



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE
POLI(3-OCTILTIOFENO) CON NANO ESTRUCTURAS
DE CARBÓN**

TRABAJO DE TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERA AMBIENTAL



PRESENTA
YAZMÍN RODRÍGUEZ ANGULO

DIRECTOR
DR. JORGE OVIDIO AGUILAR AGUILAR



ASESORES
DRA. CECILIA LÓPEZ MATA
M.I.A. JUAN CARLOS ÁVILA REVELES
BIÓL. LAURA PATRICIA FLORES CASTILLO
DR. JOSÉ ALFONZO CANCHÉ UUH



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

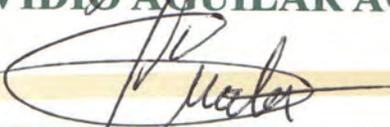
**TRABAJO DE TESIS BAJO LA SUPERVISIÓN DEL COMITÉ
DE ASESORÍA Y APROBADA COMO REQUISITO PARA
OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERA AMBIENTAL**

COMITÉ DE TESIS

DIRECTOR:

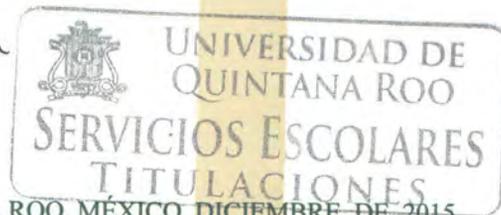

DR. JORGE OVIDIO AGUILAR AGUILAR

ASESORA:


DRA. CECILIA LÓPEZ MATA

ASESOR:


M.IA. JUAN CARLOS ÁVILA REVELES



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, DICIEMBRE DE 2015

Contenido

Agradecimientos	5
Capítulo 1. Introducción.....	7
1.1 Generalidades	7
1.2 Antecedentes	8
1.3 Justificación	10
1.4 Objetivo General.....	11
1.5 Objetivos Específicos.....	11
Capítulo 2. Marco Teórico	12
2.1 Nanotubos de Carbón.....	12
2.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT- Multi Wall Carbon nanotubes).....	14
2.1.3 Métodos de obtención de nanotubos de Carbono	14
2.1.3.1Método del sustrato	14
2.1.3.2Método del Catalizador Flotante.....	15
2.1.3.3Método de Ablación Láser	16
2.1.3.4Método de Descarga de arco	16
2.1.3.3Método de deposición química de vapor.....	16
2.1.4 Conductividad eléctrica de NTC's	17
2.2 Polímeros.....	18
2.3 Polímeros conductores	19
2.3.1 Politiofenos	20
2.4 Materiales Compuestos (Composites)	21
2.5 Celdas solares orgánicas (CSO).....	23
2.5.1 Principio de operación de las celdas solares orgánicas	24
2.5.2 Tipos de celdas solares orgánicas.	25
2.5.2.1 Celdas de Grätzel o dye sensitized solar cells (DSC):	25
2.5.2.2 Celdas multicapa.	26
2.5.2.3Celdas con múltiples heterouniones orgánicas internas:	26
2.5.2.4 Celdas híbridas organo-inorgánicas:	26
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	27

3.1 Elaboración de películas compuestas de P3OT-CNT's.....	27
3.1.1 Materiales utilizados	27
3.1.2 Preparación de las películas compuestas de P3OT con MWCNT's.	28
3.1.3. Depósito de las películas compuestas de P3OT-MWCNT's.....	31
3.1.4 Elaboración de películas compuestas de P3OT-SWCNT	33
3.1.5 Depósito de las películas compuestas de P3OT-SWCNT's	34
3.2 Caracterización de los composites.....	34
3.3 Elaboración de dispositivos fotovoltaicos.....	35
Capítulo 4. Resultados y Discusión	36
4.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	36
4.1.1 Caracterización FTIR de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.	36
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD) de SWCNT's y de MWCNT's.....	39
4.1.3 XRD de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.....	40
4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	42
4.2.1 Caracterización TEM de SWCNT's.	42
4.2.2 Caracterización TEM de MWCNT's.....	44
4.2.3 Caracterización SEM de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.....	46
4.2.4 Caracterización AFM de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.	47
4.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	48
4.3.1 Absorbancia óptica de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.	48
4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	51
4.4.1 Conductividad eléctrica de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.	51
Capítulo V. Conclusiones y Trabajos futuros	55
5.1 Conclusiones	55
5.2 Trabajos futuros	56
Bibliografía	58

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Reactivos para la elaboración de las películas compuestas de P3 OT.	27
Tabla 3.2 Cantidad de solvente y tiempo de sonicación para la elaboración de las películas de P3OT-CNT'S.	29

Agradecimientos

Primera y foremost a Dios por haberme regalado la vida y en su inmensa bondad por la inteligencia y la sabiduría con la que hoy me permite concluir este trabajo y con ello esta etapa de mi vida profesional. Por haberme bendecido con mis dos hijos quienes son el pilar de mi vida, de quienes he aprendido a amar incondicionalmente, quienes con su inocencia me contagian y con su alegría me alegran, agradezco la bendición y responsabilidad tan grande para forjar estos varones en seres de bien.

A mis padres quienes han sembrado en mí, el ímpetu de la lucha para lograr los objetivos deseados, quienes me han enseñado su amor y el trabajo, quienes me forjaron con humildad y dedicación, quienes con amor me han aconsejado y apoyado. Gracias por todo y es un honor reconocer todo su trabajo hecho en mi vida con la culminación de este título profesional.

A mis hermanos quienes me han apoyado y motivado en mi vida, de quienes he aprendido, por sus consejos y sus atinados regaños, gracias Eric, Aman y Yared por amarme como soy.

A los doctores Cecilia López Mata y Ovidio Aguilar Aguilar quienes me apoyaron en la culminación de este trabajo, por su asesoría, por su tiempo y su paciencia para ver finalmente este éxito.

Al comité de asesoría que me ayudo con su tiempo y dedicación para lograr satisfactoriamente este trabajo.

A cada uno de mis profesores de los cuales pude obtener grandes aprendizajes y sabiduría, por su experiencia y sus conocimientos transmitidos, por la compañía durante esta etapa tan especial en vida de la cual ahora forman parte de ella. Gracias por todo!!!

A mis amigos y compañeros que iniciamos este proceso de nuestra vida algunos de ellos se han marchado, sin embargo, dejaron huella en mi vida. Porque cada uno que ahora somos grandes amigos y compartimos momentos especiales.

A la División de Ciencias e Ingeniería y al programa de "Apoyo a la titulación", del cual fui beneficiada.

Yazmín Rodríguez Angulo.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

A nivel mundial la reducción de las reservas de los combustibles fósiles muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que actualmente la humanidad enfrenta. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables mientras que las celdas solares son fuentes de energía renovables. Las celdas solares basadas en materiales inorgánicos han mostrado un gran desarrollo, sin embargo el alto costo de su producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los retos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y el alcanzar un mayor tiempo de vida. Los grupos de investigación trabajan de forma interdisciplinaria e interinstitucional sintetizando/modificando nuevos materiales orgánicos y desarrollando nuevas configuraciones [1].

En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio donde la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico (efecto PV por sus siglas en inglés). La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5% de la energía del Sol produciendo sólo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayores al 20%. La aplicación de esta tecnología solar inorgánica la encontramos en muchos instrumentos como en una calculadora, en un reloj, para la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, etc. No obstante, la tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros, requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo, además, se generan residuos contaminantes como el CO₂ [1].

Una alternativa para disminuir los costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es mediante el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares, los transistores de efecto de campo (FETs) y los diodos emisores de luz (LEDs). Fue sólo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar a los materiales orgánicos para ser usados como una alternativa viable en esas aplicaciones, las cuales se denominan de forma genérica opto-electrónicas [1].

Por lo anterior, en este trabajo se investigó el uso de nanotubos de carbón como propuesta para el desarrollo de celdas solares así como la utilización de polímeros orgánicos para aprovechar al máximo y de forma ecológica la energía solar. Por lo que se desarrollaron películas de nanotubos de carbón con polímeros orgánicos así como su caracterización en donde se pueden observar dichas películas para comprobar su funcionamiento y eficiencia eléctrica, esto con el fin de demostrar que es una alternativa viable para el desarrollo humano manteniendo el ambiente sin alteración masiva o bien en equilibrio.

1.2 Antecedentes

Las celdas solares basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico, descubierto por Henry Becquerel en 1839, quien observó que se generaba una tensión cuando se iluminaba uno de los electrodos en una solución electrolítica. Este efecto fue observado por primera vez en un sólido en el año 1876 en experimentos con selenio [2]. La celda fotovoltaica de silicio se conoce a partir de 1941, pero en 1954 fue instrumentada como fuente de potencia marcando una evolución considerable por ser la primera estructura fotovoltaica que lograba convertir luz en electricidad con una eficiencia razonable (6% reportado por RCA y Bell Telephone Laboratories) [3].

La tecnología fotovoltaica orgánica basada en polímeros tiene las siguientes propiedades:

- Producen directamente la electricidad sin necesidad de generadores eléctricos.
- Suple la potencia eléctrica en forma de módulos portátiles en la escala arriba de mili watt para las plantas generadoras de electricidad con capacidades pico en el régimen de múltiplos de mega watt.
- Única energía renovable, a la cual podemos ser acostumbrados.
- Alta eficiencia y costos bajos de producción.
- Manufactura sencilla debido a la flexibilidad mecánica de los polímeros [1].

Anteriormente, la tecnología de la celda solar se basaba en semiconductores inorgánicos con ellos se alcanzaba una eficiencia de hasta 24%, pero tienen un alto costo; han empezado a utilizarse sustancias orgánicas porque las técnicas de elaboración son más fáciles y baratas. La posibilidad de manipulación por síntesis química de las propiedades de los polímeros como su banda prohibida permite obtener movilidades tan altas como $10 \text{ cm}^2/\text{vs}$ y los vuelve competitivos con los materiales inorgánicos [4].

El Centro de Investigación en Energía fue creado a finales del año de 1996, a partir del Laboratorio de Energía Solar (LES) del Instituto de Investigación en materiales (IIM). Estos institutos han ayudado para el avance de la investigación de las nuevas ciencias así como su estudio y desarrollo en nuestro país [5, 6].

La nano tecnología se ha desarrollado en los últimos 20 años, teniendo 3 vertientes para su estudio; la física de nano sistemas, la nano biomedicina y los materiales nano estructurados. Siendo estos últimos de nuestro interés, dichos materiales a su vez se subdividen en:

- Interfaces nano porosas
- Membranas híbridas
- Sensores de gases
- Micro reactores
- Nanotubos de carbón
- Láminas delgadas auto ensambladas [5].

La nano ciencia se puede definir como el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidos a fabricar, estudiar y caracterizar estructuras funcionales dentro del rango de los nanómetros. Esto incluye el análisis de propiedades químicas, estructurales, mecánicas, eléctricas, ópticas o magnéticas, el estudio de las interacciones con otras nano estructuras, su interacción con ondas electromagnéticas, etcétera [7].

El reconocimiento de este desarrollo ha venido dado por la concesión del Premio Nobel de Química a los estadounidenses Alan J. Heeger y Alan G. MacDiarmid (neozelandés de nacimiento), y al japonés Hideki Shirakawa por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores en el 2000. Las espectaculares propiedades eléctricas y ópticas de estos polímeros, de origen orgánico, han generado una dedicación intensa de químicos, físicos y tecnólogos en los últimos años con el fin de sintetizar este tipo de materiales, estudiar sus propiedades y aplicarlos industrialmente [8].

El desarrollo de la infraestructura empleada en la actualidad ha sido muy caro para nuestro ambiente, ya que éste ha sufrido terribles desastres cambiando nuestro entorno visual y estructural. El desarrollo no siempre va acompañado de desastres o destrucción, es por esto que se pretende ejercer un desarrollo sustentable con la ayuda de las aportaciones científicas de los descubrimientos en donde el desarrollo sea mayor que la afectación.

La ingeniería ambiental hace uso de la ciencia para mejorar el ambiente es por eso que en este proyecto se pretende desarrollar películas compuestas de poli-3-octiltiofenos con nano estructuras de carbón, que son materiales cuyas aplicaciones permiten construir dispositivos que favorecen el cuidado del ambiente y por consiguiente el desarrollo sustentable.

1.3 Justificación

Los combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral y gas natural) son recursos finitos que inexorablemente van a agotarse; de ahí su denominación de "recursos no renovables". Por fortuna, existen también las energías renovables, que se definen como formas de energía que tienen una fuente prácticamente inagotable con respecto al tiempo de vida de un ser humano en el planeta, y cuyo aprovechamiento es técnicamente viable. Dentro de estos tipos de energía se encuentran: la eólica (viento), la mini hidráulica (ríos y pequeñas caídas de agua), la biomasa (materia orgánica), la geotermia (calor de las capas internas de la Tierra), la oceánica y la solar, aprovechando éste recurso que al parecer cada día es más radiante con un flujo de 3.8×10^{26} W, equivalente a una densidad de 62.5 MW por cada m^2 de superficie solar. De esta emisión llega a la Tierra aproximadamente $1kW/m^2$, debido a la distancia a que se encuentra principalmente.

Las energías renovables ofrecen la oportunidad de obtener energía útil para diversas aplicaciones, su aprovechamiento tiene menores impactos ambientales que el de las fuentes convencionales y poseen el potencial para satisfacer todas nuestras necesidades de energía presentes y futuras. Además, su utilización contribuye a conservar los recursos energéticos no renovables y propicia el desarrollo regional.

En nuestro país la energía eléctrica es provista por 7 plantas, siendo solamente una la que aprovecha los recursos renovables, la planta eólica "La venta" ubicada en el estado de Oaxaca, las restantes son por carbón, gas natural, calor del agua, las presas y la nuclear. Siendo solo el 2% de la energía total la que es producida por esta planta. La utilización de las plantas restantes es un fuerte impacto sobre el ambiente, ya que se contribuye a la contaminación del mar, del suelo y el aire, desde el

transporte hasta la utilización del mismo. Es por ello que se deben implementar alternativas sustentables con las nuevas tecnologías como lo es la nano ciencia de los materiales, ya que con ella se pueden desarrollar materiales para distintos usos como es la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, LED, etcétera [9].

1.4 Objetivo General

- Desarrollar películas compuestas de poli-3-alquiltiofenos con nanotubos de carbón de pared múltiple (Multi Walled Nanotubes, MWNTs), y de pared sencilla (Single Walled Nanotubes, SWNTs), caracterizarlas, y analizar su potencial uso en celdas solares en bulto.

1.5 Objetivos Específicos

- Desarrollar películas compuestas de P3OT con MWNTs y SWNTs a diferentes concentraciones de nanotubos.
- Caracterizar morfológica, óptica, estructural y eléctricamente los composites de P3OT-nanotubos de carbón, y analizar el uso de éstos en celdas solares orgánicas.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Nanotubos de Carbón

Los nanotubos de carbono (NTC's) fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima [10], quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Precursor de los NTC's es el fullereno, Los fulerenos son una forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos accidentalmente por los grupos de Smalley y Kroto en 1985 [11], siendo galardonado su descubrimiento con el premio Nobel de química en 1996. El intento de producir fulerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos, que fueron inicialmente denominados Buckytubes. Los nanotubos obtenidos eran cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico con la estructura de un fullereno. Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje [12].

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol, aunque también se han descrito otros fulerenos: C_{76} ,... C_{100} , etc. Los NTC's prestan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden ser de mono capa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas) [8].

Los nanotubos y nano fibras de carbono presentan propiedades morfológicas, mecánicas y electrónicas excepcionales, que permiten su aplicación en muchos campos que van desde una amplia gama de componentes electrónicos, al reforzamiento de materiales (conductividad eléctrica y resistencia mecánica), al almacenamiento de gases, sobre todo y de manera sobresaliente el hidrógeno y a la utilización como soportes catalíticos [13, 14].

Los nanotubos de carbono se sintetizan por condensación de un plasma de carbono en presencia o ausencia de un catalizador. La figura estructural se denomina nanotubo de pared simple (Fig. 1) (SWNT) del inglés single Walled nanotube [15]. En un SWNT, los átomos con hibridación sp^2 forman

anillos hexagonales que recuerdan la estructura de las láminas de carbono que se encuentran en el grafito. Los tubos tienen diámetro entre 1 y 2 nm y longitudes de varios micrómetros. Un nanotubo de pared múltiple (Fig. 2) (MWNT, del inglés multi Walled nanotube) [16], consiste en varios SWNT concéntricos y su diámetro varía entre 2 y 25 nm [17].

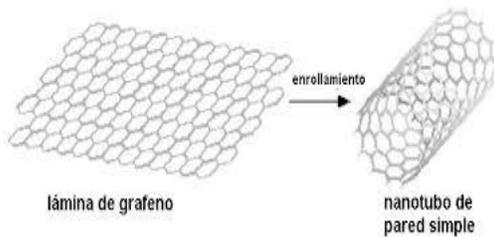


Figura 1. Nanotubo de pared simple.

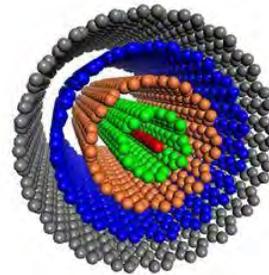


Figura 2. Nanotubo de pared múltiple.

La geometría y la mayoría de las propiedades excepcionales con las que cuentan los nanotubos, están definidos por su diámetro y su ángulo de helicidad, estos dos parámetros están definidos por los índices de Hamada (n, m). La geometría es mostrada en la figura 3. Los índices de Hamada cuantifican la disposición de los hexágonos de grafito con los que están hechos los nanotubos, dando lugar a tres grandes grupos, identificados por sus estructuras: nanotubos arm chair ($n=m$), nanotubos zigzag ($m=0$) y nanotubos quirales ($n \neq m \neq 0$). Así, mientras que los tipos zigzag y arm chair son conductores, los de tipo quiral son semiconductores [10,16].

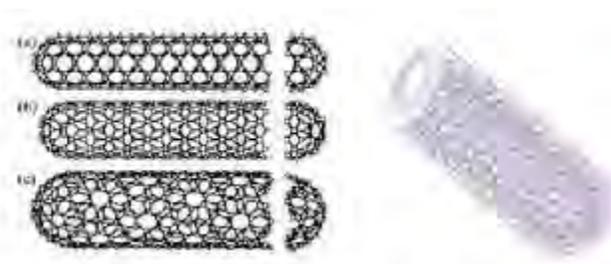


Figura 3. Índices de hamada.

La conductividad eléctrica de los NTC se determina con base al vector helicoidal, el cual representa el ángulo como se enrolla la hoja de grafito, es decir, conforme al ángulo con el que se enrolló la hoja, será posible determinar qué clase de comportamiento presentará la nano-estructura, ya sea de un metálico ($\phi = 30^\circ$) o un semiconductor ($0^\circ < \phi < 30^\circ$) [18, 19].

Los nanotubos de carbón (NTC's), presentan propiedades morfológicas, mecánicas y eléctricas excepcionales, que cuentan con una amplia gama de aplicaciones, como lo son: microscopia electrónica de barrido, diodos moleculares, celdas solares, biosensores electroquímicos, membranas para la separación de gases, entre muchos otros más [20, 21].

2.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT- Multi Wall Carbon nanotubes)

Cuentan con una estructura similar a la de varios SWCNT concéntricos con diferentes medidas, el espacio interfacial entre cada capa oscila en los 0.34 nm y un diámetro aproximado de 10-200 nm y longitudes en el orden de micras e incluso algunos centímetros. Estas nanas estructuras muestran una relación longitud/diámetro muy elevada y cuentan con un complejo arreglo en sus formas debido a cada estructura concéntrica que guardan los diferentes nanotubos de pared sencilla (Fig. 4) dando de ésta manera una gran variedad en sus arreglos secuenciales [22,23].

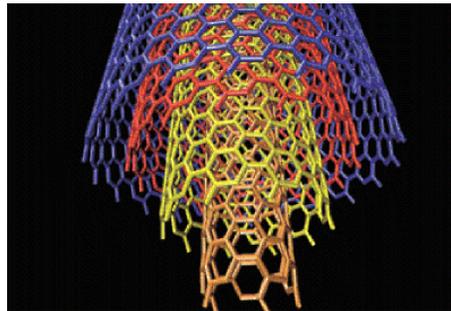


Figura 4. Estructura de un MWCNT'S.

2.1.3 Métodos de obtención de nanotubos de Carbono

2.1.3.1 Método del sustrato

La síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica es esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se crecen los nanotubos. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nano-partículas de un metal de transición sobre un sustrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa (el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire), se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por deposición química de vapor (CVD) se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900°C. Suele

emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Durante la etapa de crecimiento de nanotubos, suele seguir utilizándose hidrógeno como gas portador ya que este inhibe la formación de carbono amorfo. Cuando se desea producir fibras de carbón crecidas de vapor, (VGCF) suele realizarse una tercera etapa de crecimiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer el craqueo [23].

2.1.3.2 Método del Catalizador Flotante.

Este método fue desarrollado en la década de 1980 por los grupos de Endo y Tibbetts para la producción de VGCF. Hoy en día, es una forma válida de la obtención de nanotubos, nano-fibras o VG. La idea de este método es producir de forma continua, en un único proceso continuo, los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Por lo tanto, todas las etapas descritas en el método del sustrato (preparación del catalizador, generación de nano-partículas de metal elemental, crecimiento de nano-filamentos (y engrosamiento, Fig.5) debe tener lugar en un único reactor [23].

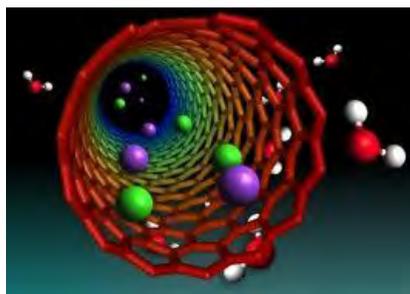


Figura 5. Método de catalizador flotante.

Como fuente de catalizador suele utilizarse Fe principalmente, y en concreto órgano metálicos de Fe para que la generación de las nano-partículas metálicas activas sea más factible. Se utilizan tanto Fe (CO)₅ como ferroceno. No se han encontrado en la bibliografía ningún trabajo en el que se obtengan nano-filamentos en catalizador flotante alimentando sales el reactor. Para que los volúmenes del reactor no sean muy grandes y su diseño sea factible, la reacción debe tener una cinética razonable, muy superior a la del método del sustrato. Para ello hay que incrementar mucho la temperatura, con la inevitable formación de hollín por craqueo de la fuente de carbono. Para minimizar la formación de hollín, el tiempo de residencia ha de ser muy pequeño, del orden de

segundos. Este gran incremento de la cinética se consigue añadiendo una fuente de S (H_2S , tiofeno), en cantidades aproximadamente equimolares con el metal [23].

2.1.3.3 Método de Ablación Láser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor (Fig. 6). Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa, con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor [23].

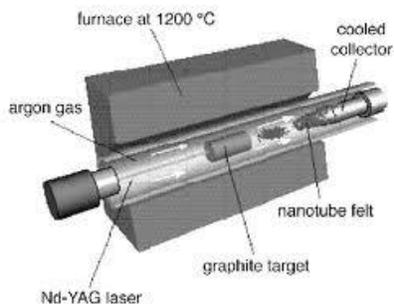


Figura 6. Método de ablación láser.

2.1.3.4 Método de Descarga de arco

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor muy intensos. Se produce entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperes) la cual hace sublimar los átomos de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos. En un arco abierto al aire y a presión normal, (una atmósfera) el electrodo positivo alcanza una temperatura de unos 3000°C.

El rendimiento típico usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa, como multicapa de una longitud típica de unas 50 micras [23].

2.1.3.3 Método de deposición química de vapor.

La deposición catalítica en fase de vapor, o Catalytic Vapor Phase, (CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad de Cincinnati, desarrollaron un

proceso de crecimiento que permitía obtener matrices de nanotubos de carbono alineados, de una longitud media de unos 18 mm. En la CVD, normalmente se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nano-partículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o mascarar de metal), o por la adición de agua fuerte sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700°C. Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono; así como acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Si se genera un plasma, aplicando un intenso campo eléctrico durante el proceso de crecimiento (deposición del vapor químico aumentada por plasma); entonces el crecimiento del nanotubo seguirá la dirección del campo eléctrico. De manera usual, sin la presencia del plasma, los tubos resultantes están orientados aleatoriamente. El resultado es parecido a un "bowl de spaghetti" de carbono. Bajo ciertas condiciones de reacción, incluso en ausencia de campos eléctricos o plasmas, los nanotubos crecerán espaciados estrechamente y mantendrán una dirección de crecimiento vertical. El resultado es una densa matriz de tubos reensamblados a modo de alfombra o bosque [23].

La técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado, además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente [23].

2.1.4 Conductividad eléctrica de NTC's

La conductividad eléctrica es tal vez la propiedad más importante de los nanotubos de carbón, debido a que puede ser explotada en una amplia gama de dispositivos electrónicos.

Para entender la razón de la conductividad eléctrica en los NTCs es importante explicar lo que sucede en la estructura electrónica del grafito (entiéndase por NTC una hoja de grafito enrollada). El carbón presente en la hoja de grafito, cuenta con cuatro electrones de valencia, de los cuales, tres

están fuertemente enlazados al átomo de carbón contiguo, esto ocasiona que el grafito tenga una rigidez en el plano horizontal. El cuarto electrón está deslocalizado y está siendo compartido con todos los átomos restantes presentes en la estructura, lo que permite el transporte de energía a través éste. Lo anterior, otorga a los NTC's la capacidad de contar con ciertos ángulos de enrollamiento (índices de Hamada), en función a lo anterior, se pueden tener nanotubos con características de un semiconductor o un conductor [24].

Una multiplicidad de ondas o aros de energía alrededor de la circunferencia de los nanotubos, darán como resultado una onda estacionaria de electrones. Esta característica en los nanotubos evita la propiedad de tener una "banda prohibida" igual a 0, con la cual cuenta el grafeno y le imparte a los NTC's las características de un metal o un semiconductor, lo cual estará en función de cómo la hoja de grafeno haya sido enrollada [25].

En general existen dos teorías para describir el transporte de electrones en los NTCs.

- Transporte difusivo. En este transporte, los electrones se mueven de un lugar de mayor concentración hacia un lugar con menor concentración.
- Transporte balístico: Éste transporte toma a los conductores en una sola dimensión. La inyección de electrones en un conductor balístico hace emerger dichos electrones en la extremidad del conductor. La conductividad es independiente de la longitud de los conductores [26].

La conductividad eléctrica en compositos se explicará más adelante.

2.2 Polímeros

El polímero es una macromolécula o molécula muy grande constituida por una multitud de unidades de repetición, como por ejemplo el polietileno, en el cual están unidos por enlaces covalentes por lo menos mil unidades de etileno (-CH₂CH₂-). La palabra proviene de las palabras griegas que significan "muchos" y "partes" [27].

Los polímeros son macromoléculas generalmente orgánicas formadas por una cantidad finita de monómeros que le confieren un alto peso molecular y es una característica representativa de esta familia. Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi

equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero. La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se le llama grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad respectiva por el grado de polimerización. Utilizando el poli (cloruro de vinilo) como ejemplo, un polímero de grado de polimerización 1000 tiene un peso molecular de $63 * 1\ 000 = 63\ 000$. La mayoría de los altos polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10 000 y 1 000 000 [28].

2.3 Polímeros conductores

Los polímeros conductores son tan buenos conductores de electricidad que se les llamaron también metales sintéticos. El éxito de estos polímeros se basa en la unión de las propiedades eléctricas de los metales y la gran flexibilidad y baja densidad de los plásticos. La conductividad de estos polímeros se debe a la adición de sustancias (dopado) y también a la existencia de dobles enlaces alternados con enlaces simples. Esta estructura hace que a lo largo de ella aparezcan orbitales electrónicos con electrones con una gran movilidad.

La conductividad se basa fundamentalmente en la libertad de movimiento de electrones que no están unidos a los átomos. El problema reside en que para que este electrón pase del orbital a un estado en el que se pueda mover necesitamos dar al polímero una gran cantidad de energía. Por ello se realiza el dopaje de átomos con electronegatividades muy distintas a las del carbono

La era de los polímeros conductores se inició en el año de 1968 cuando Dall'Olio y colaboradores reportaron la obtención de un compuesto heterocíclico polimérico. Un paso también importante en el desarrollo de poli (heterocíclicos) conjugados ocurrió en 1979, cuando se demostró que se podían producir películas de poli (pirrol) homogéneas y altamente conductivas, mediante la electro polimerización oxidativa del pirrol. La utilización de esta técnica se extendió para la obtención de otros compuestos aromáticos tales como furano, indol, carbazol, azuleno, pireno, fluoreno y tiofeno. Estos y trabajos iniciales detonaron un renovado interés por el estudio de las poli anilinas electro generadas [29].

La característica principal de los polímeros conductores (Fig.7) es la existencia de enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados a lo largo de las cadenas poliméricas [30].

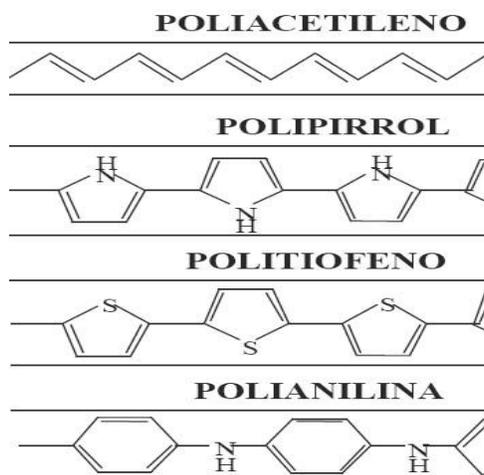


Figura 7. Estructura química de varios polímeros conductores.

En el lenguaje químico es un catión radical. Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón (bipolarón positivo), lo que en terminología química es un dicatión. El bipolarón formado en el dopado p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap. Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap. En el dopado de tipo n, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón ocupados por electrones [30].

2.3.1 Politiofenos

El politiofeno (PT) ha sido considerado a menudo como modelo para el estudio de transporte de carga en PCs con un estado base no degenerado. Además, la alta estabilidad al medio ambiente que presentan, tanto el estado dopado como el no dopado, aunado a su versatilidad estructural, han llevado a múltiples desarrollos dirigidos hacia distintas aplicaciones prácticas.

El politiofeno dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado. Ello es porqué, gracias a la presencia de polarones y bipolarones, algunos electrones del politiofeno dopado quedan "libres", al poder abandonar la banda de valencia mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior al valor del band gap. Este hecho puede ser comprobado mediante espectroscopia de absorción óptica o mediante técnicas electroquímicas [30].

2.4 Materiales Compuestos (Composites)

Los materiales compuestos o composites surgen como respuesta a la demanda de nuevos sistemas con propiedades que son imposibles de reunir en un solo tipo de material. La definición más aceptada, aunque ligeramente ambigua, dice que *“un material compuesto es un sistema material integrado por una combinación de dos o más micro o macro estructuras que difieren en forma y composición química, y que son esencialmente insolubles en sí”*

La adición de partículas de mayor o menor tamaño a una determinada matriz es un recurso habitualmente utilizado para obtener materiales más resistentes. Las partículas de refuerzo son habitualmente más duras y resistentes que la matriz, se cohesionan fuertemente con ésta y mejoran apreciablemente sus propiedades mecánicas. Según el tamaño de las partículas, pueden distinguirse dos tipos de composites particulados diferentes: los composites reforzados por dispersión y los composites con partículas grandes [31].

Composites reforzados por dispersión: presentan partículas de tamaño muy pequeño (<100 nm), homogéneamente distribuidos por la matriz. Su efecto es similar al que produce el fenómeno de la precipitación o envejecimiento en una alineación metálica. Las pequeñas partículas, aunque no son coherentes con la matriz, actúan a nivel atómico-molecular impidiendo la propagación de las disoluciones, con el consiguiente aumento de la dureza y la resistencia a la deformación plástica y a la tracción. Pero en cualquier caso, es la propia matriz la que soporta mayoritariamente las fuerzas que actúan sobre ella.

Normalmente, ese tipo de reforzamiento se aplica en metales y aleaciones metálicas, utilizando generalmente óxidos metálicos como fase dispersiva. Obviamente deben ser materiales duros, inertes para no reaccionar con la matriz y poco solubles en ésta (porque solubilidad favorece la formación de enlaces indeseables entre la matriz y las partículas). El endurecimiento obtenido en estos materiales no es tan elevado como el que puede conseguirse por precipitación. Sin embargo, tiene la ventaja de que se mantiene a altas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados. Recordemos que, en los materiales envejecidos, los tratamientos térmicos reducen la resistencia al absorber una fase a la otra.

Entre los factores que deben ser tomados en cuenta a la hora de diseñar estos materiales se encuentran la longitud, diámetro, orientación, concentración y propiedades de las fibras, las propiedades de la matriz y la conexión entre las fibras y la matriz [31].

Longitud y diámetro. Las fibras se clasifican en cortas, largas y continuas, pero en realidad es la relación l/d la que determina la resistencia que una fibra va a comunicar a la matriz. Es interesante que el diámetro sea pequeño para reducir el número de defectos y dificultar su propagación [31].

Propiedades de la matriz. La matriz debe ejercer diferentes funciones; mantener las fibras en su posición más adecuada, protegerlas de daños durante el procesado y la utilización del composite, transmitir a las fibras las cargas que soporta el material, evitar que la fractura de una fibra se propague a las demás, etc. También es generalmente la responsable de las propiedades químicas, eléctricas y térmicas del composite. Por consiguiente, entre sus propiedades deben encontrarse la ductilidad, elasticidad, resistencia a la erosión, resistencia térmica, etcétera [31].

Conexión Fibra-Matriz. La adherencia entre la fibra y la matriz debe ser máxima, tanto para evitar su deterioro (arrancado), como para que la transmisión de la carga desde la matriz a las fibras sea óptima. Normalmente, con matrices poliméricas y metálicas la adherencia es muy buena. No obstante, también pueden utilizarse recubrimientos para las fibras que favorecen sus enlaces con la matriz. Así, las fibras de vidrio y carbono suelen recubrirse de algún material orgánico (silanos, generalmente) para mejorar los enlaces con los polímeros.

Los composites laminares se caracterizan por su elevada resistencias en todas las direcciones, siendo además ligeros y de bajo coste. Puede tener también propiedades térmicas interesantes, y generalmente se diseñan para que su resistencia a la abrasión y a la corrosión sea buena. Los más comunes de estos materiales son los llamados laminados, formados por láminas de materiales con elevada resistencia en una determinada dirección (madera, plásticos reforzados con fibras alineadas). Estas láminas se apilan y se pegan entre sí de manera que las direcciones preferentes de elevada resistencia se van alternando. De esta manera el material final tiene una elevada resistencia en todas las direcciones. El adhesivo utilizado para unir las láminas habitualmente un polímero que endurece por calentamiento y presión [31].

La combinación de polímeros y nano partículas abre el camino a la ingeniería de composites flexibles que exhiben propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas ventajosas. Durante las últimas dos décadas se ha observado un incremento importante en el desarrollo de películas delgadas conductoras con transparencia óptica (PTC) debido a sus diversas aplicaciones en tecnologías actuales tales como pantallas de cristal líquido, celdas fotovoltaicas, espejos de calor y, escudos de interferencia electromagnética [32].

La unión de NTC's y algunos polímeros dan lugar a la formación de composites poliméricos, estos materiales resultan ser de gran interés, ya que pueden poseer una combinación de propiedades ópticas, de alta resistencia mecánica, entre otras, capaces de ser aplicadas como sustratos para celdas solares [33]. Para formar compuestos polímeros, es necesario introducir los nanotubos de carbón en la matriz polimérica. En el momento en que los nanotubos de carbón se ponen en contacto con algún polímero, estos deben ser previamente disueltos en un disolvente, ésta disolución deberá ser capaz de evitar conglomeraciones dentro de la matriz [34].

2.5 Celdas solares orgánicas (CSO)

El efecto fotoeléctrico, es una emisión de electrones de una superficie sólida (o líquida) cuando se irradia con emisiones electromagnéticas en las celdas solares. Cabe señalar que hay dos tipos de efectos fotoeléctricos en las celdas solares. El primero es el interno, donde ciertos portadores de carga se ven liberados dentro del seno de un material mediante la absorción de fotones enérgicos. En el caso del efecto fotoeléctrico externo, se emiten electrones libres mediante la absorción de fotones energéticos.

La tecnología fotovoltaica orgánica basada en polímeros tiene las siguientes propiedades:

- Producen directamente la electricidad sin necesidad de generadores eléctricos.
- Suple la potencia eléctrica en forma de módulos portátiles en la escala arriba de oliwatt para las plantas generadoras de electricidad con capacidades pico en el régimen de múltiplos de megawatt.
- Única energía renovable, a la cual podemos ser acostumbrados.
- Alta eficiencia y costos bajos de producción.
- Manufactura sencilla debido a la flexibilidad mecánica de los polímeros.

La posibilidad de manipulación por síntesis química de las propiedades de los polímeros como su banda prohibida permite obtener movilidades tan altas como $10 \text{ cm}^2/\text{vs}$ y los vuelve competitivos con los materiales inorgánicos.

La preparación de las celdas solares orgánicas requiere de una solución polimérica procesable, o de depositar al vacío pequeñas moléculas orgánicas, las cuales pueden ser más estables térmicamente pero menos solubles (en solventes orgánicos) comparadas con los polímeros. Las técnicas de procesamiento más utilizadas en la tecnología de la celda solar orgánica son recubrimiento giratorio

o por centrifugado (spin coating), recubrimiento con navaja (dopant coating), impresión de pantalla (screen printing) e impresión inyectable (inkjet printing).

Los dispositivos de heterounión de bulto son una mezcla de donador y aceptor en volumen, para crear un material capaz de generar cargas bajo iluminación, transportarlas y coleccionar las cargas fotogeneradas en un circuito externo. Los electrones se transfieren a un aceptor que puede ser un polímero o una molécula, como el C_{60} . En estos dispositivos, la interfase donador-aceptor está dentro de una distancia menor que la longitud de difusión del excitón de cada sitio de absorción. Emplear el dispositivo de heterounión de bulto incrementa, varios órdenes de magnitud, el área interfacial entre las fases donador y aceptor donde ocurre la separación de carga. Desde 1986 se han usado en celdas solares pequeñas moléculas, polímeros conjugados, mezclas de polímeros conjugados, bicapas de moléculas pequeñas con polímeros y combinaciones de materiales orgánicos con inorgánicos. La mayoría de las celdas solares orgánicas eficientes usan una red interpenetrante de donadores de aceptores de electrones (heterounión de bulto). El reto en las celdas solares de heterounión de bulto es acomodar materiales donador y aceptor tales que su área de interfase sea máxima. Eventualmente la banda prohibida electrónica de los materiales en la capa fotoactiva debería ser ajustada para captar la mayor parte de la luz del espectro solar.

La estructura general de una CSO está compuesta por diversas capas habitualmente de abajo hacia arriba como se describe: un sustrato, este es regularmente de vidrio aunque también puede ser de un material polimérico flexible que actúa como soporte y protección del dispositivo, y que debe ser transparente para permitir la entrada de luz solar hasta la capa activa: arriba del sustrato se encuentra un ánodo, el cual es regularmente un recubrimiento en forma de película de óxido de estaño dopado con indio (ITO, indium Tin Oxide). La siguiente capa está compuesta de una película activa de polímero, la cual está compuesta por un donador débil (por ejemplo P3OT) dopado con nano estructuras, tales como nanotubos de carbono, las cuales actúan como aceptores de electrones. Esta capa activa se define como una red interpenetrada bicontinua compuesta por un donador y un aceptor de electrones en la escala nanométrica con un área interfacial máxima. Por último, se tiene un cátodo, el cual tiene un bajo valor de función de trabajo, pudiendo ser construido de metales como el aluminio, cobre u oro.

2.5.1 Principio de operación de las celdas solares orgánicas

De esta forma, los fotones que componen la luz solar y que inciden sobre un cuerpo semiconductor (generalmente una capa de silicio en una célula solar) serán absorbidos en lugar de reflejarse o pasar

a través del cuerpo. Una vez absorbido, la energía del fotón será transmitida a uno de los electrones presentes en el átomo de la célula, produciendo un desplazamiento de dicho electrón que dejará un "hueco" en el átomo. Éste agujero atraerá otro electrón de un átomo cercano, que creará a su vez otro "hueco" ocupado por el electrón de un nuevo átomo, etc. Este procedimiento se repite millones de veces, de forma que se consigue una corriente eléctrica a partir de la luz del Sol incidente (Fig. 8) [32].

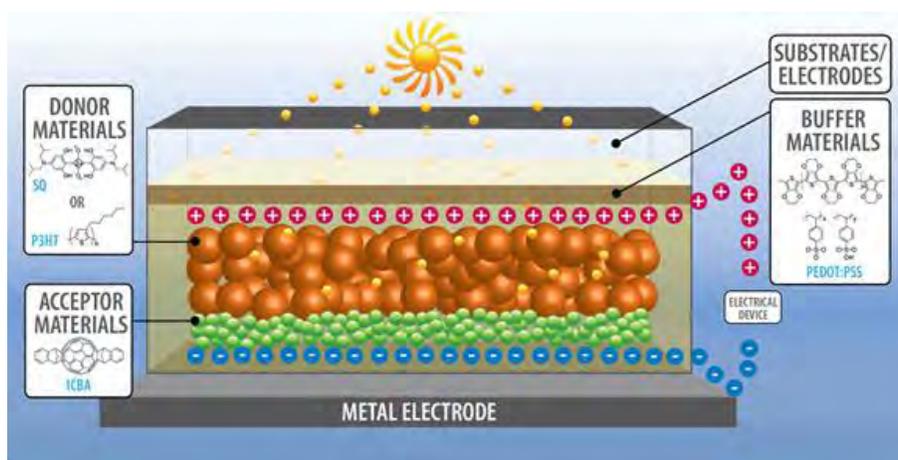


Figura 8. Celda solar.

2.5.2 Tipos de celdas solares orgánicas.

La celda fotovoltaica orgánica apareció en 1990 con la intención de reducir el costo de la electricidad fotovoltaica. El bajo costo de los semiconductores orgánicos entre los que destacan los polímeros, pequeñas moléculas de materiales, los convierten en una alternativa mucho más accesible. Hay cuatro tipos de células fotovoltaicas orgánicas [33].

2.5.2.1 Celdas de Grätzel o dye sensitized solar cells (DSC):

Estas celdas utilizan unos productos aditivos o pigmentos (dyes) que absorben mucha luz y transfieren rápidamente el electrón a un óxido nano estructurado como puede ser TiO₂. Para hacer este proceso reversible y seguir absorbiendo luz, debe ser extraído el hueco que permanece en el pigmento. Esta tarea es realizada por un agente redox o electrolito líquido.

2.5.2.2 Celdas multicapa.

Sucesivas capas de diferentes materiales semiconductores son secuencialmente depositadas con el propósito de maximizar la intensidad del campo óptico en las zonas donde se foto generan las cargas; optimizando así tanto la absorción, como la disociación de los excitones. A la vez se pretende minimizar los posibles daños que la evaporación de metales podría causar en el film activo, disminuyendo la longitud de difusión de los excitones.

2.5.2.3 Celdas con múltiples heterouniones orgánicas internas:

Dos materiales poliméricos inmiscibles entre sí, con diferentes afinidades electrónicas y potenciales de ionización, se mezclan en la misma disolución y a partir de ella, por evaporación del disolvente, se forma una fina película con dominios de ambos materiales a escala manométrica para así optimizar tanto el proceso de disociación de excitones, como el transporte de carga hasta los electrodos.

2.5.2.4 Celdas híbridas organo-inorgánicas:

Estas celdas funcionan de una forma muy similar a las descritas en el apartado anterior. El papel de aceptar los electrones y transportarlos hasta su respectivo electrodo le corresponde, en este caso, a materiales inorgánicos con un gran band gap como TiO_2 ó ZnO . Nano estructurar estos materiales en forma de nanoporos o nanocables (de unas dimensiones similares a la longitud de difusión de los excitones, 10 nm) sobre el sustrato es crucial para garantizar un transporte efectivo de carga. Posteriormente el polímero se deposita desde la disolución sobre esta nano estructura.

Capítulo 3. Desarrollo

Experimental

3.1 Elaboración de películas compuestas de P3OT-CNT's

3.1.1 Materiales utilizados

Los nanotubos de carbono de pared múltiple utilizados fueron suministrados por Bayer material science (Baytubes C150P®), teniendo las siguientes características: obtenidas por chemical vapor deposition (CVD) con diámetros promedio interior y exterior de 4 y 13 nm respectivamente y una longitud de 1 a 4 micras, y los nanotubos de pared simple fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El poli (3-octiltiofeno) que se emplea es comercial Sigma-Aldrich y el solvente utilizado para la mezcla de las películas fue el tolueno. Los reactivos para la elaboración de películas P3OT se describen en la Tabla 3.1.

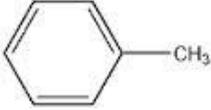
Los materiales empleados para la elaboración de las películas son:

- Probetas
- Micro pipetas
- Baño de ultrasonido
- Balanza analítica
- Agitadores magnéticos
- Vasos de precipitados
- Cajas de Petri
- Vidrio Corning
- Vidrio ITO

Reactivos:

- Agua destilada.
- P3OT
- Tolueno ($C_6H_5-CH_3$)
- Nanotubos de carbono.

Tabla 3.1 Reactivos para la elaboración de las películas compuestas de P3OT.

Reactivo	Fórmula Química	Especificaciones	Proveedor
Tolueno	 $C_6H_5-CH_3$	% pureza P.M. 92.13 g/mol C: 91.25 %, H: 8.75 %.	J.T. Baker
Nanotubos de pared múltiple.	C	70% pureza	Bayer material science
Nanotubos de pared simple	C	99.9% pureza	Sigma-Aldrich

3.1.2 Preparación de las películas compuestas de P3OT con MWCNT's.

Para la elaboración de las películas compuestas se utilizó 1 gramo de P3OT disuelto en 1 mililitro de tolueno ($C_6H_5-CH_3$) y se mezcló homogéneamente en el agitador magnético por periodos de 60 minutos aproximadamente hasta lograr la disolución total del polímero. De forma individual se pesaron distintas cantidades (1-20 %w/w) de MWCNT's en la balanza analítica (Fig. 9), introduciéndolos en viales que contenían 1 mililitro de tolueno para luego dispersarlos en el baño ultrasónico marca Brenson con una potencia de 100W (Fig. 10), durante intervalos que van de las 4 a las 6 horas (ver Tabla 3.1).

En la Tabla 3.2 se muestra el tiempo de sonicación de los nanotubos de carbono y las cantidades de los reactivos utilizados por porcentaje de nanotubos.



Figura 9. Balanza analítica.

Es importante señalar que durante el proceso de la sonicación fue indispensable cuidar la temperatura del agua para evitar que no sobrepase los 90°C, por lo que fue necesario estar cambiando el agua destilada en el baño ultrasónico. Esto con el fin de cuidar el estado físico del disolvente y así evitar el cambio de estado líquido a gaseoso por el incremento de la temperatura y con esto provocar una fuga del disolvente.

Tabla 3.2 Cantidad de solvente y tiempo de sonicación para la elaboración de las películas de P3OT-CNT'S.

Películas P₃OT-SWCNT'S %	SWCNT'S (mg)	MWCNT'S (mg)	P3OT (mg)	Tolueno (ml)	Tiempo de sonicación de nanotubos (hrs)
1	0.1	0.1	10	1	4 y 6
5	0.5	0.5	10	1	4 y 6
10	1.0	1.0	10	1	4 y 6
20	2.0	2.0	10	1	4 y 6



Figura 10. Baño ultrasónico utilizado en la dispersión de los CNT'S.

Para obtener la mezcla de P3OT-MWCNT'S se realizaron los siguientes procedimientos:

Mezcla de 1%; se pesó 0.1 mg de nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT) colocándolo en un vial, se agregó 1 ml de solvente (tolueno) y se colocó en el baño ultrasónico para dispersar el nanotubo con el disolvente, este proceso se llevó a cabo por lapsos de 1 hora (Fig. 11).



Figura 9. Dispersión en el baño ultrasónico de MWCNT'S.

Una vez obtenidas de manera individual las dispersiones tanto del polímero como los nanotubos con el disolvente ($C_6H_5.CH_3$) se prosiguió a mezclar las disoluciones previas. La mezcla final se realizó en el vial de la disolución del P3OT en donde se colocó la dispersión de los nanotubos de carbono con el objetivo de reducir el porcentaje de pérdida del polímero. Una vez obtenida la mezcla de P3OT-MWCNT's se colocó de nueva cuenta en el baño ultrasónico por periodos de lo 45 a 60 minutos, para lograr así una mezcla homogénea con los nanotubos.

Finalmente se utilizó el agitador magnético (Fig. 12) para lograr una mejor homogeneidad en la mezcla, este proceso se realizó durante 1 hora.



Figura 10. Agitación magnética de la mezcla de P3OT-MWCNT's.

El procedimiento descrito en el apartado 3.1.2 se realizó para los porcentajes de 1%, 5%, 10%, y 20% de MWCNT's (Tabla 3.2). La variable que permaneció constante en la realización de las mezclas de MWCNT's fue el peso del polímero empleado siendo éste de 10 mg de P3OT disuelto en 1 mililitro de tolueno ($C_6H_5-CH_3$).

Es importante señalar que durante el proceso de la sonicación fue indispensable cuidar la temperatura del agua para evitar que no sobrepase los $90^{\circ}C$, por lo que fue necesario estar cambiando el agua destilada en el baño ultrasónico. Esto con el fin de cuidar el estado físico del disolvente y así evitar el cambio de estado líquido a gaseoso por el incremento de la temperatura y con esto provocar una fuga del disolvente.

3.1.3. Depósito de las películas compuestas de P3OT-MWCNT's

Con el objetivo de evitar la formación de una mala calidad de las películas, se procuró que las superficies de los sustratos estén libres de impurezas, ya que puede formar una barrera interfacial entre el sustrato y el depósito, por lo que se procedió a lavar los sustratos con abundante agua y jabón, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con una pistola de aire.

El depósito de las películas compuestas (Fig. 13) se realizó una vez terminados los pasos del apartado anterior y cuando la mezcla de P3OT-MWCNT's no presentó aglomeraciones, se pudo depositarlo sobre el primer sustrato (vidrio Corning) con una longitud de 3 cm y 1.5 cm de ancho, y el segundo sustrato (vidrio ITO) con las mismas dimensiones (Fig. 14).

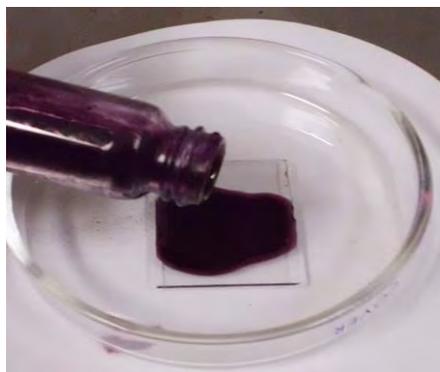


Figura 11. Depósito de las películas de P3OT-MWCNT'S.

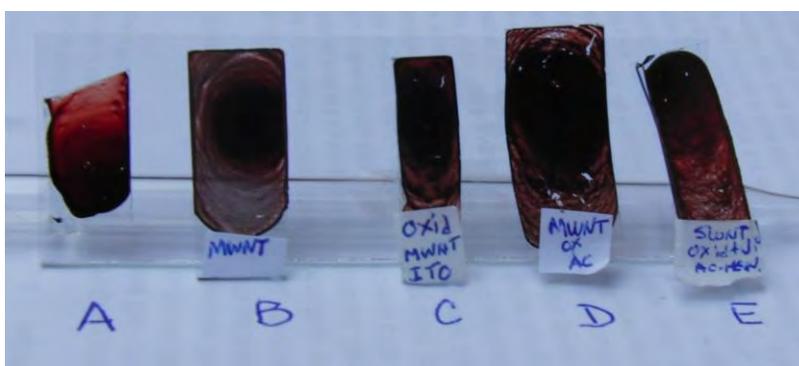


Figura 12. Películas compuestas de P3OT-MWCNT'S.

La técnica de secado de las películas sobre los sustratos de vidrio Corning e ITO se realizó en vacío, durante un día (Fig. 15). Este proceso se utilizó para cada una de las películas realizadas.

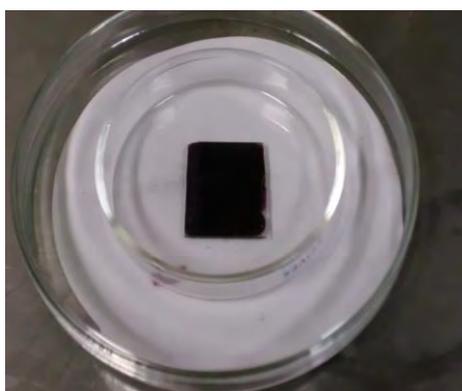


Figura 13. Secado de películas de P3OT MWCNT'S en vacío.

3.1.4 Elaboración de películas compuestas de P3OT-SWCNT

Para la elaboración de las películas compuestas se utilizó 1 gramo de P3OT disuelto en 1 mililitro de tolueno ($C_6H_5-CH_3$) y se mezcló homogéneamente en el agitador magnético por periodos de 60 minutos aproximadamente hasta lograr la disolución total del polímero. De forma individual se pesaron distintas cantidades de SWNTC's (1-20% w/w) introduciéndolos en viales que contenían 1 mililitro de tolueno para luego dispersarlos en el baño ultrasónico marca Brenson con una potencia de 100W durante intervalos que van de las 4 a las 8 horas (ver Tabla 3.1)

Para obtener la mezcla de P3OT-SWCNT'S se realizaron los siguientes procedimientos:

Mezcla de 1%; se pesó en un vial 0.1 mg de nanotubo de carbón de pared sencilla (SWCNT) y se le agregó 1 ml de solvente (tolueno) colocándolo en el baño ultrasónico para lograr dispersar el nanotubo con el disolvente este paso se realizó en lapsos de 1 hora.

Una vez obtenidas de manera individual las dispersiones tanto del polímero como los nanotubos con el disolvente ($C_6H_5-CH_3$) se prosiguió a mezclar las disoluciones previas. La mezcla final se realizó en el vial de la disolución del P3OT en donde se colocó la dispersión de los nanotubos de carbón con el objetivo de reducir el porcentaje de pérdida del polímero. Una vez obtenida la mezcla de P3OT-SWCNT's se colocó de nueva cuenta en el baño ultrasónico por periodos de 45 a 60 minutos, para obtener una mezcla homogénea con los nanotubos.

Finalmente se utilizó el agitador magnético para lograr una mejor homogeneidad en la mezcla, este proceso se realizó durante 1 hora.

El procedimiento descrito en el apartado 3.1.2 se realizó para los porcentajes de 1%, 5%, 10%, y 20% de SWCNT's (Tabla 3.2). La variable que permaneció constante en la realización de las mezclas de SWCNT's fue el peso del polímero empleado siendo de 10 mg de P3OT disuelto en 1 mililitro de tolueno ($C_6H_5-CH_3$).

Es importante señalar que durante el proceso de la sonicación fue indispensable cuidar la temperatura del agua para evitar que no sobrepase los 90°C, por lo que fue necesario estar cambiando el agua destilada en el baño ultrasónico. Esto con el fin de cuidar el estado físico del disolvente y así evitar el cambio de estado líquido a gaseoso por el incremento de la temperatura y con esto provocar una fuga del disolvente.

3.1.5 Depósito de las películas compuestas de P3OT-SWCNT's

Con el objetivo de evitar la formación de una mala calidad de las películas, se procuró que las superficies de los sustratos estén libres de impurezas, ya que puede formar una barrera interfacial entre el sustrato y el depósito, por lo que se procedió a lavar los sustratos con abundante agua y jabón, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con una pistola de aire.

El depósito de las películas compuestas se realizó una vez terminados los pasos del apartado anterior y cuando la mezcla de P3OT-SWCNT's no presentó aglomeraciones, se pudo depositarlo sobre el primer sustrato (vidrio Corning) con una longitud de 3 cm y 1.5 cm de ancho, y el segundo sustrato (vidrio ITO) con las mismas dimensiones.

La técnica de secado de las películas sobre los sustratos de vidrio Corning e ITO se realizó en vacío, durante un día. Este proceso se utilizó para cada una de las películas realizadas.

3.2 Caracterización de los composites

El análisis estructural de los nanotubos de carbón y las películas compuestas de P3OT, se realizó utilizando la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 680.

La caracterización morfológica de las películas compuestas se llevó a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) modelo Nano Scope Multimode Scanning Probe Microscope. El estudio morfológico de los polvos de grafenos, se analizó mediante el TEM en un microscopio TITAN FEI y microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electronic Microscope), JEOL en un equipo modelo JSM 5800LV A 10 kv a diferentes aumentos.

La caracterización óptica se realizó mediante un espectrofotómetro Shimadzu 3100 PC, tomando como referencia el aire. Por otra parte, los espectros de difracción de rayos X (XDR), se determinaron a través de un difractómetro Siemens D500. Por último, para la caracterización eléctrica se empleó la técnica de punta caliente, midiendo el voltaje con el electrómetro Keithley 619. Para medir la resistencia R y para conocer la naturaleza eléctrica de los contactos metálicos se obtuvieron curvas de corriente- voltaje (I-V), utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y para la medición de corriente se usó el electrómetro Keithley 619 conectado a una PC mediante la interfaz IEEE-488.

La caracterización de absorbancia óptica de las películas de P3OT, se realizó para conocer su estructura electrónica, debido a que esta estructura funge como responsable de la conducción

eléctrica en las películas compuestas. Esta caracterización se llevó a cabo en el UV-vis-NIR (ultra violeta-visible-infrarrojo cercano).

3.3 Elaboración de dispositivos fotovoltaicos

Las celdas solares orgánicas con salida de corriente suficiente se basan en una doble capa activa de materiales orgánicos donadores y aceptores (Fig. 16).

En este trabajo, la capa orgánica fotovoltaica se coloca entre dos electrodos diferentes, el electrodo superior es transparente, el óxido de indio es un semiconductor tipo n y como tal es usado en la actualidad en circuitos integrados y para forma heterouniones con p-InP, n-GaAs. La separación de fases se lleva a cabo en la fase orgánica.

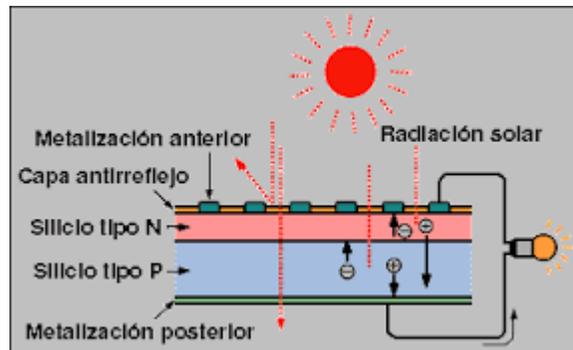


Figura 16. Modelo fotovoltaico, los electrodos se recogen en el electrodo metálico y los huecos en el electrodo del ITO.

En este modelo fotovoltaico el factor más importante es la heterounión en bulto, ya que permite generar un campo eléctrico y así separar las cargas que se generan por la adsorción de luz. Se encuentra distribuida en todo el volumen de la celda la unión de los materiales donadores y aceptores, con lo que se puede dissociar excitones más eficientes y pueden generar los pares de electrón hueco pero en materiales orgánicos en toda la película.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL.

4.1.1 Caracterización FTIR de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.

En la figura 17 se muestran los espectros de FTIR de P3OT y de los SWCNTs prístinos. Dentro del espectro de P3OT prístino se encontró un pico de baja intensidad localizado en 667 cm^{-1} , el cual corresponde al doblamiento fuera del plano del enlace C-H anillo tiofénico trisustituido. Los picos ubicados en 822 cm^{-1} y 1022 cm^{-1} corresponden a la vibración C-H fuera del plano del anillo tiofeno y a la deformación de la banda C-H en el plano del tiofeno, respectivamente. En el rango de 1375 se localiza un pico pequeño y afilado asignado a δ (CH₃), estiramiento en fase C-S-C + contracción C-C. La banda ubicada en 1456 cm^{-1} se designa como movimiento de tijera (CH₃), (CH₂), mientras que un pico de baja intensidad en 1510 cm^{-1} es asignado al estiramiento de C=C fuera de fase y al ν (C=C) del tiofeno. También en 1637 se presenta una banda característica C=C. En los rangos de 2850, 2920 cm^{-1} (Fig. 18), se encuentran algunos picos de baja intensidad que pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento (CH₂) y vibraciones de estiramiento asimétrico (CH₃), respectivamente. En 3054 cm^{-1} se ubica un pico de baja intensidad asignado a frecuencia de estiramiento de (=C-H) aromático del tiofeno (Fig. 18). Estos resultados concuerdan con lo reportado para poli-3-alkiltiofenos [34,35].

El espectro infrarrojo de los SWCNTs prístinos (Figs. 17 y 18) muestra bandas alrededor de 3429 y 1635 cm^{-1} que podrían deberse a la presencia de los grupos hidroxil (ν OH) y carbonil (ν C=O) sobre la superficie de los nanotubos. Sin embargo, la forma de las bandas, sugiere que se deben al ν OH y δ H₂O del agua, respectivamente [36]. Además, este espectro presenta picos traslapados alrededor de 2915 y 2847 cm^{-1} asignados a estiramientos CH asimétricos y simétricos, respectivamente. El proceso de purificación aplicado por el fabricante (Aldrich) posiblemente introduce imperfecciones a los SWCNTs con grupos funcionales tales como hidroxilo y carbonilo. Por consiguiente la banda alrededor de 3429 cm^{-1} podría ser atribuida al ν OH del hidroxilo traslapado con el ν OH del agua, y la banda en 1635 cm^{-1} podría asignarse al carbonilo (ν C=O), el cual se traslapa con la banda de absorción δ H₂O. Estos resultados sugieren que los SWCNTs prístinos contienen grupos hidroxilo y carbonilo, así como también humedad atrapados en los poros de los nanotubos [37]. Por otra parte, se presentan también las posiciones de los picos de los composites de P3OT-SWCNTs con diferentes

concentraciones de nanotubos, que son de 5, 10 y 20% (Fig. 18). Los composites muestran posiciones y números cercanamente idénticos a las bandas principales IR en la región de las huellas dactilares de P3OT en el rango de 600–1500 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento C-H y los picos característicos C=C pueden ser identificados casi en el mismo rango de 600-1500 y 1637 cm^{-1} , respectivamente. Solamente los modos de deformación de anillos son desplazados debido a la probable interacción de transición π /polaron entre las cadenas de P3OT planar y la superficie de los SWNT, lo cual indica que cierta cantidad de SWNTs no interactúa completamente con las moléculas de P3OT [38].

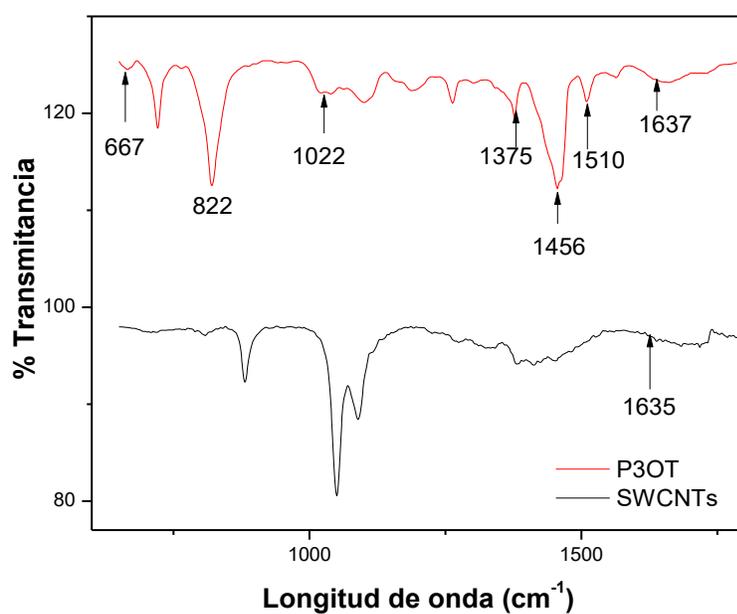


Figura 17. Espectros de FTIR de P3OT y de SWCNTs.

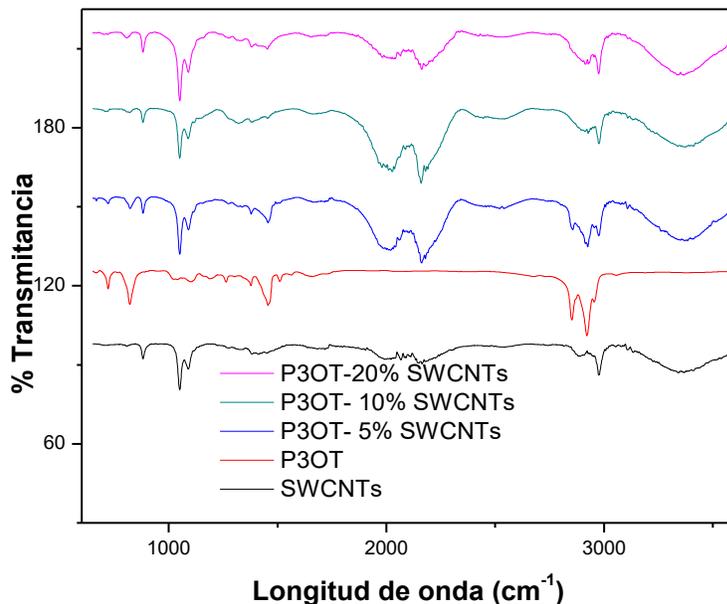


Figura 18. Espectros de FTIR de P3OT, SWCNTs y composites P3OT- SWCNT a diferentes concentraciones.

En la figura 19 se observan los espectros de infrarrojo de los composites de P3OT-MWCNTs con diferentes concentraciones de nanotubos, que son de 5, 10 y 20%. Los MWCNTs prístinos exhiben pocas señales de transmitancia en FTIR debido a la débil diferencia de estados de carga entre los átomos de carbono. Esta débil diferencia conduce a un dipolo eléctrico inducido muy pequeño, lo cual provee un espectro silencioso. Se observa un pequeño pico en 1575 cm^{-1} en el composite de P3OT- 20% MWCNTs, el cual corresponde a los modos de estiramiento de los grupos -C=C- , la aparición de dicho pico indica que cierta cantidad de MWCNTs está interactuando con las moléculas de P3OT [39]. Se observan también bandas localizadas entre 2800 y 3000 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a estiramientos vibracionales simétricos y asimétricos del grupo C-H.

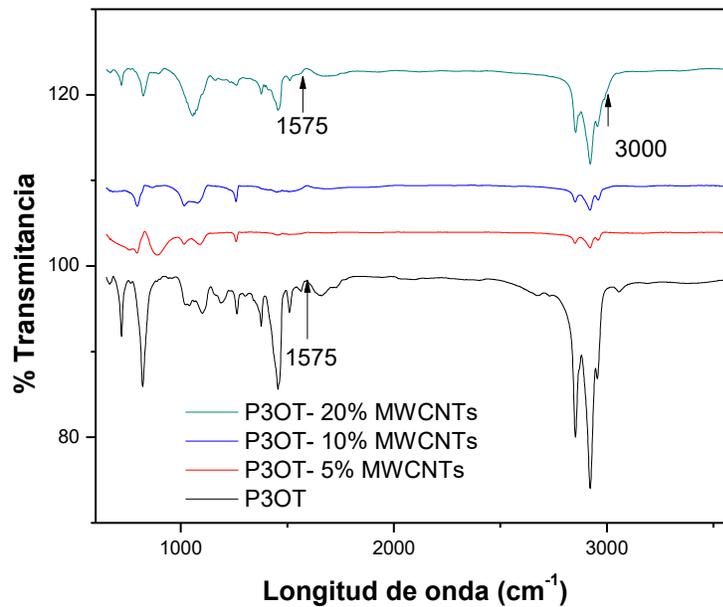


Figura 19. Espectros de FTIR de P3OT y composites de P3OT- MWCNTs a diferentes concentraciones.

4.1.2 Difracción de rayos X (XRD) de SWCNT's y de MWCNT's.

El espectro de XRD de los SWNTs prístinos (Figs. 20 y 23a) presenta picos de difracción característicos bien definidos en $2\theta = 23.1$ y 44.1 , los cuales concuerdan con los reportados previamente en la literatura [38]. Por otra parte, en las figuras 21 y 23b, se observan los patrones de difracción de rayos X de los MWCNTs, los cuales muestran un pequeño pico de difracción ubicado en $2\theta = 42.8$, en general, presenta mayormente características de material amorfo, dichos resultados están de acuerdo a lo reportado [38].

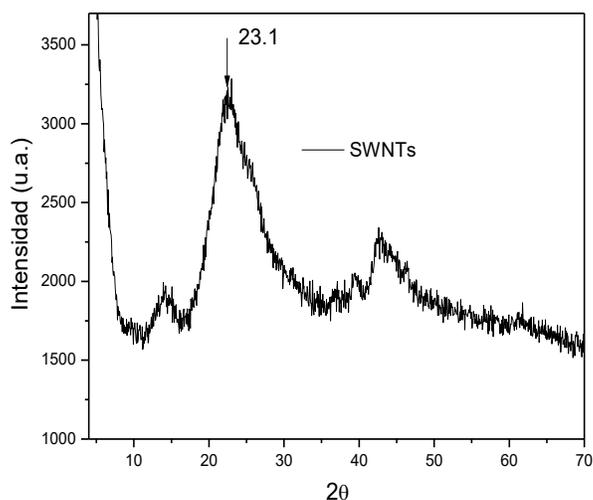


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de SWCNTs prístinos.

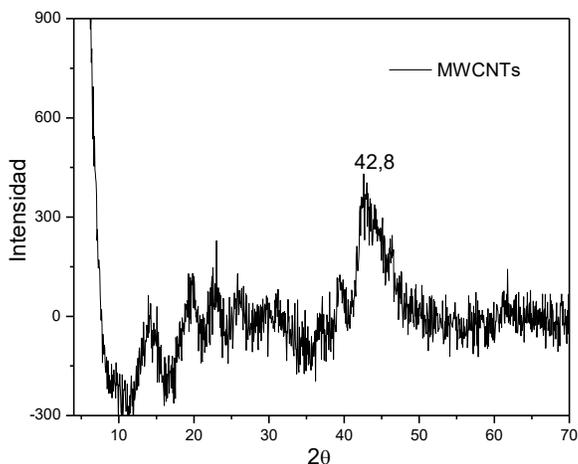


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de MWCNTs prístinos.

4.1.3 XRD de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.

El espectro de XRD del P3OT presenta pequeños picos de difracción bien definidos en $2\theta = 4.8, 8.8$ y 13.1 (Figs. 22 y 23 a y b), esto concuerda con lo reportado para este material sintetizado con la técnica de acoplamiento oxidativo. Estos picos surgen de la reflexión primera y de orden superior del espaciamiento- d de gran longitud (21.71°A) y corresponde a la distancia intercadena en el plano [35]. Los planos de difracción correspondientes a los grados anteriores son (1,0,0), (2,0,0), (3,0,0). El pico amplio y amorfo en forma de halo comprendido entre 16 y 30° , se atribuye al

empaquetamiento amorfo y desordenado de las cadenas de politiofeno y de las cadenas laterales alquílicas. Dentro de este halo se encuentra un pico centrado en 22° correspondiente al apilamiento π - π intermolecular que surge [35].

Para los composites de P3OT-SWCNTs (Fig. 24a) los datos de XRD muestran pequeños picos característicos de P3OT y un fuerte pico de difracción, no se observan nuevos picos en el difractograma. Sin embargo, cabe mencionar que el pico fuerte y amplio de los SWCNTs coincide en su ubicación con el pico característico de los politiofenos. Es interesante notar que en el composite el halo amorfo y amplio coincidente del P3OT llega a ser más afilado y distinto cuando se incrementa el porcentaje de las nanoestructuras a 20%, lo cual demuestra que el orden cristalino se incrementa cuando al polímero se le adicionan los nanotubos [40]. En el caso de los composites de P3OT-MWCNTs (Fig. 24b), se observa una tendencia similar a la mencionada anteriormente para los composites de P3OT-SWCNTs, pero debido a las características de los MWCNTs predominantemente de material amorfo, se observa que el composite de P3OT- 20% MWCNTs adopta el pico característico del P3OT y el pico correspondiente a los nanotubos se desvanece.

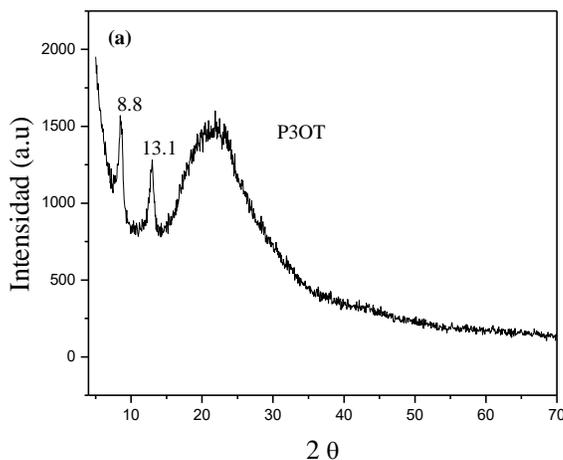


Figura 22. Espectro de difracción de rayos X de P3OT prístino

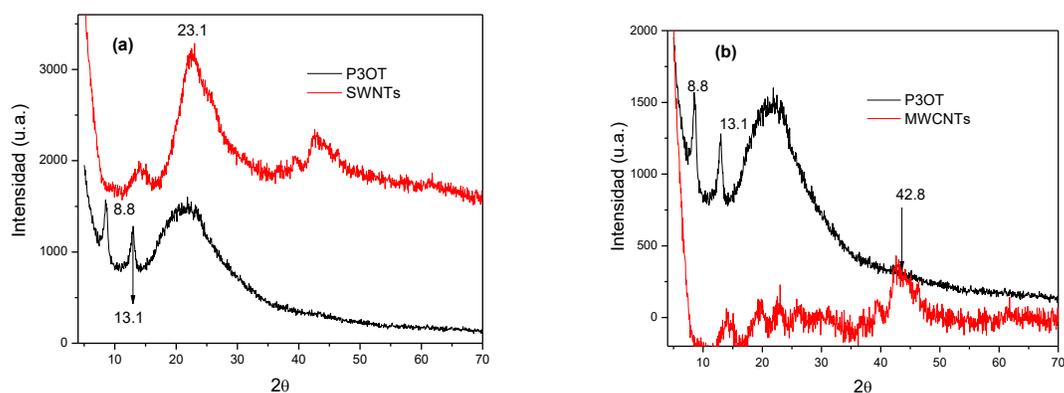


Figura 23. Espectros de difracción de rayos X de (a) P3OT prístino y de SWCNTs y de (b) P3OT prístino y de MWCNTs.

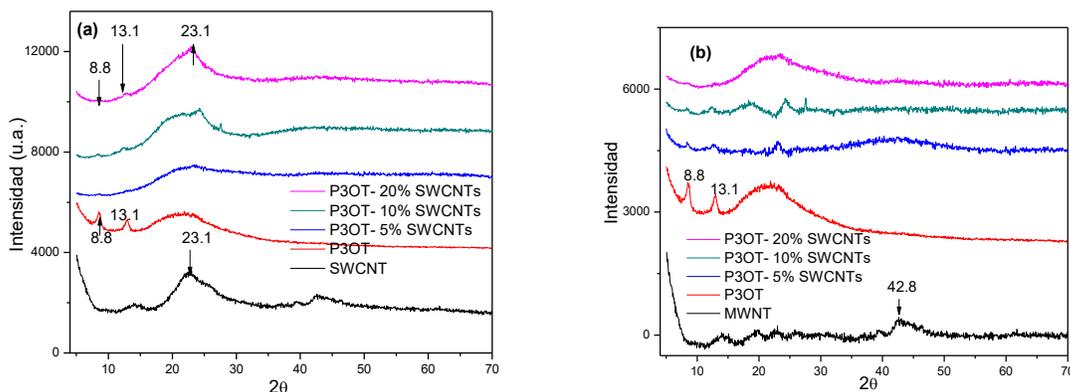


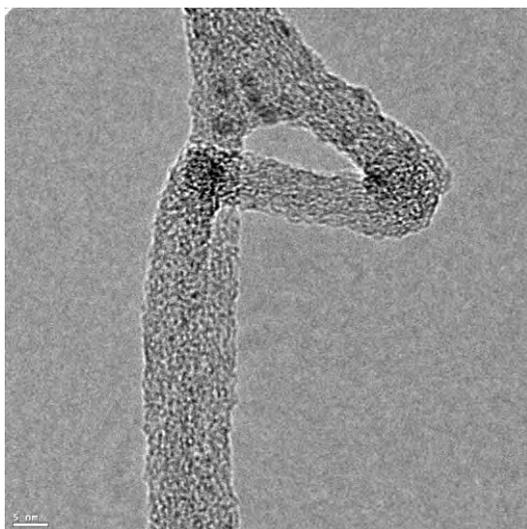
Figura 24. Patrones de difracción de rayos X de (a) P3OT prístino, SWCNTs, y de mezcla de P3OT- SWCNTs al 5, 10 y 20% y (b) P3OT prístino, MWCNTs, y de mezcla de P3OT- MWCNTs al 5, 10 y 20%.

4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

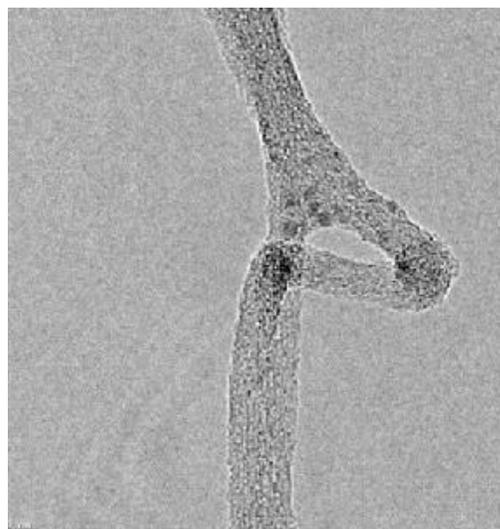
4.2.1 Caracterización TEM de SWCNT's.

En las figuras 25 (a, b ,c ,d) se observa que los SWCNTs prístinos sin sonicar (someter a energía ultrasónica a los nanotubos, dispersándolos en un solvente orgánico) tienden a existir como paquetes o mazos aglomerados, esto se debe principalmente a las interacciones de las fuerzas de Van der Waals a lo largo de las paredes laterales de los nanotubos, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada [41]. Cuando los SWCNTs son sonicados a diferentes tiempos, entre 4 y 6 horas (Figs. 26a y b), presentan una morfología distinta, más dispersa y con un cierto patrón en forma de red, lo cual es más evidente a 6 horas de sonicación. Cuando el de tiempo

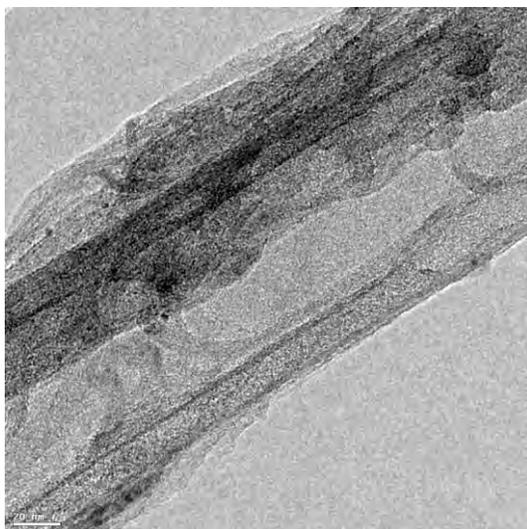
de sonicación o sometimiento de los nanotubos a energía ultrasónica, se incrementa a 7 horas (Fig. 26 c), se observa que los SWCNTs se empiezan a romper o quebrar longitudinalmente, esto se atribuye a una reflexión debida al rompimiento de los enlaces C=C a lo largo de la capas de grafeno del tubo coaxial. Esta observación concuerda con lo reportado previamente [42].



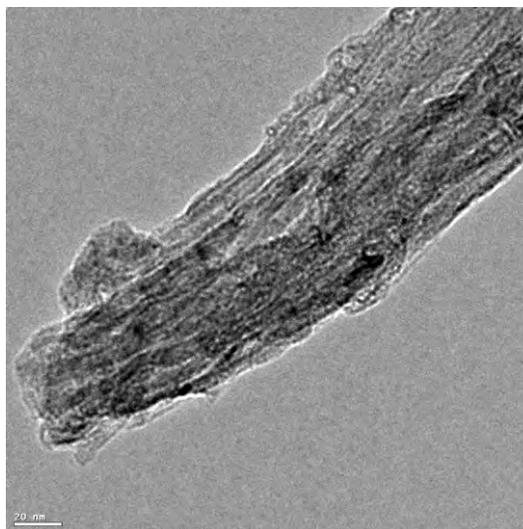
a)



b)



c)



d)

Figura. 25. Micrografías de TEM de SWCNTs como recibidos (sin sonicar) con a) 5, b)10, y c) y d) 20 nm de barrido.

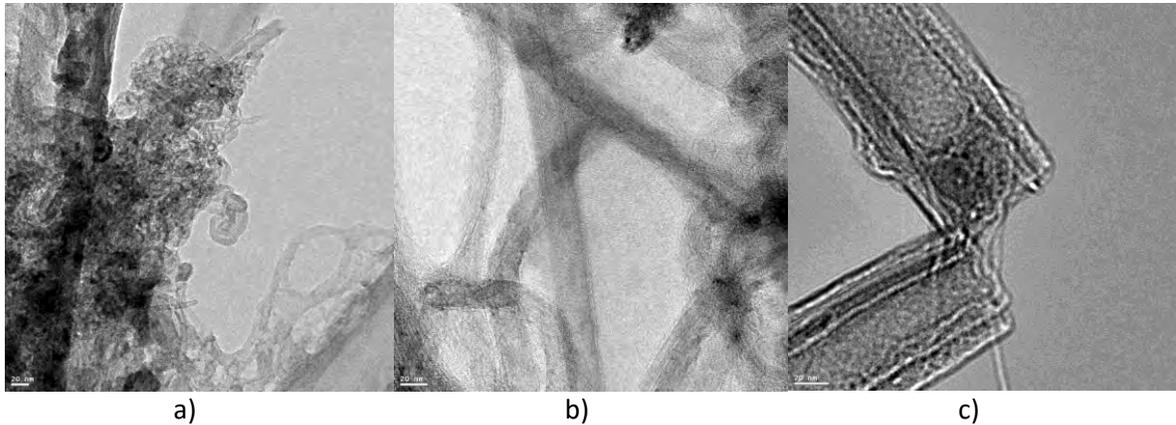


Figura. 26. TEM de SWCNTs a 20 nm de barrido con a) 4 horas de sonicación, b) 6 horas de sonicación y c) 7 horas de sonicación.

4.2.2 Caracterización TEM de MWCNT's.

Se observa que los MWCNTs prístinos sin sonicar (Figs. 27 a, b y c), al igual que los SWCNTs, tienden a existir aglomerados, esto se debe principalmente a las interacciones de las fuerzas de Van der Waals a lo largo de las paredes laterales de los nanotubos, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada [41]. Cuando los MWCNTs son sonicados a diferentes tiempos, entre 4 y 6 horas (Figs. 28a y b), presentan una morfología distinta, más dispersa, lo cual es más evidente a 6 horas de sonicación.

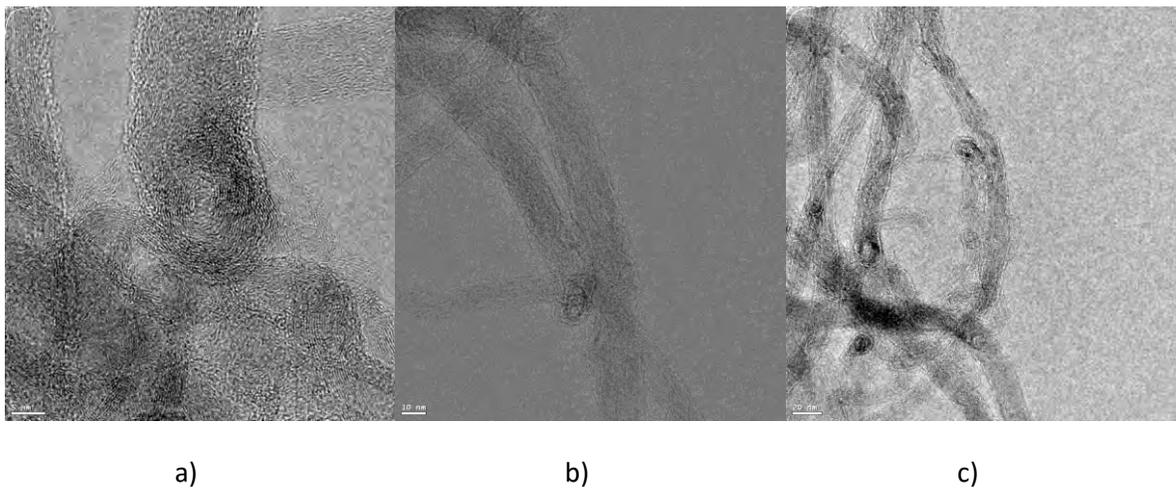


Figura. 27. Micrografías TEM de MWCNTs como recibidos (sin sonicar) con a) 5, b)10 y c) 20 nm de barrido.

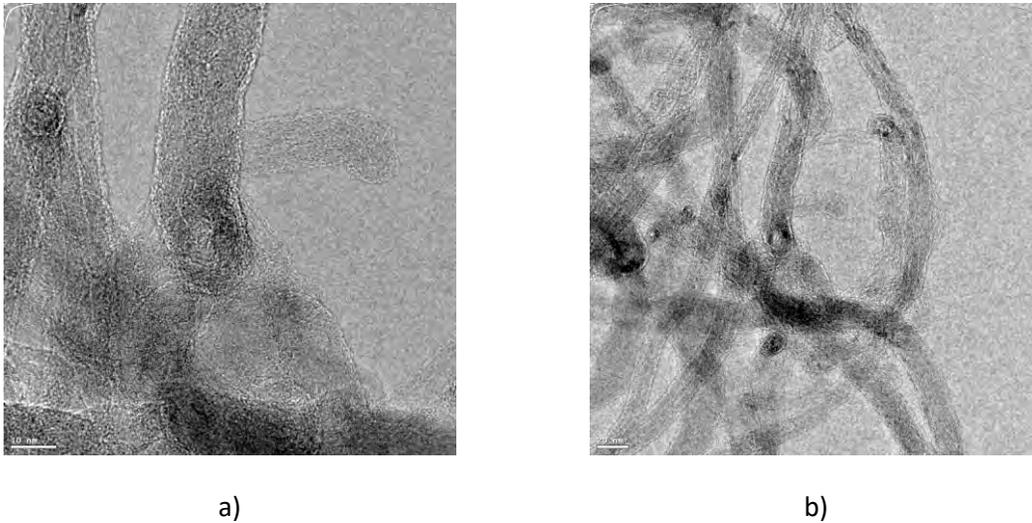


Fig. 28. TEM de MWCNTs 6 horas de sonicación con a)10 y b) 20 nm de barrido.

Cuando el de tiempo de sonicación o sometimiento de los nanotubos a energía ultrasónica, se incrementa a 7 horas (Fig. 29 a, b y c), se observa que los MWCNTs se empiezan a romper o quebrar longitudinalmente, y también que muchos de los extremos de las puntas se abren. Los nanotubos caracterizados a 5 y 10 nm de barrido (con 7 horas de tiempo de sonicación, Figs. 29 a y b), muestran un corte transversal, se alcanza a observar el enrollamiento concéntrico de las láminas de grafeno, las cuales conforman los MWCNTs. Este comportamiento de apertura en los extremos y ruptura longitudinal de los nanotubos, se atribuye a una reflexión debida al rompimiento de los enlaces C=C a lo largo de la capas de grafeno del tubo coaxial. Esta observación concuerda con lo reportado previamente [42].

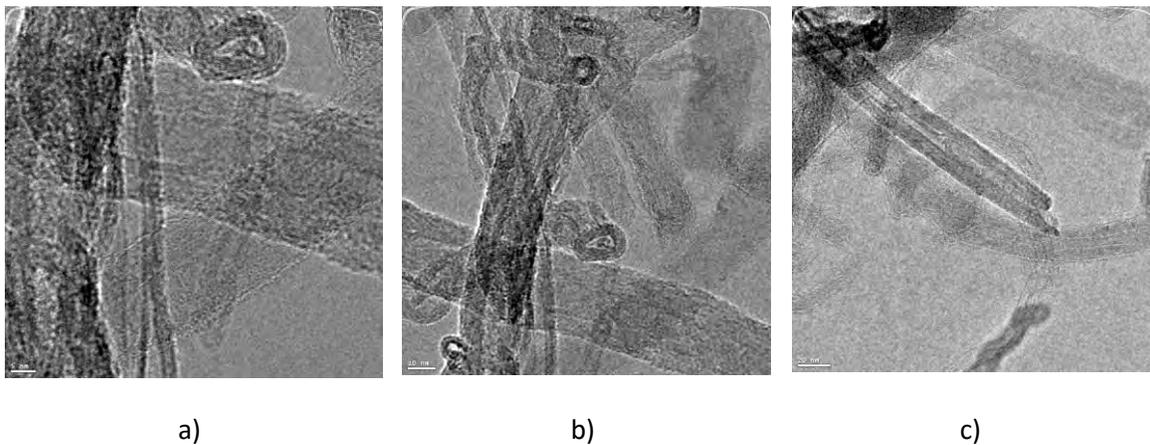


Fig. 29. Micrografías TEM de MWCNTs 7 horas de sonicación con a) 5, b)10 y c) 20 nm de barrido.

4.2.3 Caracterización SEM de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's

Otra caracterización morfológica que se realizó fue la investigación vía SEM sobre las películas de P3OT prístino (Fig. 30a) y de las películas compuestas de P3OT- 20% SWCNTs (Fig. 30b). El objetivo de esta parte de la investigación fue evaluar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica, en dependencia de la concentración en % en peso de los SWCNTs. Se observó que la aglomeración dentro de la matriz polimérica se reduce mediante el tiempo de sonicación de los nanotubos, a mayor tiempo de sonicación, mejora la dispersión de las nano-estructuras dentro de la matriz, no se muestran las concentraciones menores a 20%, pero la dispersión en esos casos no fue tan buena como a 20%, esto concuerda con lo reportado en [42]. En el caso de las películas compuestas de P3OT- 20% MWCNTs, se observó un comportamiento similar al de los composites de P3OT- 20% MWCNTs, lo cual se puede constatar en la figura 31b.

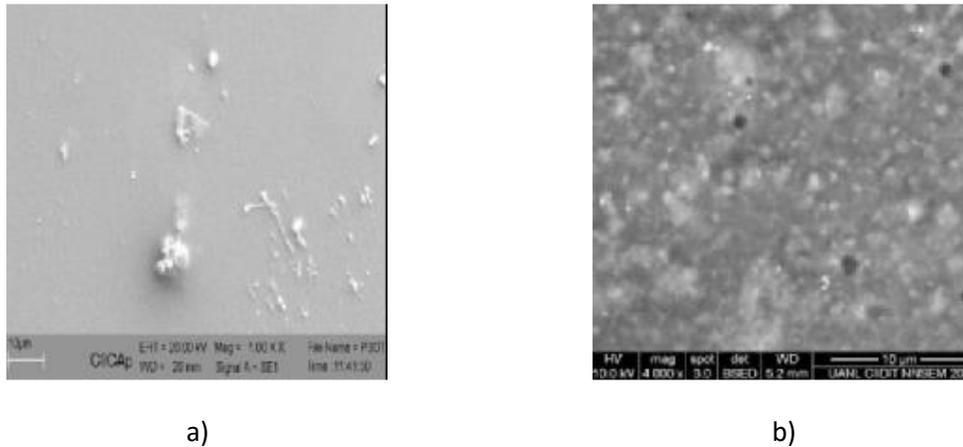


Figura 30. Microscopía SEM de a) P3OT prístino y b) de mezcla de P3OT- 20% SWCNTs.

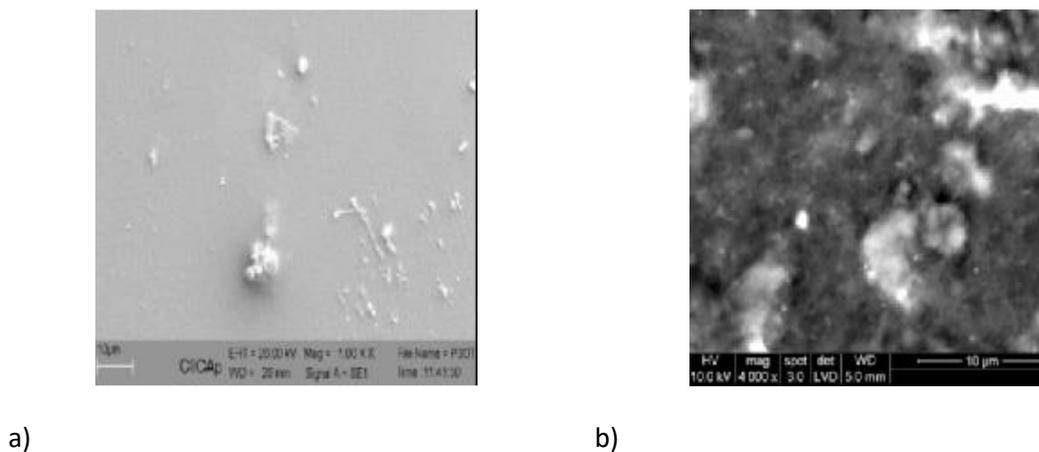


Figura 31. Microscopía SEM de a) P3OT prístino y b) de mezcla de P3OT- 20% MWCNTs.

4.2.4 Caracterización AFM de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.

Los cambios en la morfología y la distribución de fases de las películas de P3OT prístino de de las películas compuestas de P3OT-SWCNTs con diferentes % en peso de nanotubos y con diferentes tiempo de dispersión de las nanoestructuras (4 y 6 horas), fueron investigados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscope).

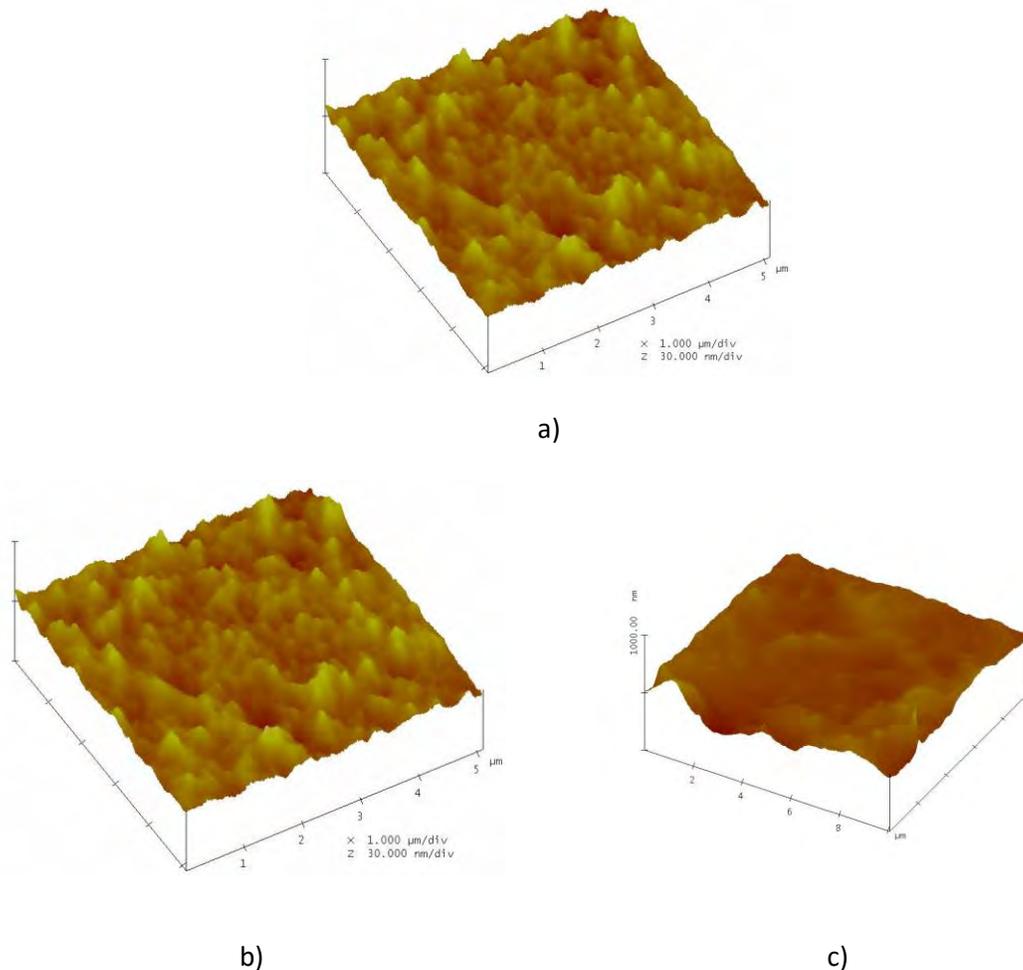


Figura 32. AFM de películas de a) P3OT prístino b) P3OT-SWCNTs con 4 horas de sonicación y c) P3OT-SWCNTs con 6 horas de sonicación.

La película de P3OT intrínseca (Fig. 32a) muestra una superficie compacta pero más rugosa que la superficie de las películas compuestas. Se observa que la película de P3OT- 20% SWCNTs con un tiempo de sonicación de 4 horas (Fig. 32b), exhibe una superficie continua y menos rugosa que la superficie del polímero puro, debido a que la incorporación de los nanotubos de carbón dentro de la matriz polimérica, ayuda a las moléculas del P3OT a alinearse a lo largo de los nanotubos, y a formar una estructura cuasi-nodular más ordenada. Cuando los SWCNTs son sometidos a mayor

tiempo de sonicación se empieza a reducir su longitud (Fig. 32c). La relativa reducción de longitud, permite que los nanotubos se dispersen homogéneamente en el polímero, y que las moléculas de éste se estiren. Cuando ocurre el estiramiento de las cadenas poliméricas, la estructura cuasi-nodular desaparece gradualmente y la morfología superficial se suaviza, es decir disminuye su rugosidad [43]. Ésto se corrobora, al comparar las figuras 32 a, b y c, cuyo cambio de la rugosidad de la película compuesta con SWCNTs con mayor concentración, es evidente. En el caso de las películas de P3OT-20% MWCNTs y con diferentes tiempo de dispersión o sonicación de las nanoestructuras (4 y 6 horas, Figs. 33 a y b, respectivamente), se observó exactamente el mismo comportamiento, respecto a la rugosidad superficial que lo observado para los composites de P3OT-20% SWCNTs.

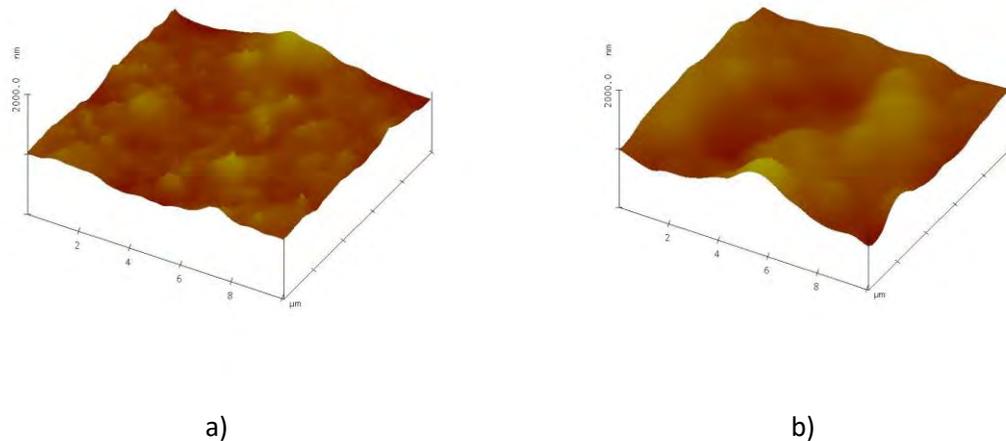


Figura 33. AFM de películas de a) P3OT-MWCNTs con 4 horas de sonicación y (b) P3OT-MWCNTs con 6 horas de sonicación.

4.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

4.3.1 Absorbancia óptica de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.

Para observar las interacciones de estado entre el P3OT y los SWCNTs se empleó la técnica de espectroscopia UV-vis. La figura 34 muestra los espectros de absorción UV-vis de películas de P3OT prístino y composites de P3OT-SWCNTs con 5,10 y 20% en peso de nanotubos de carbono. El polímero exhibe una banda de absorción máxima característica en 505 nm la cual se atribuye a la transición del enlace de valencia al estado polarónico de antienlace (tipo $\pi-\pi^*$) y coincide con lo reportado para los poli-3-alkiltiofenos sintetizado por método químico [38, 44]. Cuando se forma

el composite (P3OT- 20% SWCNTs) el pico de absorción máximo característico se desplaza ligeramente hacia una longitud de onda mayor (515 nm) que las cargas del contenido de los SWCNTs dentro del empaquetamiento compacto del P3OT. Este desplazamiento ocurre solamente a cargas de 20% SWCNTs y revela una posible débil interacción entre los anillos quinoides del P3OT y las transiciones π de los nanotubos. Esto podría describirse por la teoría de percolación como la transición de aislante a conductor en los composites hechos de un relleno conductor dentro de una matriz aislante [38]. En estas curvas no se observó la aparición de nuevas bandas de absorción, lo cual implica que en las películas compuestas no se llevan a cabo interacciones de estado basal significativas entre los dos materiales, por lo tanto, no ocurren transferencias de carga abruptas en este estado.

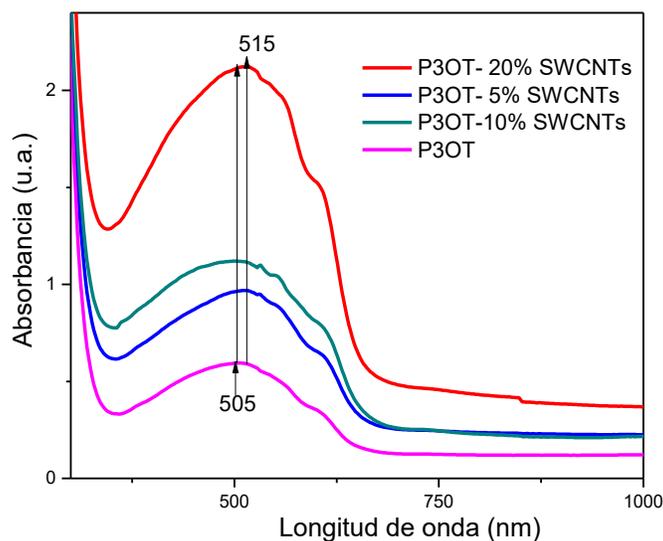


Figura 34. Curvas de absorción óptica de películas de P3OT prístino y de P3OT-SWCNTs (con 5, 10 y 20% de nanoestructuras).

En la figura 35 se observa que las películas compuestas de P3OT- MWCNTs (con 1, 5 10 y 20% en peso de nanotubos) y las de P3OT prístino, absorben en un mismo rango de longitud de onda que va desde 330 a 650 nm, pero presentan una intensidad de absorción diferente, es decir, que las películas compuestas absorben más fuertemente en este rango, además de que presentan un ensanchamiento en sus bandas. Las diferencias entre los espectros de absorción, antes mencionadas, podrían ser originadas por la absorción de MWCNTs en la película compuesta. En estas curvas no se observó la aparición de nuevas bandas de absorción, lo cual implica que en las

películas compuestas no se llevan a cabo interacciones de estado basal significativas entre los dos materiales, por lo tanto, no ocurren transferencias de carga significativas en este estado. Esto es consistente con lo reportado en la literatura [35].

Se observa también que si se comparan las intensidades de absorción, la película que más absorbe es la que contiene 20% de MWCNTs. Por otra parte, en el caso en que se tiene a las nano-estructuras, se observa que la película que tiene 1% nanotubos de carbono es la que absorbe menos. El polímero exhibe una banda de absorción máxima característica en 505 nm la cual se atribuye a la transición del enlace de valencia al estado polarónico de antienlace (tipo $\pi-\pi^*$) y coincide con lo reportado para los poli-3-alquiltiofenos sintetizado por método químico [38, 44]. Cuando se forman los composites de P3OT-MWCNTs, todas las curvas desde la que contiene 1% en peso de MWCNTs hasta la del 20%, presentan un desplazamiento en sus picos de absorción máximos característicos si se le compara con el pico de absorción máximo del P3OT, se desplaza ligeramente hacia una longitud de onda mayor (525 nm). Estos desplazamientos que ocurren a todas las cargas de MWCNTs revelan una posible débil interacción entre los anillos quinoides del P3OT y las transiciones π de los nanotubos. Esto podría describirse por la teoría de percolación como la transición de aislante a conductor en los composites hechos de un relleno conductor dentro de una matriz aislante [38].

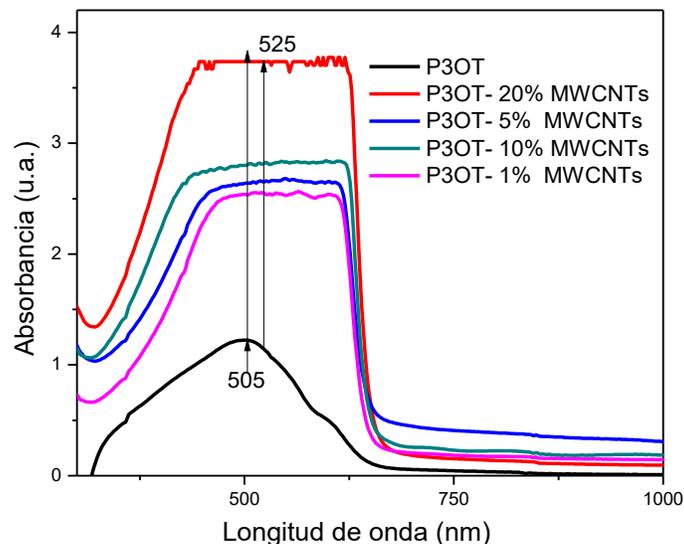


Figura 35. Curvas de absorbanza óptica de películas de P3OT prístino y de P3OT-MWCNTs (con 1, 5, 10 y 20% de nanoestructuras).

4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

4.4.1 Conductividad eléctrica de películas de P3OT-SWCNT's y de P3OT-MWCNT's.

El estudio de las propiedades eléctricas de las películas P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs, se realizó colocando electrodos coplanares de plata y carbón, de longitud L, separados por una distancia D en aquellas depositadas sobre sustratos aislantes. El espesor t y el perfil de rugosidad de la muestra, se midió con un perfilómetro Alpha Step, Tencor, conectado a una PC mediante una tarjeta PCL-812. De acuerdo a las configuraciones antes mencionadas, despreciando el efecto de punta, para el caso de contactos coplanares sobre sustrato aislante, que puede aproximarse a dos capas planas paralelas, la relación entre la resistencia (R), la resistividad (ρ) y los parámetros geométricos es:

$$R = \frac{\rho D}{Lt}$$

La configuración para determinar las propiedades eléctricas fue:

Corning /P3OT-SWCNTs, Corning /P3OT-MWCNTs o P3OT-SWCNTs/ Ag y P3OT-MWCNTs/ Ag.

Caracterización fotovoltaica

La caracterización fotovoltaica se realizó con los contactos transversales de plata, carbón y aluminio depositados sobre las películas compuestas los conductores transparentes. En estas mediciones se despreció el efecto de punta, y se supuso que el área del contacto metálico es la sección transversal de transporte de carga de la corriente eléctrica medida. La relación entre la resistencia (R), la resistividad (ρ) y los parámetros geométricos mencionados anteriormente, es:

$$R = \frac{\rho t}{A}$$

Para medir R y así conocer la naturaleza eléctrica de los contactos metálicos se obtuvieron curvas corriente-voltaje (I-V) utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y para la medición de corriente se usó el electrómetro Keithley 619 conectados a una PC mediante la interfaz IEEE-488.

En la figura 36 se muestra la curva I-V de una película prístina de P3OT depositada sobre ITO (Indium Tin Oxide, óxido de estaño dopado con indio), cuya estructura es +ITO/P3OT-C o Ag.-. Se observa que esta curva presenta un comportamiento cuasi-rectificante, con lecturas de corriente en el orden

de -1×10^{-5} hasta 2×10^{-5} Amperes. Por otra parte, en la figura 37 se muestran las curvas I-V de P3OT-SWCNTs 10 % y P3OT-MWCNTs 10 % cuya estructura de celda es +ITO/P3OT-SWCNTs/C- y +ITO/P3OT-MWCNTs/C-. Se observa que la curva de +ITO/P3OT-SWCNTs/C- presenta un comportamiento rectificante, similar a la gráfica anterior del P3OT prístino. Además, el contacto metálico (electrodo negativo) con el cual se logra obtener un mejor comportamiento rectificante en ambos tipos de películas, fue el carbón. También se encontró que la película de +ITO/P3OT-MWCNTs/C- exhibe un comportamiento óhmico. Este comportamiento, se puede atribuir a que la resistencia de la muestra disminuye el efecto de posibles barreras de potencial entre el metal y la película, lo cual concuerda con lo reportado en [45]. Por otro lado cabe destacar que los espesores de las películas son delgados ya que se encuentran entre 0.3 y 6 micras, y también pueden causar este problema sí, la punta del multímetro hace contacto con el ITO. En ambas curvas de la figura 37, las lecturas de la corriente estuvieron en el orden de -5×10^{-5} hasta 7×10^{-5} , es decir, en el mismo orden del P3OT prístino.

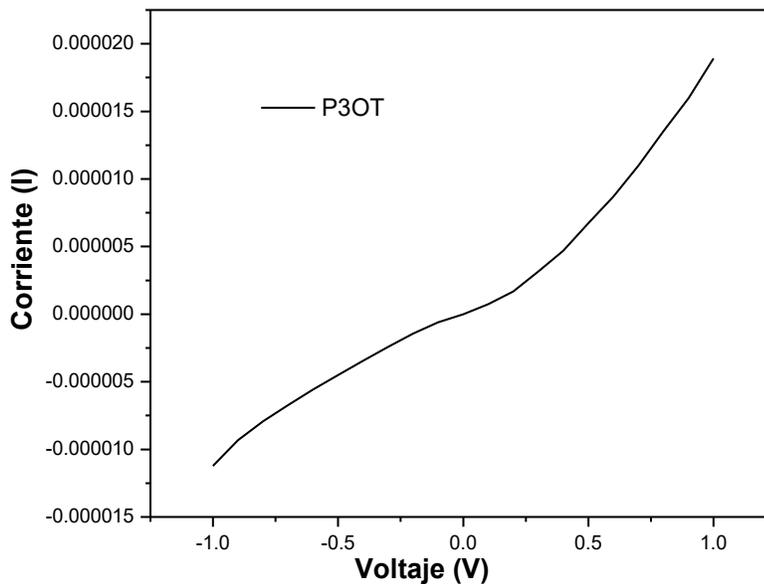


Figura 36. Curvas I-V de una película de P3OT depositada sobre ITO, +ITO/P3OT-C (-)

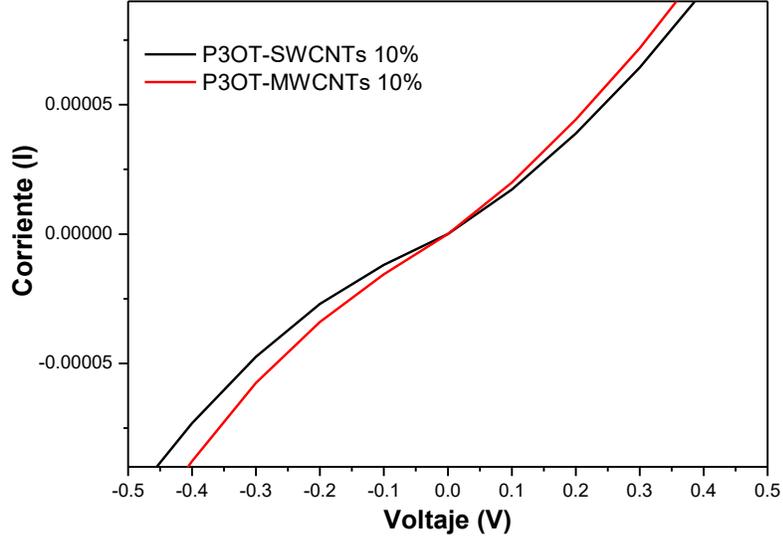


Figura 37. Curvas I-V de P3OT-SWCNTs 10 % y P3OT-MWCNTs 10 % cuya estructura de celda es +ITO/P3OT-SWCNTs/C- y +ITO/P3OT-MWCNTs/C-.

También se realizó un estudio con las películas de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs de 20% (Fig. 38), con arreglo estructural +ITO/P3OT-SWCNTs/C- y +ITO/P3OT-MWCNTs/C-. Este arreglo forma una celda solar de contacto metal-semiconductor, con un voltaje en circuito abierto de -1.1 Volt y una densidad de corriente en corto circuito en el orden de -4×10^{-4} hasta 4×10^{-4} , al ser iluminarlas con una irradiancia de 1000 W/m² proveniente de una lámpara de tungsteno – halógeno. El efecto fotovoltaico existe, y es bastante cercano a lo reportado [35,38]. El efecto fotovoltaico existe en los dos casos anteriores (10 y 20% de nanotubos de pared sencilla y múltiple), sin embargo el comportamiento óhmico de las películas compuestas de P3OT-MWCNTs 20 %, no es recomendable para su uso en celdas solares.

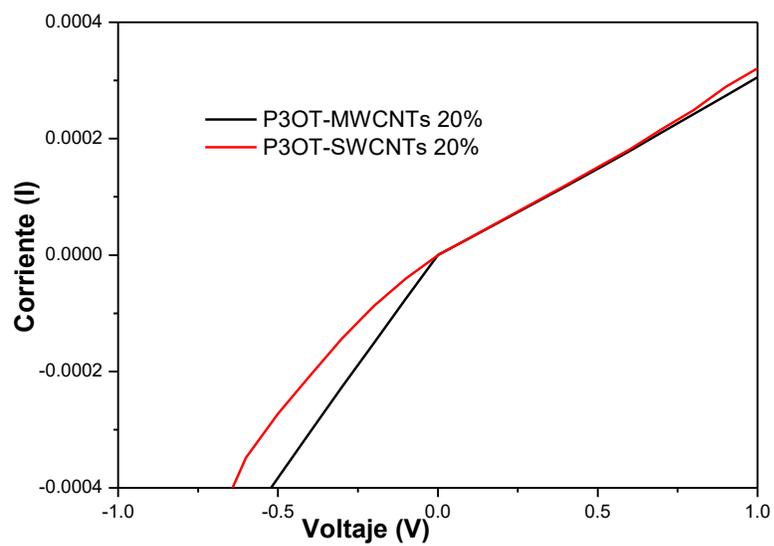


Figura 38. Curvas I-V de P3OT-SWCNTs 20 % y P3OT-MWCNTs 20 % cuya estructura de celda es +ITO/P3OT-SWCNTs/C- y +ITO/P3OT-MWCNTs/C-.

Capítulo V. Conclusiones y

Trabajos futuros

5.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo arrojan las siguientes conclusiones:

Se logró desarrollar películas compuestas de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs con diferentes porcentajes en peso (% peso) de las nano estructuras, desde 1 hasta 20%, depositadas sobre sustratos de vidrio Corning e ITO, mediante la técnica de drop casting (goteo). Dicha técnica, le confiere diferentes morfologías a las películas. Esto último quedó demostrado con los estudios de AFM de las películas compuestas.

Se determinó que existen algunos cambios en la estructura química por medio de los estudios de FTIR, los cuales son más evidentes en las películas de P3OT-SWCNTs 20%.

Se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de las películas de compuestas de P3OT-SWCNTs y P3OT-MWCNTs, que con una mayor concentración de nano-estructura, se mejora la cristalinidad de las mismas. Esto se dedujo por medio de la comparación de los espectros de las películas compuestas, con los patrones estándar del P3HT. Se determinó que los SWCNTs le infieren una mejor cristalinidad a las películas de 20% de estos nanotubos al compararse con la cristalinidad de las películas compuestas de P3OT-MWCNTs.

A través de microscopia electrónica de barrido SEM, se reveló que los SWCNTs le imparten a las películas compuestas una mejor dispersión dentro de la matriz polimérica.

La caracterización de absorción óptica, demostró que las películas de P3OT-SWCNTs 10 % son las que exhiben una mejor capacidad de absorbanza. Este resultado determina, que en presencia de una carga mayor de nano-estructuras de SWCNTs en la matriz polimérica, se mejora el transporte de carga continua. Se puede confirmar que las películas P3OT-SWCNTs de 20% tienen una mayor eficiencia de colección de la energía solar. A pesar de que las películas compuestas de P3OT-MWCNTs empiezan a absorber desde 1% de carga de nanoestructuras. Esto último puede ser un factor que influye en las propiedades eléctricas de conducción y de desempeño fotovoltaico.

Se demostró que existe la presencia de un efecto fotovoltaico cuando se tienen los arreglos estructurales +ITO/P3OT-SWCNTs/C- y +ITO/P3OT-MWCNTs/C-, con porcentajes de nano-estructuras de 10 y 20% en peso, esto concuerda con lo obtenido de la conductividad eléctrica y con lo reportado en la literatura. Se observó que en donde se obtienen mejores resultados es en las películas compuestas de +ITO/P3OT-SWCNTs/C- con 20% de nano-estructuras, existe un salto de un orden de magnitud.

Se concluye que para los propósitos de aplicación en celdas solares, las propiedades fotovoltaicas y ópticas mejores obtenidas en este trabajo, fueron las mostradas por P3OT-SWCNTs 20 %.

5.2 Trabajos futuros

En este trabajo se encontraron que las películas de P3OT-SWCNTs presentan mejores respuestas para ser empleadas en celdas solares pero debido al alcance de esta tesis, no se llevaron a cabo todas las posibles síntesis y caracterizaciones con todas las películas. Lo que se recomienda para trabajos futuros son las siguientes actividades:

1) Nano estructuras:

Se recomienda establecer un método de purificación para las nano-estructuras e investigar el efecto de dicha purificación sobre las propiedades de los materiales compuestos.

Caracterizar mediante TEM y SEM-EDAX los nanotubos purificados.

2) Obtención de las películas compuestas de P3OT- Nanotubos (SWCNTs y MWCNTs):

Emplear diferentes técnicas de deposición de las películas compuestas sobre el sustrato, tales como spin coating (girado).

Emplear porcentajes de nano-estructuras mayores en las películas compuestas.

Realizar un estudio más completo sobre la morfología con AFM, tanto para las películas P3OT-SWCNTs como para las de P3OT- MWCNTs.

Determinar más detalladamente los parámetros eléctricos de las películas compuestas, con un número mayor de pruebas para éstas.

3) Aplicación en celdas solares:

En este trabajo se observó que existe un efecto fotovoltaico en las películas P3OT-Nanotubos (SWCNTs y MWCNTs), aunque los resultados obtenidos no resultan ser atractivos para competir con las eficiencias del silicio en celdas fotovoltaicas, ya se acerca a los parámetros obtenidos en la literatura para este tipo de celdas. Con base a esto, se sugiere proseguir a mejorar los parámetros de eficiencia y la corriente en corto circuito de las celdas solares orgánicas. También se sugiere utilizar otro tipo de arquitectura o configuración de las celdas, utilizando capas buffer, como por ejemplo, ITO/PEDOT:PSS/SWCNTs-P3HT o P3OT/C60Al.

4) La utilización de Nanotubos en diversas aplicaciones:

El material orgánico empleado en este trabajo, presenta buenas propiedades ópticas que pueden ser empleadas en dispositivos opto electrónicos y electrónicos, el cual puede eliminar los materiales comúnmente empleados en éstos. Con el fin de economizar la producción y comercialización de los dispositivos.

Bibliografía

- [1] Maldonado, J.L. (2012). Energía sustentable: Celdas fotovoltaicas orgánicas. Junio 2015, de Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Sitio web: <http://www.cozcyt.gob.mx/eek/articulos/fotoceldas.pdf>.
- [2] Díaz, Cesar. (2014). La celda solar como módulo didáctico de enseñanza del efecto fotoeléctrico. Junio 2015, de uindustrial.edu Sitio web: revistas.udistrital.edu.co/ojs/index.php/GDLA/article/view/5300/6931.
- [3] Green, M. A. (2000). Solar cells: Operating principles, technology, and system applications. Junio 2015, de AA (New South Wales, University, Kensington, Australia) Sitio web: <http://adsabs.harvard.edu/abs/1982ph.book.G>.
- [4] Serap G. & Niyazi S. (2007). An overview of organic solar cells. Junio 2015, de Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sitio web: <http://www.ytusigmadergisi.com/scientific/2007-1-1-tam.pdf>.
- [5] <http://xml.cie.unam.mx>.
- [6] <http://www.anes.org>.
- [7] Charles P. Poole, Frank J. Owens. (2007). Introducción a la nano tecnología. Barcelona, España.: Reverte S.A.
- [8] Green, MA. (1982). Paneles solares: principios operativos, tecnológicos, y del sistema de aplicaciones. Estados Unidos. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- [9] M.D. Salvador, V. Amigó, N. Martínez, D. Busquets.(2003). Materiales compuestos. Barcelona: Reverte.
- [10] C. P. Atienzar, Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados, Valencia: Universidad politécnica de Valencia, Departamento de Química, 2007.
- [11] J. Puigdollers, C. Voz, P. Ortega, I. Martín, A. Orpella y R. Alcubilla, «Tecnología de semiconductores orgánicos: fabricación de dispositivos electrónico en aulas docentes,» *IEEE-RITA*, vol. 4, nº 1, pp. 69-74, 2009.

- [12] Marisela Maubert F Laura Soto S., Ana Ma. León C. y Jorge Flores M. (2000). Nanotubos de carbón- La era de la Nanotecnología. Julio de 2015, de Universidad Autónoma Metropolitana Sitio web: <http://www.razonypalabra.org.mx/N/n68/maubert.pdf>.
- [13] De Jong K.P. et al. Carbon-Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. Catal. Review Sci. Eng. 42, 481 (2000).
- [14] Gadiou R., Saadallah S-E., Piquero T., David P., Parmentier J., Vix-Guterl C. The Influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. Microporous and Mesoporous Materials 79, 121-128 (2005).
- [15] Oxana Vasilievna Kharissova, O baldo Ortíz Mendez. . (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones.. Julio de 2015, de Universidad Autónoma de Nuevo León. Sitio web: <http://www.redalyc.org/pdf/402/40250407.pdf>.
- [16] José Carlos Canalda . (2010). La sorprendente versatilidad del carbono (I) Sus estados alotrópicos. Julio de 2015, de JCCANALDA Sitio web: http://www.jccanalda.es/jccanalda_doc/jccanalda_ciencia/quimica/articulos-quimica/carbono-1.htm.
- [17] Musa, I and Baxendale, M and Amaratunga, GAJ and Eccleston, W (1999) Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites. In: UNSPECIFIED p. 1250.
- [18] H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger and T. Pichler, "Functionalization of carbon nanotubes," *Synthetic Metals*, no. 141, pp. 113-122, 2004.
- [19] A. Luna Bugallo, Diseño, construcción y caracterización de un circuito formado por nanotubos de carbón mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [20] A. Samaniego Miracle, Preperación de Biosensores amperométricos, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [21] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, no. 354, pp. 56-58, 1991.
- [22] M. Maubert F., L. Soto S., A. M. León C. and J. Flores M., *Nanotubos de carbono- La era de la nanotecnología*, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química de Materiales, 2005.

- [23] www.nanotubosdecarbono.com.
- [24] R. Pokrop, I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, M. Zagorska, D. Albertini, S. Lefrant, G. Louarn and A. Pron, "Electrochemical and Raman spectroelectrochemical investigation of single-wall carbon nanotubes- polythiophene hybrid materials," *Synthetics Metals*, no. 159, pp. 919-924, 2009.
- [25] Raúl A. Risco C. (2002). Nanotubos de carbón. En Cuaderno de recopilación, Volumen III. (53-55). Lima, Perú: UNI. Facultad de Ingeniería Industrial y de Sistemas.
- [26] P. L. D. R. A. D. W. V. R. P. R. Brian J. Landi, "Carbon nanotubes for space photovoltaic applications," Albany, New York, 2007.
- [27] Rogelio Areal Guerra. (2002). *Polymer Chemistry, An Introduction*, third Edition. . España: Reverte S.A.
- [28] Fred W. Billmeyer, Jr. (2004.). *Ciencia de los polímeros*. España.: Reverte S.A.
- [29] Solís Fernández, Pablo; *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*, abr-2011.
- [30] Casanovas Jordi et. all., *La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores*. 4, España: s.n., 2005, Vol. 15.
- [31] Víctor M. Ovando-Medina, Miguel A. Corona-Rivera, Francisco J. Martínez-López. (2012). *Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la Nanotecnología*. Julio de 2015, de Tlatemoani. Sitio web: <http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/03/mrlch.htm>
- [32] G. Chidichimo and L. Filoppelli, "Organic solar cells: Problems and perspectives," *International journal of photoenergy*, pp. 1-11, 2010.
- [33] K. Lakoubovskii, "Techniques of aligning carbon nanotubes," *Central European Journal of Physics*, vol. 4, no. 7, pp. 645-653, 2009.
- [34] Nakanisho Koji, Solomon Philippa H, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2 Edition, Holden-Day, Tokyo, 1969, pp. 1-56.
- [35] Hee Jin Kim, Raushan B. Koizhaiganova, Mohammad Rezaul Karim, Gang Ho Lee, Thiagarajan Vasudevan, Mu Sang Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, 1386–1394 (2010).
- [36] B.I.Rosario-Castro, E.J. Contés, M.E.Pérez-Davis and C.R.Cabrera, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 381-386.

- [37] Guangyu Zhang , Pengfei Qi , Xinran Wang , Yuerui Lu , David Mann , Xiaolin Li , and Hongjie Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (18), pp 6026–6027.
- [38] Mohammad Rezaul Karim, Chul Jae Lee, Mu Sang Lee, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 5283–5290 (2006).
- [39] Lee S.Y., Park S.J., *Korean Chem. Soc.* 2010, 31, 1596-1601.
- [40] L. Valentini, I. Armentano, J. Biagiotti, A. Marigo, S. Santucci, J.M. Kenny, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 250–255.
- [41] Raffaella R.P., Landi B., Harrys J.D., *Mat. Sci. and Eng. B*, (2005), 116, 233-243.
- [42] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, *Chem. Phys. Lett.*, (2001) 335, 1-8.
- [43] W. Ming-Chung, L. Yun-Yue, S. Chen, L.Hsueh-Chung, W. Yi-Jen, C. Chun-Wei, C. Yang-Fang, S. Wei-Fang *Chemical Physics Letters* 2009, 468, 64-68.
- [44] M. E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2004) 82, 105-118.
- [45] Lopez Cecilia, *Síntesis y caracterización de física y fisicoquímica de películas de derivados de politiofeno*, Tesis doctoral, Centro de Investigación en Energía (CIE UNAM), (2009).