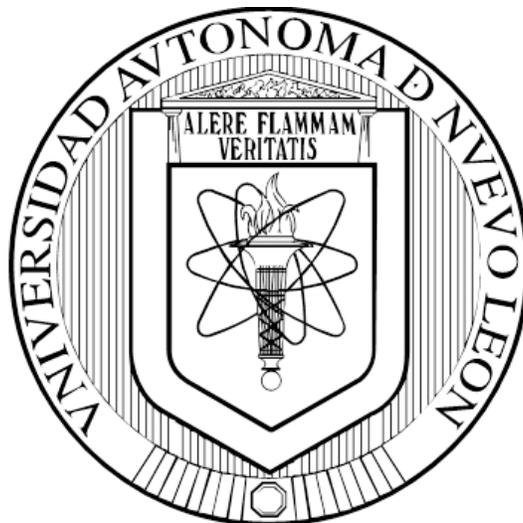


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS DERIVADOS DEL
3-HEXILTIOFENO Y SU ACOPLAMIENTO CON PbS/ZnS PARA SU
POTENCIAL APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS**

POR

MANUEL ARTURO CABALLERO RODRÍGUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

OCTUBRE, 2017

Síntesis y caracterización de polímeros derivados del 3-hexiltiofeno y su acoplamiento con PbS/ZnS para su potencial aplicación en celdas solares híbridas

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Manuel Arturo Caballero Rodríguez, matrícula 1143033, como opción al grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

El Comité de Tesis

Dra. Thelma E. Serrano Quezada
DIRECTORA

Dra. Susana T. López Cortina
CO-DIRECTORA

Dra. Thelma E. Serrano Quezada
PRESIDENTA

Dr. Tomás C. Hernández García
SECRETARIO

Dra. Yolanda Peña Méndez
VOCAL

RESUMEN

Manuel Arturo Caballero Rodríguez **Fecha de Graduación: Junio, 2018**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **Síntesis y caracterización de polímeros derivados del 3-hexiltiofeno y su acoplamiento con PbS/ZnS para su potencial aplicación en celdas solares híbridas**

Número de páginas: 65

Área de Estudio: Candidato para el grado de Maestro en Ciencias
Optoelectrónica con Orientación en Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: La necesidad de proveer energía de manera sustentable requiere de la mejora de los sistemas fotovoltaicos actuales. Se buscan materiales capaces de realizar esta conversión de energía que sean de más bajo costo, flexibles y térmicamente estables. En este trabajo, se presenta la elaboración de polímeros semiconductores derivados del 3-hexiltiofeno y materiales híbridos a partir de la incorporación de nanopartículas PbS/ZnS, con objeto de evaluar su aplicabilidad en celdas solares híbridas.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados permiten confirmar la obtención de tres polímeros semiconductores que conservan anillos de 3-hexiltiofeno y mantienen la conjugación en la cadena principal con grupos alqueno y cetona, que le dan propiedades optoelectrónicas aptas para sistemas fotovoltaicos. Además, se obtuvieron materiales híbridos gracias a la incorporación de nanopartículas PbS/ZnS en la matriz polimérica que permitió la mejora en la absorción de radiación en la región del visible y el infrarrojo.

Firma del Asesor: _____

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque acomodó todas las cosas y propició las condiciones de una manera que pudiera tener paz para dedicarle 2 años a este proyecto.

A mis asesoras, la Dra. Thelma Serrano y la Dra. Susana López, por la paciencia y orientación en aspectos del proyecto que no me eran familiares. Sobre todo, a la Dra. Thelma por confiarme su proyecto a pesar de no tener antecedentes en este tema.

A mis compañeros del posgrado Brandon Parga, Miguel Aztatzi, Fernanda Retana y Jorge Taboada, por su ayuda al ponerme en contexto con muchas particularidades de reacciones, técnicas de separación y de caracterización electroquímica. Sobre todo, la ayuda de Brandon la califico de invaluable.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, mi alma máter, y a la Facultad de Ciencias Químicas, institución que me formó profesionalmente, por proveer los recursos e instalaciones para realizar este trabajo.

Lista de Figuras	6
Lista de Tablas.....	7
INTRODUCCIÓN	8
1.1 Dispositivos fotovoltaicos y semiconductores	9
1.2 Polímeros semiconductores	13
1.3 Nanopartículas semiconductoras.....	15
ANTECEDENTES.....	17
2.1 Análisis crítico.....	25
2.2 Hipótesis.....	27
2.3 Objetivo General.....	27
2.4 Objetivos específicos.....	28
MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
3.1 Síntesis del monómero	29
3.2 Síntesis de los polímeros.....	31
3.3 Elaboración de películas de polímeros	34
3.4 Síntesis de nanopartículas PbS/ZnS	35
3.5 Síntesis de los polímeros con nanopartículas	36
3.6 Elaboración de películas de material híbrido	38
3.7 Caracterización de materiales	38
RESULTADOS.....	42
4.1 Caracterización del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído	42
4.2 Caracterización del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)	44
4.3 Caracterización de los polímeros	46
4.4 Caracterización de las nanopartículas PbS/ZnS	62
4.5 Caracterización del material híbrido	64
CONCLUSIONES.....	70

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Gráfico que muestra la energía del electrón en relación a la separación interatómica para un agregado de 12 átomos	10
2	Representación convencional de las bandas electrónicas de energía para un sólido con la separación interatómica de equilibrio, tomadas del gráfico expuesto en la Figura 1	10
3	Representación (a) del transporte de cargas y (b) del excitón	12
4	Poli(3-hexiltiofeno), uno de los polímeros semiconductores más estudiado en los últimos años para celdas solares	13
5	Mecanismo de una condensación aldólica	22
6	Reacción de acilación de Vilsmeier-Haack	23
7	Estructura del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)	24
8	Mecanismo de condensación aldólica entre el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) y la propanona	25
9	Estructura de polímeros generados por condensación aldólica entre el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) y la propanona, butanona o 2-hexanona	27
10	Reacción de síntesis del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído	30
11	Reacción de síntesis para el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)	31
12	Espectros de IR para la materia prima 3HT y para el producto 3HTCHO	43
13	Espectro de RMN-H para el producto 3HTCHO	44
14	Comparativo de los espectros de FT-IR para 3HT, 3HTCHO y 3HT(CHO) ₂	45
15	Espectro de UV-Visible para el producto 3HT(CHO) ₂	46
16	Aspecto físico de los polímeros	47
17	Espectros FT-IR de los tres polímeros	49
18	Espectros UV-Visible de los 3 polímeros y estimación de la E_{g}^{opt}	54
19	Representación de la prueba de fotorrespuesta	56
20	Espesor de depósito y conductividad eléctrica de los tres polímeros	57
21	Películas para probar el depositado vía spin-coating	59
22	Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-P	60
23	Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-b	61
24	Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-H	62
25	Espectro UV-Vis de las nanopartículas PbS y PbS/ZnS	63
26	Micrografía de MEB de las nanopartículas PbS/ZnS	64
27	Espectros de absorción UV-Visible de los polímeros con nanopartículas	65
28	Micrografía del PHT-P y del PHT-P/PbS-ZnS	68
29	Micrografía del PHT-B y del PHT-B/PbS-ZnS	68
30	Micrografía del PHT-H y del PHT-H/PbS-ZnS	69

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Propiedades ideales para un polímero semiconductor	15
2	Pesos moleculares promedio de los 3 polímeros obtenidos por cromatografía de permeación en gel	51
3	E_g ópticas y absorciones estimadas para los 3 polímeros	53
4	Conductividad eléctrica de los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H y de los materiales híbridos elaborados con ellos y con nanopartículas PbS/ZnS	67

Abreviaturas

eV	electronvoltio	Unidad de energía ($1.6 \cdot 10^{-19}$ J)
g	gramo	Unidad de masa
h	hora	Unidad de tiempo
min	minuto	Unidad de tiempo
mol	mol	Unidad de masa de una sustancia química
S	siemen	Unidad de conductancia
°C	grado Celsius	Unidad de temperatura

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, el hombre ha creado artefactos que le ayuden a hacer su trabajo. A medida que dominó la fuerza de las corrientes de agua, y después del vapor, logró crear máquinas que le ayudaran en labores productivas y de transporte. Desde entonces el ser humano ha hecho de la energía uno de sus recursos más valiosos e imprescindibles.

Los combustibles fósiles han sido históricamente la principal fuente de energía para la humanidad y su consumo se ha disparado en los últimos 100 años. Sabiendo que su utilización conlleva la coproducción de óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, la comunidad científico-tecnológica ha buscado alternativas limpias para generar energía, debido a que estos óxidos son peligrosos en altas concentraciones y forman parte de los seis contaminantes del aire considerados como criterio para definir el Estándar Nacional para la Calidad del Aire Ambiental (NAAQS) que formuló la EPA¹.

En la búsqueda de fuentes de energía que no dejen una huella ambiental negativa, los científicos han apuntado hacia el sol como una muy buena alternativa de la cual se puede aprovechar la intensa radiación que emite hacia la Tierra. Dicha radiación puede proveer energía virtualmente ilimitada a través de dispositivos que estén diseñados para desempeñar el efecto fotovoltaico, los cuales se destacan por ser sustentables y ambientalmente benignos en su operación².

1.1 Dispositivos fotovoltaicos y semiconductores

La palabra “fotovoltaico” se refiere al fenómeno con el cual se logra la obtención de energía eléctrica de la radiación electromagnética³, la cual tiene como fuente al sol, y por ello los dispositivos que trabajan esta conversión de energía son llamados celdas solares o fotovoltaicas. El elemento principal de las celdas solares es el material semiconductor del cual están hechas. Un semiconductor es un material que presenta mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica que los metales, pero que no la obstruye al grado que lo hacen los aislantes; su conductividad eléctrica está entre 10^{-6} y 10^4 S·cm⁻¹ aproximadamente⁴. Para entender más las propiedades eléctricas de los semiconductores, hay que prestar atención a la configuración electrónica de los mismos. Un sólido puede dividir sus estados de energía (1s, 2s, etc.) en una serie de estados electrónicos muy contiguos que en conjunto se llaman banda de energía. Estas bandas derivadas de los estados electrónicos se muestran cuando la separación interatómica es reducida, como en el caso de los sólidos (Figuras 1 y 2).

En particular los materiales aislantes y semiconductores presentan una brecha de energía entre esas bandas, la cual es más grande en aislantes y en semiconductores es más pequeña. Esa energía representativa que un electrón debe conseguir para cruzar de la banda de valencia a la banda de conducción es llamada energía de banda prohibida, E_g , o simplemente brecha energética. Esta propiedad también es característica para describir a los semiconductores.

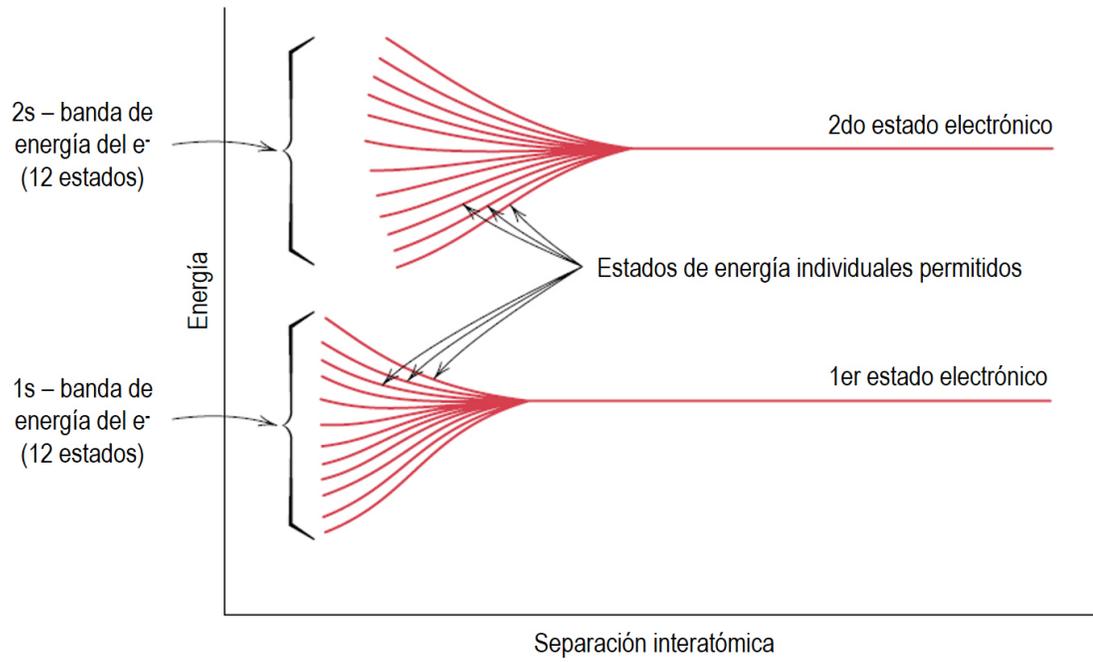


Figura 1. Gráfico que muestra la energía del electrón en relación a la separación interatómica para un agregado de 12 átomos.⁴

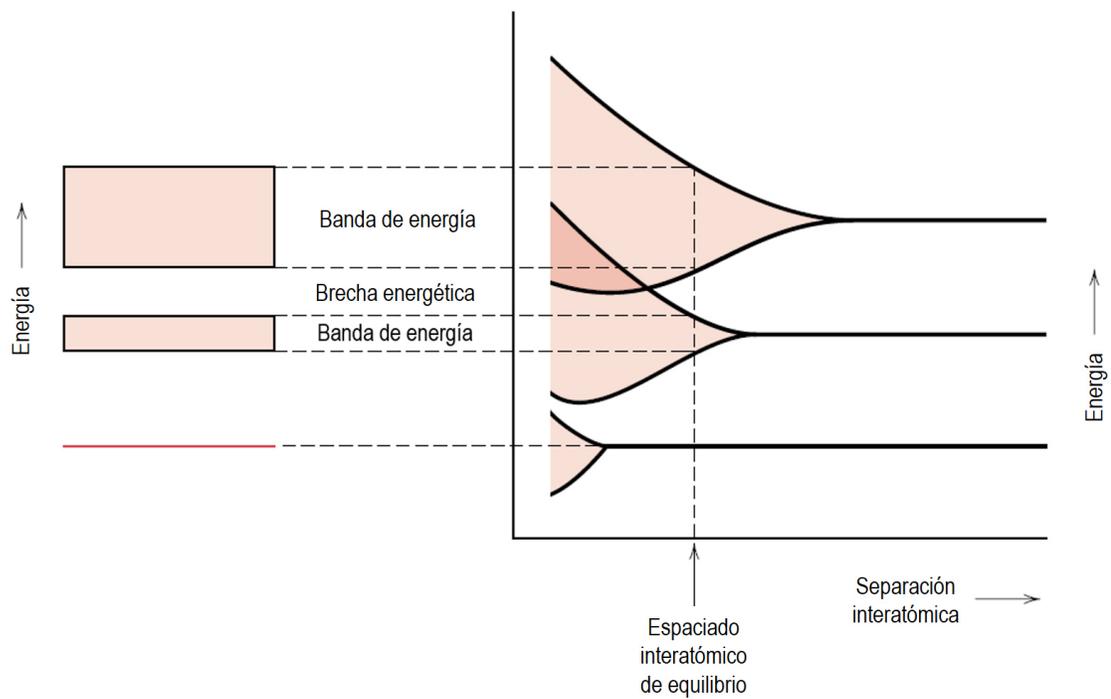


Figura 2. Representación convencional de las bandas electrónicas de energía para un sólido con la separación interatómica de equilibrio, tomadas del gráfico expuesto en la Figura 1.⁴

Las propiedades de los semiconductores son altamente sensibles a la presencia de impurezas, tan bajas como de 1 por cada 10^{10} partes. La introducción deliberada de una muy baja concentración de ciertas impurezas es muy importante para la industria de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Estos semiconductores se denominan “dopados” o semiconductores extrínsecos, que son diferentes a los semiconductores naturales como el silicio y germanio, quienes se conocen como semiconductores intrínsecos⁵.

Al considerar un cristal de silicio que contenga boro como impureza, éste al tener menos electrones de valencia (uno menos que el silicio) generará un déficit de un electrón en la banda de valencia por cada átomo de impureza de boro; visto de otra manera, ese electrón faltante se puede considerar como un hueco (y de carga positiva, h^+) en la banda de valencia, que permite que un electrón cercano al borde superior de la banda conducir electricidad. Por lo cual, el sólido dopado será mejor conductor que el silicio puro. A estos materiales, dopados con un elemento con menos electrones de valencia, se les llama semiconductores tipo p , porque su conductividad se relaciona al número de huecos positivos producidos por la impureza⁵.

Si se conceptualiza ahora al silicio dopado con una impureza de fósforo, el cual tiene un electrón más de valencia que el silicio, este átomo de fósforo permite la formación de un nivel de energía que se sitúa en esa brecha entre las bandas de valencia y de conducción y que por tanto reduce la abertura entre las dos bandas; con ello, los electrones presentes cerca del borde superior de la banda de valencia tienen mayor facilidad de ser promovidos a la banda de conducción, y por tanto, la conductividad se incrementa. Los semiconductores

que presentan estas impurezas con exceso de electrones se les conoce como de tipo n^5 .

La estructura de las celdas solares contiene dos secciones de semiconductores, uno tipo n y otro tipo p , que es la otra entidad de carga eléctrica presente en semiconductores. En la interfaz de estas dos secciones, la unión $p-n$ (Figura 3), es donde los fotones desencadenan la conducción tanto de electrones en el material tipo- n como de huecos en el tipo- p ; así, al estar el material en disposición de circuito, estos portadores de carga logran producir corriente eléctrica⁶.

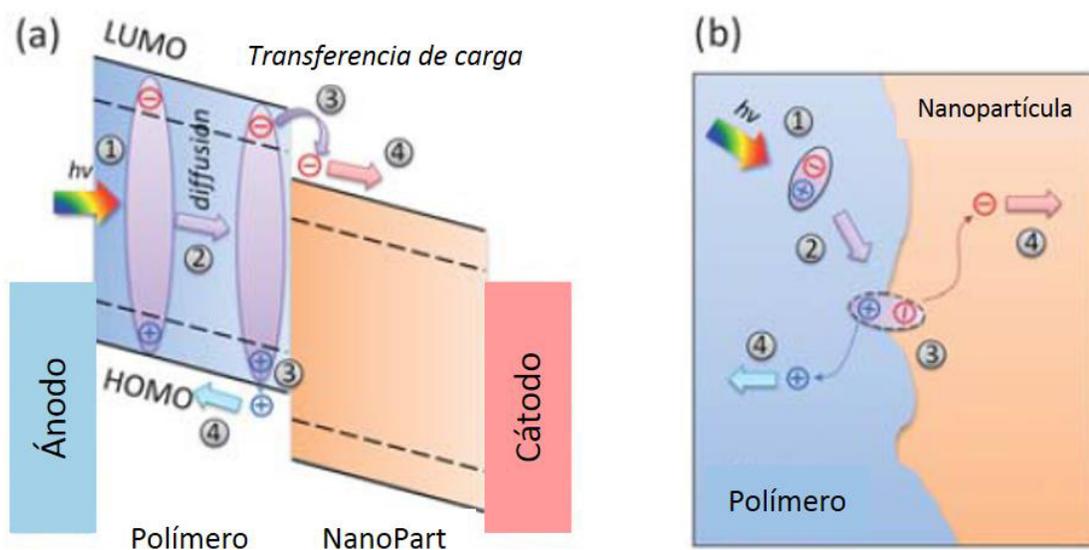


Figura 3. Representación (a) del transporte de cargas y (b) del excitón⁷

El material semiconductor en estos dispositivos ha sido el silicio por mucho tiempo, ya que es fácil encontrarlo en la naturaleza, no contamina y puede ser fundido y moldeado con facilidad para formar una estructura monocristalina⁶.

Se han examinado nuevas opciones para tener una alternativa al silicio en las celdas solares, ya que es un material costoso. De acuerdo al Departamento de Energía de Estados Unidos, el 32% del costo de un módulo solar viene del silicio⁸, por lo que se han buscado diversas alternativas para prescindir de él. Por ejemplo, los dispositivos fotovoltaicos clasificados como *thin-layer* a base de telururo de cadmio empezaron a figurar, de modo que para el 2008 este modelo de celda solar contaba ya con el 8% de la producción global de dispositivos fotovoltaicos, denotando que el desarrollo de celdas solares sin silicio ya había empezado a concretarse⁹.

1.2 Polímeros semiconductores

Las últimas innovaciones en el campo de la fotovoltaica involucran el uso de polímeros orgánicos (Figura 4) que pueden transportar la corriente eléctrica. Este tipo de materiales se han desarrollado rápidamente en la última década debido a que se parte de reactivos de menor costo y se pueden alcanzar producciones de gran volumen en comparación con las de tecnología de silicio⁶.

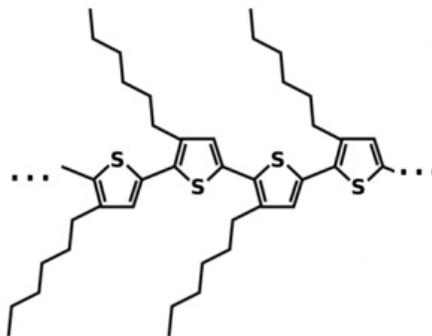


Figura 4. Poli(3-hexiltiofeno), uno de los polímeros semiconductores más estudiado en los últimos años para celdas solares.

Los polímeros son compuestos orgánicos de alto peso molecular que presentan un patrón repetitivo en su estructura, al cual se denomina monómero, del cual está constituida toda su cadena. Históricamente los polímeros han sido aislantes del calor y la electricidad; sin embargo, desde que en 1977 se documentaron los primeros polímeros intrínsecamente conductores, se abrió un gran campo de investigación en el área de materiales¹⁰.

Se tienen ya muchos avances en polímeros a base de pirrol¹¹, tiofeno¹² y anilina¹³, donde se han usado monómeros de éstos ramificados para construir polímeros conductores, cuya síntesis se ha logrado por oxidación química y por electropolimerización¹⁴. Estos polímeros (intrínsecamente conductores) deben ser altamente conjugados, esto se logra teniendo en su estructura múltiples enlaces dobles que capitalizan la deslocalización electrónica originada por la conformación de los enlaces π , de modo que los electrones se aprovechan y se genera corriente¹⁵.

De entre los polímeros conductores, los politiofenos y sus derivados han adquirido alta relevancia por su amplio rango de longitud de onda de absorción que va desde los 400 hasta casi los 1000 nm,¹⁶ conductividades desde 10^{-4} hasta $10^1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,¹⁷ alta movilidad de huecos de hasta $12 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,¹⁸ y estabilidad química¹⁹. De estos politiofenos, uno de los que se han distinguido es el poli(3-hexiltiofeno), P3HT, cuya estructura se muestra en la Figura 4. Este polímero ha destacado entre otras cosas por su energía de banda prohibida (E_g) baja, de entre 1.7 – 2.1 eV, y su conductividad, de la que se han reportado hasta $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,²⁰.

Las propiedades deseables en un polímero semiconductor se establecen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades ideales para un polímero semiconductor

Espectro de absorción	280 – 2500 nm
Energía de banda prohibida	1.4 – 1.9 eV
Conductividad	$> 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Movilidad de huecos	$> 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Termoestabilidad	$> 300 \text{ }^\circ\text{C}$

1.3 Nanopartículas semiconductoras

La nanoquímica es un campo que ha emergido como una subdisciplina de la química del estado sólido que se enfoca en los aspectos de síntesis más que en los de ingeniería al preparar pequeñas piezas de materia con tamaños de varios nanómetros en una, dos o tres dimensiones.

Las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. Ejemplos de propiedades que se ven afectadas son la reactividad, la elasticidad, la resistencia y desde luego la conductividad eléctrica. Estos cambios en las propiedades a escala nanométrica han llevado a los investigadores a buscar métodos de síntesis que generen materiales no mayores a 100 nm, y observar sus cualidades a ese tamaño.

Los nanomateriales metálicos han captado el interés de científicos ya que nanopartículas como las de oro o plata han presentado cualidades

relevantes en áreas como la electrónica, magnetismo, catálisis e incluso medicina.

Las nanopartículas semiconductoras han abierto una nueva línea de investigación para mejorar la conversión de energía solar a través de componentes fotovoltaicos, introduciendo materiales baratos y rutas de síntesis muy económicas, para recolectar la luz solar (fotones) con mayor eficiencia en un rango más amplio del espectro electromagnético.

Una de las características que destacan a las nanopartículas metálicas para fines optoelectrónicos es la absorción anisotrópica de luz. Este fenómeno se explica por las oscilaciones de la nube electrónica de una nanopartícula metálica, mejor conocido como resonancia de plasmón superficial²¹. Los semiconductores de tamaño nanométrico, cuando son perfeccionados respecto a su E_g como semiconductor, presumen tener la capacidad de absorber radiación aprovechando o recolectando fotones en todo el espectro solar AM 1.5 G, que es el estándar con el que se mide en el campo de la fotovoltaica, que representa una irradiación del sol a inclinación de 48° desde 280 a 2500 nm.²

Las nanopartículas, ya sea en su forma de nanopuntos o nanobarras, pueden ser preparadas vía soluciones coloidales bajo calentamiento, lo que las hace idóneas para ser procesadas y moldeadas en solución. La brecha energética del semiconductor en forma de nanopunto determina la porción del espectro solar que el material puede absorber; tal brecha puede ser confeccionada por la identidad química del semiconductor, el tamaño de la nanopartícula, y el uso de una mezcla o aleación de la misma².

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Las celdas solares híbridas se componen de un material orgánico y otro inorgánico. Pertenecen a una tercera generación de celdas solares que son procesadas en solución. El material orgánico es un polímero conductor y contiene acoplados nanocristales de material inorgánico semiconductor. En particular a esta conformación se le denomina celda solar *bulk-heterojunction* (BHJ). Esta combinación de polímero con nanocristal inorgánico le confiere ventajas como ligereza del material, flexibilidad y un bajo costo de fabricación², debido a esto, los investigadores siguen trabajando en este esquema de celda solar para aumentar su eficiencia, ya que ésta rara vez rebasa el 4 %, ¹⁶.

En una celda fotovoltaica híbrida se crea corriente cuando un fotón de la radiación incidente es absorbido por el polímero conductor, creando un excitón, que es un par electrón-hueco (cada electrón liberado del polímero que entra a la red de conducción genera un hueco que actúa como una carga positiva). Cada integrante del excitón toma un camino; el electrón, a través del material inorgánico se conduce hacia el cátodo, mientras que el hueco se dirige al ánodo a través del material orgánico.

G. Chen y colaboradores, indican que materiales que tienen energías de E_g mayores a 2 eV tienen poco valor como semiconductores, ya que se estima que sólo aprovechan el 30% de los fotones incidentes². T. Wang y colaboradores, señalan que para una configuración de celda BHJ, una vez que este E_g cae debajo de 1.3 eV también la densidad de corriente empieza a caer;

por tanto, concluyen que un E_g de 1.4 a 1.5 eV es ideal para una eficiente absorción de radiación solar y subsecuente generación de corriente fotoiniciada²². Las familias de poli-isotianaftenos, politiofenos y copolímeros de benzotiadiazola se han encontrado rentables por exhibir bajas energías de E_g ²³.

De los polímeros que se han manejado para la construcción de estos dispositivos fotovoltaicos híbridos BHJ, el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) es el que más ha sido utilizado por su relativamente bajo valor de E_g , y a pesar de que los primeros reportes de celdas fotovoltaicas híbridas con P3HT tenían eficiencias menores al 1 %²⁴, se han conseguido mejoras de eficiencia manteniendo al P3HT como polímero conductor.

En 2011, W. Zang y colaboradores, fabricaron una celda solar híbrida BHJ en donde usaron el P3HT y nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas, consiguiendo una eficiencia de celda de 3.85 %²⁴. J.A. Chang y colaboradores, también usaron en su diseño de celda solar el P3HT como transportador de huecos, al que le añadieron nanopartículas de Sb_2S_3 como material auxiliar en la absorción de fotones, ambos sobre una superficie de TiO_2 , logrando una eficiencia de celda de 5.1 %²⁵.

Para mejorar las propiedades optoelectrónicas de los polímeros se puede confeccionar su estructura. Una de las líneas de investigación consiste en modificar la disposición de sus cadenas laterales. S. Han y colaboradores, probaron el efecto de la longitud de la cadena lateral en un polímero conductor para una configuración de celda híbrida BHJ. Investigaron el poli(3,6-dialquiltieno[3,2-b]tiofen-co-bitiofeno), en donde el grupo alquil fue dodecil (–C12) o hexadecil (–C16) y el material aceptor fue ZnO. En sus resultados, la

configuración que usó el –C16, la cadena más larga probada, fue la que obtuvo la mejor eficiencia en la celda, un 1.02 % contra 0.67 % que registró el –C12²⁶.

Z. Li y colaboradores experimentaron no sólo con el tamaño de la cadena lateral, sino agregando otros anillos de tiofeno a moléculas oligómeras híbridas donador-aceptor. Probaron cadenas laterales de 8, 6 y 4 carbonos en moléculas con 2, 4 y 6 anillos de tiofeno adicionales y fabricaron películas con ellas, las cuales acoplaron en celdas polímero-polímero. Las moléculas con 6 anillos de tiofeno añadidos y con 4 carbonos laterales tuvieron la menor E_g de 1.78 eV en promedio. Ya ensambladas como película en la celda, reportaron la mejor eficiencia, llegando en el mejor de los casos a un 3.18 %²⁷. El efecto entonces visto para las nueve moléculas sintetizadas fue que tanto la E_g como la eficiencia de celda mejoraron haciendo el oligómero más grande estructuralmente con tiofenos y usando cadenas laterales cortas.

Viendo otro aspecto del efecto de una cadena lateral, S. Zhang y colaboradores probaron tres cadenas alquílicas de diferente geometría, octil, 2-etilhexil y 3,7-dimetiloctil, que fueron agregadas al benzoditiofeno para fabricar tres polímeros. Encontraron que las cadenas lineales favorecen un fuerte y más estrecho apilamiento π - π , que también se ve reflejado en un menor impedimento estérico entre moléculas que aquellas con cadenas laterales más ramificadas. Esto se ve reflejado en las propiedades optoelectrónicas de los polímeros sintetizados, en donde, a pesar de que registran E_g similares, la conductividad de huecos del PBDT-TS1 es $1.09 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, mayor a las de los otros dos polímeros, y ya en la celda, registró una eficiencia igualmente mayor, de 9.52 %²⁸.

Otra propiedad importante para un polímero es su termoestabilidad. Hay reportes de que los paneles solares de silicio monocristalino llegan a 45 °C²⁹, aunque con la irradiación suficiente han alcanzado hasta 58 °C³⁰. Es necesario que los materiales semiconductores presenten una estabilidad ante estas exigencias ambientales. Zhang y colaboradores reportaron una temperatura de degradación de 370 °C para el polímero de benzoditiofeno con cadena octil, superior a los 348 y 367 °C de los otros dos polímeros²⁸. Se piensa que, como otros polímeros derivados de tiofeno, una temperatura de degradación de al menos 350 °C es ideal para estos fines.

Los resultados no completamente concluyentes de los experimentos de Han²⁶ y Li²², sumados a lo encontrado por Zhang²³, van de acuerdo a lo que Ye Huang y colaboradores exponen en su review sobre celdas solares BHJ, donde indican que si bien no siempre se respeta este comportamiento, es muy común ver cómo cadenas laterales lineales favorecen el apilamiento π - π y por ende el grado de ordenamiento a nivel nanométrico, lo que brinda mayor cristalinidad, situación que no ocurre con cadenas laterales ramificadas. Sobre la longitud de la cadena, ésta le confiere mayor solubilidad al polímero, sin embargo, cuando es demasiado larga, termina menguando las propiedades optoelectrónicas³¹.

Generalmente, los materiales orgánicos que tienen bajos valores de E_g presentan problemas de solubilidad y por ello son complicados para ser trabajados en la fabricación de dispositivos²³. Uno de los retos de la síntesis de nuevos polímeros es que éstos sean solubles, pero a la vez con elevado peso molecular para que sean termoestables. En sus inicios, se contemplaba que la estructura de la cadena conjugada principal decidía las propiedades físicas,

interacciones moleculares y los niveles de energía para la E_g ; por otro lado, las cadenas secundarias proveían solubilidad y por tanto procesabilidad al polímero³². Ahora con estos antecedentes se sabe que además de la solubilidad, las cadenas laterales tienen influencia en las interacciones intermoleculares y en la morfología, por la diferente configuración de apilamiento del polímero y esto afecta el transporte de carga entre cadenas.

Se contempla que aún se pueden encontrar variantes a los materiales derivados de tiofeno a base de modificaciones intencionales a su estructura, que resulten ventajosas de acuerdo con los hallazgos que se han mostrado sobre la cadena lateral. El anillo de tiofeno aparece en muchos polímeros utilizados para celdas BHJ^{15-19,21} y se conoce que sus derivados generan materiales con buenas propiedades optoelectrónicas. De manera más específica, el P3HT ha sido usado ampliamente por su alta movilidad de huecos que llega a $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ²⁴, tanto que según Xu & Qiao, se ha utilizado en al menos 22 experimentos de celdas solares BHJ¹⁶. Es por ello que el 3-hexiltiofeno, su monómero, se va a considerar como molécula precursora de síntesis para un nuevo polímero semiconductor. En la actualidad ha ido disminuyendo la utilización del P3HT ya que a pesar de que su E_g de 1.9 eV es baja, se ha quedado atrás con la aparición de otros polímeros como el poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b0]ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)], PCPDTBT, el cual tiene dos anillos tiofeno y un anillo doble benzo-1,2,5-tiadiazol, con E_g de 1.4 eV¹⁶. Es aquí donde se vislumbra un área de oportunidad para la síntesis de nuevas estructuras con el 3-hexiltiofeno.

Como se ha visto en los trabajos mencionados, la síntesis de polímeros es un paso crucial en la investigación de nuevos materiales para módulos fotovoltaicos. De acuerdo a F.W. Billmeyer, todos los mecanismos de polimerización se pueden clasificar de dos formas, condensación y adición³³. De entre los tipos de condensación en los últimos años, se ha utilizado la condensación aldólica (Figura 5) como ruta de síntesis de polímeros altamente conjugados, ya que une a los monómeros por sus grupos carbonilos y crea una estructura alternada alqueno-cetona-alqueno, lo cual mantiene la conjugación y permite la conductividad del polímero^{15,33}.

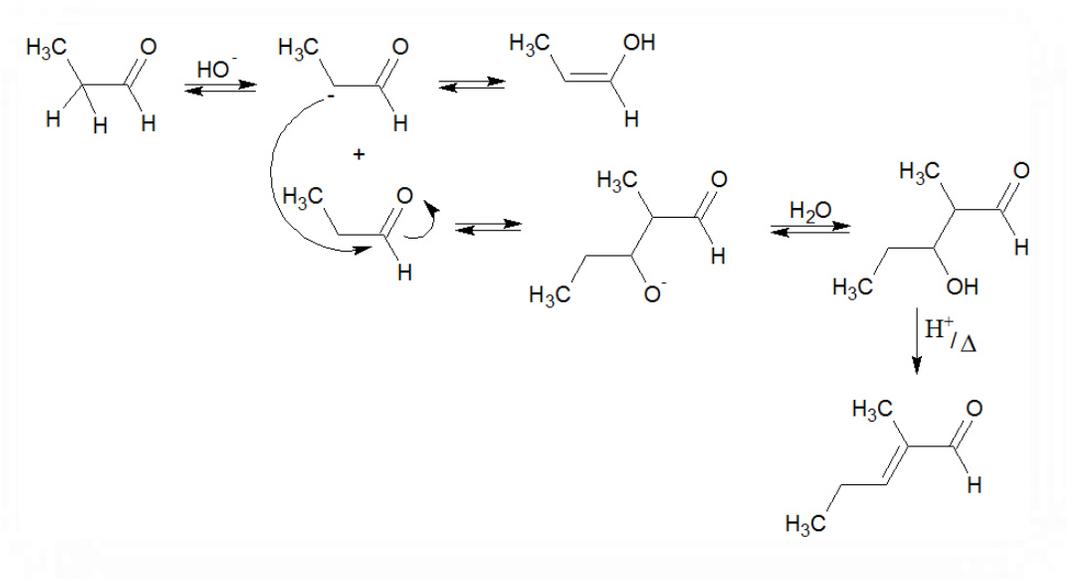


Figura 5. Mecanismo de una condensación aldólica

En 2004, R. Cabriales reportó la síntesis de un oligómero conjugado fluorescente obtenido mediante condensación aldólica entre un aromático con ramificaciones de carbonilo, el 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído, y la acetona⁸. Su síntesis produjo un heptámero con dobles enlaces conjugados en su cadena principal con propiedades de absorción tanto en disolución como en película. En

2013, Gunathilake y colaboradores sintetizaron 6 copolímeros conjugados semiconductores con derivados de tiofeno y piridina como substratos mediante condensación aldólica; estos copolímeros tuvieron comportamiento aceptor de electrones, y los 3 más ramificados presentaron mejor solubilidad en solventes orgánicos comunes, además de E_g de entre 1.64 – 2.08 eV³³.

Como se vio en el trabajo de Cabriales, se requieren grupos funcionales específicos en las moléculas a polimerizar vía condensación aldólica, específicamente aldehídos y cetonas, que para el caso del 3-hexiltiofeno no están presentes.

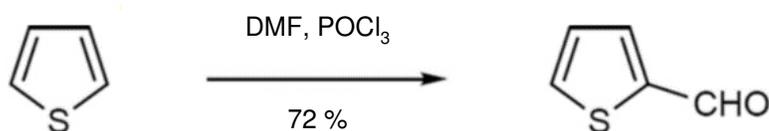


Figura 6. Reacción de acilación de Vilsmeier-Haack.

La reacción de Vilsmeier-Haack (Figura 6) fue reportada por primera vez en 1950 cuando Weston y Michaels lograron agregar un grupo carbonilo al anillo de tiofeno³⁴. Este carbonilo se enlaza a cualquiera de los 2 carbonos alfa que tiene el tiofeno. En 2014, W. Ando y colaboradores publicaron 4 vías para realizar la reacción de Vilsmeier-Haack donde varían los reactivos utilizados e indican el rendimiento de cada vía de síntesis³⁵. Una de ellas implica el uso de dimetilformamida (DMF) y cloruro de fosforilo (POCl_3) dando un rendimiento del 72 %. W. Ando y colaboradores reportan que la reacción de Vilsmeier-Haack también se logra con anillos de tiofeno que estén sustituidos en el carbono 3, específicamente documentan la correcta acilación del 3-metiltiofeno. Se

contempla que la misma reacción puede ser aplicada al 3-hexiltiofeno. La realización de esta reacción con los equivalentes adecuados, o bien en una o dos etapas, puede originar un heterociclo en el que sus dos carbonos alfa hayan reaccionado para generar un anillo con dos grupos carbonilo, como el que se muestra en la Figura 7, y que es susceptible a polimerización por condensación aldólica (Figura 8).

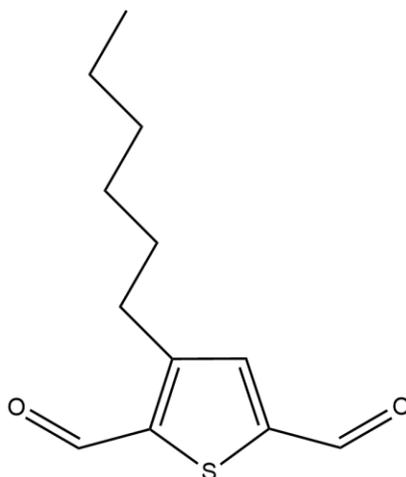


Figura 7. Estructura del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)

Como se ha mencionado antes, a los polímeros semiconductores se les han acoplado nanopartículas inorgánicas semiconductoras para crear matrices híbridas capaces de absorber la mayor cantidad de radiación y puedan desarrollar la separación de cargas de los excitones. La configuración núcleo/coraza de estas nanopartículas les ha dado crédito por el hecho de incrementar su estabilidad química y favorecer el acoplamiento con polímeros.

En 2014, F. Than y colaboradores reportaron la mejora en la absorción de radiación del P3HT hacia el rojo cuando le fueron acoplados nanotetrápodes de CdSe y aún mejoró más con éstos recubiertos como CdSe/PbS³⁶. T. Serrano

reportó la síntesis de nanopartículas PbS/ZnS vía microondas con tamaños aproximados de 15 nm, siendo ésta una síntesis realizada en menos de 2 horas cuando su síntesis tradicional vía coloidal lleva más de 6 horas. Además, los espectros de absorción de las nanopartículas PbS/ZnS vía microondas mejoraron con respecto a las sintetizadas vía coloidal²¹.

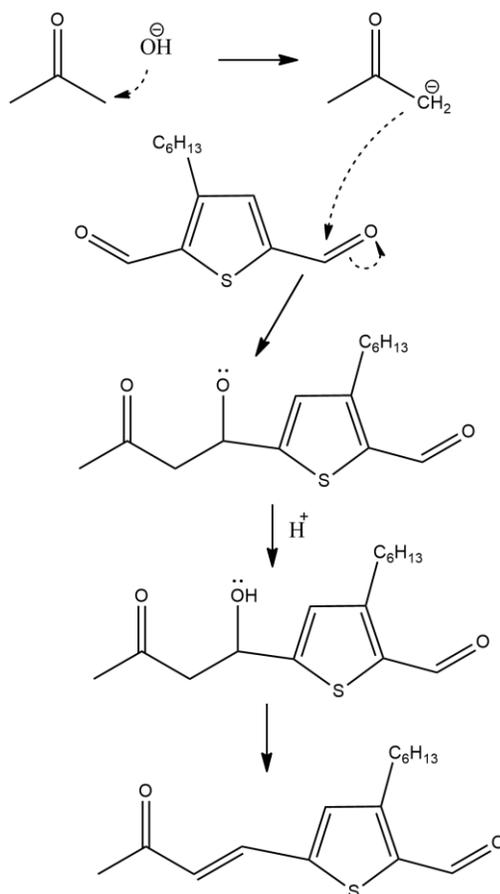


Figura 8. Mecanismo de condensación aldólica entre el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) y la propanona

2.1 Análisis crítico

Se han desarrollado polímeros derivados de tiofeno con diversas características estructurales, como lo son bitiofenos y otros anillos añadidos a la

cadena principal, así como una diversidad de configuraciones en las ramificaciones laterales, que han generado buenos materiales semiconductores donadores de electrones para usarlos en celdas solares híbridas BHJ.

Se han sintetizado nanopartículas semiconductoras cuyas propiedades permiten que éstas sean un material deseable como aceptor de electrones en una mezcla híbrida polímero/nanopartículas para ser usado como capa fotoactiva de una celda solar BHJ. Estas nanopartículas incluso se han sintetizado en configuración núcleo/coraza y se han aplicado a polímeros para crear matrices híbridas.

La condensación aldólica se ha usado como método de polimerización, sin embargo, no hay reportes de que se haya aplicado al 3-hexiltiofeno porque carece de grupos carbonilo.

Con estos precedentes se propone la elaboración de un material híbrido, específicamente un polímero semiconductor sintetizado por condensación aldólica entre una cetona y un heterociclo derivado del 3-hexiltiofeno (Figura 7) con 2 carbonilos adicionados en su anillo mediante reacciones Vilsmeier-Haack, al cual le serán acopladas nanopartículas de PbS/ZnS sintetizadas vía microondas. En la Figura 9 se muestran las estructuras de los polímeros que se generan por esta síntesis en donde el grupo -R puede existir como hidrógeno, metil o propil dependiendo si se usa propanona, butanona o 2-hexanona, respectivamente.

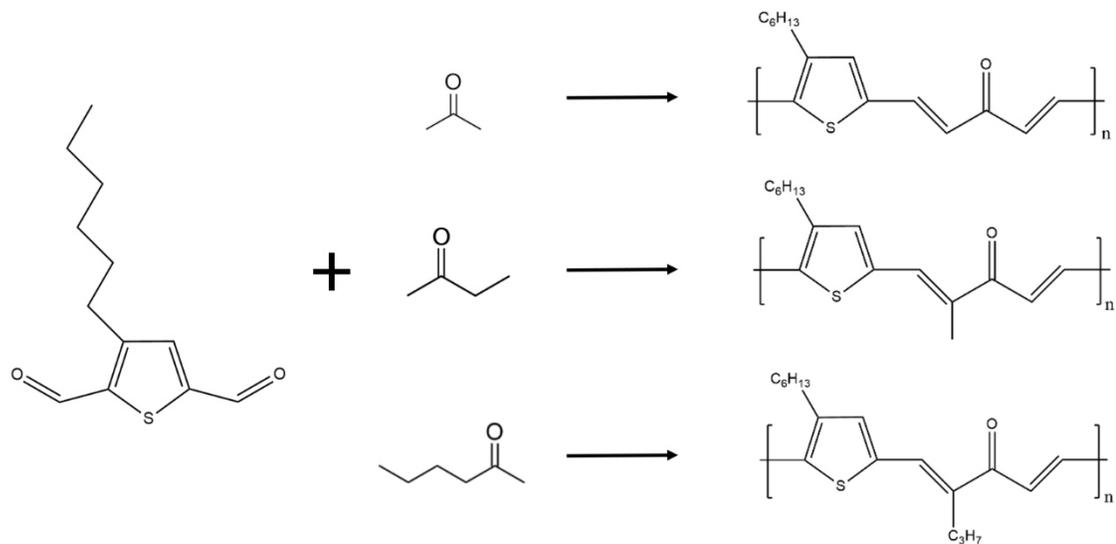


Figura 9. Estructura de polímeros generados por condensación aldólica entre el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) y la propanona, butanona o 2-hexanona

2.2 Hipótesis

La síntesis del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) y su polimerización con la propanona, 2-butanona o 2-hexanona, produce polímeros (Figura 4) que al ser acoplados con nanopartículas de PbS/ZnS tiene uso potencial en celdas solares híbridas.

2.3 Objetivo General

Sintetizar 3 polímeros semiconductores mediante condensación aldólica del 3-hexiltiofeno con propanona, 2-butanona y 2-hexanona y acoplarlos con nanopartículas de PbS/ZnS para evaluar sus propiedades optoelectrónicas y estudiar el efecto de la cadena lateral.

2.4 Objetivos específicos

- Sintetizar el 3-hexiltiofen(2,5-dicarbaxaldehído) mediante la reacción de Vilsmeier-Haack y caracterizarlo mediante FT-IR, UV-Vis, PL y RMN-H.
- Polimerizar el 3-hexiltiofen(2,5-dicarbaxaldehído) vía condensación aldólica con propanona, 2-butanona y 2-hexanona.
- Sintetizar nanopartículas de PbS/ZnS en disposición núcleo-coraza vía microondas y caracterizarlas por UV-Vis y SEM.
- Acoplar las nanopartículas de PbS/ZnS a cada uno de los polímeros sintetizados.
- Caracterizar los polímeros mediante FT-IR, UV-Vis, PL, SEM, DTA-TG y ensayos de fotorrespuesta.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Para estudiar las diferentes etapas correspondientes a cada uno de los objetivos de este proyecto, se presentarán secciones que describen la síntesis del monómero, la síntesis del polímero, la síntesis de las nanopartículas, y la elaboración del material híbrido.

3.1 Síntesis del monómero

3.1.1 Síntesis del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído

Para la síntesis del monómero, se parte del 3-hexiltiofeno (3HT, Sigma-Aldrich, 99%). Es por ello que se propuso la reacción Vilsmeier-Haack de adición de grupos carbonilo a anillos aromáticos u otros heterociclos. Se consideró partir de la metodología propuesta por W. Ando y colaboradores³⁵ en la cual parten de 3-metiltiofeno para su acilación. Los reactivos utilizados fueron dimetilformamida (DMF, Fermont, 99.9%) y cloruro de fosforilo (POCl_3 , Aldrich, 99%). Todos los reactivos se utilizaron sin alguna purificación.

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 2 bocas de 50 mL, cerrado con septums en atmósfera de nitrógeno. La relación entre los reactivos 3HT:DMF: POCl_3 fue de 1:1.5:1.5. La reacción se mantuvo a reflujo a 90 °C durante una hora. El crudo de reacción se extrajo con agua y se neutralizó con NaHCO_3 . Posteriormente, se llevó a cabo una extracción en 3 etapas con diclorometano (CH_2Cl_2) en donde se utilizaron 10 mL de éste en cada

intervención. La fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 anhidro y filtrada; este filtrado se etiquetó como 3HTCHO, el cual fue un líquido naranja de olor fétido y penetrante. Mediante cromatografía en capa fina (CCF) se estudiaron las polaridades de los productos de la reacción, usando como fase móvil hexano-acetato de etilo en relación 7:3. La síntesis se esquematiza en la Figura 10.

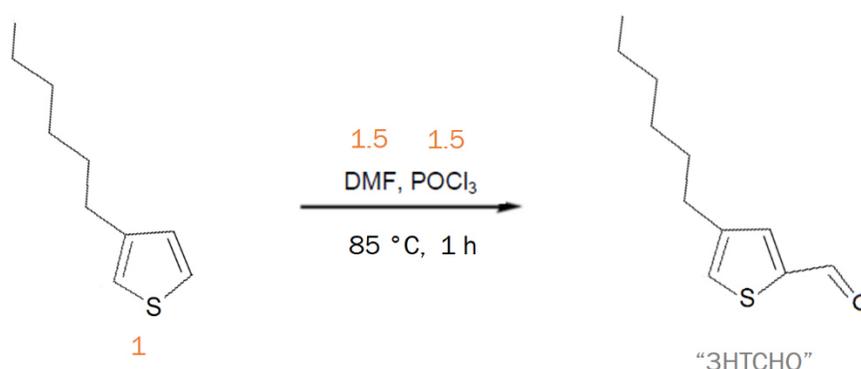


Figura 10. Reacción de síntesis del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído

La fase acuosa de la extracción se descartó en el colector E. El sulfato de sodio se descartó en el colector B.

3.1.2 Síntesis del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)

Una vez confirmada la presencia del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído, se procedió a llevar esta mezcla nuevamente a una reacción de Vilsmeier-Haack en donde se aumentó el número de equivalentes de DMF y POCl_3 . Esta vez la relación entre los reactivos 3HT:DMF: POCl_3 fue de 1:4:4. La reacción se mantuvo a reflujo a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos h.

El crudo se extrajo con 80 mL de agua (una cantidad mayor que en la primera síntesis, ya que este producto es más viscoso) y se neutralizó con

NaHCO₃. La extracción con CH₂Cl₂ se hizo en dos etapas usando 40 mL de mezcla en cada lavado. La fase orgánica reunida fue secada con Na₂SO₄ anhidro, filtrada y etiquetada como 3HT(CHO)₂. El compuesto se puede describir como una masa oscura y viscosa de olor dulce a azufre. Mediante cromatografía en capa fina (CCF) se estudiaron las polaridades de los productos de la reacción, usando como fase móvil hexano-acetato de etilo en relación 7:3. La reacción está representada por el esquema de la Figura 11.

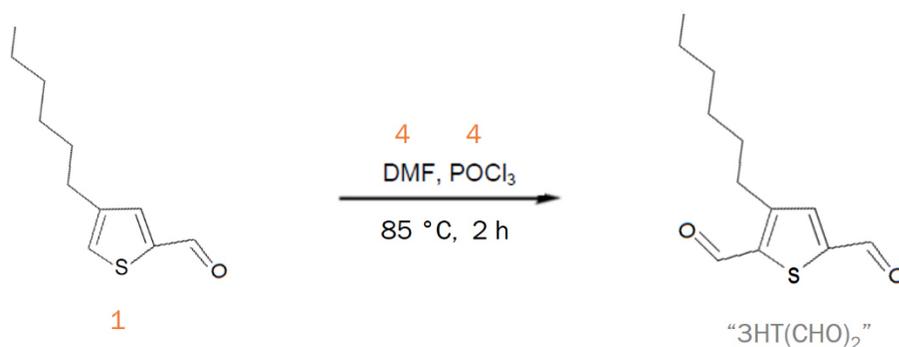


Figura 11. Reacción de síntesis para el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)

La fase acuosa de la extracción se descartó en el colector E. El sulfato de sodio se descartó en el colector B.

3.2 Síntesis de los polímeros

3.2.1 Síntesis del poli[2-(1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno]

Se procedió a desarrollar la condensación aldólica del monómero 3HT(CHO)₂ con propanona (99.7%, Desarrollo de Especialidades Químicas). En un matraz de dos bocas se disolvieron 104 mg de 3HT(CHO)₂ en una

mezcla 1:1 THF/etanol, y fueron calentados hasta alcanzar 50 °C. Se añadieron entonces 18.5 mg de NaOH disueltos en etanol y finalmente se agregaron lentamente 26.9 mg de propanona disuelta en etanol. Estas cantidades forman una relación 3HT(CHO)₂-NaOH-propanona de 1:2:1. Se mantuvo a reflujo a 50 °C por 30 min.

El crudo de reacción fue llevado a centrifugación para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue secado, quedando una mezcla de 3HT(CHO)₂ y polímero, la cual fue separada al agregar CH₂Cl₂ y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH₂Cl₂. El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le etiquetó como PHT-P.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.2.2 Síntesis del poli[2-(2-metil-1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno]

Se disolvieron 201.8 mg de 3HT(CHO)₂ en una mezcla 1:1 THF/etanol, y fueron calentados hasta alcanzar 65 °C. Se añadieron 36 mg de NaOH disueltos en etanol y finalmente se agregaron lentamente 64.9 mg de butanona (99%, Sigma-Aldrich) disuelta en etanol. Estas cantidades dan una relación de 1:2:1 de 3HT(CHO)₂:NaOH:butanona. Se dejó reaccionar a esa temperatura por 45 min.

El crudo de reacción fue llevado a centrifugación para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue

secado, quedando una mezcla de 3HT(CHO)₂ y polímero, la cual fue separada al agregar CH₂Cl₂ y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH₂Cl₂. El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le etiquetó como PHT-B.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.2.3 Síntesis del poli[2-(2-propil-1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno]

Se disolvieron 1.237 mmol del 3HT(CHO)₂ en una mezcla 1:1 THF/etanol, y fueron calentados hasta alcanzar 65 °C. Se añadieron 2.47 mmol de KOH disueltos en etanol y finalmente se agregaron lentamente 1.237 mmol de 2-hexanona (Alfa Aesar, 98%) disuelta en 1 mL de etanol. Estas cantidades forman una relación 3HT(CHO)₂:KOH:hexanona de 1:2:1. Se mantuvo a reflujo a 65 °C por 45 min.

El crudo de reacción fue llevado a centrifugación para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue secado, quedando una mezcla de 3HT(CHO)₂ y polímero, la cual fue separada al agregar CH₂Cl₂ y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH₂Cl₂. El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le etiquetó como PHT-H.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.3 Elaboración de películas de polímeros

Todas las películas fueron elaboradas usando como sustrato vidrio común marca Corning con longitud de 1.25 cm x 1.25 cm x 1 mm. Éste fue lavado con agua, jabón y acetona.

3.3.1 Películas de PHT-P

Se pesaron 30 mg de polímero y se solubilizaron con 3 mL de cloroformo aplicando 5 min de ultrasonido. Se filtró la solución del polímero no solubilizado con algodón. El filtrado se aforó a 3 mL. La solución de polímero se agregó gota a gota en un *spin-coater* a 1700 rpm aproximadamente, dejando un lapso de entre 5 y 10 s entre gotas.

3.3.2 Películas de PHT-B

Se pesaron 30 mg de polímero y se solubilizaron con 3 mL de cloroformo aplicando 5 minutos de ultrasonido. Se filtró la solución del polímero no solubilizado con algodón. El filtrado se aforó a 3 mL. La solución de polímero se agregó gota a gota en un *spin-coater* a 1700 rpm aproximadamente, dejando un lapso de entre 5 y 10 s entre gotas.

Dejando secar la película y dependiendo de su aspecto visual, se repitió el proceso de pesado, solubilización y aplicación vía spin-coating una o dos veces más para aumentar el espesor de la película en el sustrato.

3.3.3 Películas de PHT-H

Se pesaron 30 mg de polímero y se solubilizaron con 3 mL de cloroformo. Se filtró la solución del polímero no solubilizado con algodón. El filtrado se aforó a 3 mL. La solución de polímero se agregó gota a gota en un *spin-coater* a 1700 rpm aproximadamente, dejando un lapso de entre 5 y 10 s entre gotas.

3.4 Síntesis de nanopartículas PbS/ZnS

Esta parte se desarrolló de acuerdo al trabajo reportado por Serrano¹⁶. Se prepararon 50 mL de citrato de sodio 3.0 mM. Se le agregan 2 mL de PbCl₂ 30 mM y 2 mL de tioacetamida 30 mM. Se ajustó el pH a 7 con KOH 1 M. Se calentó vía microondas la mezcla de reacción con ciclos radiación-reposo de 20-20 s con un tiempo total de calentamiento de 60 s; el horno operando al 80% de su potencia (1450 W).

Habiendo obtenido y caracterizado las nanopartículas de PbS, se añadió 1 mL de ácido 3-mercaptopropiónico 0.18 M al recipiente de las nanopartículas de PbS previamente sintetizadas, y se mantuvo en agitación por 1 min, la solución se torna café claro. Se ajusta el pH a 8 con KOH 1 M. Se trasladó la solución al sistema de microondas, en donde el Zn(OAc)₂ y tioacetamida 1 mM se agregaron en porciones de 1 mL durante ciclos de calentamiento-reposo de 10-50 s, hasta llegar a 15 min de calentamiento efectivo. Las nanopartículas de PbS/ZnS obtenidas se centrifugaron, y se lavaron con agua, isopropanol y acetona.

Los residuos se desecharon en el colector E orgánico.

3.5 Síntesis de los polímeros con nanopartículas

3.5.1 Síntesis del PHT-P con nanopartículas PbS/ZnS

Se disolvieron 0.4209 g de $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ en THF y fueron calentados a 65 °C. Se añadieron entonces 0.15 g de NaOH disueltos en etanol y 13.3 mg de nanopartículas PbS/ZnS dispersas en etanol. Finalmente se agregaron lentamente 0.1092 g de propanona disuelta en etanol. Estas cantidades forman una relación molar $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ -NaOH-propanona de 1:2:1 y un porcentaje en peso estimado de nanopartículas en el polímero del 5%. Se dejó reaccionar por 45 minutos a 65 °C.

El crudo de reacción se centrifugó para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue secado, quedando una mezcla de $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ y polímero, la cual fue separada al agregar CH_2Cl_2 y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH_2Cl_2 . El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le llamó PHT-P/PbS-ZnS.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.5.2 Síntesis del PHT-B con nanopartículas PbS/ZnS

Se disolvieron 0.6112 g de $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ en THF y fueron calentados a 65 °C. Se añadieron entonces 0.218 g de NaOH disueltos en etanol y 15 mg de nanopartículas PbS/ZnS dispersas en etanol. Finalmente se agregaron lentamente 0.197 g de butanona disuelta en etanol. Estas cantidades dan una relación $3\text{HT}(\text{CHO})_2:\text{NaOH}:\text{butanona}$ de 1:2:1 y un porcentaje en peso estimado de nanopartículas en el polímero del 4%. Se dejó reaccionar por 45 minutos a 65 °C.

El crudo de reacción fue llevado a centrifugación para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue secado, quedando una mezcla de $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ y polímero, la cual fue separada al agregar CH_2Cl_2 y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH_2Cl_2 . El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le llamó PHT-B/PbS-ZnS.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.5.3 Síntesis del PHT-H con nanopartículas PbS/ZnS

Se disolvieron 0.520 g del $3\text{HT}(\text{CHO})_2$ en THF y fueron calentados a 65 °C. Se añadieron entonces 0.1856 g de NaOH disueltos en etanol y 16.5 mg de nanopartículas PbS/ZnS dispersas en etanol. Finalmente se agregaron lentamente 0.232 g de 2-hexanona disuelta en etanol. Estas cantidades forman una relación $3\text{HT}(\text{CHO})_2:\text{NaOH}:\text{hexanona}$ de 1:2:1 y un porcentaje en peso

estimado de nanopartículas en el polímero del 5%. Se dejó reaccionar por 45 minutos a 65 °C.

El crudo de reacción fue llevado a centrifugación para recuperar el polímero precipitado, y éste fue llevado a sequedad. El líquido sobrenadante fue secado, quedando una mezcla de 3HT(CHO)₂ y polímero, la cual fue separada al agregar CH₂Cl₂ y separar el polímero vía centrifugación por su limitada solubilidad en CH₂Cl₂. El polímero aislado del medio de reacción fue introducido en medio ácido; posteriormente fue lavado con agua. A este polímero se le llamó PHT-H/PbS-ZnS.

El agua de lavado fue descartada en el colector E orgánico.

3.6 Elaboración de películas de material híbrido

Estas películas fueron depositadas por *spin-coating* en vidrio común marca Corning con longitud de 1.25 cm x 1.25 cm x 1 mm que fue lavado con agua, jabón y acetona. La velocidad del spin-coater se ajustó a 1700 rpm aunque el aparato presentaba una variación pequeña en la velocidad.

El material híbrido fue dispersado en cloroformo para posteriormente pasar 5 min en el ultrasonido. Las soluciones de material híbrido resultaron más tenues que las de polímero original, por lo cual no se filtró con algodón previo al depósito. La cantidad de material híbrido tomado en cada experimentación de solubilización con cloroformo y posterior depósito fue de 30 mg.

3.7 Caracterización de materiales

Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR). Se utilizó para caracterizar los grupos funcionales presentes en el precursor del monómero, el monómero y los polímeros sintetizados. Se utilizó un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum One (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ). Los espectros se realizaron por el método ATR en polvos con un barrido de 4000 a 600 cm^{-1} .

Cromatografía de Permeación en Gel. Permitió conocer la distribución del peso molecular de los polímeros para con ello inferir sobre el tamaño de cadena que éstos tienen. Para esta tarea se utilizó un cromatógrafo marca YL Instruments modelo YL9100 HPLC (Laboratorio de Química Industrial, FCQ), usando un detector de índice de refracción YL9170, y una columna Agilent Technologies PLGel de 5 μm y dimensiones de 7.5 x 300 mm. Se usó THF como fase móvil, y una velocidad de 1 mL/min. El estándar de referencia utilizado fue poliestireno.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- H^1). Se utilizó para elucidar la estructura de las moléculas sintetizadas, tanto del precursor de monómero como del monómero. Para ello se empleó un espectrofotómetro de RMN de protón Varian MERCURY 200 (Laboratorio de Orgánica 4, FCQ). Se usó como estándar el tetrametilsilano.

Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Permitió observar la interacción de los materiales generados con la radiación electromagnética dentro del rango ultravioleta y visible. Con los datos recabados mediante esta técnica fue posible evaluar el valor de E_g^{opt} para los semiconductores

generados. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 (Laboratorio de Materiales I, FCQ), efectuando barridos de 1100 a 200 nm.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se empleó para obtener imágenes de la morfología de los polímeros, de las nanopartículas y del acoplamiento de ambos materiales. Se recurrió a un microscopio electrónico de barrido con detector de electrones secundarios JEOL JSM6701F (Laboratorio de Microscopía, FCQ), además de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F con detectores tanto de electrones secundarios como de electrones retrodispersados (CINVESTAV Mérida).

Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Se utilizó esta técnica para explorar el comportamiento de los polímeros al ser sometidos a un rango amplio de temperaturas y así precisar su estabilidad térmica. Para ello se utilizó un equipo de Linseis STA PT 1600 (Laboratorio de Materiales I, FCQ) usando una rampa de temperatura de 10°C/min hasta los 700 °C.

Perfilometría de superficie. Se empleó para medir el tamaño de la película de polímero depositada sobre el sustrato. Para ello se utilizó un perfilómetro KLA Tencor modelo D-100 (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

Conductividad. Se utilizó la medición de la resistencia presentada por una película de polímero, la cual es obtenida por la aplicación de un voltaje sobre la película. La ley de Ohm define la relación entre el potencial (V) y la corriente (I); La resistencia (R) es la razón entre V e I y depende del espesor de la película. La conductividad del polímero se obtiene primero calculando la resistencia de la pendiente de la curva V-I, y con el espesor de la película se

estima la conductividad. Para ello se utilizó un Picoamperímetro Keithley modelo 6487 (Laboratorio de Materiales I, FCQ).

Equipo de microondas. Para las nanopartículas sintetizadas, se empleó un horno de microondas convencional marca Hamilton Beach HP-P100N30AL-S3B de 120 V, 60 Hz, 1450 W.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Caracterización del 3-hexiltiofen-5-carboxaldehído

De acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.1.1 se sintetizó el 3HTCHO, obteniendo después de la separación de fases una mezcla líquida color naranja y de olor fétido, evidentemente derivado del azufre. Primeramente, se realizó la incorporación de un grupo aldehído al carbono alfa del 3HT, mediante una reacción de Vilsmeier-Haack.

La Figura 12 muestra la comparación de los espectros de FT-IR para la materia prima, 3-hexiltiofeno (3HT), y para el producto de la primera reacción de Vilsmeier-Haack, el 3HTCHO. En este espectro se observa la aparición de un grupo carbonilo a 1654 cm^{-1} una vez llevada a cabo la reacción, la que se atribuye a la adición del grupo aldehído al anillo del 3HT. Lo anterior se corrobora con la disminución en la banda que se muestra en 832 cm^{-1} , que refleja la torsión de los enlaces C–H fuera del plano del anillo, y cuya disminución concuerda con la eliminación de un protón del anillo por la sustitución del carbonilo. Por último, se nota que la banda que muestra el 3HT en 769 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C–S se ha reducido notablemente en el 3HTCHO, esto debido a que la adición de un carbonilo se da precisamente en el carbono que conforma este enlace y limita el estiramiento entre éste y el azufre y por consecuencia la banda se reduce en intensidad. Además de que el corrimiento de esta banda hacia menor

frecuencia se da por el efecto mesomérico que trae consigo el carbonilo, que es un grupo electroatrayente.

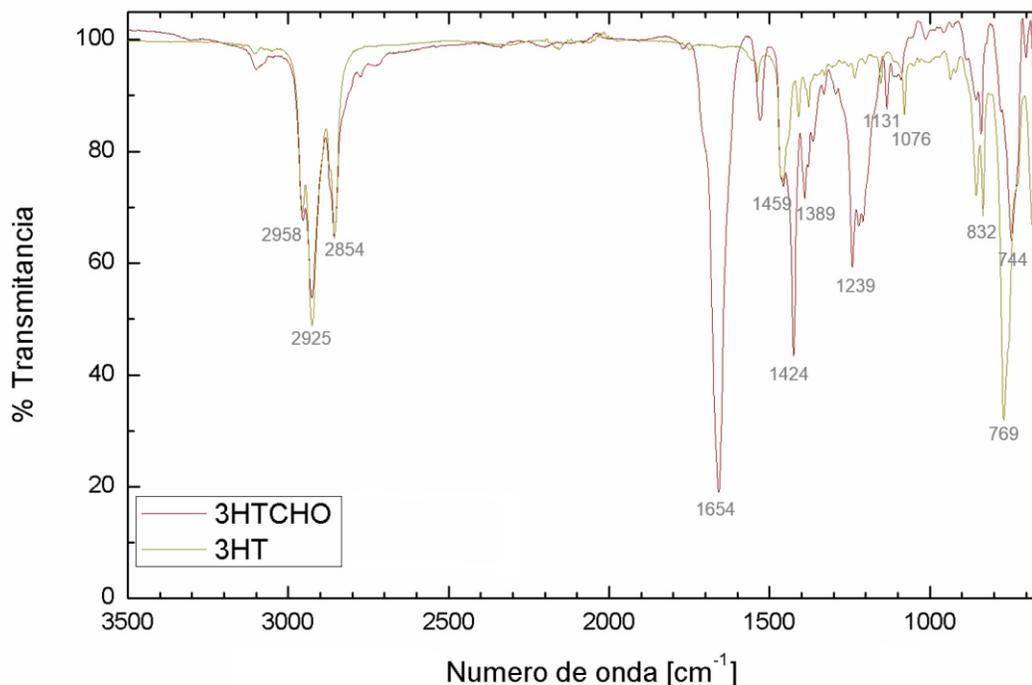


Figura 12. Espectros de IR para la materia prima 3HT y para el producto 3HTCHO

La Figura 13 muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón realizado al producto 3HTCHO. Se observa la presencia de dos isómeros estructurales, el 4-hexiltiofen-2-carboxaldehído y el 3-hexiltiofen-2-carboxaldehído. Esto se manifiesta al observar las señales a 7 y 7.5 ppm (marcadas como *a* y *b*) como dobletes integrando para un protón aproximadamente, las cuales son las características para los dos protones del anillo en el 3-hexiltiofen-2-carboxaldehído, mientras que las señales *c* y *d* que se presentan como singuletes y que integran para 0.33 protones son los esperados en el 4-hexiltiofen-2-carboxaldehído en las posiciones 3 y 5 del anillo. Los singuletes *e* y *f* aparecen desplazados hasta 9.9 y 10.1 ppm, acorde

a lo que se esperaría para un grupo carbonilo, ya que éste siempre se desplaza hasta alrededor de 10 ppm, por tanto, las señales *e* y *f* revelan que éste se ha adicionado en ambos heterociclos ya que integran también para 1 y 0.33 protones como lo hacían las señales de los protones del anillo. La presencia de ambos isómeros no representa un obstáculo para la síntesis del monómero, ya que el producto obtenido será sometido a una segunda reacción de acilación en donde participará el carbono alfa que no reaccionó, para obtener un anillo doblemente sustituido en las posiciones 2 y 5. Además, en el espectro de la Figura 12, las señales que se observan antes de las 2 ppm evidencian que la cadena hexil se mantiene en la estructura del anillo.

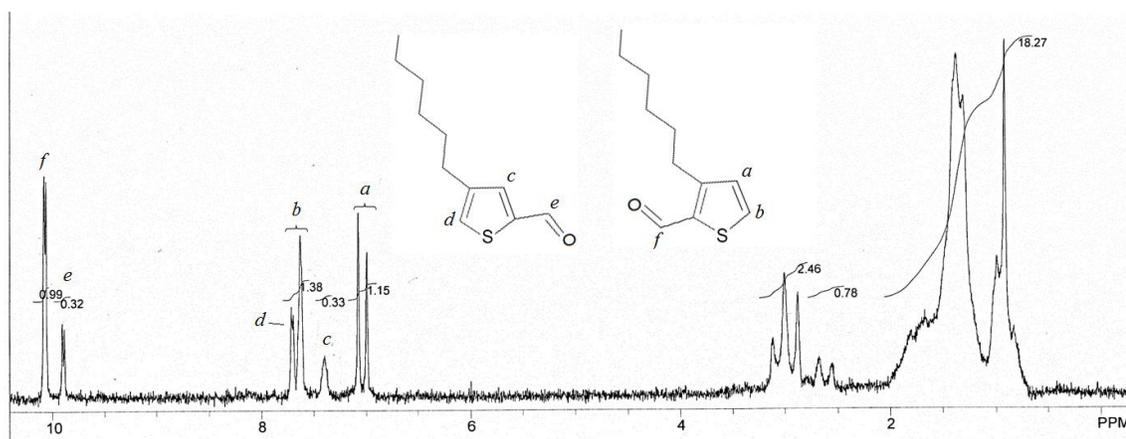


Figura 13. Espectro de RMN-H para el producto 3HTCHO

4.2 Caracterización del 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído)

La Figura 14 muestra la comparación en los espectros de FT-IR del 3HT, 3HTCHO y 3HT(CHO)₂. Es notorio que la obtención del heterociclo disustituido se ha completado por tres señales que así lo sugieren. Primeramente, aparecen dos bandas en 1654 y 1595 cm⁻¹, las cuales se atribuyen a vibraciones

características de grupos carbonilo, además, se atribuye la separación en dos señales a las diferencias en ambiente químico que presenta cada grupo aldehído ya que la molécula no es simétrica. También se puede comparar con el espectro del 3HTCHO, en el cual, únicamente se observaba solo la banda en 1654. Por otro lado, la señal en 832 cm^{-1} correspondiente a la torsión fuera del plano del anillo del enlace C–H reduce su intensidad por la pérdida de hidrógenos ligados al heterociclo, lo que indica una mayor sustitución del anillo del 3HT. Por último, la señal en 769 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace C–S, se reduce nuevamente debido al aumento de la sustitución del anillo ocasiona menor libertad de estiramiento para el enlace C–S, además se ve desplazada a menor número de onda por el efecto mesomérico que trae consigo el carbonilo, que es un grupo electroatrayente.

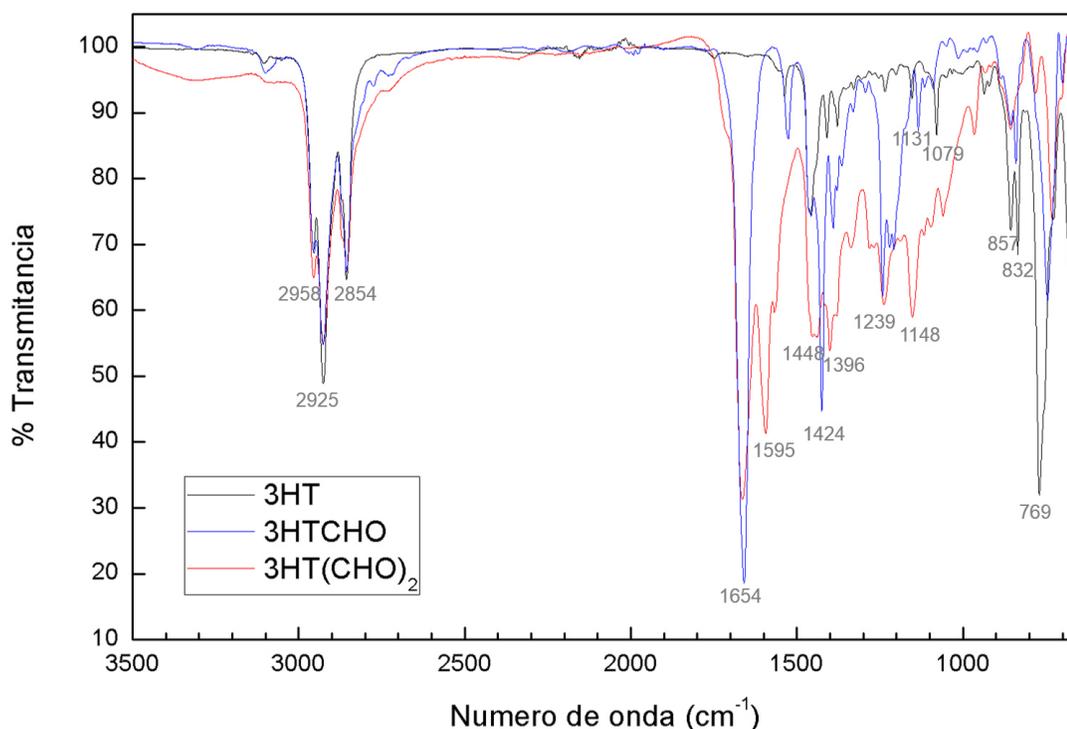


Figura 14. Espectros de FT-IR del 3HT, 3HTCHO y 3HT(CHO)₂

La Figura 15 muestra el espectro de absorción ultravioleta-visible para el 3HT(CHO)₂, en ella se pueden observar tres fenómenos de absorción, la cual inicia en 700 nm. Lo anterior se atribuye a las transiciones energéticas por la absorción de los tres grupos cromóforos que están presentes en la molécula del heterociclo disustituído: el átomo de azufre, los carbonilos, y el anillo aromático; éstas se presentan a 547, 414 y 215 nm respectivamente.

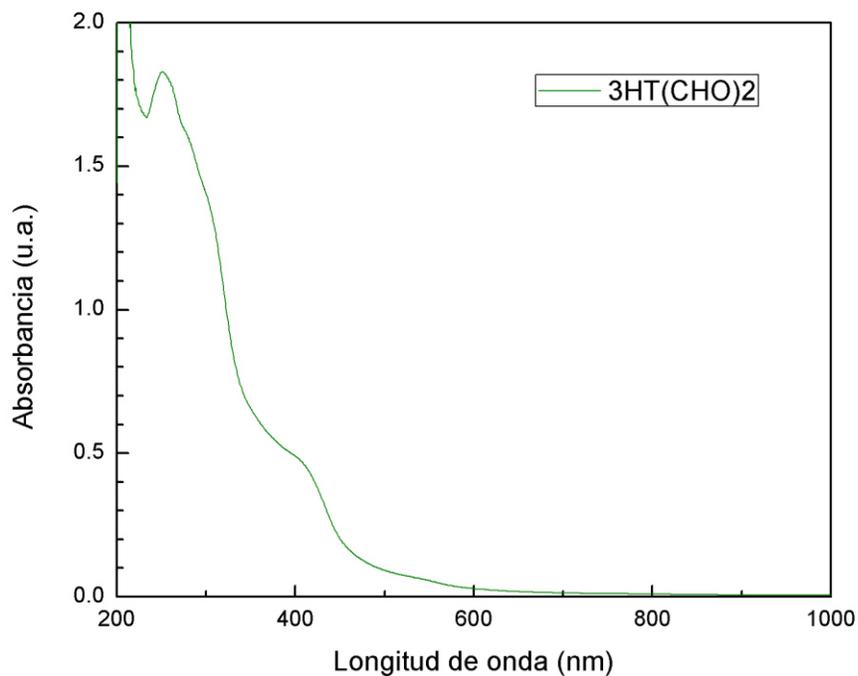


Figura 15. Espectro de UV-Visible para el producto 3HT(CHO)₂

4.3 Caracterización de los polímeros

4.3.1 Propiedades físicas

Una vez obtenido el monómero, se realizó la síntesis del polímero mediante condensación aldólica con tres diferentes cetonas, tal y como se

presentó en la sección 3.2. Los polímeros fueron nombrados PHT-P, PHT-B y PHT-H para las síntesis usando propanona, butanona y 2-hexanona, respectivamente. A partir de estas síntesis se obtuvieron sólidos a temperatura ambiente que presentan un color café oscuro (Figura 16), y con un aroma ligero y dulce a azufre.



Figura 16. Aspecto físico de los polímeros.

Se realizaron pruebas de solubilidad para los tres polímeros, ya que uno de los objetivos de estudio es la segunda cadena lateral que se forma en los polímeros, que como se observaba en la Figura 9 podría ser un protón, un metil o un hexil dependiendo del polímero. Esta cadena lateral, sería la segunda que le podría conferir mayor solubilidad, además de la cadena hexil que está presente en el anillo. Se esperaba que el PHT-H tuviera la mejor solubilidad porque éste presenta en su estructura un radical propil como cadena secundaria y se sabe que mientras más largas son las cadenas mejor será la solubilidad del polímero³².

Se observó que la solubilidad de los tres polímeros es muy pobre en metanol, acetonitrilo, diclorometano y cloroformo, sin embargo, presentan

solubilidad parcial en acetona y tetrahidrofurano. Son insolubles en n-hexano. Es notorio que la solubilidad no tuvo un impacto determinante por la variación de la cadena lateral en la estructura de los polímeros sintetizados.

4.3.2 Espectroscopía infrarroja

La Figura 17 muestra los espectros de FT-IR para los tres polímeros sintetizados. Las señales en 1591, 1643, 1668 y 1707 cm^{-1} son atribuidas a los estiramientos de los enlaces C=C y C=O. De acuerdo con la literatura, las bandas de absorción de una cetona aparecen principalmente entre 1750 – 1650 cm^{-1} mientras que las bandas para los alquenos se muestran de 1670 – 1600 cm^{-1} y éstas mismas pueden aparecer a más bajas frecuencias en conjugación con aromáticos o carbonilos. Con lo anterior, podemos interpretar que las bandas a 1707 y 1668 cm^{-1} pueden ser atribuidas a cetonas con diferente ambiente químico, mientras que las señales a 1643 y 1591 cm^{-1} son características de los enlaces C=C que están en conjugación con las cetonas de la cadena lineal y con los anillos de tiofeno, puesto que los alquenos en conjugación con anillos aromáticos muestran bandas a menores frecuencias, y la presencia de dos bandas confirma la conjugación con los grupos carboxilo³⁷. Hay que resaltar que no aparecen en los espectros bandas de grupos alcohol, lo cual indica que todos ellos se deshidrataron para generar grupos alqueno, señal de que la condensación aldólica llegó hasta su parte final en toda la cadena. Este hecho es importante ya que la existencia de grupos alqueno asegura la conjugación a lo largo de toda la cadena. Los grupos alcohol se

observaban en los espectros de infrarrojo de los polímeros obtenidos, pero al tratarlos en medio ácido, pH 2, se logró la deshidratación del polímero que permitió eliminar los grupos alcohol y obtener grupos alqueno.

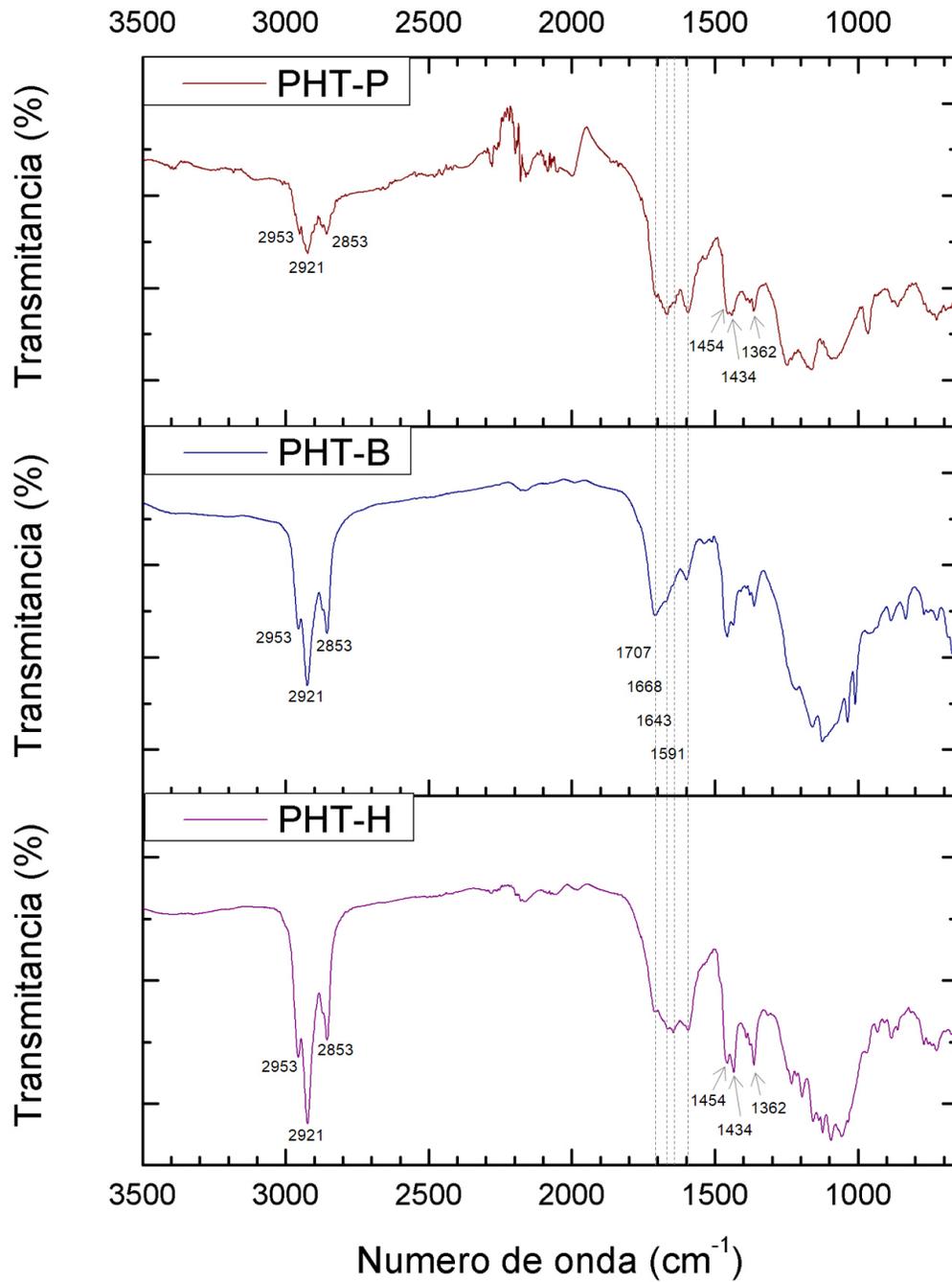


Figura 17. Espectros FT-IR de los tres polímeros

4.3.3 Cromatografía de permeación en gel

Se realizaron análisis por cromatografía de permeación en gel a fin de determinar el peso molecular de los polímeros sintetizados. Esta técnica da información muy valiosa sobre los tamaños promedio de las cadenas. Como los polímeros artificiales se generan en una gran variedad de tamaños de cadena, se tiene una distribución de cadenas para cada síntesis. El peso molecular promedio en número, M_n , marca el valor al cual hay igual número de moléculas de menor como de mayor peso molecular. El peso molecular promedio en peso, M_w , define el valor al cual la masa de todas las moléculas pequeñas iguala la masa de todas las moléculas más grandes, aunque no sean la misma cantidad de moléculas. El peso molecular promedio-z, M_z , es sensible a moléculas aún más grandes y las promedia. El índice de polidispersión, PDI, es el cociente M_w/M_n el cual indica qué tanta variedad de pesos moleculares hay en el polímero; cuanto más alejado de 1 el valor de PDI, más polidisperso es el polímero³⁸.

La Tabla 2 muestra el peso molecular promedio de los polímeros y su polidispersión. Calculando los pesos moleculares de una unidad monomérica de cada uno de los polímeros, éstos dan 246 g/mol para el PHT-P, 260 g/mol para el PHT-B y 288 g/mol para el PHT-H. Un oligómero es una macromolécula consistente en máximo 10 unidades de monómero³⁹; si tuviéramos oligómeros de nuestros productos de síntesis tendrían pesos moleculares de entre 2,400 a 2,900 g/mol. Se observa que se tienen pesos moleculares promedio en número y en peso que sobrepasan (salvo en el caso del M_n del PHT-B) el peso

molecular de un oligómero y en donde predominantemente se tendrán polímeros con cadenas de entre 50 a 100 unidades monoméricas.

Tabla 2. Pesos moleculares promedio de los 3 polímeros obtenidos por cromatografía de permeación en gel

	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	PDI
PHT-P	3,455	10,482	36,292	3.03
PHT-B	2,335	17,021	93,073	7.28
PHT-H	5,587	27,444	133,941	4.91

Se observa para el PHT-P un M_n de 3,455 Da que supera los 2,400 Da, límite entre oligómero y polímero, por lo cual se tienen cadenas de más de 10 unidades monoméricas mayoritariamente. El M_w obtenido es de 10,482 Da, que nos indica que las moléculas más grandes son casi 3 veces más pesadas que las más pequeñas. Finalmente, el M_z de 36,292 Da nos indica los tamaños promedio que alcanzaron las cadenas más grandes. Lo anteriormente mencionado se ve confirmado por un índice de polidispersión de 3.03.

Para el PHT-B se obtuvo un M_n de 2,335 Da, esto nos indica que la mayor cantidad de moléculas permanecen como oligómero, si lo comparamos con 2,600 Da, límite de peso entre oligómero y polímero para este compuesto. El M_w que se observa es de 17,021 Da, lo cual indica que las cadenas más largas son mucho más grandes que las cortas, en comparación con el PHT-P. Esto es notorio en su PDI, que asciende hasta 7.28, indicando una distribución ampliamente polidispersa. Se cree que la causa de esta elevada polidispersión fue la falta de una adición gradual de la cetona en la síntesis del PHT-B.

Para el PHT-H se observó un M_n de 5,587 Da, suficientemente mayor a los 2,880 Da de un oligómero de 10 unidades, lo cual indica que se tienen cadenas largas, de hasta 20 unidades de monómero, y muy pocas cadenas pequeñas. El M_w asciende a 27,444 Da, mostrando que las cadenas más grandes pesan notoriamente más que las pequeñas. Esto genera una PDI de 4.91 evidenciando una distribución meramente polidispersa. Como confirmación de las cadenas grandes que se han formado, el M_z se reporta de 133,941 Da. Cabe aclarar que se esperaba un aumento en el peso molecular de este polímero con respecto a los anteriores, ya que se utilizó para la síntesis la cetona más grande.

En general, se observa que los pesos moleculares promedio de los tres polímeros crecen a medida que se usa una cetona más grande, lo cual es un comportamiento esperado en el tamaño de los polímeros que confirma que las ramificaciones laterales están siendo integradas de la manera propuesta. El índice de polidispersión para los 3 polímeros nos confirma que efectivamente se tienen cadenas de una variedad de tamaños en los 3 casos.

4.3.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía de absorción de los polímeros es uno de los análisis más importantes, ya que de inicio nos muestra en qué regiones del espectro el polímero puede absorber radiación, siendo ésta una de sus tareas principales, aunado al transporte de cargas que origina el efecto fotovoltaico. Además, con este análisis se puede estimar la E_g óptica del material y caracterizar parte de

su desempeño como semiconductor. La Figura 18 muestra el espectro de absorción en el UV-Visible de los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H. Es notorio que la absorción de radiación para los 3 se da principalmente en el visible y con absorciones secundarias en el ultravioleta. Se aprecia que en todos ellos se presentan absorciones en 340, 279 y 248 nm; éstas corresponden al transporte de carga entre cadenas del polímero, al traslado de cargas de manera perpendicular entre orbitales π de distintas cadenas, y a la transición electrónica de π a π^* , respectivamente.

Con los espectros obtenidos se estimó la energía de banda prohibida óptica, E_g^{opt} . Se elevaron los valores de absorbancia al cuadrado, mientras que los valores de longitud de onda relativos a esas absorbancias se transformaron en valores de energía con la ecuación de Planck expresada en función de la longitud de onda (Ecuación 1).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Usando estos resultados se elaboró un gráfico de Absorbancia² versus Energía (Figura 18, recuadro), para obtener una tendencia en la gráfica más clara que permita estimar, en su extrapolación al eje de las abscisas, la E_g^{opt} óptica de los polímeros, tomando su primera absorción⁴⁰. Las E_g^{opt} estimadas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. E_g ópticas para los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H

Polímero	E_g^{opt} (eV)
PHT-P	2.64
PHT-B	2.71
PHT-H	2.70

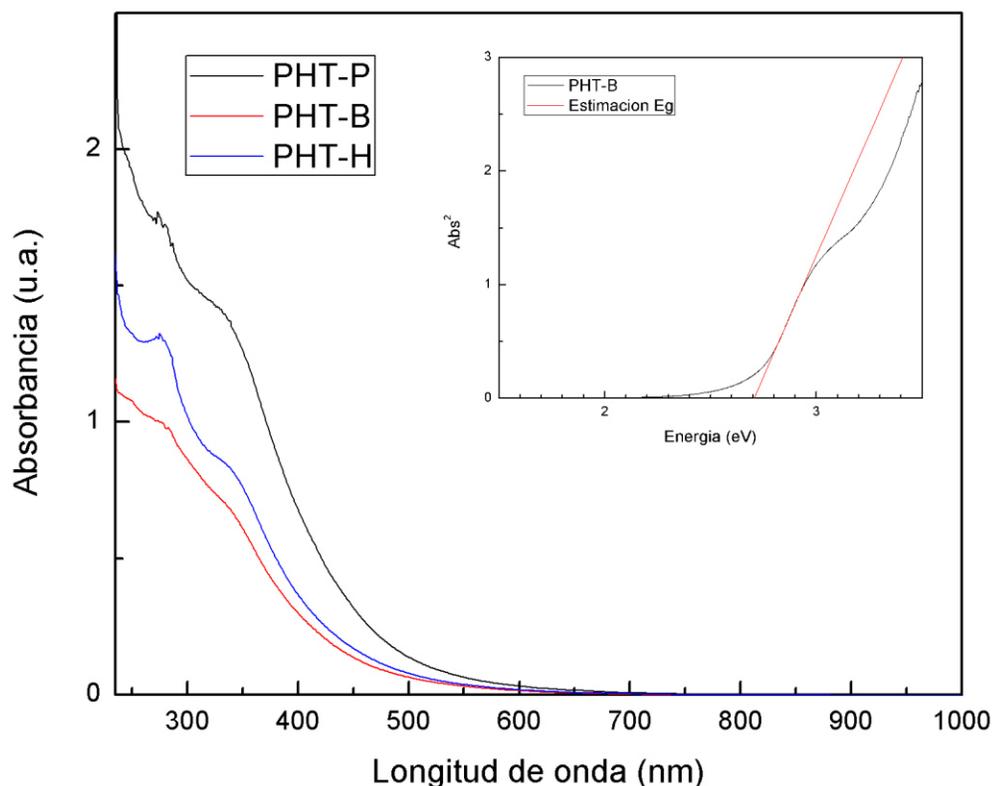


Figura 18. Espectros UV-Visible del PHT-P, PHT-B y PHT-H, y estimación de la E_g^{opt} (en el recuadro) a través de la extrapolación al eje X en un gráfico de Absorbancia² vs Energía

Los valores de energía de E_g^{opt} obtenidos caen dentro del rango para los semiconductores. A pesar de que hay antecedentes en donde polímeros con diferentes sustituciones y cadenas laterales impactan en los valores de HOMO y en morfologías³⁸, se notó que la variación de la cadena lateral no tuvo un impacto significativo en el valor de la E_g^{opt} de los polímeros. Aún y cuando estos valores son de materiales semiconductores, quedan por encima del valor reportado para el poli(3-hexiltiofeno) que es de 1.9 eV¹⁵; esto era previsible dado que los 3 polímeros presentan una discreta absorción en el visible que incluso es muy pobre en el rojo e infrarrojo. El hecho de que el valor de E_g^{opt} sea más alto que el reportado para el P3HT no quiere decir que el material sea

descartable para su uso en celdas solares; hay otras propiedades como su movilidad de huecos y su conductividad, que pueden ser adecuadas y mantener al material relevante para uso en celdas solares híbridas.

4.3.5 Ensayos de fotorrespuesta

Las películas depositadas por *spin-coating*, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.6, se utilizaron para medir la conductividad eléctrica del material. El espesor de depósito se midió con el perfilómetro que se menciona en la sección 3.7 y los resultados se muestran en la Figura 20. A las películas elaboradas se les pintó un par de contactos de plata cuadrados de aproximadamente 2 mm de longitud (4 mm² de área) separados 3 mm uno de otro, sobre el depósito de polímero, como se muestra en la Figura 19, los cuales se usaron para hacer contacto con el picoamperímetro que realizaría las pruebas de resistencia eléctrica.

La resistencia siempre ha sido entendida como el cociente del potencial eléctrico entre la corriente (ecuación 2), sin embargo, también se puede expresar como la resistividad intrínseca del material, ρ , por la longitud L del material resistor, entre el área transversal de dicho material resistor, A , de acuerdo con la ecuación 3.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (3)$$

La conductividad eléctrica de un material, σ , es la propiedad inversa a la resistividad eléctrica ρ , por lo que la ecuación 3 se puede reescribir como se muestra a continuación.

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{A} \quad (4)$$

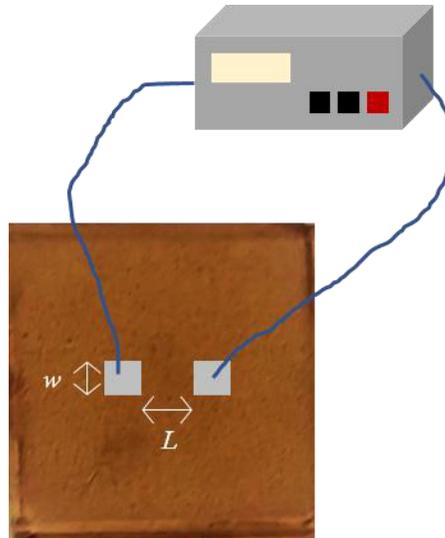


Figura 19. Representación de la prueba de fotorrespuesta en donde la película de polímero hace conexión con el picoamperímetro mediante los contactos de plata dibujados en sobre el depósito de polímero (el tamaño de la película se ha engrandecido intencionalmente).

Para las películas depositadas, la magnitud L es la distancia entre ambos contactos, y el área transversal es el espesor del depósito (t) como altura por la anchura de los contactos, w . Con estas consideraciones se puede despejar la ecuación 4 para la conductividad eléctrica, ya con las dimensiones de espesor y ancho de los contactos incluidas como se muestra a continuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{t \cdot w} \quad (5)$$

La resistencia R se obtiene de las pruebas de fotorrespuesta, en cada ensayo se conecta la película con el picoamperímetro y se somete a un potencial de 0 a 5 V, tras el cual se registra una corriente, con intervalos de 0.25 V. La gráfica V vs I que se construye con esos datos da una pendiente que representa la resistencia R al flujo de corriente (ecuación 6), la cual se usa en la ecuación 5 para calcular la conductividad del material. Los resultados de esta estimación se muestran en la Figura 20.

$$V = RI \quad (6)$$

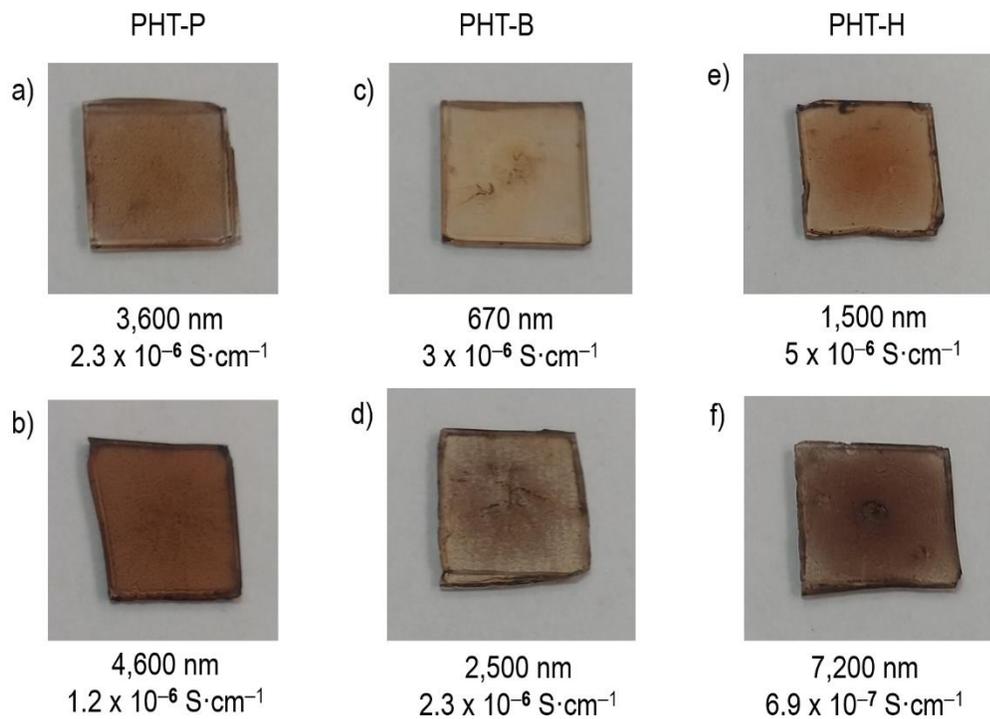


Figura 20. Espesor de depósito de polímero y conductividad eléctrica para diferentes ensayos de *spin-coating* para PHT-P (a,b), PHT-B (c,d) y PHT-H (e,f).

Ya que la conductividad de los semiconductores se valora por órdenes de magnitud, es notorio que las conductividades de los 3 polímeros no muestran un cambio distinguible entre ensayos incluso entre distintos

polímeros; en este caso, todos los ensayos dieron conductividades del orden de $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, excepto la última que fue ligeramente menor, de $7\times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Se aprecia que la variación estructural de la cadena lateral no influyó en la conductividad del material polimérico. Entre los factores que pueden afectar esta propiedad están la ruta de síntesis, morfología, cristalinidad, masa molar, grado de dopaje, etc.¹³ En el entendido de que todos los polímeros se fabricaron con la misma ruta de síntesis, puede ser previsto que tengan similar morfología y cristalinidad, aunque no se encaminó este estudio en buscar las mejores condiciones para obtener cierta morfología de estos materiales, o bien controlarla. Como se comentó acerca de la cadena lateral, la masa molar del polímero no influyó en la conductividad. Cabe mencionar que se tuvieron mediciones de conductividad de dos ensayos de fotorrespuesta a dos películas de PHT-P' hechas igualmente por *spin-coating*, al cual se le asigna el apóstrofe para enfatizar que fue el primer polímero que se sintetizó cuando se estaba ensayando la polimerización por condensación aldólica y el depósito por *spin-coating* por primera vez. Dichas películas se muestran en la Figura 21, la película de la izquierda fue de un espesor de 485 nm y una conductividad de $3.4\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, la de la derecha 260 nm y $6.5\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estos resultados de conductividad son mayores en 2 órdenes de magnitud a los de los 3 polímeros ya reportados. Esto sugiere que la conductividad de los polímeros depende ciertas condiciones de reacción que no se controlaron: una de ellas es el tiempo entre gotas, y otra puede ser la velocidad del *spin-coater*, que, a pesar de que se mantuvo en el mismo nivel en la perilla de velocidad, siempre maneja un pequeño rango de variación y las revoluciones por minuto no terminan

siendo estables. Los resultados de conductividad sitúan a estos materiales en el rango de los semiconductores, y dan indicio de que esta propiedad se puede mejorar haciendo estudios enfocados en un mayor control de morfología y de las condiciones de síntesis.



Figura 21. Películas para probar el depositado vía *spin-coating* de PHT-P en vidrio Corning.

4.3.6 Estabilidad térmica

Para comprobar la resistencia de los polímeros a altas temperaturas se desarrolló un ensayo de termogravimetría con análisis térmico diferencial. La Figura 22 muestra el termograma para el PHT-P. Se aprecia que, si la primera curva se debe a la pérdida del solvente, entonces el polímero es estable por debajo de los 200 °C, temperatura a la cual ya se observa un decrecimiento de masa continuo y constante, en el cual a los 800 °C ha perdido prácticamente la mitad de su masa.

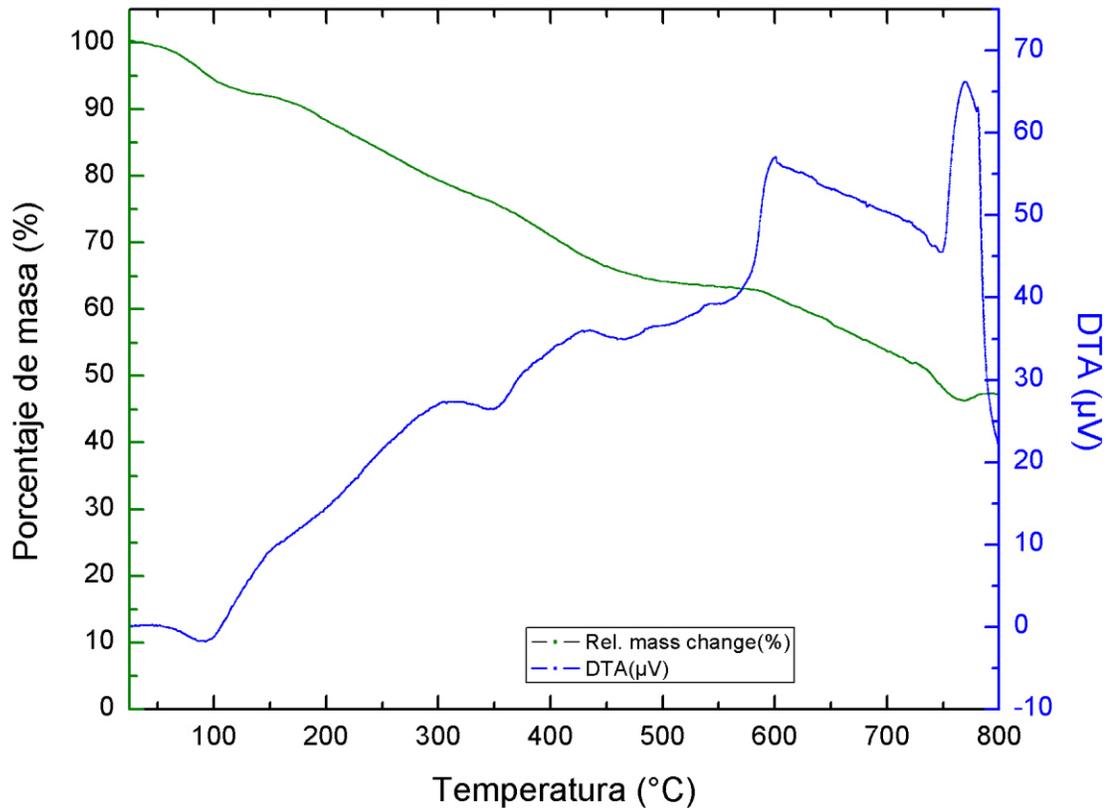


Figura 22. Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-P

La Figura 23 muestra el termograma para el PHT-B. Todo indica que este material estaba completamente seco al realizarse la termogravimetría. Al igual que el PHT-P, este polímero también presenta termoestabilidad por debajo de los 200°C, pues antes de esta temperatura se empieza a descomponer de manera muy uniforme, con comportamiento similar al PHT-P.

Al igual que los previos dos polímeros, el PHT-H, cuyo termograma se muestra en la Figura 24, se descompone con una tasa de pérdida de masa continua y constante, con una termoestabilidad válida por debajo de los 200 °C, mismo comportamiento que los dos polímeros anteriores. En mayor o menor medida, la curva azul que representa la gráfica de análisis térmico diferencial

presenta los mismos fenómenos térmicos en los tres polímeros, en algunos casos más discretos, pero el comportamiento de los 3 polímeros es consistente. Quizá la única diferencia marcada es que el PHT-H experimenta una descomposición mucho más marcada, ya que conforme avanza la temperatura mayor masa del polímero se pierde en comparación a los otros dos.

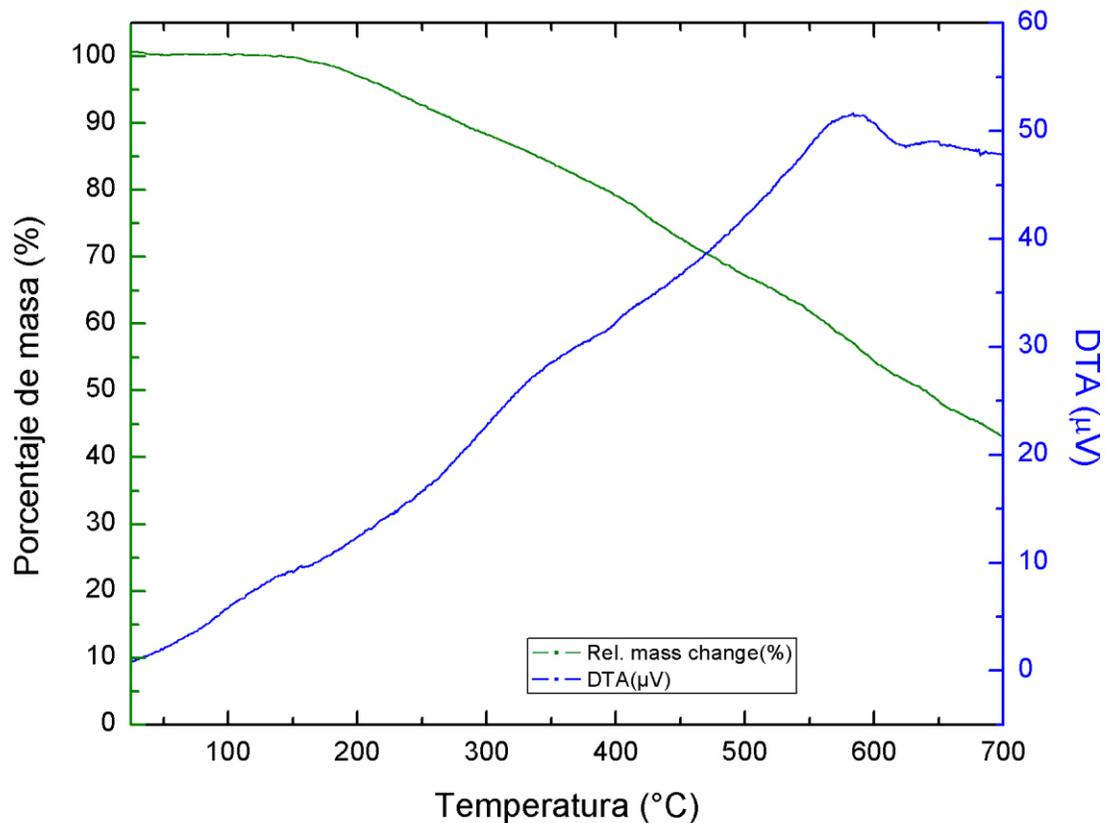


Figura 23. Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-B

Para la aplicación de estos materiales se debe tener en cuenta cuál es la temperatura que puede alcanzar un panel solar. Hay reportes de que los paneles solares de silicio monocristalino llegan a 45 °C²⁹, aunque con la irradiación suficiente han alcanzado hasta 58 °C³⁰. Por lo tanto, los polímeros

PHT-P, PHT-B y PHT-H pueden ser contemplados para usarse en paneles solares.

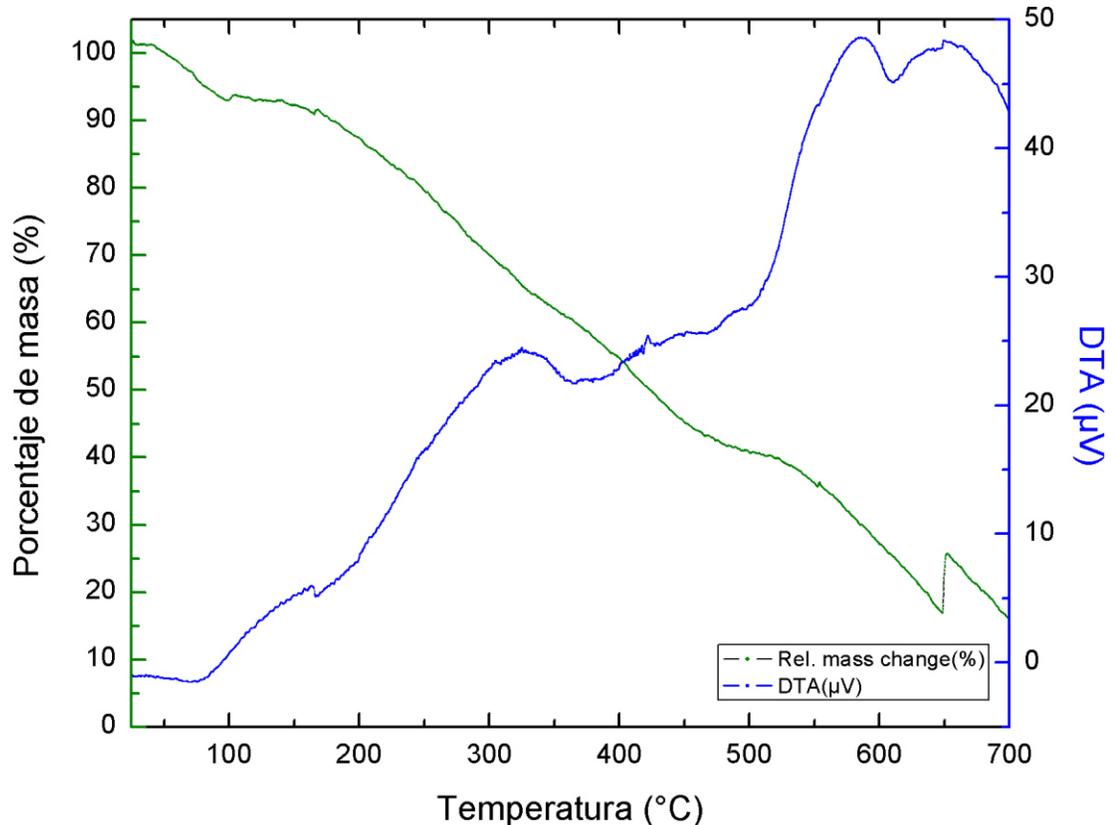


Figura 24. Análisis termogravimétrico diferencial del PHT-H

4.4 Caracterización de las nanopartículas PbS/ZnS

La Figura 25 muestra el espectro de absorción UV-Visible de las nanopartículas de PbS y de las PbS/ZnS en donde podemos notar un aumento en la absorción de radiación en el visible e infrarrojo de las nanopartículas ya en configuración núcleo/coraza. Este comportamiento es el reportado anteriormente por Serrano¹⁷, y demuestra que puede traer beneficios en la captación de radiación al ser acoplado este material a los polímeros sintetizados.

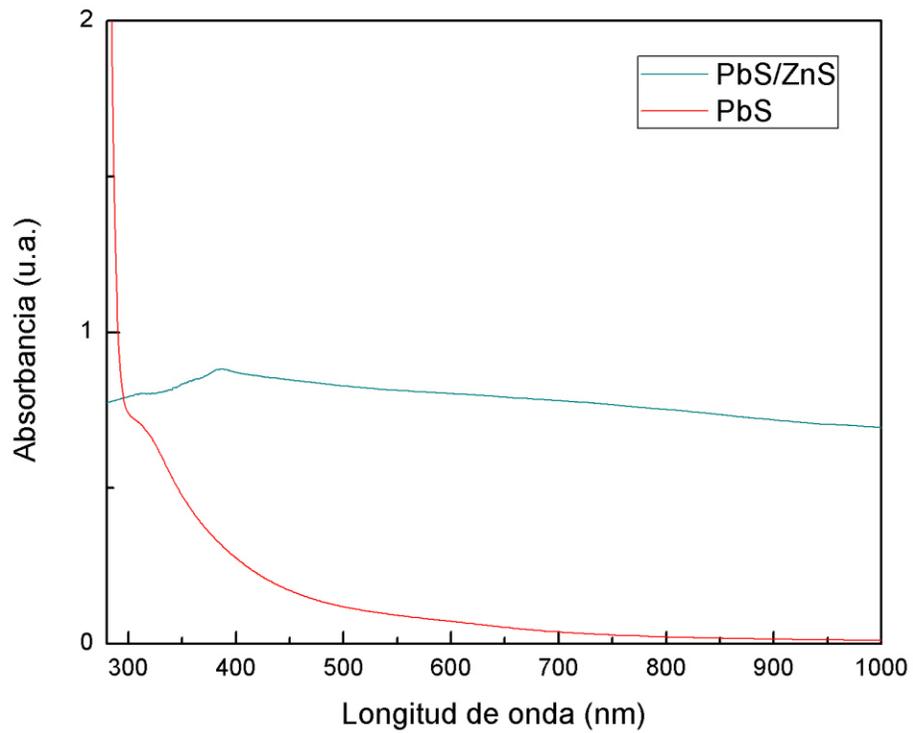


Figura 25. Espectro UV-Vis de las nanopartículas PbS y PbS/ZnS

La Figura 26 presenta una micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido en donde se muestran las nanopartículas en configuración núcleo/coraza, con tamaños aproximados a los 20 nm, similares a las reportadas por Serrano¹⁷.

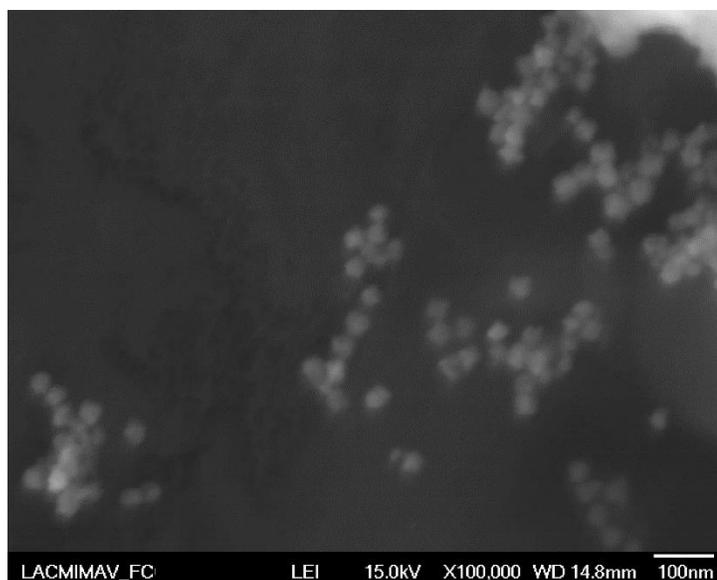


Figura 26. Micrografía de MEB de las nanopartículas PbS/ZnS

4.5 Caracterización del material híbrido

4.5.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Los polímeros derivados del 3-hexiltiofeno generalmente absorben radiación a longitudes de onda menores de 600 nm; es común que no se aproveche en ellos radiación de amarilla a infrarroja. El comportamiento de los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H en su capacidad de absorción de radiación siguió esta tendencia, por lo que la adición de las nanopartículas PbS/ZnS tenía como objetivo, además de contar con un material híbrido p-n, mejorar la absorción de radiación a longitudes de onda mayores. La Figura 27 muestra los espectros de absorción de radiación en el UV-visible de los tres polímeros con nanopartículas y su comparación con los polímeros originales.

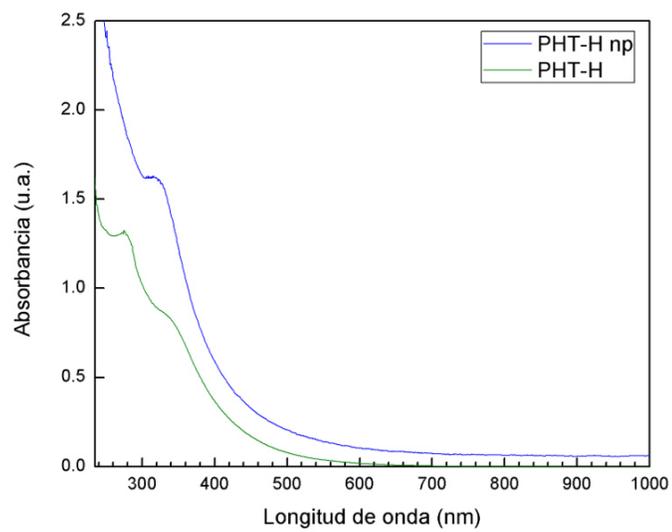
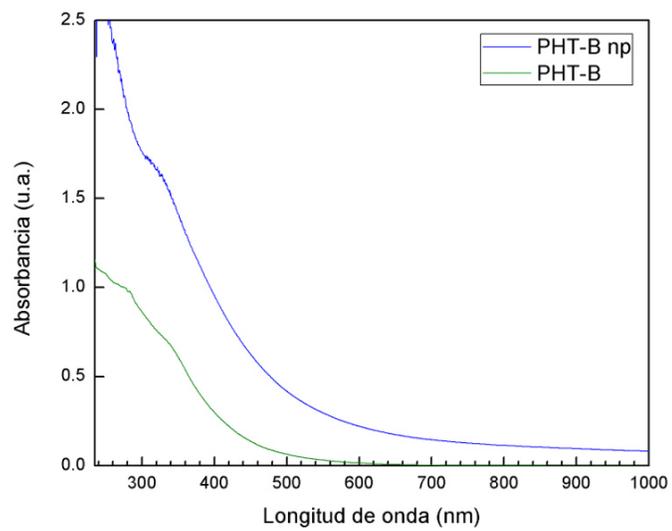
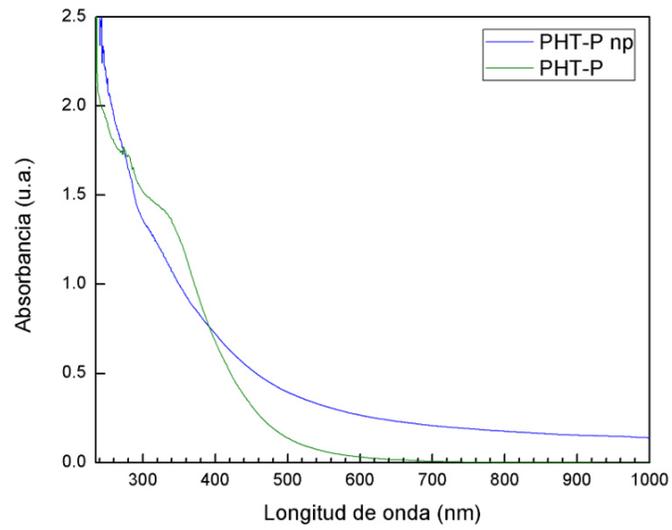


Figura 27. Espectros de absorción UV-Visible comparando PHT-P con PHT-P:PbS/ZnS, PHT-B con PHT-B:PbS/ZnS y PHT-H con PHT-H:PbS/ZnS. La “np” indica nanopartículas PbS/ZnS

Viendo el comportamiento de la absorción para los 3 casos, es notorio que la adición de nanopartículas mejoró la captación de energía radiante en el rango de 500 a 1000 nm, en donde la absorción era nula. Se observa también que la absorción en la región del ultravioleta es mejorada por la adición de nanopartículas. Es de resaltar que la adición de nanopartículas en estos experimentos fue de sólo 5% en peso, lo que da pie a pensar que aún se puede mejorar la absorción al añadir un mayor % en peso de nanopartículas PbS/ZnS o incluso algún otro semiconductor nanoparticulado con propiedades similares al mencionado.

4.5.2 Ensayos de fotorrespuesta

Con el material híbrido PHT-P:PbS/ZnS, PHT-B:PbS/ZnS y PHT-H:PbS/ZnS se elaboraron películas por depósito del material vía *spin-coating* para evaluar la conductividad eléctrica de manera similar a la que se hizo en la sección 4.3.5 con los polímeros originales, siendo la descripción de cómo se elaboraron estas películas la que se presenta en la sección 3.6.

Los resultados de conductividad eléctrica para los materiales híbridos se resumen en la Tabla 4, en donde también se muestran las conductividades de los polímeros sin PbS/ZnS (promedio de las obtenidas en la sección 4.3.5). Se observa que la adición de las nanopartículas PbS/ZnS a los polímeros mejora sustancialmente la conductividad eléctrica, específicamente en 7 órdenes de magnitud, respecto a los polímeros sin nanopartículas. Para el PHT-H:PbS/ZnS se tiene un aumento menor, en este caso se contempla que la estimación pudo

ser alterada por la misma técnica de medición ya que al momento de poner los cables sobre los contactos se sintió que el contacto de plata que se había pintado se pudo mover un poco, lo que evidenció la poca firmeza con la que se depositó la película de este polímero en ese sustrato. En general, el las nanopartículas de PbS/ZnS demostraron mejorar la conductividad eléctrica de los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H estando presentes en sólo un 5% m/m.

Tabla 4. Conductividad eléctrica de los polímeros PHT-P, PHT-B y PHT-H y de los materiales híbridos elaborados con ellos y con nanopartículas PbS/ZnS

Conductividad ($S \cdot cm^{-1}$)	Polímero	Polímero:PbS/ZnS
PHT-P	1.8×10^{-6}	7.3×10^1
PHT-B	2.7×10^{-6}	2.2×10^1
PHT-H	2.8×10^{-6}	5.8×10^{-3}

4.5.1 Morfología del material híbrido

La Figura 28 presenta las micrografías obtenidas por MEB del PHT-P y de éste con las PbS/ZnS acopladas. El polímero presenta una superficie regular con algunas formaciones irregulares y bordes que son propios de la estructura amorfa del mismo. La imagen de éste con nanopartículas evidencia que hay áreas del polímero con una notoria presencia de cúmulos de nanopartículas que aparecen aleatoriamente en incrustadas en regiones específicas del PHT-P.

La Figura 29 presenta las micrografías del PHT-B y del material híbrido. El polímero se observa con una superficie homogénea, aunque evidentemente irregular con protuberancias aleatorias en una estructura amorfa. La imagen de la derecha se consiguió con un detector de electrones retrodispersados el cual

permite ver en una misma superficie diferente escala de brillo/oscuridad ante la presencia de masas atómicas de los elementos que la conforman. Con ello se puede notar que hay una presencia de cúmulos de nanopartículas incrustadas en la matriz polimérica por la diferente escala de grises visible en la superficie del material, siendo esta diferencia de tonalidades por la presencia del plomo, azufre y zinc.

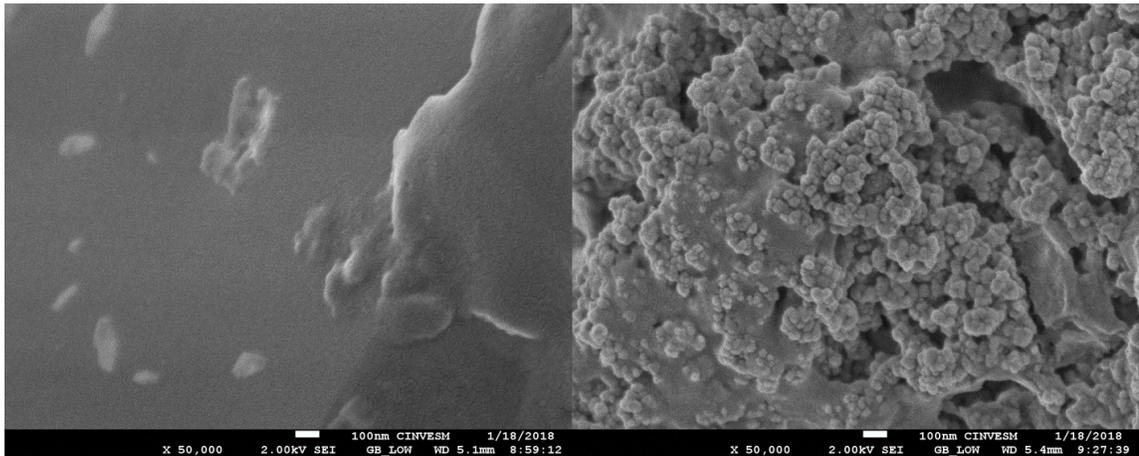


Figura 28. Micrografía del PHT-P y del PHT-P:PbS/ZnS

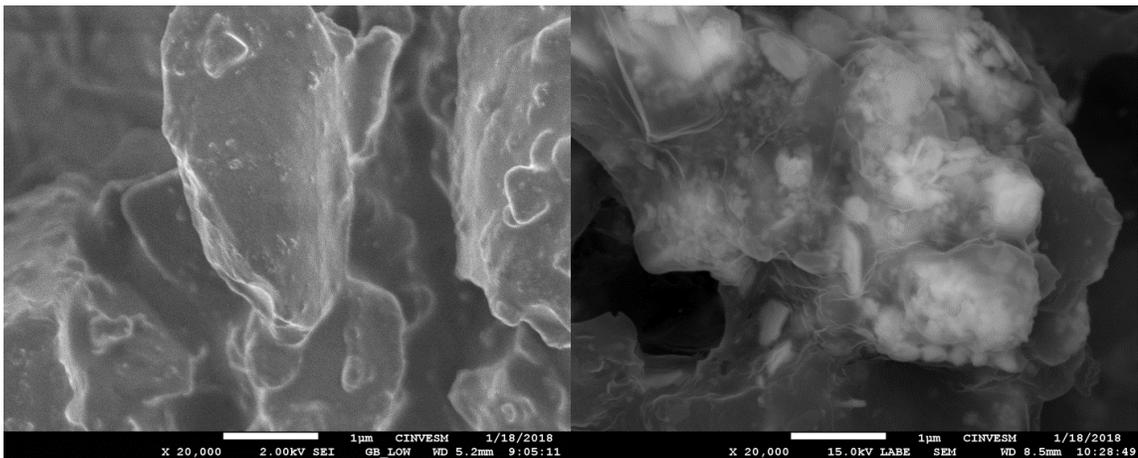


Figura 29. Micrografía del PHT-B y del PHT-B:PbS/ZnS

Por último, la Figura 30 muestra las micrografías para el PHT-H sin y con nanopartículas. Es notorio que la imagen del polímero solo muestra una

morfología irregular pero en gran medida homogénea mientras que en los gránulos del polímero con nanopartículas se ven los cúmulos de puntos por la presencia de éstas.

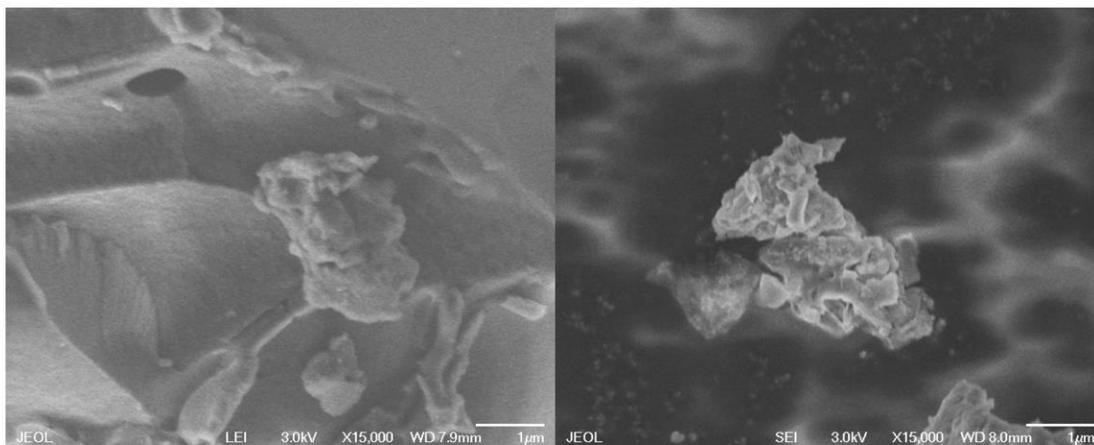


Figura 30. Micrografía del PHT-H y del PHT-H:PbS/ZnS

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se sintetizó el precursor del monómero, obteniendo la mezcla 3-hexiltiofen-2-carboxaldehído / 4-hexiltiofen-2-carboxaldehído, al someter al 3-hexiltiofeno a la reacción Vilsmeier-Haack. Se comprobó que esta reacción es aplicable a dicho heterociclo para agregar un grupo carbonilo a su anillo en la posición alfa. Los análisis por infrarrojo muestran la aparición de una banda de carbonilo. El análisis de resonancia magnética nuclear muestra dos compuestos que únicamente difieren en el ambiente químico del grupo C=O, por lo que la presencia de ambos isómeros estructurales no representa un obstáculo o inconveniente para la obtención del producto final buscado.

Se sintetizó el 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) por medio de introducir la mezcla anterior a una nueva reacción Vilsmeier-Haack con el cuádruple de equivalentes de POCl₃ y DFM, y el doble de tiempo. Se confirmó la obtención por medio de espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier. Después de ambas síntesis, el anillo mantuvo su estructura conservando el radical hexil. La obtención de este producto supone la creación de un compuesto nunca antes sintetizado.

Se sintetizó el poli[2-(1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno] al someter al 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) a condensación aldólica con la propanona. El peso molecular promedio en número indica que se tienen cadenas principalmente de más de 10 unidades monoméricas; comparándolo con el

peso molecular promedio en peso, se nota que las moléculas más grandes son casi 3 veces más pesadas que las más pequeñas. Las señales que se observan en el espectro infrarrojo muestran la presencia de los grupos alqueno, cetona y anillo aromático, lo que confirma que la estructura del polímero es la esperada. El espectro UV-Visible reveló que el polímero absorbe radiación en la región visible y ultravioleta, y con éste se pudo calcular una E_g^{opt} dando 2.64 eV, valor propio de semiconductores pero que es mayor al del P3HT. Las películas obtenidas por *spin-coating* de este material revelaron una conductividad del orden de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Se sintetizó el poli[2-(2-metil-1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno] al someter al 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) a condensación aldólica con la butanona. Los pesos moleculares promedio revelan que este producto tiene una gran variedad de tamaños de cadena, indicado por una polidispersión de 7.28, y en donde se encuentran también muchas cadenas pequeñas y oligómeros. Se observan en el espectro infrarrojo bandas características de grupos carbonilo en conjugación con alquenos, además, sobretonos y estiramientos de un anillo aromático; esto nos confirma la estructura esperada para el polímero. El espectro de absorción UV-Visible demostró que el polímero es activo en la región visible y ultravioleta, y con éste se pudo calcular una E_g^{opt} que fue de 2.71 eV, la cual si bien entra en el rango de los semiconductores, es mayor que la del P3HT. Se elaboraron películas de este material con las cuales se estimó una conductividad del orden de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Se sintetizó el poli[2-(2-propil-1,4-dien-3-ona)-4-hexiltiofeno] al someter al 3-hexiltiofen(2,5-dicarboxaldehído) a condensación aldólica con la 2-hexanona.

Los pesos moleculares promedio para este producto son muy superiores a los que presentaron los otros dos polímeros, confirmando que la hexanona genera cadenas más pesadas por la ramificación secundaria más larga que se genera en esta síntesis. En el espectro de FT-IR hay presencia de señales de estiramientos en el anillo de tiofeno, así como bandas de cetonas y alquenos, con lo que se confirma la estructura esperada de la condensación aldólica. El espectro de absorción UV-Visible demostró que el polímero es activo en la región visible y ultravioleta, y con éste se pudo calcular una E_g^{opt} que fue de 2.70 eV, la cual si bien entra en el rango de los semiconductores, es mayor que la del P3HT. Este material también fue depositado en sustratos de vidrio que permitieron medir la conductividad, siendo ésta de un orden de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Los 3 polímeros semiconductores sintetizados presentaron pobre solubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos, siendo la acetona y el tetrahidrofurano aquellos en los que presentaron una mayor solubilidad parcial; en general la variación en una de sus cadenas laterales poco influyó en su solubilidad, esto es debido a que la cadena es muy corta como para aportar a la solubilidad en comparación a lo que el hexil aporta en el P3HT. A pesar de que el valor de E_g^{opt} de los tres polímeros fue mayor que el del P3HT, la conductividad estimada para los tres es adecuada para un semiconductor; por otro lado, la termoestabilidad de los polímeros es aceptable porque inicia su degradación a partir de los 200 °C. Por tanto, en general, los tres polímeros presentan propiedades adecuadas para ser considerados como una opción de matriz polimérica en celdas solares híbridas.

Se obtuvieron nanopartículas en disposición núcleo/coraza de PbS/ZnS mediante síntesis asistida por microondas, confirmadas por microscopía electrónica de barrido. Los tamaños de las nanopartículas son de 20 nm aproximadamente. El análisis por UV-Vis confirma el comportamiento de absorción de las nanopartículas el cual aumenta hacia el rojo con la coraza de ZnS. Este tamaño y comportamiento de absorción confirma que la síntesis fue realizada con las mismas condiciones y por ende resultados que reportó Serrano¹⁷. Por lo tanto, se confirma que este material en configuración núcleo/coraza es apto para ser considerado como un absorbedor auxiliar de radiación y buen transportador de electrones si se acopla a alguno de los polímeros sintetizados en este trabajo.

Se sintetizaron materiales híbridos mediante la inclusión de las nanopartículas en el medio de reacción durante la polimerización. Por microscopía electrónica de barrido se observó el acoplamiento de las nanopartículas al cuerpo de los 3 polímeros. Estos materiales presentaron una mejora en la absorción de radiación en longitudes desde la región amarilla del visible hacia el infrarrojo, en donde los polímeros eran inactivos. Ensayos de conductividad eléctrica por fotorrespuesta evidenciaron que la adición de nanopartículas mejora rotundamente la conductividad hasta en 7 órdenes de magnitud, lo cual revela lo interesante que se vuelve este material híbrido para su aplicación en celdas solares.

En general, por su buena conductividad, termoestabilidad aceptable, y cumplidora absorción de radiación, los materiales híbridos de derivados de P3HT por condensación aldólica acoplados con nanopartículas de PbS/ZnS,

representan una buena opción para ser ensamblados en celdas solares del tipo bulk-heterojunction, y son un material candidato a seguir siendo estudiado sobre todo en su forma acoplada, para continuar la mejora de sus propiedades en su utilización como capa fotoactiva de este tipo de celdas solares.

REFERENCIAS

1. EPA air pollutants. Available at: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>.
2. Chen, G., Seo, J., Yang, C. & Prasad, P. N. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8304 (2013).
3. Photovoltaic effect Britannica. Available at: <https://www.britannica.com/science/photovoltaic-effect>.
4. Callister Jr, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
5. Smart, L. E. & Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition*. (CRC Press, 2016).
6. Basics of solar cells. Available at: http://www.leonics.com/support/article2_13j/articles2_13j_en.php.
7. Zhou, Y., Eck, M. & Krüger, M. Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1851 (2010).
8. Jeong, S. *et al.* Hybrid silicon nanocone-polymer solar cells. *Nano Lett.* **12**, 2971–2976 (2012).
9. Drabczyk Kazimierz, P. P. *Silicon-based solar cells*. (Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, 2012).
10. McKelvey, J. P. *Solid State and Semiconductor Physics*. (Joanna Cotler Books, 1967).
11. Zou, Y. *et al.* A Thieno[3, 4-c]pyrrole-4, 6-dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5330–5331 (2010).
12. Gu, Z. *et al.* Synthesis and photovoltaic properties of copolymers based on benzo[1,2- b:4,5- b']dithiophene and thiophene with different conjugated side groups. *Macromolecules* **45**, 2359–2366 (2012).
13. Fatuch, J. C. *et al.* Synthesis and characterization of aniline copolymers containing carboxylic groups and their application as sensitizer and hole conductor in solar cells. *Synth. Met.* **159**, 2348–2354 (2009).
14. Feast, W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groenendaal, L. & Meijer, E. W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer (Guildf)*. **37**, 5017–5047 (1996).
15. Carlos, R., Gómez, C. & González, V. G. Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos. *Ingenierías VII*, 6–11 (2004).
16. Xu, T. & Qiao, Q. Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2700 (2011).
17. Masuda, H., Asano, D. K. & Kaeriyama, K. Preparation and properties of polythiophene derivatives. *Synth. Met.* **119**, 167–168 (2001).

18. Kang, I., Yun, H., Chung, D. S., Kwon, S. & Kim, Y. Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14896–14899 (2013).
19. Pourjafari, D., Vazquez, A., Cavazos, J. & Gomez, I. Structural and Optoelectrical Comparison Between Chemical and Electrochemical Synthesized Poly (3-Hexylthiophene). *Soft Mater.* **12**, 380–386 (2014).
20. Nokandeh, D. P. Synthesis of zinc oxide nanorods via conductive polymeric template and its potential application in hybrid solar cells. 125 (2014).
21. Serrano, T. Síntesis de nanoestructuras semiconductoras núcleo/coraza/coraza con potencial aplicación en sistemas para conversión de energía. (Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 2013).
22. Wang, T., Pearson, A. J. & Lidzey, D. G. Correlating molecular morphology with optoelectronic function in solar cells based on low band-gap copolymer:fullerene blends. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7266 (2013).
23. Bundgaard, E. & Krebs, F. C. Low-band-gap conjugated polymers based on thiophene, benzothiadiazole, and benzobis(thiadiazole). *Macromolecules* **39**, 2823–2831 (2006).
24. Zhang, W., Zhu, R., Li, F., Wang, Q. & Liu, B. High-performance solid-state organic dye sensitized solar cells with P3HT as hole transporter. *J. Phys. Chem. C* **115**, 7038–7043 (2011).
25. Chang, J. A. *et al.* High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells. *Nano Lett.* **10**, 2609–2612 (2010).
26. Han, S. *et al.* ZnO hybrid photovoltaics with variable side-chain lengths of thienothiophene polymer. *Thin Solid Films* **576**, 38–41 (2015).
27. Li, Z. *et al.* Effect of alkyl chain length on the photovoltaic performance of oligothiophene-based small molecules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 336–346 (2014).
28. Zhang, S. *et al.* Optimization of side chains in alkylthiophene-substituted benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based photovoltaic polymers. *Polym. Chem.* **6**, 2752–2760 (2015).
29. Solar Facts and Advice. Available at: <http://www.solar-facts-and-advice.com/solar-panel-temperature.html>. (Accessed: 20th October 2017)
30. Nominal Operating Cell Temperature - PVEducation.org. Available at: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/modules/nominal-operating-cell-temperature>. (Accessed: 20th October 2017)
31. Huang, Y., Kramer, E. J., Heeger, A. J. & Bazan, G. C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chem. Rev.* **114**, 7006–7043 (2014).
32. Choi, M. H., Song, K. W., Moon, D. K. & Haw, J. R. Effect of side chains on solubility and morphology of poly(benzodithiophene-alt-alkylbithiophene) in organic photovoltaics. *J. Ind. Eng. Chem.* **29**, 120–128 (2015).

33. Billmeyer, F. W. *Ciencia de los polímeros*. (Reverté, 1975).
34. Weston, A. W. & Michaels Jr., R. J. The Use of N-Methylformanilide in the Preparation of Thiophenecarboxaldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1422–1423 (1950).
35. Ando, W., Bergsträßer, U., Black, D., Heydt, H. & König, B. *Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems*. (Georg Thieme Verlag, 2001). doi:10.1055/b-003-121795
36. Tan, F. *et al.* Core/shell-shaped CdSe/PbS nanotetrapods for efficient organic–inorganic hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14502 (2014).
37. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Infrared and Raman characteristic group frequencies* (2004). doi:10.1002/jrs.1238
38. Agilent Technologies Inc. An Introduction to Gel Permeation Chromatography and Size Exclusion Chromatography. 1–32 (2015).
39. Orchin, M., Macomber, R. S., Pinhas, A. R. & Wilson, R. M. *The Vocabulary and Concepts of Organic Chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
40. López, P. G. & González, V. G. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxido de hierro en un polímero semiconductor. *Ingenierías* **15**, 9–16 (2011).