

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Síntesis de nanopartículas de oro en presencia de un poli(feniletinileno). Desarrollo de celdas solares

Presentada por:

Arxel de León Santillán

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Eduardo M. Arias Marín

Dra. Ivana Moggio

Saltillo, Coahuila

Octubre del 2010

A mis padres, hermanos, sobrinos y a Isela. Porque gracias a su cariño puedo seguir adelante cumpliendo todos mis sueños en su compañía.

Agradecimientos.

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de alguna u otra manera estuvieron cerca de mi apoyándome en la realización de este proyecto.

Y en particular para:

A la Dra. Ivana Moggio y el Dr. Eduardo Arias, por la dirección de este trabajo, el apoyo y por brindarme una orientación clara, durante la realización de este proyecto.

A mis Padres, Manuel y Coco, por la educación que me otorgaron, gracias por todo el amor que me brindaron, por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.

A mis Hermanos Elba, Víctor y Gore. Por ser un ejemplo, de los cuales aprendí aciertos, y circunstancias difíciles, pero lo más importante que me enseñaron a ser feliz, gracias por todos los momentos de diversión que hemos pasado y por los que pasaran, los quiero mucho y a mis cuñados por estar al pendiente de todas mis proyectos, gracias.

A Isela, por tu cariño, comprensión y compañía. Gracias por todo el apoyo que me has dado para continuar, gracias por estar conmigo y recuerda que eres muy especial para mí.

A mis tíos Quico y Tencha, y a todos sus hijos porque me adoptaron como parte de su familia durante todo mi maestría, gracias por todo.

A mi tío Raúl por todos los apoyos ya que me ayudaron mucho durante toda la maestría.

A mis compañeros de la carrera Luis, Lulú, Emma, Oziel, Ordoñez, y Julio. Por su amistad y valiosa distracción durante todos estos años.

A mis sobrinos porque me inspiran para seguir adelante.

A Diego y Ángel, por brindarme su amistad y apoyo desde el primer día que llegue a Cica.

A todos mis compañeros de Maestría en especial para Yera, Lili, Lupis Edna, Nidia y Claud, por su amistad.

A el Dr. Romero, y el Dr. Antonio Ledesma, porque siempre se dan un tiempo para platicar y crean un ambiente de trabajo agradable.

A MC Diana Iris Medellín y LCQ Gabriela Padrón Gamboa, por su ayuda en la realización de este trabajo.

A Dr. Arturo Ponce Pedraza, y Mc María Luisa Quintanilla, por su ayuda en el análisis de microscopía electrónica.

A CONACyT-CNR, gracias al programa de colaboración bilateral con Italia, “Síntesis y estudio de nanoestructuras híbridas metal/moléculas orgánicas conjugadas para aplicaciones en celdas solares.”

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico a través de la beca de maestría No. 224321 y del proyecto SEP-CONACyT 98513R

Índice

Lista de figuras.....	IV
Lista de tablas.....	VII
Acrónimos y simbología.....	VIII
Resumen	X
1 Introducción.....	1
2 Antecedentes.....	2
2.1 Celda Solar.....	2
2.1.1 Semiconductores.....	4
2.1.2 Celdas Solares Orgánicas	7
2.1.2.1 Mecanismo de Operación	10
2.1.3 Arquitectura de los Dispositivos.....	11
2.1.3.1 Dispositivos bicapa.....	13
2.1.3.2 Herojunción en masa	13
2.1.4 Parámetros característicos de una celda	12
2.1.5 Ventajas de las celdas solares orgánicas sobre las inorgánicas.	14
2.1.6 Celdas solares híbridas.	15
2.1.6.1 Mecanismo Básico.....	17
2.2 Estado del Arte.....	16
3 Hipótesis	18
4 Objetivo General.....	18
4.1 Objetivos específicos	18
5 Justificación	20
6 Desarrollo Experimental.....	21

6.1	Reactivos y materiales.	21
6.2	Síntesis de nanopartículas de oro (Au) estabilizadas con el monómero 2P-sq3S y el polímero pPET3OC12-sqS.	22
6.2.1	Reacción bifásica.....	22
6.2.2	Reacción monofásica.....	24
6.2.3	Síntesis de nanopartículas Au(TOAB).	24
6.3	Caracterización Óptica en CHCl ₃	25
6.4	Limpieza de los substratos.....	26
6.5	Elaboración de las películas.....	26
6.6	Rendimiento Cuántico de fotoluminiscencia.	26
6.7	Caracterización morfológica.....	28
6.8	Caracterización Electroquímica.	28
6.9	Celdas solares.....	29
6.10	Caracterización de las celdas solares.	31
7	Resultados y Discusión.....	32
7.1	Mecanismo general de síntesis bifásica de Au(2P-sq3S)	33
7.2	Síntesis en Tolueno.....	34
7.3	Síntesis en Cloroformo.	36
7.4	Reacción monofásica.	37
7.5	Síntesis de Au(TOAB).....	38
7.6	Determinación de estequiometría.....	40
7.7	Síntesis de nanopartículas de Oro con el polímero pPET3OC12-sqS.....	54
7.8	Caracterización óptica.....	54
7.9	Caracterización morfológica.....	58

7.10	Caracterización en Película.....	60
7.10.1	Caracterización óptica.....	60
7.10.2	Voltametría Cíclica.....	64
7.11	Celdas Solares.....	66
8	Conclusiones.....	75
9	Trabajo futuro.....	76
10	Referencias.....	77

Lista de figuras.

Figura 2. 1 Esquema de una celda solar convencional, creación del par electrón hueco, e y h respectivamente.	3
Figura 2. 2 Estructura de una celda solar orgánica.	4
Figura 2. 3 Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de la teoría de bandas.	6
Figura 2. 4 Esquema general de la transferencia de carga fotoinducida.	9
Figura 2. 5 Diagrama de energía, mostrando los distintos caminos para la transferencia de energía.	10
Figura 2. 6 Configuración tipo bicapa en Celdas Solares Orgánicas.	11
Figura 2. 7 Configuración de la Heterojunción en masa para celdas solares orgánicas.	12
Figura 2. 8 Curva corriente-voltaje de una celda solar.	13
Figura 6. 1 Estructura química de; a) monómero 2P-sq3S y b) Polímero pPET3OC12-sqS.	21
Figura 6. 2 Esquema del material utilizado para llevar a cabo la reacción	23
Figura 6. 3 Experimentos que se realizan para sacar el rendimiento cuántico de Fotoluminiscencia.	27
Figura 6. 4 Esquema de la configuración de tres electrodos para Voltametría Cíclica.	29
Figura 6. 5 Esquema de la litografía utilizada en la celda solar.	29
Figura 6. 6 Esquema de las películas depositadas para obtener la celda solar. Donde podemos ver las diferentes capas depositadas, PEDOT:PSS, Capa electrón donador-electrón aceptor y el cátodo.	30
Figura 6. 7 Esquema del sistema empleado para la caracterización de las celdas.	31
Figura 7. 1 Reacción involucrada en la síntesis del Au(2P-sq3S).	33
Figura 7. 2 Esquema de la Formación de nanocristales.	34

Figura 7. 3 Espectro de Absorbancia del monómero 2P-sq3S y de las nanopartículas Au(2P-sq3S) obtenidas de la reacción en tolueno.....	35
Figura 7. 4 Micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas Au(2P-sq3S) obtenidas de la reacción en tolueno.....	36
Figura 7. 5 Espectro de absorbancia del sistema Au(2P-sq3S) sintetizadas en tolueno y cloroformo.....	37
Figura 7. 6 Micrografía SEM de partículas con 2P-sq3S mediante la ruta monofásica sin TOAB, a 33, 000 X. Arriba derecha posible modelo de una partícula aislada y abajo derecha aglomerado de partículas recubiertas con el 2P-sq3S.....	38
Figura 7. 7 Espectro de absorción de partículas Au(TOAB).....	39
Figura 7. 8 Microscopia electrónica de barrido de partículas de Au(TOAB), sintetizadas sin monómero, a 100 000X de aumento.....	39
Figura 7. 9 Espectro de absorción correspondiente a la síntesis de partículas Au(2P-sq3S) con relación 1:1 oro,azúfre. Donde la curva negra corresponde a un día y la roja corresponde a una semana.....	41
Figura 7. 10 Espectro de absorción a diferente estequiometria oro:azufre: la curva negra corresponde a la relación 1:4, rojo 1:3, verde 1:2 y azul 1:1. Figura insertada: máxima longitud de onda del plasmón contra relación estequiometrica.....	42
Figura 7. 11 Micrografía óptica de las nanopartículas Au(2P-sq3S) después de ser lavadas con metanol para eliminar el exceso de monómero.....	43
Figura 7. 12 Espectro de absorción de Au(2P-sq3S) comparando dos síntesis realizadas con la misma estequiometria.....	43
Figura 7. 13 Micrografía de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas Au(2P-sq3S) dispersadas en cloroformo y su distribución de tamaño (insertado).....	44
Figura 7. 14 Micrografía de alta resolución (HRTEM) de Au(2P-sq3S) donde se muestran tres zonas de análisis (a, b y c) y sus respectivos patrones de difracción de electrones para la determinación de los planos cristalográficos.....	47
Figura 7. 15 Espectros de RMN ¹ H de, a) Au(2P-sq3S), b) TOAB y c) monómero, 2P-sq3S.....	48
Figura 7. 16 Espectro de HETCOR de Au(2P-sq3S).....	50

Figura 7. 17 Espectro RMN ^{13}C , a) Au(2P-sq3S), b) 2P-sq3S.....	52
Figura 7. 18 Representación esquemática de la nanopartícula pasivada mediante el TOAB y el 2P-sq3S.....	53
Figura 7. 19 Espectro UV-Vis-cercano IR de pPET3OC12-sqS y Au(pPET3OC12-sqS) en cloroformo.....	54
Figura 7. 20 Comparación del espectro de emisión solar con el espectro de absorbancia de pPET3OC12-sqS y Au(pPET3OC12-sqS).....	55
Figura 7. 21 Espectro de emisión de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS en cloroformo.....	56
Figura 7. 22 Espectro de de absorbancia (azul) y de emisión (negro) para el composito Au (pPET3OC12-sqS) en cloroformo.....	57
Figura 7. 23 Espectro de excitación de Au(pPET3OC12-sqS) y de pPET3OC12-sqS en cloroformo.....	58
Figura 7. 24 Micrografía electrónica de alta resolución (HRTEM) de Au(pPET3OC12-sqS) donde se muestran tres zonas de análisis, con sus respectivos planos de difracción para ambas imágenes.....	59
Figura 7. 25 Micrografía electrónica de alta resolución (HRTEM) de Au(pPET3OC12-sqS).....	60
Figura 7. 26 Espectro UV-Vis de Películas de pPET3OC12-sqS y su composito Au(pPET3OC12-sqS).....	61
Figura 7. 27 Espectro de fotoluminiscencia de películas de pPET3OC12-sqS y su composito Au(pPET3OC12-sqS).....	62
Figura 7. 28 Imágenes de AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) de una película de Au(pPET3OC12-sqS).....	63
Figura 7. 29 Imágenes de AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) de una película de pPET3OC12-sqS.....	64
Figura 7. 30 Voltagrama de películas de pPET3OC12-sqS y su composito Au(pPET3OC12-sqS) mostrando sus potenciales Oxido-Reducción al máximo.....	65
Figura 7. 31 Estructura física utilizada en la construcción de las celdas solares.....	66
Figura 7. 32 Estructura química del PCBM.....	67

Figura 7. 33 Espectro UV-vis-cercano IR de pPET3OC12-sqS:PCBM y Au(pPET3OC12-sqS):PCBM 1:3.....	68
Figura 7. 34 Curva corriente-voltaje para las celdas Au(pPET3OC12-sqS) -PCBM y pPET3OC12-sqS-PCBM.....	68
Figura 7. 35 Diagrama de energías tomando en cuenta los valores HOMO max y LUMO max obtenido por Voltametría cíclica.	70
Figura 7. 36 Imágenes AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) para Au(pPET3OC12-sqS):PCBM (a) y pPET3OC12-sqS:PCBM (b) 1:3 depositadas en ITO/PEDOT:PSS.....	72

Lista de Tablas

Tabla 1 Relación Au:azufre y 2P-sq3S y TOAB.....	22
Tabla 2. Propiedades ópticas de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS en cloroformo.	57
Tabla 3. Propiedades ópticas de Au(pPET3OC12-sqS) y de pPET3OC12-sqS en película.....	63
Tabla 4. Características electroquímicas determinadas de los voltagramas de las películas de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sq.....	66
Tabla 5. Parámetros característicos de las celdas solares.	69

Acrónimos y simbología.

AFM – Microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy)-

HOMO- Orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

ITO- Óxido de indio-estaño (Indium-Tin Oxide)

LUMO-Orbital moléculas más bajo no ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

c- Velocidad de la luz en el vacío.

Eg- Banda gap (brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción)

Eox- Potencial de oxidación

Ered- Potencial de reducción

h-Constante de Planck

I-Corriente eléctrica

I_{max}-Corriente máxima

I_{sc}-Corriente en corto circuito

P_{max}- Potencia máxima

R_q-Rugosidad promedio cuadrática

rpm – Revoluciones por minuto

V- Voltaje eléctrico

V_{max}-Voltaje máximo

V_{oc}- Voltaje en circuito abierto

η- Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia

λ - Longitud de onda

ϕ - Rendimiento Cuántico.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y estudio de compositos de nanopartículas de oro y un polímero conjugado del tipo fenilnetinileno portador de secuencias tioéster-dietilsulfuro para el desarrollo de celdas solares. Las partículas se obtuvieron *in situ* en presencia del polímero por una ruta de síntesis coloidal de dos fases utilizando bromuro de tetraoctilamonio como agente de transferencia de fase. Para entender el mecanismo de interacción entre las nanopartículas y el polímero y siendo éste último un sistema complejo debido a la distribución de pesos moleculares, se sintetizaron previamente las partículas en presencia del monómero difenil-tioester-dietildisulfuro homólogo al polímero (a continuación denominado 2P-sq3S). La caracterización por espectroscopia UV-Vis, microscopia óptica, SEM y TEM permitió determinar el tamaño promedio de las partículas y sus planos cristalográficos de crecimiento. Mediante el análisis por RMN (^1H , ^{13}C , HETCOR) se encontró que la interacción del monómero no se da directamente con la nanopartícula, sino más bien con el bromuro de tetraoctilamonio, el cual actúa como agente pasivante. En general de estos resultados se planteó un diseño esquemático monómero-bromuro de tetraoctilamonio-nanopartícula que permite visualizar gráficamente el comportamiento del composito. A partir de las condiciones experimentales establecidas para las partículas con monómero, se pasó a la síntesis de las partículas con el polímero (pPET3OC12-sqS). La caracterización de sus propiedades ópticas en suspensión indicó que la incorporación de las partículas lleva a satisfacer ciertos requerimientos para la aplicación con respecto al polímero puro como son; 1) ampliación de la región de absorción UV-Vis, 2) disminución del rendimiento cuántico, 3) incremento en la conductividad eléctrica, 4) determinación de los potenciales redox, de los valores HOMO-LUMO y su efecto en la brecha energética o banda gap. A partir de estos resultados se planteó la construcción de celdas solares en masa utilizando este composito como material electrón donador y el 6,6-fenil- C_{61} -ácido butírico metil éster (PCBM) como electrón aceptor en dos relaciones en peso; 1:3 y 2:3. La comparación con las celdas fabricadas con el polímero indicó sin embargo que los factores favorables antes indicados se ven afectados por aspectos morfológicos y energéticos en película (barreras de energía con los electrodos y diferencias

entre los niveles HOMO y el LUMO del PCBM), lo cual en conjunto dan una mejora en la eficiencia para las celdas del composito con respecto a las del polímero en relación con PCBM de 2:3 pero no en la relación 1:3.

1 Introducción

Frente al cambio climático y en la búsqueda de satisfacer la demanda de una sociedad cada vez más exigente de energía, las celdas solares surgen como una alternativa viable de fuente de energía renovable. Esto es gracias a que el sol es una fuente abundante de energía, y esta llega a la tierra en forma de ondas electromagnéticas, las cuales al incidir sobre un material semiconductor genera cargas y con una diferencia de potencial estas cargas pueden ser extraídas y generar una corriente eléctrica.

Una de las principales desventajas que presentan las celdas comerciales es su alto costo debido a su difícil proceso de fabricación, lo cual las hace poco competitivas frente a las tecnologías de combustibles fósiles; de hecho actualmente el 90 % del mercado de las celdas solares es a base de obleas de silicio, pero el 40% del costo total del dispositivo fotovoltaico se va en la fabricación precisamente de las obleas. Es por eso que el descubrimiento de las propiedades fotovoltaicas de ciertos polímeros conjugados, los ha convertido en una alternativa viable para hacer celdas solares a un costo accesible debido a su fácil deposición en nanopelículas sobre electrodos por medio de técnicas convencionales.

El principal problema que presentan las celdas solares orgánicas es la limitada región de absorción, por lo cual una alternativa encaminada a mejorar la eficiencia de los dispositivos surge mediante la incorporación de nanoestructuras metálicas. Esto debido, a las propiedades ópticas que éstas presentan cuando tienen un tamaño entre 1 a 100 nm al exhibir resonancia plasmónica, la cual se sitúa en la región del visible y que no abarcan los polímeros conjugados. Una alternativa muy prometedora consiste por lo tanto en realizar celdas solares híbridas de polímeros conjugados y nanopartículas metálicas, con lo cual se aumentaría la absorción del dispositivo y además los composites se podrían procesar en forma de nanopelículas fácilmente mediante técnicas sencillas y económicas.

2 Antecedentes

Una de las razones que mantienen el interés mundial en energías renovables¹ es el hecho de que los materiales fósiles y nucleares son finitos y están concentrados en regiones puntuales del planeta, además debido a su uso indiscriminado han causado un daño ecológico irreversible en el planeta.

El sol es la fuente más abundante y permanente de energía en nuestro planeta, es una esfera de material gaseoso intensamente caliente; de hecho, es un reactor continuo de fusión. La energía que llega a la tierra proveniente del sol son ondas electromagnéticas que se crean a causa de la temperatura a la que se encuentra. Su energía puede ser convertida en energía eléctrica por medio de dispositivos optoelectrónicos llamados celdas solares.

El uso de celdas solares es por lo tanto una alternativa viable como fuente de energía no contaminante, ya que permitiría evitar el consumo de hidrocarburos, reduciendo los costos y daños al planeta; satisfaciendo eficazmente la demanda de la sociedad actual.

En México particularmente se cuenta con un buen recurso de energía solar, especialmente en las zonas áridas del noreste; el 95% del territorio recibe una radiación promedio de 1700 kWh/m²-año.

2.1 Celda Solar.

La celda solar es una tecnología que genera corriente directa medida en Watts (W) o kilo Watts (kW) a partir de un semiconductor cuando éste es iluminado por fotones (haces discretos de energía).[1]

En 1839 el Francés, Henry Becquerel observó que un fotovoltaje se producía a partir de hacer incidir una luz sobre un electrodo de plata, en una solución electrolítica.[2]. Este efecto es descrito a detalle por Adam y Day en 1877, quienes observaron que al exponer electrodos de selenio a la radiación electromagnética produce un voltaje eléctrico y por lo tanto se da la generación de corriente eléctrica. La transformación directa de luz en energía

¹ Aquella fuente de energía primaria que se renueva al finalizar el proceso en el que tomo parte.

eléctrica siempre requiere de un material semiconductor, en donde los electrones se mueven hacia la banda de conducción y se crea una carga positiva (huecos). Si existe una diferencia de potencial en el semiconductor y ésta es debida a la unión p-n, (interfase de semiconductores tipo p-n²) o una superficie apropiada de carga (Figura 2.1), entonces esta carga puede ser forzada a viajar en un circuito externo y una corriente eléctrica se puede producir. Estas partículas cargadas pueden existir hasta que estén al alcance de una barrera de potencial. Este tiempo de vida es uno de los factores más importantes para la eficiente generación de la energía.[3]

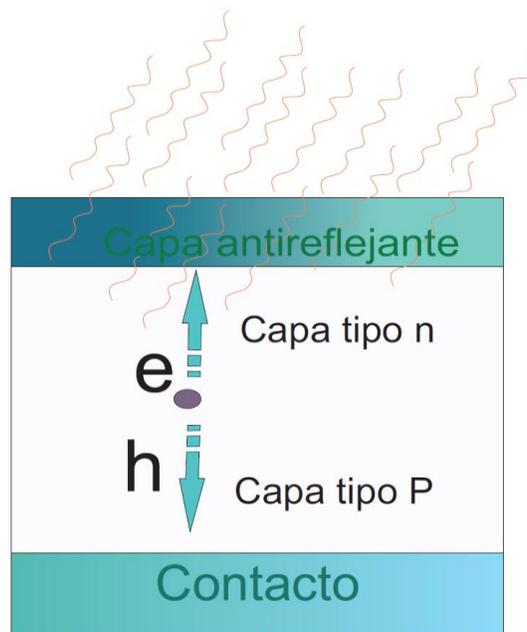


Figura 2. 1 Esquema de una celda solar convencional, creación del par electrón hueco, e y h respectivamente.

Para el transporte de cargas se deben tener dos metales con diferente función de trabajo en ambos lados de la unión debido a que se crea un campo. De ahí que los huecos se transportarán hacia el electrodo con función de trabajo más alta, mientras que los electrones se transportarán hacia el electrodo con función de trabajo más baja. En general la estructura

² Semiconductor tipo n: es un material rico en electrones, Semiconductor tipo p: es un material rico en huecos.

usada para una celda solar es similar a la de un diodo electroluminiscente (Figura 2.2), el dispositivo es fabricado en forma de sándwich, el cual tiene un sustrato transparente y sobre éste un electrodo conductor también transparente que puede ser ITO (óxido de indio estaño) [4]. Sobre la capa de ITO se deposita una capa de PEDOT:PSS (poli (3-4 etilen dioxitiofeno):poli(estirensulfonato)). Esta capa reduce los cortos y facilita la inyección – extracción del hueco. [5] Después la capa activa (donador-aceptor) se deposita finalmente el electrodo, el cual debe tener una función de trabajo menor que el ITO; en muchos casos es depositado Aluminio.

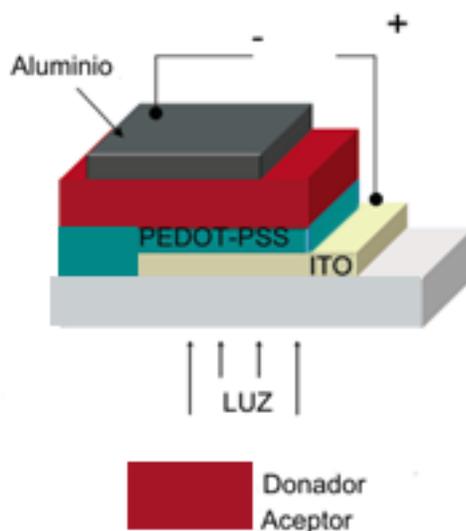


Figura 2. 2 Estructura de una celda solar orgánica.

2.1.1 Semiconductores.

Los polímeros se han convertido en uno de los materiales más importantes en el siglo XX ya que a lo largo del tiempo han pasado de ser utilizados como materiales de revestimiento (aislantes) a ser utilizados según sus propiedades ópticas y eléctricas, sobre todo después del descubrimiento de los polímeros conjugados. La comunidad científica reconoció a Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger y Alan G. MacDiarmid otorgándoles el premio Nobel de química en el año 2000 por su investigación en este campo. [6] La conductividad de los polímeros conjugados (PC), es superior a la de los aislantes pero menor a la de los metales, con lo cual se ubican en el área de los semiconductores. La característica común de la mayoría de los PC, es la alternancia de enlaces simples con dobles o triples a lo largo de la

cadena polimérica, lo que permite la deslocalización de electrones π a lo largo de la estructura del polímero. Además tienen una baja energía para las transiciones ópticas, bajos potenciales de ionización y una alta afinidad electrónica.[7]

Desde que Shirakawa, Heeger y MacDiamird descubrieron que el poliacetileno tenía una alta conductividad eléctrica[8] el campo de investigación de los PC ha tenido gran interés por parte de miles de científicos e ingenieros. Esto debido tanto a sus aplicaciones, como a su fácil procesabilidad y bajo costo de producción. Recientes avances en el campo de la síntesis de PC han dado lugar a una variedad de materiales con un gran potencial para aplicaciones comerciales como son diodos emisores de luz, (LEDs), celdas solares, membranas y sensores eléctricos. El campo de los PC incluye síntesis, caracterización y aplicaciones. [9] Como ejemplo de nuevos polímeros conjugados tenemos al PEDOT poli(3,4-etilen dioxitiofeno) que es un polímero altamente transparente y estable que se puede dispersar en agua gracias a la formación de complejos supramoleculares con el poli(estiren sulfonato) (PSS), tiene una conductividad variable entre semiconductor y conductor dependiendo de la relación PEDOT:PSS. Debido a esto el PEDOT:PSS ha encontrado aplicación en ventanas inteligentes, como capa inyectora de huecos en diodos electroluminiscentes y celdas solares .etc. [9]

Las propiedades eléctricas de cualquier material son determinadas por su estructura electrónica, y se pueden explicar con base a la teoría de bandas. La mecánica cuántica establece que los electrones de un átomo sólo pueden tener niveles específicos o cuantizados de energía. Sin embargo, en la red de un cristal, la energía electrónica de los átomos individuales se altera. Cuando los átomos están muy cerca entre sí, los niveles de energía forman bandas. El nivel más alto ocupado constituye la banda de valencia y el nivel más alto desocupado constituye la banda de conducción. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerán de cómo las bandas están llenas. Cuando las bandas estén completamente llenas o vacías no se observa la conducción. Si la banda gap es estrecha (distancia entre banda de valencia y banda de conducción), a temperatura ambiente, la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción da lugar a la conductividad, esto es lo que sucede en el caso de los

semiconductores clásicos. Cuando la banda prohibida es grande, la energía térmica a temperatura ambiente no es suficiente para excitar los electrones a través del espacio y el sólido es un aislante. En los conductores, no hay banda prohibida ya que la banda de valencia se solapa con la banda de conducción y de ahí su alta conductividad (Figura 2.3).[9]

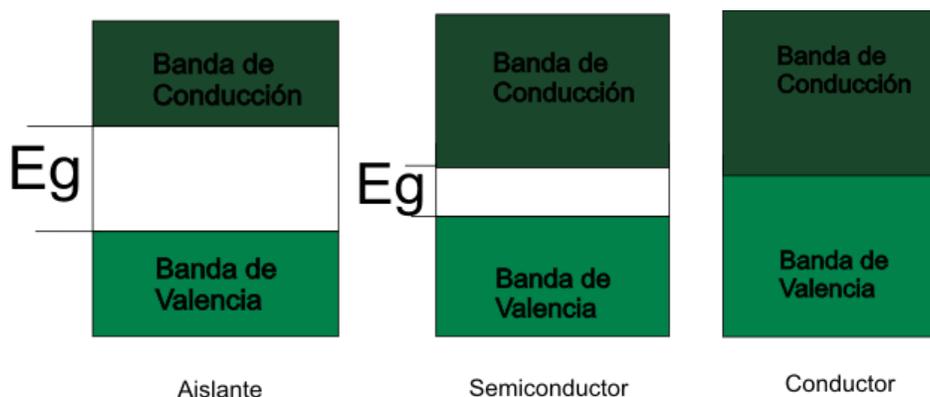


Figura 2. 3 Aislante, semiconductor y conductor desde el punto de vista de la teoría de bandas.

Sin embargo, la conductividad eléctrica de polímeros conjugados se da a partir de portadores de carga y su movilidad a través del sistema π . Al agregar cargas al esqueleto conjugado (por dopaje o por excitación externa) se provoca una distorsión en la molécula formando “defectos”, los cuales pueden ser solitones, polarones ó bipolarones. Donde el polarón es un radical formado por la distorsión estructural a nivel local de la molécula, el bipolarón es un di-radical formado por la remoción-adición de un segundo electrón, y el solitón es un radical libre neutro, el cual puede propagarse a través de la cadena polimérica.[10]

En polímeros con alto grado de orden se pueden obtener también excitones, los cuales son estados excitados neutros constituidos por pares electrón-hueco en la misma cadena. Desde el punto de vista químico, la formación de polarones y bipolarones coincide con el proceso redox del polímero. Las cargas negativas suministradas por donadores de electrones llenan los orbitales moleculares desocupados de más baja energía de la banda de conducción (LUMO), mientras que los aceptores de electrones retiran dichas cargas de los orbitales moleculares ocupados de energía más elevada de la banda de valencia (HOMO)

produciendo huecos que se pueden mover en la red. Dicho mecanismo es el responsable del carácter conductor en moléculas orgánicas, ya que incrementa la densidad de cargas y su movilidad [11]. Es decir, las propiedades de transporte de carga en materiales conjugados dependen del empaquetamiento de las moléculas o del grado de orden en estado sólido, así como de las impurezas y defectos estructurales. Con esto los valores de movilidad pueden variar en gran medida según la calidad de la muestra. [12]

2.1.2 Celdas Solares Orgánicas

Las celdas solares orgánicas son atractivas como dispositivos debido a que los materiales con que se hacen pueden ser solubles en diferentes solventes, pueden ser depositados en sustratos flexibles y manufacturados por técnicas sencillas y baratas. La primera celda orgánica fue descrita por Tang en 1986 y después de décadas de investigación se han reportado eficiencias hasta del 6%, pero este valor está lejos para su aplicación comercial. [13]

Cuando un fotón es absorbido por un material orgánico (PC), se crea un par electrón-hueco que están ligados a través de una interacción coulombiana, (excitón) esta es una cuasipartícula neutra. Para generar electricidad es necesario lograr la disociación del excitón en electrón y hueco donde las especies fotogeneradas deben superar la atracción de Coulomb y para eso es necesario la heterojunción de dos materiales orgánicos como son un electrón donador y un electrón aceptor (modelo “push-pull”).[14]

Además de la absorción de luz y la fotogeneración de portadores de carga, un segundo requisito para la creación de materiales con aplicación en celdas solares es la habilidad para transportar los portadores de carga. Ambas propiedades se encuentran comúnmente en materiales que contienen enlaces π conjugados, los cuales normalmente forman y transportan preferentemente huecos (materiales electrón donadores como el poli 3 hexatiofeno (P3HT)). [15]

Los fulerenos son considerados los mejores electrón aceptores debido a que la transferencia de carga entre el electrón donador y el fullereno es muy rápida (~50fs),

también tienen una gran movilidad, por ejemplo el 6-6 fenil-C61 ácido butírico metil éster (PCBM) muestra una movilidad de electrón de $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [16]. Los derivados del fulereno llegan a aceptar hasta 6 electrones vía electroquímica, [17].

2.1.2.1 Mecanismo de Operación

Hay cuatro mecanismos de operación en las celdas solares poliméricas para generar electricidad, la absorción del fotón, destacado por la formación de estados excitados que es la creación de pares electrón hueco (excitón), la difusión del excitón en la interfase de electrón donador y el electrón aceptor, la separación de las cargas y el transporte de carga que ocurre en la mezcla del polímero y sus respectivos electrodos.

Cuando una molécula se encuentra en el estado electrónico excitado puede sufrir diferentes procesos que la lleven a un nuevo estado electrónico, estos procesos pueden ser intramoleculares, los que ocurren entre grupos de la misma molécula, o intermoleculares que tienen lugar entre una molécula excitada y otra en estado fundamental. Los procesos más importantes que pueden ocurrir en el estado excitado son la transferencia de carga fotoinducida, la transferencia de energía, la transferencia protónica fotoinducida y la formación de excimeros.

La transferencia de carga fotoinducida del electrón ocurre cuando es energéticamente favorable para el electrón en estado excitado transferirse hacia el aceptor, debido a su alta afinidad electrónica, esto resulta en un quenching de la excitación del polímero. La transferencia de carga fotoinducida se da en los siguientes pasos (Figura 2.4). [15]

1. Formación del excitón por absorción de luz.
2. Difusión del excitón dentro de la banda gap.
3. Disociación del excitón por transferencia de cargas mediante el campo eléctrico interno.
4. Extracción de cargas mediante el campo eléctrico interno.

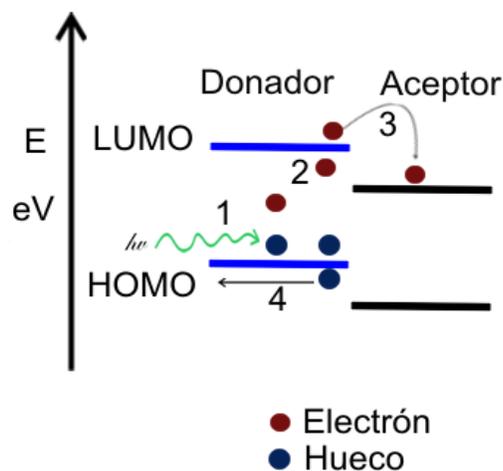


Figura 2. 4 Esquema general de la transferencia de carga fotoinducida.

Estudios de fotofísica demuestran que la transferencia de carga fotoinducida en mezclas que utilizan como electrón aceptor a los fulerenos ocurre en un tiempo de 45 fs; esto es mucho más rápido que otros procesos de relajación.[18]

La longitud de difusión del excitón debe ser del mismo orden de magnitud que la separación de fases donador-aceptor. De lo contrario, hay un decaimiento de los excitones antes de llegar a la interfase y su energía se pierde. Las longitudes de difusión para el excitón en polímeros y en los semiconductores orgánicos son generalmente entre los 10-20 nm. [19]

Para dispositivos eficientes se necesita que las cargas creadas sean enviadas a los electrodos apropiados dentro de su tiempo de vida. Los portadores de carga necesitan un fuerte impulso para llegar a los electrodos. [20] Pero el transporte de carga también se puede ver afectado por la recombinación durante el viaje a los electrodos, [21]. Para ver la factibilidad de tener transferencia de carga fotoinducida es útil considerar el diagrama de energías para los materiales de la capa activa construido a partir de los niveles HOMO y LUMO obtenidos mediante procesos redox (Voltametría cíclica), donde el nivel HOMO se obtiene por los potenciales de oxidación del polímero, y el nivel LUMO se determina por el

potencial de reducción. Dos posibles caminos pueden ser considerados para la transferencia de carga fotoinducida (Figura 2.5).

- a) Transferencia de un electrón de un estado excitado del electrón donador hacia el material electrón aceptor (LUMO donador-LUMO aceptor).
- b) Transferencia del hueco por una fotoexcitación del material electrón aceptor, hacia el material electrón donador (HOMO aceptor-HOMO donador).

Para el transporte de electrones, el camino debe ser factible termodinámicamente, la distancia entre los niveles LUMO del donador y LUMO del aceptor no deben ser menores que la energía de enlace “binding” del excitón (0.4eV). Al igual que para la transferencia de huecos, la distancia entre HOMO del donador y HOMO del aceptor no debe ser menor de los 0.4 eV. [22] Este valor significa la energía mínima necesaria para que el par electrón-hueco escape de la atracción coulombiana y la celda pueda fotogenerar.[23]

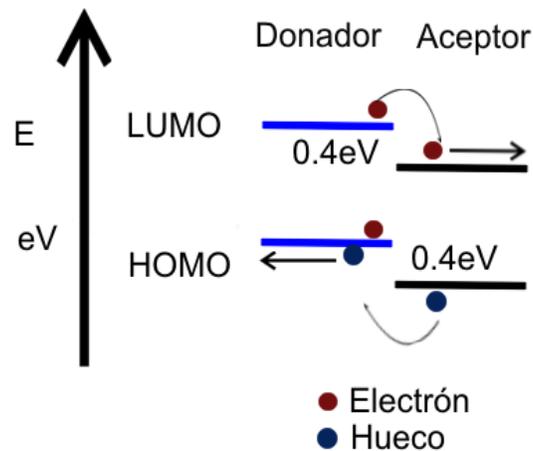


Figura 2. 5 Diagrama de energía, mostrando los distintos caminos para la transferencia de energía.

2.1.3 Arquitectura de los Dispositivos

2.1.3.1 Dispositivos bicapa.

En estos dispositivos se deposita primero la capa electrón donador y sobre ésta la capa electrón aceptor (Figura 2.6). Pueden hacerse usando diferentes combinaciones de materiales.[24] La desventaja es que en estos dispositivos solo se pueden crear los excitones de 10 a 20 nm en la interfase de la heterojunción, lo que provoca la pérdida de electrones por debajo de la interfase y además bajas eficiencias. [20]

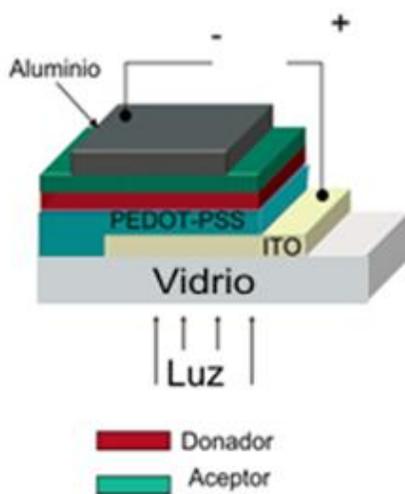


Figura 2. 6 Configuración tipo bicapa en Celdas Solares Orgánicas.

2.1.3.2 Herojunción en masa (bulk heterojunction).

Es una mezcla de los componentes donador-aceptor en volumen, (Figura 2.7), la cual presenta una separación de fases entre 10-20 nm de longitud, ocurre una interpenetración entre el donador-aceptor los cuales están a una distancia menor que la difusión del excitón lo que aumenta la eficiencia de la celda solar.[20]

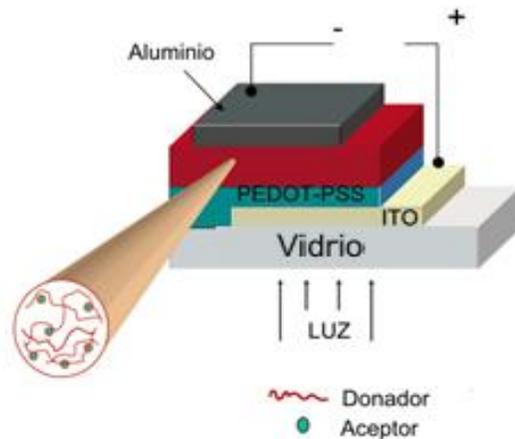


Figura 2. 7 Configuración de la Heterojunción en masa para celdas solares orgánicas.

Pero como el donador- aceptor forman fases continuas a nanoescala y redes interpenetradas entre ambas, la heterojunción en masa es mucho más sensible a la morfología de la mezcla, con la cual se puede aumentar o disminuir la eficiencia del dispositivo. En investigaciones recientes usan un espaciador como por ejemplo capas de óxido de titanio [25] entre los electrodos y la capa activa debido a que la máxima intensidad de luz se redistribuye al estar dentro de la capa activa que separa la carga.

2.1.4 Parámetros característicos de una celda

En la Figura 2.8 se puede apreciar la curva corriente-voltaje para una celda solar orgánica donde la intersección con la ordenada y la abscisa son el Voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la corriente en corto circuito (I_{sc}) respectivamente. La potencia máxima P_{max} es determinada mediante el producto de los puntos de voltaje y corriente máxima. Y la división de la potencia por el producto de V_{oc} e I_{sc} nos da el factor de llenado.

La eficiencia de conversión de energía PCE de una celda solar se define como:

$$PCE = \frac{I_{SC} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 1. 1}$$

I_{sc} = la corriente en corto circuito.

V_{oc} = Voltaje en circuito abierto.

P_{in} = energía de luz incidente que está regulada en 100 mW/cm^2 .

FF= factor de llenado.

$$ff = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}}$$

Ecuación 1. 2

Donde:

I_{max} = Corriente máxima.

V_{max} = Voltaje máximo.

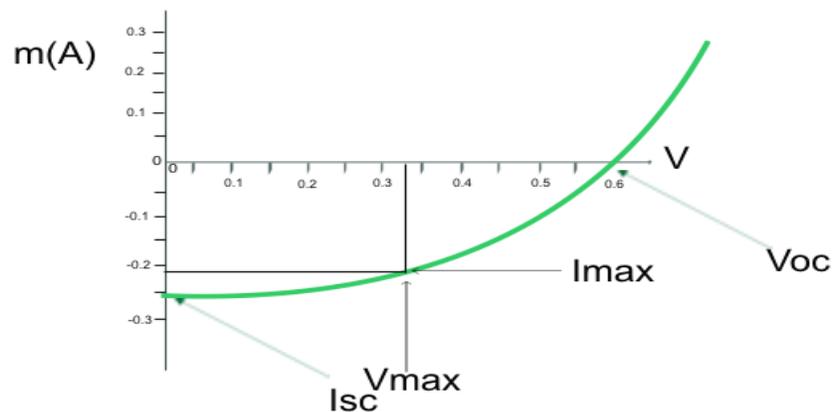


Figura 2. 8 Curva corriente-voltaje de una celda solar.

Al elegir los materiales adecuados para las celdas solares, se deben tener en cuenta algunas propiedades tales como banda de absorción amplia y un alto coeficiente de absorción de luz, eficiente recolección de cargas y los niveles de energía HOMO-LUMO favorables para transferencia de carga eficiente, la capacidad de auto-ensamblaje para formar la capa morfológica ideal y una estabilidad razonable de los dispositivos.

Para hacer más eficiente el dispositivo, se puede reducir la banda gap E_g mediante, 1) aumento de los sistemas π , 2) introducción de sustituyentes aceptores-donadores o 3) polimerización.

A pesar de esto, y debido a la larga banda gap de los materiales orgánicos, solo una pequeña porción de la luz solar es absorbida. Por ejemplo un banda gap de 1.1 eV (1100nm) puede absorber el 77% de la irradiación sobre la tierra. Pero como la mayoría de los semiconductores poliméricos tienen una banda gap más alta de los 2 eV (620nm) esto limita la absorción de los fotones a cerca del 30%, [19] siendo esta una de sus mayores limitantes, por lo tanto es necesario ampliar la ventana de absorción de fotones incorporando semiconductores inorgánicos o nanopartículas metálicas, es decir sistemas híbridos .[20]

2.1.5 Ventajas de las celdas solares orgánicas sobre las inorgánicas.

- a) Los materiales orgánicos pueden obtenerse por varios métodos de síntesis y se pueden modular sus propiedades fisicoquímicas .
- b) La mayoría de los compuestos orgánicos son solubles en diferentes solventes orgánicos, lo que hace que sean fáciles de procesar no solo por evaporación/sublimación, si no por deposición u otras técnicas de bajo costo, como pueden ser spin coating, y auto ensamblaje.
- c) Los materiales orgánicos a menudo muestran un alto coeficiente de absorción. En nanopelículas (alrededor de 100 nm), los materiales orgánicos puede absorber casi toda la luz entrante (en su rango de absorción). En comparación, una oblea de silicio estándar que necesitaría un espesor de alrededor de 300 micras, para absorber la misma cantidad de fotones.
- d) Las celdas solares basadas en materiales orgánicos pueden ser fabricadas en sustratos flexibles y semitransparentes mientras que las fabricadas mediante obleas de silicio son completamente rígidas. Por lo tanto, tienen un potencial de aplicación mucho más grande que las celdas solares convencionales. Además pueden ser utilizadas no sólo como proveedores de electricidad en los tejados de las casas, sino en grandes áreas a diferencia de las celdas solares inorgánicas que están constituidas por módulos en donde cada módulo cuenta con 36 obleas del material semiconductor.

Estas características hacen atractivos a los materiales orgánicos para su comercialización. [26]

2.1.6 Celdas solares híbridas.

La mayor desventaja de las celdas solares orgánicas es la limitada región de absorción. Recientemente ha emergido un nuevo método para incrementar la absorción de luz, se trata del uso de nanopartículas de metales nobles excitadas a su resonancia plasmónica [27]. Las partículas metálicas de tamaño nanométrico han ganado un considerable interés en los últimos años, ya que tienen un efecto cuántico que dependiendo del tamaño y la morfología de la partícula pueden presentar diferentes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. La fuerte banda de absorción de las nanopartículas se le llama resonancia plasmónica y se deriva de la oscilación colectiva de los electrones libres en la superficie [28].

La resonancia plasmónica de metales nobles en su mayoría absorbe en la región visible o infrarrojo del espectro electromagnético. Por lo cual, es un rango de interés para aplicaciones fotovoltaicas. El plasmón se ve afectado por el tamaño, la forma y la constante dieléctrica del medio [29].

Las celdas solares híbridas (orgánica-inorgánica) son una alternativa prometedora debido a las ventajas que resultan de dos tipos de materiales con bajo costo y fácil preparación. Por parte del material orgánico, su alta movilidad de carga, así como su excelente estabilidad física y química, todo esto complementado con el aumento en la absorción de luz asociado con la parte inorgánica [30].

En principio las celdas solares híbridas deben tener mejor desempeño comparado con las celdas solares en masa debido al alto coeficiente de absorción del nanomaterial, sin embargo esto a menudo no pasa experimentalmente lo cual puede atribuirse a la superficie del nanomaterial. Por ejemplo la presencia de un pasivante no conductor, lo cual no facilitaría el transporte electrón-hueco [31].

2.1.6.1 Mecanismo Básico

Aunque la tecnología de celdas híbridas de nanopartículas metálicas con polímeros conjugados es muy reciente, se han propuesto dos mecanismos para explicar la fotocorriente en el dispositivo: dispersión de luz y absorción de luz. La contribución de cada mecanismo depende en su mayoría del tamaño de la partícula, así como de la absorción del material semiconductor y del diseño de la celda solar [32].

El acoplamiento entre la luz con la nanopartícula depende fuertemente del radio de la nanopartícula, la frecuencia de la luz incidente así como la distancia entre partículas colindantes. Por ejemplo en el caso de partículas muy pequeñas (más pequeñas que la longitud de onda incidente) esta resulta en una fuerte absorción y una débil dispersión de luz. Sin embargo en el caso de nanopartículas con mayor tamaño, en este caso la dispersión es mayor y domina sobre la absorción [33].

2.2 Estado del Arte.

Recientemente Shamery y colaboradores realizaron celdas solares en masa, donde las nanopartículas de oro son estabilizadas con poli(3-hexatieno) (P3HT), en este sistema las nanopartículas se adhieren directamente al electrón-donador sin que exista la necesidad de ningún otro componente orgánico. Obtuvieron un FF de llenado de 0.55 y un porcentaje de eficiencia del 2.5%, una de las razones por las que explica la disminución de la eficiencia respecto del P3HT-PCBM (5%)[34], se debe a que las nanopartículas tienen una dispersidad de tamaño amplia y esto influye en el acomodo del P3HT en película. Los mismos autores luego reportan de otro composito en el que utilizan la dodecilamina como estabilizador de las nanopartículas de oro. Al mezclar las partículas con el P3HT/PCBM se obtienen eficiencias del 3.2 %, esta diferencia con respecto a la eficiencia obtenida antes la atribuyen a la disminución del quenching que hay respecto a las nanopartículas estabilizadas directamente con el P3HT. Para corroborar que el problema en la eficiencia puede estar relacionado con la naturaleza del estabilizador, eliminan la dodecilamina mediante lavados con metanol, esto para que este en contacto directo la capa donador-aceptor y la nanopartícula. Construyen el dispositivo en este caso haciendo la mezcla partículas con P3HT/PCBM en clorobenceno-piridina, debido a que el P3HT/PCBM es

soluble en clorobenceno y las partículas se dispersan en piridina obteniendo una eficiencia del 1.1 %. Esta disminución en la eficiencia la atribuyen a que removiendo la dodecilamina, las partículas aglomeran generando segregación de fase y corto circuito [35]. Este trabajo así resalta la importancia de escoger oportunamente un buen estabilizador que permita la dispersión de las partículas pero sin tener efectos eléctricos o de espaciador entre el material conjugado y el PCBM.

En el 2007 Park y colaboradores hacen celdas solares con P3HT, incorporando diferentes concentraciones de una solución de nanopartículas entre 3-6 nm de diámetro. A la celda realizada sin nanopartícula se reporta una eficiencia de 1.43 % mientras que para las celdas con nanopartículas presentan un incremento de hasta 2.17% con un 50% en peso de partículas; se obtienen factores de llenado de entre 0.37 y 0.38. Si bien los autores atribuyen las bajas eficiencias a que las condiciones de spin coating no fueron óptimas y esto se ve afectado en la orientación, además que el tolueno que fue el solvente utilizado para dispersar las nanopartículas no es un buen solvente para el PCBM, aunque sin embargo no explican el efecto de la incorporación de las partículas [36].

En el 2009 Fang Chung Chen y colaboradores realizaron celdas solares con P3HT-PCBM agregando nanopartículas de oro en el PEDOT:PSS, variando la concentración de la suspensión de las nanopartículas aunque dejando fijo el tamaño (diámetro de 30-40 nm). Ellos observaron un aumento en la eficiencia de los dispositivos respecto a las celdas sin nanopartículas pasando de 3.48% a 4.19 %, su factor de llenado también se ve incrementado del 65.9 hasta el 69.8. Ellos relacionan estos resultados con el hecho que las nanopartículas aumentan la región de la absorción del dispositivo [37].

3 Hipótesis

Es posible sintetizar nanopartículas de oro en presencia de un polímero tipo feniletinileno portador de secuencias tioester-dietilsulfuro y formar un composito estable debido a que los grupos tioester-dietildisulfuro pueden interactuar con las nanopartículas sin afectar la conjugación del polímero y dando lugar a un nuevo material con amplia región de absorción en el espectro electromagnético y con propiedades fotovoltaicas.

4 Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de oro en presencia de un poli(feniletinileno) portador de secuencias tioester-dietilsulfuro para el desarrollo de celdas solares.

4.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de oro mediante el método de Brust en presencia del monómero 2P-sq3S y establecer los parámetros óptimos para obtener nanopartículas estables.
- Caracterizar mediante UV-Vis, TEM y RMN a las nanopartículas obtenidas, para plantear un modelo de interacción entre 2P-sq3S y la nanopartícula de oro.
- Aplicar las mismas condiciones de experimentación de las partículas de 2P-sq3S para la síntesis de las partículas de oro con el polímero pPET3OC12-sqS y obtener un composito que pueda ser aplicado en celdas solares.

- Caracterizar el composito mediante espectroscopia de UV-Vis, fluorescencia, fotoluminiscencia, AFM y Voltametría cíclica para obtener rendimiento cuántico en solución, rendimiento cuántico en película, morfología y determinar los niveles HOMO-LUMO.
- Realizar y caracterizar los dispositivos fotovoltaicos de una mezcla física, de material electrón donador - electrón aceptor, utilizando como electrón donador al pPET3OC12-sqS y a su composito Au(pPET3OC12-sqS) y como electrón aceptor al 6,6- fenil-C₆₁-acido butírico metil éster (PCBM).

5 Justificación

A partir de la segunda mitad del siglo XX el petróleo empezó a ser explotado en forma generalizada, haciendo posible el desarrollo de la industria petrolera y haciendo de ésta una de las industrias más importantes de nuestros tiempos.

Con la crisis del petróleo de los años setentas se replanteó el problema de la energía en el ámbito mundial; esto dio origen por un lado al desarrollo de nuevas tecnologías y por otro el renacimiento del interés por las fuentes de energía renovables. Entre las fuentes de energía renovables, la solar representa una de las mejores opciones tanto por conversión energética como en impacto ambiental y es una propuesta altamente viable en países con índice de insolación durante todo el año como es México. Las celdas solares inorgánicas han sido tradicionalmente utilizadas como dispositivos para aprovechar la energía solar debido a sus altas eficiencias de conversión. Su producción sin embargo requiere de técnicas sofisticadas con altos costos tanto para construirlas como para ensamblarlas en módulos y después en paneles. Son estructuras rígidas, frágiles y no se pueden obtener obleas de gran superficie. Los polímeros conjugados, por el contrario pueden ser depositados sobre cualquier superficie lo que ayudaría considerablemente a disminuir el costo de la celda solar, pero tienen como inconveniente que absorben una región limitada del espectro electromagnético. En los últimos años se ha venido desarrollando investigación en celdas solares híbridas constituidas por polímeros conjugados y nanoestructuras metálicas como el oro ya que estas absorben en la región del visible alrededor del máximo de emisión del sol de manera que pueden permitir superar la limitante de los polímeros conjugados. La importancia de sintetizar nanopartículas de oro radica en el hecho de que sus propiedades ópticas y eléctricas pueden ser moduladas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos durante su síntesis, lo cual se logra mediante un estricto control de la forma y tamaño de la nanopartícula que debe estar en el rango de 1 a 100 nm de diámetro.

6 Desarrollo Experimental

6.1 Reactivos y materiales.

El ácido cloro áurico (99% pureza), bromuro de tetraoctil amonio (TOAB) (98% pureza), borohidruro de sodio (98% pureza), fenil C61 ácido butírico metil ester (PCBM) y poli (3-4 etilen dioxitiofeno):poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS,) fueron suministrados por Aldrich Chemical Company. El tetrabutilamonio hexafluorofosfato (Bu_4NPF_6) grado electroquímico fue de marca Bruker y el aluminio para evaporar de marca Lesker Co., 99.99%. El monómero (2P-sq3S) y el polímero fenileneitileno pPET3OC12-sqS (Figura 6.1) fueron sintetizados previamente en el laboratorio [38]. Con respecto a los solventes, el tolueno grado espectroscópico 99.59%, cloroformo grado espectroscópico 99.8% y acetonitrilo fueron obtenidos de Aldrich. Las láminas de vidrio fueron marca Corning, mientras que las de cuarzo y los substratos de óxido de indio y estaño (ITO) se adquirieron de SPI Inc.

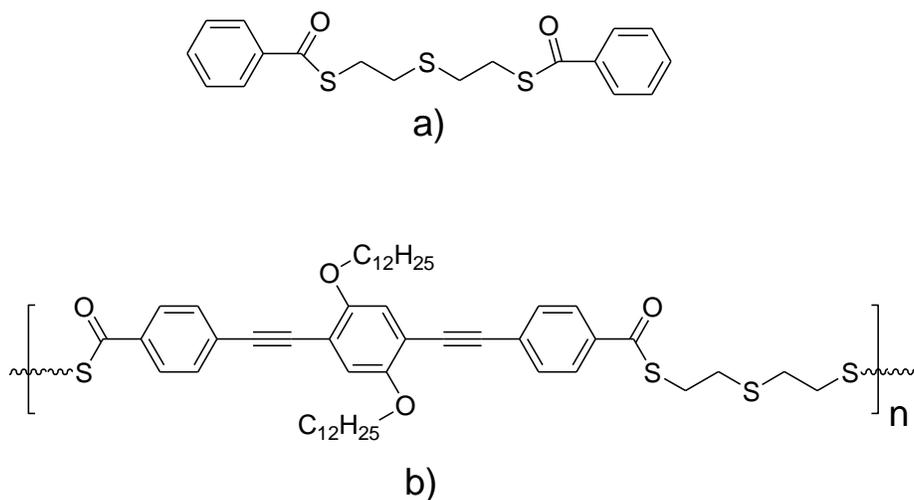


Figura 6. 1 Estructura química de; a) monómero 2P-sq3S y b) Polímero pPET3OC12-sqS.

6.2 Síntesis de nanopartículas de oro (Au) estabilizadas con el monómero 2P-sq3S y el polímero pPET3OC12-sqS.

Las partículas preparadas en presencia del monómero y el polímero se llamarán en lo subsiguiente Au(2P-sq3S) y Au(pPET3OC12-sqS), respectivamente.

6.2.1 Reacción bifásica

De forma preliminar se realizaron diferentes reacciones variando las condiciones experimentales tal como se indica a continuación:

1. Solvente: tolueno y cloroformo
2. Velocidad de agitación: 800 a 1150 rpm
3. Velocidad de inyección del borohidruro de sodio: entre 15mL/hr a 81mL/hr con una bomba de infusión de jeringa marca Cole-Palmer y con pipeta Pasteur en 30 segundos aproximadamente.
4. Relación molar Au:azufre.

Tabla 1 Relación Au:azufre y 2P-sq3S y TOAB.

3	1:1/3	1:35
6	1:2/3	1:17
8.9	1:1	1:12
17.8	1:2	1:6
26.3	1:3	1:4
36.2	1:4	1:3

El procedimiento experimental reportado a continuación fue el que resultó dar las partículas con mayor tiempo de estabilidad y propiedades ópticas reproducibles.

En un matraz bola de 50 ml (Figura 6.2), previamente lavado con mezcla sulfocromica ($\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$), se agregan 25 mg (0.073 mmol) de ácido cloro áurico que se disuelven en 2.5 mL de agua des-ionizada. Posteriormente y bajo agitación a 1150 rpm, se agregó a la solución amarilla de oro, una solución de 162 mg (0.2962mmol) de bromuro de tetra octil amonio (TOAB) en 7.5 ml de cloroformo, apreciando un cambio de color a rojo. Posteriormente se agregó el pasivante en una relación molar de 2 moles de pasivante contra 1 mol de sal de oro, lo cual corresponde a 17.8 mg (0.049 mmol) de 2P-sq3S y a 2.5 ml de una solución de 4 g/L de pPET3OC12-sqS en cloroformo³. Sucesivamente se agregan con pipeta Pasteur 2.5ml de una solución preparada al momento de 10 mg (0.26 mmol) de borohidruro de sodio en agua desionizada. Se observa un cambio de color de rojo a morado después de agregar pocas gotas de borohidruro de sodio. Al terminar la adición, se deja en agitación durante una hora. Después de este tiempo, se hacen tres lavados con agua desionizada para eliminar las sales inorgánicas.

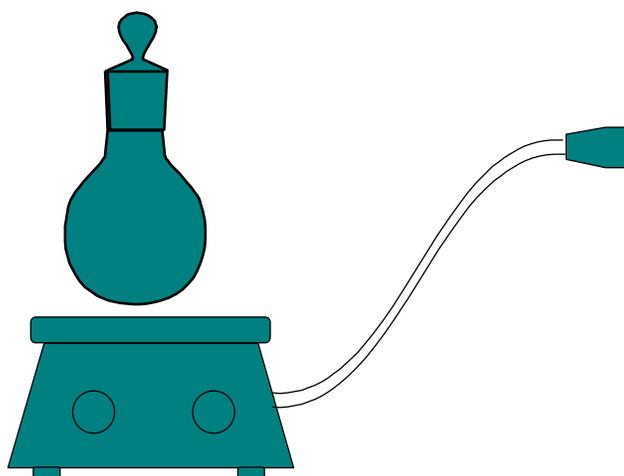


Figura 6. 2 Esquema del material utilizado para llevar a cabo la reacción

³ El pPET3OC12-sqS como es usual para los poli(fenilenoetileno)s se mantiene almacenado en solución ya que si se seca se vuelve insoluble

6.2.2 Reacción monofásica

De forma similar al procedimiento anterior, esta reacción se llevó a cabo para obtener partículas de oro con el monómero 2P-sq3S diluyendo todos los reactivos en metanol y sin utilizar el agente de transferencia de fase TOAB.

En un matraz bola de 50 mL previamente lavado con mezcla sulfocrómica ($\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$) y en agitación a velocidad de; 1150 rpm, se disuelven 25 mg (0.073 mmol) de HAuCl_4 en 2.5 ml de metanol, y se diluye esta solución con 7.5 ml de metanol esto para mantener el volumen de la reacción igual a la reacción bifásica. Luego se adiciona una solución obtenida a partir 17.8mg (0.049mmol) de monómero en 2.5 ml de metanol, y finalmente 10mg (0.26 mmol) de NaBH_4 en 2.5 de metanol, inmediatamente y se observa un precipitado de color negro.

6.2.3 Síntesis de nanopartículas Au(TOAB).

De forma similar a la nomenclatura utilizada para las partículas obtenidas en presencia de monómero y polímero, el producto de la reacción de reducción de oro en presencia del bromuro de tetra octil amonio se denominará en lo sucesivo como Au(TOAB).

Esta reacción se llevó a cabo de forma similar al caso 6.2.1 pero sin agregar el monómero, con la finalidad de estudiar si el TOAB actúa no solamente como agente de transferencia sino también como pasivante.

En un matraz bola de 50 mL previamente lavado con mezcla sulfocrómica ($\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$), se agregan 25 mg (0.073 mmol) de ácido cloro áurico y se disuelven en 25 mL de agua desionizada. Bajo agitación a 1150 rpm, se agrega a la solución amarilla de oro, una solución de 162 mg (0.2962mmol) de bromuro de tetra octil amonio (TOAB) en 7.5 mL de tolueno, apreciando un cambio de color a rojo. Posteriormente, se agregan 2.5 mL de tolueno para mantener el volumen igual a la reacción 6.2.1, finalmente se adicionan 10mg (0.26 mmol) de NaBH_4 en 2.5 de agua desionizada, observando cambio de color a morado. Posterior a esto se hacen los lavados con agua para eliminar las sales y se procede a determinar el espectro de UV-Vis.

6.3 Caracterización Óptica en CHCl₃.

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro modelo 2401PC marca Shimadzu, en un rango de longitud de onda de 1000-250 nm. La banda gap óptica se determinó trazando una tangente al espectro al inicio de la absorbancia “onset” y el valor de la intercepción de esta con el eje de la longitud de onda λ , se sustituyó en la ecuación 1.3 de Planck.

$$Eg = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 1. 3

Donde Eg representa la brecha de energía en eV, h es la constante de Planck, C es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda. [39]

Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorímetro Perkin Elmer modelo LS50B, excitando a una longitud de onda de 384 y 530 nm. El rendimiento cuántico se obtuvo mediante la ecuación 1.4 utilizando como estándar sulfato de quinina en H₂SO₄ 0.1M con excitación a 310 nm.

Ecuación 1. 4

Donde:

$0.54 \equiv$ rendimiento cuántico del sulfato de quinina

$Abs_{SQ} \equiv$ el valor de absorbancia del sulfato de quinina a 310 nm.

$Abs_m \equiv$ el valor de absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación.

$f_m \equiv$ el área bajo la curva del espectro de emisión de la muestra.

$f_{SQ} \equiv$ el área bajo la curva del espectro de emisión del sulfato de quinina.

$0.177 \equiv$ factor de corrección para el efecto de solvente, igual al índice de refracción del cloroformo dividido entre el índice de refracción del ácido sulfúrico 0.1M al cuadrado. [40]

6.4 Limpieza de los sustratos

Los sustratos de vidrio y cuarzo se limpiaron utilizando mezcla sulfocrómica, durante 24 h y después se hicieron tres lavados de 5 minutos cada uno, en ultrasonido con agua desionizada y posteriormente se dejaron secar durante 30 min en una estufa a 60 °C antes de depositar la película.

Los sustratos de óxido de indio estaño (ITO) se limpiaron tres veces en ultrasonido con cloruro de metileno, hexano y metanol con ciclos de ultrasonido de 10 min por cada solvente.

6.5 Elaboración de las películas

Las películas se depositaron mediante centrifugación “spin coating” utilizando un equipo Spin Processor Laurell modelo WS-400B-6NPP-LITE. Para el pPET3OC12-sqS se utilizó una solución en cloroformo de 2 g/L a 2000 rpm mientras que para el Au(pPET3OC12-sqS) la concentración fue de 27 g/L con una velocidad de rotación de 4000 rpm.

6.6 Rendimiento Cuántico de fotoluminiscencia.

Para este estudio fue necesario usar como sustratos láminas de vidrio con tratamiento hidrofílico descrito en el punto 1.5.1. y con dimensiones de 2.5 x 2 cm. Se deposita la película como se describió en el punto 1.5.1. y se introduce en una esfera integradora modelo Newport 819 OT, la cual tiene un recubrimiento de sulfato de bario reflejante que previene la iluminación directa de la fibra óptica. La esfera está conectada a un espectrofotómetro marca Newport, modelo OSM-400-UV/Vis mediante un cable de fibra óptica, y se usa un laser Newport de longitud de onda de 405 nm como fuente de excitación.

El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia se determina de acuerdo al método descrito en la literatura [41], el cual implica tres mediciones según lo indicado en la Figura 1.3. En el experimento 1) se corre el espectro sin muestra y con el láser, en el experimento 2 se introduce la muestra de manera que la luz del láser no incida directamente en ella. Sin embargo, en esta posición, parte de la luz del láser se refleja en las paredes de la esfera y puede producir de forma indirecta emisión por parte de la muestra. El experimento 3, se realiza con la inclinación de la muestra a 45 ° que permite la máxima emisión de fotoluminiscencia. Posteriormente se calculan las áreas bajo las curvas obtenidas y se sustituyen en la siguiente ecuación.

$$n = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a \cdot A}$$

Ecuación 1. 5

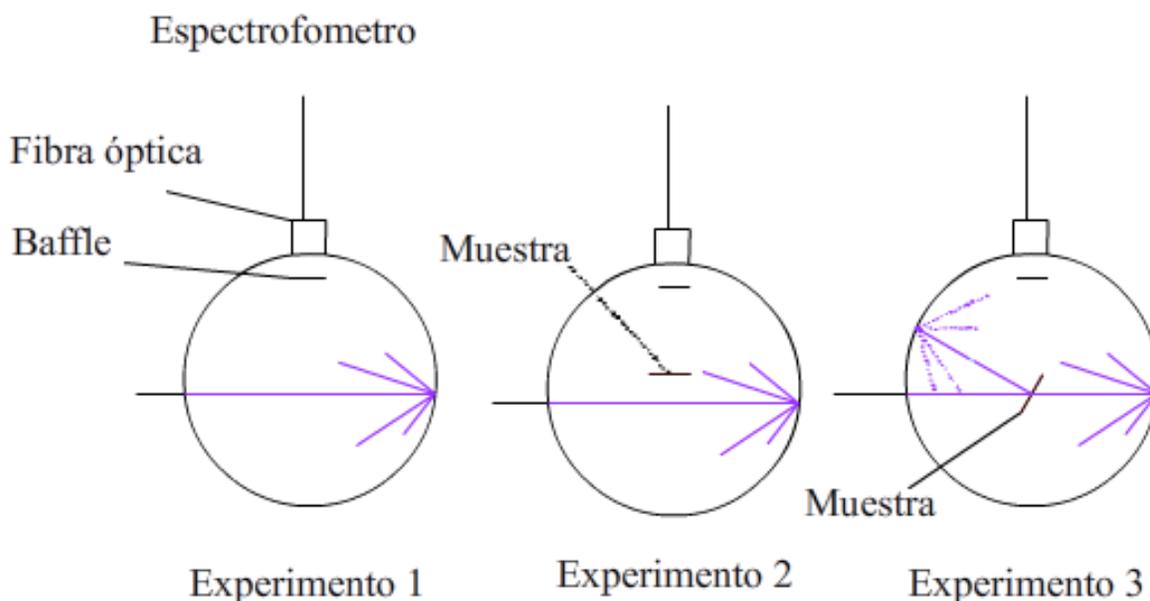


Figura 6. 3 Experimentos que se realizan para sacar el rendimiento cuántico de Fotoluminiscencia.

Donde n es el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, P_b y P_c es la emisión de la muestra en el experimento 2 y 3 respectivamente. (L_a) es la emisión del láser en el experimento 1, y A es la fracción de luz absorbida que se obtiene mediante la siguiente ecuación.

$$A = \left(1 - \frac{Lc}{Lb}\right)$$

Ecuación 1. 6

Donde Lb y Lc es la emisión del láser en el experimento 2 y 3 respectivamente.[41]

6.7 Caracterización morfológica.

Los espesores se determinaron mediante perfilometría; con un bisturí se hace una hendidura sobre la película en forma de cruz y se hacen cuatro barridos pasando por dicha hendidura. El espesor se determina calculando el promedio entre los valores de alturas obtenidos para las diferentes mediciones.

Para la microscopia de fuerza atómica, se analizaron películas depositadas sobre ITO utilizando un microscopio Digital Instruments 3100 en modalidad tapping a una velocidad de barrido de 0.2 Hz.

6.8 Caracterización Electroquímica.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda con tres bocas y con capacidad para 50 mL de solución. El sistema consta de tres electrodos (Figura 6.4); 1) el de referencia que es un electrodo calomel Accumet, el cual se une al matraz mediante un puente salino con una solución acuosa saturada de cloruro de potasio, 2) el electrodo auxiliar de platino ubicado dentro de la solución y 3) el electrodo de trabajo que es una película del material depositada sobre una lámina de ITO. Todos los electrodos se conectan a un potenciostato/galvonostato ACM Gill AC. El electrolito fue una solución de Bu_4NPF_6 - 0.1M en CH_3CN . Los voltogramas fueron obtenidos a una velocidad de 50 mV/S. Los potenciales de óxido-reducción se obtuvieron a partir del incremento en el potencial (“Eonset”) y al máximo del potencial (“Emax”).

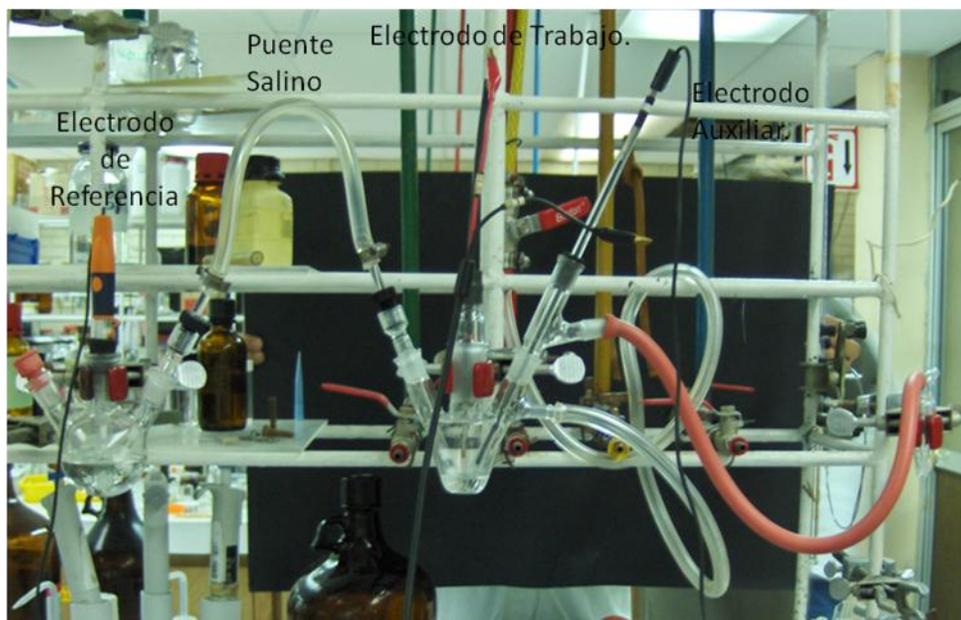


Figura 6. 4 Esquema de la configuración de tres electrodos para Voltametría Cíclica.

6.9 Celdas solares.

Previamente se hace una litografía sobre los sustratos de ITO para poder evitar el corto circuito y medir con mayor facilidad la respuesta de la celda. Para eliminar el ITO de las áreas no deseadas, se protegen previamente las áreas de interés con cinta canela, y se introducen los sustratos en una solución ácida de $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por un lapso de 3 minutos e inmediatamente después se lava con agua desionizada. Luego, se desprende la cinta obteniendo el diseño de la Figura 6.5. Sin embargo para su uso hay que realizar el lavado descrito en el punto 1.4.

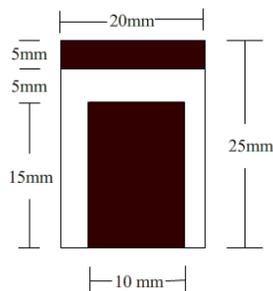


Figura 6. 5 Esquema de la litografía utilizada en la celda solar.

Se deposita una capa de poli(3,4-etilenedioxi tiofeno) poli(estirensulfonato), (PEDOT:PSS) mediante spin-coating a 3500 rpm a partir de una solución de concentración de 10g/l en agua obteniendo un espesor de 20 nm. El material activo se deposita sobre el PEDOT:PSS a partir de una mezcla física del material electrón donador y del electrón aceptor en una relación 1:3 utilizando como electrón donador tanto el pPET3OC12-sqS como la Au(pPET3OC12-sqS), la cantidad utilizada de pPET3OC12-sqS fue 312 μ l con una concentración de 4 mg/ml, La cantidad utilizada de Au (pPET3OC12-sqS) fue de 21.92 μ L a una concentración de 57 mg/mL. Como electrón aceptor se utilizó el 6,6- fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM) de Aldrich (93 μ L de con una concentración de 40 mg/mL). La capa electrón donador-electrón aceptor se depositó a una velocidad de 1000 rpm obteniendo un espesor aproximado de 100 nm. Después de esto se limpiaron 5 mm de película en las puntas para facilitar la caracterización de la celda ver Figura 6.6. Como cátodo se utilizó aluminio depositado mediante una evaporadora marca Intercovamex TE18P a una velocidad de evaporación de 3 Å/s , y deteniendo la evaporación en 100 nm. También se dejaron 5 mm, sin depositar cátodo ni película sólo el ITO que actúa como ánodo, para que se pueda medir la fotogeneración.

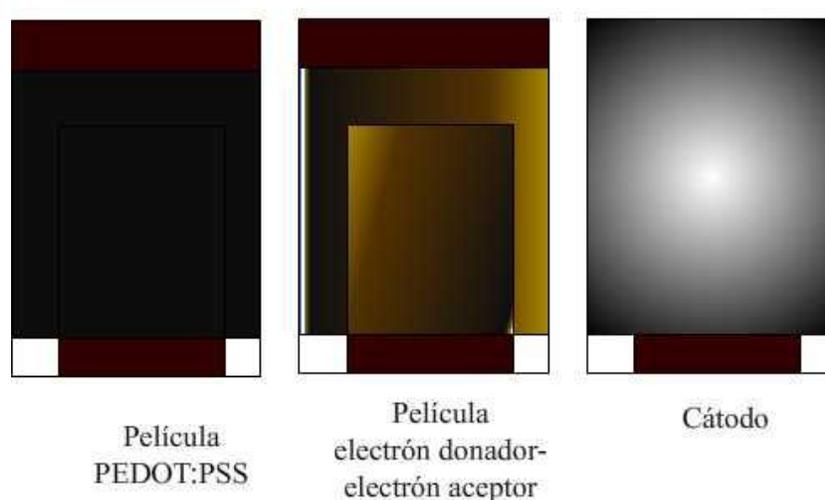


Figura 6. 6 Esquema de las películas depositadas para obtener la celda solar. Donde podemos ver las diferentes capas depositadas, PEDOT:PSS, Capa electrón donador-electrón aceptor y el cátodo.

6.10 Caracterización de las celdas solares.

Se utilizó un Simulador solar marca Solar Light Co. modelo XPS 400 que utiliza una lámpara de Xenón, con una irradiancia de 196 mW/cm^2 , y la celda se conectó a un electrómetro Keithley 6517A, en el cual se hicieron dos evaluaciones una en oscuro y otra con iluminación. Después, se restaron estas dos curvas y se obtuvo la curva corriente-voltaje la cual sirvió para sacar la corriente en corto circuito (I_{sc}) y el voltaje en circuito abierto (V_{oc}), la eficiencia y el factor de llenado.

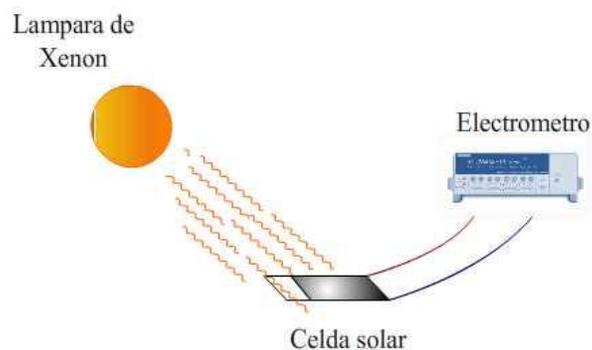


Figura 6. 7 Esquema del sistema empleado para la caracterización de las celdas.

7 Resultados y Discusión

El material de interés para las aplicaciones en celdas solares es el composito Au(pPET3OC12-sqS) en donde, como se ha explicado previamente, la incorporación de las partículas de oro en la matriz de polímero conjugado se espera que mejore las propiedades fotovoltaicas del dispositivo debido a que se puede ampliar la región de absorción de la luz visible. Sin embargo, para poder interpretar los resultados de las celdas es necesario poder explicar el mecanismo de formación del composito. Si bien en estudios anteriores se había llegado a formular la hipótesis que el pPET3OC12-sqS funcionalizaba las partículas de oro por medio de interacciones posiblemente del tipo Au-S a través de los átomos de la secuencia flexible, sin embargo se requería realizar un estudio más sistemático para corroborar esa hipótesis. El problema principal radica en que el pPET3OC12-sqS es un polímero, es decir una distribución de pesos moleculares por lo que no se puede hacer una relación directa entre estructura y propiedades. De ahí que en esta tesis se abordó el problema estudiando primeramente los parámetros de síntesis para el composito de partículas de oro y el monómero no conjugado correspondiente; 2P-sq3S (Figura 6.1). En este capítulo se reportan los resultados de diferentes síntesis llevadas a cabo variando los parámetros experimentales que pueden afectar en la formación de nanopartículas estables como son; solvente, velocidad de agitación, velocidad de inyección del agente reductor, relación estequiométrica entre la sal de oro y el pasivante. Todos los productos de reacción se analizaron por espectroscopia UV-Vis monitoreando la presencia y posición de la banda plasmónica característica de las nanopartículas de oro y por microscopía (óptica y/o electrónica según el caso). También se elucidó el rol del bromuro de tetraoctil amonio en las síntesis y finalmente se llegó a plantear un modelo representativo de la formación del composito en acuerdo con la caracterización por resonancia magnética de protón.

7.1 Mecanismo general de síntesis bifásica de Au(2P-sq3S)

En todas las reacciones que se llevaron a cabo en el sistema bifásico agua:solvente orgánico, se procede primeramente con la disolución de la sal de oro en agua dando una solución típica amarilla. Para que se formen las partículas en presencia de un pasivante orgánico es necesario pasar la sal de oro a la fase orgánica mediante la incorporación de TOAB, éste forma un complejo con el oro que visualmente da lugar a un cambio de color de la solución de amarillo a rojo. El 2P-sq3S se espera que actúe como pasivante recubriendo las nanopartículas y evitando que se aglomeren, mientras que el borohidruro de sodio debe de reducir la sal de oro de Au^{+3} a Au^0 . De forma general las reacciones involucradas se reportan a continuación:[42]

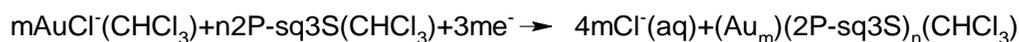
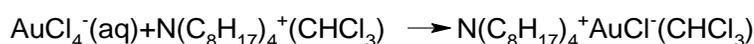


Figura 7. 1 Reacción involucrada en la síntesis del Au(2P-sq3S).

Estudios de La Mer y Dinegar [2] indican que la formación de partículas ocurre por la creación de varios núcleos y sucesivamente el crecimiento más lento y controlado de los núcleos ya existentes. La rápida adición de los reactivos a la reacción aumenta la concentración del precursor por encima del umbral de crecimiento (Figura 7.2). La distribución de tamaño inicial es en gran parte determinada por el tiempo durante el cual los núcleos se forman y comienzan a crecer. Si el consumo de los precursores a través de la nucleación es más rápido de la adición subsiguiente de los reactivos, no se formarán nuevos núcleos y por lo tanto se tiene el crecimiento de los núcleos existentes.

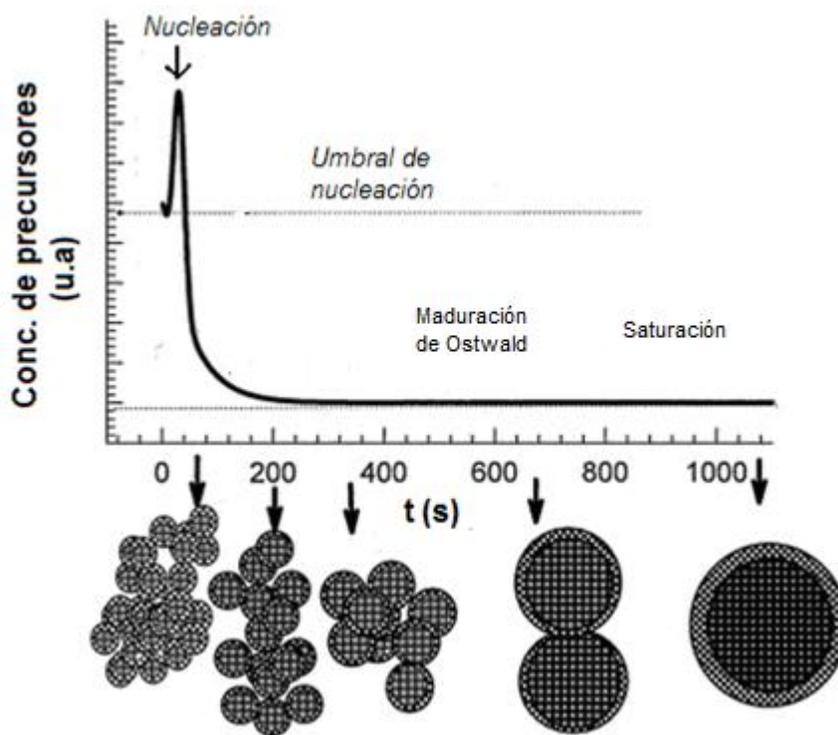


Figura 7. 2 Esquema de la Formación de nanocristales.

Muchos sistemas exhiben un segundo crecimiento llamado maduración de Ostwald, en este proceso la alta energía superficial de los pequeños nanocristales, promueve su disolución y el material es redepositado sobre los nanocristales. El tamaño promedio de un nanocristal aumenta con el tiempo, mientras que el número de nanocristales disminuye[43]. De acuerdo a ese mecanismo y para entender el efecto de los parámetros de síntesis en las propiedades morfológicas y estabilidad de las nanopartículas, se realizaron diferentes síntesis según las variables reportadas en el capítulo de desarrollo experimental. Los resultados se analizan de forma separada.

7.2 Síntesis en Tolueno

De acuerdo a la metodología de Brust, las primeras reacciones fueron realizadas en tolueno con estequiometría sal de oro:monómero 1:1 y variando la velocidad de inyección del agente reductor. Agregando el borohidruro de sodio mediante el dosificador a la velocidad de 15 mL/h o 81 mL/h, sin embargo no se observó el cambio de color de rojo a morado,

característico de la formación de nanopartículas de oro. Sino más bien de la mezcla de reacción se separó un precipitado negro. Al incrementar más la velocidad de inyección a 15 ml/min utilizando goteo mediante pipeta Pasteur se obtuvo el color morado característico. En la Figura 7.3 se muestra el espectro de absorbancia de una solución de 2P-sq3S y de la suspensión de Au(2P-sq3S). El espectro del monómero presenta un pico a 264 nm que se atribuye a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos. El espectro del producto de reacción en tolueno presenta el mismo pico más una nueva banda con un máximo a 527 nm y extendiéndose hasta 700 nm. La presencia de esta banda indica la formación de nanopartículas de oro y es conocida como “banda **plasmónica**”.[28]

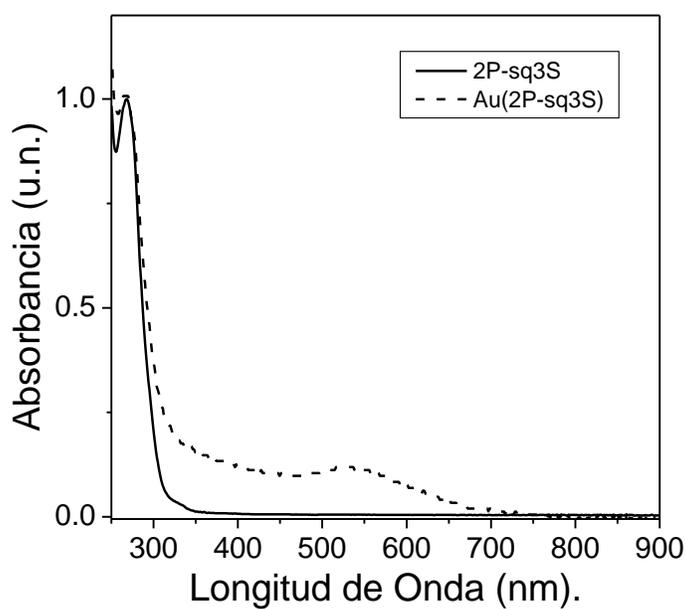


Figura 7. 3 Espectro de Absorbancia del monómero 2P-sq3S y de las nanopartículas Au(2P-sq3S) obtenidas de la reacción en tolueno.

En la Figura 7.4 se muestra una micrografía del producto de la síntesis en tolueno donde podemos ver la presencia de aglomerados con un tamaño promedio de 357 nm.

Figura 7. 4 Micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas Au(2P-sq3S) obtenidas de la reacción en tolueno.

7.3 Síntesis en Cloroformo.

Las partículas obtenidas de la reacción en tolueno precipitan después de solo 5 días. Bajo la hipótesis que este comportamiento pudiera estar relacionado con la solubilidad del monómero, la cual es mayor en cloroformo, se optó por realizar la síntesis en este solvente. En la Figura 7.5 se muestra el espectro de absorción de la suspensión de las partículas obtenidas de la reacción en cloroformo comparada con las del tolueno. De forma general se puede observar que los dos espectros son muy similares, el pico plasmónico se desplaza de 527 nm a 532 nm, lo cual podría atribuirse a cambios en el índice de refracción del medio debido a los solventes o a pequeñas variaciones en el tamaño promedio. La intensidad relativa del pico de absorción del monómero con respecto al plasmón es mayor para esta reacción con relación al caso del tolueno, lo cual podría sugerir un mayor contenido de partículas. Aunque el cambio del medio puede afectar también en la intensidad de esta banda. [44]. Sin embargo el factor más crítico es la estabilidad que se incrementa pasando de tolueno a cloroformo de 5 días a 2 semanas manteniendo la misma estequiometría sal de oro: monómero 1:1 y todos los demás parámetros equivalentes.



Figura 7. 5 Espectro de absorbancia del sistema Au(2P-sq3S) sintetizadas en tolueno y cloroformo.

7.4 Reacción monofásica.

Para determinar si el 2P-sq3S puede pasivar por si solo a las nanopartículas, sin la presencia del TOAB, se hizo una reacción monofásica en metanol de acuerdo a la metodología reportada en 6.2.2. En este caso, al agregar el borohidruro de sodio, hay un cambio de color de amarillo a negro con formación de un precipitado negro. En la micrografía de la Figura 7.6 se observa la presencia de aglomerados formados por partículas con tamaños desde 30nm hasta los 140nm, la micrografía de barrido electrónico permite identificar el recubrimiento del 2P-sq3S sobre las nanopartículas. En resumen, el solo utilizar el monómero, si permite la formación de partículas, sin embargo todo hace pensar que no es un buen estabilizador, ya que las partículas se aglomeran, ver ilustración esquemática de la figura 7.6.

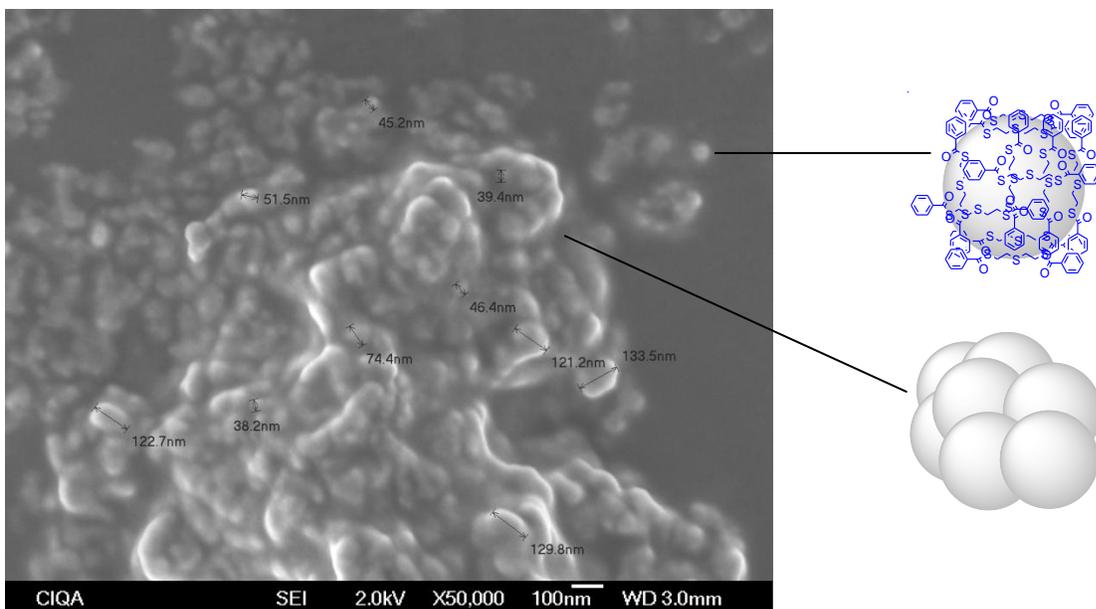


Figura 7. 6 Micrografía SEM de partículas con 2P-sq3S mediante la ruta monofásica sin TOAB, a 33,000 X. Arriba derecha posible modelo de una partícula aislada y abajo derecha aglomerado de partículas recubiertas con el 2P-sq3S

7.5 Síntesis de Au(TOAB)

Para determinar si el TOAB actúa sólo como agente de transferencia o también puede llegar a funcionar como estabilizante de las nanopartículas de acuerdo a la ref.[45], se optó por hacer una reacción “control” según la metodología reportada en el capítulo 6, en cloroformo y en tolueno. En tolueno, se observó el cambio de color de la solución de oro de amarillo a rojo inmediatamente después de agregar el TOAB y a morado después de la adición de borohidruro de sodio. La Figura 7.7 muestra el espectro de absorción correspondiente a la síntesis Au(TOAB) en tolueno donde podemos apreciar la presencia del plasmón a 523 nm.

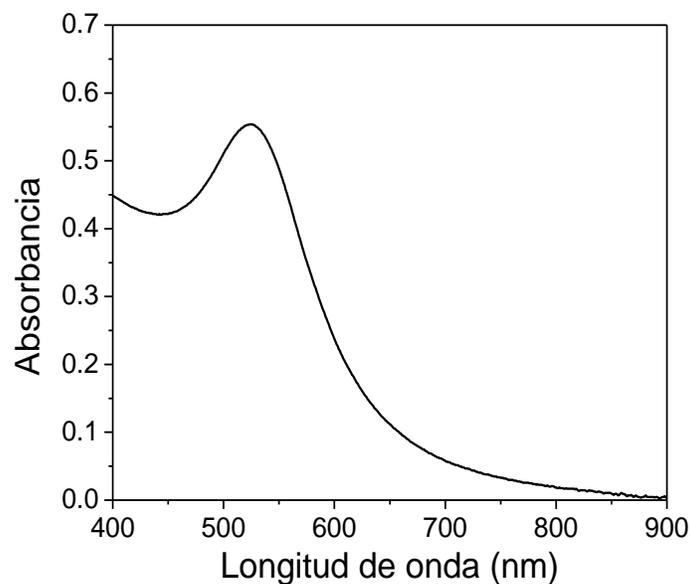


Figura 7. 7 Espectro de absorción de partículas Au(TOAB).

En la micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido (Figura 7.8) se observa la formación de nanopartículas desde 58 hasta 135nm altamente aglomeradas con recubrimiento de TOAB.

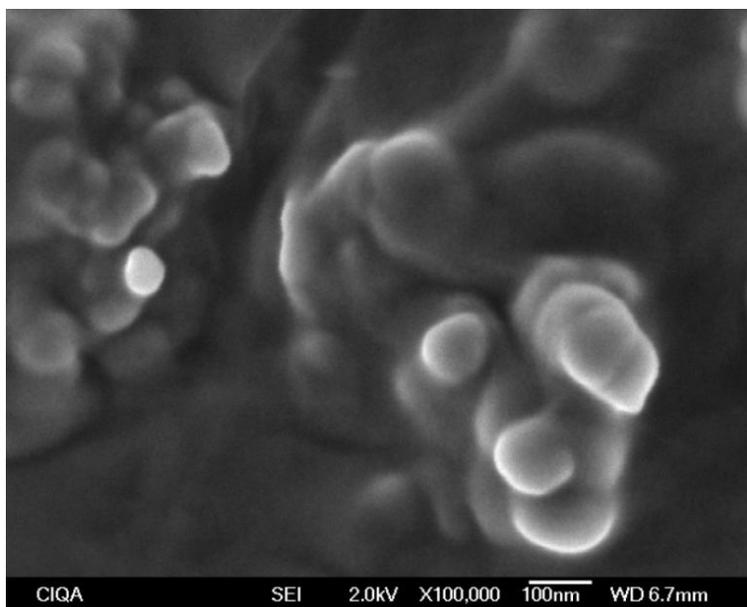


Figura 7. 8 Microscopia electrónica de barrido de partículas de Au(TOAB), sintetizadas sin monómero, a 100 000X de aumento.

A pesar de que se pueden obtener nanopartículas, estos resultados indican que hay una fuerte aglomeración que lleva a una estabilidad muy limitada, ya que se observa precipitado negro después de un solo día para en el caso de la reacción llevada a cabo en tolueno e inclusive durante la reacción en el caso de cloroformo.

De las reacciones anteriores podemos llegar al resultado que si bien el TOAB está actuando como pasivante en nuestro sistema, sin embargo la presencia del monómero hace que ambos compuestos creen un efecto de sinergia impartiendo estabilidad a las nanopartículas.

7.6 Determinación de estequiometria

Tomando en cuenta resultados previos obtenidos con compositos Au(pPET3OC12-sqS) y para corroborar si la interacción entre el 2P-sq3S y la nanopartícula de oro se pudiera dar mediante la secuencia flexible del 2P-sq3S y particularmente con los 3 azufres en relación monómero con el metal (1:1) o bien con solo los átomos de azufres centrales (S tioeter) o los externos (S tioester), se realizaron varias síntesis para determinar la cantidad mínima de pasivante requerida para obtener nanopartículas estables a relaciones oro: azufre 1:1/3, 1:2/3, y para saber si había un cambio en la resonancia plasmónica. A las relaciones 1:1/3 y 1:2/3 no se obtiene formación de nanopartículas, sólo se obtienen precipitados de color negro. La relación mínima para tener partículas es 1:1. Este resultado podría sugerir que los tres átomos de azufres estarían interactuando con el oro. En la Figura 7.9 se muestra nuevamente el espectro UV-Vis, de la reacción correspondiente a la relación 1:1 oro:azufre registrado después de un día y una semana de la preparación. Se puede observar una disminución notable del pico del plasmón que sugiere precipitación de las nanopartículas debido a la aglomeración de las mismas. Los precipitados se pueden

apreciar también visualmente como sólido negro en el fondo del vial de la suspensión.

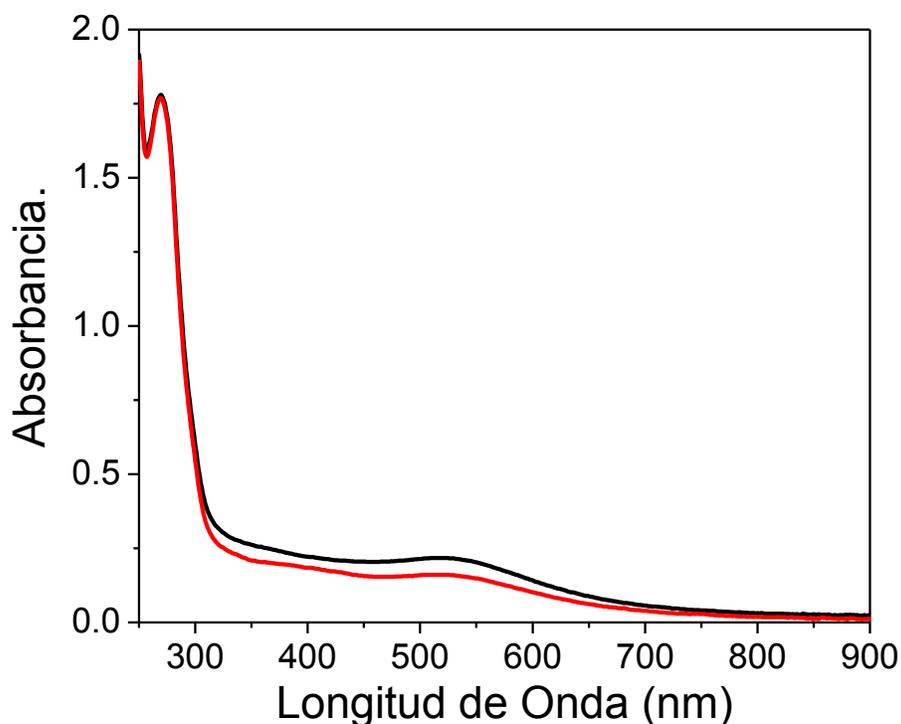


Figura 7. 9 Espectro de absorción correspondiente a la síntesis de partículas Au(2P-sq3S) con relación 1:1 oro,azúfre. Donde la curva negra corresponde a un día y la roja corresponde a una semana.

Se hicieron también reacciones con exceso de monómero con la finalidad de ver si se podía incrementar la estabilidad. En todos los casos se observó formación de partículas de acuerdo a su espectro de absorción (Figura 7.10) donde el máximo del pico del plasmón queda prácticamente sin cambios (figura insertada). Este resultado sugiere que el exceso de monómero no influye en el proceso de crecimiento de las partículas y por lo tanto en su tamaño promedio, quedando como la matriz del compuesto. Por otra parte, quedando igual el medio alrededor de las partículas, el índice de refracción también es el mismo para todas las estequiometrias y por lo tanto tampoco hay un efecto en ese aspecto al valor del máximo de plasmón.

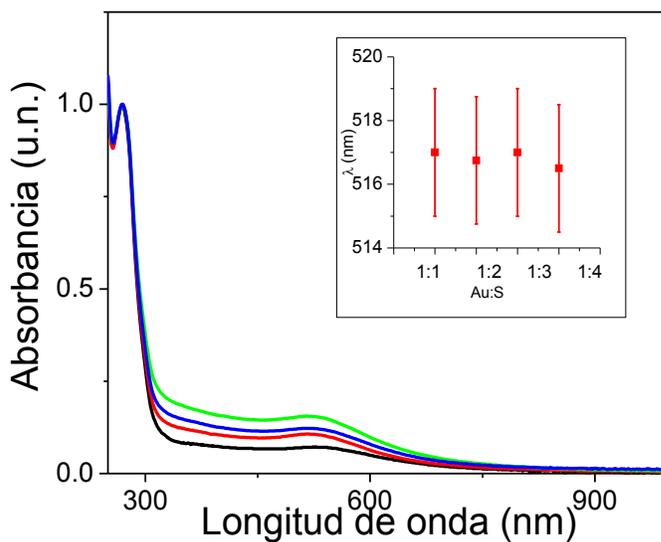


Figura 7. 10 Espectro de absorción a diferente estequiometría oro:azufre: la curva negra corresponde a la relación 1:4, rojo 1:3, verde 1:2 y azul 1:1. Figura insertada: máxima longitud de onda del plasmón contra relación estequiométrica.

La estabilidad crece con la relación Au:S de una semana para la 1:1 a tres meses para 1:2. Sin embargo, para las relaciones 1.3 y 1:4 no hubo mejoras.

La importancia de agregar el exceso de monómero se comprobó al momento de intentar eliminarlo después de haber formado las partículas con lavados en metanol, ya que las partículas se precipitaron formando aglomerados de unas micras (micrografía de Figura 7.11), las cuales ya no se pudieron re-dispersar en cloroformo. La eliminación del monómero con el metanol lo comprobamos realizando los espectros UV-Vis de los lavados, sin embargo también se puede ir TOAB, el cual como se ha mencionado también funciona como pasivante, aunque esto no se puede corroborar por UV-Vis ya que el pico característico del TOAB se sobrelapa con la señal del monómero.

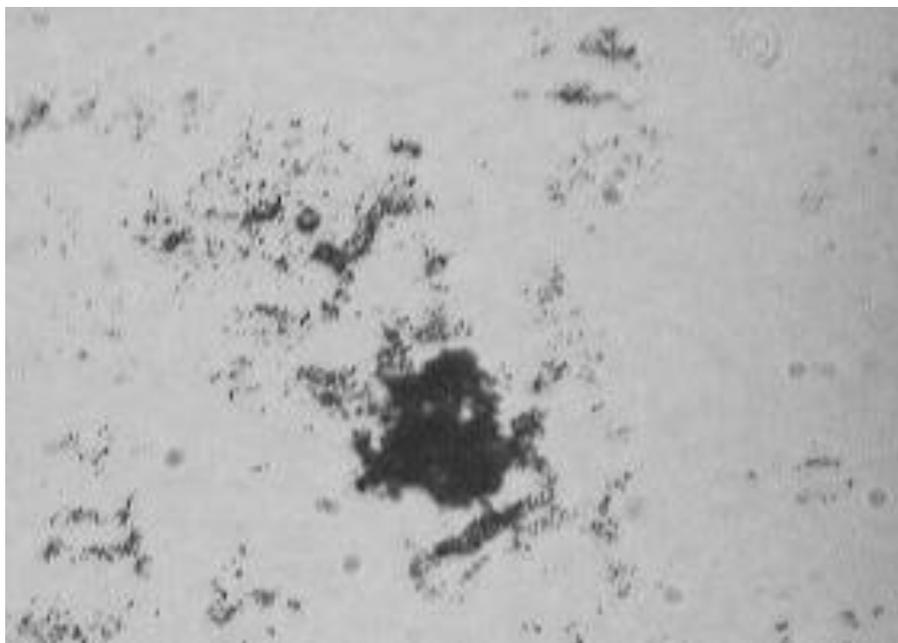


Figura 7. 11 Micrografía óptica de las nanopartículas Au(2P-sq3S) después de ser lavadas con metanol para eliminar el exceso de monómero.

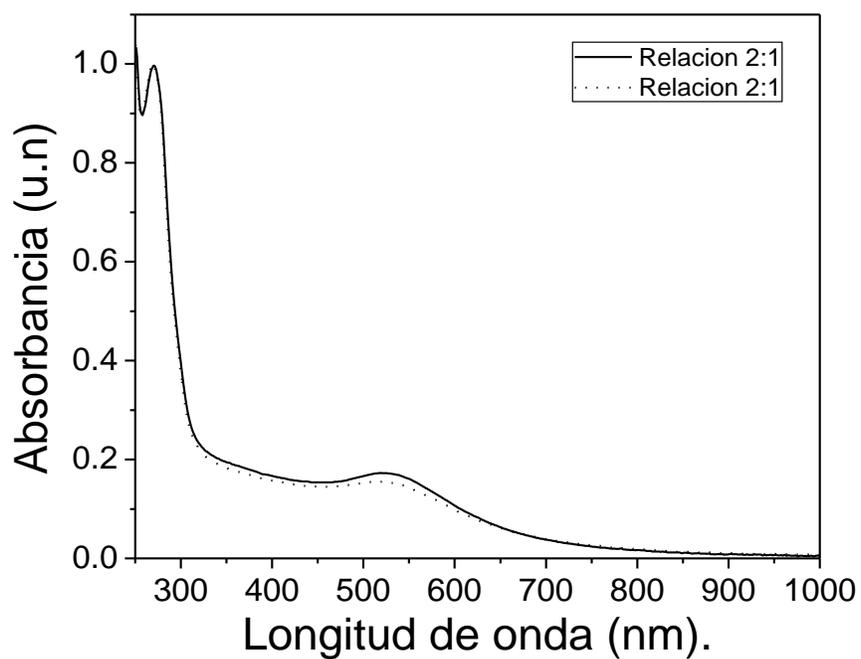


Figura 7. 12 Espectro de absorción de Au(2P-sq3S) comparando dos síntesis realizadas con la misma estequiometría.

Finalmente, después de haber llegado a que la relación molar 1:2 es la que da más estabilidad, se procedió a repetir la reacción varias veces para comprobar la reproducibilidad en las propiedades ópticas de las partículas. En la Figura 7.12 se reporta el espectro de absorción de dos diferentes síntesis realizadas con la mismas condiciones en la relación 1:2, donde apreciamos que el máximo así como el ancho de la banda del plasmón permanece constante, lo que nos indica reproducibilidad en la síntesis.

En la Figura 7.13 a) se presenta una micrografía característica de Au(2P-sq3S) donde se distinguen partículas aisladas de diferentes tamaños, así como algunos aglomerados. La distribución de tamaño (insertado) arroja un tamaño promedio de 6 nm con una desviación estándar de 4 nm, siendo las partículas más predominantes las de 2 nm, y no obteniendo nanopartículas mayores a los 20nm.

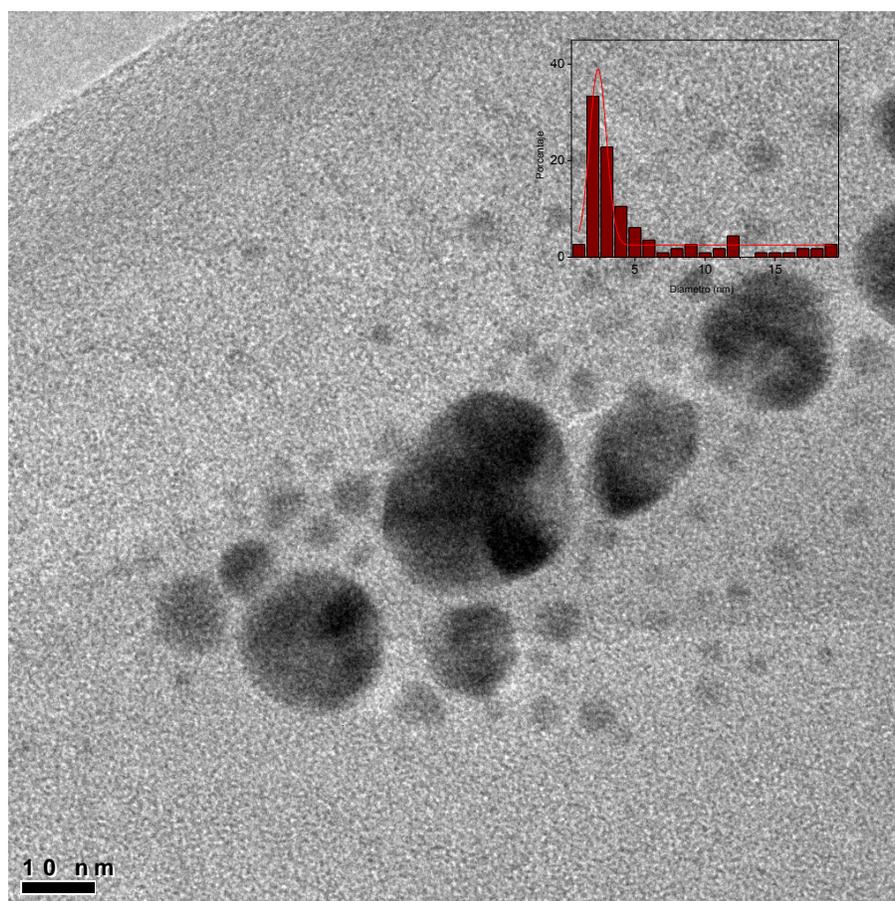
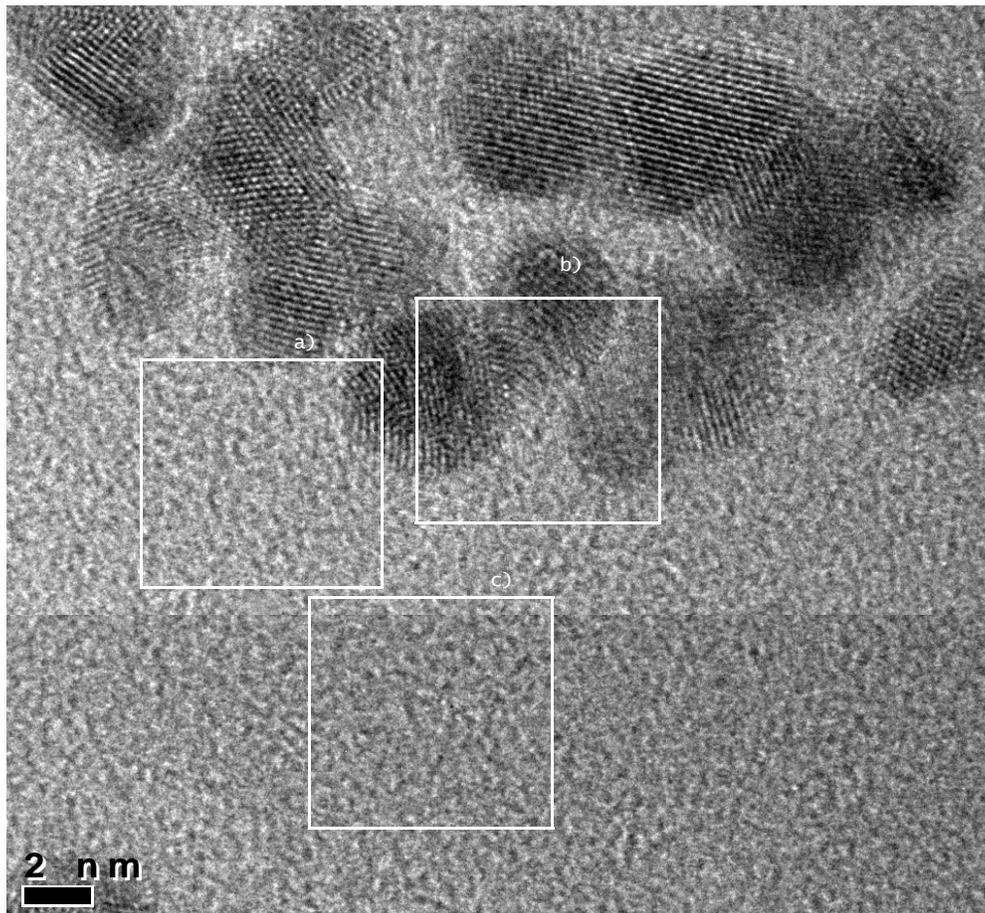
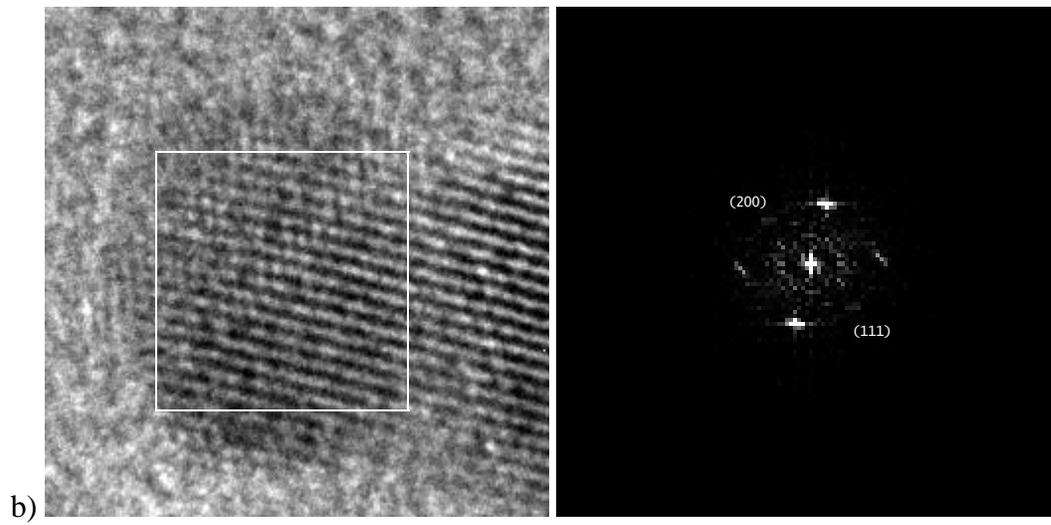
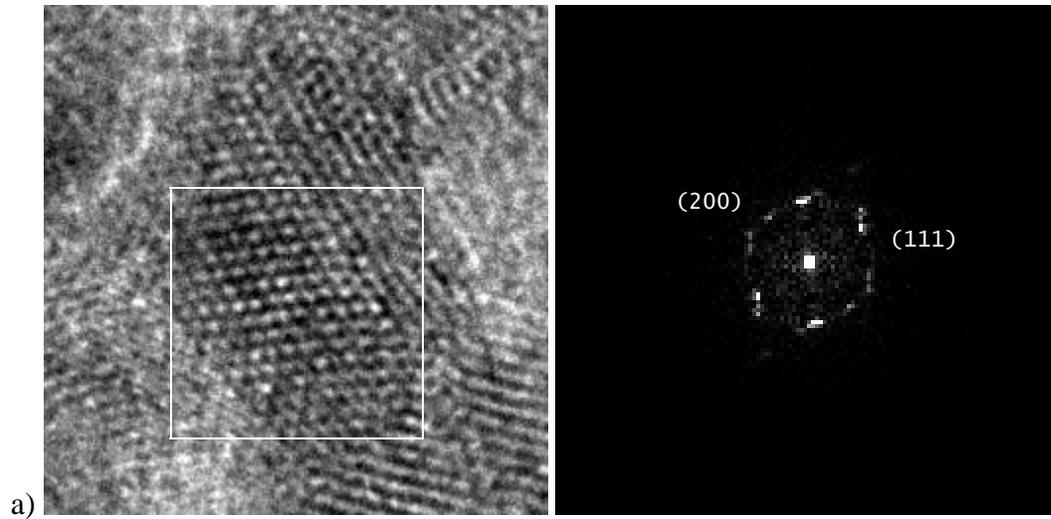


Figura 7. 13 Micrografía de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas Au(2P-sq3S) dispersadas en cloroformo y su distribución de tamaño (insertado).

En la Figura 7.14 se muestra la micrografía de alta resolución en la cual se analizan tres zonas indicadas como a,b,c. Cada una con sus respectivos aumentos y su patrón de difracción de electrones que se utiliza para determinar los índices de Miller (distancia hkl). En cada una de estas zonas observamos que las nanopartículas presentan una morfología hexagonal piramidal y el crecimiento se da en los planos cristalográficos (111) y (200), teniendo la coexistencia de estos planos en la mayoría de las nanopartículas.





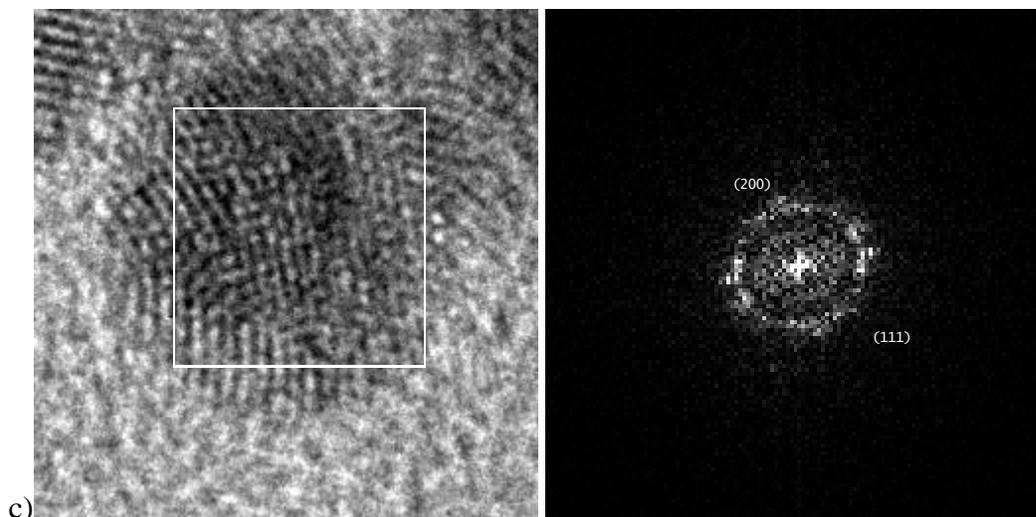


Figura 7. 14 Micrografía de alta resolución (HRTEM) de Au(2P-sq3S) donde se muestran tres zonas de análisis (a, b y c) y sus respectivos patrones de difracción de electrones para la determinación de los planos cristalográficos.

Con el fin de comprender si el monómero interactúa directamente con la superficie de las partículas de Au actuando como un pasivante o si es mediante el ión del TOAB que se conoce que también llega a actuar como pasivante, se realizaron análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de las partículas en solución. En la Figura 7.15 se reporta el espectro RMN ^1H correspondiente a: a) sistema Au(2P-sq3S), b) TOAB y c) 2P-sq3S. La señal atribuida a los metilenos vecinos al tioester y asignados con las letras (g,j) $\delta = 3.32$ ppm se traslapan con el protón cercano al nitrógeno del TOAB asignado con la letra q. Esto hace difícil corroborar si los azufres de la secuencia flexible realmente están interactuando con la nanopartícula, debido a que se esperaba un desplazamiento de esta señal que no es posible observar.

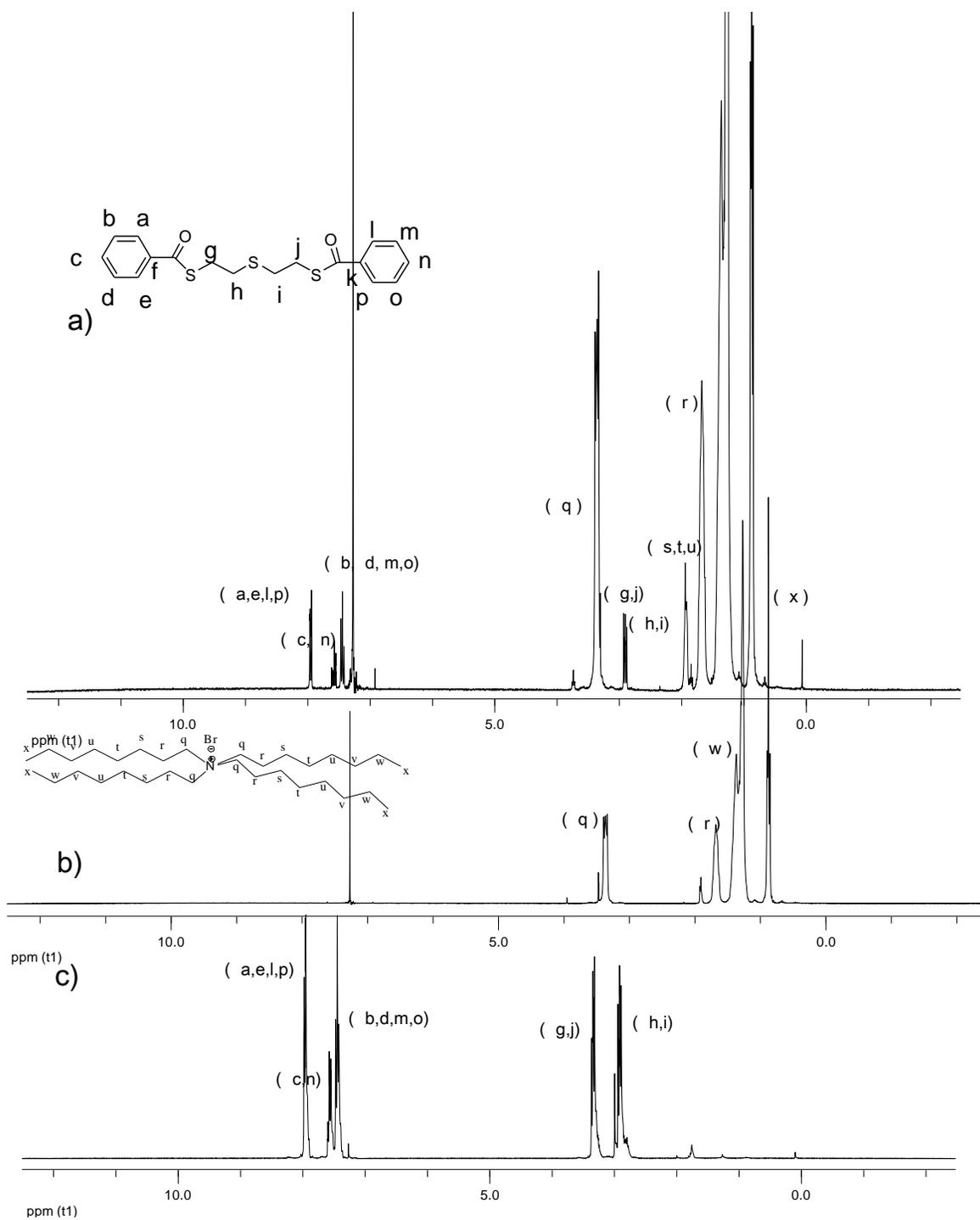


Figura 7. 15 Espectros de RMN ^1H de, a) Au(2P-sq3S), b) TOAB y c) monómero, 2P-sq3S.

Las señales asignadas con las letras (a,e,l,p,) son asignadas a los protones de los anillos aromáticos vecinos al tioester a $\delta = 7.9$ ppm, las letras (b,d,m,o) son asignadas a los

protones 3 y 5 de los anillos aromáticos con respecto al tioester que aparecen a $\delta = 7.6$ ppm, mientras que los protones en posición 4 con respecto al tioester son asignados con la letra (c,n) y aparecen a $\delta = 7.7$ ppm.

Anteriormente dijimos que los protones vecinos al tioester del monómero se traslapaban con los protones del TOAB, con la finalidad de comprobar que éstos no desaparecen fue necesario hacer un espectro HETCOR, Figura 7.16, donde se observa, la correlación entre el espectro de protón en el eje x y el espectro de carbono en el eje y. La correlación se presenta con la intersección de las señales asignadas como líneas en color azul para el 2P-sq3S y en rojo para el TOAB. Efectivamente se puede observar que aparecen las dos señales protón-carbón vecinas tanto de los vecinos al tioester como de los del tioéter, los cuales a su vez se traslapan con las señales del protón α N del TOAB. Se confirma por lo tanto las señales del monómero en la partícula pero sin cambio ni de intensidad ni de desplazamiento ni de multiplicidad.

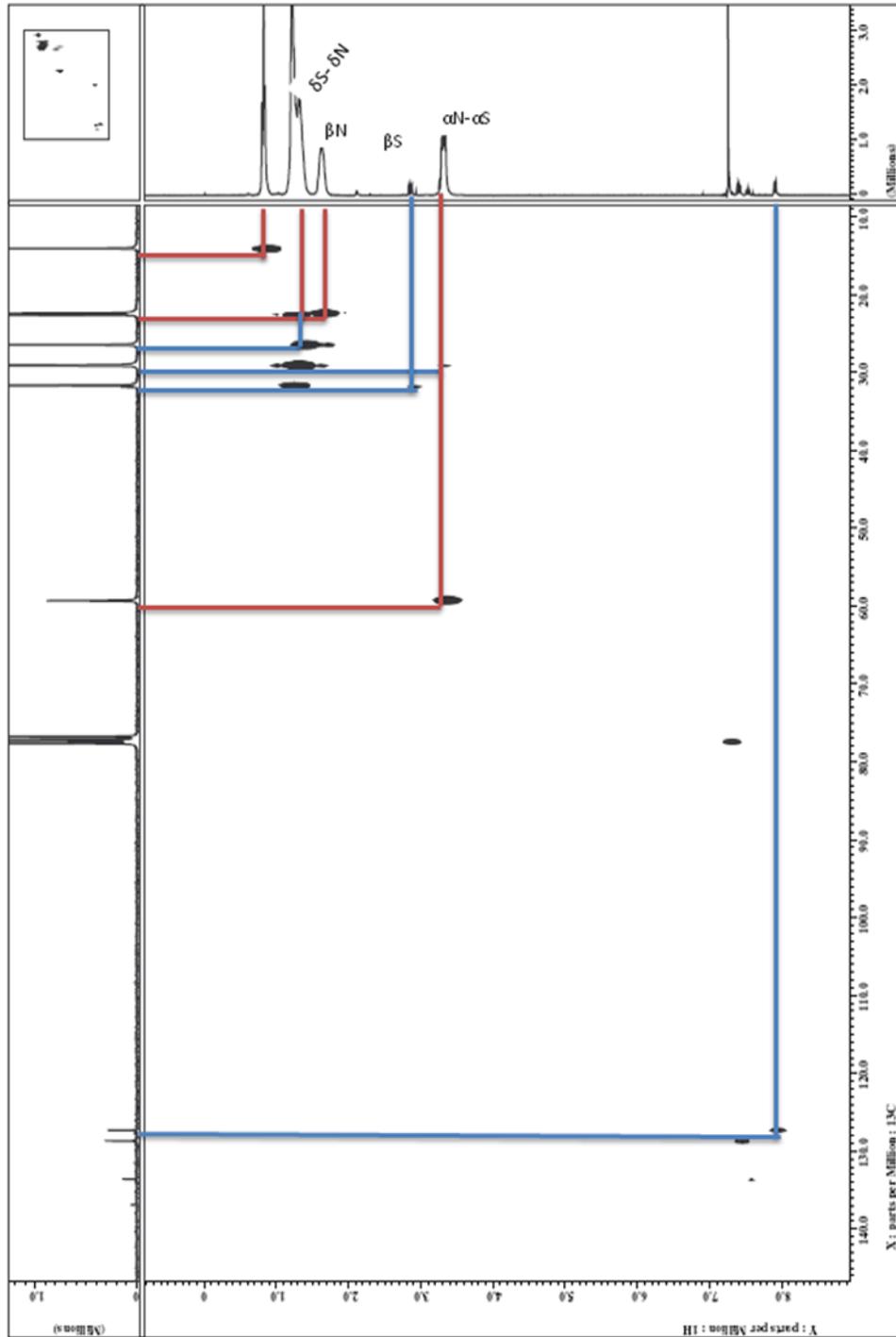


Figura 7. 16 Espectro de HETCOR de Au(2P-sq3S).

En lo que respecta al espectro de RMN ^{13}C de Au(2P-sq3S) (figura 7.17) no se observa también cambio alguno ni de desplazamiento ni alteración en intensidad de la señales correspondiente a los carbonos cercanos al azufres (indicados con la letra h,k i,j, $\delta= 31.4-29.2$ ppm) en comparación con el espectro del monómero, lo cual indica que los azufres no están interactuando directamente con la nanopartícula, sin embargo si se ve una disminución de intensidad del pico correspondiente al carbonilo del tioéster asignado con la letras (a,l) y que aparece en $\delta= 191.3$ ppm. Esta baja de intensidad se puede atribuir a la posible interacción que tiene este grupo ya sea con la nanopartícula o bien con el TOAB por interacciones tipo dipolo-dipolo. Sin embargo, en el espectro de la nanopartícula se observan todas las señales correspondientes al TOAB, lo que significa que la partícula está más bien pasiva con el TOAB y que el carbonilo del monómero interactúa más bien con el ión-contraión del TOAB. Este razonamiento, explicaría en buena medida la buena estabilización de las nanopartículas cuando se usa simultáneamente el monómero con el TOAB.

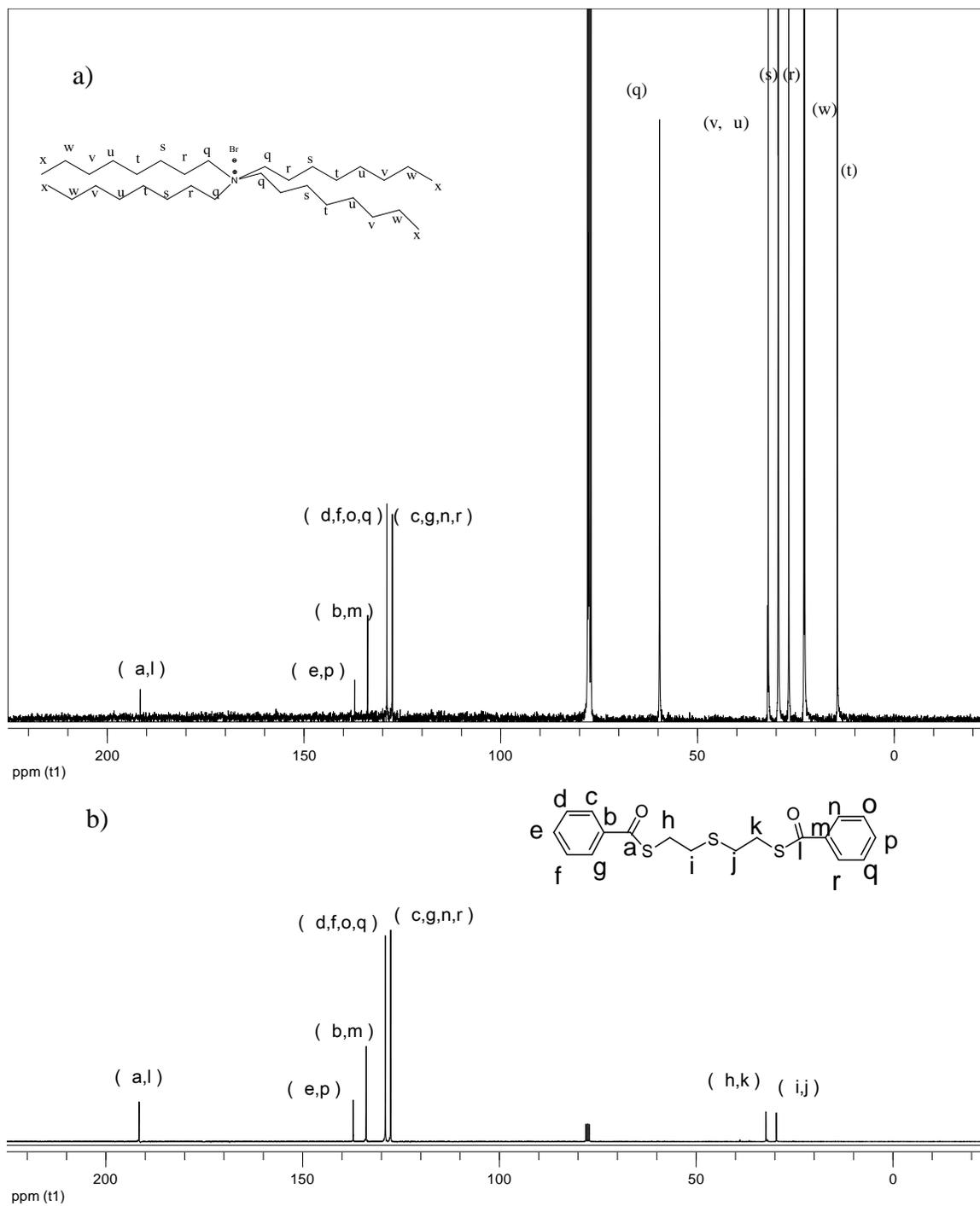


Figura 7. 17 Espectro RMN ^{13}C , a) Au(2P-sq3S), b) 2P-sq3S.

Bajo estos resultados de resonancia, la morfología del sistema se podría visualizar y explicar en base al modelo descrito en la figura 7.18. Conforme se van formando las nanopartículas, el TOAB las pasiva formando una primer capa, posteriormente el monómero interactúa con el ion-contraión del TOAB mediante cargas electrostáticas formando una segunda capa en la partícula y confiriéndole así la estabilidad que encontramos.

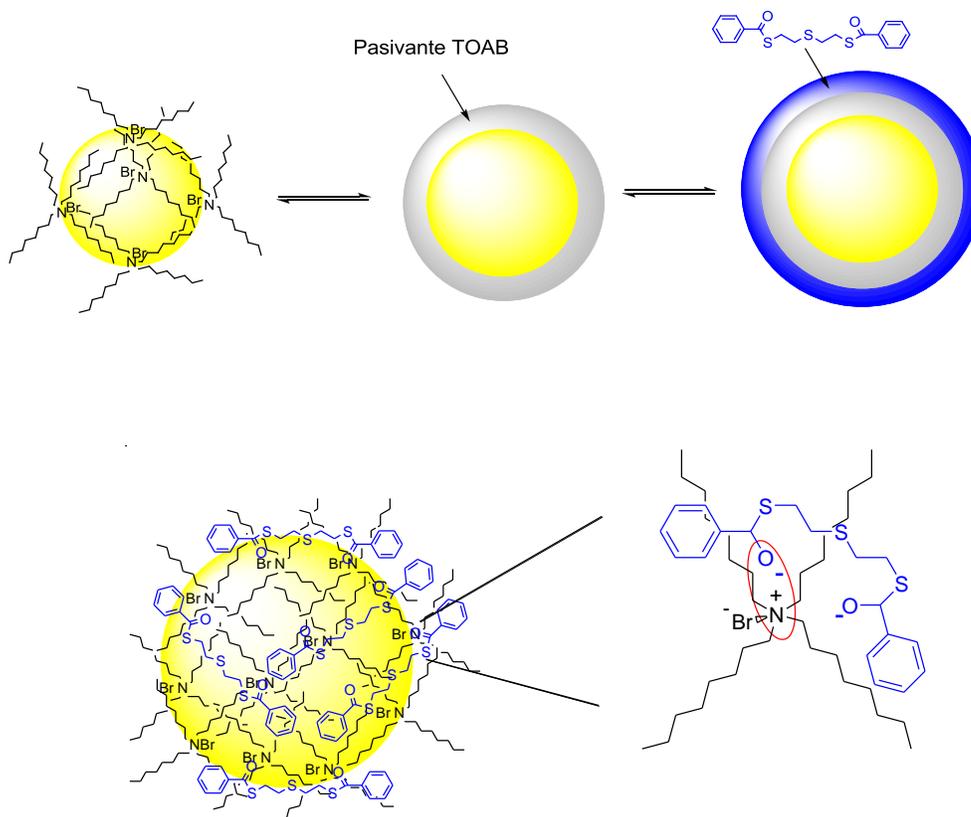


Figura 7. 18 Representación esquemática de la nanopartícula pasivada mediante el TOAB y el 2P-sq3S.

7.7 Síntesis de nanopartículas de Oro con el polímero pPET3OC12-sqS

7.8 Caracterización óptica.

Aplicando las condiciones de síntesis optimizadas en el compuesto de monómero al polímero se obtuvo Au(pPET3OC12-sqS) como una suspensión en cloroformo de color morado estable por un mes. La interacción entre polímero y partícula se espera que ocurra de la misma forma que se planteó para las partículas de monómero, es decir a través de interacciones dipolares entre el carbonilo de la secuencia flexible del pPET3OC12-sqS y el TOAB. En la figura 7.19, se muestra el espectro UV-Vis-cercano IR de la suspensión de partículas en cloroformo donde se observa el pico característico del plasmón con un máximo a 537nm y ancho de banda de 478 nm a 876 nm. También se observan dos picos a las mismas longitudes de onda de los que se presentan para el espectro del pPET3OC12-sqS en el mismo solvente, el cual se incluye en la figura 7.19 con fines de comparación. El pico con máximo de absorción a 400nm se atribuye a la transición electrónica HOMO→LUMO, mientras que el pico con un máximo a 335nm corresponde a la transición HOMO-1→LUMO[38]

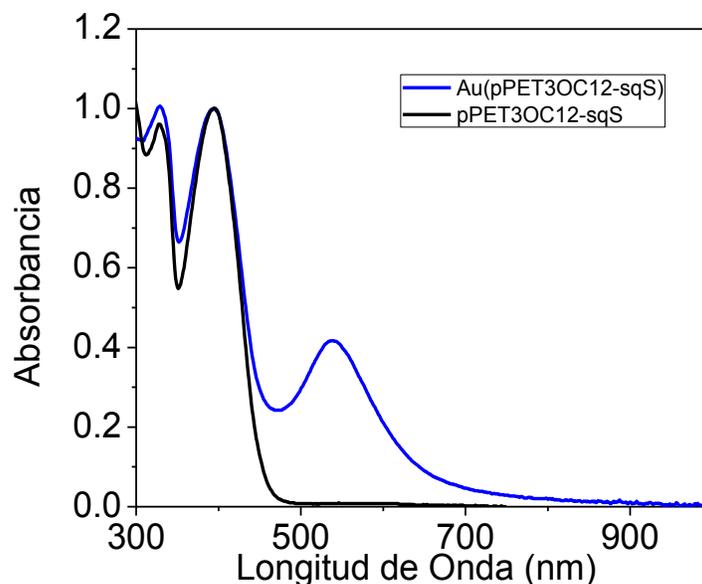


Figura 7. 19 Espectro UV-Vis-cercano IR de pPET3OC12-sqS y Au(pPET3OC12-sqS) en cloroformo.

En la figura 7.20 se observa que el máximo de absorbancia del plasmón está por debajo del máximo de emisión solar, por lo cual se podrían generar más estados de excitación en el polímero y por esto incrementar la eficiencia de la celda.

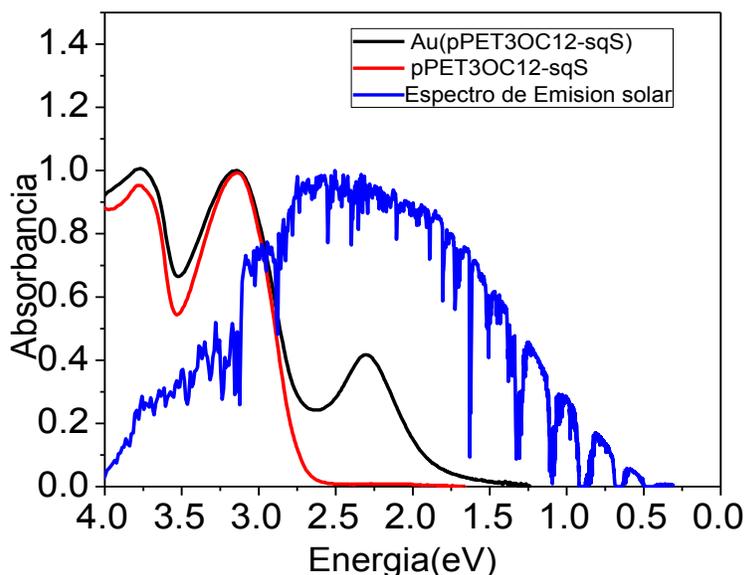


Figura 7. 20 Comparación del espectro de emisión solar con el espectro de absorción de pPET3OC12-sqS y Au(pPET3OC12-sqS).

En la figura 7.21 se muestra el espectro de fluorescencia del polímero y de las partículas en cloroformo. Se puede observar que en ambos casos el pico de fluorescencia se encuentra a 457 nm, sin ningún desplazamiento en cuanto a la longitud de onda o cambios en forma y ancho de la banda. Este resultado es congruente con el hecho que según el mecanismo de funcionalización planteado, la parte conjugada del polímero no se ve afectada por la incorporación de las partículas.

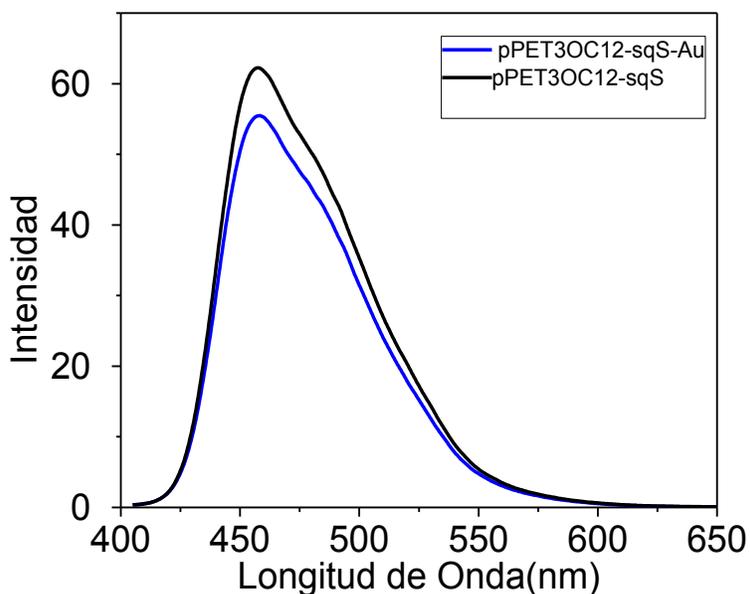


Figura 7. 21 Espectro de emisión de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS en cloroformo.

En esta figura se puede ver, sin embargo que la intensidad disminuye así como se comprueba cuantitativamente por el valor de rendimiento cuántico ϕ que pasa de 0.51 para el pPET3OC12-sqS a 0.29 para Au(pPET3OC12-sqS), tabla 2. Este comportamiento se debe a fenómenos de re-absorción de los fotones emitidos debido al solapamiento entre la emisión del polímero y la absorción de las partículas (pico del plasmón) como se puede ver claramente en la figura 7.22, en donde la región en color rojo representa este solapamiento. Este fenómeno se denomina transferencia de energía y se ha reportado previamente para otros compositos de nanopartículas metálicas y cromóforos [28]. Cabe señalar que esta propiedad es importante para aplicaciones en celdas solares donde se requiere que la luz de excitación (iluminación) sea absorbida en lugar de perderse en emisión.

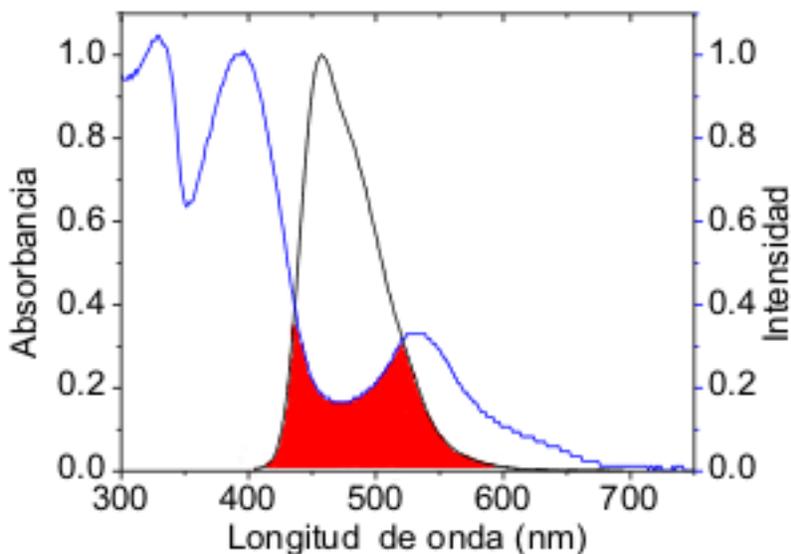


Figura 7. 22 Espectro de de absorción (azul) y de emisión (negro) para el compuesto Au (pPET3OC12-sqS) en cloroformo.

Como se puede observar de la tabla 2, la banda gap obtenida a partir del espectro UV-Vis-cercano IR se reduce pasando del polímero al compuesto, sugiriendo que la incorporación de las partículas incrementa la conductividad eléctrica, aunque sin embargo ambos materiales quedan en el rango de los semiconductores, lo cual es un requerimiento indispensable para su aplicación en celdas solares.

Tabla 2. Propiedades ópticas de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS en cloroformo.

	$\lambda_{abs.}$ (nm)	E_g (eV).	$\lambda_{emis.}$ (nm)	Φ^*
Au(pPET3OC12-sqS)	394, 532	1.91	457	0.29
pPET3OC12-sqS	394	2.67	457	0.51

*fotones emitidos por fotón inyectado

En la figura 7.23 se muestra el espectro de excitación de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS en cloroformo. Ambos espectros son muy similares a los espectros de

absorción de la solución de pPET3OC12-sqS, lo que está en acuerdo con el hecho que la emisión se debe en ambos casos al polímero. Los dos picos principales a 326 nm y 393 nm se atribuyen por lo tanto a la transición HOMO-1→LUMO y a la transición HOMO-LUMO, la diferencia de unos cuantos nanómetros entre los valores obtenidos por espectroscopia UV-Vis y los de excitación (por espectroscopia de fluorescencia) son debidos a diferencias entre los dos equipos y técnicas. El pico a 453 nm corresponde a la emisión teniendo una menor intensidad para el compuesto de acuerdo al menor valor de ϵ .

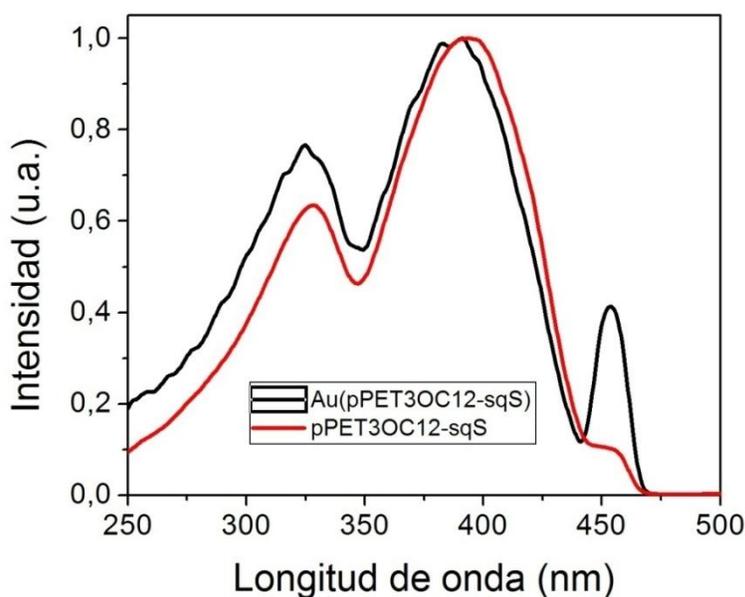


Figura 7. 23 Espectro de excitación de Au(pPET3OC12-sqS) y de pPET3OC12-sqS en cloroformo

7.9 Caracterización morfológica.

De acuerdo al estudio por microscopía electrónica de alta resolución, la morfología de las nanopartículas es de tipo hexagonal piramidal al igual que la obtenida en el caso del monómero Au(2P-sq3S). El análisis cristalográfico revela un crecimiento para algunas nanopartículas en los planos (222) y (111) (figura 7.6a), y para otras en los planos (200) y (111) (figura 7.24).

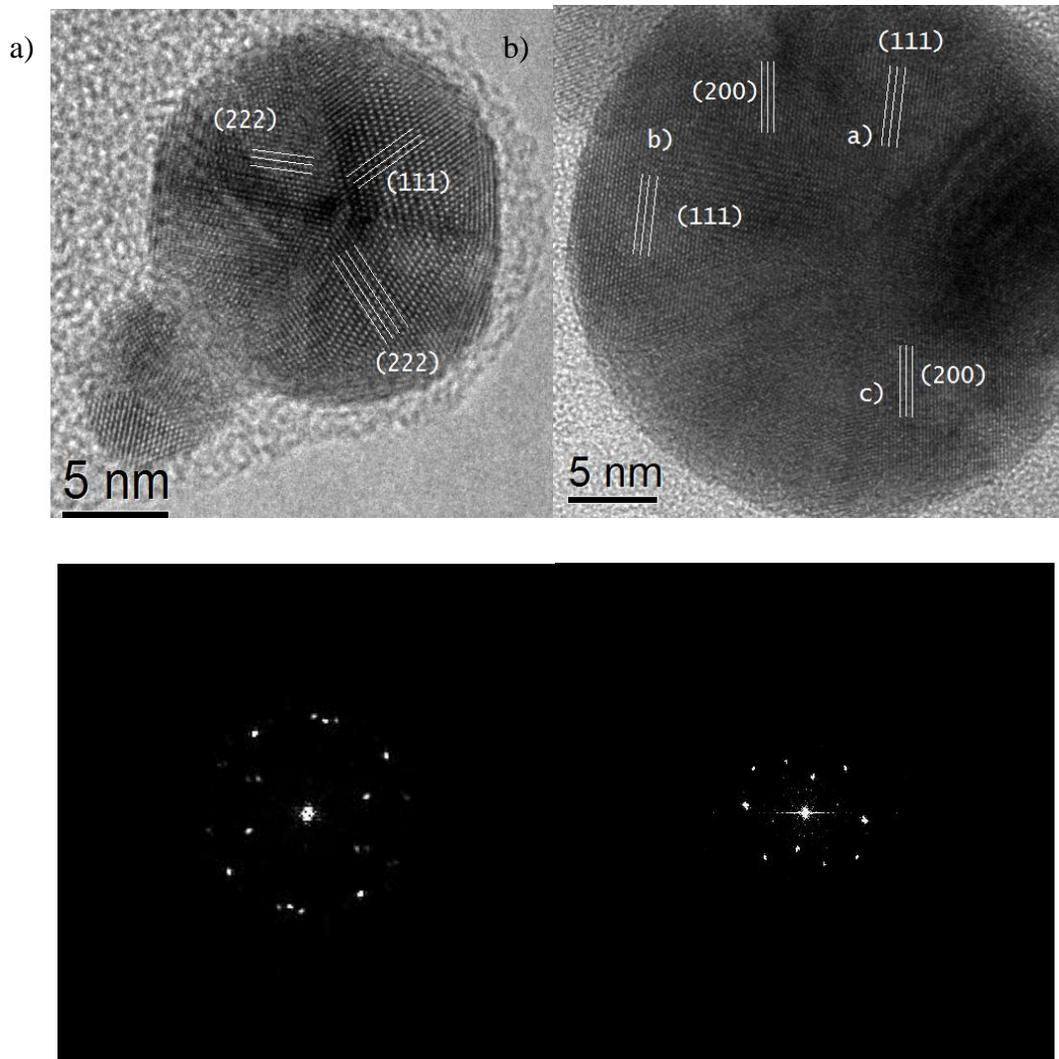


Figura 7. 24 Micrografía electrónica de alta resolución (HRTEM) de Au(pPET3OC12-sqS) donde se muestran tres zonas de análisis, con sus respectivos planos de difracción para ambas imágenes.

Particularmente en la figura 7.24b se analizaron tres regiones, en todas permanece la morfología hexagonal piramidal pero el crecimiento para la zona a) es en el plano (200), mientras que en la zona b) se presenta la coexistencia de los planos (200) y (111), y el crecimiento en la zona c) se da en el plano (200).

De la Figura 7.25, se puede deducir que se forman partículas muy pequeñas cuya distribución de tamaño (insertado) arroja un promedio de 4nm con una desviación estándar de 2.3nm, junto con partículas de 8nm; y muy pocas nanopartículas mayores a los 20nm.

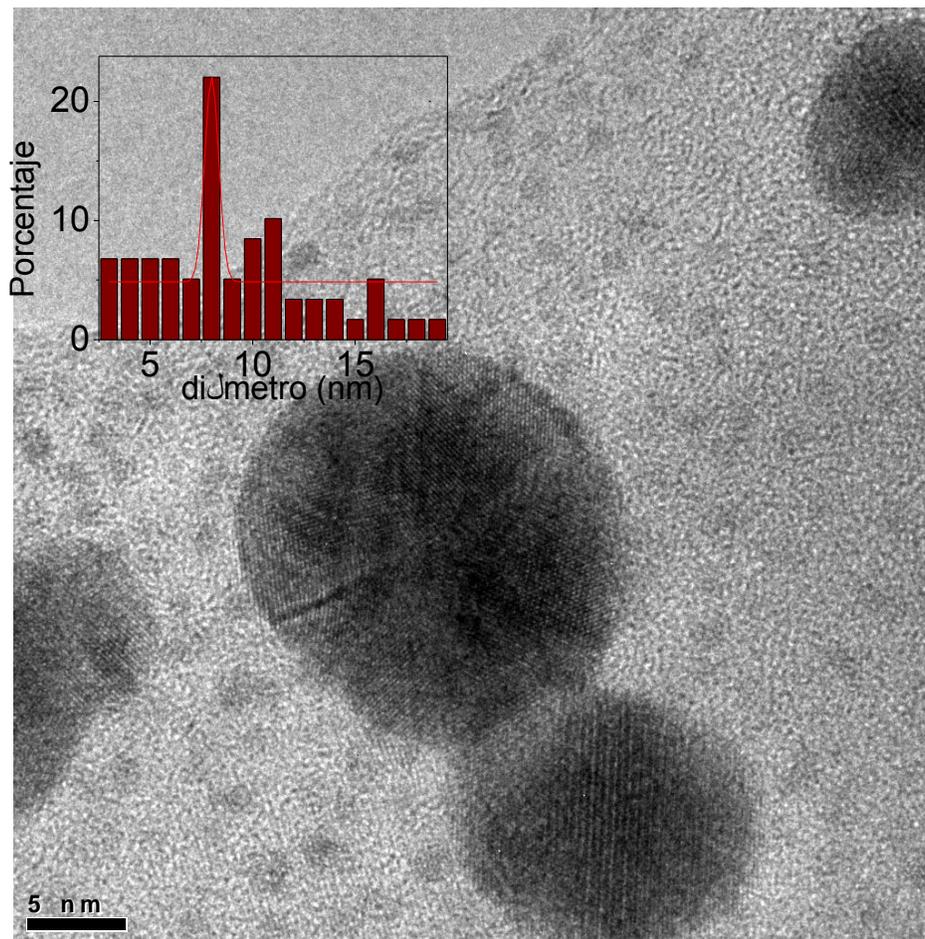


Figura 7. 25 Micrografía electrónica de alta resolución (HRTEM) de Au(pPET3OC12-sqS)

7.10 Caracterización en Película.

7.10.1 Caracterización óptica

En la Figura 7.26, se muestra el espectro de UV-Vis-cercano IR de la película de Au(pPET3OC12-sqS) donde se observa el pico característico del plasmón con un máximo a 532nm y ancho de banda de 437nm a 712nm. También se observan dos picos a las mismas longitudes de onda de los que se presentan para el espectro de la película de pPET3OC12-sqS, el cual se incluye en la figura 7.26 con fines de comparación. El pico con un máximo de absorción a 400nm se atribuye a la transición electrónica HOMO→LUMO, mientras el pico con un máximo a 335nm corresponde a la transición HOMO-1→LUMO.

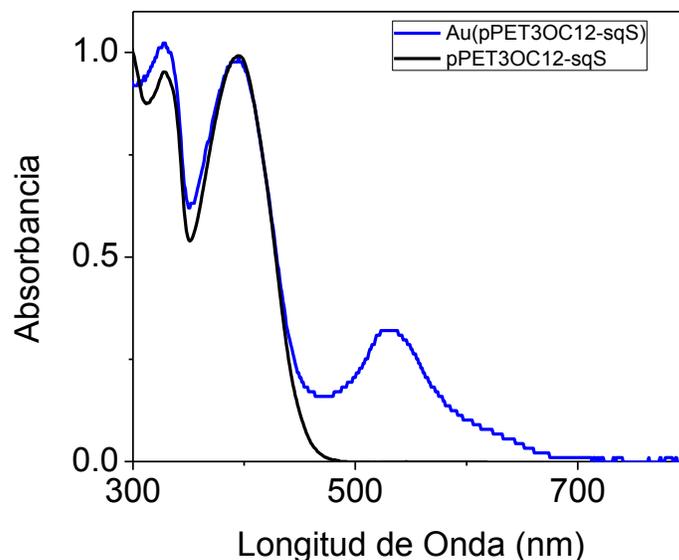


Figura 7. 26 Espectro UV-Vis de Películas de pPET3OC12-sqS y su compuesto Au(pPET3OC12-sqS).

Para obtener el valor cuantitativo de la emisión en película, se realizó el estudio de fotoluminiscencia. En la figura 7.27 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para las películas de pPET3OC12-sqS y Au(pPET3OC12-sqS). En ambos casos se presenta una banda ancha cuyo máximo es de 482nm para el Au(pPET3OC12-sqS), mientras que para el pPET3OC12-sqS es de 520nm. El espesor es comparable para las dos muestras y la conjugación intra-cadena (es decir a lo largo de cada molécula) no se ve afectada por la partícula según lo observado en las soluciones. Por consiguiente, este desplazamiento hipsocrómico para la muestra del compuesto con respecto a la del polímero, podría sugerir un acomodo diferente del pPET3OC12-sqS en la película del compuesto, el cual afecta la conjugación inter-cadena (es decir la que se presenta en estado sólido a causa de saltos electrónicos entre cadenas conjugadas de diferentes moléculas).

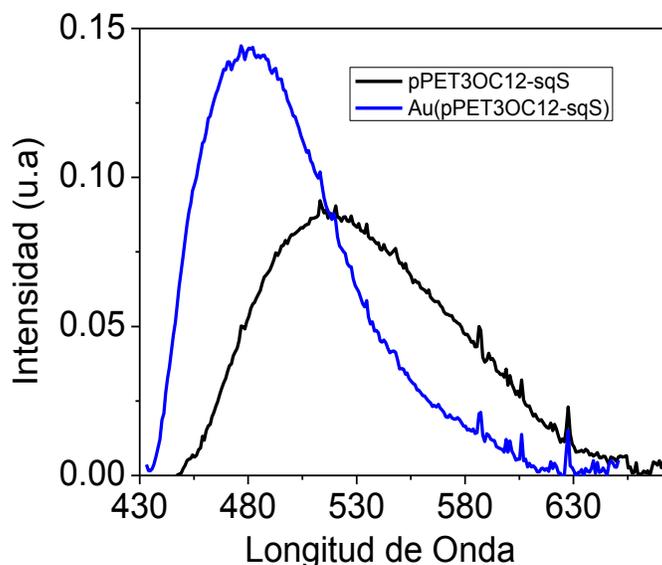


Figura 7. 27 Espectro de fotoluminiscencia de películas de pPET3OC12-sqS y su compuesto Au(pPET3OC12-sqS).

La banda gap óptica en película (tabla 3) disminuye pasando del pPET3OC12-sqS al Au(pPET3OC12-sqS), lo cual indica que se mantiene el efecto observado para la suspensión es decir un incremento de conductividad eléctrica al incorporar las partículas aún cuando ambos materiales, polímero y compuesto, quedan en el rango de semiconductores. En cuanto al rendimiento cuántico de fotoluminiscencia η , se observa un aumento en contra de la disminución esperada según el fenómeno de transferencia de energía. Resultados similares se han reportado para películas de composites de partículas con cromóforos en las cuales las partículas dan lugar a aglomerados grandes [1]. En estos casos, se presenta un fenómeno opuesto a la transferencia de energía denominado “Surface Enhancement Fluorescence” es decir hay un incremento en la emisión debida a la resonancia de electrones de superficie del plasmón, el compuesto se comporta como una película de un cromóforo depositada en una superficie metálica.

Tabla 3. Propiedades ópticas de Au(pPET3OC12-sqS) y de pPET3OC12-sqS en película.

	λ_{abs} (nm)	E_{gap} (eV)	λ_{emis} (nm)	η
Au(pPET3OC12-sqS)	400, 532	1.87	482	0.27
pPET3OC12-sqS	400	2.65	520	0.21

El estudio morfológico de las películas fue realizado por AFM en modo tapping, como se puede observar en la Figura 7.28. La película de Au(pPET3OC12-sqS) presenta la coexistencia de una capa homogénea y aglomerados muy grandes es decir una morfología granular como la del pPET3OC12-sqS (Figura 7.29). Sin embargo, los aglomerados son mucho más grandes con tamaños promedio que van 370 nm a 474 nm de diámetro, y son dispersos en la superficie de forma más irregular que en el caso del polímero. Así mismo, comparando las respectivas imágenes tridimensionales, se puede deducir que las alturas de estos aglomerados son mayores para la película del compuesto, lo cual se refleja en un incremento de la rugosidad media cuadrática (R_{sq}) de 3.53nm para el pPET3OC12-sqS y de 7.139nm para el compuesto.

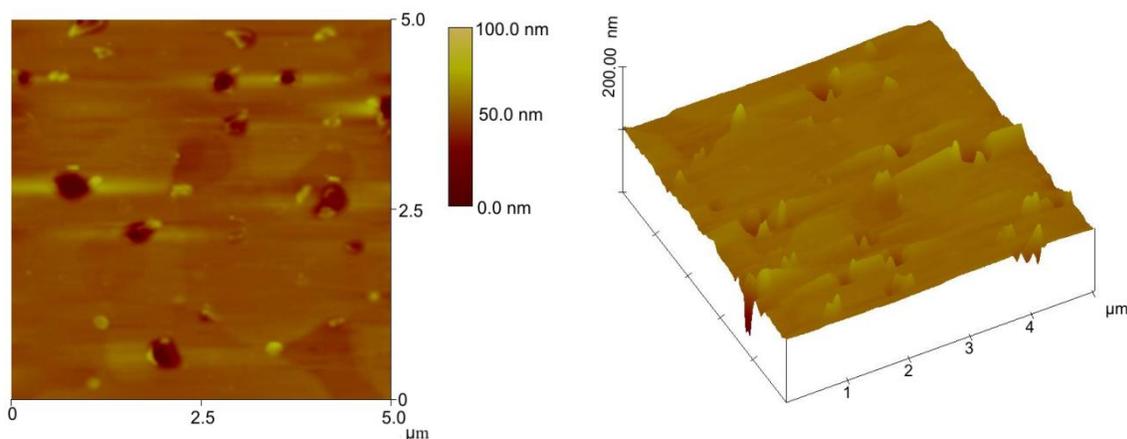


Figura 7. 28 Imágenes de AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) de una película de Au(pPET3OC12-sqS).

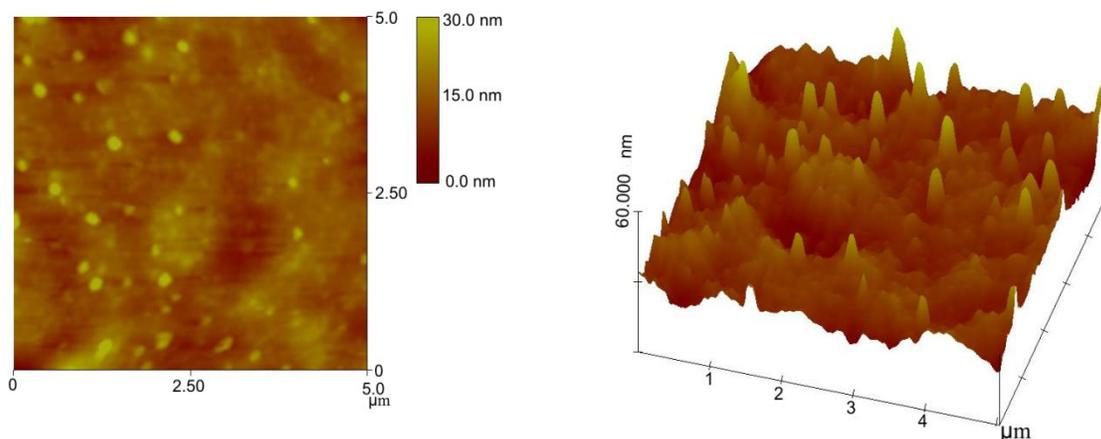


Figura 7. 29 Imágenes de AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) de una película de pPET3OC12-sqS.

De este análisis, es evidente que la morfología de las películas se ve afectada por la presencia de las partículas en donde los aglomerados que se forman por las interacciones π - π intercadena del pPET3OC12-sqS crecen en presencia de las partículas. Este resultado respalda los resultados ópticos ya que debido al tamaño de estos aglomerados, efectivamente la película del compuesto podría comportarse desde el punto de vista óptico como una capa de un cromóforo (el polímero) depositada arriba de una superficie metálica provocando el desplazamiento hipsocromico del pico de emisión y el incremento en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia.

7.10.2 Voltametría Cíclica

Se llevó a cabo la voltametría cíclica en películas depositadas en láminas de vidrio recubiertas de ITO como electrodo de trabajo. En la figura 7.30 se reporta el voltagrama de oxido-reducción tanto del pPET3OC12-sqS como del compuesto Au(pPET3Oc12-sqS). En ambos casos se pueden observar dos picos de oxidación que pueden ser asociados con la remoción de uno (primer pico) y dos (segundo pico) electrones, es decir con la formación de un polarón y luego de un bipolarón [46]. También se puede ver un incremento de

intensidad en el pico de reducción del compuesto respecto al del polímero, esto se atribuye a que el oro metálico provoca una mayor conducción de electrones, y que está en acuerdo con el incremento de conductividad. Sin embargo, en ambos casos es notorio que es más fácil oxidarlos que reducirlos como se ha reportado previamente para otros polímeros conjugados del tipo fenilnetileno.

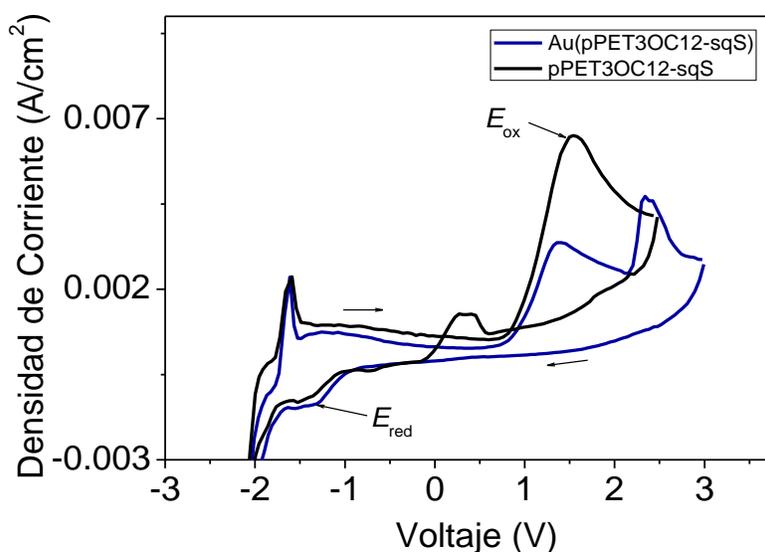


Figura 7. 30 Voltagrama de películas de pPET3OC12-sqS y su compuesto Au(pPET3OC12-sqS) mostrando sus potenciales Oxido-Reducción al máximo.

En la tabla 4 se reportan los valores de potencial de oxidación y de reducción, los niveles HOMO y LUMO obtenidos a partir de estos potenciales y la banda gap electroquímica. Se puede observar que los valores de potencial de oxidación disminuyen para el compuesto, es decir se crean bipolarones a un menor voltaje lo que hace que sea más fácil crearlos. Se observa que también hay una disminución en la banda gap electroquímica del compuesto respecto a la del polímero y que va en acuerdo con la tendencia observada por espectroscopia UV-Vis.

Tabla 4. Características electroquímicas determinadas de los voltagramas de las películas de Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sq.

	(V)	(V)	(V)	(V)	HOMO Onset (eV)	HOMO Max (eV)	LUMO Onset (eV)	LUMO Max (eV)	(eV)	(eV)	E_{gap} medio*
Au(pPET3OC12-sqS)	1.00	1.36	-1.34	-0.80	-5.53	-6.16	-3.46	-3.98	2.07	2.18	2.12
pPET3OC12-sqS	0.84	1.63	-1.54	-1.03	-5.64	-6.43	-3.26	-3.77	2.38	2.66	2.52

* Promedio entre el valor medido al onset y el valor medido al máximo

Los valores obtenidos de la banda gap óptica y electroquímica, si bien tienen la misma tendencia, sin embargo en el caso de la electroquímica los valores son mayores, ya que como es conocido en el cálculo de la banda gap óptica no se toma en cuenta la energía de la formación-disociación del excitón.[47]

7.11 Celdas Solares.

Las celdas solares fabricadas fueron del tipo bulk heterojunction (heterojunción en masa), es decir mezcla física de los materiales con carácter electrón donador y electrón aceptor. En la figura 7.31 se muestra el esquema que se utilizó en la fabricación de la celda.

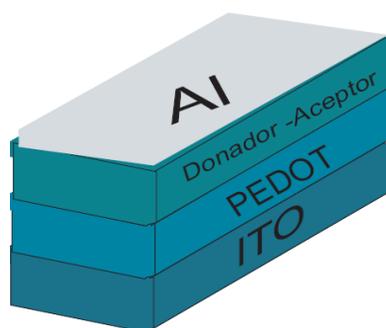


Figura 7. 31 Estructura física utilizada en la construcción de las celdas solares.

Según este diseño de fabricación, la primera capa de PEDOT:PSS actúa como modulador de huecos para reducir las barreras energéticas del lado del ánodo;

ITO⁴. Del lado del cátodo, no se depositó alguna capa ya que generalmente las diferencias energéticas entre cátodo y LUMO del electrón aceptor no son tan altas como las del ánodo al HOMO del electrón donador. Como material electrón donador se está considerando el pPET3OC12-sqS o el composito. Como material electrón aceptor, el PCBM cuya estructura se reporta a continuación.

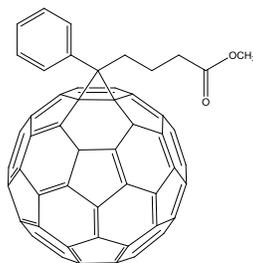


Figura 7. 32 Estructura química del PCBM.

En la realización de los dispositivos utilizamos dos diferentes relaciones entre donador y aceptor, 1:3 y 2:3, según lo reportado normalmente para celdas de mezclas de fulereno/polímeros conjugados para que se obtenga percolación de una fase en la otra según el modelo de heterojunción en masa [48]. El simulador solar que se utilizo tiene un filtro solar tipo AM 1.5 que tiene una distribución espectral equivalente a la del sol en la tierra con una incidencia de 48.2 ° [49].

En la Figura 7.33, se muestra el espectro de absorción de pPET3OC12-sqS:PCBM y Au(pPET3OC12-sqS):PCBM con la mezcla 1:3 donde se observa solamente un pico con un máximo a 322nm que podría atribuirse a la transición HOMO-1 → LUMO del polímero aunque también puede ser atribuida a transiciones electrónicas del PCBM. De 400nm a 900 nm se presenta una absorción muy amplia donde ya no se puede distinguir ni el plasmón, ni las bandas del polímero, lo cual indica que hay interacciones electrónicas en el estado electrónico basal entre el electrón donador y el electrón aceptor. Sin embargo en la mezcla con el composito, la absorción en la región visible es mayor a la de la mezcla de

⁴ Diferencia energética entre función de trabajo del ánodo y HOMO del electrón donador

PCBM con el polímero, lo cual es un dato importante en vista de la aplicación como se ha explicado anteriormente.

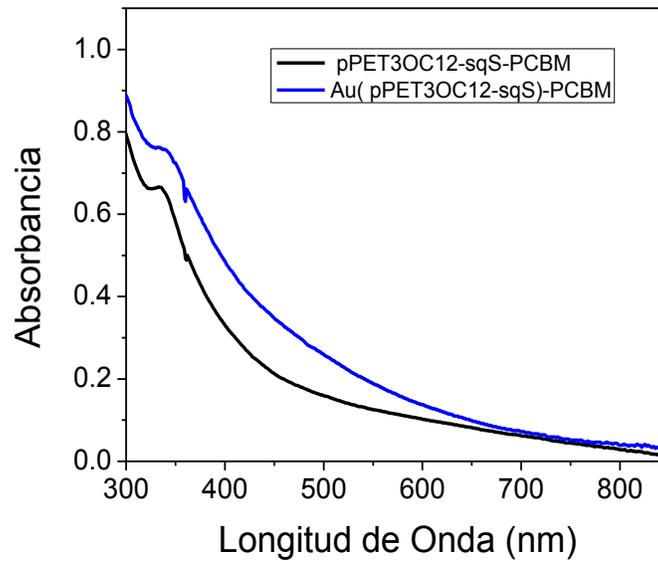


Figura 7. 33 Espectro UV-vis-cercano IR de pPET3OC12-sqS:PCBM y Au(pPET3OC12-sqS):PCBM 1:3.

En la Figura 7.34 se observan las curvas corriente-voltaje para las cuatro celdas y los datos característicos se resumen en la tabla 5.

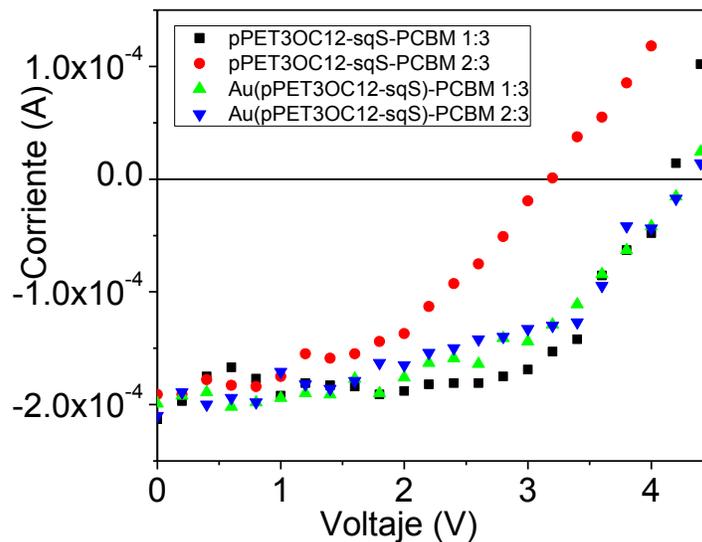


Figura 7. 34 Curva corriente-voltaje para las celdas Au(pPET3OC12-sqS) -PCBM y pPET3OC12-sqS-PCBM.

De la tabla 5 se pueden deducir las siguientes observaciones: 1) la eficiencia de los dispositivos es baja; 2) los valores de eficiencia, corriente de saturación y de máximo no presentan una tendencia clara entre celdas de polímero y de partículas. En este aspecto, por ejemplo hubiéramos esperado una mejora al pasar de las celdas de pPET3OC12-sqS a las del composito según lo que se ha observado en las propiedades ópticas y electroquímicas. Esto se cumple para la composición de 2:3 con respecto al fullereno pero no para la de 1:3. 3) Los Voc fueron mayores para el composito que para la celda de pPET3OC12-sqS, lo cual va en contra de lo esperado desde el punto de vista energético, ya que estos son proporcionales a la diferencia energética entre el nivel LUMO del aceptor y el nivel HOMO del donador [49], la cual es de 1.88 eV para el composito y de 2.15 eV para el polímero (diagrama de energías de Figura 7.35).⁵

Tabla 5. Parámetros característicos de las celdas solares.

	Isc (10 ⁻⁴ A)	Voc (V)	Vmax (V)	Imax (10 ⁻⁴ A)	Potencia (10 ⁻⁴ W)	Eficiencia (10 ⁻⁵ %)	Factor de llenado
pPET3OC12-sqS-PCBM 1:3	2.17	4.14	3.21	1.56	5.01	2.56	0.55
pPET3OC12-sqS-PCBM 2:3	1.91	3.19	1.87	1.39	2.60	1.33	0.42
Au(pPET3OC12-sqS)-PCBM 1:3	1.98	4.26	3.30	1.18	3.90	1.99	0.46
Au(pPET3OC12-sqS)-PCBM 2:3	2.09	4.31	3.42	1.29	4.41	2.25	0.49

⁵ Para la construcción del diagrama de energía de Figura 7.35, se tomo en cuenta los valores de potencial leídos al máximo de tabla 3 ya que se han reportado ser los más exactos para sistemas no ideales (sistemas polidispersos y no libres de defectos) como nuestro polímero [5]

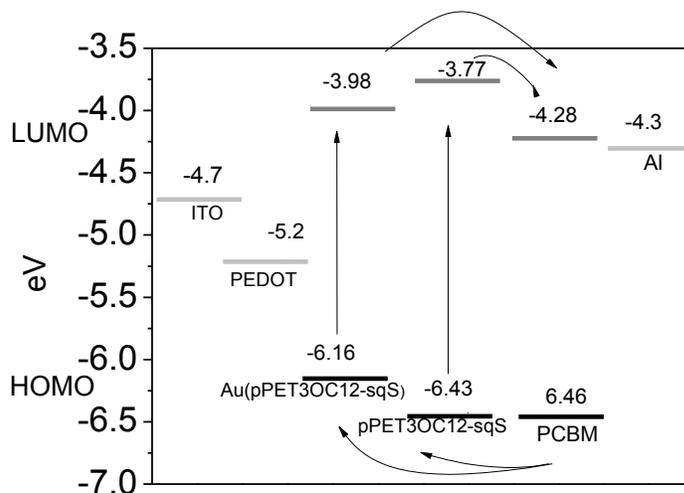
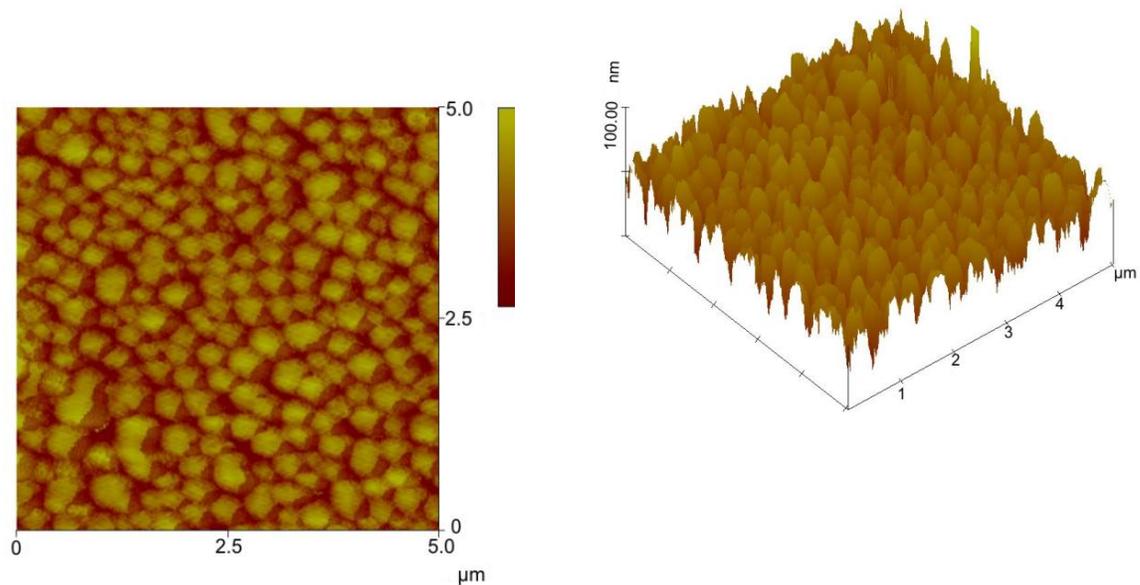


Figura 7. 35 Diagrama de energías tomando en cuenta los valores HOMO max y LUMO max obtenido por Voltametría cíclica.

Como se explicó en los antecedentes, el efecto fotovoltaico se da en celdas orgánicas a través de cuatro etapas; 1) absorción de fotones, 2) difusión del excitón en una región donde pueda haber 3) separación de cargas, 4) transporte de las cargas a los electrodos. En base a eso y a los resultados ópticos, el composito cumple con el primer requisito de forma más satisfactoria que el pPET3OC12-sqS ya que absorbe en la región de máxima iluminación solar, mientras que el polímero solo absorbe una parte muy limitada de ésta (en el UV-azul). En cuanto a la difusión del excitón, se conoce que en polímeros conjugados la distancia de difusión es típicamente menor a 20 nm [50]. En este aspecto, es muy relevante la morfología de la capa activa, la cual depende de la relación entre electrón donador y electrón aceptor, de la solubilidad de ambos en el solvente utilizado para formar las películas, en las condiciones (velocidad de rotación, tratamiento superficial del sustrato, solvente, concentración de la solución) para la depositación que se haga, como en nuestro caso, por spin coating. Para ello, se realizó un análisis morfológico de las capas activas en mezcla de 1:3 por AFM (Figura 7.36). La morfología de la muestra de pPET3OC12:sqS-PCBM es de tipo granular de forma similar a lo observado en las películas del polímero teniendo una distancia entre granos de 0.2387 μm y una rugosidad cuadrática promedio de 3.013 nm. La película de Au(pPET3OC12-sqS)-PCBM muestra más bien una morfología de “placas” con un ancho promedio de 500 nm y con una distancia entre sí de 0.407 μm . Si

asumimos que estas estructuras correspondan a una micro-separación de fase como se ha observado para mezclas de PCBM con otros polímeros conjugados [6][51], esta distancia es superior a la distancia que tiene que recurrir el excitón para difundirse en la capa activa, lo cual podría explicar la menor eficiencia del dispositivo obtenido con esta mezcla con respecto a la del polímero. En este aspecto, el estudio morfológico de las películas obtenidas con relación 2:3 con el PCBM queda pendiente ya que en ese caso, la eficiencia de la celda fue mayor para el compuesto. Por otra parte, también será importante tomar en cuenta estudios morfológicos por microscopía de tunelamiento y SEM en sección para tener una idea de la organización de los materiales electrón aceptor/electrón donador a nivel nano y en dirección perpendicular al substrato es decir en la dirección de flujo de las cargas, así como estudios con otros solventes como clorobenceno, ya que la literatura muestra que el PCBM se disuelve mejor en este solvente, lo que ayuda a disminuir la micro-separación de fases (100nm) y con esto aumentar la eficiencia. [52]

a)



b)

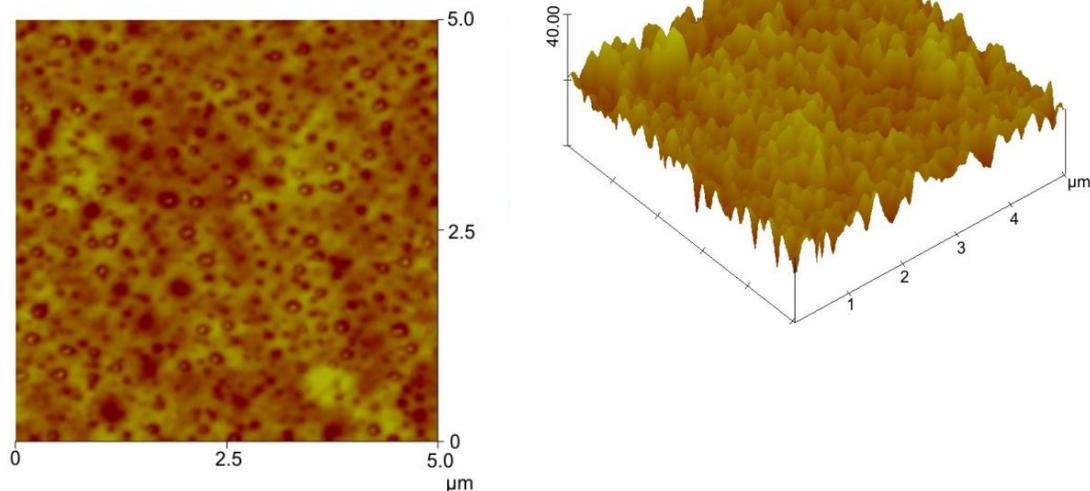


Figura 7. 36 Imágenes AFM 2D (izquierda) y tridimensional (derecha) para Au(pPET3OC12-sqS):PCBM (a) y pPET3OC12-sqS:PCBM (b) 1:3 depositadas en ITO/PEDOT:PSS.

Para que la tercer etapa se realice es necesario rebasar la energía de disociación del excitón que es para polímeros conjugados de entre 0.4 y 1 eV. Esto se puede conseguir según dos posibles rutas a) favorecer el transporte del electrón del estado excitado del donador, Au(pPET3OC12-sqS) o pPET3OC12-sqS, hacia el estado excitado del electrón aceptor (PCBM), b) favorecer el transporte del hueco que va desde la fotoexcitación del PCBM hacia Au(pPET3OC12-sqS) y pPET3OC12-sqS. Es decir, que la diferencia LUMO donador y LUMO aceptor para a) o HOMO-HOMO para b) sea por lo menos mayor a 0.4 eV. Haciendo referencia al diagrama energético de Figura 7.17, para la mezcla pPET3OC12-sqS:PCBM, la diferencia HOMO-HOMO es de 0.03 eV, muy lejano del valor requerido para el transporte de huecos. Sin embargo, la diferencia LUMO-LUMO es de 0.51 eV, arriba del valor mínimo necesario para el transporte de electrones. Por otra parte, para el composito, ambas diferencias HOMO-HOMO y LUMO-LUMO son de 0.30 eV es decir del punto de vista energético, para los dispositivos de Au(pPET3OC12-sqS), el transporte de cargas es desfavorecido por lo que podría promoverse, una vez separadas las cargas su recombinación. Hay que señalar también que en las determinaciones de los niveles HOMO

y LUMO hay cierto error experimental y que se están tomando en cuenta los valores energéticos al máximo.⁶ Además se ha reportado en literatura que el contenido de fullereno en la mezcla puede tener un factor importante no solamente en el balance de cargas y en la morfología de la mezcla sino también en los niveles de Fermi del cátodo al depositarse como una capa arriba del electrodo. Esto tendría un efecto en la eficiencia y en el VOC [53]. Por último pero igualmente importante, hay que considerar el transporte de cargas a los electrodos, lo cual está fuertemente influenciado de las barreras energéticas respectivas¹. La ΔE_h se calcula como diferencia entre la función de trabajo del electrodo obtenido con ITO/PEDOT:PSS y el HOMO del electrón donador siendo para el pPET3OC12-sqS igual a 1.23 eV mientras que para el composito se reduce a 0.96 eV. La ΔE_e es la diferencia entre el LUMO del PCBM y la función de trabajo del aluminio la cual es siempre de 0.1 eV. Para todos los dispositivos hay una mayor barrera del lado del ánodo quizás favoreciendo la colección de huecos aunque la incorporación de las partículas disminuye tal barrera.

Como conclusión de este análisis, se puede deducir que la eficiencia de nuestras celdas pueden ser la consecuencia de diversos factores; ópticos, morfológicos y energéticos y que el composito presenta ventajas teóricas con respecto al polímero en cuanto a absorción de fotones, barreras energéticas al ánodo pero desventajas en cuanto a barreras energéticas para la disociación del excitón. El aspecto morfológico sin duda debe tener un rol importante sobre la base de los resultados obtenidos para la mezcla 1:3 y que queda pendiente determinar para la mezcla 2:3. Todos estos aspectos contribuyen en su conjunto a no tener una tendencia clara en cuanto al efecto de las partículas sobre la eficiencia del dispositivo. Por otra parte, las bajas eficiencias que en general se obtienen podrían mejorarse; 1) al optimizar la morfología de las capas activas probando otros solventes o otras relaciones electrón donador: electrón aceptor, 2) modificar la estructura del polímero para mejorar su carácter de electrón donador o bien utilizar otros materiales con mejor

⁶ Para la construcción del diagrama de energía de Figura 7.17, se tomo en cuenta los valores de potencial leídos al máximo de tabla 3 ya que se han reportado ser los más exactos para sistemas no ideales (sistemas polidispersos y no libres de defectos) como nuestro polímero [5]

carácter electrón aceptores como por ejemplo otros derivados del fullereno o nanotubos de carbono, 3) probar otros ánodos o capas moduladores de huecos para reducir la ΔE_h . Sobre todo, ahora que se ha generado el conocimiento necesario para i) entender las diferentes variables que se involucran en el desarrollo de celdas solares, ii) que se cuenta con el equipo para su caracterización y iii) que se tiene la experiencia en el laboratorio en sintetizar materiales orgánicos y metálicos.

La barrera energética es la diferencia entre los niveles HOMO del electrón donador y el nivel de Fermi o función de trabajo del ánodo (ΔE_h) para la colección de los huecos y entre LUMO del electrón aceptor y el nivel de Fermi o función de trabajo del cátodo (ΔE_e) para la colección de electrones.

8 Conclusiones

Los resultados indican que es posible obtener nanopartículas de oro mediante la síntesis coloidal en presencia del polímero conjugado del tipo fenilnetileno secuenciado con cadenas tioester-dietildisulfuro (pPET3OC12-sqS), aunque, de acuerdo al estudio por ^1H y ^{13}C RMN realizado en partículas sintetizadas con el monómero como un sistema modelo, el carbonilo de la parte flexible del polímero es el grupo que interactúa directamente con el contraion del TOAB, es decir el TOAB no sólo actúa como agente de transferencia sino que ayuda también en la estabilización de las nanopartículas. Sin embargo las partículas obtenidas con solo TOAB son muy inestables formando aglomerados; por lo tanto la estabilización del oro ocurre tanto por la presencia del TOAB como del pPET3OC12-sqS. La presencia de las nanopartículas en el composito conlleva a la aparición del pico plasmonico característico de las nanopartículas, lo cual a su vez permite ampliar la región de absorción con respecto al polímero puro que absorbe en el UV-azul, además provocan un quenching de fotones (rendimiento cuántico menor) de la emisión del polímero y un incremento en la conjugación. Todas estas características fueron positivas para la aplicación del composito en celdas solares, en donde se encontró, sin embargo, que hay algunos inconvenientes para su óptimo funcionamiento como son: 1) la distancia entre los niveles del electrón donador (composito) y el electrón aceptor (PCBM) resultó ser menor a la distancia mínima requerida para la disociación del excitón de ~ 0.4 eV, 2) la morfología del tipo granular presenta separación de fase microscópica en lugar de nanoscópica, 3) la presencia del TOAB actúa como capa aislante entre el corazón metálico y el polímero, lo cual influye en el transporte de cargas hacia los electrodos.

9 Trabajo futuro

- Modificar la estructura del polímero introduciendo grupos tioles como sustituyentes laterales o bien cambiando los azufres por nitrógenos, esto con la finalidad de eliminar por completo el uso del TOAB y que el polímero pueda ser usado como pasivante.

- Realizar un estudio sistemático sobre los parámetros de elaboración de las capas activas (composito-fulereno) como puede ser solvente, técnica de depositación, velocidad de centrifugado, recocado con el fin de ver el efecto del cambio de morfología en la separación de fase y por ende en la eficiencia

- Estudiar celdas utilizando otro material electrón aceptor con una mayor afinidad electrónica como son por ejemplo los nanotubos de carbonos, lo cual permitiría superar los 0.4 eV –energía de disociación del excitón- y por ende cumplir con los requerimientos energéticos y así aumentar la eficiencia de la celda.

- Depositar una capa de LiF en el cátodo disminuyendo su función de trabajo con el fin de que permita disminuir la barrera energética hacia la capa activa (composito-fulereno).

10 Referencias

1. Luque A and Hegedeus S. Handbook of photovoltaic Science and Engineering, 1 ed. Chichester, West Sussex, England: Wiley, 2003.
2. Brabec CJ, Dyakonov V, Parisi J, and Sariciftci NS. Organic Photovoltaics concepts and realization 1ed.: Springer, 2003.
3. Goetzberger A and Knobloch J. Crystalline Silicon Solar Cells. Chichester, England: Jhon Wiley & Sons, 1994.
4. Rowell MW, Topinka MA, McGehee MD, Prall H-J, Dennler G, Sariciftci NS, Hu L, and Gruner G. APPLIED PHYSICS LETTERS 2006;88(23):233506-233503.
5. Frohne H, Shaheen SE, Brabec CJ, Müller DC, Sariciftci NS, and Meerholz K. ChemPhysChem 2002;3(9):795-799.
6. MacDiarmid AG. Angewandte Chemie International Edition 2001;40(14):2581-2590.
7. Patil AO, Heeger AJ, and Wudl F. Chemical Reviews 1988;88(1):183-200.
8. Chiang CK, Fincher CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, Gau SC, and MacDiarmid AG. Physical Review Letters 1977;39(17):1098.
9. Michael S. Freund and Bhavana A. Deore. CONDUCTING POLYMERS. Self-Doped Conducting Polymers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
10. Freund MS and Deore BA. History of Conjugated Conducting Polymers. Self-Doped Conducting Polymers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007. pp. 1-55.
11. J. E. Frommer y R. R. Chance. Encyclopedia Reprint Series, John Wiley & Sons 1997;4:45.
12. Skotheim TA and Reynolds JR. Theory of Conjugated Polymer. In: Skotheim TA, editor. Handbook of Conducting Polymers, vol. 3. Nueva York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
13. Park SH, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon JS, Moses D, Leclerc M, Lee K, and Heeger AJ. Nat Photon 2009;3(5):297-302.
14. Umnov AG and Korovyanko OJ. APPLIED PHYSICS LETTERS 2005;87(11):113506-113503.
15. Hoppe H and Sariciftci NS. Materials Research Society 2004;19(7):21.
16. Birendra Singh T, Yang H, Plochberger B, Yang L, Sitter H, Neugebauer H, and Sariciftci NS. physica status solidi (b) 2007;244(11):3845-3848.
17. Allemand PM, Koch A, Wudl F, Rubin Y, Diederich F, Alvarez MM, Anz SJ, and Whetten RL. Journal of the American Chemical Society 1991;113(3):1050-1051.
18. Brabec CJ, Zerza G, Cerullo G, De Silvestri S, Luzzati S, Hummelen JC, and Sariciftci S. Chemical Physics Letters 2001;340(3-4):232-236.
19. Nunzi J-M. Comptes Rendus Physique 2002;3(4):523-542.
20. Günes S, Neugebauer H, and Sariciftci NS. Chemical Reviews 2007;107(4):1324-1338.
21. Mozer AJ and Sariciftci NS. Comptes Rendus Chimie;9(5-6):568-577.
22. Halls JJM, Cornil J, dos Santos DA, Silbey R, Hwang DH, Holmes AB, Br, eacute, das JL, and Friend RH. Physical Review B 1999;60(8):5721.
23. Zhu XY, Yang Q, and Muntwiler M. Accounts of Chemical Research 2009;42(11):1779-1787.
24. Halls JJM, Walsh CA, Greenham NC, Marseglia EA, Friend RH, Moratti SC, and Holmes AB. Nature 1995;376(6540):498-500.
25. Hayakawa A, Yoshikawa O, Fujieda T, Uehara K, and Yoshikawa S. APPLIED PHYSICS LETTERS 2007;90(16):163517-163513.
26. Li C, Liu M, Pschirer NG, Baumgarten M, and Müllen K. Chemical Reviews 2010:null-null.
27. Catchpole KR and Polman A. Opt. Express 2008;16(26):21793-21800.
28. Thomas KG and Kamat PV. Accounts of Chemical Research 2003;36(12):888-898.
29. Pillai S and Green MA. Solar Energy Materials and Solar Cells 2010;94(9):1481-1486.
30. Xiang H, Wei S-H, and Gong X. The Journal of Physical Chemistry C 2009;113(43):18968-18972.
31. Owen JS, Park J, Trudeau P-E, and Alivisatos AP. Journal of the American Chemical Society 2008;130(37):12279-12281.
32. Akimov YA, Koh WS, and Ostrikov K. Opt. Express 2009;17(12):10195-10205.
33. Akimov YA, Olefir VP, and Azarenkov NA. Contributions to Plasma Physics 2006;46(10):817-825.

-
34. Reyes-Reyes M, Kim K, Dewald J, López-Sandoval R, Avadhanula A, Curran S, and Carroll DL. *Organic Letters* 2005;7(26):5749-5752.
 35. Topp K, Borchert H, Johnen F, Tunc AV, Knipper M, von Hauff E, Parisi J, and Al-Shamery K. *The Journal of Physical Chemistry A* 2009;114(11):3981-3989.
 36. Park M, Chin BD, Yu J-W, Chun M-S, and Han S-H. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008;14(3):382-386.
 37. Chen F-C, Wu J-L, Lee C-L, Hong Y, Kuo C-H, and Huang MH. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 2009;95(1):013305-013303.
 38. Vázquez E, Aguilar AE, Moggio I, Arias E, Romero J, Barrientos H, Torres JR, and de la Luz Reyes Vega M. *Materials Science and Engineering: C* 2007;27(4):787-793.
 39. Resnick R, Halliday D, and Krane K. *Física, Cuarta Edición* ed. México: CECSA, 2006.
 40. Alun T. Rhys Williams SAWaJNM. *Analyst*, 1983;108:5.
 41. John CdM, Wittmann HF, and Richard HF. *Advanced Materials* 1997;9(3):230-232.
 42. Brust M, Walker M, Donald B, J. Schiffrin D, and Whyman R. *the Chemical Society* 1994;1:2.
 43. Murray CB, Kagan CR, and Bawendi MG. *Annual Review of Materials Science* 2003;30(1):545-610.
 44. Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, and Schatz GC. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002;107(3):668-677.
 45. Isaacs SR, Cutler EC, Park J-S, Lee TR, and Shon Y-S. *Langmuir* 2005;21(13):5689-5692.
 46. Apperloo JJ, Janssen RAJ, Malenfant PRL, Groenendaal L, and Fréchet JMJ. *Journal of the American Chemical Society* 2000;122(29):7042-7051.
 47. Pschirer NG, Miteva T, Evans U, Roberts RS, Marshall AR, Neher D, Myrick ML, and Bunz UHF. *Chemistry of Materials* 2001;13(8):2691-2696.
 48. Hoppe H and Sariciftci NS. *Bulk Heterojunction Solar Cells*. In: Brabec C, editor. *Organic Photovoltaics*, vol. 1. Nueva York: Wiley, 2008. pp. 597.
 49. Gunes S, Neugebauer H, and Sariciftci NS. *Chemical Reviews* 2007;107(4):1324-1338.
 50. Halls JJM, Pichler K, Friend RH, Moratti SC, and Holmes AB. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 1996;68(22):3120-3122.
 51. Liu J, Shi Y, and Yang Y. *Advanced Functional Materials* 2001;11(6):420-424.
 52. Shaheen SE, Brabec CJ, Sariciftci NS, Padinger F, Fromherz T, and Hummelen JC. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 2001;78(6):841-843.
 53. Hide JGF and Wang H. *Synthetic Metals* 1997;84(1-3):979-980.
-