



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**POLIMERIZACIÓN ANÓDICA DE COMPUESTOS
TIOFÉNICOS, PARA LA ELABORACIÓN DE
CELDA SOLARES ORGÁNICAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

M. en C. JOSÉ ALFREDO DEL OSO ACEVEDO

DIRIGIDA POR:

**DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
DRA. GABRIELA ROA MORALES
DR. JOSÉ LUIS MALDONADO RIVERA**



TOLUCA, MÉXICO. AGOSTO 2017

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMéx) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en química.
- A la Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM), que me ha permitido tener un lugar para aportar mis conocimientos a nuevas generaciones y llevar a cabo investigación. Así mismo, a mis colegas que me han motivado para ello, Ivanovich, Rogelio, Lizardi y Tupak.
- A mi tutor académico, el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, por apoyarme y guiarme incondicionalmente desde el primer momento para llevar a cabo de manera satisfactoria este proyecto de investigación dentro del Laboratorio de Electroquímica del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable, UAEMéx-UNAM (CCIQS).
- A la Dra. Gabriela Roa Morales y al Dr. José Luis Maldonado Rivera, por ser parte de mi comité doctoral y recibir todo su apoyo, así como sus valiosas correcciones a este trabajo doctoral.
- A la Dra. Patricia Balderas Hernández, al Dr. Víctor Varela Guerrero y al Dr. Moisés Romero Ortega, por sus oportunos y adecuados comentarios respecto a este trabajo doctoral, así como a la Dra. Rosa María Gómez Espinosa y Dra. Nelly Ma. de la Paz González Rivas, por ser parte todos, de mi jurado evaluador.
- A la Dra. Margarita Rivera por su ayuda incondicional en la obtención de las imágenes de AFM para este trabajo doctoral, y al Ing. Mario Monroy por su disposición, ayuda y confianza en la adquisición de dichas imágenes dentro del Laboratorio de Microscopia, del Instituto de Física de la UNAM.
- Al Dr. Óscar Olea por facilitarme el uso del equipo de spin coating, dentro del Laboratorio de Nanotecnología del CCIQS, así como a la M. en C. Melina Tapia, por apoyarme en la obtención de las imágenes finales de AFM de este trabajo doctoral.
- A mis compañeros del laboratorio Ibeth, Esdrey, Dora, Alex, Pablo, Pato, Osmar, Jerry, Edgar, Emmanuel, Sergio, Pablo y Pato, por su apoyo en todo momento en las discusiones referentes a este trabajo doctoral, así como a los nuevos integrantes, Diana, Juanita, Diego y Ángel, por la linda convivencia dentro y fuera del laboratorio.
- A los proyectos Ce-MIE-Sol 207450/27 (México) y CONACyT-SENER grant 245754 (México), Fondo Sectorial CONACyT-SENER-Sustentabilidad energética CONACyT.

DEDICATORIA

- A mi hijo Camilo, quién representa para mí, una enorme alegría, satisfacción y orgullo. Al que quiero mucho y quisiera proporcionarle una enorme motivación y ejemplo para su futuro.
- A mis padres Paula y Gonzalo, quienes siempre me han apoyado y motivado en cada momento de mi vida, sin su apoyo no lo habría logrado. Espero no haberlos defraudado, ya que este triunfo, es para ustedes.
- A mis herman@s Ceci, Esme y Ale, que han estado conmigo tanto en los buenos y malos momentos por los que he pasado en mi vida. ¡Gracias!
- A mis sobrinos Paloma y Oscarin, que sea también para ellos, un ejemplo y motivación para que se sigan superando día a día.
- A mi cuñado Oscar, por ser parte de la familia y apoyar en todo momento a mi hermana, a mis sobrinos y a mi hijo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	2
DEDICATORIA.....	3
RESUMEN DE TESIS (ESPAÑOL E INGLÉS).....	7
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	9
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES.....	10
1.1 Introducción y presentación del objeto de estudio.....	11
CAPÍTULO 2	
JUSTIFICACIÓN.....	20
2.1 Generalidades.....	21
CAPÍTULO 3	
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	22
3.1 Hipótesis.....	23
3.2 Objetivo general.....	23
3.3 Objetivos específicos.....	23
CAPÍTULO 4	
DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	25
4.0 Generalidades.....	26
4.0.1. Limpieza de los electrodos de ITO.....	26
4.0.2. Politiofenos sustituidos empleados para verificar el efecto de un cromóforo.....	26
4.1 Generación de la película polimérica sobre ITO limpio, por medio de depósito potenciodinámico del etilendioxitiofeno (EDOT) y o-xilendioxitiofeno (XDOT) en acetonitrilo con perclorato de tetrabutilamonio y mezclas de disolventes.....	27
4.2 Metodología general para el estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de las películas ITO/E-PEDOT e ITO/E-PXDOT electrogeneradas, tales como la morfología, homogeneidad y comportamiento electroquímico, mediante técnicas acopladas con microscopía de fuerza atómica.....	27

4.3 Realización de estudios para determinar el band gap óptico, así como la conductancia de las películas electrogeneradas para determinar la capacidad de transporte de cargas positivas.....	28
4.4 Generación de la OPVC, a partir del ánodo modificado ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT....	29
4.4.1 Elaboración de celdas orgánicas fotovoltaicas OPVC: Preparación de la mezcla aceptor-donador.....	29
4.4.2 Depósito de la mezcla orgánica sobre ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT.....	29
4.4.3 Depósito de la mezcla orgánica sobre ITO/PEDOT:PSS.....	30
4.4.4 Depósito del Field's metal como cátodo.....	31
4.5 Caracterización de las celdas orgánicas fotovoltaicas OPVC.....	32
4.6 Análisis de las curvas <i>J-V</i>	32
CAPÍTULO 5	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1 Elaboración de OPVCs mediante la utilización de nuevos polímeros derivados del politiofeno y efecto de un cromóforo en la capa activa.....	35
5.2 Electropolimerización del EDOT.....	40
5.3 Caracterización de la respuesta óptica de las películas de E-PEDOT:ClO ₄ obtenidas en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v).....	45
5.4 Caracterización de la morfología y espesor de las películas de E-PEDOT:ClO ₄ obtenidas en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v).....	48
5.5 Caracterización del comportamiento electroquímico de las películas de E-PEDOT:ClO ₄ obtenidas en tolueno/ACN (4:1, v/v).....	56
5.6 Estudio del comportamiento de la conductancia de las películas de E-PEDOT:ClO ₄ obtenidas en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v), así como del band gap óptico.....	60
5.7 Aplicaciones de las películas de E-PEDOT:ClO ₄ en la construcción de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs).....	65
5.8 Estudios electroquímicos preliminares de otro derivado del 3,4-dialcoxitiofeno, el poli[o-xilendioxitiofeno] o PXDOT.....	67
CAPÍTULO 6	
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	68
6.1 Politiofenos dopados con cromóforo y mezclados con la molécula M1.....	69
6.2 Capa buffer de E-PEDOT:ClO ₄ aplicado a OPVCs.....	69

6.3 Perspectivas.....69

CAPÍTULO 7

ANEXOS.....70

7.1 Artículo aceptado y artículo enviado con acuse de recibido.....71

7.2 Caracterización de películas E-PEDOT:ClO₄ a una concentración 1 mM y comportamiento electroquímico del E-PXDOT..73

REFERENCIAS.....78

RESUMEN

Ante la necesidad de contar con fuentes de energías alternativas, que sean renovables, limpias, y económicas, la energía fotovoltaica a partir de celdas fotovoltaicas orgánicas se presenta como una alternativa muy viable. Las actuales investigaciones, están encaminadas en obtener una mejor eficiencia, que permita su uso masivo. Una alternativa para lograr este objetivo, es optimizar la extracción de los huecos o cargas positivas mediante el depósito de un material orgánico (tal como polímeros orgánicos semiconductores conjugados) sobre el ánodo. La utilización como ánodo transparente del óxido de indio-estaño (ITO) depositado en un sustrato de vidrio y recubierto con el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) como capa buffer, mejora la extracción. Aunque este polímero ha demostrado hasta cierto punto su eficacia, tiene una limitante, debido a que el polímero PEDOT:PSS es una solución acuosa de fácil depósito sobre el ITO, con mediana conductividad (~ 100 S/cm) y bastante higroscópica. Ante esta limitante propusimos hacer una comparación del PEDOT:PSS depositado por spin-cast y el depositado por electroquímica, así como de otro polímero con estructura de 3,4-dialcoxitiofeno como el oxilendioxitiofeno (XDOT) en celdas solares. Primero su comportamiento se analizó por voltamperometría cíclica, después se realizó la polimerización potencioestática (cronoamperometría) de ellos, para generar la superficie del ITO modificado con el polímero conductor basado en alguno de estos compuestos (EDOT o XDOT) y finalmente fueron obtenidas las condiciones adecuadas de espesor, conductividad, morfología y transparencia (en el Vis-NIR). La eficiencia en una celda fotovoltaica orgánica con estructura de heterounión de bulto se consiguió empleando los materiales estándar poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT) y del [6,6] fenil-C₆₁ metil butírate (PCBM, por sus siglas en inglés), obteniendo una mejor eficiencia con la técnica electroquímica, que una celda elaborada mediante PEDOT:PSS. Así mismo, se estudió el comportamiento de politiofenos dopados con un cromóforo y mezclados con una molécula órgano-bórica (M1) para generar la capa activa en celdas orgánicas fotovoltaicas. Los resultados obtenidos mostraron mejores eficiencias en las celdas orgánicas fotovoltaicas cuya capa activa contaba con la molécula M1, comparadas con aquellas que no la contenían.

Palabras claves: PEDOT:PSS, E-PEDOT, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, conductancia, morfología, extracción de huecos, celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVCs), cromóforo, molécula M1.

ABSTRACT

Given the need for alternative energy sources that are renewable, clean, and economic, the photovoltaic energy obtained by photovoltaic organic cells, is presented as a very viable alternative. The recent researches are aimed at obtaining a better efficiency, which allows its massive use. One way to achieve this objective, is optimize the extraction of holes or positive charges by means deposit of an organic material (such as organic conjugated polymers semiconducting) on the anode. The use as transparent anode of indium tin oxide (ITO) deposited on a glass substrate and coated with the PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) as buffer layer, improves extraction. Although this polymer has proved until certain point his effective, has a limitation, due that the polymer PEDOT:PSS is an aqueous solution of easy deposition on the ITO, with medium conductivity (~ 100 S/cm) and quite hygroscopic. Given this limitation we proposed a comparison of PEDOT:PPS deposited by spin-cast and the deposit by electrochemistry as well as another polymer with structure of 3,4-dialcoxythiophene structure as the o-xylenedioxythiophene (XDOT) in solar cells. First, their behavior was analyzed by cyclic voltammetry and then performed the potentiostatic polymerization (chronoamperometry) of them, to generate the surface of ITO modified with the conducting polymer based on any of these compounds (EDOT or XDOT). Finally the proper conditions of thickness, conductivity, morphology and transparency (in the Vis-NIR) were obtained. The efficiency of a cell with bulk heterojunction structure was achieved by using standard materials poly(3-hexilthiophene) (P3HT) and the [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM), obtaining a better efficiency with the electrochemical technique, than a cell elaborated by PEDOT: PSS. Likewise, the behavior of a chromophore doped polythiophene, mixed with an organ-boric molecule (M1) was studied to generate the active layer in organic photovoltaic cells. The results showed better efficiencies when the molecule M1 was present.

Keywords: PEDOT:PSS, E-PEDOT, cyclic voltammetry, chronoamperometry, conductance, morphology, extraction of holes, organic photovoltaic cells (OPVCs), chromophore, M1 molecule.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A	Absorbancia
$A^{700\text{nm}}$	Absorbancia a una longitud de onda de 700 nm
ACN	Acetonitrilo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AM 1.5	Razón del camino óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar y el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra en el cenit ($\sim 48^\circ$)
BHJ	Heterounión de bulto
CA	Cronoamperometría (técnica potenciostática)
CE	Contra electrodo
CV	Voltamperometría cíclica
EDOT	3,4-etilendioxitiofeno
$E_{p/2}$	Pico de potencial anódico de media onda
FF	Factor de llenado
IDMAE	Electrodo interdigital de micro-arreglo
IPCE	Eficiencia cuántica interna
ITO	Óxido de indio-estaño
J	Densidad de corriente
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito
M1	Compuesto de órgano-boro 6-nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenil)aliliden)-2,3-dihidrobenczo[d]-[1,3,2]-oxazaborol
NIR	Región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético
OPVCs	Celdas orgánicas fotovoltaicas
PA	Poli-Alma
PC	Poli-Carmen
PCBM	[6,6] fenil- C_{61} metil butírate (PCBM)
PD	Poli-Dalia
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)
PI	Poli-Ingrid
P3HT	Poli-(3-hexiltiofeno)
RE	Electrodo de referencia
TBAP	Tetrabutilamonio perclorato
V	Voltaje
Vis	Región del visible del espectro electromagnético
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
WE	Electrodo de trabajo
XDOT	o-xilendioxitiofeno
η	Eficiencia de fotoconversión eléctrica

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

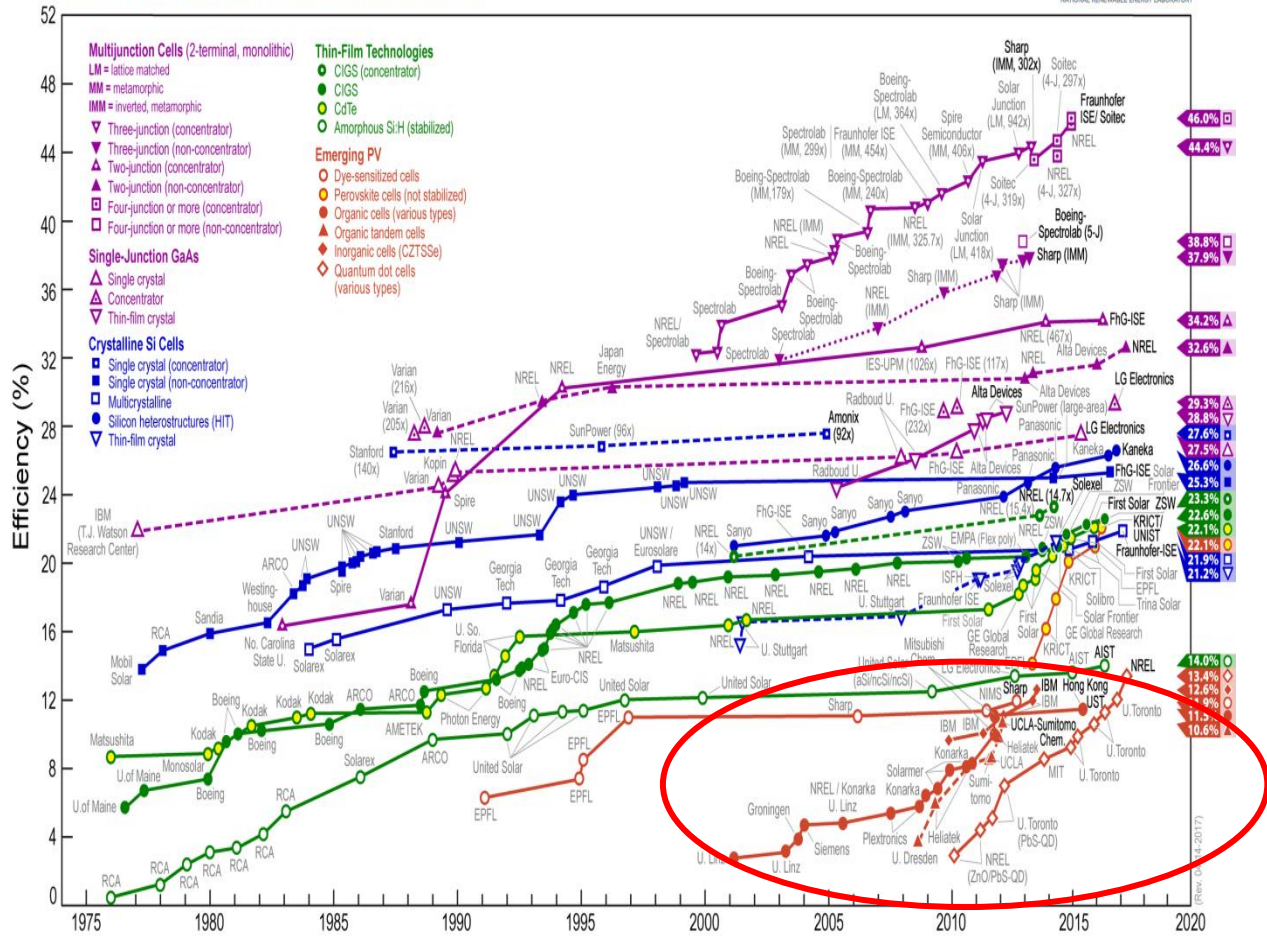
1.1 *Introducción y presentación del objeto de estudio*

Debido a la enorme problemática que genera la dependencia de nuestro país del petróleo (un recurso natural no renovable) como principal fuente de energía y así como también a una política de protección al medio ambiente (como el protocolo de Kioto),¹ la comunidad científica deberá encontrar una fuente alterna. Actualmente se consumen alrededor de 10 terawatts (TW=10¹² watts) de energía por año y las estimaciones de los expertos prevén un aumento a 35 TW para el año 2050. Esta demanda deberá ser cubierta con una fuente limpia de energía que genere una mínima emisión de gases de efecto invernadero. La luz del sol baña a nuestro planeta con cerca de 1,200,000 TW de energía cada año, lo que hace que esta fuente inmensa de energía sea un candidato idóneo para aprovecharlo, a través de la fotoconversión directa, que genere electricidad de manera ecológica.² El uso de sistemas fotovoltaicos inorgánicos basados en silicio que tienen más de 40 años de desarrollo (Figura 1a) pareciera ya ser una solución, sin embargo, la implementación masiva de esta tecnología no ha sido posible, debido al alto costo de estos dispositivos y a la limitación tecnológica para obtener grandes superficies de silicio monocristalino.

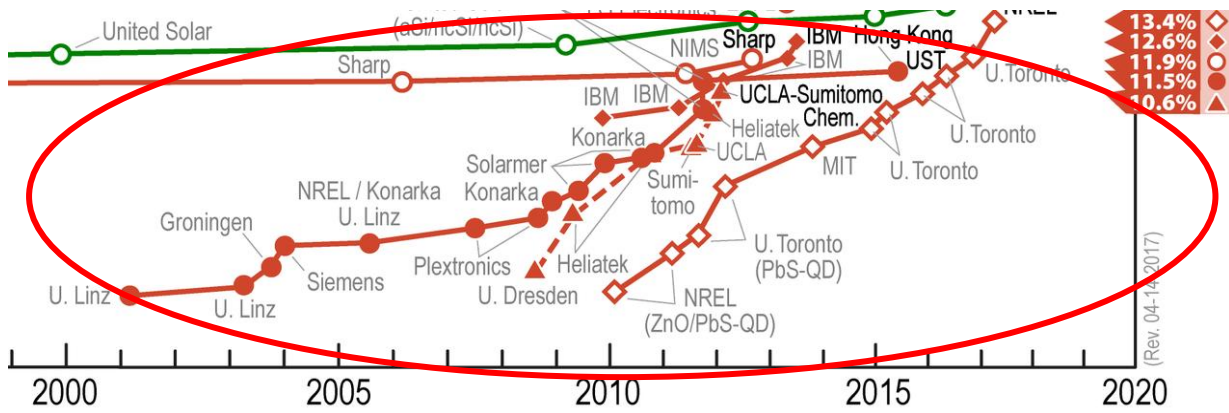
Antes estas limitaciones, ha surgido una nueva tendencia en esta área para lograr celdas fotovoltaicas de bajo costo con una eficiencia de fotoconversión eléctrica (η) razonable que pueda permitir una rápida implementación en forma masiva. De esta manera, las celdas fotovoltaicas basadas en materiales orgánicos semiconductores (Figura 1b, círculo rojo) esto es, materiales poliméricos, surgen como una alternativa que ha tomado un gran impulso para generar de una manera sustentable y de bajo costo, energía eléctrica.³

En especial, las OPVCs elaboradas bajo una arquitectura de heterounión en el bulto polimérico (Figura 2c) o del inglés, Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells (BHJ-OPVCs), han despertado en los últimos 15 años el interés del mundo científico (Figura 1b).⁴ Estos nuevos dispositivos orgánicos han aumentado rápidamente su eficiencia y son potenciales competidores de las celdas fotovoltaicas elaboradas a base de silicio. Sin embargo, no han logrado alcanzar las eficiencias que presentan las celdas basadas en materiales inorgánicos sin embargo, las celdas orgánicas tienen la ventaja de tener un costo mucho menor de elaboración y en condiciones menos rigurosas.

Best Research-Cell Efficiencies



a)



b)

Figura 1. a) Desarrollo de las celdas fotovoltaicas y eficiencia de fotoconversión eléctrica alcanzada. En el círculo rojo se enmarca el desarrollo de las BHJ-OPVCs, b) Ampliación del desarrollo de las BHJ-OPVCs

Fuente: National Renewable Energy Laboratory de Estados Unidos, 2017

Actualmente se tienen reportes donde las celdas solares orgánicas poliméricas sobrepasan el 11 % en la η ,⁵ y dado su bajo costo de elaboración (aún con esta relativa baja eficiencia), hay dispositivos disponibles comercialmente. Sin embargo, para que realmente pudieran tener un uso generalizado, aún falta resolver una gran diversidad de problemas sobre ciencia básica en estos dispositivos.

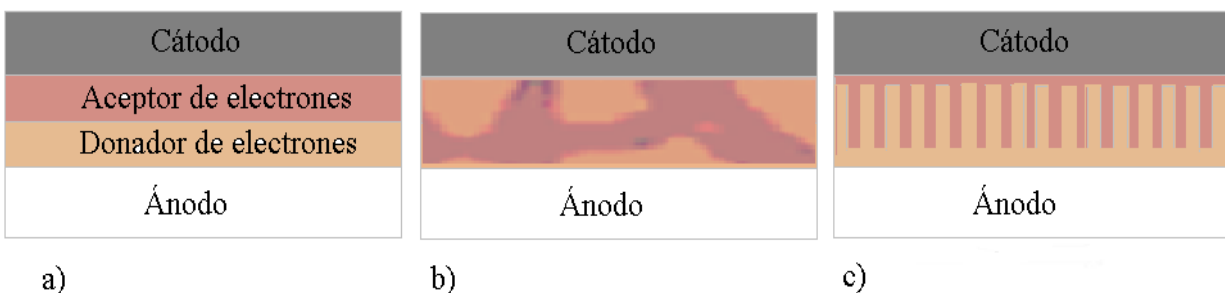


Figura 2. Arquitecturas de la capa activa usadas en el diseño de la OPVCs: a) heterounión de capa, c) heterounión de bulto y d) heterounión de bulto ordenada

Fuente: Figuras modificadas del taller teórico-práctico “Celdas solares orgánicas”, impartido por el Dr. Enrique Pérez, CIO, León, Guanajuato, 2014

Una celda BHJ-OPVC típica (Figura 3) está compuesta por una capa fotoactiva en medio de dos electrodos, siendo el ánodo ópticamente transparente a la radiación UV-Vis-NIR (generalmente óxido de indio-estaño, ITO); el cátodo es un metal de baja función trabajo como el Al, Ag, Field’s metal (aleación eutéctica de bismuto, estaño e indio), etc. La capa fotoactiva se compone de una red interpenetrante de una mezcla heterogénea de un polímero orgánico conductor, que sirve de donador de electrones (con bajo potencial de oxidación) y un compuesto aceptor de electrones con bajo potencial de reducción (fullereno, porfirina, etc.).⁶

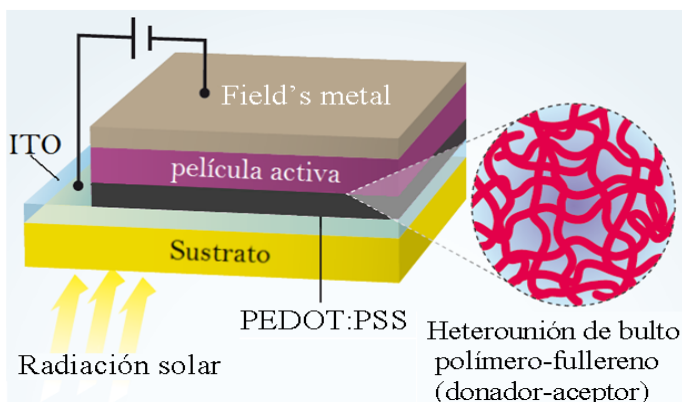


Figura 3. Representación esquemática de una celda fotovoltaica orgánica fotovoltaica de heterounión de bulto (BHJ-OPVCs)

Fuente: Figura tomada del grupo de investigación GPOM, CIO, León, Guanajuato

Con el objetivo de mejorar extracción y transporte de las cargas positivas (huecos en el lenguaje del área de la fotovoltaica), hacia el ánodo, se ha usado entre la capa activa y el electrodo de ITO una capa del polímero conductor transparente en el visible e infrarrojo cercano poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poliestirensulfonato (PEDOT:PSS)⁷. Su función es tener un material en el ánodo con función trabajo intermedia entre los valores del ITO y la capa activa que facilite el flujo de huecos (Figura 4). Por el otro lado, en el cátodo se ha depositado LiF en el aluminio,⁸ lo que permite mejorar el transporte de electrones hacia él mediante el mismo proceso. De esta manera se trata de resolver uno de los problemas más grandes de estos dispositivos: optimizar la extracción y transporte de las cargas que han sido liberadas por la acción de la luz en la red interpenetrante hacia los respectivos electrodos recolectores. Cabe mencionar que es importante que el grosor de las capas por donde se difunde el excitón no sea mayor a 100 nm para que se minimice la pérdida del excitón por recombinación.⁹ Además, el grosor de la capa del PEDOT:PSS sobre el ITO es también importante, ya que se ha encontrado que uno de los factores determinantes para mejorar la eficiencia de fotoconversión eléctrica de las BHJ-OPVC es el control a nivel nanométrico de la morfología en las interfaces; esto es, ITO/PEDOT:PSS¹⁰ y PEDOT:PSS/P3HT:PCBM.¹¹

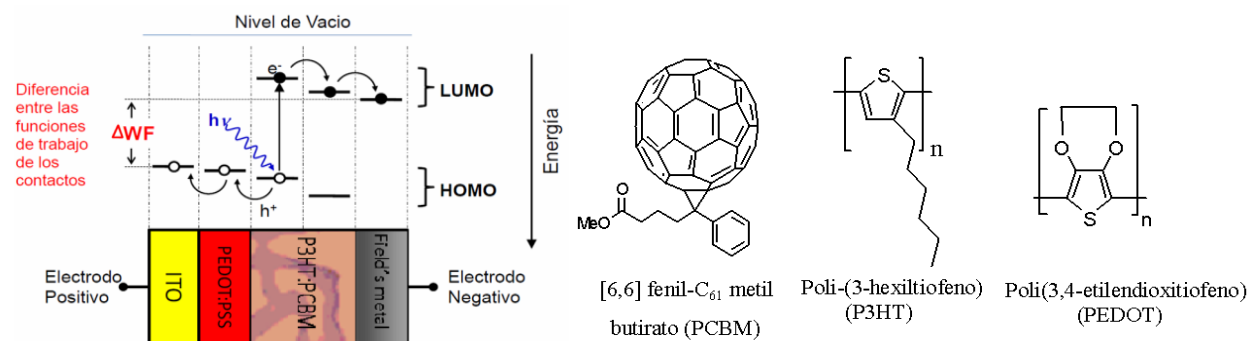


Figura 4. Diagrama de bandas de una BHJ-OPVC¹² y los componentes químicos principales

Fuente: Diagrama energético tomado de la prestación del Dr. Francisco Servando, CIMAV, Monterrey, 2010

El polímero conductor PEDOT fue sintetizado electroquímicamente por primera vez a mediados de los años 90's a partir del monómero 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT).¹³ Posteriormente, aparece el polímero soluble en agua PEDOT:PSS, lo que generalizó su uso, gracias a su fácil aplicación al estar disuelto en este medio.⁷ El alto valor de la función trabajo del electrodo ITO/PEDOT:PSS (4.7/5.1 eV) permite usarlo eficientemente como ánodo transparente en celdas fotovoltaicas orgánicas. La capa de polímero conductor se aplica generalmente de manera mecánica mediante técnicas como depósito por centrifugado (spin casting) o a la gota (drop casting), técnicas

sencillas y prácticas para depositar este polímero y que permite controlar el grosor de la capa, más no la morfología, que es crucial para el buen desempeño.¹⁴ Aunado a este problema, se ha demostrado que esta manera de aplicar el polímero puede dar lugar a una separación de fases, donde el PSS que es aislante queda en la superficie, lo que limita la conductividad de la interfase y dificulta la extracción de los huecos.¹⁵ Recientemente se ha reportado que el PEDOT depositado electroquímicamente (E-PEDOT) mediante barridos de ciclos de potencial presenta 30 % mejor respuesta en el factor de llenado (FF) en celdas fotovoltaicas BHJ-OPVC, comparado con aquellas donde el PEDOT se aplica por centrifugado a partir de la dispersión en agua.¹⁰ A pesar de que el PEDOT:PSS disperso en agua presenta casi un orden menos de conductividad (50-80 S/cm) que los E-PEDOT dopados con aniones monoméricos que son insolubles (Tos(H)= 450 S/cm, Tos(Na)=400 S/cm y ClO_4^- =650 S/cm),^{7b} su uso en su presentación acuosa sigue siendo generalizado debido a su fácil Depósito por centrifugado. Esto limita el desempeño de la BHJ-OPVC, dado que el polímero soluble en agua tiene menor capacidad de transporte de las cargas positivas hacia el ánodo. Una solución alterna requiere encontrar una manera práctica y rápida de depositar PEDOT en ITO y con una alta conductividad y morfología adecuada. Los estudios descritos previamente ponen de manifiesto que el electrodeposición de este polímero conductor orgánico es una posibilidad para mejorar los dispositivos fotovoltaicos. Una variante a este procedimiento, propone modificar la superficie del ITO previamente a la electropolimerización del EDOT con un derivado de tienilsilano. Sobre la capa de tienilo se electropolimeriza en medio acuoso el PEDOT:PSS. Sin embargo, el uso del PSS como contraion limita una vez más el desempeño de la celda fotovoltaica.¹⁶ La electrosíntesis de la película de E-PEDOT es posible realizarla en medio acuoso a partir de una microemulsión generada por ultrasonido.¹⁷ Este reporte es muy interesante, ya que se evita el uso del polianión PSS para solubilizar el monómero y genera películas dopadas con percloratos, que como se mencionó anteriormente, presentan los valores de conductividad más altos.

La electroquímica es una herramienta muy poderosa para generar depósitos con espesor y morfología bien definidos para una diversidad de aplicaciones; su utilidad es reconocida en el campo de depósitos metálicos,¹⁸ orgánicos¹⁹ y de polímeros conductores.²⁰ Tres técnicas electroquímicas destacan por su aplicación en el campo de polímeros conductores: a) potenciodinámica o voltamperometría cíclica, b) potenciostática o cronoamperométrica y c) galvanostática o cronopotenciométrica (Figura 5). Éstas permiten obtener polímeros conductores

con diferentes propiedades y morfología, ya que los procesos que ocurren durante la polimerización son muy distintos.²¹ Así, la polimerización potenciodinámica permite generar el polímero de manera gradual y en etapas, con constantes cambios de su estado de oxidación y volumen y renovando la interfase del electrodo conforme se aplican los ciclos de potencial. En las otras técnicas ocurre lo contrario, un crecimiento constante sin cambio de estado de oxidación, ni volumen y donde la interfase está limitada en concentración de materia prima. El control en estas variables así como la concentración²² o el contraíón²³ que entra dentro del polímero para balancear la carga, determinan la morfología y velocidad del crecimiento.²⁴

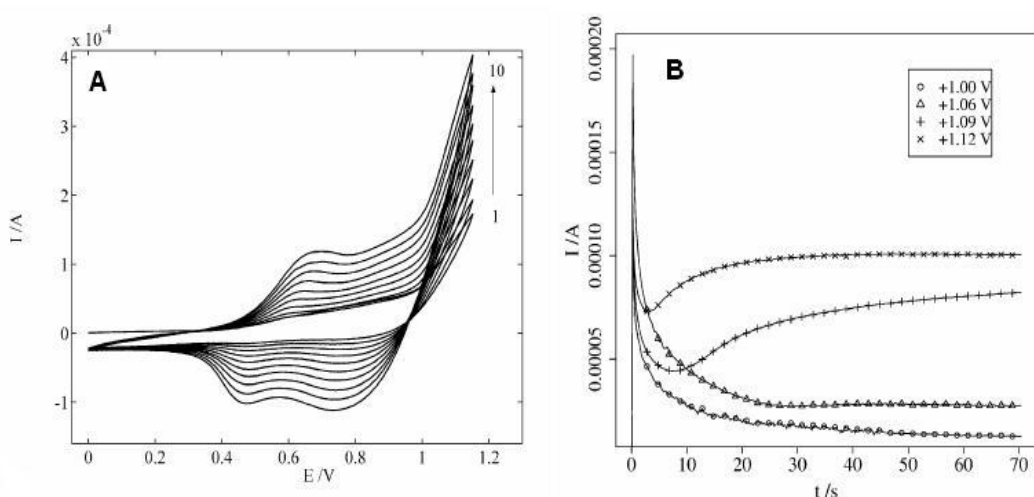


Figura 5. Electropolimerización A) potenciodinámica y B) potenciostática de 4,4-bis(2-metilbutil)-2,2'-bitiofeno 5×10^{-3} M en ACN en electrodo de Pt.²⁵

Dadas las múltiples variables por controlar en el depósito electroquímico, es posible que existan parámetros y polímeros derivados del 3,4-dialcoxitiofeno que generen mejores resultados que los reportados previamente con el PEDOT. Estos pueden controlarse para electropolimerizar PEDOT en ITO y obtener la interfase ITO/E-PEDOT con las características necesarias en BHJ-OPVC evitando así, usar el contraanión PSS, lo que permitiría tener una mayor conductividad. Otro derivado del 3,4-dialcoxitiofeno, como el o-xilendioxitiofeno (XDOT), como se puede ver en la Figura 6, podría tener propiedades muy importantes en este sentido, por lo que también será electropolimerizado.

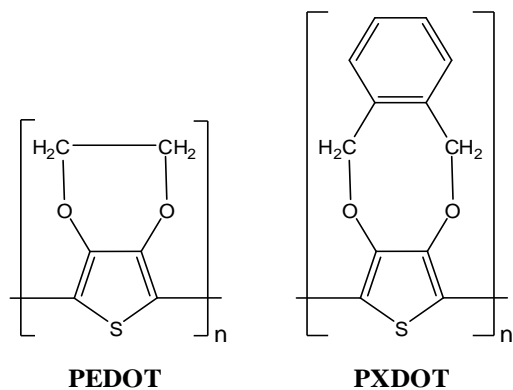


Figura 6. Polímeros derivados del 3,4-dialcoxitiofeno que serán estudiados en este trabajo

Para entender el mecanismo de electropolimerización de los polímeros conductores, Savéant et al.,²⁶ muestran en sus primeros resultados, que los cationes radicales de las especies de partida así como sus productos intermedios oligoméricos, son los que están implicados en la reacción de oligomerización, los cuales preferiblemente se entrelazan entre sí. Los estudios de Heinze et al.,²⁷ sobre politiofenos sustituidos por donadores, confirman este proceso y muestran sin ambigüedad que la oligomerización consecutiva de polímeros conductores comienza en la interfase electrodisolución y tiene lugar a través de sucesivas etapas de “dimerización” desde un dímero a un tetrámero y luego un producto de acoplamiento octamérico etc. La Figura 7, muestra éste proceso para el EDOT.²⁸

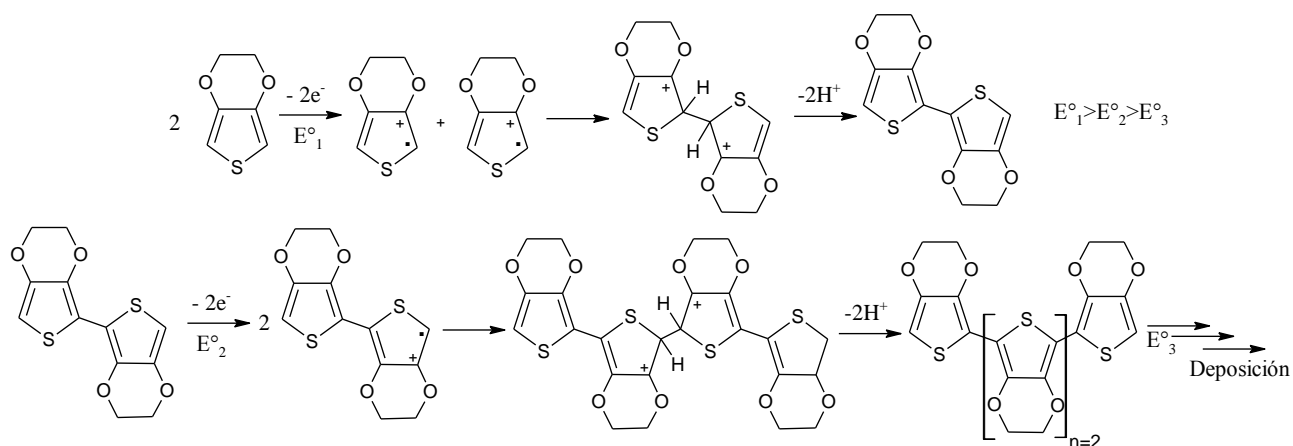


Figura 7. Mecanismo llevado a cabo en la electropolimerización del monómero EDOT

Para conocer si un diseño de celda fotovoltaica orgánica (OPVC) es prometedor hay que realizar su caracterización, la cual consiste en determinar su eficiencia de fotoconversión eléctrica (η), la respuesta espectral y la eficiencia cuántica interna o la eficiencia de conversión del fotón incidente

(IPCE); todas estas caracterizaciones se hacen bajo la condición de iluminación AM 1.5. Propiamente la condición AM 1.5 se define como la razón del camino óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar y el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra en el cenit ($\sim 48^\circ$), todo a nivel del mar. La radiación solar que recibe la Tierra está compuesta por fotones de diferente de energía, que corresponden a las diversas longitudes de onda que conforman el espectro solar: la radiación de luz ultravioleta (UV), la región del visible (Vis) y la del espectro infrarrojo (IR). Estas regiones conforman la Irradiación Solar AM 1.5 (región del espectro solar aprovechable en las celdas solares). La distribución de fotones en las regiones UV, Visible e IR es 3%, 45% y 52%, respectivamente (Figura 8).²⁹ Por ello se deben de tener celdas que absorban en las dos últimas regiones preferentemente.

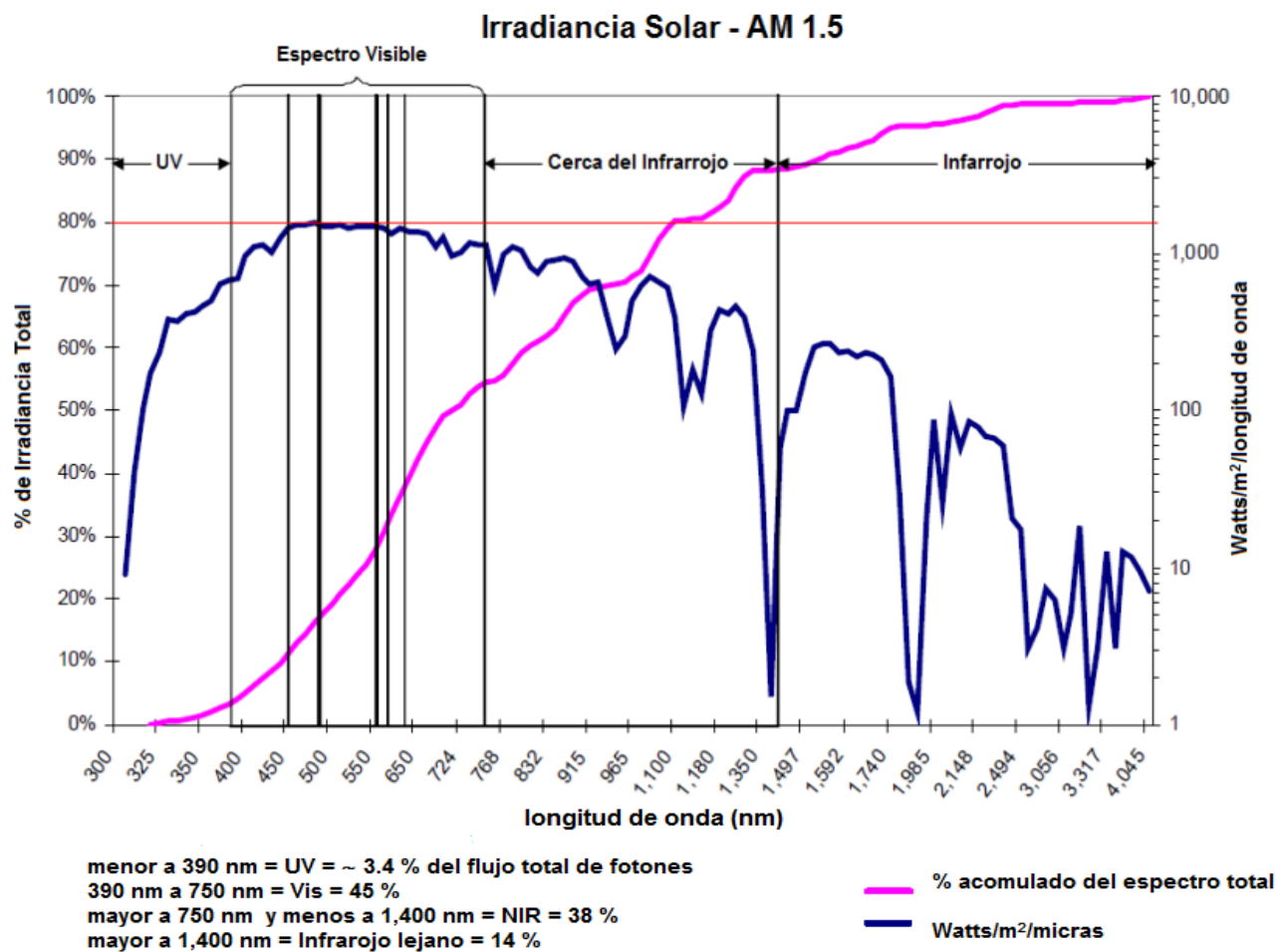


Figura 8. Irradiancia Solar –AM 1.5– y energía de los fotones correspondientes a cada región

El comportamiento eléctrico de una celda solar está dado por la curva densidad de corriente-voltaje (J - V) (Figura 9), que es una gráfica de la corriente desarrollada por la celda solar en un rango de voltaje, mientras la celda se ilumina con una fuente de luz de espectro AM 1.5.

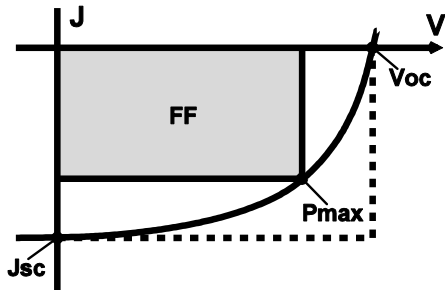


Figura 9. Curva J - V , característica en celdas solares orgánicas

Con la curva J - V es posible determinar la eficiencia, a través de parámetros calculados a partir de ésta, los cuales son: el voltaje de circuito abierto V_{oc} , densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , el voltaje en el punto de máxima potencia V_{max} , la densidad de corriente en el punto de máxima potencia J_m y el factor de llenado (Fill Factor) FF . Se entiende por punto de máxima potencia aquel en donde el producto $P = VJ$ obtenido por la celda alcanza su valor máximo. El FF y la η , en una celda se definen como: $\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \times 100$ y $FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{oc}}$,³⁰ donde P_{in} es la potencia óptica luminosa que incide en el área activa de la celda, y que comúnmente se fija a 100 mW/cm^2 (ya que es lo que el estándar de iluminación indica).³¹ Otra propiedad medible en las OPVCs es la eficiencia cuántica interna o la eficiencia de conversión del fotón incidente ($IPCE$), el cual indica la relación entre el número de fotones incidentes en una celda solar y el número de portadores de carga generado³² y se calcula utilizando la relación: $IPCE = \frac{1240 I_{sc}}{\lambda P_{in}}$.³¹

Hoy en día una de las maneras de aumentar la eficiencia en estas OPVCs, es mediante una mejor extracción y trasportación de los huecos o cargas positivas a través del ánodo, esto repercute en un mayor valor de la corriente de corto circuito (J_{sc}). De esta manera, la importancia en optimizar la extracción y trasportación de las cargas positivas en las OPVCs, es un punto medular para que este tipo de dispositivos puedan ser implementados en forma masiva en un futuro no tan lejano.

Teniendo los antecedentes sobre la necesidad de obtener fuentes de energías sustentables como la fotovoltaica, se procederá a justificar la implementación de las técnicas electroquímicas en la elaboración de OPVCs.

CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN

2.1 Generalidades

La extracción y transportación de los huecos ó cargas positivas en uno de los electrodos (ánodo) en las OPVCs, ha sido mejorada mediante el depósito de la mezcla acuosa PEDOT:PPS sobre ITO por técnicas de centrifugado, que aunque es una técnica sencilla de realizar (debido a la presentación acuosa de la mezcla), presenta algunos inconvenientes. Entre los más importantes tenemos que no se controla la morfología y es necesario aplicar procesos adicionales, baja conductividad,³³ y la estabilidad por la gran higroscopicidad de la mezcla. Todas estas desventajas son ambas cruciales para un buen desempeño de la OPVC. Al aplicarlo de esta manera se presenta con frecuencia una separación de fase, donde el PPS que es aislante quede en la superficie, limitando así la conductividad de la interfase.¹⁵ Por estas razones, *se propone implementar la polimerización electroquímica en electrodos de ITO de compuestos 3,4-dialcoxi-tiofenos en electrodos de ITO para su aplicación en celdas orgánicas fotovoltaicas.* Para ello se emplearán dos monómeros que son el etilendioxitiofeno (EDOT) o el o-xilendioxitiofeno (XDOT) para ser usados como ánodos en OPVCs comparando las propiedades de las películas y de OPVCs generadas. Esta metodología permitirá generar el polímero de manera gradual y en etapas, con constantes cambios de su estado de oxidación y volumen, renovando la interfase del electrodo conforme se aplican los ciclos de potencial. Se podrán obtener depósitos con espesor y morfología bien definidos sobre el ITO, lo que en principio representaría una mejoría en la extracción en los huecos y estabilidad, ya que eliminaríamos la utilización del poliestirensulfonato (PSS) fuente principal de la higroscopicidad de este componente. Este procedimiento no ha sido reportado con anterioridad, por lo que representaría un logro importante, ya que al aplicarlo a las OPVCs, proporcionaríamos una herramienta muy útil, para aumentar la eficiencia de fotoconversión eléctrica, y dar un paso más, para su pronta implementación masiva de estos sistemas fotovoltaicos.

Una vez identificado y justificado la problemática presentada al depositar el PEDOT:PPS sobre ITO por la técnica de centrifugado, se procederá a formular las hipótesis y objetivos concernientes a la implementación de las técnicas electroquímicas para obtener mediante este procedimiento la capa de PEDOT sobre el ITO.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

- Si se elimina la utilización de la solución acuosa que contiene el polianión PPS, para realizar el depósito de los polímeros PEDOT o PXDOT sobre el ITO mediante la técnica de polimerización electroquímica anódica, obtendremos una película polimérica, de espesor controlable y morfología bien definida, de mayor conductividad, y más estabilidad, lo que permitirá optimizar la extracción y transportación de huecos hacia el ánodo. Esto repercutirá en un aumento en la eficiencia de fotoconversión eléctrica en la OPVC.
- El uso de politiofenos sustituidos, dopados con un cromóforo en el visible como parte de la capa activa de las OPVCs, puede generar mayores absorciones que sin el cromóforo, favoreciendo el desempeño de estos dispositivos.

3.2 Objetivos Generales

- Implementación de la técnica de spin coating para la elaboración de OPVCs, empleando para ello como capa activa a un politiofeno altamente sustituido con otros dispositivos que contienen además un cromóforo.
- Emplear la electropolimerización anódica a un compuesto derivado del 3,4-dialcoxitiofeno, en la elaboración de los ánodos de OPVCs para mejorar la extracción y transportación de huecos en estas celdas y con ello obtener un aumento en la eficiencia de conversión eléctrica (η).

3.3 Objetivos específicos

1. Elaborar celdas fotovoltaicas orgánicas, que contengan un politiofeno sustituido con y sin un cromóforo.
2. Caracterizar las OPVCs elaboradas con los politiofenos sustituidos y como ánodo el PEDOT:PSS sobre ITO.

3. Estudiar la factibilidad de aplicar el método de electrodeposición en medio orgánico mediante un estudio electroanalítico de los monómeros (EDOT o XDOT) en distintos medios para sustituir el proceso de Depósito por centrifugado sobre el ITO del PEDOT:PSS.
4. Obtener películas poliméricas por métodos electroquímicos de compuestos derivados de 3,4-dialcoxitiofeno sobre el ITO, con un espesor y morfología bien definidas, acordes con las características requeridas para OPVCs.
5. Utilizar las técnicas de espectroscopia y microscopia de fuerza atómica, para obtener las características adecuadas de las películas poliméricas, como la morfología, espesor y ancho de absorción.
6. Utilizar como ánodos las películas poliméricas obtenidas mediante la técnica electroquímica sobre ITO para la elaboración de OPVCs.
7. Caracterizar las celdas fotovoltaicas orgánicas construidas con los nuevos ánodos modificados electroquímicamente y, utilizando el sistema estándar PCBM-P3HT en la capa activa, realizar la comparación con OPVCs donde el ánodo haya sido modificado mediante depósito por centrifugado del PEDOT:PSS en ITO.

CAPÍTULO 4
DESCRIPCIÓN
METODOLÓGICA

4.0 Generalidades

Los disolventes usados en la preparación de las películas fueron adquiridos de Aldrich y se usaron como vienen del fabricante. La sal de electrolito soporte (TBAP) se secó en la estufa una noche previa a su uso. El EDOT se usó tal cual se adquirió de Aldrich. El XDOT se sintetizó en el laboratorio de electroquímica y electrosíntesis por el M. en C. Gerardo Salinas³⁴ y fue proporcionado para su estudio. Los electrodos ópticamente transparentes vidrio/ITO (óxido de indio-estaño) nuevos (KINTEC, 10 ohm/m², Polished grade, 25 × 10 × 1.1 mm) se limpiaron mediante la siguiente técnica:

4.0.1. Limpieza de los electrodos de ITO

Todos los electrodos de ITO se limpiaron inicialmente con algodón empapado con una disolución acuosa de Tritón X-100 (1:100), y subsecuentemente limpieza ultrasónica en disoluciones sucesivas de Tritón X-100, agua destilada, etanol y EDTA 1 mM (pH = 13) por 10 min cada una, enjuagando con abundante cantidad de agua desionizada después de cada paso. Los electrodos se secaron a temperatura ambiente. En diversos ensayos se reutilizaron los electrodos de ITO, previamente depositados con PEDOT, recuperándolos con la ayuda de un pedazo de algodón empapado con clorobenceno, frotando firmemente el electrodo hasta la remoción total del mismo, se enjuagaron con acetona y se secaron, para finalmente aplicar el procedimiento de limpieza ya indicado. Tanto las propiedades ópticas como las electroquímicas fueron monitoreadas con la ayuda de la espectrofotometría UV-vis y la CV, respectivamente.

4.0.2. Polítiofenos sustituidos empleados para verificar el efecto de un cromóforo

Los polítiofenos empleados (**PI**, **PD**, **PC**, **PA**, Figura 13) para construir las OPVCs con ánodos tradicionales de PEDOT:PSS en ITO, fueron preparados por la Dra. Marisol Güizado Rodríguez del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) mediante polimerización oxidativa, quién amablemente nos los proporcionó para poder realizar las pruebas en los dispositivos fotovoltaicos. El cromóforo (**M1**, Figura 13) que presenta grupos donadores-atractores en la molécula fue sintetizado por el Dr Mario Rodríguez del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Con estas moléculas se preparó la capa activa del dispositivo fotovoltaico.

4.1 Generación de la película polimérica sobre ITO limpio, por medio de depósito potenciodinámico del etilendioxitiofeno (EDOT) u o-xilendioxitiofeno (XDOT) en acetonitrilo con perclorato de tetrabutilamonio y mezclas de disolventes

La solución de electrodeposito consistió en acetonitrilo anhidro con perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M y EDOT o XDOT en concentraciones de 1 mM y 0.3 mM. Se empleó una celda de tres electrodos y se utilizó como electrodo de trabajo un pequeño electrodo de ITO limpio, como electrodo auxiliar un alambre de platino, así como uno de referencia de Ag/Ag⁺. Todos los experimentos electroquímicos se hicieron bajo atmósfera de N₂. Así mismo, se emplearon voltamperometrías cíclicas para verificar el medio y el comportamiento electroquímico del 3,4-dialcoxitiofeno, lo que nos permitió seleccionar el potencial de electrooxidación. Los electrodepositos se hicieron de igual manera en una celda de tres electrodos, donde se empleó un electrodo de ITO limpio de 1.0 cm × 2.5 cm como electrodo de trabajo, así mismo, como contraelectrodo se utilizó una placa de platino de las mismas dimensiones, la cual fue colocada paralelamente frente a la cara conductora del ITO y finalmente el electrodo de referencia utilizado fue de Ag/Ag⁺. El crecimiento de la película del 3,4-dialcoxitiofeno en estudio, se realizó mediante la técnica de electropolimerización potencioestática en un equipo Autolab PG30, en donde se empleó el mismo arreglo de celda y condiciones experimentales, aplicando hasta tres valores distintos de potenciales anódico vs Ag/Ag⁺, con la condición de que se encuentren al inicio del potencial de electropolimerización, hasta el pico de oxidación del 3,4-dialcoxitiofeno en estudio, entre ellos se empleó el potencial de pico de media onda (E_{p/2}). Por otro lado, se mantuvo el pulso de potencial durante un tiempo necesario, lo que nos permitió alcanzar una carga constante en los tres valores seleccionados. Las películas electrogeneradas se mantuvieron en su estado oxidado y se enjuagaron con acetonitrilo anhidro, para posteriormente almacenarlos en un desecador, lo que nos permitió mantenerlos lo más estable posible, evitando así su rápida degradación, permitiéndonos utilizarlos para los posteriores análisis.

4.2 Metodología general para el estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de las películas ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT electrogeneradas, tales como la morfología, homogeneidad y comportamiento electroquímico, mediante técnicas acopladas con microscopía de fuerza atómica

El comportamiento electroquímico de las películas electrogeneradas se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica en un medio libre de monómero (acetonitrilo anhidro con perclorato de tetrabutilamonio 0.1 M) y utilizando para ello, una celda electroquímica de tres electrodos, donde se empleó como electrodo de trabajo ya sea ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT; como electrodo auxiliar se empleó una placa de platino y como electrodo de referencia el electrodo de Ag/Ag^+ , todo ello se realizó bajo una atmósfera de N_2 . Así mismo, se determinó la reversibilidad de carga-descarga de las películas electrogeneradas, así como su estabilidad electroquímica. Las propiedades ópticas se determinaron a partir del espectro UV-Vis-NIR en el estado cargado y descargado de las películas, realizado en un equipo Perkin-Elmer lambda 950. Las películas electrogeneradas que fueron obtenidas del 3,4-dialcoxitiofeno sobre el ITO fueron estudiadas con las técnicas acopladas denominadas “electrical scanning probe microscopy”;³⁵ de esta manera, mediante la técnica de AFM (*microscopia de fuerza atómica*) y empleando el modo de contacto, se estudió la morfología y espesor de los depósitos.

4.3 Realización de estudios para determinar el band gap óptico, así como la conductancia de las películas electrogeneradas para determinar la capacidad de transporte de cargas positivas

Para la obtención del band gap óptico, se realizó un depósito mediante la electropolimerización potencioestática, aplicando el potencial de pico de media onda ($E_{p/2}$); una vez obtenida la película, se le aplicó un pulso de potencial en una solución libre del monómero. El potencial aplicado fue de tal manera que la película quedó en un estado reducido, al que después se le obtuvo su espectro de absorbancia, que mediante las modificaciones respectivas de las variables físicas involucradas, se obtuvo la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$, lo que nos permitió aplicar la relación de Tuac³⁶ para determinar del band gap óptico (E_g).

Para el análisis de la conductancia de las películas electrogeneradas, se utilizó como electrodo de trabajo en vez del ITO, a electrodos interdigitales de micro-arreglo (IDMAE, por sus siglas en inglés), que fueron utilizados en el sistema del bipotentiostato (HEKA CIP 2). Primeramente, se determinó la ventana de electroactividad del medio tolueno/ACN (4:1, v/v) mediante voltamperometría cíclica. Luego se prosiguió con la misma técnica, donde se determinó la ventana de trabajo del monómero de EDOT, lo cual nos permitió identificar el potencial de medio pico ($E_{p/2}$), el cuál fue aplicado por la técnica de conoamperometría para generar las películas. Finalmente, en una solución analítica libre del electrolito soporte, se aplicaron pulsos de potencial

a un cierto tiempo a la película generada electroquímicamente, para estudiar el comportamiento de la conductancia al pasar de su estado reducido a su estado dopado.

4.4 *Generación de la OPVC, a partir del ánodo modificado ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT*

Del conjunto de propiedades electroquímicas utilizadas para obtener la película de ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT, con las mejores condiciones posibles, se procedió a elaborar los dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

4.4.1 *Elaboración de celdas orgánicas fotovoltaicas OPVC: Preparación de la mezcla aceptor-donador*

Para la elaboración de la capa activa orgánica, se utilizó el polímero conjugado poli-3-hexiltiofeno (P3HT) como donador de electrones y el [6,6] fenil-C₆₁ metil butírate (PCBM) como aceptor de electrones. En una balanza analítica, se midió la cantidad de 5 mg de P3HT y 10 mg de PCBM, los cuales fueron depositados en un vial limpio, para obtener una mezcla en la proporción (1:2). Esta mezcla se disolvió en 1 ml de cloroformo, al cual previamente se le quitó la humedad mediante una filtración con sulfato de sodio. Esta mezcla se puso inicialmente en agitación magnética (mediante la utilización de una parrilla de calentamiento, que venga equipada con agitación magnética) por espacio de 5 horas y después se introdujo en una tina de baño ultrasónica por espacio de 30 min, lo cual nos permitió tener una mezcla homogénea. Es importante mencionar que en estos procesos es importante mantener tapado el vial con papel aluminio para que no se esté generando la fotodisociación.

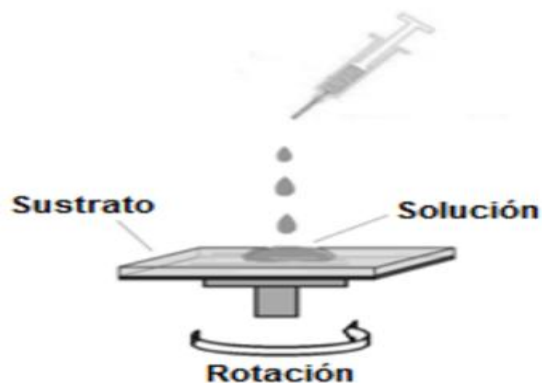
4.4.2 *Depósito de la mezcla orgánica sobre ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT*

Sobre el ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT, se cubrió inicialmente una pequeña área con cinta mágica de la marca 3M para seleccionar el electrodo que funcionó como ánodo. Después se depositó la mezcla orgánica P3HT:PCBM (para formar la película activa) mediante la técnica de centrifugación, esto es mediante el uso de un spin coating (Figura 10), la cual se realizó mediante goteo (de la mezcla orgánica) hasta cubrir por completo el ánodo (cuando éste estaba en reposo), y posteriormente siguió el proceso de rotación. La centrifugación inició con un tiempo de subida de 4 s y con una velocidad final (de rampa) de 1200 revoluciones por minuto (RPM) durante 30 s. Es importante aclarar, que con esta velocidad se generaron películas activas con un espesor

comprendido entre 100 a 140 nm,³⁷ y que es importante no sobrepasar este grosor para evitar que haya recombinación de las cargas libres en la heterounión de bulto. Así mismo, el tiempo en que se mantuvo la velocidad de rampa dependió de la cantidad de solvente contenido en la mezcla orgánica. Una vez obtenida la película activa, se utilizó cinta mágica para cubrir una parte de la película, y dejando al descubierto la zona más uniforme (generalmente el centro), la cual nos permitió usarla como área activa de la celda.



a)



b)

Figura 10. a) Dispositivo de spin coating y b) implementación de la técnica para elaborar películas por centrifugado

4.4.3 Depósito de la mezcla orgánica sobre ITO/PEDOT:PSS

Este procedimiento fue muy similar al anteriormente expuesto, pero antes se utilizaron dos procedimientos, uno para depositar el PEDOT:PSS en ITO y el otro para quitar la humedad, antes de hacer el depósito de la mezcla orgánica. Primero, sobre un sustrato de ITO limpio se depositó por goteo el PEDOT:PSS hasta que se cubrió por completo el ITO que inicialmente se encuentra en reposo; después se inició la centrifugación con un tiempo de subida de 4 s y con una velocidad final (de rampa) de 2000 revoluciones por minuto (RPM) durante 60 s (lo cual nos permitió obtener películas con un espesor comprendido entre 30 a 40 nm.³⁷ Posteriormente el ITO/PEDOT:PPS fue colocado en una mufla a una temperatura de entre 70-80 °C durante 1 hr, lo que nos permitió optimizar la adhesión de la película orgánica PEDOT:PSS sobre el ITO y eliminar la humedad. Después de obtener por este método el ánodo modificado y obtener

ITO/PEDOT:PSS, se prosiguió con el procedimiento anteriormente descrito, para depositar la capa activa.

4.4.4 Depósito del Field's metal como cátodo

Como cátodo se utilizó Field's metal, que es una aleación eutéctica de tres metales: indio-estaño-bismuto. Para su depósito, primero se calentó una porción de aproximadamente 10 mg (para cubrir un área aproximada de 0.09 cm^2) de la aleación sobre un sustrato limpio colocado en una parrilla de calentamiento, cuya temperatura fue aproximadamente de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, esto para evitar que la aleación se solidifique demasiado rápido y tener así, tiempo de manipularlo (el punto de fusión del Field's metal es alrededor de $80 \text{ }^\circ\text{C}$). Durante el proceso de fusión, el Field's metal generalmente formó una película sólida en su superficie y ésta fue removida para dejar al descubierto la superficie fundida del metal, optimizando así, el contacto entre la película orgánica y la aleación. Para ello, se usó un alambre metálico para removerla y después por goteo, se depositó sobre el área activa de las celdas. La celda sobre la que se depositó la aleación, también fue calentada a la misma temperatura, para lograr que el Field's metal no sólo cubriera la totalidad el área activa, sino también para que el contacto entre la capa activa y el Field's metal, fuera el óptimo. Una vez realizado este proceso, la celda se retiró de la parrilla de calentamiento y se colocó en una caja de petri a temperatura ambiente, donde el cátodo se solidificó, obteniendo finalmente la OPVC (Figura 11).

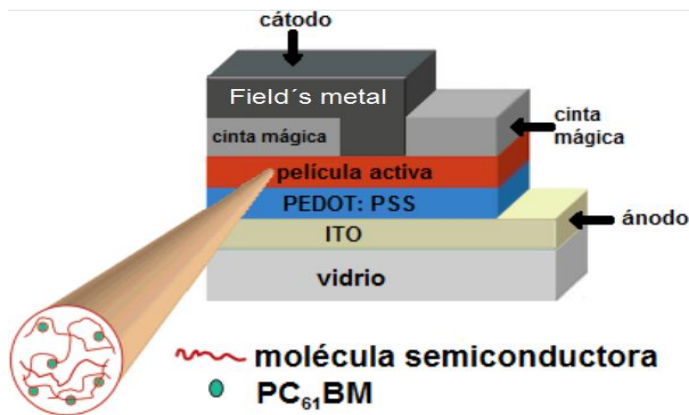


Figura 11. Configuración experimental de la OPVC

Fuente: Figura tomada del grupo de investigación GPOM, CIO, León, Guanajuato

4.5 Caracterización de las celdas orgánicas fotovoltaicas OPVC

Una vez elaboradas las OPVCs, se procedió a verificar que las cargas libres generadas por la fotodisociación, hayan llegado a los electrodos, esto se hizo mediante la obtención de la curva $J-V$ (Figura 10). Para la obtención de la curva $J-V$, la celda se expone (elaborada con los diferentes ánodos modificados ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT, e ITO/PEDOT:PPS) a la radiación luminosa de una lámpara de Xenón, a una potencia fija de 100 mW/cm^2 (de acuerdo con la condición AM 1.5), como se muestra en la Figura 12.

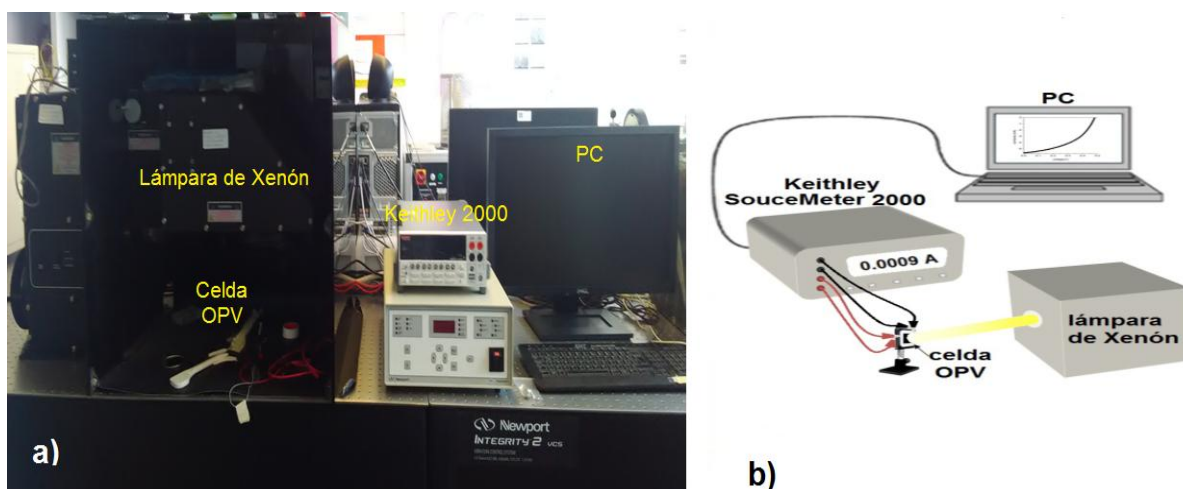


Figura 12. a) Equipos empleados para caracterizar OPVCs y b) arreglo experimental utilizado para la obtención de las curvas $J-V$ de las OPVCs

Para generar la curva $J-V$ de la OPVC, se aplicó un rango de -0.5 a 0.8 V para medir la corriente producida, esto se realizó utilizando una fuente y medidor de corriente-voltaje (Keithley SourceMeter 2000) conectado a la PC, que mediante una interfaz (utilizando el paquete LabVIEWTM) se adquirieron los datos.

4.6 Análisis de las curvas $J-V$

Una vez obtenidos los datos de voltaje y corriente, se utilizó el software OriginPro 8, para analizarlos de cada una de las diferentes celdas (con ánodos diferentes: ITO/E-PEDOT o ITO/E-PXDOT e ITO/PEDOT:PSS), lo que nos permitió obtener los valores (para cada una de ellas) de J_{sc} , V_{oc} , J_{max} , V_{max} , FF y finalmente, la eficiencia de fotoconversión eléctrica. Esto nos permitió comparar y determinar cuál de las OPVCs fue más eficiente y concluir si la modificación del

ánodo electroquímicamente mediante la utilización de un derivado de 3,4-dialcoxifenol, fue adecuado o no.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos, los cuales fueron confrontados en la discusión, con otros previamente reportados en la literatura científica.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

5.1 Elaboración de OPVCs mediante la utilización de nuevos polímeros derivados del politiofeno y efecto de un cromóforo en la capa activa.

Los politifenos presentan una combinación única de una eficiente conjugación electrónica, así como estabilidad química y ambiental. Los polímeros que contienen tiofeno, han encontrado aplicaciones en las tecnologías importantes en el campo de la fotónica y electrónica orgánica, tales como su uso en transistores de película delgada, diodos de emisores de luz y dispositivos fotovoltaicos.³⁸ Estos derivados de poliotiofeno fueron preparados a partir de 3-alquiltiofeno y un fragmento del tiofeno posee un cromóforo push-pull, como un grupo lateral al esqueleto del poliotiofeno conjugado, que potencialmente aumentaría su respuesta óptica.³⁹

Por otra parte, las investigaciones en química organometalica y organo-boro han conducido a un progreso sustancial en la optimización de la fotónica y en dispositivos opto-electrónicos orgánicos.⁴⁰ En particular, la búsqueda de nuevos compuestos de organo-boro para varias aplicaciones opto-electrónicas y fotónicas es un campo atractivo. De esta manera, los átomos de boro en los sistemas de conjugación orgánica se han empleado en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes orgánicos (OLED)⁴¹ y en dispositivos OPVC.⁴² De esta forma, los compuestos de organo-boro pueden usarse para conseguir moléculas orgánicas conjugadas y comportarse como materiales donadores de electrones o aceptor en dispositivos fotovoltaicos para mejorar su rendimiento.

El inicio de esta investigación doctoral consistió en verificar el efecto de un grupo cromóforo en el visible en el desempeño de OPVCs. Para ello se experimentó con nuevos polímeros conjugados derivados del politiofeno, nombrados como (PC), (PI), (PA) y (PD), así como del compuesto de organo-boro 6-nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenil) aliliden)-2,3-dihidrobenzo [d]- [1,3,2]-oxazaborol (**M1**), como se pueden ver en la Figura 13. Estos compuestos fueron preparados y proporcionados por colaboradores externos al proyecto.

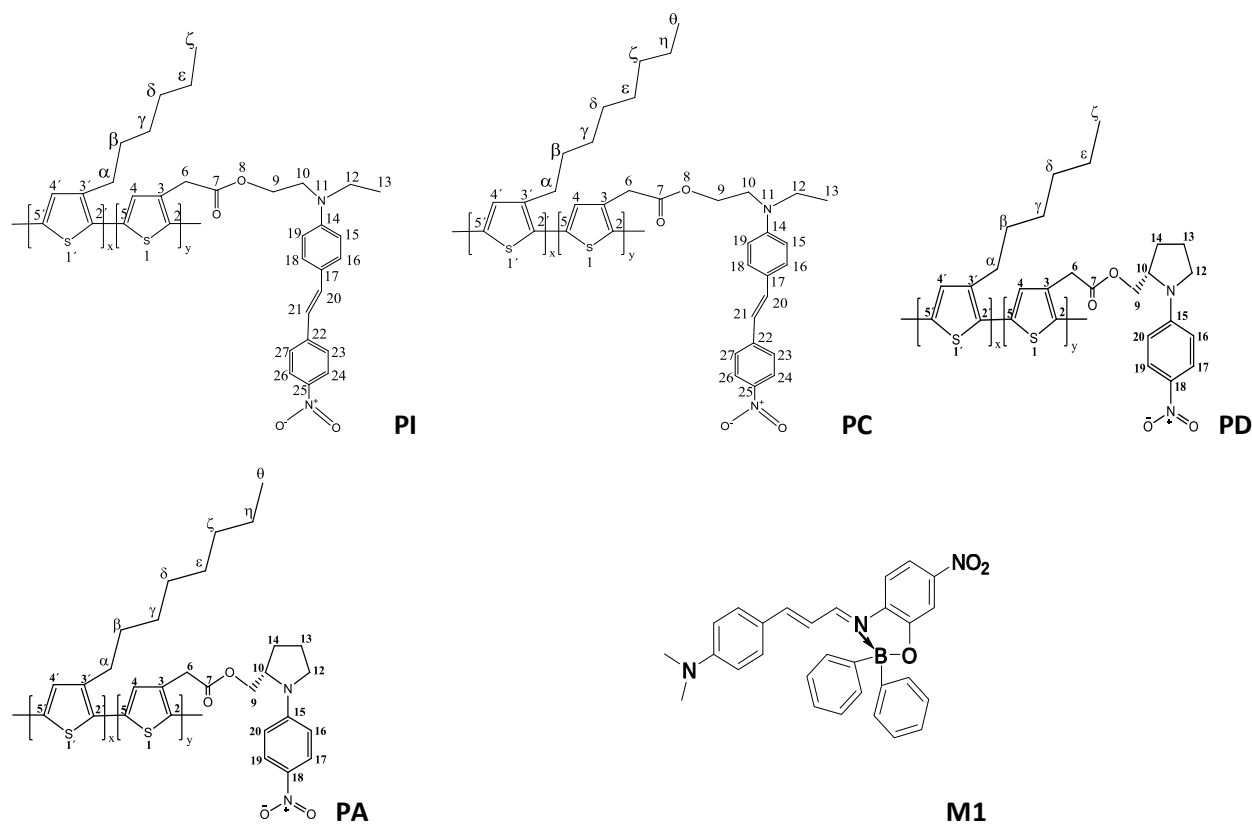


Figura 13. Estructuras químicas de los nuevos polímeros derivados del politiofeno: **PI**, **PC**, **PD** y **PA**, así como el compuesto **M1**

La Figura 14, muestra el espectro de absorbancia normalizado de los nuevos polímeros derivados del politiofeno, así como el compuesto M1. El compuesto M1 presenta una banda de absorción desplazada hacia el infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), mostrando un valor máximo a los 568 nm, lo que nos permitió que al mezclar los nuevos polímeros con el compuesto M1, desplazaran su banda de absorbancia hacia el NIR, lo cual se reflejó potencialmente en el mejoramiento de la producción de cargas de las OPVCs, porque dada una mayor recolección de fotones, impactó en una mayor corriente eléctrica, esto es, una mayor eficiencia de fotoconversión eléctrica (η).

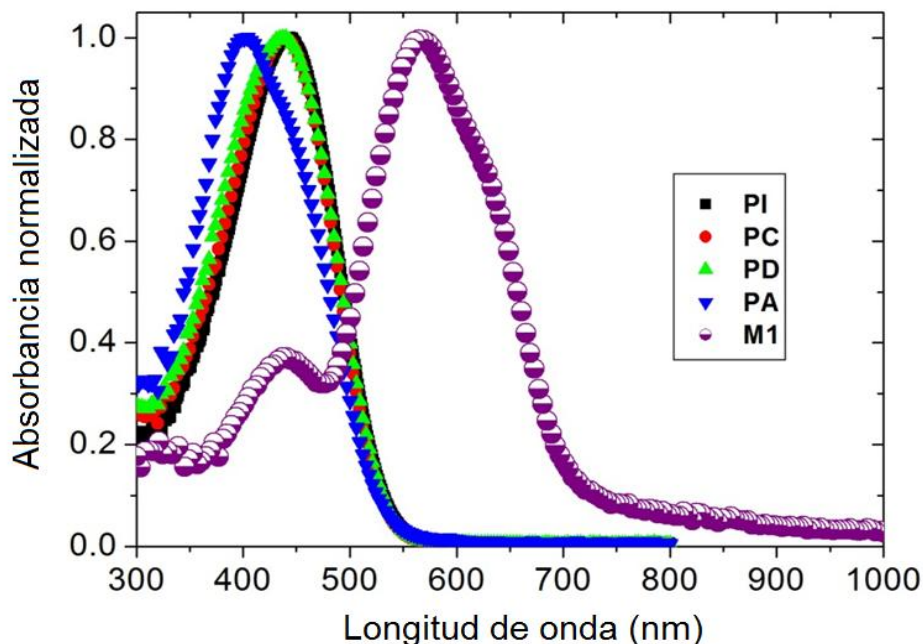


Figura 14. Espectro de absorción y pico máximo los nuevos polímeros derivados del politiofeno **PI**, **PC**, **PD** y **PA**, así como el compuesto **M1**, todos ellos analizados en el disolvente de cloroformo anhidro

La Figura 15, muestra las típicas curvas registradas para las OPVCs basadas en la mezcla de capa activa con los *nuevos polímeros derivados del politiofeno:PCBM* en la proporción en peso de 1:2 y los *nuevos polímeros derivados del politiofeno:M1:PCBM* en una proporción en peso de 1:1:2. Los valores obtenidos para V_{oc} fueron aceptables, esto es, alrededor de 500 mV (excepto para el polímero **PA**), sin embargo, debido a los valores más bien bajos de J_{sc} y FF , el mayor valor de la eficiencia de fotoconversión eléctrica estuvo alrededor de 0.41 %, que correspondió a la celda basada con la capa activa **PI:M1:PCBM**. Similar resultado fue obtenido para la capa activa **PC:M1:PCBM**.

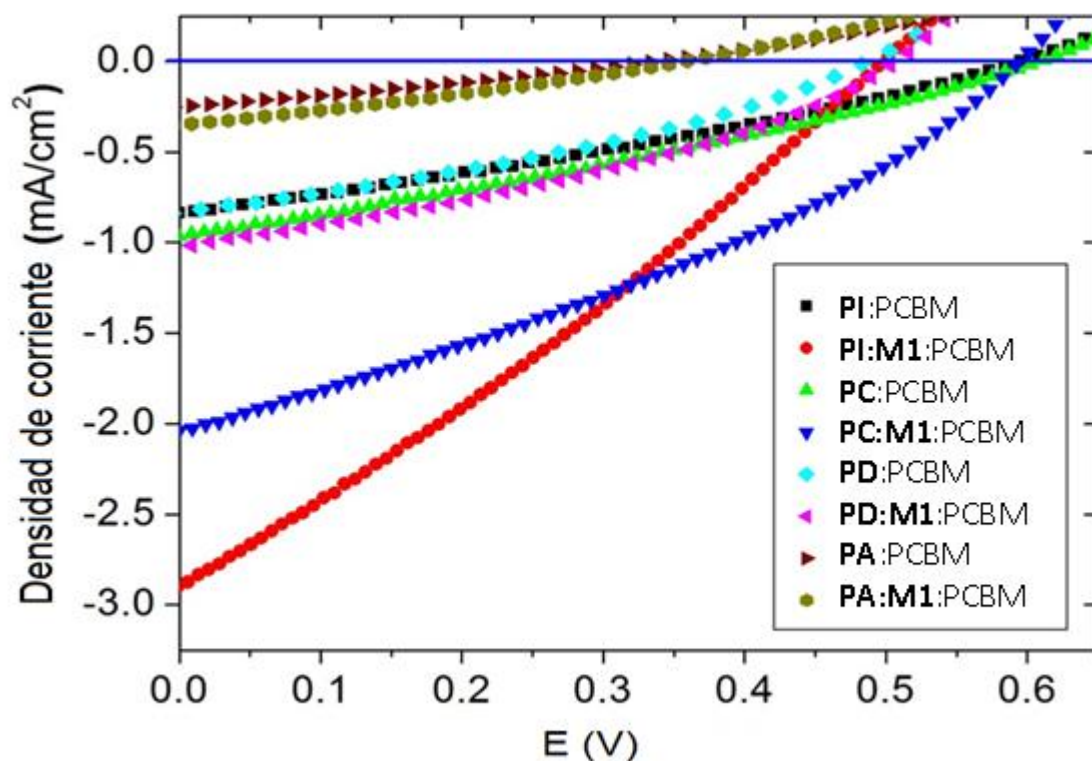


Figura 15. Espectro de absorbanza de los nuevos polímeros derivados del politiofeno **PI**, **PC**, **PD** y **PA**, así como el compuesto **M1**, todos ellos analizados en cloroformo

La tabla 1 resume todos los parámetros obtenidos de las OPVCs elaborados con los nuevos polímeros derivados del politiofeno. Como se puede apreciar de la Figura 15 y la tabla 1, hubo una fuerte influencia por la presencia de la molécula **M1** en la capa activa, ya que en general, la eficiencia de fotoconversión eléctrica (η) aumentó al doble en aquellas OPVCs que contenían a la molécula **M1**, respecto a aquellas que no la contenían en la capa activa, excepto para **PD:M1:PCBM**. Esto fue en parte, debido a que el polímero **PD**, presentó insolubilidad en cloroformo y en tolueno fue muy pobre. Las eficacias reportadas en la tabla 1 se compararon con OPVCs previamente elaboradas con la muy conocida mezcla de capa activa **P3HT:PCBM** en la proporción en peso de 1:2,³⁷ donde se alcanzó una eficiencia de fotoconversión eléctrica alrededor de 1.8 %. Aunque fue evidente que, en condiciones experimentales similares, el polímero P3HT todavía muestra un rendimiento fotovoltaico superior al de los nuevos derivados del politiofeno **PI**, **PC**, **PD** y **PA**, lo importante fue estudiar el efecto de la presencia de la molécula **M1** con los politiofenos en la capa activa, así como el de aprender las técnicas de preparación y caracterización de las OPVCs.

Tabla 1. Parámetros característicos para las diferentes OPVCs basados sobre los nuevos polímeros derivados del politiofeno. Para estas celdas, se utilizó como cátodo la aleación eutéctica de Wood's metal (cadmio, plomo, estaño e indio) y bajo la iluminación de una lámpara de Xe, a una potencia de radiación

Componentes (proporción en peso)	Disolvente	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
PI:PCBM (1:2)	Cloroformo	596	0.84	0.29	0.15
PI:M1:PCBM (1:1:2)	Cloroformo	500	2.89	0.28	0.41
PC:PCBM (1:2)	Cloroformo	607	0.98	0.28	0.17
PC:M1:PCBM (1:1:2)	Cloroformo	594	2.04	0.32	0.39
PD:PCBM (1:2)	Tolueno	490	0.84	0.33	0.14
PD:M1:PCBM (1:1:2)	Tolueno	509	1.02	0.34	0.18
PA:PCBM (1:2)	Cloroformo	333	0.25	0.28	0.02
PA:M1:PCBM (1:1:2)	Cloroformo	353	0.35	0.29	0.04

El rendimiento fotovoltaico de las OPVCs basados en los nuevos polímeros derivados del politiofeno y mezclados con el fullereno PCBM y la molécula **M1**, mostraron un V_{oc} en promedio de más de 500 mV, casi 3 mA / cm² de J_{sc} , así como un máximo en la eficiencia de fotoconversión eléctrica (η) de 0.41%. En general, esta eficiencia fue 2.7 veces mayor cuando la molécula de organo-boro **M1** se mezcló con los nuevos derivados de politiofeno, con la excepción de **PD:M1**, donde el aumento fue de aproximadamente 1.3, lo que en forma general mostró que efectivamente, el uso de la molécula **M1**, permite un mejor desempeño en la OPVCs. Los resultados de estos estudios, fueron publicados en una revista indexada internacional.⁴³

5.2 Electropolimerización del EDOT

En la Figura 16, se muestra el comportamiento electroquímico del monómero de EDOT en las diferentes mezclas de disolventes orgánicos anhidros y, en cualquiera de estos medios se puede observar el típico comportamiento de electropolimerización del EDOT, esto es, un rápido crecimiento en la corriente anódica hasta alcanzar un pico de corriente, el cual corresponde a la corriente de oxidación del monómero (E_p) del EDOT,⁴⁴ seguido por el cruzamiento de la curva en el barrido de retorno, lo cual es debido a la nucleación del monómero sobre el electrodo desnudo.⁴⁵

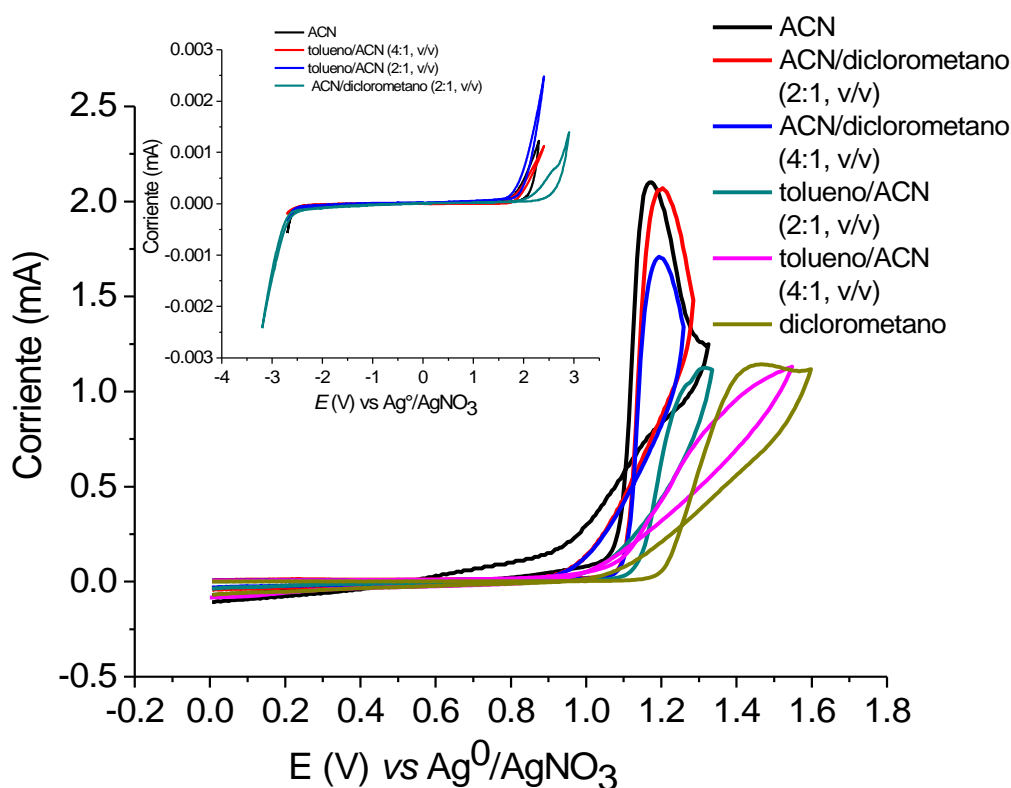


Figura 16. Voltamperometría cíclica (CV) del EDOT en diferentes medios orgánicos. [EDOT] = 1 mM, [TBAP] = 0.1 M, CE = Pt, WE = ITO and $v = 50$ mV/s. La figura insertada corresponde a la respuesta electrolítica con EDOT en cada uno de los medios analizados

A partir de las pendientes de las curvas de oxidación (Figura 16), es posible deducir información cualitativa respecto a la cinética de los procesos de electropolimerización en los diferentes medios disolventes estudiados, por ejemplo, una inclinación grande indicaría un cambio grande en la reacción electroquímica. De esta manera, la cinética de electropolimerización del monómero de

EDOT es bastante similar cuando se utiliza el disolvente orgánico del acetonitrilo (ACN) y la mezcla orgánica de ACN/diclorometano (2:1, v/v) o (4:1, v/v), donde esta cinética de electropolimerización decrece pronunciadamente cuando se utiliza la mezcla orgánica de tolueno/ACN (4:1, v/v). Así mismo, también se puede observar que si se utiliza el disolvente diclorometano y la mezcla orgánica tolueno/ACN (2:1, v/v), presentan una cinética de electropolimerización muy similar entre ellos y mostrando un comportamiento en la cinética de electropolimerización intermedia entre el disolvente del ACN y la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v). Otro parámetro importante que se puede observar a partir de la oxidación electroquímica del EDOT, es el inicio del potencial donde ocurre este proceso, ya que las propiedades ópticas y conductivas del polímero obtenido, dependen del potencial a la cual está sujeta la película polimérica. Para el caso del ACN y de la mezcla ACN/diclorometano, el inicio del potencial de oxidación mostró en estos casos ser el menos anódico (1.10-1.13 V), por otro lado, la oxidación del EDOT en el diclorometano y la mezcla tolueno/ACN (2:1, v/v) tuvieron un valor alto en el inicio del potencial de oxidación (1.20-1.25 V). Para la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v), el comportamiento de la oxidación del EDOT, mostró que tiene características particulares, las cuales pueden ser explotadas para preparar películas delgadas electroquímicamente del PEDOT (E-PEDOT:ClO₄), las cuales podrían ser útiles para la elaboración de celdas OPV. Entre estas características, se encuentran una cinética de electropolimerización lenta, así como también un potencial de inicio de oxidación bajo (1.13 V). Estas características pueden permitir un eficiente control de la morfología de la película de E-PEDOT:ClO₄, que es muy importante en la elaboración de la película “buffer” en celdas OPV, permitiendo una mejor extracción de los huecos. El comportamiento electroquímico de oxidación del EDOT en la mezcla orgánica de tolueno/ACN (4:1, v/v), fue llevado a cabo en un estudio previo, realizado por Nasybulin,¹⁰ en ese estudio no hay reporte alguno sobre la justificación de utilizar dicha mezcla y en la proporción seleccionada. Para comprender este hecho, se tiene que el Tolueno tiene un parámetro de polaridad de Rohrschneider's relativamente bajo, en comparación con los otros disolventes orgánicos como el ACN y diclorometano (tolueno = 2.4, diclorometano = 3.1 y ACN = 5.8),⁴⁶ por lo que el electrolito soporte de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) no es soluble en el tolueno, y no hay flujo de corriente en el proceso de la voltamperometría cíclica. Esto es solucionado cuando el tolueno es mezclado con ACN en una proporción del 20 % en volumen, obteniendo así una adecuada solubilidad del electrolito, generando así, una buena conductividad de la solución y

al mismo tiempo la cinética del proceso se controla eficientemente, lo que nos permitió llevar a cabo la electropolimerización del EDOT. Por otro lado, la ventana de electroactividad en todas las soluciones (determinada por voltamperometría cíclica), va desde -2.75 V a 1.75 V mostrando muy buen comportamiento con baja resistencia (ver inserto de la Figura 17). Para confirmar la selección de la mezcla de tolueno/ACN (4:1, v/v), se realizó la polimerización potenciostática del EDOT en el respectivo pico de potencial anódico de media onda ($E_{p/2}$) de los diferentes medios utilizados, obteniendo las curvas I vs t , como se muestra en la Figura 17.

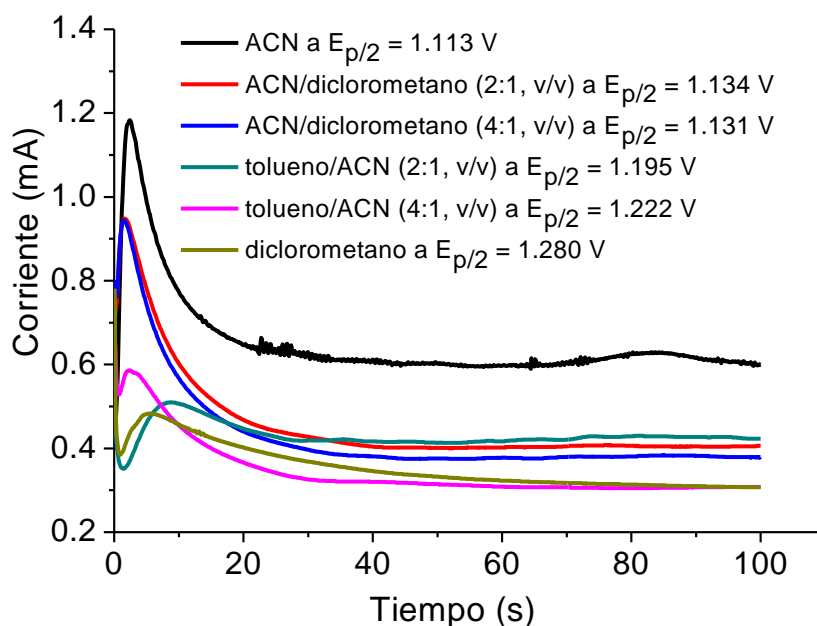


Figura 17. Polimerización potenciostática del EDOT a un potencial anódico de medio pico ($E_{p/2}$) en los diferentes medios orgánicos utilizados. $[EDOT] = 1$ mM, $[TBAP] = 0.1$ M, $CE = Pt$, $WE = ITO$, $RE = Ag^0/AgNO_3$, $t_0 = 2.0$ s, $E_0 = -1.5$ V y $t = 100.0$ s

Las curvas cronoamperométricas están en concordancia con la voltamperometría cíclica, donde los medios orgánicos utilizados del ACN y ACN/diclorometano mostraron una mayor reacción electroquímica, la cual se traduce en la meseta de la corriente faradámica para estos medios. La tasa inicial de electropolimerización para el diclorometano y tolueno/ACN (2:1, v/v) es baja en comparación con los medios orgánicos previos y una pequeña inducción de tiempo es requerido para inicial la electropolimerización. Esto puede estar asociado con el alto potencial de oxidación necesario para oxidar el EDOT, tal como se pudo apreciar en la voltamperometría cíclica

(Figura 16). Así mismo, la mezcla orgánica de tolueno/ACN (4:1, v/v) nuevamente tuvo un comportamiento intermedio, ya que la representación en la corriente es muy similar a las mezclas de diclorometano y tolueno/ACN (2:1, v/v), donde la cinética de polimerización es más suave. Igualmente, para corroborar la cinética de electropolimerización, se obtuvo la carga consumida durante el pulso de potencial de 100 segundos para las mezclas de los medios orgánicos representativos, esto es, ACN, ACN/diclorometano (2:1, v/v) y tolueno/ACN (4:1, v/v), tal como se puede apreciar en la Figura 18.

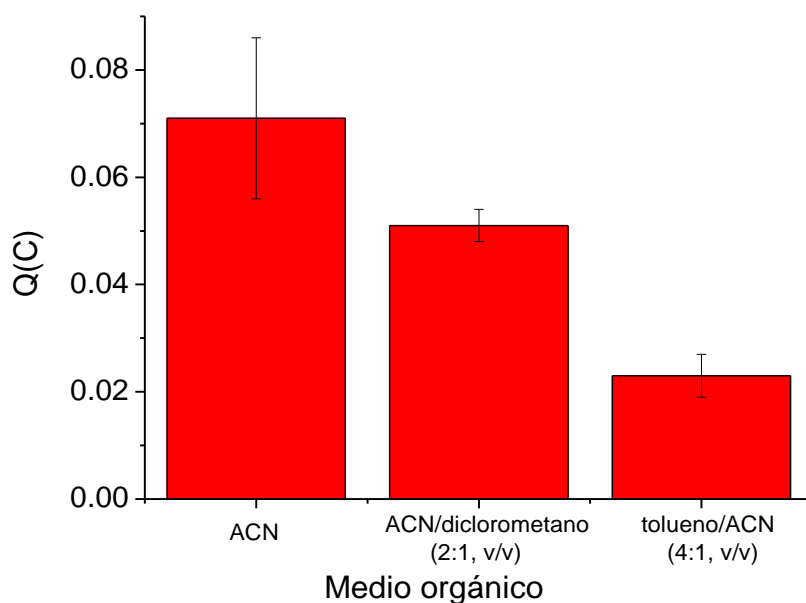


Figura 18. Promedio (de 3 experimentos) para la carga consumida durante el pulso de potencial de 100 segundos a un potencial anódico de medio pico ($E_{p/2}$), para tres medios orgánicos diferentes. $[EDOT] = 1 \text{ mM}$, $[TBAP] = 0.1 \text{ M}$, $CE = Pt$, $WE = ITO$, $RE = Ag^0/AgNO_3$, $t_0 = 2.0 \text{ s}$, $E_0 = -1.5 \text{ V}$ and $t = 100.0 \text{ s}$

Es importante mencionar que el diclorometano como disolvente presenta el inconveniente en Toluca (2640 m, sobre el nivel del mar) de una evaporación muy rápida al momento de realizar el burbujeo de N_2 (necesario para eliminar oxígeno en el disolvente orgánico), por lo que no fue posible obtener una reproducibilidad experimental, por tal motivo en el análisis anterior no fue incluido. Finalmente, el análisis de carga consumida durante el pulso de potencial confirma que la cinética de electropolimerización en el ACN es tres veces más rápido que en la mezcla orgánica de tolueno/ACN (4:1, v/v).

Con los resultados experimentales obtenidos anteriormente y combinando los parámetros de la polaridad del medio orgánico utilizado así como del valor del potencial aplicado para la electropolimerización del EDOT, puede ser posible controlar la morfología y el espesor de las películas de E-PEDOT:ClO₄ depositadas en el ITO. Un estudio previo llevado a cabo en el laboratorio de electroquímica del Centro Conjunto de Química Sustentable UAEMéx-UNAM (CCIQS) demostró que empleando sólo ACN y la técnica de voltamperometría cíclica (CV) para realizar la electropolimerización se generan películas con una morfología áspera y espesores gruesos, debido a que la reacción de electropolimerización es muy rápida.⁴⁷ Por lo que en este estudio, se utilizará el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v), y compararán dos concentraciones del monómero EDOT (1 mM y 0.3 mM), con la técnica de cronoamperometría para obtener las películas delgadas de PEDOT:ClO₄ en electrodos de ITO. Finalmente se hará un estudio de la conductividad en las películas de E-PEDOT:ClO₄, lo que permitió identificar los parámetros adecuados de electropolimerización para generar las capas buffer con características adecuadas para emplearlas en la elaboración de OPVCs.

La figura 19 muestra la comparación en el comportamiento electroquímico del monómero de EDOT en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v) con dos diferentes concentraciones 1 mM y 0.3 mM. Como se puede observar, la cinética de electropolimerización para la concentración de 0.3 mM es ligeramente más baja, deducido de la inclinación de la pendiente de la curva de oxidación, lo que implica que la razón de cambio en la reacción electroquímica es aún más lenta, lo que nos beneficia para tener un mayor control en el crecimiento y morfología de las películas de E-PEDOT:ClO₄, aunque el potencial inicial de oxidación para la concentración de 0.3 mM, tuvo un mayor valor (1.21 V).

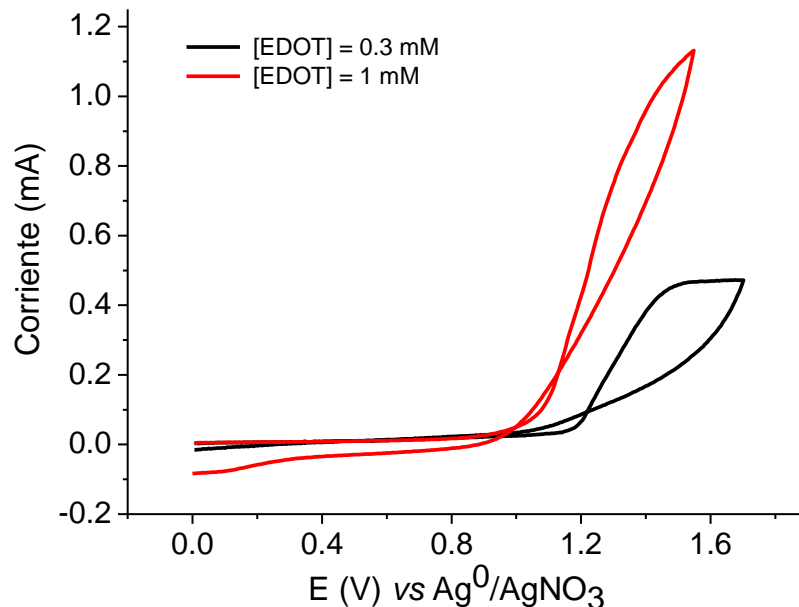


Figura 19. Voltamperometría cíclica (CV) del EDOT en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v) para dos concentraciones diferentes, 1 mM y 0.3 mM. [TBAP] = 0.1 M, CE = Pt, WE = ITO y $v = 50$ mV/s

5.3 Caracterización de la respuesta óptica de las películas de E-PEDOT:ClO₄ obtenidas en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v)

Una vez que se conoció el comportamiento electroquímico del EDOT, se realizaron varios depósitos sobre el ITO, para obtener películas de E-PEDOT:ClO₄ mediante CA (depósito potencioestático) con la concentración del monómero de EDOT a 1 mM y a un potencial $E = 1.222$ V, que es el potencial de medio pico (Figura 19). Los depósitos fueron realizados para diferentes tiempos, esto es, 30, 50, 80, 120 y 180 s. Una de estas películas (180 s) fue analizada mediante espectroscopia UV-Vis (300 a 1100 nm) a diferentes niveles de oxidación (entre -1.60 y 1.60 V), como se muestra en la Figura 20.

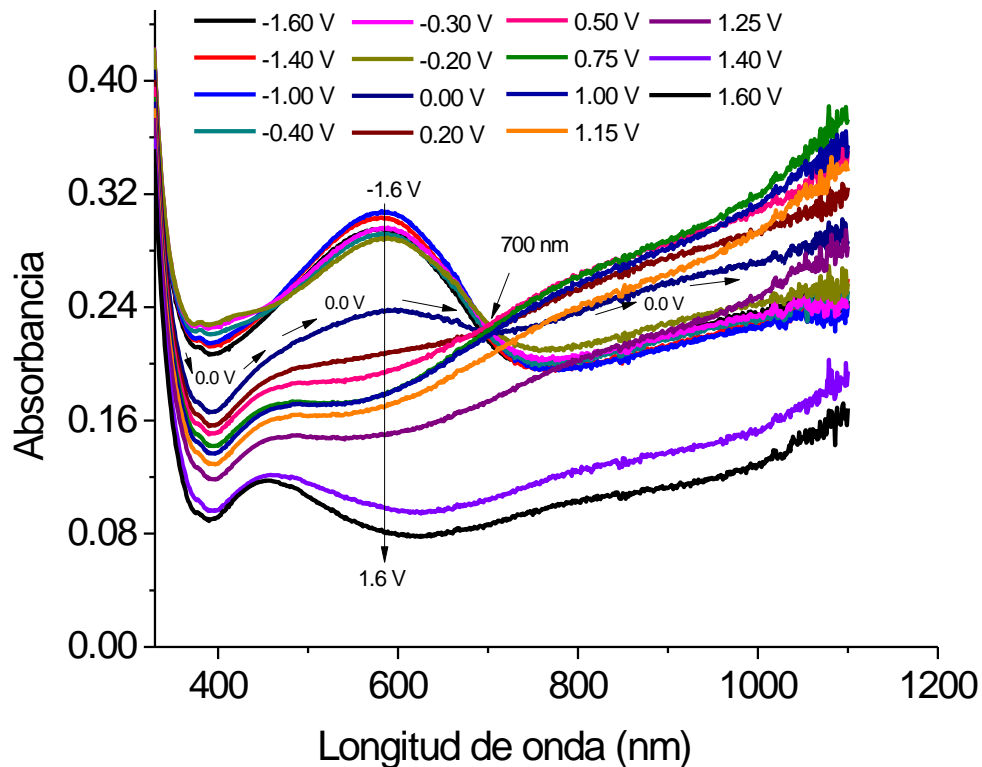


Figura 20. Espectro UV-Vis de las películas de E-PEDOT:ClO₄ para diferentes estados de oxidación. Estas películas fueron obtenidas mediante CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) y al potencial de medio pico $E_{p/2}=1.222$ V, durante 180 s. [EDOT] = 1 mM, [TBAP] = 0.1 M

Este mismo estudio se realizó para la concentración de EDOT a 0.3 mM (Figura 21), aplicando ahora el potencial de medio pico (obtenido para esta concentración) de $E_{p/2}=1.355$ V y empleando los tiempos de depósito de 100, 200, 300 y 400 s. La película seleccionada para este estudio fue la de 200 s. Estos análisis permitieron determinar el máximo nivel de dopado obtenido mediante la oxidación electroquímica de las películas de E-PEDOT:ClO₄, caracterizado por una alta transparencia y conductividad en la región UV-Vis. Estas propiedades fueron obtenidas con valores del potencial aplicado de oxidación entre 0.75-0.90 V (para ambas concentraciones), donde las curvas UV-Vis no muestran cambios significativos.

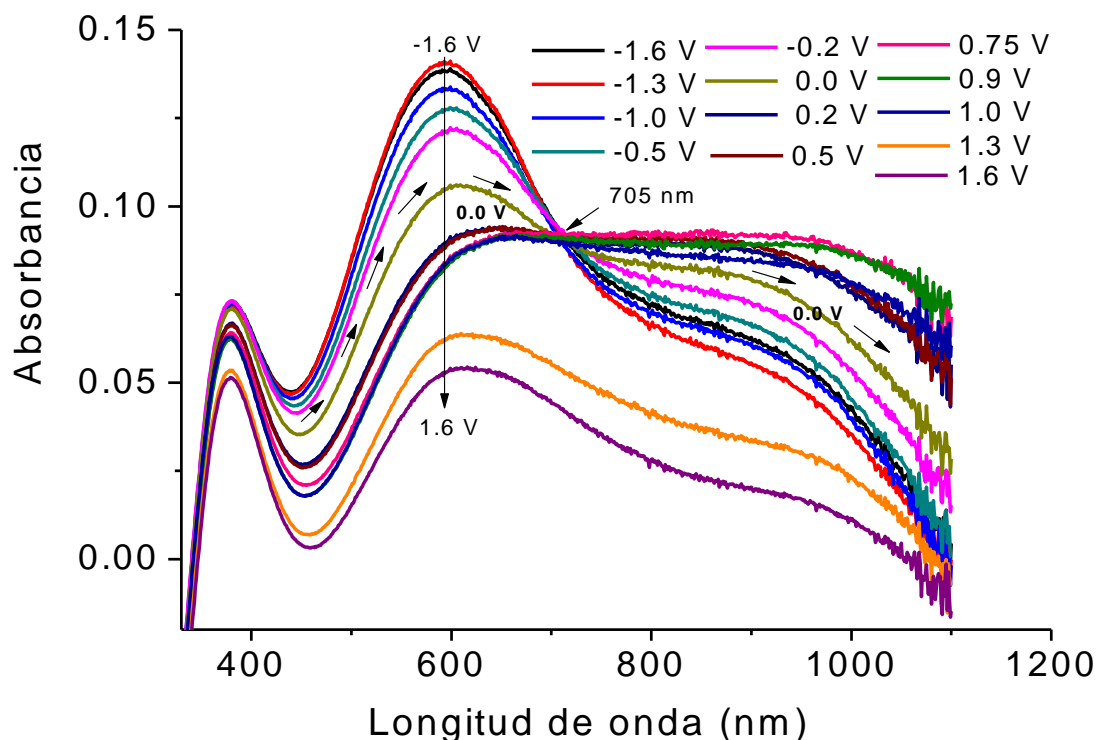


Figura 21. Espectro UV-Vis de las películas de E-PEDOT:ClO₄ para diferentes estados de oxidación. Estas películas fueron obtenidas mediante CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) y al potencial de medio pico $E_{p/2}=1.355$ V, durante 200 s. [EDOT] = 0.3 mM, [TBAP] = 0.1 M

Para el espectro UV-Vis de la película con una concentración del EDOT 1 mM, obtenida después de 180 s de depósito (Figura 20), se observó para los estados de reducción (-1.6 a 0.0 V), una fuerte absorción a los 585 nm de longitud de onda, la cual es atribuida a la transición π - π^* del E-PEDOT:ClO₄, y este máximo desaparece cuando la película es oxidada (entre 0.2 a 1.25 V). Esta región corresponde al estado conductor de la película, donde la excitación de los polarones es la parte dominante de la absorción, la cual ocurre en la región espectral del infrarrojo cercano.⁴⁸ Para un potencial alto de oxidación (entre 1.40 a 1.60 V), la película sufre una sobre oxidación y la absorbancia en toda la región del espectro decrece, indicando una degradación química de la estructura polimérica, originando la pérdida de los portadores de carga.⁴⁹ Este comportamiento también es mostrado por películas obtenidas a la concentración del EDOT en 0.3 mM (Figura 21), donde el máximo de absorción se desplazó un poco más hacia los 600 nm. Este comportamiento ya ha sido reportado en la literatura,⁴⁷ donde se empleó la técnica de voltamperometría cíclica, así como otras condiciones experimentales para obtener las películas poliméricas. Todos estos estudios indican que las películas oxidadas a 0.70-0.90 V vs Ag⁰/Ag⁺, tienen una muy buena

transparencia mostrando una banda de absorbencia muy alta de los portadores de carga. Durante los cambios redox en la película, se puede observar un punto de cruzamiento que se parece a un punto isobéptico localizado en 700 nm, el cual fue utilizado para obtener la correlación entre el espesor y la absorbencia de las películas de E-PEDOT:ClO₄.

Al comparar los espectros UV-Vis para ambas concentraciones, se puede deducir que una alta concentración del monómero, genera películas de E-PEDOT:ClO₄ más gruesas, hecho que genera una importante dispersión de luz durante el análisis. Este fenómeno se caracteriza por la absorción por encima del cero observado durante las mediciones. Por otra parte, al utilizar la concentración del EDOT 0.3 mM, la dispersión de la luz se reduce, atribuido a que las películas poliméricas son más delgadas.

5.4 Caracterización de la morfología y espesor de las películas de E-PEDOT:ClO₄ obtenidas en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v)

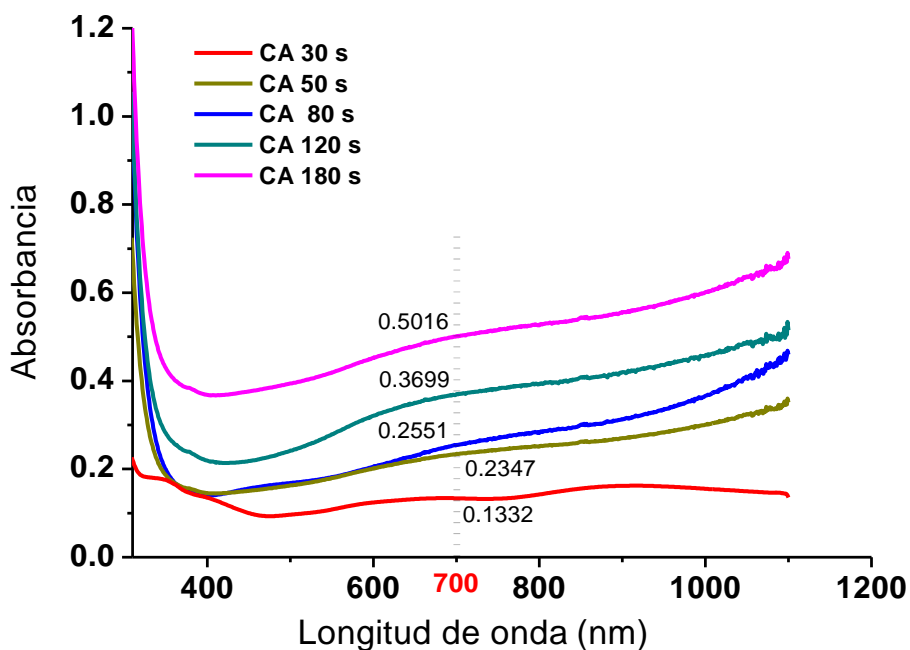


Figura 22. Espectro UV-Vis de depósitos de E-PEDOT:ClO₄ por CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) obtenidos para el potencial de medio pico ($E_{p/2}=1.222$ V) a diferentes pulsos de tiempo. [EDOT] = 1 mM y [TPAP] = 0.1 M.

La Figura 22 muestra el espectro UV-Vis de varias películas de E-PEDOT:ClO₄ que fueron crecidas en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) a diferentes pulsos de tiempo y usando un potencial de polimerización $E_{p/2}=1.222$ V, que corresponde a la concentración de EDOT 1mM. Todas estas películas están en un estado dopado tipo-p (estado oxidado), el cuál fue obtenido al aplicar un pulso de potencial de 0.9 V durante 30 s, en una solución libre del monómero, esto es, sólo con el electrolito soporte (TBAP). Estas películas fueron espectroscópicamente analizadas y el potencial de oxidación aplicado fue seleccionado por los estudios previamente realizados, donde la película de E-PEDOT:ClO₄ mostró una alta transparencia, característica fundamental requerida para que la película sea utilizada como capa buffer en OPVCs. Por otro lado, el valor de la absorbancia a la longitud de onda $\lambda=700$ nm, que corresponde al punto isobéptico, es determinado por el cambio entre los estados de reducción-oxidación (Figura 20). Este valor se correlacionó con los espesores de las películas, las cuales fueron determinadas por la técnica de microscopía de fuerza atómica, esto es, AFM (Figura 23). En éste último estudio, puede observarse como el tiempo de depósito incrementa la rugosidad, así como el tamaño del grano del polímero muestra valores mayores.

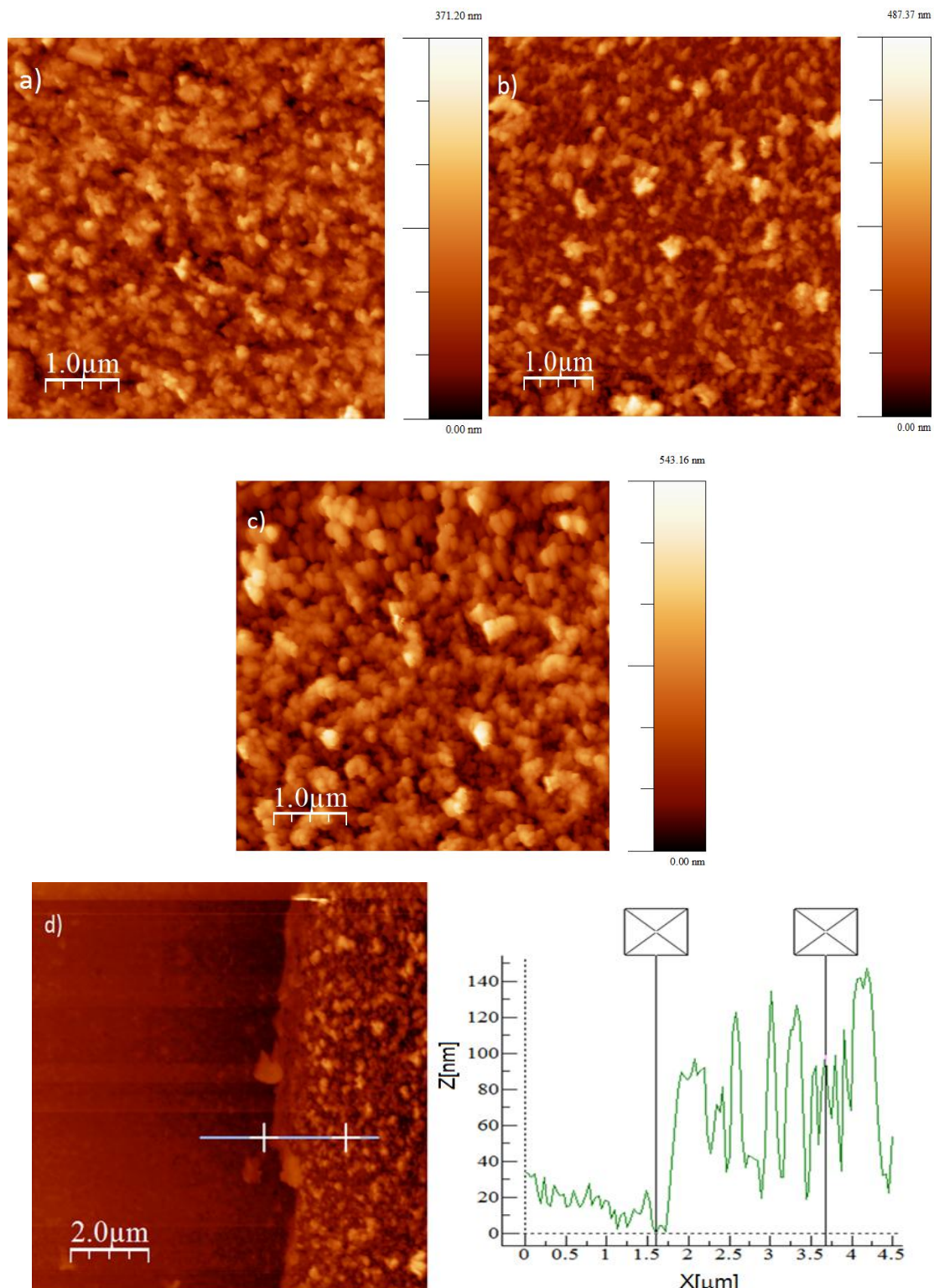


Figura 23. Imágenes de AFM en 2D en el modo oscilatorio para películas de E-PEDOT:ClO₄ sobre ITO, obtenidas por CA ($E_{p/2} = 1.222$ V, [EDOT] = 1mM) para tiempos de depósito: a) 50 s, b) 120 s and c) 180 s. d) izquierda: vista del análisis de un corte transversal de una película (de 120 s de depósito) por AFM; derecha: perfil del análisis transversal.

Así mismo, el espesor de las películas de E-PEDOT:ClO₄ depende del tiempo de depósito, este hecho nos permitió obtener una correlación no sólo entre la absorbancia y el espesor, sino también entre el espesor y el tiempo de depósito. Las relaciones obtenidas mediante una regresión lineal para este caso fueron, $L = -8.250 \text{ nm} + 306.925 \text{ nm} \times A^{700 \text{ nm}}$ con $r^2 = 0.981$ (Figura 24a) y $L = 5.402 \text{ nm} + 0.828 \text{ nm/s} \times t$ con $r^2 = 0.990$ (Figura 24b).

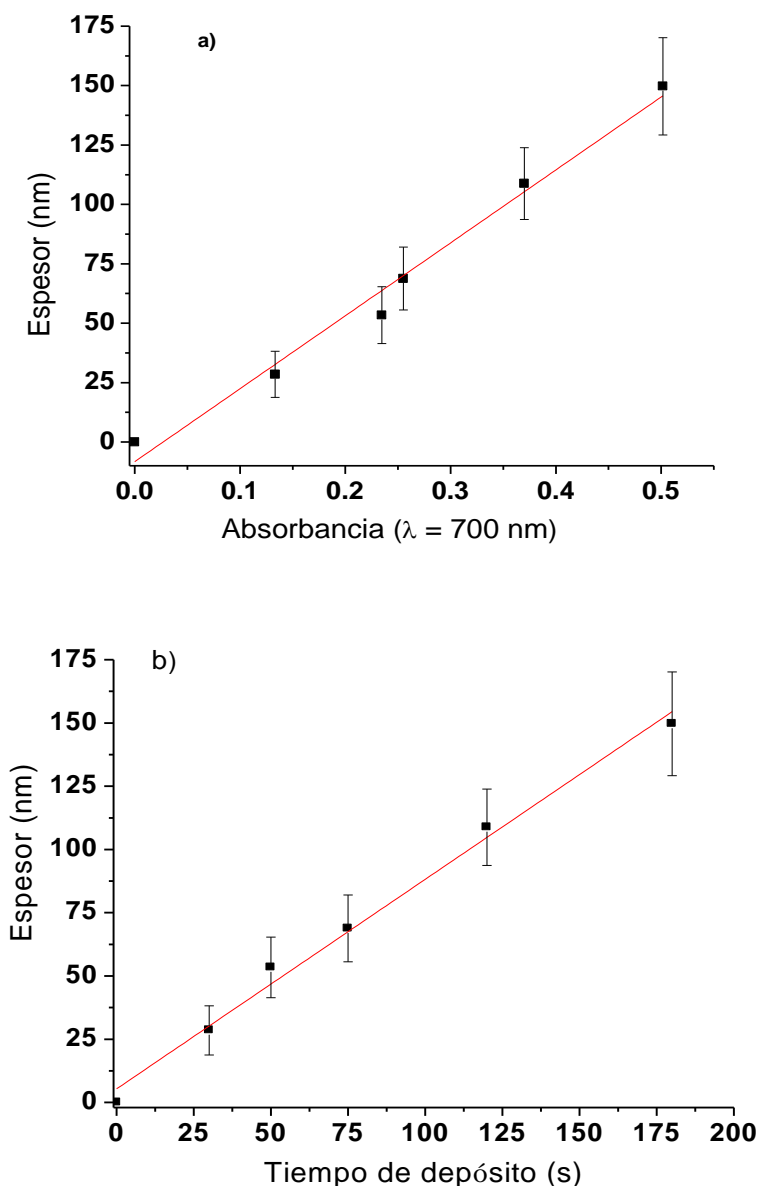


Figura 24. Relación de las películas de E-PEDOT depositadas sobre ITO, mediante CA ($E_{p/2} = 1.222 \text{ V}$, $[EDOT] = 1 \text{ mM}$) para pulsos de tiempo 30, 50, 80, 120 y 180 s. a) Absorbancia (a $\lambda = 700 \text{ nm}$) contra espesor y b) espesor contra tiempo de depósito. Los valores corresponden de tres muestras independientes. El ajuste se realizó por regresión lineal y el intervalo de incertidumbre es mostrado.

El estudio anterior también fue llevado a cabo para la concentración de EDOT 0.3 mM, esto con la finalidad de comparar el crecimiento y la morfología de las películas de E-PEDOT:ClO₄ y, determinar los mejores parámetros de crecimiento de las películas. La Figura 25 muestra el espectro UV-Vis de varias películas de E-PEDOT:ClO₄ crecidas en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) a diferentes pulsos de tiempo y a un potencial de polimerización E_{p/2}=1.355 V. Estas películas están nuevamente en un estado dopado tipo-p, obtenido al aplicar un pulso de potencial de 0.9 V durante 30 s, en una solución libre del monómero y sólo con el electrolito soporte (TBAP).

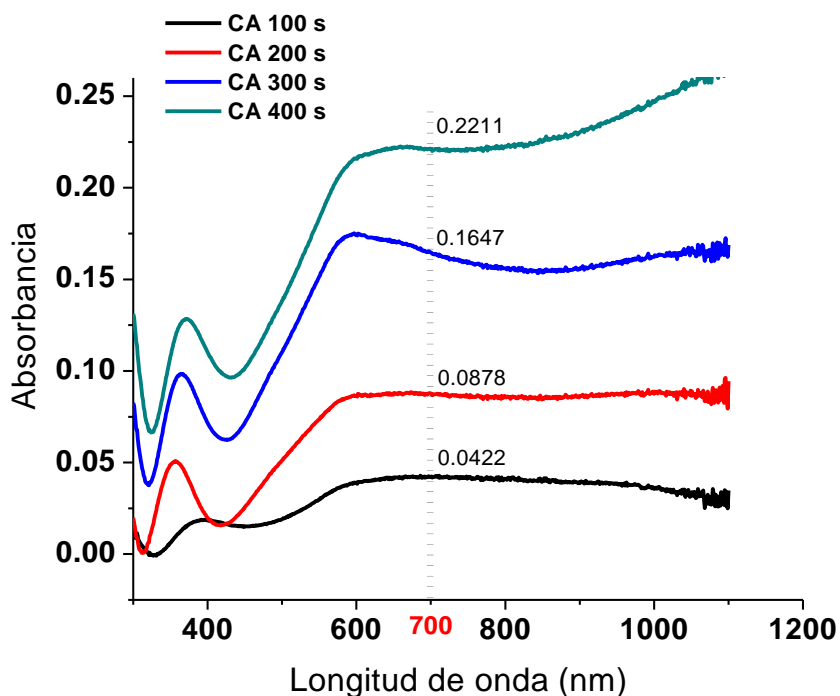


Figura 25. Espectro UV-Vis de depósitos de E-PEDOT:ClO₄ por CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) obtenidos para el potencial de medio pico (E_{p/2}=1.355 V) a diferentes pulsos de tiempo. [EDOT] = 0.3 mM y [TPAP] = 0.1 M.

Por otro lado, los valores de la absorbancia fueron obtenidos de la misma forma a una longitud de onda $\lambda=700$ nm (para comparar con el análisis de EDOT a 1 mM), dado que el punto isobéptico aparece alrededor de esta longitud de onda (Figura 21). Así mismo, los espesores de las películas, fueron determinadas nuevamente por AFM, como se muestran en la Figura 26.

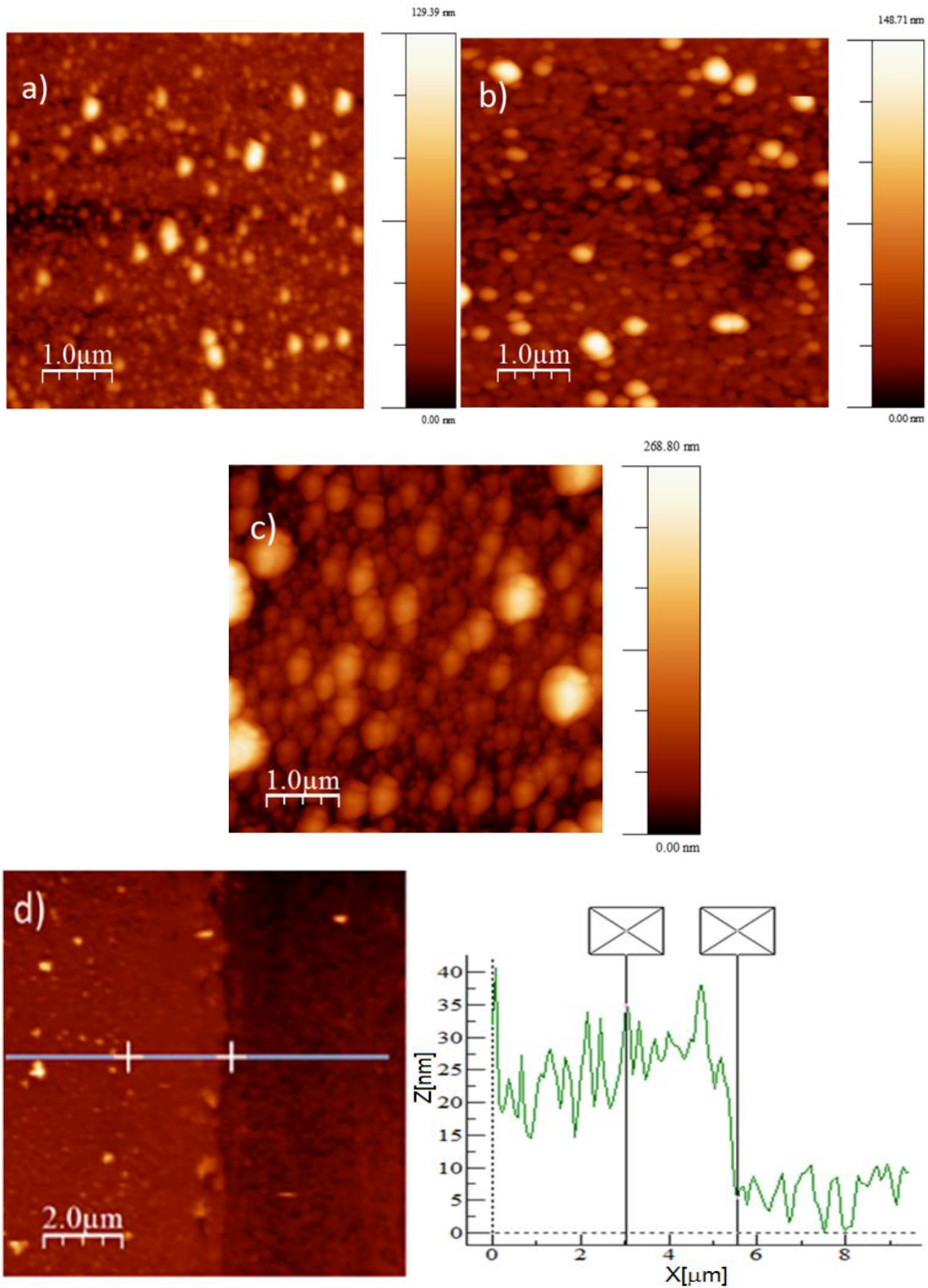


Figura 26. Imágenes de AFM en 2D en el modo oscilatorio para películas de E-PEDOT:ClO₄ sobre ITO, obtenidas por CA ($E_{p/2} = 1.355$ V, [EDOT] = 0.3 mM) para tiempos de depósito: a) 100 s, b) 200 s y c) 300 s. d) izquierda: vista del análisis de un corte transversal de una película (de 200 s de depósito) por AFM; derecha: perfil del análisis transversal

Para este análisis, las relaciones obtenidas mediante regresión lineal para el caso absorbencia-espesor y espesor-tiempo fueron, $L = -0.096 \text{ nm} + 441.348 \text{ nm} \times A^{700 \text{ nm}}$ con $r^2 = 0.996$ (Figura 27a) y $L = -4.510 \text{ nm} + 0.250 \text{ nm/s} \times t$ con $r^2 = 0.985$ (Figura 27b), respectivamente.

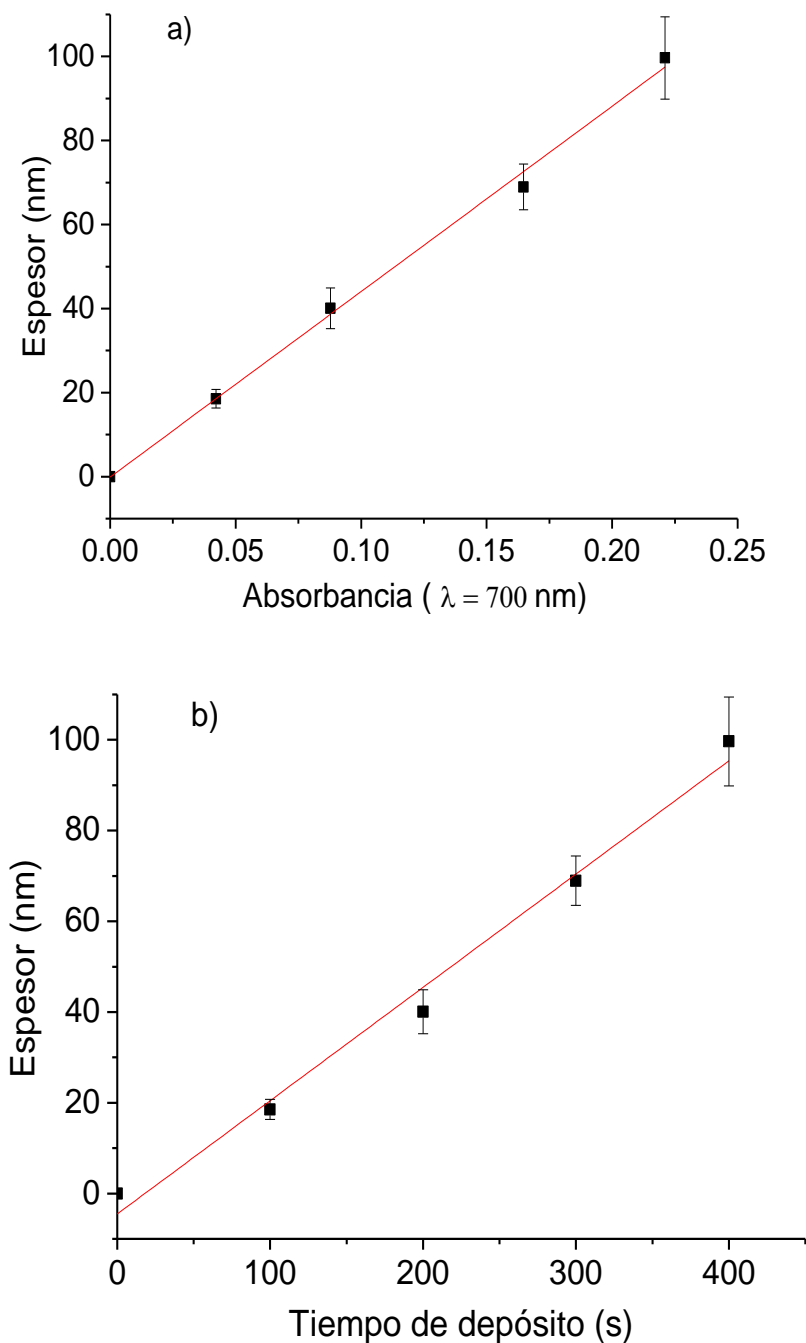


Figura 27. Relación de las películas de E-PEDOT depositadas sobre ITO, mediante CA ($E_{p/2} = 1.355 \text{ V}$, $[\text{EDOT}] = 0.3 \text{ mM}$) para pulsos de tiempo 100, 200, 300 y 400 s. a) Absorbancia (a $\lambda = 700 \text{ nm}$) contra espesor y b) espesor contra tiempo de depósito. Los valores corresponden de tres muestras independientes. El ajuste se realizó por regresión lineal y el intervalo de incertidumbre es mostrado

Desde estas últimas relaciones, es fácil obtener los espesores de las películas de E-PEDOT:ClO₄ depositadas por CA, sin necesidad de utilizar el AFM. Estas relaciones muestran claramente una tendencia lineal, lo que indica que el espesor del polímero sigue la ley de Faraday para esta concentración ([EDOT] = 0.3 mM) y tiempos de depósito. Especialmente en la Figura 27b, puede observarse que para un tiempo de depósito alrededor de 200 s, se obtiene el espesor conveniente (30-40 nm) de la película de E-PEDOT:ClO₄, lo que nos permitió utilizarla como capa buffer en OPVs ya que el máximo recomendado (como se ha visto), debe estar alrededor de 40-70 nm.⁵⁰ Finalmente, comparando los histogramas de rugosidad entre las películas de E-PEDOT:ClO₄ para las dos diferentes concentraciones (Figura 28) indican que usando una concentración de 0.3 mM de EDOT, se obtiene un mejor control del tamaño del grano del polímero, a pesar de tener el doble tiempo de depósito. Este resultado es consistente con el análisis mostrado por AFM para la concentración de 0.3 mM (Figura 26).

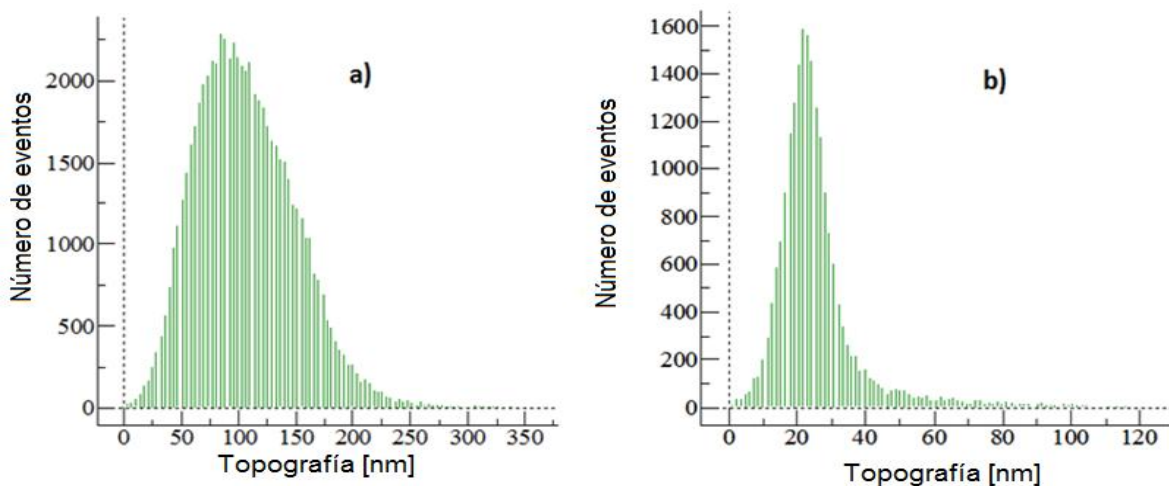


Figura 28. Histograma de rugosidad para películas de E-PEDOT:ClO₄, crecidas sobre ITO y obtenidas en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) para: a) 50 s de tiempo de depósito, con [EDOT] = 1 mM y b) 100 s de tiempo de depósito, con [EDOT] = 0.3 mM

Comparando con resultados previos respecto a la película de PEDOT:ClO₄,^{10,51} la rugosidad cuadrática media (RMS) para la concentración 0.3 mM de EDOT, fue de 13.7 nm para un tiempo de depósito de 100 s, y de 17 nm para un tiempo de 200 s, valores que están en concordancia con los resultados previos (5-20 nm). Estos valores de RMS y de espesor para los tiempos de depósito anteriormente mencionados, encajan perfectamente en el rango, para ser empleados en generar una película polimérica que funcione como capa buffer en OPVs. La capa polimérica obtenida con

una concentración de 1 mM del EDOT, es inviable utilizarla, debido a los grandes valores obtenidos tanto de la RMS, como de los espesores, así como por el tamaño de los picos poliméricos que son más grandes del máximo recomendado ^{10,51} para la capa buffer (Figuras 23 y 28a). Esto es el resultado de una mayor cinética de polimerización que genera un rápido crecimiento 3D del polímero, como se observa en los experimentos de voltamperometría cíclica mostrados en la Figura 19. Este comportamiento comienza a reproducirse para la concentración 0.3 mM a tiempos muy largos de depósito, esto es, $t > 200$ s. Por otro lado, el análisis de AFM, mostró dominios elipsoidales muy bien definidos tanto en la altura como en la fase para la concentración 0.3 mM. Así mismo, no se puede descartar la formación de regiones cristalinas, ya que el límite de la frontera del grano polimérico está bien definido, como se ha reportado para otras películas de E-PEDOT.⁵² Así mismo, aparte de los grandes valores obtenidos en la RMS para la concentración 1 mM del EDOT, también se obtuvieron alturas máximas en los picos de crecimiento del orden de 370 nm (Figuras 23a y 28a) para el tiempo de depósito de 50 s, donde el espesor promedio de la película está alrededor de los 40 nm (Figura 24). Este resultado no es adecuado, ya que como se mencionó con anterioridad, la capa activa tendrá un espesor comprendido entre los 100-140 nm, lo que implicaría que la película de PEDOT:ClO₄ perforaría a la capa activa provocando micro-cortos circuitos, ya que esta capa (el E-PEDOT) estaría en contacto con el electrodo posterior, esto es, con el Field's metal. Este efecto fue minimizado enormemente para la concentración 0.3 mM de EDOT, ya que se obtuvieron alturas máximas en los picos de crecimiento del orden de los 148 nm (Figuras 26a y 28b) para el tiempo de depósito de 200 s, donde el espesor promedio de la película también está del orden de los 40 nm (Figura 27b). Por esta razón, las caracterizaciones electroquímicas de las películas que se presentan a continuación, son sólo para la concentración de EDOT a 0.3 mM y estas películas fueron empleadas para la elaboración de las celdas OPV. El resultado del estudio electroquímico para la concentración [EDOT] = 1mM, es presentado en el anexo de este trabajo.

5.5 Caracterización del comportamiento electroquímico de las películas de E-PEDOT:ClO₄ obtenidas en tolueno/ACN (4:1, v/v)

La Figura 29 muestra el análisis de la voltamperometría cíclica (CV) para diferentes velocidades de barrido (desde 0.005 a 1.000 V/s) para una película de E-PEDOT:ClO₄ crecida por CA y usando la concentración [EDOT]=0.3 mM. En este análisis, se puede obtener información

respecto a la adherencia, así como del contacto eléctrico de la película de E-PEDOT:ClO₄ sobre el ITO, esto se obtiene al graficar las alturas de los picos de corriente anódica (i_{pa}) y catódica (i_{pc}).

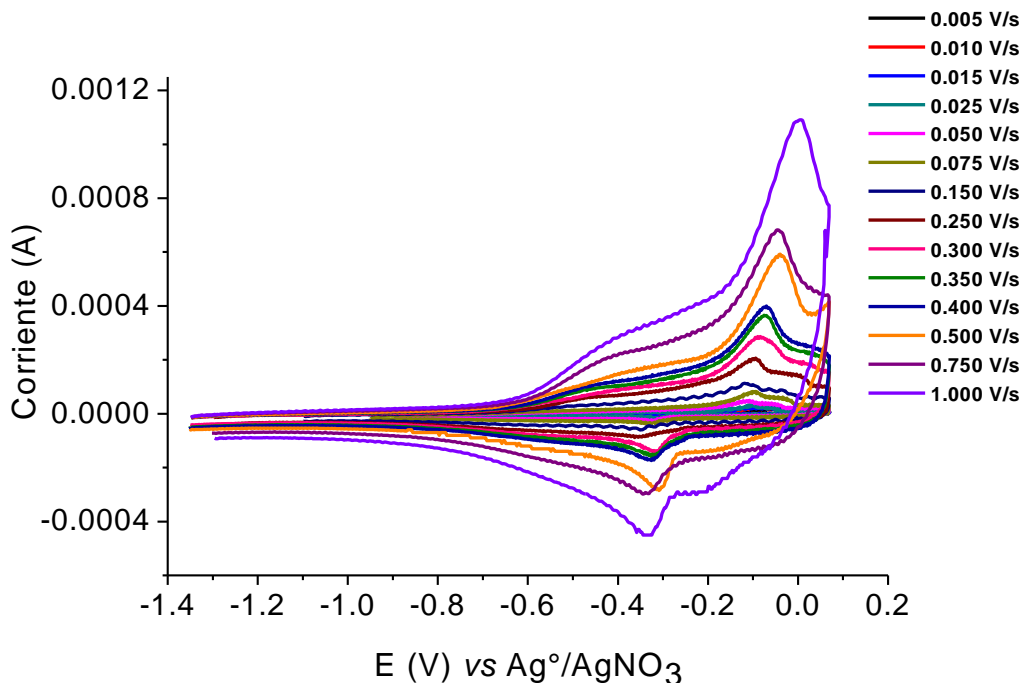


Figura 29. Voltamograma cíclico para diferentes velocidades de barrido (v) desde 0.005 a 1.000 V/s para una película de E-PEDOT:ClO₄ crecida en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) por CA durante 100 s sobre ITO, con [EDOT] = 0.3 mM, CE = Pt y WE = ITO. Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre de monómero

La figura 30 muestra el comportamiento de ambas corrientes respecto a la velocidad de barrido del potencial aplicado (v). La relación lineal manifestada tanto del pico de corriente anódico o catódico, indica que la película está fuertemente adherida sobre la superficie del electrodo de ITO, lo que permite tener un buen contacto eléctrico en la interface ITO/E-PEDOT:ClO₄, esto indica que la interacción es debida al proceso redox en esta interface y no en la interface E-PEDOT:ClO₄/disolución, por lo que la corriente no está gobernada por la difusión desde el bulto de la disolución,⁵³ indicando una corriente no difusional, lo cual se ve reflejado en la dependencia lineal de i_p , sobre v . Este resultado es importante, ya que la interface ITO/E-PEDOT:ClO₄ puede ser utilizada como una capa buffer para la extracción de huecos en OPVs.

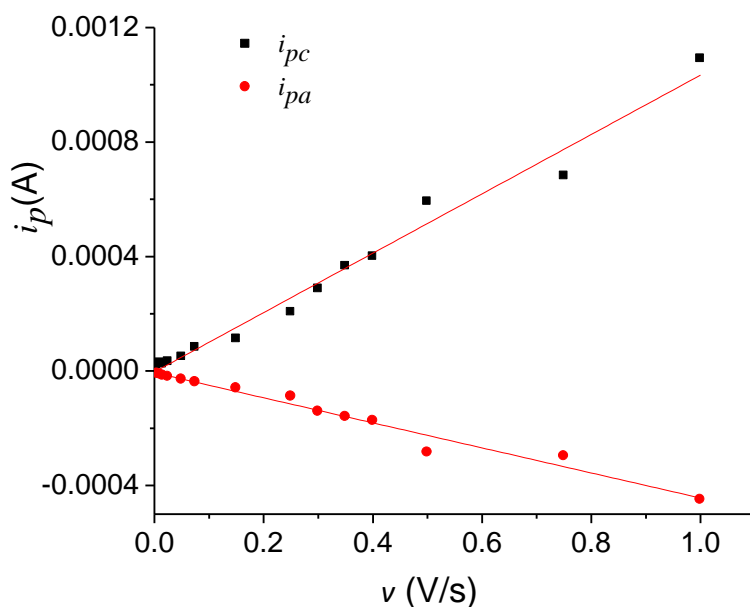


Figura 30. Gráfica del comportamiento del pico de corriente anódica (i_{pa}) y del pico de corriente catódica (i_{pc}) vs velocidad de barrido (v) desde 0.005 a 1.000 V/s para una película de E-PEDOT: ClO_4 crecida durante 100 s por CA, en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con $[\text{EDOT}] = 0.3 \text{ mM}$, CE = Pt y WE = ITO. Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre del monómero.

Este estudio para la concentración de EDOT a 1 mM, son presentados en el anexo (Figuras A1 y A2) y mostraron de la misma manera, un buen comportamiento, no se hace más discusión sobre esta concentración ya que las mejores películas se obtuvieron con 0.3 mM. La Figura 31, muestra el análisis de la reversibilidad y estabilidad de una película de E-PEDOT: ClO_4 obtenida por CA a un potencial $E_{p/2} = 1.355 \text{ V}$ por un tiempo de depósito de 100 s en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con una concentración de EDOT 0.3 mM. Este estudio fue realizado mediante voltammogramas cíclicos (CV) alcanzando un tope de 30 ciclos, donde fue aplicado un potencial de reducción de -1.10 V, hasta un potencial de oxidación de 0.23 V. La variación entre el primer ciclo y los subsecuentes ciclos es debido al efecto de memoria del polímero;²¹ De esta manera, los ciclos primero y segundo no fueron considerados para este análisis. La disminución de la corriente de oxidación es debido al “estrés mecánico” causado por la transición de ir desde un estado reducido a un estado dopado. Por esta razón, el estudio de la estabilidad y reversibilidad de la película polimérica nos brinda información respecto a la integridad del material durante los ciclos redox. La cantidad de carga perdida tanto catódica como anódica, fueron entre el 13 % y 16 % respectivamente y la razón Q_c/Q_a fue relativamente buena, esto es, alrededor de 0.85, lo que en

principio representaría una aceptable estabilidad y reversibilidad, sin embargo, se puede apreciar en el inserto de la Figura 31, que el potencial aplicado de 0.23 V está en la región de sobre oxidación de la película, lo que implica una degradación en el primer ciclo (aunado al efecto de memoria anteriormente mencionado). Este valor se mantiene en los subsiguientes ciclos en la película E-PEDOT:ClO₄, lo que demuestra que la estabilidad es buena, confirmando así, los estudios previos, que demuestran un buen comportamiento electroquímico de la película de E-PEDOT:ClO₄. El resultado de este estudio para la concentración de EDOT 1mM, puede consultarse en el anexo (Figura A3), no se hace más discusión sobre esta concentración ya que las mejores películas se obtuvieron con 0.3 mM.

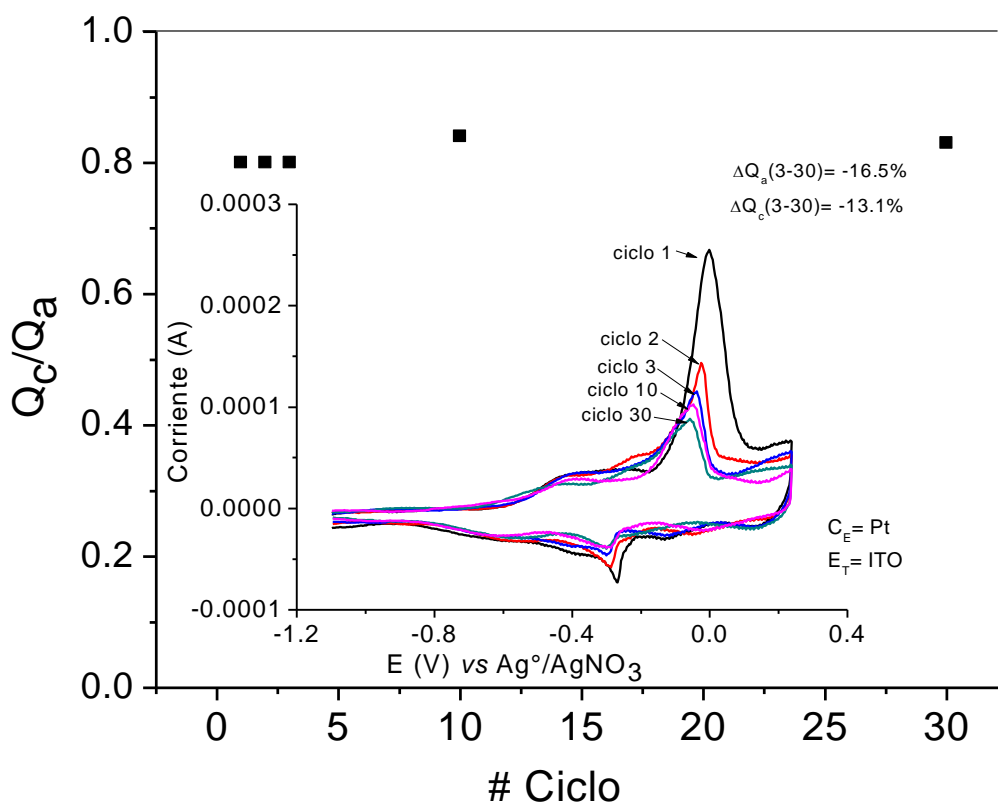


Figura 31. Barrido de 30 ciclos consecutivos realizados a la película de E-PEDOT:ClO₄, la cual fue crecida durante 100 s, mediante CA ($E_{p/2} = 1.355$ V) en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con [EDOT] = 0.3 mM, CE = Pt, y WE = ITO. Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre del monómero de EDOT. El inserto es el análisis de Q_c/Q_a para la película en los ciclos 1, 2, 3, 10 y 30

5.6 Estudio del comportamiento de la conductancia de las películas de E-PEDOT:ClO₄ obtenidas en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v), así como del band gap óptico

La Figura 32 muestra el comportamiento electroquímico del monómero de EDOT en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v) en la concentración 0.3 mM, donde ahora es utilizando como electrodo de trabajo no al ITO, sino electrodos interdigitales de micro-arreglo (IDMAE, por sus siglas en inglés), que son utilizados en el sistema del bipotentiostato (HEKA CIP 2), para determinar la conductancia de las películas generadas electroquímicamente. Como se puede observar, la cinética de electropolimerización es muy similar para la misma concentración (0.3 mM), con la salvedad de que se utilizo como electrodo de trabajo al ITO (Figura 19).

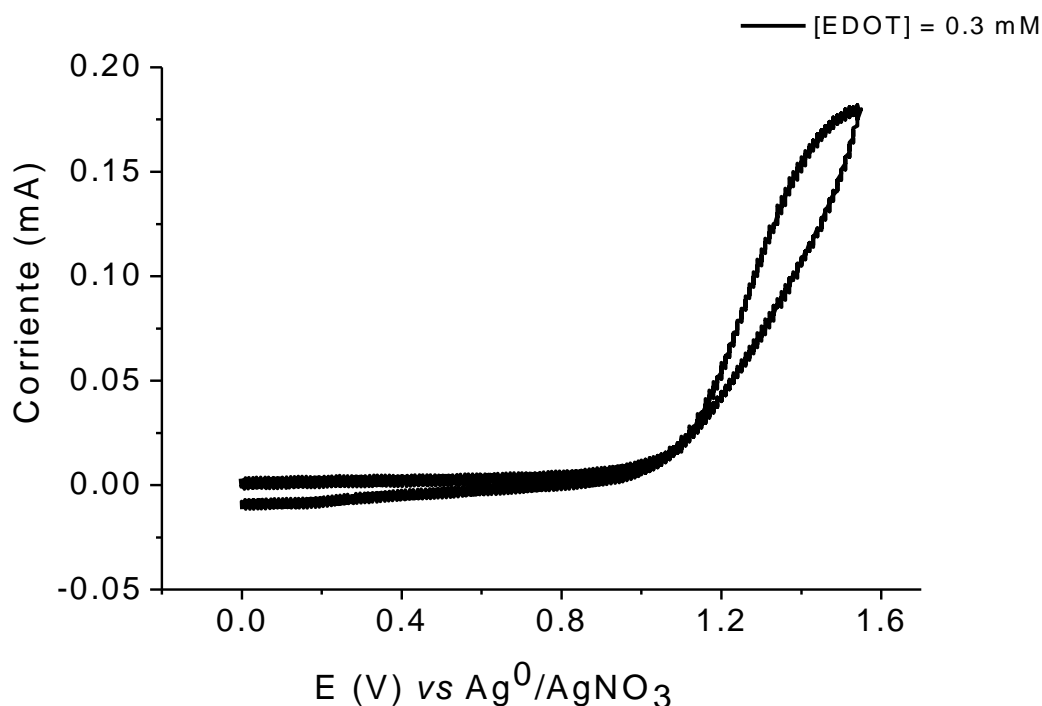


Figura 32. Voltamperometría cíclica (CV) del EDOT en el medio orgánico tolueno/ACN (4:1, v/v) para la concentración 0.3 mM. [TBAP] = 0.1 M, CE = Pt, WE = IDMAE y $v = 50$ mV/s

La Figura 33, muestra el estudio de la conductancia acoplada a la voltamperometría cíclica para las películas de E-PEDOT:ClO₄ obtenidas por la electropolimerización potenciostática a diferentes potenciales en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v), así como la utilización como electrodo de trabajo de IDMAE limpios, para cada depósito. Se puede apreciar que la señal fue muy débil, ya que la cantidad de polímero electropolimerizado en el IDMAE no fue el suficiente,

ya que el grosor del IDMAE requiere una mayor concentración del polímero, lo cual no se obtuvo debido a la baja concentración del monómero de EDOT (0.3 mM) por tal motivo, este estudio se realizó detalladamente con la concentración 1 mM.

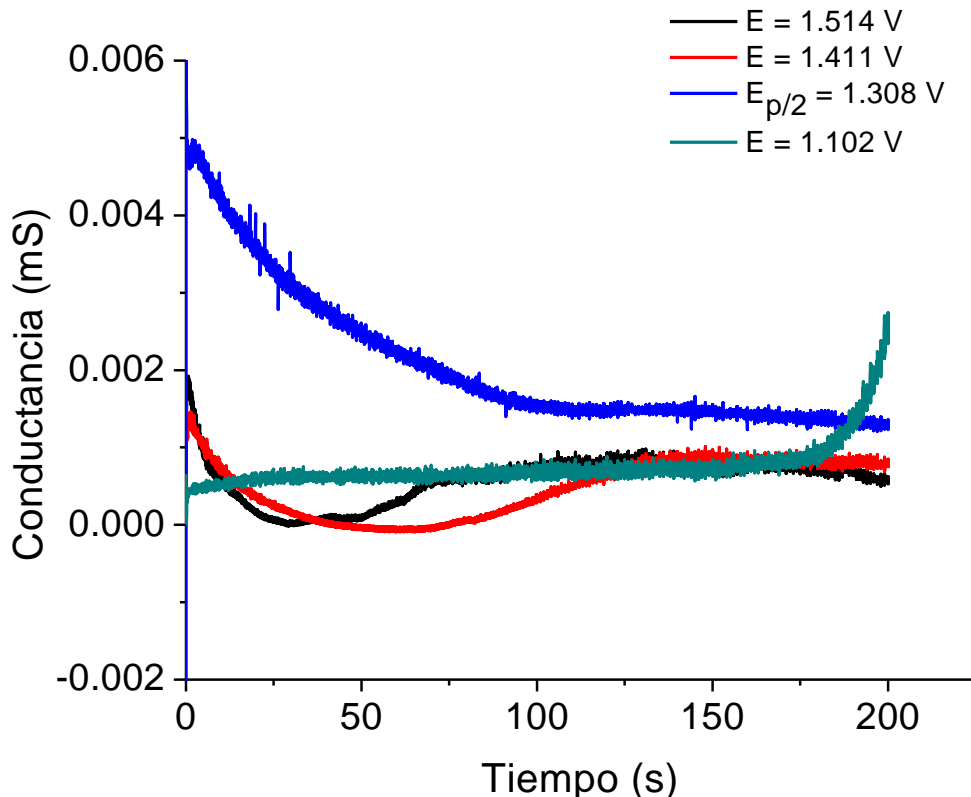


Figura 33. Estudio del comportamiento de la conductancia del EDOT durante la electropolimerización a diferentes valores de potencial en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con $[EDOT] = 0.3$ mM, $CE = Pt$, $WE = IDMAE$, $RE = Ag^0/AgNO_3$ y $t = 200$ s

La Figura 34, muestra nuevamente el estudio de la conductancia acoplada a la voltamperometría cíclica para las películas de E-PEDOT: ClO_4 , ahora con la concentración de EDOT 1mM. Este estudio muestra que cuando el potencial de medio pico es usado (para la referida concentración), la conductancia mostró un valor alto, lo que confirma las excelentes propiedades de la película polimérica obtenida en los estudios previos (Figura 25 y 26). Este resultado es de suma importancia, ya que una alta conductancia de las películas de E-PEDOT: ClO_4 , permitiría una mayor transferencia de los huecos al ánodo (ITO) en las OPVCs.

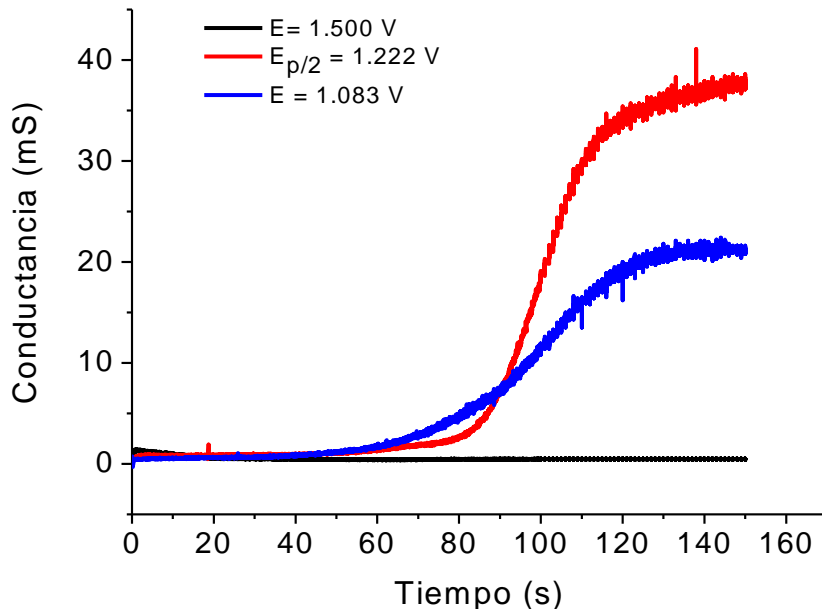


Figura 34. Estudio del comportamiento de la conductancia del EDOT durante la electropolimerización a diferentes valores de potencial en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con $[EDOT] = 1 \text{ mM}$, $CE = Pt$, $WE = IDMAE$, $RE = Ag^0/AgNO_3$ y $t = 150 \text{ s}$

El valor de 1.083 V en la Figura 34 corresponde al inicio de la polimerización de la señal voltamperométrica y así mismo, la polimerización a 1.500 V fue llevada a cabo sobre la región de sobre-oxidación. Estas dos últimas condiciones no son adecuadas para la generación de películas de E-PEDOT: ClO_4 con una alta conductividad.

La Figura 35, muestra el comportamiento de la conductancia de una película de E-PEDOT: ClO_4 , la cual fue obtenida (la película), mediante electropolimerización potencioestática al aplicar el potencial de medio pico ($E_{p/2}=1.222 \text{ V}$), por un tiempo de depósito de 100 s. El análisis realizado respecto al comportamiento de la conductancia de esta película, fue realizada en una solución libre de monómero (EDOT) y aplicando diferentes potenciales de dopado (- 1.40 V a 1.40); así mismo, el inserto muestra los valores del potencial donde la película de E-PEDOT: ClO_4 fue analizada. El comportamiento mostrado en la anterior figura, fue obtenido registrando la conductancia de la película después de aplicar un pulso de potencial durante 50 s. Como se puede apreciar, el máximo valor en la conductancia es obtenido cuando el potencial aplicado fue alrededor de 0.7-0.9 V, que está en concordancia con los estudios previos, donde en ese rango de potencial, la

película mostró la máxima transparencia. Al potencial de -1.4 V, la película de E-PEDOT:ClO₄ está en estado neutro, esto es, no es conductora y por otro lado cuando un pulso de potencial de 1.4 V es aplicado, la conductancia disminuye dramáticamente desde el inicio y después de 20 s, la conductancia no es observada. En estas condiciones se produce la sobre-oxidación y el polímero experimenta una degradación química.

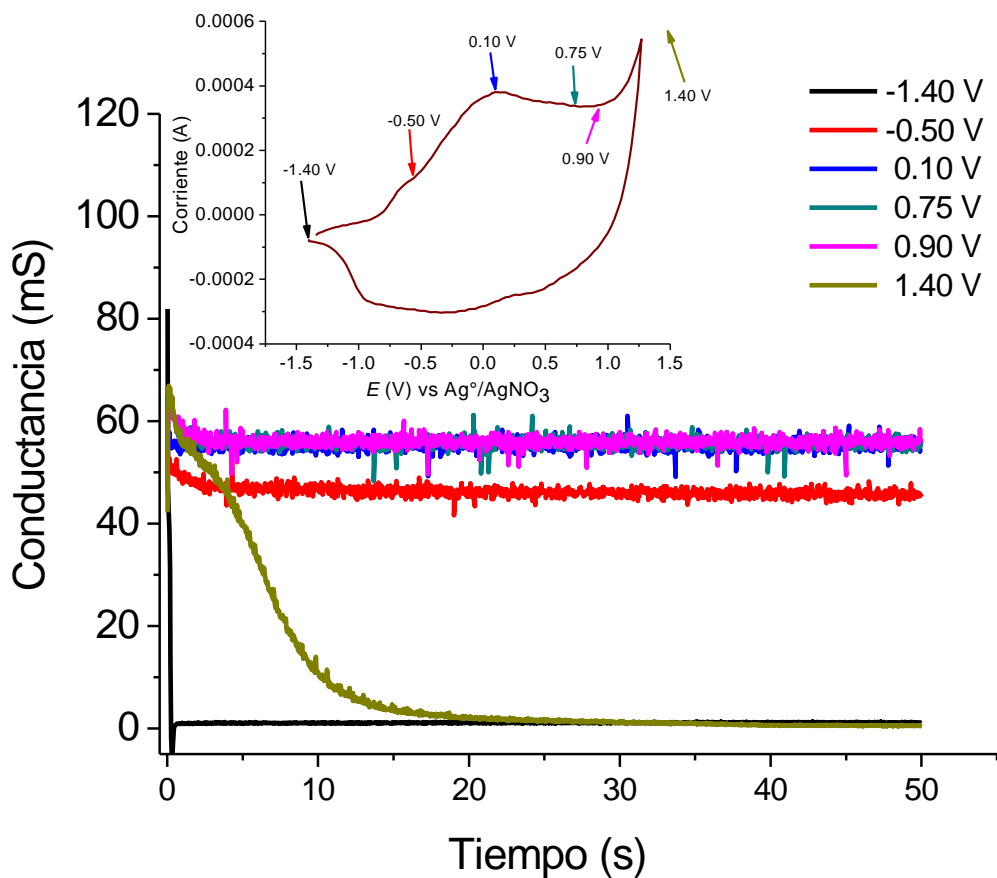
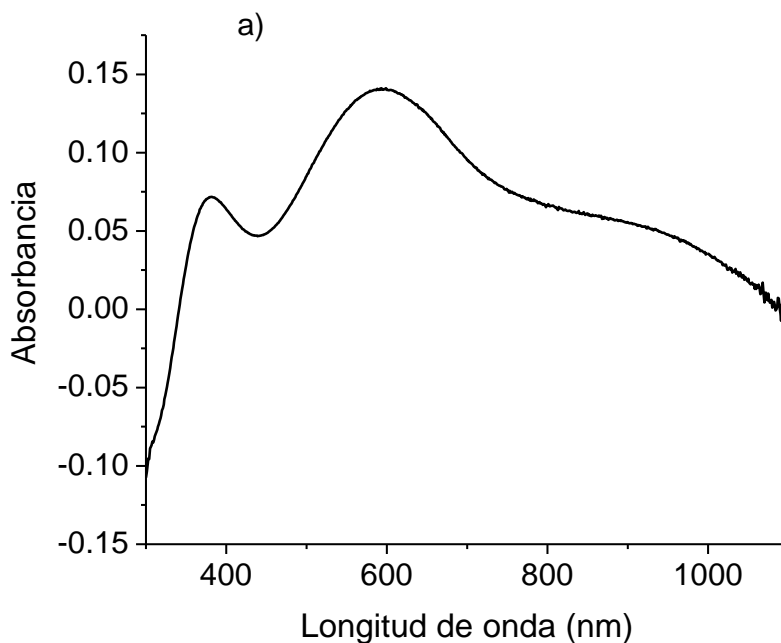


Figura 35. Estudio del comportamiento de la conductancia de una película de E-PEDOT:ClO₄ obtenida por electropolimerización potenciostática ($E_{p/2} = 1.222$ V y a un tiempo de depósito de 100 s) en una solución libre de monómero (ACN, [TPAP] = 0.1M) para diferentes potenciales de dopado. CE = Pt, WE = IDMAE y RE = Ag⁰/AgNO₃. Inserto: Voltamperometría cíclica de una película de E-PEDOT:ClO₄ en una solución libre de monómero (ACN, [TPAP] = 0.1M), el color de las flechas indica el valor del potencial donde la película de E-PEDOT:ClO₄ fue analizada.

Por otro lado, la Figura 36a muestra el espectro de absorbancia de la película de E-PEDOT:ClO₄ obtenida mediante CA ($E_{p/2} = 1.355 \text{ V}$) en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) en la concentración del EDOT a 0.3 mM, cuando esta película fue sometida a un pulso de potencial de -1.3 V por un cierto tiempo (ver Figura 21), en una solución libre de monómero. En este estado reducido, y al hacer las modificaciones respectivas de las cantidades físicas de absorbancia y longitud de onda, para obtener la gráfica $(Ah\nu)^2 \text{ vs } h\nu$ (Figura 36b), nos permitió aplicar la relación de Tuac³⁶ $Ah\nu = (h\nu - E_g)^n$, para obtener el band gap óptico E_g , donde n tiene el valor de $\frac{1}{2}$ para las transiciones $\pi - \pi^*$, h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), A es el valor de la absorbancia, ν es la frecuencia asociada a la longitud de onda (λ), y donde $\nu = C/\lambda$, C es la velocidad de propagación de la onda electromagnética en el vacío ($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$). Los valores para $h\nu$, están graficados en eV ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) y así, cuando se realizó la regresión lineal de la gráfica $(Ah\nu)^2 \text{ vs } h\nu$, en la parte inicial de la pendiente de subida (Figura 36b), tenemos que el valor de la absorbancia igual a cero ($A = 0$), nos da un valor de $E_g = 1.65 \text{ eV}$ concordancia al valor reportado en la literatura (1.60 eV a 1.70 eV) para las películas de PEDOT en su estado neutro (o reducido).⁵⁴ Un estudio similar para la concentración del monómero de EDOT a 1 mM, se puede ver en el anexo (Figura A4), no se hace más discusión sobre esta concentración ya que las mejores películas se obtuvieron con 0.3 mM.



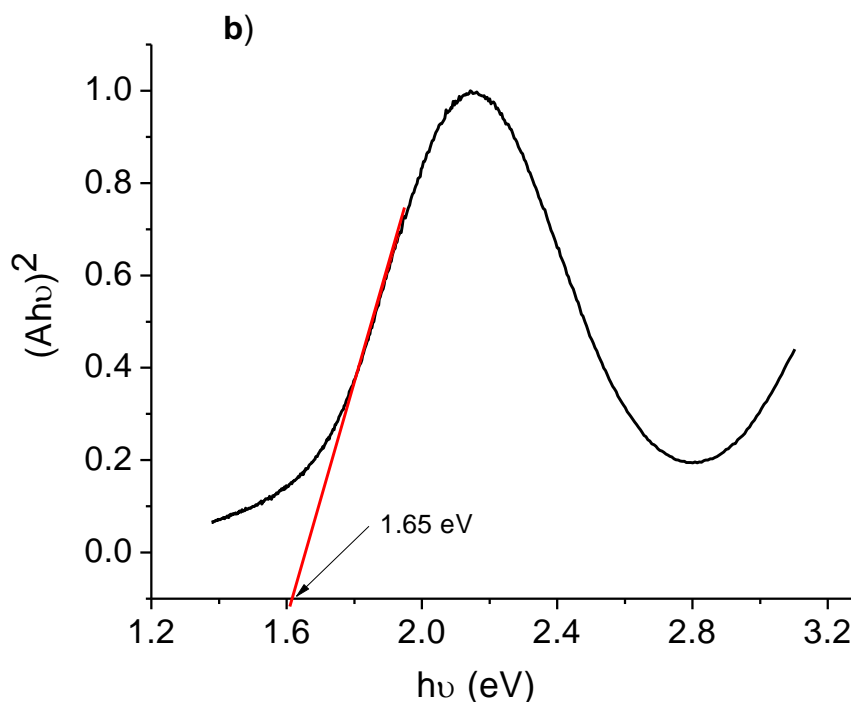


Figura 36. a) Espectro UV-Vis de la película de E-PEDOT:ClO₄ para el estado de oxidación en -1.3 V. Esta película fue obtenida mediante CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) y al potencial de medio pico $E_{p/2}=1.355$ V, durante 200 s. [EDOT] = 0.3 mM, [TBAP] = 0.1 M. b) Extrapolación de $A = 0$ en la gráfica $(Ahv)^2$ vs hv , para la película de E-PEDOT:ClO₄ anterior

5.7 Aplicaciones de las películas de E-PEDOT:ClO₄ en la construcción de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs)

Para comprobar la hipótesis formulada en este trabajo de investigación doctoral, las OPVCs fueron fabricadas bajo la arquitectura ITO/PEDOT:PSS o E-PEDOT /P3HT:PCBM/Field's-Metal. La capa buffer anódica de PEDOT fue preparada por dos diferentes técnicas, mediante sping coating (capa por centrifugado) o mediante la técnica de electropolimerización potenciostática. Las curvas J - V (Figura 37), muestran que las OPVCs donde el PEDOT fue obtenido por le técnica de electropolimerización potenciostática, tienen mejores valores de V_{oc} y J_{sc} , que sus correspondientes obtenidas con el PEDOT:PSS.

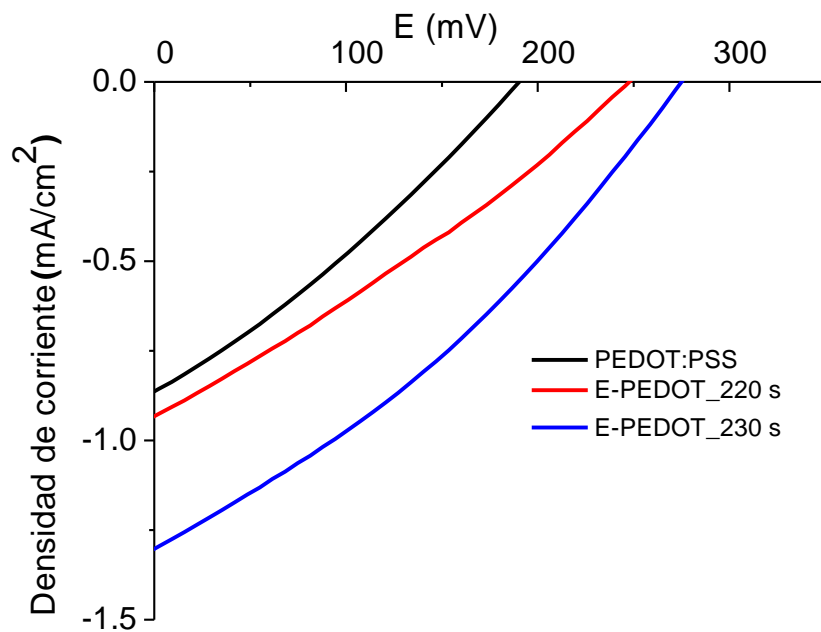


Figura 37. Curvas J-V para tres OPVs fabricadas bajo la arquitectura ITO/PEDOT:PSS o E-PEDOT/P3HT:PCBM/Field's-Metal. Las películas de PEDOT fueron elaboradas por dos técnicas diferentes, esto es, por spin coating o electropolimerización potenciostática ($[EDOT] = 0.3 \text{ mM}$ y el tiempo de depósito es indicado en la etiqueta de la línea)

Tabla 2. Comparación de los parámetros de V_{oc} , J_{sc} , FF y η para OPVCs bajo la arquitectura ITO/PEDOT:PSS o E-PEDOT/P3HT:PCBM(1:2, w/w)/Field's metal.

Capa buffer anódica preparada con:	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	$\eta(\%)$
PEDOT:PSS	193	0.855	0.29	0.05
E-PEDOT_220 s	245	0.926	0.29	0.07
E-PEDOT_230 s	272	1.296	0.33	0.12

La tabla 2, muestra la comparación entre los parámetros característicos de V_{oc} , J_{sc} , FF y η para las OPVs preparadas con las dos diferentes capas beffer anódicas. Como se puede ver, las celdas donde el PEDOT fue obtenido a través de la técnica de electropolimerización potenciostática, mostraron los mejores valores, especialmente para la OPV identificada como E-PEDOT 230 s, donde los incrementos de J_{sc} , V_{oc} y FF son claramente observados, ya que los aumentos de J_{sc} y V_{oc} son del 50% y 14% respectivamente, lo que lleva a que la eficiencia tenga un incremento del 140% respecto a la celda donde la capa buffer fue elaborada con PEDOT:PSS. El último resultado por el método electroquímico es consistente con el espesor óptimo (~ 40 nm) para la capa buffer, tal como se puede ver en la Figura 27-b, para un tiempo de depósito de 230 s. Al comparar el incremento porcentual de la eficiencia de fotocorriente $\left(\frac{\eta_{E-PEDOT:PSS} - \eta_{PEDOT:PSS}}{\eta_{PEDOT:PSS}} \times 100 \right)$ obtenido por Vlamidis y col.⁵¹ (23 %) con el obtenido en nuestra investigación doctoral (140 %), el depósito electroquímico resultó correcto y adecuado. Así mismo, la comparación directa de la eficiencia de fotoconversión eléctrica no es adecuada, ya que ambas celdas no fueron elaboradas bajo la misma arquitectura, ya que ellos utilizaron como cátodo el uso de aluminio evaporado, mientras que nosotros utilizamos la aleación eutéctica de Field's metal.

5.8 Estudios electroquímicos preliminares de otro derivado del 3,4-dialcoxitiofeno, el poli[o-xilendioxitiofeno] o PXDOT

Finalmente, se tuvo la oportunidad de realizar algunos estudios electroquímicos preliminares de otro polímero derivado del 3,4-dialcoxitiofeno, este fue el poli[o-xilendioxitiofeno] o PXDOT (Figura 6). Estos resultados preliminares vislumbran que este polímero (PXDOT), tiene muchas posibilidades de ser una alternativa interesante al PEDOT, para la modificación del ánodo en las OPVCs. Los resultados preliminares obtenidos están reportados en el anexo de este trabajo de investigación doctoral (Figuras A5, A6 y A7).

A continuación, se resume las conclusiones y perspectivas a futuro de este trabajo de investigación doctoral.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES Y
PERSPECTIVAS

6.1 Poliofenos dopados con cromóforo y mezclados con la molécula M1

El rendimiento fotovoltaico de las OPVCs basados en los polímeros derivados del politiofeno dopados con un cromóforo y, mezclados con el fullereno **PCBM** junto con la molécula **M1**, exhibieron un máximo en la eficiencia de fotoconversión eléctrica (η) de 0.41% respecto a las OPVCs que no contenían a la molécula **M1** en la capa activa, demostrando en forma general que efectivamente la utilización de la molécula **M1**, permitió un mejor desempeño en la OPVCs.

6.2 Capa buffer de E-PEDOT:ClO₄ aplicado a OPVCs

Respecto a los estudios electroquímicos, espectroscópicos, morfológicos y de conductancia de las películas de PEDOT, obtenidas mediante la técnica de electropolimerización potenciostática en diferentes medios orgánicos anhidros, mostraron que en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) la cinética de electropolimerización del monómero de EDOT fue la más lenta, lo que permitió controlar adecuadamente el crecimiento de la capa polimérica. Así mismo, se encontró que los parámetros experimentales tales como la concentración del monómero de EDOT, el potencial de electropolimerización, y el estado de dopado de la película polimérica son críticos en el control del espesor, la morfología y las propiedades electrónicas de la capa buffer, esto es, el PEDOT. Con todos estos parámetros controlados y con sus valores óptimos (espesor ~ 40 nm, morfología con altura máxima de los picos ~ 140 nm y conductancia ~ 60 mS), se pudo fabricar OPVCs bajo la arquitectura de heterounión de bulto (BHJ) E-PEDOT/P3HT:PCBM/Field's metal, obteniendo los mejores valores de V_{oc} , J_{sc} , FF y η , mediante la técnica electroquímica.

6.3 Perspectivas

El procedimiento empleado en este estudio para obtener la capa buffer E-PEDOT, permitió ahorro de un 70 % en el empleo del monómero de EDOT, lo cual permitiría bajar los costos al elaborar las OPVCs.

Pruebas preliminares llevadas a cabo en la electropolimerización del o-xilendioxitiofeno (E-PXDOT), junto con algunos estudios electroquímicos de la película obtenida, arrojan resultados prometedores para que sea una alternativa viable del E-PEDOT como capa buffer en la elaboración de OPVCs.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

7.1 Artículo aceptado y artículo enviado con acuse de recibido



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet



New polythiophene derivatives and enhanced photovoltaic effect by a boron compound blended with them in OPVs cells



José-Alfredo Del-Oso^{a,b,1}, José-Luis Maldonado^{a,*}, Gabriel Ramos-Ortíz^{a,*}, Mario Rodríguez^a, Marisol Güizado-Rodríguez^{c,**}, Jaime Escalante^d, Bernardo A. Frontana-Uribe^{b,2}, Enrique Pérez-Gutiérrez^a, Rosa Santillan^e

^a Centro de Investigaciones en Óptica A.P. 1-948, 37000 León, Gto., Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, 50200 Toluca, Edo. Mex., Mexico

^c Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico

^d Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad No. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico

^e Depto. de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, 07000, Apdo. Postal. 14-740, México D. F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 April 2014

Received in revised form 20 June 2014

Accepted 22 July 2014

Keywords:

Organic semiconductors

Conjugated polymers

Polythiophenes

Thin films

Organic photovoltaic cells

ABSTRACT

Synthesis and characterization of new polythiophenes derivatives PI, PC, PD, and PA are presented; the synthesis method to obtain such polymers is easy of performing, inexpensive, versatile and reproducible. Experimental measurements of the HOMO and LUMO levels, electrochemically determined, of these polymers are also reported and their energy gaps are correlated with their absorption spectra and the device photovoltaic performance. When in the active layer of solar cells are mixed any of these polymers with the organo-boron compound 6-nitro-3-(E)-3-(4-dimethylaminophenyl)allylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,3,2]-oxazaborole (M1), more than two fold improved power conversion efficiency is reached. M1 presents a red shift absorption band with respect to those of the new synthesized polythiophene derivatives, increasing the overall absorption when blending with these polymers, and due to also its electron donor character, there exists an enhanced efficiency. The solar performance of these OPVs cells was acceptable with an average V_{oc} of above 500 mV, a J_{sc} of almost 3 mA/cm², and $\eta = 0.41\%$.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polythiophenes display a unique combination of efficient electronic conjugation, chemical and environmental stability and incredible synthetic and structural versatility, which allow a rainbow of properties to be accessed through substitution at the thiophene ring [1,2]. Thiophene-containing polymers, copolymers and well-defined oligomers have found applications in every major

technology within the field of photonics and organic electronics such as their uses in laser oscillation, stimulated resonance Raman scattering, thin film transistors, light emitting diodes, electrochromic windows, sensors and photovoltaic devices [1–4]. For these reasons, the design and synthesis of polythiophenes has been an increasingly important research subject [1,2,5,6]. The introduction of alkyl groups longer than butyl to the 3-position of the thiophene unit yields moderate to high molecular weight materials soluble in common organic solvents. The length of the alkyl side group affects melting point, solubility and conductivity. Moreover, the presence of various substituents in 3- and/or 4-positions of the thiophene ring results in new materials, which combine the polyconjugated backbone with the substituent physical and mechanical properties [1,2].

On the other hand, traditional photovoltaic devices based on inorganic semiconductors, mainly the use of silicon, requires very specialized fabrication conditions with a cost that restricts a wide implementation. In the last 15 years, there has been a notable interest of the scientific community to develop organic photovoltaic (OPV) devices as an alternative technology of renewable energies

* Corresponding authors at: CIO, Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre, 37150 León, Guanajuato, Mexico. Tel.: +52 477 441 4200.

** Corresponding author at: CIICAp-UAEM, Av. Universidad N. 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico. Tel. +52 777 329 7084.

E-mail addresses: jlmr@cio.mx (J.-L. Maldonado), garamoso@cio.mx (G. Ramos-Ortíz), marisolguizado@uaem.mx (M. Güizado-Rodríguez).

¹ Permanent address: Universidad Autónoma de la Ciudad de México, Plantel San Lorenzo Tezonco, Prolongación San Isidro No. 151, Col. San Lorenzo Tezonco, Del. Ixtapalapa, C.P. 09790, México D.F., Mexico.

² Permanent position: Instituto de Química, UNAM Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, México, D.F., Mexico.

-----Mensaje original-----

De: em.jse1.a8.52ee5f16e53d68@editorialmanager.com [mailto:em.jse1.a8.52ee5f16e53d68@editorialmanager.com] En nombre de György Inzelt

Enviado el: martes, 02 de mayo de 2017 03:25 p.m.

Para: Bernardo Antonio Frontana-Uribe

Asunto: JSEL: Your manuscript entitled Electrochemical Deposition of Poly[ethylene-dioxythiophene] (PEDOT) Polymer Films on ITO Electrodes for Organic Photovoltaic Cells; Control of Morphology, Thickness and Electronic Properties

Ref.: Ms. No. JSEL-D-17-00259

Electrochemical Deposition of Poly[ethylene-dioxythiophene] (PEDOT) Polymer Films on ITO Electrodes for Organic Photovoltaic Cells; Control of Morphology, Thickness and Electronic Properties Journal of Solid State Electrochemistry

Dear Dr. Frontana-Uribe,

Reviewers have now commented on your paper. You will see that they are advising that you revise your manuscript. If you are prepared to undertake the work required, I would be pleased to reconsider my decision.

The reviewers' comments can be found at the end of this email or can be accessed by following the provided link.

If you decide to revise the work, please submit a list of changes or a rebuttal against each point which is being raised when you submit the revised manuscript.

Please make sure to submit your editable source files (i. e. Word, TeX).

To submit a revision, go to <http://jse1.edmgr.com/> and log in as an Author. You will see a menu item call Submission Needing Revision. You will find your submission record there.

Yours sincerely

György Inzelt
Topical Editor
Journal of Solid State Electrochemistry

Reviewers' comments:

Reviewer #1: In the manuscript authored by Del-Oso et al a detailed study on the electrochemical preparation of EDOT films is reported, considering solvent, concentration and deposition condition variations. This study is relevant due to the known phase segregation problem observed in PEDOT:PSS, which is the usually applied material, and the small number of alternative options (I think that only sulfonated polyaniline was reported as viable option for PEDOT:PSS). Despite the relevance of the subject and the presented data set, the manuscript lacks on several aspects listed in the sequence:

Major:

1. Language must be seriously revised, preferentially by a native English speaker or professional reviewer, due to the number of required corrections. There are too many awkward constructions, grammar errors, typing mistakes and even Spanish words.
2. The use of this specific ternary alloy should at least be briefly discussed or justified.
3. The electrical scheme of Fig. 2 is not correct. A voltmeter is a high impedance instrument that would not allow the measured current at the applied voltages.
4. Practically, there are constraints to the use of the eutectic alloy with eutectic point at 62 C, because solar cells may operate at such temperatures. At least some words commenting it would be welcome.
5. The data of Fig. 15 indicate that the cell presents high series resistance and low shunt resistance. Is this related to the presence of EDOT or EDMAE. I consider that this point should be analysed and discussed.
6. The standard deviation must be included in the data of table 2, because the variation of the mean values is very small, typically lower than observed in OPV devices. I am not convinced that the difference is bigger than the standard deviation of both mean values.
7. I strongly recommend a shortening of the manuscript, transferring additional parts to the supporting information.

Minor:

1. I suggest to inform the metals of the eutectic alloy in the abstract.
2. What is the meaning of 'atmospheric normal conditions'. Would it not be 'atmospheric conditions'?
3. Reference on pg. 14, line 7, is missing.
5. Pg. 14: What is 'non information1' and 'non current'? This must be better explained/written.
6. Fig. 10: Substitute '#' by 'number' and included the quantity, apart from the unit, in the other axes.

There is additional documentation related to this decision letter. To access the file(s), please click the link below. You may also login to the system and click the 'View Attachments' link in the Action column.

<http://jse1.edmgr.com/l.asp?i=140015&l=F55712QS>

7.2 Caracterización de películas E-PEDOT:ClO₄ a una concentración 1 mM y comportamiento electroquímico del E-PEDOT

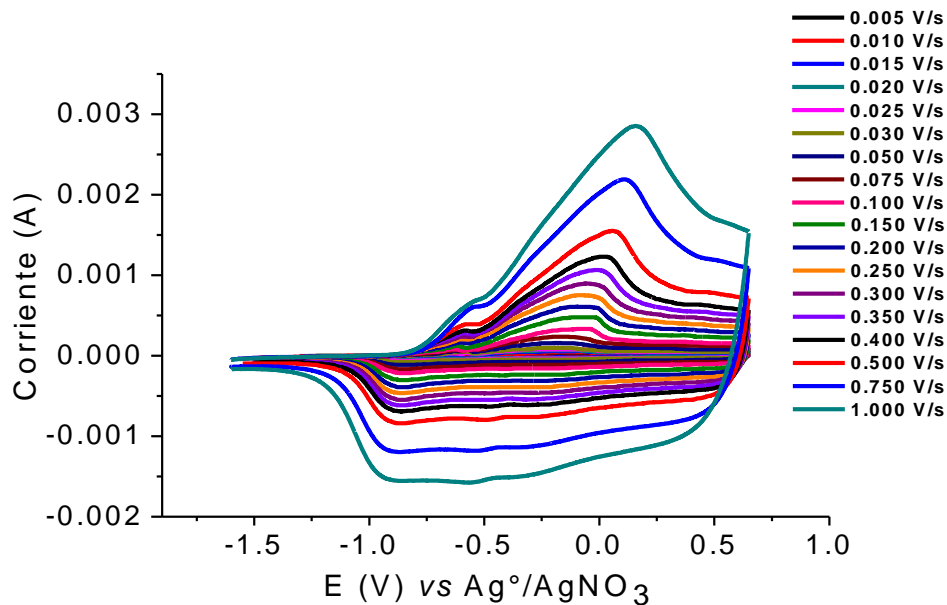


Figura A1. Voltamograma cíclico para diferentes velocidades de barrido (v) desde 0.005 a 1.000 V/s para una película de E-PEDOT:ClO₄ crecida en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) por CA durante 100 s sobre ITO, con [EDOT] = 1 mM, CE = Pt y WE = ITO. Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre de monómero

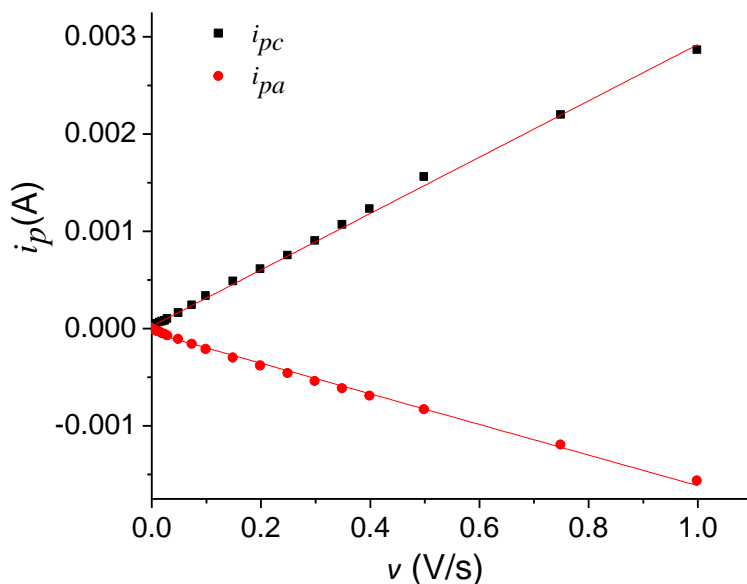


Figura A2. Gráfica del comportamiento del pico de corriente anódica (i_{pa}) y del pico de corriente catódica (i_{pc}) vs velocidad de barrido (v) desde 0.005 a 1.000 V/s para una película de E-PEDOT:ClO₄ crecida durante 100 s por CA, en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v) con [EDOT] = 1 mM, CE = Pt y WE = ITO. Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre del monómero

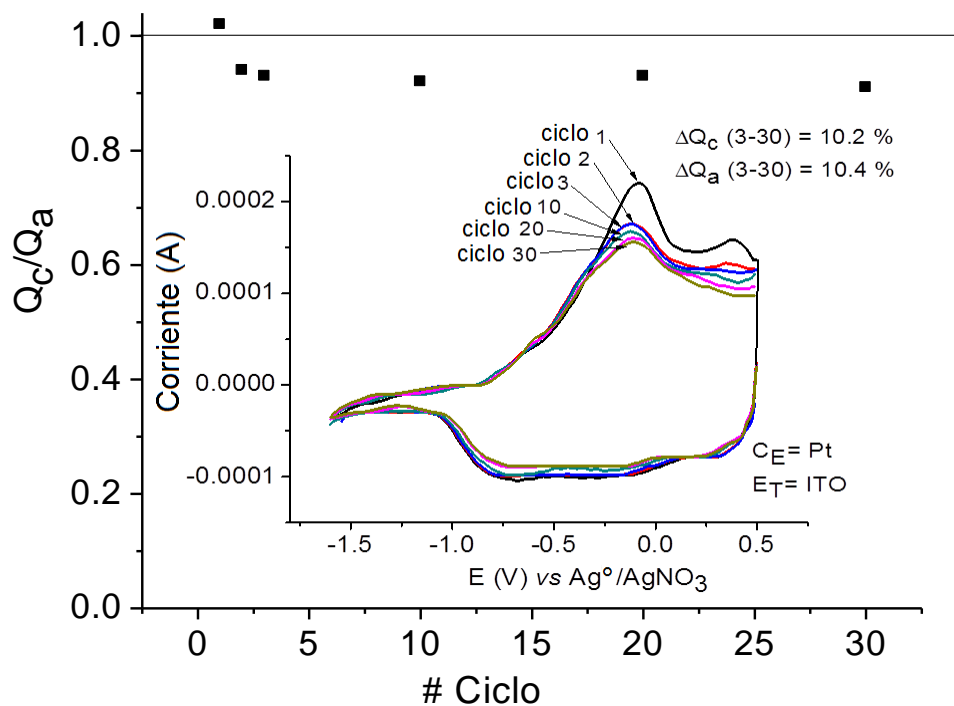


Figura A3. Barrido de 30 ciclos consecutivos realizados a la película de E-PEDOT:ClO₄, la cual fue crecida durante 100 s, mediante CA ($E_{p/2} = 1.222$ V) en la mezcla tolueno/ACN (4:1, v/v, con [EDOT] = 1 mM, $C_E = Pt$, y $WE = ITO$). Este análisis fue llevado a cabo en una solución libre del monómero de EDOT. El inserto es el análisis de Q_c/Q_a para la película en los ciclos 1, 2, 3, 10, 20 y 30

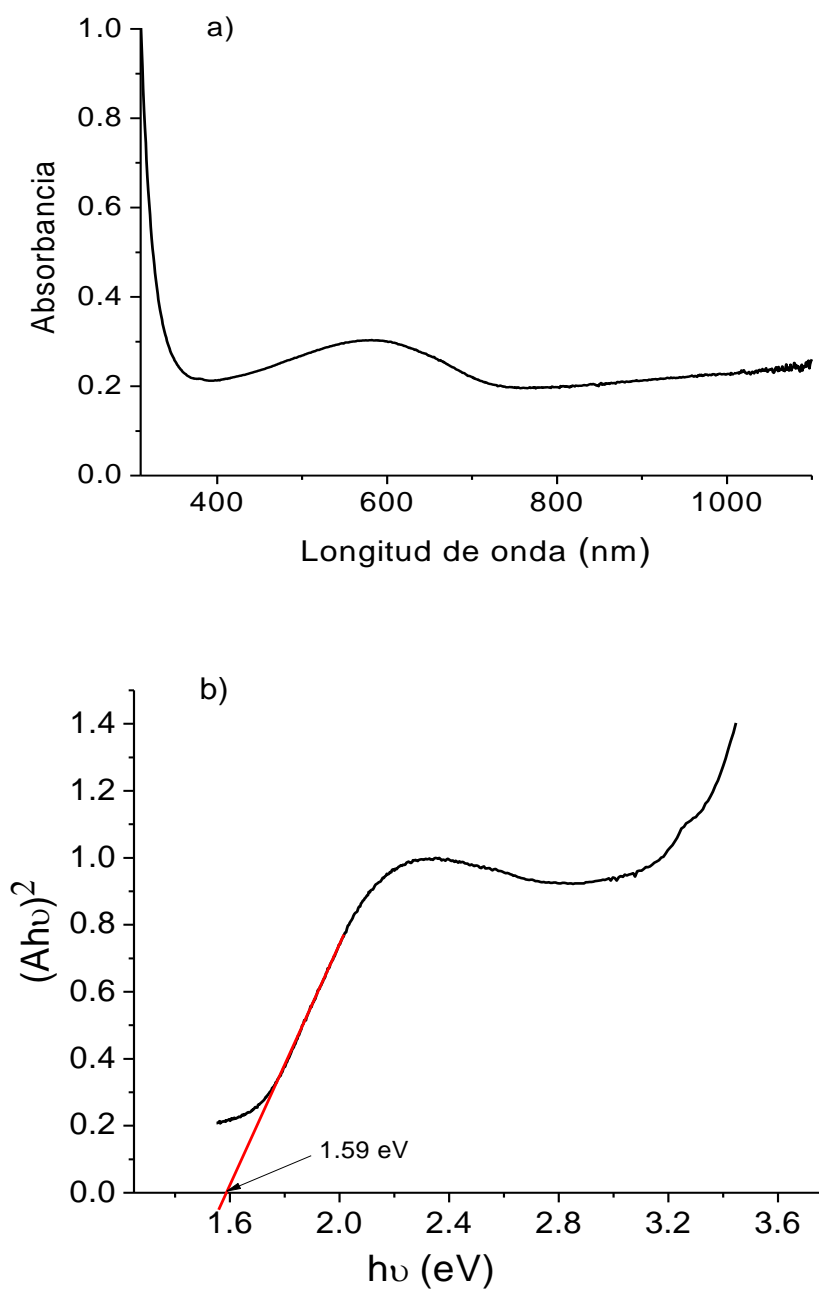


Figura A4. a) Espectro UV-Vis de la película de E-PEDOT:ClO₄ para el estado de oxidación en -1.4 V. Esta película fue obtenida mediante CA en la mezcla orgánica tolueno/ACN (4:1, v/v) y al potencial de medio pico $E_{p/2}=1.222$ V, durante 100 s. [EDOT] = 1 mM, [TBAP] = 0.1 M. b) Extrapolación de $A = 0$ en la gráfica $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$, para la película de E-PEDOT:ClO₄ anterior

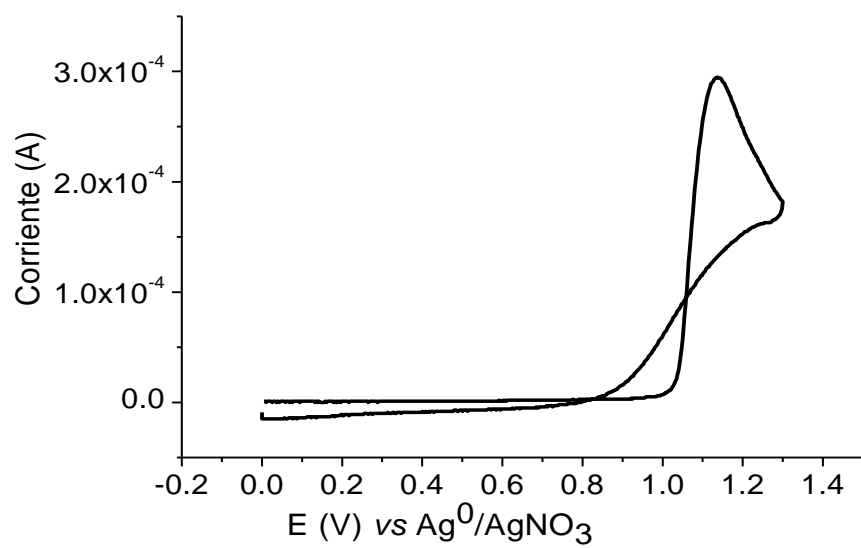


Figura A5. Voltamperometría cíclica (CV) del XDOT en el medio orgánico acetonitrilo (ACN) anhidro, para la concentración 0.02 mM, con $[TBAPF_6] = 0.1 M$, CE = Pt, WE = Pt y $v = 50 mV/s$

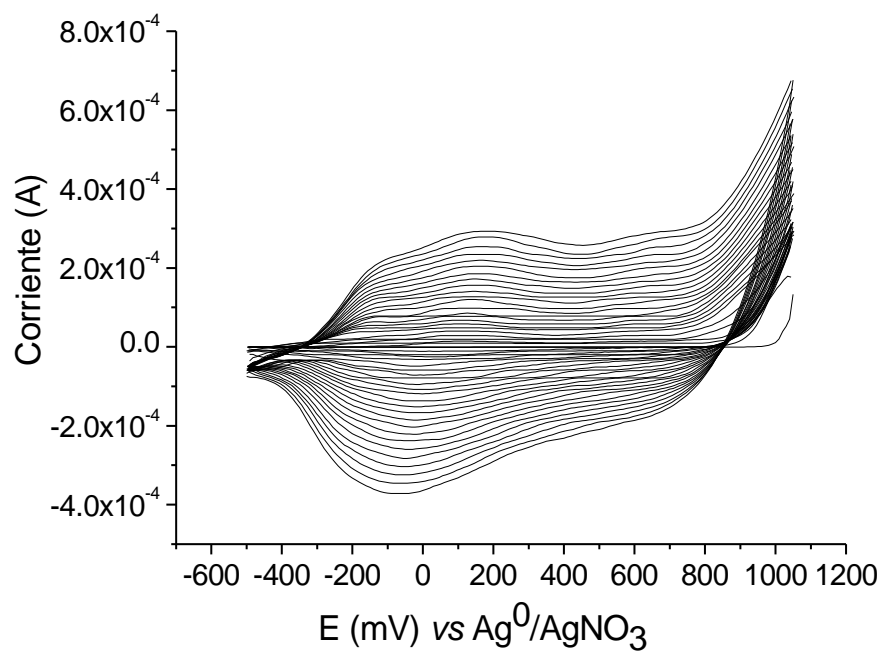


Figura A6. Electropolimerización del XDOT (E-PXDOT) por voltamperometría cíclica (CV) para 25 ciclos, en el medio orgánico ACN anhidro, para la concentración 0.02 mM, con $[TBAPF_6] = 0.1 M$, CE = Pt, WE = Pt y $v = 50 mV/s$

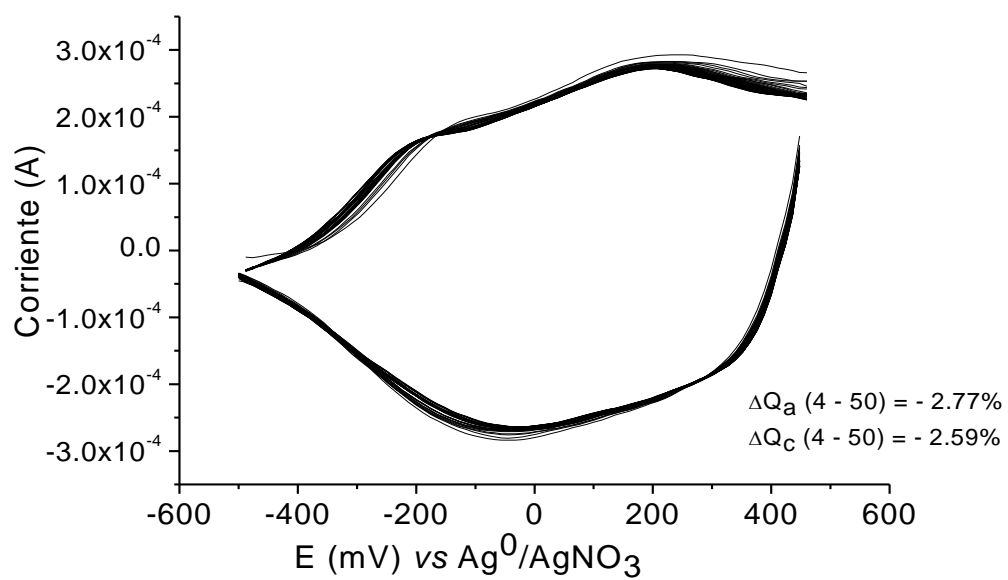


Figura A7. Barrido de 50 ciclos consecutivos realizados a la película de E-PXDOT en un medio libre del monómero. La película fue crecida anteriormente mediante CV por 25 en el medio orgánico ACN anhidro, para la concentración 0.02 mM, con $[TBAPF_6] = 0.1 M$, CE = Pt, WE = Pt y $v = 50 mV/s$

REFERENCIAS:

- ¹ http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php
- ² T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets. D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6474–6502.
- ³ S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324–1338.
- ⁴ G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1323–13.
- ⁵ C.-C. Chen, W.-H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 5670–5677.
- ⁶ J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1709–1718.
- ⁷ (a) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 481–494. (b) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, M. Fahlman, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3337.
- ⁸ Y. S. Eo, H. W. Rhee, B. D. Chin, J.-W. Yu, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 1910–1913.
- ⁹ a) L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 487–496. b) P. E. Shaw, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3516–3520.
- ¹⁰ E. Nasybulin, S. Wei, M. Cox, I. Kymissis, K. Levon, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4307–4314.
- ¹¹ a) G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. Huang, Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3126–3140. b) M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 158–164. c) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617–1622.
- ¹² Presentación del Dr. Francisco Servando Aguirre en el congreso CIMAV 2010.
- ¹³ M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *369*, 87–92.
- ¹⁴ R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H.-F. Schleiermacher, M. Andersson, Z. Bo, Z. Liu, O. Inganäs, U. Wuerfel, F. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14612–14613. (b) R. Motoyoshi, A. Suzuki, K. Kikuchi, T. Oku, *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 1345–1348. (c) L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellstrom *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3491–3502.

-
- ¹⁵ a) G. Greczynski, T. Kugler, W. R. Salaneck, *Thin Solid Films*, **1999**, 354, 129–135. b) A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen, M. M. de Kok, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1196–1200.
- ¹⁶ D. A. Rider, K. D. Harris, D. Wang, J. Bruce, M. D. Fleischauer, R. T. Tucker, M. J. Brett, J. M. Buriak, *ACS Appl. Mat Interfaces*, **2009**, 1, 279–288.
- ¹⁷ R. Asami, T. Fuchigami, M. Atobe, *Langmuir*, **2006**, 22, 10258-10263.
- ¹⁸ J. W. Dini Ed., *Electrodeposition: “The Materials Science of Coatings”*, Noyes Publications, **1993**.
- ¹⁹ G. E. F. Brewer Ed., “Electrodeposition of Coatings”, *Adv. in Chem. Series*, ACS, **1973**, 119.
- ²⁰ T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, “Handbook of conducting polymers”, 2^a Ed, Dekker, EUA. **1998**.
- ²¹ J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 4724-4771.
- ²² D.W. Hatchett, M. Josowick, J. Janata, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 10992.
- ²³ a) M. F. Suarez, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 462, 211-221. b) Y. Wang, C. Zhang, J. Huang, W. Zhang, X. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 441, 51-55.
- ²⁴ a) T. Hernandez-Perez, M. Morales, N. Batina, M. Salmon *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, C369-C375. b) H. Randriamahazaka, V. Noel, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 472, 103-111, and erratum **1999**, 476, 183. c) S.K.M. Jonsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, W.R. Salaneck, M. Falman, *Synth. Met.*, **2003**, 139, 1-10. d) X. Du, Z. Wang, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1713-1717.
- ²⁵ V. Ruiz, A. Colina, A. Heras, J. Lopez-Palacios, *Electrochim. Acta*, **2004**, 50, 59.
- ²⁶ C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10158-10164.
- ²⁷ J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 49-52.
- ²⁸ A. U. Palma Cando, “Síntesis y caracterización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno para su uso como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores”, Tesis de maestría, UNAM, México, **2013**.
- ²⁹ A. L. Wadell, S. R. Forrest, *Green Power Magazine*, 2010.
- ³⁰ *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*, edited by G. Hadziioannou and P. F. van Hutten (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
- ³¹ S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324-1338.

-
- ³² S-S. Sun and N. S. Sariciftci, “Organics Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices”, Taylor & Francis Group, **2005**.
- ³³ S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Kok, S. Schrader, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *394*, 4-6.
- ³⁴ G. Sánchez Salinas, “Síntesis y caracterización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno para su uso como monómero en la electrosíntesis de polímeros conductores”, Tesis de licenciatura, **2011**, UNAM, México.
- ³⁵ L.S. C. Pingree, O. G. Reid, D. S. Ginger, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 19–28.
- ³⁶ A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. K. Dhawan, M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *IJPAP*, **2005**, *43*, 921-925.
- ³⁷ C. Salto, J. F. Salinas, J.L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J.A. Del Oso, M. Ortiz-Gutiérrez., *Synth. Met.*, **2011**, *161*, 2412–2416.
- ³⁸ T. Higashihara, M. Ueda, *Macromol. Res.*, **2013**, *21*, 257–271.
- ³⁹ C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10416–10434.
- ⁴⁰ Y.-L. Rao, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 12263–12274.
- ⁴¹ X. Shuzhang, C. Qiong, D. Feijun, *Curr. Org. Chem.*, **2012**, *16*, 2970–2981.
- ⁴² R. Pandey, Z. Yunlong, R. J. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *101*, 033308.
- ⁴³ J.-A. Del-Oso, J.-L. Maldonadoa, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, M. Güizado-Rodríguezc, J. Escalante, B. A. Frontana-Uribe, E. Pérez-Gutiérrez and R. Santillan, *Synth. Met.*, **2014**, *196*, 83–91.
- ⁴⁴ Vorotyntsev, M. A.; Zinivyeva, V. A.; Konev, D. V., “Mechanisms of Electropolymerization and Redox Activity: Fundamental Aspects. Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications”, Chapter 2; WILEY-VCH: Germany, **2010**, 27-50.
- ⁴⁵ J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B., *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, *111*, 989-997.
- ⁴⁶ L. Rohrschneider, *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 1241-1247.
- ⁴⁷ Palma-Cando, A. U.; Frontana-Uribe, B. A.; Maldonado, J. L.; Rivera Hernández, M., *Proc. Chem.*, **2014**, *12*, 92 – 99.
- ⁴⁸ X. Chen, O. Inganäs, O., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15202-15206.
- ⁴⁹ T. F. Otero, M. Márquez, I. J. Suárez, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 15429-15433.
- ⁵⁰ O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13279-13412.

-
- ⁵¹ Y. Vladimis, M. Lanzi, E. Salatelli, I. Gualandi, B. Fraboni, L. Setti, D. Tonelli, *J. Solid State Electrochem.*, **2015**, *19*, 1685-1693.
- ⁵² K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans, *Synth. Met.*, **1999**, *101*, 561-564.
- ⁵³ Y. Wei, C.-C. Chan, J. Tian, G. W. Jang, K. F. Hsueh, *Chem. Matter.*, **1991**, *3*, 888-897.
- ⁵⁴ H. J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromol.*, **2000**, *33*, 6787-6793.