



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Sede Bogotá

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENOS DISUSTITUIDOS REGIOREGULARES PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Sara Urrego Riveros

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENOS DISUSTITUIDOS REGIOREGULARES PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Sara Urrego Riveros

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Química

Director:

Oscar Rodríguez Bejarano, Dr. Sc.

Codirector:

Cesar Augusto Sierra A., Ph.D.

Línea de Investigación:

Síntesis Química

Grupos de Investigación:

Materiales Semiconductores y Energía Solar

Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2013

Este trabajo se lo dedico a mi Papá y a mi Mamá, que sacaron adelante a Paula Andrea, Nicolás Eduardo, Daniel Felipe, Juansebastian y a mí, haciéndonos personas excelentes, amorosas, éticas y buenas profesionales.

Agradecimientos

Para comenzar quisiera agradecer a Dios, por guiar mi camino y acompañarme en cada paso que doy sin importar la poca importancia que a veces le doy.

A mis padres por los que hoy estoy acá, gracias a ellos por darme el amor, cariño y apoyo necesario sin importar que tan terca fuera.

A mis hermanos, a Paula por su cariño y amor que me impulsan cada día, a Nicolás Eduardo por enseñarme el criterio con el que deben hacerse las cosas, a Daniel Felipe por confiar en mí y enseñarme a creer en mí, y a Juansebastián por su honestidad y alegría que llenan mis días.

Al profesor Oscar Rodríguez quien no es solo mi director, por lo que le agradezco su criterio y enseñanzas, sino también por convertirse en un gran amigo que ha acompañado mi camino en pregrado y posgrado.

Al profesor Gerardo Gordillo, quien es como un padre de ciencia para mí, y por quien estoy aquí gracias a sus consejos. Además por su ímpetu y fortaleza que han hecho de mí una gran investigadora.

Al profesor Cesar Sierra quien me dejó pertenecer a uno de los mejores grupos de investigación en fisicoquímica orgánica, gracias a ello pude fortalecer mis conocimientos en síntesis química y su importancia de aplicarlo a algo útil.

A los profesores Cristian Ochoa, Ricaute Rodríguez, Eduard Romero quienes me apoyaron también ante cualquier duda tanto en síntesis orgánica como en caracterización de materiales.

A mis amigos de vida, Edilene, Mayra, Jimmy, Yury, Miyer, Katerine, Tatiana, Paula, Francis, María Fernanda, Chamo y Mikel, por darme alegrías, por enseñarme a tener criterio en mis decisiones, por estar ahí en mis tristezas, por ayudarme a crecer como persona, por enseñarme a que es una verdadera amistad sin ser necesario años y años de conocerse. A su vez quisiera agradecer a una gran persona para [mimí](#), Boy Piening, quien me dio su apoyo y su fortaleza para seguir y cumplir mis sueños.

A mis compañeros de macromoléculas, Francis, Tatiana, Paula, Carlos, Brian y Sandra, quienes siempre estuvieron ahí en los momentos más complicados de mi tesis, por enseñarme que la diversidad en los tópicos los une la misma ciencia, esta hermosa ciencia llamada Química.

A mis compañeros de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Camilo, Jhon Michael, Daniel, Alejandro, Hugo y Mikel por retarme científicamente, por hacerme crecer como profesional y por enseñarme que no hay barreras para los sueños, que hay más allá de estas paredes blancas, de la ciudad, de las fronteras del país.

Finalmente quisiera agradecer al programa de Jóvenes investigadores de Colciencias 2011 “Virginia Gutiérrez de Pineda”, el cual me dio el soporte económico para desarrollar parte de esta maestría.

Resumen

La necesidad de buscar alternativas energéticas limpias para suplir las necesidades de la humanidad en el futuro, ha llevado a la ciencia a considerar fuentes como el viento y el sol, por las innumerables ventajas que tienen al ser renovables y permanentes. Para aprovecharlas es importante el desarrollo de aplicaciones prácticas que permitan su masificación, razón por la cual se propone la síntesis de materiales semiconductores orgánicos que puedan utilizarse en dispositivos fotovoltaicos que sean más accesibles y eficientes a los que se usan hoy en día.

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis de materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas, dirigidos a dispositivos que sean de menor costo al del actual. En este se muestran los resultados de la síntesis del poli-3,4-diisobutoxitiofeno mediante la polimerización oxidativa de su monómero, y cuya estructura fue corroborada mediante RMN, MALDI-TOF y FT-IR. Se obtuvieron como resultados de su caracterización óptica un ancho de banda de bajo valor ($E_g=1.98-2.06$ eV) y baja eficiencia de fluorescencia ($\Phi= 0.0056$). Se hizo la polimerización electroquímica del monómero sobre tres electrodos diferentes obteniéndose que el sustrato sobre el cual se electropolimeriza más favorablemente es sobre FTO. Estas excelentes propiedades encontradas abren la posibilidad de que este material pueda ser utilizado en celdas solares orgánicas como material tipo *p* dentro de la capa activa. Adicionalmente, el bajo costo de su síntesis (aproximadamente \$650.000.00 por 0.20g) lo hace un material con potencial en la fabricación de dispositivos de menor costo. El estudio de las películas depositadas por *spin coating* de mezcla poli-3,4-diisobutoxitiofeno y PCBM, los cuales actúan como material tipo *p* y *n*, respectivamente, dentro de la capa activa, muestra que estas deben formarse a bajas velocidades y se les debe hacer un tratamiento térmico a 80°C para lograr la reorganización de los sustituyentes alcoxi del polímero, lo cual mejora la absorción de luz visible y se disminuye la eficiencia de fluorescencia de la mezcla, probando así una buena interacción entre los dos materiales.

Palabras clave: Energía solar, Celdas solares orgánicas, polímeros semiconductores

Abstract

The need to find clean energy alternatives meeting the needs of humanity in the future has led the scientists take into consideration sources such as wind and sun due to their advantages being clean, renewable and over all permanent. In order to take advantage of them the development of practical applications for its massification plays an important role in the research. For this reason we propose that the synthesis of organic semiconductor materials which can be used in photovoltaic devices can be more accessible and efficient than those used nowadays.

The present work aims the synthesis of semiconducting materials with photovoltaic applications targeted at devices cheaper than the current costs. It shows the results of the synthesis of poly-3,4-diisobutoxythiophene by oxidative polymerization of the monomer, whose structure was confirmed by NMR, MOLDI-TOF and FT-IR. With optical characterization methods results for low bandwidth ($E_g = 1.98\text{-}2.06$ eV) and low fluorescence ($\Phi = 0.0056$) were obtained. The monomer electropolymerization was made under three electrodes, was founded that the best substrate for these was the FTO electrode. These excellent properties founded, open the possibility that this material can be used in organic solar cells as p-type material in the active layer and on top of that the low synthesis costs (approximately \$ 650.000.00 COP per 0.20 g) makes it a potential material in the manufacture of low cost devices. The study of depositing the films by *spin coating* of mixture of poly-3,4-diisobutoxythiophene and PCBM acting as p and n-type material within the active layer, respectively, shows that they have to be formed at low speeds as well as being annealed at 80°C for remodeling the alkoxy chains of the polymer, in order to on the one hand enhance the absorption in the visible light spectrum and on the other hand to decrease the fluorescence of the mixture, which in that way proves a good interaction between both materials.

Keywords: Solar energy, Organic solar cells, Semiconducting Polymers

Contenido

	Pág.
Resumen	VI
Lista de figuras.....	X
Lista de tablas	XIII
Lista de Símbolos y Abreviaturas	XIII
Introducción	1
1. Estado del arte	5
2. Materiales y Métodos.....	29
3. Síntesis y caracterización del compuesto 3 y PIBT	43
4. Electropolimerización del PIBT	64
5. Deposición de películas delgadas de PIBT	75
6. Conclusiones y Recomendaciones.....	87
PUBLICACIONES	89
Bibliografía	91

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares. ⁽²⁾	7
Figura 1.2. Espectro de radiación solar, con una iluminación a condiciones de AM 1.5 (línea negra). Espectro de absorción típica de un polímero de Band gap amplio (línea azul). Espectro de absorción típica de un polímero de Band gap pequeño (Línea roja). ⁽¹⁰⁾	9
Figura 1.3. a) Esquema de una celda solar de una sola capa. b) Brecha de energía entre el HOMO y LUMO para una celda solar de una sola capa. Tomado de (11).	10
Figura 1.4. Celda solar con heterojuntura. a) Esquema de la celda. b. Disposición de las bandas de energía	11
Figura 1.5. a) Sección transversal de celdas solares orgánicas tipo BHJ. b) Diagrama de bandas de energía de la CSO tipo BHJ con mejores eficiencias.	12
Figura 1.6. Estructuras químicas de los componentes principales de la configuración de la CSO que ha logrado mayores eficiencias.	13
Figura 1.7. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica	16
Figura 1.8. Procesos que influyen en la baja eficiencia de las CSO a). Recombinación geminal y proceso de fluorescencia b). Recombinación heterogénea.	16
Figura 1.9. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas PV. Superior: poli-(nitrato de azufre) (SN _x), poli-acetileno y el poli-(3-alkil-tiofeno). Inferior: poli-(p-fenilvinileno) (PPV), poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxo)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV), ciano-PPV (CN-PPV) y 2,1,3-Benzotiazoles, tieno [3,4-b] pirazina, quinoxalinas	17
Figura 1.10. Disposición de los politiofenos monosustituidos en la posición 3.	20
Figura 1.11. Condiciones de síntesis del método GRIM.	21
Figura 1.12. Condiciones de reacción de polimerización vía oxidativa con FeCl ₃ .	22
Figura 1.13. Mecanismo de la polimerización vía oxidativa, Adaptada de referencia ⁽²⁹⁾ .	22
Figura 1.14. Esquema de los procesos más importantes del <i>spin coating</i> . Adaptado de (36).	25
Figura 2.1. Esquema del trabajo desarrollado.	29

Figura 2.2. Ruta de síntesis empleada para la obtención del 3,4-diisobutoxitiofeno (Compuesto 3)	30
Figura 2.3. Ruta sintética para obtener el PIBT	32
Figura 3.1. Espectro FT-IR del compuesto 2	44
Figura 3.2. Espectro de ^1H RMN del compuesto 2	45
Figura 3.3. Espectro de ^{13}C RMN del compuesto 2.	45
Figura 3.4. Esquema de síntesis del compuesto 3 por la ruta indirecta	46
Figura 3.5. Espectro FT-IR del compuesto 3.	47
Figura 3.6. Espectro ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) del compuesto 3.....	48
Figura 3.7. Ampliación de las señales del espectro ^1H RMN del compuesto 3 a) Ampliación de las señales A, B y C. b) Ampliación de la señal B.....	48
Figura 3.8. Espectro ^{13}C RMN (400 MHz, CDCl_3) del compuesto 3.....	49
Figura 3.9. Espectro de masas MOLDI-TOF del PIBT sintetizado.....	50
Figura 3.10. Estructura aproximada del PIBT sintetizado.....	51
Figura 3.11. Espectro FT-IR del PIBT sintetizado.....	51
Figura 3.12. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) del PIBT	52
Figura 3.13. Comparación de los espectros Uv-vis de una solución de compuesto 3 (2.45 mM) y PIBT (3.98 mM) en cloroformo.....	53
Figura 3.14. Espectro Uv-vis de soluciones de PIBT en diferentes solventes.....	54
Figura 3.15. Gráficos de $(h\nu A)^2$ vs $h\nu$ de las soluciones de PIBT en clorobenceno, cloroformo, diclorobenceno, diclorometano, o-Xileno y tolueno.	55
Figura 3.16. Diagrama esquemático del proceso de transferencia de carga del polímero en solución. Los procesos intra-moleculares son los que tienen mayor importancia. Tomado de (44).....	56
Figura 3.17. Espectro de fluorescencia en estado sólido del PIBT.....	57
Figura 3.18. a. Espectros de absorción y b. Espectros de emisión de tres disoluciones de PIBT en clorobenceno.....	58
Figura 3.19. Relación lineal entre la intensidad integrada de fluorescencia y la absorbancia de tres soluciones de PIBT en cloroformo.....	59
Figura 3.20. Voltamperograma obtenido de película de PIBT depositada sobre ITO, a partir de una solución de PIBT en clorobenceno 2.6%, fabricada por drop casting. Velocidad: 100 mV/s	60
Figura 3.21. Voltamperograma obtenido de película de PIBT depositada sobre FTO, a partir de una solución de PIBT en clorobenceno 2.6%, fabricada por drop casting. Velocidad: 100 mV/s	60
Figura 3.22. Curva de TGA para el PIBT, realizada en atmósfera de N_2	62
Figura 4.1. Voltamperogramas obtenidos de la electropolimerización sobre una solución del 3,4-diisobutoxitiofeno (compuesto 3) 3.5 mM. Velocidad de Barrido 100 mV/s. Sobre diferentes electrodos a) vidrio/FTO 4 ciclos b) vidrio/FTO/Pt 60 ciclos c) vidrio/ITO 120 ciclos	65
Figura 4.2. Voltamperogramas de la caracterización electroquímica de las películas de PIBT electropolimerizadas sobre diferentes electrodos de trabajo y en electrolito soporte NaClO_4 0.12 M .Velocidad de barrido: 100 mV/s. a) Vidrio/FTO b) Vidrio/FTO/Pt c) Vidrio/ITO.....	67

Figura 4.3. Espectros de absorción Uv-vis del PIBT electrosintetizado sobre a) ITO y sobre b) FTO.....	69
Figura 4.4. Imagen de fluorescencia del PIBT electropolimerizado sobre sustrato de vidrio/ITO.	69
Figura 4.5. Imágenes de AFM que muestra la morfología de la superficie de vidrio/ITO (a,c) y de vidrio/ITO/PIBT (b,d) electropolimerizado tamaño de la imagen 5x5 μm . Dos (a,b) y tres dimensiones (c,d)	71
Figura 4.6. Imágenes de AFM que muestra la morfología de la superficie de vidrio/FTO (a,c) y de vidrio/FTO/PIBT (b,d) electropolimerizado tamaño de la imagen 5x5 μm . Dos (a,b) y tres dimensiones (c,d)	72
Figura 4.7. Ampliación de las imágenes de AFM en dos dimensiones del vidrio/FTO (a) y del Vidrio/FTO/PIBT electropolimerizado.....	73
Figura 5.1. Comparación de los espectros Uv-vis de las soluciones de PIBT en a) cloroformo, b) diclorobenceno y c) diclorobenceno, y las películas formadas a partir de estas soluciones.	76
Figura 5.2. Espectro FT-IR de la película de PIBT formada sobre disco de KBr comparada con el espectro del PIBT sólido	77
Figura 5.3. Espectros de absorción de los experimentos realizados mediante la técnica de <i>spin coating</i> , a partir de una solución al 1% de PIBT en a) clorobenceno y b) diclorobenceno.....	78
Figura 5.4. Espectros de absorción de Uv-vis de películas fabricadas por <i>spin coating</i> utilizando las condiciones del experimento V, de mezclas de PIBT: PCBM (1:1), (1.8:1) y (1.2:1); comparadas con los espectros de PIBT y PCBM por separado.....	79
Figura 5.5. Difractograma de una película de PIBT fabricada mediante <i>spin coating</i> y del vidrio utilizado como soporte para los estudios	80
Figura 5.6. Esquema gráfico de la distribución de las cadenas y anillos del PIBT sobre el sustrato. Adaptado y tomado de ⁽⁵³⁾	81
Figura 5.7. Espectro Uv-vis del estudio de recocido de películas delgadas de PIBT a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).	82
Figura 5.8. Difractogramas del estudio de recocido de películas delgadas de PIBT a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).	83
Figura 5.9. Espectro Uv-vis del estudio de recocido de películas delgadas de mezcla PIBT:PCBM (1.8:1) a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).	83
Figura 5.10. Difractogramas del estudio de recocido de películas delgadas de mezcla PIBT:PCBM (0.97:0.55) a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido) y con el del PCBM	84
Figura 5.11. Imágenes de microscopía de fluorescencia del estudio del recocido de películas de PIBT (a,c,e,g,i) y mezcla PIBT:PCBM (b,d,f,g,h,j) a diferentes temperaturas sin recocido (a y b) a 80°C (c y d), 120°C (e y f), 140°C (g y h) y 160°C (i y j).....	85

Lista de tablas

Tabla 2.1. Experimentos realizados para determinar condiciones de <i>Spin Coating</i> , a partir de soluciones 1% PIBT en clorobenceno y diclorobenceno.	39
Tabla 3.1. Parámetros ópticos obtenidos (Longitud de onda de máxima absorción, extinción molar (ϵ) y Band gap óptico (E_g)) del PIBT en diferentes solventes	55
Tabla 4.1. Potenciales redox resultantes del PIBT electropolimerizado sobre diferentes electrodos y comparados con el PIBT* sintetizado sobre FTO/Pt e ITO	68

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Abreviatura	Término
PEDOT:PSS	(poli (3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato)
Ni(dppp)Cl ₂	[1,3-bis(diphenylphosphino)- propane]dichloronickel(II)
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methylester
ACN	Acetonitrilo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CCD	Cromatografía de capa delgada
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
Uv-vis	Espectro Ultravioleta-visible (Uv-vis)
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
(C ₄ H ₉) ₄ N(PF ₆)	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
PIBT	Poli-(3,4-diisobutixitiofeno)
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)

Símbolo	Término
ϵ	Coeficiente de Extinción molar
h	Constante de Planck
α	Constantes propias del solvente, soluto y sustrato para la determinación del espesor de las películas fabricadas por <i>spin coating</i>
k	
Φ	Eficiencia cuántica

ν	Frecuencia
λ	Longitud de onda
η	Índice de refracción
ω	velocidad angular
c	Velocidad de la luz

Acrónimo	Término
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
Eg	Ancho de banda de energía (Band gap)
CSO	Celda Solar Orgánica
HT-HT	Configuración cabeza-cola o unión en carbonos 2 y 5 del anillo de tiofeno (head tail-head tail)
DRX	Difracción de rayos X
PV	Efecto fotovoltaico (photovoltaic effect)
EF	Espectroscopía de fluorescencia
IR-ATR	Epectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada
BHJ	Heterojuntura en solución (Bulk heterojunction)
AFM	Microscopía de fuerza atómica (Atomic Force microscope)
LUMO	Orbital molecular desocupado menor energía (Lowest unoccupied molecular orbital)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest occupied molecular orbital)
FTO	Óxido de estaño dopado con Flúor (Fluorine doped Tin oxide)
ITO	Óxido de estaño dopado con Indio (Indium doped Tin oxide)

Introducción

Recientemente, en una cumbre mundial de energía se estableció que la demanda energética mundial crecerá más de un tercio en el período que va desde el 2012 hasta el 2035, por lo cual el desarrollo de métodos para el aprovechamiento de las fuentes renovables, no emisoras de CO₂ ha cobrado vital importancia para asegurar la sostenibilidad del sistema energético mundial. ⁽¹⁾

Entre estos métodos se encuentra el desarrollo de las celdas fotovoltaicas, que utilizando una fuente alternativa como el sol, permite la generación de electricidad aprovechando su radiación, sin emitir CO₂. Esta alternativa permite reducir los altos índices de contaminación por emisión de este gas, el cual es el principal causante del efecto invernadero. ⁽¹⁾

Actualmente, la fabricación de celdas o módulos solares está basada principalmente en dos tecnologías, la primera es la denominada tecnología de silicio mono- y poli-cristalino o de primera generación y la segunda es la denominada tecnología de películas delgadas o de segunda generación; esta última permite fabricar módulos fotovoltaicos a costos significativamente más bajos que los de silicio. Sin embargo las dos tecnologías tienen en común procedimientos costosos y complejos, empleando materias primas poco abundantes en la corteza terrestre, y a veces muy tóxicas. En consecuencia se ha generado una gran expectativa por las tecnologías emergentes y las nuevas celdas solares que aunque aún no son económicamente competitivas frente a las celdas tradicionales, tienen una gran proyección debido a las ventajas ofrecidas.

Entre estas novedosas alternativas se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes (en algunas áreas les llaman simplemente tintas) y las celdas solares orgánicas (CSO), las cuales utilizan dentro de su estructura materiales orgánicos de bajo costo de producción, se fabrican con técnicas de producción baratas y con baja emisión de subproductos tóxicos. En las primeras la tinta orgánica es absorbida en óxido de titanio (TiO_2) poroso logrando eficiencias de conversión de luz solar en electricidad de hasta del 11.4%, sin embargo uno de sus mayores inconvenientes es el uso de electrolitos acuosos que disminuyen su tiempo de vida útil. ^(2; 3)

Por su parte las CSO presentan dentro de su capa activa moléculas orgánicas pequeñas o polímeros semiconductores, y sus contactos eléctricos son metales u óxidos conductores transparentes. La máxima eficiencia lograda con este tipo de celdas en la actualidad es del 12% y fue alcanzada por la compañía alemana Heliatek. ⁽⁴⁾

Una de las principales ventajas que ofrece esta tecnología es la facilidad de procesamiento por técnicas de impresión con sustratos flexibles, que al utilizar una cantidad mínima de materia prima reduce el costo de producción del dispositivo considerablemente, facilitando la producción a gran escala del mismo. Por otro lado la flexibilidad y fácil manipulación de estos dispositivos, dado el tipo de material del sustrato en que se fabrican, diferentes al vidrio, permite usar las celdas no solo en forma de grandes y rígidos paneles solares sino también en cualquier otra superficie que tenga acceso al sol. Por ejemplo, tejados, ventanas, muros exteriores entre otros. En conclusión esta nueva tecnología es amigable con el ambiente, ya que no produce CO_2 y su fabricación a base de materiales orgánicos, la hacen muy atractiva; con la industria pues es rentable y de fácil manipulación y con la sociedad porque es económico y sostenible.

Al observar que con estas ventajas se puede llegar a posicionar este tipo de celdas como una solución a la problemática energética que tiene el mundo, aumentando el uso de esta tecnología en el ámbito global; las investigaciones se han incrementado y se centran en resolver las desventajas que presentan, entre las cuales se encuentra su baja eficiencia y su predisponibilidad a sufrir degradación. ⁽⁵⁾

Dichas investigaciones se enfocan en el desarrollo de nuevos materiales, usando moléculas orgánicas semiconductoras, fáciles de sintetizar, con un amplio rango de absorción del espectro solar y bajos procesos radiativos. También buscan que la

disposición de los materiales en la mezcla logre una mejor absorción de luz combinando los espectros de absorción de cada material. Como ejemplos de dichas disposiciones se encuentran las CSO tipo tándem en donde se disponen varias capas buffer-capas activas una sobre otra buscando captar mayor cantidad de luz, y las CSO invertidas con las que se espera dirigir mejor la luz proveniente del sol hacia la capa activa.

Así mismo se ha venido mejorando el revestimiento de la celda, aislándola y protegiéndola de la atmósfera, evitando así su degradación. Con estas mejoras se ha logrado aumentar la eficiencia, costo y estabilidad de estos dispositivos, los cuales son los pilares necesarios para la aplicación de dispositivos fotovoltaicos y así actuar como una alternativa frente a las energías ya posicionadas como son el petróleo, el gas y el carbón.

Como objetivo del presente trabajo se propuso realizar la síntesis de un politiofeno disustituido de bajo costo y fácil acceso con el cual se puedan fabricar películas delgadas de capa activa, formada a partir de la mezcla de este nuevo material con [6,6]-fenil-C61-ácido metil éster (PCBM), teniendo propiedades mejores o iguales que las obtenidas con la mezcla más utilizada en celdas solares orgánicas (p3HT: PCBM). Entre dichas propiedades se encuentran, la alta homogeneidad de la mezcla, la ausencia de procesos radiativos (fluorescencia) y el amplio rango de absorción del espectro solar.

Así mismo, este trabajo de investigación, junto a otros dos que se realizan de forma paralela, abren una nueva línea de investigación dentro del grupo de investigación en Materiales Semiconductores y Energía Solar, con la que se pretende, además de los desarrollos científicos en CSO, generar una conciencia ambiental, al utilizar al mínimo materiales tóxicos y de alto costo, tal como se venía trabajando anteriormente en el grupo al solo enfocarse en materiales semiconductores inorgánicos.

1. Estado del arte

El descubrimiento del efecto fotovoltaico (PV) se atribuye comúnmente a Becquerel, quien generó una fotocorriente al iluminar dos electrodos de platino, recubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa. Smith y Adams hicieron los primeros informes de fotoconductividad, en 1873 y 1876, respectivamente, trabajando con selenio. Sin embargo solo hasta el principio de la década de 1950, los laboratorios Bell comenzaron a aplicar este efecto a través de celdas solares inorgánicas basadas en silicio para producir energía eléctrica con una eficiencia del 6%. Debido a la crisis energética que sufrió el mundo en la década de los 70 se generaron las oportunidades para que el uso de la energía solar entrara en el mercado de energías alternativas al petróleo. ⁽⁶⁾ Durante los últimos 30 años esta tecnología ha evolucionado, sobre la base del amplio uso del silicio en la microelectrónica, mejorando el diseño y fabricación. Recientemente se han estado desarrollando otras celdas basadas en películas delgadas de semiconductores con una o con múltiples capas de los mismos; esta evolución ha surgido con el fin de evitar el uso de grandes cantidades de materiales tóxicos, bajar el costo de la energía generada y aumentar la eficiencia de conversión hasta el 40.7%. Con las mejoras realizadas y sus bajos costos, las celdas solares basadas en compuestos inorgánicos se han posicionado en el mercado de la energía aumentando su demanda en un 35 a 40% al llegar a producir 10.66 GW en 2009. ^(7; 3)

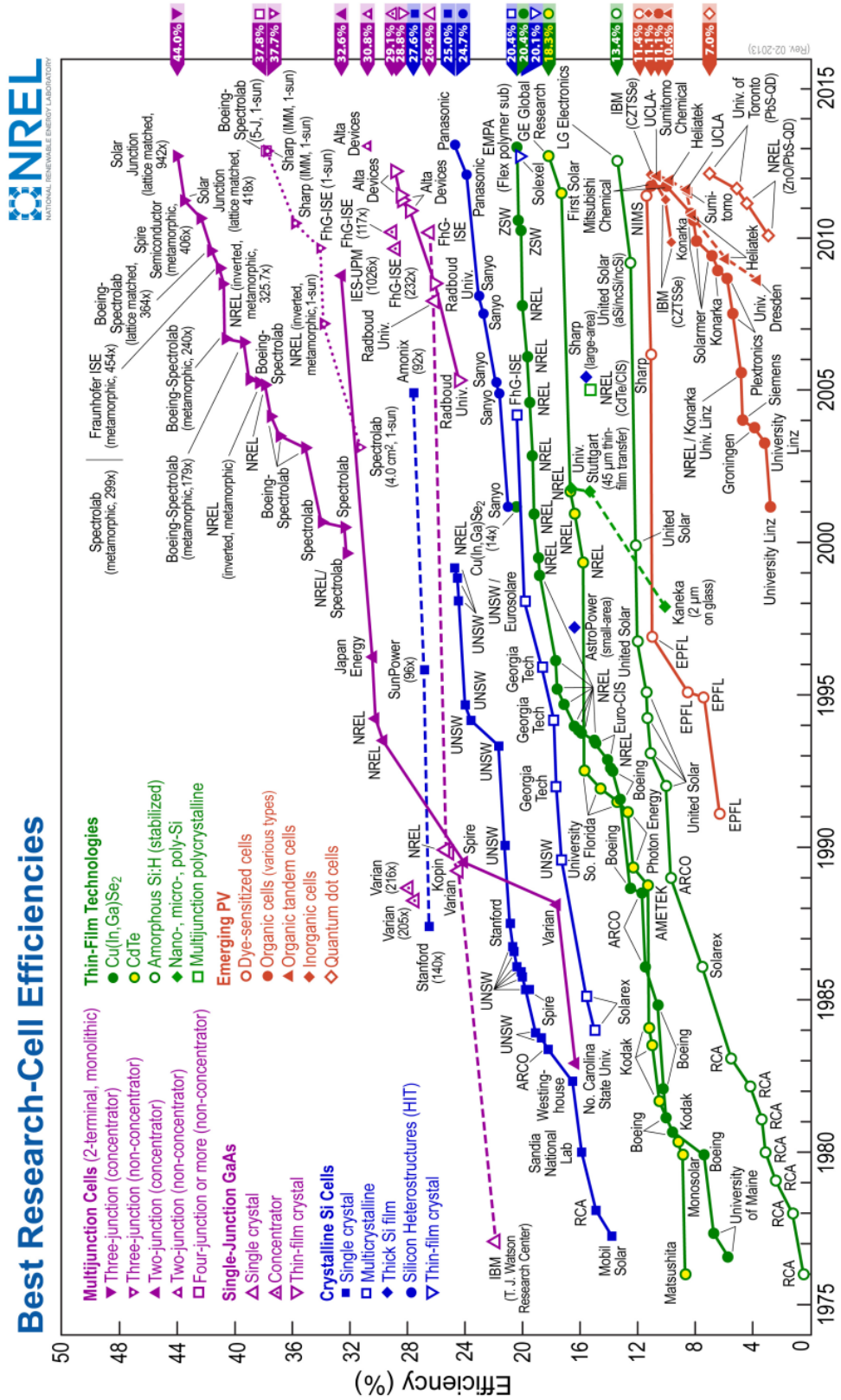
Paralelamente a la evolución que han tenido las celdas basadas en compuestos inorgánicos, en la última década se han desarrollado celdas solares basadas en nuevos materiales fotovoltaicos entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes o Dye Sensitized solar cell (DSSC) también conocidas como electroquímicas, y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores, las cuales han logrado eficiencias hasta del 12%. ⁽⁴⁾ Se ha encontrado que su rendimiento teórico puede llegar a ser similar a las celdas que utilizan semiconductores tradicionales, lo que permite pensar que en el futuro la relación eficiencia/costo de las celdas orgánicas sea mayor que la de otros tipos de celdas. ^(7; 3)

Por último se encuentran las celdas basadas en moléculas pequeñas las cuales se depositan por métodos físicos similares a las celdas solares inorgánicas. Recientemente se ha estudiado la inclusión de láminas de nanotubos de carbono o grafeno como electrodo y/o capa buffer mejorando el transporte eléctrico dentro de la celda solar orgánica. ⁽⁸⁾

En Figura 1.1 se muestra la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera, segunda y tercera generación. También aparecen los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados, mostrando el aumento sostenido en la eficiencia de fotoconversión de luz solar y de la misma manera una contribución cada vez más grande de tecnologías más atractivas tanto en el aspecto económico como ambiental. ⁽⁹⁾

Dentro de este recuadro no aparecen los recientes resultados que obtuvo la empresa alemana Heliatek logrando la máxima eficiencia alcanzada para los dispositivos fotovoltaicos emergentes, siendo de 12%; ⁽⁴⁾ sus estudios se han centrado en la mejora del material donador, empleando oligómeros de tiofeno y diferentes arquitecturas en la celda, mejorando así los procesos internos como recombinación y absorción de luz que son de gran importancia en el efecto fotovoltaico.

Figura 1.1. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares. (2)

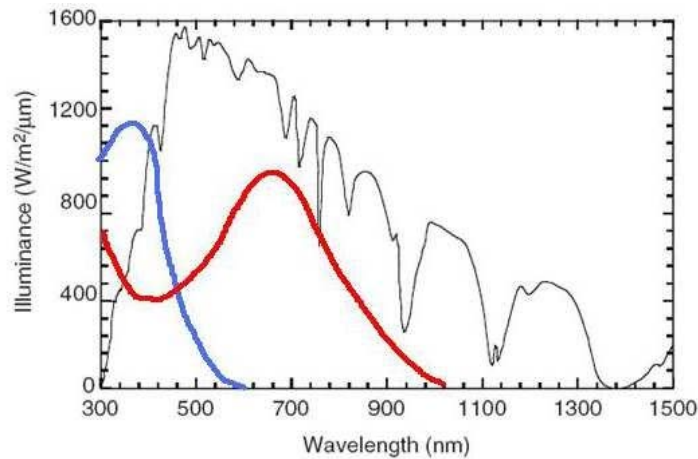


1.1 Requerimiento energético, espectro de luz solar

El más importante de los requisitos que deben presentar los dispositivos fotovoltaicos es la capacidad de absorción de la radiación solar. El sol es la fuente de energía renovable más importante de nuestro planeta liberando desde su corteza cerca de 3.86×10^{26} J cada segundo, siendo la energía de luz visible de la que más se recibe aporte. Sin embargo parte de la luz visible, cuando entra a la atmósfera terrestre se pierde por la absorción y reflexión de esta por parte del aire. De manera que la densidad de potencia de la energía solar incidente depende de las condiciones geográficas (latitud, hora, día, año).

La máxima absorción de energía proveniente del sol, se normaliza al espectro de masa/aire 1.5 (AM 1.5G) en la cual la densidad incidente de potencia estándar de 1000 W/m^2 se define como el valor de “1 sol” a una temperatura ambiente de 25°C , que incide en la tierra con un ángulo de 48.2° (ver Figura 1.2). Observando el espectro de radiación solar, se aprecia que la máxima potencia radiativa se encuentra a longitudes de onda entre 300 y 1000 nm. Los semiconductores orgánicos presentan un ancho de banda prohibida (Band gap, E_g) de aproximadamente 2.0 eV, por lo que solamente pueden absorber fotones con longitudes de onda cercanas a los 600 nm, que representan tan solo el 25% del máximo de energía solar (curva en azul de la figura 1.2). Para que un material pueda absorber entre 70 y 80% de la energía solar, se requieren que tenga un E_g de aproximadamente 1.2 eV (curva en rojo de la figura 1.2). Para absorber fotones con energías en un gran porcentaje del espectro solar se han creado celdas solares denominadas tipo Tándem, en las que se intercalan películas de materiales con los dos tipos de band gap.⁽¹⁰⁾

Figura 1.2. Espectro de radiación solar, con una iluminación a condiciones de AM 1.5 (línea negra). Espectro de absorción típica de un polímero de Band gap amplio (línea azul). Espectro de absorción típica de un polímero de Band gap pequeño (Línea roja).⁽¹⁰⁾



1.2 Evolución de las celdas solares orgánicas

Los semiconductores orgánicos son una alternativa menos costosa a los semiconductores inorgánicos como el silicio (Si), el telurio de cadmio (CdTe) y sulfuros y seleniuros de cobre, indio y galio (Cu[In,Ga]S,Se o CIGSS), puesto que son fáciles de procesar mediante técnicas no disponibles para los semiconductores inorgánicos cristalinos, y la materia prima es más asequible en el mercado.

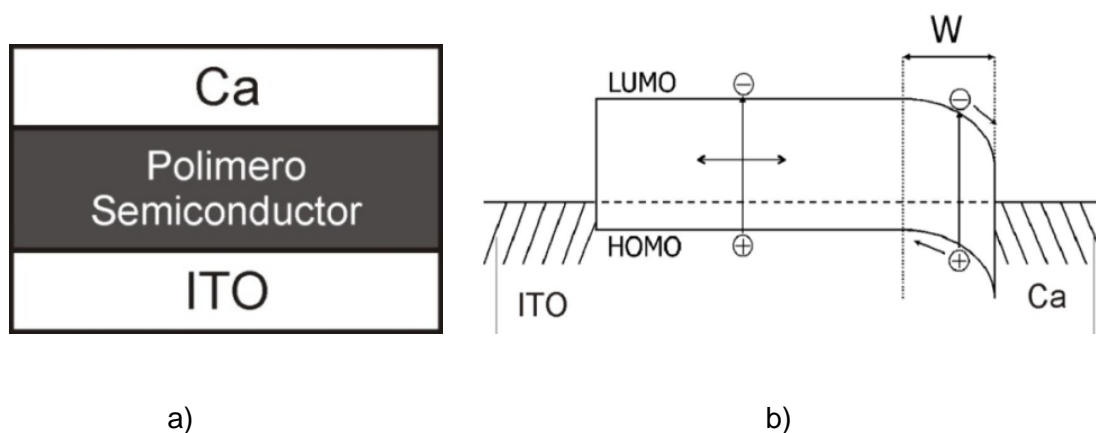
Materiales orgánicos, como por ejemplo, polímeros conjugados, compuestos de coordinación de metales con ligandos orgánicos (ftalocianinas de Zn, Ru o Cu) y derivados de fullereno o grafeno pueden mostrar las propiedades semiconductoras de un material tipo p o n. (5) Al tener coeficientes de absorción óptica altos, estos materiales ofrecen la posibilidad de que producir celdas solares delgadas (con espesores menores a 100 nm), requiriendo pequeñas cantidades de material disminuyendo también los costos.

Las celdas solares orgánicas (CSO) han ido evolucionando desde dispositivos basados en el efecto Schottky dentro de un polímero semiconductor desarrollado por Tang en 1986, (11) hasta celdas solares invertidas que tienen dentro de su estructura mezclas de polímeros semiconductores tipo p y n o moléculas que presentan dentro de su estructura características donador-aceptor. A continuación se muestra una breve explicación de la evolución de dos tipos de estas CSO.

1.2.1 Celdas solares orgánicas de una sola capa

Esta celda consiste de una capa de un polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tienen como función la generación de un campo eléctrico. Debido a la baja constante dieléctrica de los polímeros conjugados, la primera fotoexcitación no libera electrones ni huecos por separado, sino un excitón el cual es un par electrón y hueco. Este excitón al entrar en contacto con el cátodo por efecto Schottky, se disocia generando portadores de carga libre (electrones y huecos) que se dirigen hacia sus respectivos electrodos, generando la corriente eléctrica. Estos excitones solo tienen unas decenas de eV, lo que limita la eficiencia de conversión de potencia (PCE) a un 0.1%. En la Figura 1.3 se observa la composición y el diagrama de bandas de energía de este tipo de celdas. ⁽¹¹⁾

Figura 1.3. a) Esquema de una celda solar de una sola capa. b) Brecha de energía entre el HOMO y LUMO para una celda solar de una sola capa. Tomado de (11).



1.2.2 Celdas solares orgánicas bicapa

Estas celdas se basan en la unión heterogénea entre dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y de potenciales de ionización, es decir entre el material aceptor y donador, como se puede ver en la Figura 1.4. Esto favorece la disociación del excitón en la interface de los dos materiales en electrones que serán aceptados por el material con mayor afinidad electrónica (material aceptor), y en huecos que se moverán a través del material con menor potencial de ionización (material donador), generando la corriente

eléctrica tal como se mencionó en el proceso de funcionamiento. Sin embargo uno de los inconvenientes que presenta este tipo de celdas es que el excitón fotogenerado se disocia dentro de una longitud de difusión en la interfase donor/aceptor de aproximadamente 10 nm. Al fabricarse estas celdas, formando una capa de material sobre el otro, la distancia entre donor y aceptador es mayor a 10 nm, razón por la cual este tipo de celdas solo alcanzan un rendimiento de 3%.

Figura 1.4. Celda solar con heterojuntura. a) Esquema de la celda. b) Disposición de las bandas de energía



1.3 Celdas solares de heterojuntura en el volumen o Bulk Heterojunction (BHJ)

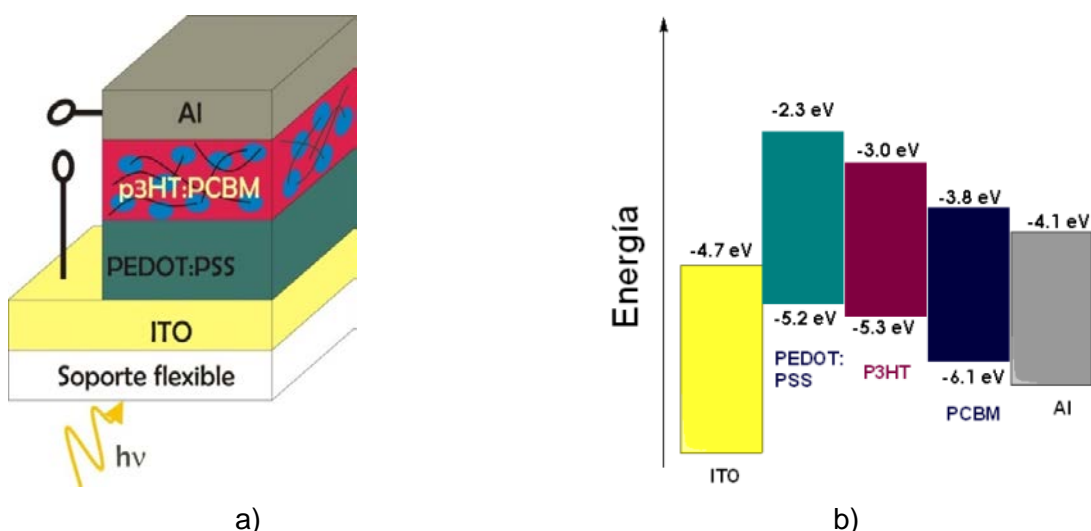
Con el mismo fin, de obtener mayores eficiencias, los diferentes estudios llevaron al desarrollo de un nuevo concepto de celda solar orgánica en la cual se corrigen los inconvenientes de los tipos de celdas ya mencionadas, y toma fuerza el concepto de unión heterogénea en el volumen (BHJ por sus siglas en inglés). Este tipo de celdas tiene como capa activa una película de delgada (100 nm de espesor aprox.) que está compuesta por una mezcla homogénea de un donador (polímero semiconductor altamente conjugado) y un aceptador de electrones (generalmente un derivado de fullereno), de forma tal que en cualquier punto dentro de la película se tiene una mezcla donador/aceptador, resolviendo el inconveniente de las celdas con heterojuntura, puesto que las redes interpenetrantes que se generan entre los dos materiales, aumentan las interfaces entre los dos materiales, disminuyendo la distancia entre ellos, favoreciendo el proceso de disociación del excitón y disminuyendo los procesos de recombinación, lo que incrementa

la eficiencia de las celdas solares orgánicas. Sin embargo es preciso describir de manera más detallada los componentes de esta *capa activa*.

La sección transversal de la configuración de la celda solar orgánica que utiliza como capa activa la mezcla poli-3-hexiltiofeno (p3HT, donador de electrones) y un derivado del fullereno (fenil-C61-butireato de metilo, PCBM, aceptor de electrones), se observa la Figura 1.5. Este tipo de configuración ha logrado tener una máxima eficiencia del 11.1% puesto que se continúa estudiando las mejoras de las características de la mezcla, el sustrato, el buffer y los electrodos. ^(9; 12)

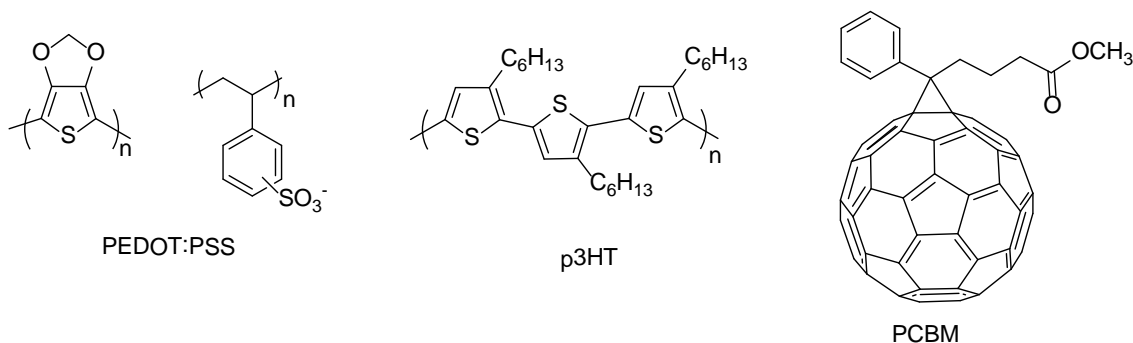
En este tipo de celdas la luz atraviesa el sustrato transparente (vidrio alcalino o polietileno), y es absorbida en su mayoría por la capa activa, dando lugar a la generación de la fotocorriente dentro del dispositivo. Por su parte, el contacto inferior debe tener propiedades adecuadas para conducir los huecos generados; generalmente se usa PEDOT:PSS (poli (3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato) sobre ITO, siendo el primero el que facilita el transporte de huecos desde la capa activa hasta el segundo, un semiconductor inorgánico transparente que actúa como ánodo. Finalmente una película de aluminio actúa como contacto superior. En la Figura 1.5b se muestra el diagrama de bandas de energía en la cual se puede observar los diferentes niveles HOMO y LUMO de los materiales que componen este tipo de celda y los potenciales de trabajo de los contactos eléctricos.

Figura 1.5. a) Sección transversal de celdas solares orgánicas tipo BHJ. b) Diagrama de bandas de energía de la CSO tipo BHJ con mejores eficiencias.



A continuación se realizara una breve explicación de los diferentes componentes de esta configuración, de la cual se ha obtenido una de las mayores eficiencias logradas para CSO. En la Figura 1.6 se pueden mostrar las estructuras químicas de estos componentes

Figura 1.6. Estructuras químicas de los componentes principales de la configuración de la CSO que ha logrado mayores eficiencias.



1.3.1 Ánodo: Óxido de Estaño dopado con Indio (indium doped tin oxide ITO)

El óxido de estaño dopado con Indio (ITO), se utiliza en las CSO como electrodo transparente, puesto que combina una alta transmitancia en un rango amplio del espectro de luz solar con una alta conductividad eléctrica; presenta una función de trabajo de 4.7 eV el cual le permite aceptar los huecos por parte del PEDOT:PSS y de la capa activa. A pesar de ser un oxido de estaño e indio, materiales que son escasos en la corteza terrestre, se sigue utilizando como ánodo en la mayoría de reportes de celdas solares orgánicas; sin embargo existen algunos reportes en los cuales basados en su preocupación del uso al mínimo de materiales tóxicos, han desarrollado tintas de plata sola o rejillas de plata sobre las cuales se forma una película de PEDOT:PSS para así poder sustituir al ITO. ^(13; 14; 15)

1.3.2 Material transportador de huecos: PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS se utiliza como transportador de huecos en las CSO, ya que mejora el transporte de estos en la interface del material donador y el ITO. Este material es altamente conductor, transparente en la región visible del espectro, tiene alta estabilidad térmica y es fácil de procesar depositándose mediante técnicas como *spin coating* sobre el ánodo. (16; 17)

En general se utiliza una suspensión en agua del material para ser procesado, sin embargo en estas condiciones y al ser altamente ácido tiende a degradar al ITO, por lo que investigaciones recientes se han dirigido al estudio del uso de solventes o aditivos para esta suspensión y así proteger la interfase PEDOT:PSS/ ITO, aumentando la estabilidad de la celda. (18; 19)

1.3.3 Material donador de electrones: P3HT

En los últimos 10 años se ha utilizado como material donador de electrones el p3HT, el cual presenta una alta absorción de luz a 466 nm en solución y posee un band gap de 1.9 eV. El P3HT tiene dos de las propiedades más importantes para ser utilizado como material donador, las cuales son: presentar una estructura conjugada proveniente de los anillos de tiofeno y tener cadenas largas provenientes de la cadena de 6 carbonos.

En la sección 1.5 se ampliara más acerca de los polímeros semiconductores que tienen como propiedad ser donador de electrones.

1.3.4 Material aceptor de electrones: PCBM

En la capa activa de la mezcla se tiene tanto el material donador de electrones, (P3HT) como el material que acepta estos electrones y de esta manera da paso a la generación de corriente. Como se mostró anteriormente, el P3HT cumple la función de absorber la mayor cantidad posible de radiación proveniente del sol, en esta etapa los electrones son excitados; sin embargo, la conversión de luz solar en corriente eléctrica necesita de un paso adicional, la transferencia de estos electrones, para lo cual es necesario hacer uso

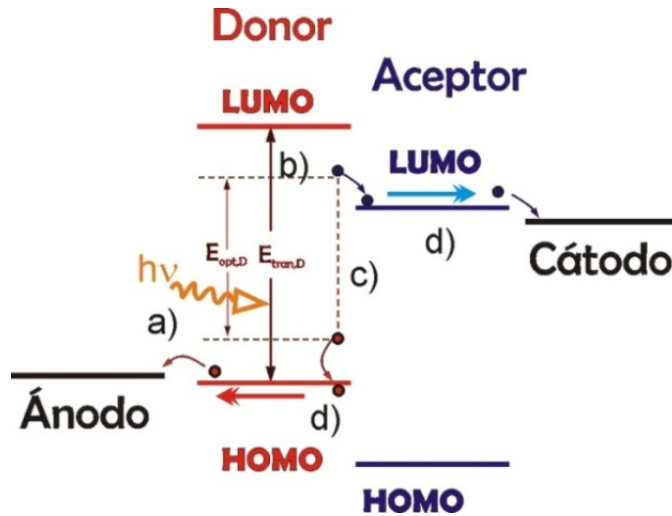
de un material aceptor de electrones que evite las pérdidas en procesos radiativos, es decir que evite la recombinación del excitón.

Para esto en la actualidad se ha hecho uso del PCBM, el cual al ser un derivado soluble del fullereno y presentar varios estados de oxidación, mejora el transporte eléctrico dentro de la CSO, puesto que recibe fácilmente los electrones provenientes de la disociación del excitón en la interface de dichos materiales, los cuales están entremezclados homogéneamente.

1.4 Funcionamiento de las celdas solares orgánicas tipo BHJ

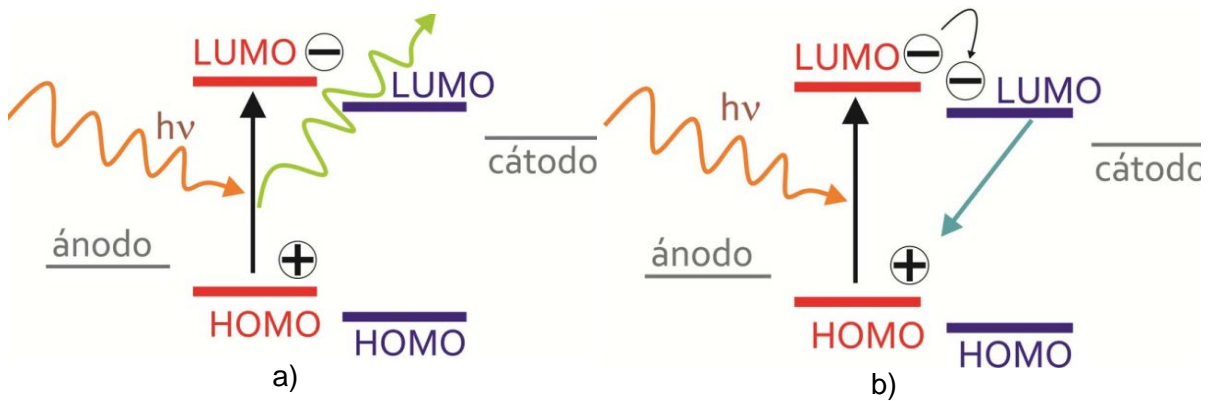
Para entender el principio de operación, se muestra en la figura 1.7 el diagrama de bandas de energías del material donador y aceptor; en esta figura se observa que en las CSO, la absorción de fotones (a) por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador, generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones (b), localizados en la estructura del compuesto; los excitones generados se difunden hasta la interface con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres (c), que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos (d). Para alcanzar la separación de la carga es necesario un campo eléctrico, que es proporcionado por la asimetría de la energía de ionización/funciones trabajo de los electrodos. Esta asimetría es la razón del porque el flujo de electrones se ve favorecida desde el electrodo con menor función trabajo hacia el electrodo con mayor función trabajo (polarización directa).^(6; 11)

Figura 1.7. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica



Este tipo de celdas solares presentan como inconveniente procesos de recombinación del excitón ya sea porque puede que no alcance a llegar a la interface, generando dentro del material donador procesos de fluorescencia por recombinación geminal (Figura 1.8 a), o puede ser que se recombinen los huecos y electrones disociados en la interface (Figura 1.8 b) ya que al estar muy cerca estos no alcanzan a difundirse en sus respectivos materiales y genere también un efecto luminiscente dentro de toda la mezcla

Figura 1.8. Procesos que influyen en la baja eficiencia de las CSO a). Recombinación geminal y proceso de fluorescencia b). Recombinación heterogénea.

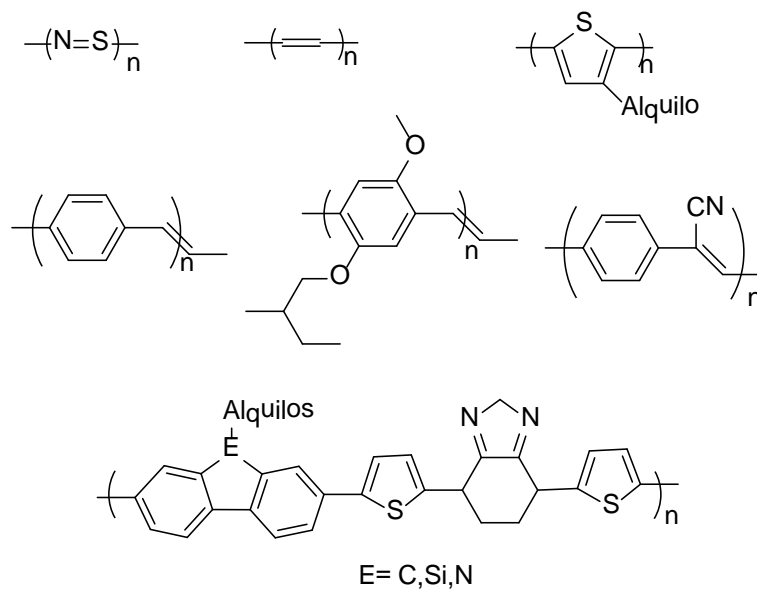


1.5 Polímero semiconductor, tipo donador de electrones

Un polímero semiconductor es una macromolécula que presenta unidades repetitivas denominadas monómeros, que a diferencia de los polímeros tradicionales son altamente conjugados, presentando dentro de su estructura electrones de orbitales π lo que permite tener cadenas con una alta densidad electrónica deslocalizada, dándole propiedades electrónicas únicas, comparables a los semiconductores inorgánicos. A partir de este punto es donde se comienzan a producir a manera de prototipo las primeras celdas solares orgánicas.

Teniendo en cuenta la facilidad con que se puede aumentar la conjugación de electrones π , se observa que un aumento en la conjugación permite que los niveles energéticos (orbitales) de los polímeros estén cada vez más cerca entre sí resultando en una estructura de “bandas” similar a la observada en los semiconductores inorgánicos de estado sólido, generando un ancho de banda prohibida (E_g) entre la “banda de valencia” denominada para estos materiales como HOMO (High Occupied Molecular Orbital) y la “banda de conducción” denominada como LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) lo que permite que se comporte como un semiconductor clásico. Algunos polímeros semiconductores que tienen aplicación en dispositivos fotovoltaicos como material donador se muestran en la Figura 1.9. ^(6; 20)

Figura 1.9. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas PV. Superior: poli-(nitruro de azufre) (SN_x), poli-acetileno y el poli-(3-alkil-tiofeno). Inferior: poli-(p-fenilenovinileno) (PPV), poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxy)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV), ciano-PPV (CN-PPV) y 2,1,3-Benzotiazoles, tieno [3,4-b] pirazina, quinoxalinas



Los polímeros semiconductores con propiedades fotovoltaicas de tipo donador de electrones, deben presentar las siguientes propiedades: ^(20; 21; 22; 23; 24; 25)

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

El esqueleto conjugado del polímero es el componente más importante dentro de la estructura de un polímero donador, puesto que es el responsable de las características físicas tales como los niveles de energía, el E_g y las interacciones inter e intra molecular. Por otra parte la longitud de las cadenas del o de los sustituyentes del monómero, influyen en el peso molecular, cristalinidad, solubilidad e interacción intermolecular con el PCBM; de manera que se pueda formar una mezcla apropiada entre material donador y

aceptor con la morfología deseada, evitando procesos de recombinación en el proceso de separación del excitón fotogenerado.

Los polímeros donores pueden tener dentro de su estructura sustituyentes que pueden ser grupos alquilo, alcóxido o arilos. Dependiendo de la longitud de la cadena se pueden mejorar las propiedades electrónicas y morfológicas. Las cadenas pueden evitar impedimentos estéricos y el torcimiento del esqueleto conjugado, disminuyendo así el ángulo diedro existente y aumentando la configuración planar de la estructura facilitando la movilidad de los electrones entre los orbitales π de la estructura.

Otro ejemplo de mejoras es que si se utilizan cadenas con grupos electronodores como alcoxidos o aminas, la densidad electrónica de estos se inyectan a los orbitales π , aumentando la energía del HOMO. De esa manera es más fácil donar estos electrones desde el HOMO del donor hacia el LUMO del aceptor.

Por otra parte si el sustituyente es un grupo aceptor de electrones, tales como ciano, quinoxalinas, piracinas, tiadiazoles o trifluorometilos, estos disminuyen la energía del LUMO al disminuir el potencial de reducción, facilitando así el movimiento de electrones hacia el LUMO. ⁽²⁶⁾

1.6 Síntesis de politiofenos

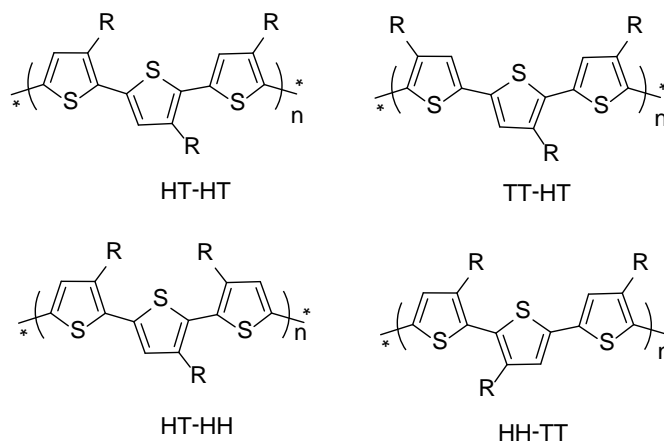
Los politiofenos pertenecen al grupo de semiconductores orgánicos mayormente estudiados durante las últimas dos décadas, ^(27; 28) los cuales presentan un sistema π extendido a lo largo de su esqueleto conjugado. Tal como se mencionaba en la sección anterior los polímeros pueden contener dentro de su estructura diferentes sustituyentes que mejoran sus propiedades electrónicas, morfológicas y ópticas. De manera que los monómeros de tiofeno de los que se parte para sintetizar los polímeros, son fácilmente modificables sintéticamente para así lograr que el producto final tenga excelentes propiedades.

En el caso de los polímeros mono sustituidos derivados del tiofeno se introduce el concepto de ordenamiento regio regular cuya geometría orienta a los anillos del tiofeno en un mismo plano permitiendo un aumento en la conjugación y deslocalización de

enlaces π ; este efecto se incrementa al utilizar azufre como hetero átomo permitiendo una fácil ionización y formación del excitón y por consiguiente un transporte de carga más eficiente.

En la Figura 1.10 se observan los diferentes regio isómeros de los polímeros derivados del tiofeno, el regioisómero que permite una mayor conjugación es el de acoplamiento HT-HT (Head to Tail o cabeza-cola) es decir que los tiofenos se enlazan a través de las posiciones 2,5 con geometría *trans*; esta configuración evita que hayan impedimentos estéricos de los sustituyentes entre sí y con el azufre

Figura 1.10. Disposición de los politiofenos monosustituidos en la posición 3.



Para cubrir la máxima absorción de radiación solar, se puede modificar el E_g , variando la distancia energética entre el HOMO y el LUMO aumentando su conjugación para que se facilite la deslocalización electrónica, lo cual se puede lograr al sustituir en las posiciones 3 y 4 del tiofeno. Si se utilizan grupos alcoxi, el oxígeno al ser donador de electrones, estabiliza el intermediario de la polimerización y aumenta la energía del HOMO, disminuyendo así el E_g ; además si se realiza una doble sustitución, la polimerización del monómero va a producir polímeros totalmente regio regulares y planos. ^(25; 29; 30)

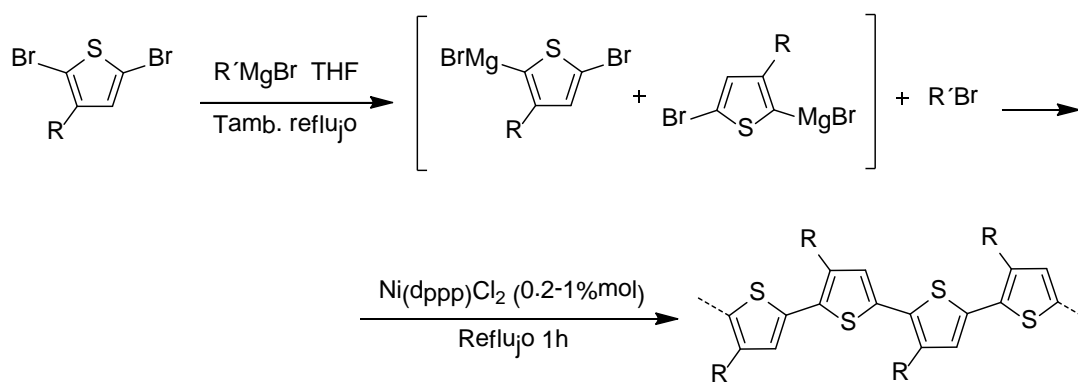
Existen varios tipos de polimerización que han sido estudiados en los últimos años, con el fin de obtener las propiedades deseadas en el producto final. A continuación se entra en detalle en tres de estas metodologías las cuales son: el método desarrollado por

Mccoullagh y colaboradores denominado transmetalización de Grignard (GRIM method),⁽³¹⁾ un método simple el cual es la oxidación con FeCl_3 ⁽³²⁾ y por último la electro polimerización.^(26; 33)

1.6.1 Método GRIM (Transmetalización de Grignard)

El método de transmetalización de Grignard (GRIM method) ha sido el más estudiado en la actualidad para obtener politiofenos con alta regioregularidad y ha sufrido varios cambios en sus condiciones hasta llegar a las descritas en la⁽³¹⁾ Este método consiste en la reacción entre una mol de monómero de 2,5-dibromo-3-alkiltiofeno, con una mol de un bromuro de alquilmagnesio, que actúa como reactivo de Grignard y generalmente es bromuro de isopropil Magnesio, produciendo una reacción de intercambio Magnesio-Bromuro; posterior a esto al adicionar el catalizador $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$, ocurre una transmetalización entre el magnesio y el Níquel generando un nuevo enlace C-C entre los monómeros de tiofeno.

Figura 1.11. Condiciones de síntesis del método GRIM



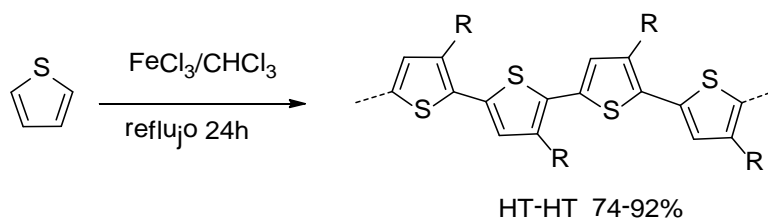
Este método consiste en una polimerización “viva” (living polymerization), puesto que el peso molecular del polímero obtenido es proporcional a la cantidad del iniciador de Níquel. De esta síntesis se producen polímeros de alto peso molecular (5600-20000

g/mol), alta regioregularidad (98-99%) y con bajos índices de polidispersividad (1.2-1.4).
(31; 34)

1.6.2 Oxidación por FeCl₃

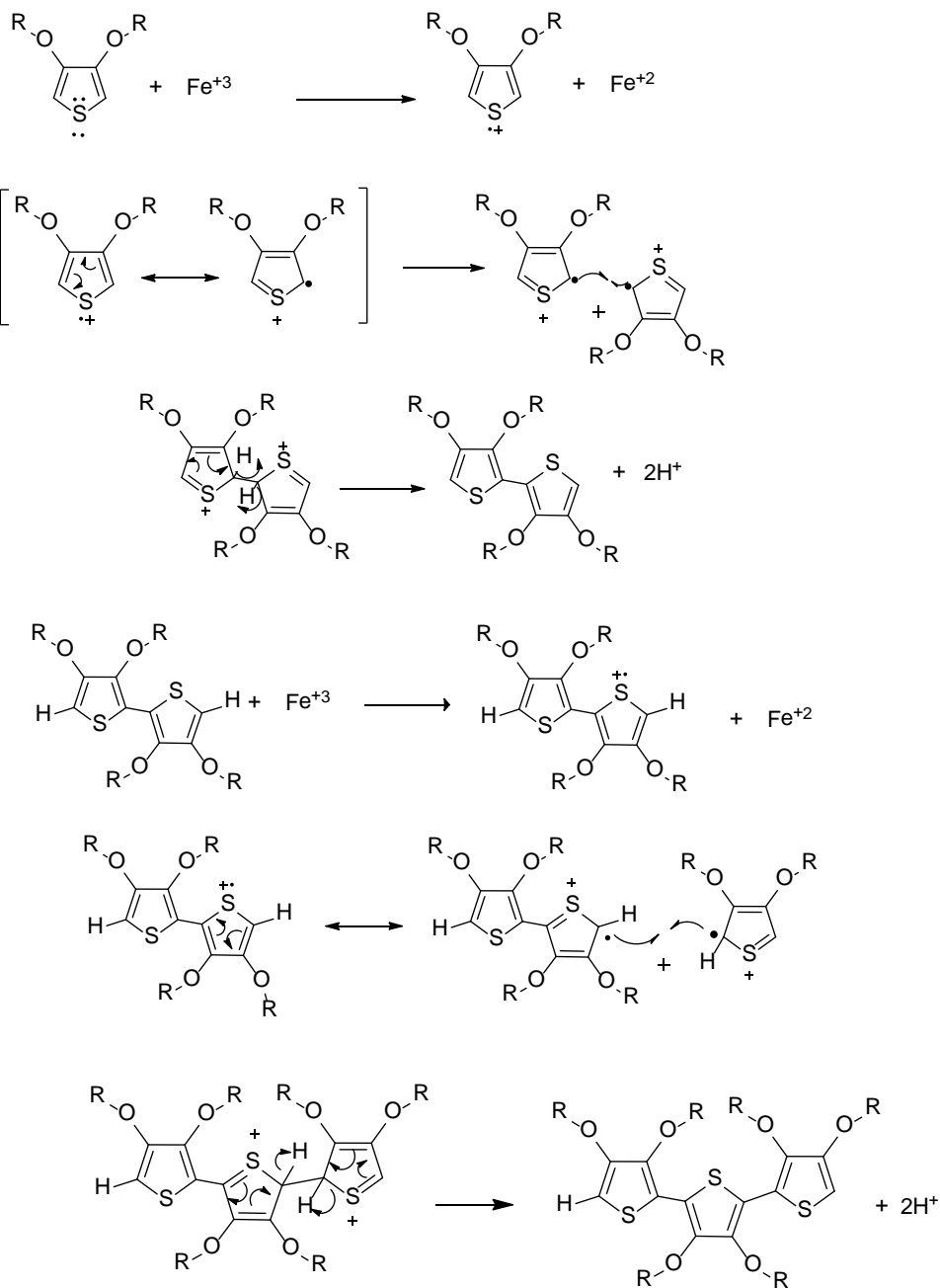
Este método es uno de los más sencillos y a la vez de los más utilizados para obtener politiofenos (Figura 1.12). Este método no requiere grupos salientes como en el método GRIM (bromuro de magnesio), y consiste en la oxidación del monómero de tiofeno utilizando como agente oxidante FeCl₃. Al no depender de otro reactivo a parte del disolvente, CHCl₃, se facilita así la producción a gran escala de polímeros; Sin embargo al ser monosustituído el tiofeno, la regioregularidad del polímero obtenida no es tan alta (75-92%), por lo que deben controlarse las condiciones de adición del FeCl₃ o realizarse la reacción en atmosfera inerte, para lograr aumentar la regioregularidad y el peso molecular del polímero final. (32; 35)

Figura 1.12. Condiciones de reacción de polimerización vía oxidativa con FeCl₃



El mecanismo de reacción propuesto, puede adaptarse del reportado por *Roncali* (29) (Figura 1.14), el cual consiste en la formación de una especie catión radical la cual reacciona con otra igual y luego se produce una reorganización de la aromaticidad para eliminar 2 protones y así lograr obtener un dimero. Este dimero reacciona nuevamente con el oxidante comenzando nuevamente la formación de un catión radical y una posterior reorganización, Así sucesivamente hasta el consumo de monómero a oxidar.

Figura 1.13. Mecanismo de la polimerización vía oxidativa, Adaptada de referencia (29).



1.6.3 Síntesis vía electroquímica

La polimerización electroquímica de tiofenos se da por vía anódica, no requiere de un catalizador externo y se produce in-situ sobre el electrodo de trabajo.

El proceso de polimerización es similar a la electrodeposición de metales, en la que existen procesos de nucleación y mecanismos de crecimiento de fase. Sin embargo la

electropolimerización difiere en que para empezar la reacción primero debe ser oxidado el monómero sobre el electrodo de trabajo. El mecanismo de electropolimerización de manera que es similar al presentado en la Figura 1.13 con la diferencia que el agente oxidante es el potencial anódico aplicado sobre el electrodo de trabajo.

Para realizar esta síntesis, generalmente se utiliza acetonitrilo anhidro como solvente, puesto que presenta alta constante dieléctrica y baja nucleofilicidad. Como electrolito soporte se utilizan sales como el LiClO_4 , NaClO_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{PF}_6)$, los cuales influyen en la morfología y las propiedades electroquímicas del producto. El material del electrodo de trabajo puede ser de un metal noble como Pt o Au, o puede ser de un óxido transparente conductor como el ITO. Las electropolimerizaciones que producen polímeros altamente conductores se realizan sobre electrodos de Pt, debido a que este presenta varios sitios activos, sobre los cuales se favorece la nucleación del polímero. Sin embargo si se requieren realizar estudios espectroscópicos de las películas de polímero formado, se utiliza el ITO, el cual también se comporta muy bien. ⁽²⁹⁾

1.7 Técnicas de fabricación de CSO

Para realizar la fabricación de las CSO, todavía se incluyen procesos complejos para fabricar los contactos eléctricos tales como sputtering, deposición por baño químico, deposición por vapor entre otras. Sin embargo la ventaja que tiene la fabricación de CSO es el uso de técnicas aplicadas para depositar los componentes solubles en disolventes orgánicos tal como el PEDOT:PSS, la capa activa, sensibilizadores y entre otros componentes, lo cual a su vez disminuyen el costo de producción de la CSO por la baja cantidad de componente necesario.

Entre estas técnicas se encuentran diferentes procedimientos similares a la impresión en los que se requiere un tinta o solución de los compuestos y por diferentes procesos se imprime (o se pinta la solución) sobre un sustrato. A continuación se realizará una breve explicación técnicas como el *drop Casting*, *Spin coating* y *Doctor Blade*. ⁽²¹⁾

1.7.1 *Drop coating* (cobertura por gotas)

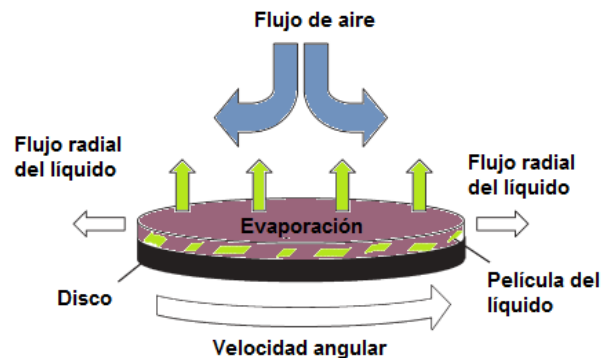
Esta técnica consiste en la aplicación de gotas de una solución del componente orgánico, sobre un sustrato que se encuentre totalmente horizontal y limpio. Luego de cada adición de solución, se continúa con un secado sobre esta.

Con esta técnica, es necesario que el componente sea altamente soluble en el disolvente escogido, de manera que se eviten procesos de cristalización o precipitación. A su vez el disolvente escogido no debe presentar alta tensión superficial, para que así las películas formadas sean más homogéneas.

1.7.2 *Spin coating*

Esta técnica es la más ampliamente estudiada en la actualidad y se basa en el proceso de aplicar una solución de algún material, sobre un sustrato que se encuentra en un disco rotatorio en posición horizontal, en alto vacío y en atmosfera inerte. Al girar el disco, por la acción de la velocidad angular y la fuerza de adherencia que exista entre el sustrato y la solución, el excedente de esta última se retira y a su vez el solvente se evapora, dejando una película sólida del componente sobre el sustrato, en la Figura 1.14 se puede observar un esquema que muestra los procesos que ocurren en la técnica. ⁽³⁶⁾ El proceso de adición de la solución puede hacerse antes de comenzar el programa de aceleración del disco, o durante el mismo.

Figura 1.14. Esquema de los procesos más importantes del *spin coating*. Adaptado de (36)



Con esta técnica se obtienen películas con morfología, topología y espesor reproducible; sin embargo estas propiedades están afectadas por la velocidad de rotación del disco, la

viscosidad y volatilidad del solvente; y la difusividad, peso molecular y concentración del soluto.

El espesor de las películas, por lo tanto depende de varios parámetros experimentales, y está definida en la Ecuación 1-1, en donde ω es la velocidad angular, k y α son constantes empíricas que están relacionadas con las propiedades físicas del solvente, soluto y sustrato.

$$\text{Ecuación 1-1 } d = k\omega^\alpha$$

1.7.3 Doctor blade

Esta técnica consiste en colocar una hoja afilada a una distancia fija (10-500 μm) de la superficie del sustrato; al colocar la solución de algún material sobre el sustrato y enfrente de la hoja, esta última luego se mueve linealmente sobre el sustrato, dejando así una película mojada del componente, proceso al cual se le denomina “*blade*” o sangrado”. El espesor de la película sólida será idealmente la mitad de la película mojada que se obtiene luego del “*blade*”; sin embargo depende también de la tensión superficial que tiene la solución del componente sobre el sustrato y de su viscosidad.

Para determinar el espesor de las películas por esta técnica se tiene una relación experimental (Ecuación 1-2) en la cual g es la distancia que existe entre la hoja afilada y el sustrato, c es la concentración del material en la solución (g/cm^3) y ρ es la densidad del material en la película delgada formada (g/cm^3).

$$\text{Ecuación 1-2. } d = \frac{1}{2} \left(g \frac{c}{\rho} \right)$$

Esta técnica es también de gran interés para la producción de CSO y celdas solares de película delgada puesto que no se pierde más del 5% de material, como sí se pierde en el *spin coating*, razón por la cual se requiere menos material para el uso de la técnica. Sin embargo el secado del solvente es lento lo que aumenta la cristalización de la solución, volviendo heterogénea la morfología de la película formada. ⁽²¹⁾

1.8 Mejoramiento de la microestructura de las películas delgadas, mediante recocido

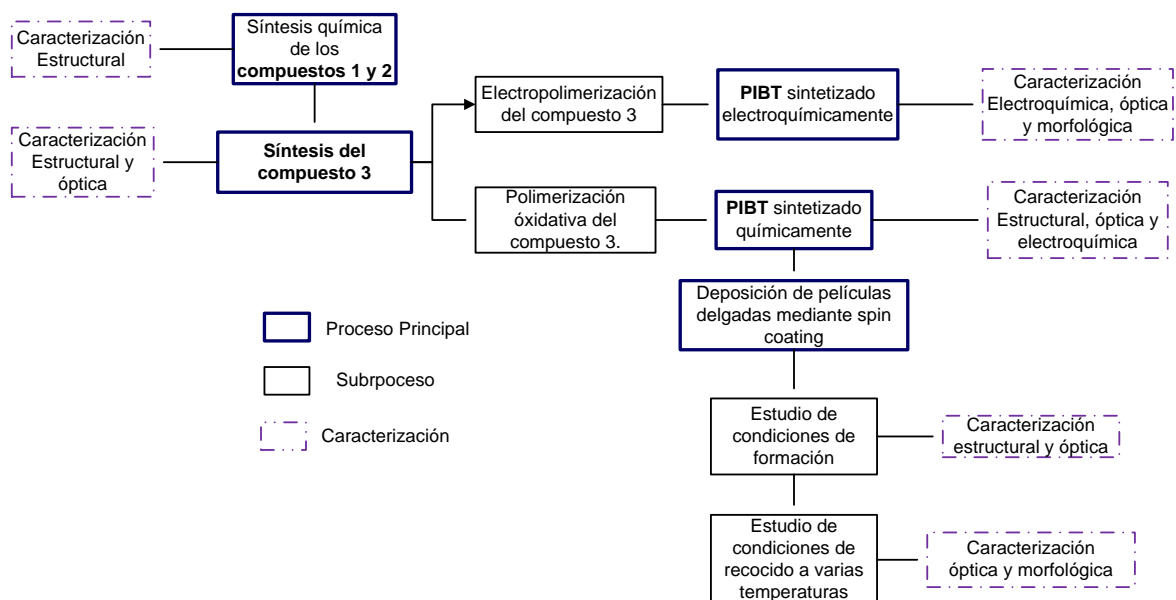
La morfología y el ordenamiento estructural de los compuestos dentro de la mezcla afectan tanto en la absorción de radiación electromagnética para la generación de portadores de carga como la movilidad de los mismos a través de la capa activa de la celda. Estas propiedades pueden ser modificadas mediante tratamiento térmico o recocido posterior a la fabricación. Por consiguiente el uso de procesos de recocido adecuados es una alternativa para optimizar la estructura, morfología y propiedades opto-eléctricas de estos materiales, de manera que aumente la eficiencia del dispositivo.

Para ello, el tiempo y la temperatura del recocido deben ajustarse adecuadamente para mejorar las propiedades de cada compuesto, lo cual a su vez permite mejorar la interconexión de las redes y los mecanismos de transporte eléctrico en la mezcla. Sin embargo se debe tener en cuenta que en condiciones no adecuadas, este tratamiento puede ser desfavorable ya que puede generar degradación química de los compuestos, y por lo tanto un daño dentro de la capa activa. ⁽³⁷⁾

2. Materiales y Métodos

Para lograr un mejor entendimiento de los procedimientos realizados en el presente trabajo en la Figura 2.1 se muestra un esquema en el que se resumen los procesos desarrollados, los cuales a continuación se entraran en detalle.

Figura 2.1. Esquema del trabajo desarrollado.

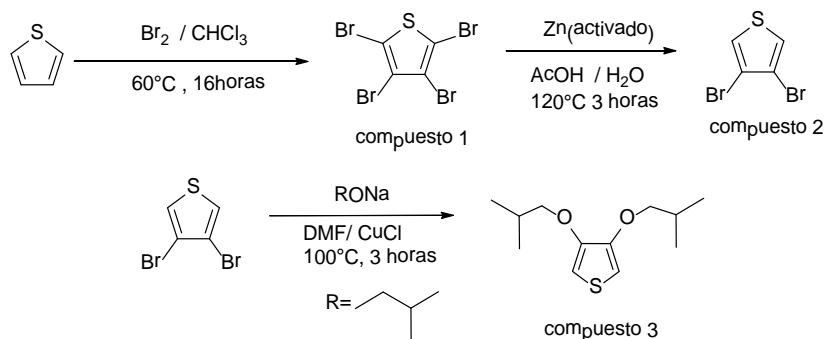


2.1 Síntesis química del Monómero y del Polímero

2.1.1 Síntesis del 3,4-dibromotiofeno (compuesto 2)

La síntesis del 3,4-dibromotiofeno (compuesto 2) se realizó a partir de tiofeno y reacciones de sustitución electrofílica y reducción sobre el anillo de tiofeno, de acuerdo a lo observado en la Figura 2.2.

Figura 2.2. Ruta de síntesis empleada para la obtención del 3,4-diisobutoxitiofeno (Compuesto 3)



La síntesis del 2,3,4,5-tetrabromotiofeno (compuesto 1) fue llevada a cabo mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática del tiofeno, la cual consistió en la adición de tiofeno (12.3 mL, 0.15 mol) y 10 mL de cloroformo (CHCl_3) en un balón de tres bocas de 250 mL. El sistema fue puesto en una cabina de extracción y luego de conectar el refrigerante a un sistema de trampas con NaOH, se empezó a adicionar lentamente 34 mL de Br_2 mediante un embudo de adición. El sistema se agitó en reflujo y se mantuvo refrigerado con mezcla de hielo-agua hasta terminar la adición del Br_2 .⁽³⁸⁾

Es importante mencionar que para esta síntesis, la pureza del tiofeno debe ser verificada y al ser necesario este debe ser destilado a presión reducida; así mismo el sistema de reacción debe disponerse en la cabina de extracción y conectarse a un sistema de trampas de NaOH para así neutralizar los vapores de HBr generados (4 moles por mol generada de compuesto 1), por lo tanto el flujo de bromo desde el embudo de adición hacia la mezcla de reacción debe ser lento, para evitar un flujo alto de HBr generado. Finalmente la reacción se favorece mediante un calentamiento lento hasta llegar aproximadamente a 60°C , temperatura en la que se mantiene el sistema durante toda la noche. No es de olvidar que el sistema de trampas se debe mantener conectado durante toda la reacción. Al día siguiente se realizó un control mediante cromatografía de capa delgada (CCD), finalizándose así la reacción, mediante una neutralización con una solución acuosa de NaOH. El producto (compuesto 1) fue entonces precipitado y filtrado para la siguiente reacción.

Seguido a esto se realizó la síntesis del compuesto **2**, la cual consistió en una reacción de reducción ácida del compuesto **1**. Esta síntesis consistió en la adición de Zn (40.46 g, 0.62 mol), 40 mL ácido acético y 53 mL de agua en un balón de dos bocas, el cual se calentó hasta ebullición del agua durante 30 minutos. Posterior a esto, cuidadosamente se realizaron adiciones del compuesto **1** (40.06 g, 0.1 mol), entre cada adición se tuvo que esperar un tiempo entre 5–10 minutos hasta finalizar la formación del H₂.⁽³⁸⁾ El tiempo de reacción de aproximadamente 3 horas fue determinado mediante CCD utilizando como eluyente hexano.

Posterior a esto el producto fue filtrado mediante un embudo Buchner, realizándose lavados con agua, y con diclorometano (DCM). Luego se purificó sometiendo el líquido formado a una extracción líquido-líquido en un embudo de separación, realizándose lavados con agua, seguidos de lavados con DCM y éter etílico. Al culminar la extracción, la fase orgánica fue secada con MgSO₄ (anhidro). Finalmente el compuesto fue purificado mediante una columna cromatográfica utilizando Hexano como eluyente para retirar el compuesto **1** que no reaccionó y el compuesto **2** fue caracterizado mediante FT-IR, ¹H RMN y ¹³C RMN.

2.1.2 Síntesis del 3,4-diisobutoxitiofeno (compuesto 3)

La síntesis del 3,4-diisobutoxitiofeno (compuesto **3**) se llevó a cabo según la ruta sintética que se muestra en la Figura 2.2 a través de una reacción de sustitución nucleofílica aromática del compuesto **2**.⁽³⁹⁾

Para ello primero se realizó la síntesis in-situ de isobutoxido de sodio, calentando en un balón de tres bocas a 100°C isobutanol (18.7 mL, 0.20 mol), bajo atmósfera inerte (N₂) durante 20 minutos. Luego de esto se adicionó cuidadosamente trozos pequeños de sodio metálico (2.28 g, 0.1 mol), esperando entre cada adición del sodio, entre 5-10 minutos para que termine la formación del H₂.

Al terminar de disolverse el sodio, confirmando la síntesis in situ del isobutoxido de sodio, se adicionó una solución del compuesto **2** (4.05 g, 0.017 mol) con CuCl (1.05 g, 0.01 mol)

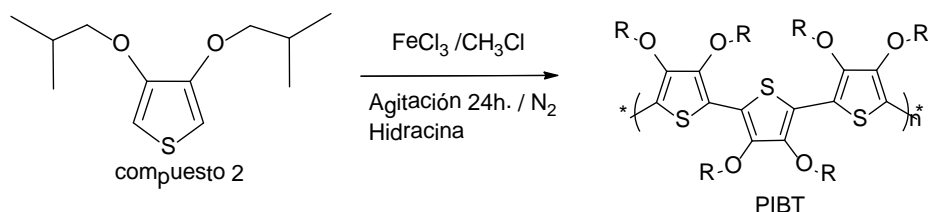
en 12 mL de DMF (N,N-dimetil formamida previamente purificada mediante destilación en atmósfera inerte), el sistema de reacción se calentó bajo reflujo a 90°C, manteniéndose en atmósfera inerte. El tiempo de reacción de aproximadamente 4 horas se determinó mediante controles de (CCD). Al terminar este tiempo, la mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla agua-hielo acidificada con HCl, y luego se extrae la mezcla de reacción con lavados de agua y DCM. Al concentrarse el líquido en el rotaevaporador, el compuesto **3** fue purificado mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano para retirar subproductos y el compuesto **2** que no reaccionó. Al ser bastante polar, el compuesto **3** se retiró de la sílice, con DCM.

El compuesto **3** fue caracterizado estructuralmente mediante medidas de FT-IR, ¹H RMN y ¹³C RMN, también fue caracterizado ópticamente mediante espectroscopia de absorción en el espectro Ultravioleta-visible (Uv-vis)

2.1.3 Síntesis del poli-3,4-diisobutoxitiofeno (PIBT)

Por la facilidad de reacción la síntesis escogida para polimerizar el compuesto **3** fue la oxidativa utilizando FeCl₃ como agente oxidante, al ser el monómero disustituido se asegura que el polímero resultante sea completamente regio regular. ⁽³²⁾

Figura 2.3. Ruta sintética para obtener el PIBT



La polimerización consistió en la adición de FeCl₃ (2.55 g, 0.015 mol) disuelto en 6 mL de CHCl₃ en un balón de dos bocas de 50 mL bajo atmósfera inerte, al transcurrir 10 minutos de agitación a temperatura ambiente se adicionó una solución del compuesto **2** (1.051 g, 4.6 mmol) en 5 mL de CHCl₃, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche y al día siguiente se realizaron controles por CCD para determinar el tiempo de finalización. La reacción se finalizó adicionando 3 mL de hidracina para

reducir el Fe(III) que no reaccionó. El sólido fue precipitado y lavado posteriormente con metanol, varias veces y la purificación se desarrolló mediante lavados continuos de hexano, en un soxhlet. Seguido a esto se purificó mediante una filtración en silica, utilizando como eluyente cloroformo.

El PIBT fue caracterizado estructuralmente mediante medidas de FT-IR, ^1H RMN y ^{13}C RMN. Ópticamente mediante medidas de espectroscopia de absorción Uv-vis para determinar el band gap óptico y por espectroscopia de fluorescencia para obtener su eficiencia cuántica de fluorescencia.

También fue caracterizado electroquímicamente para determinar su comportamiento redox y térmicamente para observar el comportamiento de este a altas temperaturas y así comparar los resultados obtenidos del recocido de las películas delgadas de este formadas mediante *spin coating*

2.2 Caracterización del compuesto 3 y sus precursores

2.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural del compuesto **3** y sus precursores se realizó mediante medidas de FT-IR las cuales fueron tomadas en un espectrómetro *Shimadzu IR Prestige-21* FT-IR con un accesorio ATR equipado con una celda de diamante.

Las medidas de ^1H RMN y ^{13}C RMN se tomaron en el espectrómetro *Bruker Advance 400* MHz usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente y tetrametil silano (TMS). Los espectros obtenidos fueron procesados en el programa Mnova 8 de Mestrelab.

2.2.2 Composición química

Las medidas de análisis elemental para determinar la composición del compuesto **3**, se realizaron en el equipo Flash 2000 Organic elemental analyzer del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia. La determinación del Carbono,

Hidrógeno y Azufre se realizó mediante oxido-reducción con cobre, utilizando como gas de arrastre Helio y como gas de combustión Oxígeno cuyo flujo fue 140 mL/min. La columna de gases utilizada se calentó a 65°C, mientras que el horno de combustión fue calentado a 950°C. Por otra parte la determinación de oxígeno fue realizada mediante pirólisis, utilizando un flujo de oxígeno de 100mL/min y la temperatura del horno fue de 1060°C.

2.3 Caracterización del PIBT

2.3.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural del PIBT mediante medidas de FT-IR y ¹H RMN se realizó en los mismos equipos utilizados para el compuesto **3**, descritos en la sección anterior.

2.3.2 Determinación de peso molecular

La determinación del peso molecular se hizo en un espectrómetro de masas MALDI-TOF/TOF (Matriz Assisted Laser Desorption/Ionsition Time-Of-Fly) marca BRUKER UltrafleXtrem™. Estas medidas fueron realizadas en la Universidad Industrial de Santander (UIS). El PIBT fue analizado por MALDI-TOF MS en modo positivo. Las muestras fueron preparadas por la técnica de película delgada, usando CHCA (ácido α-ciano-4-hidroxicinámico) como matriz, y como solvente del PIBT cloroformo.

2.3.3 Caracterización óptica

- Comportamiento en el espectro Uv-vis y determinación de Band gap óptico

Primero se realizó una comparación entre el espectro Uv-vis de una solución en cloroformo del compuesto **3** (2.45 mM) con el de una solución en cloroformo del PIBT (3.98 mM).

Para realizar la caracterización óptica y determinar el band gap óptico, observando el comportamiento del PIBT en diferentes solventes, se realizaron soluciones de PIBT en cloroformo (6.8×10^{-5} M), diclorobenceno (2.8×10^{-5} M), diclorometano (2.3×10^{-5} M), tolueno (2.8×10^{-5} M) y o-xileno (2.8×10^{-5} M).

Estos análisis fueron realizados mediante medidas de espectrofotometría Uv-vis en el espectrofotómetro Thermo Electron Corporation, realizando un barrido entre 280 nm y 700 nm y procesando las señales con el programa Vision Pro.

- Medidas de Fluorescencia y determinación del rendimiento cuántico

Se determinó la emisión del PIBT en estado sólido, en el fluorómetro Photon Technology International (PTI) QuantaMaster™ 30 con un detector 928 PMT, a la cual se le instaló una esfera de integración PTI K-Sphere Petite. La esfera de 15.2 cm de diámetro se conectó directamente a la cámara de la muestra y en dirección opuesta al canal de excitación, además un porta muestra diseñado para sólidos que consta de una tapa de cuarzo se instaló en la esfera de integración para realizar las mediciones. El espectro de emisión fue tomado utilizando como longitud de onda de excitación, la longitud de máxima absorción del PIBT en solución en clorobenceno. Los espectros fueron procesados en el programa Felix GX.

Para determinar la eficiencia cuántica del PIBT se realizaron soluciones de (1.57×10^{-5} M, 2.23×10^{-5} M y 4.32×10^{-5} M) de PIBT en clorobenceno, a las cuales se les determinó la longitud de onda de máximo de absorbancia mediante medidas de espectroscopía Uv-vis y posteriormente fueron analizadas por espectroscopía de fluorescencia (EF) en solución en el mismo fluorómetro utilizado previamente. Los espectros de emisión fueron tomados usando como longitud de onda de excitación, la longitud de máxima absorción previamente obtenida. Los espectros fueron procesados en el programa Felix GX.

2.3.4 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica del PIBT sintetizado se realizó en el analizador electroquímico BASi CV-50W. Como pseudo-electrodo de referencia se utilizó un alambre de plata, como contraelectrodo un alambre de Pt y como electrodo de trabajo se utilizó vidrio: ITO (previamente limpiado tal como se describirá en la sección 2.4.2), sobre

el cual se [fermeformó](#) una película delgada de PIBT a partir de una de solución 2.5% en diclorobenceno. Las medidas se realizaron en una solución de electrolito soporte NaClO_4 (El cual fue secado tal como se describirá en la sección 2.4.1) mediante voltametría cíclica realizando 4 ciclos con un barrido inicial desde -800 mV hasta 1000 mV con una velocidad de 100 mV/s.

2.3.5 Caracterización térmica

Los análisis de análisis termo gravimétricos (TGA) se realizaron en el equipo TGA Mettler Toledo TGA/DSC star[®] system, utilizando una rampa de temperatura de 10°C/min desde 30°C hasta 300° C en atmósfera de Nitrógeno. El flujo del gas fue de 50 mL/min. Estas medidas fueron realizadas en colaboración con el laboratorio de investigación en combustibles y energía del Departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia.

2.4 Tratamientos previos a la síntesis vía electroquímica y formación de películas de PIBT

Previo a la realización de algunos de los experimentos citados a continuación fueron ejecutados ciertos tratamientos previos, a los reactivos o limpieza a los sustratos de vidrio, solos o con capas delgadas de óxidos conductores los cuales sirven como electrodos de trabajo o como soporte para las posteriores fabricaciones de películas delgadas.

2.4.1 Secado de electrólito soporte $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para estudios electroquímicos

El electrolito soporte a utilizar en los experimentos electroquímicos fue $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en acetonitrilo. Para poder ser utilizado y eliminar el agua contenida en este, primero se secó tamiz molecular calentándolo a 80°C durante un día; luego sobre este se agrega la

solución del electrolito soporte y se deja durante 10 min para así retirar el agua proveniente de la sal de sodio. ⁽⁴⁰⁾

2.4.2 Limpieza de soportes de vidrio, vidrio/ITO y vidrio/FTO

Para realizar la electropolimerización y la deposición vía *spin coating* de PIBT, se utilizaron como sustrato vidrio, vidrio con una capa delgada de ITO (vidrio/ITO) y vidrio con una capa delgada de óxido de estaño dopado con Flúor-FTO (vidrio/FTO). Antes de realizar cualquier proceso de estos, los soportes debieron ser limpiados previamente para evitar interferencias de grasas o impurezas.

En el caso de los vidrios con capa delgada de óxidos conductores (ITO o FTO) se le realizaron dos procesos sucesivos de limpieza con solución de jabón no iónico y lavado con agua desionizada y secado con nitrógeno a presión. Luego fueron sometidos a un tratamiento desengrasante con acetona y acetato de etilo, bajo ultrasonido. Para finalizar la limpieza los vidrios se secan con un pequeño flujo de nitrógeno y se guardan en un desecador.

En el caso de los vidrios sin recubrimiento de óxidos transparentes conductores, la limpieza no incluye los lavados con acetona y acetato de etilo; en su lugar, los vidrios son dispuestos en una solución sulfocrómica, y se mantienen en esta durante toda la noche. Al transcurrir el tiempo, los vidrios son lavados nuevamente con jabón y agua desionizada, secándolos con un pequeño flujo de nitrógeno para finalizar.

2.5 Electropolimerización de PIBT

La electropolimerización se realizó sobre sustratos vidrio:ITO, vidrio:FTO y vidrio:FTO:Pt, los cuales son utilizados como electrodo de trabajo, en el mismo voltámetro descrito en la sección 2.3.4. Los sustratos de vidrios fueron expuestos a una limpieza cuidadosa descrita en la sección 2.4.2. Como pseudo-electrodo de referencia se utilizó un alambre de Ag y como contraelectrodo un alambre de Pt. Como electrolito soporte se utilizó $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.12M) en ACN, previamente tratado tal como se indica en la sección 2.4.1.

La película delgada de Pt se ~~deposited~~depositó sobre el electrodo de trabajo vidrio/ITO o vidrio/FTO a partir de 5mL de una solución acuosa 0.86% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y acetato de sodio (0.0056M). El proceso se realizó mediante una voltametría cíclica con un potencial inicial de +100 mV, potencial final de -1100 mV, a una velocidad de 100mv/S, aplicándose 20 ciclos.

La polimerización se realizó mediante voltametría cíclica, sobre una solución 3.5mM del compuesto **2**. El área del electrodo expuesto a la solución fue de 25 mm². El potencial inicial aplicado fue de -800 mV y el final de 1200 mV, a una velocidad de barrido de 100mv/S, aplicándose un promedio de 120 ciclos.

2.6 Caracterización del PIBT electrosintetizado

El PIBT electrosintetizado se caracterizó mediante medidas electroquímicas para determinar los potenciales redox; para ello se realizó un procedimiento similar al descrito en la sección 2.3.4 con la diferencia que el electrodo de trabajo fue vidrio/ITO/PIBT electrosintetizado

Para corroborar el crecimiento del polímero sobre el electrodo de trabajo se realizaron caracterizaciones ópticas y morfológicas, descritas a continuación.

2.6.1 Caracterización óptica

La caracterización óptica se realizó mediante medidas de espectroscopia de absorción Uv-vis utilizando el equipo descrito en la sección 2.3.3. También se tomaron imágenes mediante microscopía de fluorescencia utilizando el microscopio de fluorescencia NIKON C1-Plus modelo TI-Eclipse utilizando el filtro TRIC (radiación de 543 nm), analizando dichas imágenes con el programa Image J. Las medidas se realizaron realizadas en el laboratorio de microscopía confocal, perteneciente al laboratorio de equipos comunes, de la facultad de Medicina de la Universidad Nacional de Colombia.

2.6.2 Caracterización morfológica

Se realizó un análisis morfológico mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), para lo cual se utilizó el equipo PSI pro Scan Image y fueron procesadas con el programa PSI pro.

2.7 Deposición de películas delgadas de PIBT y de mezcla PIBT:PCBM

Las películas fueron depositadas por el método de *spin coating* en la cual se formaron películas a partir de adiciones de 40 μL de solución al 1% de PIBT en clorobenceno y diclorobenceno sobre sustratos de vidrio alcalino en atmosfera de N_2 en el equipo Modelo WS-400BZ-GNPP/LITE. Los sustratos de vidrio fueron expuestos a una limpieza exhaustiva la cual fue descrita en la sección 2.2.2.

Las películas fueron depositadas a diferentes velocidades para así determinar cuál método era reproducible para análisis posteriores. En la tabla 2.1 se muestran las condiciones de los experimentos. Las condiciones que describen los pasos de cada programa son: velocidad, aceleración (ACL) y tiempo de duración del paso; también se indica la adición total de solución de PIBT realizada en todo el experimento.

Tabla 2.1. Experimentos realizados para determinar condiciones de *Spin Coating*, a partir de soluciones 1% PIBT en clorobenceno y diclorobenceno.

Experimento	Descripción del programa				Adición Total (μL)
	Paso	Velocidad (rpm)	ACL (u.a)	Tiempo (s)	
I	1	750	0.15	15	80
	2	1250	0.15	60	
II	1	1250	0.01	15	120
	2	1250	0.15	60	
	3	700	0.01	60	
III	1	300	0.01	15	80
	2	400	0.05	20	
	3	750	0.15	40	
IV	1	750	0.01	15	80
	2	750	0.15	60	
V	1	300	0.15	60	40

Con respecto a la mezcla de PIBT con PCBM, se realizaron 3 disoluciones con diferentes proporciones de estos componentes, las cuales fueron (1:1), (1.8:1), (1.2:1)

El tratamiento de recocido fue aplicado a las películas depositadas tanto de PIBT como de mezcla PIBT: PCBM (1.8:1) utilizando el método optimizado de formación de películas por *spin coating*, calentándolas a 80, 120, 140 y 160 °C durante 30 minutos. A estas películas se les realizó un análisis morfológico a través de medidas de DRX. También se caracterizaron espectrofotométricamente mediante medidas de absorción UV-vis y de fluorescencia confocal.

2.8 Caracterización de películas delgadas de PIBT y mezcla PIBT: PCBM, sin y con recocido.

2.8.1 Caracterización óptica

Las películas formadas a diferentes velocidades y concentraciones de PIBT y mezcla (PIBT: PCBM), y a su vez las películas provenientes del análisis del recocido fueron analizadas en el espectrofotómetro mencionado en la sección 2.3.3 realizando un barrido desde 280 nm hasta 650 nm.

Para determinar el quenching que se puede generar en las películas de mezcla (PIBT:PCBM) se hicieron medidas de fluorescencia confocal mediante el microscopio de fluorescencia confocal descrito en la sección 2.6.1.

2.8.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural se hizo mediante medidas de espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (IR-ATR) de una película de PIBT formada por *spin coating* con las condiciones del experimento V descritos en la tabla 2.1 utilizando como sustrato

un disco de KBr, para observar algún posible cambio estructural del PIBT. Las medidas fueron tomadas en el espectrofotómetro mencionado en la sección 2.2.1.

También se hizo la caracterización estructural para observar cambios debido al recocido de las películas formadas, mediante medidas de difracción de rayos X, utilizando el difractómetro SHIMADZU -6000 usando la radiación $K\alpha$ del Cu de un tubo polarizado a 40 KV y 30 mA. Los difractogramas fueron procesados en el programa PowDLL para ser luego analizados en el programa ORIGINPRO 8.5.

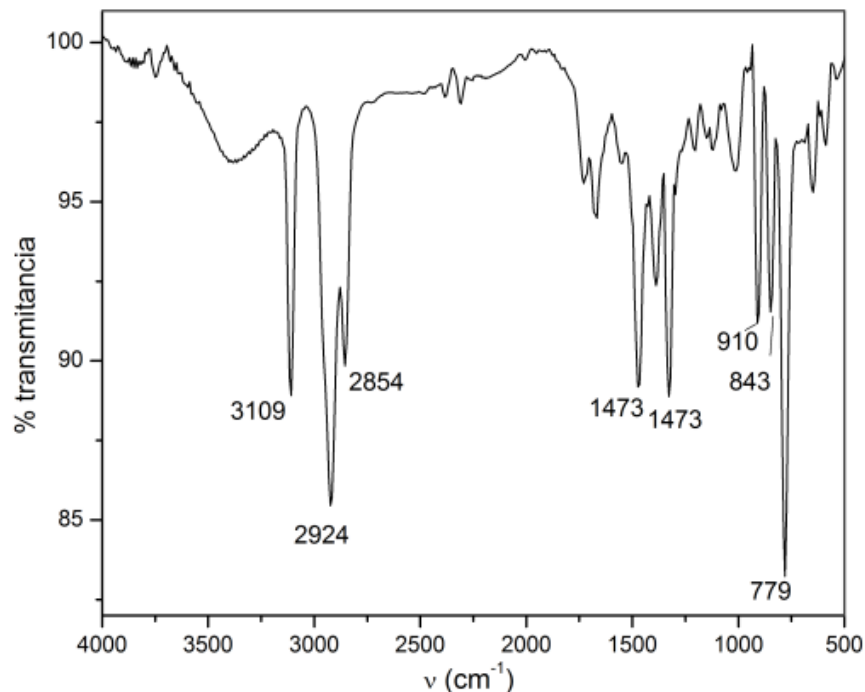
3. Síntesis y caracterización del compuesto 3 y PIBT

3.1 Síntesis de los compuestos 1 y 2

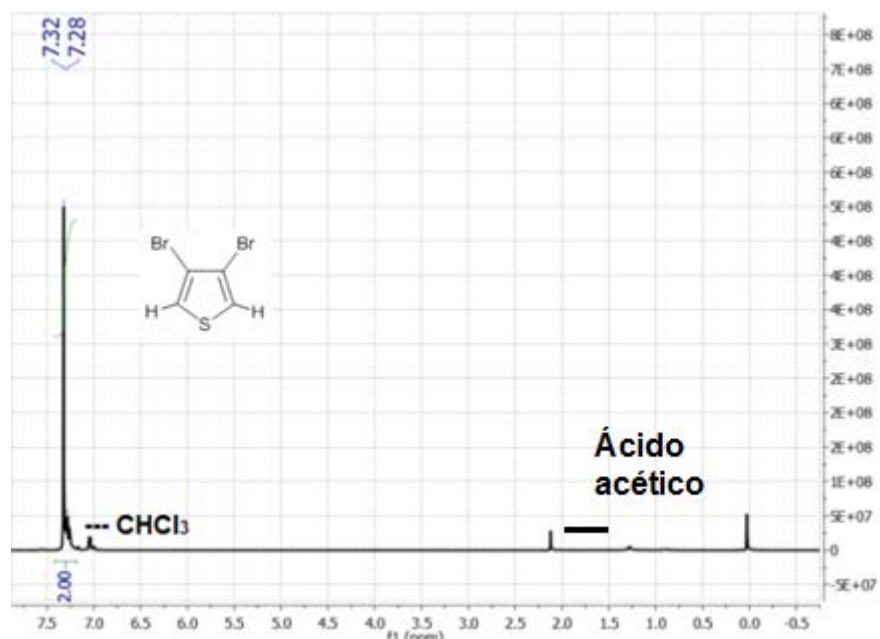
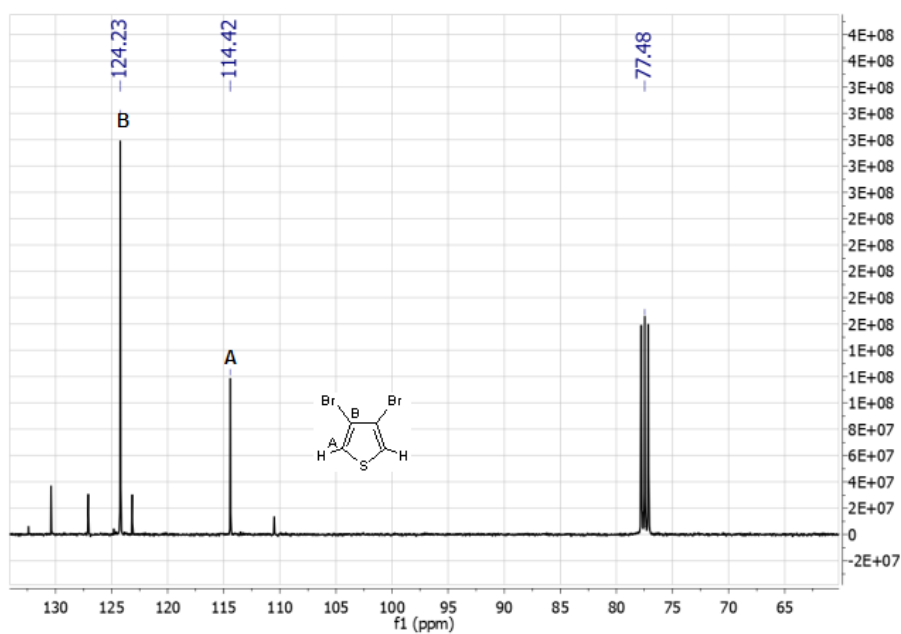
El compuesto **1** sintetizado es un sólido cristalino de color amarillo claro con un punto de fusión de 102-103 °C. Al ser el primer precursor para obtener el compuesto **3** es de gran importancia las condiciones en el que el compuesto **1** se sintetice para asegurar así un buen rendimiento global de reacción.

El compuesto **2** es un líquido viscoso de color amarillo, el rendimiento de sus síntesis que incluye la síntesis previa del compuesto **1** fue de 25.1%. Del procedimiento de esta síntesis cabe resaltar que la adición del compuesto **1**, al sistema agua/ácido acético/Zn debe realizarse muy lentamente, debido a que la producción de H₂ es alta (2 moles por 1 mol de compuesto **2**).

En el espectro infrarrojo FT-IR (cm⁻¹) Figura 3.1 se evidencian los grupos funcionales dentro del compuesto, observándose señales significativas a 2924.09 y 2854.55 cm⁻¹ debido a las tensiones C-C del anillo de tiofeno, en la zona de la huella dactilar se encuentran las señales debidas a flexiones C=C del anillo de tiofeno (1473.62 y 1327 cm⁻¹) y a 779.24 cm⁻¹ se presenta la señal por el enlace C-Br. ⁽⁴¹⁾

Figura 3.1. Espectro FT-IR del compuesto 2

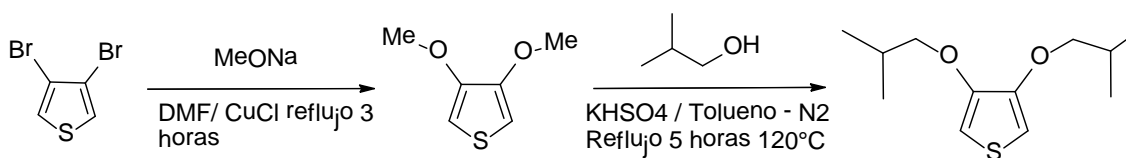
Los resultados de la caracterización espectroscópica mediante ^1H RMN y ^{13}C RMN, se pueden observar en la Figura 3.2 y la Figura 3.3. En el espectro protónico (Figura 3.2), la señal representativa de los hidrógenos del anillo tiofénico a 7.32 ppm, al ser altamente desprotegidos por el anillo aromático y presentar una multiplicidad de singlete e integración de 2 hidrógenos, indica la presencia de los únicos protones presentes en el compuesto **2**, sin embargo cabe de denotar que este producto presenta una señal a 2.10 perteneciente a los protones del ácido acético, el cual fue utilizado en la reacción, sin embargo como se verá más adelante, esta impureza no representa ningún inconveniente para la reacción posterior es decir la síntesis del compuesto **3** ⁽⁴²⁾. A su vez en el espectro de ^{13}C RMN (Figura 3.3), solo se presentan los carbonos enlazados al Bromo a 124.23 ppm y los pertenecientes al anillo aromático a 114.42 ppm.

Figura 3.2. Espectro de ^1H RMN del compuesto 2Figura 3.3. Espectro de ^{13}C RMN del compuesto 2.

3.2 Síntesis y caracterización del compuesto 3

Antes de mencionar los resultados obtenidos del compuesto **3** con las condiciones descritas en la sección 2.1.2, es necesario mencionar que al principio se tenía una ruta indirecta de síntesis del compuesto **3** tal como se puede observar en Figura 3.4.

Figura 3.4. Esquema de síntesis del compuesto **3** por la ruta indirecta



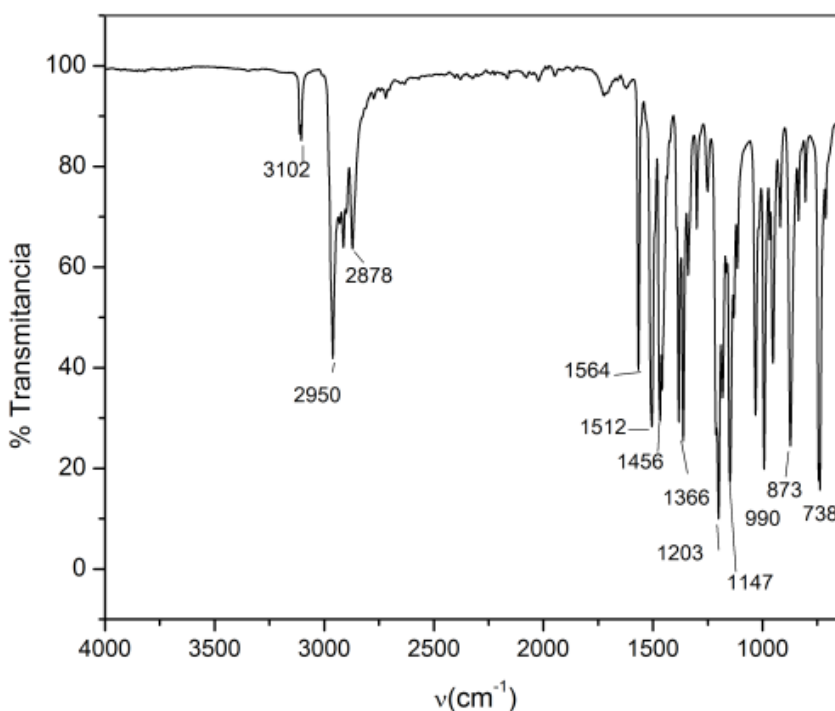
La ruta indirecta consistía en la síntesis previa del 3,4-dimetoxitiofeno, utilizando las mismas condiciones descritas en la sección 2.1.1, con la diferencia que se utilizó metanol en vez de isobutanol. Sobre este compuesto se realizó una sustitución nucleofílica utilizando isobutanol, sulfato ácido de sodio y tolueno. De esta síntesis no se reportan resultados debido a que la síntesis del 3,4-dimetoxitiofeno presenta bastantes problemas en su purificación y la formación del compuesto **3**, es sumamente cuidadosa debido al control de la atmósfera inerte, a su vez su purificación también lleva bastante tiempo, debido a la variedad de subproductos que se pueden generar.

Por lo tanto siguiendo las condiciones de síntesis por ruta directa del compuesto **3** descritas en la sección 2.1.2, y luego de su exhaustiva purificación mediante una columna cromatográfica utilizando como eluyente hexano, se obtiene un sólido de color café oscuro, cristalino. Con un rendimiento de reacción de 17.79% y pf de 35-36°C. Los resultados del análisis elemental obtenidos fueron: C, 62.06; H, 8.27; O, 12.66; S, 15.90 completando 98.9% de la muestra, lo cual corrobora la composición del compuesto **3** y el error generado puede atribuirse a artefactos del equipo, puesto que el método de análisis del oxígeno es diferente al del carbón, azufre, nitrógeno, y la determinación del hidrógeno se hace por diferencia.

Respecto al análisis estructural mediante espectroscopia FT-IR en la Figura 3.5 se observa el espectro infrarrojo, mediante el cual se puede confirmar la formación de producto debido a la presencia de una huella dactilar propia del compuesto **3** diferente a

la del compuesto **2**. En esta región se observan las flexiones C=C del anillo aromático con señales a 1564, 1512 y 1456 cm^{-1} , la sustitución nucleofílica aromática puede confirmarse por la presencia de las flexiones de C-O-C a 1203 y 1147 cm^{-1} , las cuales no están presentes en el compuesto **2**. Y finalmente con las señales de 990, 873 y 738 cm^{-1} se confirma la presencia del anillo de tiofeno puesto que son señales propias del azufre-C dentro del anillo aromático. ⁽⁴¹⁾

Figura 3.5. Espectro FT-IR del compuesto **3**.



Seguido a esto se realizaron los análisis de espectroscopia ^1H RMN, cuyo espectro se puede observar en la Figura 3.6. De acuerdo con este espectro se puede observar la presencia de los hidrógenos metílicos (A) a 1.02 ppm que integran para 12 hidrógenos y tienen una multiplicidad de doblete ($J=7$ Hz) por la presencia de los hidrógenos metínicos (B). Los hidrógenos B presentan una señal de 2.12 ppm, integrando únicamente para dos hidrógenos y presentando una multiplicidad de nonete ($J=7$ Hz) por la presencia de los hidrógenos metílicos (ampliación Figura 3.7 b) y los del grupo métoxi (C). La señal 3.74 ppm, que integra para 4 hidrógenos pertenece a los hidrógeno alcóxidos (C) de los dos grupos isobutoxi que sustituyen el anillo de tiofeno; a su vez su multiplicidad de duplete ($J=7\text{Hz}$) confirma la vecindad que tienen únicamente con los hidrógenos metínicos (B).

Finalmente los hidrógenos de tiofeno (D) son los que presentan mayor desprotección por el anillo aromático presentando una señal a 6.16 ppm, siendo está un singlete e integrando únicamente para 2 hidrógenos. En la Figura 3.7 a) se puede observar en detalle la multiplicidad de los hidrógenos A y C que está siendo mencionada.

Figura 3.6. Espectro ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **3**

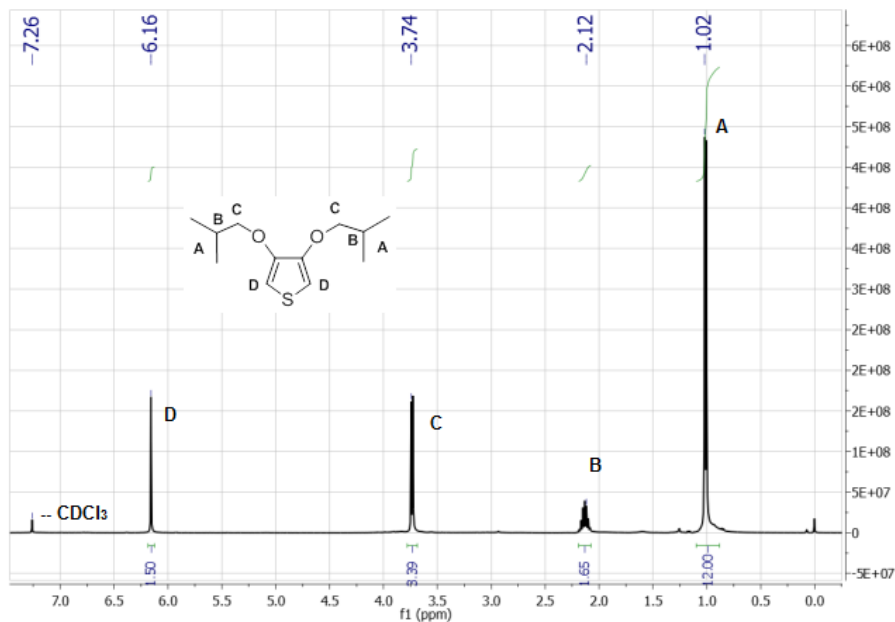
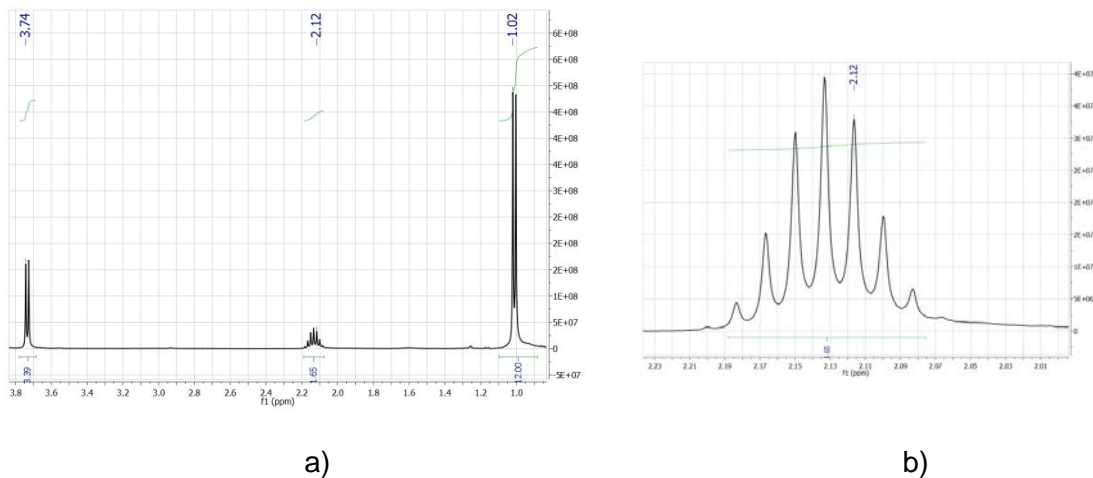
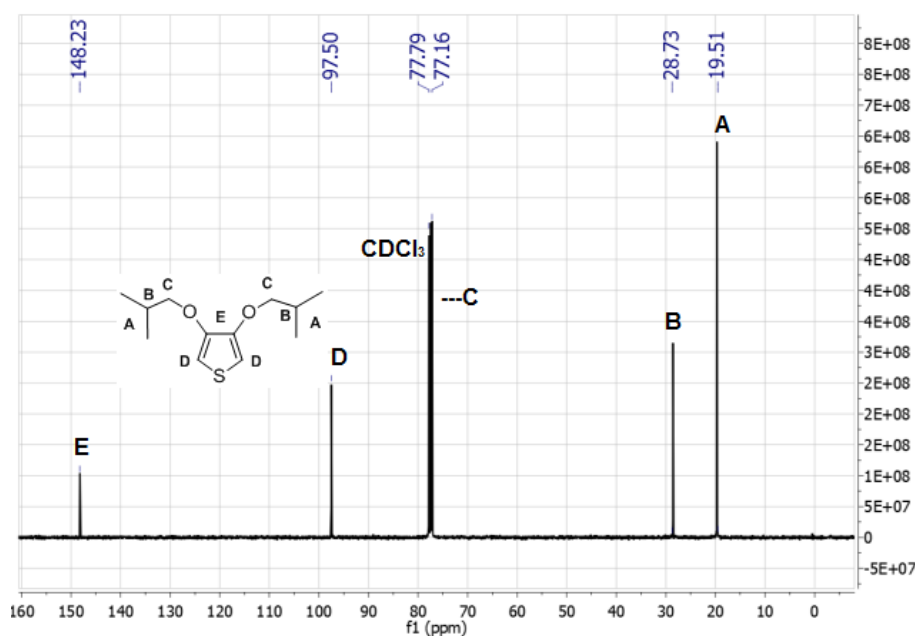


Figura 3.7. Ampliación de las señales del espectro ^1H RMN del compuesto **3** a) Ampliación de las señales A, B y C. b) Ampliación de la señal B.



En la Figura 3.8 se muestra el espectro ^{13}C RMN del compuesto **3**, en el cual se confirma la estructura evidenciada por espectroscopia ^1H RMN. En este espectro se puede observar las señales pertenecientes a los carbonos metílicos (A) con un desplazamiento de 19.21 ppm, los metínicos (B) a 25.53 ppm y los alcoxi (C) cuya señal puede solaparse pero igual se puede diferenciar con la del solvente a 76.71 ppm. Respecto a los carbonos aromáticos, los menos desprotegidos son los carbonos de la posición 2 y 5 de del anillo de tiofeno (D) a 97.04 ppm y los más desprotegidos dentro de toda la estructura son los carbonos 3 y 4 del anillo los cuales presentan un desplazamiento a 147.78 ppm.

Figura 3.8. Espectro ^{13}C RMN (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **3**.



3.3 Síntesis y caracterización estructural del PIBT

En la síntesis del polímero mediante la ruta oxidativa utilizando como agente oxidante el FeCl_3 , se obtuvo un sólido cristalino, de color violeta con un peso final de 207 mg. Cabe resaltar que en síntesis se debe tener cuidado con los gases generados en la reducción del Fe^{+3} con la hidracina. A su vez también es importante la purificación del sólido, por lo tanto primero se realizaron lavados con metanol y luego mediante un sohxlet utilizando

hexano como eluyente; de manera que con estos dos lavados se retiraron los oligómeros o moléculas más pequeñas del compuesto **3** solubles en estos disolventes.

Finalmente al ser altamente soluble en cloroformo, se realizó una disolución en este del PIBT y se filtró en sílica para retirar cualquier impureza no soluble.

Mediante el análisis de la espectrometría de masas (Figura 3.9) se puede decir que el PIBT obtenido tiene un peso molecular de aproximadamente 1760 Da debido a que este es el ión molecular de la muestra. Esta técnica es de bastante utilidad para determinar el peso molecular de los polímeros conductores, puesto que es una técnica suave debido a que no existe mucha fragmentación molecular obteniendo una distribución sencilla de las masas de polímero. ^(43; 44)

Si se tiene en cuenta que una unidad de monómero pesa aproximadamente 226 g/mol, esto quiere decir que el PIBT lo conforman aproximadamente 8 unidades de monómero forman el producto obtenido y su estructura se observa en la Figura 3.10. Sin embargo cabe aclarar que no se puede asegurar dicha estructura propuesta, sin antes realizar una cromatografía por permeación por gel, en la cual se obtiene la distribución de los pesos moleculares del polímero y así se puede confirmar la composición de oligómeros dentro del polímero.

Figura 3.9. Espectro de masas MOLDI-TOF del PIBT sintetizado.

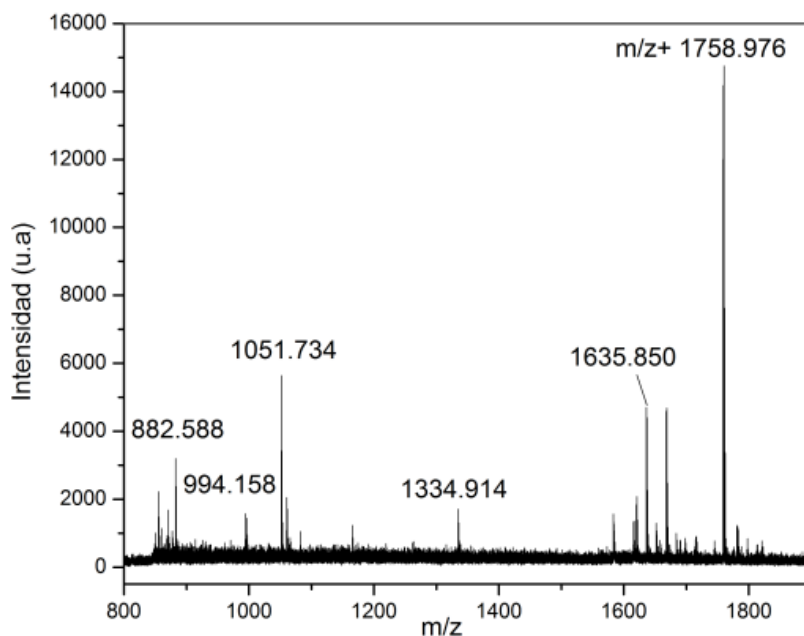
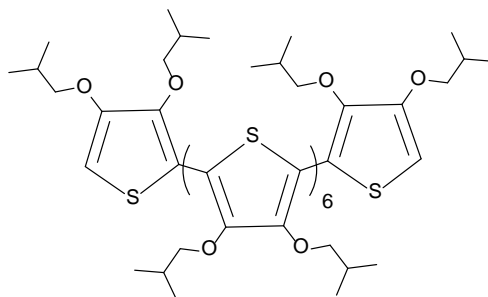
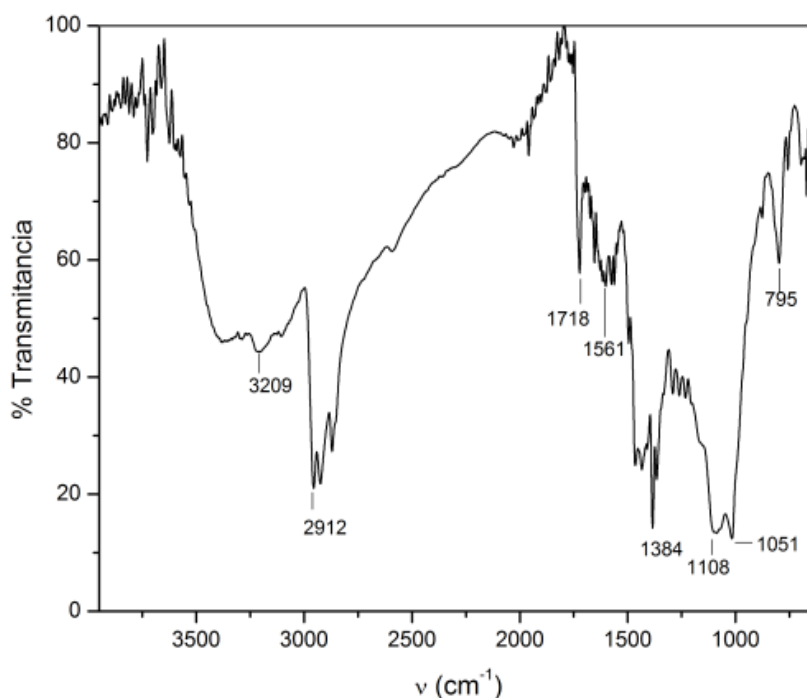


Figura 3.10. Estructura aproximada del PIBT sintetizado

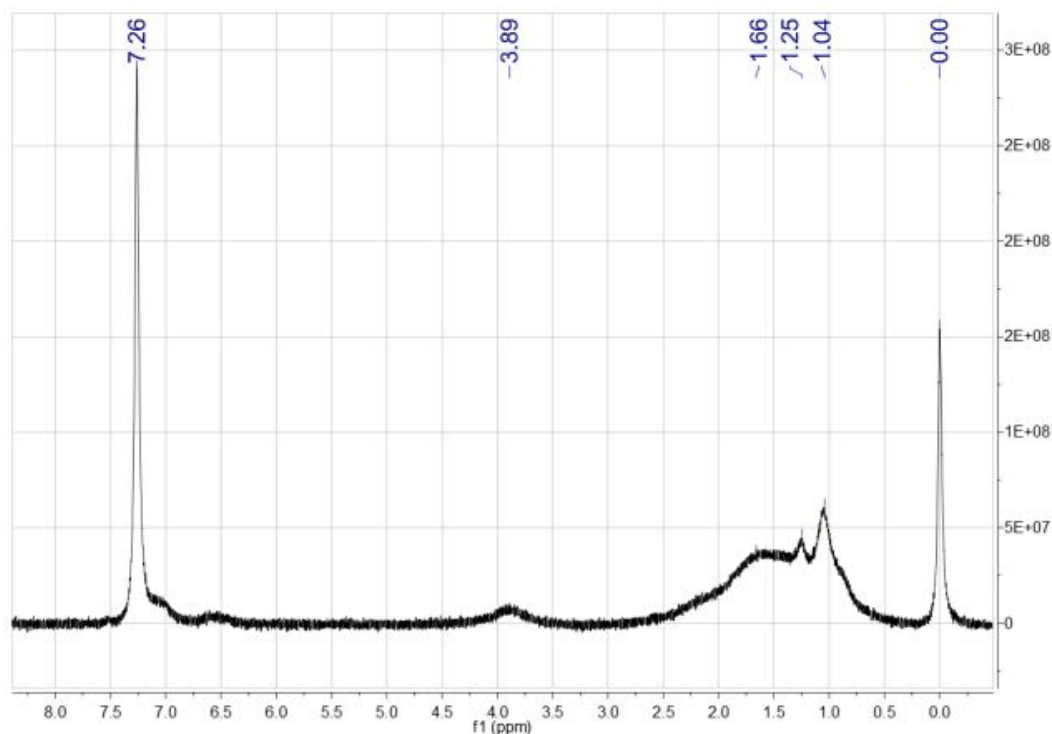
Los resultados del análisis espectroscópico FT-IR se pueden observar en la Figura 3.11, como se puede ver las bandas que se observan en el monómero y se intensifican en el polímero es la señal a 3209 cm^{-1} lo cual puede deberse a una acumulación de señales de tensiones C-H de la parte alquílica del monómero, sin embargo esta señal es ancha en la mayoría de polialcoxitiófenos, revisados en literatura.⁽⁴⁵⁾ Las señales a $1108\text{-}1051\text{ cm}^{-1}$, por su intensidad en el espectro corrobora la presencia de varias cadenas alcoxi en el polímero y también demuestra el hecho de la acumulación de señales de C-H a 3209 cm^{-1} .⁽⁴⁶⁾ A su vez la disminución en la intensidad de la señal hacia 1561 cm^{-1} debida a estiramientos C=C disminuye a medida que aumenta la conjugación del polímero.⁽⁴⁵⁾

Figura 3.11. Espectro FT-IR del PIBT sintetizado.

Para identificar el resultado de la polimerización del monómero se analizan los resultados de los espectros de ^1H RMN del compuesto 2 (Figura 3.6) y del PIBT (Figura 3.12); Observándose en el espectro del PIBT la ausencia de los protones de las posiciones 2 y 5 del tiofeno del monómero, los cuales presentan un desplazamiento de 6.16 ppm (Figura 3.6).

Así mismo en el espectro del PIBT se puede observar que algunas señales están presentes a campos más altos con respecto al del monómero, debido a que la estructura del polímero contiene un gran número de unidades. También se observa que la señal 3.89 ppm corresponde a los metóxilos de la cadena del isobutóxido respectivamente, por lo que se puede inferir que al haber mayor unidades de monómero y al estar cerca entre sí, los hidrógenos alcoxidos pueden llegar a tener una mayor desprotección. También se espera que al presentar una señal ancha en la región alquímica (1.04-1.66 ppm), el polímero tenga gran conjugación similar a otros polímeros encontrados en literatura. ^(41; 47)

Figura 3.12. Espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) del PIBT

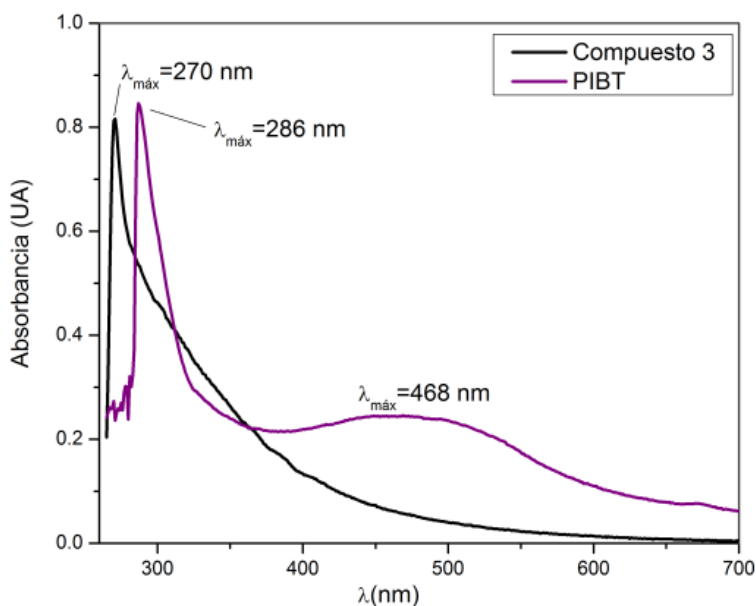


3.4 Caracterización óptica del PIBT

3.4.1 Análisis de espectroscopia Uv-vis

Del espectro de absorción en la región Uv-vis se obtiene información de gran importancia en la caracterización del PIBT. En la Figura 3.13 se observa la comparación de los espectros Uv-vis de una solución del compuesto 3 en cloroformo (2.45 mM) y del PIBT en clorobenceno (3.98 mM). Como se puede observar el espectro muestra que la absorción en el espectro visible por parte del PIBT, con un máximo a 478 nm, es debido a las transiciones de los orbitales π - π^* por la presencia de varios dobles enlaces dentro de su estructura, por lo tanto se corrobora así la polimerización del monómero (compuesto 3), debido a que este último no presenta absorción en esta región por la baja conjugación dentro de su estructura.

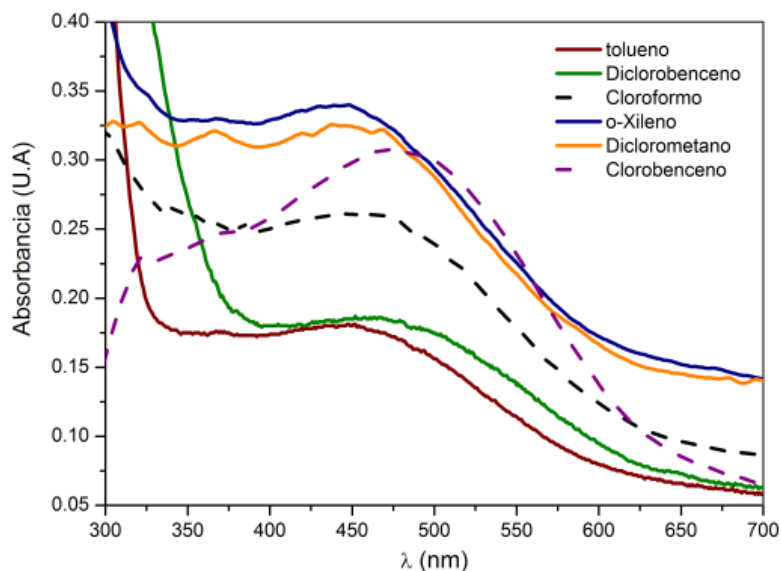
Figura 3.13. Comparación de los espectros Uv-vis de una solución de compuesto 3 (2.45 mM) y PIBT (3.98 mM) en cloroformo



El efecto que producen los solventes en la absorción del PIBT se puede observar en la Figura 3.14 es de gran importancia la escogencia del solvente, puesto que a partir de soluciones del PIBT se fabrican las películas mediante las diferentes técnicas de impresión. Cabe resaltar que en sólido o en la película formada mediante spin coating es diferente la absorción (como se verá más adelante), por lo tanto si el compuesto tiene

buenas propiedades en el espectro de absorción de la solución de este, es posible que las tenga también en sólido.

Figura 3.14. Espectro Uv-vis de soluciones de PIBT en diferentes solventes



En la Tabla 3.1, se resumen los datos que se pueden obtener de los espectros de la Figura 3.14, como son la longitud de onda de máxima absorción y la concentración. El coeficiente de extinción molar se calcula de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert (Ecuación 3-1), en donde **A** es la absorción de luz de un solución con concentración **c**, con un coeficiente de extinción molar ϵ , puesta en una celda de longitud transversal **l**.

$$\text{Ecuación 3-1} \quad A = \epsilon * l * c$$

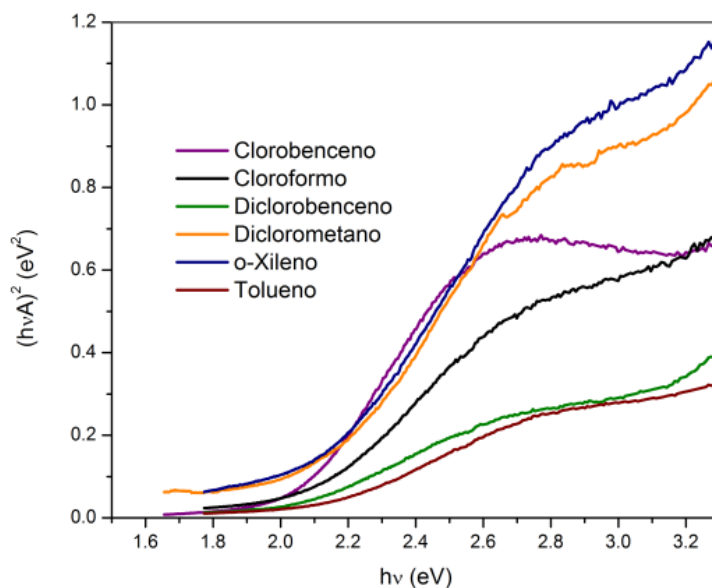
- **Determinación Band gap óptico**

Para realizar la determinación del band gap, este se determinó a partir de la Ecuación 3-1, la cual es utilizada para determinar el band gap de los semiconductores inorgánicos de band gap directo. ⁽⁴⁸⁾

$$\text{Ecuación 3-2} \quad (h\nu A)^2 = B(h\nu - E_g)$$

En la cual h es la constante de Planck, ν es el número de onda de luz, (el cual se determina como $\nu=c/\lambda$), A es la absorbancia de la muestra y B es un parámetro propio de la muestra. En la Figura 3.15 se muestran los diferentes gráficos $(h\nu A)^2$ vs $h\nu$ de las soluciones de PIBT en diferentes solventes.

Figura 3.15. Gráficos de $(h\nu A)^2$ vs $h\nu$ de las soluciones de PIBT en clorobenceno, cloroformo, diclorobenceno, diclorometano, o-Xileno y tolueno.



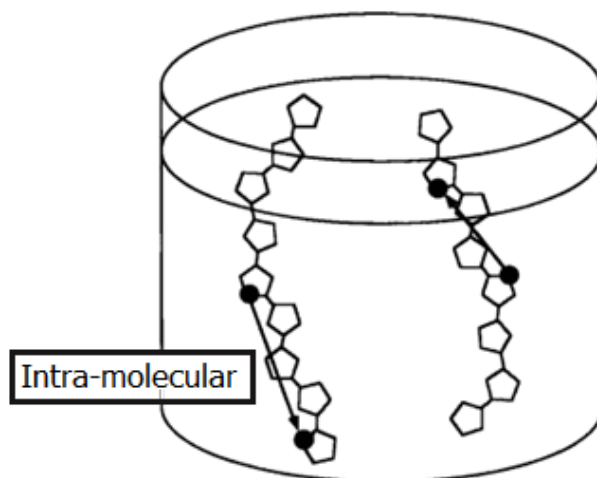
Así mismo en la Tabla 3.1 se resumen los band gap ópticos (E_g) obtenidos, los cuales se determinan a partir de la linealización de la curva $(h\nu A)^2$ vs $h\nu$ tal como lo expresa la Ecuación 3-2.

Tabla 3.1. Parámetros ópticos obtenidos (Longitud de onda de máxima absorción, extinción molar (ϵ) y Band gap óptico (E_g)) del PIBT en diferentes solventes

Solvente	Concentración (M)	λ_{\max}	A_{\max}	ϵ (cm ⁻¹)	E_g (eV)
Tolueno	2.28×10^{-5}	447	0.181	7939	2.09
o-Xileno	2.28×10^{-5}	448	0.340	14912	2.05
Diclorometano	2.27×10^{-5}	450	0.325	14317	2.02
Cloroformo	2.27×10^{-5}	461	0.260	11454	2.04
Diclorobenceno	2.84×10^{-5}	479	0.186	6549	2.01
Clorobenceno	2.78×10^{-5}	481	0.307	11043	1.98

Como se puede observar en Figura 3.14, las soluciones de PIBT presentan diferente comportamiento óptico. Esto puede deberse a como están distribuidas las cadenas del polímero en solución y a efectos inter e intra moleculares. (49) En el caso del tolueno, del o-Xileno y en el diclorometano, donde se observan máximos de absorción, coeficientes de extinción molar y E_g menores con respecto a los otros solventes, se puede suponer que se pierde parte de la planaridad y conjugación que pueda llegar a tener el polímero; en estos también puede aumentar el desorden entre las cadenas y se dificulta el transporte electrónico por efecto intercadena alejando las cadenas del polímero, en la Figura 3.16 se puede ejemplarizar como las cadenas de polímero estaría distribuidas en estos solventes, si las moléculas se alejan más que su radio hidrodinámico, la conjugación por efecto intra-molecular se pierde, confirmando así su baja conjugación en estos solventes.

Figura 3.16. Diagrama esquemático del proceso de transferencia de carga del polímero en solución. Los procesos intra-moleculares son los que tienen mayor importancia. Tomado de (45)



Por otra parte en el caso del clorofomo y el diclorobenceno existe un efecto batocrómico a medida que se favorece la interacción intramolecular del PIBT, mejorándose la transferencia electrónica no afectando el ángulo de planaridad de las cadenas de polímero, sin embargo en el clorobenceno, del cual se obtiene una mejor absorción en el espectro visible, un coeficiente de extinción apreciable y el mínimo E_g , se puede decir que se favorece aún más la conformación planar y conjugada de las cadenas de polímero, y aumenta la transferencia intercadena, lo que permite una mejor transferencia electrónica entre los orbitales π y así logra una mayor absorción en el espectro visible. (45)

De manera que con estos resultados se tiene que el PIBT cumple dos de las más importantes características para ser utilizado como material tipo p en las celdas solares orgánicas, las cuales son su gran absorción en el espectro visible, no solo por sus máximos ($\lambda_{\text{máx}}$ entre 450-480 nm) si no por su cobertura del espectro, puesto que las curvas de absorción son amplias en el rango del espectro visible entre 375 y 575 nm, además de esto por sus bajos band gap (E_g entre 1.98-2.09); rangos que varían dependiendo del solvente escogido

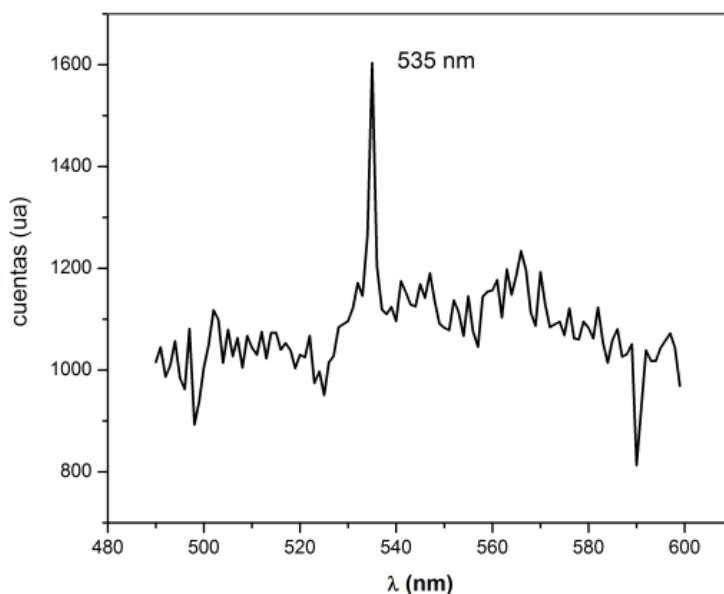
3.4.2 Caracterización del PIBT por fluorescencia

La caracterización del PIBT por fluorescencia se realizó tanto en sólido como en solución en cloroformo. ⁽⁴⁷⁾

Tal como se explicó en la sección 2.3.3, para realizar las medidas de fluorescencia se utilizó como onda de excitación la longitud de onda de máxima absorción se escogió que fuera 465 nm como promedio de las absorciones observadas en los diferentes solventes.

El espectro de fluorescencia en estado sólido (Figura 3.17) presenta una relación señal/ruido alta, lo que muestra que la fluorescencia del material es muy baja, haciendo que el rendimiento cuántico de fluorescencia sea el esperado para la aplicación sugerida.

Figura 3.17. Espectro de fluorescencia en estado sólido del PIBT



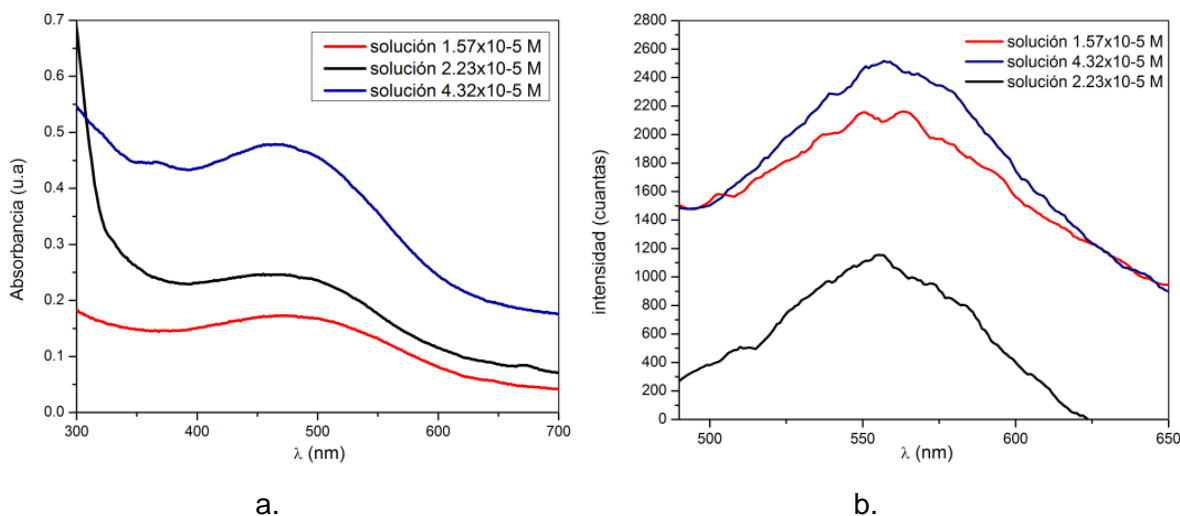
La eficiencia cuántica (Φ) es la relación entre los fotones absorbidos y los emitidos durante la fluorescencia, de manera que indica la probabilidad que cuando se llegue al nivel excitado este desactivado por un mecanismo radiativo de emisión por fluorescencia.

La eficiencia cuántica (Φ_x) del PIBT se calculó usando el método de Williams como referencia y sulfato de quinina como estándar. ^(48; 50) Utilizando la Ecuación 3-3; en esta Φ_{ST} es la eficiencia cuántica del sulfato de quinina (0.54), $Grad_x$ ($x=PIBT$) y $Grad_{ST}$ (sulfato de quinina, $Grad_{ST}=1.362585 \times 10^{-7}$), son los gradientes o pendientes de la relación lineal que existe entre la absorción con la intensidad integrada de fluorescencia de varias soluciones de los compuestos; esta última se obtiene a partir del área bajo la curva de los espectros de emisión. Por último η_x y η_{ST} son los índices de refracción de los solventes utilizados para las soluciones de PIBT y del sulfato de quinina los cuales son clorobenceno (1.5327) y ácido sulfúrico 0.1 M (1.3335) respectivamente.

$$\text{Ecuación 3-3} \quad \Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

De manera que la eficiencia cuantica fue determinada a partir de los resultados de Uv-vis de tres disoluciones en clorobenceno del PIBT (1.57×10^{-5} , 2.23×10^{-5} , 4.32×10^{-5} M), cuyos espectros de absorción se muestran en la Figura 3.18a. y en la Figura 3.18b. se muestran los espectros de emisión de las mismas.

Figura 3.18. a. Espectros de absorción y b. Espectros de emisión de tres disoluciones de PIBT en clorobenceno.



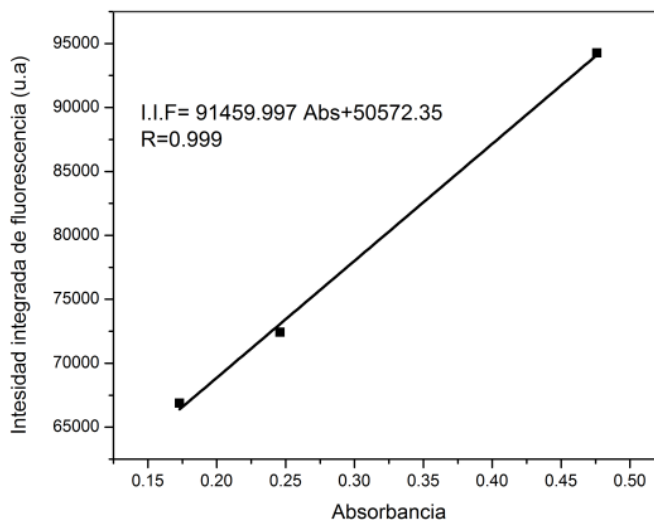
A partir de la información de los espectros obtenidos se obtiene la relación lineal que se muestra en la Figura 3.19. La pendiente de la linealización es el Grad_X la cual se requiere para determinar la eficiencia cuántica del PIBT, de manera que reemplazando todos los datos en la Ecuación 3-3, se tiene la siguiente relación, en donde el rendimiento cuántico del PIBT es de 0.0056

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left(\frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

$$\Phi_X = 0.54 \left(\frac{91459.997}{1.362585 \times 10^7} \right) \left(\frac{1.5327^2}{1.3335^2} \right)$$

$$\Phi_X = 0.0056$$

Figura 3.19. Relación lineal entre la intensidad integrada de fluorescencia y la absorbancia de tres soluciones de PIBT en cloroformo.



Con la baja fluorescencia observada en estado sólido (Figura 3.17) y la Φ obtenida, se confirma el hecho que el PIBT se pueda utilizar como material tipo p dentro de las CSO puesto que el excitón generado tiene bajas probabilidades de recombinarse, generando fluorescencia dentro del PIBT; por lo tanto al llegar a la interface del material n el excitón fotogenerado tiene altas probabilidades que se disocie en esta y continúe con el proceso fotovoltaico tal como se indicó en la sección 1.4.

3.5 Caracterización electroquímica del PIBT

En la Figura 3.20 se muestra la caracterización electroquímica realizada a una película de PIBT formada sobre ITO y Figura 3.21 se muestra la caracterización electroquímica realizada a una película de PIBT formada sobre FTO.

En estos voltamperogramas se puede evidenciar los picos de oxidación del PIBT hacia 684 mV y 895 mV sobre ITO y FTO respectivamente y a su vez los de reducción hacia 312 mV y -5.6 mV. En el caso del ITO, estos picos son anchos y en el del FTO poco definidos, lo cual puede ser debido a la resistencia y transferencia de carga que puede llegar a tener la película.^(33; 51)

Figura 3.20. Voltamperograma obtenido de película de PIBT depositada sobre ITO, a partir de una solución de PIBT en clorobenceno 2.6%, fabricada por drop casting. Velocidad: 100 mV/s

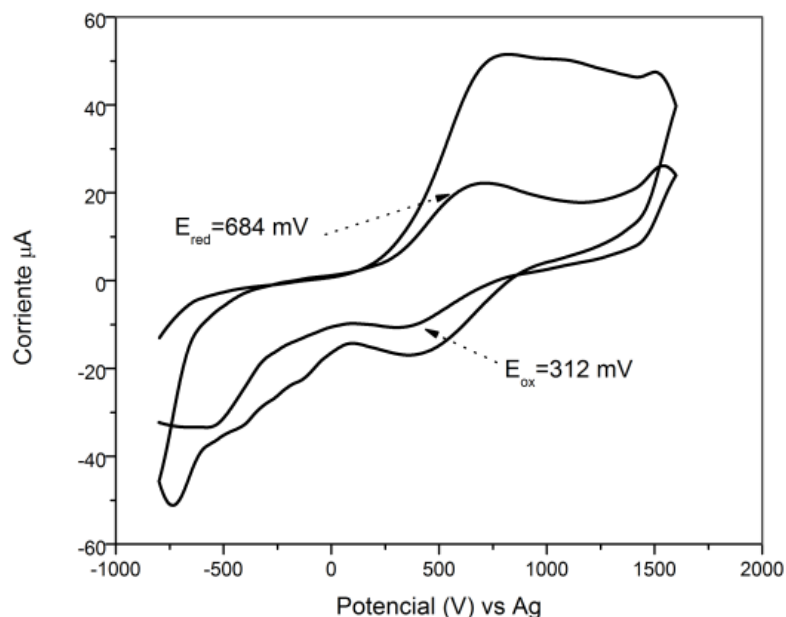
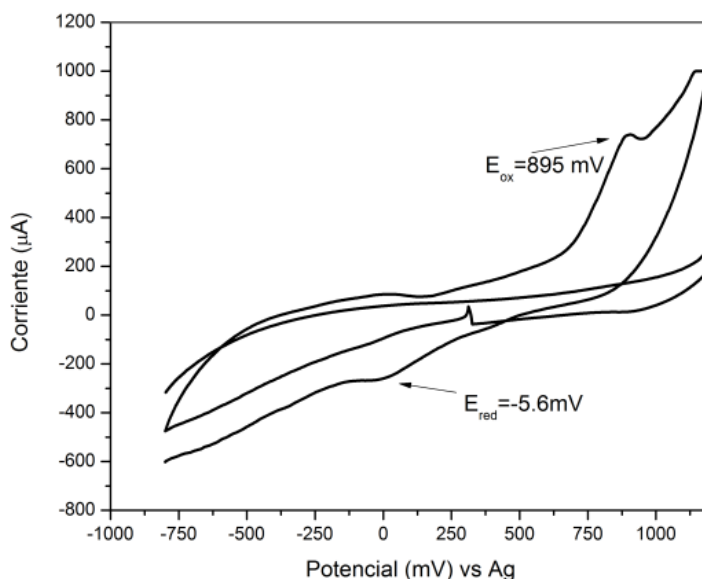


Figura 3.21. Voltamperograma obtenido de película de PIBT depositada sobre FTO, a partir de una solución de PIBT en clorobenceno 2.6%, fabricada por drop casting. Velocidad: 100 mV/s



Los voltamperogramas también pueden ser analizados mediante la determinación de sus potenciales redox la cual se define en la Ecuación 3-4, en donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales de oxidación (pico anódico) y de reducción (pico catódico).⁽⁵²⁾

$$\text{Ecuación 3-4} \quad E^{\circ}_{redox} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

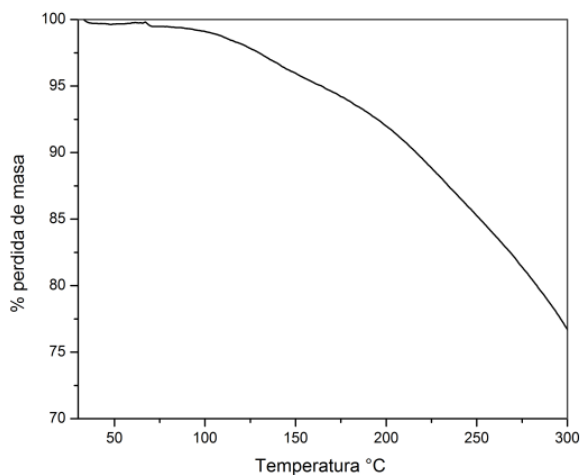
Para el caso del PIBT que se encuentra depositado sobre ITO el E°_{redox} es de 0.45 V y en el caso del depositado sobre FTO/Pt es de 0.5V , al ser similares estos potenciales se puede evidenciar que el comportamiento electroquímico del estudio realizado depende únicamente del PIBT y no del material del electrodo de trabajo.⁽⁵¹⁾

3.6 Caracterización térmica del PIBT

Del estudio termogravimétrico del PIBT (Figura 3.22) se puede decir que una pérdida del 3% hacia 135°C se atribuye a las cadenas alcoxi del polímero similar a las pérdidas observadas para polítiofenos monosustituidos con grupos alcoxi y que es una temperatura mucho menor a las observadas para polítiofenos monosustituidos con grupos alquilo (280-310); lo cual se ha sugerido por otros autores, puede deberse a la facilidad que tienen los grupos alcoxi a oxidarse y por lo tanto a descomponerse.⁽⁴⁶⁾

También para análisis posteriores de recocido de películas delgadas del PIBT, se pueden utilizar hasta temperaturas menores de 135°C, temperaturas a la cual no hay una pérdida de masa mayor al 5%.

Figura 3.22. Curva de TGA para el PIBT, realizada en atmósfera de N₂



3.7 Conclusiones del capítulo

Al ser necesario producir energía de bajo costo, es útil realizar un análisis de costos de cada compuesto sintetizado, analizando los costos de reactivos de partida y los necesarios para la purificación y sin tener en cuenta la luz, el agua y el nitrógeno requerido.

La síntesis de 11.86 g del compuesto **2** tiene un costo de \$120.000 m/cte. Este compuesto se decide sintetizar puesto que comercialmente 5 g del mismo tienen un costo de \$87.40 USD (aprox. 160.000 COP) sin tener en cuenta los gastos de envío y el tiempo que demora en entregarse el reactivo, por lo que realizar la síntesis representa un ahorro.

Por otro lado, el costo de 3.22 g del compuesto **3** es de aproximadamente \$100.000 m/cte. Al no encontrarse este comercialmente, se puede decir que es bastante económica su síntesis.

Finalmente, el costo para sintetizar 207 mg de polímero es de aproximadamente \$650.000 m/cte, lo cual comparado con 250 mg de P3HT de alta pureza que cuestan

273.50 USD (aproximadamente 514.000 COP) es bastante similar, por lo que el precio final del dispositivo también llegaría a ser de un bajo costo.

El PIBT fue sintetizado satisfactoriamente y presenta varias de las propiedades requeridas para ser utilizado como material donador dentro de la capa activa de las celdas solares orgánicas, como es su bajo E_g , alta absorción en el espectro UV-vis y baja fluorescencia. Lo que permite que el PIBT absorba la luz solar, se excite, produzca el excitón requerido en el proceso fotovoltaico, estándose seguro que por su baja fluorescencia el excitón no se recombinara de manera geminal, si no que este al entrar en contacto con el material aceptor de electrones, se disociará, llegando los electrones y huecos a sus respectivos electrodos para producir así la corriente fotovoltaica.

4. Electropolimerización del PIBT

La síntesis por vía electroquímica tiene como ventaja con respecto a la química, que esta no requiere de un catalizador sólido, el electrodo de trabajo bajo el potencial aplicado, actúa como electrocatalizador lo que facilita y reduce los costos de la síntesis.

Los potenciales dependerán del tipo de material de los electrodos, en el caso de estudio el contraelectrodo es un alambre de platino, el electrodo de trabajo es ITO y el electrodo de referencia es un alambre de plata; al no conocerse precisamente los valores del potencial del pseudo electrodo de referencia de Ag, los potenciales de electrodo presentados aquí, no pueden ser comparados con los electrodos de referencia tradicionales, por lo tanto este estudio será de tipo cualitativo y dará una idea de cómo es el comportamiento de la electropolimerización sobre diferentes materiales, ya sea vidrio:FTO, vidrio:ITO o vidrio:FTO/Pt; por lo tanto no se podrán dar valores de HOMO y LUMO como se esperaría de este análisis. A su vez se podrá comparar con el estudio electroquímico también cualitativo realizado al polímero sintetizado químicamente cuyo análisis fue realizado en la sección 3.5.

Como precaución, las síntesis electroquímicas siempre deben hacerse en soluciones frescas de monómero, y no se deben aplicar potenciales altamente oxidantes. Experimentalmente se observó que al aplicar potenciales mayores de 1.6 V y exponer la misma solución de monómero a varios ciclos a dicho potencial, esta cambia ligeramente su coloración, lo cual puede deberse por cambios en su estado de oxidación o por una posible polimerización en solución. ⁽⁴⁴⁾

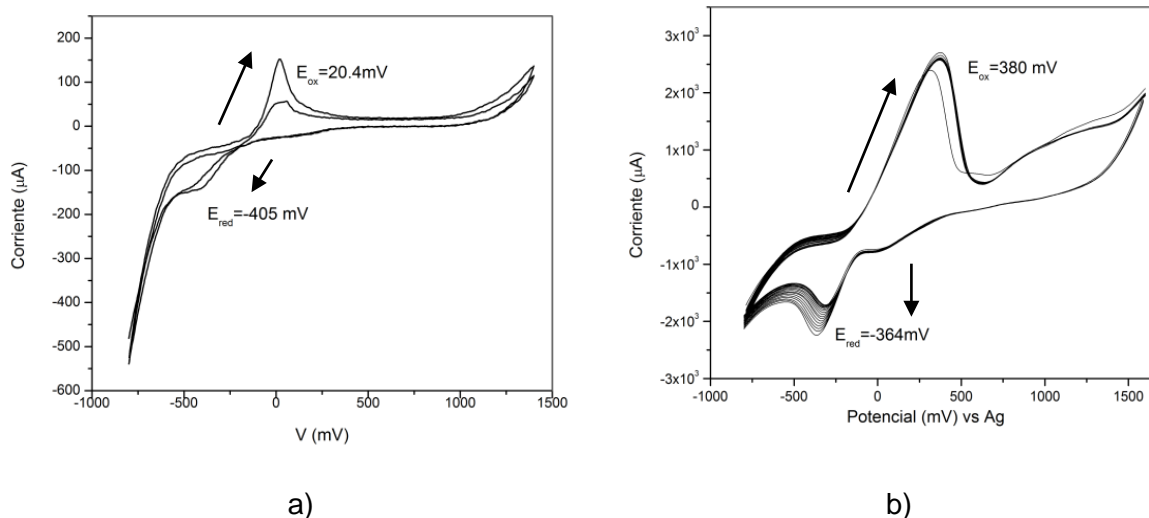
4.1 Electropolimerización

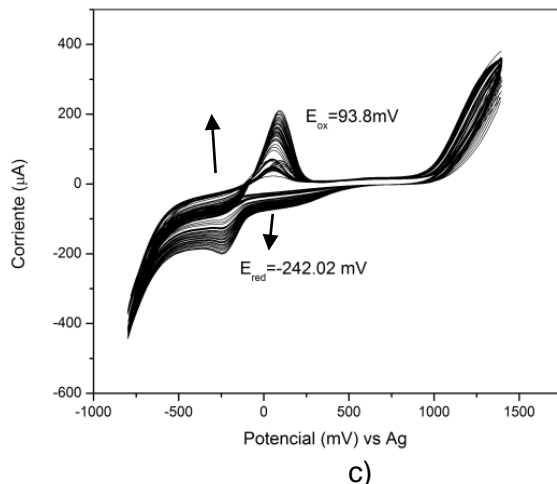
El proceso de electropolimerización incluye la oxidación del monómero y el posterior crecimiento de la película de PIBT que se está formando, en la Figura 4.1 se observan los voltamperogramas obtenidos para este proceso sobre diferentes electrodos.

El primer potencial de oxidación que se observa es debido a la oxidación del monómero, la cual es acompañada por pasos siguientes electroquímicos y químicos. Sin embargo como se puede observar en todas las electropolimerizaciones la intensidad de la corriente cambia, en el caso de los procesos oxidativos las corrientes anódicas aumentan (flechas hacia arriba) y en el proceso de reducción las catódicas estas disminuyen (flechas hacia abajo). Esto puede deberse a la variación de la carga de transferencia electrónica para la producción del polímero tal como se explica en el mecanismo observado en la Figura 1.13 y la reducción del mismo.

A su vez como se puede observar en las Figura 4.1 b) y c). los voltamperogramas no presentan ningún cambio entre cada ciclo, lo cual puede sugerirse a que la película formada de PIBT presenta propiedades idénticas en cada ciclo, sin cambiar las propiedades redox de las capas previamente formadas.⁽³³⁾

Figura 4.1. Voltamperogramas obtenidos de la electropolimerización sobre una solución del 3,4-diisobutoxitiofeno (compuesto 3) 3.5 mM. Velocidad de Barrido 100 mV/s. Sobre diferentes electrodos a) vidrio/FTO 4 ciclos b) vidrio/FTO/Pt 60 ciclos c) vidrio/ITO 120 ciclos





Una de las desventajas que presentan esta técnica es que no se puede controlar del todo el espesor de las películas formadas, y es debido en parte a que el polímero no crece totalmente en el electrodo, formándose pequeñas moléculas o oligómeros en solución, cambiando el color de esta; razón por la cual se debe tener precaución con el rango de potencial que se aplica. ⁽⁵²⁾

4.2 Caracterización del PIBT electropolimerizado

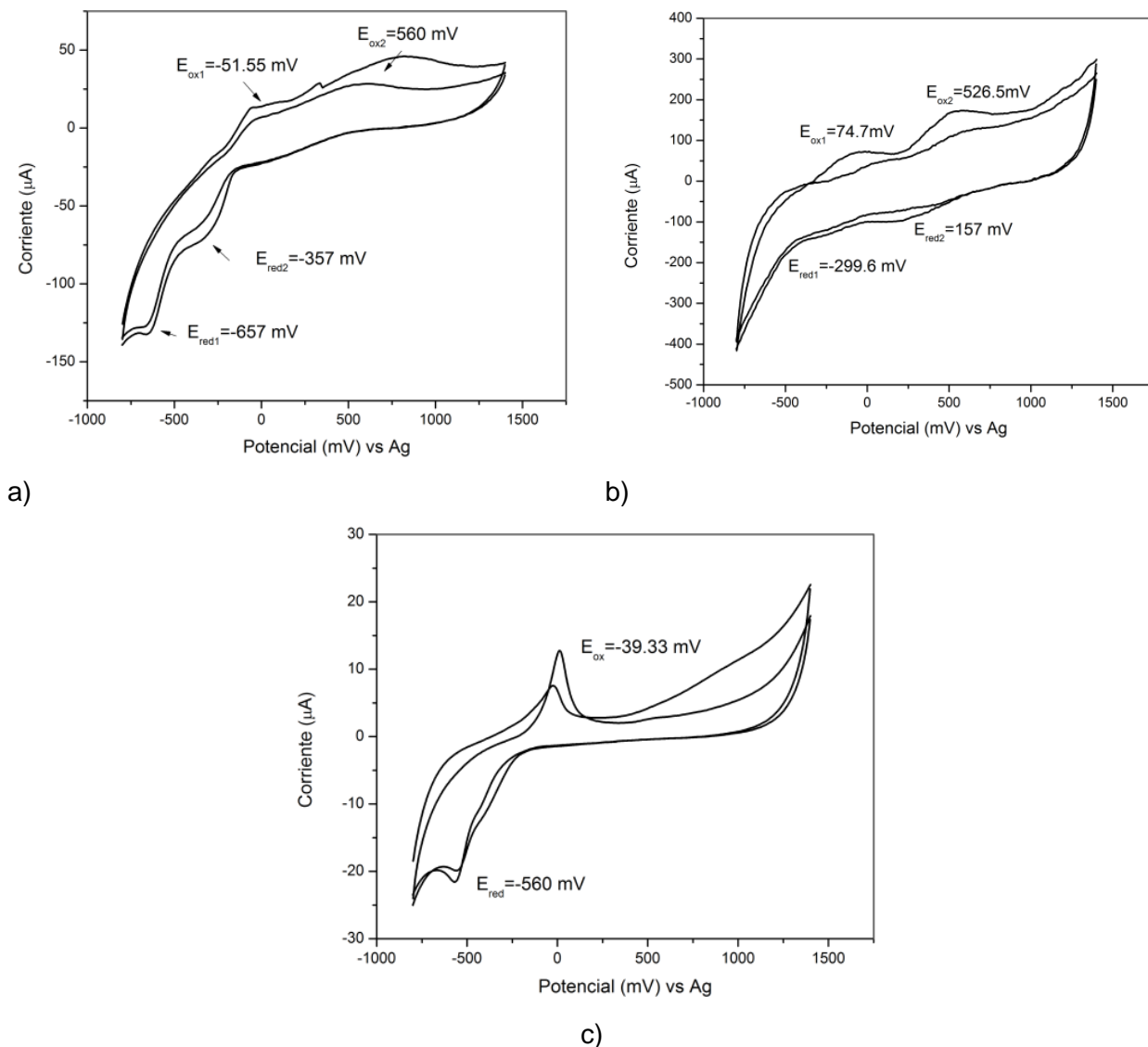
4.2.1 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de las películas de PIBT electropolimerizada en diferentes electrodos de trabajo se muestra en la Figura 4.2. Se esperaría que las películas tengan un comportamiento similar al observado en el último ciclo de la electrosíntesis, sin embargo como se puede observar las corrientes son más bajas y el comportamiento es diferente.

Esto según varias hipótesis puede ser relacionada con la alta conductividad que puede presentar la película formada sobre el electrodo. Además también puede influenciar que la medida se haga usando como electrodo de trabajo el mismo para ser analizado por lo tanto se puede llegar a variar los potenciales redox debido a la resistencia y la transferencia de carga que puede llegar a tener la película. ⁽³³⁾ Por esto también, es que no se puede realizar una determinación de HOMO y LUMO del PIBT tanto el sintetizado

vía químicamente, cuyos resultados fueron explicados en la sección 3.5 como este, puesto que no se tiene la certeza de que los potenciales de oxidación y reducción se ajusten al HOMO y al LUMO respectivamente.

Figura 4.2. Voltamperogramas de la caracterización electroquímica de las películas de PIBT electropolimerizadas sobre diferentes electrodos de trabajo y en electrolito soporte NaClO_4 0.12 M .Velocidad de barrido: 100 mV/s. a) Vidrio/FTO b) Vidrio/FTO/Pt c) Vidrio/ITO



Al igual que se realizó en la caracterización electroquímica del PIBT sintetizado (sección 3.5), se realiza una comparación entre los potenciales redox obtenidos de la caracterización electroquímica del PIBT electropolimerizado, los cuales se observan en la Tabla 4.1. Estos resultados al ser similares, confirman que se está tratando del mismo

material y que el comportamiento observado en los voltamperogramas depende del material del electrodo de trabajo.

Tabla 4.1. Potenciales redox resultantes del PIBT electropolimerizado sobre diferentes electrodos y comparados con el PIBT* sintetizado sobre FTO/Pt e ITO

Electrodo de trabajo/ PIBT electropolimerizado	E p _a	E p _c	E redox
vidrio/FTO	0.0706	-0.329	-0.1292
vidrio/FTO/Pt	0.0747	-0.2996	-0.11245
vidrio/ITO	-0.0393	-0.56	-0.29965
PIBT* sobre vidrio/FTO/Pt	0.895	-0.0056	0.4447
PIBT* sobre vidrio/ITO	0.684	0.312	0.498

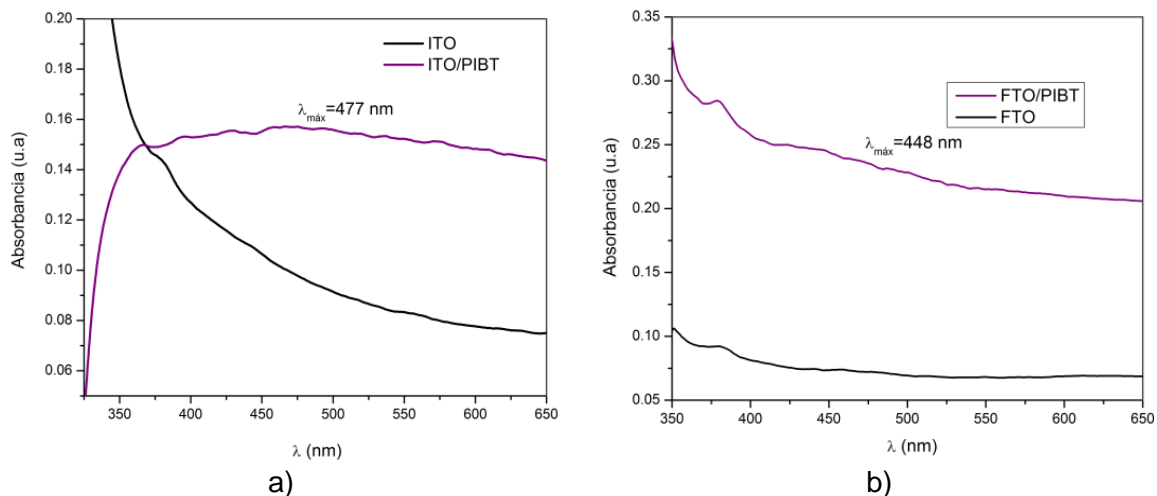
En la literatura atribuyen los potenciales redox negativos, o anódicos de estos polímeros electrosintetizados sobre FTO, FTO/Pt e ITO, a la baja conjugación que se presenta dentro del polímero, lo que sugiere que la organización de los monómeros por el impedimento estérico que existe entre las cadenas isobutoxi, distorsiona la planaridad dentro del polímero, disminuyendo también el efecto donador de los grupos alcoxi puesto que no existe un solapamiento entre los orbitales π del oxígeno y de la cadena conjugada; produciendo polímeros de bajo peso molecular. ⁽⁵²⁾

Finalmente por el hecho de que el polímero se haya depositado en forma de película tal como lo hacen los metales sobre los electrodos, y esto al relacionarse con la conductividad que puedan presentar estos últimos; al comparar las bajas corrientes que presenta el PIBT electrosintetizado, se puede concluir que el polímero presenta una baja conductividad.

4.2.2 Caracterización óptica

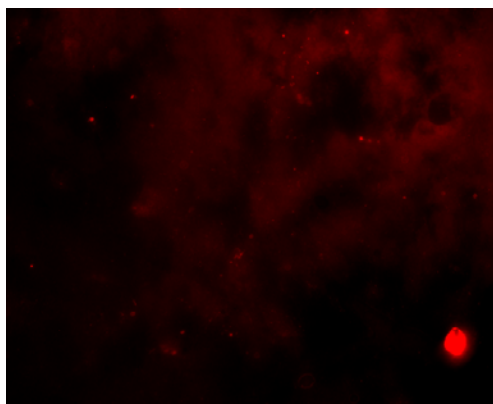
A pesar de tratarse de películas muy delgadas, el espectro de absorción Uv-vis (Figura 4.3) alcanza a evidenciar algunas propiedades de los materiales electro-sintetizados sobre ITO (a) y sobre FTO (b). Dichos resultados muestran que al parecer en la película de PIBT formada sobre ITO, hay una mejor distribución de las cadenas de polímero, permitiendo un máximo de absorción a 477 nm.

Figura 4.3. Espectros de absorción Uv-vis del PIBT electrosíntetizado sobre a) ITO y sobre b) FTO



Con respecto a las imágenes obtenidas por microscopía de fluorescencia, en la cual se excita la muestra con un láser de longitud de onda de 543 nm, estas pudieron ser realizadas únicamente sobre el sustrato de vidrio/ITO (imagen 4.4) puesto que el vidrio en el que se soportaba el FTO al ser bastante grueso impidió realizar la medida. La imagen del vidrio/ITO/PIBT corrobora la presencia del polímero por la fluorescencia presente, sin embargo cabe resaltar que para facilidad del lector esta imagen fue modificada para lograr evidenciar la intensidad de la fluorescencia, ya que es bastante baja.

Figura 4.4. Imagen de fluorescencia del PIBT electropolimerizado sobre sustrato de vidrio/ITO.



A modo de comparación, las imágenes de microscopía de fluorescencia (Figura 5.11) del estudio del recocido de películas delgadas de PIBT y mezcla (PIBT:PCBM) tienen una intensidad lumínica normalizada (u.a) de aproximadamente 350-700 u.a mientras que para estas muestras es de tan solo 148 u.a. Por lo tanto se espera que el polímero sintetizado por esta vía tenga un peso molecular menor que el obtenido por la vía química.

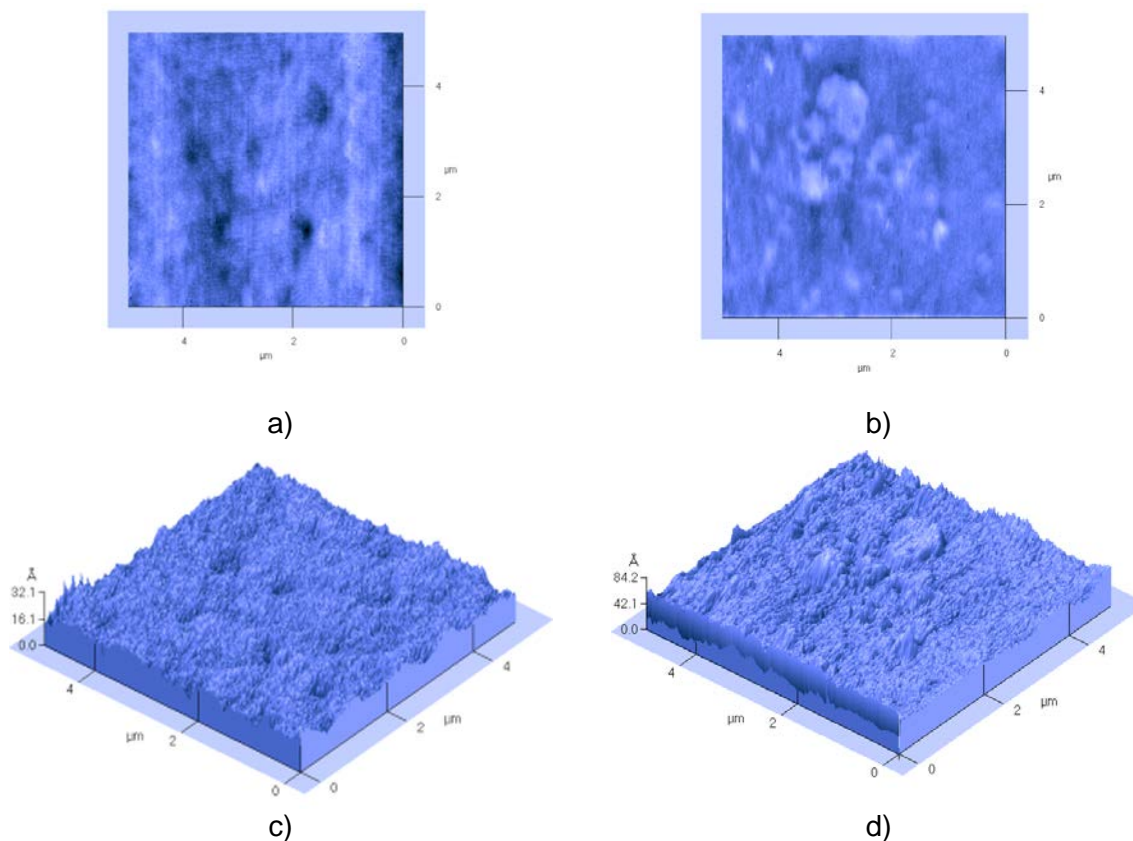
4.2.3 Caracterización morfológica mediante medidas de AFM

Las imágenes que se obtuvieron como resultado del análisis morfológico mediante AFM de las películas formadas sobre ITO y FTO se muestran en las Figura 4.5 y Figura 4.6, no se realizó el análisis sobre FTO/Pt.

En las figuras 4.5 b y d se pueden observar cómo crece el polímero sobre ITO, al compararse con las imágenes obtenidas de la superficie del ITO sin polímero (figuras 4.5 a y c) se puede decir que al ser bastante delgada y plana la película formada del PIBT, puede ser debido a la alta planaridad que tiene el ITO, por lo tanto las interacciones entre el ITO y el PIBT son bastante débiles, evitando así la formación y crecimiento de granos de PIBT.

Junto con estas imágenes se confirman los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica donde se sugiere que el grado de polimerización es bajo por lo que no se llegan a formar granos o islas de polímero.

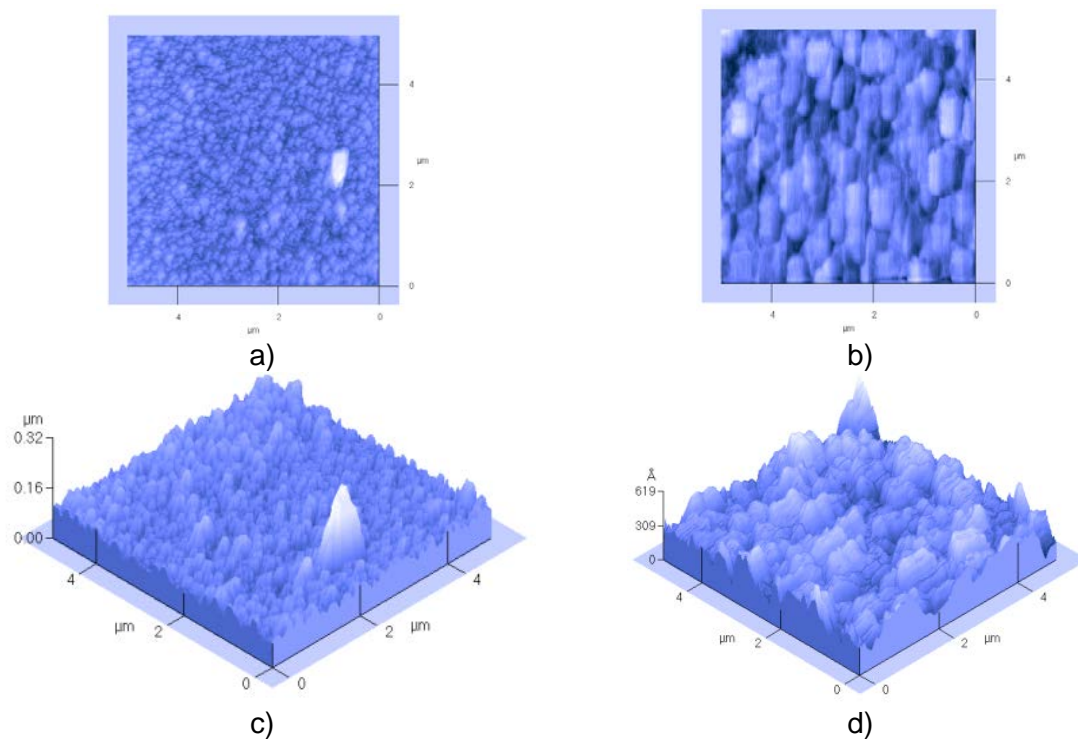
Figura 4.5. Imágenes de AFM que muestra la morfología de la superficie de vidrio/ITO (a,c) y de vidrio/ITO/PIBT (b,d) electropolimerizado tamaño de la imagen 5x5 μm . Dos (a,b) y tres dimensiones (c,d)



En el caso de la electropolimerización sobre el FTO, las imágenes de AFM muestran que el crecimiento de las partículas del PIBT se hacen sobre granos de FTO (Figura 4.6 a y c), los cuales permiten crear “islas” de polímero que a su vez vuelven más afín la superficie hacia nuevas partículas de PIBT, cubriendo así toda la superficie del FTO tal como se observa en las Figura 4.6 b y d.

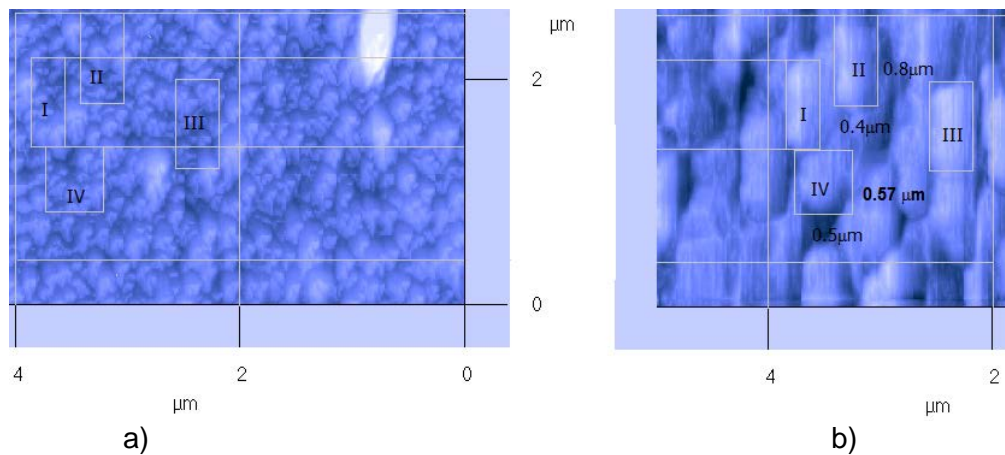
A su vez, comparando con los resultados de la caracterización electroquímica y al presentar potenciales redox menos negativos con respecto al ITO, se sugiere que existe mayor afinidad entre el PIBT, que se está electropolimerizando, con el FTO y lográndose así producir PIBT con un grado de polimerización mayor.

Figura 4.6. Imágenes de AFM que muestra la morfología de la superficie de vidrio/FTO (a,c) y de vidrio/FTO/PIBT (b,d) electropolimerizado tamaño de la imagen $5 \times 5 \mu\text{m}$. Dos (a,b) y tres dimensiones (c,d)



Efectuando un análisis posterior del número de partículas de FTO que son cubiertas por una isla de PIBT y observando la ampliación de las imágenes en dos dimensiones de AFM (Figura 4.7), se puede estimar que aproximadamente una isla de PIBT cubre un área de $0.28 \mu\text{m}^2$ de partículas de FTO.

Figura 4.7. Ampliación de las imágenes de AFM en dos dimensiones del vidrio/FTO (a) y del Vidrio/FTO/PIBT electropolimerizado



4.3 Conclusiones del capítulo

La electropolimerización del compuesto 3 en solución 3.5 mM, se realiza favorablemente cuando se utiliza como electrodo de trabajo vidrio/FTO, debido a que los potenciales redox obtenidos de la electropolimerización son menos negativos. De manera que se electrodeposita una película homogénea, a partir de islas de polímero que promueven la producción del mismo; siendo así de mayor espesor, con respecto a la depositada en la superficie de vidrio/ITO.

5. Deposición de películas delgadas de PIBT

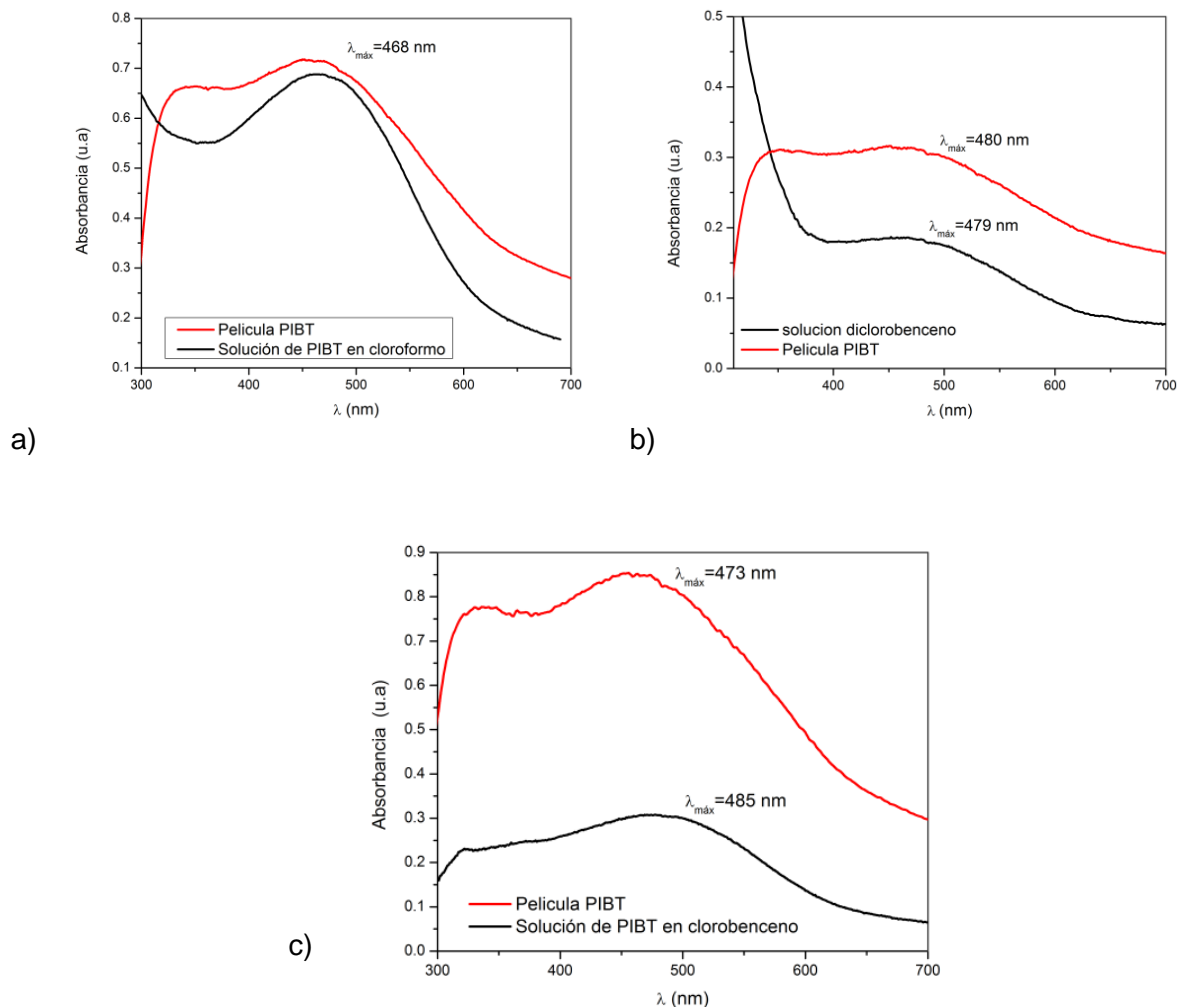
5.1 Caracterización de películas delgadas de PIBT depositadas por *Spin coating*

Para efectuar el proceso de deposición de las películas delgadas se utilizaron soluciones de PIBT en clorobenceno, cloroformo y diclorobenceno debido a los resultados de absorción y E_g obtenidos en la caracterización óptica del PIBT en solución, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.1.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros Uv-vis del PIBT en diclorobenceno, clorobenceno y cloroformo, en los que se comparan con los espectros de absorción de las películas formadas a partir de soluciones al 1% de PIBT en estos disolventes mediante la técnica de *spin coating*.

Como se puede observar en la película formada a partir de una solución de diclorobenceno (figura 5.1c) esta presenta una absorción un poco mayor que la existente en la solución, lo que sugiere que hay una mayor organización de las cadenas del PIBT que permite que las interacciones intra-moleculares, inter-moleculares sean mayores que las existentes en solución permitiendo que la conjugación de los orbitales π sea mayor, por lo que permite una mayor absorción de radiación en la región del visible.

Figura 5.1. Comparación de los espectros Uv-vis de las soluciones de PIBT en a) cloroformo, b) diclorobenceno y c) diclorobenceno, y las películas formadas a partir de estas soluciones.



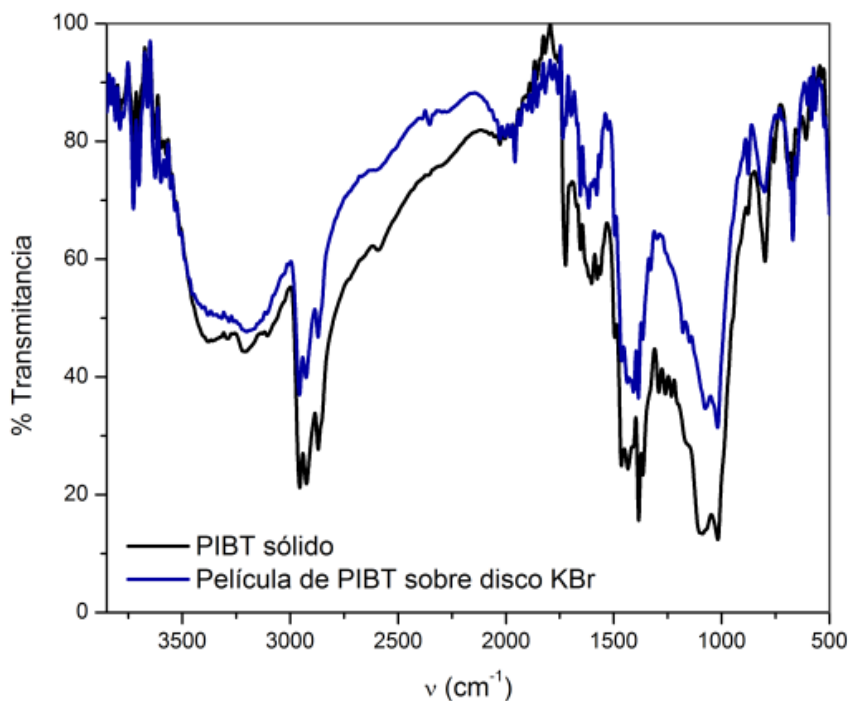
Sin embargo el comportamiento de las películas es similar, sin importar la solución de partida, al realizar el análisis del band gap obtenido para las películas delgadas este es de aproximadamente 1.94 eV lo cual indica que al haber mayor reorganización del polímero hacia el sustrato sobre el cual se está formando el polímero, permite una mayor absorción de luz, y la distancia entre el HOMO-LUMO será menor.

Debido a los anteriores resultados, para los posteriores estudios se utilizaron soluciones de diclorobenceno, y clorobenceno; debido a que la técnica de spin coating al combinar velocidad y evaporación del solvente requiere en parte que el solvente no se evapore tan rápido se evitó el uso del cloroformo, debido a su alta presión de vapor el cual no permite

que se reorganicen las cadena, formando películas heterogéneas tal como se observó en algunos experimentos previos de formación de películas delgadas a partir de soluciones de PIBT al 1% en cloroformo.

Como parte de la caracterización estructural de estas películas, se hizo el análisis estructural mediante espectroscopia de reflectancia atenuada total en el infrarrojo (ATR-IR), cuyo resultado se muestra en la Figura 5.2. En esta se compara la película formada de PIBT con el espectro FT-IR del PIBT, y se observa que no hay ningún cambio en los grupos funcionales del polímero al realizar la fabricación de las películas mediante la técnica de *spin coating*.

Figura 5.2. Espectro FT-IR de la película de PIBT formada sobre disco de KBr comparada con el espectro del PIBT sólido

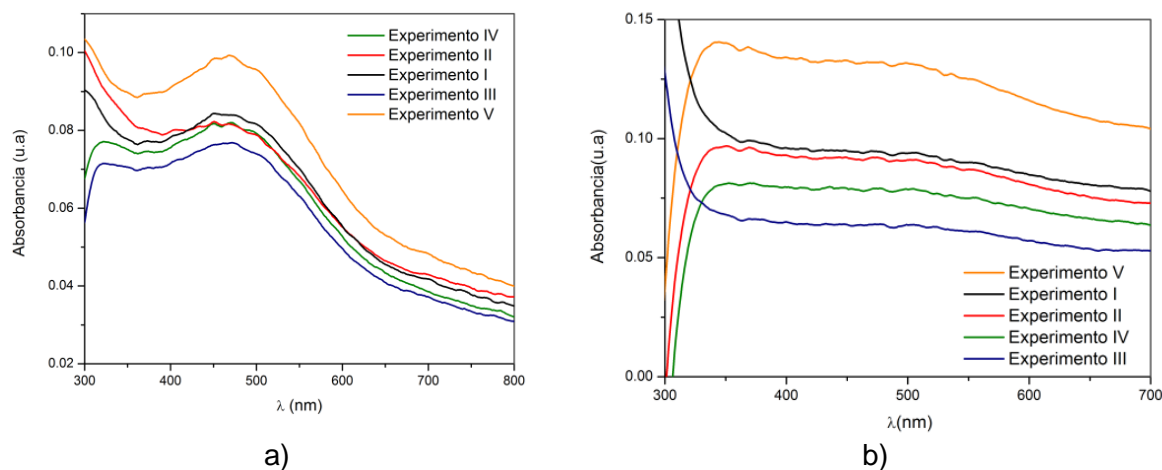


5.1.1 Caracterización óptica

Los estudios de *spin coating* se realizaron con una solución de PIBT al 1% en clorobenceno cuyos resultados se muestran en la Figura 5.3. Lo que se observa es que el espesor es inversamente proporcional a la velocidad y al tiempo del programa. Con las

condiciones del experimento V resumidas en la tabla 2.1, se obtiene una película con una alta absorbancia respecto a los demás experimentos en los dos disolventes.

Figura 5.3. Espectros de absorción de los experimentos realizados mediante la técnica de *spin coating*, a partir de una solución al 1% de PIBT en a) clorobenceno y b) diclorobenceno

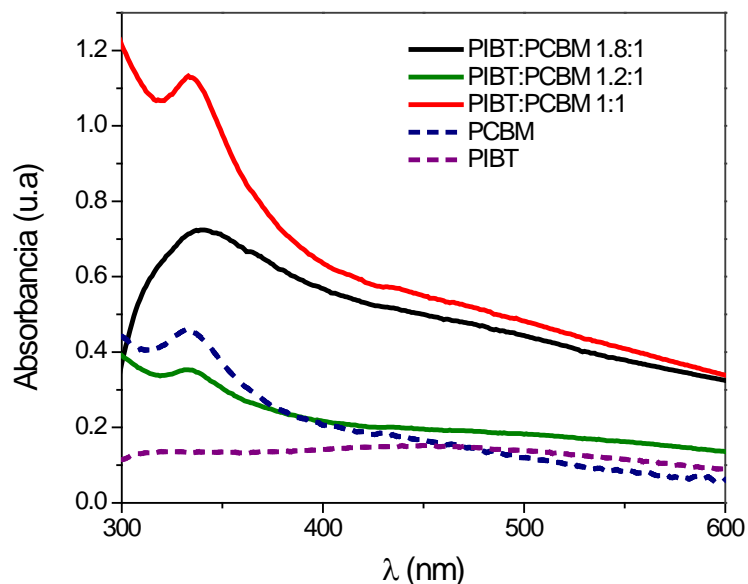


En las CSO es importante que la relación entre el material donador junto con el material donador sea tal que cuando se realice un espectro de absorción de la mezcla su absorción muestre la combinación de los espectros de absorción de cada uno; como el mayor porcentaje de radiación del espectro solar está en el visible, es conveniente que la absorción del material se dé preferencialmente en el visible.

Para esto se fabricaron películas de mezclas de PIBT con PCBM en diferente proporción utilizando las condiciones del experimento V. En la Figura 5.4, se muestran los espectros de absorción de 3 mezclas con diferente relación de concentración de PCBM y PIBT, en esta figura también se observa los espectros de PCBM y de PIBT en clorobenceno.

Se puede observar que la mezcla que presenta la mejor relación de absorbancias entre los dos materiales PIBT y PCBM (1.8:1) puesto que aparte de existir la combinación de los espectros, la absorción es proporcional al porcentaje presente de los dos materiales. En la mezcla 1:1 lo que puede ocurrir es que el bajo coeficiente de absorción del PIBT no permite que este sea tan importante en la mezcla, por lo cual esta mezcla absorberá en mayor proporción la luz ultravioleta y no en la visible como se espera.

Figura 5.4. Espectros de absorción de Uv-vis de películas fabricadas por *spin coating* utilizando las condiciones del experimento V, de mezclas de PIBT: PCBM (1:1), (1.8:1) y (1.2:1); comparadas con los espectros de PIBT y PCBM por separado.



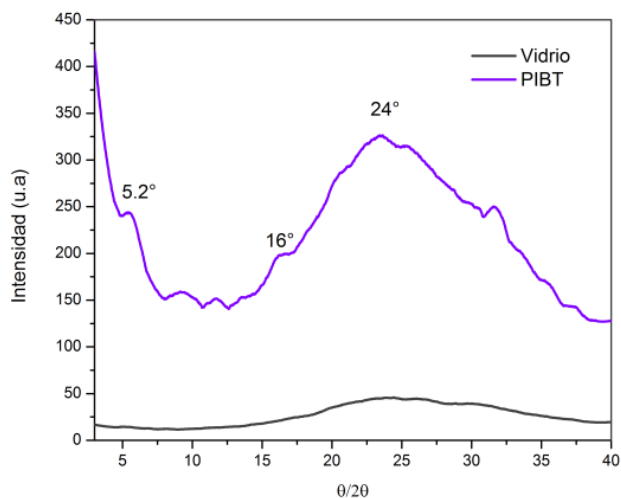
Es importante recalcar que lo que idealmente se espera es que la capa activa de las CSO cubra todo el espectro de luz solar, puesto que así los fotones serán mejor aprovechados, al combinarse los dos espectros de algún modo se asegura que el excitón generado dentro de la estructura del PIBT se pueda disociar en la interfase con el PCBM de manera que se prosiga la fotogeneración de corriente eléctrica. También se esperaría que no exista una recombinación heterogénea, cuando el excitón ya está generado puesto que en toda la mezcla se está favoreciendo que estén separados.

5.1.2 Caracterización estructural mediante DRX

Para realizar el estudio morfológico del PIBT, se depositó una película utilizando las condiciones del experimento V por *spin coating*, con la diferencia que se realizaron 3 adiciones de 40 μ L más de solución de PIBT 1% para que alcancen a tener un grosor aproximado de 120-140 nm y así poder ser analizados mediante DRX.

Con el difractograma de la película y del vidrio (Figura 5.5) se confirma el crecimiento de la película de PIBT sobre el vidrio, ya que los difractogramas de cada uno son diferentes.

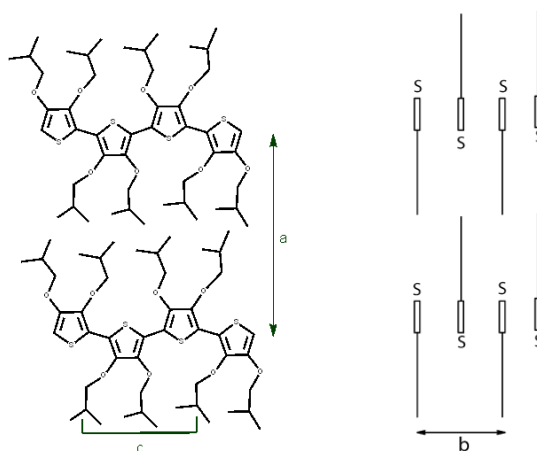
Figura 5.5. Difractograma de una película de PIBT fabricada mediante *spin coating* y del vidrio utilizado como soporte para los estudios



En el difractograma del PIBT se puede observar un comportamiento similar a la de polímeros de alcoxitiofeno, en el que se puede distinguir varias distancias interplanares. (46; 53)

En la Figura 5.6 se esquematizó como se organizarían los anillos aromáticos y las cadenas alcoxi dentro del polímero. De acuerdo a las tres distancias que se pueden diferenciar en el difractograma; la distancia entre los anillos aromáticos de tiofeno de alrededor de 24° (3.6 \AA distancia b) la cual al ser un pico ancho sugiere que dentro del material existe una gran desorganización en el polímero. (46) Otra distancia es la existente entre cada dos cadena alcoxi en la misma cadena de polímero a 16° (5.6 \AA distancia c). (54; 53) Finalmente la distancia más representativa en los politiofenos en estado sólido, es la distancia entre los anillos aromáticos a 5.2° (16 \AA distancia a). (54; 55)

Figura 5.6. Esquema gráfico de la distribución de las cadenas y anillos del PIBT sobre el sustrato. Adaptado y tomado de ⁽⁵⁴⁾



Al observar el difracto grama (Figura 5.5) y el esquema (Figura 5.6) de la película de PIBT al ser poca definida la distancia **a**, se puede decir que la distancia que existe entre las cadenas del polímero no es muy grande y podría existir apilamiento de las cadenas, debido a su alto impedimento estérico. Esto tal vez explicaría el bajo peso molecular que se tiene de la polimerización. ⁽⁵⁶⁾

5.2 Efecto del recocido en las películas de PIBT

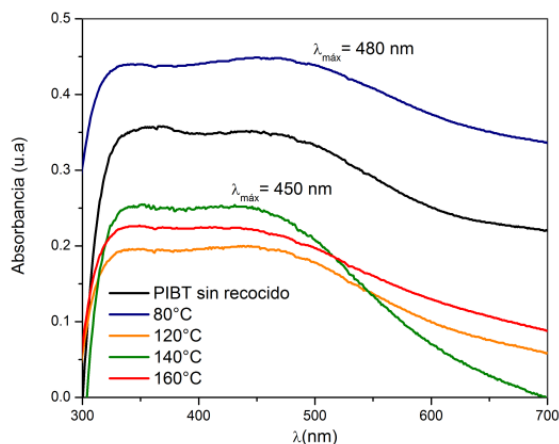
El estudio del recocido se realizó sobre películas fabricadas con las condiciones optimizadas en este trabajo, las cuales son las del experimento V que se resumen en la tabla 2.1

El estudio del recocido, se realizó puesto que una de las propiedades que se requiere que tenga la mezcla de capa activa de las CSO es que presente una interconexión entre el material donador y aceptor y esto se logra con un tratamiento térmico. En la literatura y resultados de trabajos realizados por el grupo de investigación de materiales semiconductores y energía solar, se reporta que para la mezcla comercial p3HT:PCBM existe una reorganización de las cadenas alquílicas en el polímero lo que facilita la conjugación en este, un mejor reordenamiento con respecto a las cadenas del PCBM y por lo tanto la conductividad mejora. ⁽⁵⁷⁾.

5.2.1 Caracterización óptica y morfológica mediante espectroscopia Uv-vis, imágenes de fluorescencia y DRX

En el estudio termo gravimétrico observado en la sección 3.6 se concluyó que a temperaturas mayores a 135 °C al existir pérdidas mayores a 3% en masa, el PIBT puede perder propiedades. Con el estudio de recocido y al observar los espectros Uv-vis del estudio del recocido en el que se calientan las películas a 80, 120, 140 y 160°C (Figura 5.7) se puede decir que a partir de 140°C el comportamiento de la absorción no es el mismo, por lo que se corrobora que hay un cambio en la estructura del polímero al realizar el calentamiento ; por lo que se pierde la conjugación y por lo tanto las interacciones entre los orbitales π - π^* son menores, resultando en la disminución del máximo de absorción (443-450 nm) comparado con el observado a temperatura ambiente (480 nm).

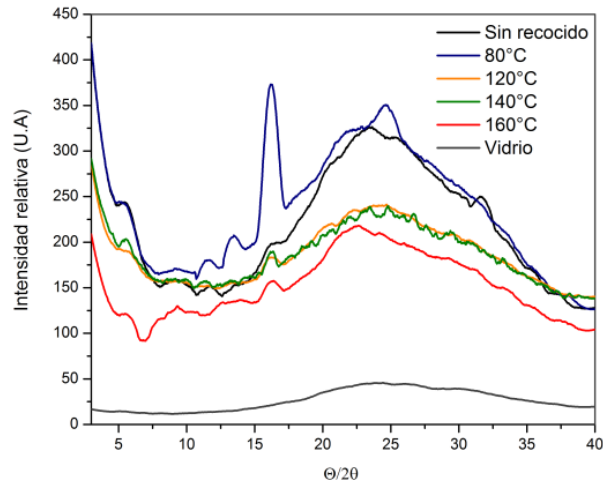
Figura 5.7. Espectro Uv-vis del estudio de recocido de películas delgadas de PIBT a diferentes temperaturas 80, 120, 140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).



Para continuar con el análisis, en el que se observa que a 80°C se mejora levemente la organización de los anillos y las cadenas puesto que la absorción mejora y se cubre un rango mayor, se analizan los difractogramas de este estudio (Figura 5.8). En estos se observa que los picos de 16° y 25 ° aumentan y se definen mejor a 80° y disminuye en 140 ° y aún más a 160°. Esto puede deberse a que las cadenas alcoxi de los anillos aromáticos se están alejando entre sisí, por lo que se está organizando las cadenas tal que se evite su interferencia con los otros anillos aromáticos favoreciendo así la

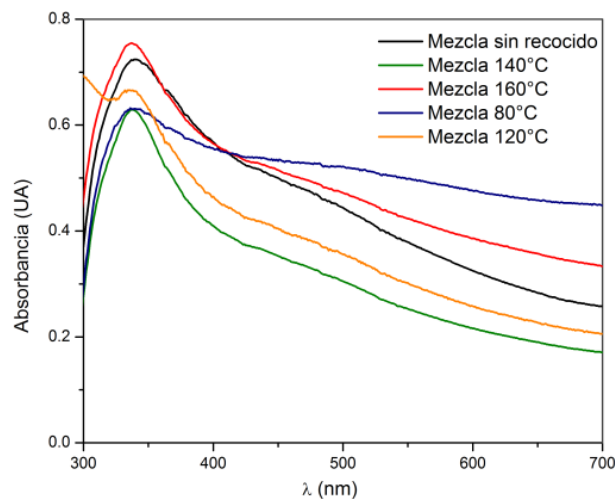
transferencia electrónica inter-molecular entre los anillos aromáticos, razón por la que mejora también la absorción en el espectro visible.

Figura 5.8. Difractogramas del estudio de recocido de películas delgadas de PIBT a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).



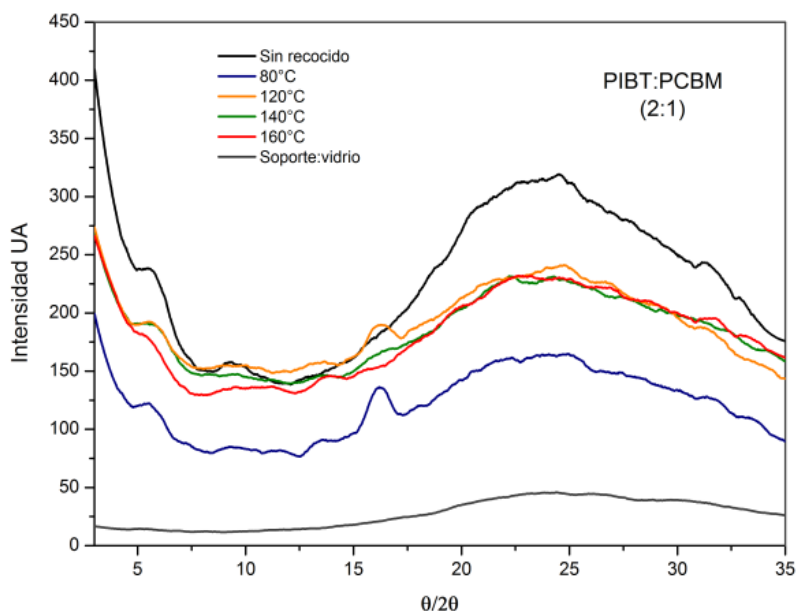
Respecto a la mezcla mediante el estudio de las características ópticas, con el espectro de absorción Uv-vis (Figura 5.9) se confirma que realizando un recocido a 80°C la conformación del PIBT y del PCBM es tal que permite que la mezcla tenga una absorción amplia en el espectro Uv-vis del espectro solar, lo cual permite que el fotón absorbido por parte del PIBT pueda ser transferido fácilmente al PCBM.

Figura 5.9. Espectro Uv-vis del estudio de recocido de películas delgadas de mezcla PIBT:PCBM (1.8:1) a diferentes temperaturas 80, 120,140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido).



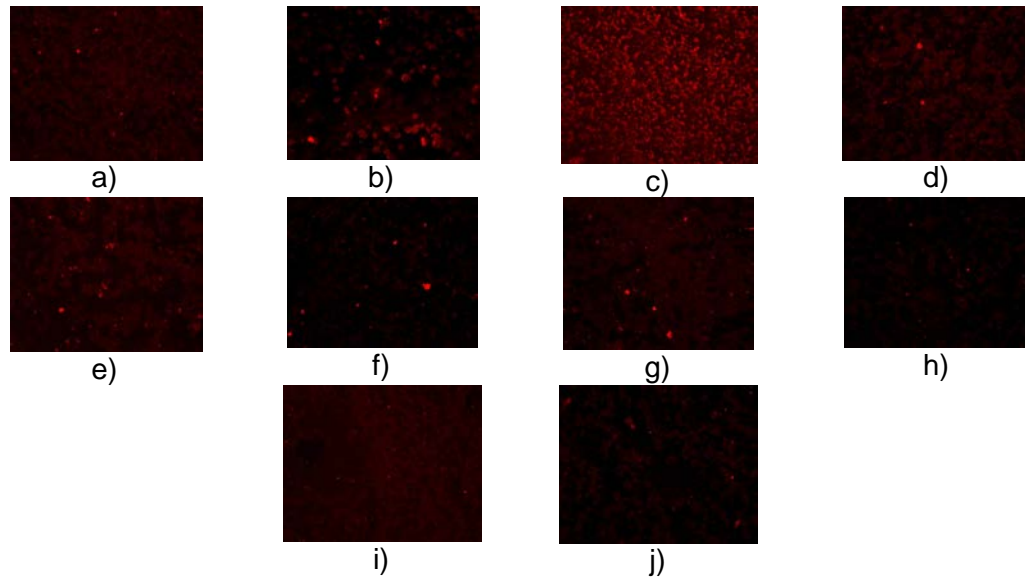
A su vez al ser el PCBM totalmente amorfo el comportamiento del difractograma (Figura 5.10), se debe únicamente al PIBT, y por lo tanto tal como se puede observar a una temperatura de 80°C la organización del PIBT permite que se alcance a observar el pico a 16°

Figura 5.10. Difractogramas del estudio de recocido de películas delgadas de mezcla PIBT:PCBM (0.97:0.55) a diferentes temperaturas 80, 120, 140 y 160°C, comparándose con el obtenido a temperatura ambiente (sin recocido) y con el del PCBM



Finalmente en las imágenes de fluorescencia Figura 5.11 se evidencia el cambio, que presentan las películas de PIBT con respecto a la mezcla con el PCBM, de manera que este último disminuye la fluorescencia del PIBT, lo que indica la transferencia electrónica entre los dos materiales. Tal como se observó previamente a 80°C es cuando el PIBT presenta una mayor absorción y por lo tanto una mayor excitación, lo que se ve reflejado en la Figura 5.11 c, así mismo en la mezcla con el PCBM (Figura 5.11 d) se evidencia aún más la disminución de la fluorescencia, lo cual indica mayor homogeneidad en la mezcla.

Figura 5.11. Imágenes de microscopía de fluorescencia del estudio del recocido de películas de PIBT (a,c,e,g,i) y mezcla PIBT:PCBM (b,d,f,g,h,j) a diferentes temperaturas sin recocido (a y b) a 80°C (c y d), 120°C (e y f), 140°C (g y h) y 160°C (i y j)



5.3 Conclusiones del capítulo

Las condiciones optimizadas mediante este estudio para depositar películas delgadas de PIBT al 1% vía *spin coating* y a su vez para su posterior estudio de recocido, de velocidad de rotación, aceleración, tiempo y cantidad de solución de PIBT fueron de 300 rpm, 0.15 ACL durante 1 minuto utilizando aproximadamente 120 μL de solución

Al ser necesario el uso de una cantidad mayor de solución a lo que se tenía planeado, para obtener películas más gruesas y así poder realizar un análisis cualitativo mejor, se sugiere que la solución deberá ser más concentrada, para futuros experimentos requiriendo mayor cantidad de materiales; A su vez se debe trabajar en la búsqueda de la homogeneidad de las películas de capa activa, para mejorar el transporte eléctrico dentro de esta y con la siguiente capa de la CSO, ya sea con el cátodo u otro material.

En el caso del PIBT, a diferencia con el P3HT, la proporción en la mezcla con el PCBM debe ser de aproximadamente 2:1 y no de 1:1, lo cual puede deberse al bajo coeficiente de extinción molar que presenta el PIBT. Con dicha relación de concentración entre los dos materiales, se asegura que las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de la mezcla tengan un resultado proporcional al aporte de las propiedades de cada material.

A partir de los resultados de caracterización óptica y morfológica de las películas de PBT:PCBM sometidos a diferentes recocidos, se puede concluir que la temperatura óptima para realizar este proceso debe ser a 80°C, ya que a estas condiciones, las cadenas del PIBT se reorganizan alejándose un poco unas de otras y separándolas del siguiente grupo de cadenas aromáticas, permitiendo de esta forma aumentar las interacciones inter-moleculares o inter-caternarias dentro del polímero, aumentando así su conjugación y absorción del espectros Uv-vis.

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Se sintetizó mediante reacciones de sustitución electrofílica y sustitución nucleofílica aromática el 3,4-diisobutoxitiofeno a partir de tiofeno, con un rendimiento global de 4.46%. Este compuesto fue caracterizado y su estructura fue determinada mediante espectroscopias FT-IR y RMN; presentando una alta solubilidad y un máximo de absorción de 272 nm

Se obtuvo el poli-3,4-diisobutoxitiofeno, por medio de la polimerización oxidativa del 3,4-diisobutoxitiofeno utilizando FeCl_3 . Su caracterización mediante FT-IR, y RMN ^1H corrobora la formación del polímero. Por otro lado, la caracterización mediante espectrofotometría UV-VIS, muestra que la máxima absorción en la región visible se presenta a 481 nm para el polímero en solución de clorobenceno y a 477 nm en fase sólida (películas delgadas depositadas vía *spin coating*), lo que corrobora las interacciones π - π^* presentes en el polímero.

Su alta solubilidad, baja fluorescencia en estado sólido, bajo rendimiento cuántico ($\Phi=0.0054\%$), alta absorción en el espectro visible (ϵ entre 10000 - 14000 cm^{-1}), presentando una brecha de energía baja ($E_g=1.9 \text{ eV}$ en estado sólido) y por la evidencia de presentar conductividad eléctrica, sitúan al PIBT como un candidato para ser utilizado como material tipo p en celdas solares orgánicas, puesto que facilita la formación del excitón a partir de la luz solar visible y evita que este se recombine mediante procesos radiativos, tal como es la fluorescencia.

Para el presente trabajo las condiciones de formación de película delgada de PIBT mediante *spin coating* son de una agitación a 300 rpm, con una aceleración de 0.15 ACL durante 1 minuto a partir de soluciones de PIBT al 1% en diclorobenceno y de PIBT:

PCBM (0.97:0.55) en diclorobenceno. Se adicionó en promedio 120 μL de solución para formar películas con un espesor de 80 nm.

El recocido al cual se deben someter las películas de mezcla PIBT: PCBM para que facilite la reorganización de las cadenas de PIBT debe ser a 80°C, temperatura a la cual se logra que la participación del PIBT y del PCBM en la absorción sea casi el mismo, lo cual permite que la mezcla o capa activa tenga una mayor absorción en un rango más amplio del espectro Uv-vis.

Finalmente al ser el costo de producción de 207 mg de PIBT de aproximadamente 650.000 m/cte (\$88.000 sin incluir el trabajo calificado), puede llegar a economizar la producción de celdas solares orgánicas ya que se necesita poco material para fabricarlas.

6.2 Recomendaciones

Puesto que el PIBT tiene la mayoría de las propiedades requeridas para ser utilizado como material tipo p dentro de la capa activa de una CSO, es necesario construir un dispositivo, ya sea con la configuración más estudiada ITO/PEDOT/PIBT-PCBM/Al, o con otra en la que se utilice como material tipo p, con el fin de corroborar sus propiedades obtenidas en el presente trabajo y tener seguridad de su correcta aplicación.

En el campo de la síntesis de nuevos materiales para estos dispositivos, y utilizando los resultados obtenidos en este trabajo; para futuros trabajos se recomienda que los sustituyentes del anillo de tiofeno no tengan ramificaciones, puesto que a pesar de que el PIBT tiene las propiedades adecuadas para ser utilizado en CSO, si las cadenas que sustituyen el anillo tiofenico son más largas y menos ramificadas, se facilitaría la reorganización de las cadenas sobre el sustrato en el cual se fabricaran las películas delgadas de este; aumentando así la conjugación, y absorción en el espectro solar, además de tener mayor capacidad de interacción el material tipo n.

PUBLICACIONES

- *Celdas Solares Orgánicas, una perspectiva hacia el futuro*, William Adolfo Chamorro, **Sara Urrego**, Revista ELEMENTOS, institución universitaria Politécnico GranColombiano, Volumen 2 Número 1, Junio 2012.
- *Síntesis, Caracterización y aplicación de poli-3,4-dialcoxitofenos*, **Sara Urrego**, César Sierra [AvilaÁvila](#), Oscar Rodríguez Bejarano, Jornal ELEMENTOS, institución universitaria Politécnico GranColombiano, Volumen 2 Número 1, Junio 2012.
- Efecto del recocido sobre las propiedades de películas delgadas de p3HT, PCBM y mezcla (p3HT:PCBM) usado como capa activa en celdas solares orgánicas, Sara Urrego, Camilo Otálora, William Chamorro, Joselín Duarte, Oscar Rodríguez, Eduard Romero, Gerardo Gordillo, *Revista Colombiana de Física, vol. 45, No.3, 2013*.
- Efecto del recocido sobre las propiedades de películas delgadas de p3HT, PCBM y mezcla (p3HT:PCBM) usado como capa activa en celdas solares orgánicas, Sara Urrego, Camilo Otálora, William Chamorro, Joselín Duarte, Oscar Rodríguez, Eduard Romero, Gerardo Gordillo, International conference: "New Materials in the Age of convergence", La Habana-Cuba, 2012.

Bibliografía

1. *World Energy Outlook 2012*. Paris : International Energie Agency, 2012.
2. **National Renewable Energy Laboratorio NREL**. National center for photovoltaics. [Online] [Cited: 2013 йил 2-Febrero.] <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
3. **Razykov, T.M, et al., et al.** 2011 йил, *Solar Energy*, Vol. 85, pp. 1580-1608.
4. **Heliatek** . [Online] [Cited: 2013 йил 2-febrero.] http://www.heliatek.com/wp-content/uploads/2013/01/130116_PM_Heliatek-erzielt-Weltrekordeffizienz-fuer-OPV.pdf.
5. **Pagliaro, Mario, Palmisano, Giovanni and Ciriminna, Rosaria.** *Flexible Solar Cells*. Weinheim : WILEY-VCH, 2008.
6. **Spanggard, Holger and Krebs, Frederik C.** 2004 йил, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 83, pp. 125-146.
7. **Parida, Buhbaneswari, Iniyam, S and Hoic, Ranko.** 2011 йил, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 1625-1636.
8. **Kim, Yong Hyun, et al., et al.** 2012 йил, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 96, pp. 244-250.
9. *Solar cell efficiency tables (version 41)*. **Green, Martin A., et al., et al.** 2013 йил, *Prog. Photovolt: Res. Appl*, Vol. 21, pp. 1-11.
10. **Ye, Qun and Chi, Chunyan.** *Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. Solar Cells- New aspects and solutions*. Rijeka : InTech, 2011.
11. **Hoppe, Harald and Sariciftci, Niyazi Serdar.** 2004 йил, *J. Mater. Res.*, Vol. 19, pp. 1924-1945.
12. **Service, Robert F.** 2011 йил, *Science*, Vol. 332, p. 293.
13. **Cai, Wanzhu, Gong, Xiong and Cao, Yong.** 2010 йил, *Soalr Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 94, pp. 114-127.
14. **Galagan, Yulia, et al., et al.** 2011 йил, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 1339-1343.

15. **Lim, Jong-Wook, et al., et al.** 2012 йил, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 107, pp. 348-354.
16. **Kim, Gi-Hwan, Song, Hyun-Kon and Kim, Jin Young.** 2011 йил, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 1119-1122.
17. **Elschner, Andreas and Kirchmeyer, Stephan.** *Organic Photovoltaics*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 213-234.
18. **Eom, Seung Hun, et al., et al.** 2009 йил, *Organic Electronics*, Vol. 10, pp. 536-542.
19. **Nardes, A.M, et al., et al.** 2008 йил, *Organic Electronics*, Vol. 9, pp. 727-734.
20. **organization, Nobel price.** The Nobel prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers-advanced information. [Online] [Cited: 2011 йил 1-Julio.] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf.
21. **Krebs, Frederik C.** 2009 йил, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, pp. 394-412.
22. **Deibel, Carsten and Dyakonov, Vladimir.** 2010 йил, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 73, pp. 1-39.
23. **Clarke, Tracey and Durrant, James R.** 2010 йил, *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp. 6736-6767.
24. **Wang, Yanmin, et al., et al.** 2012 йил, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 98, pp. 129-145.
25. **Cheng, Yen-Ju, Yang, Sheng-Hsiung and Hsu, Chain-Shu.** 2009 йил, *Chemical Reviews*, Vol. 109, pp. 5868-5923.
26. **Roncali, Jean.** 1997 йил, *Chem.Rev.*, Vol. 97, pp. 173-205.
27. **So, Franky.** *ORGANIC ELECTRONICS Materials, Processing Devices and Applications*. Boca Raton : CRC Press, 2010.
28. **Huo, Lijun, y otros, y otros.** 2009, *Macromolecules*, Vol. 42, págs. 6564-6571.
29. **Roncali, Jean.** 1992 йил, *Chemical Reviews*, Vol. 92, pp. 711-738.
30. **McCullough, Richard D.** 1998 йил, *Advanced Materials*, Vol. 10, pp. 93-116.
31. **Loewe, Robert S., et al., et al.** 2001 йил, *Macromolecules*, Vol. 34, pp. 4324-4333.
32. **Amou, S., et al., et al.** 1999 йил, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, pp. 1943-1948.

33. **Vorotyntsev, Mikhail A., Zinovyeva, Veronika A. and Konev, Dmitry V.** *Electropolymerization Concepts, Materials and Applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010, pp. 27-50.
34. **Osaka, Itaru and McCullough, Richard D.** 2008 йил, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, pp. 1202-1214.
35. **Anderson, M. R., et al., et al.** 1994 йил, *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 6503-6506.
36. **Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. and Larsen, N. B.** Sect.C, 2005 йил, *Annu.Rep.Prog.Chem.*, Vol. 101, pp. 174-201.
37. **Bravec, C, Dyaknov, V y Scherf, U.** *Organic Photovoltaics materials , device physics and manufacturing technologies* . s.l. : Wiley -VCH.
38. **Nielsen, Christian B. and Bjornholm, Thomas.** 2004 йил, *Org.Lett*, Vol. 6, pp. 3381-3384.
39. **Tripathi, A. K., Sama, J. K. and Taneja, S. C.** 2010 йил, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 49B, pp. 379-381.
40. **Suárez-Herrera, Marco Fidel, Costa-Figueiredo, Marta and Feliu, Juan M.** 2012 йил, *Langmuir*, Vol. 28, pp. 5286-5294.
41. **Yozo, S., Shoji, N. and Eiji, L.** 1960 йил, *Bulletin of University of Osaka Prefecture Series A. Engineering and natural sciences*, Vol. 8, pp. 93-101.
42. **Gottlieb, Hugo E. , Kotlyar, Vadim y Nudelman, Abraham.** 21, 1997, *J.Org.Chem*, Vol. 62, págs. 7512-7515.
43. **Siuzdak, G.** *Mass spectroscopy for biotechnology*. San Diego : Academic Press, 1996.
44. **Ballantyne, Amy Marisa.** *Functionalised Polythiophenes: Synthesis, Characterisation and Applications. Ph.D dissertation*. Palmerston North, New Zealand : Massey Univ., 2005 йил.
45. **Fichou, Denis.** *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Weinheim : WILEY-VCH, 1999.
46. **Hu, Xiao and Xu, Lingge.** 2000 йил, *Polymer*, Vol. 41, pp. 9147-9154.
47. **Qi, Zheng Jian, et al., et al.** 2010 йил, *Polym.Bull*.
48. **Feng, Wei-Dong, Jian, Zheng and Sun, Yue-Ming.** 2007 йил, *European Polymer Journal* , Vol. 43, pp. 3638-3645.

49. **Inganäs, O., et al., et al.** 1988 йил, *Synthetic Metals*, Vol. 22, pp. 395-406.
50. **Lakowicz, Joseph R.** *Fluorescence Spectroscopy*. Baltimore, Maryland : Springer, 2006.
51. **Guay, J., et al., et al.** 1992 йил, *Chem.Mater.*, Vol. 4, pp. 1097-1105.
52. **Szkurlat, Artur, et al., et al.** 2003 йил, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 3665-3676.
53. **Santos, Marcos and Giroto, Emerson M.** 2009 йил, *J.Braz.Chem.Soc*, Vol. 20, pp. 229-235.
54. **Hugger, S, et al., et al.** 2004 йил, *Colloid Polym Sci*, Vol. 282, pp. 932-938.
55. **Sugiyama, Keisuke, et al., et al.** 2008 йил, *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 2691-2694.
56. **Yamamoto, Takakazu.** 2010 йил, *NPG Asia Mater.*, Vol. 2, pp. 54-60.
57. **Erb, Tobias, et al., et al.** 2005 йил, *Adv.Funct.Mater.*, Vol. 15, pp. 1193-1196.
58. **Li, Yongfang, et al., et al.** 1999 йил, *Synthetic Metals*, Vol. 99, pp. 243-248.