3 y PEDOT	74
Figura 36. Micrografías de SEM a) GO b) PEDOT c) GF d) GFP1 e) GFP2 f) GFP3...	76
Figura 37. Voltamogramas de GF, GFP1, GFP2 y GFP3.....	77
Figura 38. Espectros de Raman de las muestras GF, GFP1, GFP2 y GFP3	79
Figura 39. Espectro de absorción de UV Vis GF, GFP1, GFP2 y GFP3.....	80
Figura 40. Espectros de emisión de fluorescencia de GF, GFP1, GFP2 y GFP3.....	82
Figura 41. Voltamograma de PEDOT:PSS.....	83
Figura 42. Espectroscopia de absorción UV-VIS del PEDOT:PSS.....	84
Figura 43. Patrón de FT-IR del PEDOT:PSS.....	85
Figura 44. Análisis termogravimétrico del PEDOT:PSS.....	86
Figura 45. Micrografías del PEDOT:PSS.....	86

Figura 46. Espectro de absorbancia del compuesto PAni S-GO y PAni.....	87
Figura 47. Micrografía de TEM del compuesto PAni S-GO	88
Figura 48. Curvas de VC de PAni- SGO y PAni en una solución 0.1M KNO ₃ , velocidad de barrido de 50mV/s	89
Figura 49. Espectro de absorbancia del compuesto PAni/PEDOT/NPAu, NPAu, PAni y PEDOT.	91
Figura 50. Micrografía de TEM del compuesto PAni/PEDOT/NPAu.....	92
Figura 51. Curvas de VC de PAni/PEDOT/NPAu en una solución 0.1M KNO ₃ , velocidad de barrido de 50mV/s	93
Figura 52. Espectro de absorbancia del compuesto PEDOT/PAni/CdTe, PAni, PEDOT y QD CdTe.....	94
Figura 53. Micrografía de TEM del compuesto PEDOT/PAni/CdTe	95
Figura 54. Curvas de VC de PEDOT/PAni/CdTe en una solución 0.1M KNO ₃ , velocidad de barrido de 50mV/s	97
Figura 55. Espectro de FT-IR del polímero PEDOT	99
Figura 56. Micrografías en modo STEM de las muestras una vez depositadas sobre ITO.....	102
Figura 57. Espectro de absorbancia de los compuestos PD-NPAu, PD-CdTe, M2, NP Au y QD CdTe	104
Figura 58. Espectro de absorbancia de los polímeros comerciales C70, P3HT, P3OT, P3DDT, PCDTBT Y PCPDTBT.....	105
Figura 59. Voltamograma de los compuestos PD-CdTe, PD-NPAu y M2 en una solución de H ₂ SO ₄ 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV/s, usando un electrodo de referencia de (Ag/AgCl-Sat KCl).....	108
Figura 60. Micrografías de SEM de los materiales en estudio.....	111
Figura 61. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm ⁻²	112
Figura 62. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm ⁻²	113
Figura 63. Circuito equivalente (resistencia en paralelo), ecuación que domina el sistema y diagrama de Nyquist.....	114
Figura 64. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm ⁻²	115
Figura 65. Circuito equivalente (resistencia en paralelo), ecuación que domina el sistema y diagrama de Nyquist.....	115
Figura 66. Diagrama Corriente vs. Voltaje de las celdas con mejor eficiencia.....	116

Figura 67. Diagrama Corriente vs. Voltaje de los materiales en estudio que no mostraron eficiencia.....	117
Figura 68. Diagrama Corriente vs. Voltaje de combinaciones de materiales comerciales y sintetizados.....	118

RESUMEN

Se realizó la síntesis y caracterización de polímeros conjugados tipo donador (PAni) y aceptor (PEDOT) los cuales contienen partículas inorgánicas, como puntos cuánticos de telurio de cadmio y nanopartículas de oro. Los cuáles serán empleados en la capa activa con arreglo de heterounión en bulto (BHJ) en un dispositivo fotovoltaico. Asimismo se sintetizaron materiales cuya función es transportar los huecos (HTL), como PAni SGO, PEDOT GO exfoliado y PEDOT:PSS. Los huecos generados en el donador, serán colectados en el ánodo (ITO) y los electrones transferidos al aceptor serán colectados en el cátodo (Field metal). Los materiales sintetizados presentaron absorción de fotones en la región UV, ligeramente en el visible y en el infrarrojo cercano, lo cual se ve directamente reflejado en el valor de su ancho de banda prohibida con valores de 2.15-2.6 eV. Además, sus propiedades electroactivas mostraron la posible transferencia electrónica. El cálculo del parámetro de interacción permitió crear capas delgadas más uniformes, esto con la finalidad de emplear solventes más apropiados para los polímeros y poder obtener capas de 100-170 nm. El gran reto en esta propuesta fue la implementación de estrategias para funcionalizar los polímeros conjugados con materiales cuya función es absorber fotones. Se llevó a cabo una evaluación preliminar del dispositivo mediante la caracterización corriente-voltaje, empleando un simulador solar, donde los arreglos que mostraron mayor eficiencia fueron: ITO/PGO/PDNPAu/FM y ITO/PGO/PD CdTe/FM, con un 0.002 y un 0.003% de conversión de eficiencia, respectivamente

I. ANTECEDENTES

La demanda energética para el año 2020 podría ser entre un 50% y 60% mayor que la actual, por lo cual, el desarrollo de fuentes energéticas alternativas ha cobrado gran importancia. Entre estas fuentes alternativas se encuentran las celdas solares fotovoltaicas que permiten la generación de electricidad, aprovechando la radiación del sol [1]. La cantidad de energía que llega a la Tierra desde el Sol es enorme: aproximadamente 10,000 veces el consumo energético actual [2]. La energía fotovoltaica es la de más rápido crecimiento, en cuanto a energías renovables [3].

Las celdas solares convencionales normalmente se fabrican a partir de silicio, un material inorgánico, éstas a su vez pueden ser de silicio monocristalino o policristalino. El silicio cristalino fotovoltaico es muy estable, con vida operativa estimada de 25 años con eficiencias de conversión de energía hasta en un 20%. Sin embargo, el costo es demasiado alto, provocando una escasez de tecnologías fotovoltaicas en el sector energético [4]. Estas celdas están utilizando materiales muy caros, con alta pureza y técnicas de procesamiento de energía intensiva. Otro tipo de celdas son las híbridas, una combinación de materiales con nanoestructuras orgánicas e inorgánicas y, por lo tanto, se combinan las propiedades y ventajas de sus componentes [5]. Otra clase de celdas son las celdas solares orgánicas (CSO), que han recibido gran atención como dispositivos de energía alternativa debido a sus diversas ventajas como bajo costo de fabricación y fácil procedimiento. Sin embargo, una desventaja importante es la baja eficiencia de conversión de energía (CE) [6].

En la mayoría de los modelos la CE en las CSO dependen de la diferencia de las afinidades electrónicas del donador y el aceptor. A menudo, las celdas solares de BHJ se construyen sobre un sustrato transparente revestido con un material electrodo, conductor y transparente. Debido a su excelente transparencia y conductividad el ITO (óxido de indio y estaño) se aplica en la mayoría de los dispositivos reportados, como capa HTL [7,8].

Las celdas solares con arquitectura BHJ de polímeros han sido investigadas debido a su costo bajo, y a su alto potencial como dispositivos de conversión de energía renovable. Además del ancho de banda prohibida (BG), otras propiedades, incluyendo soporte (huecos y electrones), movilidad y la adaptación de solubilidad entre polímeros donantes y aceptores, son cruciales para lograr alta eficiencia de las celdas solares de polímeros [9,10]. Las celdas solares con arreglo BHJ basadas en P3HT poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (transporte para el excitón) y PCBM [6,6]fenil-C61-ácido butírico metil ester (transporte para el electrón) son las más investigadas en la actualidad [11].

Los polímeros con BG bajo, que pueden absorber fotones en regiones con mayor longitud de onda (IR) son prometedores para recolectar más fotones. El poli[2,6- (4,4-bis-(2-etil-hexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b]-ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PCPDTBT) con un intervalo BG de 1,4 eV y una movilidad de huecos parece ser un excelente candidato como absorbente de fotones y un material donador de electrones. El PCPDTBT como material donador tiene un impacto esencial sobre las propiedades de absorción, así como sobre el rendimiento del dispositivo [12].

En las CSO, generalmente se absorbe luz en los materiales donantes como poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)(P3HT), poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilvinileno] (MDMO:PPV), poli[[9-(1-octilnonil)-9H-carbazol-2,7-diil]-2,5tiefenodiil2,1,3benzotiadiazol-4,7-diilo-2,5-tiefenodiil] (PCDTBT) o moléculas pequeñas tal como ftalocianina de cobre (CuPc) o ftalocianina de zinc (ZnPc). Debido a su actividad catalítica, las ftalocianinas han sido usadas para procesos redox; por otro lado, sus propiedades químicas y físicas son bien reconocidos por su excelente actividad electrocatalítica para muchos compuestos, que dependen del átomo metálico central [13]. Las ftalocianinas de metal-sustituido como ftalocianina de cobre (CuPc) y ftalocianica de zinc (ZnPc) son las más estudiadas, muestran un espectro de absorción amplio, en los rangos ultravioleta y visible. En la CuPc, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo ocupado (LUMO), se encuentran situados a 5.2 y 3.3 eV, respectivamente, y se utiliza ampliamente como material donador [14].

En los dispositivos bicapa, el excitón fotogenerado podría difundirse dentro del donador hacia la interfaz plana con respecto al segundo material, el aceptor, que se elige generalmente para ser fuertemente electronegativo (fulereno o éster metílico del ácido fenil-C₆₁-butírico (PC₆₁BM)). El material aceptor proporciona la energía necesaria para que el excitón se separe, ya que el electrón puede ir a un estado de energía mucho más baja dentro del aceptor. Esta transferencia de carga disocia el excitón, el electrón se desplaza al material aceptor, mientras que el hueco permanece en el donante. Un ejemplo destacado para un material aceptor de electrones es el fullereno (C₆₀) y sus derivados como PC₇₁BM [14]. Es bien sabido que las condiciones térmicas durante la fabricación de celdas a base de P3HT: PCBM tienen un impacto significativo en las características del dispositivo, tales como espectros de absorción, resistencia en serie y

movilidad del portador. Los dispositivos muestran un mejor rendimiento a medida que la temperatura de recocido aumenta hasta un cierto nivel, normalmente entre 110°C y 160°C, dependiendo de las condiciones de fabricación [15].

Una separación de carga eficiente en las interfaces D-A se lleva a cabo cuando la afinidad electrónica del ánodo es mayor que la del polímero donador. En la actualidad, se ha utilizado la combinación de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) con éster metílico del ácido [6,6] -fenil-C61-butírico (PCBM) como el par electrón D-A en CSO. Sin embargo, el PCBM basado en fullereno no es necesariamente la elección óptima para los aceptores, ya que la CE es relativamente baja. El grafeno puede considerarse como un aceptor de electrones muy prometedor. Además, debido a su gran área superficial y alta movilidad, muestra un alto potencial como material aceptor de electrones en dispositivos fotovoltaicos [16].

Entre la amplia gama de materiales que pueden ser adecuados para las aplicaciones mencionadas anteriormente, los polímeros conjugados tales como polianilina (PAni), politiofeno (PTH), y polipirrol (PPy), son de particular interés. La PAni ha presentado considerable interés debido a su comportamiento eléctrico único, buena estabilidad del medio ambiente en los estados dopados y neutrales, facilidad de síntesis y aplicaciones en diferentes campos [13,17–19].

PAni es un material prometedor para varias aplicaciones; sin embargo, sus propiedades mecánicas no cumplen con los requisitos, ya que, al igual que otros polímeros conductores, no es fácilmente procesable. Por lo tanto, grupos de investigación han intentado formar compuestos de PAni con procesabilidad mejorada y propiedades

mecánicas manteniendo, al mismo tiempo, las propiedades electroactivas inherentes del polímero. La síntesis de materiales compuestos se lleva a cabo principalmente a través de la oxidación química [19].

En comparación con las propiedades de un solo material, los compuestos tienen mayor resistencia, buena estabilidad química, excelente propiedad antifatiga, entre otras [20]. Los materiales compuestos son prometedores en las aplicaciones de diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas, dispositivos microelectrónicos inteligentes y sensores de gas. Una estrategia importante es sintetizar nanopartículas con arquitectura "núcleo-coraza" [21]. Entre los polímeros conductores, la polianilina (PAni) es relativamente popular debido al bajo costo, fácil proceso de síntesis, buena conductividad eléctrica e interesantes propiedades redox [19]. Por otro lado, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) se destaca por su gran estabilidad térmica, estrecha banda prohibida, alta conductividad y transparencia óptica [21–23].

La síntesis de emulsiones híbridas núcleo-coraza inorgánico (nanopartículas)-orgánicos (polímeros), se llevan a cabo con el fin de mejorar la adherencia interfacial entre el componente inorgánico y el polímero, y prevenir la agregación de nanopartículas inorgánicas. Las nanopartículas inorgánicas, generalmente, se modifican con agentes de acoplamiento tipo silano mediante un método químico. Diferentes nanopartículas inorgánicas encapsuladas por diferentes polímeros, pueden aportar diferentes propiedades al material [20].

Entre los polímeros conductores, PEDOT ha sido el más utilizado, teniendo varias ventajas, como su alta funcionalidad y transparencia. Además, se comporta como una

barrera para el oxígeno que puede difundirse desde el ánodo hacia el dispositivo. Las celdas fotovoltaicas inorgánicas demostraron que cuando el poli(3,4 etilendioxitiofeno) dopado con poli(estiren sulfonato) PEDOT:PSS se procesa con sorbitol, la conductividad de las películas recubiertas por centrifugación aumenta y permite dispositivos de trabajo libres de ITO [24]. Por otro lado, PAni ha aparecido como un candidato muy atractivo debido a su transparencia, estabilidad química, síntesis relativamente fácil y conductividad alta. Como PEDOT, PAni pueden actuar como una barrera al oxígeno y como una capa planarizante para inhibir los cortocircuitos eléctricos y mejorar el tiempo de vida del dispositivo, lo que resulta en una mejora del brillo y la eficiencia [24]. La posibilidad de utilizar PAni soluble en agua es más respetuosa con el medio ambiente desde el punto de vista del procesamiento y permite usar una amplia gama de dopantes moleculares solubles en agua [25].

El PEDOT:PSS ha mostrado ser uno de los materiales más exitosos, posee múltiples propiedades comparado con otros polímeros conductores, por ejemplo, reúne un potencial de oxidación bajo, un BG moderado, con una buena estabilidad en el estado oxidado, una considerable alta conductividad, excelente actividad electrocatalítica, buena capacidad para formar películas y relativo bajo costo [23,26–28].

Aunque el PEDOT: PSS es insoluble en disolventes orgánicos, se emplea a menudo como un material transparente que transporta huecos en las celdas orgánicas debido a su alta conductividad, procesamiento simple y función de trabajo adecuada [29]. Por lo tanto, varios materiales altamente conductores, como los nanotubos de carbono (CNT), polihexiltiofeno y polianilina (PAni), se han estudiado como posibles reemplazos para PEDOT:PSS como HTL [30]. Dopando el PEDOT con PSS permite que aumente su

solubilidad en medios acuosos, facilitando su deposición sobre superficies con ITO a través de recubrimiento por centrifugación, el método más común empleado en la fabricación de los dispositivos orgánicos. Aunque el recubrimiento por centrifugación es un medio barato, rápido y simple de depositar materiales líquidos, puede desperdiciar mucho material, haciéndolo menos atractivo para los procesos de fabricación [30].

Los materiales compuestos como PANi-grafeno combinarían las ventajas de ambos, el grafeno (alta movilidad electrónica) y la PANi (selectividad, química específica, la conductividad y la reversibilidad electroquímica) [31]. Ha sido recientemente demostrado que el óxido de grafeno actúa como un contraión del PANi. El grafeno reúne una serie de ventajas que lo hacen mejor que otras partículas de carbono, tales como una extraordinaria movilidad electrónica y bajo costo de producción por oxidación / reducción de grafito [31,32]. Por ejemplo, el PEDOT-grafeno, PEDOT-CNT, PEDOT-nanopartículas o PANi-Pt se han utilizado películas híbridas con éxito como contraelectrodos en DSSC [33]. Tales películas híbridas utilizadas para materiales de contraelectrodo han dado lugar a una eficiencia máxima. Por otra parte, las nanopartículas de oro (NP Au) nunca han sido utilizadas como electrodos, ni en las películas híbridas con otros materiales. Se ha demostrado un aumento en la absorción de luz tras la excitación de la resonancia de plasmones de NPAu y NPAg, dando lugar a corrientes fotoeléctricas mejoradas [33].

Compuestos que combinan materiales base carbono, también han mostrado efectos sinérgicos con respecto a sus propiedades electroquímicas y catalíticas [28]. Hasta la fecha, el grafeno y sus materiales derivados han creado un inmenso interés en la ciencia y tecnología, debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, con

un potencial en aplicaciones electrónicas, óptica y los futuros dispositivos colectores de energía [16,34].

La estructura sp^2 carbono-carbono covalente en el grafeno, que sirve como el bloque de construcción para materiales derivados de carbono, incluyendo grafito y CNT, especialmente, ha atraído mucha atención, ya que se demostró experimentalmente que el material es estable en condiciones ambientales [16]. Los fuertes enlaces covalentes entre átomos de carbono proporcionan conductividad, transparencia, alta estabilidad química y térmica [35].

Por otra parte, las propiedades de los materiales de grafito, como los CNT, nanofibras de carbono y óxido de grafito (GO) han recibido atención debido a sus propiedades físicas y químicas que no están disponibles en otros materiales, una estructura molecular muy interesante, fuerte resistencia mecánica, alta área superficial y alta capacidad de conductividad que mejora la transferencia electrónica [36,37]. Además, ha demostrado ser un material potencial para su implementación como cátodo para celdas solares debido a la alta conductividad eléctrica, conductividad térmica alta, alta transmitancia, y excelentes propiedades mecánicas [16].

La generación de portadores de carga en nanoestructura híbrida de polímero conjugado / puntos cuánticos (QD) ha prestado gran interés recientemente, ya que estos materiales son prometedores para aplicaciones optoelectrónicas con potencial en la recolección de luz por la transferencia de energía [38]. Además, ofrecen una buena respuesta a la luz en un amplio rango, utilizando el efecto cuántico de los QD. Moléculas orgánicas donadoras se mezclan con moléculasceptoras en una

separación de fases nanométrica. Con la ayuda de las dos fases interpenetradas, los portadores de carga podrían ser convenientemente transportados y recogidos después de la disociación de los excitones [39].

II. MARCO TEORICO

Desde el punto de vista fundamental, un polímero conjugado (PC) es básicamente un sistema multicromofórico, en el que los electrones de cada unidad monomérica están deslocalizados sobre una parte significativa de la cadena. Sus propiedades dependen tanto de la longitud de cadena del polímero y la disociación efectiva de los excitones. Los PC poseen gran sección transversal de absorción debido a las transiciones de deslocalización de electrones del estado fundamental (S_0) al estado excitado (S_n) [38,40]. El eteno (Fig. 1 (a)), butadieno y benceno (Fig. 1 (b)) son elementos básicos en sistemas conjugados. La propiedad esencial de la conjugación es que los electrones π son mucho más móviles que los electrones σ , ya que pueden saltar de un sitio a otro entre los átomos de carbono con una barrera de energía potencial más baja en comparación con el potencial de ionización (Fig. 1 (c)). El sistema de electrones π tiene todas las características electrónicas esenciales de los materiales orgánicos: la absorción y la emisión de la luz, la generación y el transporte de carga.

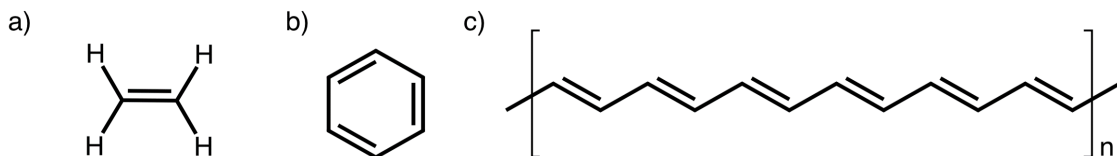


Figura 1. Modelo de moléculas y polímeros conjugados. a) eteno; b) benceno; c) poliacetileno.

El proceso de conversión de luz en electricidad se describe esquemáticamente en la Figura 2 mediante las siguientes etapas: absorción de un fotón que conduce a la formación de un estado excitado, es decir, la creación del par electrón-hueco (excitón); la difusión del excitón, la separación de carga, y el transporte de carga a los respectivos electrodos [41,42]. Un electrón puede ser excitado desde el HOMO al LUMO al ser expuesto a la luz. Para generar la corriente, estos electrones-huecos (excitones) de la banda deben separarse, para que esto ocurra uno de los factores importantes es que los niveles energéticos deben estar ordenados de tal forma que faciliten el movimiento del electrón hasta llegar al cátodo. Después de la foto-excitación un electrón es promovido del HOMO al LUMO, el electrón puede ser retenido por el respectivo electrodo, siempre y cuando la diferencia de potencial entre el potencial de ionización del donador y la afinidad electrónica del aceptor es mayor que la energía de enlace del excitón [50]. Las CSO se basan en un material donador (D) y un material aceptor (A), resultando una heterounión entre estos. La absorción de fotones solares crea excitones, que se difunden en la interface del D/A, en la que se disocian en los huecos y electrones libres por el campo eléctrico. Este tipo de heterounión se puede crear con dos tipos de arquitecturas: heterounión bicapa y heterounión en bulto. Las celdas solares construidas en BHJ combinan las ventajas de fácil fabricación y mayor CE debido a la alta interfaces del donador/aceptor [3].

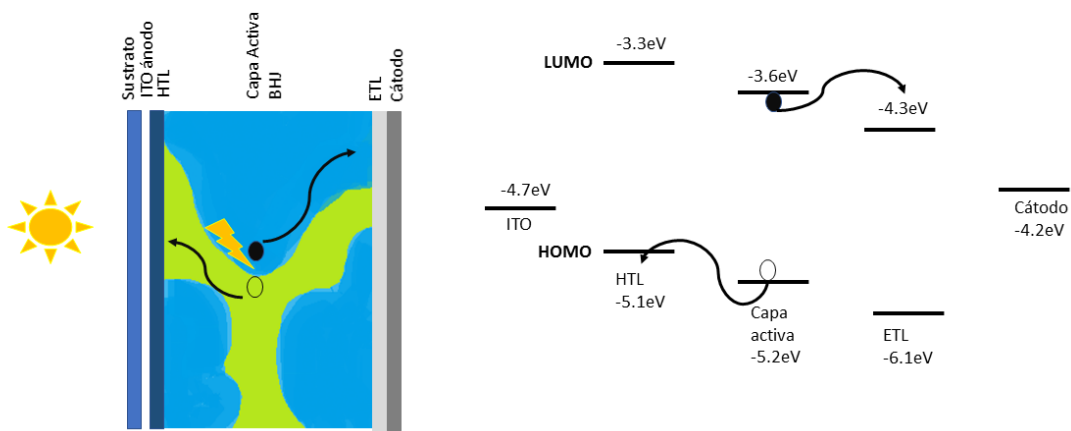


Figura 2. Esquema del fenómeno fotoeléctrico en una celda solar orgánica.

Los materiales orgánicos tienen un gran BG, por esta razón sólo una pequeña porción de la luz solar incidente es absorbida. Los polímeros semiconductores tienen BG superiores a 2 eV [43], lo que limita la posible recolección de fotones de la energía solar aproximadamente en 30%. Sin embargo, los coeficientes de absorción de los materiales orgánicos son altos del orden de 10^5 cm^{-1} , lo que es suficiente para que sólo 100 nm de espesor absorban fotones cuando un contacto posterior reflectante es utilizado [44].

Sin embargo, los sistemas BHJ logran rendimientos óptimos con una capa activa de 100 nm de espesor, pero es muy difícil fabricar capas uniformes reproducibles y sin defectos con tales espesores en grandes áreas a altas velocidades de impresión, como se requiere en la comercialización futura de tecnologías solares orgánicas [45]. Además, las capas delgadas (100 nm) que comprenden los materiales BHJ indicados no absorben completamente la luz incidente, mientras que el uso de capas con espesores de 250-300 nm permiten una utilización casi total de la luz incidente [24].

Polímeros conjugados con muy pequeño BG presentan conductividades intrínsecas ha representado muchos esfuerzos experimentales y teóricos. Las propiedades electrónicas y ópticas intrínsecas de un material se rigen por el BG, por lo que son esenciales en el diseño de estos polímeros para entender la evolución del BG en los PC relacionado con sus estructuras químicas [46]. Los polímeros conjugados más estudiados incluyen politiofeno, poli-anilina, poli-fenileno-vinileno, polipirrol, el poliacetileno y de sus derivados [46].

Dentro del campo de los polímeros conjugados, los polímeros con un BG bajo son particularmente interesantes debido a su gran capacidad de absorción de luz solar (visible e infrarrojo cercano), su elevada conductividad intrínseca en estado neutro y su transparencia en estado dopado [47]. Estas propiedades han posibilitado que los polímeros con un BG bajo sean objeto de un gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, transistores con efecto campo o dispositivos electrocrómicos [10,48,49].

El BG se define como la diferencia entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO) en el polímero [43]. Una forma de lograr una mejor absorción de la luz solar es el uso de polímeros conjugados con un BG bajo de 1.8 eV o inferior que corresponde a una absorción de hasta 700 nm o inferior [50]. Hay varios factores que influyen en el BG de un PC, entre ellas se encuentran: transferencia de carga dentro de la cadena, la alternancia de enlaces de larga duración, los efectos de los sustituyentes, las interacciones intermoleculares, longitud de conjugación [43].

Las propiedades ópticas y electrónicas de los PC son debidas al limitado número de estados energéticos próximos al HOMO y al LUMO. De acuerdo con la teoría de bandas, al HOMO se le conoce como banda de valencia mientras que al LUMO se le conoce como banda de conducción. Las bandas en los polímeros conjugados durante su crecimiento mediante la incorporación de sucesivos monómeros se representa en la Figura 3. El BG del polímero depende de la separación entre los niveles energéticos HOMO y LUMO del monómero inicial, que es función de la hibridación de los niveles en el polímero [43].

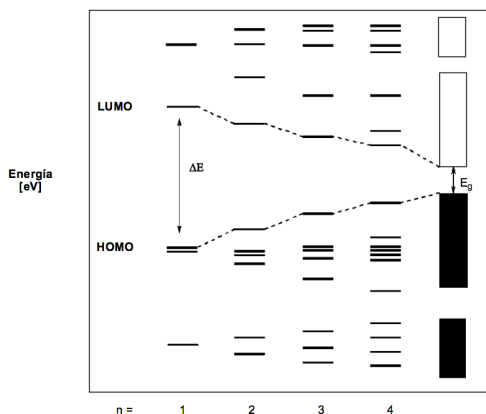


Figura 3. Banda prohibida en diferentes estados de polimerización.

Por otra parte, ΔE (HOMO-LUMO) depende de varios factores estructurales: longitud de cadena, alternancia de enlace, estructura plana, presencia de donadores o aceptores y la energía de resonancia estabilizadora de anillos aromáticos. Por lo tanto, considerando todos estos factores es posible modular la banda prohibida final en los sistemas π -conjugados con el fin de obtener valores menores a 1.8 eV y para ello se han desarrollado una serie de aproximaciones sintéticas. Una de ellas consiste en la introducción de espaciadores de tipo vinil entre unidades aromáticas para reducir el ángulo de torsión y con ello el BG final del PC [51,52].

Junto con estas dos rutas relativamente específicas se han desarrollado otras dos estrategias más generales para la obtención de polímeros con bajo BG, una basada en la búsqueda de sistemas tipo quinoide en el estado fundamental y otra consistente en la síntesis de sistemas donador-aceptor [53,54]. Ha sido demostrado que el donante-aceptor (D-A), tipo copolímero, podría ser una estrategia eficaz en el control del BG en polímeros semiconductores [10,55]. De acuerdo con los cálculos teóricos de la estructura electrónica, la mezcla de tales segmentos de monómero con mayor HOMO y LUMO inferior es eficaz para reducir la banda prohibida debido a la transferencia de carga dentro de las cadenas [43,54].

El BG y el control de los niveles de energía molecular son de crucial importancia para el rendimiento del dispositivo. El desajuste de los espectros de absorción del polímero y el espectro de radiación solar es una de las razones de las bajas eficiencias de los dispositivos. La modificación química de la estructura de polímeros semiconductores es un enfoque común que conduce a la optimización de los BG. La extensión del grado de conjugación conduce a una mejora, en términos de intensidad, y desplazamiento hacia el rojo de los espectros de absorción de los polímeros conjugados. A medida que la colección de radiación se amplía y se pueden absorber más fotones, lo que contribuye a la conversión de energía, la diferencia entre los niveles de HOMO y LUMO del polímero disminuye, por lo que se reduce la banda prohibida. La fracción de luz absorbida dependerá de cada material, las regiones de absorción de interés son el Visible (400-780 nm) del cual el 45% de esta radiación llega a la superficie terrestre y el infrarrojo cercano (NIR) (780-2500 nm) que logra llegar un 48%, debido a que el mayor porcentaje de fotones es absorbido en estas regiones (Figura 4).



Figura 4. Espectro electromagnético y porcentajes de radiación que llegan a la superficie terrestre.

Las celdas solares a base de PC (CSO/polimérico) han ganado mucha atención desde el descubrimiento de la celda heterounión en bulto en 1995 [56,57], las cuales pertenecen a la tercera generación de estos dispositivos fotovoltaicos.

La fabricación de una celda solar BHJ se realiza con la mezcla física de un donador (tal como un polímero conjugado donador) con un aceptor (tal como un fullereno). La interface con el donante/aceptor (y por lo tanto los sitios de separación de carga) se encuentran al azar por toda la película, por lo que es más fácil para un excitón llegar a una interface con el donante/aceptor y dissociarse. En la literatura se pueden encontrar artículos sobre el ensamblado de CSO con una arquitectura BHJ utilizando polímeros conjugados (por ejemplo, MEH-PPV, P3HT) como donador y derivados del fullereno (por ejemplo, PCBM) como el aceptor [3,60]. También el grafeno ha demostrado incrementar la absorción de la capa activa en la celda siendo empleado como electrodo, ver Figura 5 [61]. Recientemente, el interés en la incorporación de grafeno en la CSO ha ido en aumento, en particular en el electrodo transparente y facilita el transporte de huecos [62]. La combinación de materiales inorgánicos y orgánicos para mejorar la eficiencia de las celdas ha sido más frecuentemente investigada, un ejemplo son ftalocianinas metálicas y oligotiofenos con propiedades donantes y C60 como aceptor [63]. Las ventajas básicas de este material son su buen transporte de excitones y la posibilidad

de controlar la movilidad, BG y la estructura ordenada, cambiando el número de anillos de tiofeno y haciendo químicamente modificaciones y sustituciones [64].

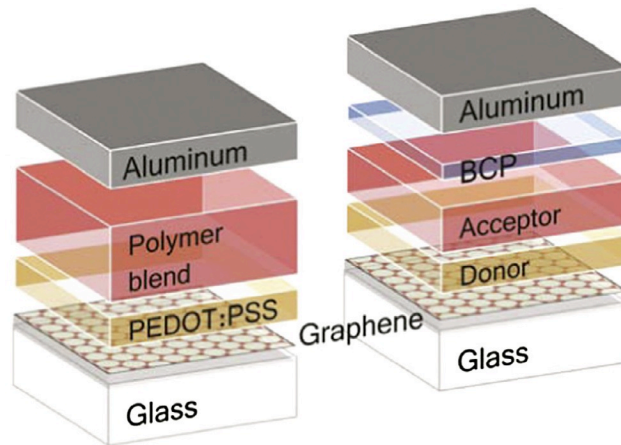


Figura 5. Esquema de la heterounión en bulto y bicapa en una celda solar, empleando grafeno como cátodo.

III. JUSTIFICACION

Las celdas fotovoltaicas orgánicas basadas en polímeros (CSO), que pueden convertir la luz solar en electricidad, han atraído considerable atención como una fuente de energía renovable tanto en el ámbito académico como en la industria, debido a su bajo costo, facilidad de fabricación y compatibilidad con sustratos flexibles [35,65,66]. Además de su bajo peso y flexibilidad otras ventajas renombradas de las OSC son, semitransparencia, fácil integración en otros productos, las nuevas oportunidades de mercado, significativamente bajos costos de fabricación en comparación con las tecnologías convencionales, bajo impacto ambiental durante la fabricación y operaciones [1,7,67].

Las CSO que se consideran las más prometedoras, para aplicaciones prácticas son las BHJ. El método más común para construir celdas solares poliméricas de BHJ es mediante la mezcla física de dos materiales, un donador de electrones y aceptor de electrones [27]. El BG requerido para los polímeros donantes es 1.2 - 1.7 eV para lograr rendimientos de conversión altos resultando en una alta eficiencia de las celdas. Además del BG, varias otras propiedades, incluyendo soporte (huecos y electrones) la movilidad y la adaptación de solubilidad entre polímeros donantes y aceptores, también son cruciales para lograr alta eficiencia de las CSO [9,10].

Como resultado de la mejora de los componentes en la capa activa, la estructura del dispositivo y las técnicas de fabricación, el rendimiento de las celdas solares ha aumentado recientemente, alcanzando una eficiencia de conversión de hasta 7-8% bajo una AM 1.5G (AM = masa de aire) iluminación solar simulada con una arquitectura de dispositivo de heterounión en bulto (BHJ) [1,35]. En la Tabla 1 se muestran arreglos de celdas y eficiencias reportadas por otros autores.

Tabla 1. Eficiencia de conversión de materiales reportados.

MATERIAL	% EFICIENCIA DE CONVERSIÓN	REFERENCIA
rGO	6.81	[16]
Grafeno/PEDOT	6.26	[16]
rGO/PAni	6.15	[16]
Grafeno	7.86	[28]
PAni/G 8%wt	7.70	[68]
PEDOT:PSS/P3HT:PCBM	5.0	[44]
PEDOT/NP Au (CE)	3.2	(Koussi-Daoud <i>et al.</i> , 2014)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/AI	3.44	(Bae <i>et al.</i> 2014)
ITO/PAni:GO(2.5)/P3HT:PC ₆₁ BM/AI	4.23	(Bae <i>et al.</i> 2014)

IV. HIPOTESIS

Los polímeros conjugados tipo donador y aceptor, que contienen semiconductores nanocristalinos y/o nanopartículas metálicas, con base en sus propiedades ópticas y eléctricas, favorecen la transferencia electrónica en una celda solar tipo heterounión en bulto.

V. OBJETIVO

Obtener polímeros conjugados tipo donador y aceptor que contienen semiconductores nanocristalinos y/o nanopartículas metálicas con propiedades adecuadas para su potencial aplicación en una celda solar tipo heterounión en bulto.

Objetivos particulares

- Desarrollar un método de síntesis para obtener polímeros semiconductores tipo donador y aceptor, tales como PEDOT y PANi.
- Dispersar en la matriz polimérica los semiconductores nanocristalinos o nanopartículas metálicas, tales como QD's de CdTe y NP de Au, promotores en la absorción de fotones.
- Obtener capas delgadas, del orden de 100-150 nm, a través de recubrimiento por centrifugación, que cumplan con las características apropiadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.
- Evaluación preliminar del desempeño de los composites desarrollados mediante el ensamble y caracterización de una celda solar tipo heterounión en bulto.

VI. EXPERIMENTACIÓN

Materiales

Monómero de EDOT, etilen dioxitiofeno, (Sigma-Aldrich), hojuelas de grafito (Alfa Aesar), permanganato de potasio (KMnO_4) (Fermont), peróxido de hidrogeno (H_2O_2) (Golden Bell), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Fisher Scientific), ácido clorhídrico (HCl) (Sigma-Aldrich), nitrato de sodio (NaNO_3) (Productos químicos Monterrey), cloruro de hierro III hexahidratado (FeCl_3) (Sigma-Aldrich), NMP n-metil piridona (Sigma-Aldrich), SDS Dodecilsulfato sódico (Acros), DS-AN (Producto recristalizado a partir de SDS y Anilina), agua destilada (Golden Bell), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Persulfato de sodio (APS) (Sigma-Aldrich), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Sulfato férrico (J.T. Baker), PSS (poliestiren sulfonato) (Sigma-Aldrich), monómero de anilina (Acros), nanopartículas de oro (Sigma-Aldrich), puntos cuánticos CdTe (Sintetizadas por el Instituto Tecnológico de Tijuana), vidrio con recubrimiento de ITO (Sigma-Aldrich), fulerenos (C_{70}) (Sigma-Aldrich), field metal (Alfa Aesar), cloroformo (Faga Lab), etanol (Fermont), diclorometano (Fermont), polímeros comerciales (P3HT, P3OT, P3DDT, PCDTBT, PCPDTBT) (Sigma-Aldrich), isopropanol (Honey Well), acetona (Fermont), ftalocianinas de cobre y zinc (CuPc/ZnPc) (Sigma-Aldrich), Metanol (Fermont). Todos los reactivos se usaron directamente del envase de ser lo contrario se especifica.

6.1 Síntesis de los materiales.

6.1.1 Síntesis de poli(3,4 etilendioxitiofeno) dopado con poli(estiren sulfonato)

En un matraz erlenmeyer equipado con barra magnética se solubilizaron 10 g de PSS en 5 g de agua. Posteriormente, se agregaron 0.2 g ($8.4 \cdot 10^{-4}$ moles) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y enseguida, se goteó lentamente 0.1 g de EDOT ($7.0 \cdot 10^{-4}$ moles). Para homogenizar el sistema se sonificó durante 30 min, y finalmente, se goteó 0.001 g ($2.5 \cdot 10^{-6}$ moles) de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. La polimerización se dejó por 24 h con agitación magnética. El producto se recuperó mediante centrifugación. Posteriormente, se purificó mediante lavados con agua destilada y finalmente, se caracterizó mediante voltametría cíclica, FT-IR, absorción de UV-VIS y SEM.

6.1.2 Síntesis de grafito oxidado (GO)

Mediante una modificación del método Hummer's se oxidaron las hojuelas de grafito [69]. Se mezclaron 1 g (0.83 moles) de hojuelas de grafito, 5 g (0.05 moles) de nitrato de sodio y 23 mL de ácido sulfúrico (98%) en un matraz de tres bocas de 500 mL, siendo previamente enfriado a 0°C en un baño de hielo. Se mantuvo agitación vigorosa y se agregaron 3 g (0.018 moles) de permanganato de potasio, mientras se mantenía una temperatura de 20°C ; enseguida, se procedió a remover el baño de hielo, conservando una temperatura de 35°C por 30 min. Después de 30 min se vertieron 46 mL de agua, a una velocidad lenta, manteniendo una temperatura no mayor a 98°C por

15 min. La suspensión fue diluida en 140 mL de agua tibia tratada con 3% de peróxido de hidrógeno. Finalmente, se filtró la suspensión por medio de un lavado con 140 mL de agua. El producto se recuperó por centrifugación. Posteriormente, el grafito oxidado (GO) se caracterizó por medio de voltametría cíclica, rayos X y FT-IR.

6.1.3 Polimerización de EDOT

La polimerización de EDOT (BP) se llevó a cabo en un matraz de tres bocas empleando en atmosfera de nitrógeno. La relación molar de reactivos fue de 5:1:10 EDOT:FeCl₃:H₂O₂ respectivamente. Primeramente, se disolvieron 0.5 g ($1.7 \cdot 10^{-3}$ moles) de SDS en 15 mL de agua, enseguida, se adicionó 0.3 g ($2.1 \cdot 10^{-3}$ moles) de EDOT mediante goteo y se sonificó por 30 min. Después se disolvieron 0.1142 g ($6.7 \cdot 10^{-4}$ moles) de FeCl₃ en 5 mL de agua tridestilada, esta solución se administró por goteo al reactor. Transcurrida 1 h se adicionaron 3 gotas de HCl y finalmente 0.1428 g ($4.1 \cdot 10^{-3}$ moles) de H₂O₂ (Fig. 6) (Tabla 2) [70]. Se mantuvo la temperatura controlada a 25°C por 48 h. El producto se recuperó por centrifugación removiendo el sobrenadante y adicionando más agua para lavarlo, este procedimiento se repitió al menos 4 veces. La muestra se caracterizó por medio de voltametría cíclica

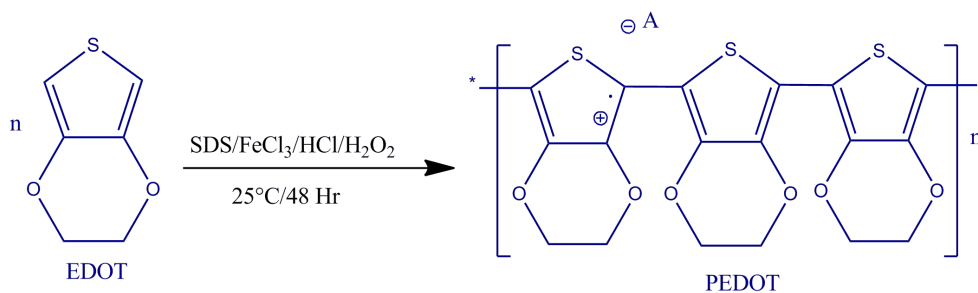


Figura 6. Polimerización via oxidativa mediante reacciones Fenton

6.1.4 Polimerización vía emulsión EDOT/DS-AN

La polimerización vía emulsión (E) se llevó a cabo en un matraz de tres bocas bajo una atmósfera de nitrógeno con una relación (5:1:10) EDOT/DS-AN:FeCl₃:H₂O₂ respectivamente. Primeramente, se disolvió DS-AN en 15 mL de agua, mediante goteo se adicionaron 0.3 g ($2.1 \cdot 10^{-3}$ moles) de EDOT y se sonificó durante 30 min, luego se disolvió el FeCl₃ en 5 mL de agua y se administró por goteo al reactor, transcurrida 1 h se adicionaron 3 gotas de HCl y finalmente, se agregó el H₂O₂. Se mantuvo la temperatura controlada a 25°C por 48 h (Fig. 7). El producto se recuperó por centrifugación removiendo el sobrenadante y adicionando más agua para lavarlo, este procedimiento se repitió al menos 4 veces. Para cada sistema variaron las concentraciones de reactivos (Tabla 2). La muestra (PEDOT-co-PANi) se caracterizó por medio de voltametría cíclica, absorción de UV-VIS y FT-IR.

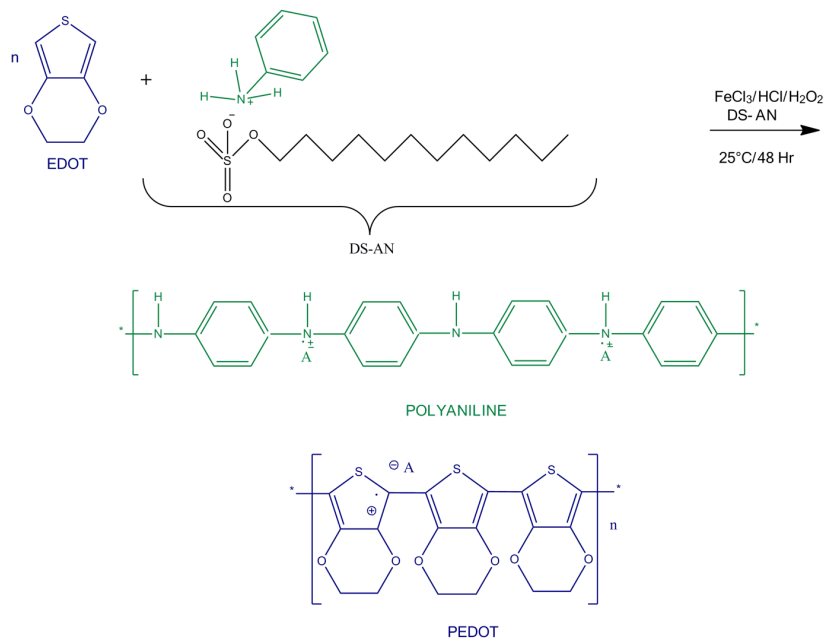


Figura 7. Polimerización vía emulsión de EDOT/DS-AN

6.1.5 Polimerización núcleo coraza de EDOT/DS-AN

Etapa I. La síntesis del compuesto se realizó a través de una polimerización oxidativa núcleo-coraza (NC). Los pasos para la polimerización del monómero de EDOT son, en un matraz de tres bocas se llevó a cabo la reacción en una atmósfera de nitrógeno en una proporción (5: 1: 10) (EDOT:FeCl₃:H₂O₂), respectivamente. Primeramente, se disolvieron 0.064 g ($2.2 \cdot 10^{-4}$ moles) de SDS en 15 mL de agua, a continuación, se añadieron 0.3 g ($2.1 \cdot 10^{-3}$ moles) de EDOT, en sonificación durante 30 min, luego se disolvieron 0.1142 g ($6.7 \cdot 10^{-4}$ moles) de FeCl₃ en 5 mL de agua, siendo administrado al reactor por goteo, después de 1 h, se añadieron 3 gotas de HCl y finalmente, 0.1428 g ($4.1 \cdot 10^{-3}$ moles) de H₂O₂. Controlando la temperatura a 25 °C durante 48 h. En esta etapa se llevó a cabo la incorporación de los agentes funcionalizantes (CuPc, ZnPc, NPAu, QD CdTe) (Tabla 2).

Etapa II. Después de dos días se adicionaron 0.05 g del PEDOT a 0.05 g ($1.3 \cdot 10^{-4}$ moles) de DS-AN previamente disuelto en 10 mL de agua, con agitación constante durante 3 h; posteriormente, se incorporó el APS 0.037 g ($1.6 \cdot 10^{-4}$ moles) y se dejó reposar la reacción durante 48 h a 5°C (Fig 8 y 9) [71]. El producto se recuperó por centrifugación removiendo el sobrenadante y adicionando más agua para lavarlo, este procedimiento se repitió al menos 4 veces.

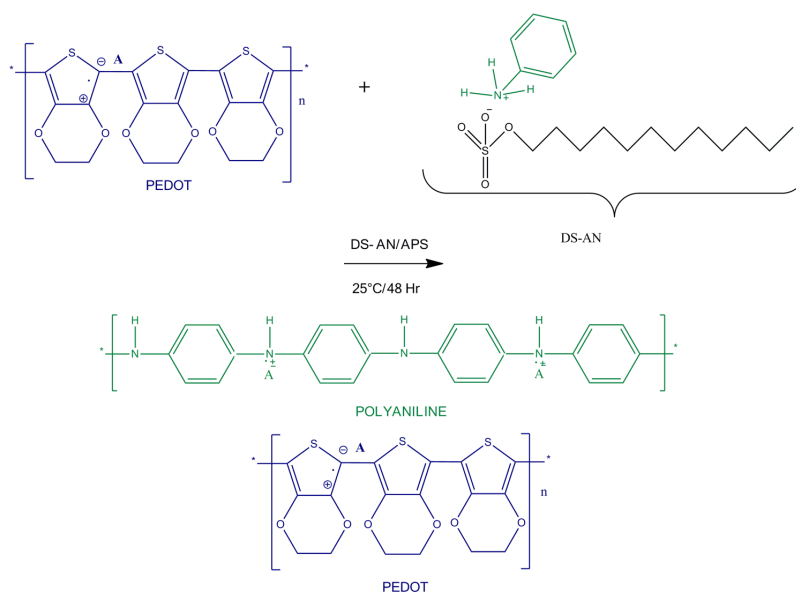


Figura 8. Polimerización núcleo coraza de EDOT/DS-AN

Tabla 2. Sistemas de las distintas metodologías

Exp	H ₂ O ₂ (g)	H ₂ O (mL)	EDOT (g)	DS-AN (g)	APS	HCl (gotas)	FeCl ₃ (g)	SDS (g)	BLANCO PEDOT (BP) (g)	Nombre de la muestra	Agentes funcionalizantes (g)
E	0.5g	15	0.3	0.05		3	0.105			0.05*	
	0.099	15	0.3	0.10		3	0.229			0.1*	
	0.12	15	0.3	0.15		3	0.294			0.15*	
	0.15	15	0.3	0.20		3	0.36			0.2*	
	0.18	15	0.3	0.25		3	0.42			0.25*	
	0.21	15	0.3	0.30		3	0.49			0.3*	
NC	0.14	15	0.3			3	0.11	0.064		B P*	
		10		0.05	0.037				0.05	B2*	
		10		0.025	0.019				0.5	0.025*	
		10		0.05	0.039				0.5	0.05*	
CuPc o ZnPc		10		0.05	0.037				0.05	PDcCuPc*/ PDZnPc*	0.03
NPAu		10		0.05	0.037				0.05	PDNPAu*	0.001
CdTe		10		0.05	0.037				0.05	PDcdTe*	0.001
Mezcla física	0.14	15	0.3	0.3	0.22	3	0.11	0.064		PEDOT/PAni */**	

*Todos los sistemas se repitieron tres veces y fueron caracterizados para garantizar repetibilidad.**Se

elaboró una mezcla física (con la misma metodología de síntesis, pero cada uno por separado) de ambas polimerizaciones con el propósito de llevar a cabo la elaboración de la BHJ, de acuerdo a lo reportado en la literatura y así obtener un dispositivo que pueda ser comparado con otros dispositivos existentes [72–75]

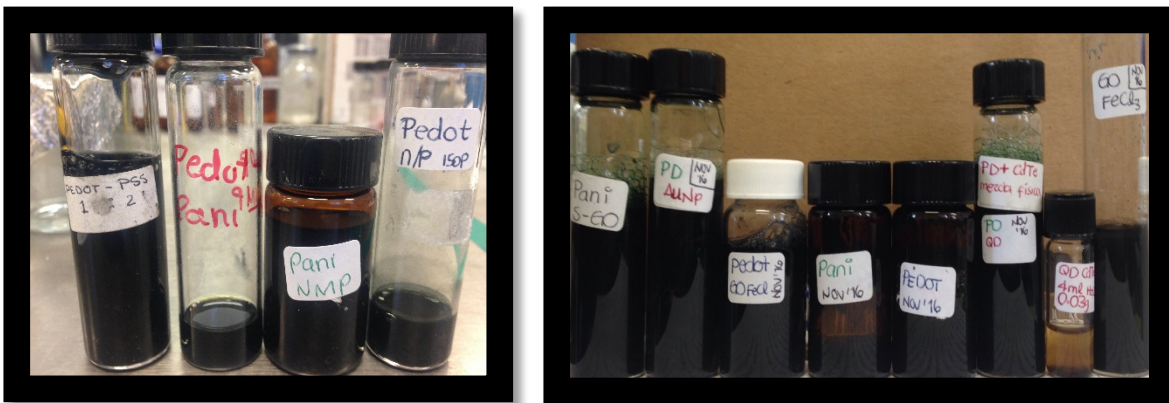


Figura 9. Materiales sintetizados empleados para el ensamblaje de las celdas solares

6.1.6 Exfoliación de grafito oxidado

Síntesis de grafito oxidado con FeCl_3 (GF)

En un vial se colocaron 0.09 g de grafito oxidado (método Hummers) en 20 mL de agua con 0.03 g ($1.8 \cdot 10^{-4}$ moles) FeCl_3 , en ultrasonido durante 6 h, la suspensión amarillenta fue purificada mediante ciclos de centrifugación y lavados con agua abundante. Este procedimiento fue repetido 3 veces, para ser empleado posteriormente.

Síntesis de los compuestos de grafito oxidado: FeCl_3 :PEDOT (GFP)

Al producto de la síntesis de $\text{GO}:\text{FeCl}_3$ se evaporó el solvente y se empleó únicamente la materia seca.

De éste, se colocaron en tres viales distintos 0.064 g, 0.021 g y 0.01 g ($2.2 \cdot 10^{-4}$, $7.2 \cdot 10^{-5}$, $3.4 \cdot 10^{-5}$ moles) de SDS en 20 mL de agua cada uno, con 0.12 g de $\text{GO}:\text{FeCl}_3$. Posteriormente, se gotearon a cada vial 0.3 g, 0.1 g y 0.05 g ($2.1 \cdot 10^{-3}$, $7.0 \cdot 10^{-3}$, $3.5 \cdot 10^{-4}$ moles) de EDOT, respectivamente, durante 30 min en ultrasonido, enseguida, se adicionaron 3 gotas de HCl. Después de haber goteado el HCl y dejar transcurrir 1 h se

gotearon 0.1428 g, 0.047 g y 0.023 g ($4.1 \cdot 10^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{-3}$, $6.7 \cdot 10^{-4}$ moles) de H_2O_2 . Controlando la temperatura a 25°C durante 48 h. El producto fue purificado mediante ciclos de centrifugación y lavados con metanol.

Tabla 3. Síntesis de Grafito Oxidado:FeCl₃:PEDOT

Exp	GO (g)	FeCl ₃ (g)	GF (g)	H ₂ O (g)	SDS (g)	PEDOT (g)	H ₂ O ₂ (g)	Relación % en peso
GO: FeCl ₃ (GF)*	0.09	0.015		20				
GO: FeCl ₃ :PEDOT (GFP1)*		0.015	0.12	20	0.064	0.3	0.1428	(1:0.33:3.33)
GO: FeCl ₃ :PEDOT (GFP2)*		0.015	0.12	20	0.021	0.1	0.047	(1:0.16:1.1)
GO: FeCl ₃ :PEDOT (GFP3)*		0.015	0.12	20	0.01	0.05	0.023	(1:0.16:0.55)

*Todos los sistemas se repitieron tres veces y fueron caracterizados para garantizar repetibilidad.

6.1.7 Síntesis de PAni/S-GO

Primeramente, se sintetizó el grafito oxidado sulfonatado, mediante la reacción de 0.046 g ($2.6 \cdot 10^{-4}$ moles) de ácido sulfanílico y 0.018 g ($2.1 \cdot 10^{-4}$ moles) de $NaNO_3$ en 10 g de H_2O destilada y 0.5 g de (1 N HCl) en baño de hielo. La solución fue agregada a una dispersión de GO en baño de hielo, a agitación constante, durante 2h. Luego de lavar la dispersión con H_2O se centrifugó y el remanente se redispersó en 75 g de H_2O [69,76]; posteriormente, se polimerizó *in situ* el monómero de anilina. Se disolvió 0.1 g de SGO en 100 mL de agua destilada, sonificandolos durante 20 min. Enseguida, 9.3 mL de anilina y 9 mL de HCl fueron agregados manteniendo agitación magnética. La dispersión se llevó a cabo en baño de hielo de 0-5°C con agitación magnética durante 3 h; finalmente, se adicionaron 5.7 g ($2.4 \cdot 10^{-2}$ moles) de APS y se dejó reposar la polimerización durante 48 h a 5°C (Figura 2).

6.1.8 Polímeros comerciales.

En la Figura 10 se muestran los polímeros comerciales que se emplearon para hacer ensambles de celdas modelo reportadas en la literatura: poli(3-hexiltiofeno) P3HT, poli(3-octiltiofeno) P3OT, Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl) P3DDT, poli[[9-(1-octilnonil)-9H-carbazol-2,7-diil]-2,5-tiofenodiil-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo-2,5-tiofenodiil PCDTBT, poli[2,6(4,4bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3benzothiadiazole) PCPDTBT [14,44,61,67,77]. Estos materiales fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Para generar la heterounión del material donador y aceptor, dispersados en cloroformo o diclorometano, a los cuales posteriormente se les adicionaron fulerenos (C₇₀) en una relación 1:0.5.



Figura 10. Polímeros comerciales empleados para ser empleados como referencia

6.1.9 Deposición de las capas de polímero sobre ITO, por la técnica de recubrimiento por centrifugación.

La deposición de la capa aceptora de huecos (GFP o PAni:SGO, en agua), capa activa (PEDOT-co-PAni:CdTe o NPAu, en agua) (Figura 4), se realizó mediante un proceso completo consta de 4 etapas: en la primera, se suministró la muestra; en la segunda, se hizo girar el cristal a una velocidad angular de 500 rpm durante 1 min; en la tercera etapa, se emplearon 1000 rpm durante 1 min y finalmente, 1500 rpm durante 1 min. Luego de varias metodologías de deposición de los materiales se determinaron las condiciones óptimas de formación de capa delgada, con base en el espesor, determinado mediante microscopia electrónica de barrido.

En cuanto a la deposición de los polímeros comerciales, ésta se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por la literatura [58,78,79]. Grafito oxidado:FeCl₃:PEDOT (GFP) se depositó por centrifugación a 3500 rpm durante 30 s sobre un sustrato recubierto de ITO y posteriormente, se le dio tratamiento térmico a 100°C durante 10 min en aire, la capa activa (polímero comercial:C₇₀) con una relación (1:2 w/w) se depositó de la misma manera (Figura 11)[57].

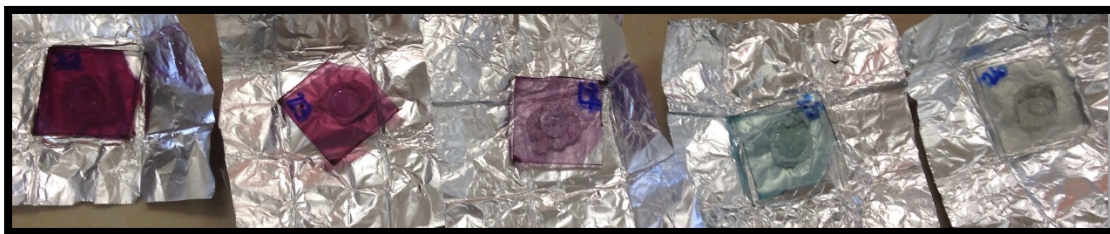


Figura 11. Ensamblaje de celdas solares a base de polímeros comerciales sobre cristales recubiertos con ITO

En la Figura 12 [58,62] se muestran arreglos de CSO, los cuales se tomaron como guía al momento del ensamblaje del dispositivo, en el cual se depositó sobre el sustrato

cubierto de ITO una primer capa, que en todos los casos fue GFP y posteriormente, la capa activa D-A o BHJ, seguida del contra electrodo “Field Metal (FM)”, una mezcla de Bi 32%, In 51% y Sn 17%. A dicho arreglo se le hicieron modificaciones para observar su comportamiento, tales como la adición de una capa transportadora de electrones (PAni:SGO) [12,16,35,62,80]

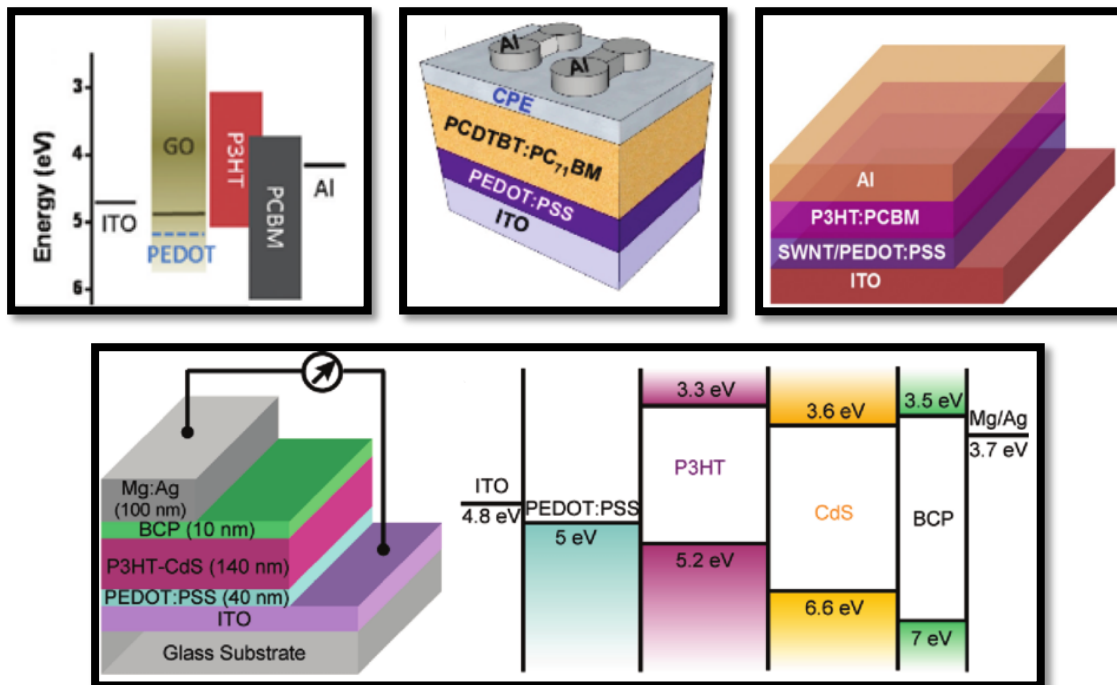


Figura 12. Ejemplos de ensamblaje de celdas solares orgánicas que hacen uso de materiales iguales o similares.

6.1.10 Deposición de la muestra por goteo

Primeramente, se lavaron los vidrios con ITO en ultrasonido con una solución de jabón líquido por 15 min, seguido de un lavado con agua desionizada por 15 min, luego en una solución de isopropanol y acetona 1:1 y finalmente, en una solución al 5% de H₂O₂ bajo irradiación con una lámpara UV. Luego de haber limpiado los vidrios se delimitó el área de trabajo mediante una cinta resistente a la temperatura, a la cual se le hizo una perforación con un área de 0.2 cm²; después, se procedió a gotear las muestras (Tabla

4). Entre cada muestra se aplicó un tratamiento térmico a 100°C por 10 min, finalmente, se colocó el contra electrodo FM, el cual se fundió previamente a 65°C.

Tabla 4. Concentraciones de las soluciones para cada material

Material	Concentración (mol/L)	Material	Concentración (mol/L)
PD-CdTe	0.2	P3HT	0.0004
PD-NPAu	0.2	P3OT	0.0005
PAni-SGO	1	P3DDT	0.0004
P-GO	0.1	PCDTBT	Envase no específica Mw
C ₇₀	0.005	PCPDTBT	0.0003

6.1.11 Deposición de las capas de polímero sobre ITO, por la técnica de recubrimiento por centrifugación.

Se designó un ensamblaje de celda específico en cuanto a lo reportado por distintos autores, en el cual se depositó sobre el sustrato cubierto con ITO una primer capa que en este caso será PEDOT:PSS y posteriormente, la capa activa D-A o BHJ. Dicha deposición se llevó a cabo de la siguiente manera: el PEDOT:PSS se depositó por centrifugación a 3500 rpm durante 30 s sobre un sustrato recubierto con ITO y enseguida, se le dio tratamiento térmico a 100°C durante 10 min en aire. La capa activa (PEDOT:PAni) se depositó de la misma manera, sin embargo, el espesor no fue el esperado, por lo tanto, se corrieron bajo distintas condiciones, ya que se identificó que la baja capacidad para formar capas se debió a la baja solubilidad del polímero en el solvente, la polaridad del solvente, el proceso de síntesis, así como el espesor de las mismas se ve afectado por la cantidad de RPM y el tiempo [12,16,35,57,58,62,78–80].

6.2 Técnicas de caracterización

6.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica se realizó para determinar las diferencias en la estructura química de los polímeros y el copolímero, mediante el corrimiento de bandas características de los materiales. Para el análisis se usó un espectrómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX FT-IR System. Los espectros se obtuvieron por el método de ATR de 4000 a 550 cm^{-1} , infrarrojo medio, para lo cual se preparó una muestra en estado sólido, la cual fue secada por evaporación a temperatura ambiente.

6.2.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica proporciona información cualitativa sobre la electroactividad del material, indicando los estados de oxidación/reducción, los cuales manifiestan la promoción de electrones a lo largo de cadena polimérica. Los voltamogramas se obtuvieron en un equipo Potenciostato/Galvanostato, SOLARTRON SI 1285, en una celda de tres electrodos estándar a temperatura ambiente, utilizando alambre de Pt (área = 0.03 cm^2) como electrodo contador y Ag/AgCl/SAT KCl como electrodo de referencia. El electrodo de trabajo fue elaborado en un cilindro de 4 cm de longitud / 0.5 cm de diámetro relleno con pasta de carbono, con un alambre de cobre insertado a través de un extremo del cilindro, mientras en el otro extremo se deposita la muestra mediante goteo.

Las condiciones de operación fueron a 5 ciclos con 25 mV s^{-1} y 50 mV s^{-1} en el rango de -1.2 a 1 V, con una solución de ácido sulfúrico 0.5M, 1M y 2M, teniendo función como electrolito en el sistema. La preparación de la muestra se realizó en estado sólido la cual se depositó sobre un electrodo de grafito. El software CorrView 2 se utilizó para visualizar los gráficos (Vega et al. 2013).

6.2.3 Espectroscopia de absorción UV-VIS

Esta técnica se llevó a cabo para determinar si el material presenta transiciones electrónicas del estado basal al excitado, mediante la estimulación con radiación electromagnética. Espectros de absorción de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) / compuestos de polianilina fueron adquiridos utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Cary 5000 UV-VIS-NIR), en un intervalo de 200-800 nm. Las muestras fueron preparadas mediante la dispersión en una mezcla de agua tridestilada:muestra (80:20) relación en volumen.

6.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

Dicha técnica es más comúnmente utilizada para determinar temperaturas de transición, como las transiciones vítreas, de fusión y descomposición. Las muestras se midieron en un equipo SDT Q600, TA Instruments, en una atmosfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, de -20°C hasta 185°C .

6.2.5 Análisis Termogravimétricos

Esta técnica nos indica la variación en peso que le ocurre a la muestra mientras se le administra calor durante un tiempo determinado, teniendo como resultado la pérdida de humedad y la descomposición del material, lo que nos permite saber hasta qué temperatura es estable el material. Los materiales se caracterizaron usando un analizador termogravimétrico (TGA-DSC modelo Q 500 Ta Instruments). Los sistemas se llevaron a cabo bajo atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. En el portamuestras de platino se colocaron 16 mg de analito.

6.2.6 Difracción de Rayos X

Esta técnica analítica, en el caso de los materiales de estudio para este trabajo, permite corroborar si el proceso de exfoliación del material compuesto (GFP) ha sido llevado a cabo, mediante la medición de la distancia interplanar del GO. Los picos de rayos X se obtuvieron en un equipo Difractómetro de Rayos X, Xpert MPD Phillips $\theta - 2\theta$. Las muestras se analizaron por el método Rietveld. La preparación de la muestra se realizó en estado sólido.

6.2.7 Microscopía Electrónica de Barrido

La implementación de esta técnica brinda información visual sobre la formación de las capas depositadas sobre el sustrato, además de su espesor. Microscopía electrónica de barrido en modo de transmisión (STEM) se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo (JSM-7401F; JEOL) a 30 kV. Para preparar las muestras, se

dispersaron dos gotas de la muestra sonificando durante 30 min en 20 mL de agua tridestilada. Posteriormente, una gota de la muestra se colocó sobre una rejilla de cobre para microscopia electrónica con membrana de carbono discontinua dejándola secar por algunos minutos.

6.2.8 Espectroscopia Raman

Esta técnica se realizó con el fin de establecer una relación entre los resultados de FT-IR y confirmar estructuras moleculares y arreglos estructurales del material. Los espectros Raman se obtuvieron en modo micro Raman con un espectrómetro Horiba modelo LabRam HR Vis 633 mediante un láser de He-Ne de 632.8 nm con unas resolución de 1 cm^{-1} . Se utilizó un objetivo de 10X realizando la medición en un spot de diámetro aproximado de 25 μm .

6.2.9 Espectroscopia de fluorescencia

Esta técnica al igual que espectroscopía de UV-VIS provee información sobre las transiciones electrónicas del estado excitado al basal, demostrando la capacidad del material para promover electrones, mediante la estimulación mediante radiación electromagnética. Las mediciones se realizaron en un espectrofluorometro HORIBA Fluorolog-3, la configuración del sistema fue en 3D, la fuente de excitación consta de una lámpara de Xenón. Las muestras fueron analizadas en el portamuestras para líquidos en un intervalo de excitación de 250-450 nm y una emisión de 300-750 nm.

6.2.10 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica es un método que se utiliza ampliamente para proporcionar datos sobre las características electroquímicas, como la resistencia a la transferencia de carga, la impedancia de difusión y la resistencia a la solución. Los dispositivos fotovoltaicos se midieron en un simulador solar Oriel LCS-100, con una potencia de entrada de 1.5 AM (100 mW/cm²), en un área activa de 0.2 cm², el rango de frecuencias aplicado fue de 5 MHz to 0.1 Hz a un potencial de perturbación de 10 mV con respecto a un circuito abierto.

6.2.11 Curvas corriente voltaje *I-V*

Esta técnica nos permite establecer una correlación entre el corriente y el voltaje generados por la celda de modo que se puede estimar su eficiencia. Las mediciones de corriente-voltaje iluminadas (*I-V*) se obtuvieron en un simulador solar Oriel LCS-100, con una potencia de entrada de 1.5 AM (100 mW/cm²), los dispositivos fotovoltaicos contaban con un área activa de 0.2 cm².

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Síntesis poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina mediante emulsión

7.1.1 Caracterización de grupos funcionales

Las bandas características correspondientes al PEDOT se presentan alrededor de 1520 y 1351 cm^{-1} atribuyéndoseles a los modos de estiramiento simétrico de C=C y C-C en el anillo de tiofeno. Los modos de vibración del enlace C-S en el anillo de tiofeno se observaron a 983 y 843 cm^{-1} . Las bandas a 1145 y 1053 cm^{-1} se asignaron a la deformación y a los modos de estiramiento del enlace C-O-C del grupo etilendioxi, respectivamente, y la banda a 921 cm^{-1} se debió al modo de deformación del anillo etilendioxi [82,83]. Las bandas correspondientes a la polianilina aparecen en 850, 1100, 1367, y 1646 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los modos de vibración: flexión de C-H (fuera de plano) en anillo de benceno (B), la flexión de C-H (en el plano), el modo de N=(B)=N y estiramiento de N=Q=N, respectivamente [68]. La banda a 1507 cm^{-1} corresponde a los enlaces dobles de C=C. El enlace sencillo N-H (amino) está presente entre 1600-1500 y 600-800 cm^{-1} . La banda a 1367 cm^{-1} corresponde al enlace sencillo de C-N. Las bandas en 2920 y 2845 cm^{-1} son atribuidas a los enlaces C-H como se reporta en la literatura [84,85]. Conforme incrementa la cantidad de DS-AN en el material se observa un cambio en la morfología de las bandas en la región de 3250-3400 cm^{-1} . Además, de 3230-3500 cm^{-1} las bandas son atribuidas a los grupos NH_2 y a los enlaces de estiramiento del grupo N-H [86]. La banda a 1616 cm^{-1} es característica para los todos copolímeros y se define más conforme incrementa la concentración de PAni. Las bandas en el gráfico del copolímero con menor concentración de PAni (0.05)

presentan mayormente características del PEDOT. Conforme incrementa la concentración de PEDOT se aprecia con mejor claridad la presencia del segundo polímero. Dado que todas las características de los copolímeros PEDOT-co-PAni también se pueden encontrar en el espectro de PAni (o PEDOT), se puede concluir que los compuestos deseados se obtuvieron mediante emulsión (Figura 13).

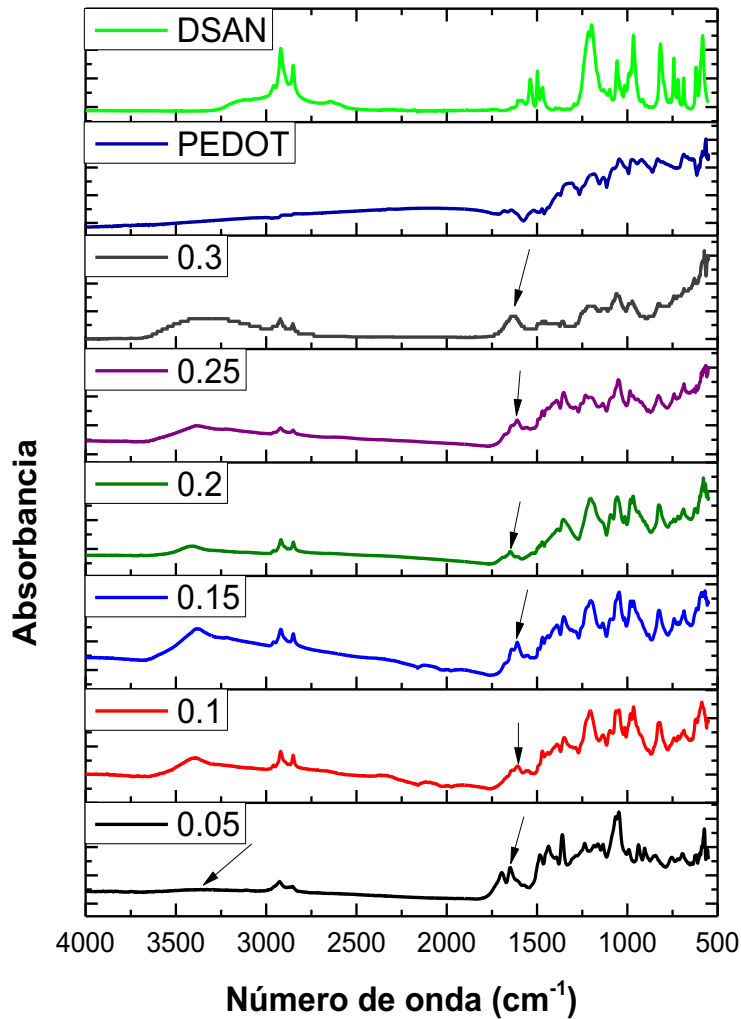


Figura 13. FT-IR para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.1.2 Absorción UV-VIS

El espectro de PEDOT presenta regiones de absorción a 750 nm correspondiente a los polarones y bipolarones atribuidos al dopaje parcial debido al anión Cl^- durante el proceso de polimerización y otro a 250-450 nm correspondiente a la transición electrónica $\pi-\pi^*$ [85,87].

Como se observa en la Figura 14, hay dos bandas, una a 350 nm y otro a 650 nm debido a la transición electrónica de tipo $\pi-\pi^*$ de los anillos bencénicos (-B-NH-B-NH-), y $\pi-\pi^*$ a la transición de los anillos quinoides (-B-N=Q=N-), respectivamente [81,88]. Mientras tanto, los espectros muestran un desplazamiento batocrómico de 400 nm a 500 nm, conforme incrementa la concentración de PANi en los compuestos PEDOT-co-PAni, lo que podría atribuirse a la interacción de PANi con PEDOT, este fenómeno tiene un efecto positivo, ya que la región de interés para absorción de fotones es el Visible [88]. Por lo tanto, la muestra con más concentración de PANi es la de mayor interés. Sin embargo, algunos compuestos como 0.3, 0.2 y 0.1 presentan un efecto de abatimiento con la incorporación de la PANi, lo que da como resultado una disminución en la absorción.

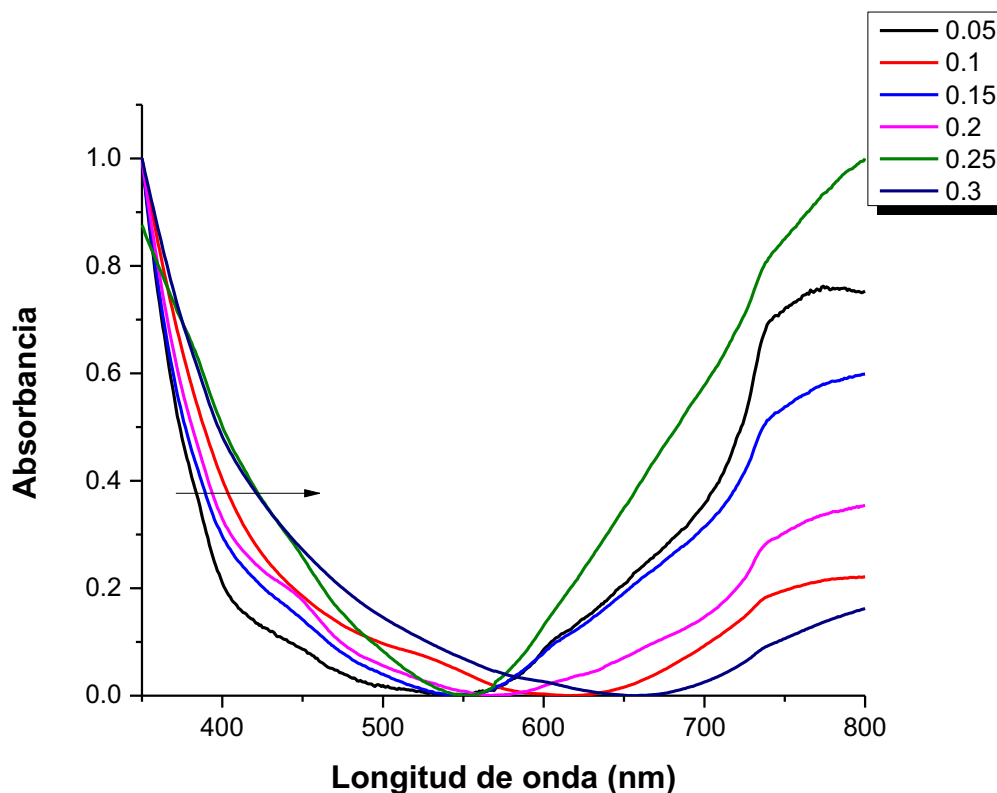


Figura 14. Absorción UV-VIS para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.1.3 Estabilidad térmica

El perfil termogravimétrico de los compuestos obtenidos por polimerización vía emulsión se muestran en la Figura 15. En las gráficas se observa la primer transición hasta los 150°C, debido a la pérdida de humedad y a las moléculas con bajo peso molecular. A partir de los 150°C hasta los 250°C se manifiesta la pérdida del dopante [86]. En particular, la transición a 350-590°C, que también mostraron la proporción de PAni en el material compuesto. Al considerar estas transiciones, fue posible determinar la conversión de DS-AN a PAni [71]. En el estudio el PEDOT presenta degradación en la región de 175-300°C [89], es posible observar en la primer muestra que es la que contiene menor concentración de PAni, que únicamente presenta una ligera transición a

los 100°C, debida a la pérdida de humedad en la muestra y posteriormente, otra a los 175°C, lo que indica que en su mayoría presenta únicamente contenido de PEDOT. Los siguientes termogramas presentan dos transiciones, atribuidas al aumento en la concentración de PANi o simplemente a la presencia del polímero. Esta metodología de síntesis disminuye la propiedad térmica de los copolímeros conforme incrementa la concentración de PANi, pudiendo observar cambios en la degradación de los materiales entre los 500°C y 400°C, sin embargo, la estabilidad térmica se encuentra presente hasta los 150°C en casi todas las muestras.

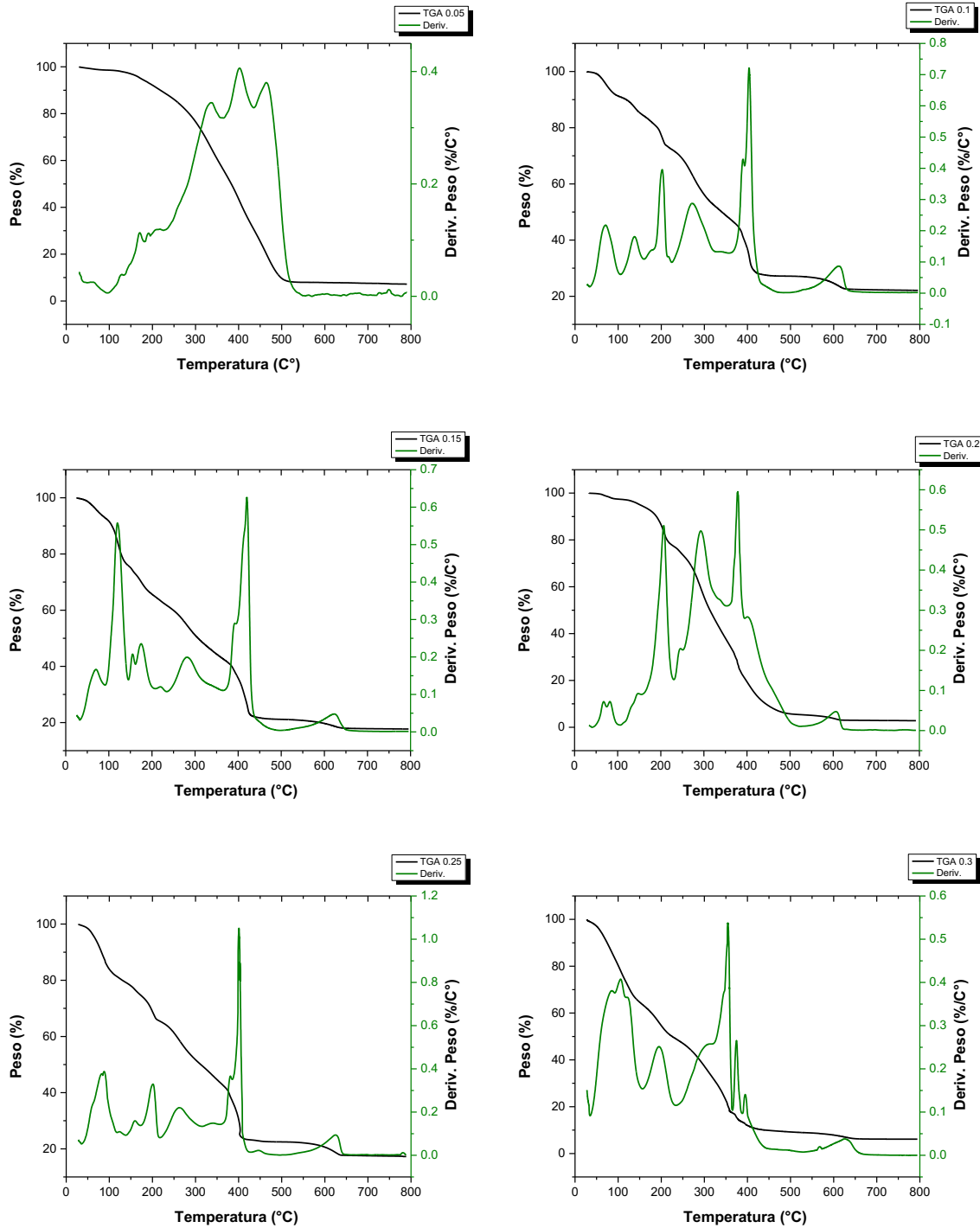


Figura 15. Análisis termogravimétricos para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.1.4 Determinación de la temperatura de transición vítrea

La Figura 16 muestra los resultados de DSC, la medición de los compuestos se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno. La muestra con menor concentración de PANi (0.05) presenta la primera transición a partir de los 40°C atribuida a la temperatura de transición vítrea (T_g), además un pico endotérmico a 50-140°C [90]. La T_g en el resto de los compuestos se encuentra alrededor de los 40°C, lo que implicaría que el peso molecular del compuesto no incrementa proporcionalmente al aumentar la concentración de PANi. Se puede inferir, definitivamente, que PEDOT no muestran ninguna degradación hasta después de los 175°C, como se determinó en los resultados de TGA [91].

La T_g reportada para la PANi se presenta a los 70°C aproximadamente, lo cual confirma lo propuesto anteriormente [92].

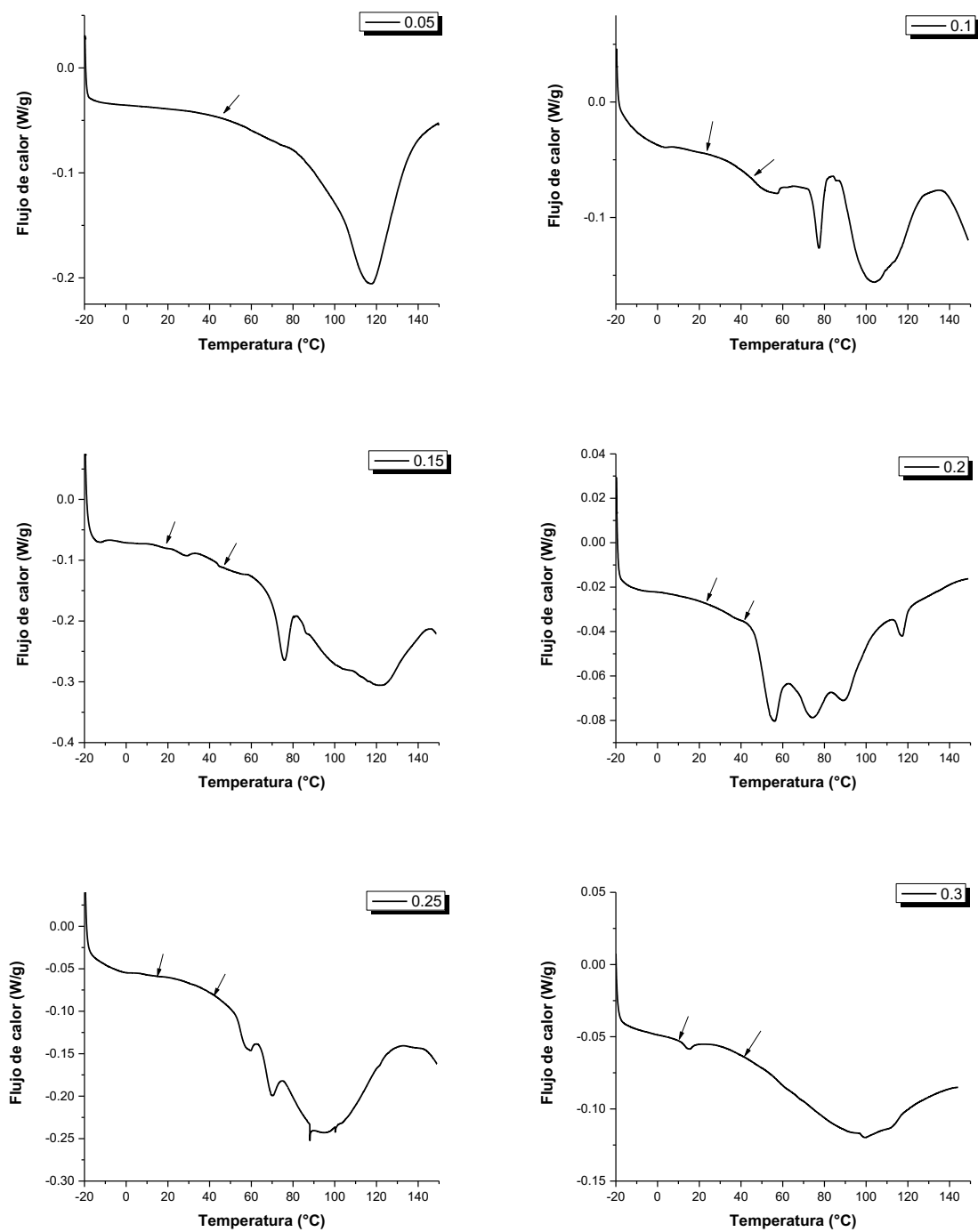


Figura 16. DSC para los sistemas PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.1.5 Electroactividad

Los sistemas tuvieron las siguientes condiciones en el intervalo de potencial de -1.2 a 1 V a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} durante 10 ciclos (Figura 17). Según lo revelado por los voltamogramas, para el PANi se ve claramente la forma de la curva, las posiciones de oxidación / reducción, y la corriente amplitud, que son las características generales del electrodo de PANi. Se pueden apreciar en la muestra 0.25, que las condiciones potencioestaticas para ambos materiales se encuentra dentro del rango de 0-1 V como está reportado en la literatura [17,33,93].

El compuesto PEDOT-co-PANi muestra una respuesta electroquímica bien definida, mucho más intensa conforme aumenta la concentración de PANi en las muestras, además, en las muestras 0.25 y 0.3, los picos catódicos presentan un ligero corrimiento a la derecha, lo que implica una actividad catalítica potenciada. Después del pico de oxidación de PEDOT, se observa un pico amplio debido a la superposición de la sucesiva oxidación electroquímica de la leucoemeraldina a emeraldina base (parcialmente oxidada) y pernigranilina (completamente oxidada), especialmente de la muestra 0.15 en adelante [94]. La estabilidad en los ciclos y en los picos de oxidación y reducción en la muestra 0.3 la hacen candidato para su aplicación en el dispositivo.

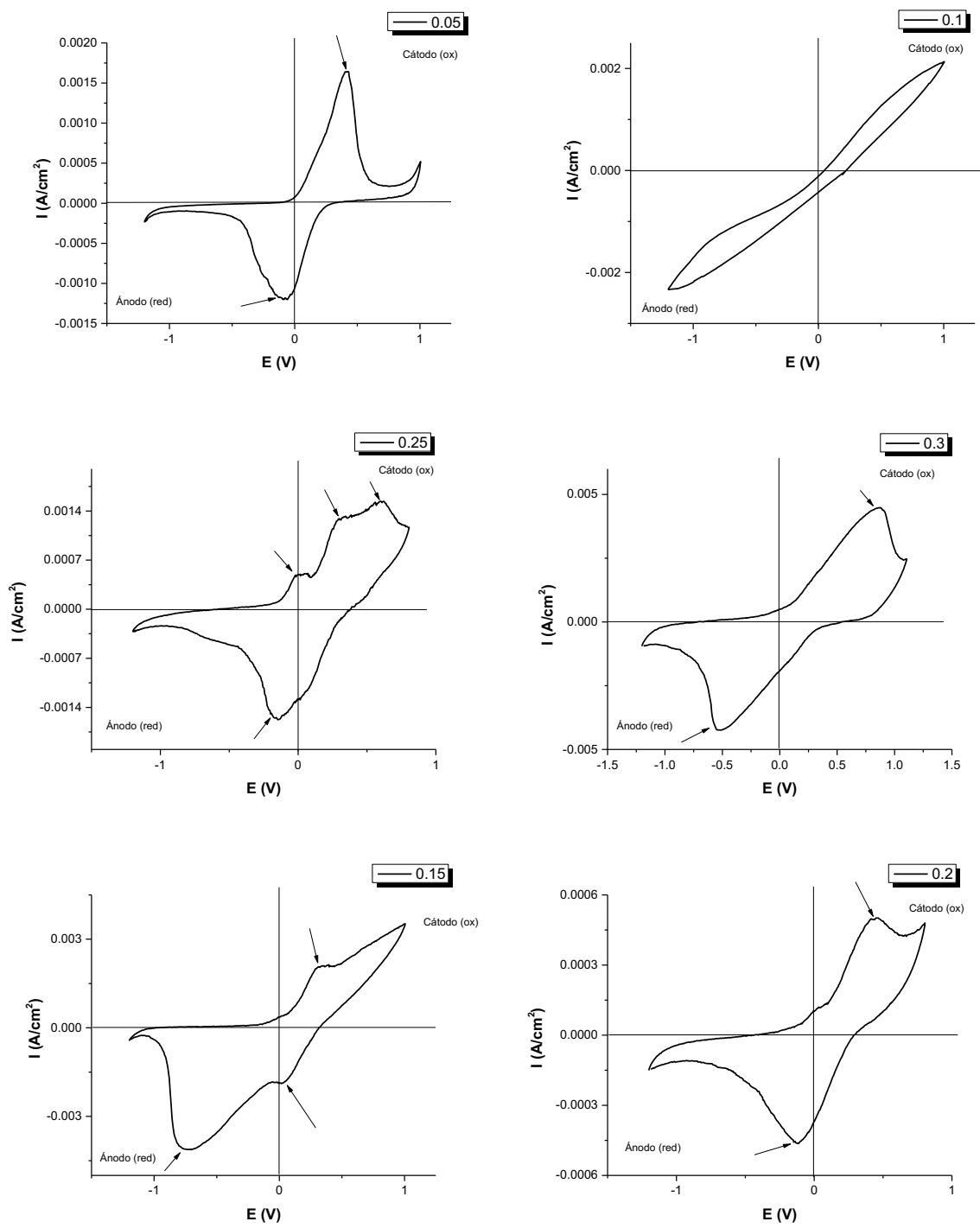


Figura 17. Voltamogramas de PEDOT-co-PAni 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.1.6 Morfología de las partículas de copolímero

La Figura 18 ilustra las micrografías de SEM de los compuestos PEDOT-co-PAni preparados mediante polimerización vía emulsión. El poli(3,4-etilendioxitiofeno) se sintetizó al mismo tiempo que la PAni, sin embargo, las concentraciones de DS-AN fueron distintas para cada experimento. La forma de las partículas sintetizadas en un sistema oxidante presenta forma cuasiesférica aglomerada y sus tamaños variaron de los 20-70 nm, 35 a 50 nm, 15-35 nm, 30-60 nm, 10-30 nm, 10-35 nm de diámetro para el sistema 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3 respectivamente, aunque el crecimiento de las partículas no cambió considerablemente al incrementar la concentración de PAni en los experimentos, podemos decir que las condiciones del sistema resultará en partículas de diámetros entre 10 y 70 nm. Las mediciones se llevaron a cabo en las partículas con una morfología más definida. Otros autores manejan concentraciones y condiciones distintas, sin embargo, los aglomerados del copolímero, presentan semejanzas con lo reportado [88]. El tamaño de las partículas no mostró un crecimiento lineal, comportamiento que se esperaría debido al aumento en la concentración de PAni.

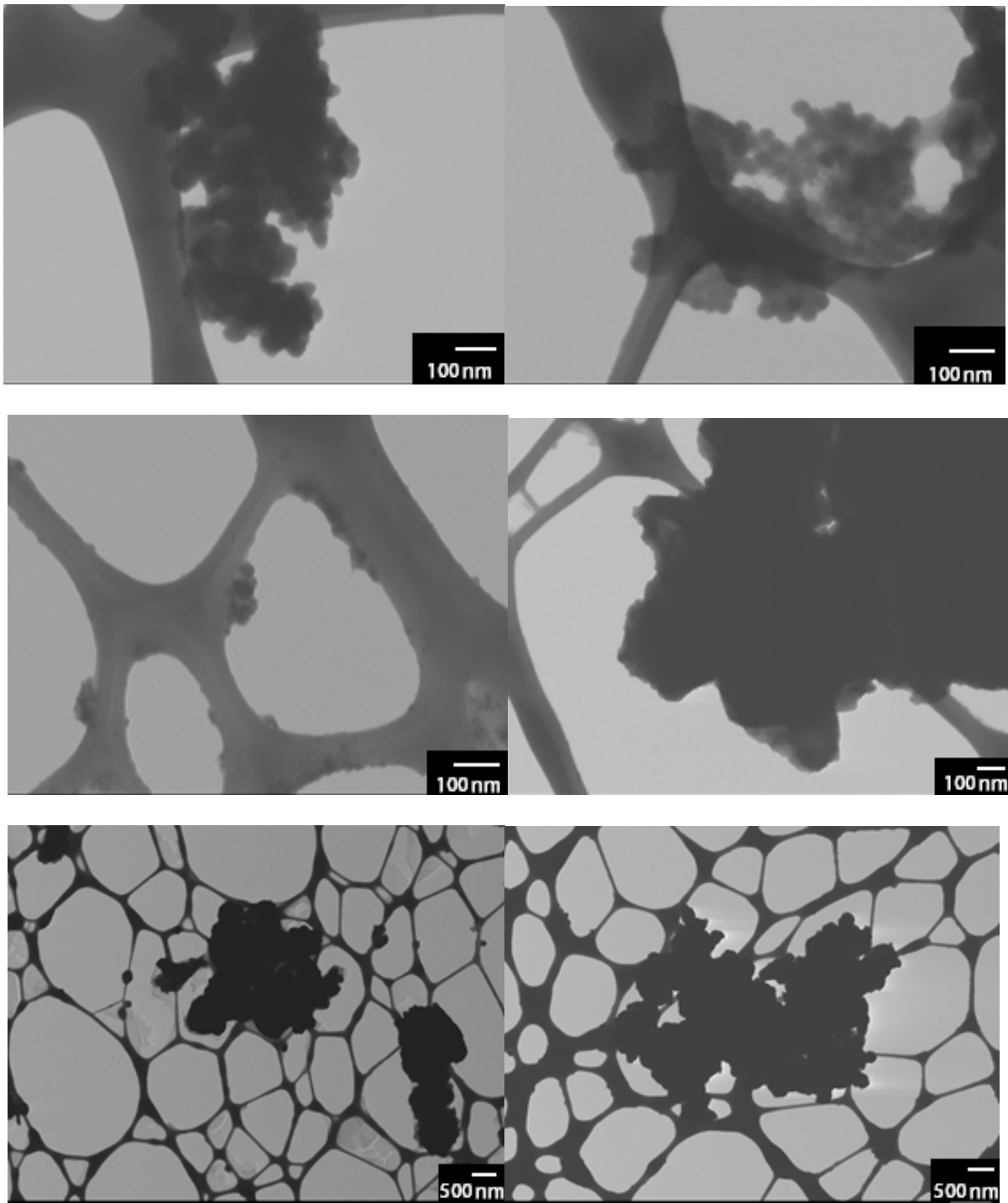


Figura 18. Micrografías de PEDOT-co-PANI 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3

7.2 Síntesis de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina con arquitectura núcleo coraza.

7.2.1 Grupos funcionales en copolímeros obtenidos por la metodología 2

Como se mencionó anteriormente, las bandas características del PEDOT se encuentran presentes como lo reportado en la literatura [82,83]. Las bandas correspondientes al dopaje del PEDOT se manifiestan a los 1470; 1280-1300; 1165-1180 y 1060-1080 cm^{-1} , además a 1640 cm^{-1} es característico para el PEDOT parcialmente dopado [95]. Esta última, desaparece conforme incrementa la concentración de PANi, la cual se encuentra dopada en su estado sal de emeraldina base.

Las bandas correspondientes a la polianilina aparecen de acuerdo a lo reportado por algunos autores, así como se mencionó previamente [68,84,85,88,96]. Conforme incrementa la cantidad de DS-AN en el material, se observa un cambio en la morfología e intensidad de las bandas en la región 3250-3500 cm^{-1} que son atribuidas al NH_2 y a los enlaces de estiramiento de N-H [86]. En dichas bandas características para la PANi, se observa un decremento en la intensidad de las mismas, cuando se crea el compuesto, dando lugar a las bandas características del PEDOT. Específicamente, la desaparición de la banda a 1498 cm^{-1} , dando lugar a una banda a 1420 cm^{-1} que es característica del copolímero PEDOT-co-PANi.

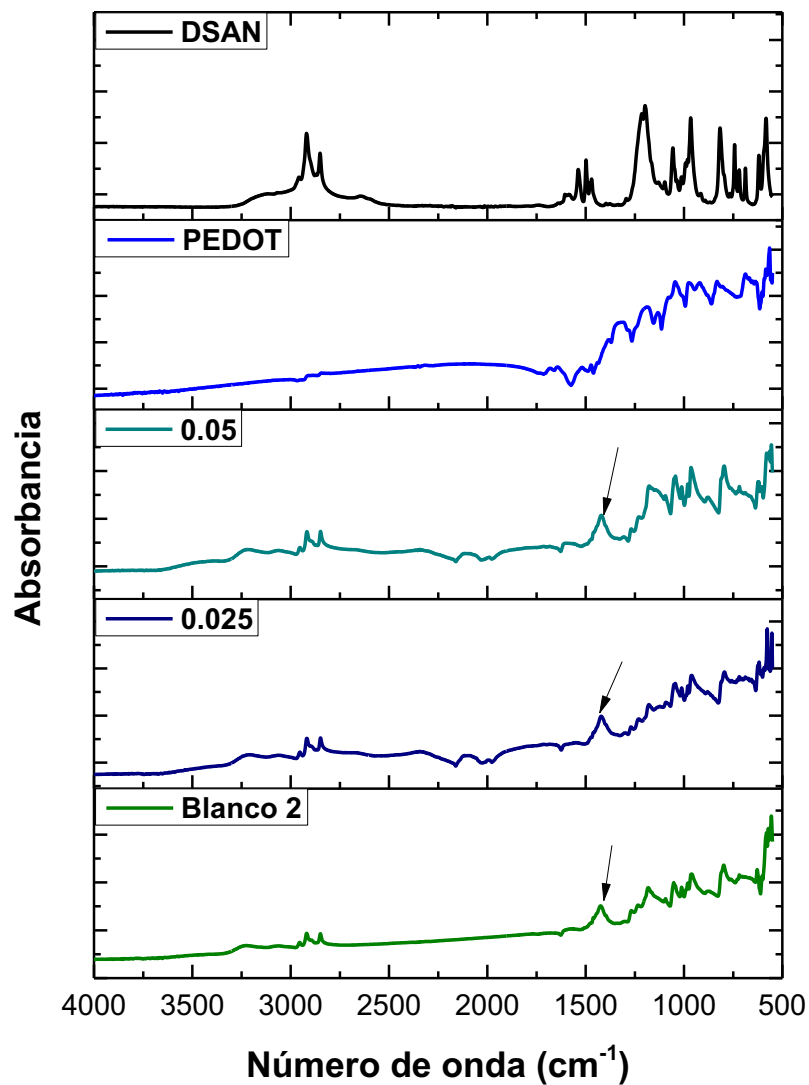
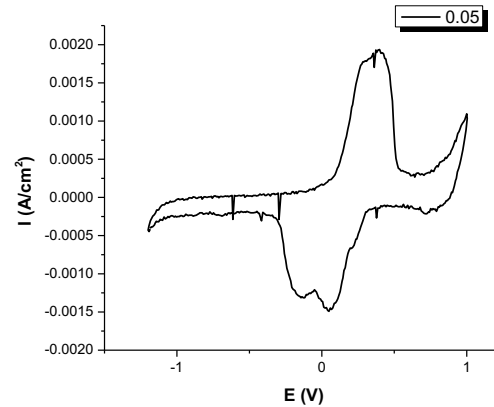
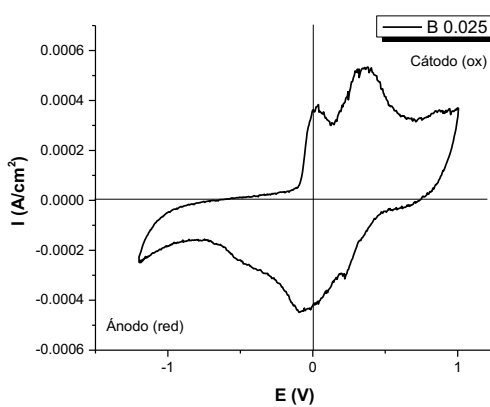
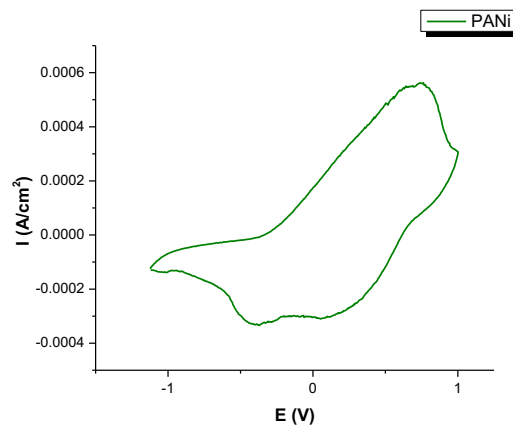
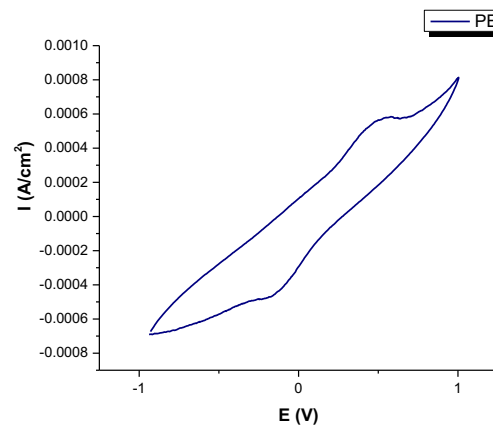


Figura 19. FT-IR para los sistemas PEDOT, DS-AN, B2, 0.025, 0.05 metodología II.

7.2.2 Electroactividad

En la caracterización por VC (Figura 20), se identificó el siguiente voltamograma para PEDOT, de acuerdo a lo reportado en la literatura existe similitud con los datos obtenidos [33]. Según lo revelado por los voltaperogramas, para la PANi se ve claramente la forma de la curva, el pico catódico, que corresponde a la transición entre

el estado de leucoemeraldina y emeraldina del polímero, cambia ligeramente a potenciales superiores, comparado con otros autores [31]. Las posiciones de oxidación / reducción, y la corriente amplitud, que son las características generales de la muestra de PANi, las condiciones potencioestaticas para ambos materiales se encuentra dentro del rango de 0-1 V como lo reportado en la literatura [17,33,93]. La estabilidad de los ciclos mejora conforme se incrementa la concentración de PANi, lo cual se puede observar en la muestra B2. Las muestras B0.025 y B2 presentan un comportamiento similar con dos estados de oxidación y dos de reducción, a diferencia de la muestra B0.05, la cual sólo exhibe un estado de oxidación que pudiera atribuirse a la superposición de ambos estados de oxidación de cada polímero.



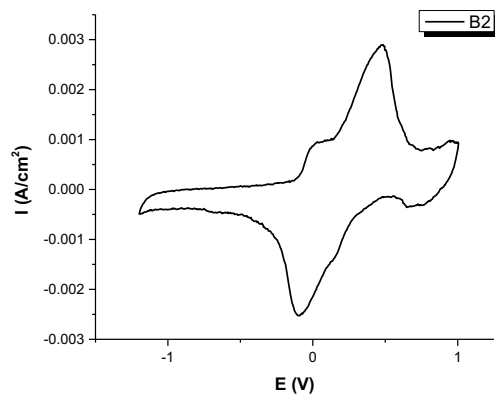


Figura 20. Voltamograma del PEDOT, B2, 0.025, 0.05

7.2.3 Absorción UV-VIS de los sistemas de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-Polianilina

El espectro de PEDOT presenta regiones de absorción características del material según lo reportado en la literatura, como se mencionó anteriormente [85,87]. Asimismo, como se observa en la Figura 21 las regiones de absorción típicas de la PANi están presentes según lo reportado por algunos autores [81,88].

La absorción de cada polímero varía en al menos 100 nm en la región del UV-VIS y aproximadamente 50 nm en el NIR, habiendo un desplazamiento batocrómico de 400-500 nm, mejorando la conjugación en el sistema; sin embargo, cuando se forma el copolímero PEDOT-co-PANi en sus distintas concentraciones, se cierra el espectro de absorción abarcando más región del espectro electromagnético. Lo que implica mayor probabilidad de absorción de fotones. Además, en la región del NIR existe un efecto sinérgico al haber un incremento en la absorción, en el caso de los compuestos.

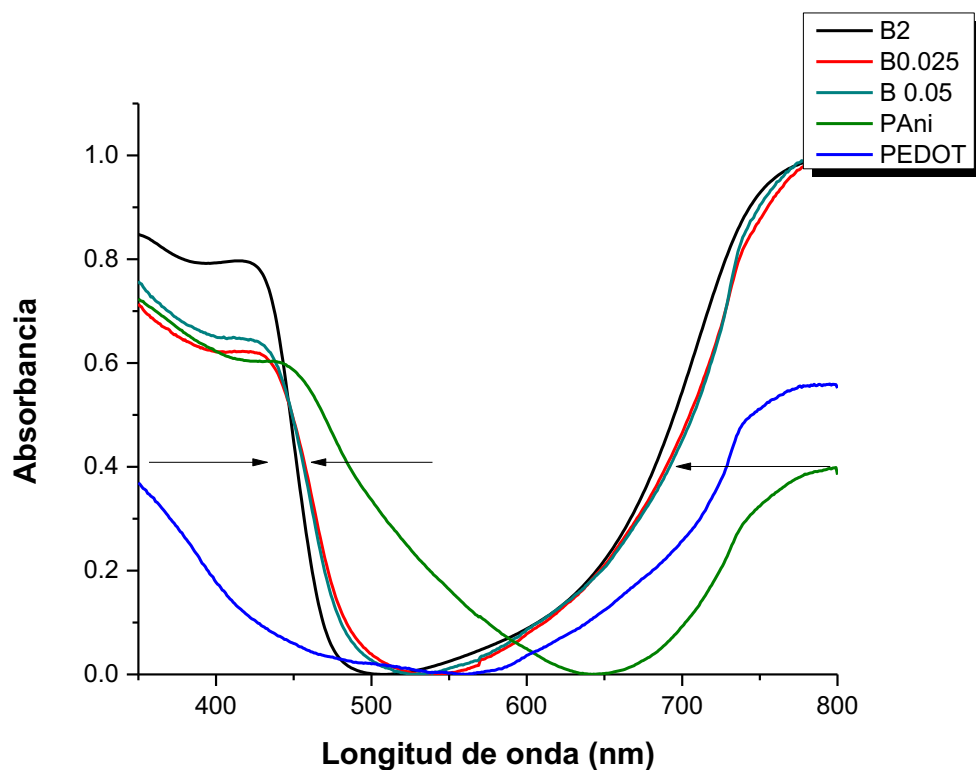


Figura 21. Absorción de UV-VIS para los sistemas B2, 0.025, 0.05, PAni, PEDOT

7.2.4 Morfología de los sistemas de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-Polianilina

En esta etapa, sólo el poli(3,4-etilendioxitiofeno) fue sintetizado con 0.3 g de su monómero. Posteriormente, se añadió DS-AN como el monómero del PAni cumpliendo a su vez la función del surfactante. En la Figura 22 se muestran las micrografías de los materiales compuestos núcleo-coraza con: 50:50% en peso de PEDOT: DS-AN (B2). Las diferentes concentraciones de DS-AN muestran cambios en la morfología y la textura de las partículas en las micrografías que revelan los cambios físicos que tuvieron lugar en la superficie de las partículas. Se puede proponer una estructura de este tipo debido a que el mecanismo de polimerización se llevó a cabo en dos etapas; primeramente, se formó la partícula de PEDOT seguido de la polimerización de la PAni en la superficie; por lo tanto, se puede inferir el recubrimiento mediante el método de

síntesis. La morfología de las partículas del PEDOT es esférica inicialmente, siendo así, más irregular conforme aumenta la concentración de PANi en la superficie de las partículas de PEDOT.

Para el blanco de PEDOT, el diámetro fue en el rango de 20-50 nm; para el sistema B2 20-100 nm; 20-50 nm 0.025 y finalmente, 30-70 nm para el sistema 0.05. El incremento en diámetro de las partículas, fue proporcional al aumento en la concentración de PANi, manifestándonos la formación de estructuras núcleo-coraza.

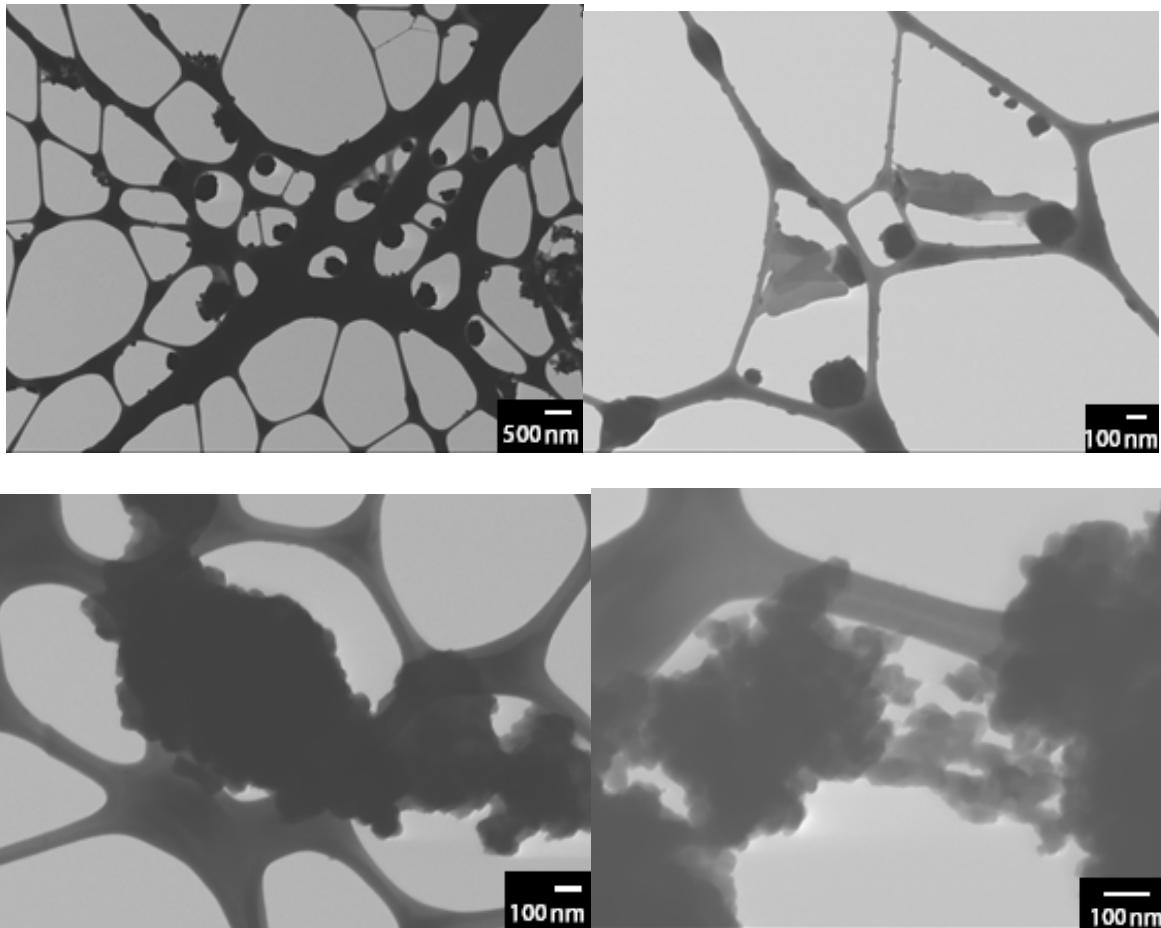


Figura 22. Micrografías de SEM para PEDOT, PEDOT-co-PANi B2, 0.025, 0.05

7.2.5 Estabilidad térmica

El perfil termogravimétrico de los compuestos obtenidos por la metodología núcleo-coraza se muestran en la Figura 23. La primera transición hasta los 100-150°C, debido a la pérdida de humedad y a las moléculas de bajo peso molecular. En el estudio el PEDOT presenta degradación en la región de 150-280°C [89]. A partir de los 150°C hasta los 380°C se manifiesta la pérdida del dopante de la PANi [86]. En particular, la transición a 350-500°C, que también mostraron la proporción de PANi en el material compuesto. Al considerar estas transiciones, fue posible determinar la conversión de DS-AN a PANi [71].

Es posible observar en los gráficos de los compuestos la primera transición hasta los 100°C asignada a la pérdida de humedad en las muestras. La siguiente transición se debe a la degradación del PEDOT a partir de los 170°C hasta los 300°C, seguida de la degradación de la PANi iniciando en 300°C hasta 500°C. Las propiedades térmicas de los compuestos no se vieron modificadas en comparación con los blancos, las transiciones atribuidas a los blancos permanecen constantes. Asimismo, los materiales presentan estabilidad térmica hasta los 150°C.

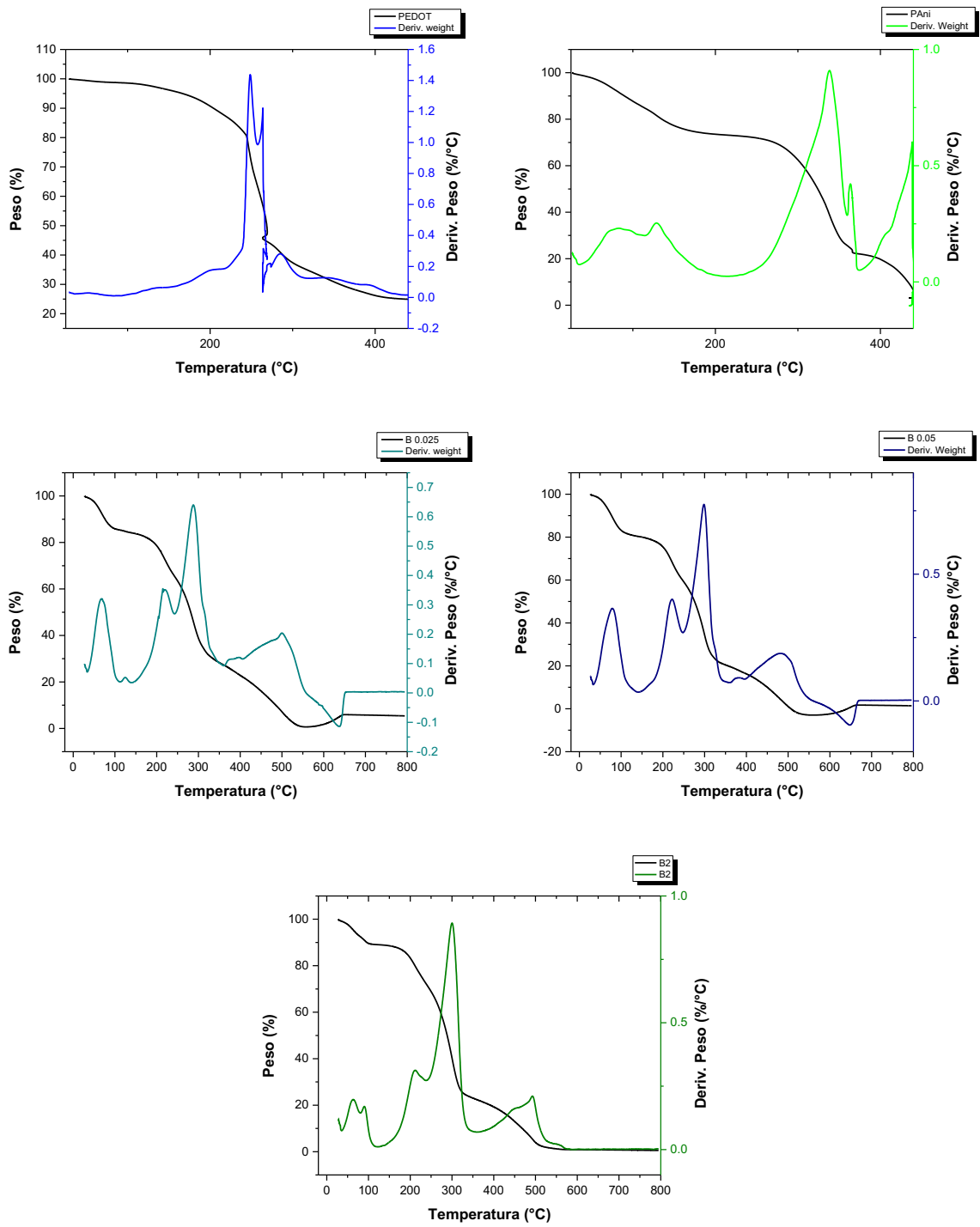


Figura 23. Análisis termogravimétricos de los sistemas PEDOT, PANi, B2, 0.025, 0.05

7.2.6 Determinación de la temperatura de transición vítrea

Los análisis de DSC para los compuestos núcleo-coraza fueron corridos bajo una atmósfera de nitrógeno. La Figura 24 muestra lo que pudiera ser la T_g del PEDOT a 49°C, se puede inferir que el PEDOT no muestran ninguna degradación hasta después de los 175°C, como se determinó en los resultados de TGA [91]. La T_g reportada para la PANi se presenta a los 70°C aproximadamente, en el caso de la PANi sintetizada presenta una T_g a los 90°C [92].

El compuesto con menor concentración de PANi (B0.025) presenta la primera transición a partir de los 40°C atribuida a la T_g del PEDOT, además de un pico endotérmico a 40-60°C, seguido de otros dos picos endotérmicos a 78°C y 101°C. La T_g en el compuesto B0.05 aparece a 33°C, lo que implicaría que el peso molecular del compuesto no incrementa proporcionalmente al aumentar la concentración de PANi, ya que el valor de su T_g disminuye.

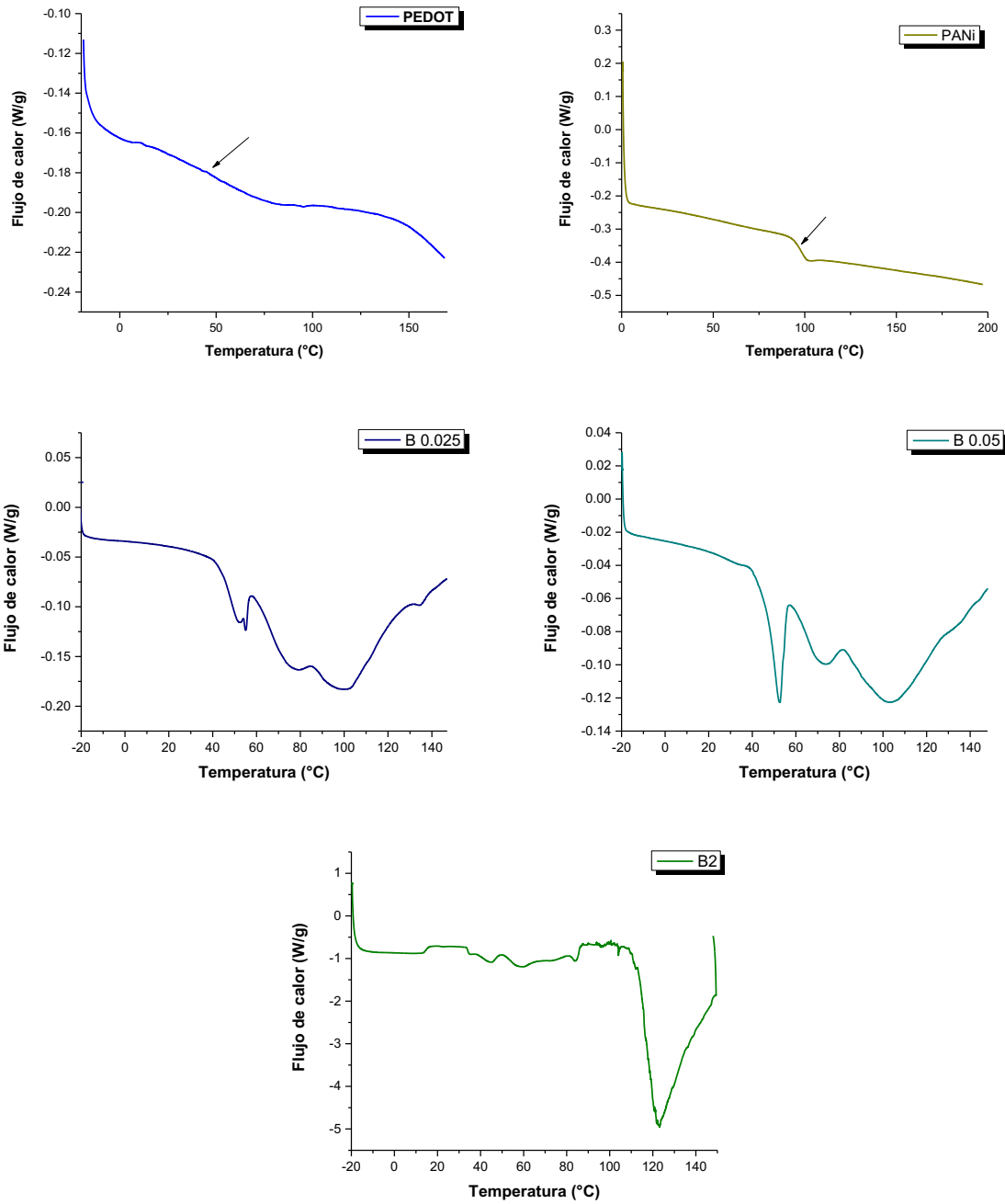


Figura 24. DSC de los sistemas Blanco de PEDOT, PANi, B2, 0.025, 0.05

7.3 Matriz polimérica de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianina de Zinc

7.3.1 Grupos funcionales de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianina de Zinc

El PEDOT presenta bandas a 1047 cm^{-1} , 941 cm^{-1} atribuidas a estiramientos del enlace C-S. Las vibraciones en torno a 1336 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} se deben a los enlaces C-C o C=C de estiramiento en la estructura del anillo del tiofeno quinoidal y debido al estiramiento del anillo de tiofeno (estructura benzoidal), respectivamente. Las vibraciones en 1186 , 1139 , y 1080 cm^{-1} están relacionados con el estiramiento del enlace éter en el grupo dioxi etileno. La banda a alrededor de 1336 cm^{-1} , indica la existencia de la estructura quinoidal (Figura 25) [23].

En el caso de la PAni los picos situados en 850 , 1100 , 1367 , y 1646 cm^{-1} se atribuyen a la siguientes modos de vibración: flexión de CH (fuera de plano) en anillo de benceno, la flexión de CH (en el plano del anillo quinoide), el modo de $\text{N}=\text{B}=\text{N}$ y estiramiento de $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, respectivamente [68]. La banda a 1507 cm^{-1} está relacionada con los enlaces dobles de C=C, el enlace sencillo N-H aparece entre $1600\text{-}1500$ y $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y en el caso del enlace sencillo de C-N a 1367 cm^{-1} . En las bandas a 2920 y 2845 cm^{-1} podemos apreciar los enlaces C-H de estiramiento [84,85]. En las regiones $1236\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace C-O, 1437 cm^{-1} correspondiente a las flexiones del enlace C-H, a 1738 cm^{-1} se le atribuyen al doble enlace C=C.

Al obtener el copolímero podemos observar un cambio en la morfología de los picos en la región de $3250\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, con respecto a los blancos específicamente la disminución en intensidad.

En la región del infrarrojo medio, las ftalocianinas dan espectros muy distintivos que (sobre todo por debajo de los 1700 cm^{-1}) contiene muchas bandas nítidas debido a las deformaciones de los enlaces C-C de los anillos aromáticos, y en el plano y fuera debido a las flexiones de los enlaces C-H en los anillos del sistema. La Figura 25 muestra el espectro completo de un pigmento de ftalocianina de cobre y una porción ampliada de su espectro. El pigmento es fácilmente identificable, la banda nítida a 750 cm^{-1} , corresponde a la flexión fuera del plano de enlaces C-H. Los picos presentes en 1121 , 1090 , 1067 , 947 , 872 y 754 cm^{-1} se deben a vibraciones del esqueleto de la ftalocianina (enlaces C-N= de flexión, enlaces =C-H de flexión, enlaces C-H del anillo). Las bandas presentes en 1420 y 1335 cm^{-1} pertenecen al anillo aromático fenilo mientras que las siguientes bandas a 1286 y 1202 cm^{-1} se deben al estiramiento del enlace C-N=, las flexiones del enlace C-H dentro del plano se le atribuyen a las bandas 1165 y 1001 cm^{-1} , las vibraciones de flexión del enlace C-N= comprende las bandas 901 y 799 cm^{-1} y finalmente las flexiones fuera del plano debido al enlace C-H a 770 cm^{-1} [97,98]. Alrededor de los 1400 cm^{-1} la formación de la banda atribuida al copolímero también se le asigna a la presencia del anillo aromático fenilo de la ftalocianina.

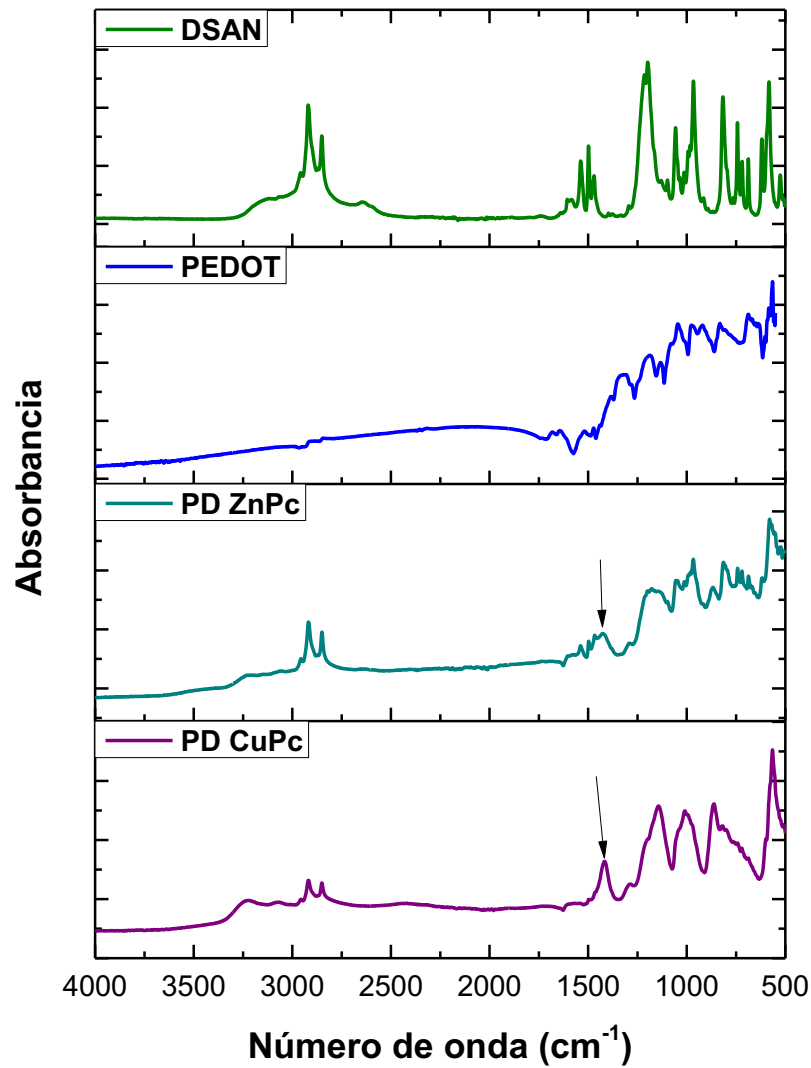


Figura 25. Espectros de FT-IR de PD CuPc, PD ZnPc, PEDOT y DS-AN

7.3.2 Morfología de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-co-polianilina funcionalizados con Ftalocianina de Cobre y Ftalocianina de Zinc

En las Figura 26 y 27 se muestran las micrográficas del material compuesto PEDOT: PAni: CuPc o ZnPc, en las cuales se observa la morfología de un polímero compuesto con forma de aglomerado. Asimismo, mediante un análisis elemental se aprecia la

composición y distribución de las partículas de ftalocianina. La interacción de las fuerzas de atracción entre el polímero y la ftalocianina se debe a los enlaces π - π^* , lo cual conduce a la formación del compuesto. Aunque la estructura no puede ser observada claramente, mediante la distribución de las partículas podemos deducir lo anterior.

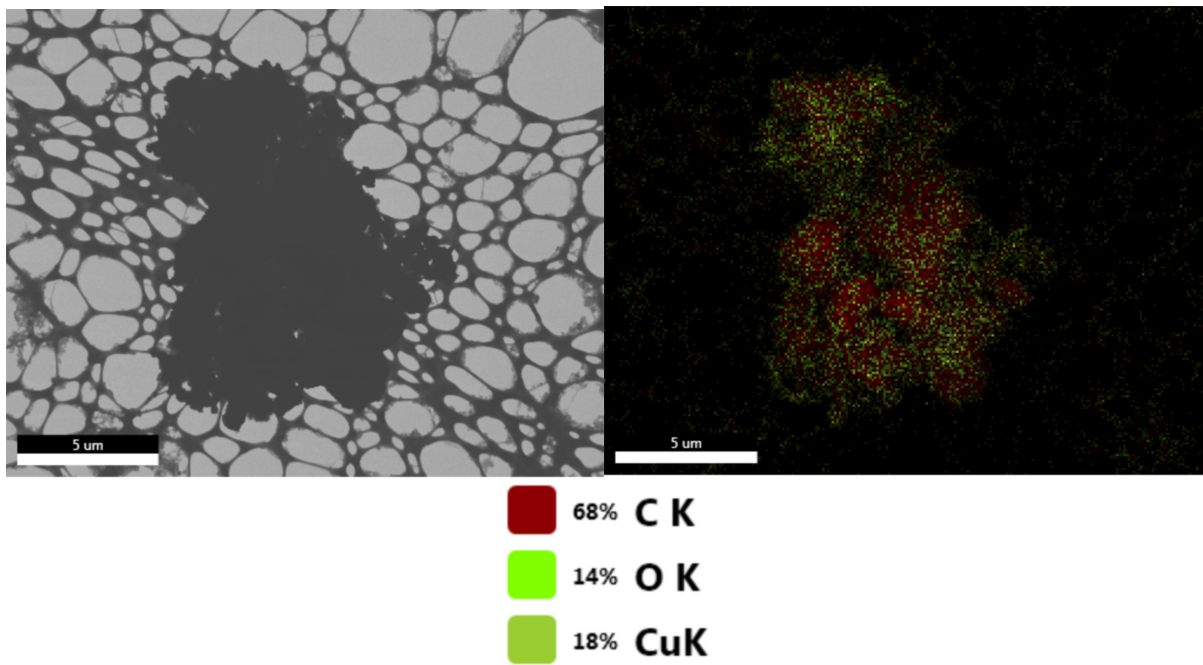
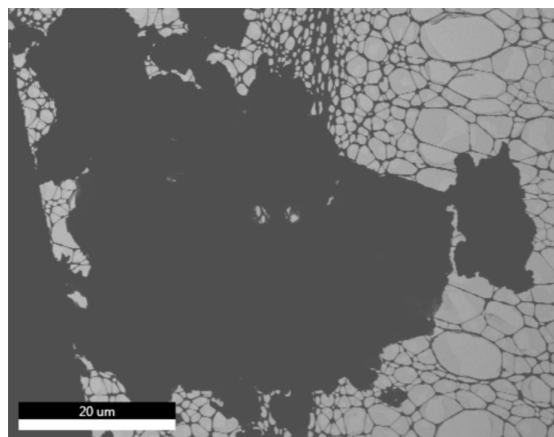


Figura 26. Mapeo en SEM de PD CuPc



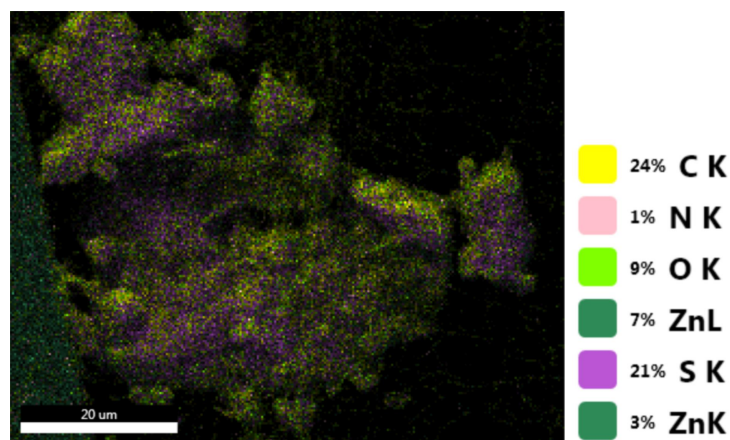


Figura 27. Mapeo en SEM de PD ZnPc

7.3.3 Electroactividad

El voltamograma (VC) muestra el electrodo de PEDOT:PAni:CuPc en ácido sulfúrico 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . No existe ningún pico oxidativo, esto se pudiera deber a que la PAni se encuentra parcialmente dopada, al no tener intercambio iónico suficiente en sus sitios para ser dopado [99], asimismo presenta un pico anódico que se localiza a -0.34 V lo que indica que existen procesos de transferencia electrónica. El PEDOT y la PAni sirven como matriz para la CuPc, para de esta forma agilizar el movimiento de las cargas entre los enlaces del copolímero (Figura 28). Este material no es candidato para ser evaluado debido a que no presenta evidencia de electroactividad.

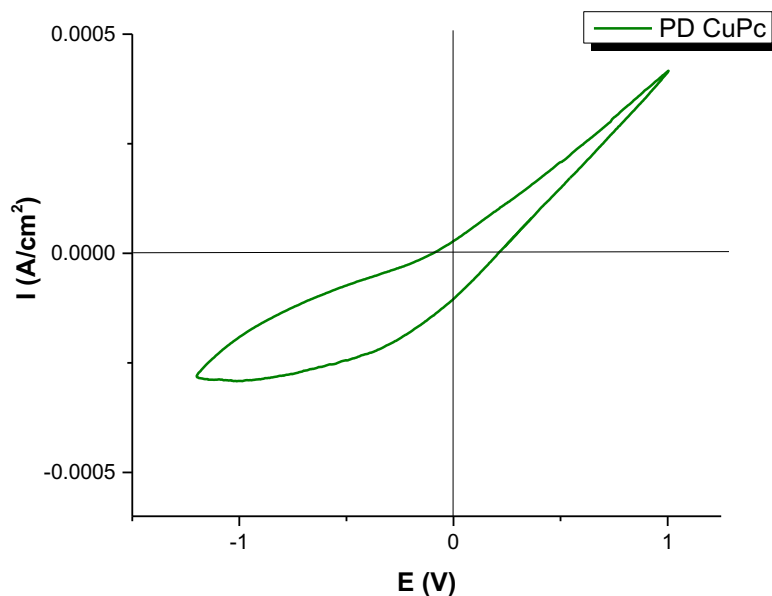


Figura 28. Voltamograma de PD CuPc

El electrodo de PEDOT:PAni: ZnPc en ácido sulfúrico 1 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Los picos anódicos se encuentran a 0.1 y 0.7 V (red) y el potencial catódico (ox) a 0.6 y 0.8 V. El PEDOT y la PAni sirven como matriz para la ZnPc para de esta forma agilizar el movimiento de las cargas entre los enlaces del copolímero. La respuesta de la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la respuesta inicial (Figura 29). La estabilidad de los ciclos mejoró con la incorporación de la ftalocianina, además, el voltamograma presenta tres picos catódicos y tres anódicos atribuibles a cada uno de los materiales en el compuesto [31,33]. En 0.38 V y 0.11 V se observan picos oxidación-reducción, los cuales no aparecen en la caracterización de VC para los compuestos núcleo-coraza, y son atribuibles a la ftalocianina de zinc.

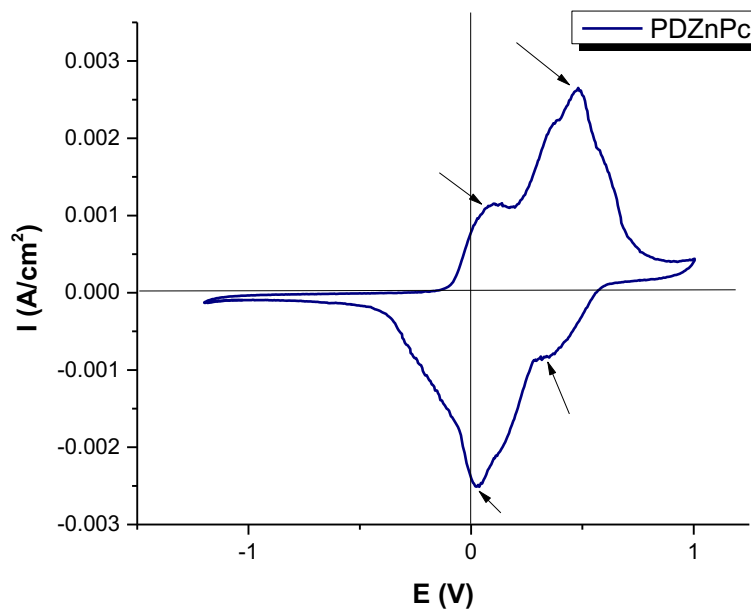


Figura 29. Voltamograma de PD ZnPc

7.3.4 Estabilidad térmica

El perfil termogravimétrico de ambas metodologías obtenidas por arquitectura núcleo-coraza se muestran en la Figura 30. Después de la pérdida inicial de humedad a 100-130°C, se produjo la pérdida de peso. En el estudio el PEDOT presenta degradación en la región de 200°C [89,91]. En particular, la transición a 350 °C, asociada a la degradación columna vertebral PAni [71].

La Figura 30 ilustra que en ~ 420°C comenzó la pérdida de masa de CuPc, el proceso tuvo liberación de calor desde el principio hasta el final. Se demostró que puede ser de referencia con el grado de elementos de integración, localización y tipo del metal central y así sucesivamente. PAni comenzó a perder peso a partir de 300°C. En comparación con el CuPc, la pérdida de masa del PAni mostró el fenómeno de pérdida lenta de masa [100]. En el caso de ZnPc la pérdida se atribuyó a la pirólisis por una reacción de

descomposición a aproximadamente $\sim 440^{\circ}\text{C}$ [101]. La incorporación de las ftalocianinas no contribuyó en la modificación de las propiedades térmicas de los polímeros, siendo estos últimos estables térmicamente hasta los 150°C .

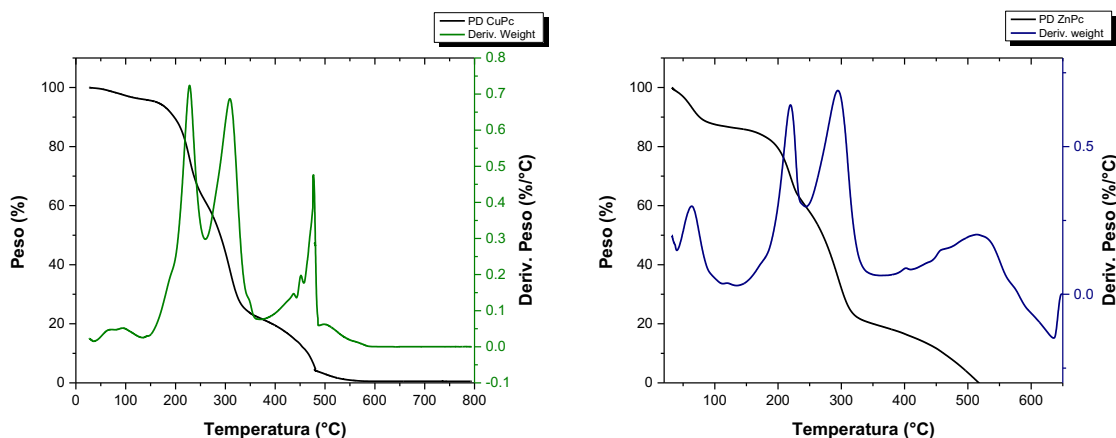


Figura 30. Análisis termogravimétricos de a) PD CuPc y b) PD ZnPc

7.3.5 Absorción UV-VIS

Como se observa en la Figura 31, los compuestos (PD CuPc y PD ZnPc) presentan las bandas características de la PANi, según los reportado en la literatura [81]. Las regiones de absorción atribuidas al PEDOT están presentes en los espectros de absorción como se mencionó anteriormente, coincidiendo con lo reportado por otros autores [85,87].

El espectro de PD CuPc muestra las características de la ftalocianina de cobre, los picos de absorción a ~ 610 nm y ~ 690 nm corresponden a las transiciones $\pi-\pi^*$ mientras que el espectro en la región azul se debe a las transiciones $n-\pi^*$ [13].

La densidad óptica de ZnPc se presenta en la Figura 33 (PD ZnPc). El espectro muestra dos áreas de absorción relacionadas con la transición $\pi-\pi^*$ en 350 y otra en 615- 650 nm que se le atribuyen a las estructuras quinoideas y benzoides de absorción

de ZnPc, respectivamente [98,102]. La incorporación de la PANi a los compuestos de PEDOT/ftalocianinas tiene un efecto batocrómico en la región VIS para PDCuPc y PD ZnPc, el cual infiere una conjugación en el sistema, sin embargo, esto trae como resultado la disminución de la absorción en el intervalo del espectro visible de los 550-650 nm.

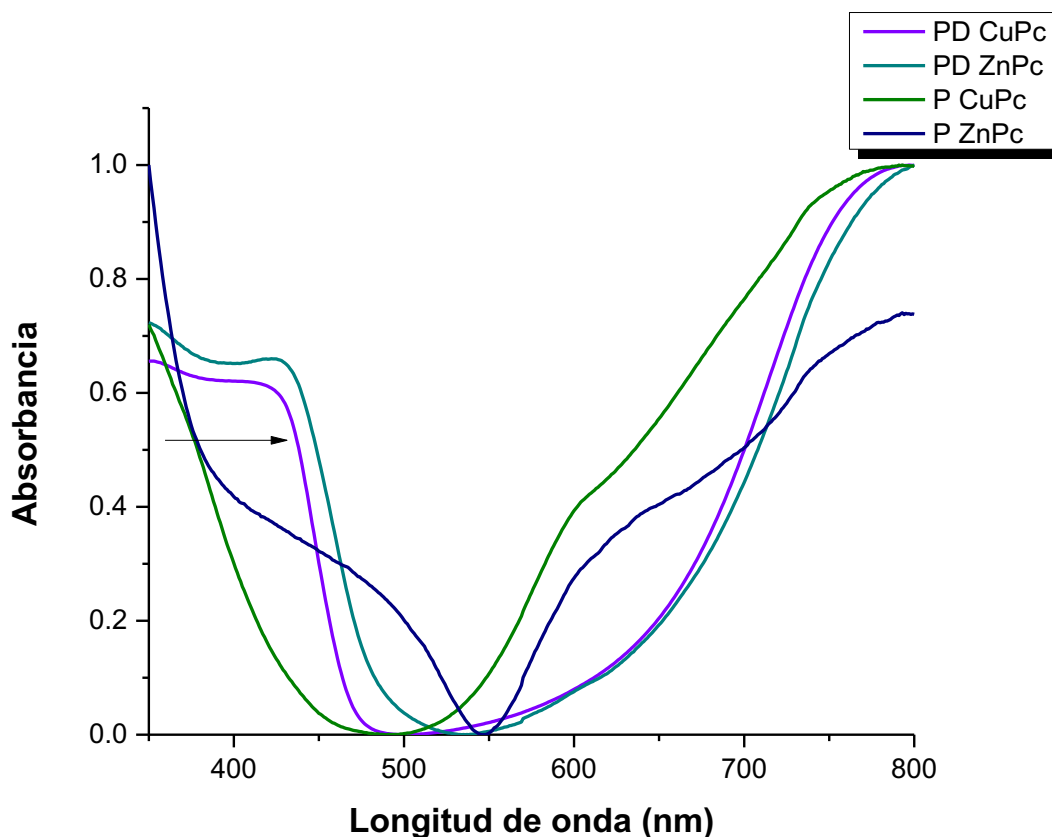


Figura 31. Espectroscopia de absorción UV-VIS de PD CuPc, PD ZnPc, P CuPc y P ZnPc

7.3.6 Fluorescencia

Los espectros de emisión de fluorescencia (FL) de PD ZnPc y PD CuPc se obtuvieron bajo una excitación de 305 y 365 nm, respectivamente. Como puede verse en las Figura 32, los espectros de emisión de fluorescencia muestran máximos a ~350 y ~670

nm [103] con una emisión baja en los 600 nm y otra de 620-700 nm para el PD CuPc y en el caso del PD ZnPc los picos principales 350-450 y 670 nm, en el caso de los blanco de CuPc y ZnPc se obtuvieron espectros de emisión en la región de 400-500, 600-700 nm y 700-800 nm [104–106]. El pico de emisión de PAni aparece en ~400 nm debido a su estructura especial de la banda de energía. El PEDOT como blanco presenta un espectro de emisión a los 400-650 nm aplicándole una excitación mediante una longitud de onda de 400 nm. El ensanchamiento de los espectros por debajo o encima de la longitud de onda en la que emite cada material se debe al efecto sinérgico que presenta el compuesto entre sus componentes debido a la interacción química [107]. Las transiciones electrónicas de mayor energía se presentan en el compuesto PD ZnPc, lo que indica de acuerdo a lo mencionado en la técnica de absorción que representa un buen candidato para aplicaciones ópticas.

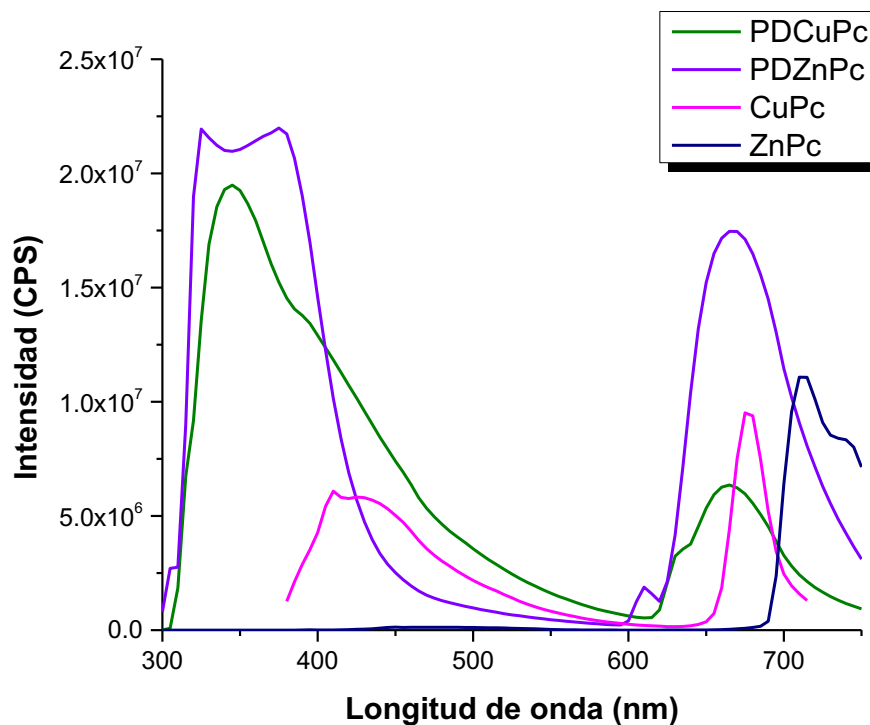


Figura 32. Espectros de emisión de fluorescencia de PD CuPc, PD ZnPc, CuPc y ZnPc

7.4 Materiales suplementarios para la creación de una capa transportadora de huecos.

7.4.1 Difracción de Rayos X de los sistemas de Grafito Oxidado funcionalizado con FeCl₃ y Poli(3,4-etilendioxitiofeno)

En el patrón de difracción de rayos X (Figura 33) el pico característico de grafito está localizado a $2\theta = 26.5^\circ$ [28]. Los picos para el patrón de difracción del GO se presentan a $2\theta = 6.2^\circ$ (d interplanar de 1.42 nm) y un pico en el intervalo de $2\theta = 20^\circ$ - 30° [84,108]. Los picos típicos del FeCl₃ se manifiestan en $2\theta = 28^\circ$, 38° y 44° [109]. La exfoliación por medio de ultrasonido produce un patrón de difracción distinto en la muestra de GO FeCl₃ con un pico intenso y agudo a $2\theta = 25.60^\circ$, lo cual indica la reducción de GO (rGO), mostrando coincidencia con lo reportado en la literatura [110], además de una zona que presenta mucho ruido antes de los 20° , por lo cual los picos característicos del FeCl₃ no se pueden apreciar en su totalidad. Un pico adicional en $2\theta = 8.8^\circ$ (d interplanar de 1.0 nm) demuestra el incremento en la distancia interplanar lo que prueba que el FeCl₃ fue intercalado exitosamente entre las hojuelas de GO [28,37,108,111].

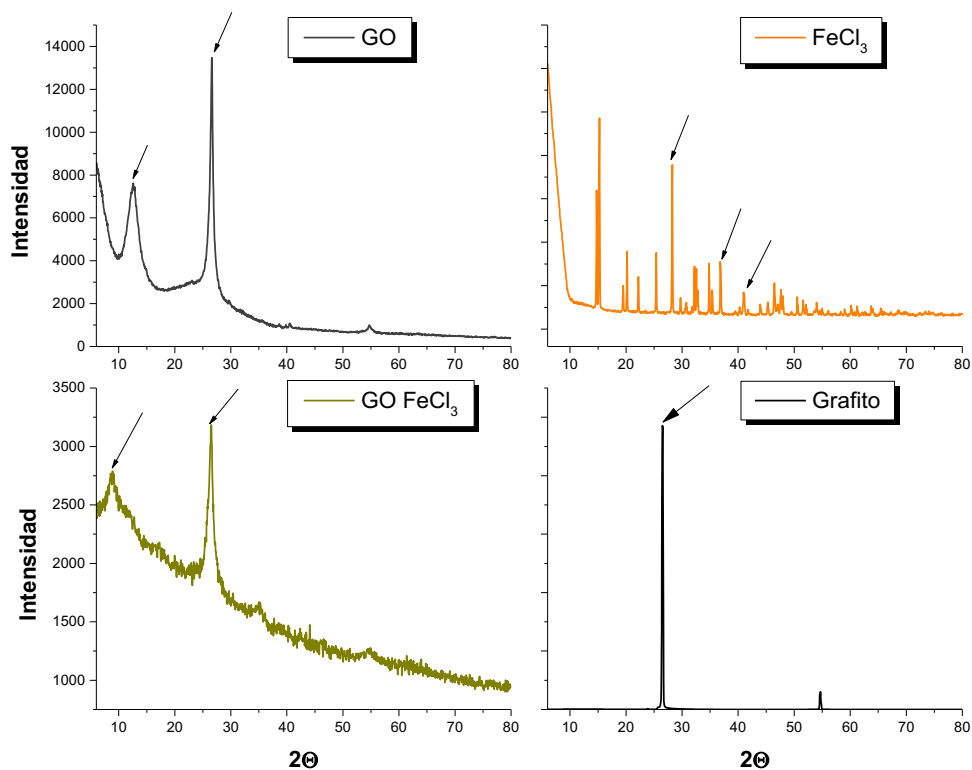


Figura 33. Patrón de DRX del GO, FeCl₃, GO:FeCl₃ y Grafito

El patrón de difracción de rayos X del compuesto GFP1 se muestra en la Figura 34, en éste los picos de difracción a 25.6° y 12,4° corresponden a las señales de rGO (correspondiente al espaciamiento entre las láminas debido a los grupos funcionales) y GO respectivamente [108,110], los picos de difracción a 6°, 12° 19°, 26.3 y 32° forman parte de la contribución del PEDOT [28,112]. Se puede observar que todas las características del grafeno y PEDOT están presentes en los picos de difracción, lo que indica que el grafeno/PEDOT fueron preparados exitosamente.

En el caso del compuesto GFP2, la intensidad del pico situado a $2\theta = 32^\circ$, el cual pertenece al PEDOT, decayó, lo cual se le atribuye a la disminución en la concentración del polímero, a diferencia del espectro anterior el pico a los 25-27° es más intenso y

definido, lo que indica que ambos materiales siguen presentes ya que el ancho del pico sigue ensanchado.

El compuesto GFP3, muestra que el pico situado a los 32°, el cual pertenece al PEDOT, desaparece, lo cual se le atribuyó a la disminución en la concentración del polímero, sin embargo, sigue existiendo una región amorfa que pertenece al polímero de los 5-20°. A diferencia del espectro anterior, el pico a los 25-27° es aún más intenso y definido, lo que indica que el polímero ya no actúa como una barrera al momento de interactuar el haz con el GO.

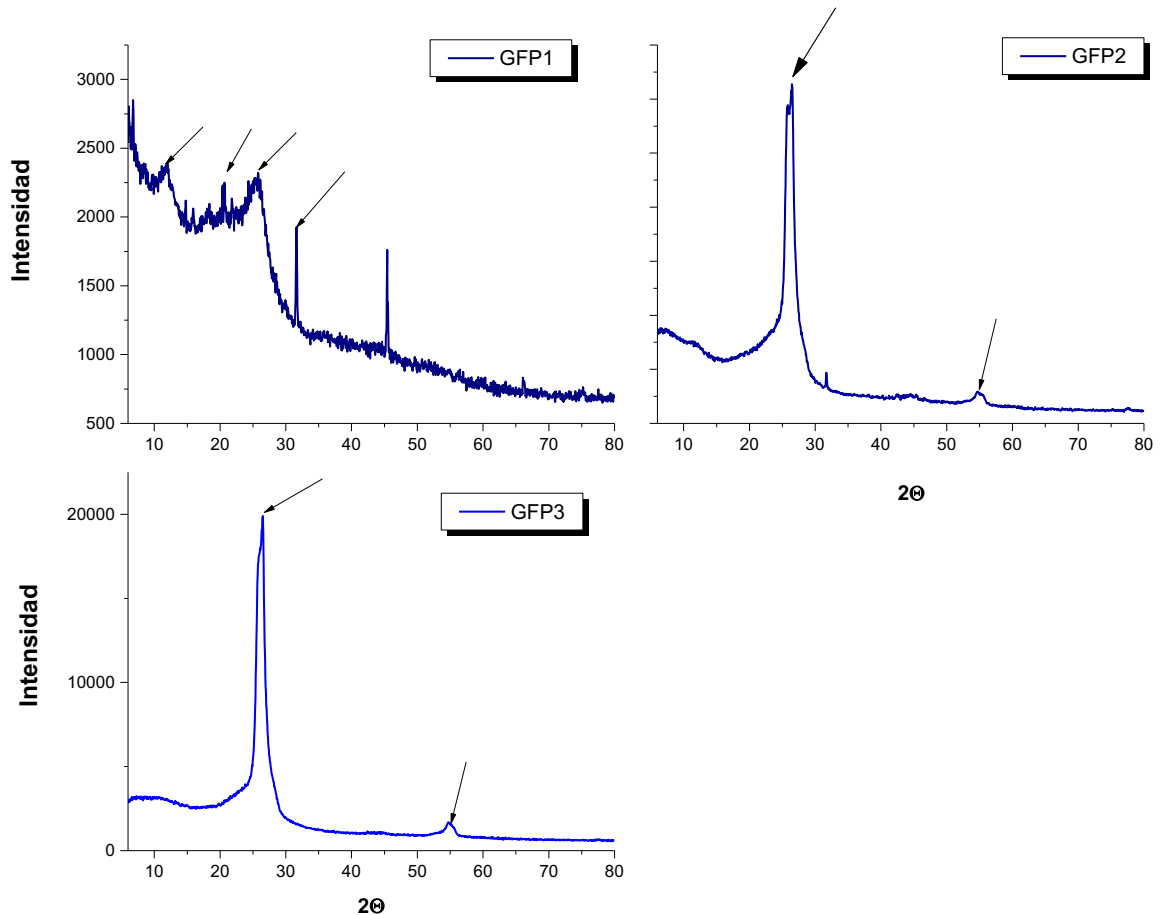


Figura 34. Patrón de DRX del GFP1, GFP2 y GFP3

7.4.2 Grupos funcionales del grafito oxidado funcionalizado con FeCl₃ y poli(3,4-etilendioxitiofeno)

En la caracterización de FT-IR las bandas características de PEDOT, mencionadas anteriormente coinciden con lo reportado en la literatura [85] (Figura 35)

Para el GO se identificaron las siguientes bandas importantes 3350-3700 cm⁻¹, la cual se le asigna al grupo hidroxilo OH, a 1735 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo C=O, a 1633 cm⁻¹ la del grupo funcional alqueno C=C y a 1057 cm⁻¹ se muestra una banda que se le asigna al enlace C-O, las bandas a 2920 y 2845 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H, estas bandas presentan coincidencia con lo reportado en la literatura [37,84]. En todos los espectros se pueden apreciar las bandas principales de cada material. Los espectros de los compuestos muestran un pequeño cambio en los modos de vibración y cambios de intensidad. El compuesto GFP1 muestra vibraciones como las del PEDOT porque se polimerizó con una mayor concentración de EDOT con respecto a los otros compuestos. Los picos principales se muestran a ~ 1518 cm⁻¹ (C=C estiramiento antisimétrico); 1438 cm⁻¹ (C=C estiramiento del anillo de tiofeno simétrico); 1380 cm⁻¹ (anillo de tiofeno estiramiento C-C); 1125, 1020, 1000 cm⁻¹ (grupo etilendioxi de modo estiramiento); 950 cm⁻¹ (enlace C-S estiramiento del anillo de tiofeno), principalmente [87,113].

Las interacciones π-π* se han estudiado para los compuestos que presentan un cambio en las vibraciones con respecto a ambos materiales de partida, por ejemplo, Zhou et al. [114] reporta el pico a 1313 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento de C=C; 1183 y 1055 cm⁻¹ de estiramiento C-O-C, con un contenido de relación masa de

material de carbono / EDOT de 3: 1. Una interacción electrostática es sugerida por Han et al. [82], a 1334 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=C, entre los cationes de EDOT, los aniones de poli(estireno sulfonato), y los grupos funcionales electronegativos en las capas GO para el compuesto en el anillo de tiofeno. Zhou et al. [115] reportaron que a 1330 cm^{-1} se asocia a la vibración de estiramiento C=C, a diferencia del espectro de los compuestos y el de PEDOT, el enlace C-C se correlaciona con el estiramiento en el anillo de tiofeno. Si comparamos los espectros de GFP1, GFP2 y GFP3, se observa un desplazamiento del pico a 1320 cm^{-1} , 1331 cm^{-1} y 1342 cm^{-1} , respectivamente, lo que sugiere interacciones de $\pi\text{-}\pi^*$ en estos materiales. Otras bandas correspondientes al dopaje de PEDOT están presentes en 1470 cm^{-1} ; $1280\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$; $1165\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, y $1060\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ [113,116].

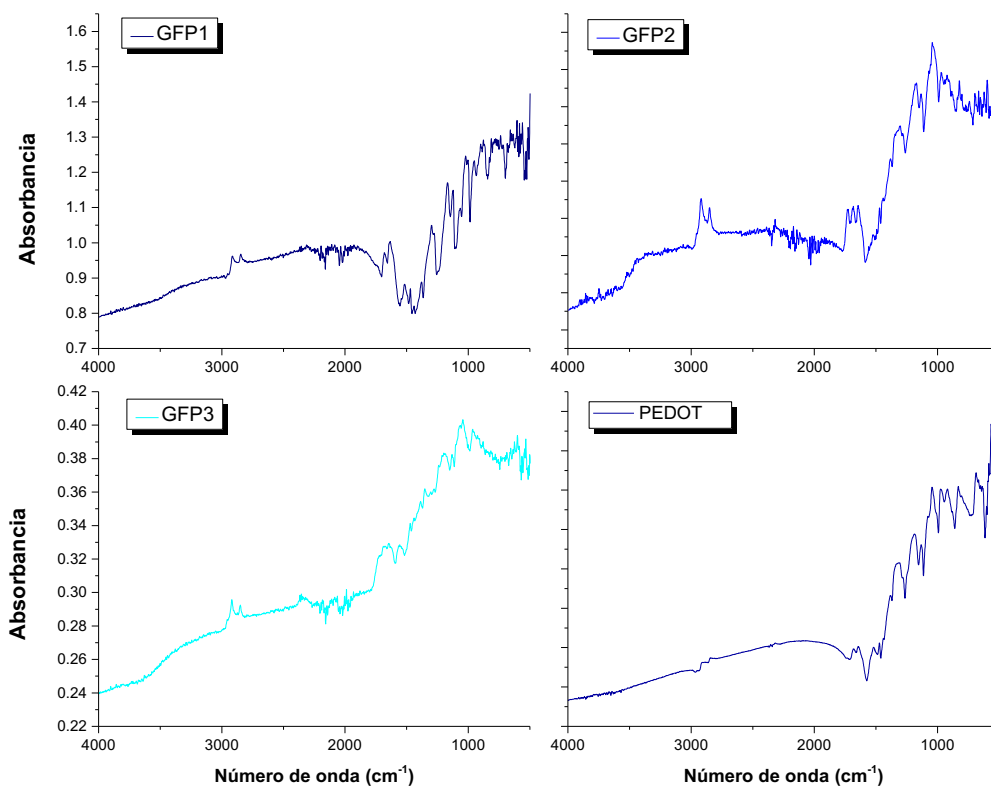
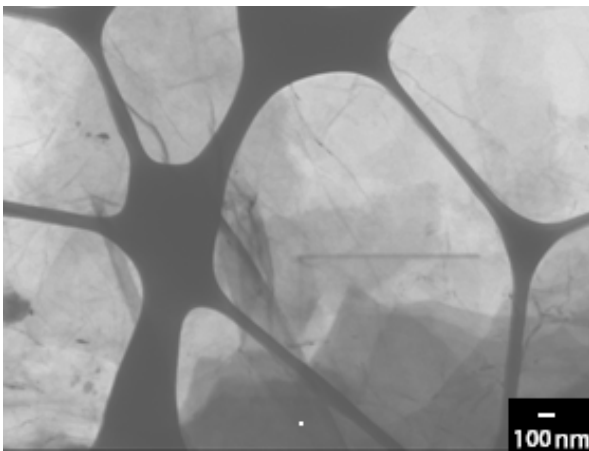


Figura 35. Patrón de FT-IR del GFP1, GFP2, GFP3 y PEDOT

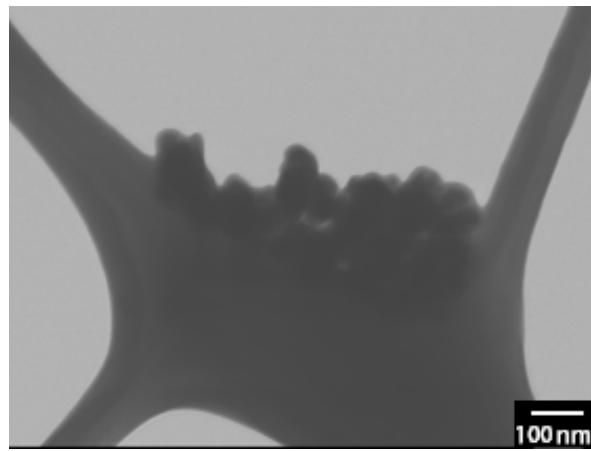
7.4.3 Morfología de los compuestos a base de grafito oxidado funcionalizado con FeCl_3 y poli(3,4-etilendioxitiofeno)

La caracterización morfológica del compuesto se realizó mediante SEM. La micrografía de GO muestra daño en su estructura además de zonas con dobleces en tonos más oscuros, esto debido a la oxidación del material durante la reacción. El GO preparado tiene estructura en forma de hojuelas con tamaños del orden de micrómetros [117] (Figura 36). La morfología que se observan son de tipo estacas pequeñas puntiagudas en toda la hojuela de GF que tiene dimensiones en el intervalo de 700-900 nm, la diferencia en contraste indica que estos cristales pueden estar presentes entre las

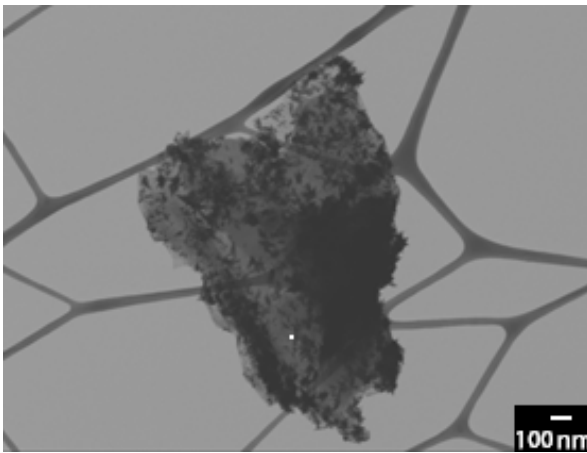
capas de GO, como se corroboró en la caracterización por DRX. La micrografía de PEDOT analizada presenta una morfología que es principalmente esférica con diámetros en el rango de 50-200 nm. La formación de partículas esféricas se debió a la concentración de SDS, que está por encima de la CMC [71], formando micelas estabilizadas mediante SDS después del mecanismo de polimerización en emulsión. En el caso del compuesto GFP1 se aprecia un aspecto similar a las estructuras que presenta el GO, sin embargo, la concentración de polímero sobre satura la hojuela. Además, el aspecto cambia conforme decae la concentración de EDOT utilizada en cada síntesis, en el caso de GFP2 y GFP3 con el objetivo de alcanzar un equilibrio de carga entre cada material para obtener un mayor rendimiento. La distribución en el compuesto GFP2 es homogénea, aunque está parcialmente saturada, aparentemente la mejor formulación es GFP3 ya que la distribución a lo largo de la hojuela tiene una disposición uniforme. Los compuestos muestran en el análisis la estructura empaquetada con láminas de GO en multicapa [115].



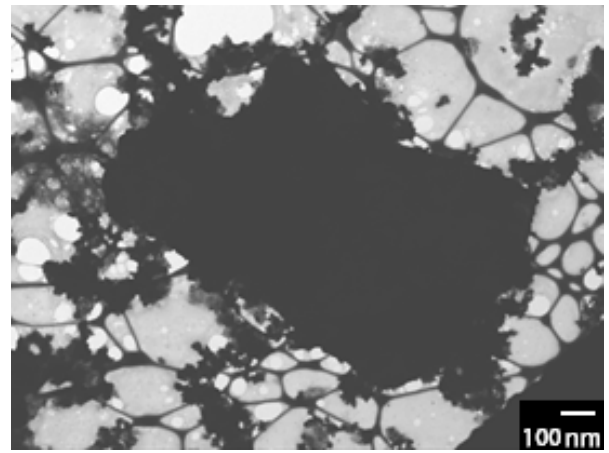
a) GO



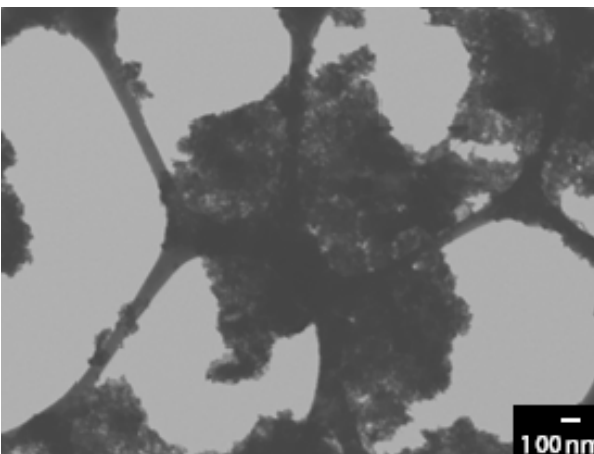
b) PEDOT



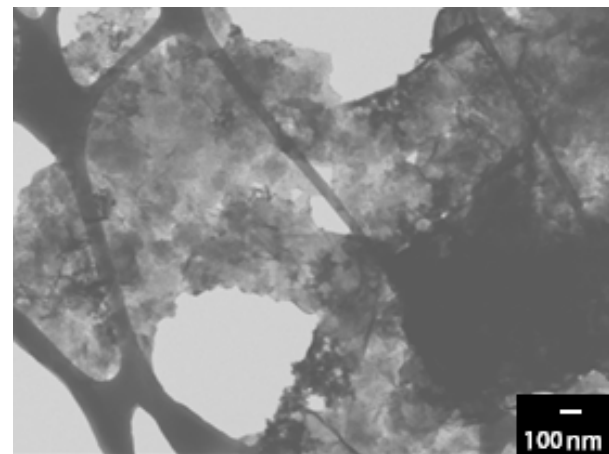
c) GF



d) GFP1



e) GFP2



f) GFP3

Figura 36. Micrografías de SEM a) GO b) PEDOT c) GF d) GFP1 e) GFP2 f) GFP3

7.4.4 Electroactividad

En la caracterización de voltametría cíclica (VC) (Figura 37) mostró que la concentración de PEDOT tiene un efecto positivo sobre la actividad electrocatalítica de las muestras, en respuesta a la estabilización de los ciclos, lo que significa que se ha mejorado la conjugación entre los materiales. La muestra GF funcionalizada con FeCl_3 no tiene estados de redox como se puede observar, ya que el GO presenta baja actividad electrocatalítica [28], las propiedades de electroactividad tienen una mejora

sustancial al incorporar PEDOT. Para la muestra de PEDOT, el pico de oxidación se encuentra a 0,4 V y el pico de reducción a -0,07 V [33], PEDOT puede ser responsable de aumentar la actividad electrocatalítica de GO. Los estados de oxidación para los compuestos de GFP1, GFP2 y GFP3 se observan entre 0,4 y 0,6 V y la reducción alcanza un máximo de -0.06, -0.25 y -0.11 V, respectivamente. El comportamiento electroquímico de los materiales compuestos observados muestra un crecimiento matricial de las cadenas de CP sobre y alrededor de las capas GO que presentan estados redox con una posible aplicación como contraelectrodo. La igualdad de densidad potencial para los picos catódicos y anódicos implica la reversibilidad en el proceso redox. Estos resultados están en buen acuerdo con los ya informados [28,33].

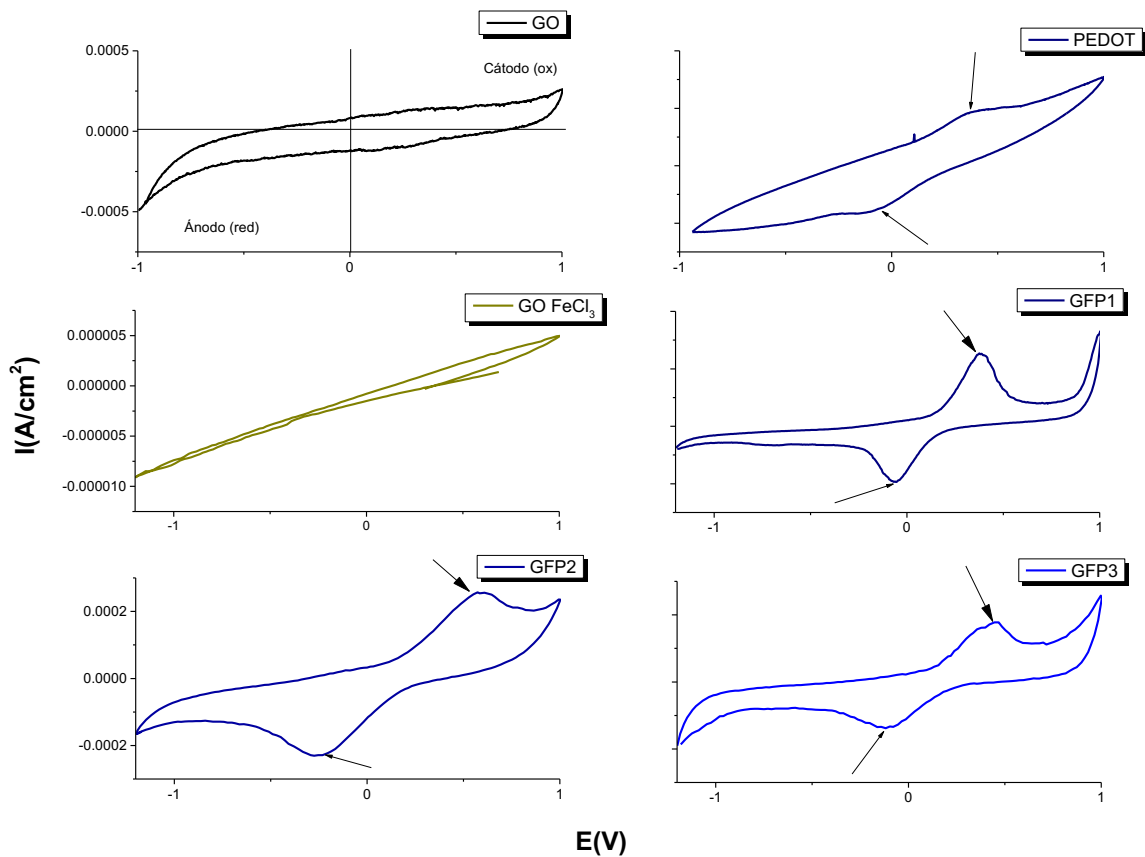


Figura 37. Voltamogramas de GF, GFP1, GFP2 y GFP3

7.4.5 Espectroscopia Raman

Sistemas recientes sobre FeCl_3 intercalado con grafeno obtenidos a partir de grafito natural exfoliado han demostrado una gran transferencia de carga entre el intercalante y grafeno. Las características típicas de GO son la banda G a 1600 cm^{-1} y la banda D a 1350 cm^{-1} [118]. La banda a 1602 cm^{-1} presenta un corrimiento a 1606 cm^{-1} atribuido a los efectos dopantes del FeCl_3 , estos resultados y los de DRX corroboran la intercalación del compuesto [119]. Los picos D y G oscilan entre 1314 y 1345 cm^{-1} y 1440 - 1667 cm^{-1} , respectivamente, exhibiendo un comportamiento de grafeno prístino. La capa adyacente no oxidada de grafeno con FeCl_3 , conduce al pico G a 1612 cm^{-1} , mientras que dos capas de grafeno que contienen FeCl_3 en el medio, se caracteriza por la banda G a 1625 cm^{-1} , este último pico indica el incremento de la capa a medida que aumenta la intensidad [120,121]. Los cambios observados en la intensidad de la banda 2D indican el desacoplamiento de las monocapas originadas por la intercalación de FeCl_3 entre las láminas de grafeno en el intervalo de 2645 - 2678 cm^{-1} . El espectro muestra un único pico Lorentziano 2D y la intensidad aumenta con el número de capas (Figura 38) [121,122].

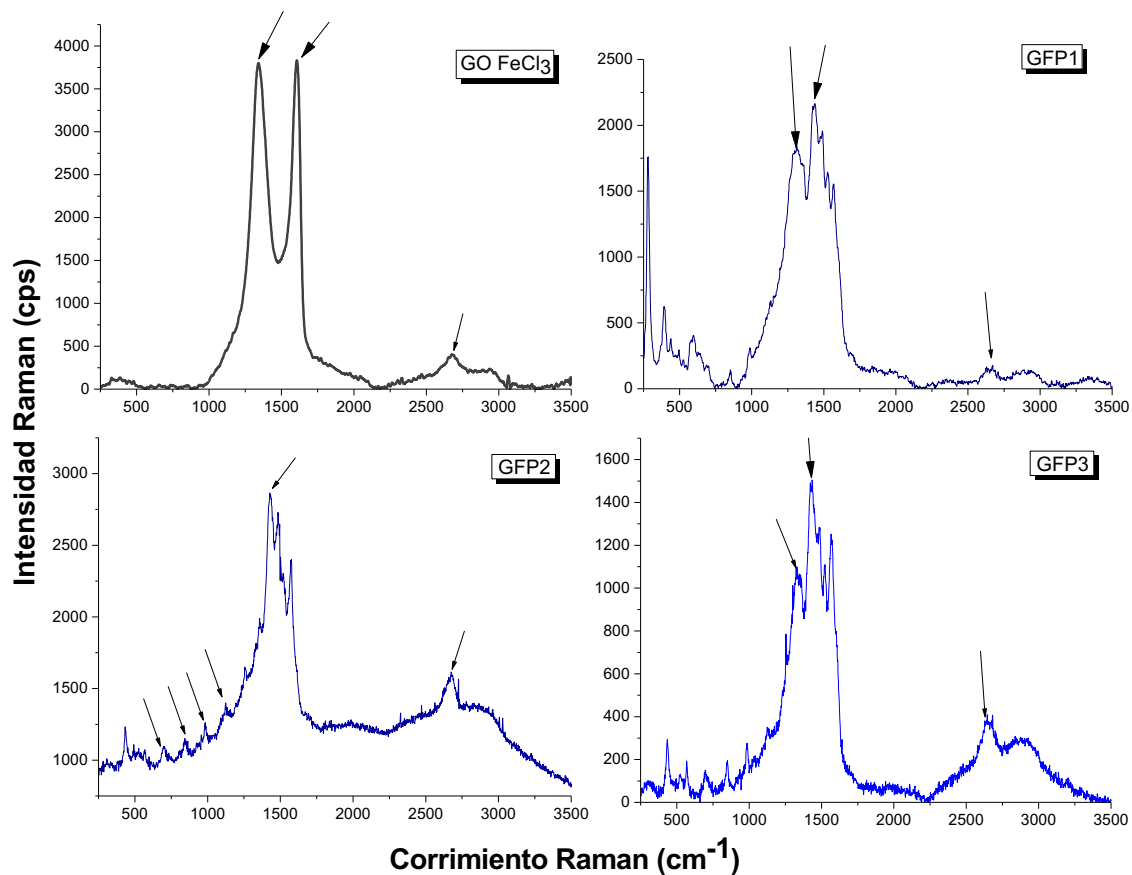


Figura 38. Espectros de Raman de las muestras GF, GFP1, GFP2 y GFP3

7.4.6 Absorción UV-VIS

El espectro UV-vis de óxido de grafeno funcionalizado con FeCl_3 exhibe absorción fuerte antes de los 500 nm, a los 200 nm se le atribuye a las transiciones π - π^* de enlaces aromáticos C-C, y en los ~ 300 nm se asigna a las transiciones del enlace C=O [123]; además, presenta una absorción débil de los 700-800 nm.

Las muestras preparadas presentan absorción en el espectro electromagnético en la región UV-Vis e infrarrojo cercano, en la región del espectro UV se exhibe una absorción a 250-400 nm procedentes de transición electrónica π - π^* , así como una

absorción débil de 400-600 nm, asimismo a 700-800 nm correspondiente a polarones y a los bipolarones existe un dopaje parcial de PEDOT durante la polimerización [85,87] (Figura 39). La baja absorbancia del compuesto GF se ve favorecida al incorporarle PEDOT, aumentando la absorción de fotones conforme incrementó la concentración de PEDOT en las muestras.

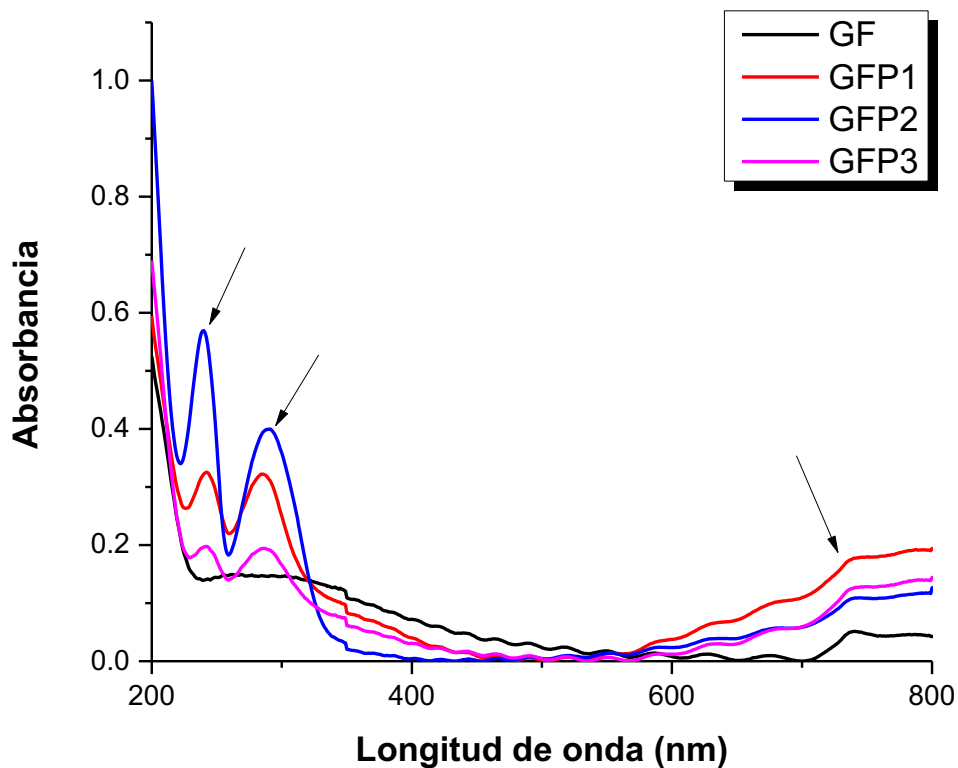


Figura 39. Espectro de absorción de UV Vis GF, GFP1, GFP2 y GFP3

7.4.7 Fluorescencia

El espectro de emisión de fluorescencia del GO FeCl₃ se obtuvo bajo una excitación de 400 nm, lo que revela un pico ancho entre los 400-650 nm donde a los 480 nm tuvo su máximo de emisión [124]. Esta emisión resulta de la transición electrónica del orbital

molecular LUMO al HOMO. Esencialmente, el abatimiento de la fluorescencia, sucede a través de una transición no radiactiva al estado fundamental mediante transferencia de energía o transferencia de electrones. Se asocia con la propiedad del fluoróforo, el modo de conjugación y el entorno local [125]. Desde el punto de vista de la estructura atómica, la emisión del GF es predominantemente en transiciones electrónicas entre la región de carbono no oxidado (C=C) y la frontera con la región de los átomos de carbón oxidados (C-O, C=O y O=C-OH) [126]. Si la fluorescencia del polímero no decae por efecto de GF, indica la transferencia efectiva de carga de PEDOT a GF como resultado de la disociación del excitón. A través de las interacciones π - π , la superficie de GF puede ser funcionalizada por el polímero [125]. La transferencia de electrones desde el material donador a el material aceptor en una celda solar es un proceso fundamental, que podría influir fuertemente en la eficiencia. Los espectros de emisión de fluorescencia de una solución acuosa de GFP1 y sus variaciones en la concentración se obtuvieron en las mismas condiciones que GF. Los espectros de fluorescencia muestran la emisión máxima a 500-530 nm para las muestras con polímero, el cambio de 480 a 530 nm se atribuye a la mejora del confinamiento de energía PEDOT [21]. El desplazamiento batocrómico implica el aumento de las longitudes de conjugación promedio de las moléculas de PEDOT [127]. Los resultados de los espectros UV-VIS combinados con espectros de emisión FL confirmaron la transición electrónica π - π .

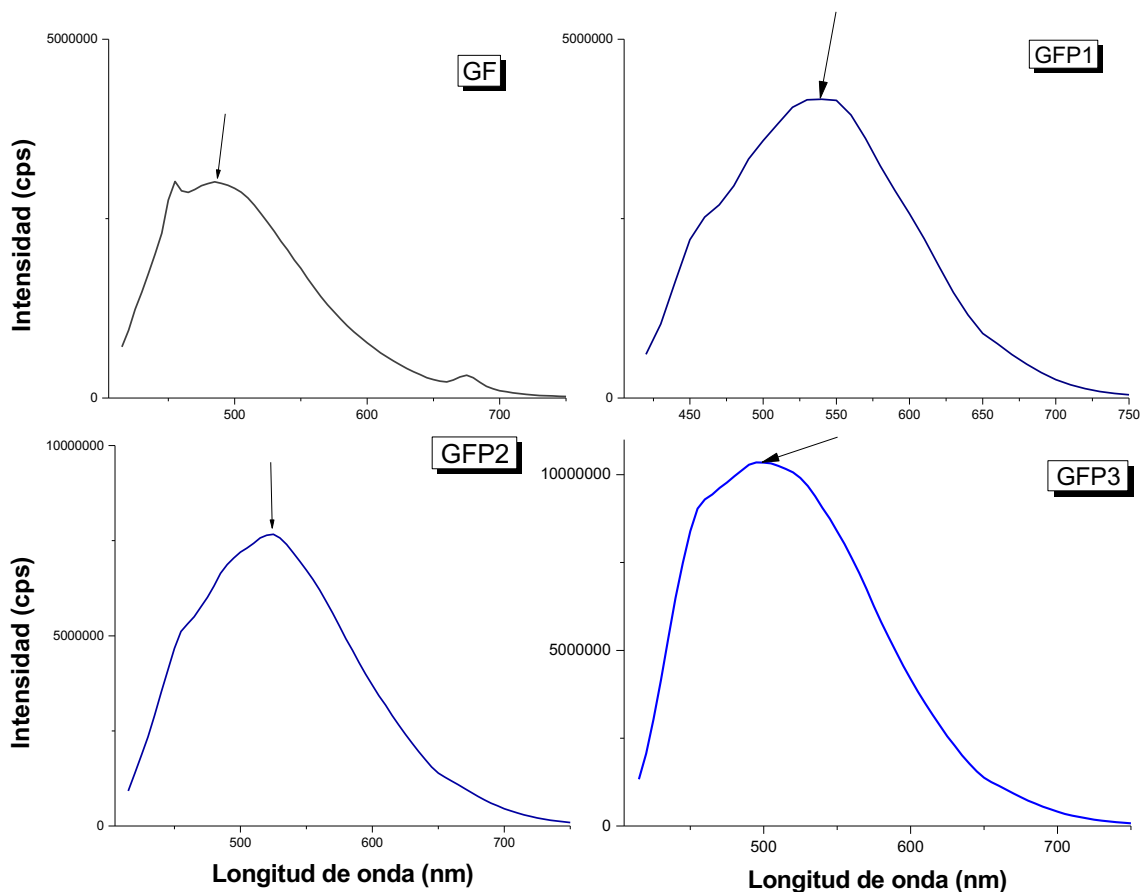


Figura 40. Espectros de emisión de fluorescencia de GF, GFP1, GFP2 y GFP3

7.4.8 Electroactividad del poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estiren sulfonato)

En la caracterización de VC (Figura 41) mostró coincidencia con lo reportado en la literatura [28]. Las mediciones se realizaron escaneando el potencial de 1 V a -1 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl-Sat KCl, a una velocidad de exploración de 50 mVs⁻¹. El material presenta un pico de oxidación a 0.56 V similar a lo reportado por Koussi et al. [33] y dos picos de reducción en 0.1 y -0.48 V, la densidad de los picos catódico y anódicos permanece casi constante, lo que indica un proceso cuasi-

reversible; además, se encontró que tenía una estabilidad excelente debido a las interacciones π - π^* [47].

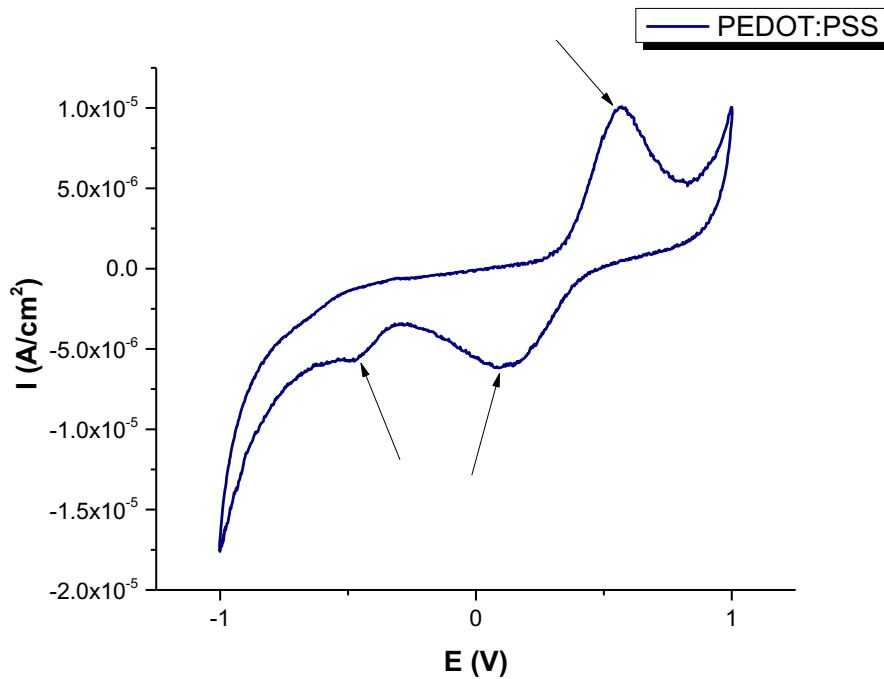


Figura 41. Voltamograma de PEDOT:PSS

7.4.9 Absorción UV-VIS del PEDOT:PSS

El espectro del PEDOT:PSS (Figura 42) dos bandas de absorción entre 200 y 350 nm son atribuibles a los anillos aromáticos del PSS [128]. El estado neutro o reducido muestra una fuerte absorción a 600 nm debido a las transiciones π - π^* , además de un pequeño hombro alrededor de 800 nm, que representa la banda prohibida del PEDOT (1.5 eV) [129]. Este material es ampliamente utilizado para aplicaciones ópticas debido a que presenta absorción en la región del UV-VIS-NIR, sin embargo, su absorción es débil en el VIS.

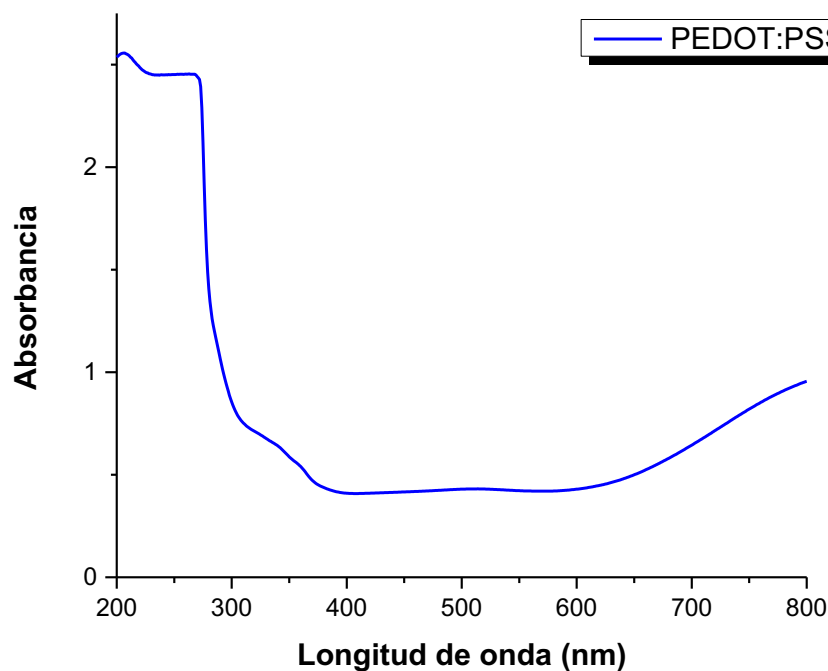


Figura 42. Espectroscopia de absorción UV-VIS del PEDOT:PSS

7.4.10 Grupos funcionales del PEDOT:PSS

En la Figura 43 se muestra el FT-IR del PEDOT:PSS donde los picos de absorbancia a 1172, 1126, 1037 y 1006 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de SO_3 -grupo de la PSS [128]. Los picos que representan la estructura del PEDOT se muestran a partir de los 670 cm^{-1} perteneciendo a enlaces C-H de aleteo, a 773 cm^{-1} debido al enlace C-H presente en los anillos aromáticos, 971 cm^{-1} para estiramientos de C-S, las vibraciones en torno a 1309 y 1407 cm^{-1} , 1496 y 1635 cm^{-1} se deben a los enlaces C-C o C=C de estiramiento de la estructura de anillo del tiofeno quinoidal y debido al estiramiento del anillo de tiofeno (estructura benzoidal), respectivamente. La banda a alrededor de 1309 cm^{-1} , indica la existencia de la estructura quinoidal [23]. Los enlaces de estiramiento C-H aparecen en la región de 3000-3700 cm^{-1} .

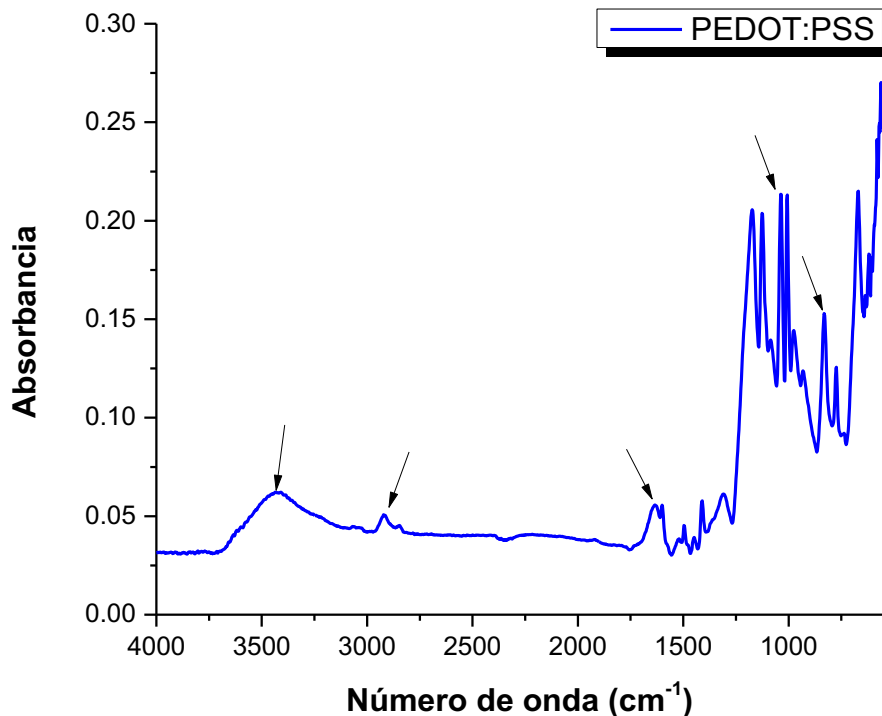


Figura 43. Patrón de FT-IR del PEDOT:PSS

7.4.11 Estabilidad térmica del PEDOT:PSS

La primera pérdida de peso se observó en el rango de temperatura de 30 a 150 °C, lo que está relacionado con la eliminación de disolventes residuales, como el agua absorbida de PEDOT:PSS. La segunda pérdida de peso se produjo en el rango de temperatura de 200-350°C, lo que podría ser atribuido a la degradación del PSS. La tercera pérdida de peso se identificó a alrededor de 360°C esta variación escalonada de la pérdida de peso es debida a la degradación de la cadena principal del material polimérico PEDOT [89,130].

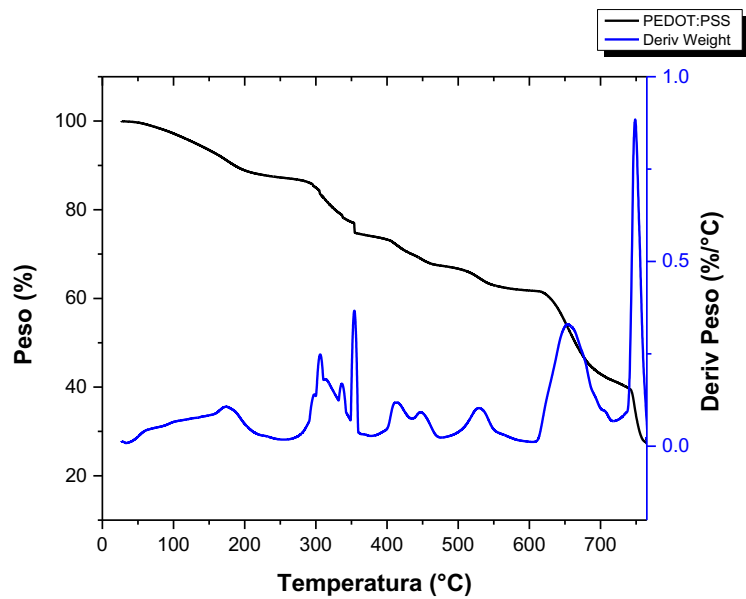


Figura 44. Análisis termogravimétrico del PEDOT:PSS

7.4.12 Morfología del PEDOT:PSS

La micrografía en la Figura 45 perteneciente al PEDOT:PSS obtenida en modo SEM presenta una morfología de tipo matriz polimérica (PEDOT) con presencia de estructuras tipo semicristalinas con forma poligonal [89].

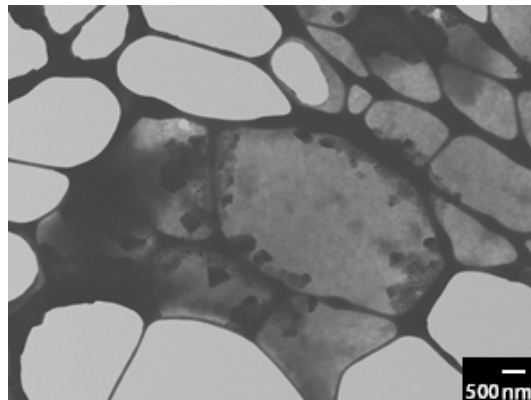


Figura 45. Micrografías del PEDOT:PSS

7.4.13 Absorción UV-VIS del compuesto PAni/S-GO

En la Figura 46 se presentan las bandas típicas de la PAni mismas que coinciden con lo reportado en la literatura [81]. La primera señal que aparece en una longitud de onda menor en PAni SGO, probablemente se debe a un efecto estérico causado por los enormes laminados de grafito que hace que la energía de transición aumente. Los espectros muestran una banda a 420 nm y a 775 nm debido a la protonación externa [31]. El desplazamiento a mayores longitudes de onda se le puede atribuir a la conjugación en el sistema, debida a la interacción de la PAni y la estructura del SGO la cual contiene enlaces π además de un anillo aromático.

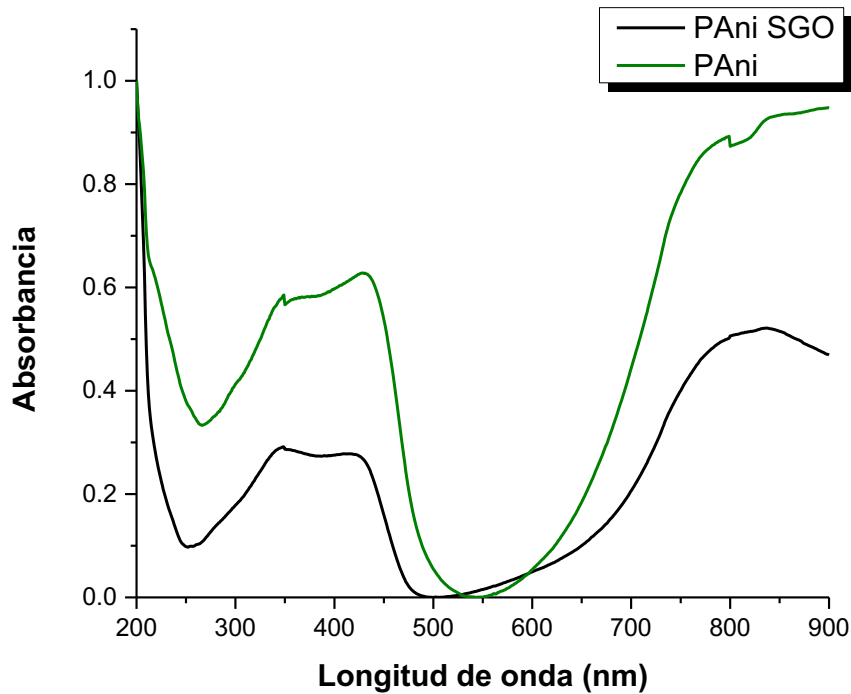


Figura 46. Espectro de absorbancia del compuesto PAni S-GO y PAni

7.4.14 Morfología del compuesto PAni/S-GO

Las micrografías se adquirieron en modo STEM en la cual se aprecian nanofibras de PAni incorporadas a las hojuelas de grafeno sulfonatadas con dimensiones de $2 \times 4 \mu\text{m}$ de varias capas. La interacción directa del polímero con el grafeno mediante los grupos SO^{-3} permiten que transferencia de cargas sea más eficiente (Figura 47).

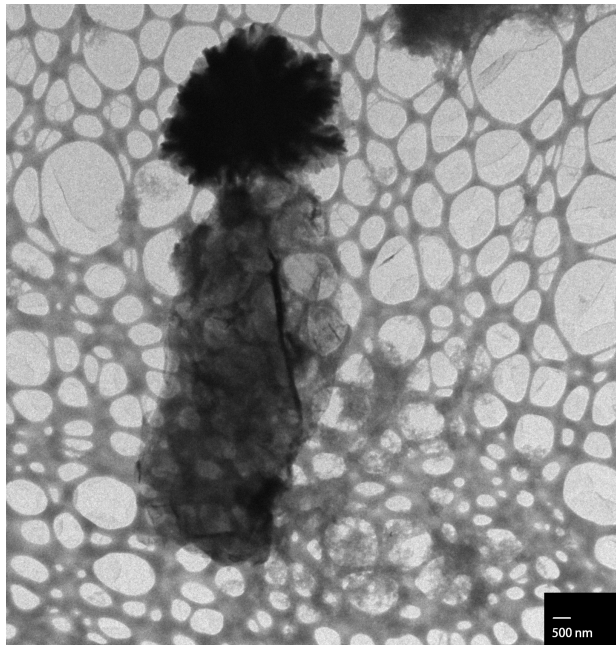


Figura 47. Micrografía de TEM del compuesto PAni S-GO

7.4.15 Electroactividad del compuesto PAni/S-GO

El voltamograma cíclico muestra el electrodo de PAni:SGO en una solución de KNO_3 0.1 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , usando un electrodo de referencia de SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Sat KCl). El pico anódico se localiza a -0.37 V y el potencial catódico a 0.33 V . La respuesta de la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la respuesta inicial [17]. La densidad de los

picos catódico y anódico es muy similar por lo que se confiere que es un proceso reversible. En comparación al auto-dopado de la PANi, donde los grupos sulfonato toman parte de la cadena polimérica, aquí las hojas SGO están atrapadas en el polímero. Es probable que el SGO protona a la PANi [31] (Figura 48).

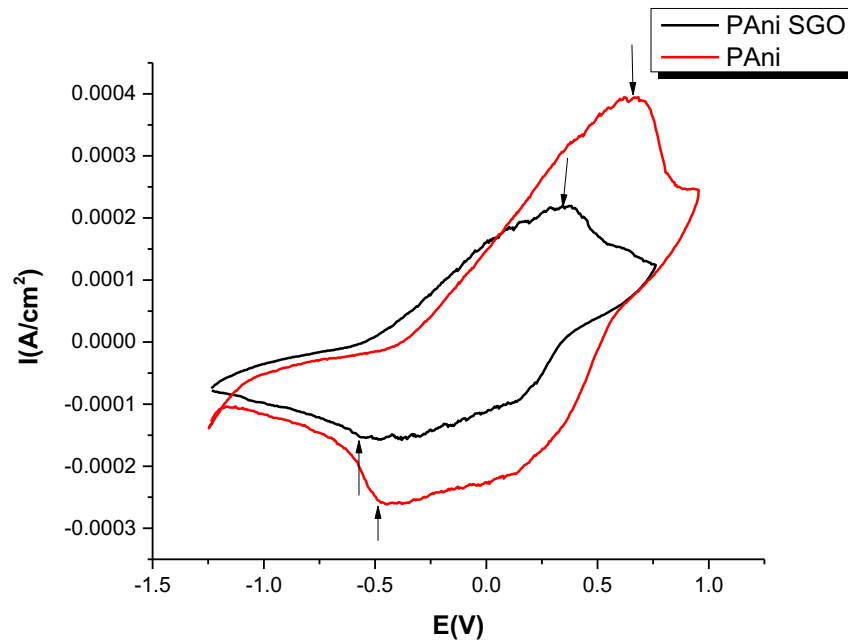


Figura 48. Curvas de VC de PANi- SGO y PANi en una solución 0.1M KNO₃, velocidad de barrido de 50mV/s

7.5 Dispersión de semiconductores en la matriz polimérica (Capa activa)

7.5.1 Absorción UV-VIS de los sistemas de PDNPAu.

Las muestras fueron dispersas en agua destilada para ser analizadas en una longitud de onda de 200-900 nm (Figura 49). Los espectros de UV-visible, exhiben la característica banda de absorción de la PANi situado a partir de 200-400 nm debido al anillo benzoide en su estructura, pero sólo un hombro pronunciado que se extiende

desde los 700 nm hasta 900 nm [81]. La absorción a 800 nm correspondiente a polarones y debido a bipolarones dopaje parcial de PEDOT durante la polimerización y otro a 250-350 nm procedentes de transición electrónica $\pi-\pi^*$ [85,87]. La posición máxima típica de absorbancia del plasmón se encuentra en los 521 nm en el caso de las nanopartículas de oro, correspondientes a la forma esférica con diámetros de entre 2-100 nm, relacionados con las micrografías de SEM [131].

Existe un desplazamiento batocrómico en la región del UV para el compuesto PEDOT-co-PAni/Au, por lo que se infiere que existe conjugación en el sistema y las transiciones electrónicas se ven favorecidas al incorporar los tres materiales, además del incremento de la absorción en el NIR. En la región del espectro VIS se ensancha el hombro del mismo compuesto abarcando ligeramente una mayor absorción en dicha región, debido a esto y a sus propiedades electroactivas es un material candidato para ser aplicado como la capa activa del dispositivo.

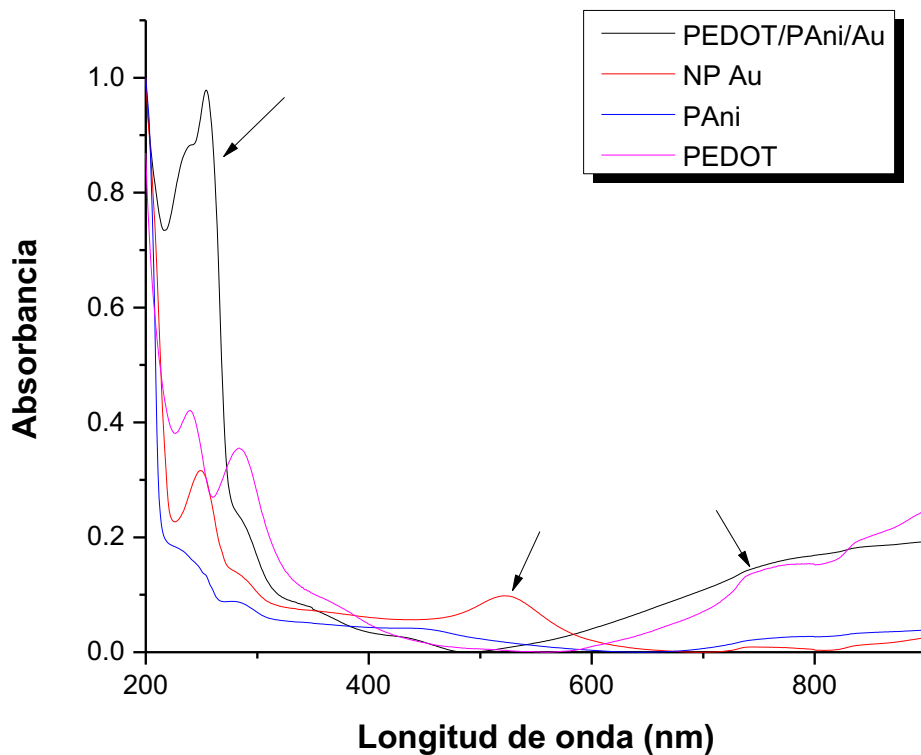


Figura 49. Espectro de absorción del compuesto PAni/PEDOT/NPAu, NPAu, PAni y PEDOT.

7.5.2 Morfología de los sistemas de PDNPAu

En la micrografía de la Figura 50 se muestra el compuesto de PEDOT-co-PAni/NPAu en mezcla física, dentro de la matriz polimérica se observa una distribución homogénea de las de las NP Au [33]. En la micrografía se aprecia un aglomerado del material polimérico y las nanopartículas de oro como nanoesferas en un tono más oscuro, en dimensiones que van desde los 10-30 nm. Mediante TEM se pudo corroborar la incorporación de las NP a la matriz polimérica.

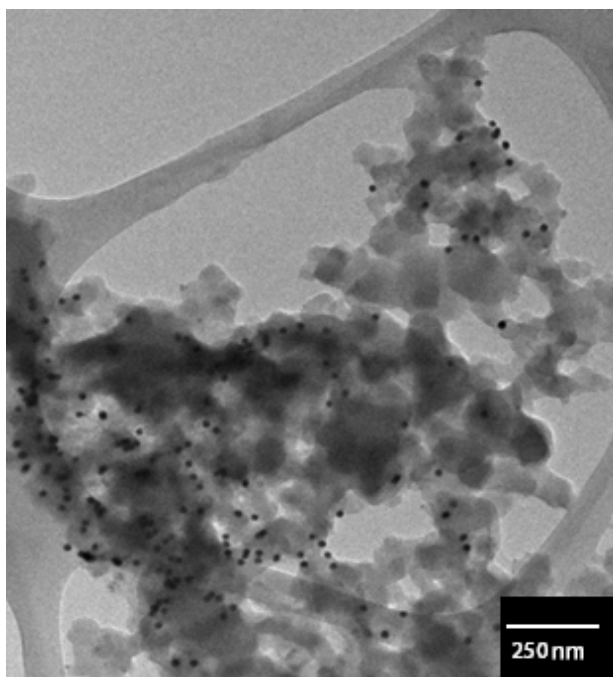


Figura 50. Micrografía de TEM del compuesto PANi/PEDOT/NPAu

7.5.3 Electroactividad de los sistemas de PDNPAu

El voltamograma cíclico muestra el electrodo de PANi:PEDOT:NPAu en una solución de KNO_3 0.1 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , usando un electrodo de referencia de SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Sat KCl). La muestra presenta dos picos anódicos a -0.25 y -0.98 V además dos picos catódicos en 0.32 y 1.05 V . La respuesta de la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la respuesta inicial en el caso de los polímeros los estados de oxidación y reducción muestran similitud con lo reportado en la literatura [17,33,93]. El voltamograma muestra que tanto la densidad de corriente de los picos catódico y anódico aumentaron casi linealmente, lo que implica un proceso cuasi-reversible en la superficie del electrodo y a su vez las NPAu mejoran la estabilidad de los ciclos en el compuesto (Figura 51) [132]. La disminución de la separación de los picos de potencial entre el material polimérico y el

compuesto infiere una cinética más rápida de transferencia de electrones cuando están presentes las NPAu, debido a una actividad catalítica potenciada [33]. Por lo anteriormente mencionado, las propiedades electroactivas de este material permiten tener procesos reversibles en la transferencia electrónica al momento de ser aplicado a un dispositivo.

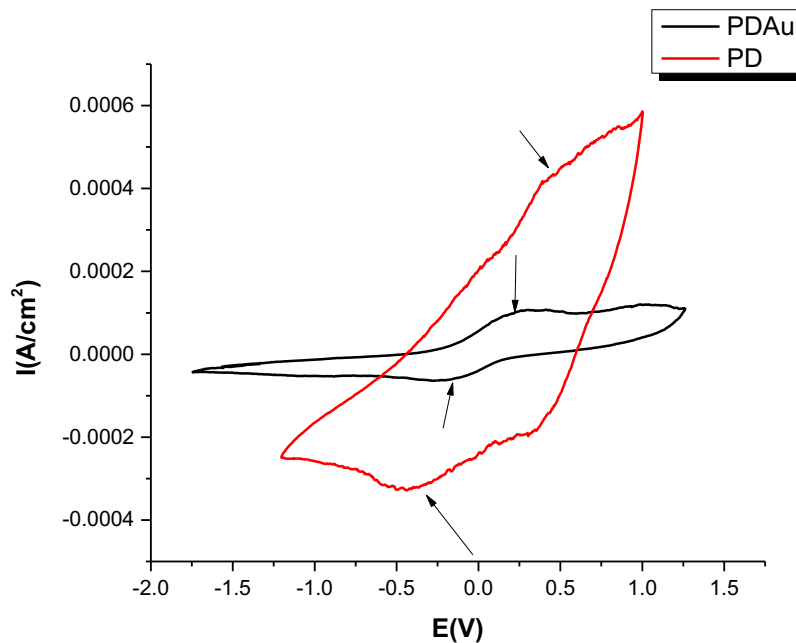


Figura 51. Curvas de VC de PAni/PEDOT/NPAu en una solución 0.1M KNO₃, velocidad de barrido de 50mV/s

7.5.4 Absorción UV-VIS del compuesto PEDOT/PAni/CdTe

Las muestras preparadas en la Figura 52 muestran dos regiones de absorción, una absorción a 800 nm correspondiente a polarones y bipolarones del dopaje parcial de PEDOT durante la polimerización y otro a 250-350 nm procedentes de transición electrónica π - π^* [85,87]. A los 350 nm se debe a la transición π - π^* de los anillos bencénicos, y π - π^* a la transición de los anillos quinoídes en 650, respectivamente, se

observan típicamente presente en PAni [81]. La presencia de ambos polímeros, además de las propiedades de absorción de los puntos cuánticos puede haber causado un ligero desplazamiento a mayores longitudes de onda (desplazamiento batocrómico), resultando en la conjugación del sistema. Asimismo, la absorbancia se vió favorecida en la región del NIR, aumentando en el espectro del compuesto. En el caso de los puntos cuánticos de CdTe, la absorbancia se presentó a partir de los 200 nm hasta los 700 nm [39]. La absorbancia del PD CdTe es aún más definida que para el PD NPAu, por lo que estos dos materiales fueron los candidatos más apropiados para ser aplicados en el dispositivo, de acuerdo a sus propiedades ópticas y electroactivas, así como la formación de capas.

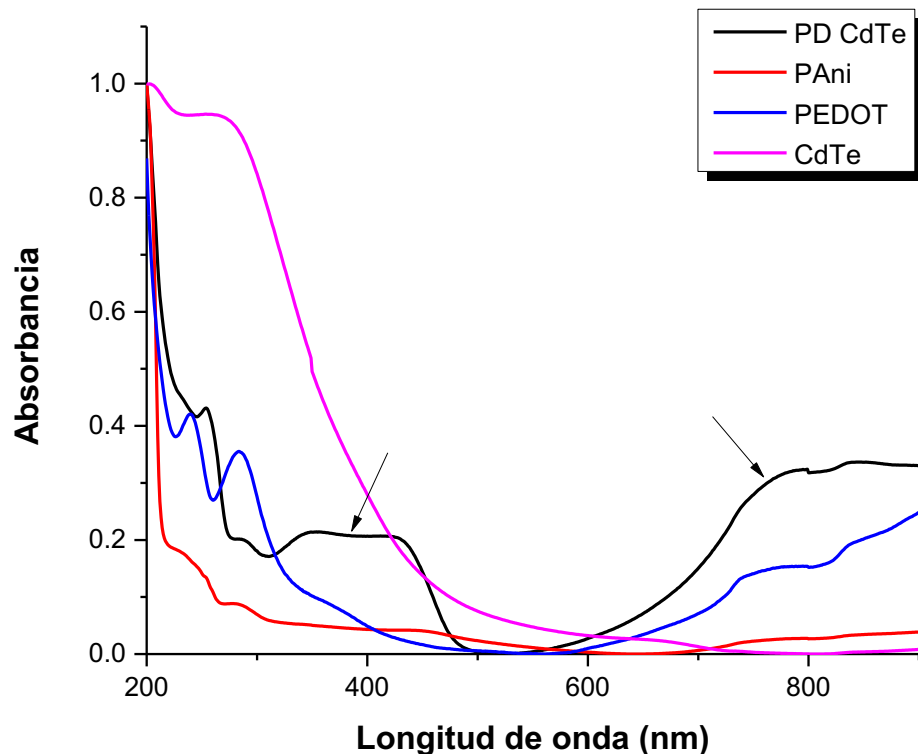


Figura 52. Espectro de absorción del compuesto PEDOT/PAni/CdTe, PAni, PEDOT y QD CdTe

7.5.5 Morfología del compuesto PEDOT/PAni/CdTe

Las micrografías se adquirieron en modo STEM para determinar la distribución de la carga inorgánica en el polímero. En la cual se observa la matriz polimérica en un tono ligeramente más oscuro que la membrana de carbono en la que está depositada; sin embargo, la distribución de los puntos cuánticos en la matriz polimérica es muy escasa. Únicamente aparecen algunos QD de aproximadamente 2-5 nm de diámetro, ya que es más complejo detectarlos debido a su tamaño tan pequeño y a lo denso del material polimérico. Su tamaño y la absorbancia en la región de 200-500 nm concuerdan con lo reportado por Kalytchuk y col. (Figura 53) [133].

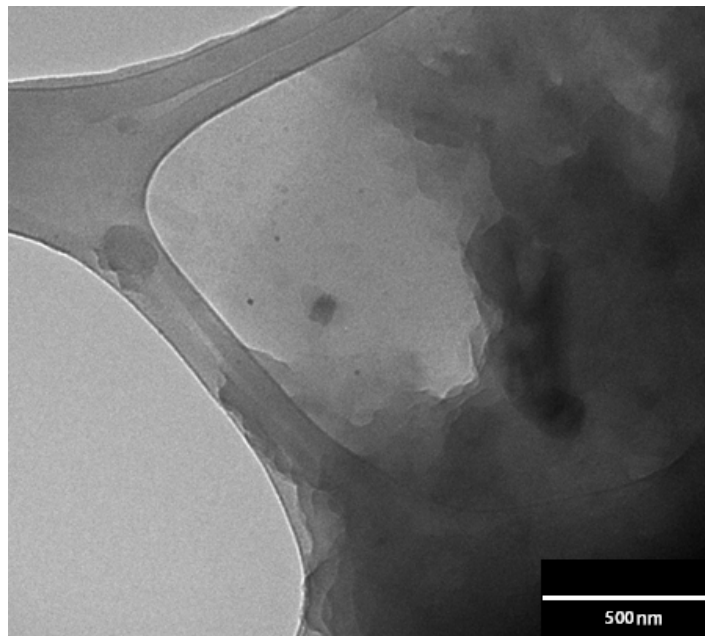


Figura 53. Micrografía de TEM del compuesto PEDOT/PAni/CdTe

7.5.6 Electroactividad del compuesto PEDOT/PAni/CdTe

El voltamograma cíclico muestra el electrodo de PEDOT:PAni:CdTe en KNO_3 0.1 M a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . El pico anódico se localiza a -0.47 y el potencial catódico a 0.36 V . El PEDOT y la PAni funcionan como una matriz para los CdTe, para de esta forma, promover las cargas entre los enlaces del copolímero y absorción de fotones [58]. La respuesta de la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la respuesta inicial (Figura 54) [17,33]. Por otro lado, la disminución en la densidad de corriente del pico catódico en asociación con el primer proceso de oxidación, indica que la transferencia de electrones es seguida por una reacción de descomposición, muy probablemente debido a la oxidación de telururo a telurio [134]. El compuesto polimérico se vuelve más estable a la incorporación de la carga inorgánica de puntos cuánticos de CdTe. De igual manera que para el material PD NPAu, éste presenta procesos reversibles, lo cual indica la posibilidad de transferencia electrónica constante.

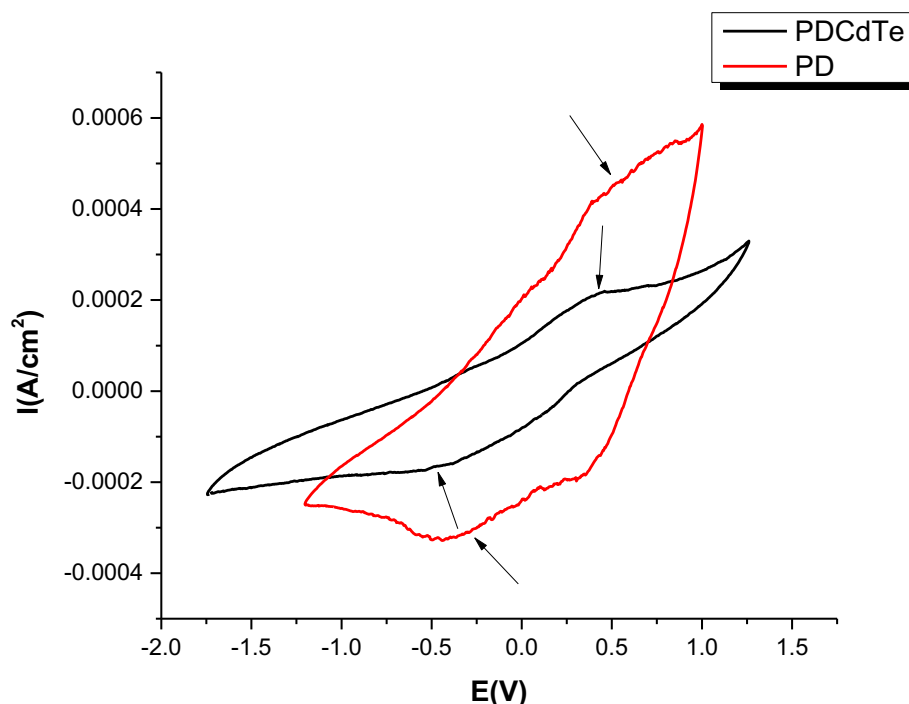


Figura 54. Curvas de VC de PEDOT/PAni/CdTe en una solución 0.1M KNO₃, velocidad de barrido de 50mV/s

7.6 Deposición de las muestras sobre ITO y cálculo del parámetro de Flory-Huggins.

7.6.1 Cálculo del parámetro de Flory-Huggins

El parámetro de interacción Flory-Huggins (χ) proporciona una estimación numérica del grado de interacción entre macromoléculas poliméricas y moléculas de disolvente, y proporciona predicciones simples del equilibrio de fase para la mayoría de las mezclas de polímero-disolvente [135]. La disolución efectiva de ambos polímeros permite crear capas delgadas y continuas sobre sustratos. Por medio de la ecuación 1 se obtuvieron los valores del parámetro de solubilidad (δ) de los polímeros PAni:SDS (1:1) en NMP y el PEDOT:SDS (1:0.2) en isopropanol (Tabla 5). Los cálculos se llevaron a cabo

asumiendo condiciones normales $R=8.31 \text{ J Kmol}^{-1}$ y $T=300 \text{ K}$, asimismo empleando las contribuciones de los grupos funcionales de tablas de Fedors para \bar{V} (volumen molar) y E_{coh} (energía cohesiva) para la obtención del χ solvente-polímero (Ec 2) [136].

$$\delta = \left(\frac{E}{\bar{V}}\right)^{1/2} \quad (1)$$

$$\chi = \frac{\bar{V}(\delta_{\text{solvente}} - \delta_{\text{polímero}})^2}{RT} \quad (2)$$

Tabla 5 Valores calculados del parámetro de solubilidad y parámetro de interacción

Polímero:SDS	Relación molar	$\delta_{\text{polímero}}$ (J/cm^3) ^{1/2}	δ_{solvente} (J/cm^3) ^{1/2}	V_1 (cm^3/mol)	E_{coh} (J/mol)	χ
PAni	1:1	21.51	23.1 _{NMP}	295.2	136,810	0.29
PEDOT	1:0.2	27.25	23.5 _{C₃H₈O}	83.44	61,971.6	0.47

7.6.2 Grupos funcionales del material aceptor

La caracterización por FTIR se empleó para corroborar el dopaje parcial del PEDOT, de modo que se pudiera confirmar sus propiedades de aceptor. El espectro de PEDOT (Figura 55) muestra picos típicos a $1390\text{-}1455 \text{ cm}^{-1}$ y 1358 cm^{-1} , se le atribuyen a los modos de estiramiento de $C_{\alpha}=C_{\beta}$ y $C_{\beta}-C_{\beta}$ en el anillo de tiofeno [137]. Las vibraciones alrededor de 1200 y 1040 cm^{-1} se pueden asignar a los modos de estiramiento del grupo etilendioxi (C-C y C-O-R-O-C) mientras que los modos de vibración del enlace C-S que está presente en el anillo de tiofeno se pueden observar en 988 , 858 y 700 cm^{-1} [85,138]. Otras bandas correspondientes al dopaje PEDOT están presentes en los intervalos de 1470 cm^{-1} ; $1280\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$; $1165\text{-}1180 \text{ cm}^{-1}$ y $1060\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ [113,116]. También es bien conocido en los espectros FTIR de los compuestos que el polímero

está parcialmente no dopado ($\sim 1640\text{cm}^{-1}$), utilizando una baja concentración de dopantes (SDS) [95,139].

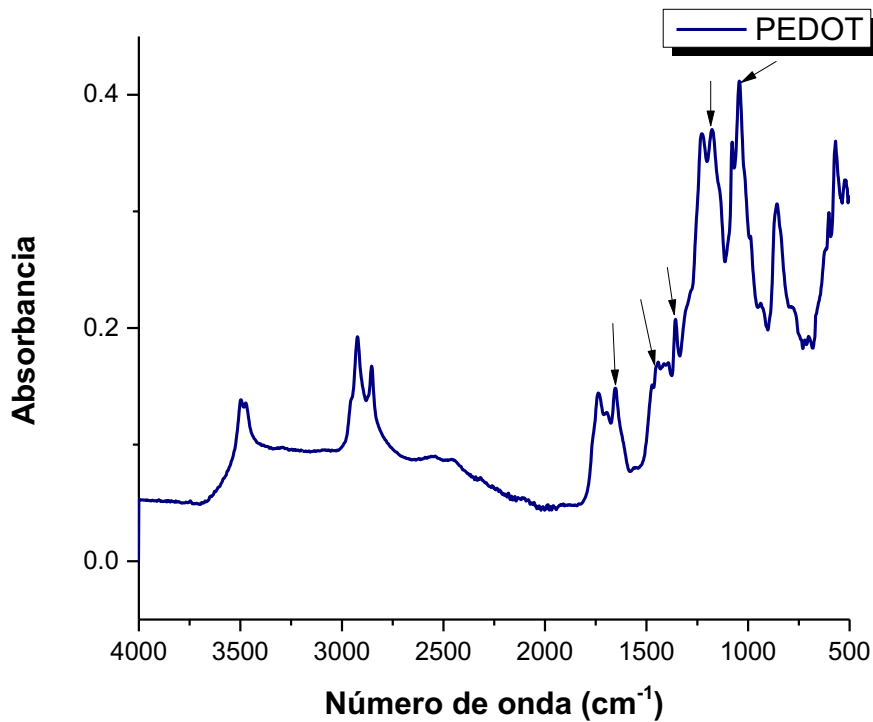
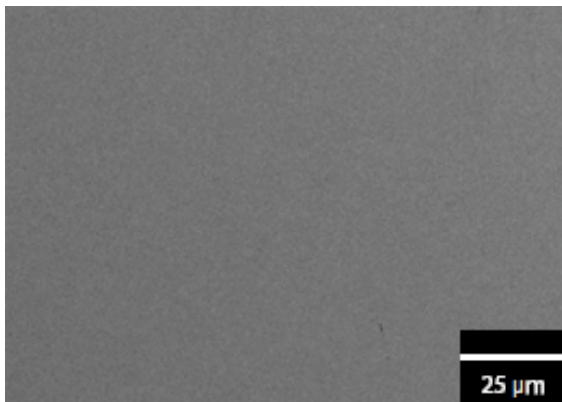


Figura 55. Espectro de FT-IR del polímero PEDOT

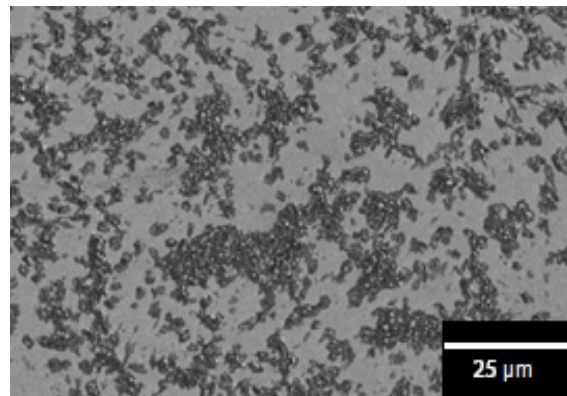
7.6.3 Morfología de los materiales depositados en un sustrato recubierto de ITO

Esta técnica se utilizó para determinar qué condiciones de trabajo eran apropiadas para la deposición de materiales de estudio, en cuanto a espesor y distribución continua en el sustrato. Las micrografías de la Figura 56 muestran a) ITO, que se utilizó como referencia, b) PANi, el polímero no muestra signos de tener una buena interacción con el sustrato, c) P-GO, que tampoco tiene adherencia continua a el sustrato, por lo tanto, se planteó un material base distinto de PANi y P-GO, como lo es la muestra d) PEDOT sin GO, se probó como capa base para evitar la formación de cúmulos, sin embargo, la

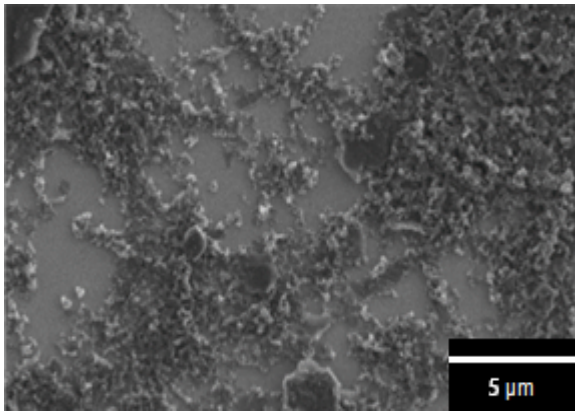
propiedad de formación de capa no mejora la del PEDOT: PSS [89]. La mezcla física de e) PEDOT/PAni muestra una buena distribución de modo que sus condiciones de se replicaron para ser depositadas sobre la capa transportadora de huecos (PEDOT: PSS). En las micrografías siguientes, se observan los espesores a 3.500, 7.000 y 10.000 rpm de f) PEDOT:PSS 3.5, g) PEDOT:PSS 7C, h) PEDOT:PSS 10C, i) PEDOT:PSS 10D y k) PEDOT:PSS 7D/PDAu 3.5C que tienen interacción con el sustrato recubierto con ITO. Los números representan la RPM para cada material, la letra mayúscula C se denomina solución concentrada y la letra D a la solución diluida al 50% en sus propios disolventes (Tabla 6). El grosor de las muestras fue sólo medido cuando la capa permaneció constante en todo el sustrato. El espesor de la capa está dado por la viscosidad de la muestra, que está influenciada por el disolvente. En este caso es NMP para PAni, isopropanol para PEDOT y agua en el caso de PEDOT: PSS y las condiciones bajo las cuales la capa fue aplicada.



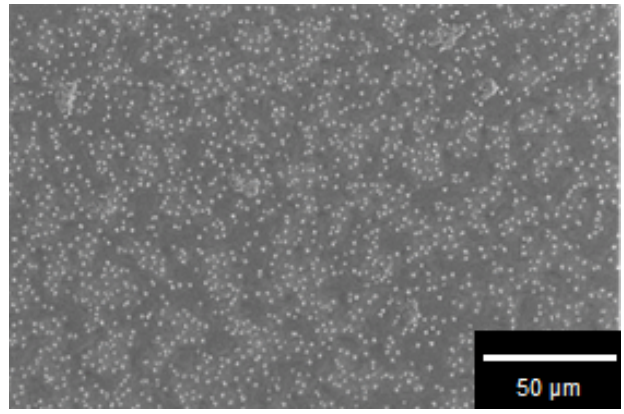
a) ITO



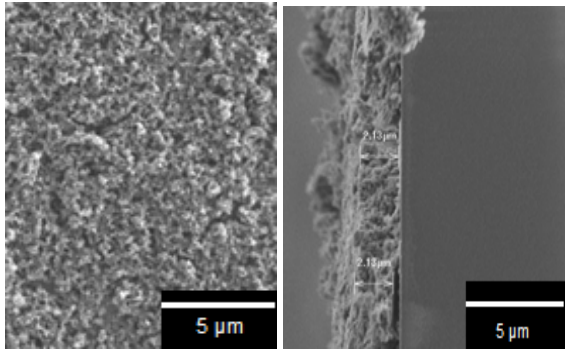
b) PAni



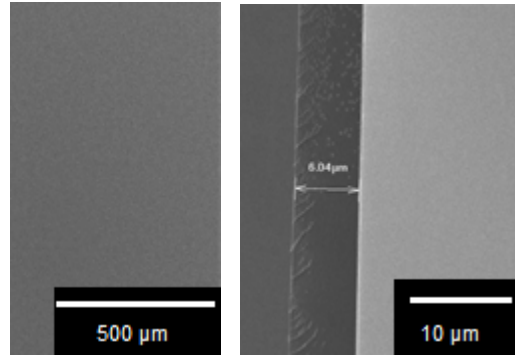
c) PGO



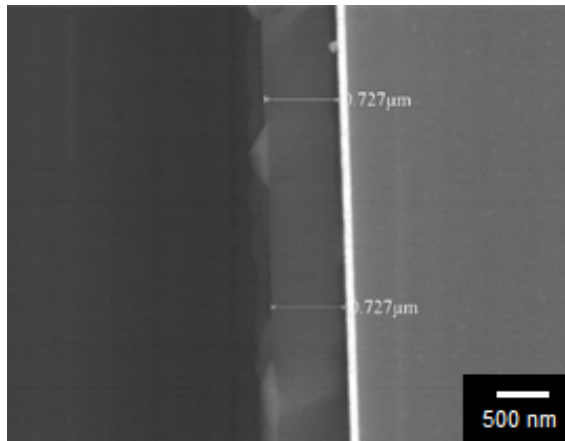
d) PEDOT



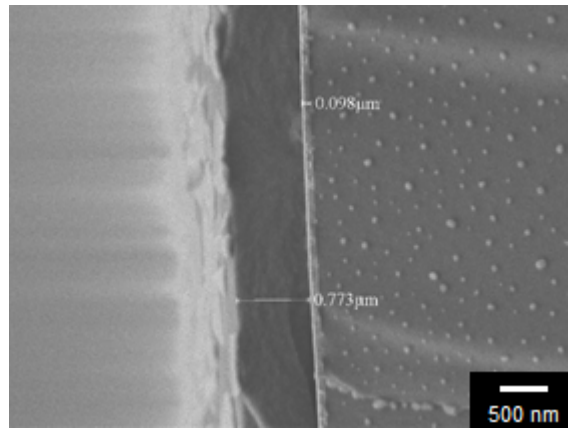
e) PEDOT/PANI



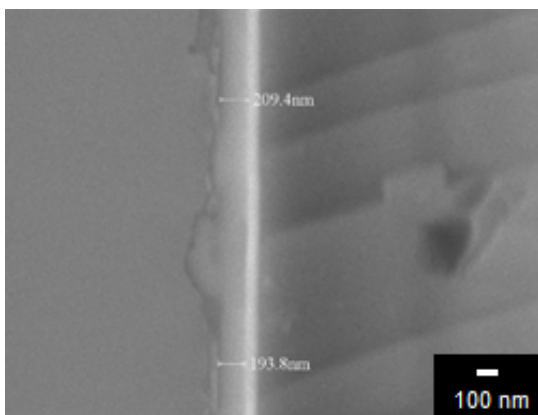
f) PEDOT:PSS 3.5 C



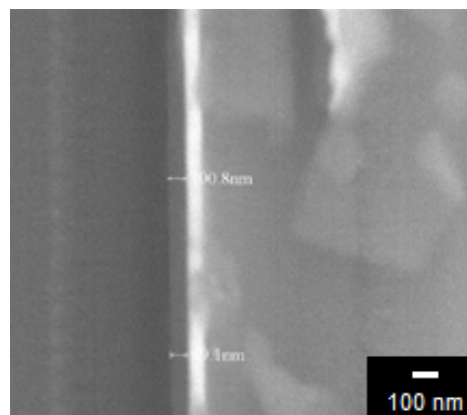
g) PEDOT:PSS 7C



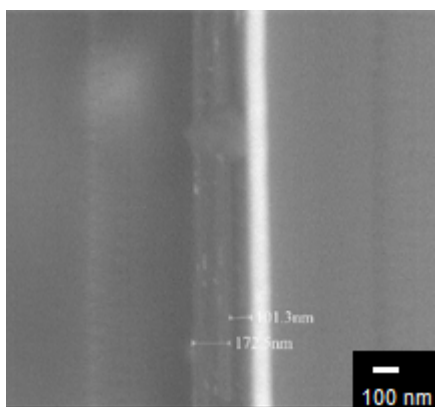
h) PEDOT:PSS 10C



i) PEDOT:PSS 7D



j) PEDOT:PSS 10D



k) PEDOT:PSS/PDAu 7

Figura 56. Micrografías en modo STEM de las muestras una vez depositadas sobre ITO

Tabla 6. Condiciones de deposición de las muestras por la técnica recubrimiento por centrifugación.

MUESTRA	RPM	TIEMPO (sec)	PASOS	Solvente	Tratamiento térmico (100°C*10min)	Espesor (nm)
PAni	3500	30	1	Agua	No	
PEDOT	3500	30	1	Agua	No	
GFP	3500	30	1	Agua	No	
PEDOT-co-PAni	3500	30(Para cada capa)*	2 (1 para cada muestra)*	Agua	No	2000
PEDOT:PSS 3.5C	3500	30	1	Agua	Si	6000
PEDOT:PSS 7C		30	1	Agua	Si	727
PEDOT:PSS 10C		30	1	Agua	Si	773
PEDOT:PSS 7D		30	1	Agua	Si	200
PEDOT:PSS 10D		30	1	Agua	Si	100
PEDOT:PSS 7D/PDAu 3.5C		30 *	2*	Agua/Isoprop anol:NMP	Si/No	100/170

7.6.4 Comparativo de absorción UV-VIS de los materiales que conformaron la capa activa.

Los materiales que formaron parte de la capa activa en el dispositivo fueron disueltos en agua destilada para ser analizadas en una longitud de onda de 200-900 nm. Los espectros de UV-visible, exhiben la característica banda de absorción a los 350 nm, se debe a la transición π - π^* de los anillos bencénicos, y π - π^* a la transición electrónica de los anillos quinooides en 650, respectivamente, las cuales son atribuciones de la PANi [81]. La absorción a 800 nm corresponde a polarones y bipolarones del dopaje parcial de PEDOT durante la polimerización y la otra, a 250-350 nm, a transición electrónica π - π^* [85,87]. La banda de absorbancia del plasmón de las NPAu se encuentra en los 521 nm, correspondientes a la forma esférica con diámetros de entre 2-100 nm, relacionados con las micrografías de SEM [131]. La conjugación en la matriz polimérica puede haber causado un ligero desplazamiento a mayores longitudes de onda, en el caso del compuesto con puntos cuánticos (PDCdTe). La aportación de los puntos cuánticos de CdTe se presenta alrededor de los 670nm (Figura 57) [39]. La incorporación de la carga inorgánica tuvo la finalidad de absorber los fotones de la región en la que el polímero era incapaz de absorber, sin embargo, dicha región de 470 nm a 570 nm, no fue posible cubrirla. El espectro de la mezcla física de PEDOT/PAni (M2) y el de la muestra PDNPAu permanecen constantes, lo que implica que aparentemente las NPAu no tuvieron contribución al momento de la absorción de la radiación.

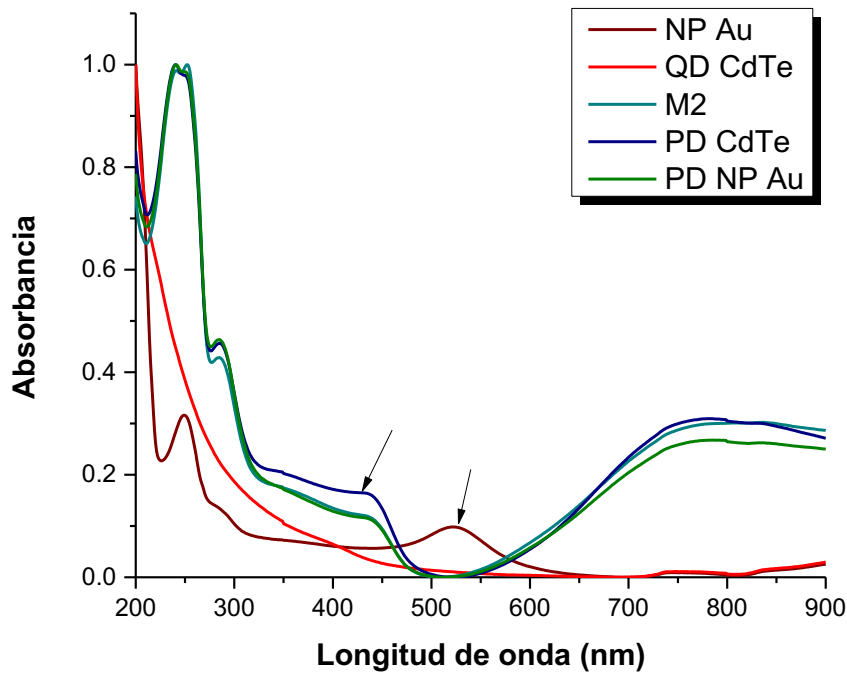


Figura 57. Espectro de absorción de los compuestos PD-NPAu, PD-CdTe, M2, NP Au y QD CdTe

La caracterización de espectroscopía de absorción para los polímeros comerciales, fue determinada para comparar las estimaciones del ancho de banda prohibida (BG) (óptico), con respecto a valores reportados en la literatura para materiales conocidos. Según lo reportado por Dayneko y col. en el 2016, el intervalo de absorción del PCDTBT es a 260, 380 y 540 nm, debido a las transiciones electrónicas enlazantes y antienlazantes. A los 280, 400 y 690 nm se muestran las bandas típicas para el PCPDTBT [141]. El espectro de absorción del fullereno C₇₀ exhibe bandas de absorción características pronunciadas en torno a 340, 380 y 470 nm [142]. En el caso de los polímeros P3HT, P3OT, P3DDT, tienen un pico de absorción centrado en aproximadamente 450 nm, que se ha atribuido a la transición HOMO π - LUMO π^* [35,58,127] (Figura 58).

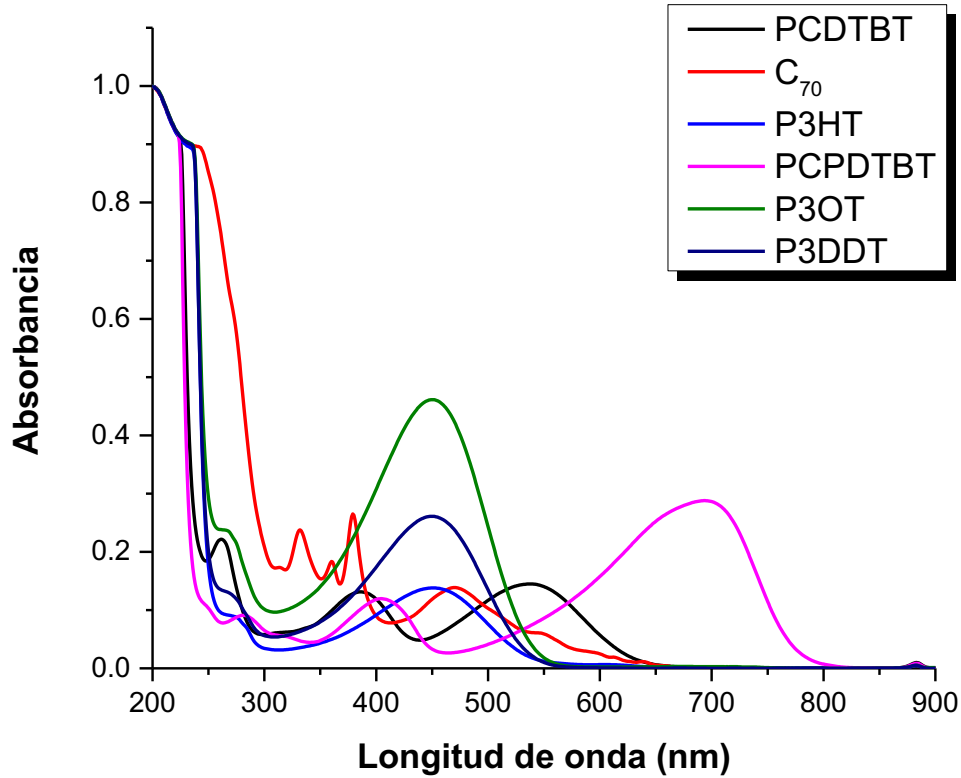


Figura 58. Espectro de absorción de los polímeros comerciales C70, P3HT, P3OT, P3DDT, PCDTBT Y PCPDTBT.

7.6.5 Medición del ancho de banda prohibida.

El cálculo del BG óptico se llevó a cabo mediante la Ec 3. Tomando como referencia los polímeros comerciales ya reportados, se determinó extrapolando la región lineal a absorción cero, mediante una línea recta, en una región de longitud de onda más larga [143](Tabla 7).

$$E_g (\text{opt}) = \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \quad (3)$$

Tabla 7. Muestra los valores calculados y los valores reportados en la literatura para los materiales en estudio.

Polímero	BG reportado (eV)	BG óptico experimental (eV)	Referencia
P3OT	1.9	2.2	(Nguyen et al., 2007)
PCDTBT	1.9	1.9	(Dayneko et al., 2016)
PCPDTBT	1.4	1.6	(Zhou et al., 2011)
P3HT	2	2.2	(Das et al., 2014)
P3DDT	1.7	2.2	(Nguyen et al., 2007)
C ₇₀	2.2	2.1	(Tung et al., 2012)
PAni	2.7	2.5	(Molapo et al., 2012)
PEDOT	3	2.3	(Das et al., 2014)
PAni SGO	-	2.6	-
PEDOT GO	-	2.25	-
PD CdTe	-	2.19-2.6	-
PD NP Au	-	2.15-2.6	-

7.6.6 Comparativo de voltametría cíclica de los materiales que conformaron la capa activa.

El voltamograma cíclico muestra el electrodo de la mezcla física de PEDOT:PAni (M2) en una solución de H₂SO₄ 1 M a una velocidad de barrido de 20 m Vs⁻¹, usando un electrodo de referencia de (Ag/AgCl-Sat KCl). La muestra presenta dos picos catódicos a 0.18 y 0.48 V; además, un pico anódico en -0.011 V. La respuesta de la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la

respuesta inicial, la incorporación del PEDOT al sistema no permite observar el voltamograma característico de la PANi, sin embargo, el compuesto muestra electroactividad [17,33,93]. El voltamograma del compuesto PEDOT/PANi/NPAu (PDNPAu) en una solución de H_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , usando un electrodo de referencia de (Ag/AgCl-Sat KCl) presenta dos picos catódicos a 0.09 y 0.37 V; además, dos picos anódicos en -0.02 V. La respuesta de la corriente, mostró que los picos retienen la respuesta inicial indicando una interacción en el sistema, además que la incorporación de las NP Au proveen mayor estabilidad a los ciclos comparado con la muestras (M2) sin carga inorgánica [132]. La densidad de corriente baja ligeramente mientras aumenta el número de ciclos, lo que indicó que el proceso se vuelve menos irreversible conforme pasa el tiempo [17,33,93].

El voltamograma de PEDOT/PANi-CdTe (PDCdTe) en H_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , usando un electrodo de referencia de (Ag/AgCl-Sat KCl). En el voltamograma se observan picos anódicos a 0.2, -0.3 y -0.5 V, los picos catódicos se encuentran situados en -0.1, 0.06 y 0.27 V. El PEDOT y la PANi funcionan como una matriz para la CdTe, de esta forma se promueven las cargas entre los enlaces del polímero. La respuesta a la corriente mostró que el pico anódico y corrientes de pico catódico eran estables y casi retienen la respuesta inicial. Se puede observar la presencia de nuevos picos oxred, atribuidos a la carga inorgánica, la cual otorga mayor estabilidad al compuesto en comparación con los voltamogramas anteriormente mencionados (Figura 59) [17,33,93].

La densidad de corriente en la muestra PD NPAu es mucho más estable que para la muestra PD CdTe; sin embargo, el electrolito ácido tuvo un efecto en los ciclos viéndose alterados e inestables durante la medición, lo que resulta en transferencias

electrónicas ineficientes; por lo tanto, los medios ácidos deben evitarse para que las reacciones puedan ser reversibles.

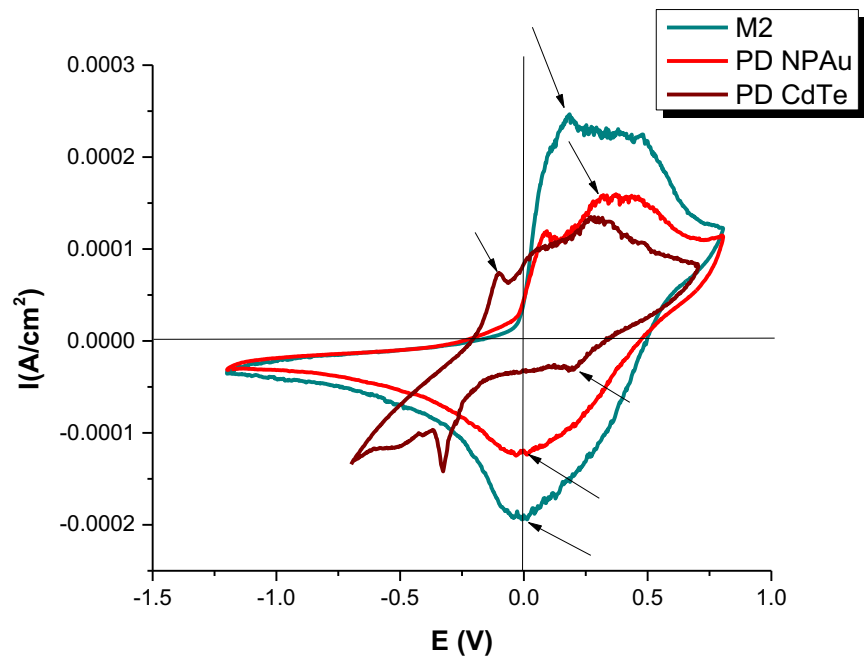


Figura 59. Voltamograma de los compuestos PD-CdTe, PD-NPAu y M2 en una solución de H_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV/s, usando un electrodo de referencia de (Ag/AgCl-Sat KCl)

7.6.7 Evaluación preliminar de los materiales aplicados a un dispositivo fotovoltaico

7.6.7.1 Primera aproximación de ensamblaje mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación.

La deposición de la capa aceptora de huecos (GFP o PANi:SGO, en agua), capa activa (PEDOT-co-PANi:CdTe o NPAu, en agua), se realizaron bajo las siguientes condiciones: el proceso completo consta de 4 etapas; en la primera, se suministró la muestra. En la segunda, se hizo girar el cristal a una velocidad angular de 500 rpm

durante 1 min. En la tercera etapa, se emplearon 1000 rpm durante 1 min y finalmente, 1500 rpm durante 1 min. Luego de varias metodologías de deposición de los materiales se determinaron las condiciones óptimas de formación de capa delgada, con base en el espesor, determinado mediante microscopía electrónica de barrido. En cuanto a la deposición de los polímeros comerciales, ésta se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por la literatura [58,78,79]. (GFP) se depositó por centrifugación a 3500 rpm durante 30 s sobre un sustrato recubierto de ITO y posteriormente, se le dio tratamiento térmico a 100°C durante 10 min en aire, la capa activa (polímero comercial:C₇₀) con una relación (1:2 w/w) se depositó de la misma manera. Los ensamblajes de CSO que se tomaron como guía para el dispositivo fueron mediante metodologías establecidas, ya reportadas en la literatura. En el sustrato cubierto con ITO se depositó una primer capa que en todos los casos fue GFP y posteriormente, la capa activa D-A o BHJ, seguida del contra electrodo “Field Metal (FM)”, una mezcla de Bi 32%, In 51% y Sn 17%. A dicho arreglo, se le hicieron modificaciones para observar su comportamiento, tales como la adición de una capa transportadora de electrones (Panismo) [12,16,35,62,80]

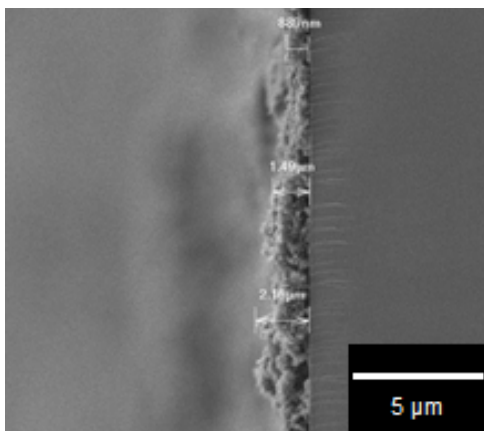
7.6.7.2 Segunda aproximación mediante deposición de la muestra por goteo

Primeramente, se lavaron los cristales con ITO en ultrasonido con una solución de jabón líquido por 15 min, seguido de un lavado con agua desionizada por 15 min, luego en una solución de isopropanol y acetona 1:1 y finalmente, en una solución al 5% de H₂O₂ bajo irradiación con una lámpara UV. Luego de haber limpiado los cristales se delimitó el área de trabajo mediante una cinta resistente a la temperatura, a la cual se le hizo una perforación con un área de 0.2 cm², posteriormente, se procedió a gotear las

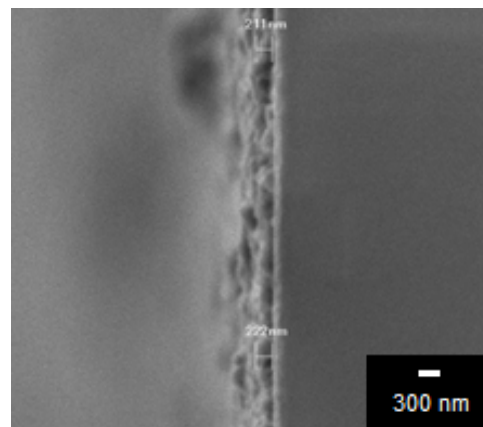
muestras entre cada muestra se aplicó un tratamiento térmico a 100°C por 10 min, finalmente, se colocó el contra electrodo FM, el cual se fundió previamente a 65°C.

7.6.7.3 Morfología de las capas poliméricas

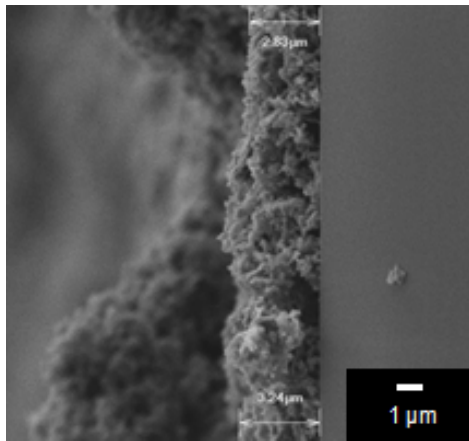
Esta técnica se empleó para determinar qué condiciones de trabajo eran las apropiadas para la deposición de los materiales de estudio, incluyendo los electrodos, capas transportadoras de huecos y capa activa. En la Figura 60 se muestran los espesores de los depósitos a) PD-NPAu, b) PD-CdTe, c) P-GO y d) PAni-SGO así como los arreglos de dos tipos de celdas e) ITO/PGO/PD NP Au/PAni-SGO y f) ITO/PGO/PD-CdTe/PAni-SGO, las cuales presentan buena interacción con el sustrato recubierto de ITO. Las muestras con GO presentan cúmulos en ciertas zonas los cuales se pueden deber a aglomeraciones de capas de grafenos, por ello se descartó el uso de los materiales que en su síntesis contienen GO. El grosor de la capa está dado por la viscosidad de la muestra, la cual se ve influenciada por el solvente, que en este caso es agua, asimismo, la las condiciones en las que se aplica la capa. μ



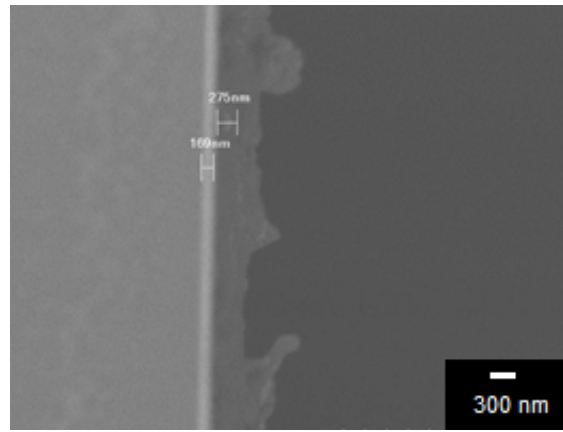
a) PD-NPAu



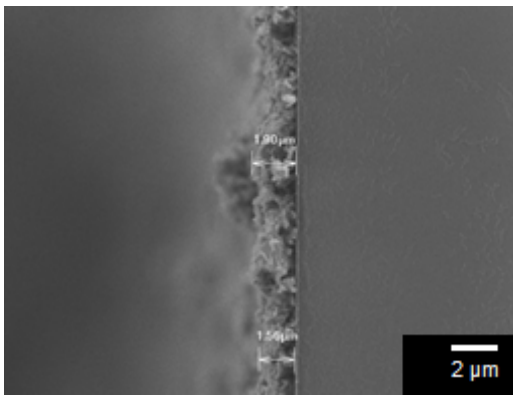
b) PD-CdTe



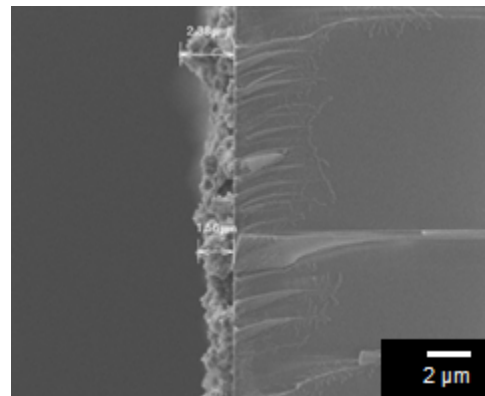
c) P-GO



d) PANi-SGO



e) ITO/PGO/PD NP Au/PANi-SGO



f) ITO/PGO/PD CdTe/PANi-SGO

Figura 60. Micrografías de SEM de los materiales en estudio.

7.6.7.4 Resistividad a la transferencia de carga

Esta técnica de caracterización se empleó para determinar la resistividad del material a la transferencia de carga, para los distintos ensamblajes de celdas solares. Cabe mencionar que la celda que muestra menor resistencia a la transferencia de carga es ITO/PGO/PANi SGO con un un circuito equivalente de resistencia en paralelo con un valor de $R_p = 600 \text{ ohm}$, seguida de ITO/PGO/P3DDT:C₇₀ ($R_p = 6600$), los valores de R_p en las demás celdas supera los 30,000 Ohm (Figura 61 y 62). Esto indica poca difusión

de iones, lo que podría conducir a una alta resistencia de la transferencia de carga. Este sistema electroquímico puede modelarse de acuerdo con los circuitos equivalentes que se usan para ajustar los datos experimentales. La información obtenida de los circuitos equivalentes está de acuerdo con los datos interpretados de los diagramas de Nyquist [83]. Semicirculos muy grandes resultan en impedancias altamente resistivas, lo cual no es bueno cuando se trata de un dispositivo para ser empleado como fuente de energía.

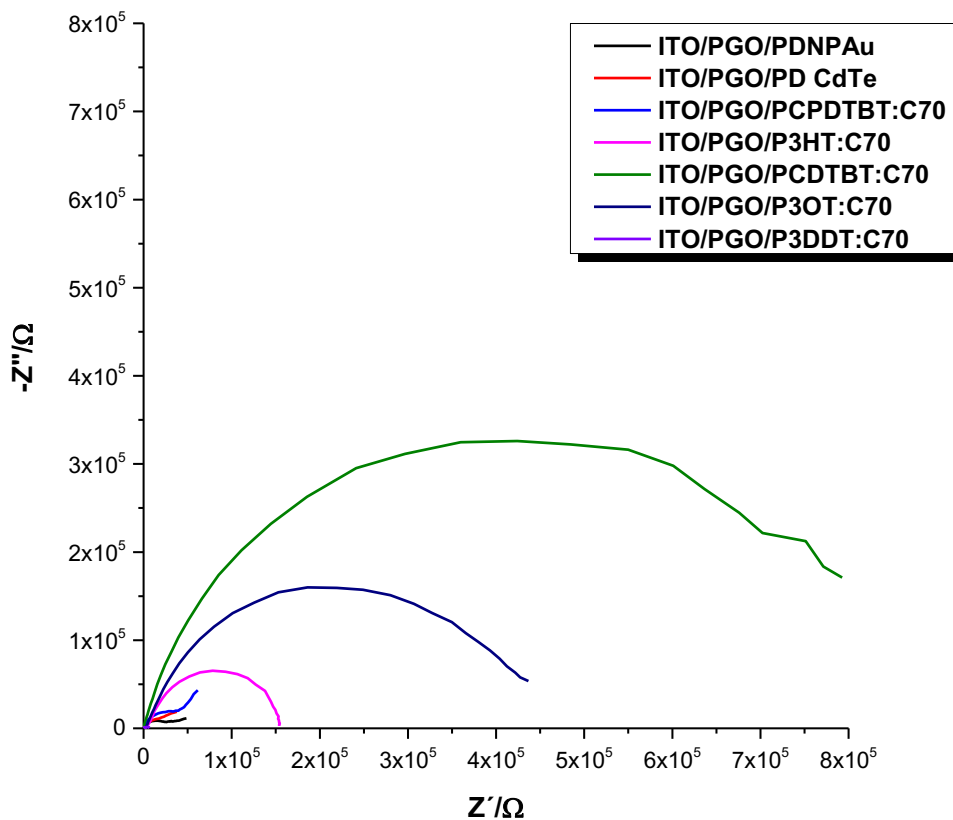


Figura 61. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm^{-2}

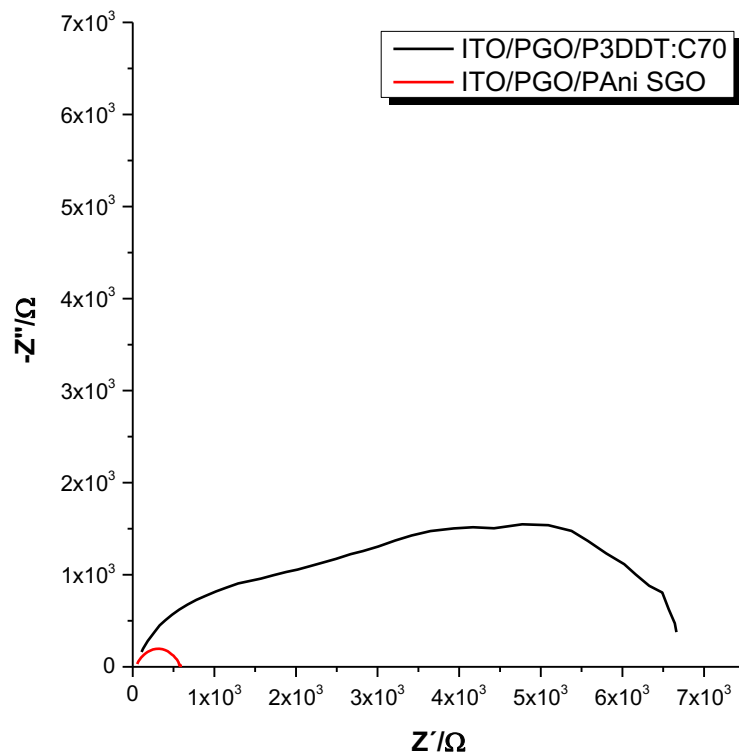


Figura 62. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm^{-2}

El semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga, esta resistencia controla la cinética de transferencia de electrones, de forma que cuanto menor es el diámetro, mayor es la conductividad eléctrica [144]. Los circuitos equivalentes de resistencia en paralelo mostrados en las figuras se pueden interpretar de la siguiente manera, el arco de baja frecuencia se atribuye a la recombinación en la mezcla fotoactiva y los valores de capacitancia, resistencia y vida útil [145]. La recombinación en los dispositivos es incuestionable (Figura 63).

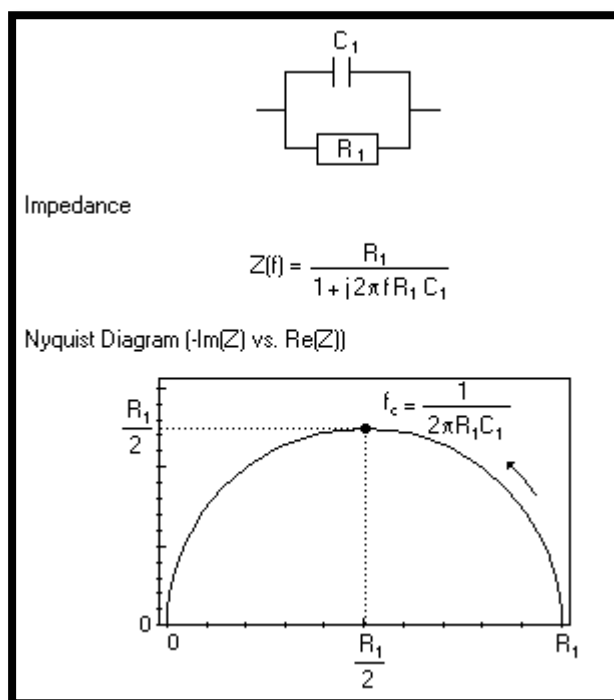


Figura 63. Circuito equivalente (resistencia en paralelo), ecuación que domina el sistema y diagrama de Nyquist

Los diagramas de Nyquist de las películas de las celdas (Figura 64) incluyen un semicírculo en la región de alta frecuencia seguido de una línea recta que indica la difusión de Warburg en la región de baja frecuencia [83]. Una línea vertical en un circuito equivalente resulta en una resistencia en paralelo con un capacitor, correspondiente a la difusión de iones dentro de la estructura porosa del electrodo, cuanto más vertical es esta línea, más se comporta como un capacitor [86,146]. La parte de alta frecuencia de los espectros puede contener información de transporte y elementos de resistencia en serie, así como las contribuciones dieléctricas [145]. El circuito equivalente del sistema es como se muestra en la Figura 65. Estos arreglos de celdas solares no representan una opción debido a que no se está buscando crear un dispositivo capacitor.

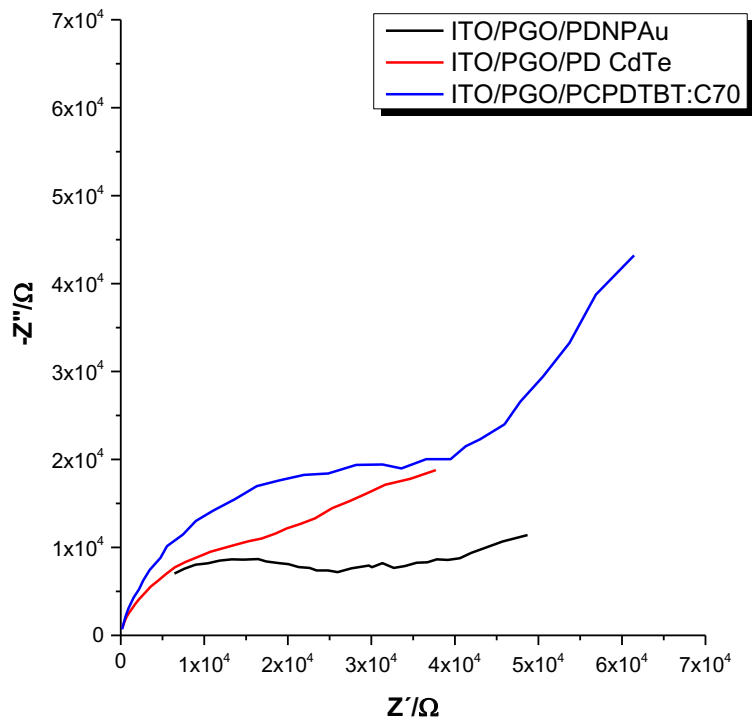


Figura 64. Espectros de impedancia medidos bajo 100 mWcm⁻²

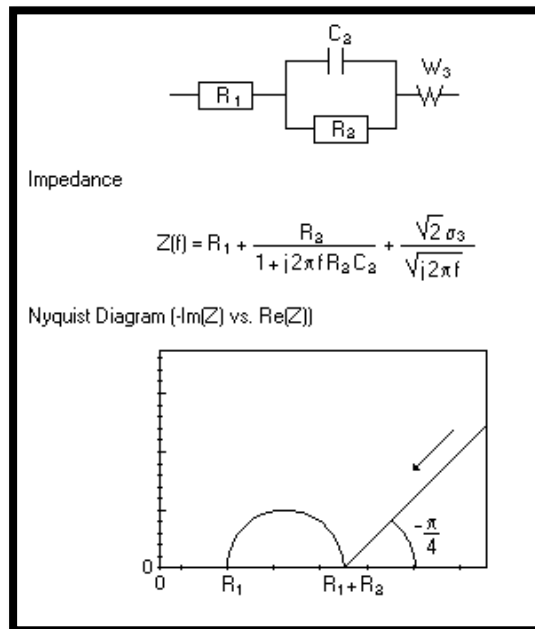


Figura 65. Circuito equivalente (resistencia en paralelo), ecuación que domina el sistema y diagrama de Nyquist

7.6.7.5 Caracterización corriente-voltaje (IV)

A continuación se muestra la respuesta a la luz de las celdas fotovoltaicas en la curva I - V , a 1.5 AM, en una área efectiva de 0.2 cm^2 , bajo una intensidad de luz de 100 mW cm^{-2} . El FF mide la calidad de la celda solar como una fuente de energía y se puede definir como la relación entre la potencia máxima entregada a un circuito externo y la potencia máxima [32]. El FF parece estar afectado no sólo por el aumento de la resistencia de las series, además de la morfología de la curva, lo que está relacionado con una barrera de energía interna para el hueco o el transporte de electrones [147]. Esto es una indicación de una acumulación de carga espacial, probablemente, debido a la baja movilidad en uno o ambos materiales, ya sea en la capa transportadora de huecos (PGO) o las capas activas. Los arreglos de celda que muestran una curva I - V con corriente-voltaje mínimo se muestran en la Figura 66.

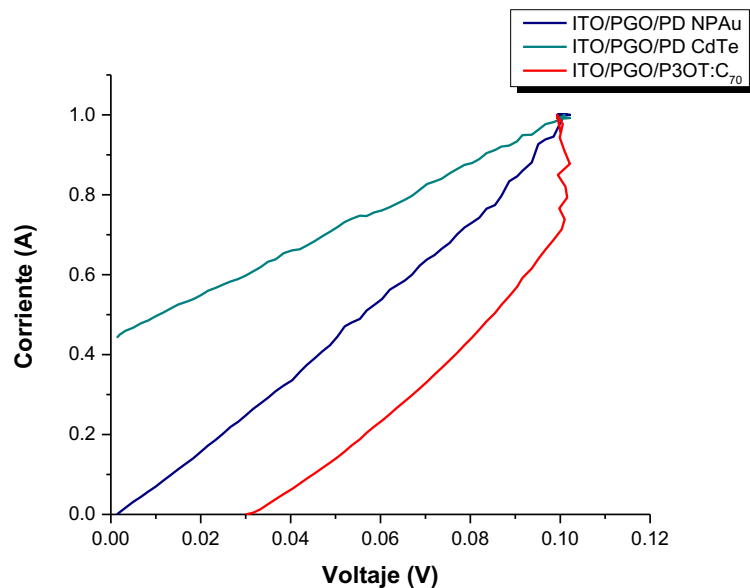


Figura 66. Diagrama Corriente vs. Voltaje de las celdas con mejor eficiencia.

Las celdas propuestas con arreglo de: ánodo, capa transportadora de huecos, seguida de capa activa en BHJ, capa transportadora de electrones (en algunos casos) y finalmente, el cátodo, no presentaron corriente-voltaje, lo cual puede atribuirse a muchos factores, por ejemplo, que las celdas no fueron fabricadas en una cámara de guantes, el espesor de las capas, la uniformidad de las mismas, entre otros (Figura 67).

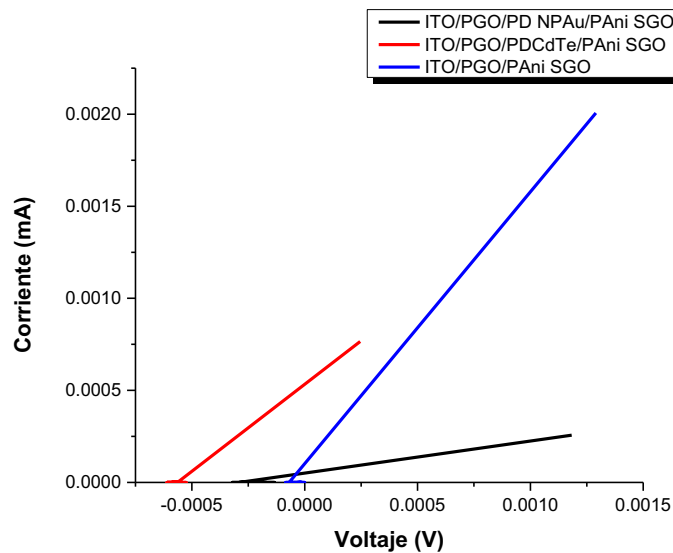


Figura 67. Diagrama Corriente vs. Voltaje de los materiales en estudio que no mostraron eficiencia.

Las celdas solares a base de polímeros comerciales armadas de acuerdo a lo reportado en la literatura [12,16,35,57,58,62,78–80], no presentan la curva *I-V* característica de los mismos, como resultado su eficiencia es muy baja y los niveles de corriente-voltaje son muy pequeños. El proceso de ensamblaje de la celda es un factor sumamente importante a considerar para mejorar las propiedades fotovoltaicas de las celdas (Figura 68).

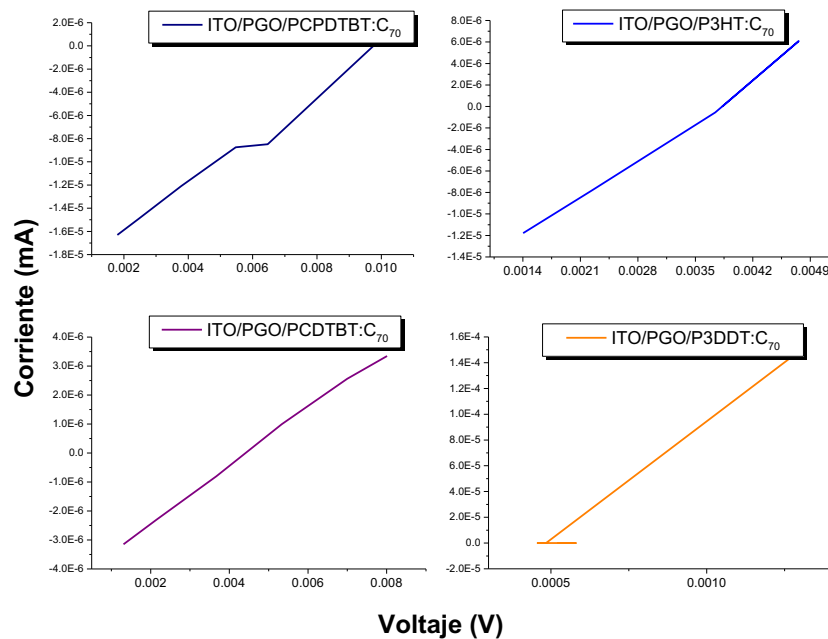


Figura 68. Diagrama Corriente vs. Voltaje de combinaciones de materiales comerciales y sintetizados.

Los parámetros fotovoltaicos se muestran en la Tabla 8. La CSO fabricada con configuración convencional (ITO_{ánodo}/PGO_{HTL}/PD-CdTe_{capa activa}) muestra mejores propiedades fotovoltaicas que las demás CSO. La nula o muy poca eficiencia en los dispositivos puede atribuirse a muchos factores como el grosor de las capas y su uniformidad, el acomodo de cada capa en cuanto al BG, estructura y condiciones de ensamblado de las celdas, la baja adherencia entre capa y capa, lo cual limita el transporte eficiente de las cargas, el peso molecular del polímero, la solubilidad entre los polímeros, la baja absorción de fotones, la alternancia de los enlaces δ y π , un BG mayor a 2 eV limita la absorción de fotones en un 30%, entre otras [1,9,10,35,38,40,43,44,51,52]. En la Tabla 9 se muestran los arreglos de celda que no mostraron propiedades fotovoltaicas como corriente-voltaje, al momento del ensamblaje de la celda se planteó usar el compuesto PAni SGO como capa transportadora de electrones (ITO/PGO/PD-CdTe/PAni SGO/FM) debido a las propiedades que mostró en

la caracterización, sin embargo, al comprobar la nula eficiencia de la celda se optó por omitirla y emplearla como capa transportadora de huecos (HTL).

Tabla 8 Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos estudiados, bajo una intensidad de luz de 100 mW cm⁻²

Arreglo de la celda	I _{sc} (μA)	E _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
ITO/PGO/PD NPAu/FM	1.51	0.1	28.2	0.002
ITO/PGO/PD CdTe/FM	1.295	0.192	26.8	0.003
ITO/PGO/PCPDTBT:C₇₀/FM	0.016	0.003	86.7	2.74e ⁻⁶
ITO/PGO/P3HT:C₇₀/FM	0.011	0.002	92.9	1.45e ⁻⁶
ITO/PGO/PCDTBT:C₇₀/FM	0.003	0.006	123	1.3e ⁻⁶
ITO/PGO/P3OT:C₇₀/FM	0.11	0.08	32.1	0.15 e⁻³
ITO/PGO/P3DDT:C₇₀/FM	0	0.0005	-	9.09e ⁻⁶

Tabla 9 Arreglo de celdas que no mostraron eficiencia.

Arreglo de la celda	Arreglo de la celda
ITO/PGO/P3HT:C ₇₀ /PAni SGO/FM	ITO/PGO/PD-CdTe/PAni SGO/FM
ITO/PGO/P3OT:C ₇₀ /PAni SGO/FM	ITO/PGO/PD-NPAu/PAni SGO/FM
ITO/PGO/P3DDT:C ₇₀ /PAni SGO/FM	ITO/PGO/QD CdTe/FM
ITO/PGO/PCDTBT:C ₇₀ /PAni SGO/FM	ITO/PGO/QD CdTe/PAni SGO/FM
ITO/PGO/PCPDTBT:C ₇₀ /PAni SGO/FM	ITO/PGO/PD-NPAu/C ₇₀ /FM
ITO/PGO/PD-CdTe/C ₇₀ /FM	ITO/PAniSGO/P3HT:C ₇₀ /FM

VIII. CONCLUSIONES

Se sintetizaron copolímeros de tipo PEDOT-co-PAni vía emulsión y estructura núcleo-coraza, cuyas propiedades de acuerdo a la caracterización presentan absorción de fotones en la región UV, parte del Vis y en el NIR. Cuentan con estabilidad térmica hasta los 200°C de acuerdo a el análisis termogravimétrico. Presentan electroactividad de acuerdo a los estados oxidación-reducción de la polianilina y PEDOT, lo que confirma la presencia de estos polímeros en los compuestos. La estructura química fue determinada por espectroscopia de infrarrojo, confirmando la presencia de los grupos funcionales de ambos polímeros. Se sintetizaron compuestos de GFP y copolímeros de tipo PEDOT-co-PAni, funcionalizados con CuPc y ZnPc, vía polimerización por emulsión, cuyas características de acuerdo a la caracterización presentan propiedades de absorción de fotones en la región UV-Vis e IR cercano. En la caracterización por microscopia electrónica de barrido, los compuestos de GFP demostraron una distribución homogénea de los componentes en la hojuela. Por medio de espectroscopia de raman se demostró que el intercalante en las hojuelas de GO se está incorporando adecuadamente. De igual forma para los compuestos inorgánicos en la caracterización por DRX se identificaron los picos típicos de cada material, además de la corroboración de la exfoliación del GO. Los espectros de fluorescencia de los materiales estudiados muestran emisión en el UV de los 300-400 nm y en el IR cercano alrededor de los 700 nm. Los compuestos sintetizados de copolímeros de tipo PEDOT-co-PAni funcionalizados con CdTe y NPAu, vía polimerización por emulsión y mezclas físicas, cuyas características mostraron, de acuerdo a la caracterización, propiedades de absorción de fotones en la región del UV de los

250-480 nm así como en el rango del IR cercano 600-900nm. Los compuestos manifiestan electroactividad de acuerdo a los estados oxidación-reducción de los materiales, además, la estabilidad de la electroactividad mejora con la incorporación de cargas inorgánicas. La incorporación de las cargas inorgánicas en el caso de las NPAu, se comprobó mediante STEM, presentando una distribución muy homogénea dentro de la matriz polimérica. Asimismo, la polimerización de la PAni sobre las hojuelas de grafeno por medio de los grupos SO^{-3} fue precisa. El cálculo del parámetro de interacción permitió usar solventes más apropiados para cada polímero, lo que influye en la formación de las capas, las cuales no sólo depende de las condiciones de preparación de las muestras, si no de los solventes, y de la solubilidad del polímero en el mismo, además del proceso de síntesis de los materiales y su afinidad con el sustrato. Se obtuvieron capas del orden de nanómetros, lo que hace factible que estos materiales sean empleados para el ensamblaje de dispositivos fotovoltaicos. Por medio de FTIR se corroboró que el PEDOT se encuentra parcialmente dopado, lo que le confiere propiedades de material aceptor respecto a la polianilina conductora como sal emeraldina, la cual se encuentra dopada. Las celdas solares fabricadas mostraron un rendimiento inferior en comparación con los dispositivos convencionales.

Fue posible sintetizar un polímero donador y aceptor, incorporándole semiconductores metálicos y la deposición de las capas para realizar una evaluación preliminar del ensamblaje de una celda solar híbrida. Los compuestos sintetizados destinados para su uso como capa activa y transporte de huecos, demostraron que tienen la capacidad de transferir electrones, absorber fotones, formar capas delgadas y ser estables térmicamente. De los arreglos que mostraron

mayor eficiencia fueron: ITO/PGO/PDNPAu/FM y ITO/PGO/PD CdTe/FM, con un 0.002 y un 0.003% de conversión de eficiencia, respectivamente. Las celdas de polímeros comerciales tuvieron eficiencias registradas de más del 5%, mientras que las ensambladas con los materiales sintetizados presentaron eficiencias de menos del 1%, cabe mencionar que los materiales sintetizados en nuestro laboratorio demostraron tener un potencial para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, hace falta desempeñar más ajustes de tipo ingenieril para mejorar su rendimiento.

TRABAJO A FUTURO.

- ✓ Se propone realizar nuevamente las mediciones de impedancia electroquímica y curvas corriente-voltaje, con los espesores más delgados, para así determinar si el espesor influye en la eficiencia de la celda.
- ✓ La modificación de variables como: el espesor de las capas y su uniformidad, el acomodo de cada capa en cuanto al BG, estructura y condiciones de ensamblado de las celdas, la baja adherencia entre capa y capa, lo cual limita el transporte eficiente de las cargas, el peso molecular del polímero, la baja absorción de fotones, la alternancia de los enlaces δ y π , puede terminar en un aumento o disminución de la eficiencia.

X. REFERENCIAS Y/O BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Adolfo, C. Coral, S.U. Riveros, Celdas solares organicas, una perspectiva hacia el futuro., *Elementos*. 2 (2012) 140–149.
- [2] S. Hegedus, A. Luque, I. De Energ, Achievements and Challenges, (2011) 1–16.
- [3] C. Zaharia, Polymer Solar Cells, in: *Adv. Sol. Cell Mater. Technol. Model. Simulation.*, 2013: pp. 101–119.
- [4] F.C. Krebs, Introduction, in: *Polym. Photovoltaics*, 2004: pp. 1–10.
- [5] A. Diacon, C. Cincu, Hybrid and Polymer Solar Cells Hybrid Solar Cells :, (2011).
- [6] A.R. Bin Mohd Yusoff, H.P. Kim, J. Jang, Comparison of organic photovoltaic with graphene oxide cathode and anode buffer layers, *Org. Electron.* 13 (2012) 2379–2385.
- [7] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1929–1940.
- [8] M. Girtan, M. Rusu, Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunctions solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 446–450.
- [9] Y. Lim, S.-G. Ihn, X. Bulliard, S. Yun, Y. Chung, Y. Kim, H. Chang, Y.S. Choi, Controlling band gap and hole mobility of photovoltaic donor polymers with terpolymer system, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 5275–5284.
- [10] S.K. Son, B.S. Kim, C.-Y. Lee, J.S. Lee, J.H. Cho, M.J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, D.H. Choi, K. Kim, Synthesis and photovoltaic properties of low band gap quarterthiophenes-alt-diketopyrrolopyrroles polymers having high hole mobility, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 104 (2012) 185–192.
- [11] Y. a. M. Ismail, T. Soga, T. Jimbo, The contribution of coumarin 6 in light harvesting and photocurrent of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 1406–1411.
- [12] Y. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Krüger, Efficiency enhancement for bulk-

heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1232–1237.

- [13] S. Pakapongpan, J.P. Mensing, D. Phokharatkul, T. Lomas, A. Tuantranont, Highly selective electrochemical sensor for ascorbic acid based on a novel hybrid graphene-copper phthalocyanine-polyaniline nanocomposites, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 294–301.
- [14] S.S. Mali, H. Kim, J.H. Kim, P.S. Patil, C.K. Hong, Synthesis and characterization of planar heterojunction hybrid polymer solar cells based on copper phthalocyanine (CuPc) and titanium dioxide, *Ceram. Int.* 40 (2014) 643–649.
- [15] L. Li, Y. Shen, J.C. Campbell, The impact of thermal annealing temperature on the low-frequency noise characteristics of P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 151–155.
- [16] S. Das, P. Sudhagar, Y.S. Kang, W. Choi, Graphene synthesis and application for solar cells, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 299–319.
- [17] M. Jaymand, Recent progress in chemical modification of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1287–1306.
- [18] X. Wu, F. Li, W. Wu, T. Guo, Flexible white phosphorescent organic light emitting diodes based on multilayered graphene/PEDOT:PSS transparent conducting film, *Appl. Surf. Sci.* 295 (2014) 214–218.
- [19] S. Palaniappan, A. John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 732–758.
- [20] J. Ma, Y. Liu, Y. Bao, J. Liu, J. Zhang, Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design., *Adv. Colloid Interface Sci.* 197–198 (2013) 118–31.
- [21] T. Saleh, A. Kösemen, S. Eren San, M.K. El Mansy, Preparation and characterization of CuI/PVA–PEDOT:PSS core–shell for photovoltaic application, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 2009–2016.
- [22] C.H. Wu, T.M. Don, W.Y. Chiu, Characterization and conversion determination of

- stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1375–1384.
- [23] C. Dai, C. Chang, H. Chi, H. Chien, W. Su, W. Chiu, Emulsion Synthesis of Nanoparticles Containing PEDOT Using Conducting Polymeric Surfactant: Synergy for Colloid Stability and Intercalation Doping, (2008) 16–18.
- [24] H. Bejbouji, L. Vignau, J.L. Miane, M.T. Dang, E.M. Oualim, M. Harmouchi, A. Mouhsen, Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 176–181.
- [25] J. Lee, D.H. Sin, B. Moon, J. Shin, H.G. Kim, M. Kim, K. Cho, Highly crystalline low-bandgap polymer nanowires towards high-performance thick-film organic solar cells exceeding 10% power conversion efficiency, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 247–257.
- [26] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications, *Synth. Met.* 135–136 (2003) 115–117.
- [27] A. Iwan, A. Chuchmała, Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1805–1828.
- [28] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, L. Fan, Functionalized graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate as counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells, *Energy*. 54 (2013) 315–321.
- [29] Y. Zhang, M. Xin, W. Lin, Z. Yu, J. Peng, K. Xu, M. Chen, Synthesis and characterization of PEDOT particles in aqueous dispersion of π -conjugated polyelectrolyte, *Synth. Met.* 193 (2014) 8–16.
- [30] Y.K. Han, M.Y. Chang, K.S. Ho, T.H. Hsieh, J.L. Tsai, P.C. Huang, Electrochemically deposited nano polyaniline films as hole transporting layers in organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128 (2014) 198–203.
- [31] E. Coskun, E. a. Zaragoza-Contreras, H.J. Salavagione, Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 2235–2243.

- [32] L. Wan, B. Wang, S. Wang, X. Wang, Z. Guo, H. Xiong, B. Dong, L. Zhao, H. Lu, Z. Xu, X. Zhang, T. Li, W. Zhou, Water-soluble polyaniline/graphene prepared by in situ polymerization in graphene dispersions and use as counter-electrode materials for dye-sensitized solar cells, *React. Funct. Polym.* 79 (2014) 47–53.
- [33] S. Koussi-Daoud, D. Schaming, P. Martin, J.-C. Lacroix, Gold nanoparticles and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) hybrid films as counter-electrodes for enhanced efficiency in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 125 (2014) 601–605.
- [34] Z. Liu, D. He, Y. Wang, H. Wu, J. Wang, Graphene doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices, *Synth. Met.* 160 (2010) 1036–1039.
- [35] J. Wang, Y. Wang, D. He, Z. Liu, H. Wu, H. Wang, P. Zhou, M. Fu, Polymer bulk heterojunction photovoltaic devices based on complex donors and solution-processable functionalized graphene oxide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 96 (2012) 58–65.
- [36] E. Morales-Narváez, B. Pérez-López, L.B. Pires, A. Merkoçi, Simple Förster resonance energy transfer evidence for the ultrahigh quantum dot quenching efficiency by graphene oxide compared to other carbon structures, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 2987–2993.
- [37] J.A. Rather, S. Pilehvar, K. De Wael, A graphene oxide amplification platform tagged with tyrosinase–zinc oxide quantum dot hybrids for the electrochemical sensing of hydroxylated polychlorobiphenyls, *Sensors Actuators B Chem.* 190 (2014) 612–620.
- [38] S. Bhattacharyya, A. Patra, Interactions of π -conjugated polymers with inorganic nanocrystals, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 20 (2014) 51–70.
- [39] F. Tan, S. Qu, P. Yu, F. Li, C. Chen, W. Zhang, Z. Wang, Hybrid bulk-heterojunction solar cells based on all inorganic nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 231–237.
- [40] K.M. Molapo, P.M. Ndingili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Electronics of Conjugated Polymers (I)*:

- Polyaniline, 7 (2012) 11859–11875.
- [41] C.F. Lin, M. Zhang, S.W. Liu, T.L. Chiu, J.H. Lee, High photoelectric conversion efficiency of metal phthalocyanine/fullerene heterojunction photovoltaic device, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 476–505.
- [42] A. Labouret, C. Seoane, R. Gomez, Light energy and photovoltaic conversion, in: *Sol. Photovolt. Energy*, 2010: pp. 20–52.
- [43] E. Bundgaard, F. Krebs, Low band gap polymers for organic photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 954–985.
- [44] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells., *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–38.
- [45] M.M. Chowdhury, M.K. Alam, An optoelectronic analytical model for bulk heterojunction organic solar cells incorporating position and wavelength dependent carrier generation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 132 (2015) 107–117.
- [46] R. Kawaib, A.T. Yeates, D.S. Dudi, Band-gap calculations for squarelene-based polymers, 85 (1997) 1153–1154.
- [47] Z. Feng, D. Mo, Z. Wang, S. Zhen, J. Xu, B. Lu, S. Ming, K. Lin, J. Xiong, Low-potential electrosynthesis of a novel nitrogen analog of PEDOT in an ionic liquid and its optoelectronic properties, *Electrochim. Acta.* 160 (2015) 160–168.
- [48] M.M. Wienk, M.G.R. Turbiez, M.P. Struijk, M. Fonrodona, R. a. J. Janssen, Low-band gap poly(di-2-thienylthienopyrazine):fullerene solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 153511.
- [49] Q. Wei, S. Miyaniishi, E. Zhou, K. Hashimoto, K. Tajima, Poly(4-hexyloxythiazole): A new low band gap semiconductor for polymer electronics, *Synth. Met.* 196 (2014) 139–144.
- [50] P. Serdar, N. Sariciftci, D. Mühlbacher, Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades, (2002).
- [51] R. Berridge, P.J. Skabara, C. Pozo-Gonzalo, A. Kanibolotsky, J. Lohr, J.J.W. McDouall, E.J.L. McInnes, J. Wolowska, C. Winder, N.S. Sariciftci, R.W. Harrington, W. Clegg, Incorporation of fused tetrathiafulvalenes (TTFs) into

- polythiophene architectures: varying the electroactive dominance of the TTF species in hybrid systems., *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 3140–52.
- [52] J. Lim, W.K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, K. Char, Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays, *Opt. Mater. Express.* 2 (2012) 594.
- [53] E.E. Sheina, S.M. Khersonsky, E.G. Jones, R.D. McCullough, Highly Conductive, Regioregular Alkoxy-Functionalized Polythiophenes: A New Class of Stable, Low Band Gap Materials, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3317–3319.
- [54] Q. Zhang, Y. Li, M. Yang, A novel low band gap polymer PDTNTBQ, *Synth. Met.* 146 (2004) 69–71.
- [55] M.D. Yilmaz, T. Aytun, M. Frasconi, S.I. Stupp, J.F. Stoddart, Photocurrent generation from a low band-gap and green BODIPY-based electrochromic polymer, *Synth. Met.* 197 (2014) 52–57.
- [56] M. Jørgensen, E. Bundgaard, R. De Bettignies, F.C. Krebs, *The Polymer Solar Cell*, (1995).
- [57] G.D. Sharma, J. a. Mikroyannidis, S.P. Singh, Efficient bulk heterojunction solar cells based on D–A copolymers as electron donors and PC70BM as electron acceptor, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 25–31.
- [58] S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, S. Gradecak, Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires., *Nano Lett.* 11 (2011) 3998–4002.
- [59] K. Palaniappan, J.W. Murphy, N. Khanam, J. Horvath, H. Alshareef, M. Quevedo-Lopez, M.C. Biewer, S.Y. Park, M.J. Kim, B.E. Gnade, M.C. Stefan, Poly(3-hexylthiophene)–CdSe Quantum Dot Bulk Heterojunction Solar Cells: Influence of the Functional End-Group of the Polymer, *Macromolecules.* 42 (2009) 3845–3848.
- [60] G. Dennler, N.S. Sariciftci, *Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications*, *Proc. IEEE.* 93 (2005) 1429–1439.
- [61] S.-Y. Kim, J.-H. Lee, H.-S. Shim, J.-J. Kim, Optical analysis of organic photovoltaic cells incorporating graphene as a transparent electrode, *Org. Electron.* 14 (2013)

1496–1503.

- [62] S.-S. Li, K.-H. Tu, C.-C. Lin, C.-W. Chen, M. Chhowalla, Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells., *ACS Nano*. 4 (2010) 3169–74.
- [63] B. Beyer, D. Griese, C. Schirrmann, R. Pfeifer, S. Kahmann, O.R. Hild, K. Leo, Small molecule bulk heterojunction organic solar cells with coumarin-6 as donor material, *Thin Solid Films*. 536 (2013) 206–210.
- [64] J. Sakai, T. Taima, K. Saito, Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells, *Org. Electron*. 9 (2008) 582–590.
- [65] C. Li, X. Yang, Y. Zhao, P. Zhang, Y. Tu, Y. Li, Hole extraction layer utilizing well defined graphene oxide with multiple functionalities for high-performance bulk heterojunction solar cells, *Org. Electron*. 15 (2014) 2868–2875.
- [66] L.-H. Chan, S.-Y. Juang, M.-C. Chen, Y.-J. Lin, A new series of random conjugated copolymers containing 3,4-diphenyl-maleimide and thiophene units for organic photovoltaic cell applications, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 2334–2346.
- [67] T. Hori, N. Fukuoka, T. Masuda, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, Y. Shimizu, M. Ozaki, Bulk heterojunction organic solar cells utilizing 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 3087–3092.
- [68] B. He, Q. Tang, M. Wang, C. Ma, S. Yuan, Complexation of polyaniline and graphene for efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells: Enhanced charge transfer ability, *J. Power Sources*. 256 (2014) 8–13.
- [69] W. Hummers, Preparation of Graphitic Oxide, 208 (1957) 1937.
- [70] C.-H. Wu, T.-M. Don, W.-Y. Chiu, Characterization and conversion determination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1375–1384.
- [71] E. Armando Zaragoza-Contreras, M. Stockton-Leal, C. a Hernández-Escobar, Y. Hoshina, J.F. Guzmán-Lozano, T. Kobayashi, Synthesis of core-shell composites using an inverse surfmer., *J. Colloid Interface Sci*. 377 (2012) 231–6.
- [72] T.L. Benanti, D. Venkataraman, Organic solar cells: An overview focusing on

- active layer morphology, *Photosynth. Res.* 87 (2006) 73–81.
- [73] S. Sun, H.O. Neill, *Sunlight Energy Conversion Via Organics*, (2011).
- [74] J. Sakai, T. Taima, K. Saito, Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cells, *Org. Electron.* 9 (2008) 582–590.
- [75] A. Shafiee, M.M. Salleh, M. Yahaya, Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization, *Sains Malaysiana.* 40 (2011) 173–176.
- [76] Y. Si, E.T. Samulski, C. Hill, N. Carolina, *Synthesis of Water Soluble Graphene*, (2008) 10–13.
- [77] E.A. Katz, K. Norrman, E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Characterization of Organic Solar Cells*, (2008).
- [78] J.H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A.J. Heeger, G.C. Bazan, Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8416–8419.
- [79] S.H. Jin, S. Il Cha, G.H. Jun, J.Y. Oh, S. Jeon, S.H. Hong, Non-covalently functionalized single walled carbon nanotube/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) nanocomposites for organic photovoltaic cell, *Synth. Met.* 181 (2013) 92–97.
- [80] M. Zhong, D. Sheng, C. Li, S. Xu, X. Wei, Hybrid bulk heterojunction solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and Z907-modified ZnO nanorods, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 121 (2014) 22–27.
- [81] A. Vega-Rios, C. a. Hernández-Escobar, E.A. Zaragoza-Contreras, T. Kobayashi, Electrical and electrochemical properties of polystyrene/polyaniline core–shell materials prepared with the use of a reactive surfactant as the polyaniline shell precursor, *Synth. Met.* 167 (2013) 64–71.
- [82] Y. Han, B. Ding, H. Tong, X. Zhang, Capacitance Properties of Graphite Oxide/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 449–456.
- [83] S. Kulandaivalu, Z. Zainal, Y. Sulaiman, Influence of Monomer Concentration on

the Morphologies and Electrochemical Properties of PEDOT, PANI, and PPy Prepared from Aqueous Solution, *Int. J. Polym. Sci.* 2016 (2016).

- [84] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1158–1161.
- [85] Y. Lattach, A. Deniset-Besseau, J.-M. Guigner, S. Remita, Radiation chemistry as an alternative way for the synthesis of PEDOT conducting Polymers under “soft” Conditions, *Radiat. Phys. Chem.* 82 (2013) 44–53.
- [86] J.L. Olmedo-Martínez, B.I. Fariás-Mancilla, A. Vega-Rios, E.A. Zaragoza-Contreras, Poly(ortho-phenylenediamine-co-aniline) based copolymer with improved capacitance, *J. Power Sources.* 366 (2017) 233–240.
- [87] E. Cloutet, M. Mumtaz, H. Cramail, Synthesis of PEDOT latexes by dispersion polymerization in aqueous media, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 377–382.
- [88] X.Y. Wang, C.Y. Liu, L. Miao, J. Gao, Y. Chen, Improving the Thermoelectric Properties of Polyaniline by Introducing Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1813–1820.
- [89] C.-H. Chiang, C.-G. Wu, High-efficient dye-sensitized solar cell based on highly conducting and thermally stable PEDOT:PSS/glass counter electrode, *Org. Electron.* 14 (2013) 1769–1776.
- [90] J. Zhou, D.H. Anjum, L. Chen, X. Xu, I.A. Ventura, L. Jiang, G. Lubineau, The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 9903–9910.
- [91] S. Ghosh, H. Remita, L. Ramos, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P.-H. Aubert, F. Brisset, S. Remita, PEDOT nanostructures synthesized in hexagonal mesophases, *New J. Chem.* 38 (2014) 1106.
- [92] K. Gupta, P.C. Jana, a. K. Meikap, Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite, *Synth. Met.* 160 (2010) 1566–1573.
- [93] J.-H. Kang, Y.-J. Oh, S.-M. Paek, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, Electrochromic device of PEDOT–PANI hybrid system for fast response and high optical contrast, *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 2040–2044.
- [94] H. Randriamahazaka, V. Noël, S. Guillerez, C. Chevrot, Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 157–166.
- [95] Y. Yang, Y. Jiang, J. Xu, J. Yu, Conducting polymeric nanoparticles synthesized in reverse micelles and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 4459–4465.
- [96] T. Siva, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, Epoxy curing by polyaniline (PANI) – Characterization and self-healing evaluation, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1095–1103.
- [97] B.N. Achar, K.S. Lokesh, Studies on polymorphic modifications of copper phthalocyanine, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1987–1993.
- [98] H. Derouiche, J.C. Bernède, J. L’Hyver, Optimization of the properties of bulk heterojunctions obtained by coevaporation of Zn-phthalocyanine/perylene, *Dye. Pigment*. 63 (2004) 277–289.
- [99] A. Vega-Rios, F.Y. Rentería-Baltiérrez, C. a. Hernández-Escobar, E.A. Zaragoza-Contreras, A new route toward graphene nanosheet/polyaniline composites using a reactive surfactant as polyaniline precursor, *Synth. Met.* 184 (2013) 52–60.
- [100] S. Yunfen, Z. Yang, X. Ying, The Synthesis and Characterization of PANI - CuPc Organic Semiconductor Hybrid Material, *Energy Procedia*. 17 (2012) 1550–1554.
- [101] R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z. a. El Sayed, FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mol. Struct.* 753 (2005) 119–126.
- [102] F. Liang, F. Shi, Y. Fu, L. Wang, X. Zhang, Z. Xie, Z. Su, Donoracceptor conjugates-functionalized zinc phthalocyanine: Towards broad absorption and application in organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1803–1808.
- [103] X. Mo, H.Z. Chen, Y. Wang, M.M. Shi, M. Wang, Fabrication and photoconductivity study of copper phthalocyanine/perylene composite with bulk

heterojunctions obtained by solution blending, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7659–7663.

- [104] N. Karousis, J. Ortiz, K. Ohkubo, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos, N. Tagmatarchis, Zinc phthalocyanine-graphene hybrid material for energy conversion: Synthesis, characterization, photophysics, and photoelectrochemical cell preparation, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 20564–20573.
- [105] A. Ogunsipe, D. Maree, T. Nyokong, Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives, *J. Mol. Struct.* 650 (2003) 131–140.
- [106] S. FitzGerald, C. Farren, C.F. Stanley, A. Beeby, M.R. Bryce, Fluorescent phthalocyanine dimers--a steady state and flash photolysis study., *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 581–587.
- [107] S. Xiong, Q. Wang, Y. Chen, Preparation of polyaniline/TiO₂ hybrid microwires in the microchannels of a template, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 450–455.
- [108] M. Sookhakian, Y.M. Amin, S. Baradaran, M.T. Tajabadi, a. M. Golsheikh, W.J. Basirun, A layer-by-layer assembled graphene/zinc sulfide/polypyrrole thin-film electrode via electrophoretic deposition for solar cells, *Thin Solid Films.* 552 (2014) 204–211.
- [109] D.-Y. Shin, G.-R. Yi, D. Lee, J. Park, Y.-B. Lee, I. Hwang, S. Chun, Rapid two-step metallization through physicochemical conversion of Ag₂O for printed “black” transparent conductive films., *Nanoscale.* 5 (2013) 5043–52.
- [110] S. Kumar, N. Kaur, A.K. Sharma, A. Mahajan, R.K. Bedi, Improved Cl² sensing characteristics of reduced graphene oxide when decorated with copper phthalocyanine nanoflowers, *RSC Adv.* 7 (2017) 25229–25236.
- [111] P. Khanra, T. Kuila, S.H. Bae, N.H. Kim, J.H. Lee, Electrochemically exfoliated graphene using 9-anthracene carboxylic acid for supercapacitor application, *J. Mater. Chem.* (2012) 24403–24410.
- [112] B. Cho, K.S. Park, J. Baek, H.S. Oh, Y.E. Koo Lee, M.M. Sung, Single-crystal poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity, *Nano Lett.*

14 (2014) 3321–3327.

- [113] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H.J. Ahonen, J. Kankare, a. Ivaska, N.S. Sariciftci, In situ FTIR spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Synth. Met.* 101 (1999) 66.
- [114] H. Zhou, W. Yao, G. Li, J. Wang, Y. Lu, Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hydrogel with excellent mechanical performance and high conductivity, *Carbon N. Y.* 59 (2013) 495–502.
- [115] H. Zhou, G. Han, D. Fu, Y. Chang, Y. Xiao, H.J. Zhai, Petal-shaped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sodium dodecyl sulfate-graphene oxide intercalation composites for high-performance electrochemical energy storage, *J. Power Sources.* 272 (2014) 203–210.
- [116] D.K. Bhat, M.S. Kumar, N and p doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrode materials for symmetric redox supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8158–8162.
- [117] K. Zhang, L.L. Zhang, X.S. Zhao, J. Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1392–1401.
- [118] W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal, Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds.pdf, (2010) 19885–19890.
- [119] C. Bora, S.K. Dolui, Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties, *Polym. (United Kingdom).* 53 (2012) 923–932.
- [120] T.H. Bointon, I. Khrapach, R. Yakimova, A. V Shytov, M.F. Craciun, S. Russo, Approaching Magnetic Ordering in Graphene Materials by FeCl₃ Intercalation., *Nano Lett.* 14 (2014) 2–6.
- [121] D. Zhan, L. Sun, Z.H. Ni, L. Liu, X.F. Fan, Y. Wang, T. Yu, Y.M. Lam, W. Huang, Z.X. Shen, FeCl₃-based few-layer graphene intercalation compounds: Single linear dispersion electronic band structure and strong charge transfer doping, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3504–3509.
- [122] N. Kim, K.S. Kim, N. Jung, L. Brus, P. Kim, Synthesis and Electrical

Characterization of Magnetic Bilayer Graphene Intercalate, *Nano Lett.* 11 (2011) 860–865.

- [123] V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hur, E. Oh, E.J. Kim, E.W. Shin, J.S. Chung, Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3371.
- [124] Y. Piao, F. Liu, T.S. Seo, The photoluminescent graphene oxide serves as an acceptor rather than a donor in the fluorescence resonance energy transfer pair of Cy3.5–graphene oxide, *Chem. Commun.* 47 (2011) 12149.
- [125] Y. Liu, C.Y. Liu, Y. Liu, Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5513–5518.
- [126] J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, G.G. Gurzadyan, The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide, *Sci. Rep.* 2 (2012) 792.
- [127] J.Z. Niu, G. Cheng, Z. Li, H. Wang, S. Lou, Z. Du, L.S. Li, Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 330 (2008) 62–66.
- [128] D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, C.-W. Chu, Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9662.
- [129] Y. Mochizuki, T. Horii, H. Okuzaki, Effect of pH on Structure and Conductivity of PEDOT/PSS, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* 37 (2012) 307–310.
- [130] S.H. Kim, B.M. Park, G.P. Kim, J. Yuh, Y.C. Chang, H.J. Chang, Annealing effects of Au nanoparticles embedded PEDOT:PSS in bulk heterojunction organic solar cells, *Synth. Met.* 192 (2014) 101–105.
- [131] G. Herrera, A. Padilla, S. Hernandez-Rivera, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation, *Nanomaterials.* 3 (2013) 158–172.
- [132] X. Liu, J. Zhu, X. Huo, R. Yan, D.K.Y. Wong, An intimately bonded titanate nanotube-polyaniline-gold nanoparticle ternary composite as a scaffold for

- electrochemical enzyme biosensors, *Anal. Chim. Acta.* 911 (2015) 59–68.
- [133] S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, A.L. Rogach, Sodium chloride protected CdTe quantum dot based solid-state luminophores with high color quality and fluorescence efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013).
- [134] M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, A. Credi, Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5728.
- [135] H. Lu, S. Du, A phenomenological thermodynamic model for the chemo-responsive shape memory effect in polymers based on Flory–Huggins solution theory, *Polym. Chem.* 5 (2014) 1155–1162.
- [136] Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 1990.
- [137] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Ivaska, Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in room temperature ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 113–122.
- [138] M.G. Han, S.H. Foulger, Crystalline Colloidal Arrays Composed of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Particles with a Stop Band in the Visible Regime, *Adv. Mater.* 16 (2004) 231–234.
- [139] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, C. Chevrot, Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: spectroscopic study and electrochemical characterization, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1378–1382.
- [140] S. Dayneko, P. Linkov, I. Martynov, A. Tameev, M. Tedoradze, P. Samokhvalov, I. Nabiev, A. Chistyakov, Photoconductivity of composites based on CdSe quantum dots and low-band-gap polymers, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 79 (2016) 206–211.
- [141] S.L. Fronk, M. Wang, M.J. Ford, J.E. Coughlin, C.-K. Mai, G.C. Bazan, Effect of chiral 2-ethylhexyl side chains on chiroptical properties of the narrow bandgap conjugated polymers PCPDTBT and PCDTPT, *Chem. Sci.* 7 (2016) 5313–5321.
- [142] V. Tung, J.-H. Huang, J. Kim, Towards solution processed all-carbon solar cells: a perspective, *Environ. Sci.* 5 (2013) 3483–3507.

- [143] L. Wei, Y. Yang, X. Xia, R. Fan, T. Su, Band edge movement in dye sensitized Sm-doped TiO₂ solar cells: a study by variable temperature spectroelectrochemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 70512–70521.
- [144] K. Shen, F. Ran, X. Zhang, C. Liu, N. Wang, X. Niu, Y. Liu, D. Zhang, L. Kong, L. Kang, S. Chen, Supercapacitor electrodes based on nano-polyaniline deposited on hollow carbon spheres derived from cross-linked co-polymers, *Synth. Met.* 209 (2015) 369–376.
- [145] G. Garcia-Belmonte, P.P. Boix, J. Bisquert, M. Sessolo, H.J. Bolink, Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 366–375.
- [146] T.C. Girija, M. V. Sangaranarayanan, Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources.* 156 (2006) 705–711.
- [147] R. Lessmann, Z. Hong, S. Scholz, B. Maennig, M.K. Riede, K. Leo, Aging of flat heterojunction zinc phthalocyanine/fullerene C₆₀ organic solar cells, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 11 (2010) 539–543.