



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

Diseño de celdas solares sensibilizadas con tinta N719 empleando electrolitos en gel de red polimérica interpenetrada, a base de poli(anilina-*co-o*-fenilendiamina) o polianilina dopados con ι-carragenina

TESIS

**Presenta:
Jorge Luis Olmedo Martínez**

**Para Obtener el Grado de:
Maestro en Ciencia de Materiales**

**ASESOR:
Dr. Sergio Gabriel Flores Gallardo**

**CO-ASESOR:
Dr. Alejandro Vega Ríos**

CHIHUAHUA, CHIH.

Agosto, 2016

INDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	4
2.1	JUSTIFICACIÓN	4
2.2	OBJETIVO GENERAL.....	5
2.2.1	<i>Objetivos Particulares.....</i>	<i>5</i>
3	ANTECEDENTES	6
4	MARCO TEÓRICO.....	9
4.1	CELDA SOLARES	9
4.1.1	<i>Celdas solares inorgánicas.....</i>	<i>9</i>
4.1.2	<i>Celdas solares orgánicas.....</i>	<i>10</i>
4.1.3	<i>Celdas fotoelectroquímicas (DSSC)</i>	<i>11</i>
4.1.4	<i>Estructura de DSSC</i>	<i>14</i>
4.1.5	<i>Funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por colorantes</i>	<i>15</i>
4.2	ELECTROLITO	17
4.2.1	<i>Electrolitos a base de polímeros.....</i>	<i>19</i>
4.2.2	<i>Conductividad iónica.....</i>	<i>20</i>
4.2.3	<i>Polímeros Conductores</i>	<i>20</i>
4.2.4	<i>Dopaje</i>	<i>22</i>
4.2.5	<i>Polianilina</i>	<i>25</i>
4.2.6	<i>Poli(o-fenilendiamina).....</i>	<i>27</i>

4.2.7	<i>Copolímeros conductores</i>	28
4.2.8	<i>Copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina)</i>	29
4.3	HIDROGELES	30
4.3.1	<i>Clasificación de los hidrogeles</i>	31
4.3.2	<i>Redes poliméricas interpenetradas</i>	31
4.4	CARRAGENINAS	32
5	EXPERIMENTAL	35
5.1	MATERIALES Y REACTIVOS	35
5.2	CARACTERIZACIÓN.....	36
5.2.1	<i>Voltametría cíclica</i>	36
5.2.2	<i>Medición de conductividad por cuatro puntas</i>	38
5.2.3	<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica</i>	39
5.2.4	<i>Eficiencia de celdas solares sensibilizadas por colorante (η)</i>	42
5.3	SÍNTESIS DE COMPUESTOS POLIANILINA DOPADO CON I-CARRAGENINA.....	44
5.4	SÍNTESIS DE COMPOSITOS POLI(ANILINA-CO-O-FENILENDIAMINA) DOPADO CON I-CARRAGENINA	45
5.5	SÍNTESIS DE LOS HIDROGELES DE RED POLIMÉRICA INTERPENETRADA (IPN)	47
5.5.1	<i>Síntesis de hidrogeles</i>	47
5.5.2	<i>Síntesis de hidrogeles con l-carragenina</i>	49
5.6	SÍNTESIS DE HIDROGELES CON POLÍMEROS CONDUCTORES	49
5.6.1	<i>Síntesis de hidrogel con polianilina</i>	49

5.6.2	<i>Síntesis de hidrogel con poli(anilina-co-o-fenilendiamina)</i>	50
5.7	COLOCACIÓN DE PAR REDOX DE YODO AL ELECTROLITO GEL.....	52
5.8	CELDA SOLAR.....	52
5.8.1	<i>Generalidades</i>	52
5.8.2	<i>Elaboración de fotoánodo</i>	53
5.8.3	<i>Elaboración contraelectrodo</i>	53
5.8.4	<i>Armado de la celda solar</i>	54
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6.1	COMPOSITOS POLIANILINA DOPADO CON I-CARRAGENINA.....	55
6.1.1	<i>Espectroscopia de Infrarrojo</i>	57
6.1.2	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	60
6.1.3	<i>Voltametría cíclica (CV)</i>	64
6.1.4	<i>Conductividad eléctrica</i>	66
6.1.5	<i>Microscopia electrónica</i>	66
6.1.6	<i>Espectroscopia de Infrarrojo</i>	67
6.1.7	<i>Espectroscopia de UV- vis</i>	70
6.1.8	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	72
6.1.9	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	74
6.1.9.1	<i>Ecuación de Fox</i>	75
6.1.10	<i>Voltametría Cíclica (CV)</i>	76
6.1.11	<i>Conductividad eléctrica</i>	78
6.1.12	<i>Microscopia electrónica</i>	79

6.2	HIDROGELES DE RED POLIMÉRICA INTERPENETRADA (IPN).....	81
6.2.1	<i>Espectroscopia de Infrarrojo</i>	81
6.2.2	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	83
6.2.3	<i>Microscopia Óptica</i>	84
6.2.4	<i>Absorción de agua de los hidrogeles</i>	85
6.3	ELECTROLITOS H1 I-CARRAGENINA/ (C1-C6).....	87
6.3.1	<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	87
6.3.2	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	88
6.3.3	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</i>	89
6.4	ELECTROLITOS H1 I CARRAGENINA/ (AO7-AO13)	92
6.4.1	<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	92
6.4.2	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	94
6.4.3	<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	95
6.5	FOTOÁNODO.....	97
6.5.1	<i>Capa de Dióxido de Titanio</i>	97
6.5.2	<i>Microscopia electrónica STEM</i>	98
6.6	CELDA SOLAR	100
6.6.1	<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica</i>	100
6.6.2	<i>Eficiencia</i>	104
7	CONCLUSIONES	107
8	RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO	109
9	REFERENCIAS	110

Índice de Figuras

Figura 1. Celda solar inorgánica con materiales semiconductores n-p.	9
Figura 2. Componentes principales en una celda DSSC.	12
Figura 3. Diagrama de energías en DSSC.....	13
Figura 4. Polímeros conductores más comunes.	21
Figura 5. Separación entre bandas de valencia y bandas de conducción.....	23
Figura 6. Estados de oxidación de la polianilina.....	26
Figura 7. Formación de polarones y bipolarones en la polianilina.....	26
Figura 8. Estructura de Fenazina	27
Figura 9. Estructura hipotética de las diferentes polifenilendiaminas.	28
Figura 10. Estructura del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) propuesta por Xiang y col.....	30
Figura 11. Tipos de carrageninas.....	34
Figura 12. Programa de perturbación triangular para voltametría cíclica	36
Figura 13. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC.....	37
Figura 14. Esquema básico de la medición por cuatro puntas.....	38
Figura 15. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{sol}), a diferentes frecuencias.....	42
Figura 16. Curva $J - V$	43

Figura 17. Conductividad de copolímeros anilina/ fenilendiamina dependiendo de la fracción molar de anilina, x.....	46
Figura 18. Placas de vidrio para elaboración de geles.....	48
Figura 19. Fotografías del cambio de color durante la polimerización de los electrolitos base gel.....	52
Figura 20. Procedimiento para armado de la celda solar DSSC	54
Figura 21. Esquema de reacción de la sal de anilinio	55
Figura 22. Interacción iónica entre la sal de anilinio y ι-carragenina	56
Figura 23. Composito polianilina/ ι-carragenina	56
Figura 24. Espectroscopia de infrarrojo de la ι-carragenina y polianilina.	58
Figura 25. Espectroscopia de infrarrojo a de los compuestos C1–C6.....	59
Figura 26. Enlaces presentes en los compositos C1-C6.....	59
Figura 27. Curva de TGA para los blancos de PANi, ι-carragenina y de los compuestos C1, C2 y C3.....	62
Figura 28. DTG de los blancos polianilina y ι-carragenina, así como los compuestos C1, C2 y C3.....	62
Figura 29. Curvas de TGA de los blancos de polianilina, ι-carragenina, así como los compuestos C4, C5 y C6	63
Figura 30. DTG de los blancos de polianilina, ι-carragenina, así como de los compuestos C4, C5 y C6	63
Figura 31. Voltamperograma de polianilina.....	64
Figura 32. Voltamperograma de los compuestos C1, C2 y C3.....	65
Figura 33. Voltamperograma de los compuestos C4, C5 y C6.....	65

Figura 34. Imágenes del microscopio electrónico de transmisión (a) polianilina, (b)-(f) compositos sintetizados con diferentes concentraciones de anilina (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (d) 0.15 M, (e) 0.2 M y (f) 0.25 M.....	67
Figura 35. Espectroscopia de infrarrojo de los blancos polímeros conductores.....	69
Figura 36. Espectroscopia de infrarrojo de los compuestos AO7-AO13	70
Figura 37. Espectro de UV-Vis de los polímeros conductores estudiados	71
Figura 38. Estructura propuesta de la formación del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina).....	72
Figura 39. TGA de los polímeros conductores utilizados	73
Figura 40. TGA de los compuestos AO7 -AO13.....	74
Figura 41. Temperatura vítrea de los polímeros conductores.	75
Figura 42. Voltamperogramas de la mezcla física de polianilina y poli(o-fenilendiamina), el homopolímero de poli(o-fenilendiamina y el copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina).....	77
Figura 43.Voltamperogramas de compuestos de la Familia 2.....	78
Figura 44. Micrografías de compuestos de la Familia 2 a) poli(o-fenilendiamina), b) Poli(anilina-co-o-fenilendiamina, c) AO7, d) AO8, e) AO9, f) AO10, g) AO12 y h) AO13	81
Figura 45. Espectros de infrarrojo de los Hidrogeles H1, H2 y H3.	82
Figura 46. a) Espectro de infrarrojo de H1 y H1 ι-carragenina, b) Ampliación de la banda del grupo carbonilo.....	83
Figura 47. Análisis termogravimétrico de las redes poliméricas interpenetradas.....	84
Figura 48. Imágenes tomadas con el microscopio óptico de a), b) H1 y c) H1 CRG. 85	

Figura 49. Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles H1, H2 y H3	86
Figura 50. Método de síntesis para la formación de los electrolitos	87
Figura 51. Espectroscopia de infrarrojo de los electrolitos correspondientes a la Familia 1	88
Figura 52. TGA electrolitos Familia 1.	89
Figura 53. Espectros de impedancia para los blancos de los electrolitos de la Familia 1	91
Figura 54. Espectros de impedancia de los electrolitos de la Familia 1	92
Figura 55. Espectroscopia de infrarrojo de los electrolitos con los blancos	93
Figura 56. Espectros de infrarrojo de los electrolitos correspondientes a la Familia 2.	94
Figura 57. Análisis termogravimétrico de los electrolitos de la Familia 2	95
Figura 58. Diagrama de Nyquist de los electrolitos con los blancos cargados con la solución redox de yodo	96
Figura 59. Diagrama de Nyquist de los electrolitos de la Familia 2	97
Figura 60. Difractograma de dióxido de titanio utilizado para la elaboración de fotoánodo.	98
Figura 61. STEM de nanopartículas de Dióxido de titanio	99
Figura 62. Espectroscopia de infrarrojo de las celdas con electrolitos H1 y H1+CRG	101
Figura 63. Espectroscopia de impedancia de las celdas con electrolitos H1 poli(anilina-co-o-fenilendiamina), H1 polianilina, H1 poli(o-fenilendiamina).....	102

Figura 64. Espectroscopia de impedancia de las celdas con electrolitos H1 CRG AO13 y H1 CRG C6	103
Figura 65. Gráfica J- V de celdas elaboradas con electrolitos en gel.....	105

Índice de Tablas

Tabla 1. Relaciones molares para los diferentes compuestos de Familia 1.....	45
Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de compuestos polianilina-co-poli(o-fenilendiamina) dopado con ι-carragenina	47
Tabla 3. Cantidades utilizadas para la síntesis de los hidrogeles	48
Tabla 4. Cantidades usadas para la síntesis de electrolitos con la Familia 1.....	50
Tabla 5. Cantidades usadas para la síntesis de los electrolitos con la Familia 2.	51
Tabla 6. Conductividad eléctrica de polianilina y compositos C1 al C6.....	66
Tabla 7. Temperatura de transición vítrea de cada uno de los polímeros conductores	76
Tabla 8. Conductividad eléctrica de los compuestos poli(anilina-co-o-fenilendiamina) y AO7 - AO13.....	79
Tabla 9. Resistencia en serie y en paralelo para las celdas utilizando H1 y H1+CRG como electrolito.	101
Tabla 10. Resistencias en serie y paralelo de las celdas con electrolitos H1 poli(anilina-co-o-fenilendiamina), H1 polianilina, H1 poli(o-fenilendiamina), H1 CRG AO13 y H1 CRG C6.....	103
Tabla 11. Parámetros de las DSSCs fabricadas con varios electrolitos en gel	106

Abreviaturas

DSSC	Dye sensitized solar cells
PAni	Polianilina
P(o-fda)	Poli(o-fenilendiamina)
AA	Ácido acrílico
PAA	Poliácido acrílico
PEG	Polietilenglicol
ι CRG	ι carragenina
ITO	Indium tin oxide
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
E_g	Banda de energías prohibidas
IPN	Red polimérica interpenetrada
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetria diferencial de barrido
SEM	Microscopia electrónica de barrido
CV	Voltametría ciclica
EIS	Espectroscopia de impedancia
electroquímica	
ω	Frecuencia (Hz)
Z'	Valor real de impedancia

Z''	Valor imaginario de impedancia
N719	Tinta Di-tetrabutylammonium cis- bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)
R_s	Resistencia en serie
R_p	Resistencia en paralelo
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
η	Eficiencia

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron dos electrolitos quasi-sólidos con arquitectura de red polimérica interpenetrada, presentando diferencias en uno de sus constituyentes, donde uno contiene polianilina y el otro poli(anilina-co-o-fenilendiamina), y como dopante para ambos casos ι-carragenina. La síntesis de este material se llevó a cabo en tres etapas, primeramente, la obtención de los compositos polímero conductor dopado con ι-carragenina, los cuales fueron caracterizados por medio de voltametría cíclica, espectroscopia de infrarrojo y conductividad eléctrica, además se logró determinar la formación del copolímero conductor por las técnicas de espectroscopia de UV-vis y voltametría cíclica. En la segunda etapa, se sintetizaron los hidrogeles a base de poli(ácido acrílico) y polietilenglicol, los cuales fueron evaluados por el análisis de la propiedad fisicoquímica de absorción de humedad. Por último, estos hidrogeles fueron cargados con los monómeros de anilina y o-fenilendiamina, polimerizándose *in situ* dentro del gel obteniendo como resultado dos familias de electrolitos. Además, se estudió su aplicación como electrolito en gel por espectroscopia de impedancia electroquímica.

Una vez sintetizados los electrolitos, se elaboraron celdas solares sensibilizadas por colorantes teniendo como fotoánodo dióxido de titanio y tinta comercial N719, el contraelectrodo de field's metal, y usando los hidrogeles completos como electrolitos en gel. El sistema se evaluó en un simulador solar para medir su eficiencia y se llegó a obtener una eficiencia máxima utilizando estos materiales de 2.17%.

ABSTRACT

In this work, two quasi-solid electrolytes were developed using interpenetrating polymer network architecture, showing differences in one of its constituents, where one of them contains polyaniline and the other poly (aniline-co-o-phenylenediamine) and ι -carrageenan as dopant for both cases. The synthesis of this material was carried out in three stages, first, obtaining the ι -carrageenan doped conductive polymer composites, which were characterized by cyclic voltammetry, infrared spectroscopy and electrical conductivity, further it was determined the conducting copolymer formation by UV-vis spectroscopy and cyclic voltammetry techniques. In the second stage, poly(acrylic acid) and polyethylene glycol hydrogels were synthesized and evaluated by the analysis of physicochemical property of moisture absorption. Finally, these hydrogels were loaded with monomers of aniline and o-phenylenediamine, polymerized *in situ* within the gel resulting in two families of electrolytes. In addition, its application as electrolyte gel was studied by electrochemical impedance spectroscopy.

Once synthesized these electrolytes, solar cells were prepared having titanium dioxide and the commercial ink (N719) as photoanode. Field's metal as counter electrode, and the hydrogels as electrolyte gel. The system was evaluated in a solar simulator to measure the efficiency, and the maximum efficiency reached using these materials was 2.17%

1 INTRODUCCIÓN

Existen un gran número de razones de tipo ambiental y político para cambiar hacia fuentes de energía renovables, en lugar de consumir combustibles fósiles, motivando a los científicos a explorar, diseñar y desarrollar nuevos dispositivos que permitan obtener energías de fuentes alternativas (Sahito et al., 2015).

La energía solar es uno de los recursos energéticos más prometedores, considerando su abundancia y ventajas sobre los otros métodos de generación de energía eléctrica, porque es un recurso inagotable, amigable con el medio ambiente y además de que el dispositivo fotovoltaico es de fácil mantenimiento (Yuan et al., 2015).

Los valores estimados de la contribución de la energía solar, reportados por el Centro Común de Investigación Europea predice que, la participación será de un 20% de la energía mundial para el año 2050, y para el 2100 será del orden del 50% (Razykov et al., 2011).

La obtención de energía eléctrica a partir de luz del sol, se fundamenta en el principio de que los fotones incidentes en un semiconductor pueden crear un par hueco-electrón (excitón), generando una diferencia de potencial en su interface (Gratzel, 2001; Prokeš et al., 1999).

La mayoría de las celdas solares comúnmente usadas están hechas de silicio (Si), o materiales dispuestos con arquitectura heterounión; en cambio, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), son celdas solares orgánicas desarrolladas con el propósito de reducir los costos de este tipo de dispositivos (Su'ait et al., 2015).

Un componente fundamental en la DSSC es el electrólito, el cuál es una o varias moléculas de tipo par redox y tiene como función el transporte de las especies redox y establecer el potencial de las celdas. El transporte de las especies reducidas de la pareja redox hacia las moléculas de colorante oxidadas, permiten la inyección de un electrón a la molécula de colorante oxidado para su regeneración, y el transporte de las especies oxidadas del par redox hacia el contraelectrodo, para permitir la generación de especies reducidas en el electrolito, estos pasos son esenciales en una celda solar basada en electrolitos líquidos (Jayaweera et al., 2015).

Los desafíos que se deben vencer en los electrolitos líquidos son la evaporación y la baja estabilidad térmica. Estas desventajas se han tratado de resolver con nuevas líneas de investigación en el área de materiales, surgiendo otros electrólitos, que sí se llegan a clasificar desde el punto de vista de los estados de agregación de la materia, serían electrolitos sólidos y sólido-líquido (gel).

Los electrolitos sólidos a base de polímeros son materiales alternativos para ser utilizados en dispositivos DSSC. Sin embargo, la desventaja que presenta este electrolito es que tiene conductividad iónica inferior a la del electrolito líquido, por lo tanto, también su rendimiento. Actualmente, un electrolito que ha surgido como un buen candidato para esta aplicación es el sólido-líquido también conocido como quasi-sólido o gel de base polimérica, debido a que la conductividad iónica es mejor que en su forma sólida, así mismo, poseen una excelente estabilidad térmica comparado con los electrolitos líquidos, mejorando el rendimiento de la DSSC (Su'ait et al., 2015, Ng et al., 2015). En general, los geles de polímero como electrolito tienen una red entrecruzada, en la cual el electrolito líquido es atrapado, para formar un electrolito en

estado *quasi-sólido* homogéneo. Una fuerte afinidad entre el gel y el electrolito líquido puede ser bueno para evitar la evaporación (Wang et al., 2013).

En años recientes el uso de polímeros conductores dentro de la red entrecruzada ha cobrado gran interés en el área de las celdas solares, debido a su facilidad de producción y su bajo costo. Además, de ser capaces de conducir la corriente eléctrica, poseen la ventaja de ser materiales flexibles y aumentar el transporte de electrones en el electrolito *quasi-sólido* (Gratzel, 2001).

En el presente trabajo, se realizó el diseño y la síntesis de un electrolito *quasi-sólido* (gel) a base de polímeros, formada por una red entrecruzada tales como poli(ácido acrílico), polietilenglicol, y ι-carragenina, que es un polisacárido biodegradable que ha sido estudiado y que puede ser empleado como electrolito en este tipo de celdas (Bella et al., 2015b); y en su interior esté compuesta por un electrolito líquido a base de yodo y un polímero conductor como la polianilina (PAni) o poli(anilina-co-o-fenildiamina) dentro de la matriz polimérica, esto con la finalidad de que el electrolito pudiera tener dos formas de conducción: iónica por las sales de yodo y electrónica por el polímero conductor (Yavuz et al., 2011, Wang et al., 2013). El electrolito *quasi-sólido* fue caracterizado por técnicas espectroscópicas, térmicas y electroquímicas, por último, se evaluó este electrolito en el armado de una celda solar con el propósito de obtener una magnitud escalar de su eficiencia y comparar con otros valores reportados.

2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

En las últimas décadas, la escasez de combustibles tradicionales y los problemas medioambientales derivados de su uso, ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía, entre ellas la energía solar (Gratzel, 2001).

Un aspecto importante que concierne a la estabilidad de la celda fotoelectroquímica tipo Gratzel es la volatilidad del electrolito en el rango de temperatura de trabajo de la celda, convirtiendo al electrolito líquido en una desventaja para la celda.

La polianilina conductiva ha sido mezclada con polímeros termoplásticos debidos a sus limitaciones de procesabilidad, infusibilidad y su poca solubilidad en solventes comunes, estos compositos son muy populares porque dependiendo de la matriz termoplástica se pueden obtener diferentes compuestos conductores. Sin embargo, debido a la limitada disponibilidad de recursos fósiles y renovables, materiales biológicos como polisacáridos, son materiales alternativos ideales debido a su abundancia natural y biodegradabilidad (Rinaudo, 2008).

Los sistemas poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con t-carragenina han sido escasamente estudiados, en la presente tesis se pretende producir biocompositos funcionales dentro de un hidrogel como una posibilidad de uso como electrolitos para DSSC.

2.2 Objetivo General

Diseñar y elaborar una celda solar sensibilizada por colorantes, utilizando electrolitos en gel de red polimérica interpenetrada, con propiedades de transferencia de carga, constituidos por poli(anilina-co-o-fenilendiamina) o polianilina dopada con ι -carragenina y un par redox líquido a base de yodo.

2.2.1 Objetivos Particulares

- Desarrollar dos familias de polímeros conductores dopados con ι -carragenina, una a base de polianilina y otra de poli(anilina-co-o-fenilendiamina).
- Evaluar el efecto de la ι -carragenina sobre las propiedades eléctricas de los polímeros conductores.
- Determinar la resistencia a la transferencia de carga de los electrolitos de redes interpenetradas basadas en poli(ácido acrílico) y polietilenglicol, los polímeros conductores y el par redox de yodo.
- Diseñar y elaborar una celda DSSC funcional basada en los electrolitos sintetizados y determinar la eficiencia.

3 ANTECEDENTES

En 1991, Michael Gratzel publicó un artículo acerca de la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorantes, en donde empleaba una capa delgada de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), que fue recubierta por una monocapa de tinte para facilitar la absorción de fotones, así como para disminuir la energía para la excitación de electrones a la banda de conducción. La eficiencia de este tipo de celdas, empleando electrólito redox líquido, como el yodato (par redox I^-/I_3^-), está en el rango de 7.1-7.9%, usando un simulador de luz solar (Jayaweera et al., 2015).

El primer reporte en donde se utilizó un electrolito de polímero en gel para una DSSC fue por Cao y *col.* en 1995; ellos utilizaron poliacrilonitrilo, etilen carbonato, propilen carbonato y acetonitrilo para la fabricación del electrolito y cargado con sales de yodo como par redox, y obtuvieron una eficiencia del 4.4% (Cao et al., 1995).

En el 2007, Lan y *col.* realizaron un electrolito a base de poliácido acrílico-polietilenglicol, el cual fue cargado para que contuviera una solución redox a base de yodo en butirrolactona, con la utilización de este electrolito obtuvieron una eficiencia máxima de 3% (Lan et al., 2007).

Los polímeros han sido considerados tradicionalmente como aislantes de la corriente eléctrica. Sin embargo, desde el descubrimiento de Shirakawa, Heeger y MacDiarmid de que el poliacetileno puede aumentar su conductividad eléctrica con el dopaje de vapores de halógenos.

A partir de este acontecimiento, se ha realizado un gran esfuerzo a hacer nuevos polímeros intrínsecamente conductores y/o mejorar las propiedades de los materiales poliméricos conductores (Acevedo et al., 2005; Shirakawa et al., 1977).

La transferencia de electrones fotoinducida de polímeros semiconductores es reversible, con una eficiencia cerca de la unidad y metaestable. Esta transferencia de electrones fotoinducida conduce a un número de aplicaciones potencialmente interesantes, como fotodetectores y celdas fotovoltaicas (Lee and Kim, 2004).

El polímero conductor que ha sido ampliamente estudiado por varios investigadores es la polianilina, en 2011, Yavuz y *col.* sintetizaron compuestos polianilina/quitosano en un medio ácido, obteniendo una interacción química, y teniendo una conductividad eléctrica en el orden de los semiconductores (Yavuz et al., 2011).

En copolímeros polianilina y poli(*o*-fenildiamina), la incorporación del heteroátomo de nitrógeno entre los anillos fenilo en la columna vertebral proporciona flexibilidad química. Entre los polímeros conductores, la polianilina y las polifenildiaminas han sido ampliamente reconocidos como un miembro interesante e inusual de la clase de polímeros conductores conjugados (Rani et al., 2010).

En el 2012, Wang y *col.*, utilizaron un polisacárido natural glucomanano de konjac como polímero en una matriz de un electrolito en gel con CdS para celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos. Y con su utilización obtuvieron una conversión de energía del 4% (Wang et al., 2013).

En el 2015, Jayaweera y *col.* sintetizaron un polielectrolito *quasi*-sólido, a base de poliacrilonitrilo plastificado, para su utilización como electrolito gel para celdas solares obteniendo una eficiencia del 4.1% (Jayaweera et al., 2015).

En el 2015, Bella y *col.* propuso un biopolímero derivado de algas marinas, que se somete a un proceso de carboxilación selectiva para mejorar sus propiedades de transporte. Posteriormente, se ajustó la cantidad de sales de yodo, y la más alta conductividad iónica medida para un electrolito a base de un biopolímero se alcanzó utilizando la κ -carragenina ($5.53 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) (Bella et al., 2015b). Este material sintetizado como un electrolito gel, logrando obtener una eficiencia del 2.06%.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Celdas solares

4.1.1 Celdas solares inorgánicas

Las celdas solares inorgánicas son la tecnología fotovoltaica más eficiente hoy en día, se han encontrado muchas aplicaciones en el sector residencial, comercial e industrial. Estas se basan en una unión $n-p$ de materiales inorgánicos, tales como el silicio dopado, conectados a electrodos con funciones de trabajo diferentes.

La unión $n-p$ se basa en el montaje de dos materiales semiconductores con diferentes composiciones, el semiconductor tipo n , es el material portador mayoritario de electrones y un tipo p , un material portador mayoritario de huecos. El área de contacto n y p es la interfaz de la unión $n-p$. Cuando materiales n y p entran en contacto, los electrones se mueven desde el lado de tipo n al lado tipo p por difusión. El resultado es una acumulación de carga positiva a lo largo del lado tipo n de la interfaz y la acumulación de carga negativa a lo largo del tipo p . El flujo de electrones y huecos en la interfaz crea un campo eléctrico, que se extiende a una región llamada la *región de agotamiento*. En la Figura 1, se muestra como es unión $n-p$.

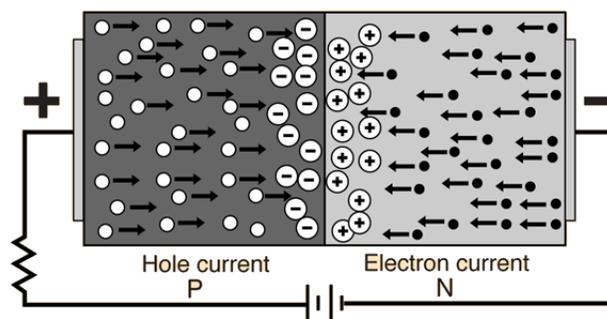


Figura 1. Celda solar inorgánica con materiales semiconductores $n-p$.

Actualmente, el silicio es el material dopado más estudiado y empleado para la elaboración de celdas. La mayor eficiencia de este dispositivo se basa en silicio monocristalino, que produce una eficiencia máxima de 40%, sin embargo, estos dispositivos requieren de materiales extremadamente puros y laboriosas técnicas de encapsulación, por lo tanto, el costo por voltio generado es alto. Alternativas de menor costo se han desarrollado utilizando silicio policristalino o silicio amorfo como material semiconductor, que producen eficiencias de 20% y 13%, respectivamente. Estas eficiencias más bajas en comparación con el silicio monocristalino se deben a defectos en la estructura cristalina, así como que la banda prohibida del silicio amorfo es 1.7 eV más alto que el de silicio cristalino de 1.1 eV.

4.1.2 Celdas solares orgánicas

Estas celdas solares empezaron a desarrollarse a partir de 1990, y se comenzaron a estudiar con la finalidad de reducir el costo de elaboración de celdas solares inorgánicas a base de silicio. Las celdas fotovoltaicas orgánicas se benefician del bajo costo de los semiconductores orgánicos, así como del posible diseño de diferentes formas y arquitecturas que permite la flexibilidad de estos materiales.

Los semiconductores orgánicos, son una nueva clase de materiales π conjugados que presentan propiedades optoelectrónicas muy interesantes para su aplicación en celdas solares. Estas celdas se basan generalmente en dos materiales, un donador de electrones (material de transporte de huecos) y un aceptor de

electrones (material de transporte de electrones), que se intercalan entre electrodos de función de trabajo diferente.

El funcionamiento de una celda solar orgánica de heterounión inicia cuando ésta se expone a la luz, en ese momento, excitones (pares electrón-hueco fuertemente unidos) se generan principalmente en el material donante. La disociación del excitón se lleva a cabo en la interfaz *donante – acceptor*. La diferencia entre las afinidades electrónicas (o potenciales de ionización) de los dos materiales crea una energía de compensación que permite la separación de excitones. Finalmente, los portadores de carga generados en la interface se transportan a través de los materiales a sus respectivos electrodos de trabajo, generando de esta manera la corriente eléctrica (Yuan et al., 2015).

4.1.3 Celdas fotoelectroquímicas (DSSC)

Una clase interesante de celdas fotoelectroquímicas, son las celdas solares sensibilizadas con un colorante o tinte (DSSC), estas celdas son una variante dentro de las celdas solares orgánicas. En la Figura 2, se muestra un esquema con las partes principales que conforman este tipo de celdas solares, basadas en un fotoánodo semiconductor y un cátodo de metal sumergidos en un electrolito. Este tipo de dispositivo contiene un fotosensibilizador o tinte unido a un material semiconductor. El papel del fotosensibilizador es la absorción de luz, mientras el transporte de carga se lleva a cabo en el semiconductor. El material semiconductor está soportado sobre

vidrio conductor (ITO). Un electrolito que contiene una o varias moléculas de par redox se coloca entre los electrodos.

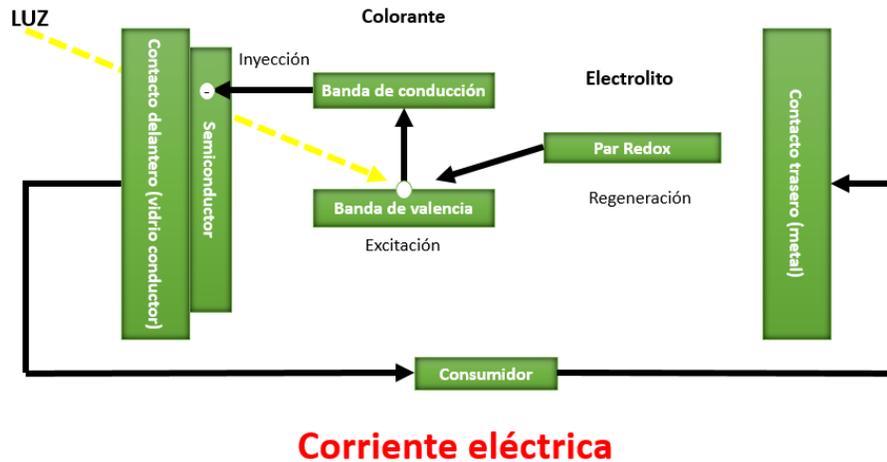


Figura 2. Componentes principales en una celda DSSC.

La generación de la carga en celdas solares sensibilizadas por colorantes se realiza en la interfaz semiconductor-tinte, cuando un electrón de la banda de valencia de la tinta es promovido a su banda de conducción e inmediatamente inyectado a la banda de conducción del semiconductor.

El transporte de carga se realiza por el semiconductor y el electrolito. Las propiedades de transporte de carga se pueden mejorar mediante la optimización del semiconductor y la composición del electrolito (Gratzel, 2001).

En la Figura 3, se muestra un diagrama de los procesos electroquímicos presentes en una celda solar sensibilizada por colorante, describiéndose a continuación:

1. La molécula del colorante se encuentra inicialmente en su estado base (S), cuando la luz incide sobre la celda las moléculas del colorante se excitan desde su estado fundamental hasta un estado de mayor energía (S*).
2. La molécula del colorante excitado se oxida y un electrón se inyecta en la banda de conducción del semiconductor y en este punto el electrón puede moverse libremente.
3. La molécula de colorante oxidado es regenerada por la donación de un electrón por el ión I⁻ del par redox.
4. Por último, el ión I₃⁻ es regenerado por una reducción en el cátodo.

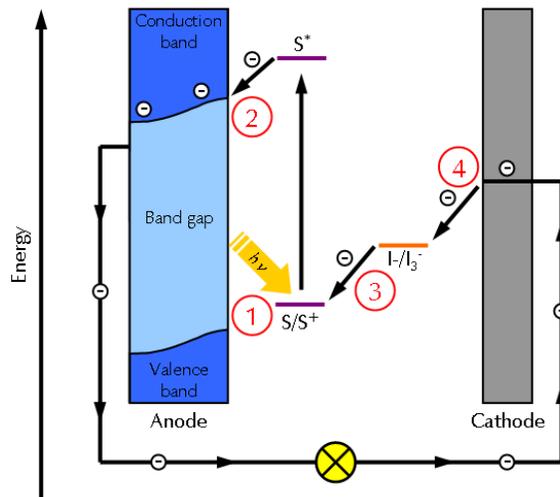


Figura 3. Diagrama de energías en DSSC.

4.1.4 Estructura de DSSC

La celda consiste de dos electrodos principales, llamados: fotoelectrodo y contraelectrodo y un tercer componente, ubicado entre ambos electrodos llamado electrolito.

En el fotoelectrodo, es depositado una capa delgada de material semiconductor, con propiedad óptica transparente, de tal manera que la luz del sol sea capaz de llegar al material responsable de la generación de la carga. Los materiales empleados para llevar a cabo esta función están basados en complejos de Rutenio, o puntos cuánticos (CdS, CdTe) como un material fotoabsorbente.

Los materiales semiconductores actúan como un aceptor de electrones y como ruta de conducción electrónica, para facilitar la fotoexcitación de electrones a causa de su estructura electrónica conductora. La función general del fotoelectrodo es generar pares electrón-hueco, mediante la absorción de la luz y facilitar el transporte de electrones hacia el contacto eléctrico a través de la capa del vidrio conductor (ITO).

El contraelectrodo está conformado por un substrato de vidrio recubierto con una capa delgada de ITO, sobre el cual se deposita una capa delgada de platino o algún otro material inerte que sea capaz de ceder electrones rápidamente al par redox.

El platino es el material por excelencia utilizado como contraelectrodo para DSSC, pero es un material caro. Existen materiales como alternativa para remplazar el platino, entre ellos las diferentes formas de carbón, por su bajo costo y que son materiales químicamente inertes (Kumar et al., 2015).

En la elaboración de este electrodo a base de platino, se tienen dos metodologías reportadas, una por descomposición térmica y la segunda por electrodeposición.

La función del contraelectrodo es cerrar el circuito eléctrico exterior de la celda solar, para lo cual debe facilitar la transferencia electrónica desde el contraelectrodo hacia el electrolito, con lo cual se induce una reacción de oxidación que regenera el electrolito.

4.1.5 Funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por colorantes

El principio de la generación de energía en DSSC es similar a la de la fotosíntesis en las plantas, por lo que se conoce a menudo como “fotosíntesis artificial”.

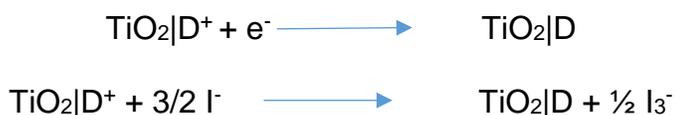
Al irradiar la superficie de la celda, la molécula del tinte absorbe los fotones de la luz del sol y promueve un electrón desde el estado fundamental (D) del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) a un orbital de estado excitado (D*), en el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).



Los electrones excitados de la tinta son inyectados en el semiconductor mesoporoso, que está lleno del líquido electrolito redox y rápidamente transferidos a la banda de conducción del semiconductor. En este punto, los electrones y los huecos

están separados, los electrones se encuentran en la banda de conducción del semiconductor y los huecos se quedan en el tinte oxidado. Posteriormente, los electrones inyectados en la banda de conducción de los semiconductores, son transportados a través de la película de TiO₂ por difusión hacia el óxido conductor transparente y a continuación en el circuito externo se registra un flujo de corriente. Este proceso es ultrarrápido e inicia la conversión de la luz en electricidad en DSSC. Mientras, el tinte oxidado se regenera a su estado neutro mediante la recepción de los electrones de mediadores redox en estado fundamental, por lo general compuestos de yoduro/ triyoduro.

El electrolito transporta las cargas positivas al contraelectrodo conectado eléctricamente. La sostenibilidad de la conversión de energía de luz se ve facilitada por la regeneración del colorante sensibilizador reducido, ya sea a través de un par redox reversible o de la donación de electrones de un semiconductor tipo *p*. El fotoánodo recibe electrones desde el colorante foto-sensibilizador excitado que se oxida como D⁺. La tinta sensibilizadora neutra (D) puede ser regenerada aceptando electrones del ión redox (I⁻) mediador por la reacción de oxidación de las especies redox disueltas en el electrolito.



El mediador I_3^- a continuación, se difunde a través del contraelectrodo regenerado por la reacción de reducción ($I_3^- + 2 e^- \rightarrow I^-$) de los electrones que circular a través del circuito externo.



La eficiencia de la DSSC en el proceso de conversión de la energía depende de los niveles relativos de energía (como se mostró en la Figura 3) y de la cinética de transferencia de electrones que se procesa en la unión de la interfaz semiconductor-electrolito. Una celda eficiente, se considera cuando la velocidad de inyección de electrones en el semiconductor es más rápida que el decaimiento del estado excitado del tinte (recombinación). Además, de que la velocidad de reducción del tinte oxidado por el donador de electrones en el electrolito debe ser rápida, para que puedan promoverse más electrones y siga el flujo de electrones y la celda sea sostenible. Por último, la cinética de la reacción en el contraelectrodo también se debe de garantizar la rápida regeneración del mediador de carga.

4.2 Electrolito

El electrolito juega uno de los más importantes papeles en la regeneración de la tinta sensibilizadora oxidada, mediante la recepción de los electrones en estado

fundamental de mediadores redox en DSSC. La composición química del electrolito es un parámetro particularmente importante en los sistemas fotovoltaicos.

El electrolito debe cumplir con requisitos, principalmente debe de tener una buena estabilidad a largo plazo, incluyendo química, óptica, electroquímica y térmica, así mismo no debe provocar la degradación de la tinta. El electrolito debe reducir el tinte oxidado rápidamente y garantizar la rápida difusión de portadores de carga entre el TiO₂ poroso y el contraelectrodo, con el fin de sostener la conversión de luz en energía eléctrica. Varios tipos de electrolitos se han usado en DSSC, que pueden dividirse de acuerdo a sus propiedades físicas tales como electrolitos líquidos y electrolitos base polimérica.

El uso de electrolitos líquidos ofrece una solución eficaz al problema de la electroneutralidad en los convertidores heterogéneos como DSSCs. La estructura no porosa de la DSSC permite un aumento en la zona de las superficies, con la ayuda del blindaje iónico por cationes de la sal disuelta en la fase líquida, que sigue siendo altamente conductor bajo las condiciones operativas. Los portadores de carga en la misma fase se separan rápidamente. Varios tipos de sales metálicas son la base de electrolitos líquidos y líquidos iónicos, que son usados como pares redox en DSSC, como son el triyoduro (I₃⁻/ I⁻), tiocianatos (SCN⁻/ (SCN)₃⁻) y más, disueltos en varios tipos de solventes orgánicos como el acetonitrilo, N metil 2 pirridona, compuestos heterocíclicos como el carbonato de etilo.

El electrolito más estudiado es el triyoduro por poseer ciertas características:

- La recombinación de electrones de TiO₂ a I₃⁻ es muy lento, en gran parte debido a un mecanismo complicado de transferencia multielectrónica.

-
- Este par redox es altamente soluble en solvente y tiene un alto coeficiente de difusión.
 - El triiduro absorbe baja cantidad de luz, reduciendo la competencia de absorbancia con la tinta.

Desafortunadamente, electrolitos líquidos poseen ciertas desventajas como dificultad de implementación en una gran variedad de arquitecturas, fotodegradación, bajos tiempos de vida (Su'ait et al., 2015).

4.2.1 Electrolitos a base de polímeros

Se definen como materiales poliméricos, que contienen en su interior o superficie sales capaces de conducir la corriente eléctrica por iones. Los grupos funcionales polares actúan en la cadena polimérica como un medio para solvatar las especies iónicas por la interacción intermolecular. El transporte iónico se produce por difusión de iones disociados y transportados a través del volumen libre de la matriz polimérica. El hallazgo de la alta conductividad iónica ($10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) a temperatura ambiente en el material polimérico (óxido de polietileno complejo con sal NaSCN) por Fenton en 1973 ha provocado el desarrollo de estos materiales para distintas aplicaciones científicas y tecnológicas y ha existido una gran variedad de preparación de varios tipos de electrolitos de polímero, así como distintas combinaciones de polímeros y sales, tales como el polietilenglicol, el polimetil metacrilato, poliacrilonitrilo, poliácido acrílico, etc. Así como, polisacáridos y polisacáridos modificados como el

quitosan o las carrageninas (Bella et al., 2015b), asimismo mezclas entre inorgánicos y orgánicos electrolitos de polímero (Yun et al.).

4.2.2 Conductividad iónica

El transporte de carga en semiconductores y polímeros conductores usualmente involucra portadores de carga intrínsecos, como los electrones y los huecos, mientras los iones son normalmente los responsables del transporte de carga en soluciones polielectrolíticas y conducción iónica en estado sólido. Estos materiales tienen aplicación en una gran variedad de sistemas como sensores y celdas electroquímica (Doan et al., 2014).

El electrolito es una sustancia que contiene iones movibles, y como los iones son partículas cargadas, cuando se mueven conducen la corriente eléctrica. Una corriente eléctrica implica siempre un movimiento de carga.

La conductividad es una medida de la facilidad con la que una corriente eléctrica pasa a través de un conductor.

En el caso de los electrolitos en gel, el material polimérico es capaz de contener en su red tridimensional una solución de sales, las cuales están dissociadas y son capaces de moverse a través del gel polimérico.

4.2.3 Polímeros Conductores

Los polímeros conductores son materiales poliméricos, cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad (Rodrigues et al., 2002). Existen dos tipos de

polímeros conductores, aquellos que conducen debido a una conjugación a través de su cadena y otros que conducen debido a un dopaje.

La conjugación, significa que, existen enlaces simples y dobles alternados a lo largo de la cadena, logrando así que sus electrones π tengan una cierta libertad de movimiento y estén altamente deslocalizados, por lo que sería posible conseguir la conducción eléctrica (Lu et al., 2011).

Los polímeros que son dopados con ácidos fuertes, FeCl_3 o vapor de halógenos, produce la oxidación del polímero, dando lugar a una carga positiva que se crea en la molécula. La eliminación de un electrón, desde la cadena del polímero conjugado forma un radical catión (polarón), que en la pérdida de otra forma de electrones se llama bipolarón. La deslocalización de cargas positivas hace que la conducción eléctrica se lleve a cabo. Los polímeros conductores más comunes se muestran en la Figura 4 (Hino et al., 2006; Yavuz et al., 2011).

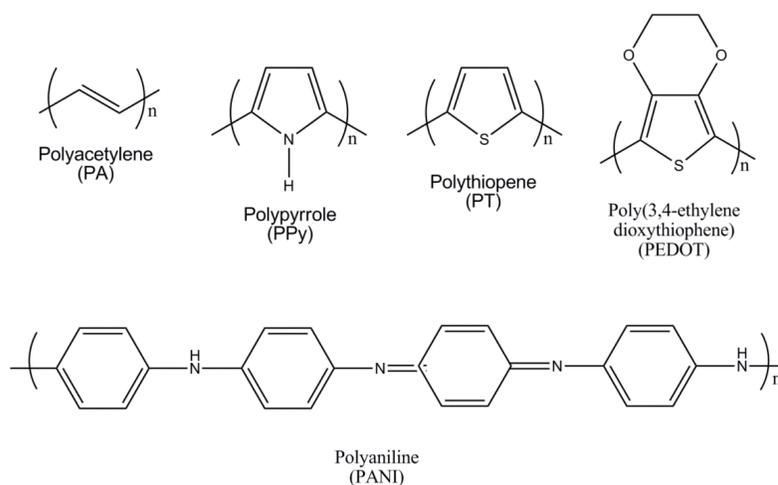


Figura 4. Polímeros conductores más comunes.

La razón por la que un polímero con esta estructura no siempre conduce la electricidad, es debido a que el electrón requiere una gran cantidad de energía a fin de ocupar este tipo orbital, ya que la separación de energía entre ella y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Sin embargo, esta separación de energía puede reducirse significativamente a través del dopado mediante el cual la conductividad en polímeros conductores depende de su preparación y dopado (Hino et al., 2006; Lu et al., 2011).

4.2.4 Dopaje

Los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de un reactivo químico que oxida o reduce el sistema, lo que hace transitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, haciendo que el sistema sea más conductor (Salih, 2010).

En la Figura 5, se observa la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción de los materiales conductores, semiconductores y aislantes. En donde no existe separación entre la banda de valencia y conducción en materiales conductores como los metales, estando estas bandas solapadas, en cambio en materiales semiconductores y aislantes existe una separación energética entre las bandas denominándose banda de energías prohibidas (*band gap energy*).

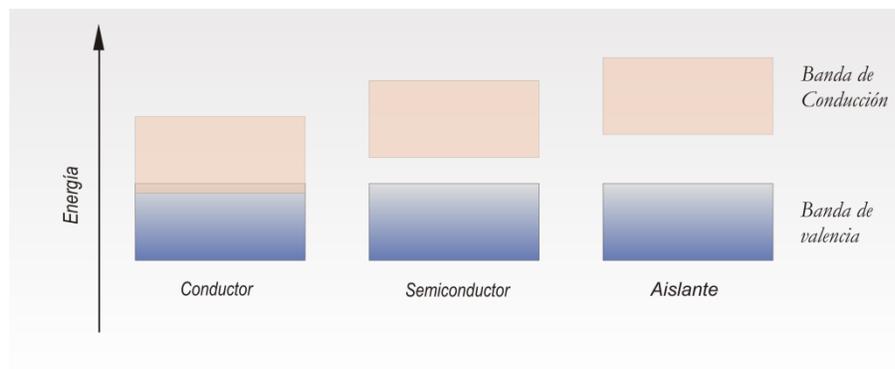


Figura 5. Separación entre bandas de valencia y bandas de conducción.

Debido al dopado, aparecen en el polímero cambios en sus propiedades, como el color, el volumen o la porosidad, estas propiedades están relacionadas con el estado de oxidación del polímero.

Existen dos métodos de dopaje:

El dopaje químico, presenta el polímero ante un oxidante o ante un reductor. Una solución del monómero es oxidada con una molécula cuyo potencial corresponde al de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor.

El dopaje electrónico, usa un electrodo recubierto con un polímero y este electrodo es sumergido en una solución electrolítica en la cual el polímero es insoluble. La oxidación se produce mediante una corriente eléctrica. La aplicación de un voltaje entre los electrodos provoca un movimiento de la solución de iones y electrones, esto le da un exceso (el dopaje n) o un defecto (el dopaje p) de electrones en la banda de conducción de polímero. Este método es uno de los más eficaces, y el que más se investiga. El dopaje n , que no puede ocurrir en presencia de oxígeno, es más fácil de hacer, puede realizarse un vacío en los contenedores con los medios adecuados. Este

método de síntesis tiene la ventaja de poder controlar los parámetros de corriente, concentraciones, electrodos, temperatura, etc., de modo que es posible conseguir propiedades muy concretas y además se puede controlar el espesor de la película del polímero resultante.

El dopaje n , que consiste en obtener un exceso de electrones, es mucho menos común que el dopaje p , porque la atmosfera de la tierra es rica en oxígeno y por tanto se presenta como un medio ambiente oxidante. Un polímero dopado n reacciona con el oxígeno del aire y pierde el exceso de electrones, volviéndose neutro. Por lo tanto, el dopaje n implica que el polímero se deba mantener en un gas inerte (generalmente argón o nitrógeno).

Es por ello, que no hay polímero conductor de tipo n en el comercio, la duración es demasiado corta para cualquier uso.

El desarrollo científico y tecnológico, ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores extrínsecos y los intrínsecos. Los conductores extrínsecos, con matriz polimérica son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc. Por encima de la concentración de percolación, los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica, permite procesar al material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico. Los conductores intrínsecos, son materiales poliméricos cuyas

moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material. Los polímeros conductores más comunes, poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, etc.

4.2.5 Polianilina

La polianilina puede existir en una variedad de formas, con distintos niveles de oxidación. La forma más reducida, comúnmente llamada *leucoemeraldina*, consiste en anillos fenilo unidos a través de nitrógenos tipo amina. La polianilina totalmente oxidada se le llama *pernigranalina*, son anillos fenilo con secuencia tipo benzoide de enlaces y anillos de tipo quinoide, estos enlaces se presentan en relación 1:1 y estos son separados por nitrógenos de iminas. La oxidación intermedia del polímero se llama *emeraldina*, nitrógenos de imina y de amina están en igual número, pero la relación de los anillos tipo benzoide y de los anillos tipo quinoide es 3:1. Por esta razón la unidad de repetición de emeraldina consiste de cuatro anillos y cuatro nitrógenos (Pron and Rannou, 2002). En la Figura 6 se muestran los estados de oxidación de la polianilina y el nombre correspondiente a este estado.

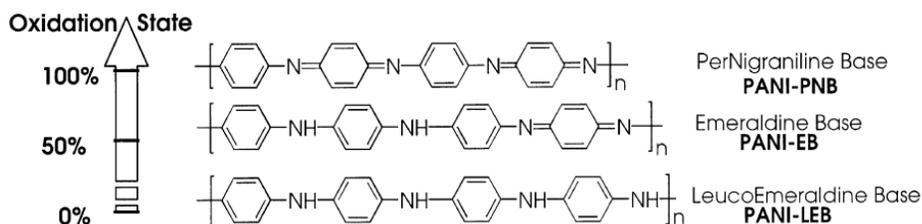


Figura 6. Estados de oxidación de la polianilina.

En la Figura 7, se presentan los polarones y bipolarones que están presentes en la sal de emeraldina, los cuales son las responsables de la capacidad conductiva de la polianilina.

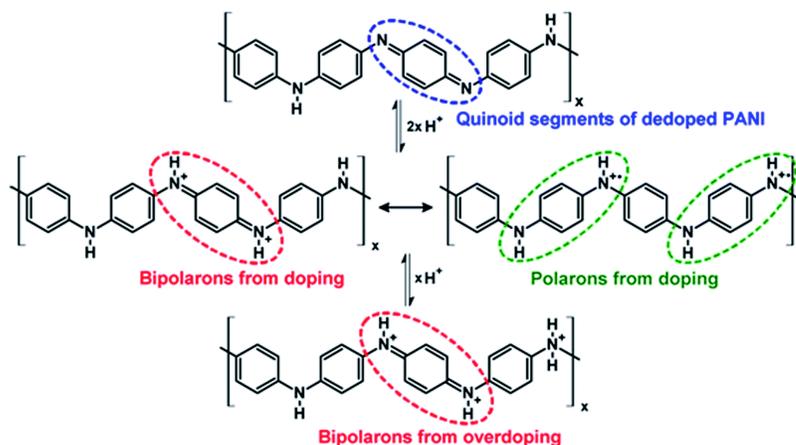


Figura 7. Formación de polarones y bipolarones en la polianilina.

La polianilina en la forma de sal de emeraldina base, aumenta su conductividad a través del dopaje con la exposición a ácidos próticos. El dopaje o protonación ocurre generalmente con ácidos próticos de la forma $H^+ X^-$ donde X^- es el contraión. Los procesos que transforman polímeros aislantes a excelentes conductores son a través de la formación de complejos de transferencia de carga, entre los electrones donantes

como el sodio o el potasio o como aceptores de electrones. El dopaje de la cadena principal del polímero se vuelve positiva o negativamente dependiendo de la carga del ion opuesto.

En contraste con otros polímeros conductores de electricidad, las polianilinas pueden ser dopadas con protones. (Salih, 2010). La oxidación de la anilina es dependiente del pH por que la oxidación de los cationes de anilinio dependiendo del ácido puede tener diferentes rutas de reacción, siendo la polianilina de ácido clorhídrico una de las más conductoras (Pron and Rannou, 2002).

4.2.6 Poli(*o*-fenilendiamina)

En años recientes, las polifenilendiaminas han sido estudiadas para producir nuevos polímeros conductores. En la literatura, muchos autores muestran que las polifenilendiaminas tienen una estructura tipo escalera, formada por unidades condensadas de fenazina (Figura 8), con diferentes niveles de oxidación (Sestrem et al., 2010).

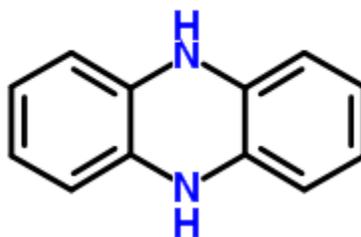


Figura 8. Estructura de Fenazina

Las anilinas orto sustituidas, como lo son la *o*-metilanilina u *o*-metoxianilina, son conocidos por producir polímeros conductores a través de oxidación. Es razonable de

esperar que la *o*-fenilendiamina pueda producir un polímero conductor también. Muchos artículos explican la formación de poli(*o*-fenilendiamina) con persulfato de amonio, cloruro de hierro III, sulfato de hierro III, peróxido de hidrogeno o dicromato de potasio. La oxidación comúnmente se lleva a cabo en ácidos acuosos. La oxidación de *o*-fenilendiamina con persulfato de amonio, alcanzan su máxima conductividad con ácido clorhídrico, obteniendo un producto que es insoluble en agua y siendo de color café oscuro (Stejskal, 2015). En la Figura 9, se representa una de las estructuras hipotéticas de los polímeros *o*, *m* y *p*-fenilendiaminas.

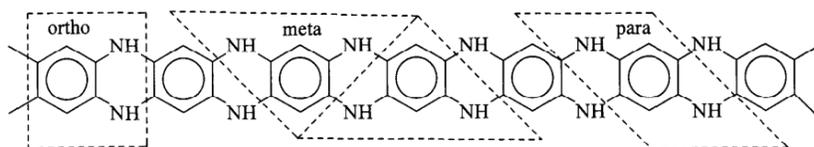


Figura 9. Estructura hipotética de las diferentes polifenilendiaminas.

4.2.7 Copolímeros conductores

Los copolímeros son formados por dos o más monómeros diferentes. Las propiedades de los copolímeros son diferentes a la de los respectivos homopolímeros.

Los polímeros intrínsecamente conductores, son relativamente una nueva clase de materiales que combinan las propiedades típicas de los polímeros con la habilidad de conducir la corriente eléctrica. Una de las mayores desventajas de los polímeros conductores es su falta de solubilidad, por el gran tamaño de sus cadenas. Se ha estudiado que en la copolimerización de este tipo de materiales se obtienen

oligómeros, provocando que estos polímeros conductores sean más solubles, por la corta longitud de sus cadenas.

Una de las modificaciones más interesantes que sufre la polianilina debido a la copolimerización, es la modificación de su *band gap*, y está relacionado con un decremento de la longitud de conjugación y esto se ve relacionado con una disminución de la conductividad eléctrica, sin embargo, se ha observado también que la copolimerización de la anilina con otros monómeros de la misma familia produce un aumento en la velocidad de formación del polímero, así como una modificación en los potenciales necesarios para el cambio de estado de oxidación y un mejoramiento en el control de sus propiedades eléctricas, esto debido a un control en el crecimiento de las cadenas poliméricas a una longitud similar entre ellas (Holze, 2011).

4.2.8 Copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina)

La copolimerización de anilina con fenilendiaminas, ofrece la posibilidad del control de la conductividad eléctrica de la cadena de polianilina, por la modificación de su estructura submolecular, así como la posibilidad de ser solubles en solventes orgánicos. La oxidación química de anilina y fenilendiaminas ha sido descrita para la *para*, *meta* y *o*-fenilendiamina (Prokeš et al., 1999). En la Figura 10, se presenta la estructura propuesta por Xiang y col., para la formación de poli(anilina-co-o-fenilendiamina) mostrando dos posibles estructuras para la poli(*o*-fenilendiamina), lineal como la polianilina y en forma de escalera como la fenazina, y él propone que el copolímero puede presentar cualquiera de estas estructuras (Xiang et al., 2006).

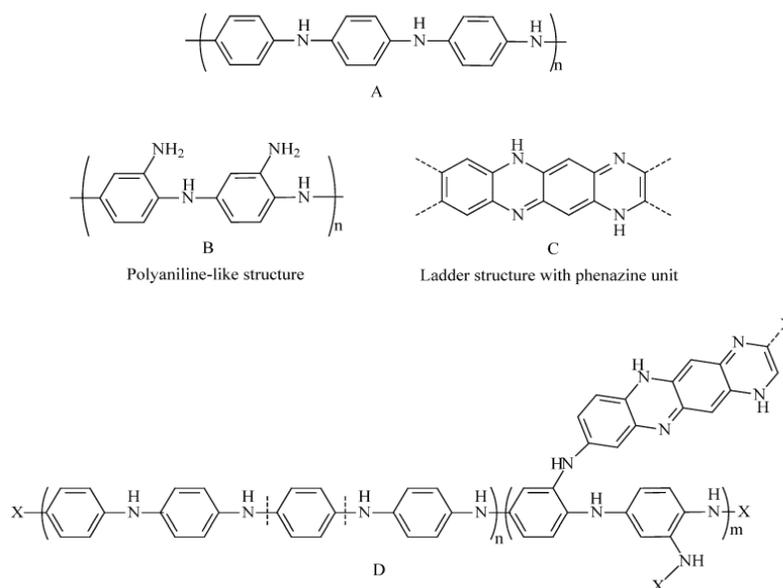


Figura 10. Estructura del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) propuesta por Xiang y col.

La oxidación de *o*-fenilendiamina produce una matriz polimérica, cuya estructura química y propiedades físicas están profundamente relacionados con el medio de reacción (Camurri et al., 2005).

Se ha reportado que la copolimerización de la anilina con fenilendiaminas tiene aplicaciones en baterías, energía fotovoltaica, OLEDs, sensores, etc. (Siva et al., 2014).

4.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales entrecruzadas e hinchadas con un fluido. El término hidrogel, se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua (Dai et al., 2009), de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los

polímeros de redes expandibles. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades del hidrogel seco (xerogel) y, por lo tanto, su campo de aplicación.

4.3.1 Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas, dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia, con base en la naturaleza de los grupos laterales, pueden clasificarse en neutros o iónicos, de acuerdo a sus características mecánicas y estructurales, se pueden clasificar en redes afines o redes fantasma, dependiendo del método de preparación, pueden ser de red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica o red polimérica interpenetrada.

4.3.2 Redes poliméricas interpenetradas

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN), pueden ser definidas como la combinación de dos o más polímeros en forma de red, en donde una de las cuales es sintetizada o entrecruzada en la presencia de otro. Una IPN puede ser distinguida como una simple mezcla de polímeros, bloques y ramificaciones.

Una red polimérica interpenetrada, se distingue de otros sistemas poliméricos por dos razones:

1. Una red polimérica interpenetrada en la presencia de un solvente se hincha, pero no se disuelve.
2. El flujo bajo esfuerzo constante se suprime.

Existen diferentes tipos de redes poliméricas y se clasifican de acuerdo a la ruta de síntesis y son:

1. Redes poliméricas interpenetradas secuenciales: Primero se sintetiza una red y, posteriormente se adiciona el segundo monómero, el agente de entrecruzamiento y el iniciador de la reacción. Llevándose a cabo la polimerización *in situ* del segundo monómero.
2. Redes poliméricas interpenetradas simultáneas: Para sintetizar esta red, se colocan al mismo tiempo los monómeros, el agente de entrecruzamiento y los iniciadores de ambos monómeros para que se realice de manera simultánea la reacción de polimerización de ambos monómeros.
3. Redes poliméricas interpenetradas en forma de gradiente: En este caso la densidad del agente de entrecruzamiento varía dentro del material de acuerdo a su posición en la red polimérica interpenetrada.

De manera general, todas las IPNs están constituidas de al menos dos diferentes polímeros.

4.4 Carrageninas

Las carrageninas son una familia de hidrocoloides, extraídos de algas rojas de las especies *Gigartina*, *Hypnea*, *Eucheuma*, *Chondrus* e *Iridaea* (Di Rosa, 1972). Se utiliza en diversas aplicaciones en la industria alimentaria, como espesante, agente gelificante, agente de suspensión y estabilizador, tanto en sistemas acuosos y en

sistemas de productos. La carragenina es un ingrediente multifuncional y se comporta de manera diferente en el agua y en la leche. En el agua, normalmente, se presenta con propiedades hidrocoloide como espesantes y gelificantes. En la leche, tiene la propiedad de reaccionar con las proteínas y proporcionar funciones de estabilizadores. También puede ser utilizado como agente de suspensión, retención de agua, gelificación, emulsificación y estabilización en varias aplicaciones industriales. Se clasifica según su estructura y propiedades fisicoquímicas: kappa - gel duro, frágil, reversible en calor, alta fuerza de gel, sinéresis presente. Iota - termo gel elástico, reversible, no muestra sinéresis, tiene propiedad tixotrópica. Lambda - soluble en frío, no gelificante, produce alta viscosidad. La carragenina se encuentra en la pared celular y de la matriz intercelular de los tejidos de las algas. Se trata de un polisacárido de alto peso molecular, éster de contenido de sulfato de 15% al 40% compuesto por la alternancia de las unidades de D-galactosa y 3,6-anhidrogalactosa (3,6-AG) unidas por enlaces α -1,3 y β -1,4-glucosídico.

Las disoluciones de iota y kappa carragenina, tienen la capacidad de formar geles termo-reversibles por enfriamiento. Este fenómeno se produce debido a la formación de una estructura de doble hélice de la carragenina de polímero. La viscosidad de soluciones de carragenina depende de la concentración, la temperatura, presencia de otros solventes, el tipo de carragenina y peso molecular. A un mayor peso molecular, deberá haber una mayor concentración o deberá bajar la temperatura de la solución, lo que aumenta considerablemente la viscosidad (Campo et al., 2009). En la Figura 11 se presentan las estructuras de las carrageninas más comunes.

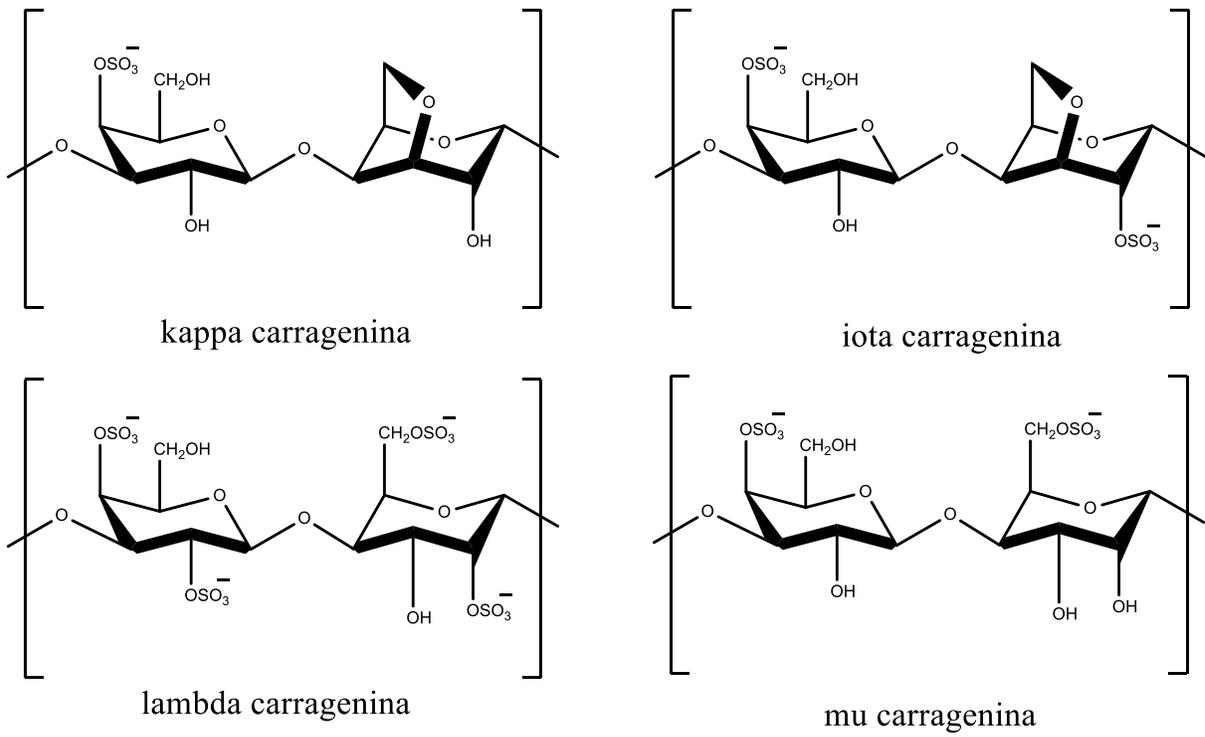


Figura 11. Tipos de carrageninas

5 EXPERIMENTAL

El desarrollo de la parte experimental se realizó en el laboratorio de química de polímeros del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC. Los estudios y caracterización de la celda solar, se llevaron a cabo en laboratorio de electroquímica del Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico Tijuana.

5.1 Materiales y reactivos

En la síntesis de redes poliméricas interpenetradas, se utilizó ácido acrílico (AA) (Sigma Aldrich), polietilenglicol (PEG) de peso molecular 300 g/mol (Sigma Aldrich), persulfato de amonio (APS) (Sigma Aldrich) y N, N metilen bisacrilamida (MBA) (Sigma Aldrich) como agente entrecruzante.

En la síntesis de materiales electro-conductores, se utilizó t-carragenina (99%, Sigma Aldrich), anilina (95%, Sigma Aldrich) y o-fenilendiamina (99.5%, Sigma Aldrich).

En la elaboración de la celda solar, se utilizó como colorante la tinta N719 (*cis*-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)) (Sigma Aldrich 95%), etanol anhidro (Golden Bell, 99.5%), dióxido de titanio (Sigma Aldrich \geq 99.5%), ventanas de ITO con resistencia de 15-25 ohm/cm² (Sigma Aldrich).

5.2 Caracterización

5.2.1 Voltametría cíclica

Es una de las técnicas que más se emplea para estudiar los potenciales de oxidación y reducción de polímeros conductores, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento de las especies redox. Como se muestra en la Figura 12, la señal aplicada es de tipo triangular, es decir, se realizan barridos de potencial hasta un máximo y de regreso al potencial mínimo durante n ciclos.

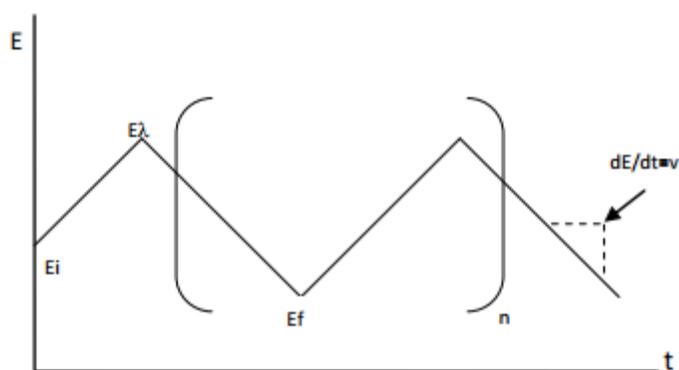


Figura 12. Programa de perturbación triangular para voltametría cíclica

En la Figura 13, se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electro-oxidación.

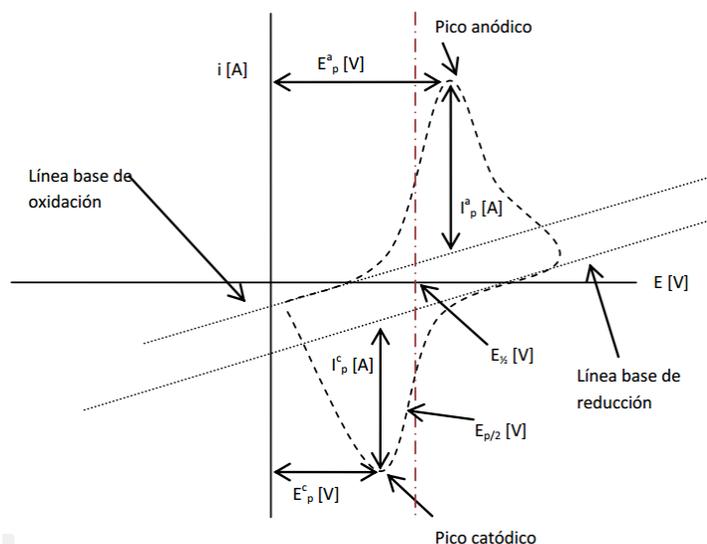


Figura 13. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC

Los parámetros de un voltamperograma cíclico son:

- E_p^c = Potencial del pico catódico
- E_p^a = Potencial del pico anódico
- i_p^c = Intensidad de corriente de pico catódico
- i_p^a = Intensidad de corriente de pico anódico

En la obtención de los voltamperogramas, se empleó un equipo Solartron 1260 A, se usó una celda de tres electrodos, el cual consistió en un electrodo de referencia de Ag/AgCl Sat KCl, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de pasta de carbono, en el cual se depositó la muestra para su estudio, en estos experimentos de se utilizó como electrolito una solución de ácido sulfúrico 0.1 M.

Las condiciones bajo las cuales se corrieron las pruebas fueron las siguientes:

- Una ventana de potencial de -0.5 V a 1 V.
- La velocidad del barrido de potencial fue de 50 mV/s.

- Se realizó la voltamperometría con un total de 10 ciclos.

5.2.2 Medición de conductividad por cuatro puntas

La medición de conductividad eléctrica se realizó por medio del sistema de cuatro puntas (Figura 14), la cual es utilizada para la determinación de resistividad y portadores de carga en semiconductores.

Las dos puntas exteriores van a la fuente de corriente, mientras que las puntas interiores detectan la caída de voltaje resultante a través de la muestra, la resistividad se calcula de la siguiente manera:

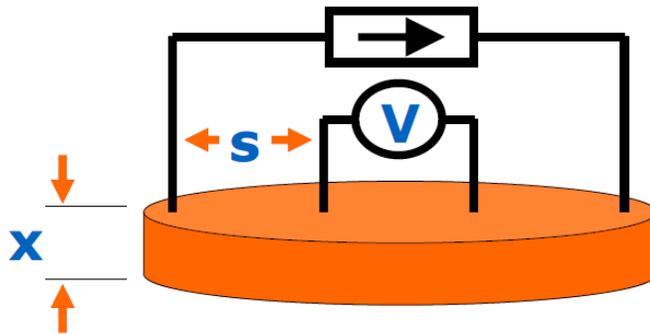


Figura 14. Esquema básico de la medición por cuatro puntas

Dónde:

x = Espesor de la pastilla en cm

s = Separación entre las puntas en cm

(V/I) = Resistencia medida en el multímetro en Ω .

a = Factor de corrección basado en el espesor de la pastilla y la distancia entre las puntas.

Para $x/s \leq 0.5$ no es necesario utilizar el factor de corrección y se usa la Ecuación 1:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * x * \frac{V}{I} \quad (1)$$

Cuando el valor de x/s es mayor a 0.5, es necesario usar el factor de corrección, el cual se obtiene a partir de la Ecuación 2 que es obtenida experimentalmente:

$$a = \frac{1}{1 + \frac{0.52632}{(x/s)^{1.9}}} \quad (2)$$

Por lo tanto, para obtener la resistividad del material con un valor de $x/s \geq 0.5$ se utiliza la Ecuación 3:

$$\rho = a * 2\pi * s * \frac{V}{I} \quad (3)$$

La conductividad entonces, es el inverso de la resistividad. (Ecuación 4)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

5.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable, al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del

potencial aplicado, en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe, a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos.

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero diferente magnitud y fase como se muestra en la Ecuación 5:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (5)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase.

De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un ángulo de desfase φ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C .

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos en un ensayo de EIS:

1. **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 (Z''), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
2. **Diagrama de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ), en función del logaritmo de la frecuencia

(log ω). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

La interpretación del espectro de impedancias, requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado, que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la solución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución, se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de reacción.

La impedancia tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + bi$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist. Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia (Ecuación 6). Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_p + i \omega C_p} \quad (6)$$

R_s , representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias, R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las

interacciones que tienen lugar en la interface electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i es la unidad imaginaria.

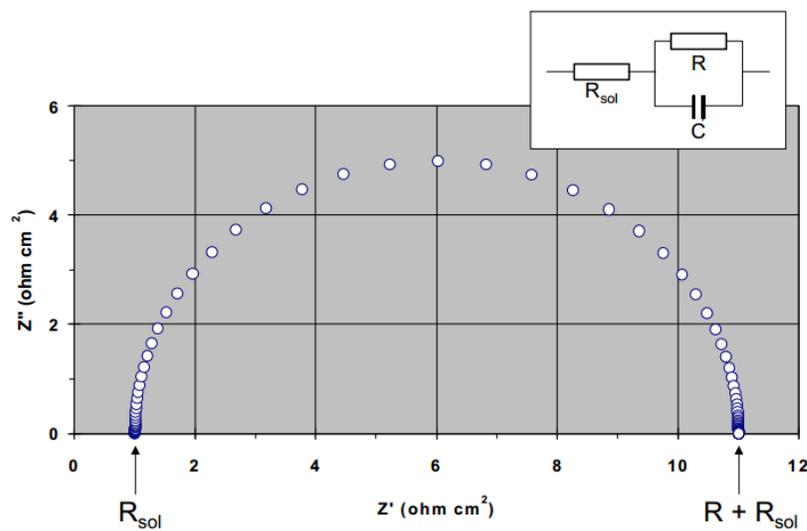


Figura 15. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{sol}), a diferentes frecuencias

Las condiciones para los experimentos de impedancia electroquímica, fueron a una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencias de 1 - 10^5 Hz, en oscuridad, en un equipo Solartron 1260A, utilizando el programa ZPlot.

5.2.4 Eficiencia de celdas solares sensibilizadas por colorante (η)

El porcentaje de poder de eficiencia de conversión (η) en cualquier celda solar, es la relación de potencia de salida (P_{out}) frente a la entrada de potencia (P_{in}) (Ecuación 7), normalmente este valor es de 1 sol (100 mW/cm^2).

Este último, depende del flujo de luz incidente (I_0), y las propiedades del propio dispositivo, es decir, la corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF). La densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), es típicamente reportado para permitir la comparación entre los dispositivos cuyas dimensiones pueden variar ($J_{sc} = I_{sc} / \text{Área}$).

El FF, es determinado por la relación de “*máxima potencia / energía teórica obtenible*”, donde el potencial obtenible teórico es el producto $I_{sc} \cdot V_{oc}$ (I_{sc} y V_{oc} siendo cero en condiciones de circuito abierto y cortocircuito respectivamente). El valor de FF puede estar entre cero y uno, lo ideal sería un valor de 1, significaría que se puede obtener la mayor eficiencia posible.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} * 100 = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_0} * 100 \quad (7)$$

En la Figura 16, se muestra la curva J vs V de donde se obtienen estos valores para el cálculo de la eficiencia de las celdas solares.

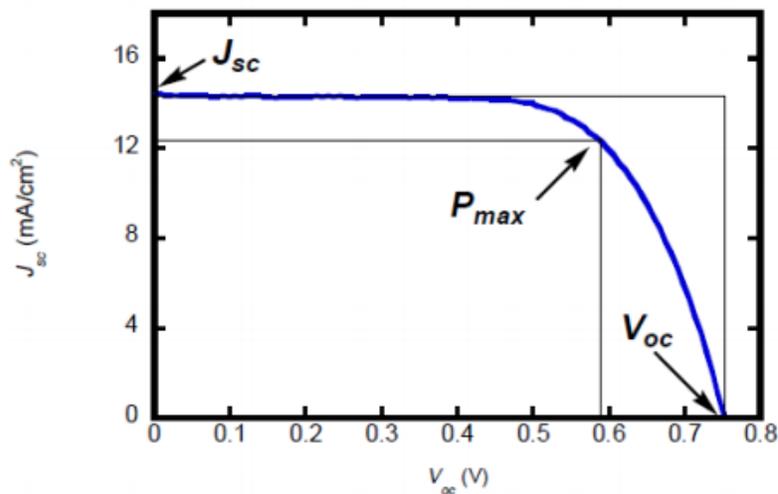


Figura 16. Curva J – V

5.3 Síntesis de compuestos polianilina dopado con ι-carragenina

En un vaso de precipitado de 250 mL, provisto con agitación magnética se colocó una solución acuosa de ι-carragenina¹ (90 g), de concentración 5×10^{-3} g/mL y se adicionó una solución de sal de anilinio² (10 g), se agitó por 10 min a temperatura ambiente; posteriormente se agregó el persulfato de amonio (en una relación molar 1:1.25 con respecto a la anilina) y se polimerizó por 24 h, a una temperatura de -2°C . El producto se secó a temperatura ambiente, posteriormente con un mortero se pulverizó y se purificó por medio de lavados con una solución de ácido clorhídrico (0.1 M), este material se caracterizó por medio de las técnicas de infrarrojo, UV-vis, voltametría cíclica, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica y medición de conductividad eléctrica por la técnica de cuatro puntas. En la Tabla 1, se muestran las cantidades utilizadas para la síntesis de estos materiales, en donde se elaboró un blanco de polianilina, y seis compositos, de concentración de anilina de 0.05 M, la de menor concentración, hasta una concentración máxima de 0.5 M.

¹ La solución acuosa de ι-carragenina se preparó en un vaso de precipitado provisto con agitación magnética disolviendo ι-carragenina (0.5 g) en agua destilada (100 mL) a una temperatura de 60°C .

² La síntesis de la sal de anilinio se realizó reaccionando anilina y ácido clorhídrico a temperatura ambiente.

Tabla 1. Relaciones molares para los diferentes compuestos de Familia 1.

Muestra	ι -carragenina g/mL	Anilina [M]	HCl [M]	APS [M]
Polianilina	-	1	1	1.25
C1	5×10^{-3}	0.05	0.05	0.0625
C2	5×10^{-3}	0.10	0.10	0.125
C3	5×10^{-3}	0.15	0.15	0.1875
C4	5×10^{-3}	0.20	0.20	0.25
C5	5×10^{-3}	0.25	0.25	0.3125
C6	5×10^{-3}	0.50	0.50	0.625

5.4 Síntesis de compositos poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con ι -carragenina

El diseño de experimento de los compositos de los copolímeros poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con ι -carragenina (Familia 2), se fundamentó en el trabajo publicado por Prokeš y *col.*, obteniendo una conducción eléctrica del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con cloro del orden de 1 S cm^{-1} , como se muestra en la Figura 17, a una relación molar de polianilina y poli(o-fenilendiamina) 1:1 (Prokeš et al., 1999). Con base a lo anterior, la síntesis de estos compositos (Familia 2), se utilizó una relación molar 1:1 de los monómeros y como dopante ácido clorhídrico 1:1 con respecto a la anilina y 2:1 con respecto a la o-fenilendiamina.

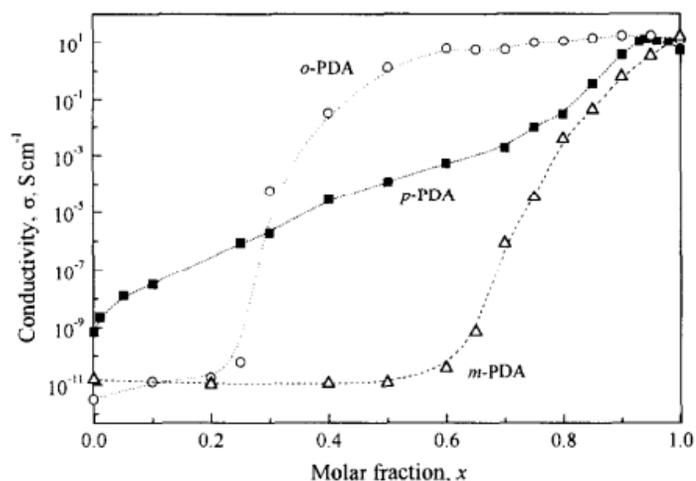


Figura 17. Conductividad de copolímeros anilina/ fenilendiamina dependiendo de la fracción molar de anilina, x

En un vaso de precipitado (250 mL), provisto con agitación magnética se colocó una solución acuosa de ι-carragenina³ (90 g), de concentración 5×10^{-3} g/mL y la sal de anilinio⁴ correspondiente, así como la sal de o-fenilendiamina correspondiente, se agitó por 10 min a temperatura ambiente; posteriormente se agregó el persulfato de amonio (en una relación molar 1:1.25 con respecto a los monómeros) y se polimerizó por 24 h a una temperatura de -2°C . El producto se purificó por medio de lavados con una solución de ácido clorhídrico (0.1 M) y se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo, UV-Vis, análisis termogravimétrico, voltametría cíclica, microscopia electrónica y medición de conductividad por la técnica de cuatro puntas. Los experimentos realizados con esta metodología se muestran en la Tabla 2.

³ La solución acuosa de ι-carragenina se preparó en un vaso de precipitado provisto con agitación magnética disolviendo ι-carragenina (0.5 g) en agua destilada (100 mL) a una temperatura de 60°C .

⁴ La síntesis de la sal de anilinio se realizó reaccionando anilina y ácido clorhídrico a temperatura ambiente.

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de compuestos polianilina-co-poli(o-fenilendiamina) dopado con ι -carragenina

Muestra	ι -carragenina g/mL	Anilina [M]	o-fenilendiamina [M]	HCl [M]	APS [M]
Poli (o-fenilendiamina)	-	-	1	2	1.25
Poli(anilina-co-o-fenilendiamina)	-	1	1	3	1.25
AO7	5×10^{-3}	0.025	0.025	0.075	0.03125
AO8	5×10^{-3}	0.05	0.05	0.15	0.0625
AO9	5×10^{-3}	0.075	0.075	0.225	0.0937
AO10	5×10^{-3}	0.1	0.1	0.3	0.125
AO12	5×10^{-3}	0.125	0.125	0.375	0.1562
AO13	5×10^{-3}	0.25	0.25	0.75	0.3125

5.5 Síntesis de los hidrogeles de red polimérica interpenetrada (IPN)

5.5.1 Síntesis de hidrogeles

En un vaso de precipitado (250 mL) provisto con agitación magnética se colocó ácido acrílico (20 g), polietilenglicol (2, 10, 15 g) y agua destilada (30 g) a temperatura ambiente y se agitó por un tiempo de 10 minutos; posteriormente se agregó una solución acuosa de persulfato de amonio (3.2 p/p) y N, N'-metilen bisacrilamida (0.2 p/p). La solución se inyectó en un molde conformado por dos placas de vidrio con una orientación paralelo y una separación de 5 mm, como se muestra en la Figura 18. El molde se colocó a una temperatura de 70°C, empleando un horno por un tiempo de polimerización de 3 h. Una vez polimerizado, la purificación del hidrogel se llevó a cabo con lavados con agua destilada, con la finalidad de retirar los subproductos. Por último,

el hidrogel se colocó en un desecador a vacío a peso constante y temperatura ambiente por 12 h. El hidrogel se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico, microscopia óptica y absorción de agua. En la Tabla 3, se muestran las formulaciones de los hidrogeles realizadas con esta metodología.

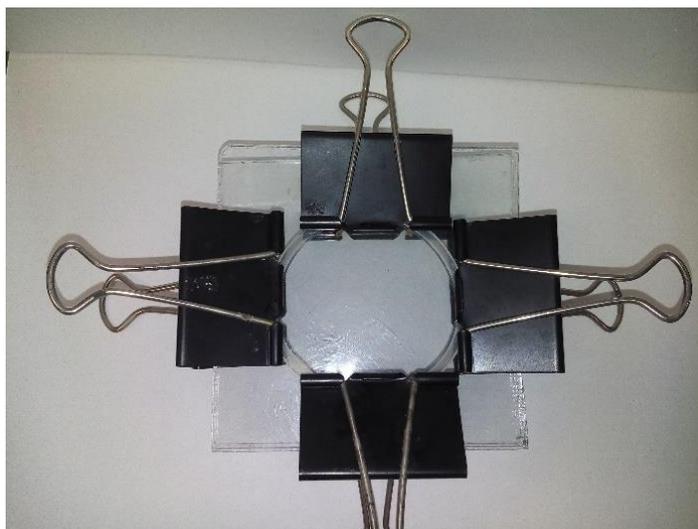


Figura 18. Placas de vidrio para elaboración de geles.

Tabla 3. Cantidades utilizadas para la síntesis de los hidrogeles

	AA (g)	PEG (g)	Agua (g)	APS (g)	N,N metilen bisacrilamida (g)
Hidrogel 1	20	2	30	0.16	0.01
Hidrogel 2	20	10	30	0.16	0.01
Hidrogel 3	20	15	30	0.16	0.01

5.5.2 Síntesis de hidrogeles con ι-carragenina

En un vaso de precipitados de 250 mL provisto con agitación magnética se colocó una solución acuosa de ι-carragenina (30 g de una concentración 0.5 p/p), ácido acrílico (20 g) y polietilenglicol (2 g), se agitó la mezcla por 10 min a temperatura ambiente y posteriormente se agregó una solución acuosa de APS (0.16 g, 3.2 p/p) y N, N´metilen bisacrilamida (0.1 g, 0.2 p/p). La solución se inyectó en un molde conformado por dos placas de vidrio con una orientación en paralelo y una separación de 5 mm. El molde se colocó a una temperatura de 70°C empleando un horno por un tiempo de polimerización de 3 h. Una vez polimerizado, la purificación del hidrogel se llevó a cabo con lavados con agua destilada con la finalidad de retirar los subproductos. Por último, el hidrogel se colocó en un desecador a vacío a peso constante y temperatura ambiente por 12 h. El hidrogel se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo, análisis termogravimétrico y absorción de agua. El experimento se le denominó H1 ι-carragenina.

5.6 Síntesis de hidrogeles con polímeros conductores

5.6.1 Síntesis de hidrogel con polianilina

En un cristalizador (80 X 40 mm) se colocó el hidrogel (20 cm²) y una solución acuosa de sal de anilinio a una temperatura de -2°C por un tiempo de absorción de 24 h, posteriormente se retiró el hidrogel y se colocó en otro cristalizador (80 X 40 mm) con una solución acuosa de APS (en una relación molar 1:1.25 con respecto a la anilina) a una temperatura de -2°C por un tiempo de polimerización de 24 h. En la

Tabla 4, se presentan las cantidades utilizadas para la síntesis de los hidrogeles con polianilina dopada con ι -carragenina, se usó de base 30 g del hidrogel H1 ι -carragenina.

Se sintetizó un blanco (H1 polianilina), el cual no contiene ι -carragenina, esto con la finalidad de conocer el efecto de la ι -carragenina en el electrolito.

Tabla 4. Cantidades usadas para la síntesis de electrolitos con la Familia 1

Familia 1	Anilina (g)	HCl (g)	APS (g)
H1 polianilina	2.7939	3.039	8.5575
H1 CRG C1	0.1396	0.152	0.4278
H1 CRG C2	0.279	0.304	0.855
H1 CRG C3	0.419	0.456	1.2836
H1 CRG C4	0.558	0.608	1.7115
H1 CRG C5	0.698	0.7578	2.139
H1 CRG C6	1.4	1.52	4.27

5.6.2 Síntesis de hidrogel con poli(anilina-co-o-fenilendiamina)

En un cristizador (80 X 40 mm), se colocó el hidrogel (20 cm²) y 10 g una solución acuosa de sal de los dos monómeros (anilina y o-fenilendiamina), a una temperatura de 2°C, por un tiempo de absorción de 24 h; posteriormente se retiró el hidrogel y se colocó en otro cristizador (80 X 40 mm) con una solución acuosa de APS (10 g de una solución acuosa de una relación molar 1:1.25 con respecto a la

cantidad de monómeros) a una temperatura de -2°C por un tiempo de polimerización de 24 h.

Las cantidades utilizadas para la síntesis de los electrolitos con la Familia 2 se muestra en la Tabla 5, donde al igual que en los electrolitos de la Familia 1, se utilizó de base 30 g del hidrogel H1 ι -carragenina.

En la elaboración de estos electrolitos se tuvo dos blancos en donde no se utilizó ι -carragenina, H1 Poli(anilina-co-o-fenilendiamina) y H1 Poli(o-fenilendiamina), con la finalidad de conocer el efecto de los polímeros conductores de manera individual y el efecto de la ι -carragenina.

Tabla 5. Cantidades usadas para la síntesis de los electrolitos con la Familia 2.

Familia 2	Anilina (g)	O-FDA (g)	HCl (g)	APS (g)
H1 Poli (o-fda)	0	3.2442	6.081	8.5575
H1 Poli(Ani-co-o-fda)	1.3969	1.6221	4.56	8.5575
H1 CRG AO7	0.0698	0.0811	0.228	0.2139
H1 CRG AO8	0.1396	0.1622	0.456	0.4278
H1 CRG AO9	0.2095	0.2433	0.6843	0.642
H1 CRG AO10	0.2794	0.3244	0.912	0.8557
H1 CRG AO12	0.3492	0.405	1.1406	1.068
H1 CRG AO13	0.6984	0.81	2.2812	2.14

En la Figura 19, se aprecia el cambio de color del gel al llevarse a cabo la polimerización oxidativa *in situ*, mostrando un cambio de color café a un color oscuro cuando es formado el polímero conductor dentro del hidrogel.

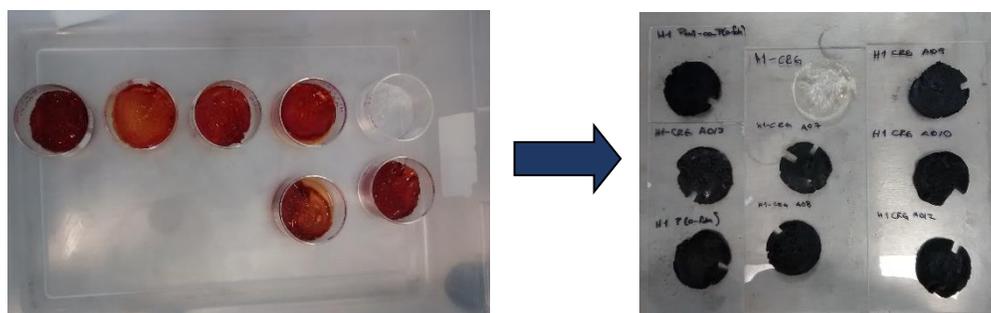


Figura 19. Fotografías del cambio de color durante la polimerización de los electrolitos base gel.

5.7 Colocación de par redox de yodo al electrolito gel

En un cristalizador (80 X 40 mm) se colocó IPN del hidrogel con el polímero conductor (1 cm²) y una solución acuosa de I₂ (0.078 M) y KI (0.24 M) por un tiempo de absorción de 1 semana a una temperatura de 25°C.

5.8 Celda solar

5.8.1 Generalidades

Los vidrios conductores fueron lavados antes de su uso, primeramente, se realizó un lavado con una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.1 M); posteriormente se colocó en una solución de etanol y acetona (1:1) y llevados a ultrasonido por 10 minutos (Bella et al., 2015a).

En un matraz volumétrico (250 mL), se colocó tinta N719 (80 mg) y se aforó con etanol, obteniendo una concentración de 0.27 mM.

5.8.2 Elaboración de fotoánodo

La fabricación de este electrodo se realizó con una dispersión de dióxido de titanio (Sigma Aldrich), con un tamaño de partícula promedio de 20 nm en etanol, a una concentración de 0.5 p/p. En la dispersión etanolica se empleó Tritón X-100 (1 gota), antes de la emulsificación. Por último, la dispersión se colocó en ultrasonido por 20 min (Jayaweera et al., 2015).

La capa delgada del material semiporoso se elaboró a través de la técnica de recubrimiento por rotación (spin coating) sobre un sustrato de ITO. Las condiciones de depósito del material se realizaron colocando la dispersión de TiO₂ (0.5 p/p) sobre el vidrio conductor en posición estático, posteriormente se llevó a una velocidad de 3000 rpm durante 1 minuto, en atmósfera de nitrógeno.

Una vez depositada la película de TiO₂ sobre el ITO, éste se llevó a una mufla a 450°C por 30 min. Después, se enfrió a temperatura ambiente, para posteriormente ser colocado en una solución alcohólica (etanol) de la tinta N719 (0.27 mM) por 24 h.

5.8.3 Elaboración contraelectrodo

En un vaso de precipitado (50 mL) provisto con parrilla de calentamiento se colocó la aleación metálica (field's metal) hasta su fusión; posteriormente se colocó

una gota de esta aleación sobre vidrio limpio de ITO y con la ayuda de una espátula se esparció formando una capa delgada.

5.8.4 Armado de la celda solar

El armado de la celda solar se realizó en tres etapas; una primera etapa, fue colocar sobre el contraelectrodo una capa delgada del electrolito base gel; una segunda etapa fue colocar el fotoánodo sobre el contraelectrodo y por último se enmascaró el ITO dejando una cierta área conocida descubierta. En la Figura 20 se muestra el proceso de armado de la celda solar DSSC.

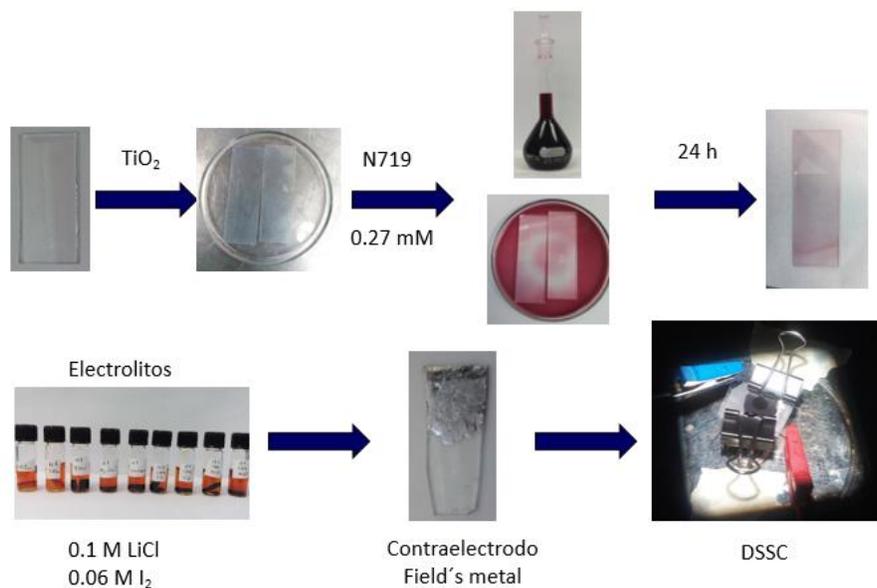


Figura 20. Procedimiento para armado de la celda solar DSSC

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Compositos polianilina dopado con ι-carragenina

En la formación de estos compuestos, se sigue la siguiente ruta de síntesis: Primeramente, la formación de la sal de anilinio, como se muestra en la Figura 21, por la reacción del ácido clorhídrico con la anilina.

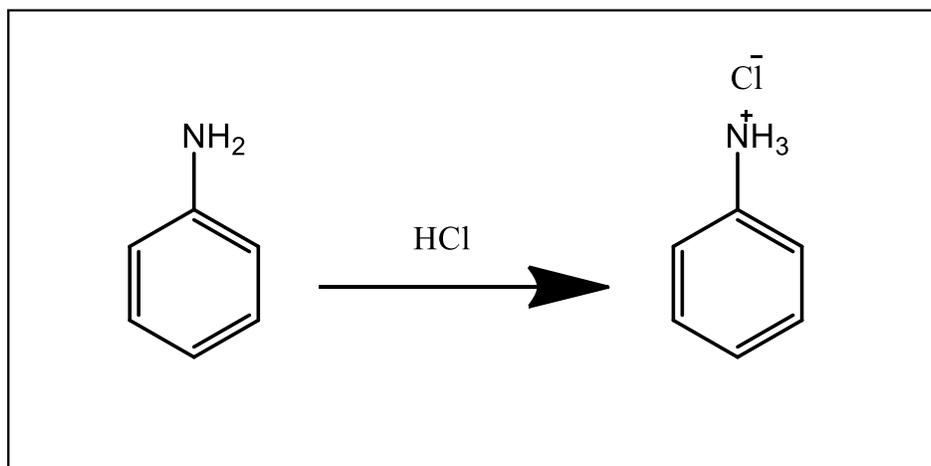


Figura 21. Esquema de reacción de la sal de anilinio

Posteriormente, al incorporar esta sal en la solución de ι-carragenina se produce un intercambio iónico entre el anión de cloro de la sal de anilinio y el contraión (grupo sulfonato) de la ι-carragenina, obteniendo como subproducto cloruro de sodio (NaCl), como se muestra en la Figura 22.

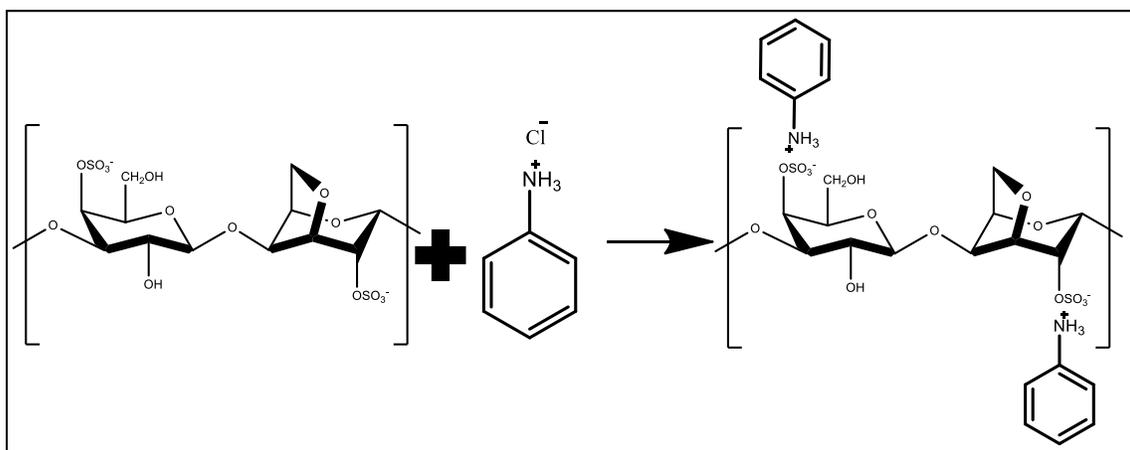


Figura 22. Interacción iónica entre la sal de anilino y ι-carragenina

La polimerización oxidativa de la anilina, inicia al agregar el agente oxidante (APS) a una temperatura de -2°C por 24 h, teniendo como dopante a la ι-carragenina, como se muestra en la Figura 23.

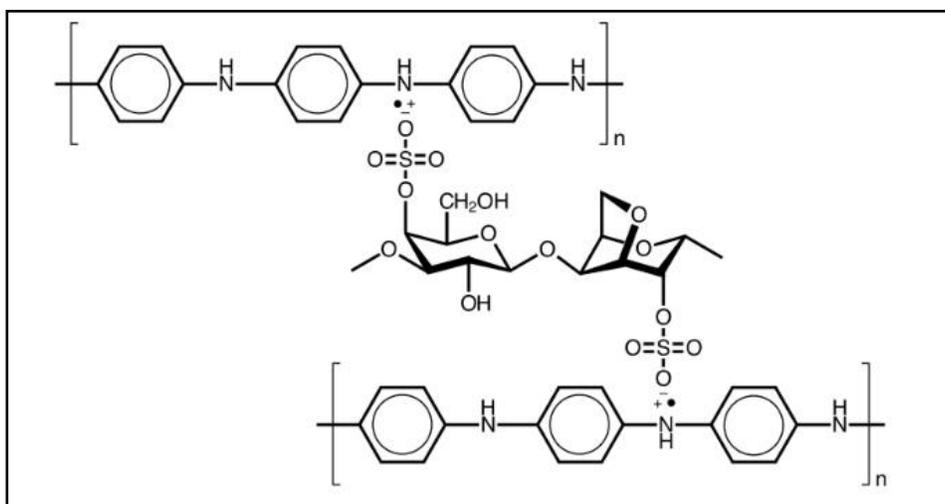


Figura 23. Composito polianilina/ ι-carragenina

6.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 24, se muestran los espectros de infrarrojo de la ι-carragenina y polianilina; las bandas características de ι-carragenina se presentan a 3392 cm^{-1} pertenecientes a enlaces O-H de estiramiento y vibraciones que forman enlaces de hidrógeno intermoleculares, a 1638 cm^{-1} el enlace O-H de agua de cristalización, a 1152 y 1024 cm^{-1} los enlaces C-O-H y C-O-C vibraciones de estiramiento, a 1373 y 1214 cm^{-1} las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo S=O₂, a 930 cm^{-1} el enlace C-O de 3,6 anhidro galactosa (Chopin and Whalen, 1993), la ι-carragenina presenta dos grupos sulfato, uno que muestra una banda a 845 cm^{-1} , que surge a partir del grupo galactosa 4 sulfato, y el otro a 805 cm^{-1} , que se atribuye al grupo anhidro galactosa 2 sulfato (Turquois et al., 1996).

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo de la polianilina ha sido ampliamente discutida en la literatura. Los picos característicos de la polianilina aparecen en 1408 y 1555 cm^{-1} . Estas bandas se atribuyen a la vibración de alargamiento de anillos benzoide y quinoide ($[-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-]$ y $(-\text{B}-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-)$ _{1-y}]_x, donde B y Q denotan, respectivamente, anillos de forma benzoide y quinoide). La banda a 1297 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de estiramiento de los segmentos de nitrógeno cargados, y proporciona información sobre la deslocalización de la carga de las cadenas de polianilina.

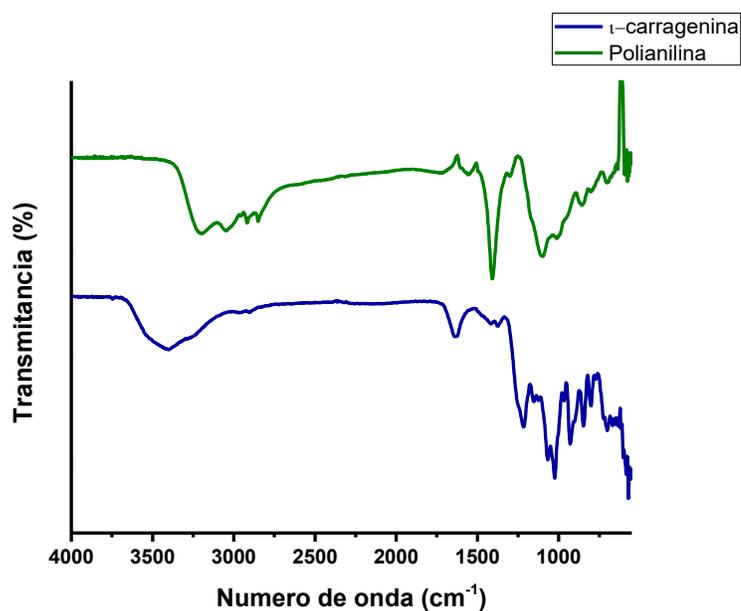


Figura 24. Espectroscopia de infrarrojo de la ι-carragenina y polianilina.

En cuanto a los composites, los espectros mostraron bandas características de ambos polímeros, ι-carragenina y polianilina, esto se presenta en la Figura 25, observándose en primera instancia la banda a 3392 cm^{-1} , característica de enlaces O-H presente en la ι-carragenina, también se observan picos de distintas intensidades, así como nuevos picos en la región entre $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$. Estos cambios sugieren la presencia de puentes de hidrogeno entre los grupos OH de la ι-carragenina y los grupos NH de la polianilina. Un comportamiento similar fue observado por (Yavuz et al., 2011) en composites de polianilina/ quitosano. El nuevo pico producto de esta interacción iónica fue observado a 1131 cm^{-1} .

Con base en el resultado de espectroscopia de infrarrojo, fue posible determinar las interacciones presentes en los composites C1 al C6, mostrando la interacción

iónica presente entre el grupo sulfato de la ι -carragenina y el grupo NH de la polianilina, además de la presencia de puentes de hidrogeno entre los grupos OH de la ι -carragenina y el grupo NH de la polianilina, como se muestra en la Figura 26.

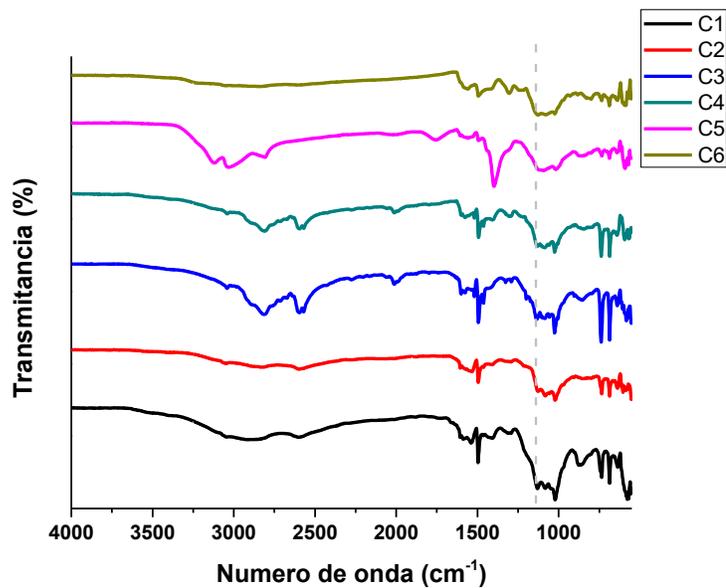


Figura 25. Espectroscopia de infrarrojo a de los compuestos C1–C6.

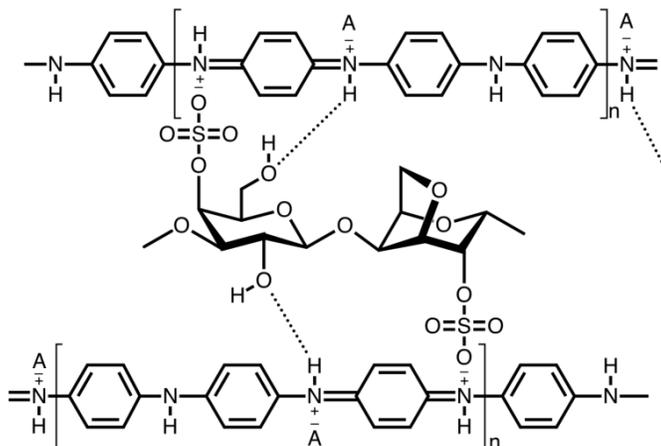


Figura 26. Enlaces presentes en los compositos C1-C6.

En escala macro los compuestos son semitransparentes y quebradizos, además de que estos materiales se hinchan ligeramente con agua en condiciones ambientales, pero bajo calentamiento progresivo (hasta 80°C), los hidrogeles absorben agua sin llegar a la solubilización. La posterior adición de NaOH y el calentamiento produce la solubilización de los compositos, es decir, los cationes de sodio son intercambiados con los cationes anilinio eliminando la interacción iónica entre la polianilina y la ι-carragenina, permitiendo a la ι-carragenina ser disuelta en agua y cambiando a la polianilina a forma de emeraldina base (color azul oscuro).

Esto apoya la idea de que la polianilina y la ι-carragenina están formando una red reticulada con los constituyentes, unidos por enlaces iónicos entre los cationes anilinio y los aniones sulfato y no una mezcla física.

6.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado para evaluar la estabilidad térmica de los materiales, y conocer el efecto de la interacción entre la polianilina y la ι-carragenina en la estabilidad térmica. Las curvas de TGA y la derivada del peso perdido (DTG) son mostradas en las Figuras 27-30, de los compositos C1 al C6 comparados contra la ι-carragenina y polianilina; todos los materiales fueron analizados de 25 a 800°C en atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La descomposición térmica de la polianilina ha sido ampliamente reportada en la literatura, en donde existen unas ligeras variaciones dependiendo del dopante empleado (Pielichowski, 1997). Varios autores sugieren que las primeras

etapas de la pérdida de peso es la volatilización de moléculas de agua y de oligómeros, subsecuentemente a altas temperaturas el dopante ácido es perdido y finalmente a temperaturas sumamente altas la cadena del polímero empieza a fragmentarse y puede generarse gases de acetileno y amonio. En este caso el blanco de polianilina es similar a lo reportado, donde presenta una descomposición inicial arriba de 140°C, una segunda descomposición en el rango de 150-300°C y la última descomposición ocurre a 400°C.

En el caso de la ι -carragenina, se muestra una primera pérdida de peso entre 60 – 150°C que puede ser atribuido a la evaporación de agua y agua quimisorbida a través de puentes de hidrogeno con un 12.3% de pérdida de peso. La segunda etapa entre 170-230°C es asociada con la fragmentación de la cadena principal. La ι -carragenina presenta una abrupta descomposición térmica a 185°C, con una pérdida de peso de 23.3% y por último una pérdida de 63.2% en un rango entre 230 – 800°C.

Como se observa, los compositos sintetizados del C1 al C6 presentan descomposiciones similares a la de los blancos. Los compositos presentan descomposiciones múltiples en el rango entre 200-600°C, en donde podemos observar el pico principal de descomposición de la ι -carragenina a 190°C, el cual se encuentra presente en todos los compuestos y al aumentar la cantidad de polianilina en los compuestos este pico disminuye de intensidad, un efecto similar ocurre con las descomposiciones de la polianilina en los compositos, en donde podemos observar las descomposiciones de la polianilina en todos los materiales sintetizados.

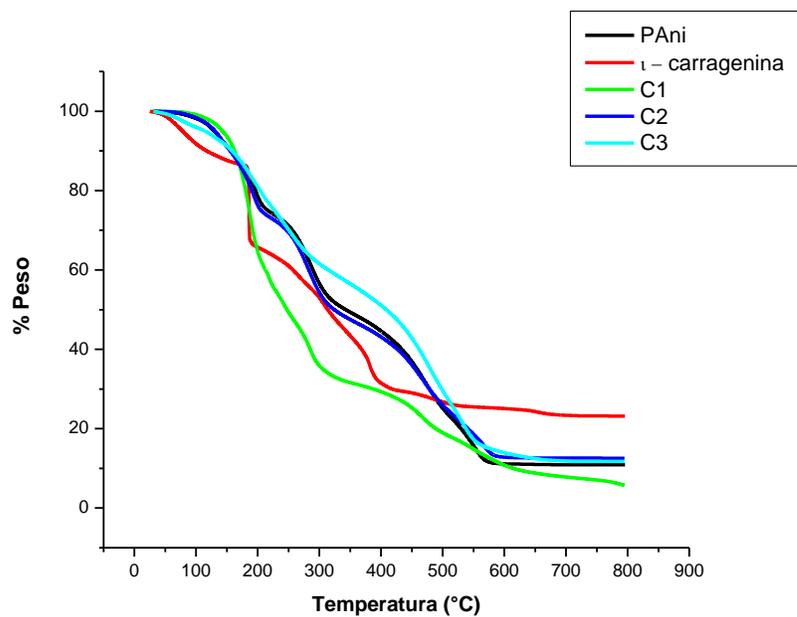


Figura 27. Curva de TGA para los blancos de PANi, ι-carragenina y de los compuestos C1, C2 y C3

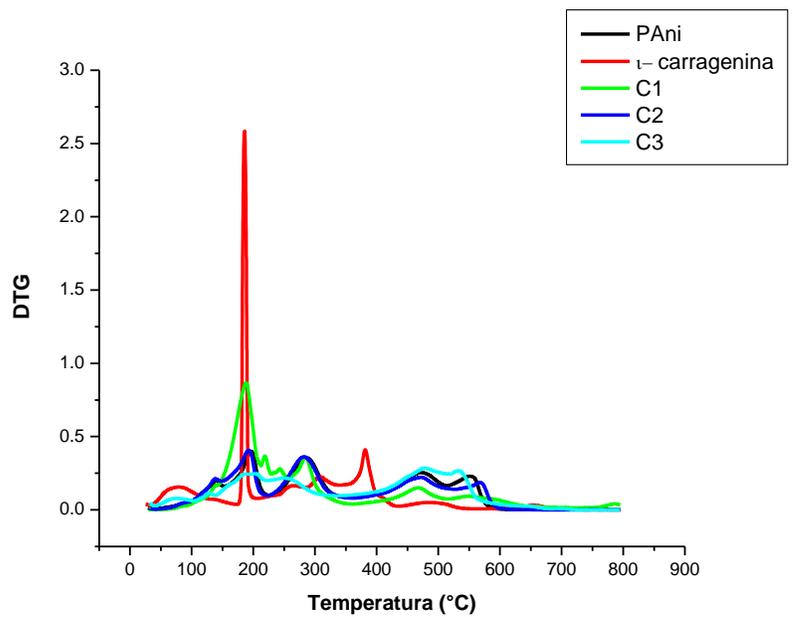


Figura 28. DTG de los blancos polianilina y ι-carragenina, así como los compuestos C1, C2 y C3

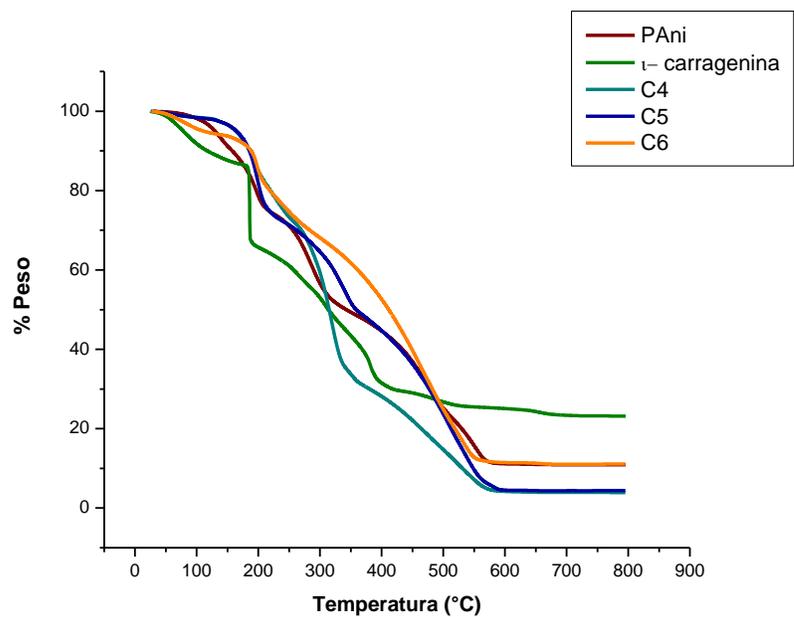


Figura 29. Curvas de TGA de los blancos de polianilina, ι-carragenina, así como los compuestos C4, C5 y C6

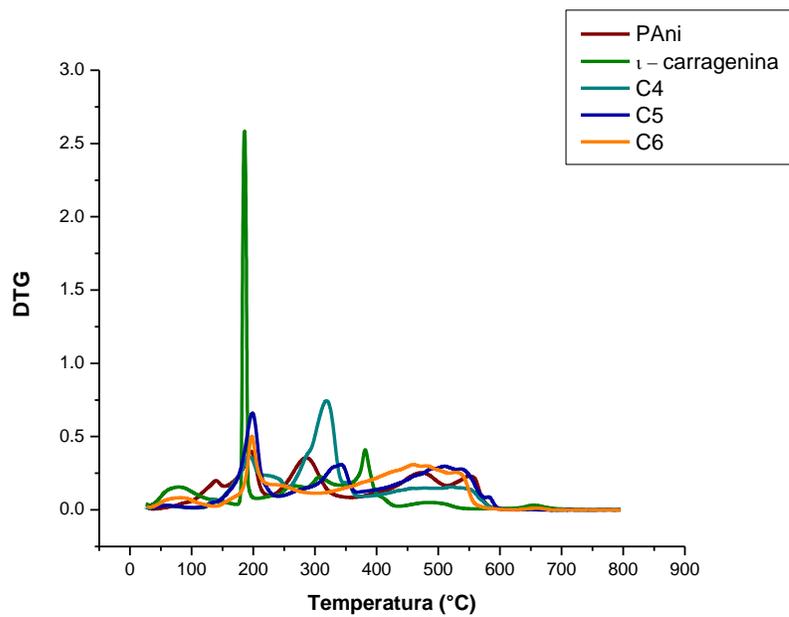


Figura 30. DTG de los blancos de polianilina, ι-carragenina, así como de los compuestos C4, C5 y C6

6.1.3 Voltametría cíclica (CV)

Las Figuras 31, 32 y 33 muestran los voltamperogramas de los diferentes compuestos de polianilina dopado con ι -carragenina medidos a una velocidad de 50 mV/s en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.1 M, observando dos pares de picos redox, correspondientes a las transiciones leucoemeraldina/emeraldina y emeraldina/ pernigranilina, respectivamente. El primer pico de oxidación a 200 mV, se atribuye a la oxidación de la polianilina totalmente reducida (leucoemeraldina), considerando que el segundo pico a 640 mV, se atribuyó a la oxidación de los radicales cationes (emeraldina sal) a pernigranilina, acompañado por el intercambio de cationes, y viceversa para sus picos de reducción correspondientes. Además, el pico anódico a 300 mV, representa la formación de benzoquinona (pernigranilina). El comportamiento de voltametría cíclica fue similar a los reportados en la literatura para otros compositos de polianilina.

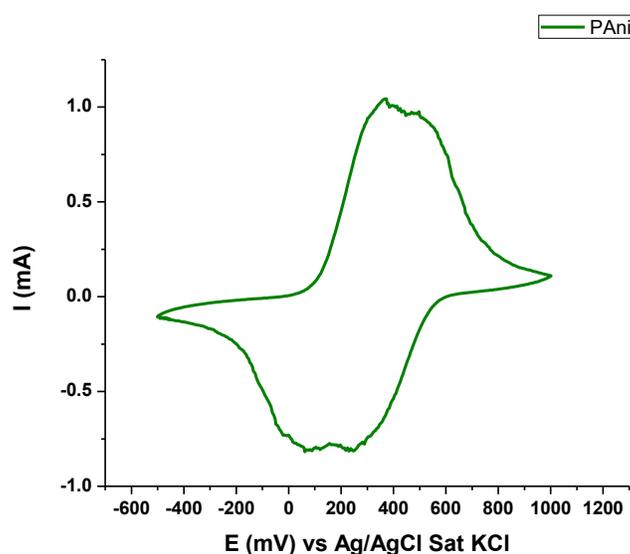


Figura 31. Voltamperograma de polianilina.

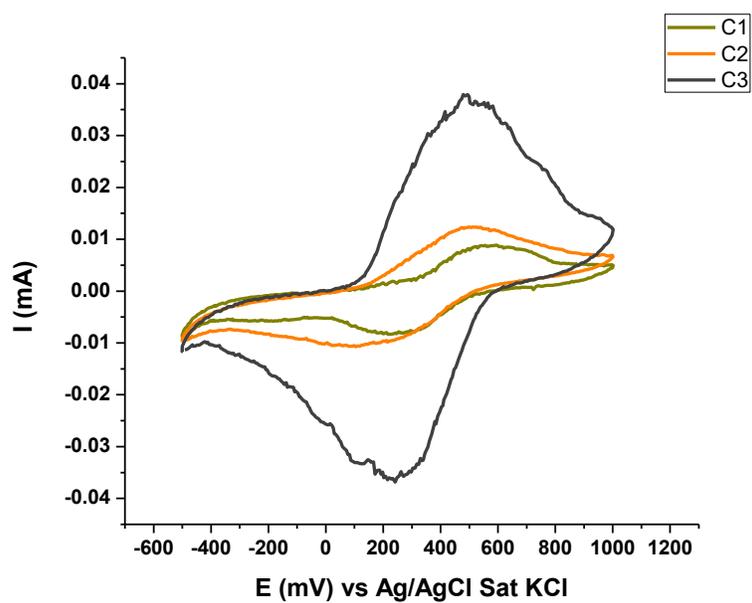


Figura 32. Voltamperograma de los compuestos C1, C2 y C3.

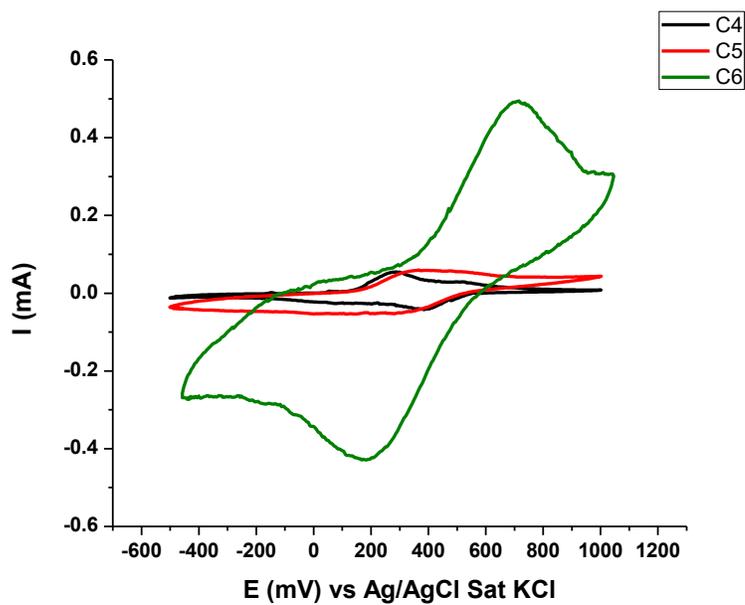


Figura 33. Voltamperograma de los compuestos C4, C5 y C6.

6.1.4 Conductividad eléctrica

La Tabla 6, presenta los valores de conductividad eléctrica de la polianilina pura y los compositos C1 al C6, determinado por la técnica de 4 puntas, a una temperatura de 25°C. En donde podemos observar, que los compositos presentan una conductividad eléctrica en un intervalo de 10^{-3} – 10^{-2} S/cm, clasificándose a estos materiales como semiconductores (Kang et al., 1998).

Tabla 6. Conductividad eléctrica de polianilina y compositos C1 al C6

Muestra	Concentración de anilina [M]	Conductividad eléctrica [S cm ⁻¹]
Polianilina	1	4.62X10 ⁻¹
C1	0.05	1.59X10 ⁻³
C2	0.10	6.97X10 ⁻³
C3	0.15	5.16X10 ⁻²
C4	0.20	5.98X10 ⁻²
C5	0.25	6.41X10 ⁻²
C6	0.50	9.32X10 ⁻²

6.1.5 Microscopia electrónica

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de los compositos C1-C6 (Familia 1) son mostrados en la Figura 34; la polianilina pura se obtiene a partir de la polimerización oxidativa del cloruro de anilino, usando APS como agente oxidante, y se observa que se forman partículas semiesféricas del orden de 30 nm. En el caso

de los compositos C1 al C6, en el que se utilizaron diferentes concentraciones de anilina, existe una tendencia a formar agregados gruesos y aunque es evidente la formación de partículas semiesféricas en el orden de 100 nm, esto indica la tendencia de la polianilina a formar partículas como en su forma pura.

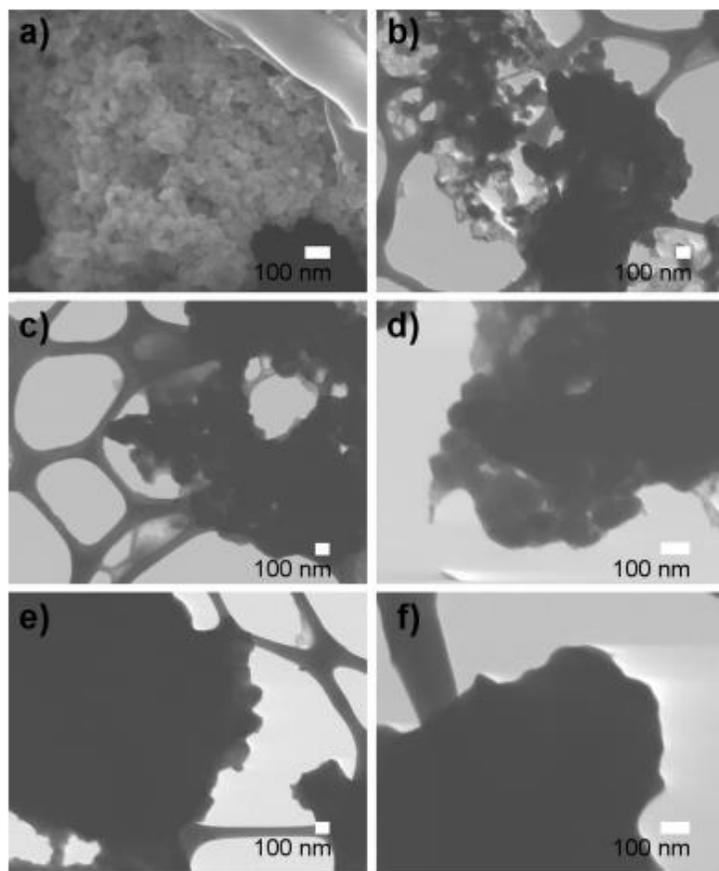


Figura 34. Imágenes del microscopio electrónico de transmisión (a) polianilina, (b)-(f) compositos sintetizados con diferentes concentraciones de anilina (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (d) 0.15 M, (e) 0.2 M y (f) 0.25 M

6.1.6 Espectroscopia de Infrarrojo

La comparación de los espectros de infrarrojo de la polianilina, poli(*o*-fenilendiamina) y el copolímero de poli(anilina-*co*-*o*-fenilendiamina) de ácido

clorhídrico se observan en la Figura 35, donde el espectro de la polianilina muestra un pico a 833 cm^{-1} , que es característico de la formación del polímero, los picos a 1424 y 1575 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones de alargamiento de los anillos benzoides y quinoides. El espectro de infrarrojo de la poli(*o*-fenilendiamina), muestra los picos característicos a 1621 , 1396 y 1283 cm^{-1} , atribuidos a los anillos quinoides y benzoides y a los grupos de aminas secundarias (Tonosaki et al., 2002). Asimismo, los picos localizados a 758 y 721 cm^{-1} son debidos a la sustitución 1,4 en los anillos aromáticos (Siva et al., 2014). El pico que aparece a 590 cm^{-1} , es atribuido a vibraciones de flexión de los núcleos de benceno del esqueleto de la fenazina (Parsa et al., 2014). Por otro lado, el espectro del copolímero, presenta dos picos intensos a 1555 y 1461 cm^{-1} que son atribuidos a los anillos quinoides y benzoides. La banda alrededor de 1160 cm^{-1} es atribuida a la vibración del plano C-H, que es formado durante la protonación. La aparición de una banda intensa 983 cm^{-1} y un pico a 1105 cm^{-1} sugieren la presencia de estructura como fenazina en la cadena del copolímero (Parsa and Ab Ghani, 2008; Siva et al., 2014).

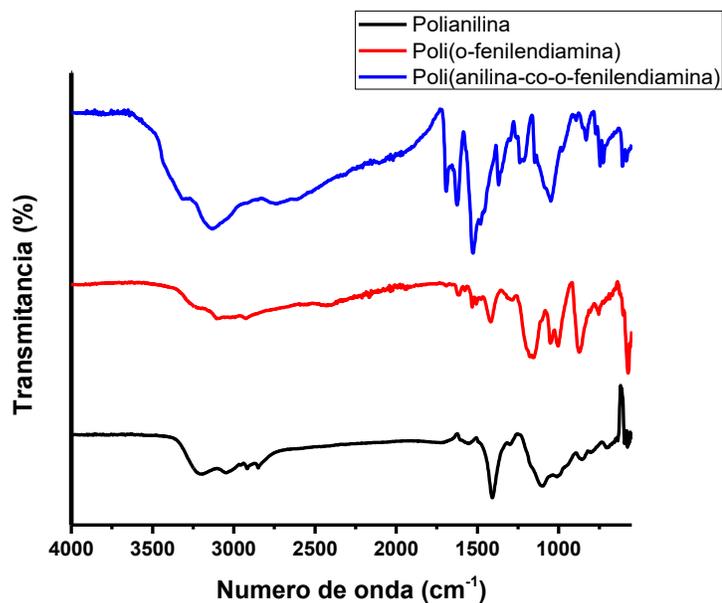


Figura 35. Espectroscopia de infrarrojo de los blancos polímeros conductores

En la Figura 36, se muestran los espectros de los compuestos poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con ι -carragenina. En el caso del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) las bandas características aparecen a 1480 y 1526 cm^{-1} , que son atribuidos a los anillos quinoides y benzoides, respectivamente. Las bandas a 867 y 1140 cm^{-1} que corresponden a anillos aromáticos típicos de la polianilina. En los compositos AO7 – AO13, el pico a 1400 cm^{-1} , se observa con mayor intensidad al incrementar la concentración de poli(anilina-co-o-fenilendiamina), esto se debe según lo reportado en la literatura a una mayor concentración de polifenilendiamina en el material (Parsa et al., 2014). Además, de los picos a 983 y 1105 cm^{-1} , indicando la estructura de fenazina del copolímero conductor. Asimismo, presentan picos a 850.3 cm^{-1} y a 806 cm^{-1} atribuidos a los grupos sulfato presentes en la ι -carragenina, indicando la presencia de ambos polímeros.

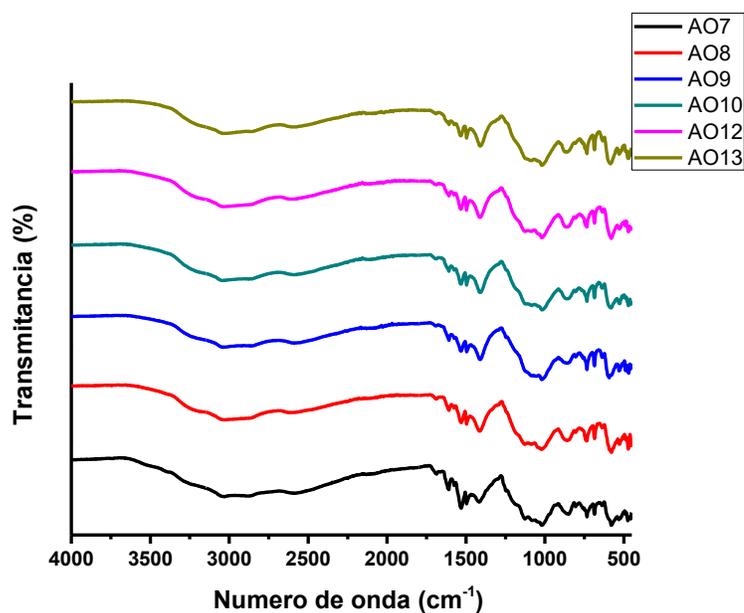


Figura 36. Espectroscopia de infrarrojo de los compuestos AO7-AO13

6.1.7 Espectroscopia de UV- vis

En la Figura 37, se muestran los espectros de UV-vis de la polianilina, poli (*o*-fenilendiamina) y el copolímero poli(anilina-*co*-*o*-fenilendiamina), observándose para la polianilina la banda de absorción a 376 nm, que es debido a la transición π - π^* del anillo benzoide y alrededor de 820 nm, que corresponde a la interacción donador aceptor del anillo quinoide, esto indica que la polianilina se encuentra en su estado de emeraldina sal. La poli(*o*-fenilendiamina) presenta bandas de absorción localizadas aproximadamente a 280 nm, 421 nm, 441 nm y 470 nm, la primera puede ser asociada a la transición π - π^* , la segunda a la transición n - π^* de los anillos de fenazina conjugados, la tercera es debido a la absorción provocada al crecimiento de la cadena polimérica y la última debido a una transición de transferencia de carga en el anillo quinoide (Stejskal, 2015).

El copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) presenta dos bandas a 262 nm, debido a la presencia del ion anilinio y la transición $\pi-\pi^*$ del copolímero y a 444 nm, que esta absorción para el caso del copolímero poli(anilina-co-p-fenilendiamina) es reportado para la transición del polarón, asimismo mostrando que con la incorporación de la anilina se forma una estructura de unidades de fenazina (Rani et al., 2010).

En la mezcla física, se encontraron las bandas de los polímeros de polianilina y poli(o-fenilendiamina) a la misma longitud de onda de los homopolímeros y siendo diferentes a las de poli(anilina-co-o-fenilendiamina), mostrando esto que se está formando un copolímero al azar.

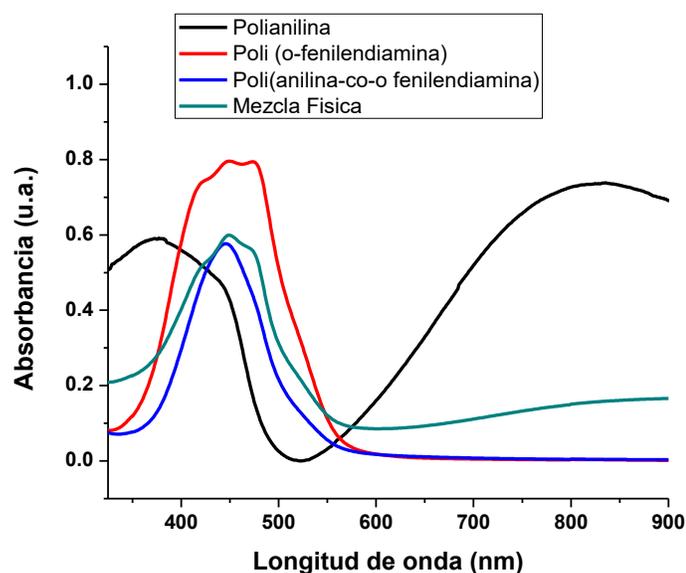


Figura 37. Espectro de UV-Vis de los polímeros conductores estudiados

Con base en estos resultados, se puede establecer una posible estructura del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina) (Figura 38), en donde se presenta la estructura escalera para la o-fenilendiamina y segmentos lineales en la presencia de

la anilina. Debido a la baja conductividad eléctrica que presentan estos compositos, es posible suponer que en la formación de unidades de fenazina no está existiendo una formación de ion radical lo que produce una baja conductividad eléctrica.

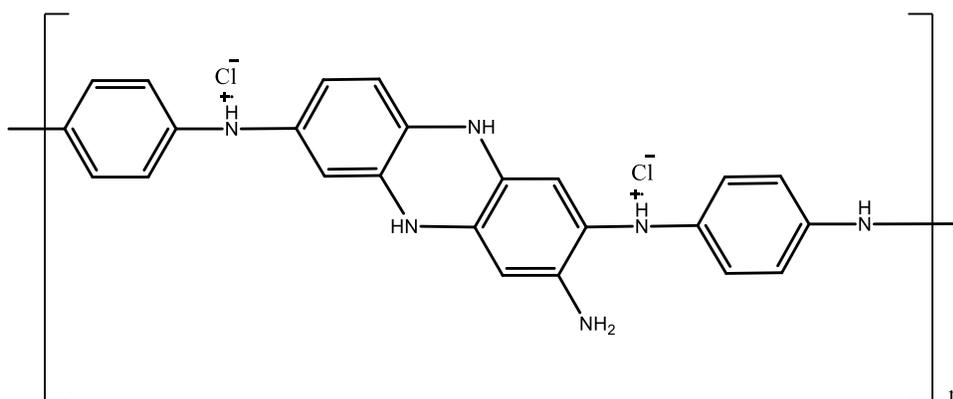


Figura 38. Estructura propuesta de la formación del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina)

6.1.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 39, se presenta el análisis termogravimétrico de los tres blancos, polianilina, poli(*o*-fenilendiamina) y poli(anilina-co-*o*-fenilendiamina), utilizados para la síntesis de los electrolitos, en donde podemos observar la descomposición de la polianilina, que al igual que la poli(*o*-fenilendiamina) se encuentran tres descomposiciones muy marcadas, la primera descomposición de la poli (*o*-fenilendiamina) asociada a la evaporación de agua y oligómeros, la segunda está atribuida a la pérdida del contraión y la tercera a la ruptura de la cadena polimérica, esto confirma que la poli(*o*-fenilendiamina) se comporta de manera similar a la polianilina (Stejskal, 2015).

En el caso del copolímero, se observa claramente un aumento en la estabilidad térmica del material, mostrando dos descomposiciones muy pronunciadas, a 203°C la pérdida del contraión y a 452°C empieza el rompimiento de la cadena polimérica.

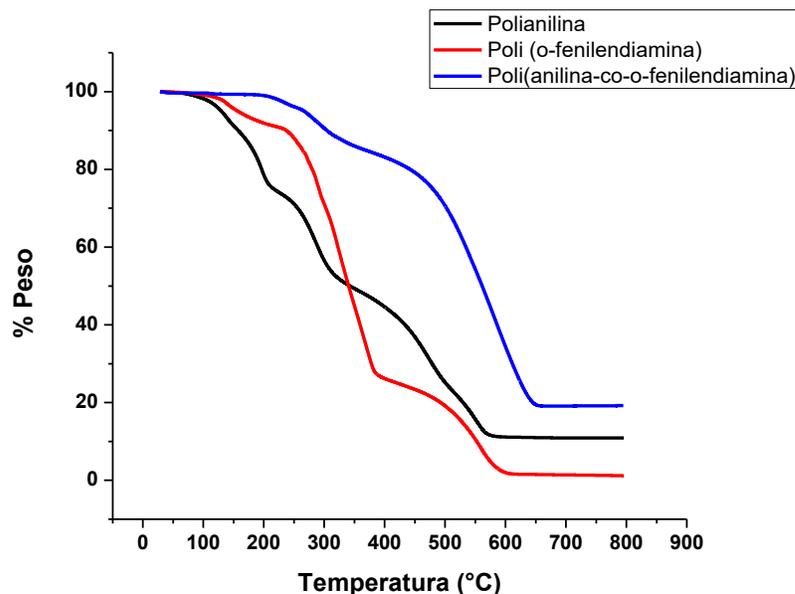


Figura 39. TGA de los polímeros conductores utilizados

La Familia 2 de compuestos conductores se muestra en la Figura 40, y se observa un comportamiento similar entre sí, mostrando las caídas descritas para la polianilina y la poli(o-fenilendiamina), asimismo, se observa a 192°C la caída característica de la ι-carragenina. También existe un ligero aumento de la estabilidad térmica de los compuestos, esto ocurre debido a que la concentración del polímero conductor aumenta en relación a la concentración de la ι-carragenina.

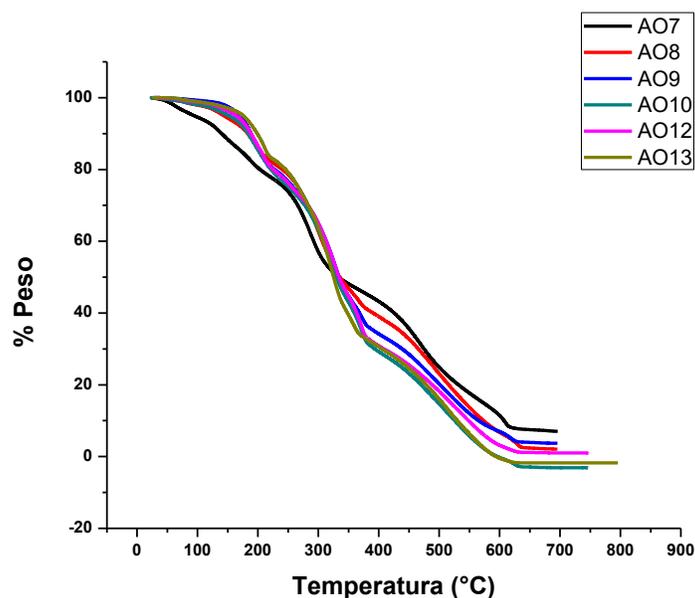


Figura 40. TGA de los compuestos AO7 -AO13

6.1.9 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 41, podemos observar las gráficas de calorimetría diferencial de barrido para los homopolímeros de polianilina y poli(*o*-fenilendiamina), así como del copolímero poli(anilina-*co*-*o*-fenilendiamina)

En la literatura se encuentra reportada la temperatura de transición vítrea (T_g) para la polianilina dopada con HCl alrededor de 88°C, pero esta varía dependiendo del dopante (Chen and Lin, 1995; Wei et al., 1992).

En la Tabla 7 se presentan los resultados de temperatura de transición vítrea de estos polímeros.

6.1.9.1 Ecuación de Fox

La ecuación de Fox (Ecuación 8), es un modelo matemático que describe como la temperatura de transición vítrea cambia al variar la composición de un copolímero. Empleando la T_g de los homopolímeros reportados, así como la relación en peso que existe entre los monómeros utilizados para la síntesis.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots \quad (8)$$

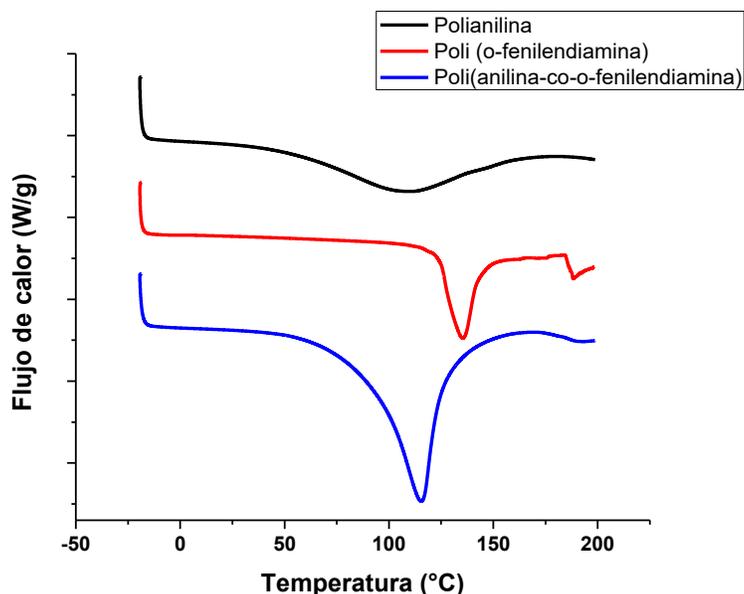


Figura 41. Temperatura vítrea de los polímeros conductores.

La determinación de la temperatura vítrea teórica se realizó a través de la ecuación de Fox, asumiendo una conversión del 100% de polimerización, obteniendo un valor de 101°C; al comparar este valor con la magnitud obtenida del termograma de la Figura 41, se puede observar que la T_g es de 102°C; por lo cual se puede

establecer que la copolimerización entre el monómero de anilina y *o*-fenilendiamina se llevó a cabo con éxito con una relación molar 1:1.

Tabla 7. Temperatura de transición vítrea de cada uno de los polímeros conductores

Muestra	T_g
Polianilina	85°C
Poli(<i>o</i>-fenilendiamina)	126°C
Poli(anilina-co-<i>o</i>-fenilendiamina)	102°C

6.1.10 Voltametría Cíclica (CV)

En la Figura 42, se presentan las voltametrías de la poli(*o*-fenilendiamina), el copolímero poli(anilina-co-*o*-fenilendiamina), así como de una mezcla física entre polianilina y poli(*o*-fenilendiamina), analizadas en un electrolito 0.1 M de ácido sulfúrico, con una ventana de potencial de -1 a 1.5 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s, este experimento se realizó con la finalidad de comprobar la síntesis del copolímero y podemos observar que en la mezcla física se presentan los picos de oxidación característicos de los polímeros individuales, de la polianilina a 640 mV (Ćirić-Marjanović, 2013), y de la poli(*o*-fenilendiamina) a -240 mV (Parsa and Ab Ghani, 2008). Asimismo, en el caso del copolímero aparece su pico de oxidación único a 32 mV, indicando un movimiento en el potencial de oxidación, así como la formación de un copolímero con propiedades entre los polímeros individuales.

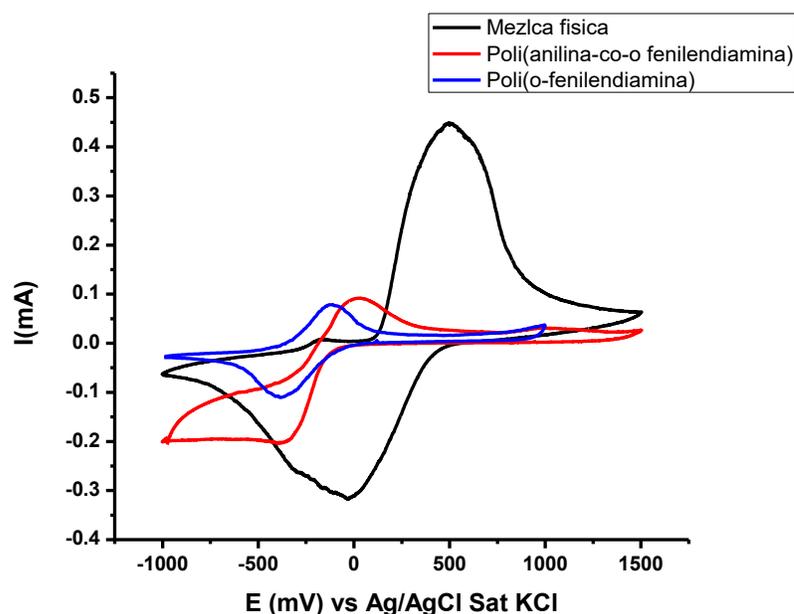


Figura 42. Voltamperogramas de la mezcla física de polianilina y poli(o-fenilendiamina), el homopolímero de poli(o-fenilendiamina y el copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina)

En la Figura 43, se muestran los voltamperogramas de los copolímeros poli(anilina-co-o-fenilendiamina) dopado con ι-carragenina, medidos en un equipo Solartron 1260A a una velocidad de 50 mV/s en un electrolito de ácido sulfúrico 0.1 M, en una ventana de potencial de -1 a 1 V, en donde se observa el pico de oxidación a 35 mV, asimismo, se observa un pico de reducción del material a 10 mV. Esto muestra que el copolímero sintetizado muestra estados de oxidación y reducción (Camurri et al., 2005; Losito et al., 2003).

También, observamos que a medida que se incrementa la concentración del copolímero conductor poli(anilina-co-o-fenilendiamina) en las muestras, estas se van aproximando a la de poli(anilina-co-o-fenilendiamina) sin ι-carragenina, también es importante notar que estos compuestos no muestran un comportamiento muy diferente

entre ellos, como en el caso de los materiales C1 al C6 en que estos compuestos quedan muy lejos del blanco de polianilina.

En base a las voltametrías sabemos que existe más de una variedad de formas de oxidación y protonación de estos materiales, similares a la polianilina (Prokeš et al., 1999).

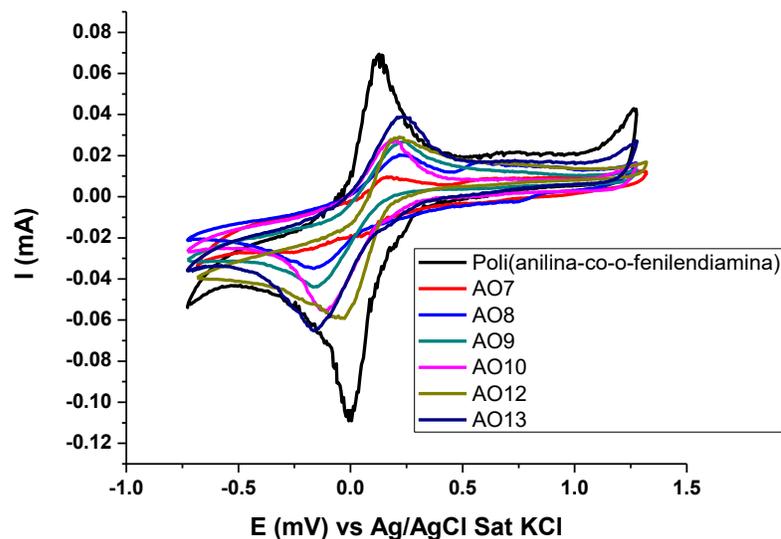


Figura 43. Voltamperogramas de compuestos de la Familia 2.

6.1.11 Conductividad eléctrica

En la Tabla 8 se muestran los valores de conductividad tomados para los compositos pertenecientes a la Familia 2, determinado por la técnica de cuatro puntas, a una temperatura de 25°C, en donde podemos observar que la conductividad se encuentra entre $10^{-3} - 10^{-5}$, estos valores son más pequeños que los obtenidos en los compositos polianilina dopado con ι-carragenina, pero estando aun en el rango de los semiconductores.

Tabla 8. Conductividad eléctrica de los compuestos poli(anilina-co-o-fenilendiamina) y AO7 - AO13

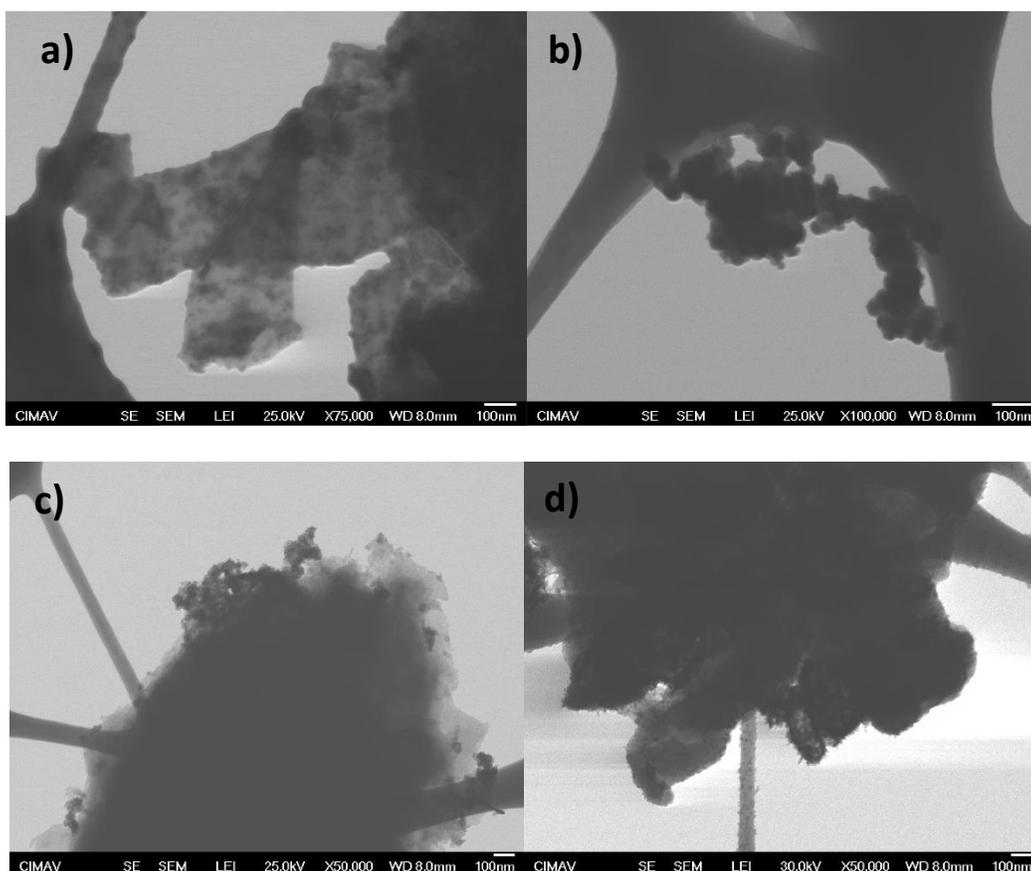
Muestra	Conductividad (S/cm)
Poli(anilina-co-o-fenilendiamina)	9.03×10^{-3}
AO7	6.43×10^{-5}
AO8	8.28×10^{-5}
AO9	1.21×10^{-4}
AO10	8.14×10^{-4}
AO12	1.02×10^{-3}
AO13	3.52×10^{-3}

6.1.12 Microscopia electrónica

La polianilina puede tener diferentes morfologías, glóbulos, nanotubos, nanoesferas o una mezcla de varias microestructuras. No es sorpresa que las morfologías de las fenilendiaminas muestren un comportamiento similar (Zhang et al., 2002).

Por medio de microscopia electrónica en modo STEM, fue posible observar la morfología de los compuestos de la Familia 2, en donde podemos observar una clara diferencia entre estos compuestos al ir incrementando la concentración del copolímero conductor en la ι -carragenina. En la Figura 44 a) observamos la poli (*o*-fenilendiamina) y se observa que se forman laminas, en la imagen b) observamos el copolímero poli(anilina-co-*o*-fenilendiamina) y se forman esferas entre 20 y 50 nm, en las imágenes c), d), e), f), g) y h) se observa que al aumentar la concentración del polímero se nota cada vez más la formación de nanofibras.

La adición de *p*-fenilendiamina no únicamente acelera la oxidación de la anilina, sino que también se llevan a cabo cambios de morfología, de globular a nanofibras y, en consecuencia, las propiedades físicas de la polianilina son alteradas. Un efecto similar ocurre con la *orto* y *meta*-fenilendiamina, esto ha sido reportado por Stejskal (Stejskal, 2015).



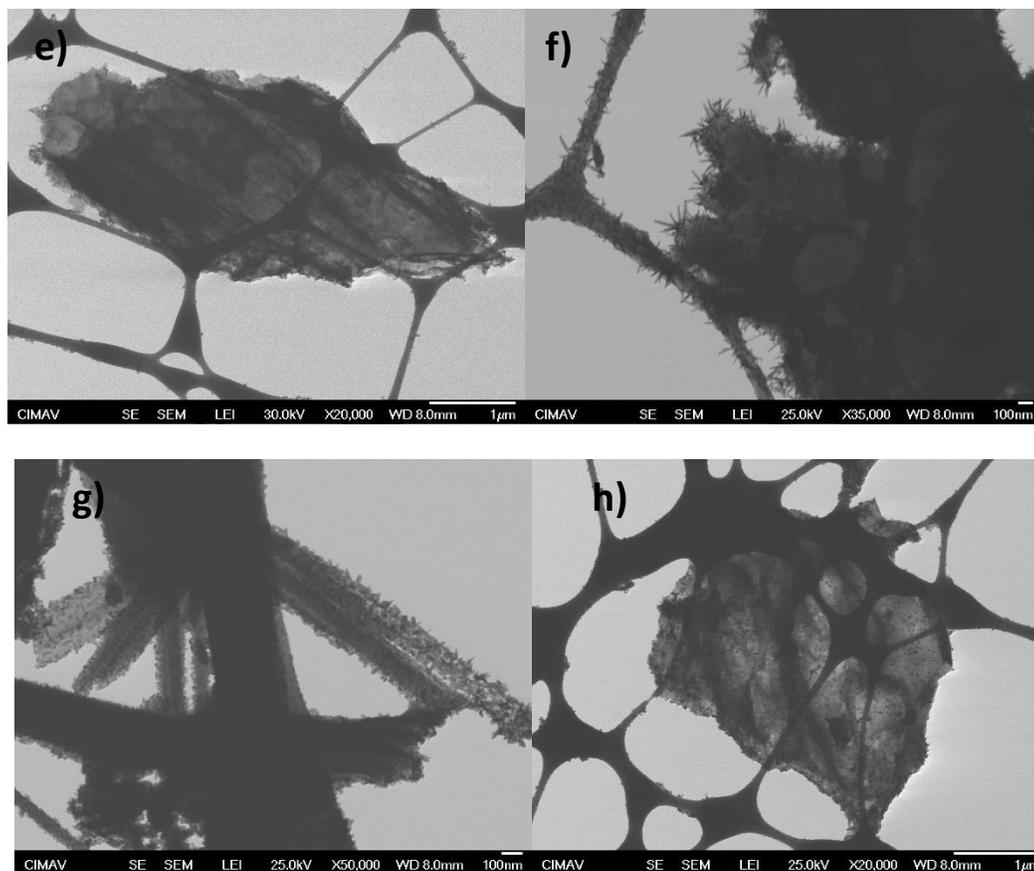


Figura 44. Micrografías de compuestos de la Familia 2 a) poli(*o*-fenilendiamina), b) Poli(anilina-*co*-*o*-fenilendiamina), c) AO7, d) AO8, e) AO9, f) AO10, g) AO12 y h) AO13

6.2 Hidrogeles de red polimérica interpenetrada (IPN)

6.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Se realizó el espectro de infrarrojo de los distintos hidrogeles, para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes en estos materiales.

Al estudiar las señales obtenidas de los hidrogeles estudiados, mostrados en la Figura 45, se observan bandas características del poliácido acrílico. A 3365 cm^{-1} el

estiramiento del enlace O-H, a 2945 cm^{-1} , la banda correspondiente al estiramiento CH_2 , a 1708 cm^{-1} , se presentó el estiramiento del enlace C=O (carbonilo), a 1453 cm^{-1} , se observó la deformación del enlace C-H y alrededor de 1252 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace C-O. Los resultados mostrados anteriormente coinciden con lo reportado por Hassan y Yasin (2014).

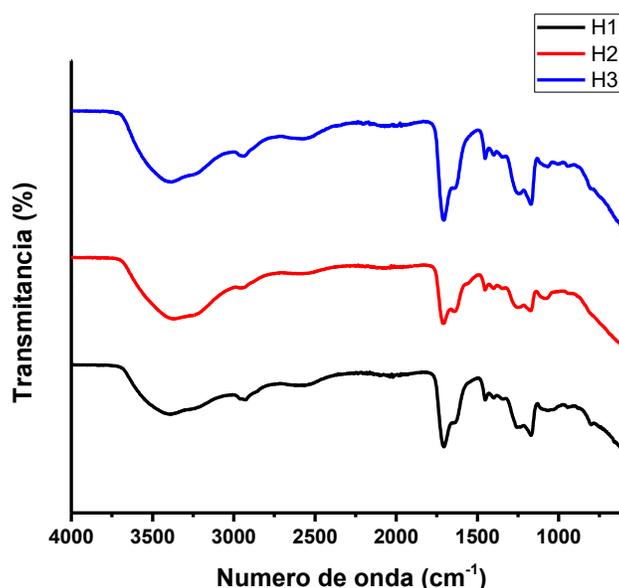


Figura 45. Espectros de infrarrojo de los Hidrogeles H1, H2 y H3.

La evaluación del hidrogel con la incorporación de la ι -carragenina, se comparó el hidrogel H1 con el hidrogel H1 ι -carragenina (Figura 46), en donde podemos observar un claro cambio en el espectro de infrarrojo, la presencia de picos característicos de la ι -carragenina, a 3389 cm^{-1} aparece la banda característica de los grupos OH, a 1711 cm^{-1} la banda característica del grupo carbonilo (C=O), a 1402 y 1257 cm^{-1} aparecen las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo $(\text{S}=\text{O})_2$, aparecen dos bandas que son características de la ι -carragenina y que no se

encuentran en H1, a 1157 y 1026 cm^{-1} las bandas para los enlaces C-O-H y C-O-C y por último a 875 y 801 cm^{-1} aparecen los picos pertenecientes a los grupos sulfato presentes en la ι -carragenina.

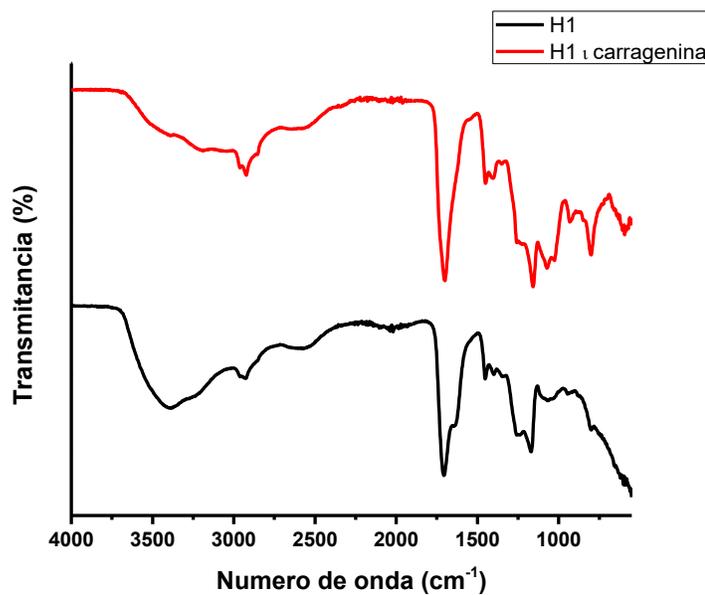


Figura 46. a) Espectro de infrarrojo de H1 y H1 ι -carragenina, b) Ampliación de la banda del grupo carbonilo.

6.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 47, se presentan las gráficas de TGA de las redes poliméricas interpenetradas, éstas fueron evaluadas en atmosfera inerte con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en donde podemos observar la descomposición de estos materiales con respecto a la temperatura y que los tres (H1, H2, H3) muestran un comportamiento similar. La primera caída entre $50\text{--}150^{\circ}\text{C}$ es atribuida a la evaporación de agua y agua ligada; posteriormente alrededor de los 200°C se lleva a cabo la descarboxilación e inicia la descomposición del polímero. Llegando a una descomposición total a 500°C . (Hassan and Yasin, 2014)

La diferencia entre estos hidrogeles es la cantidad de PEG, la caída a 100°C presente en los hidrogeles H2 y H3 es debido a una gran presencia de este polímero. Y el hidrogel H1 con menor contenido de PEG (2%) mantiene una mayor estabilidad térmica.

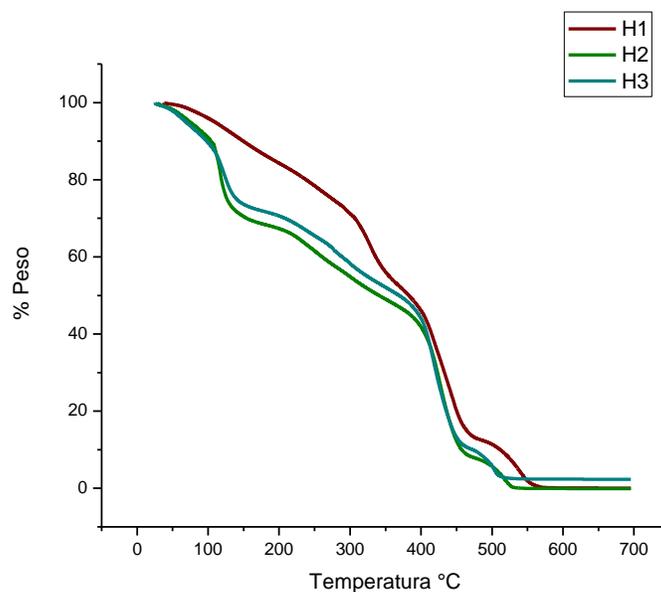


Figura 47. Análisis termogravimétrico de las redes poliméricas interpenetradas

6.2.3 Microscopia Óptica

Con la finalidad de conocer la estructura de los hidrogeles con y sin ι -carragenina, se realizó una visualización a través del microscopio óptico, marca Olympus AX70, y fue posible observar la estructura de red mostrada en la Figura 48. Observándose una red de tres dimensiones, que en conjunción de los grupos hidrofílicos de PAA- co- PEG es capaz de absorber una gran cantidad de agua en su estructura. Esta red polimérica puede absorber rápidamente las moléculas de anilina

para posteriormente ser polimerizada *in situ*. De acuerdo con lo reportado por (Tang et al., 2008) la red de PAA-co-PEG que posee muchos grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ son buenos para la incorporación de las cadenas de polianilina.

En la Figura 48 a) y b), se observa la estructura del gel sin la incorporación de la ι -carragenina, y en c) con ι -carragenina, en donde en ambos materiales se muestra una estructura porosa y según lo reportado por *Pourjavadi*, esto permite una gran absorción de agua (Pourjavadi et al., 2007). Mostrando el hidrogel que contiene ι -carragenina una red más cerrada que en el caso que no se presenta.

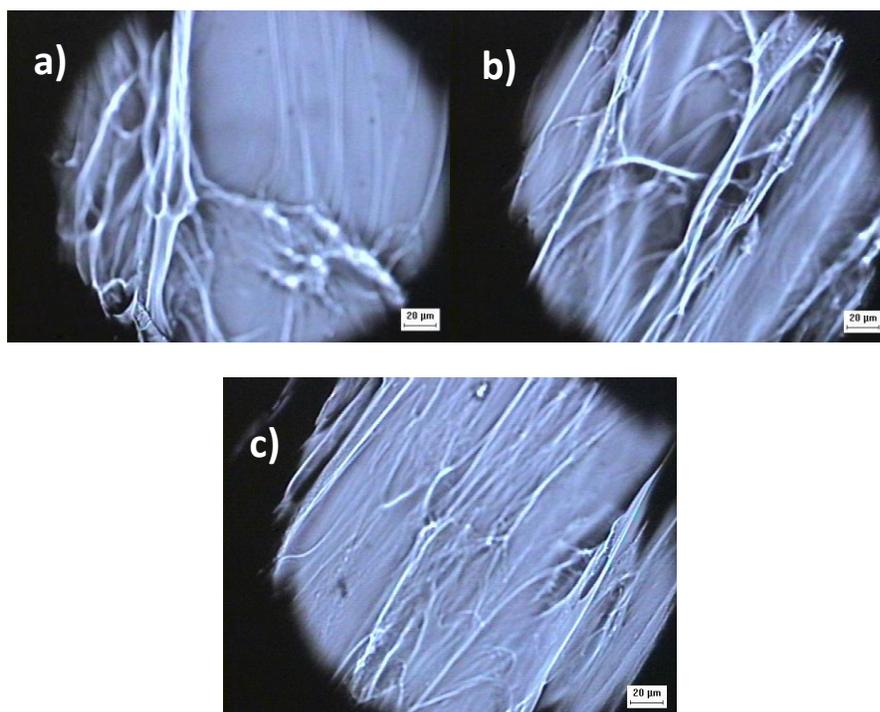


Figura 48. Imágenes tomadas con el microscopio óptico de a), b) H1 y c) H1 CRG

6.2.4 Absorción de agua de los hidrogeles

Los hidrogeles fueron evaluados para conocer la cantidad de agua absorbida por estos con respecto al tiempo, por medio de la Ecuación 9:

$$Abs. Agua = \frac{w - w_i}{w_i} * 100 \quad (9)$$

Dónde:

w_i : El peso del hidrogel seco

w : El peso del hidrogel tomado después de determinado tiempo.

A continuación, en la Figura 49 se muestran los resultados de absorción de agua de los hidrogeles H1, H2 y H3.

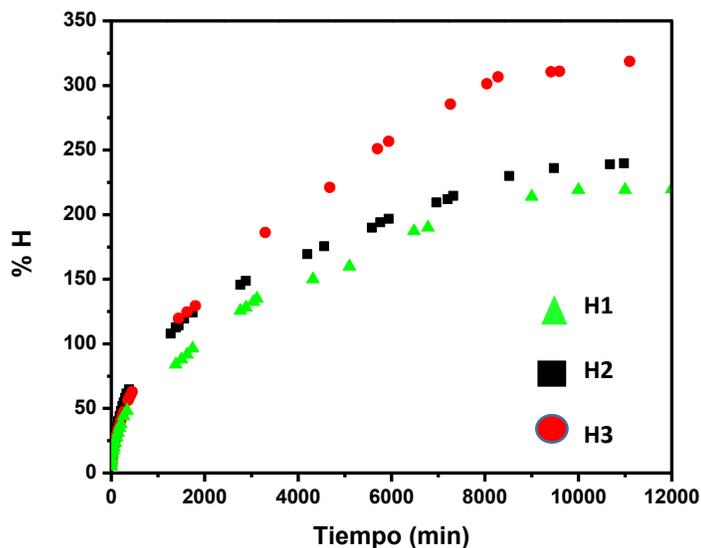


Figura 49. Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles H1, H2 y H3

Podemos observar que el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles varía con el tiempo, y esto es asociado a la cantidad de polietilenglicol en su estructura, a mayor cantidad de PEG, se absorbe agua con mayor rapidez, pero el gel comienza a perder

su estructura rígida y comienza a fluir a medida que transcurre el tiempo, como en el caso del hidrogel H2 y H3

De acuerdo a esta figura, el tiempo óptimo para el cargado del electrolito es de una semana y siendo el hidrogel H1 el elegido para continuar el trabajo, debido a que es capaz de llegar a un 200% de hinchamiento manteniendo un buen comportamiento con respecto a H2 y H3.

6.3 Electrolitos H1 ι-carragenina/ (C1-C6)

En la Figura 50, se muestra un esquema y las condiciones utilizadas para la formación de los electrolitos, primeramente, la formación del hidrogel y posteriormente la polimerización *in situ* del polímero conductor dentro del gel.

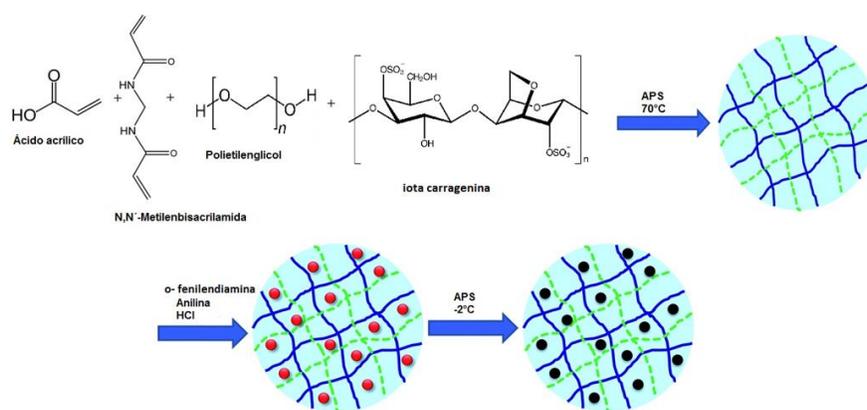


Figura 50. Método de síntesis para la formación de los electrolitos

6.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

La Figura 51 muestra los espectros de infrarrojo de los electrolitos con polianilina en diferentes concentraciones. Donde podemos observar los picos

relacionados con grupos O-H que aparecen entre $3300 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, además las bandas a 1730 y 1170 cm^{-1} son atribuidos al grupo carbonilo C=O y al enlace C-O-C. Estos resultados demuestran que están presentes una gran cantidad de grupos OH y COOH. Asimismo, observamos para estos electrolitos muestran un comportamiento similar entre ellos, los picos que aparecen a 1450 y 1400 cm^{-1} son atribuidos al enlace C-C de estiramiento de los anillos quinoide y benzoide de la polianilina (Liu, 2015).

De acuerdo con el análisis de espectroscopia de infrarrojo, se confirma que la polianilina se está formando dentro de la red polimérica, que es importante para una mejora significativa de la conductividad del electrolito en gel.

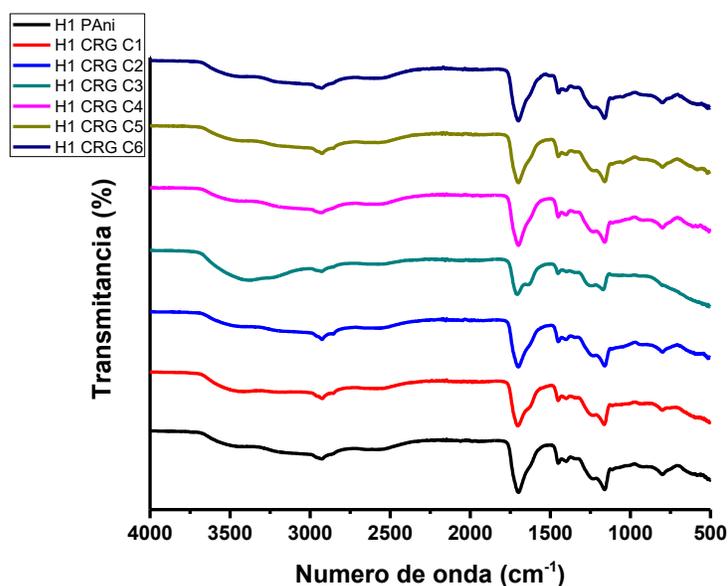


Figura 51. Espectroscopia de infrarrojo de los electrolitos correspondientes a la Familia 1

6.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 52, se muestra la pérdida de peso de los electrolitos de la Familia 1, en donde existe un aumento en la estabilidad térmica de los electrolitos al ir

aumentando la cantidad de polímero conductor dentro del gel, esto es debido a que este polímero conductor se descompone a mayor temperatura que la matriz de poli(ácido acrílico-co-etilenglicol). Los electrolitos muestran 3 descomposiciones muy marcadas, a 312°C se observa una caída asociada a la pérdida de compuestos volátiles, así como el comienzo de la descomposición del gel, la segunda caída a 440°C esta relaciona con la descomposición de la cadena de la polianilina y la tercera a 555°C representa la descomposición final del material (Lu et al., 2003).

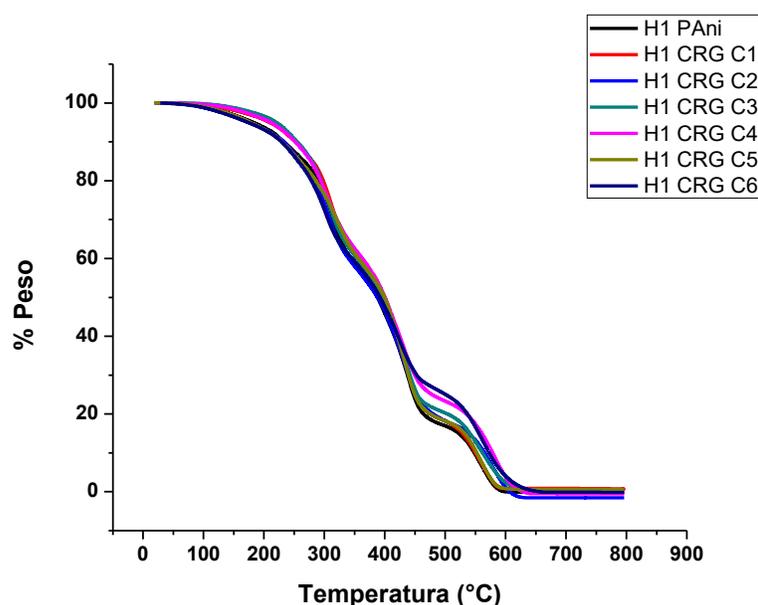


Figura 52. TGA electrolitos Familia 1.

6.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica, es una herramienta muy útil para la caracterización de los procesos de transferencia de carga en DSSC.

La expresión típica de conductividad iónica de un electrolito de polímero homogéneo está descrita por la Ecuación 10:

$$\sigma(T) = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (10)$$

Donde n_i es el número de portadores de carga, q_i es la carga de los iones y μ_i es la movilidad de los iones. La ecuación muestra que la cantidad y la movilidad de portadores de carga son los factores que afectan la conductividad iónica de electrolitos de polímero (Ng et al., 2015).

En la Figura 53, se observa la gráfica de Nyquist para los 2 blancos de la Familia 1, esto en un arreglo de celda simétrica, ambos materiales fueron cargados en la solución de yodo, y de acuerdo con el análisis teórico realizado por *Watanabe* y *Ogata* (1987) dos semicírculos aparecen en el espectro de impedancia en una celda simétrica, el que aparece a altas frecuencias corresponde a la impedancia del electrolito en bulto (*bulk*) y otro a bajas frecuencias está relacionada con la impedancia entre interfases. Podemos observar que H1 polianilina, presenta una impedancia menor en bulto (*bulk*) que en el caso de H1 ι-carragenina, el semicírculo a bajas frecuencias presenta igualmente una impedancia menor, pero en el caso se resistencia del electrolito es menor para H1 ι-carragenina, estos resultados indican que tanto la polianilina como la ι-carragenina tienen efectos diferentes dentro del electrolito.

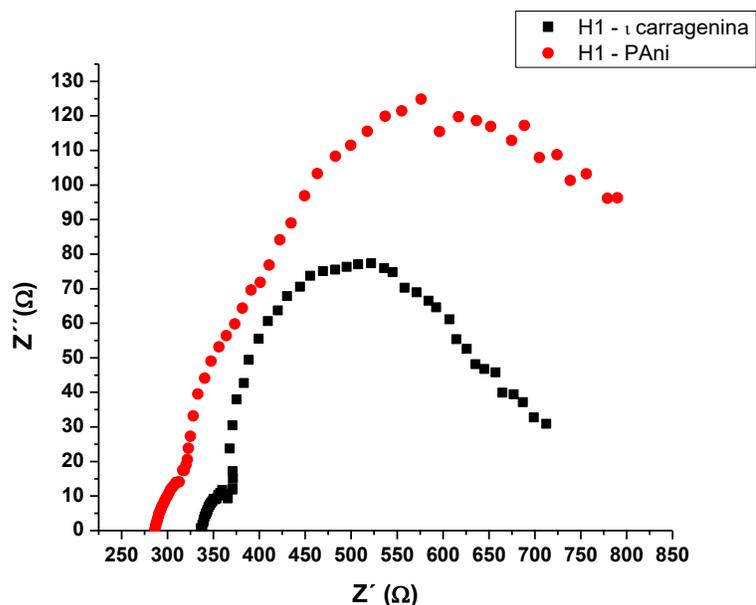


Figura 53. Espectros de impedancia para los blancos de los electrolitos de la Familia 1

En la Figura 54, se presenta el diagrama de Nyquist de los electrolitos de la Familia 1 en una celda simétrica, en donde no se observa un comportamiento regular, esto está asociado a que no existe un control en las propiedades eléctricas de la polianilina dentro del hidrogel, básicamente en el tamaño de las cadenas de polianilina (Sestrem, 2010). Sin embargo, se observa una disminución notable en R_s para estos materiales, indicando que la utilización de la polianilina y de la ι -carragenina proporcionan una disminución de resistencia, que en el caso que se usan por separado, esto es debido a que se cuenta con dos mecanismos de conducción dentro del electrolito, una conducción por electrones debido a la polianilina y una conducción iónica por la ι -carragenina.

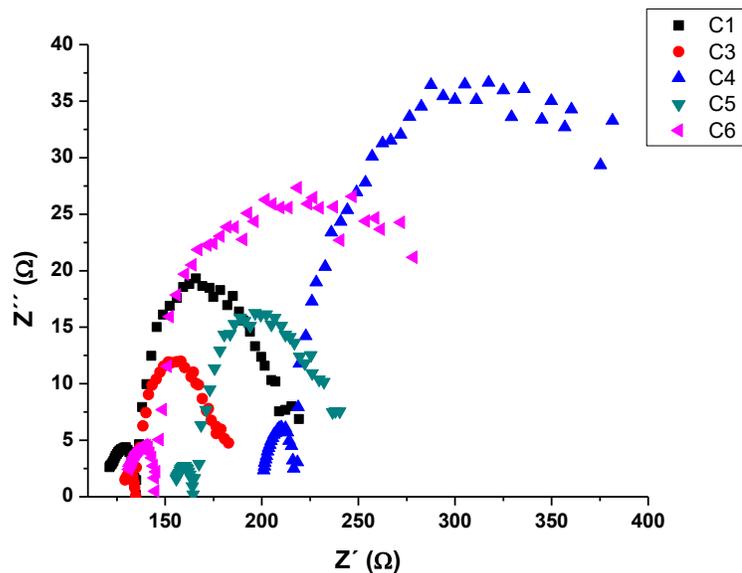


Figura 54. Espectros de impedancia de los electrolitos de la Familia 1

6.4 Electrolitos H1 μ carragenina/ (AO7-AO13)

6.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

El análisis de espectroscopia de infrarrojo a los blancos de los polímeros conductores usados dentro del hidrogel H1, se realizó con la finalidad de observar bandas que indicaran la presencia de estos polímeros dentro de la matriz del gel.

En la Figura 55, se muestran estos espectros y no se aprecia un cambio significativo entre estos electrolitos comparados con el hidrogel H1, a 3389 cm^{-1} aparece la banda perteneciente a grupos OH, además, aparecen las bandas a 1450 y 1400 cm^{-1} son atribuidos a las bandas C=C de los anillos quínoides y benzoides de los polímeros conductores, indicando la integración de estos en el gel (Li et al., 2014).

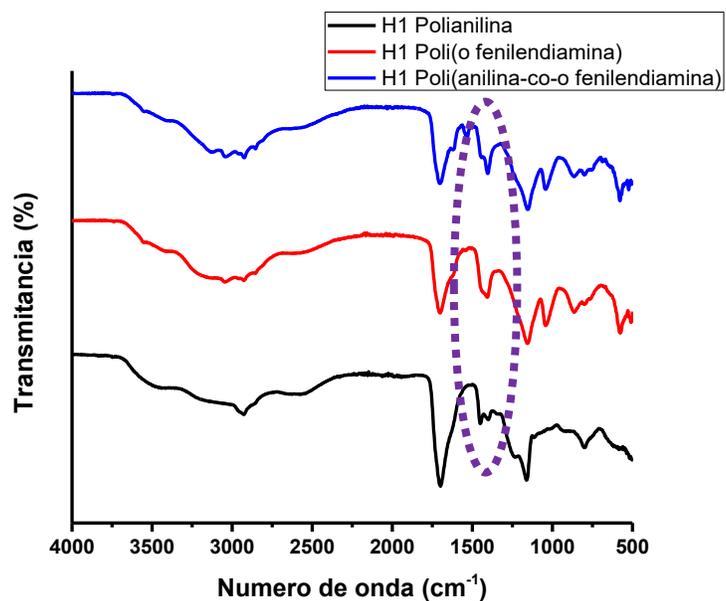


Figura 55. Espectroscopia de infrarrojo de los electrolitos con los blancos

En la Figura 56, se muestran los espectros de infrarrojo de los electrolitos de la Familia 2, en donde se observa un comportamiento similar entre ellos, mostrando el mismo comportamiento que el espectro de H1 ι-carragenina, y mostrando las bandas descritas anteriormente que indican la presencia del polímero conductor dentro del gel.

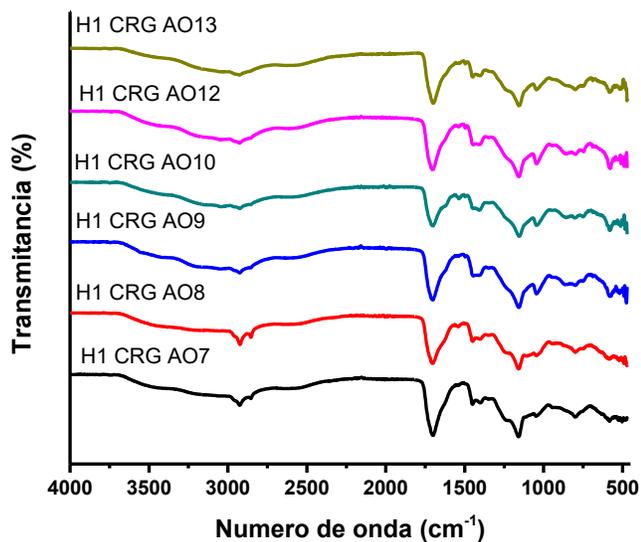


Figura 56. Espectros de infrarrojo de los electrolitos correspondientes a la Familia 2.

6.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de estos electrolitos fue estudiada por análisis termogravimétrico, con condiciones desde temperatura ambiente hasta 800°C, a una velocidad de 10°C/min, en atmosfera inerte. En la Figura 57, se puede observar tres descomposiciones dentro del material, la primera a 279°C es debido a la degradación térmica de moléculas de bajo peso molecular, así como la pérdida de agua que estuviera dentro del electrolito, la segunda descomposición se presenta a 404°C asociada a la descomposición del copolímero y a 560°C se lleva a cabo la última descomposición del electrolito.

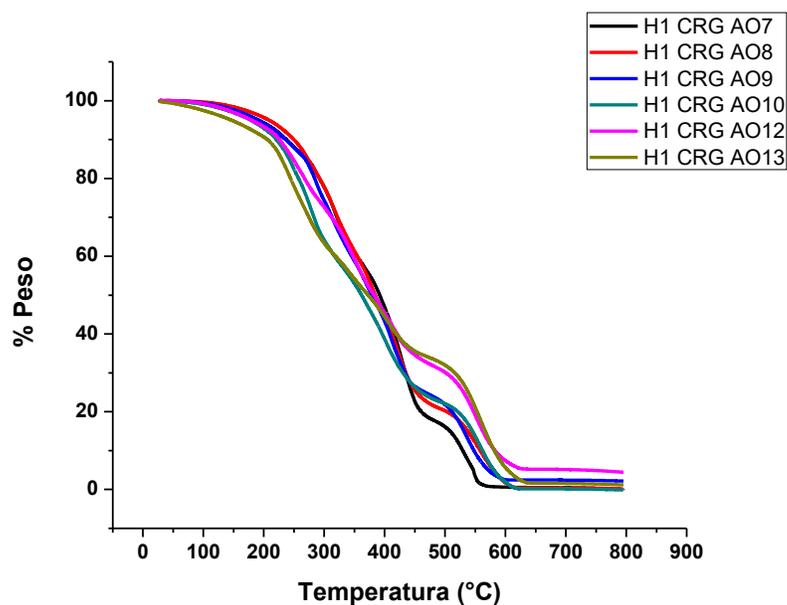


Figura 57. Análisis termogravimétrico de los electrolitos de la Familia 2

6.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 58, podemos observar las gráficas de impedancia electroquímica de los blancos de los electrolitos H1 con su respectivo polímero conductor, con la finalidad de conocer la resistencia que oponen estos materiales al transporte de carga, en los tres casos se observa un pequeño semicírculo, este está relacionado con la resistencia de la interfase del electrolito (Wei et al., 2007). El segundo semicírculo está relacionado con la resistencia en *bulk* dentro del material (Yuan et al., 2015).

Se observa en el caso de los blancos, que la resistencia para la transferencia de carga es menor en el copolímero que cuando se encuentran los homopolímeros.

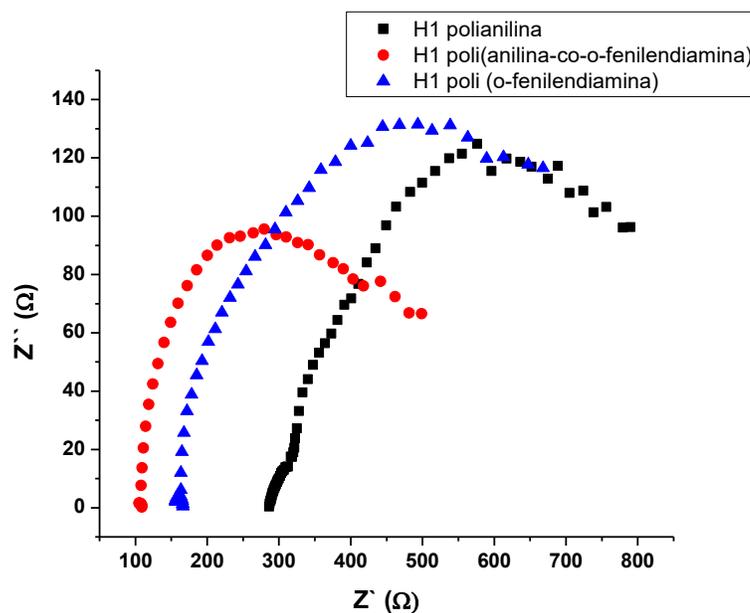


Figura 58. Diagrama de Nyquist de los electrolitos con los blancos cargados con la solución redox de yodo

En el caso de los compuestos H1 ι -carragenina + Familia 2 (Figura 59), se observa una clara disminución en la impedancia de ambos semicírculos cuando se incrementa la concentración del polímero conductor en el electrolito. Esto indica un crecimiento controlado de las cadenas del polímero conductor y esto se ve reflejado en un control de las propiedades eléctricas en estos materiales (Stejskal, 2015). Asimismo, encontramos que la resistencia del primer semicírculo no cambia en ninguno de los electrolitos.

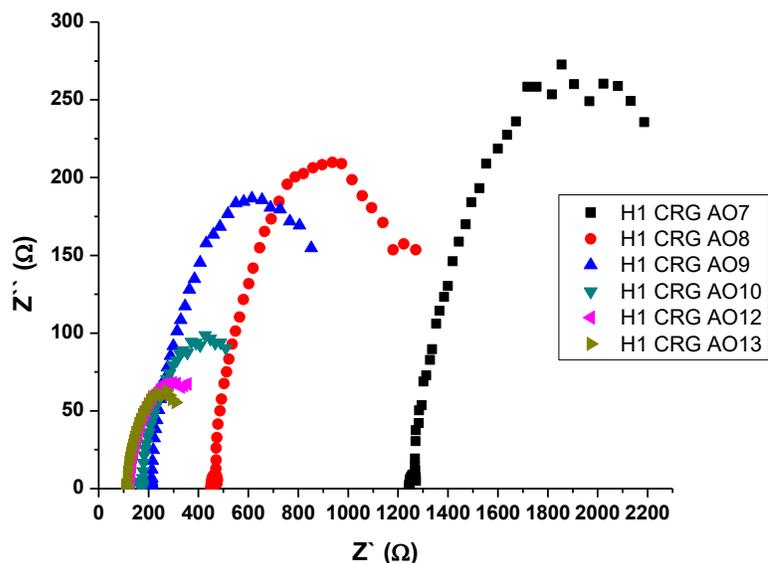


Figura 59. Diagrama de Nyquist de los electrolitos de la Familia 2

6.5 Fotoánodo

6.5.1 Capa de Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio ha sido un compuesto muy utilizado para la elaboración de DSSC, por su estabilidad, alto índice de refracción, fuerte capacidad de absorber luz UV (Nguyen et al., 2014). Este TiO_2 debe de cumplir con ciertas características para ser usadas en celdas solares sensibilizadas por colorante, las partículas deben de tener un tamaño nanométrico entre 20 y 70 nm, así como que su estructura cristalina debe ser anatasa (Lee and Kang, 2010).

En la Figura 60, podemos observar el difractograma de rayos X, en donde se muestra que el dióxido de titanio adquirido para la elaboración del fotoánodo se encuentran en la fase anatasa, con la orientación preferencial (1 0 1) a $2\theta = 25.36^\circ$.

Los demás picos de menor intensidad (0 0 4), (2 0 0), (2 0 4) y (2 1 5), son planos asignados a la fase anatasa del dióxido de titanio cristalino (Kanmani et al., 2016).

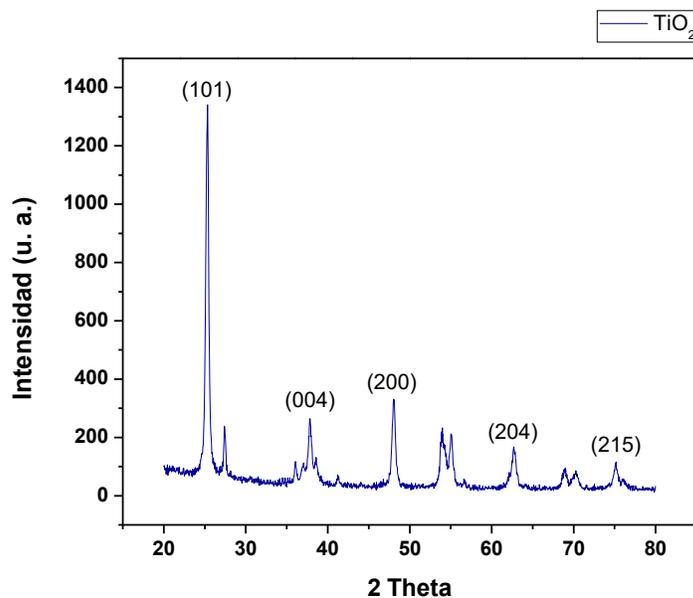


Figura 60. Difractograma de dióxido de titanio utilizado para la elaboración de fotoánodo.

6.5.2 Microscopia electrónica STEM

Por medio de microscopia electrónica, fue posible observar el tamaño y forma de las partículas de dióxido de titanio (TiO_2), en donde podemos observar que son esferas de alrededor de 20 nm (Figura 61).

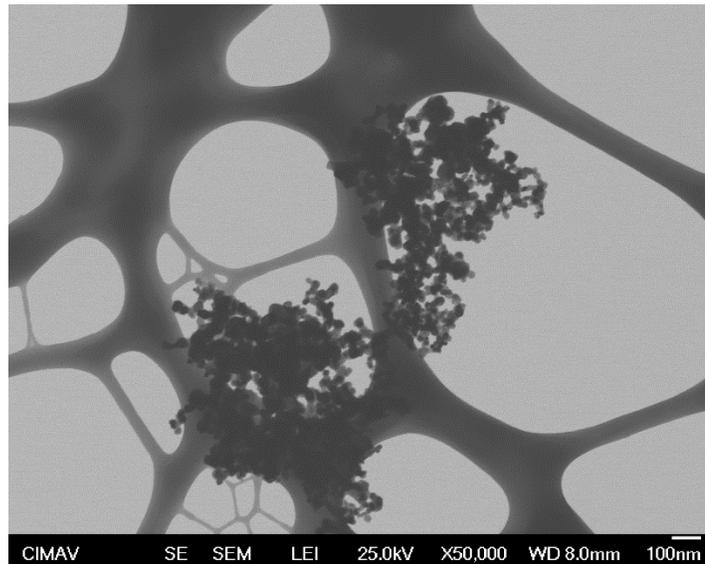
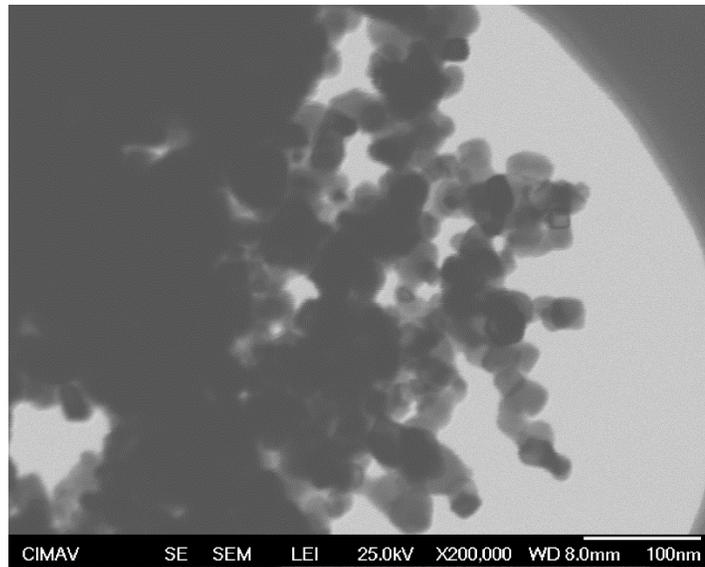


Figura 61. STEM de nanopartículas de Dióxido de titanio

El tamaño de las partículas de TiO_2 está relacionado con la eficiencia de la celda solar, a un menor tamaño de partícula se tiene una mayor eficiencia, esto es debido a que a menor tamaño de partícula se tiene una alta inyección de electrones debido a su mayor capacidad de absorción del colorante (Justin Raj et al., 2014).

6.6 Celda solar

6.6.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el objetivo de entender mejor la difusión de los electrones en el electrolito de una celda solar orgánica, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. En la Figura 62, se presenta la gráfica de Nyquist para las celdas solares con electrolitos H1 y H1 ι -carragenina.

Un diagrama de Nyquist común para una celda solar sensibilizada por colorante puede ser asociado a un circuito equivalente, en donde la información principal está dada por la resistencia en serie y en paralelo (Arof et al., 2013).

En la evaluación de la celda solar y para conocer los procesos electroquímicos que ocurren dentro de la celda, se utilizó el equipo Solartron 1260A en un rango de frecuencias de 1 Hz - 1 MHz con una amplitud de 10 mA de señal sinusoidal para obtener el espectro de impedancia en oscuridad. En donde podemos observar que todos los diagramas de Nyquist corresponden a lo reportado en la literatura, mostrando dos semicírculos, a altas frecuencias se encuentra R_s , seguida por un semicírculo que representa la resistencia a la transferencia de carga del par redox de yodo, el segundo semicírculo está asociado con la resistencia a la recombinación de electrones (Wei et al, 2007). En la Tabla 9, se encuentran los valores de resistencias para estas celdas solares, en donde se observa que al incorporar la ι -carragenina al hidrogel H1 existe una disminución en R_s y un aumento en R_p , esto indicando una menor resistencia a la transferencia de carga y una mayor resistencia a la recombinación de electrones.

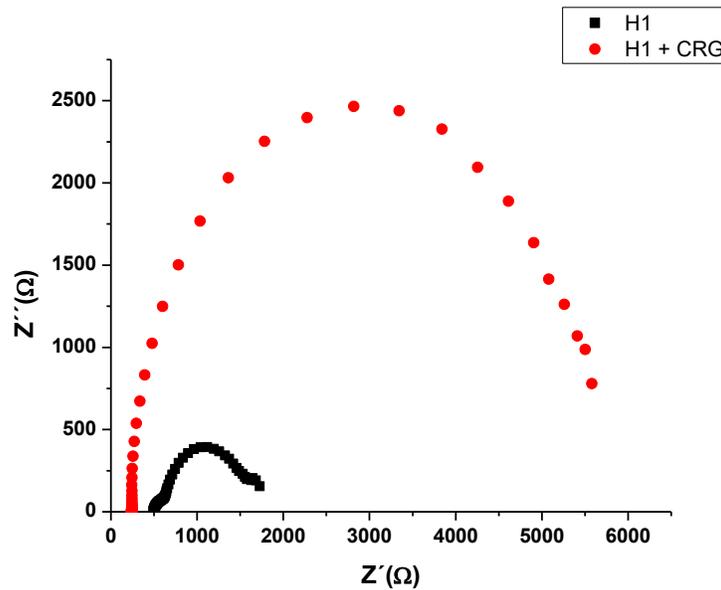


Figura 62. Espectroscopia de infrarrojo de las celdas con electrolitos H1 y H1+CRG

Tabla 9. Resistencia en serie y en paralelo para las celdas utilizando H1 y H1+CRG como electrolito.

Celda	R_s (Ω)	R_p (Ω)
H1	565	1325
H1 CRG	241.8	4846

En la Figura 63, se presentan los diagramas de Nyquist para las celdas solares elaboradas con el hidrogel H1 y con polianilina, poli(*o*-fenilendiamina) y poli(anilina-co-*o*-fenilendiamina) y en la Figura 64, las celdas elaboradas con H1 ι -carragenina con la incorporación de la mayor concentración de polímero de las Familias 1 y 2 (C6 y AO13). En la Tabla 10, se presentan las resistencias de cada una de estas celdas, en donde se observa que en el caso de los polímeros conductores individuales la

resistencia en serie para los tres casos es igual, la diferencia radica en la resistencia en paralelo, en donde el electrolito H1 poli(o-fenilendiamina) es la que presenta una mayor R_p , seguido por el copolímero y por último el que contiene polianilina.

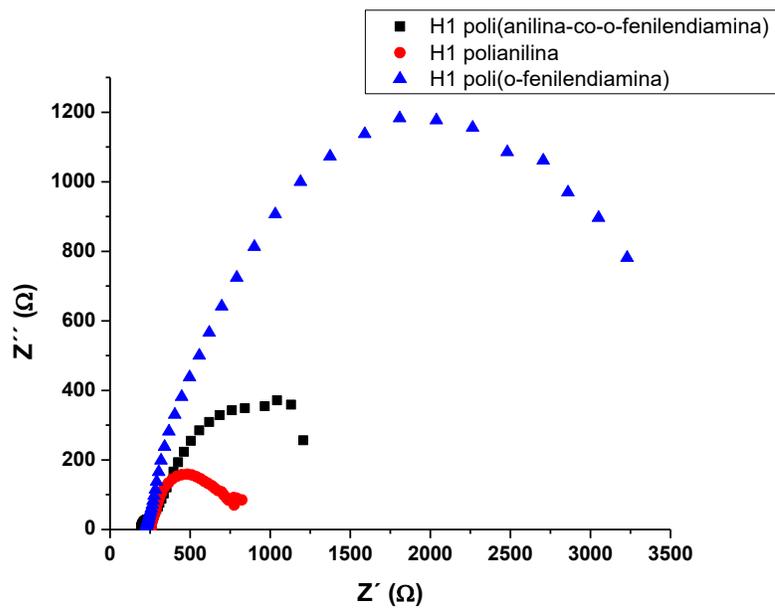


Figura 63. Espectroscopia de impedancia de las celdas con electrolitos H1 poli(anilina-co-o-fenilendiamina), H1 polianilina, H1 poli(o-fenilendiamina)

Al incorporar la ι-carragenina, se presenta una disminución significativa en R_s y un aumento en R_p , este comportamiento fue observado por *Bella y col.*, quienes lo adjudican a la presencia de enlaces iónicos en la ι-carragenina, que proporcionan un aumento en la conductividad iónica.

La incorporación de polímeros conductores dentro de una matriz polimérica proporciona una conducción por electrones y se ve reflejado en una disminución en R_s (Yuan et al., 2013).

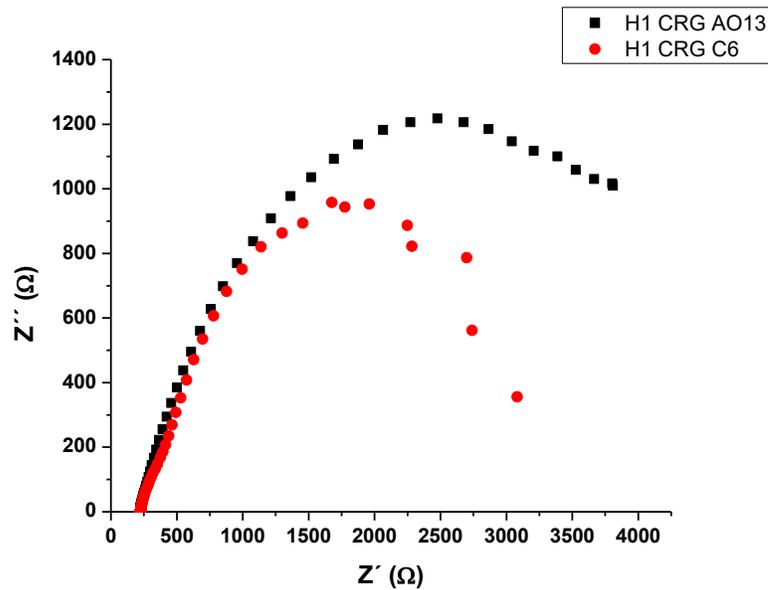


Figura 64. Espectroscopia de impedancia de las celdas con electrolitos H1 CRG AO13 y H1 CRG C6

Tabla 10. Resistencias en serie y paralelo de las celdas con electrolitos H1 poli(anilina-co-o-fenilendiamina), H1 polianilina, H1 poli(o-fenilendiamina), H1 CRG AO13 y H1 CRG C6

Celda	R_s (Ω)	R_p (Ω)
H1 Poli(Ani-co-o-fda)	227	1542
H1 PAni	263	440
H1 poli(o-fda)	225	3591
H1 CRG AO13	213	4448
H1 CRG C6	221	3060

Según los resultados de impedancia mostrados, los electrolitos sintetizados, son buenos candidatos para su utilización como electrolitos en gel para DSSC.

6.6.2 Eficiencia

La eficiencia de las celdas solares desarrolladas se evaluó en un simulador solar Oriel LCS-100, con una potencia de entrada de 1 sol (100 mW/cm^2).

Las curvas J vs V se muestran en la Figura 65 y los parámetros de celda que corresponden para estas celdas solares se muestran en la Tabla 11. La DSSC que usa electrolito líquido que sirvió como referencia en este estudio mostró una eficiencia de conversión de 2.5%, asimismo se observa que la incorporación de la ι -carragenina produce un efecto de aumento de FF y que aumentar el polímero conductor en el hidrogel también se mejora la eficiencia de las celdas solares. Se observa también que los valores V_{oc} son similares en todos los casos, esto es debido a que el valor de voltaje de circuito abierto es mayormente determinado por la diferencia entre el nivel de energía de Fermi del electrón en el fotoánodo de TiO_2 y el potencial de las especies del par redox de yodo (Li et al., 2014).

El valor de J_{sc} aumenta, al incrementarse la habilidad de transporte de carga del electrolito, así como también su actividad electrocatalítica (Kanmani et al., 2016).

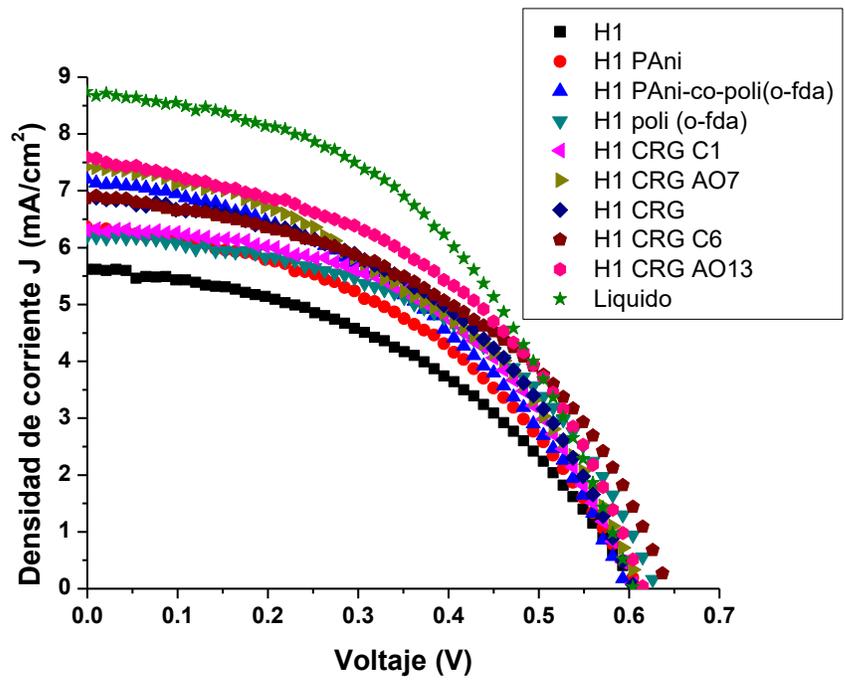


Figura 65. Gráfica J- V de celdas elaboradas con electrolitos en gel

Tabla 11. Parámetros de las DSSCs fabricadas con varios electrolitos en gel

Celda	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Líquido	8.74	0.604	0.4735	2.5
H1	5.62	0.604	0.4384	1.48
H1 PAni	6.37	0.615	0.4371	1.71
H1 copolímero	7.21	0.593	0.4311	1.84
H1 poli (o-fda)	6.18	0.626	0.4862	1.88
H1 CRG C1	6.31	0.604	0.4985	1.9
H1 CRG AO7	7.42	0.615	0.4198	1.92
H1 CRG	6.88	0.604	0.4748	1.97
H1 CRG C6	6.87	0.648	0.4579	2.03
H1 CRG AO13	7.59	0.615	0.4654	2.17

7 CONCLUSIONES

Fueron sintetizados seis compuestos de polianilina y seis compuestos poli(anilina-co-o-fenilendiamina), ambos dopados con ι -carragenina, por medio de polimerización oxidativa *in situ*, y se comprobó con ayuda de espectroscopia de infrarrojo la formación de los enlaces iónicos sulfato – anilinio.

Por medio de las técnicas de UV-vis y voltametría cíclica se comprobó la formación del copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina), mostrando que éste polimeriza en estructura de escalera o unidades de fenazina.

La conductividad eléctrica de los biocompositos fue menor cuando se incorpora el copolímero poli(anilina-co-o-fenilendiamina), esto indica que la copolimerización de estos monómeros genera cadenas de menor longitud, lo que se ve reflejado en una disminución en la capacidad conductiva. Mientras que la voltametría cíclica muestra que la incorporación de la ι -carragenina provoca una disminución en la capacidad electroactiva de ambos polímeros conductores.

Los resultados de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, indicaron que el copolímero conductor presenta un comportamiento regular dentro del electrolito, debido a que proporciona un control sobre las propiedades eléctricas.

Las celdas solares elaboradas con la tinta N719, estudiadas por medio de impedancia electroquímica mostraron que la agregación de la ι -carragenina provee una disminución en la resistencia a la transferencia de carga y un aumento en la resistencia a la recombinación, esto asociado a sus enlaces iónicos, asimismo se logró

obtener una eficiencia máxima de 2.03 y 2.17% para la polianilina y poli(anilina-co-o-fenilendiamina), respectivamente.

Como conclusión final se tiene que las celdas solares sensibilizadas por colorantes, empleando electrolitos en gel, son dispositivos fotovoltaicos los cuales tienen un gran potencial de aplicación, debido a que su proceso de fabricación es más sencillo, además de que, con la utilización de electrolitos en gel resuelve el problema de la volatilización del par redox, dando un mayor tiempo de vida útil a la celda solar.

8 RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Es recomendable continuar investigando y trabajando en el diseño y optimización de este tipo de celdas solares, ya que es un campo de investigación muy prometedor. En cuanto a los electrolitos en gel, es necesario probar nuevos polímeros, los cuales contengan el par redox a base de yodo y el o los polímeros conductores, asimismo, estudiar la estabilidad con respecto al tiempo de los electrolitos.

Con el objetivo de lograr incrementar la eficiencia de este tipo de celdas solares, es necesario trabajar también sobre los otros materiales que conforman la celda, como el semiconductor, el cual comúnmente es de dióxido de titanio, pero pueden probarse polímeros conductores, también la formación de la película de éste material sobre el vidrio conductor por diferentes técnicas de depósito, como, por ejemplo, doctor blade, etc. y estudiar el efecto de los espesores de las películas. El desarrollo de nuevas tintas colectoras de luz, las cuales sean capaces de absorber en un mayor rango del espectro solar.

9 REFERENCIAS

- Acevedo, D. F., H. J. Salavagione, M. C. Miras, and C. A. Barbero, 2005, Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines: *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 259-269.
- Arof, A. K., H. K. Jun, L. N. Sim, M. Z. Kufian, and B. Sahraoui, 2013, Gel polymer electrolyte based on LiBOB and PAN for the application in dye-sensitized solar cells: *Optical Materials*, v. 36, p. 135-139.
- Bella, F., G. Griffini, M. Gerosa, S. Turri, and R. Bongiovanni, 2015a, Performance and stability improvements for dye-sensitized solar cells in the presence of luminescent coatings: *Journal of Power Sources*, v. 283, p. 195-203.
- Bella, F., N. N. Mobarak, F. N. Jumaah, and A. Ahmad, 2015b, From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: An intriguing approach: *Electrochimica Acta*, v. 151, p. 306-311.
- Campo, V. L., D. F. Kawano, D. B. d. Silva Jr, and I. Carvalho, 2009, Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review: *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 167-180.
- Camurri, G., P. Ferrarini, R. Giovanardi, R. Benassi, and C. Fontanesi, 2005, Modelling of the initial stages of the electropolymerization mechanism of o-phenylenediamine: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 585, p. 181-190.
- Cao, F., G. Oskam, and P. C. Searson, 1995, A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell: *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 17071-17073.
- Chen, S.-A., and L.-C. Lin, 1995, Polyaniline Doped by the New Class of Dopant, Ionic Salt: Structure and Properties: *Macromolecules*, v. 28, p. 1239-1245.
- Chopin, T., and E. Whalen, 1993, A new and rapid method for carrageenan identification by FT IR diffuse reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material: *Carbohydrate Research*, v. 246, p. 51-59.
- Dai, T., X. Qing, Y. Lu, and Y. Xia, 2009, Conducting hydrogels with enhanced mechanical strength: *Polymer*, v. 50, p. 5236-5241.
- Di Rosa, M., 1972, Biological properties of carrageenan: *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 24, p. 89-102.
- Doan, T. C. D., R. Ramaneti, J. Baggerman, H. D. Tong, A. T. M. Marcelis, and C. J. M. van Rijn, 2014, Intrinsic and Ionic Conduction in Humidity-Sensitive Sulfonated Polyaniline: *Electrochimica Acta*, v. 127, p. 106-114.
- Gratzel, M., 2001, Photoelectrochemical cells: *Nature*, v. 414, p. 338-344.
- Hassan, S., and T. Yasin, 2014, Synthesis of radiation crosslinked poly(acrylic acid) in the presence of phenyltriethoxysilane: *Radiation Physics and Chemistry*, v. 97, p. 292-297.
- Hino, T., T. Namiki, and N. Kuramoto, 2006, Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers: *Synthetic Metals*, v. 156, p. 1327-1332.

-
- Holze, R., 2011, Copolymers—A refined way to tailor intrinsically conducting polymers: *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 10479-10492.
- Jayaweera, E. N., C. S. K. Ranasinghe, G. R. A. Kumara, W. M. N. M. B. Wanninayake, K. G. C. Senarathne, K. Tennakone, R. M. G. Rajapakse, and O. A. Ileperuma, 2015, Novel Method to Improve Performance of Dye-sensitized Solar Cells Based on Quasi-solid Gel-Polymer Electrolytes: *Electrochimica Acta*, v. 152, p. 360-367.
- Justin Raj, C., S.-K. Kim, K.-H. Yu, and H.-J. Kim, 2014, Photo-electrochemical properties of variously-sized titanium dioxide nanoparticle-based dye-sensitized solar cells: *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 26, p. 354-359.
- Kang, E. T., K. G. Neoh, and K. L. Tan, 1998, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states: *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 277-324.
- Kanmani, S. S., N. Rajamanickam, and K. Ramachandran, 2016, Eosin yellowish dye sensitized solid state solar cells with titanium dioxide electrodes composed of nanoparticles/nanowires: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 767, p. 174-181.
- Kumar, R., V. More, S. P. Mohanty, S. S. Nemala, S. Mallick, and P. Bhargava, 2015, A simple route to making counter electrode for dye sensitized solar cells (DSSCs) using sucrose as carbon precursor: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 459, p. 146-150.
- Lan, Z., J. Wu, J. Lin, and M. Huang, 2007, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with a novel efficient absorbent for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid: *Journal of Power Sources*, v. 164, p. 921-925.
- Lee, K., and H. Kim, 2004, Polymer photovoltaic cells based on conjugated polymer-fullerene composites: *Current Applied Physics*, v. 4, p. 323-326.
- Lee, Y., and M. Kang, 2010, The optical properties of nanoporous structured titanium dioxide and the photovoltaic efficiency on DSSC: *Materials Chemistry and Physics*, v. 122, p. 284-289.
- Li, Q., Q. Tang, L. Lin, X. Chen, H. Chen, L. Chu, H. Xu, M. Li, Y. Qin, and B. He, 2014, A simple approach of enhancing photovoltaic performances of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by integrating conducting polyaniline into electrical insulating gel electrolyte: *Journal of Power Sources*, v. 245, p. 468-474.
- Liu, Q., 2015, Preparation of PAA-g-PEG/PANI Polymer Gel Electrolyte and Its Application in Quasi Solid State Dye-Sensitized Solar Cells, *in* J. Wu, ed., China, Wiley Online Library.
- Losito, I., F. Palmisano, and P. G. Zambonin, 2003, o-Phenylenediamine Electropolymerization by Cyclic Voltammetry Combined with Electro Spray Ionization-Ion Trap Mass Spectrometry: *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 4988-4995.
- Lu, X., C. Y. Tan, J. Xu, and C. He, 2003, Thermal degradation of electrical conductivity of polyacrylic acid doped polyaniline: effect of molecular weight of the dopants: *Synthetic Metals*, v. 138, p. 429-440.

-
- Lu, X., W. Zhang, C. Wang, T.-C. Wen, and Y. Wei, 2011, One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications: *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 671-712.
- Ng, H. M., S. Ramesh, and K. Ramesh, 2015, Efficiency improvement by incorporating 1-methyl-3-propylimidazolium iodide ionic liquid in gel polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: *Electrochimica Acta*, v. 175, p. 169-175.
- Nguyen, T. T., V. N. Tran, and T. C. Bach, 2014, Influences of metallic doping on anatase crystalline titanium dioxide: From electronic structure aspects to efficiency of TiO₂-based dye sensitized solar cell (DSSC): *Materials Chemistry and Physics*, v. 144, p. 114-121.
- Parsa, A., and S. Ab Ghani, 2008, Electrocopolymerization of aniline and ortho-phenylenediamine via facile negative shift of polyaniline redox peaks: *Polymer*, v. 49, p. 3702-3708.
- Parsa, A., M. Sadeghi, M. Maleki, S. Parhizkar, and S. A. Ghani, 2014, Free radical scavenging activity of homo and copolymer of aniline and para-phenylenediamine prepared in ZnCl₂ medium: *Electrochimica Acta*, v. 127, p. 34-38.
- Pielichowski, K., 1997, Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline: *Solid State Ionics*, v. 104, p. 123-132.
- Pourjavadi, A., S. Barzegar, and F. Zeidabadi, 2007, Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of κ-carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems: *Reactive and Functional Polymers*, v. 67, p. 644-654.
- Prokeš, J., J. Stejskal, I. Křivka, and E. Tobolková, 1999, Aniline-phenylenediamine copolymers: *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1205-1206.
- Pron, A., and P. Rannou, 2002, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors: *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 135-190.
- Rani, M., R. Ramachandran, and S. Kabilan, 2010, A facile synthesis and characterization of semiconducting p-phenylenediamine–aniline copolymer: *Synthetic Metals*, v. 160, p. 678-684.
- Razykov, T. M., C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, and H. M. Upadhyaya, 2011, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects: *Solar Energy*, v. 85, p. 1580-1608.
- Rinaudo, M., 2008, Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials: *Polymer International*, v. 57, p. 397-430.
- Rodrigues, P. C., M. c. P. Cantão, P. Janissek, P. C. N. Scarpa, A. L. Mathias, L. P. Ramos, and M. A. B. Gomes, 2002, Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization: *European Polymer Journal*, v. 38, p. 2213-2217.
- Sahito, I. A., K. C. Sun, A. A. Arbab, M. B. Qadir, and S. H. Jeong, 2015, Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC: *Electrochimica Acta*, v. 173, p. 164-171.
- Salih, R. A., 2010, Synthesis, identification and study of electrical conductivity of the doped poly aniline: *Arabian Journal of Chemistry*, v. 3, p. 155-158.

-
- Sestrem, R. H., D. C. Ferreira, R. Landers, M. L. A. Temperini, and G. M. do Nascimento, 2010, Synthesis and spectroscopic characterization of polymer and oligomers of ortho-phenylenediamine: *European Polymer Journal*, v. 46, p. 484-493.
- Shirakawa, H., E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH): *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 578-580.
- Siva, T., K. Kamaraj, and S. Sathiyarayanan, 2014, Electrosynthesis of poly(aniline-co-o-phenylenediamine) film on steel and its corrosion protection performance: *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 1807-1815.
- Stejskal, J., 2015, Polymers of phenylenediamines: *Progress in Polymer Science*, v. 41, p. 1-31.
- Su'ait, M. S., M. Y. A. Rahman, and A. Ahmad, 2015, Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs): *Solar Energy*, v. 115, p. 452-470.
- Tang, Q., J. Wu, H. Sun, J. Lin, S. Fan, and D. Hu, 2008, Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure: *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 215-219.
- Tonosaki, T., T. Oho, K. Isomura, and K. Ogura, 2002, Effect of the protonation level of poly(o-phenylenediamine) (PoPD) on the ac impedance of humidity-sensitive PoPD/poly(vinyl alcohol) composite film: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 520, p. 89-93.
- Turquois, T., S. Acquistapace, F. A. Vera, and D. H. Welti, 1996, Composition of carrageenan blends inferred from ¹³C-NMR and infrared spectroscopic analysis: *Carbohydrate Polymers*, v. 31, p. 269-278.
- Wang, S., Q.-X. Zhang, Y.-Z. Xu, D.-M. Li, Y.-H. Luo, and Q.-B. Meng, 2013, Single-step in-situ preparation of thin film electrolyte for quasi-solid state quantum dot-sensitized solar cells: *Journal of Power Sources*, v. 224, p. 152-157.
- Wei, T. C., C. C. Wan, and Y. Y. Wang, 2007, Preparation and characterization of a micro-porous polymer electrolyte with cross-linking network structure for dye-sensitized solar cell: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, p. 1892-1897.
- Wei, Y., G.-W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, 1992, Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline: *Polymer*, v. 33, p. 314-322.
- Xiang, C., Q. Xie, J. Hu, and S. Yao, 2006, Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant copolymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope: *Synthetic Metals*, v. 156, p. 444-453.
- Yavuz, A. G., A. Uygun, and H. Kaplan Can, 2011, The effect of synthesis media on the properties of substituted polyaniline/chitosan composites: *Carbohydrate Research*, v. 346, p. 2063-2069.
- Yuan, J., D. Mecerreyes, and M. Antonietti, 2013, Poly(ionic liquid)s: An update: *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1009-1036.

-
- Yuan, S., Q. Tang, B. He, and L. Yu, 2015, Conducting gel electrolytes with microporous structures for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells: *Journal of Power Sources*, v. 273, p. 1148-1155.
- Yun, S., J. N. Freitas, A. F. Nogueira, Y. Wang, S. Ahmad, and Z.-S. Wang, Dye-sensitized solar cells employing polymers: *Progress in Polymer Science*.
- Zhang, Z., Z. Wei, and M. Wan, 2002, Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids: *Macromolecules*, v. 35, p. 5937-5942.
- Ćirić-Marjanović, G., 2013, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications: *Synthetic Metals*, v. 177, p. 1-47.