



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

“COMPUESTOS HÍBRIDOS BASADOS EN  
POLÍMEROS SEMICONDUCTORES Y  
NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS PARA  
APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS: SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. LUIS FERNANDO RODRÍGUEZ NÚÑEZ

Tutor: Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado:

Presidente: Dr. Víctor Castaño Meneses

---

Primer Vocal: Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena

---

Segundo Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

---

Tercer Vocal: Dr. José Santos Cruz

---

Secretario: Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

---

## Agradecimientos

A mi esposa por su apoyo durante estos dos años de estudio.

A mis padres que siempre estuvieron conmigo y fueron los que sembraron en mí el deseo de siempre seguir adelante.

A mis hermanos porque sé que cuento con su apoyo en todo momento y por ser ejemplos de vida para mí.

A la Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena por ser mi asesora durante mis estudios de maestría y darme todo su apoyo.

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses y a la Dra. Hailin Zhao Hu, por ser parte de mi comité tutor y por el apoyo prestado.

Al PCEIM por aceptarme como estudiante y permitirme estudiar en su programa de maestría.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA-UNAM, por el uso de sus instalaciones y los servicios brindados.

A la UNAM, por los servicios y apoyo que me dieron desde el inicio y hasta el final de mis estudios de maestría.

Al CONACYT, por su apoyo económico a través de la beca de maestría.

Al proyecto IACOD-DGAPA No. IA102611 por el financiamiento para la realización de este proyecto de Tesis.

Al CONACyT por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo de Tesis, a través del Proyecto SEP-CONACyT Ciencia Básica (No. 176450).

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, IB101512, *Desarrollo de polímeros semiconductores y nanocristales inorgánicos para obtener compuestos híbridos fotovoltaicos*. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A mi jurado de revisión de tesis, Dr. Víctor Manuel Castaño, Dra. Hailin Zhao Hu, Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena, Dr. Erick Rivera Muñoz y al Dr. José Santos Cruz, por su tiempo dedicado en la revisión de mi tesis y sus aportaciones para mejorarla.

Agradecimiento a los Técnicos Académicos:

Dra. Genoveva Hernández Padrón (CFATA-UNAM) por su apoyo en las mediciones de espectroscopia FT-IR.

M. en C. Alicia del Real López (CFATA-UNAM) por las mediciones de SEM y EDS.

Dra. Beatriz Millán Malo (CFATA-UNAM), Dr. Erick Rivera Muñoz (CFATA-UNAM) y Dra. Marina Vega González (CGEO-UNAM) por las mediciones de difracción de Rayos-X.

Dr. Domingo Rangel Miranda (CFATA-UNAM) por el apoyo técnico en las mediciones eléctricas de los dispositivos.

Dra. Susana Vargas Muñoz (CFATA-UNAM) por las mediciones de dispersión de luz.

M.C. Guillermo Vázquez Sánchez (CFATA-UNAM) por el apoyo técnico en los sistemas de cómputo.

M.C. Patricia Altuzar Coello (CIE-UNAM) por las mediciones de termogravimetría (TGA).

IBQ. Ma. Lourdes Palma Tirado (INB-UNAM) por las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Claudia Martínez Alonso (CIE-UNAM) por todo el apoyo en la caracterización de los dispositivos

Gracias por todo su apoyo técnico y tiempo dedicado en cada una de las mediciones y análisis requeridos.

## Índice General

Índice de figuras .....	VI
Índice de tablas.....	X
Resumen.....	XI
Introducción.....	XII
Justificación.....	XV
Objetivos.....	XVII

### CAPÍTULO 1

#### MARCO TEÓRICO

1.1 Polímeros y Polímeros semiconductores.....	1
1.1.1 Polipirrol.....	5
1.2 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	9
1.2.1 Los polimorfos del dióxido de titanio: Rutilo y Anatasa.....	9
1.2.2. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por Sol-Gel. ....	11
1.2.3 Mecanismos de formación del cristal por ultrasonido.....	12
1.2.4 Tratamiento hidrotermal.....	13
1.3 Dispositivos fotovoltaicos.....	14
1.3.1 Unión N-P.....	14
1.3.2 Fotocorriente y parámetros clave en celdas fotovoltaicas.....	16
1.4 Celdas solares basadas en polímeros semiconductores.....	19

### CAPÍTULO 2

#### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de compuestos híbridos de TiO <sub>2</sub> :PPy. ....	22
2.1.1. Reactivos.....	22
2.1.2 Síntesis simultánea a baja temperatura.....	23
2.1.3 Síntesis simultánea bajo acción de ultrasonido.....	23
2.1.4 Tratamiento hidrotermal de los compuestos híbridos.....	24
2.1.5 Síntesis de polipirrol y dióxido de titanio como referencias.....	24

2.2	Preparación de películas delgadas de los compuestos híbridos por Spin Coating...	26
2.3	Fabricación de dispositivos con los compuestos híbridos.....	26
2.4	Caracterización.....	28
2.4.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	28
2.4.2	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	28
2.4.3	Difracción de Rayos-X.....	29
2.4.4	Espectroscopia UV-Vis.....	29
2.4.5	Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM y HTTEM).....	29
2.4.6	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	30
2.4.7	Propiedades eléctricas.....	30

### **CAPÍTULO 3**

#### **RESULTADOS**

3.1	Compuestos híbridos obtenidos por síntesis simultánea a baja temperatura y bajo acción ultrasónica.....	31
3.1.1	Morfología de los compuestos híbridos por SEM y HRTEM.....	31
3.1.2	Determinación de cristalinidad del TiO <sub>2</sub> en los compuestos híbridos por difracción de rayos X.....	35
3.1.3	Determinación de grupos funcionales del TiO <sub>2</sub> y PPy en los compuestos híbridos, por espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	40
3.1.4	Absorción óptica y estabilidad térmica de los compuestos híbridos por espectroscopia UV-Visible y análisis termogravimétrico, respectivamente.....	43
3.1.5	Análisis Elemental de los compuestos híbridos por EDS.....	49
3.2	Compuestos híbridos obtenidos bajo una acción ultrasónica para desarrollar dispositivos fotovoltaicos.....	54
3.2.1	Películas delgadas de TiO <sub>2</sub> y de compuesto híbrido TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) para fabricar el dispositivo.....	54
3.3	Evaluación eléctrica de los compuestos de TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH en un dispositivo	59
3.3.1	Respuesta de Intensidad de corriente-Potencial en oscuridad e iluminación..	59

## **CAPÍTULO 4**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	65
Trabajo futuro.....	66
Trabajos presentados en congresos.....	66
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	67

## **APÉNDICE A**

A.1 Caracterización de dióxido de Titanio obtenido por ultrasonido con tratamiento hidrotermal.....	74
A.2 Caracterización del polipirrol obtenido por ultrasonido sin y con tratamiento hidrotermal.....	78
A.3 Caracterización de los compuestos híbridos.....	82
A.4 Caracterización eléctrica de los compuestos híbridos preparados a baja temperatura y bajo una acción ultrasónica, entre dos contactos metálicos de ITO (ITO/compuesto híbrido/ITO).....	85



## Índice de Figuras

Figura 1	Diagrama de energías de bandas planas del compuesto $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ .....	XV
Figura 1.1	Polímeros conjugados utilizados en aplicaciones optoelectrónicas.....	2
Figura 1.2	Conductividad eléctrica de algunos polímeros dopados comparado con algunos metales.....	3
Figura 1.3	Estructura de bandas de energía de los electrones $\pi$ del polímero. $E_g$ representa el band gap óptico; AB es el ancho de banda de la banda de valencia totalmente ocupada; AE es la afinidad electrónica; y PI es el potencial de ionización.....	4
Figura 1.4	Estructura del poli (p-fenileno) mostrando la absorción de dos polarones (radicales catiónicos) para producir un bipolarón (dication).....	4
Figura 1.5	Estructura química del polipirrol.....	5
Figura 1.6	Esquema de la reacción del pirrol en medio ácido, en el que se originan carbocationes.....	6
Figura 1.7	Esquema del mecanismo de polimerización de pirrol mediante oxidación química.....	7
Figura 1.8	Reacción global de la polimerización del pirrol. $\delta$ representa el grado de dopado u oxidación del polímero.....	7
Figura 1.9	Esquemas de las estructuras del rutilo y anatasa [37]. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de $a=b=4.587 \text{ \AA}$ , $c=9.502 \text{ \AA}$ . En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura.....	10
Figura 1.10	Representación esquemática del fenómeno de cavitación acústica.....	13
Figura 1.11	Distribución de la probabilidad de encontrar un electrón a un determinado nivel energético en un semiconductor intrínseco, n y p. Posición del Nivel de Fermi en cada caso.....	14
Figura 1.12	(a) Bandas de conducción y valencia en una unión p-n (b) Curva I-V de un diodo p-n.....	15
Figura 1.13	Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco y su efecto en la detección.....	16
Figura 1.14	Curvas de densidad de corriente-voltaje en fotoceldas en oscuridad e iluminación.....	17
Figura 1.15	Espectro solar estándar AM1.5 a nivel del mar.....	18

Figura 1.16	Diagrama de bandas esquemático de polímeros conjugados.....	20
Figura 2.1	Dispositivo a desarrollar para evaluar la respuesta fotovoltaica del compuesto TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH.....	26
Figura 2.2	Dispositivo fotovoltaico para evaluar el comportamiento eléctrico del compuesto.....	27
Figura 3.1	Imágenes SEM de compuestos híbridos sintetizados a baja temperatura (3 a 7 °C) sin tratamiento hidrotérmal (a, b) y con 3 h de tratamiento hidrotérmal (c, d).....	32
Figura 3.2	Imágenes SEM de compuestos híbridos sintetizados bajo una acción de ultrasonido; sin tratamiento hidrotérmal (a, b) y con 3 h de tratamiento hidrotérmal (c, d).....	33
Figura 3.3	Micrografías de HRTEM de los compuestos híbridos con 3 h de tratamiento hidrotérmal TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH (a, b, c) y de TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH (d, e, f). A la izquierda el compuesto sintetizado a baja temperatura y a la derecha el compuesto sintetizado en ultrasonido.....	34
Figura 3.4	Distribuciones estadísticas de los compuestos TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH (a, c) y TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH (b,d).....	35
Figura 3.5	Difractogramas de rayos-x de compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a dos condiciones de trabajo: baja temperatura (TiO <sub>2</sub> :PPy) y bajo una acción ultrasónica (TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)). Los espectros de TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH y TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH corresponden a los compuestos con 3 h de tratamiento hidrotérmal.....	36
Figura 3.6	Espectros de FT-IR de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a dos condiciones de trabajo: baja temperatura (TiO <sub>2</sub> :PPy) y bajo una acción ultrasónica (TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)). Los espectros de TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH y TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH corresponden a los compuestos con tratamiento hidrotérmal.....	41
Figura 3.7	Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura (TiO <sub>2</sub> :PPy) y bajo una acción ultrasónica (TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)) sin y con tratamiento hidrotérmal. Los espectros de absorción del TiO <sub>2</sub> y PPy también son incluidos como referencias.....	44
Figura 3.8	Curvas de $(\alpha d \cdot h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura (TiO <sub>2</sub> :PPy) y bajo una acción ultrasónica (TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)) sin y con tratamiento hidrotérmal.....	46
Figura 3.9	Gráficos de TGA de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura (TiO <sub>2</sub> :PPy) y bajo una acción ultrasónica (TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)) sin y con tratamiento hidrotérmal.....	48

Figura 3.10	Difractograma de EDS y tabla de los porcentaje atómicos en un mapeo general (*) y medición en una sección específica (†) del compuesto TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH.....	51
Figura 3.11	Difractograma de EDS y tabla de los porcentaje atómicos en un mapeo general (*) y medición en una sección específica (†) del compuesto TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH.....	52
Figura 3.12	Fotografías vistas con un microscopio óptico de la superficie de películas de TiO <sub>2</sub> preparadas por spin coating a diferentes revoluciones por minuto.....	55
Figura 3.13	Fotografías vistas con un microscopio óptico de la superficie de películas del compuesto TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH preparadas por spin coating a diferentes revoluciones por minuto.....	56
Figura 3.14	Curvas I-V de las películas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH.....	57
Figura 3.15.	Curvas I-V de los dispositivos en oscuridad (a) y en iluminación (b).....	61
Figura A.1	Micrografías SEM de TiO <sub>2</sub> obtenido por ultrasonido (UT) con tratamiento hidrotermal (TH).....	74
Figura A.2.	Micrografías TEM de TiO <sub>2</sub> obtenido por ultrasonido (UT) con tratamiento hidrotermal (TH).....	75
Figura A.3	Tabla y distribución estadística y distribución de gauss normal del tamaño de partícula del TiO <sub>2</sub> determinado de las imágenes TEM.....	76
Figura A.4	Patrón de difracción del TiO <sub>2</sub> sintetizado bajo acción de ultrasonido con un tratamiento hidrotermal durante 3 h.....	77
Figura A.5.	Curvas de $(\alpha d \cdot h\nu)^n$ vs. $h\nu$ suponiendo una transición electrónica directa (n=2) y una indirecta (n=0.5) del dióxido de titanio sintetizado bajo acción ultrasónica con tratamiento hidrotermal (TiO <sub>2</sub> UT).....	77
Figura A.6	Micrografías SEM de PPy obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotermal (TH).....	78
Figura A.7	Patrones de difracción del polipirrol obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotermal (TH).....	79
Figura A.8	Patrones de EDS y tabla del porcentaje atómico del polipirrol con y sin tratamiento hidrotermal.....	80
Figura A.9	TGA del PPy obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotermal (TH).....	81
Figura A.10	Imágenes TEM del compuesto híbrido TiO <sub>2</sub> :PPy sintetizado en ultrasonido y con un tratamiento hidrotermal de 3 h a 130 °C.....	82

Figura A.11	Patrones de difracción de rayos-X de dos muestras de los compuestos híbridos TiO <sub>2</sub> :PPy sin tratamiento hidrotermal (a) y dos muestras con tratamiento hidrotermal a 3 h y 24 h (b).....	83
Figura A.12	Patrones de difracción de rayos-X de dos muestras de los compuestos híbridos TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) sin tratamiento hidrotermal (a) y dos muestras con tratamiento hidrotermal a 3 h y 24 h cada una (b).....	84
Figura A.13	Curvas $(\alpha d \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para una transición indirecta ( $n=1/2$ ) de los compuestos híbridos a baja temperatura y bajo una acción de ultrasonido con tratamiento hidrotermal.....	85
Figura A.14	Curvas I-V de los dispositivo de ITO/TiO <sub>2</sub> :PPy/ITO de los compuestos obtenidos a baja temperatura y bajo una acción ultrasónica. Los dispositivos fueron medidos sin etanol (a) y con 0.5 ml de etanol en el dispositivo (b)	87

## Índice de Tablas

Tabla 1.1	Conductividad eléctrica de polímeros conjugados dopados con diferentes materiales.....	2
Tabla 2.1	Soluciones preparadas para la síntesis del compuesto $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ .....	22
Tabla 2.2	Condiciones de preparación de las muestras de estudio.....	25
Tabla 2.3	Descripción de los dispositivos desarrollados. Se prepararon 2 muestras por cada dispositivo. SIOPU4T y SIOPU5T son los compuestos híbridos de $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ sintetizado simultáneamente en ultrasonido seguido de un tratamiento hidrotermal.....	28
Tabla 3.1	Tamaño de partícula del $\text{TiO}_2$ en el compuesto híbrido, determinado a partir de los difractogramas de rayos-x y la ecuación de Debye-Scherrer..	39
Tabla 3.2	Número de onda y asignación de bandas IR tomadas de referencias del PPy [70-74] comparado con las bandas IR de los nanocompuestos híbridos.....	42
Tabla 3.3	Valores de Band Gap y temperaturas de degradación de los compuestos sintetizados simultáneamente a baja temperatura y en ultrasonido sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal. Además se presentan los valores del PPy y $\text{TiO}_2$ como referencia.....	49
Tabla 3.4	Cantidad de masa de PPy, $\text{TiO}_2$ y de los remanentes de carbono y oxígeno en los compuestos híbridos, determinados a partir de los análisis de EDS. Considerando una masa inicial de 100 g.....	53
Tabla 3.5	Condiciones de depósito de películas por spin coating de $\text{TiO}_2$ (UT) c/TH y del compuesto híbrido $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ (UT) c/TH. Resistencia por cuadro ( $R_{\square}$ ), resistividad ( $\rho$ ) y conductividad ( $\sigma$ ).....	58
Tabla 3.6	Parámetros eléctricos en oscuridad y en iluminación de los dispositivos desarrollados.....	64
Tabla A.1	Valores de Band Gap y temperaturas de degradación del PPy sintetizado en ultrasonido con tratamiento y sin tratamiento hidrotermal...	82
Tabla A.2	Parámetros fotovoltaicos y condiciones de preparación de dispositivos fotovoltaicos basados en heterouniones híbridas reportados en la literatura.	88

## Resumen

Los compuestos híbridos en volumen son de gran interés, por que presentan una gran área interfacial entre sus componentes, mejorando así la separación y transporte de cargas y por lo tanto, la eficiencia de una celda fotovoltaica, que es la principal aplicación que se pretende para el compuesto híbrido a sintetizar.

Se prepararon compuestos de nanocristales de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con Polipirrol ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ), mediante síntesis simultánea por dos métodos; a baja temperatura y en ultrasonido, seguidos de un tratamiento hidrotermal. Como resultado de la síntesis por el método a baja temperatura se obtuvo un material amorfo mientras que por la metodología en ultrasonido se obtuvieron compuestos con una parte cristalina debido al  $\text{TiO}_2$ , el cual está en fase anatasa. En ambos casos el color del material es azul oscuro característico del polipirrol. El posterior tratamiento hidrotermal indujo la formación de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  (anatasa) en el compuesto obtenido por la metodología en frío y para el método ultrasónico hubo un incremento en la calidad y el tamaño del cristal. Por la metodología en ultrasonido, se logró la obtención del compuesto con  $\text{TiO}_2$ -anatasa en un tiempo de 1h con un tamaño de cristal de 3.59 nm y aumentó hasta 4.17 nm, después 3 hrs de tratamiento hidrotermal. Con este material se hicieron pruebas en dispositivos fotovoltaicos utilizando como sustrato, vidrio cubierto con una capa de ITO y como contacto frontal, metal de oro. Para caracterizar los compuestos se utilizó difracción de rayos-x, FT-IR, espectroscopias ópticas SEM y TEM, análisis termogravimétrico, espectroscopia UV-Vis y medición de conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas. La caracterización de los dispositivos fotovoltaicos fabricados incluyó curvas de intensidad de corriente en función del potencial aplicado, utilizando un simulador solar.

## Introducción

Actualmente, el consumo de energía está basado principalmente de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas [1]. En el 2008, el consumo global de energía fue de  $505 \times 10^{24}$  BTU, mientras que para el 2020 y 2035 se necesitarán  $619 \times 10^{24}$  BTU y  $770 \times 10^{24}$  BTU, respectivamente. Es decir, el consumo global de energía incrementará en un 53% [2].

De las energías renovables, la energía solar es la única fuente que tiene el potencial de entregar suficiente energía (6000 veces la demanda mundial actual) [3], como para satisfacer la demanda mundial en el futuro, sin que se incremente la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmosfera, el cual influye en el cambio climático [1].

Los dispositivos que utilizan la energía solar para convertirla a energía eléctrica son las celdas solares. Hoy en día el mercado de las celdas solares sigue dominado por las celdas de primera generación basadas en silicio cristalino y policristalino [4]. Las de segunda generación, de película delgada, no tuvieron mucho éxito en el mercado terrestre pero sí, en el mercado espacial [5]. La emergente tercera generación de celdas solares, tales como las orgánicas y las sensibilizadas con tinte están en la frontera de la tecnología fotovoltaica, debido a su baja eficiencia y tiempo de vida corto, por lo que continúan en la fase de desarrollo. Por lo que se espera que en un futuro cercano alcancen eficiencias razonables a costos más bajos que las tecnologías fotovoltaicas actuales.

Las celdas solares poliméricas (orgánicas e híbridas) han atraído la atención en años recientes, gracias a que ofrecen una alternativa no tóxica y a sus ventajas de fácil fabricación, bajos costos de producción, ligereza en peso y posibilidad de realizar dispositivos flexibles a gran escala [6].

Por otro lado, la mayoría de los polímeros conjugados presentan un alto coeficiente de absorción ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) y un alto porcentaje de absorción de fotones, para producir un estado excitado ( $>90\%$ ), por lo que son una alternativa viable para celdas solares. Para solventar las limitaciones de longitudes de difusión cortas del excitón ( $\sim 10 \text{ nm}$ ), energías de enlace del excitón relativamente grandes ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) y movilidades de electrones bajas ( $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) se han establecido nuevas estrategias de procesamiento de los componentes de la heterounión n-p (material aceptador y material donador de electrones, respectivamente) que conforman la capa activa del dispositivo. Por ejemplo; con el desarrollo de una heterounión en volumen, compuesta de materiales orgánicos (bulk heterojunction, por su significado en inglés), se logró incrementar el área de contacto de la heterounión n-p, por lo que se mejoró la fotocorriente, alcanzando una eficiencia cuántica del  $\sim 29\%$  a una longitud de onda óptima [4].

De hecho, las celdas solares orgánicas que han alcanzado un 7.4% en eficiencia, están conformadas por una capa fotoactiva de baja rugosidad con un polímero conjugado de brecha de energía corta ( $E_g$ ) y fulerenos [7].

Para compensar la baja movilidad de portadores, se han incorporado nanomateriales inorgánicos en lugar del fullereno dando lugar a una heterounión híbrida debido a los componentes que la conforman (material inorgánico-polímero semiconductor). La alta constante dieléctrica de los semiconductores inorgánicos facilita el proceso de generación de portadores de carga y permite que tengan una alta movilidad. Estas celdas híbridas son de gran interés por conjuntar las propiedades eléctricas y ópticas únicas del aceptor y donador de electrones [8]. La alta afinidad electrónica del inorgánico y el bajo potencial de ionización del polímero semiconductor permite que haya un flujo electrónico del polímero (donador de electrones) al inorgánico (aceptor de electrones). Además, el material inorgánico puede ser diseñado/sintetizado con las dimensiones y morfología necesarias para obtener morfología, propiedades ópticas y electrónicas adecuadas en la capa activa, lo cual le confiere mayor estabilidad térmica [9]. La eficiencia de conversión depende principalmente de tres factores: 1) la geometría de la interfase donador-aceptor (capa activa), 2) el desajuste o alineación de niveles de energía en la heterounión y 3) de las barreras de energía formadas entre los contactos metálicos [10].

Las estrategias de procesamiento más utilizadas para obtener compuestos híbridos en volumen, con la finalidad de incrementar el área de la interface son; 1) mezcla física y 2) depósito del polímero dentro de nanoestructuras inorgánicas. En la primera; el polímero semiconductor y los nanocristales inorgánicos son sintetizados por separado y posteriormente, son mezclados físicamente. Algunas veces, la síntesis de nanopartículas involucra la adición de un ligando para recubrir las partículas y prevenir su aglomeración, pero usualmente, los residuos no se remueven tan fácilmente. Además, dentro del dispositivo, estos ligandos actúan como una barrera para la disociación de excitones y transporte de carga, disminuyendo hasta 10 veces el valor de la eficiencia, con tan solo 1 nm de aislante [11]. En la segunda estrategia, se involucra la creación de nanoestructuras inorgánicas sobre la superficie de un electrodo metálico, es decir, nanobarras alienadas, para posteriormente infiltrar el polímero [12-15].

Recientemente, la síntesis in-situ de nanoestructuras inorgánicas dentro de la matriz polimérica ha sido probada. En esta síntesis se involucra la formación in-situ de nanoestructuras inorgánicas directamente dentro de la matriz polimérica y se dice que existe un mayor contacto íntimo entre semiconductores [16,17]. Para esto, una solución precursora del material inorgánico se mezcla con el polímero y se deposita sobre el sustrato conductor donde se construirá el dispositivo, pero es necesario un tratamiento térmico para que ocurra la formación de nanoestructuras inorgánicas y no hay un control de la concentración final en la capa fotoactiva [17].



Por otro lado, la síntesis simultánea, en la que ambos materiales son sintetizados al mismo tiempo, es muy poco utilizada para estos fines [18]. Independientemente de la ruta utilizada, se cuenta con la ventaja de que la capa fotoactiva en volumen, se puede depositar en un solo paso por técnicas de spin-coating, drop-casting, impresión de tinta, spring coating, gravure-coating, roller-casting etc.

En este trabajo de tesis se propone sintetizar simultáneamente compuestos híbridos de dióxido de titanio y polipirrol ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ) bajo dos condiciones de trabajo; a una temperatura baja ( $3\text{ }^\circ\text{C}$  a  $7\text{ }^\circ\text{C}$ ), y bajo una acción ultrasónica, para evaluar su respuesta eléctrica en un dispositivo fotovoltaico.

## Justificación

Las heterouniones híbridas en volumen basadas en mezclas de polímeros conjugados con derivados de fulereno y un espaciador óptico inorgánico, son los dispositivos con mayor eficiencia (5%) obtenidos hasta ahora. Sin embargo, el uso de fulerenos como aceptor de electrones tiene algunas desventajas como segregación de las moléculas con el paso del tiempo y fotoestabilidad relativamente pobre. Los semiconductores inorgánicos son más eficientes como aceptores de electrones por sus movilidades altas y ofrecen un mejor transporte de electrones, excelente estabilidad física y química y son fáciles de fabricar [19]. En la actualidad, los polímeros conductores han atraído considerablemente atención en celdas orgánicas como capas absorbedoras de fotones o inyectoras de huecos, debido a su alto coeficiente de absorción en el rango de luz visible del espectro electromagnético y buena estabilidad en el ambiente [20]. Entre los polímeros conductores, el polipirrol (PPy) es uno de los más prometedores debido a su alta conductividad, reversibilidad electroquímica, alta polarizabilidad y facilidad de preparación por métodos químicos o electroquímicos [21]. Por otra parte el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido usado ampliamente en heterouniones híbridas para aplicaciones fotovoltaicas; presenta tres diferentes fases cristinas (anatasa, brookita y rutilo), de las cuales la fase brookita no es fotoactiva, mientras que la fase anatasa sí, con una brecha de energía  $\sim 0.2$  eV menor, respecto a la del rutilo [22]. Se ha comprobado que el  $\text{TiO}_2$  que aumenta la estabilidad de dispositivos basados en politiofenos, además mejora la transferencia de carga y por lo tanto, la eficiencia del dispositivo final [23,24].

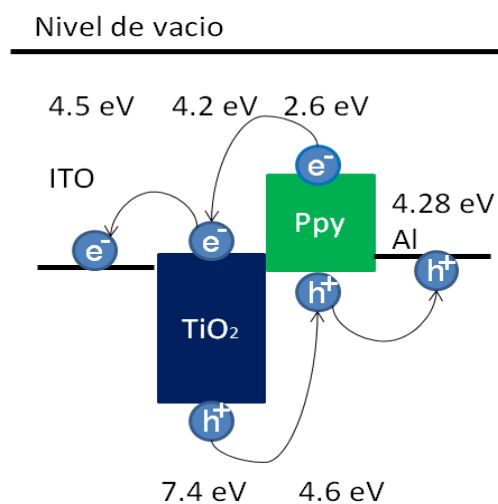


Figura 1. Diagrama de energías de bandas planas del compuesto  $\text{TiO}_2$ :PPy.

Por otro lado, la eficiencia de los dispositivos orgánicos e híbridos depende principalmente, de la morfología y de la interpenetración de los componentes de la capa fotoactiva (aceptores y donadores de electrones), que conlleva a un área interfacial grande, con una mayor homogeneidad, para aumentar la eficiencia de generación y transporte de carga [25,26]. Es decir, los desafíos más importantes en este tipo de celdas es tener un control de la morfología e incrementar el área interfacial de la capa fotoactiva. La síntesis simultánea es una alternativa factible para este efecto, por lo que en este trabajo se propone sintetizar el compuesto  $\text{TiO}_2$  y PPy simultáneamente. De acuerdo al diagrama de energía de bandas planas de esta heterounión (Figura 1), cumple con el requisito necesario para una eficiente separación de cargas entre el donador de electrones y el aceptor [27,28]. Este requisito establece que es necesaria una diferencia igual o mayor a 0.4 eV entre la banda de conducción (BC) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), y entre la banda de valencia (BV) y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO). Por lo tanto, se esperaría que existiera un efecto fotovoltaico en este tipo de heterounión.

## Objetivos

### General.

Sintetizar, caracterizar y estudiar sistemáticamente las propiedades físicas y eléctricas de los compuestos híbridos de dióxido de titanio con polipirrol ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ) para su posible aplicación en un dispositivo fotovoltaico.

### ➤ Particulares.

- 1) Sintetizar simultáneamente compuestos híbridos de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  bajo dos condiciones de trabajo: 1) temperatura baja entre 3-7 °C y 2) acción ultrasónica.
- 2) Estudiar las propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas de los compuestos híbridos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ .
- 3) Elaborar dispositivos basados en los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ , utilizando ITO (óxido de estaño dopado con óxido de indio) y oro como electrodos metálicos.
- 4) Analizar eléctricamente los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  en un dispositivo fotovoltaico, mediante curvas de intensidad de Corriente vs. Potencial (I-V).

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1 Polímeros y Polímeros semiconductores

Los polímeros son macromoléculas constituidas por un gran número de moléculas mucho más pequeñas llamadas *monómeros*. Puede haber cientos, miles, decenas de millares o aún más moléculas de monómero enlazados entre sí en una molécula de polímero. Es decir, cuando uno habla de polímeros, nos estamos refiriendo a un material cuyo peso molecular puede alcanzar cientos de miles o millones [29].

La mayoría de los polímeros son aislantes, como ejemplo están el polietileno y el cloruro de polivinilo, los cuales son ampliamente usados como materiales para cableado eléctrico, porque son muy aislantes y resistentes al medio ambiente. Sin embargo, decir que un polímero es un aislante es una afirmación cualitativa. A partir de 1977, el concepto de que todos los polímeros son aislantes cambió radicalmente, gracias a los investigadores J. Heeger, A. G. Mac Diarmid y Shirakawa, quienes fueron acreedores del premio nobel de química en el año 2000 por encontrar conducción eléctrica en polímeros conjugados.

Algunos polímeros conjugados intrínsecamente conductores son mostrados en la Figura 1.1. En general, estos materiales son ampliamente usados como agentes antiestáticos, protectores para pantallas de computadora contra la indeseable radiación electromagnética; para ventanas “inteligentes” que pueden excluir luz solar; diodos emisores de luz; celdas solares y displays electrónicos [30]. La conducción en los polímeros conjugados se induce a través de un proceso de dopado usando agentes dopantes químicos, los cuales incluyen materiales oxidantes como  $\text{AsF}_5$  y  $\text{I}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ , entre otros [30]. La conductividad eléctrica en los polímeros semiconductores varía de acuerdo al agente dopante utilizado, por ejemplo; conductividades eléctricas de hasta  $10^4$  S/cm se han alcanzado en el poliacetileno –primer polímero conductor- utilizando  $\text{AsF}_5$ , por lo que es llamado metal sintético. La conductividad eléctrica de algunos polímeros semiconductores, entre ellos el polipirrol, comparada con la de los materiales convencionales se presenta en la Figura 1.2.

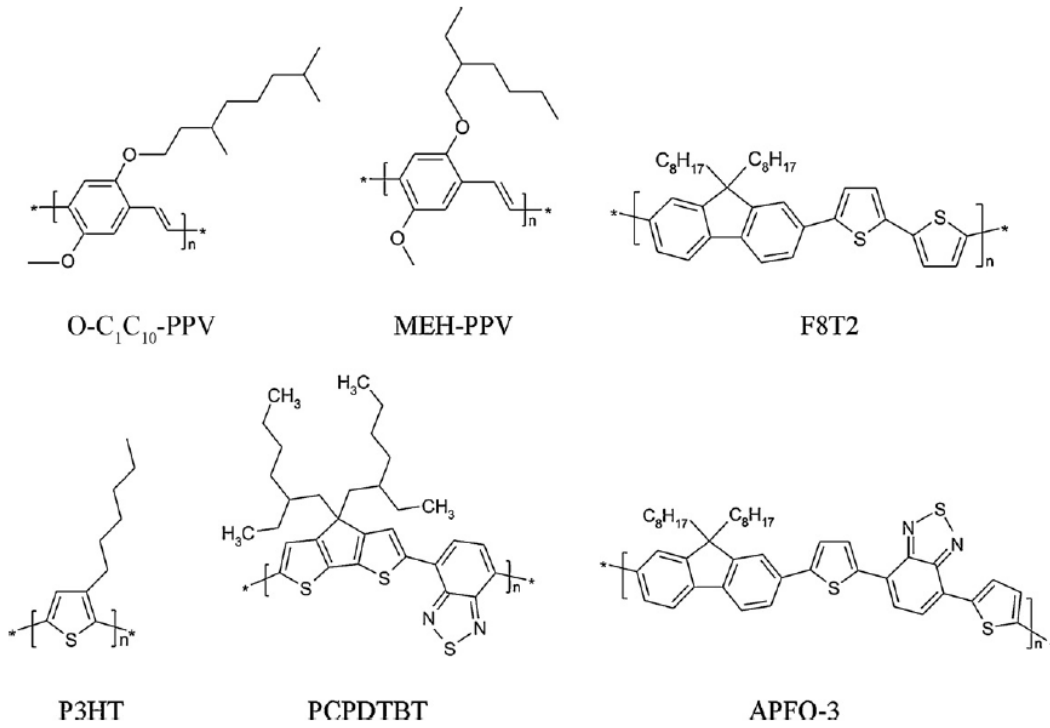


Figura 1.1. Polímeros conjugados utilizados en aplicaciones optoelectrónicas [8]

Tabla 1.1.- Conductividad eléctrica de polímeros conjugados dopados con diferentes materiales [31]

Polímero	Material dopante	Conductividad (S/cm)
Poliacetileno	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, Na, As, F	1000
Polipirrol	BF <sup>-4</sup> , ClO <sup>-4</sup> , tosilato	500-7500
Politiofeno	BF <sup>-4</sup> , ClO <sup>-4</sup> , tosilato, FeCl	1000
Polifenilensulfuro	AsF <sub>5</sub>	500
Polifenilenvinileno	AsF <sub>5</sub>	10000
Polifurano	BF <sup>-4</sup> , ClO <sup>-4</sup>	100
Polianilina	HCl	200

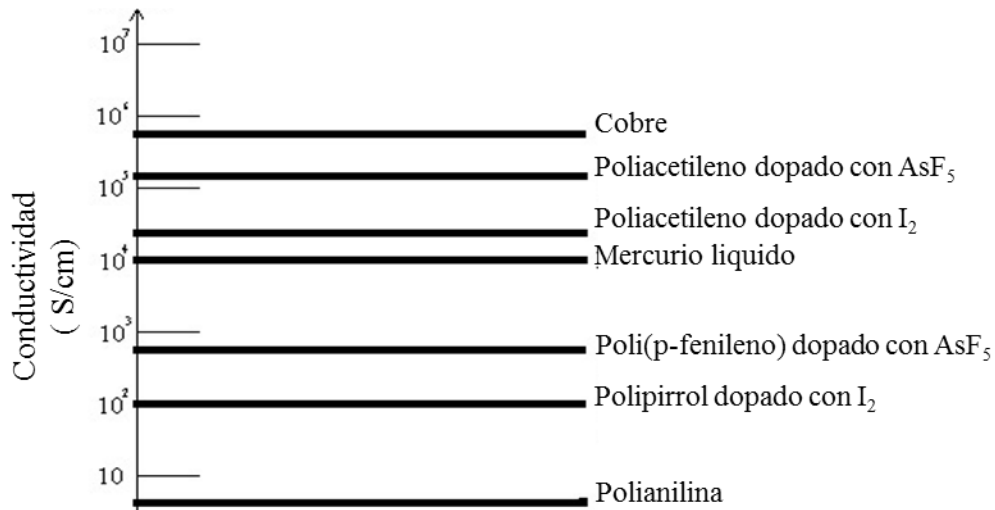


Figura 1.2. Conductividad eléctrica de algunos polímeros dopados comparado con algunos metales.

El mecanismo básico de la conducción electrónica es ilustrado en la Figura 1.3. La importancia de los enlaces  $\pi$  en la conducción electrónica debe ser enfatizada, como el traslape de las nubes electrónicas, las cuales contribuyen a la conducción. Las fuertes interacciones entre los electrones  $\pi$  de las cadenas conjugadas son indicativo de una estructura electrónica altamente deslocalizada y un band gap óptico grande ( $E_g$ ). Para una buena conductividad, el potencial de ionización,  $PI$ , debe ser pequeño. La afinidad electrónica,  $AE$ , refleja la facilidad de adicionar un electrón al polímero, especialmente con el dopado del polímero. El band gap óptico,  $E_g$ , correlacionado con el umbral de absorción óptica. El ancho de banda,  $AB$ , correlacionado con la movilidad; un ancho de banda grande sugiere una alta movilidad en el interior de la cadena, la cual favorece una alta conductividad.

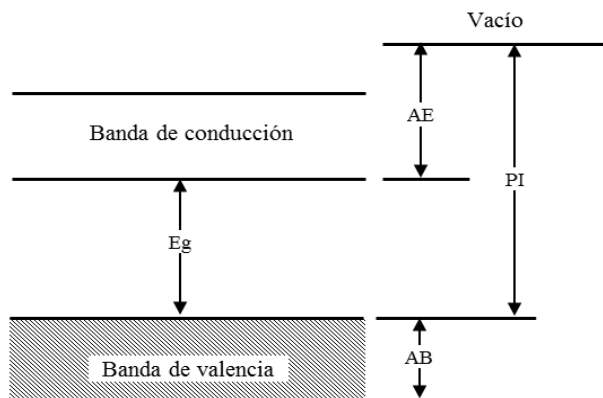


Figura 1.3. Estructura de bandas de energía de los electrones  $\pi$  del polímero.  $E_g$  representa el band gap óptico; AB es el ancho de banda de la banda de valencia totalmente ocupada; AE es la afinidad electrónica; y PI es el potencial de ionización [30].

El mecanismo por el cual los polímeros conjugados conducen la electricidad ha sido una controversia desde que fueron descubiertos. Al principio, se asumió que el dopado removía electrones de los niveles más altos de energía de la capa de valencia (proceso de oxidación) o de adición de electrones en los niveles más bajos de energía de la banda de conducción (proceso de reducción). Este modelo asocia transportadores de carga con espines libres, es decir, electrones desapareados. Para explicar la conductividad eléctrica sin espines en polímeros conjugados heterocíclicos, fue introducido el concepto de transporte vía defectos estructurales en la cadena polimérica. Desde el punto de vista químico, los defectos de esta naturaleza incluyen radicales catiónicos por efectos oxidativos, o radicales aniónicos por efectos de reducción, conocidos como polarones. La oxidación o reducción adicional da como resultado un bipolarón. Esto puede ocurrir al reaccionar dos polarones de la misma cadena produciendo el bipolarón, una reacción exotérmica (Figura 1.4). Tanto el volumen del polímero dopado como los transportes electrónicos (intracadena e intercadena) son importantes [30].

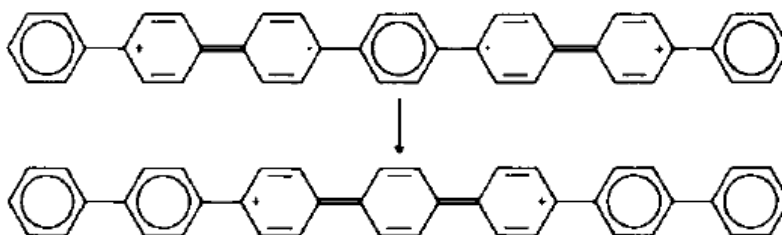


Figura 1.4 Estructura del poli (p-fenileno) mostrando la absorción de dos polarones (radicales catiónicos) para producir un bipolarón (dicatión) [30].



La oxidación (o reducción) de la cadena polimérica, reduce la energía de ionización en  $\Delta\epsilon$ , si  $\Delta\epsilon$  es mayor que la energía necesaria para distorsionar la red localmente alrededor de la carga, entonces tenemos la formación de lo que en física se conoce como un polarón, y que en química un polarón es solo un ion radical (spin  $\frac{1}{2}$ ), asociado a una distorsión de la red y a la presencia de estados electrónicos localizados en el gap llamados estados polarónicos. Si se extrae un segundo electrón de la cadena polimérica, es más favorable tomarlo del mismo polarón y se formaría un bipolarón. Un bipolarón está definido como un par de cargas iguales asociadas a una fuerte distorsión de la red, ya que la relajación de la red alrededor de dos cargas es más fuerte que alrededor de una sola carga; la energía de distorsión del bipolarón es más grande que la del polarón y; los estados electrónicos que aparecen en el gap para un bipolarón están mucho más alejados de los bordes de las bandas que los de un polarón [32]

Si se compara la energía de formación de dos polarones contra la energía de formación de un bipolarón, la energía de distorsión para formar un bipolarón es casi igual que la necesaria para formar dos polarones. Por otra parte, el descenso de la energía de ionización es mucho más importante en el caso del bipolarón que en dos polarones. Es por eso que los bipolarones son termodinámicamente más estables que dos polarones [32].

### 1.1.1 Polipirrol

El monómero pirrol es un heterociclo que presenta bastante reactividad con tendencia a la polimerización en presencia de ácidos fuertes y/o de oxidantes. La estructura de estos polímeros del pirrol consiste en unidades de pirrol unidas por las posiciones  $\alpha$  y  $\alpha'$  [33]. El polipirrol es una clase de poliheterociclo; en el que los anillos de pirrol están principalmente enlazados en las posiciones  $\alpha$ ,  $\alpha'$  dando una geometría planar (Figura 1.5), pero hay evidencia de otros enlaces observados mediante resonancia magnética nuclear y análisis de IR [34].

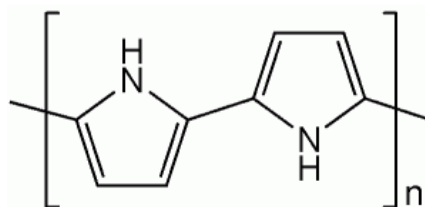


Figura 1.5. Estructura química del polipirrol.

En solución ácida y en ausencia de oxidantes, el pirrol polimeriza por adición, dando lugar a la mezcla de varios productos de reacción, que se obtienen como un precipitado negro.

En la Figura 1.6 se representa el origen de carbocationes por reacción del pirrol en medio ácido que al seguir reaccionando con más moléculas de pirrol se producen distintos productos de reacción, tales como, cíclicos saturados tipo pirrolidina, pirrolidona y anillos con insaturaciones entre los que se pierde la conjugación electrónica; por ello el polímero obtenido no es conductor electrónico.

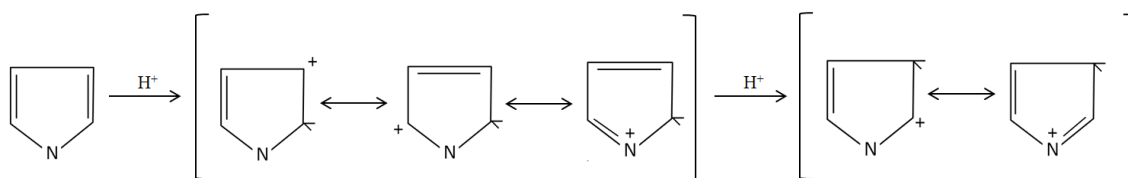


Figura 1.6. Esquema de la reacción del pirrol en medio ácido, en el que se originan carbocationes.

El pirrol en medio oxidante (Figura 1.7) polimeriza dando lugar a un precipitado negro insoluble conocido ya desde 1916 como negro de pirrol (black pyrrole). Al obtener este polvo negro con diferentes oxidantes se observó que su composición dependía enormemente de las condiciones de reacción, donde el anión de la sal utilizada en la reacción (sales de hierro (III), cobre (II) y los persulfatos) se incorpora en la cadena del PPy, pero su conductividad no fue determinada. Alrededor de 1970 se retomó el estudio de la síntesis química de este polímero prestando más atención a sus propiedades eléctricas [33].

El mecanismo propuesto para la polimerización del pirrol mediante oxidación química se presenta en la Figura 1.7 [3]. La primera etapa es una reacción redox en fase homogénea totalmente desplazada a la derecha, en la que se produce la condensación de dos cationes radicales de pirrol. Esta condensación procede según una etapa cinéticamente determinante de dimerización del catión radical  $\text{Py}^{+\bullet}$ , seguida de una aromatización por pérdida de dos protones. La policondensación se produce de forma semejante, obteniéndose la cadena de PPy que al mismo tiempo se oxida parcialmente (dopado parcial), ya que su potencial de oxidación es bastante menor que el del pirrol. A fin de mantener la electroneutralidad en las cadenas del PPy se incorpora en su estructura el anión de la sal utilizada como oxidante.

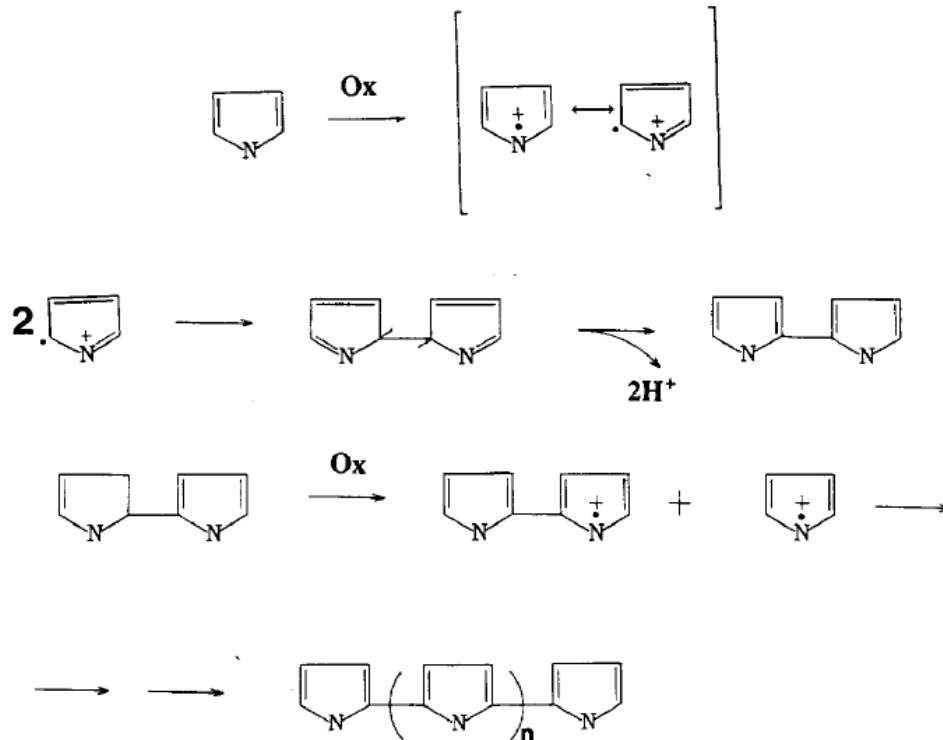


Figura 1.7. Esquema del mecanismo de polimerización de pirrol mediante oxidación química [33]

Por ello se nombra el producto de polipirrol como PPy-x (donde x es el anión dopante incorporado). En la Figura 1.8 se presenta la reacción global de obtención del polímero en estado dopado [33]. En esta reacción se desprenden  $2\text{H}^+$  por cada pirrol que se polimeriza, de modo que se produce un aumento en la acidez del medio. La utilización de diferentes sales de un mismo agente oxidante origina polipirrol conductor con diferente estructura y propiedades (conductividad y estabilidad eléctrica, propiedades mecánicas del polímero etc.), debido a la incorporación del anión de la sal utilizada en la cadena polimérica.

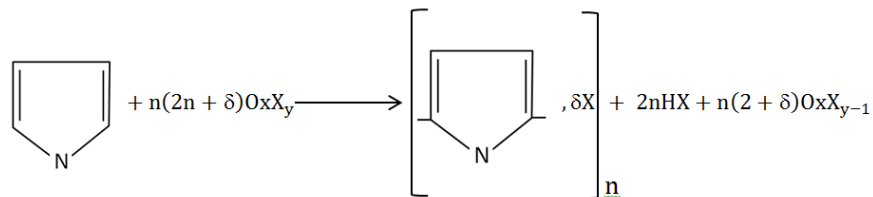


Figura 1.8. Reacción global de la polimerización del pirrol [33].  $\delta$  representa el grado de dopado u oxidación del polímero.

El oxidante químico utilizado para la síntesis química del polipirrol debe satisfacer las siguientes condiciones:

- Su potencial de oxidación debe estar próximo al del pirrol: 1.2 V frente al electrodo de calomel saturado.
- La reacción redox no debe acompañarse de reacciones secundarias perturbantes.
- La forma oxidada y reducida del oxidante deben ser separadas fácilmente del polímero sintetizado.

Las sales de hierro (III), cobre (II) y los persulfatos son los reactivos más apropiados para esta síntesis química.

Una vez elegido el oxidante son importantes las demás variables tales como temperatura, concentración y proporción entre los reactivos, tiempo de reacción, medio en que se lleva a cabo la síntesis e incluso la presencia de otras sustancias en el medio, como por ejemplo, el ácido meta-hidroxibenzóico, que en pequeñas cantidades parece aumentar tanto la conductividad como la estabilidad del polímero [33]. Una de las propiedades de especial interés es la presencia de un extenso sistema de enlaces  $\pi$ , que le da propiedades de conducción eléctrica al polímero, que al ser dopado tipo-p (estado oxidado) o tipo-n (estado reducido), estas propiedades pueden ser mejoradas. El polipirrol es estable en aire a temperatura ambiente así como, a temperaturas de hasta 250°C en su estado dopado y cambia de color al variar de su estado conductor a su estado aislante [34].

La conductividad, determinada por el método de las cuatro puntas, de un polímero neutro es baja ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>). Al ser oxidado, la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar  $10$ - $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>. Este proceso de oxidación supone la generación de **radical-cationes** o **dicationes** a lo largo de la cadena polimérica (**polarones** ó **bipolarones** en la nomenclatura física) [35]. El polipirrol en estado reducido presenta un color amarillo-pálido transparente; en estado oxidado es negro [35], presenta conductividades de 100 a 1000 Scm<sup>-1</sup>. En estado neutro es insoluble; en estado dopado es soluble en cloroformo, DMSO (Dimetilsulfóxido), m-cresol o NMP (N-metil 2-Pirrolidona) y tiene una densidad de 1.47 g/mL [34].

## 1.2 Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

### 1.2.1 Los polimorfos del dióxido de titanio: Rutilo y Anatasa

El dióxido de titanio está presente en la naturaleza en tres formas cristalinas; el rutilo (tetragonal simple,  $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ), la anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo,  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ ) y la brookita (ortorrómbico,  $a = b = 5.436 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.135 \text{ \AA}$ ). Existen otras estructuras del  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo, la comunita que ha sido sintetizada a altas temperaturas y es uno de los materiales policristalinos que más dureza presentan. Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen aplicación tecnológica, las cuales están basadas en su constante dieléctrica y su índice de refracción. Sus aplicaciones recientes están relacionadas con sus propiedades superficiales y catalíticas [37].

Las estructuras cristalinas del rutilo y la anatasa se describen comúnmente mediante diferentes arreglos del mismo bloque constructor: un grupo de  $\text{TiO}_6$  donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) situados en las esquinas de un octaedro distorsionado. Cada estructura se caracteriza por una distorsión particular del octaedro y por diferentes patrones de apilamiento. En todas las modificaciones naturales del  $\text{TiO}_2$ , el octaedro está distorsionado, donde los dos átomos de oxígeno (átomos apicales) están ligeramente más distantes del átomo central de titanio que los cuatro restantes (átomos ecuatoriales).

Las celdas primitivas convencionales del rutilo y la anatasa se muestran esquemáticamente en la Figura 1.9. En ambas estructuras existen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetría. La fase anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos) [37].

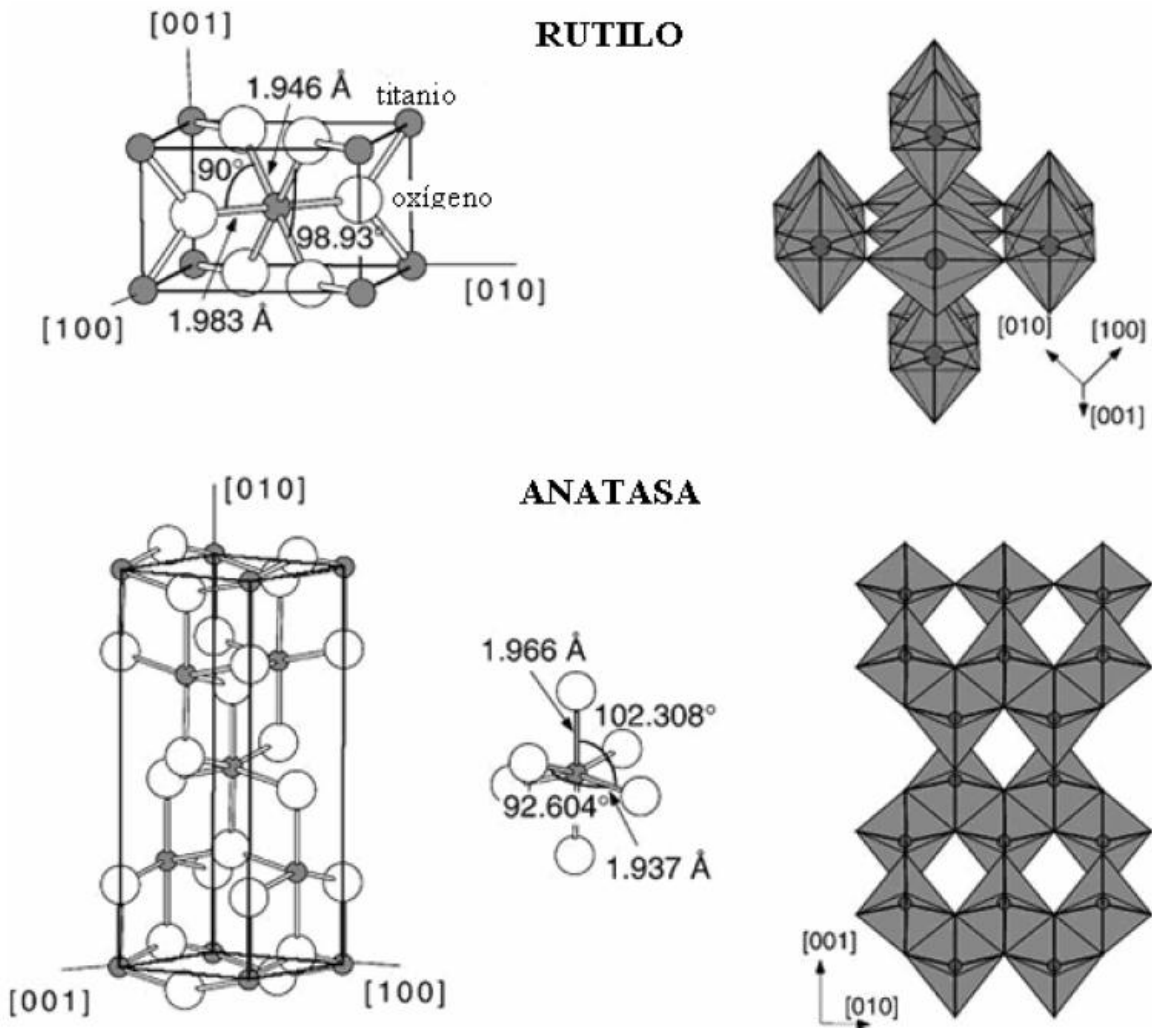


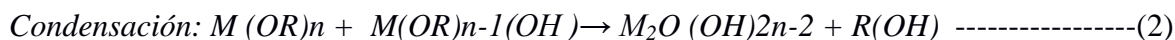
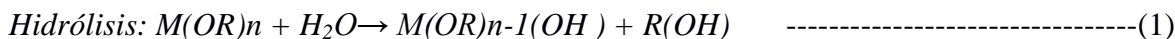
Figura 1.9. Esquemas de las estructuras del rutilo y anatasa [37]. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de  $a=b=4.587 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ . En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura.

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de band-gap ancho que es de interés en varias aplicaciones ópticas, como fotocátalisis, celdas fotovoltaicas sensibilizadas con tinte, espaciador óptico en celdas fotovoltaicas de polímero y sensores ópticos [37].

Las propiedades ópticas del material se mencionan a continuación, la anatasa policristalina densa tiene alto índice de refracción promedio que gradualmente decrece hasta la región de longitud de onda infrarroja. A la longitud de onda de referencia de 550nm, el índice de refracción es aproximadamente 2.5. Además, la anatasa pura es transparente en la luz visible. En la región ultravioleta, la anatasa tiene un borde de absorción relacionado a la transición interbanda con energía de band gap característica. La energía promedio del band gap óptico para el material policristalino con tamaño de cristal grande es alrededor de 3.2eV. Valores de band gap un poco más altos, se han obtenido para anatasa nanocristalina, donde se ha observado un incremento del band gap hasta de 0.2 eV para tamaños de cristal en el rango de 5-10 nm [38].

### 1.2.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por Sol-Gel.

El método sol-gel se ha constituido en un proceso muy prometedor para la manufactura de vidrios y cerámicos. Este método ha generado gran interés científico y tecnológico y su futuro empleo dependerá de la posibilidad de fabricar mejores materiales o productos completamente nuevos; esto exige un mayor conocimiento de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso. El método sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos, los cuales permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen oxígenos, a través de reacciones de hidrólisis y condensación [39]:



Recientemente, el dióxido de titanio ha despertado gran interés por su alta actividad fotocatalítica que lo hace apto para diversas aplicaciones. El método normalmente empleado para sintetizar el TiO<sub>2</sub> es el proceso sol-gel debido a sus diversas ventajas [39], tales como; síntesis de polvos nanocristalinos de alta pureza y a temperaturas relativamente bajas, posibilidad de controlar la estequiometría del proceso, preparación de materiales compuestos y materiales homogéneos [40].

En sus reacciones de hidrólisis y condensación, los alcóxidos de titanio cumplen la regla general indicada en las ecuaciones (1) y (2), tal que:



Los grupos alcoxi utilizados más frecuentemente en la síntesis del TiO<sub>2</sub> contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono y su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena. Aun así, la hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos. Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo al mezclado con el agua o también se adicionan acomplejantes al sistema.

Una particularidad del titanio es que tres de sus precursores: el etóxido,  $Ti(OC_2H_5)_4$ , el isopropóxido,  $Ti(OC_3H_7)_4$ , y el butóxido,  $Ti(OC_4H_9)_4$ , forman complejos tipo peróxido que en solución generan un color naranja profundo. El  $Ti(O_2)(OH)acu(OC_2H_5)$  es un ejemplo de estos complejos, pero el mecanismo que conduce a su formación aún no está muy bien entendido [39].

### 1.2.3 Mecanismos de formación del cristal por ultrasonido

De acuerdo a las teorías publicadas para la preparación de partículas por sonoquímica, los eventos fundamentales que ocurren durante la síntesis son la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido. Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de esta tiene lugar. Durante el colapso se generan temperaturas extremas del rango de 5000-25000 K [37], lo que es suficiente para que se presente el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo. Asimismo, también se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (10<sup>11</sup> K/s) que obstruye la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados, cuya formación no ha sido aún bien entendida.



La posible explicación de la formación de nanoestructuras es en términos del fenómeno de cavitación acústica (Figura 1.10), donde la rápida cinética no detiene el crecimiento del núcleo y cada colapso de la burbuja forma centros de nucleación cuyo crecimiento está limitado por el colapso de la burbuja. Otra posibilidad es que el precursor sea un componente no-volátil y la reacción ocurra en un radio de 200 nm alrededor del colapso de la burbuja. En este último caso, la reacción ocurre en la fase líquido y los productos pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de la temperatura de la burbuja. Suslick ha estimado esta temperatura alrededor de la burbuja en 1900 °C [37].

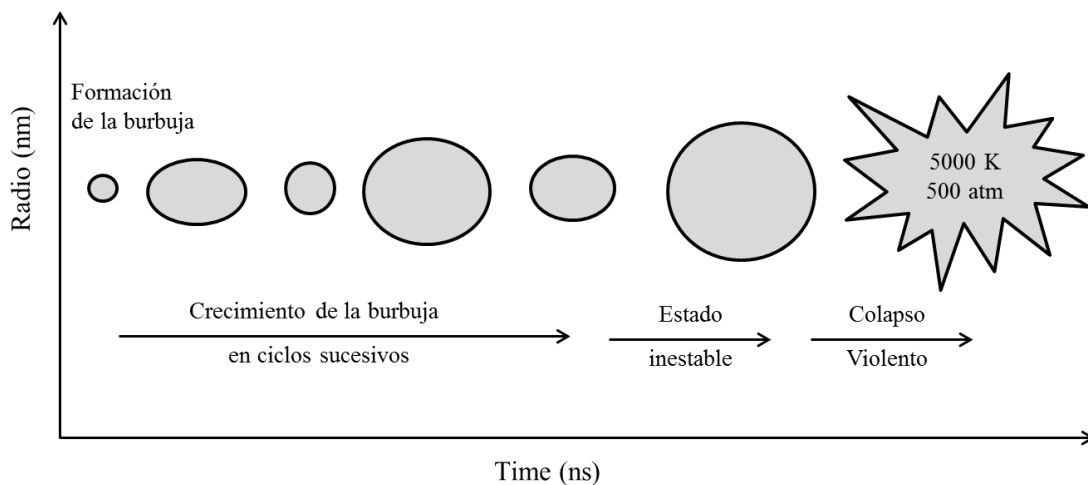


Figura 1.10 Representación esquemática del fenómeno de cavitación acústica [41].

#### 1.2.4 Tratamiento hidrotermal

Actualmente, el tratamiento hidrotermal es uno de los métodos más prometedores para la síntesis de óxidos, ultra- y nanocristalinos [42]. La principal ventaja del tratamiento hidrotermal es la oportunidad de controlar la composición de fases y la micromorfología de los productos mediante la variación de la temperatura, presión, tiempo del proceso, concentración y pH de la solución o suspensión inicial [42]. También es usado para el crecimiento de cristales en compuestos a temperaturas bajas, lo cual permite obtener cristales de alta calidad con menos estrés térmico [43]. Algunos óxidos que se han obtenido con este tratamiento son; dióxido de afnio monoclínico ( $\text{HfO}_2$ ) con una pequeña fracción de fase amorfa a 250°C por 3 h [42] o dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) en fase rutilo a 260 °C por 16 horas [44]. En el caso particular del  $\text{TiO}_2$ , este tratamiento permite obtener  $\text{TiO}_2$  mesoporoso en fase amorfa o semicristalina, en partículas de anatasa altamente cristalinas y con gran área superficial con tan solo utilizar 120°C durante 33 minutos en el proceso [36].

### 1.3 Dispositivos fotovoltaicos

#### 1.3.1 Unión N-P

Un semiconductor dopado tipo n tiene su nivel de Fermi (Figura 1.11) cerca de la banda de conducción ya que este nos indica el lugar donde hay un 50% de probabilidades de encontrar un portador y ahora hay muchos en la banda de conducción, por el contrario si está dopado tipo p el nivel de Fermi estará muy cercano a la banda de valencia, ya que la banda de conducción estará muy despoblada de electrones, así como la parte alta de la banda de valencia, poblada de huecos.

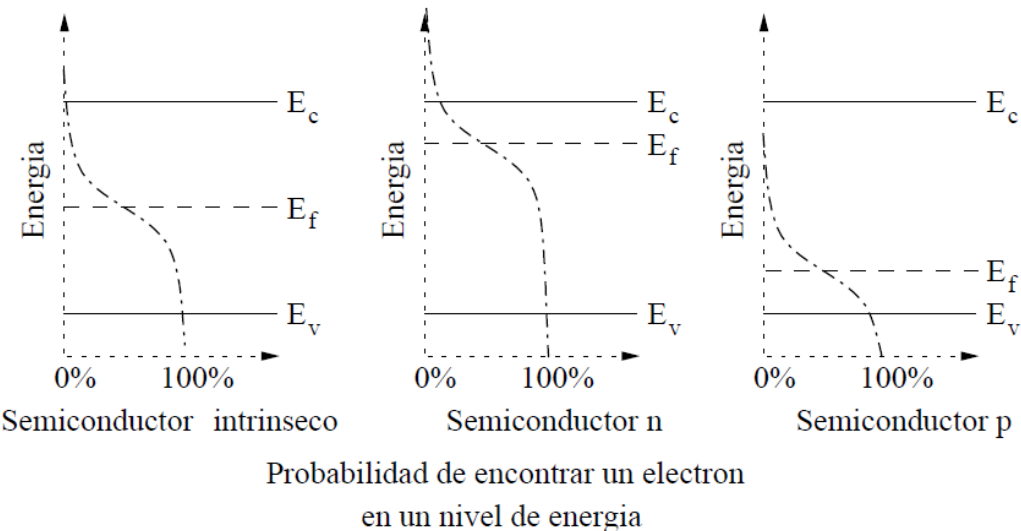


Figura 1.11: Distribución de la probabilidad de encontrar un electrón a un determinado nivel energético en un semiconductor intrínseco, n y p. Posición del Nivel de Fermi en cada caso.

Al unir un semiconductor tipo-p y tipo n, el principio de entropía hará que el exceso de portadores de signo contrario en cada uno de los materiales se uniformice, al producirse esta difusión y debido al mantenimiento de la carga, quedarán cargas positivas en el lado n (donadores sin electrón) y negativas en el lado p (aceptores sin hueco) generándose un campo eléctrico interno que impide que esta difusión continúe (Figura 1.12a).

Cuando aplicamos un campo eléctrico contrario al generado, disminuye el campo que se opone a la circulación de carga quedando el diodo en polarización directa, mientras que cuando aplicamos un campo eléctrico, que incremente el existente, no se favorece la circulación de corriente (Figura 1.12b). La fórmula de la corriente en una unión p-n ideal es:

$$I_d = I_{sat} (e^{eV_d/\eta KT} - 1) \quad \text{Ec. 1.1}$$

Con lo que cuando V es positiva la corriente directa crece de forma exponencial y cuando V es negativa la corriente es  $I_{sat}$ , en sentido inverso.

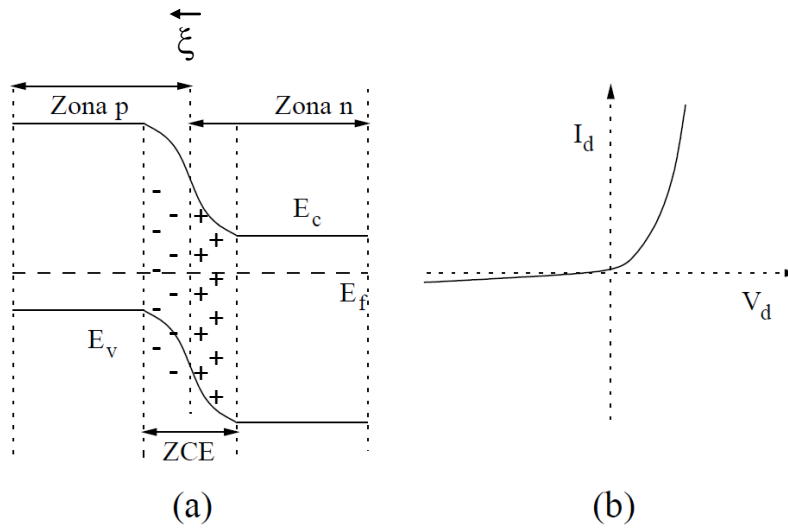


Figura 1.12: (a) Bandas de conducción y valencia en una unión p-n (b) Curva I-V de un diodo p-n.

En la zona de espacio de carga (donde hay campo eléctrico) hay portadores de ambos tipos, mientras que en el resto del diodo (por ejemplo en la zona n) hay muchos electrones y pocos huecos ( $n \gg p$ ), un electrón en exceso en la zona n tiene pocas probabilidades de encontrarse con un hueco con quien recombinarse por lo que el tiempo de vida será alto, sin embargo, en la zona de espacio de carga será bajo, lo mismo puede decirse para los huecos en el lado p. Supongamos un diodo p-n sin polarización y sobre el que incida radiación electromagnética (Figura 1.13), los pares electrón-hueco que incidan sobre la zona n o p desaparecerán rápidamente ya que el hueco generado en la zona n y el electrón generado en la zona p, encontrarán un electrón o un hueco con quien recombinarse, pero los pares generados en la zona de carga de espacio, aunque tienen alta probabilidad de recombinarse, también tienen un fuerte campo eléctrico que les aparta de la zona, por lo tanto, separa al electrón y al hueco enviando a cada uno a la zona en que son mayoritarios, donde tienen pocas probabilidades de recombinarse y ser transportados o colectados en los electrodos. Si el electrón llega antes que el hueco, para mantener la neutralidad de carga, un electrón se generará en el otro electrodo, recombinándose rápidamente con un hueco con lo que desaparece el par (lo mismo ocurre si hubiese llegado antes el hueco).

La descripción anterior es la gran ventaja de la unión N-P en un fotodiodo, donde hay una zona muy estrecha y de alto campo eléctrico (zona de espacio de carga, ZCE) en que se separan con facilidad los pares electrón-hueco y con un tiempo de vida corto, pero inmediatamente llegan a una zona en la que tienen tiempo de vida largo, por lo que son capaces de llegar al electrodo.

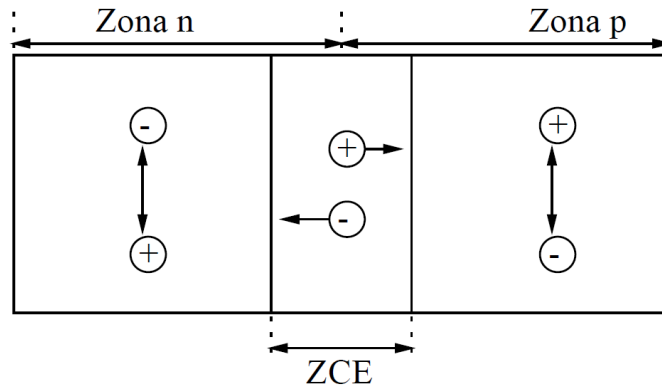


Figura 1.13: Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco y su efecto en la detección.

### 1.3.2 Fotocorriente y parámetros clave en celdas fotovoltaicas

La fotocorriente del diodo donde la corriente (que se considera positiva en el sentido de avance de las cargas positivas) va desde la zona n a la p es inversa. Esto implica que la fórmula 1.1 se modifique apareciendo un término negativo de la siguiente forma

$$I_d = I_{sat} (e^{eV_d/\eta KT} - 1) - I_f \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde  $I_f$  es la corriente debida a los fotones o fotocorriente, así pues cuando tengamos luz incidiendo sobre el fotodiodo: Celda solar, la relación I-V evolucionará quedando de la forma que podemos ver en la figura 1.14 [45].

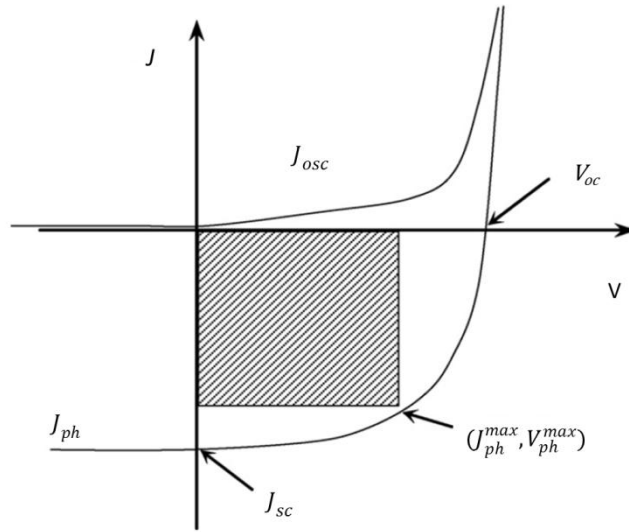


Figura 1.14.- Curvas de densidad de corriente-voltaje en fotoceldas en oscuridad e iluminación. [8].

La fotogeneración de pares electrón-hueco en el material colector de luz, seguida de la acumulación de portadores carga en los electrodos colectores, da origen a la diferencia de potencial entre los electrodos. Después de cargar la corriente fluye en el circuito externo. Si se incrementa la resistencia de carga, el potencial de la celda cambia de cero (en corto circuito,  $R \rightarrow 0$ ) al potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) con  $R \rightarrow \infty$  (Figura 1.14). Al mismo tiempo la densidad de corriente cambia de su valor máximo ( $J_{sc}$ ) a cero. En cierto punto sobre la curva de corriente-voltaje ( $J_{ph}^{max}, V_{ph}^{max}$ ), la fotocelda entrega la máxima densidad de potencia ( $P = J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}$ ).

El cociente de la potencia máxima de salida y la potencia de la luz incidente,  $P_0$ , nos da la eficiencia de conversión de energía (o potencia) de la celda:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} \quad Ec. 1.3$$

La calidad de las celdas fotovoltaicas es caracterizado también por el factor de llenado (FF) que está definido como

$$FF = \frac{J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}}{J_{js} V_{oc}} \quad Ec. 1.4$$

Entonces

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \quad Ec. 1.5$$

Las cuatro cantidades  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $\eta$  y  $FF$  son los parámetros clave de las celdas solares y deben ser determinados bajo condiciones particulares de iluminación, llamadas condiciones de prueba estándar (STC-estándar test conditions).

Las condiciones de prueba estándar corresponden a una temperatura de 25 °C y una irradiancia de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ , con un espectro de masa de aire de 1.5 (AM1.5). La referencia estándar del espectro solar AM1.5 definido por la “Sociedad Americana para Pruebas y Materiales”, simula el efecto de la atmosfera terrestre bajo la radiación solar y corresponde al ángulo del zenit solar (el ángulo entre la posición más alta y la posición actual del sol) de 48.2 °. El espectro solar estándar AM1.5 al nivel del mar se presenta en la Figura 1.15.

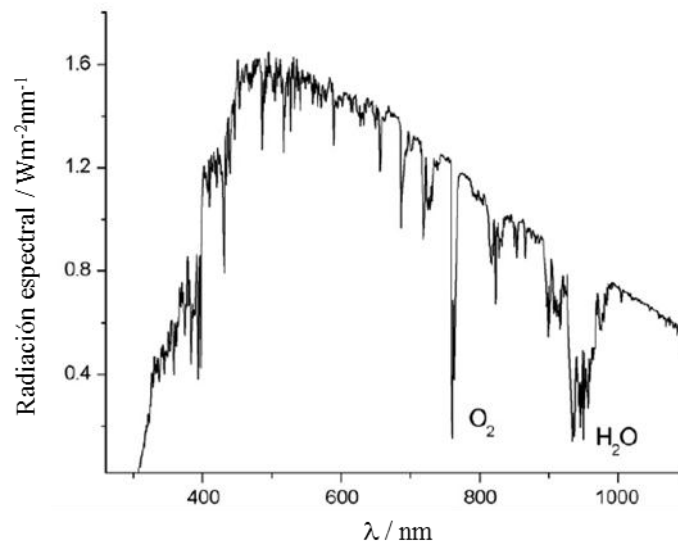


Figura 1.15. Espectro solar estándar AM1.5 a nivel del mar.

Otro parámetro importante de las celdas fotovoltaicas es la eficiencia cuántica externa (EQE), definida como el número de electrones generados por fotón incidente, sin correcciones por pérdidas por reflexión. La EQE, bajo iluminación con luz monocromática a una longitud de onda  $\lambda$  (nm) está definida por la ecuación:

$$EQE = \frac{J_{sc}}{P_0 \lambda} \frac{hc}{e} = \frac{1241 J_{sc}}{P_0 \lambda} \quad Ec. 1.6$$

Donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente en corto circuito ( $A/cm^2$ ),  $P_0$  la potencia de la luz incidente ( $W/cm^2$ ),  $h$  es la constante de Plank (Js) y  $c$  es la velocidad de la luz (m/s).

Un valor elevado de EQE no garantiza una buena conversión de energía fotovoltaica, pero es esencial. La eficiencia de conversión cuántica de las celdas solares es usualmente mucho más baja que 100% debido a pérdidas asociadas con la reflexión de fotones incidentes, su imperfecta absorción por el material fotoactivo y la recombinación de los portadores de carga antes de llegar a los electrodos. Además, también hay pérdidas por resistencia eléctrica en la fotocelda y en el circuito externo [8].

#### 1.4 Celdas solares basadas en polímeros semiconductores

Los polímeros semiconductores son de bajo costo y pueden ser de alta producción debido a la procesabilidad de los plásticos convencionales con las características electrónicas de los semiconductores orgánicos. A continuación se describen cuatro puntos del porqué los polímeros conductores son considerados materiales prometedores para fabricar dispositivos fotovoltaicos con una buena relación costo-eficiencia, y un alto desempeño [46].

**1. Los polímeros semiconductores son en principio intrínsecamente estables bajo fotoexcitación con luz visible.** La estructura electrónica de los polímeros  $\pi$ -conjugados es ilustrado esquemáticamente en a Figura 1.16. Su estructura primaria está determinada por los enlaces  $\sigma$  formados entre los átomos de carbono y varios heteroátomos. Por ejemplo; hidrógeno, azufre y nitrógeno. La banda de enlace  $\pi$  y la banda de antienlace  $\pi^*$ , están formadas por las deslocalizaciones de los electrones  $p_z$  desapareados de cada átomo de carbono. La energía del gap entre lo más alto de la banda  $\pi$  (orbital molecular ocupado más alto, HOMO) y el más bajo de la banda  $\pi^*$  (orbital molecular desocupado más bajo, LUMO), está normalmente entre 1.5 y 2.5 eV. La absorción de un fotón de la parte visible de la radiación electromagnética (el rango de longitudes de onda más importante si se considera la aplicación en aprovechamiento de luz solar) promueve un electrón de la banda  $\pi$  llena a la banda  $\pi^*$ . Sin embargo, la energía requerida para excitar electrones de orbitales  $\sigma$  enlazantes a orbitales  $\sigma^*$  de antienlace, se encuentra a energías mucho más altas en el espectro electromagnético (región ultravioleta). Por lo tanto, la excitación de polímeros conductores con luz visible deja intacta su estructura primaria formada por los enlaces  $\sigma$ , lo cual los debería hacer intrínsecamente estables contra la fotodegradación en atmosfera inerte.

**2. Alta absorción en la sección transversal para colección de fotones.**

Idealmente, la estructura electrónica de los polímeros conductores es la de un semiconductor en una dimensión, en el cual el coeficiente de absorción se incrementa apenas por encima de la absorción del band gap. Por ejemplo; el coeficiente de absorción del polímero frecuentemente usado MDMO-PPV (poly[2-metoxi-5(3',7'-dimetiloctiloxy)-p-fenileno vinileno]), alcanza  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , solo 0.25 eV sobre el borde de su banda. En contraste, el coeficiente de absorción del silicio cristalino a 300 K alcanza  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  a 1.88 eV sobre el borde de su banda, lo que significa que películas delgadas de unos cuantos cientos de nanómetros de polímero conductor absorbe luz, eficientemente. Resultará entonces, que esta alta absorción en la sección transversal del polímero conductor es un prerequisite crucial para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, que típicamente exhiben baja movilidad de carga, resultando en pequeñas distancias de deriva y difusión.

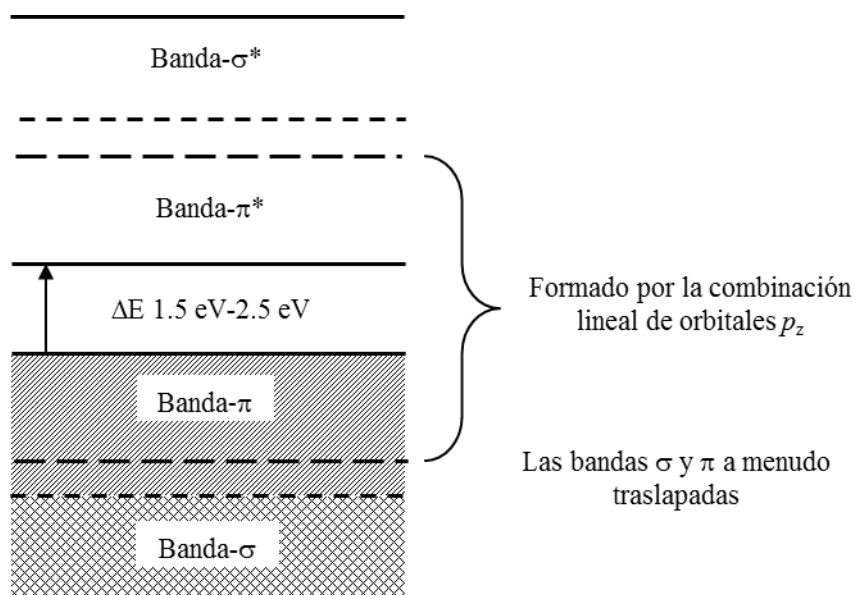


Figura 1.16. Diagrama de bandas esquemático de polímeros conjugados [46].

**3. Band gap ajustable dentro del rango de luz visible del espectro.** La energía mínima requerida para excitar un electrón de la banda  $\pi$  a la  $\pi^*$ , es decir, el band gap óptico, es una función sensible de la conformación de la estructura; la donación de electrones o remoción de efectos de varios sustituyentes; la alternancia de la longitud de enlace, la aromaticidad y la interacción entre cadenas; pueden ser modificados usando un conjunto de lineamientos normalmente nombrados como “Ingeniería del band gap”. Por lo tanto, el espectro de absorción de los polímeros conductores puede ser modificado para ajustarse con el espectro solar completo, o una porción de él bien definida.



**4. Alta producción de generación de carga cuando se mezcla con materiales aceptores de electrones.** En sólidos orgánicos policristalinos o amorfos de moléculas pequeñas, generalmente se asume que el mecanismo de generación de carga sigue el modelo de Onsager [47]. Debido a la baja movilidad de las cargas fotogeneradas, la trayectoria libre en el medio es más corta que el radio coulombiano del par electrón-hueco (apantallamiento dieléctrico débil).

Por lo tanto, los pares e-h fotoexcitados son atraídos por su mutuo campo absorción y es necesario suministrar energía adicional en un proceso secundario para la generación de portadores de carga libres. Como el mecanismo de generación de carga ha sido desafiado en polímeros conductores en una dimensión, se ha predicho que el fuerte acoplamiento de las fotoexcitaciones fundamentales de la red (interacciones electrón-fonón) facilita la separación de cargas en contra de la interacción coulombiana de atracción (electrón-hueco). El modelo de Su-Schrieffer-Heeger puede explicar las varias características fotofísicas únicas de los polímeros conductores denominadas las inusuales correlaciones carga-espin de las fotoexcitaciones (solitones, polarones, bipolarones, etc.); los modos vibracionales infrarrojo-activo; la característica absorción fotoinducida de fotoexcitaciones neutral y cargadas; y el espectro de absorción y electroabsorción de muestras como el PPV con forma lineal fuertemente anisotrópica. Al parecer el acoplamiento entre cadenas determina fuertemente la relación de ramificación entre luminiscencia y fotoconductividad. Por ejemplo; estimaciones recientes en derivados de PPV sustituidos es 90:10, lo que significa que aproximadamente el 10% de la fotoexcitación viene directamente de la separación de cargas dentro de 100 fs después de la fotoexcitación inicial y de la remanente, inmediatamente forma limitados pares electrón-hueco (excitón) [46].

## Capítulo 2.

### Metodología experimental

#### 2.1 Síntesis de compuestos híbridos de TiO<sub>2</sub>:PPy.

##### 2.1.1. Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los compuestos se presentan en la Tabla 2.1. Monómero de pirrol (Py), cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), Tetraisopropóxido de titanio (Ti(Opr)<sub>4</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), y alcohol isopropílico (H<sub>3</sub>CHCOHCH<sub>3</sub>).

Tabla 2.1 Soluciones preparadas para la síntesis del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy.

Soluciones	Reactivos					
	Py Sigma- Aldrich 98%	FeCl <sub>3</sub> Sigma- Aldrich 97%	H <sub>3</sub> CHCOHCH <sub>3</sub> J.T Baker 99.9%	(Ti(Opr) <sub>4</sub> Sigma- Aldrich 97%),	HNO <sub>3</sub> Sigma- Aldrich 70%)	Agua destilada
<i>Solución 1</i>	---	1.175 g	1.5 ml	----	0.045 ml	0.45 ml
<i>Solución 2</i>	0.49 ml		1.2 ml	2 ml	----	----

Los compuestos híbridos de polipirrol y dióxido de titanio fueron obtenidos mediante una síntesis simultánea bajo dos condiciones: la primera, a baja temperatura (3°C - 7°C) y la segunda; a temperatura ambiente bajo una acción de ultrasonido. Para llevar a cabo la síntesis simultánea se prepararon dos soluciones que se describen a continuación.

**Solución 1:** Se pesaron 1.175 g de FeCl<sub>3</sub> en una balanza analítica y se mezclaron en 0.45 ml de agua destilada en un vaso de precipitados; posteriormente se adicionaron 0.045 ml HNO<sub>3</sub> y 1.5 ml de isopropanol.

**Solución 2:** Se midieron 1.2 ml de isopropanol y se colocaron en un vaso de precipitados, después se agregaron 0.49 ml de monómero de pirrol y finalmente se agregaron 2 ml de Ti(Opr)<sub>4</sub>.

La metodología de la síntesis simultánea está basada en el artículo “Polypyrrole/titania hybrids: synthetic variation and test for the photovoltaic materials” de Jeong-Don Kwon [18], en el cual se preparan varios métodos de preparación de compuestos híbridos, en el que se obtuvieron mejores resultados con el compuesto sintetizado simultáneamente a baja temperatura. Para este trabajo de investigación la síntesis simultánea se realizó entre 3 °C a 7 °C y también a temperatura ambiente bajo una acción de ultrasonido [37]. Adicionalmente, un tratamiento hidrotermal fue realizado en los compuestos obtenidos, para dar cristalinidad a materiales amorfos o bien, mejorar la cristalinidad en materiales cristalinos [36,42-44].

### 2.1.2 Síntesis simultánea a baja temperatura

Para realizar la síntesis simultánea a baja temperatura (3 °C a 7 °C), la solución 1 se mantuvo en hielo para alcanzar la temperatura deseada, mientras se preparaba la solución 2. Posteriormente, se preparó una mezcla de las dos soluciones al vaciar el contenido de la solución 2 en el vaso de la solución 1. La adición de la solución 2 se realizó inmediatamente después de prepararla, para evitar que el  $\text{Ti}(\text{Opr})_4$  se gelara rápidamente al estar en contacto con el aire. Al hacer la mezcla de las soluciones se observó de inmediato el color oscuro característico del polipirrol, de igual forma el proceso de sol-gel empezó al instante y en menos de 10 minutos ya se había gelado un 50% de la solución. El vaso con la mezcla donde se llevaron a cabo las reacciones de polimerización y sol-gel, se mantuvo tapado con papel parafilm, con agitación magnética y a una temperatura entre 3 a 7 durante 60 minutos. Pasado este tiempo se formó una pasta, la cual se dejó reposar por 24 horas a temperatura ambiente, para posteriormente lavar el producto con etanol por centrifugación (3 ciclos de 10 min a 3000 rpm). En el primer lavado, el líquido decantado mostraba color oscuro por el polipirrol y amarillento por el remanente de  $\text{FeCl}_3$ , este color disminuyó tras cada lavado hasta quedar transparente. Después de los lavados por centrifugación, el precipitado obtenido –compuesto híbrido  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ - se dispersó en agua desionizada.

### 2.1.3 Síntesis simultánea bajo acción de ultrasonido

Para la síntesis con ultrasonido, la mezcla de las dos soluciones se realizó de la misma manera que en el proceso a baja temperatura, pero en este caso la solución 1 se preparó en un frasco de vidrio con taparasca, en el cual se hizo la mezcla. El frasco con la solución 1 se puso en el ultrasonido mientras se preparaba la solución 2. Justo después de agregar el  $\text{Ti}(\text{Opr})_4$  en la solución 2, ésta se vació en el frasco de la solución 1 y se tapó. La mezcla se dejó en ultrasonido (Ultrasonido Branson 2510 potencia de salida 100 W con una frecuencia de 42 kHz  $\pm 6\%$ ) durante 60 minutos. Al igual que en el caso de síntesis en frío, se observó un color oscuro al hacer la mezcla de las dos soluciones y de inmediato comenzó el proceso de sol-gel. Después de los 60 minutos de ultrasonido, se formó en una pasta que se dejó reposar durante 24 horas, para después lavarlo con el mismo procedimiento de la síntesis en frío (centrifugación 3 ciclos de 10 minutos con alcohol isopropílico). En el primer lavado la solución se observa muy oscura y con un tono amarillento que con los lavados posteriores fue disminuyendo hasta desaparecer. Sin embargo, el color oscuro solo disminuyó su intensidad. Después de los lavados por

centrifugación, el precipitado obtenido –compuesto híbrido  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT)- se dispersó en agua desionizada. Durante el proceso, la solución alcanzó una temperatura de  $37\text{ }^\circ\text{C}$ , por la energía transmitida vía ultrasonido a la muestra.

### 2.1.4 Tratamiento hidrotermal de los compuestos híbridos

De acuerdo a trabajos reportados, el tratamiento hidrotermal mejora las propiedades cristalinas del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), principalmente en la fase anatasa [45]. Por lo tanto, los compuestos híbridos se sometieron a un tratamiento hidrotermal a una temperatura de  $130\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 y 24 horas, alcanzando una presión en el interior del recipiente de 2.68 atm (valor obtenido de tablas de vapor de agua), para observar el efecto del tiempo del tratamiento en las propiedades del compuesto. Los productos obtenidos,  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT), se coloraron en un frasco de Teflón de 150 ml con taparoca, posteriormente, se agregó agua desionizada hasta un tercio del volumen del frasco y se tapó herméticamente. Los frascos fueron colocados dentro de un vaso de precipitado de 250 ml, para evitar su explosión y fueron puestos a  $130^\circ\text{C}$  en un horno, previamente calentado, y el tiempo de tratamiento fue de 3 o 24 horas. Al terminar el tiempo de tratamiento se apagó el horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente para retirar las muestras.

### 2.1.5 Síntesis de polipirrol y dióxido de titanio como referencias.

También se prepararon polipirrol y dióxido de titanio por separado como referencias. Ambos se prepararon bajo acción ultrasónica y con tratamiento hidrotermal.

**Síntesis de Ppy:** Para la síntesis del polipirrol, se siguió la misma metodología usada para la síntesis en ultrasonido del nanocomposito de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (sección 2.1.3), pero se omitió el precursor del titanio ( $\text{Ti}(\text{Opr})_4$ ). Para esto se prepararon las dos soluciones descritas en la Tabla 2.1, pero sin agregar el  $\text{Ti}(\text{Opr})_4$  en la solución 2. Una vez listas las dos soluciones, la solución 1 (frasco en el que se lleva a cabo la reacción) fue puesta en ultrasonido y se le vertió el contenido de la solución 2. Posteriormente, se tapa y se deja en ultrasonido por 60 minutos.

**Síntesis de  $\text{TiO}_2$ :** La síntesis del dióxido de titanio, al igual que la síntesis del polipirrol, siguió la misma metodología usada para la síntesis en ultrasonido del compuesto de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (sección 2.1.3), pero ahora se omitieron los precursores de polipirrol (Py y  $\text{FeCl}_3$ ). Para esto se prepararon las dos soluciones descritas en la Tabla 2.1, en la solución 1 solo se omitió el cloruro férrico y en la solución 2 no se agregó el monómero pirrol. La solución 2 se agrega a la solución 1, la cual ya está bajo sonicación. Se tapa el recipiente donde se lleva a cabo la reacción y se deja en ultrasonido por 60 minutos.

En la Tabla 2.2 se presentan la descripción de las muestras y las condiciones de preparación de cada una de ellas.

Tabla 2.2. Condiciones de preparación de las muestras de estudio

Muestra	Descripción	Condiciones de preparación	Tiempo y temperatura de tratamiento hidrotermal	Observaciones
TiO <sub>2</sub> (UT)	TiO <sub>2</sub>	Reacción 60min en ultrasonido a temperatura ambiente	3h a 130°C	Coloide, color blanco (tornasol).
PPy (UT)	PPy	Reacción 60min en ultrasonido a temperatura ambiente	0	Solución oscura homogénea, sin grumos.
PPy (UT) c/TH	PPYUT		3h a 130°C	
TiO <sub>2</sub> :Ppy	SIOP1 a SIOP4	Reacción en frío (3°C-7°C) por 60 min, con agitación magnética	0	Solución con separación de fases y formación de grumos de color negro que precipitan fácilmente
TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH	SIOP1T SIOP2T		3h a 130°C	
	SIOP3T SIOP4T		24 h a 130 °C	
TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)	SIOPU1 a SIOPU6	Reacción 60min en ultrasonido a temperatura ambiente	0	Solución oscura homogénea, sin grumos y no precipita con facilidad, muy poco sedimento
TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH	SIOPU2T SIOPU3T		3hr a 130°C	
	SIOPU5T SIOPU6T		24 h a 130 °C	

## 2.2 Preparación de películas delgadas de los compuestos híbridos por Spin coating

Las películas delgadas se prepararon sobre vidrio Corning para la caracterización eléctrica y morfológica y sobre sustratos de vidrio cubiertos con una capa de óxido de indio dopado con estaño (ITO, resistencia 10-15 $\Omega$ , espesor 100 nm, Delta Technologies, LTD), para la fabricación de los dispositivos.

La limpieza de los sustratos se realizó de la siguiente manera: los sustratos fueron lavados con jabón extran y se enjuagaron con suficiente agua, después se pusieron en una caja Coplin con agua destilada para ponerlos en ultrasonido por 20 minutos, posteriormente se dejaron otros 20 minutos en isopropanol y se secaron con gas nitrógeno. Este proceso se adaptó con base a trabajos reportados para la limpieza del ITO, ya que si los sustratos no están lo suficientemente limpios pueden afectar algunas propiedades de las capas depositadas, como por ejemplo; la adhesión, propiedades eléctricas de la película y la interface película-sustrato así como la morfología de la película [48]. También se ha visto que un tratamiento con UV-Ozono posterior a la limpieza, modifica la función de trabajo del ITO y por tanto, mejora la eficiencia de celdas fotovoltaicas [49]

Las películas se prepararon utilizando un equipo de spin coating **Cee 200X** a diferentes condiciones para determinar las velocidades óptimas (ver Tabla 3.5).

## 2.3 Fabricación de dispositivos con los compuestos híbridos.

La estructura de los dispositivos a desarrollar se presenta en la Figura 2.1. La estructura está conformada por un vidrio Corning recubierto de una capa de ITO, seguida de una capa de TiO<sub>2</sub> una capa de compuesto híbrido y una capa de oro. El sustrato de ITO soportado sobre vidrio se utilizará como ánodo para la colección de electrones; la película delgada de TiO<sub>2</sub> como capa bloqueadora de huecos y como espaciador óptico, para mejorar la resistencia en serie y en paralelo [50,51]; la película del compuesto híbrido como capa activa (unión n-p) y la capa de oro como colector los huecos. Las películas de TiO<sub>2</sub> y del compuesto híbrido se depositarán por spin coating y el metal oro por evaporación física en vacío.

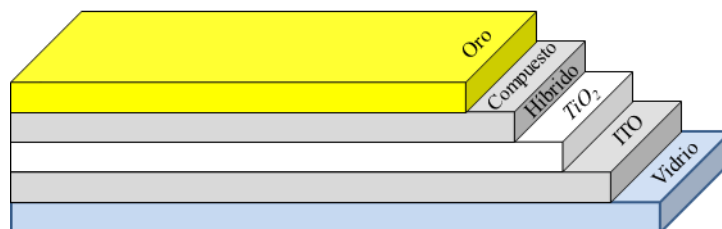


Figura 2.1 Dispositivo a desarrollar para evaluar la respuesta fotovoltaica del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH.

El procedimiento que se siguió para preparar los dispositivos es el siguiente:

1. Primero, se realizó un depósito por spin coating de  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato limpio de ITO. Las condiciones de depósito fueron a una velocidad inicial de 1000 rpm por 30 segundos (en este paso se dosificó 0.5 ml de solución coloidal de  $\text{TiO}_2$  con una concentración de 30mg/ml) y una velocidad final de 2500 rpm por 60 segundos. Las muestras se metieron en una mufla programable para darles un tratamiento térmico a 450 °C en aire durante una hora. En la mufla se programaron las condiciones siguientes; incremento de la temperatura a una razón de 2°C/min hasta llegar a 450 °C, una hora a la temperatura establecida (450 °C). Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente dentro de la mufla. Una vez que el horno alcanzó la temperatura ambiente, las muestras fueron retiradas y almacenadas en una caja Petri.

2. Después, a las películas de  $\text{TiO}_2$  sobre ITO, se les depositó el compuesto híbrido en solución, también por spin coating (con las mismas condiciones de depósito del  $\text{TiO}_2$ ) y posteriormente, se hornearon en vacío a 160 °C por 1 hora.

3. Finalmente, se depositó por evaporación térmica una capa de aprox. 50 nm de metal de oro (Gold, wire, 2.0mm diam., 99.99%, (Aldrich código: 265802-3G)).

También se prepararon dispositivos con la estructura mostrada en la Figura 2.2 para evaluar el comportamiento eléctrico del compuesto híbrido en un dispositivo fotovoltaico de P3HT/ $\text{TiO}_2$  convencional [52].

Las capas de  $\text{TiO}_2$  y de compuesto híbrido se prepararon siguiendo los pasos 1 y 2 descritos arriba. Posteriormente, se depositó una capa de poli-3-hexil-tiofeno regio regular (P3HT, Sigma-Aldrich) por goteo (drop-casting). Para esto, 5 mg de P3HT se disolvieron en diclorobenceno (Sigma-aldrich, 99%), en un vial con taparosca y se pusieron en acción ultrasónica a una temperatura de 37 °C durante 60 minutos. Las muestras de ITO/ $\text{TiO}_2$ /compuesto híbrido se pusieron en una parrilla eléctrica a 40 °C, para posteriormente depositarles por drop casting, 0.5 ml de la solución de P3HT. Las muestras se taparon con una caja petri y se dejaron en la parrilla hasta que el solvente se terminara de evaporar. Estas muestras se sometieron a un tratamiento térmico en vacío a 160 °C por 12 horas y se les depositó una capa de oro. Los dispositivos que se fabricaron se presentan en la Tabla 2.3

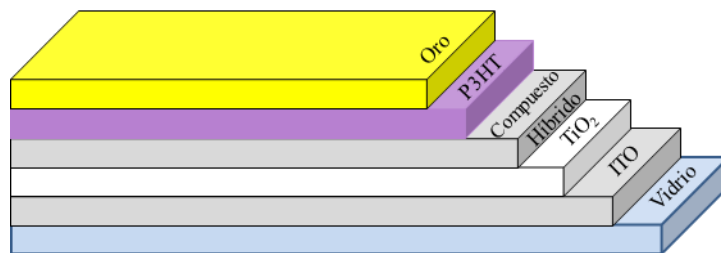


Figura 2.2 Dispositivo fotovoltaico para evaluar el comportamiento eléctrico del compuesto.

Tabla 2.3 Descripción de los dispositivos desarrollados. Se prepararon 2 muestras por cada dispositivo. SIOPU4T y SIOPU5T son los compuestos híbridos de TiO<sub>2</sub>:PPy sintetizado simultáneamente en ultrasonido seguido de un tratamiento hidrotermal.

Número muestras	Estructuras de los dispositivos
1	ITO/TiO <sub>2</sub> /Au
2	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Au como referencia
3	ITO/TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> :Ppy <sub>(SIOPU4T)</sub> / Au
4	ITO/TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> :Ppy <sub>(SIOPU5T)</sub> / Au
5	ITO/TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> :Ppy <sub>(SIOPU4T)</sub> / P3HT/Au
6	ITO/TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> :Ppy <sub>(SIOPU5T)</sub> / P3HT/Au

## 2.4 Caracterización

Los compuestos híbridos sintetizados fueron caracterizados por SEM, FT-IR, dispersión de luz, rayos-X y UV-Vis, las cuales se describen a continuación.

### 2.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El MEB, utiliza un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra. La energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), estos electrones son detectados y con ellos se hacen las imágenes. Esta técnica nos permite ver la morfología de la muestra.

Los compuestos híbridos fueron re-dispersados en isopropanol y se dejaron una hora en ultrasonido para una mejor dispersabilidad. Después se depositaron por goteo sobre un porta muestras de cobre, previamente pulido y limpio. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y después se recubrieron con una capa de oro (60 nm con el equipo Sputter Coater EMS 550). Las muestras fueron medidas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM- 6060L. Las condiciones de medición fueron: Potencias 20 KV y 30 KV, spot size de 43 y amplificaciones de 1000x, 2500x, 5000x, 10,000x y 20000x.

### 2.4.2 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La Espectroscopia Infrarroja está basada en la interacción de luz infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes en el material.

Para las mediciones en infrarrojo se prepararon en pastillas de material compuesto con KBr como base. Para preparar las pastillas, se tomó una cantidad de compuesto en solución y se dejó secar a 95°C en un horno durante 24 horas. El polvo obtenido se molió finamente junto con KBr (1:9) en un mortero de ágata. Posteriormente, la mezcla de polvos se puso en una pastilladora y se llevó a la prensa donde se le aplicaron 10 Kg/cm<sup>2</sup> por 15



segundos. Para las mediciones de FT-IR se utilizó un espectrofotómetro Bruker Vector 33 y se midieron por transmitancia en el intervalo de número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $10,000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino y con base en la ley de Bragg ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) nos da un difractograma. Esto nos permite determinar si el material es cristalino o amorfo.

Para las mediciones en rayos-x, los compuestos híbridos en solución se dejaron secar y el polvo obtenido se molió finamente en un mortero de ágata antes de colocarlo en un porta muestras para hacer las mediciones. El Difractómetro de rayos-X Rigaku, modelo MiniFlex+ fue utilizado para determinar la fase cristalina de las muestras. Este equipo cuenta con tubo de rayos X con blanco de cobre, con lo cual se obtiene una radiación de longitud de onda con un valor de  $1.54\text{ \AA}$  correspondiente a la radiación  $K\alpha$  del cobre. Las mediciones se hicieron de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  en el ángulo de  $2\theta$  a una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  y un muestreo cada  $0.02$  segundos.

### 2.4.4 Espectroscopia UV-Vis

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación UV-Visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor, cada molécula absorbe a determinada longitud de onda, de esta forma nos permite conocer la naturaleza del material que se está analizando.

Para las mediciones en UV-Vis, los compuestos se diluyeron en isopropanol. Posteriormente, se colocaron en una celda de cuarzo hasta el nivel de operación y se midieron en un espectrofotómetro marca Spectronic Instrument modelo Spectronic Genesys 2PC en el intervalo de longitud de onda de  $250\text{ nm}$  a  $1100\text{ nm}$ .

### 2.4.5 Microscopia electrónica de Transmisión. (TEM y HRTEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Y nos permite tener una imagen a nivel nanométrico del material, donde podemos ver el tamaño de los cristales formados.

Los compuestos se diluyeron en 2-propanol, primero se lavó el vial con jabón extran y se enjuago con agua y 2-propanol, después el vial se puso en 2-propanol en un vaso de precipitado y se dejó en sonicación 10 minutos dos veces. Una vez limpio y seco, el vial se llena con 2-propanol y se le añade una pequeña gota del material para dejarlo en sonicación

por 90 min con la finalidad de lograr una perfecta dispersión de la muestra. Al finalizar el tiempo de ultrasonido se toma una alícuota con un tubo capilar y se deja gotear la solución sobre una rejilla de cobre para TEM (SPI supplies, SPI#4077C-FA). El microscopio electrónico de transmisión utilizado es marca JEOL, modelo JEM-1010 del INB-UNAM, el cual puede trabajar en un rango de 60-80 kV con resolución de 0.25 nm aproximadamente. El microscopio electrónico tiene acoplada una cámara Gatan Bioscan de 1K x 1K que utiliza el programa Digital Micrograph 3.1 para adquisición de imágenes.

Para hacer HRTEM (high resolution transmission electron microscopy), la muestra se dispersó en etanol con ayuda de ultrasonido, una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre para ser observada en un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 200 KV del Instituto de Física de la UNAM.

### **2.4.6 Análisis Termo gravimétrico (TGA)**

El análisis TGA comprendió curvas de calentamiento con el propósito de observar la estabilidad termodinámica de las muestras analizadas, así como los cambios de masa por efecto térmico.

Para medir TGA, se secaron las muestras y se molieron finamente en un mortero de ágata. La medición se realizó en un equipo TGA Q500 V6.3 del CIE-UNAM, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en el intervalo de 25°C a 900°C, en atmósfera de nitrógeno.

### **2.4.7 Propiedades eléctricas**

#### **Medición de resistencia por cuadro por el método de dos puntas de las películas de TiO<sub>2</sub> (UT) c/TH y compuestos poliméricos:**

Las mediciones de corriente contra Voltaje de las películas se hicieron en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM, (CIE-UNAM), con el equipo Oriel 68820 universal power supply (400-1000w), se hicieron barridos de -10 volts a +10 volts en cada película. Para estas mediciones las películas de TiO<sub>2</sub> (UT) c/TH y TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH se hicieron sobre vidrio y las condiciones de depósito se describen en la Tabla 3.5 de la sección 3.2.1. Posteriormente, sobre la superficie de las películas se les colocó dos contactos rectangulares y paralelos entre sí, con pintura de plata para formar un cuadrado.

#### **Medición I-V de las Dispositivos fabricados:**

Se midieron curvas I-V de los dispositivos descritos en la sección 2.3, en el CIE-UNAM, con el simulador solar Oriel 68820 Universal Power Supply (400-1000W), se hicieron barridos desde -1 volt hasta +1 volt con una potencia de 100mW/cm<sup>2</sup>, se tomaron mediciones en iluminación y en oscuridad.

## Capítulo 3

### Resultados

Este capítulo está dividido en tres secciones; en la primera, se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los compuestos híbridos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  sintetizados simultáneamente a dos condiciones de trabajo; a una temperatura baja (3 a 7 °C) y bajo una acción ultrasónica, con la finalidad de seleccionar el compuesto híbrido con propiedades físico-químicas adecuadas para el desarrollo de dispositivos. En la segunda, se presentan los resultados eléctricos de las películas del compuesto híbrido seleccionado, para la preparación de los dispositivos y en la tercera; se presentan los resultados de las caracterizaciones eléctricas de los dispositivos desarrollados. Los compuestos híbridos obtenidos a baja temperatura serán descritos como  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  y los obtenidos por ultrasonido  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT). Los compuestos con tratamiento hidrotermal a 3 o 24 h se les agregarán la descripción c/TH.

#### 3.1 Compuestos híbridos obtenidos por síntesis simultánea a baja temperatura y bajo acción ultrasónica.

Los compuestos híbridos de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  y de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) fueron analizados por SEM y TEM, para determinar su morfología; por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y rayos-x, para determinar los grupos funcionales y cristalinidad de los componentes ( $\text{TiO}_2$ , PPy) en los compuestos híbridos, respectivamente. También se les realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica de los componentes.

##### 3.1.1 Morfología de los compuestos híbridos por SEM y HRTEM

Para el análisis de SEM, los compuestos se dispersaron en etanol, se colocaron en soportes de cobre y se recubrieron con 60 nm de oro.

La morfología vista por SEM de los compuestos híbridos sintetizados a baja temperatura (3 a 7°C), sin tratamiento hidrotermal ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ) y con tratamiento hidrotermal ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  c/TH), se presenta en la Figura 3.1. Los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  dieron como resultado grandes aglomerados (~10  $\mu\text{m}$ ) constituidos por pequeñas partículas esféricas de alrededor de 110nm  $\pm$ 25 nm (Fig. 3.1 a y b). Los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  c/TH también presentan agregados, pero más pequeños y coexisten partículas segregadas de tamaño regular de 113 nm  $\pm$ 26.5 nm (Fig. 3.1 c y d). (Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron con el software “ImageJ” y los datos estadísticos en el software “Microsoft Excel”).

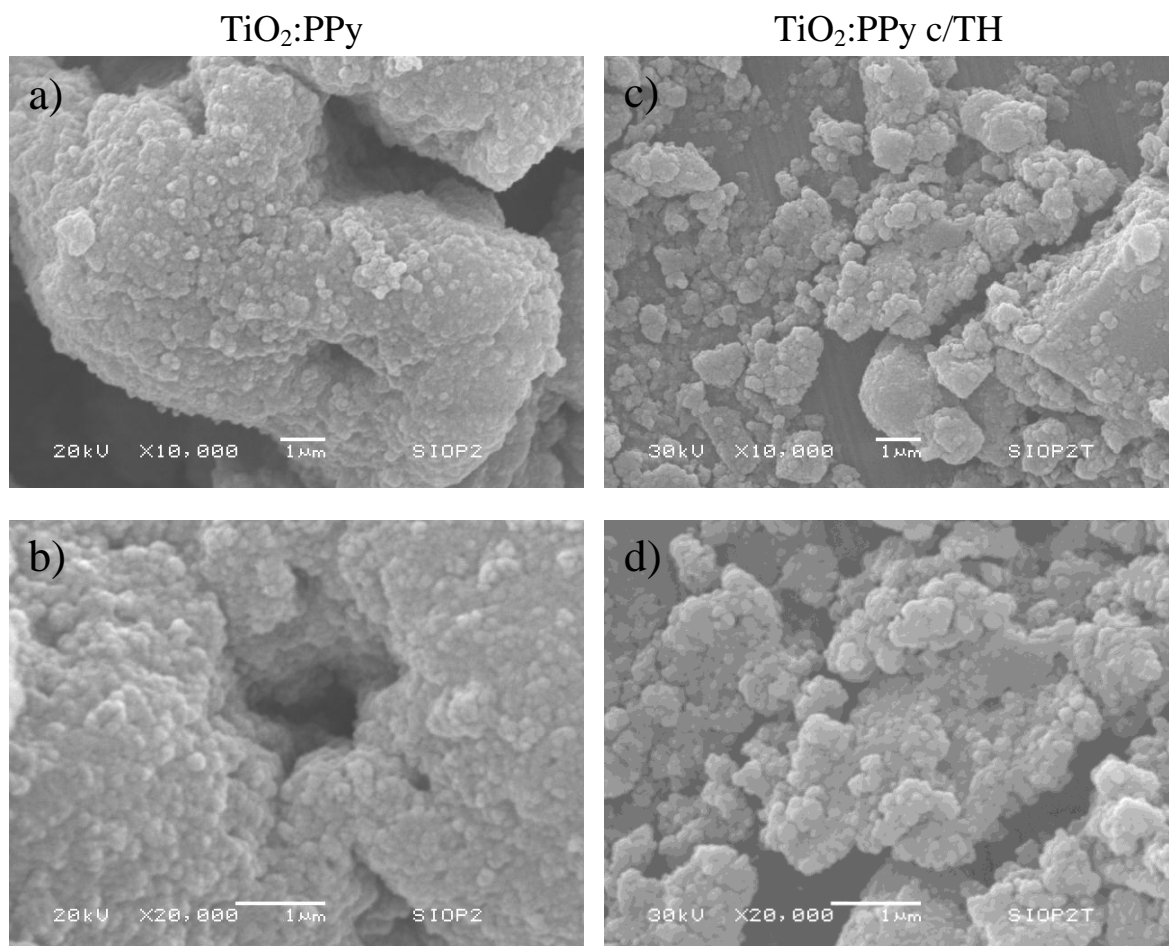


Figura 3.1. Imágenes SEM de compuestos híbridos sintetizados a baja temperatura (3 a 7 °C) sin tratamiento hidrotermal (a, b) y con 3 h de tratamiento hidrotermal (c, d).

Los compuestos híbridos sintetizados bajo una acción ultrasónica presentan una morfología diferente (Figura 3.2). Los compuestos sin tratamiento TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) presentan una morfología de partículas semiesféricas segregadas, de tamaño promedio de 121 nm  $\pm$ 26.2 nm y aglomerados pequeños de 2 a 3  $\mu$ m. Los compuestos TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH muestran una morfología más regular con partículas bien definidas de 143 nm  $\pm$ 36.1 nm y 175 nm  $\pm$ 42.83 nm, indicativo de que el tratamiento hidrotermal mejora la morfología de estos compuestos.

De acuerdo a estos resultados, la síntesis en ultrasonido con tratamiento hidrotermal, produce compuestos híbridos en forma de partículas con una geometría más definida. De hecho, estos compuestos en solución de 2-propanol o agua, se dispersan mejor que los compuestos sintetizados a baja temperatura. Esto es conveniente para el procesamiento de películas delgadas.

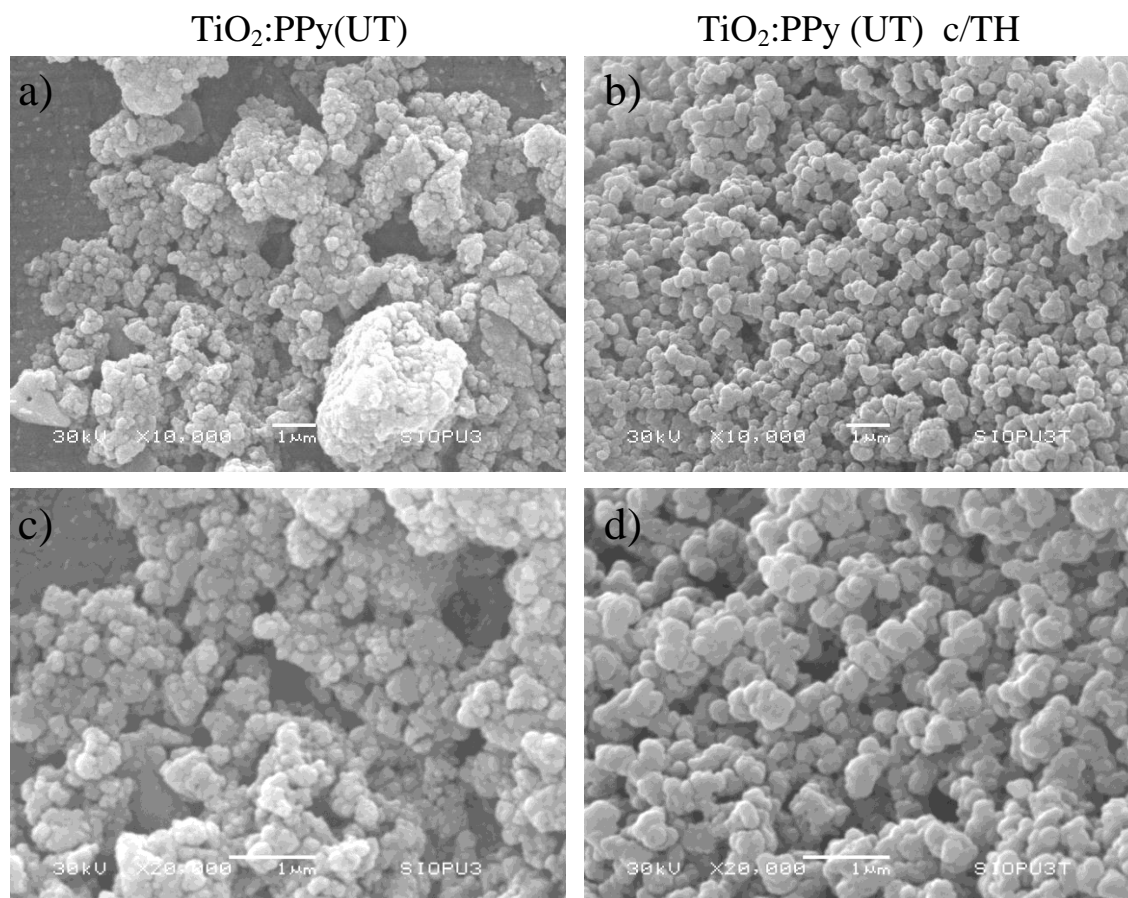


Figura 3.2. Imágenes SEM de compuestos híbridos sintetizados bajo una acción de ultrasonido; sin tratamiento hidrotérmal (a, b) y con 3 h de tratamiento hidrotérmal (c, d).

A los compuestos híbridos con tratamiento hidrotérmal ( $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$ ;  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$ ) se les realizó un análisis en HRTEM. Para esto los compuestos en polvo se redispersaron en 2-propanol y se coloraron en rejillas de cobre.

Las micrografías de la Figura 3.3 (a-c) corresponden a los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$ , en las que se puede observar las fronteras de grano y los planos cristalinos de los nanocristales, así como aglomerados de material con morfología no definida, que podrían corresponder al material de  $\text{TiO}_2$  y al polipirrol, respectivamente. El tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  en el compuesto obtenido, a baja temperatura y con tratamiento hidrotérmal ( $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$ ), es de 3 a 8 nm y la distancia interplanar es de 0.4 nm a 0.36 nm, en el plano preferencial (101). En las micrografías del compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$  (Figura 3.3d-f) también se observan nanocristales de  $\text{TiO}_2$  de tamaño de 3 nm a 6 nm con distancias interplanares de 0.36 nm, similares a lo reportado por Jianguo Yu, para nanocristales de 13 nm preparados por método hidrotérmal [53].

Estas imágenes muestran que los compuestos híbridos están constituidos de nanocristales de  $\text{TiO}_2$  recubiertos con polipirrol sin morfología definida (ver zonas marcadas con una flecha).

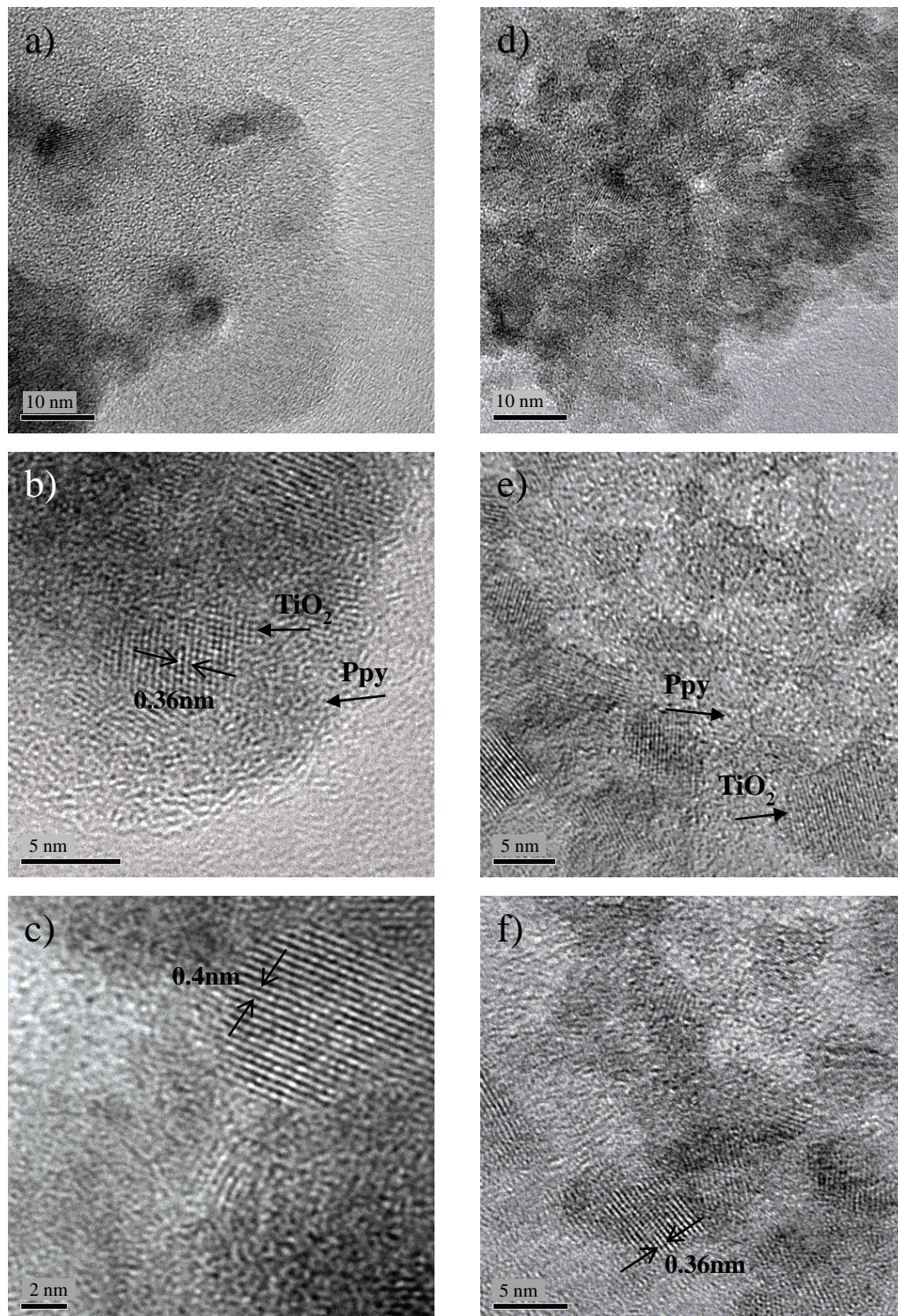


Figura 3.3. Micrografías de HRTEM de los compuestos híbridos con 3 h de tratamiento hidrotérmico TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH (a, b, c) y de TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH (d, e, f). A la izquierda el compuesto sintetizado a baja temperatura y a la derecha el compuesto sintetizado en ultrasonido.

Las distribuciones estadísticas del tamaño promedio de nanocristales de  $\text{TiO}_2$  se presentan en la Figura 3.4. En el compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$  el tamaño promedio es de  $4.65 \text{ nm} \pm 1.65 \text{ nm}$ , y en el compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$  es de  $4.81 \text{ nm} \pm 0.89 \text{ nm}$ . El  $\text{TiO}_2$  solo, presenta un tamaño promedio de  $4.72 \text{ nm} \pm 0.89 \text{ nm}$ , de acuerdo a la distribución presentada en la Figura A.3 del apéndice A.

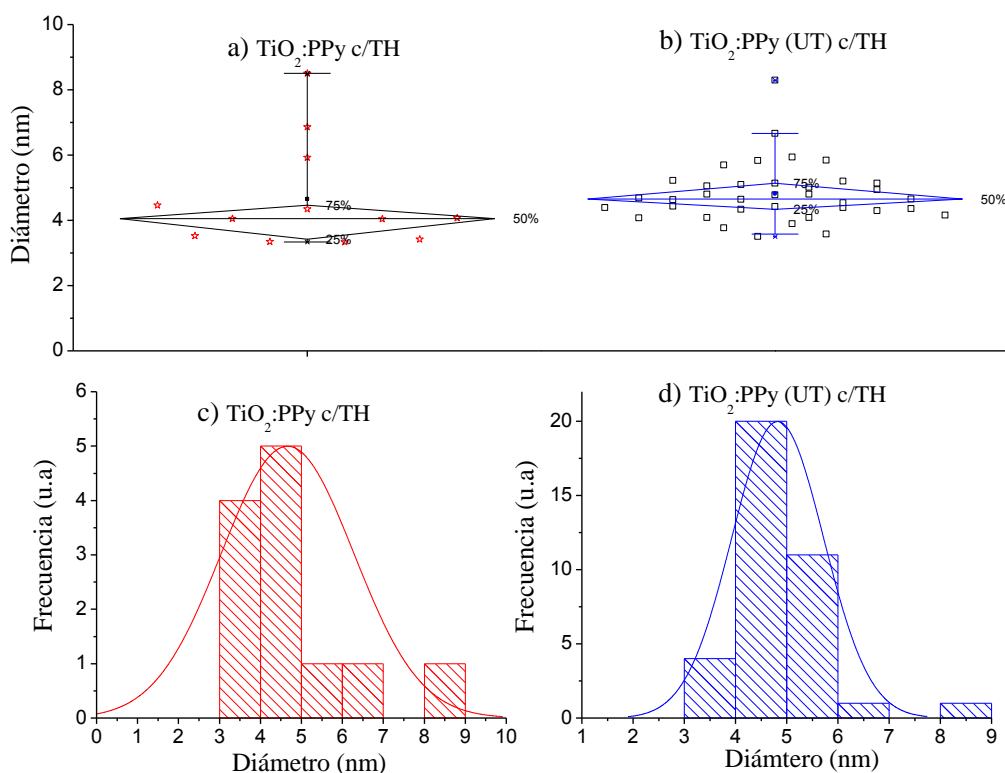


Figura 3.4. Distribuciones estadísticas de los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$  (a, c) y  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$  (b, d).

### 3.1.2 Determinación de la cristalinidad del $\text{TiO}_2$ en los compuestos híbridos por difracción de rayos X.

La determinación de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  en los compuestos híbridos se realizó mediante análisis de rayos X. El análisis de rayos X se realizó a muestras sin tratamiento y con tratamiento hidrotérmal a 3 h y 24 h. Para dicho análisis, los compuestos híbridos en polvo fueron medidos directamente por la técnica de polvos. Dos muestras de cada compuesto ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT)}$ ,  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$ ) fueron analizadas, para determinar la reproducibilidad de los resultados. Sin embargo, en la Figura 3.5 se solo presentan los espectros más representativos, sin tratamiento y con 3 h de tratamiento hidrotérmal; los demás, se presentan en el apéndice A (Figura A.10 y A.11).

De acuerdo a los difractogramas de la Figura 3.5, el compuesto híbrido  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  obtenidos a baja temperatura, presenta picos de difracción anchos y poco definidos a  $2\theta \approx 15^\circ$ ,  $2\theta \approx 28^\circ$ ,  $2\theta \approx 46^\circ$  y  $2\theta \approx 60^\circ$ , indicativo de que tanto el  $\text{TiO}_2$  como el PPy son amorfos. Al someter el compuesto a un tratamiento hidrotérmal de 3 h ( $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  c/TH), el difractograma presenta picos de difracción agudos a  $2\theta \approx 25.5^\circ$ ,  $2\theta \approx 38^\circ$ ,  $2\theta \approx 48^\circ$ ,  $2\theta \approx 54.5^\circ$  y  $2\theta \approx 64^\circ$ , que coinciden con el patrón de difracción de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$  (PDF211272An). El pico de mayor intensidad que se observa a  $2\theta \approx 25.5^\circ$  corresponde al crecimiento preferencial del cristal en el plano (101).

Los compuestos  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT) obtenidos con acción ultrasónica, también presentan los picos correspondientes a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , pero con una menor intensidad. Esta intensidad se incrementa al someter el compuesto híbrido a un tratamiento hidrotérmal ( $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT) c/TH).

En resumen, la síntesis a baja temperatura da como resultado compuestos híbridos completamente amorfos, mientras que con la síntesis en ultrasonido se obtiene directamente  $\text{TiO}_2$  en fase cristalina anatasa en el compuesto híbrido. En ambos casos, un tratamiento hidrotérmal de 3 h mejora significativamente la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  en los compuestos híbridos, pero se alcanza a observar un pico de baja intensidad a  $2\theta \approx 31^\circ$ , el cual podría estar relacionado con la presencia de la fase brookita del  $\text{TiO}_2$  [53].

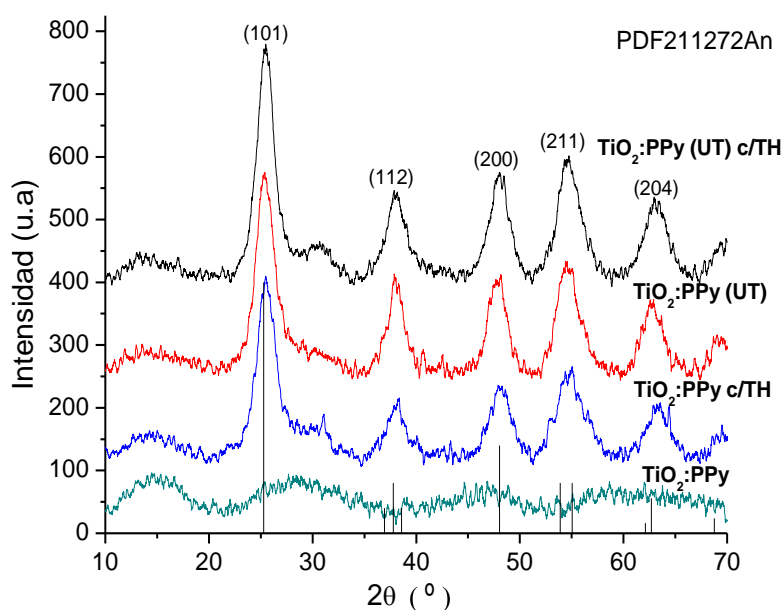


Figura 3.5. Difractogramas de rayos X de compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a dos condiciones de trabajo: baja temperatura ( $\text{TiO}_2:\text{PPy}$ ) y bajo una acción ultrasónica ( $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT)). Los espectros de  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  c/TH y  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT) c/TH corresponden a los compuestos con 3 h tratamiento hidrotérmal.



Los compuestos con 24 h de tratamiento hidrotermal, también presentan la fase anatasa de TiO<sub>2</sub> (Fig. A.10 y A.11 del apéndice A), pero los picos de difracción son más intensos. Al comparar la intensidad del pico principal difractado en el plano (101) entre los difractogramas de los compuestos tratados hidrotermalmente a 3 h y 24 h, se puede observar lo siguiente: para los compuestos a baja temperatura (Fig. A.10 del apéndice A) existe un incremento del ~40% y para los compuestos por ultrasonido del ~10%, (Fig. A.11 del apéndice A). Por lo tanto, el tiempo de tratamiento hidrotermal es más significativo para los compuestos preparados a una temperatura baja (TiO<sub>2</sub>:PPy).

A partir de los difractogramas se determinó el tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> en los compuestos híbridos. Para esto, se consideró el pico más intenso difractado en la dirección preferencial (101) y se utilizó la ecuación de Debye–Scherrer descrita a continuación:

$$L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad Ec (3.1)$$

donde;

L= diámetro de la partícula en nanómetros

$\kappa$ = factor de forma, tomada como constante igual a 0.9

$\lambda$ = longitud de onda de la fuente de rayos X en nanómetros

$\beta$ = ancho medio del pico de mayor intensidad difractado (Full Width at Half Maximum, FWHM) en radianes

$\theta$ = ángulo de difracción en grados

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de tamaño de partícula obtenidos de la ecuación 3.1. También se presenta el resultado del TiO<sub>2</sub> como referencia, donde el tamaño de partícula calculado es ~5 nm con tan solo 3 horas de tratamiento hidrotermal (ver difractograma de la Fig. A.4 del Apéndice A).

En la Tabla 3.1 se observa que el tamaño de partícula del dióxido de titanio en el compuesto híbrido varía de acuerdo a las condiciones de síntesis. Por ejemplo, las muestras sintetizadas a baja temperatura con 3 h de tratamiento hidrotermal, presentan un tamaño de partícula entre 3 nm y 3.7 nm y se aumenta solo ~1.5 nm (3.3 nm y 4.79 nm) al incrementar el tiempo del tratamiento a 24 h. Por otro lado, las muestras sintetizadas bajo acción ultrasónica, sin tratamiento hidrotermal, presentan un tamaño de partícula de 3.1 nm a 4.07 nm y se incrementa a 4.27 nm con 3 h de tratamiento. Al aumentar el tiempo del tratamiento a 24 h, se obtienen tamaños de partícula de ~5 nm. Estos resultados coinciden con el tamaño promedio de las distribuciones del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH mostradas en la Figura 3.4b y d.

Con los datos contenidos en la tabla podemos concluir que; para obtener cristalinidad anatasa del  $\text{TiO}_2$  en los compuestos de baja temperatura requieren de un tratamiento hidrotermal a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h mínimo, y dicha cristalinidad se puede mejorar incrementando el tiempo de tratamiento. Para el caso de los compuestos obtenidos por síntesis en ultrasonido, se obtiene directamente  $\text{TiO}_2$  cristalino, sin requerir tratamiento hidrotermal y se aumentan 2 nm en el tamaño de partícula con 24 h de tratamiento hidrotermal, que comparado con el tamaño inicial de la partícula (3 nm) es un crecimiento considerable (alrededor de 70% más grande).

Comparando las condiciones de síntesis de baja temperatura y acción ultrasónica, se observa lo siguiente: El tamaño de partícula promedio de la síntesis a baja temperatura con 3 h de tratamiento hidrotermal es de 3.49 nm y de la síntesis en ultrasonido sin tratamiento es de 3.69 nm, esto indica que se pueden obtener tamaños de partícula similares (~3.5 nm). También se pueden obtener tamaños similares de 4 nm al incrementar el tiempo de tratamiento hasta 24 h en el caso de los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$  y 3 h para los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$ . Es decir, que para obtener tamaños de partícula similares de  $\text{TiO}_2$  en los compuestos, un tratamiento hidrotermal es requerido en la síntesis a baja temperatura, mientras que en la síntesis en ultrasonido, no necesariamente.

Desde el punto de vista energético, con la acción ultrasónica se reduce considerablemente el tiempo (21 h) de las muestras en el horno para el tratamiento hidrotermal, lo cual se ahorra más del 85% de energía. Por lo tanto, es más eficiente y de menor costo energético sintetizar compuestos híbridos de dióxido de titanio cristalino con polipirrol mediante una acción ultrasónica, sin tratamiento hidrotermal o bien, con un tratamiento hidrotermal a tiempos cortos. La elección de las condiciones de síntesis (temperatura baja o ultrasonido) dependerá del tamaño de cristal que se requiera.

Tabla 3.1 Tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> en el compuesto híbrido, determinado a partir de los difractogramas de rayos X y la ecuación de Debye-Scherrer [54]. Los valores son comparados con los obtenidos por HRTEM.

Muestras	Descripción	Tiempo de Tratamiento Hidrotermal (h)	Tamaño de partícula de rayos X (nm)	Tamaño de partícula de TEM (nm)
TiO <sub>2</sub>	TiO2UT	3	<b>5.35</b>	<b>4.72 ± 0.89</b>
PPy	PPYUT	3	<b>Amorfo</b>	-----
TiO <sub>2</sub> :PPy	SIOP1-4	0	<b>Amorfo</b>	-----
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH</b>	SIOP1T	3	<b>3.3</b>	<b>4.65 ± 1.65</b>
	SIOP2T		3.68	
	SIOP3T	24	<b>4.68</b>	<b>N/D</b>
	SIOP4T		<b>4.79</b>	<b>N/D</b>
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy (UT)</b>	SIOPU2	0	<b>3.10</b>	N/D
	SIOPU3		<b>3.65</b>	N/D
	SIOPU5		<b>3.55</b>	N/D
	SIOPU6		<b>4.07</b>	N/D
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH</b>	SIOPU2T	3	<b>4.27</b>	<b>4.81 ± 0.89</b>
	SIOPU3T		<b>4.07</b>	
	SIOPU5T	24	<b>5.01</b>	N/D
	SIOPU6T		<b>5.14</b>	N/D

N/D: valor no determinado

Los métodos de síntesis por sol-gel y síntesis hidrotermal son los más utilizados para obtener TiO<sub>2</sub> anatasa. Por ejemplo, Carotta sintetizó TiO<sub>2</sub> por sol-gel a 400 °C durante 2 h y por síntesis hidrotermal a 200 °C durante 1 h. Sin embargo, solo obtuvo TiO<sub>2</sub> cristalino en fase anatasa por síntesis hidrotermal, mientras que por sol-gel se requirió un tratamiento térmico a 650 °C para obtener dicha cristalinidad [55]. M. Ueda y colaboradores, también obtuvieron TiO<sub>2</sub> cristalino al sintetizarlo hidrotermalmente a 200 °C durante 2 h, pero al disminuir la temperatura a 150 °C obtuvieron TiO<sub>2</sub> amorfo, por lo que fue necesario aumentar el tiempo de síntesis hasta 24 h [56].

Por otro lado, Jiaguo Yu reportó que la síntesis de TiO<sub>2</sub> a un pH6 contenía dos fases cristalinas; anatasa y brookita, en la que la fase anatasa era la predominante. Al incrementar el pH observó que los picos de difracción de la anatasa eran más intensos, mientras que los de la fase brookita tendían a desaparecer a un pH entre 9 y 11. Conforme se incrementaba el pH, los picos de difracción de la anatasa eran más angostos, lo que indicaba la formación de cristales más grandes [53].

En el presente trabajo se obtuvo  $\text{TiO}_2$  cristalino directamente por síntesis bajo una acción ultrasónica a un pH aproximado de 4 y se mejoró la cristalinidad con tan solo 3 h de tratamiento hidrotermal a 130 °C. La formación de cristales en el sistema de ultrasonido puede ser explicado en términos del fenómeno de cavitación acústica: la rápida formación, crecimiento y el colapso implosivo de las burbujas en un líquido. Se ha demostrado que la cavitación induce temperaturas locales muy altas ( $>5000$  K), presiones arriba de 20 MPa y también velocidades de enfriamiento muy altas ( $>1010$  K/s), que al colapsar las burbujas se producen poderosas ondas de choque en la fase líquida que afectan el material amorfo, produciendo una distorsión en la estructura que promueve la formación de un núcleo de la fase cristalina [57,58].

### 3.1.3 Determinación de grupos funcionales del $\text{TiO}_2$ y PPy en los compuestos híbridos, por espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Los grupos funcionales de cada uno de los componentes ( $\text{TiO}_2$  y PPy) del compuesto híbrido se analizaron mediante espectros infrarrojos en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Para el análisis, se prepararon pastillas de KBr con compuestos híbridos en polvo, en una proporción aproximada de 95:5 (KBr:muestra).

En Figura 3.6 se muestran los espectros de los compuestos híbridos, del  $\text{TiO}_2$  y del PPy en el intervalo de  $1800\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , debido a que es la zona más representativa para los componentes. Las bandas principales del  $\text{TiO}_2$  y del PPy están marcadas con líneas discontinuas. En el espectro del  $\text{TiO}_2$  se pueden observar tres bandas en 1625, 1384 y a  $800\text{ cm}^{-1}$ , ésta última es ancha y aparece en el intervalo de 1022 a  $503\text{ cm}^{-1}$ , el cual coincide con la banda de absorción ( $638\text{ cm}^{-1}$ ) reportada por Kwon y colaboradores [18]. En el espectro de polipirrol, predominan siete bandas a 1718, 1581, 1282, 1220, 1022, 935 y  $788\text{ cm}^{-1}$ , y de acuerdo a la literatura, las bandas características del polipirrol aparecen en  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610\text{-}1562\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $935\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  [14]. Las bandas en  $1610\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas al estiramiento de C=C dentro del anillo aromático, mientras que las bandas a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$ ,  $1203\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento del C-N.

Los espectros de los compuestos en ultrasonido y los compuestos con tratamiento hidrotermal presentan espectros similares (Figura 3.6). Las bandas principales del polipirrol en el compuesto aparecen ligeramente desfasadas. Sin embargo, la posición de estas bandas coinciden con lo reportado en la literatura, las cuales se atribuyen a vibraciones de estiramiento N-H en la amina secundaria ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ), de deformación N-H en la amina secundaria, de estiramiento C=C aromático ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ) y de estiramiento C-N ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) [59]. La tabla 3.2 presenta el número de onda y la asignación de bandas IR del Ppy comparadas con las bandas IR de los nanocompuestos sintetizados. Casi todos los picos del Ppy se presentan en todos los nanocompuestos, pero están desplazados hacia números de onda más grandes, lo que podría ser debido a la fuerte interacción electrostática entre el átomo de nitrógeno asociado al polipirrol y las nanopartículas de Titania, debido a que el

titanio es un metal de transición y el titánico tiende a formar compuestos con átomos de nitrógeno.

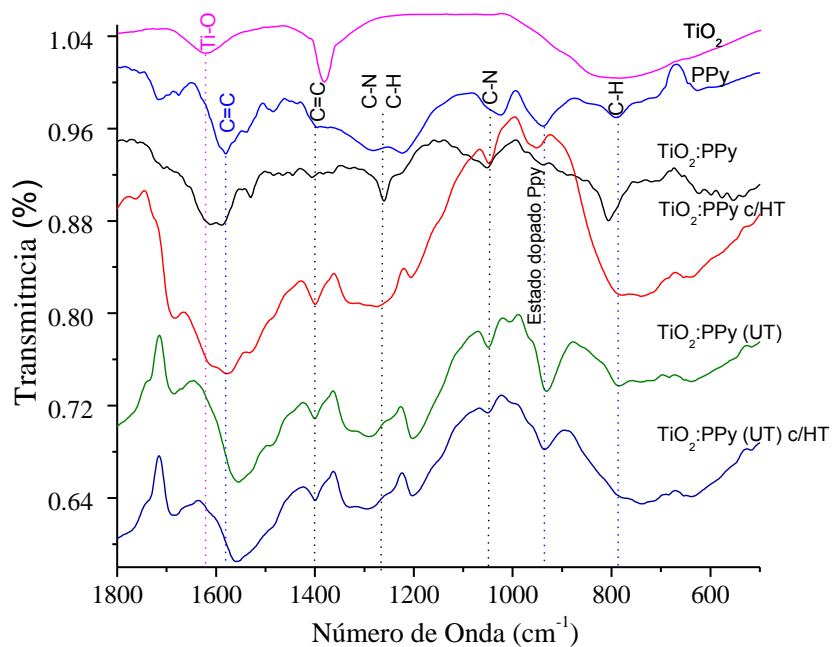


Figura 3.6. Espectros de FT-IR de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a dos condiciones de trabajo: baja temperatura ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ ) y bajo una acción ultrasónica ( $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT)). Los espectros de  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  c/TH y  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) c/TH corresponden a los compuestos con tratamiento hidrotermal.

Tabla 3.2. Número de onda y asignación de bandas IR tomadas de referencias del PPy [70-74] comparado con las bandas IR de los nanocompuestos híbridos.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) y asignación de bandas IR de polipirrol tomadas de referencias [70-74].	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )				
	PPy	Compuestos híbridos TiO <sub>2</sub> :PPy			
		TiO <sub>2</sub> :PPy	c/TH	UT	UT c/TH
	1714	1714	1683	1685	1685
<b>1636.3</b> , N-H doblamiento en el plano		1614	1606		
<b>1560</b> , C=C estiramiento antisimétrico	1581	1585	1581	1556	1560
<b>1544, 1541.6, 1529</b> C=C estiramiento antisimétrico	1539	1529	1527		
<b>1470, 1455.6, 1446</b> C=C estiramiento simétrico	1485			1485	1485
		1406	1400	1402	1400
			1325	1328	1330
<b>1300, 1296.1, 1284</b> C-N y N-H vibración de deformación	1284		1276	1288	1288
		1259			
	1222		1207	1201	1201
<b>1175</b> , C-N vibración de estiramiento					
<b>1164.2</b> , C-C vibración de estiramiento					
<b>1144, 1134</b> , N=Q=N (Q se refiere a los anillos de pirrol)					
<b>1042</b> , C-C vibración de estiramiento		1051	1047	1049	1051
<b>1030, 1034.5</b> , C-H vibración de deformación y doblamiento fuera del plano	1022			1004	1002
<b>964, 963.7</b> , estado dopado del PPy		945	950		
	939				933

<b>916, 893.9, 887</b> , estado dopado del PPy				929	
<b>790</b> , C-H vibración de deformación y balanceo		808			
<b>786.8</b> , C-C vibración de estiramiento	786		781	786	781
			734		736
	707	707			
<b>680, 667.8</b> , C- H doblamiento fuera del plano	630	624	636	642	640

### 3.1.4 Absorción óptica y estabilidad térmica de los compuestos híbridos por espectroscopia UV-Visible y análisis termogravimétrico, respectivamente.

La absorción óptica de los compuestos híbridos se realizó en el rango de longitud de onda de 300 nm a 1100 nm. En la Figura 3.6 se presentan los espectros de los compuestos híbridos TiO<sub>2</sub>:PPy y TiO<sub>2</sub>:PPy (UT). Estos compuestos tienen espectros similares y presentan dos bandas de absorción en  $\lambda = 280$  nm y en  $\lambda = 680$  nm. Los compuestos con tratamiento hidrotermal, también presentan espectros similares aquellos sin tratamiento (Figura 3.7). En la misma figura, se incluyen los espectros del TiO<sub>2</sub> y del PPy para modos de comparación. El TiO<sub>2</sub> absorbe en la región ultravioleta, abajo de 380 nm con un máximo de absorción en  $\lambda_{\text{max}} = 280$  nm, mientras que el PPy absorbe arriba de 600 nm con mayor absorción en la región infrarroja, el cual se esperaría que absorbiera entre 450-600 nm [60]. Los espectros de absorción de los compuestos, con y sin tratamiento hidrotermal, presentan dos máximos de absorción a 680 nm y a 280 nm, correspondientes a la absorción del PPy y del TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Al comparar los espectros de los compuestos con el espectro del TiO<sub>2</sub>, se observa que la absorción inicia a longitudes de onda mayores (corrimiento hacia el infrarrojo), indicativo de que los compuestos absorben en un intervalo más amplio del espectro, es decir, existe mayor recolección/almacenamiento de luz (harvesting energy) [61]. Este mismo corrimiento se ha observado en compuestos sintetizados de manera in-situ, los cuales presentan una mayor habilidad para la absorción de fotones [16].

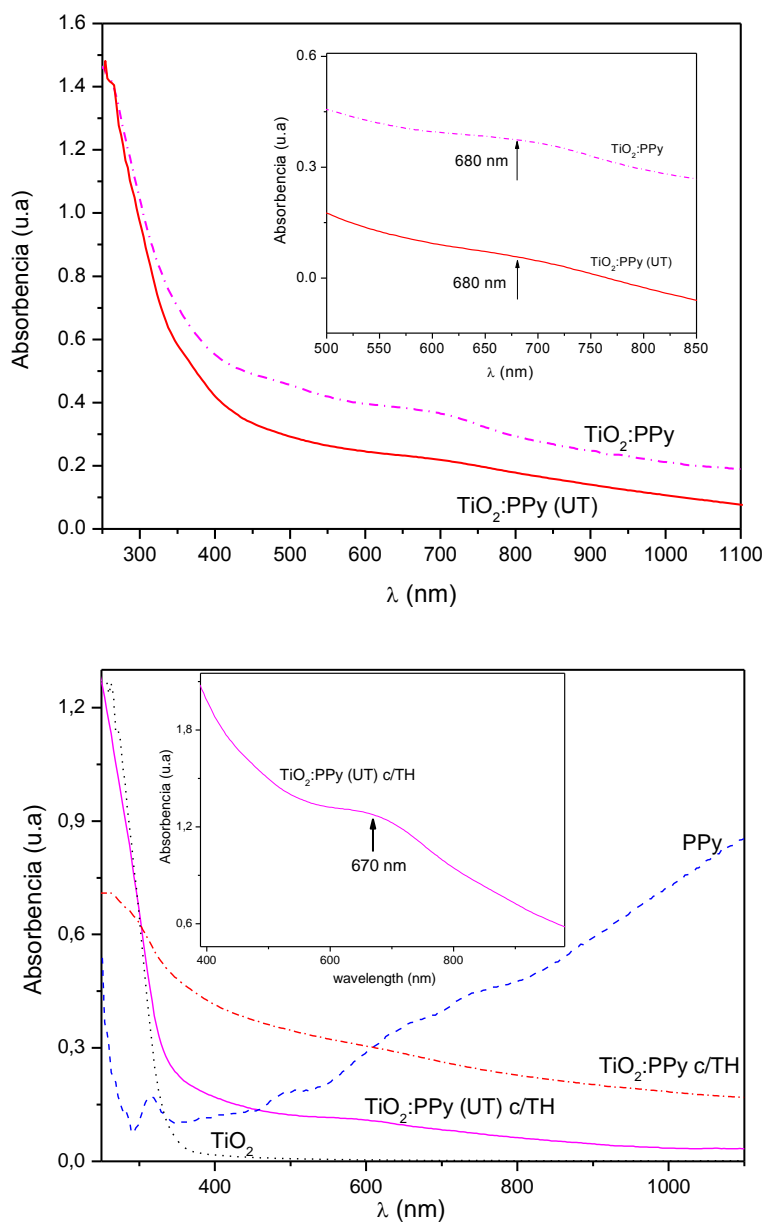


Figura 3.7 Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura ( $\text{TiO}_2$ :PPy) y bajo una acción ultrasónica ( $\text{TiO}_2$ :PPy (UT)) sin y con tratamiento hidrotermal. Los espectros de absorción del  $\text{TiO}_2$  y PPy también son incluidos como referencias.



Por otro lado, tanto el PPy [63] como el TiO<sub>2</sub> [60, 64] presentan transición directa, por lo que esta transición se tomó como referencia para calcular el Eg de los compuestos. Además, los valores obtenidos para transición electrónica indirecta resultan incongruentes, ya que el resultado de Eg es negativo o cercano a cero (ver Figura A.13 del apéndice A). En la Figura 3.8 se presentan los gráficos de  $h\nu$  vs.  $(\alpha d * h\nu)^2$  de los compuestos sin y con tratamiento hidrotermal para una transición directa.

$$\alpha(\nu) = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

$\alpha(\nu)$  = Coeficiente de absorción

A = Constante

$h$  = Constante de Plank

$\nu$  = Frecuencia de la luz incidente

Eg = Band gap del semiconductor

$n$  = toma el valor de 0.5 y 2 para transiciones directas e indirectas, respectivamente

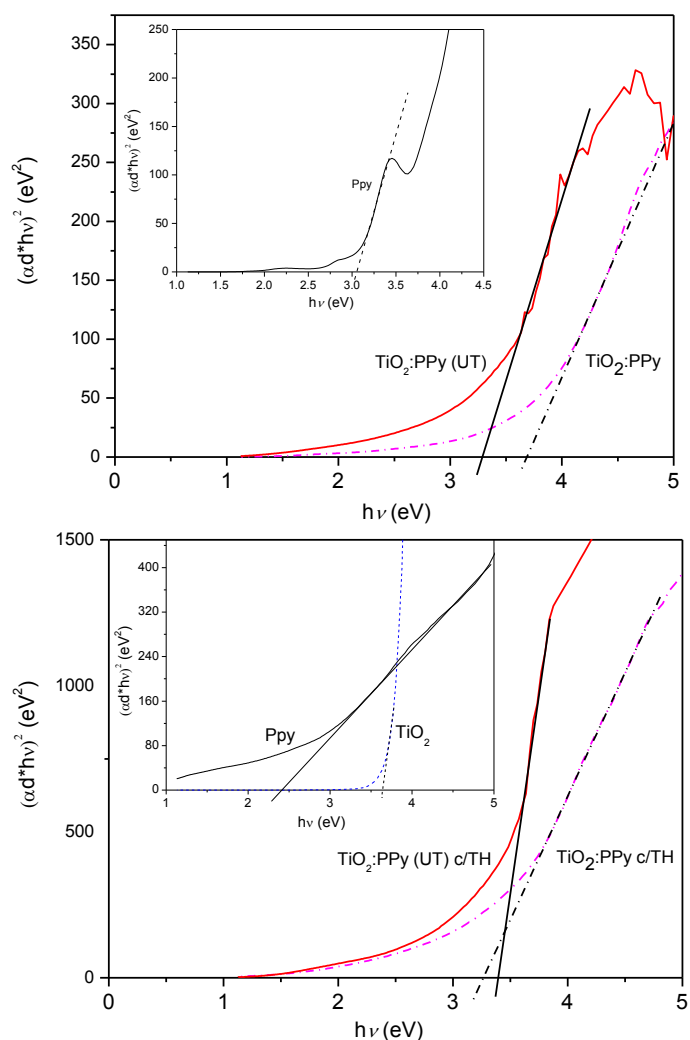


Figura 3.8. Curvas de  $(\alpha d \cdot hv)^2$  vs.  $h\nu$  de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura ( $\text{TiO}_2:\text{PPy}$ ) y bajo una acción ultrasónica ( $\text{TiO}_2:\text{PPy (UT)}$ ) sin y con tratamiento hidrotermal.

En la Tabla 3.3 se presentan los valores de  $E_g$  obtenidos a partir de la ecuación 3.2 [63,65], primero se graficó  $(\alpha d \cdot hv)^2$  vs  $h\nu$  (Fig. 3.8), después se trazó una tangente a la curva, para finalmente encontrar la intersección con el eje x para obtener el valor aproximado de  $E_g$  [53,65]. El  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  y del PPy se presenta por separado para modos de comparación. De acuerdo con los resultados, el  $\text{TiO}_2$  presenta un  $E_g$  de 3.64 eV y el polipirrol de 2.4 eV, los cuales son similares a los valores reportados en la literatura [37,60].

Para el caso de los compuestos se observa lo siguiente: El  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  amorfo presenta un  $E_g$  de 3.6 eV similar al  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$ , mientras que el compuesto cristalino con tratamiento hidrotermal ( $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$ ) tiene un  $E_g$  de 3.26 eV. Es decir, con el tratamiento hidrotermal el límite de absorción del compuestos se desplaza a longitudes de onda largas (región infrarroja), por lo que se disminuye 0.3 eV el valor de  $E_g$  del compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ . Los compuestos cristalino  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT)}$  y  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$  presentan valores de  $E_g$  muy similares (3.3 eV y 3.38 eV), indicativo de que el tratamiento hidrotermal no influye significativamente en el valor de  $E_g$ . Esto indica que cristalinidad inducida por el tratamiento hidrotermal o por la acción de ultrasonido no modifica significativamente el valor de  $E_g$  en los compuestos híbridos. Sin embargo, los valores son menores comparados con el  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  cristalino.

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor ampliamente utilizado en celdas solares fotoelectroquímicas debido a su amplio  $E_g$  (3.2 eV- 3.6 eV) [55]. Este material ha sido sensibilizado, con tintes o semiconductores inorgánicos con un  $E_g$  pequeño, para disminuir su valor del  $E_g$ . Por ejemplo; se ha utilizado alúmina con una razón molar de 0.25 y el valor de  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  disminuyó de 3.2 eV a 3 eV, o bien, de 3.2 eV a 2.875 eV a una razón molar de 0.11 [61]. También, Zhifeng Liu reporta una reducción del band gap de 3.28 eV a 2.82 eV al dopar el  $\text{TiO}_2$  con 20% de Vanadio [64], por lo que la absorción de fotones es más eficiente a longitudes cerca de la región visible [61,64]. Esto da lugar a concluir que el polipirrol actúa como material sensibilizador del  $\text{TiO}_2$  en los compuestos híbridos cristalinos.

Por otro lado, la estabilidad térmica de los compuestos híbridos se determinó a partir del análisis de termogravimetría (Figura 3.9a). En los termogramas de todos los compuestos se observa que la pérdida de masa ocurre en tres etapas. La primera etapa está entre 30 °C y 100 °C con una pérdida de masa del 5% al 12%, la cual puede deberse al remanente/residuo de agua utilizada como solvente en la síntesis. La segunda, inicia a partir de 200 °C con una pérdida de masa del 16 al 26% y la tercera, arriba de 600 °C con 16 % en pérdida de masa, indicativo de una degradación completa del compuesto.

El comportamiento del perfil termogravimétrico depende, tanto las condiciones de síntesis (baja temperatura o ultrasonido), como del tratamiento hidrotermal. El  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  amorfo es el menos estable comparado con el  $\text{TiO}_2\text{:PPy c/TH}$  cristalino. Por otro lado, el  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT)}$  cristalino es ligeramente menos estable que el  $\text{TiO}_2\text{:PPy (UT) c/TH}$ . En ambos compuestos, el tratamiento hidrotermal mejoró la estabilidad térmica de los compuestos posiblemente debido a la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  o a la fuerte interacción electrostática con los grupos funcionales del PPy.

De acuerdo a los gráficos de la derivada de la pérdida de masa (Figura 3.9b), los compuestos que tienen un tratamiento hidrotermal presentan un máximo en el intervalo de 400 a 650 °C con una pérdida de masa del 20 al 26 %. Este mismo máximo está presente en el PPy con tratamiento hidrotermal aunque no es un pico tan definido, con una pérdida de 10% (ver gráfico A.8b del apéndice A), indicativo de una degradación lenta del polipirrol

en el compuesto, en contraste con el PPy sin tratamiento hidrotérmal que presenta una “banda” muy ancha en esta zona correspondiente a un alto porcentaje de degradación de material (42%).

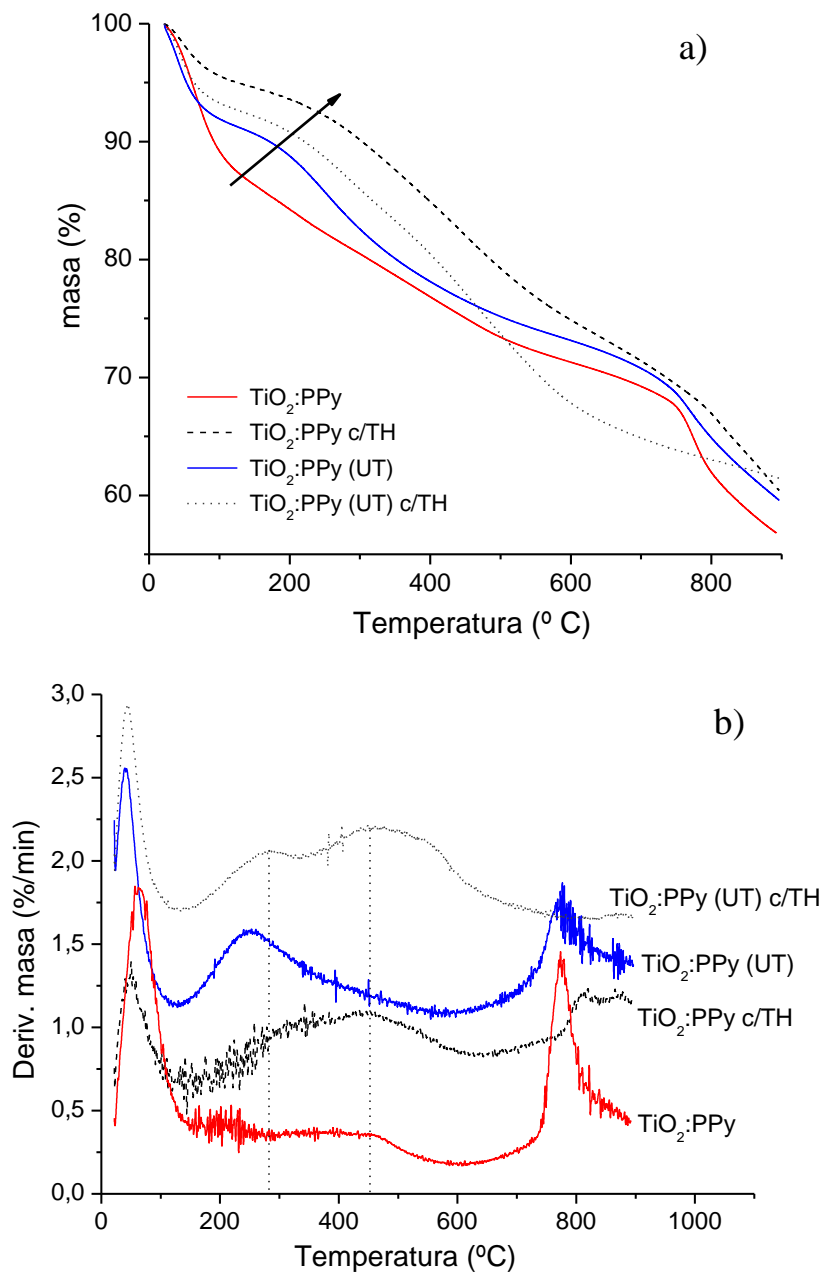


Figura 3.9. Gráficos de TGA de los compuestos híbridos sintetizados simultáneamente a baja temperatura ( $\text{TiO}_2$ :PPy) y bajo una acción ultrasónica ( $\text{TiO}_2$ :PPy (UT)) sin y con tratamiento hidrotérmal.

En la Tabla 3.3 se presentan las temperaturas obtenidas de los termogramas de la derivada de pérdida de masa. De la tabla se puede ver que los compuestos cristalinos con tratamiento hidrotermal (TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH y TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH) presentan mayor pérdida de masa en el intervalo de 400 a 650 °C comparado con los compuestos sin tratamiento hidrotermal (TiO<sub>2</sub>:PPy y TiO<sub>2</sub>:PPy (UT)).

Tabla 3.3 Valores de Band Gap y temperaturas de degradación de los compuestos sintetizados simultáneamente a baja temperatura y en ultrasonido sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal. Además se presentan los valores del PPy y TiO<sub>2</sub> como referencia.

Muestra	Eg (eV)	Máximos de temperatura de la derivada (°C)	% de pérdida de masa
PPy (UT)	<b>3.1</b>	43,187,600	3, 10, 42
PPy (UT) c/TH	<b>2.4</b>	33, 179, 448	3, 10, 21
TiO <sub>2</sub> (UT) c/TH	<b>3.64</b>	----	-----
TiO <sub>2</sub> :PPy	<b>3.6</b>	65, 459, 773	12, 16, 16
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH</b>	<b>3.26</b>	<b>48, 320, 447, 813, 870</b>	<b>5, 20, 14</b>
TiO <sub>2</sub> :PPy (UT)	<b>3.3</b>	40, 250, 772	8, 18, 16
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH</b>	<b>3.38</b>	<b>43, 283, 475</b>	<b>7, 26, 5</b>

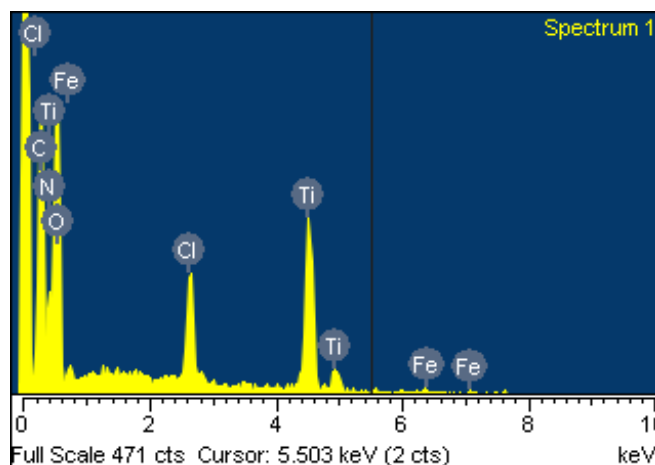
### 3.1.5 Análisis Elemental de los compuestos híbridos por EDS.

El análisis elemental se realizó sólo a los compuestos híbridos con tratamiento hidrotermal (TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH, TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH) con la finalidad de determinar el porcentaje atómico y estimar el porcentaje del TiO<sub>2</sub> y del PPy en el compuesto. Para esto, se prepararon pastillas del compuesto híbrido en polvo, los cuales se colocaron en soportes de cobre, sin poner ningún recubrimiento de oro. Las mediciones se realizaron en diferentes zonas con un mapeo general o puntal. La medición se realizó con un voltaje de 10 KV y acercamientos de 2500x en los compuestos y 10000x para el polipirrol.

En la Figura 3.10 se presenta el espectro de EDS y la tabla del porcentaje atómico de los elementos que constituyen a los compuestos híbridos  $\text{TiO}_2$ :PPy c/TH. En el espectro se observa los picos de difracción del titanio y del oxígeno que conforman el  $\text{TiO}_2$ , así como los picos del nitrógeno y del carbono que constituyen el polipirrol. También se presentan los picos de difracción del hierro y cloro del oxidante  $\text{FeCl}_3$ .

De acuerdo al análisis de EDS (ver tabla de la figura 3.10), existen algunos puntos importantes que se describen a continuación:

- a) los porcentajes atómicos de carbono, nitrógeno, titanio y oxígeno en el compuesto, varían dependiendo de la zona de medición en la muestra.
- b) el excedente del porcentaje atómico del carbono está entre el 15% al 40% por cada nitrógeno de un monómero de pirrol y el excedente del oxígeno es del 9% al 11% por cada titanio en el  $\text{TiO}_2$ . Estos remanentes de carbono y de oxígeno se pueden deber a los residuos del isopropóxido de titanio o de los subproductos generados en la reacción.
- c) Los porcentajes de hierro y cloro se pueden deber al remanente del cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ )



TiO <sub>2</sub> :PPy c/TH (SIOP4T)								
Elemento	ZONA 1 ESPECTRO 1*		ZONA 2 ESPECTRO 1†		ZONA 2 ESPECTRO 2†		ZONA 2 ESPECTRO 3†	
	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso
<b>C</b>	53.19	36.42	35.26	19.84	55.55	38.95	25.56	13.32
<b>N</b>	2.84	2.27	1.11	0.73	7.31	5.98	2.49	1.51
<b>O</b>	30.67	27.97	41.21	30.88	25.16	23.5	45.44	31.53
<b>Ti</b>	9.09	24.83	15.94	35.76	6.77	18.95	18.56	38.55
<b>Cl</b>	4.21	8.51	4.38	7.27	3.66	7.58	4.71	7.25
<b>Fe</b>	0	0	2.11	5.53	1.55	5.04	3.24	7.84

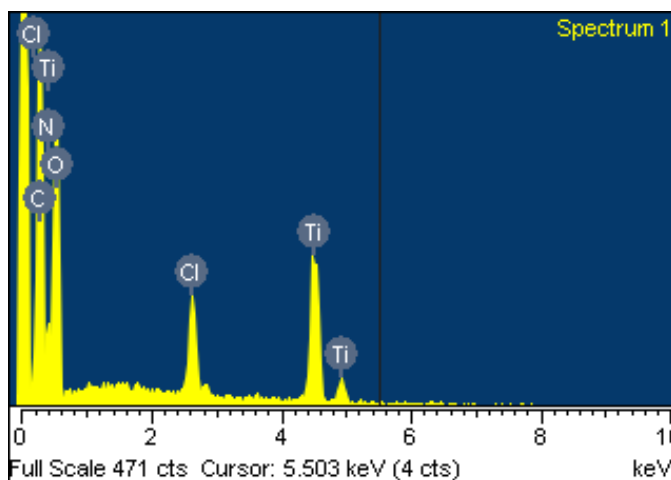
\* Mapeo General; † Medición en una Sección

Figura 3.10 Difractograma de EDS y tabla de los porcentaje atómicos en un mapeo general (\*) y medición en una sección específica (†) del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH

En la Figura 3.11 se presenta el espectro y la tabla de porcentaje atómico del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH. De igual manera se presentan los picos de difracción de los elementos del PPy y TiO<sub>2</sub> en el compuesto. A continuación se presentan los puntos importantes del análisis de EDS (ver tabla de la Figura 3.11):

- a) los porcentajes atómicos de carbono, nitrógeno, titanio y oxígeno en el compuesto, son similares en las diferentes zonas de medición en la muestra.
- b) el excedente del porcentaje atómico del carbono está entre el 13% al 36% por cada nitrógeno de un monómero de pirrol y el excedente del oxígeno es del 5% al 10% por cada titanio en el TiO<sub>2</sub>. Estos porcentajes son similares a los del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH, y de igual manera se puede ser debido a los residuos del isopropóxido de titanio.

c) Los porcentajes de hierro y cloro debido al remanente del cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) están en menor proporción que en los compuestos  $\text{TiO}_2$ :PPy c/TH.



<b>TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH (SIOPU2T)</b>								
<b>Elemento</b>	<b>ZONA 1 ESPECTRO 1</b>		<b>ZONA 2 ESPECTRO 1†</b>		<b>ZONA 2 ESPECTRO 2†</b>		<b>ZONA 2 ESPECTRO 3†</b>	
	<b>% Atómico</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Atómico</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Atómico</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Atómico</b>	<b>% Peso</b>
<b>C</b>	<b>41.26</b>	26.25	<b>34.47</b>	20.03	<b>45.16</b>	28.93	<b>43.84</b>	26.31
<b>N</b>	7.03	5.22	5.08	3.44	5.84	4.36	1.98	1.39
<b>O</b>	<b>35.8</b>	30.33	<b>39.76</b>	30.79	<b>32.91</b>	28.08	<b>34.35</b>	27.47
<b>Ti</b>	12.63	32.03	17	39.42	12.36	31.58	15.61	37.38
<b>Cl</b>	3.29	6.17	3.68	6.32	3.72	7.04	4.21	7.46

\* Mapeo General; † Medición en una Sección

Figura 3.11 Difractograma de EDS y tabla de los porcentaje atómicos en un mapeo general (\*) y medición en una sección específica (†) del compuesto  $\text{TiO}_2$ :PPy (UT) c/TH.



En la Tabla 3.4 se presentan los resultados de la masa de los compuestos híbridos con tratamiento hidrotermal. Los cálculos se hicieron tomando los porcentajes en masa de cada elemento obtenidos en el análisis de EDS y suponiendo una base de 100 g de muestra, los porcentajes en masa se convirtieron a moles de cada elemento. Después, tomando las relaciones molares de los compuestos formados (**4C:1N** para PPy y **1Ti:2O** para TiO<sub>2</sub>), se determinaron los moles de TiO<sub>2</sub>, PPy y de remanentes de los elementos C, O, Fe y Cl (es necesario tener en cuenta que los análisis de EDS son semi-cuantitativos, por lo que no es una medición muy exacta). Se observa que en el compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH, el TiO<sub>2</sub> está en mayor proporción (hasta en un ~64 g) que el polipirrol (hasta en un ~26 g). En el compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH, el TiO<sub>2</sub> también está en mayor proporción (hasta en un ~65 g) que el PPy (hasta en un ~23 g). Ambos compuestos contienen un 65% de TiO<sub>2</sub> y un 25% de PPy, que da una relación en masa aproximada de 1:2.5. Sin embargo, los compuestos obtenidos por acción de ultrasonido presentan una cantidad más homogénea de polipirrol y menor porcentaje de remanentes en el compuesto, indicativo de que los compuestos son más homogéneos comparados con los de la síntesis a baja temperatura.

Tabla 3.4 cantidad de masa de PPy, TiO<sub>2</sub> y de los remanentes de carbono y oxígeno en los compuestos híbridos, determinados a partir de los análisis de EDS. Considerando una masa inicial de 100 g.

<b>TiO<sub>2</sub>:PPy c/TH (SIOP4T)</b>				
Compuesto o Elemento	ZONA 1 ESPECTRO 1*	ZONA 2 ESPECTRO 1†	ZONA 2 ESPECTRO 2†	ZONA 2 ESPECTRO 3†
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	41.43	59.66	31.62	<b>64.32</b>
<b>PPy</b>	10.05	3.22	<b>26.48</b>	6.68
<b>C</b>	28.63	17.33	18.44	8.14
<b>O</b>	11.36	6.97	10.82	5.75
<b>Cl</b>	8.51	7.27	7.58	7.25
<b>Fe</b>	0	5.53	5.04	7.84
<b>TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH (SIOPU2T)</b>				
Compuesto o Elemento	ZONA 1 ESPECTRO 1	ZONA 2 ESPECTRO 1†	ZONA 2 ESPECTRO 2†	ZONA 2 ESPECTRO 3†
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	53.44	<b>65.77</b>	52.69	<b>62.37</b>
<b>PPy</b>	<b>23.11</b>	<b>15.23</b>	<b>19.31</b>	6.14
<b>C</b>	8.35	8.23	13.98	21.54
<b>O</b>	8.91	4.43	6.96	2.47
<b>Cl</b>	6.17	6.32	7.04	7.46

\* Mapeo General; † Medición en una Sección

### **3.2 Compuestos híbridos obtenidos bajo una acción ultrasónica para desarrollar dispositivos fotovoltaicos.**

De acuerdo a los resultados presentados hasta ahora, los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  y  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) con tratamiento hidrotérmal podrían formar una heterounión para una celda solar. Sin embargo, para este trabajo se utilizará el compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) c/TH debido a que son más homogéneos, con mayor dispersabilidad en medio acuoso o isopropanol y más procesable para realizar películas.

El dispositivo a desarrollar se presenta en la Figura 2.1 del capítulo 2. Para esto se prepararon y caracterizaron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y de compuesto, que se presentan a continuación.

#### **3.2.1 Películas delgadas de $\text{TiO}_2$ y de compuesto híbrido $\text{TiO}_2\text{:PPy}$ (UT) para fabricar dispositivos.**

Con el coloide de  $\text{TiO}_2$  y con el compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) c/TH dispersados en isopropanol, se obtuvieron películas delgadas por spin coating a diferentes velocidades. En la Figura 3.12 se presentan las imágenes de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  vistas mediante un microscopio OLYMPUS BX51 con cámara Infinity y con un objetivo de 20x. En la Figura 3.13 se presentan las imágenes correspondientes a los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) c/TH.

En la Tabla 3.5 se presentan las condiciones de depósito y el espesor de las películas. De acuerdo a las imágenes de las Figuras 3.12 y 3.13, las películas obtenidas a dos velocidades  $V_i=1000$  rpm y  $V_f=2500$  rpm presentan menos grumos y el compuesto híbrido está mejor dispersado sobre el sustrato. Con estas condiciones, el  $\text{TiO}_2$  presenta un espesor de  $\sim 200$  nm y el espesor del compuesto aproximadamente 80 nm (la medición del espesor se hizo con un perfilómetro TENCOR INSTRUMENTS ALPHA-STEP 100 del CIE-UNAM).

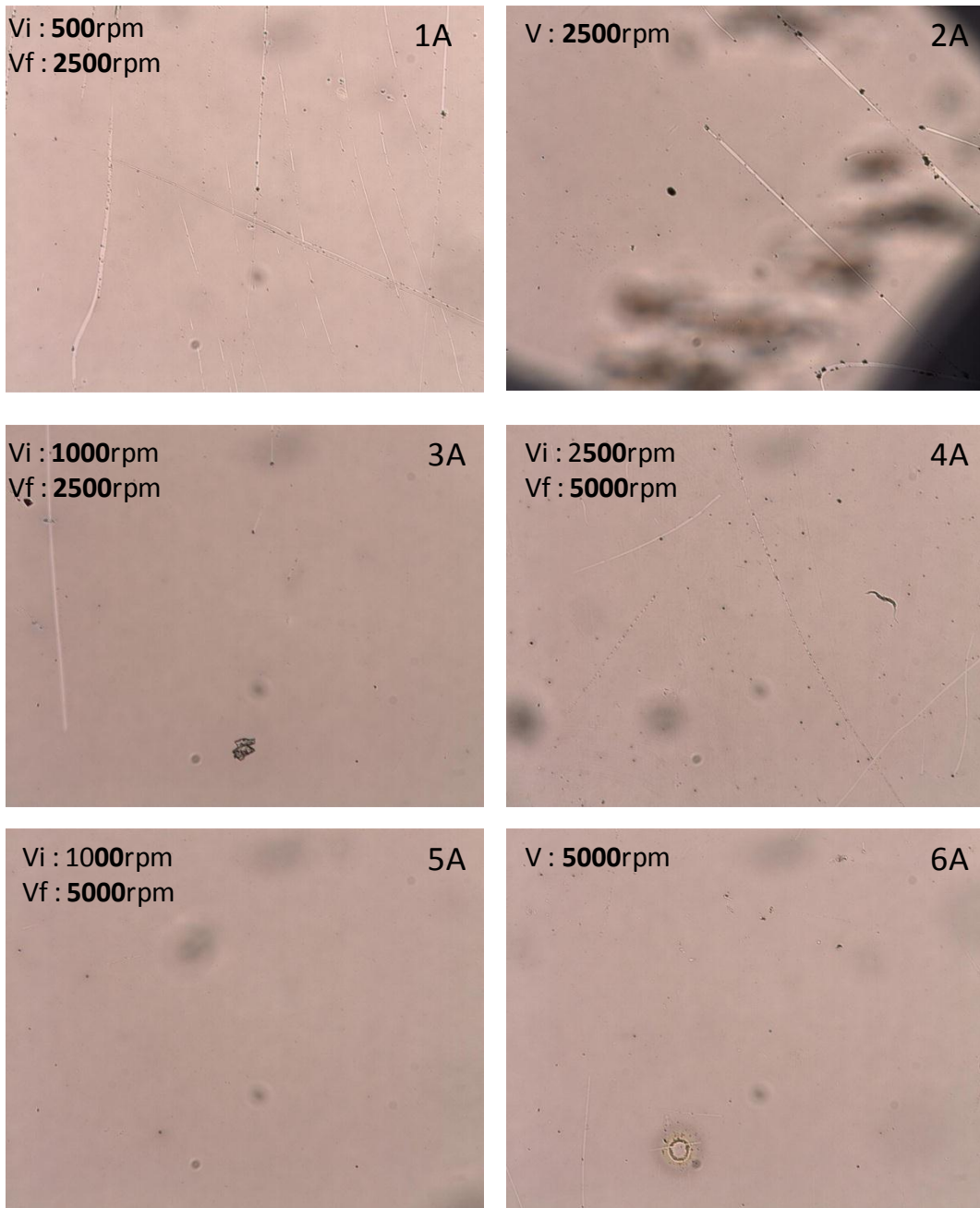


Figura 3.12. Fotografías vistas con un microscopio óptico de la superficie de películas de TiO<sub>2</sub> preparadas por spin coating a diferentes revoluciones por minuto.

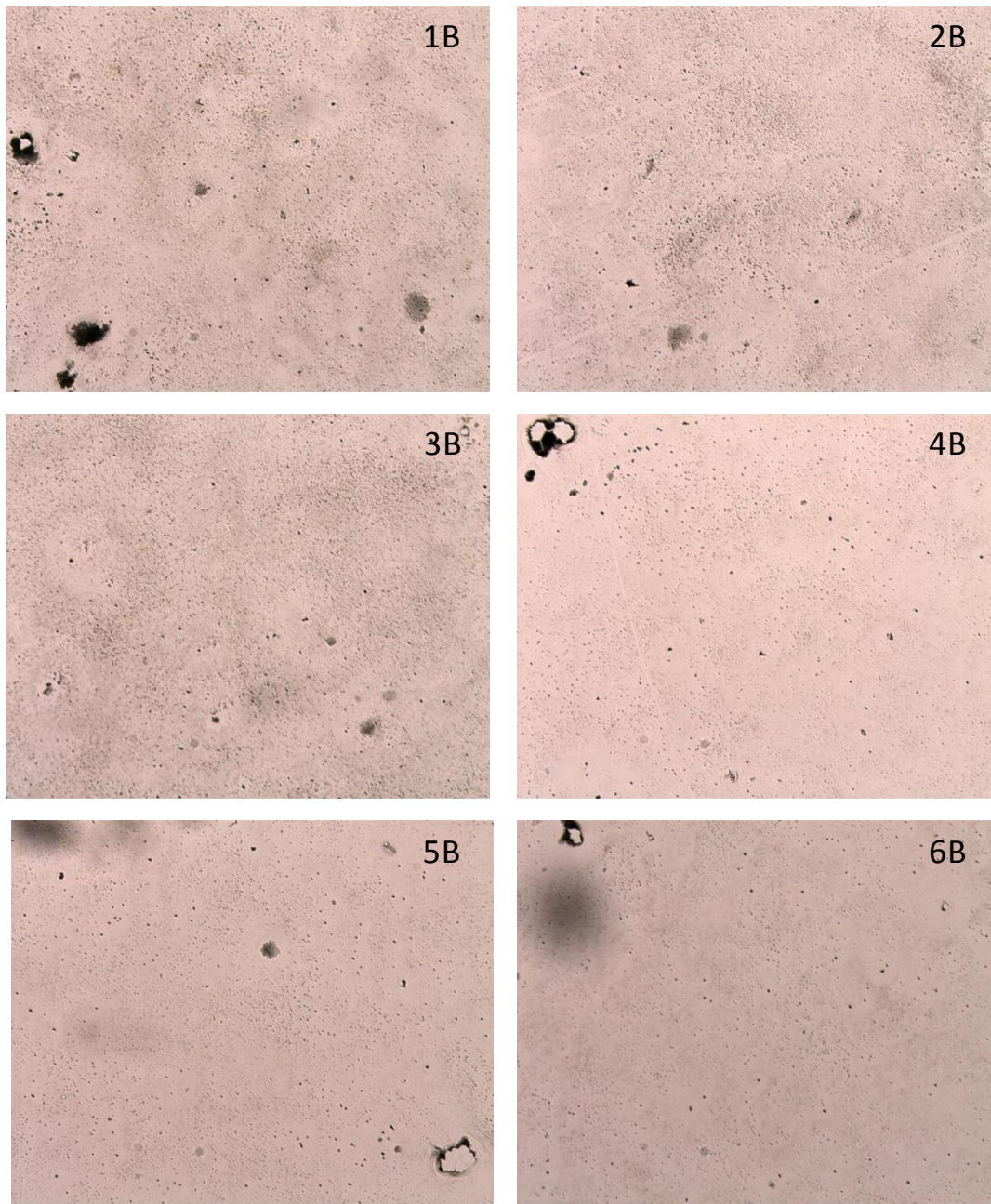


Figura 3.13 Fotografías vistas con un microscopio óptico de la superficie de películas del compuesto  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) c/TH preparadas por spin coating a diferentes revoluciones por minuto.

Las propiedades eléctricas se midieron por el método de dos puntas, para esto dos contactos metálicos de oro en forma de rectángulo fueron puestos sobre la superficie de la película. Entre estos dos contactos se aplicó un potencial en el intervalo de -10 a 10 V y se registró la intensidad de corriente de salida. En la Figura 3.14 se presentan los gráficos de intensidad de corriente vs. Potencial aplicado (I-V) de las películas. En todas las películas la intensidad de corriente es del orden de  $10^{-11}$  con un comportamiento lineal en función del potencial aplicado. Los resultados eléctricos obtenidos de los gráficos de la Figura 3.14, se presentan en la Tabla 1.

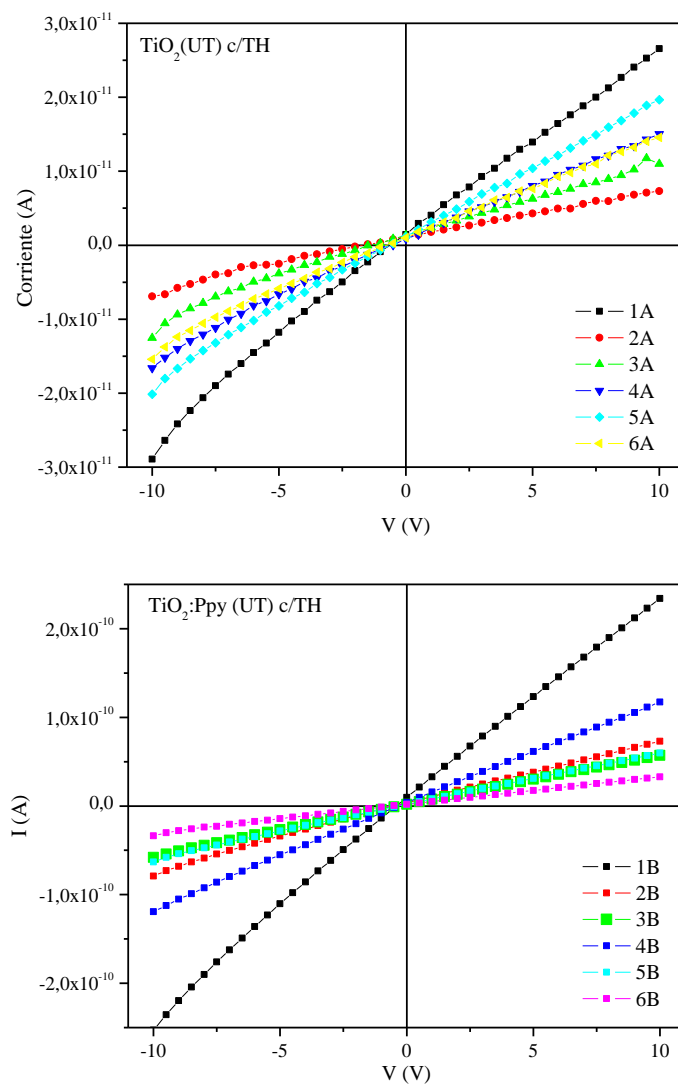


Figura 3.14 Curvas I-V de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2:\text{PPy} (\text{UT}) \text{ c/TH}$  .

Tabla 3.5 Condiciones de depósito de películas por spin coating de TiO<sub>2</sub> (UT) c/TH y del compuesto híbrido TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH. Resistencia por cuadro (R<sub>□</sub>), resistividad (ρ) y conductividad (σ).

Muestra	Película	Velocidad (rpm) y tiempo (s) de deposito	Espesor (nm)	R x10 <sup>11</sup> (Ω)	R <sub>□</sub> x10 <sup>11</sup> (Ω/□)	ρ x10 <sup>6</sup> (Ω cm)	σ x10 <sup>-7</sup> (S/cm)
PPy (UT) c/TH	1P						
TiO <sub>2</sub> (UT) c/TH	1A (PTI1)	Vi=500; t=30 Vf=2500; t=60	46.7	3.46	4.16	1.94	4.64
	2A (PTI2)	Vi=2500; t=60	39.8	12.4	15.5	6.18	1.34
	<b>3A (PTI3B)</b>	<b>Vi=1000; t=30 Vf=2500; t=60</b>	<b>209.8</b>	<b>14.2</b>	<b>23.6</b>	<b>49.5</b>	<b>0.297</b>
	4A (PTI4B)	Vi=2500; t=30 Vf=5000; t=60	104.2	2.65	3.54	3.68	1.07
	5A (PTI5B)	Vi=1000; t=30 Vf=5000; t=60	99.4	4.83	6.44	6.40	1.42
	6A (PTI6B)	Vi=5000; t=60	49.8	7.27	10.9	5.43	1.87
TiO <sub>2</sub> :PPy (UT) c/TH	1B (PTP1B)	Vi=500; t=30 Vf=2500; t=60	381.5	0.463	0.694	2.65	4.12
	2B (PTP2B)	Vi=2500; t=60	81	1.35	1.85	1.50	6.63
	<b>3B (PTP3B)</b>	<b>Vi=1000; t=30 Vf=2500; t=60</b>	<b>78</b>	<b>1.80</b>	<b>2.25</b>	<b>1.75</b>	<b>5.84</b>
	4B (PTP4B)	Vi=1000; t=30 Vf=5000; t=60	52.1	0.876	1.09	0.571	17.9
	5B (PTP5B)	Vi=2500; t=30 Vf=5000; t=60	97.8	1.73	2.16	2.11	4.86
	6B (PTP6B)	Vi=5000; t=60	124	2.69	3.77	4.67	1.83

### 3.3 Evaluación eléctrica de los compuestos de TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH en un dispositivo.

Para la evaluación eléctrica se prepararon dispositivos (ITO/TiO<sub>2</sub>/compuesto híbrido/Au) como los mostrados en la Figura 2.1 del Capítulo 2. Sin embargo, estos dispositivos solo presentaron un comportamiento óhmico (corto circuito) en las curvas I-V (no mostradas aquí), posiblemente a la difusión de oro hacia el ITO debido a la porosidad de película de TiO<sub>2</sub> y al espesor delgado del compuesto híbrido (~80 nm). Además, las películas del compuesto se prepararon por spin coating y posiblemente la concentración final del compuesto en la película no fue suficiente para evaluar su respuesta eléctrica. Por lo tanto, se cambió el diseño del dispositivo utilizando la concentración inicial del compuesto TiO<sub>2</sub>:PPy (65:25), estimada por EDS. El dispositivo consistió del compuesto híbrido infiltrado en una malla (gasa de 2.5 cm x 2.5cm) ensandwichados entre dos sustratos de ITO [62]. Primero, se sumergió la gasa en el compuesto híbrido en solución por unos 10 segundos, solo asegurándose de que la gasa quedara saturada con la solución. Posteriormente, el compuesto impregnado en la gasa se dejó secar y se colocó entre dos sustratos de vidrio recubiertos de ITO y se aseguraron con dos clips (binder clips). La respuesta eléctrica de estos dispositivos se presenta en la sección A.4 del apéndice A. Estos dispositivos mostraron una baja rectificación, tanto en iluminación, como en oscuridad. Sin embargo, la intensidad de corriente en iluminación es mayor en condiciones de iluminación. Es decir, solo presentan fotosensibilidad, pero no efecto fotovoltaico (Figura A.13a del apéndice A). Esto no concuerda con lo reportado por Jeong-Don Kwon, ya que obtuvo un dispositivo de TiO<sub>2</sub>:PPy con eficiencia de 0.015% [18], por lo que es necesario continuar con el estudio de esta heterounión (TiO<sub>2</sub>:PPy), para determinar las variables que influyen en la respuesta fotovoltaica.

Por lo tanto, para evaluar el comportamiento eléctrico del compuesto se incorporó en un dispositivo fotovoltaico ampliamente estudiado basado en poli-3 (hexiltiofeno), P3HT (ver estructura en la Figura 2.2 del capítulo 2). A continuación se presentan los resultados de las curvas I-V de los dispositivos fabricados, en el intervalo de -1 a 1 V.

#### 3.3.1 Respuesta de Intensidad de corriente-Potencial en oscuridad e iluminación.

La Figura 3.15 presenta las curvas de I-V en oscuridad de tres dispositivos basados en ITO/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:PPy(UT)/P3HT/Au. También se presentan los resultados de un dispositivo sin compuesto (ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Au) como referencia (CR). En todos los dispositivos, la intensidad de corriente presenta un comportamiento rectificador en el intervalo de -0.3 a 1 Volt y potenciales más negativos (-1 V a -0.3) la corriente tiende a aumentar. Comparando los resultados de los dispositivos con compuesto híbrido (C1-C3) y

sin compuesto (CR), se puede observar que la intensidad de corriente es mayor a potenciales positivos ( $> 0.5$  eV) en los dispositivos C2 y C3.

Al exponer los dispositivos a una intensidad de luz de  $100 \text{ mW/cm}^2$  con un simulador solar (Oriel 68820 universal Power Supply (400-1000w)), se puede observar un desplazamiento de la corriente hacia potenciales más positivos, indicativo de un efecto fotovoltaico. Sin embargo, en los dispositivos con compuesto (C1-C3) la intensidad de corriente a corto circuito ( $I_{sc}$  a  $V=0$ ) es menor comparada con la  $I_{sc}$  del dispositivo de referencia (CR). Asimismo, el potencial a circuito abierto ( $V_{oc}$  a  $I=0$ ) también es más pequeño.



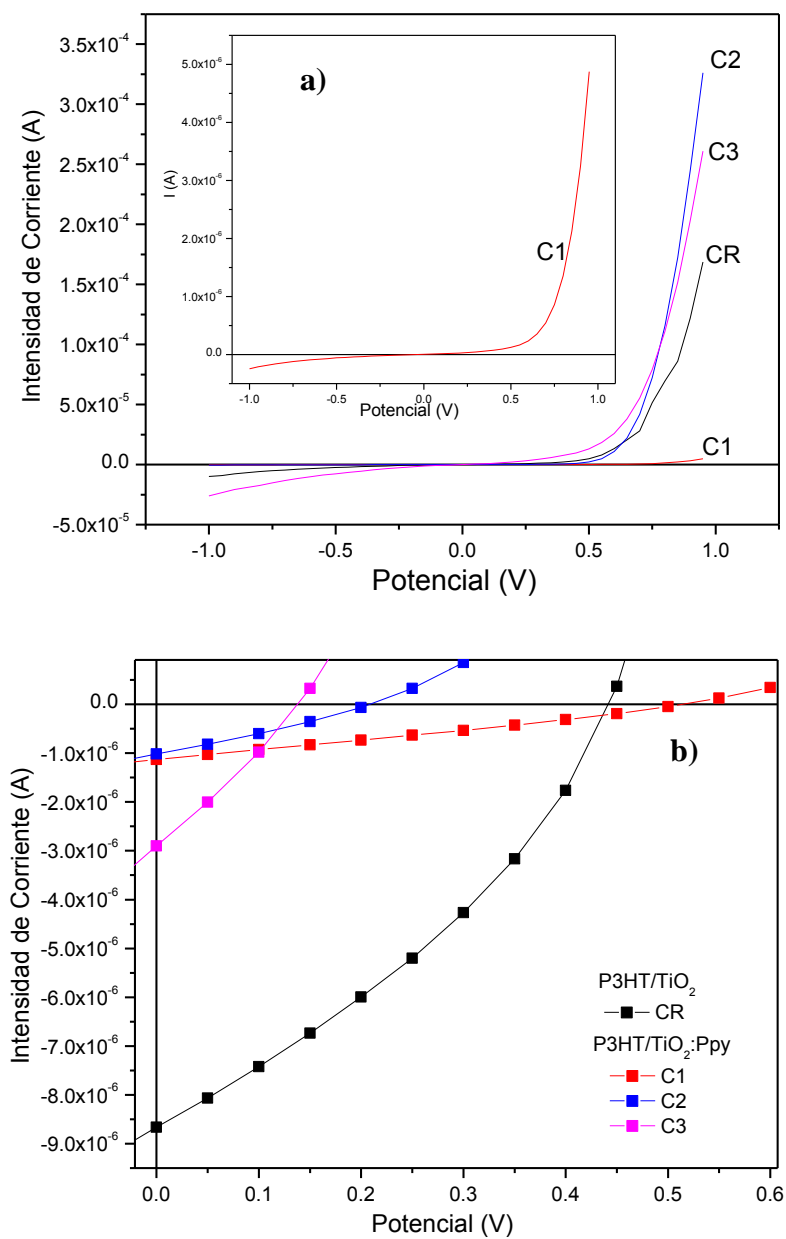


Figura 3.15. Curvas I-V de los dispositivos en oscuridad (a) y en iluminación (b).

En la Tabla 3.6 se presentan algunos parámetros eléctricos de los dispositivos, medidos en oscuridad y en iluminación. Los parámetros en oscuridad incluyen la altura de la barrera ( $\phi$ ), densidad de corriente de saturación inversa ( $J_0$ ), resistencia en serie ( $R_s$ ) y factor de rectificación del diodo (FR) se obtuvieron a partir de las siguientes ecuaciones:

Altura de la barrera ( $\phi$ ),

$$\phi_b = -\frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_0}{aA^{**}T^2}\right) \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde,

$\phi_b$ = altura de la barrera (eV)

K= constante de Boltzman ( $1.381 \times 10^{-23}$  CV/K)

T= temperatura absoluta (K)

q= carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C)

$I_0$ = corriente de saturación inversa (A)

a= área del contacto ( $\text{cm}^2$ )

$A^{**}$ = constante de Richardson modificada ( $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ )

La densidad de corriente de saturación ( $J_0$ ) y el factor de idealidad del diodo (n) se obtuvieron a partir de la ecuación del diodo:

$$I_d = I_0(e^{qV_d/\eta KT} - 1) \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde, el subíndice  $d$  de los parámetros significa en condiciones de oscuridad. Aplicando logaritmo natural,

$$\ln I_d = \ln I_0 + \frac{1}{n} \frac{qV_d}{KT} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Por lo que, al graficar  $\ln I_d$  vs.  $qV_d/KT$ , se obtiene  $\ln(I_0)$  corresponde a la ordenada al origen y  $1/n$  corresponde a la pendiente. Finalmente, la corriente de saturación se divide entre el área del dispositivo para tener la densidad de corriente reportada.

La resistencia en serie ( $R_s$ ) se determinó a partir de la curva de ajuste (teórica) obtenida con los datos de  $I_0$  y de n. Esta curva se sobrepuso con la curva experimental, para determinar la diferencia de voltajes ( $\Delta V$ ) a diferentes corrientes dadas. Finalmente, se graficó  $\Delta V$  vs. Intensidad de corriente, para obtener la pendiente resultante, la cual es el valor de la resistencia en serie.

El factor de rectificación (FR  $\pm 1V$ ), es el cociente de la intensidad de corriente correspondiente a +1V entre la intensidad de corriente a -1V. Entre más grande sea este valor mayor es la rectificación.

Los parámetros del dispositivo en iluminación son voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente a corto circuito ( $I_{sc}$ ), eficiencia de conversión ( $\eta$ ) y factor de forma (FF).

Los valores de corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) y de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) se toman directamente de la gráfica de I-V del dispositivo en iluminación, tomando el siguiente criterio  $I=I_{sc}$  cuando  $V=0$  y  $V=V_{oc}$  cuando  $I=0$ .

El factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión ( $\eta$ ) se obtienen de las siguientes formulas:

$$FF = \frac{J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad Ec. 3.6$$

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \quad Ec. 3.7$$

Donde,

FF= Factor de llenado

$\eta$  = Eficiencia de conversión (%)

$P_0$ = Potencia de luz incidente ( $W/cm^2$ )

$J_{sc}$ = Densidad de corriente en corto circuito ( $A/cm^2$ )

$V_{oc}$ = Volteje de circuito abierto (V)

$J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}$ = Densidad de corriente y voltaje en la máxima potencia entregada.

De los parámetros en oscuridad presentados en la Tabla 3.6 se puede observar que la altura de la barrera y el factor de idealidad de los dispositivos no varían significativamente con respecto a los valores del dispositivo de referencia. Sin embargo, los parámetros en iluminación disminuyeron su valor, por ejemplo; la eficiencia de conversión es hasta un orden de magnitud menor que el valor del dispositivo de referencia. Esto puede deberse a una posible recombinación en la heterounión.

A pesar de la disminución de los parámetros fotovoltaicos de los compuestos comparados con los de la celda de referencia (CR) es importante resaltar lo siguiente:

- A. Las eficiencias obtenidas en este trabajo de investigación son ligeramente mayores a algunas celdas en forma planar reportadas en la literatura (Tabla A.2 del apéndice A) [75,77]. Por ejemplo; para la celda de referencia (TiO<sub>2</sub>/P3HT) se ha reportado una eficiencia de conversión de 0.01 % [75], mientras en este trabajo se obtuvo una eficiencia de 0.13%.
- B. La celda que contiene compuesto híbrido (TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>:PPy/P3HT) presenta una eficiencia de conversión similar (**0.016%**) y un mejor factor de llenado (**0.27**) a los obtenidos en una heterounión en volumen (TiO<sub>2</sub>:PPy) reportada en la literatura (0.015 % y 0.12, respectivamente) [18].

Tabla 3.6 Parámetros eléctricos en oscuridad y en iluminación de los dispositivos desarrollados.

Dispositivo	Oscuridad					Iluminación				
	$\phi$ (eV)	$J_0$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	n	$R_s(\Omega)$	FR ( $\pm 1V$ )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	FF	$\eta(\%)$	FR ( $\pm 1V$ )
<b>CR</b>	0.7774	0.950	4.69	----	18.43	0.4429	86.6	0.339	$1.30 \times 10^{-1}$	15.14
<b>C1</b>	0.8356	0.100	7.5	$1.28 \times 10^5$	23	0.51	11.3	0.278	$1.60 \times 10^{-2}$	1.5
<b>C2</b>	0.8269	0.140	4.79	$9.40 \times 10^3$	824.8	0.2059	10.14	0.282	$5.90 \times 10^{-3}$	14.9
<b>C3</b>	0.7389	4.210	4.8	262.9	11.14	0.138	29.06	0.246	$9.85 \times 10^{-3}$	3.63

## Capítulo 4

### Conclusiones

En este proyecto de tesis se prepararon compuestos híbridos poliméricos de dióxido de titanio con polipirrol mediante una síntesis simultánea, utilizando dos condiciones de trabajo: a baja temperatura y bajo una acción de ultrasonido, con la finalidad de caracterizarlos en un dispositivo fotovoltaico. Como conclusiones más relevantes se encuentran las siguientes:

- ✓ La morfología y cristalinidad de los compuestos híbridos dependen de las condiciones de la síntesis. Los compuestos híbridos sintetizados a baja temperatura, son completamente amorfos, mientras que los compuestos obtenidos por ultrasonido son cristalinos. La cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  en el compuesto se puede explicar con el efecto de cavitación acústica producido por las ondas de ultrasonido.
- ✓ El tratamiento hidrotérmal mejora considerablemente la estabilidad térmica y da cristalinidad a los compuestos sintetizados a baja temperatura.
- ✓ La síntesis ultrasónica es factible para obtener directamente  $\text{TiO}_2$  en fase cristalina anatasa en los compuestos de  $\text{PPy}:\text{TiO}_2$ . Esta cristalinidad se incrementa tan solo en un 25% con el tratamiento hidrotérmal.
- ✓ La síntesis en ultrasonido produce un compuesto híbrido con morfología homogénea. De hecho, las partículas permanecen en suspensión y no precipitan hasta por un par de meses, contrario al material obtenido de la síntesis a baja temperatura que se precipita completamente en pocos días.
- ✓ El material sintetizado en ultrasonido presentó mejores características de procesabilidad, principalmente para su depósito en forma de películas delgadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.
- ✓ Los dispositivos basados en los compuestos híbridos obtenidos por ultrasonido ( $\text{ITO}/\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT)/ $\text{ITO}$ ) presentaron mejor respuesta eléctrica, tanto en oscuridad, como en iluminación, que los compuestos híbridos obtenidos a baja temperatura. De hecho el compuesto obtenido por ultrasonido presenta mayor fotocorriente, indicativo de que las condiciones de preparación sí influyen en la respuesta eléctrica del dispositivo final.
- ✓ En los compuestos híbridos no se obtuvo efecto fotovoltaico ( $\text{ITO}/\text{TiO}_2:\text{PPy}$  (UT)/ $\text{ITO}$ ), solo se mejoró la intensidad de corriente en iluminación. Esto posiblemente debido a que la concentración de los componentes no es la adecuada.
- ✓ En un dispositivo fotovoltaico basado  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ , el compuesto híbrido obtenido por ultrasonido mejoró la intensidad de corriente (polarización directa y en condiciones de oscuridad). Pero bajo iluminación, los parámetros eléctricos decrecieron, posiblemente a la recombinación de portadores de carga en la heterounión.

**Trabajo futuro:**

- a) Encontrar la relación polímero:TiO<sub>2</sub> óptima para aplicación fotovoltaica.
- b) Determinar los parámetros que influyen en la respuesta fotovoltaica de los dispositivos basados en los compuestos híbridos.
- c) Sintetizar de manera in-situ compuestos poliméricos de TiO<sub>2</sub>:PPy utilizando las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

**Artículo enviado:**

1. M. C. Arenas, L. Fernando Rodríguez, Domingo Rangel, Omar Martínez-Álvarez, C. Martínez-Alonso, V.M. Castaño, Simple one-step ultrasonic synthesis of Anatase Titania/polypyrrole composites, enviado al Ultrasonics Sonochemistry (2012).

**Trabajos presentados en congresos:**

- a) “XXI International Materials Research Congress 2012” Cancun, Quintana Roo, Mexico Agosto de 2012 con título: “synthesis of polypyrrole/titania hybrid composites prepared simultaneously under sonication and growth of nanocrystal”, Luis F. Rodríguez-Núñez, M. C. Arenas, Hailin Hu, P. Salas, V. M. Castaño. Presentación de cartel
- b) “XX International Materials Research Congress 2011” Cancun, Quintana Roo, México Agosto de 2011, titulado: “Synthesis and characterization of polypyrrole/titania hybrid composites prepared simultaneously under sonication and cold conditions”, Luis F. Rodríguez-Núñez, M. C. Arenas, Hailin Hu, P. Salas, V. M. Castaño. Presentación oral
- c) Cátedra Nacional de Química CUMex “Mario Molina” 2011, presentado el trabajo: Desarrollo de heterouniones híbridas y sus aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, Luis Fernando Rodríguez-Núñez, Ma. Concepción Arenas-Arrocena, 12 de mayo de 2011 en el centro de congresos de la UAQ. Presentación de cartel
- d) Congreso interno del CFATA 2011 con el trabajo: Celdas solares híbridas: energía eléctrica limpia, llevado a cabo del 6 al 7 de junio de 2011 en el CAC de la UNAM campus Juriquilla. Luis Fernando Rodríguez Núñez, Ma Concepción Arenas Arrocena, Víctor Manuel Castaño Meneses y Hailin Zhao Hu. Presentación de cartel

---

---

## Bibliografía

- [1] B.R. Saunders, Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges, *Journal of Colloid and Interface Science* 369 (2012) 1–15.
- [2] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2011*.
- [3] Antonio Luque, Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 031301-031320.
- [4] Alexi C. Arango, Larry R. Johnson, Valery N. Bliznyuk, Zack Schlesinger, Sue A. Carter and Hans-H. Hörhold, Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solar Energy Conversion, *Advanced Materials* 12 (2000) 1689-1692.
- [5] Disponible en [http://es.wikipedia.org/wiki/Panel\\_fotovoltaico](http://es.wikipedia.org/wiki/Panel_fotovoltaico)
- [6] Yunfei Zhou, Michael Eck, Cong Men, Frank Rauscher, Phenwisa Niyamakom, Seyfullah Yilmaz, Ines Dumsch, Sybille Allard, Ullrich Scherf, Michael Kruger, Efficient polymer nanocrystal hybrid solar cells by improved nanocrystal composition, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 3227–3232.
- [7] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu, For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% , *Advanced Materials* 22 (2010) E135–E138.
- [8] Magdalena Skompska. Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synthetic Metals* 160 (2010) 1-15.
- [9] Hyunju Lee, Sungwon Kim, Won-Suk Chung, Kyungkon Kim, Donghwan Kim, Hybrid solar cells based on tetrapod nanocrystals: The effects of compositions and type II heterojunction on hybrid solar cell performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 446–452.
- [10] M. Gruber, B.A. Stickler, G. Trimmel, F. Schürer, K. Zojer, Impact of the alignment and morphology on the efficiency in inorganic-organic hybrid solar cells, *Organic Electronic* 11 (2010) 1999-2011.
- [11] Gur, I.; Fromer, N. A.; Chen, C. P.; Kanaras, A. G.; Alivisatos, A. P., Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Letters* 7 (2007) 409-414.
- [12] M. C. Arenas, H. Hu, J. A. del Río, M.E. Nicho, A. Sánchez, Electrical properties of porous silicon/polypyrrole heterojunctions, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2413-2420.
- [13] M. C. Arenas, H. Hu, J. A. del Río Morphology study of a hybrid structure based on porous silicon and polypyrrole, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 939* (2006) paper # 0939-O03-22 Materials Research Society in San Francisco California.
- [14] M. C. Arenas Arrocena, “Heterouniones de silicio poroso con polímeros conductores para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos”, tesis de doctorado, Posgrado en Ingeniería (Energía), UNAM, 2007.
- [15] Jonas Weickert, Ricky B. Dunbar y colaboradores, Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells, *Advanced Materials* 23 (2011) 1810-1828.

- [16] Huimin Jia, Weiwei He, Xuewu Chen, Yan Lei and Zhi Zheng, In-situ fabrication of chalcogenide nanoflake arrays for hybrid solar cells: the case of  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{poly}(3\text{-hexylthiophene})$ , *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 12824-12828.
- [17] Eugen Maier, Thomas Rath, Wernfried Haas, Oliver Werzer, Robert Saf, Ferdinand Hofer, Dieter Meissner, Olga Volobujeva, Sergei Bereznev, Enn Mellikov, Heinz Amenitsch, Roland Resel, Gregor Trimmel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1354–1361.
- [18] Jeong-Don Kwon, Pil-Ho Kim, Joong-Han Keum, Jeong Soo Kim, Polypyrrole/titania hybrids:synthetic variation and test for the photovoltaic materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 311–321.
- [19] Chetan Jagdish Bhongale, Mukundan Thelakkat, Efficient hybrid polymer/titania solar cells sensitized with carboxylated polymer dye, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 817–822.
- [20] Fang Deng, Yuexiang Li, Xubiao Luo, Lixia Yang, Xinman Tu, Preparation of conductive polypyrrole/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 395 (2012) 183–189.
- [21] Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Linhong Liang, Yuxiao Cheng, He Xu, Guoyue Shi, Litong Jin, Preparation and photoelectrochemical properties of a hybrid electrode composed of polypyrrole encapsulated in highly ordered titanium dioxide nanotube array, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8663–8667.
- [22] Tesis: “Síntesis Sonoquímica de  $\text{TiO}_2$  Y Estudio De Sus Propiedades Optoelectrónicas”, Leonardo González Reyes, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (pag. I a III)
- [23] Mingqing Wang, Xiaogong Wang, P3HT/ $\text{TiO}_2$  bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1782-1787.
- [24] Robert S. Loewe, Paul C. Ewbank, Jinsong Liu, Lei Zhai, and Richard D. McCullough, Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity, *Macromolecules* 34 (2001) 4324-4333.
- [25] Jeong-Don Kwon, Pil-Ho Kim, Joong-Han Keum, Jeong Soo Kim, Polypyrrole/titania hybrids:synthetic variation and test for the photovoltaic materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 311–321.
- [26] Y.-Y. Yu, W.-C. Chien, Y.-H. Ko, Y.-C. Chan, S.-C. Liao, Enhancement of photovoltaic performance in P3HT hybrid solar cell by blending colloidal  $\text{TiO}_2$  nanocrystal, *Current Applied Physics* (2012) *en prensa*.
- [27] Hyunju Lee, SungwonKim, Won-SukChung, KyungkonKim, DonghwanKim, Hybrid solar cells based on tetrapod nanocrystals: The effects of compositions and type II heterojunction on hybrid solar cell performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 446–452.



- [28] Stefan C. J. Meskers, Jens Hubner, Michael Oestreich and Heinz Bassler, Dispersive Relaxation Dynamics of Photoexcitations in a Polyfluorene Film Involving Energy Transfer: Experiment and Monte Carlo Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 9139-9149.
- [29] Principles of Polymerization, Fourth Edition. By George Odian, pag.1
- [30] Introduction to Physical Polymer Science, Fourth Edition By L.H. Sperling, (pag.783-786)
- [31] Síntesis y caracterización de compósitos nanoestructurados de PEDOT y PEDOP obtenidos por vía electroquímica y de autoensamble y compósitos de nanotubos de carbón forrados con PEDOT y PEDOP. Disponible en [http://www.ipicyt.edu.mx/storage-sipicyt/difusion/protocolo\\_manuel.pdf](http://www.ipicyt.edu.mx/storage-sipicyt/difusion/protocolo_manuel.pdf)
- [32] J. L. Bredas y G. B. Street, Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting polymers *Accounts of Chemical Research* 18 (1985) 309-315.
- [33] Tesis: “Investigación De Nuevos Materiales Conductores: Polipirrol Crecido En Polímeros Sulfonados”, Carmen Arribas Arribas, Instituto de Estructura de la Materia (pag.28-30)
- [34] Polymer Data Handbook. Copyright # 1999 by Oxford University Press, pag. 810
- [35] Polímeros conductores: síntesis, propiedades y Aplicaciones electroquímicas, Toribio Fernández Otero. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4 (2003) 2.
- [36] K.A. Malinger, A. Maguer, A. Thorel, A. Gaunand, J.- F. Hochepped, Crystallization of anatase nanoparticles from amorphous precipitate by a continuous hydrothermal process, *Chemical Engineering Journal* 174 (2010) 445-451.
- [37] Tesis: “Síntesis Sonoquímica de TiO<sub>2</sub> Y Estudio De Sus Propiedades Optoelectrónicas”, Leonardo González Reyes, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (pag. I-1 a I-3)
- [38] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S.-P. Hannula, Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO<sub>2</sub>) thin films prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5882–5886.
- [39] Estudio de las Reacciones de Hidrólisis y Condensación del Titanio en Presencia de Acetilacetona, Guzmán A. M. & Cols. *Revista Académica Colombiana de Ciencia* XXXI (2007) 529-536.
- [40] U.G. Akpan, B.H. Hameed, The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 1–11.
- [41] Sridhar Pilli, Puspendu Bhunia, Song Yan, R.J. LeBlanc, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, Ultrasonic pretreatment of sludge: A review, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 1–18.
- [42] Pavel E. Meskin, Felix Yu. Sharikov, Vladimir K. Ivanov, Bulat R. Churagulov, Yury D. Tretyakov, Rapid formation of nanocrystalline HfO<sub>2</sub> powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 439–443.
- [43] Yanqing Sun, Yuming Zhou, Zhiqiang Wang, Xiaoyun Ye, Structural and morphological transformations of Zn-Al layered double hydroxides through hydrothermal treatment, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6372–6377.

- [44] Shidong Ji, Yangang Zhao, Feng Zhang, Ping Jin, Direct formation of single crystal VO<sub>2</sub>(R) nanorods by one-step hydrothermal treatment, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 282–286.
- [45] Dispositivos Optoelectrónicos, José Ramón Sendra Sendra, 18 de abril de 2001, (pag. 21-22)
- [46] *Conjugated Polymers Processing and Applications*, Terje A. Skotheim and Jhon R. Reynolds (pag. 10-1)
- [47] Onsager, L. 1938. Initial recombination of ions. *Physical Review* 54 (1938) 554-557
- [48] J.M. Nel, C.M. Demanet, K.T. Hillie, F.D. Auret, H.L. Gaigher, Using scanning force microscopy (SFM) to investigate various cleaning procedures of different transparent conducting oxide substrates, *Applied Surface Science* 134 (1998) 22–30.
- [49] Yuang-Tung Cheng, Jyh-Jier Ho, Chien-Kun Wang, William Lee, Chih-Chiang Lu, Bao-Shun Yau, Jhen-Liang Nain, Shun-Hsyung Chang, Chiu-Cheng Chang, Kang L. Wang, Improvement of organic solar cells by flexible substrate and ITO surface treatments, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7606–7611.
- [50] Yun-Yue Lin, Tsung-Hung Chu, Shao-Sian Li, Chia-Hao Chuang, Chia-Hao Chang, Wei-Fang Su, Ching-Pin Chang, Ming-Wen Chu, and Chun-Wei Chen, Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3644–3649.
- [51] Jeong Ah Chang, Jae Hui Rhee, Sang Hyuk Im, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Sang Il Seok, Md. K. Nazeeruddin, and Michael Gratzel, High-performance inorganic-organic heterojunction solar cells, *Nano Letter* 10 (2010) 2609-2612.
- [52] M.C. Arenas, N.Mendoza, Hugo Cortina, M.E.Nicho, Hailin Hu, Influence of poly(3-octylthiophene) (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 29–33.
- [53] Jianguo Yu, Yaorong Su, Bei Cheng, Minghua Zhou, Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 (2006) 104–112.
- [54] S. Mahshid<sup>1</sup>, M. Sasani Ghamsari<sup>2</sup>, M. Askari<sup>1</sup>, N. Afshar, S. Lahuti, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 9 (2006) 65-68.
- [55] M.C. Carotta, S. Gherardi, C. Malagù, M. Nagliati, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, I.G. Lesci, Comparison between titania thick films obtained through sol–gel and hydrothermal synthetic processes, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8339–8344.
- [56] M. Ueda, Y. Uchibayashi, S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Okura, Hydrothermal synthesis of anatase-type TiO<sub>2</sub> films on Ti and Ti–Nb substrates, *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) 369–376.
- [57] Pavel E. Meskin, Felix Yu. Sharikov, Vladimir K. Ivanov, Bulat R. Churagulov, Yury D. Tretyakov, Rapid formation of nanocrystalline HfO<sub>2</sub> powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 439–443.

- [58] Jingjing Guo, Shenmin Zhu, Zhixin Chen, Yao Li, Ziyong Yu, Qinglei Liu, Jingbo Li, Chuanliang Feng, Di Zhang, Sonochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for use as photocatalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 1082-1090.
- [59] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J.Y. Hihn, Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells, *Bioelectrochemistry* 75 (2009) 148–157.
- [60] Eva H<sup>o</sup>akansson, Tong Lin, Hongxia Wang, Akif Kaynak, The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole, *Synthetic Metals* 156 (2006) 1194–1202.
- [61] E. Barajas-Ledesmaa, M.L. García-Benjume, I. Espitia-Cabrera, M. Ortiz-Gutiérrez, F.J. Espinoza-Beltrán, J. Mostaghimi, M.E. Contreras-García, Determination of the band gap of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of processing parameters, *Materials Science and Engineering B* 174 (2010) 71–73.
- [62] M. Ibrahim, M. Bassil, U. B. Demirci, T. Khoury, G. El Haj Moussa, M. El Tahchi, P. Miele, Polyaniline–titania solid electrolyte for new generation photovoltaic single-layer devices, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 1040–1044
- [63] V. Figá, Z. Essaidi, Influence of the electrodeposition conditions on the energetics of polypyrrole thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10 (2008) 3392–3397.
- [64] Zhifeng Liu, Jing Ya, Lei E, Ying Xin, Wei Zhao, Effect of V doping on the band-gap reduction of porous TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel route, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 277–281.
- [65] Chuen-Shii Chou, You-Jen Lin, Ru-Yuan Yang, Kuan-Hung Liu, Preparation of TiO<sub>2</sub>/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 31–42.
- [66] Abdeslam Et Taouil, Fabrice Lallemanda, Jean-Yves Hihna, Loïc Hallez, Virginie Moutarlier, Virginie Blondeau-Patissier, Relation between structure and ions mobility in polypyrrole electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation, *Electrochimica Acta* 58 (2011) 67–75.
- [67] Damian Kowalski, Mikito Ueda, Toshiaki Ohtsuka, The effect of ultrasonic irradiation during electropolymerization of polypyrrole on corrosion prevention of the coated steel, *Corrosion Science* 50 (2008) 286–291.
- [68] Hongxia Wang, Tong Lin, Akif Kaynak, Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties, *Synthetic Metals* 151 (2005) 136–140.
- [69] M. Marandia, S. Kallip, L. Matisen, J. Tamm, V. Sammelselg, Formation of nanometric polypyrrole films on Au (111): A STM, SEM and XPS study, *Synthetic Metals* 162 (2012) 162–170.
- [70] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng, Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1395–1405.
- [71] C. Zhang, Q. Li, J. Li, Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composite by in situ polymerization method, *Synthetic Metals* 160 (2010) 1699–1703.

- [72] Y. Jia, P. Xiao, H. He, J. Yao, F. Liu, Z. Wang, Y. Li, Photoelectrochemical properties of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays nanocomposite under visible light, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6627–6631.
- [73] J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, S. Hao, High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Journal Power Sources* 181 (2008) 172–176.
- [74] P. Dallas, D. Niarchos, D. Vrbanic, N. Boukos, S. Pejovnik, C. Trapalis, D. Petridis, *Polymer* 48 (2007) 2007–2013.
- [75] B. Reeja-Jayan, A. Manthiram, influence of polymer-metal interface on the photovoltaic properties and long-term stability of nc-TiO<sub>2</sub>-P3HT hybrid solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 907–914
- [76] Monica Lira-Cantu, Amine Chafiq, Jeremy Faissat, Irene Gonzalez-Valls, You hai Yu, Oxide/polymer interfaces for hybrid and organic solar cells: Anatase vs. Rutile TiO<sub>2</sub>, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1362–1374.
- [77] Ouyang Mi, Bai Ru, Xu Yi, Zhang Cheng, Ma Chun-An, Wang Mang, Chen Hongzheng, Fabrication of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposite via electrochemical process and its photoconductivity, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 1572-1577
- [78] Ming-Chung Wu, Hsueh-Chung Liao, Hsi-Hsing Lo, Sharon Chen, Yun-Yue Lin, Wei-Che Yen, Tsung-Wei Zeng, Chun-Wei Chen, Yang-Fang Chen, Wei-Fang Su, Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA): Inorganic titania hybrid photovoltaic devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 961–965.
- [79] Jincheng Liu, Wengli Wang, Huangzhong Yu, Zhonglian Wu, Junbiao Peng, Yong Cao, Surface ligand effects in MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> hybrid solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1403- 1409
- [80] G.D. Sharma, P. Suresh, Shailendra Kumar Sharma, M.S. Roy, Optical and electrical properties of hybrid photovoltaic devices from poly (3-phenyl hydrazone thiophene) (PPHT) and TiO<sub>2</sub> blend films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 61–70.
- [81] Yunfei Zhou, Michael Eck, Clemens Veit, Birger Zimmermann, Frank Rauscher, Phenwisa Niyamakom, Seyfullah Yilmaz, Ines Dumsch, Sybille Allard, Ullrich Scherf, Michael Kruger, Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1232–1237.
- [82] Jihua Yang, Aiwei Tang, Renjia Zhou, Jiangeng Xue, Effects of nanocrystal size and device aging on performance of hybrid poly(3-hexylthiophene):CdSe nanocrystal solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 476–482.
- [83] Xiaoxia Jiang, Fei Chen, Hao Xu, Ligong Yang, Weiming Qiu, Minmin Shi, Mang Wang, Hongzheng Chen, template-free synthesis of vertically aligned CdS nanorods and its applications in hybrid solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 338–344
- [84] Xiaoxia Jiang, Fei Chen, Weiming Qiu, Quanxiang Yan, Yaxiong Nan, Hao Xu, Ligong Yang, Hongzheng Chen, Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 2223–2229

- 
- [85] Jung-Chul Lee, Wonjoo Lee, Sung-Hwan Han, Tae Geun Kim, Yun-Mo Sung, Synthesis of hybrid solar cells using CdS nanowire array grown on conductive glass Substrates, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 231–234.
- [86] Zhiyue Han, Jingchang Zhang, Xiuying Yang, Weiliang Cao, Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/cadmium sulfide nanocomposite, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 483–490.
- [87] Summer R. Ferreira, Robert J. Davis, Yun-ju Lee, Ping Lu, Julia W.P. Hsu, Effect of device architecture on hybrid zinc oxide nanoparticle: poly(3-hexylthiophene) blend solar cell performance and stability, *Organic Electronics* (2011)
- [88] Narayan Ch. Das, Paul E. Sokol, Hybrid photovoltaic devices from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles composites, *Renewable Energy* 35 (2010) 2683–2688
- [89] S. Venkataprasad Bhat, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Hybrid solar cell based on P3HT–ZnO nanoparticle blend in the inverted device configuration, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2011
- [90] Kroekchai Inpor, Vissanu Meeyoo, Chanchana Thanachayanont, Enhancement of photovoltaic performance using hybrid CdS nanorods and MEH-PPV active layer in ITO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV:CdS/Au devices, *Current Applied Physics* 11 (2011) S171–S174
- [91] Chiang-Ting Chen, Fang-ChiHsu, Shang-WeiKuan, Yang-FangChen, The effect of C<sub>60</sub> on the ZnO-nanorod surface inorganic–inorganic hybrid photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 740–744
- [92] C.W. Lin, D.Y.Wang, Y.T.Wang, C.C.Chen , Y.J.Yang , Y.F.Chen, Increased photocurrent in bulk-heterojunction solar cells mediated by FeS<sub>2</sub> nanocrystals, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1107–1110
- [93] Asim Guchhait, Arup K.Rath, Amlan J.Pal, To make polymer: Quantum dot hybrid solar cells NIR-active by increasing diameter of PbS nanoparticles, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 651–656
- [94] Daqin Yun, Wei Feng, Hongcai Wu, Katsumi Yoshino, Efficient conjugated polymer-ZnSe and -PbSe nanocrystals hybrid photovoltaic cells through full solar spectrum utilization, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1208–1213

## Apéndice A

En este apartado se presentan los resultados de las caracterizaciones del dióxido de titanio, del polipirrol y de los compuestos híbridos que complementan los resultados del capítulo 3.

### A.1 Caracterización de dióxido de Titanio obtenido por ultrasonido con tratamiento hidrotermal.

El  $\text{TiO}_2$  solo, se caracterizó con tratamiento hidrotermal debido a que sin dicho tratamiento es completamente amorfo.

En la Figura A.1 se muestran las imágenes del  $\text{TiO}_2$  vistas por SEM, en las cuales se pueden observar dos tipos de morfología. En las imágenes de la izquierda se puede observar una capa compacta con fibras de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  de longitud y  $2\ \mu\text{m}$  de diámetro y en las imágenes de la derecha se observan partículas aglomeradas.

$\text{TiO}_2$  (UT) c/TH

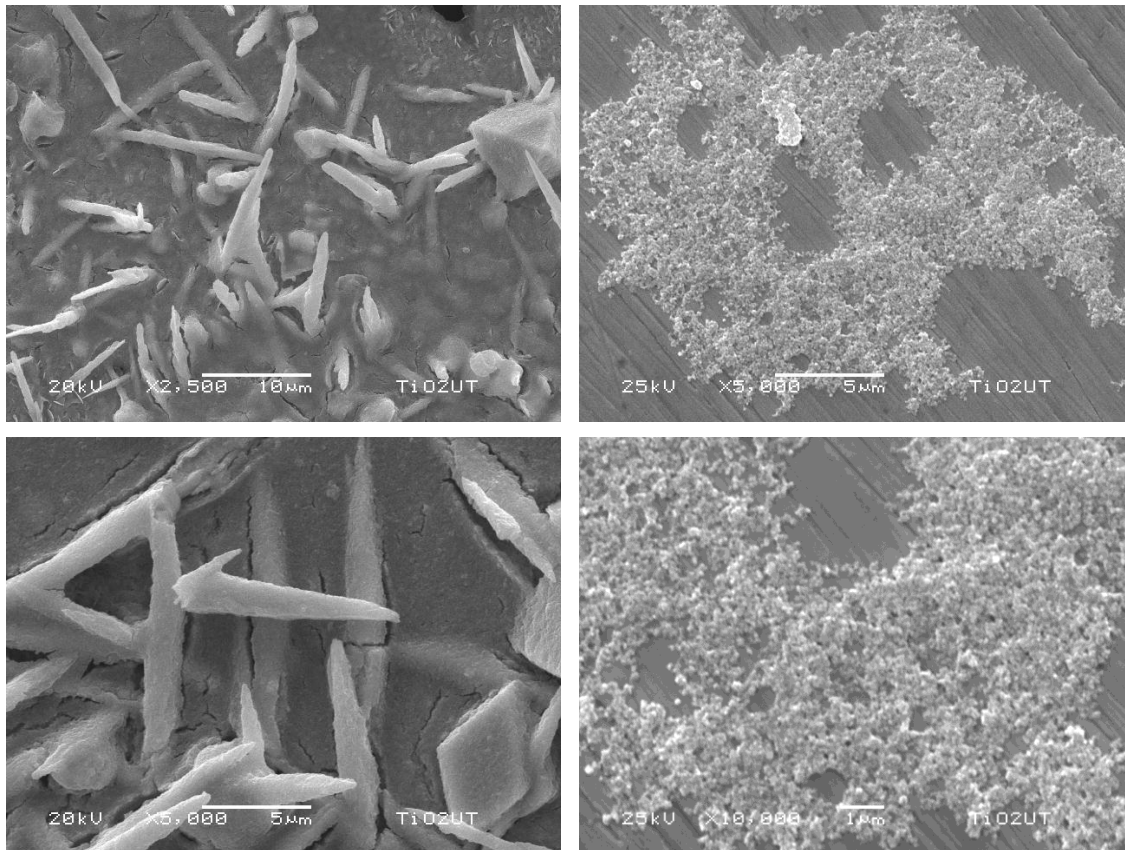


Figura A.1 Micrografías SEM de  $\text{TiO}_2$  obtenido por ultrasonido (UT) con tratamiento hidrotermal (TH).

En la Figura A.2 se muestran las imágenes TEM del  $\text{TiO}_2$ , donde se observan algunas nanopartículas segregadas y también aglomeradas con morfología poco definida.

$\text{TiO}_2$  (UT) c/TH

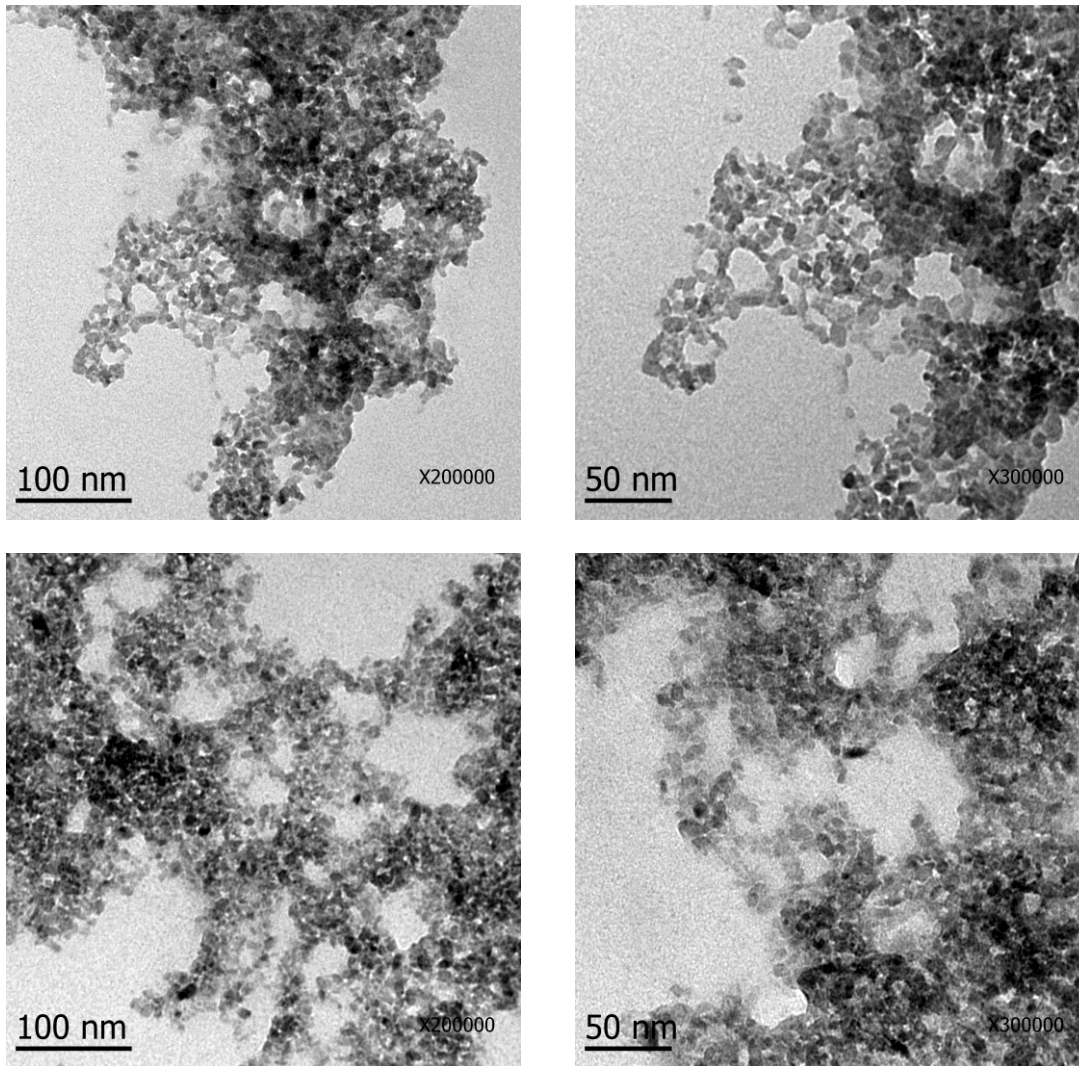


Figura A.2. Micrografías TEM de  $\text{TiO}_2$  obtenido por ultrasonido (UT) con tratamiento hidrotermal (TH).

Utilizando el programa IMAGE J se estimó el tamaño de partícula. En la Figura A.3 se presentan los resultados obtenidos con el programa y la distribución estadística de los datos y su distribución gaussiana. Los resultados indican que el tamaño de partícula varía de 3 nm a 7 nm, pero la mayoría de datos está entre 4 nm a 5 nm, dando un promedio de  $4.72 \text{ nm} \pm 0.89 \text{ nm}$ .

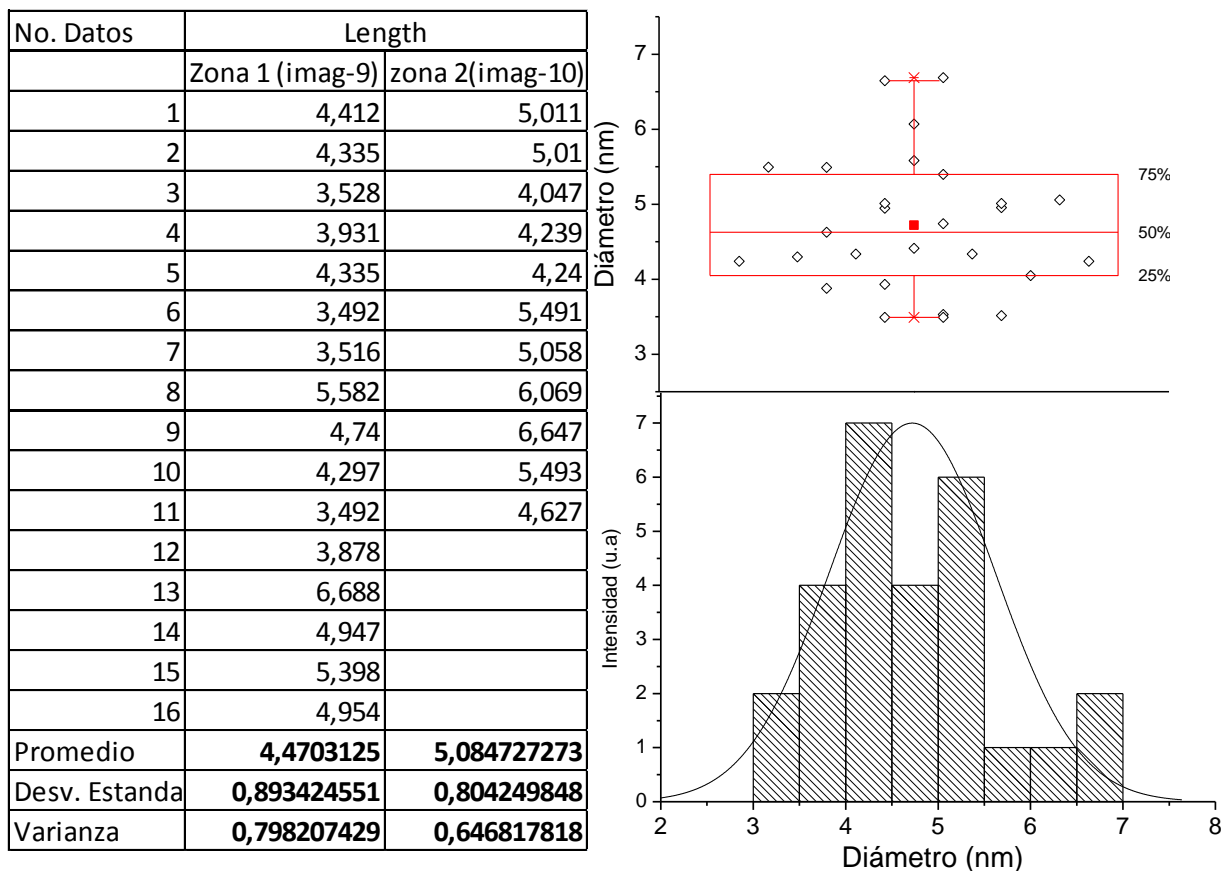


Figura A.3 Tabla y distribución estadística y distribución de gauss normal del tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> determinado de las imágenes TEM.

En la Figura A.4 se presenta el patrón de difracción del TiO<sub>2</sub>, donde se observan picos de difracción bien definidos correspondientes a la fase cristalina anatasa. Utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1) y considerando el pico de mayor intensidad en el plano (101). El tamaño de partícula calculado es de 5.35 nm. Este valor coincide con el valor promedio estimado por TEM (4.72 nm ± 0.89 nm).

La Figura A.5 muestra los gráficos de  $(\alpha d \cdot h\nu)^n$  vs.  $h\nu$  del TiO<sub>2</sub> en transición directa e indirecta, donde se obtienen valores de E<sub>g</sub> de 3.64 eV y de 3.44 eV para la directa e indirecta, respectivamente. En la literatura se usa mayoritariamente la transición indirecta aun que las dos son aceptadas como correctas [60, 64], en nuestro caso para hacer el cálculo de E<sub>g</sub> de los compuestos se asumió una transición directa de los mismos, ya que el polipirrol presenta transición directa [63] y el TiO<sub>2</sub> también se puede tomar de esta forma.



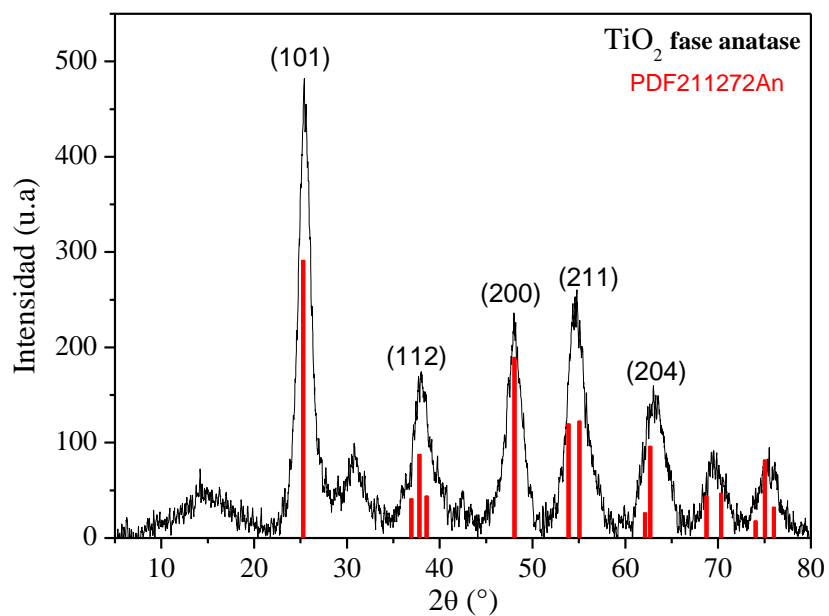


Figura A.4 Patrón de difracción del TiO<sub>2</sub> sintetizado bajo acción de ultrasonido con un tratamiento hidrotermal durante 3 h.

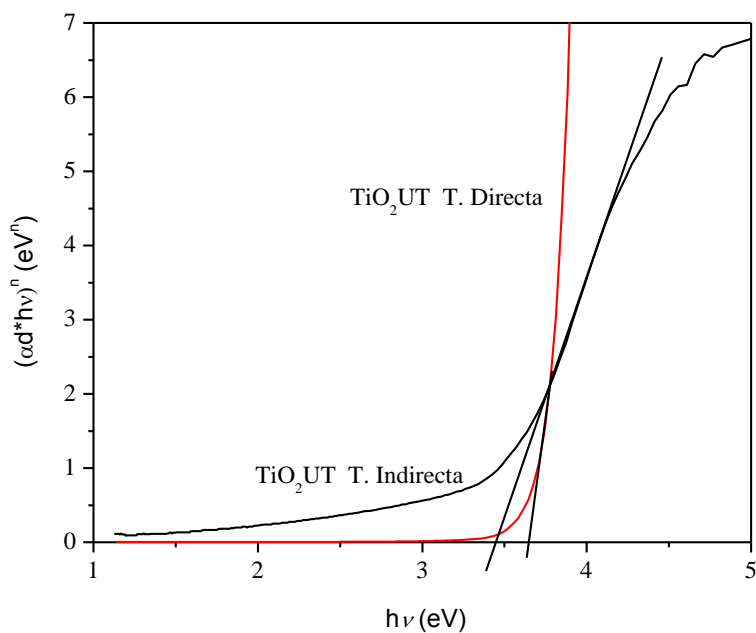


Figura A.5. Curvas  $(\alpha d \cdot h\nu)^n$  vs.  $h\nu$  suponiendo una transición electrónica directa ( $n=2$ ) y una indirecta ( $n=0.5$ ) del dióxido de titanio sintetizado bajo acción ultrasónica con tratamiento hidrotermal (TiO<sub>2</sub>UT).

## A.2 Caracterización del polipirrol obtenido por ultrasonido sin y con tratamiento hidrotermal.

A pesar de que el polipirrol es amorfo fue caracterizado sin y con tratamiento hidrotermal, ya que existen pocos reportes de síntesis de polipirrol bajo acción de ultrasonido [66,67].

En la Figura A.6 se muestra la comparación de la morfología del polipirrol sin tratamiento hidrotermal (PPy (UT)) y con tratamiento hidrotermal (PPy (UT) c/TH). Se puede ver que en las imágenes del PPy (UT), solo se observa una película compacta con una morfología definida. Mientras que el PPy (UT) c/TH se muestran partículas de tamaño  $0.455 \mu\text{m} \pm 0.076 \mu\text{m}$ . Esta morfología es similar a trabajos reportados [68,69].

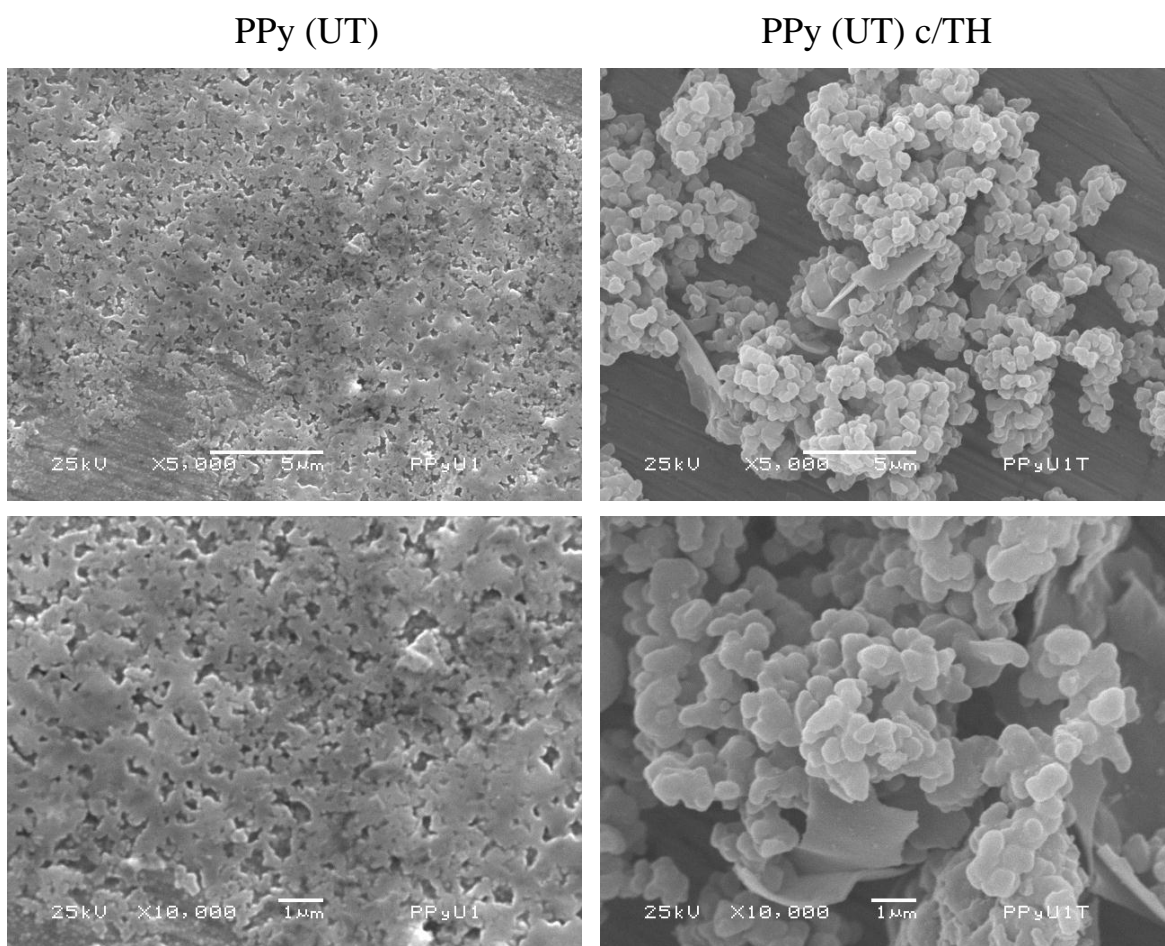


Figura A.6 Micrografías SEM de PPy obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotermal (TH).

La Figura A.7 muestra los patrones de difracción del polipirrol, antes y después del tratamiento hidrotermal. El difractograma del polipirrol sin tratamiento presenta dos picos;

el primero es un pico ancho que está en el intervalo de  $10^\circ$  a  $38^\circ$  y otro más angosto que está entre  $38^\circ$  y  $50^\circ$  en el eje de  $2\theta$ . Con el tratamiento hidrotérmal, aparecen los mismos picos de difracción y además, un tercero a  $18^\circ$  en el eje de  $2\theta$ . Estos patrones de difracción muestran cierta cristalinidad en el polipirrol, lo cual puede ser debido a la acción de ultrasonido y tratamiento hidrotérmal.

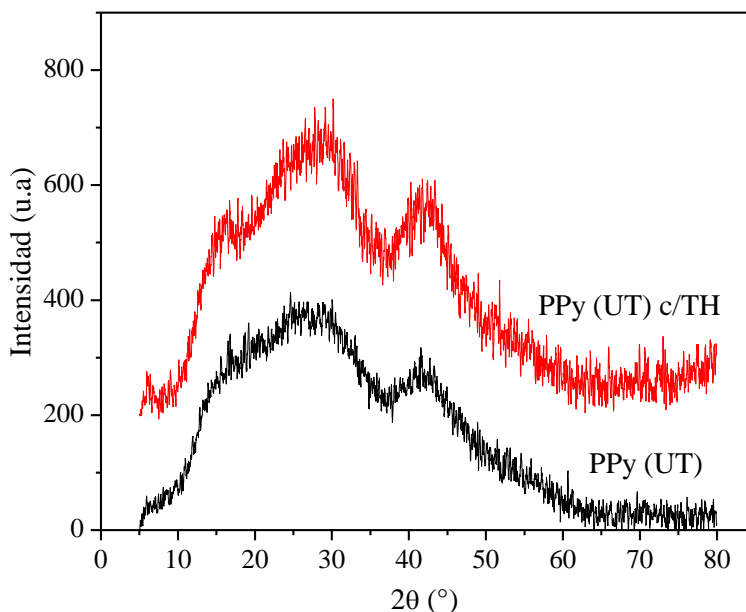
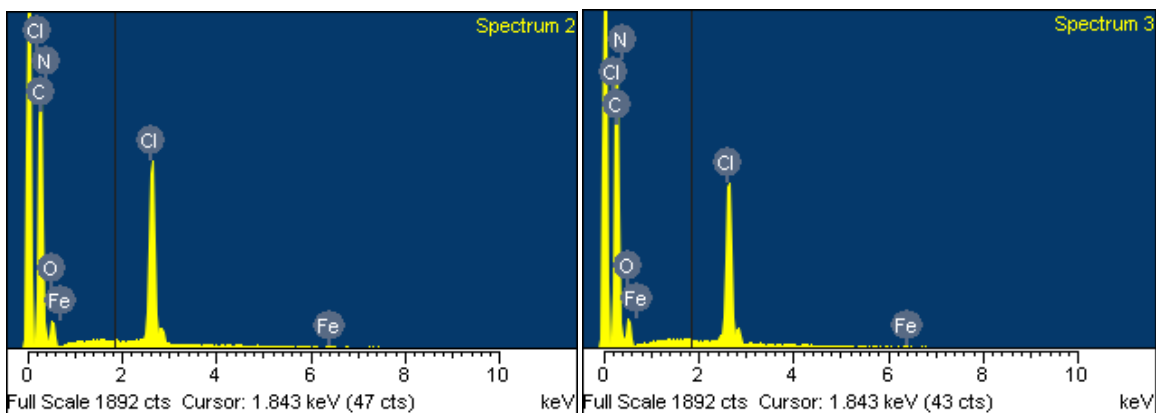


Figura A.7 Patrones de difracción del polipirrol obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotérmal (TH).

En la Figura A.8 se presentan los espectros de EDS del polipirrol con y sin tratamiento, así como la tabla con los porcentajes atómicos de espectros diferentes de mediciones en dos zonas de la muestra. Los resultados del análisis elemental muestran que el porcentaje atómico del carbono y de nitrógeno en el producto sin tratamiento, varían del 69% al 73% y 14 al 18%, respectivamente. Mientras que en el producto con tratamiento, están alrededor del 71% para el carbono y del 16% al 17% para el nitrógeno. También existen residuos de Fe y Cl, indicativo que los 3 ciclos de lavado por centrifugación no son suficientes para retirar el remanente del oxidante utilizado en la reacción.

De acuerdo a los cálculos estequiométricos el porcentaje en masa de polipirrol obtenido es de  $76.45\% \pm 4.1\%$  para el producto que tiene tratamiento y  $71.83\% \pm 5.05\%$ , para el que no tiene tratamiento hidrotérmal, el material restante, que no es polipirrol, son residuos de cloruro férrico, oxígeno y carbono que pueden deberse al isopropanol y el material sin reaccionar.



a) PPy UT

b) PPy UT c/TH

Elem.	PpyU2						PpyU2T					
	ESPECTRO 1		ESPECTRO 2		ESPECTRO 3		ESPECTRO 1		ESPECTRO 2		ESPECTRO 3	
	% At.	% P	% At.	% P	% At.	% P	% At.	% P	% At.	% P	% At.	% P
<b>C</b>	<b>73.1</b>	65.2	<b>71.7</b>	64.	<b>69.4</b>	62	<b>71.1</b>	63.8	<b>71.2</b>	63.9	<b>71.8</b>	64.5
<b>N</b>	<b>14.4</b>	14.9	<b>15.8</b>	16.5	<b>18.6</b>	19.3	<b>17.3</b>	18.1	<b>15.8</b>	16.5	<b>15.7</b>	16.4
<b>O</b>	9.2	10.9	9.2	11	8.8	10.5	8.7	10.4	10.1	12.1	9.7	11.6
<b>Cl</b>	3.4	8.8	3.1	8.2	3.1	8.1	2.8	7.4	2.7	7.2	2.7	7.3
<b>Fe</b>	0	0	0.05	0.2	0	0	0.05	0.2	0.04	0.2	0.02	0.1
<b>PPy en g</b>	66.29		73.0		76.2		80.2		73.3		72.9	

Figura A.8 Patrones de EDS y tabla del porcentaje atómico del polipirrol con y sin tratamiento hidrotermal.

En la Figura A.9 se presentan los termogramas del polipirrol sin y con tratamiento hidrotérmico. Debajo de 400 °C, el comportamiento de pérdida de masa es muy similar en ambas muestras, pero arriba de estas temperaturas existe una diferencia significativa hasta del 4 % en pérdida de masa.

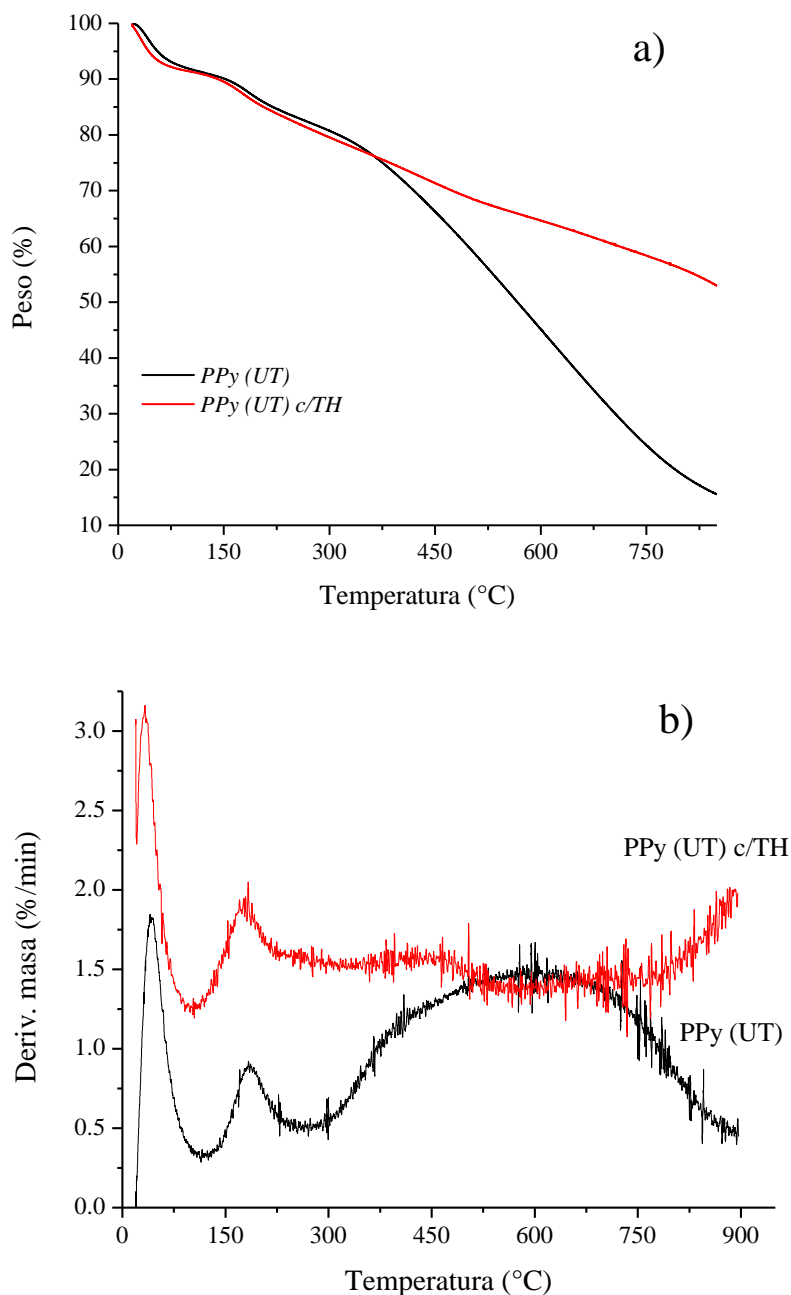


Figura A.9 TGA del PPy obtenido por ultrasonido (UT) sin y con tratamiento hidrotérmico (TH).

Tabla A.1 Valores de Band Gap y temperaturas de degradación del PPy sintetizado en ultrasonido con tratamiento y sin tratamiento hidrotermal

Muestra	Eg (eV)	Máximos de temperatura de la derivada (°C)	% de pérdida de masa
PPy (UT)	3.1	43,187,600	3, 10, 42
PPy (UT) c/TH	2.4	33, 179, 448	3, 10, 21

### A.3 Caracterización de los compuestos híbridos

En la Figura A.10 se presentan las imágenes TEM del compuesto híbrido TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) c/TH. En la imagen se pueden distinguir dos tipos de morfología; nanopartículas y aglomerados sin forma. Las nanopartículas corresponden al TiO<sub>2</sub> y los aglomerados al PPy.

TiO<sub>2</sub>:PPy (UT) /TH

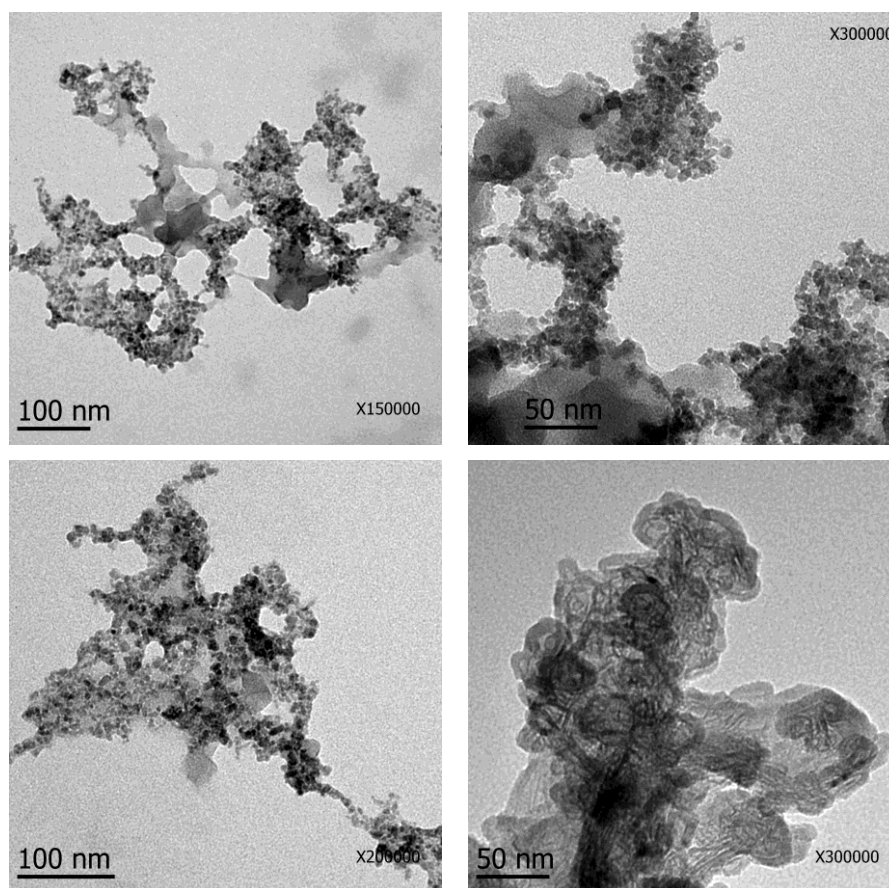


Figura A.10 Imágenes TEM del compuesto híbrido TiO<sub>2</sub>:PPy sintetizado en ultrasonido y con un tratamiento hidrotermal de 3 h a 130 °C.

En la Figura A.11 se presentan los difractogramas del compuesto híbrido  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  sintetizado a baja temperatura, sin y con tratamiento hidrotérmal. Se observa que los compuestos sin tratamiento son completamente amorfos. Mientras que los compuestos con tratamiento hidrotérmal a 3 h y 24 h son cristalinos.

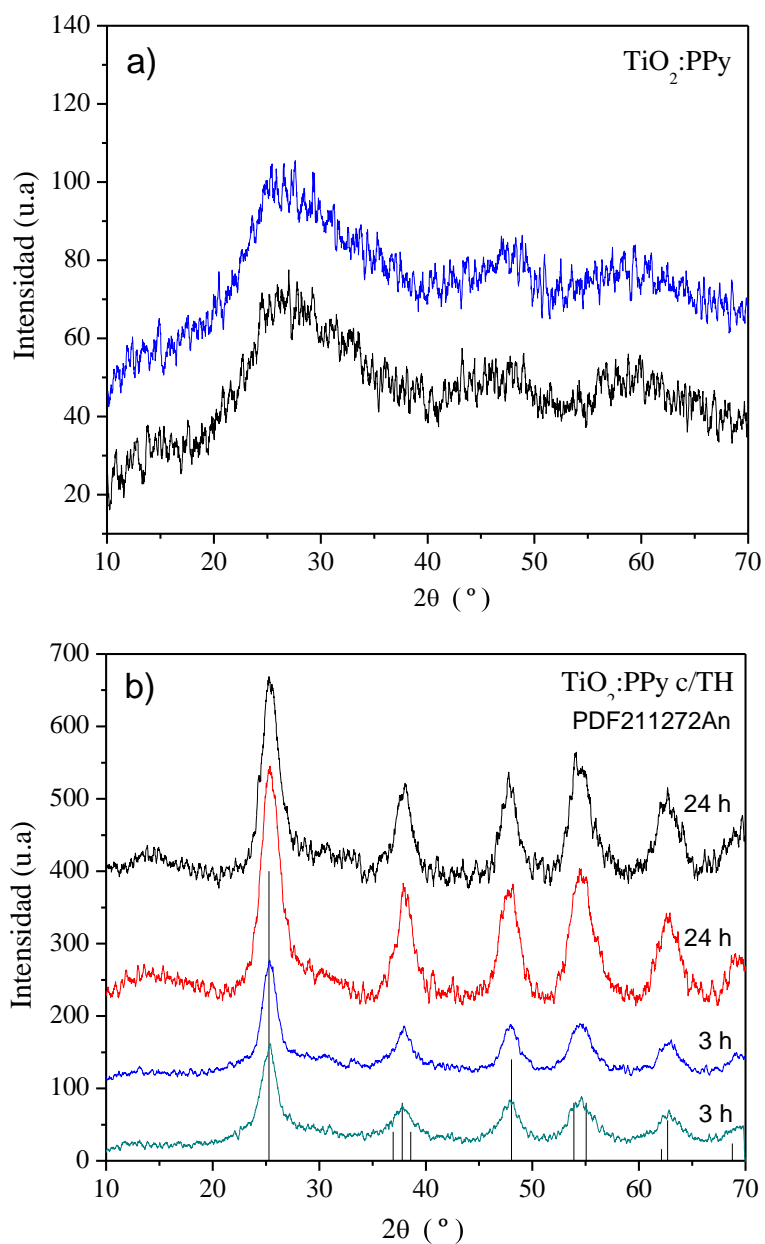


Figura A.11. Patrones de difracción de rayos X de dos muestras de los compuestos híbridos  $\text{TiO}_2:\text{PPy}$  sin tratamiento hidrotérmal (a) y dos muestras con tratamiento hidrotérmal a 3 h y 24 h cada una (b).

En la Figura A.12 se presentan los difractogramas de los compuestos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) sintetizados bajo acción de ultrasonido, sin y con tratamiento hidrotérmal. Se puede observar que los compuestos sin tratamiento presentan cristalinidad de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, así como los compuestos con tratamiento hidrotérmal a 3 h y 24 h.

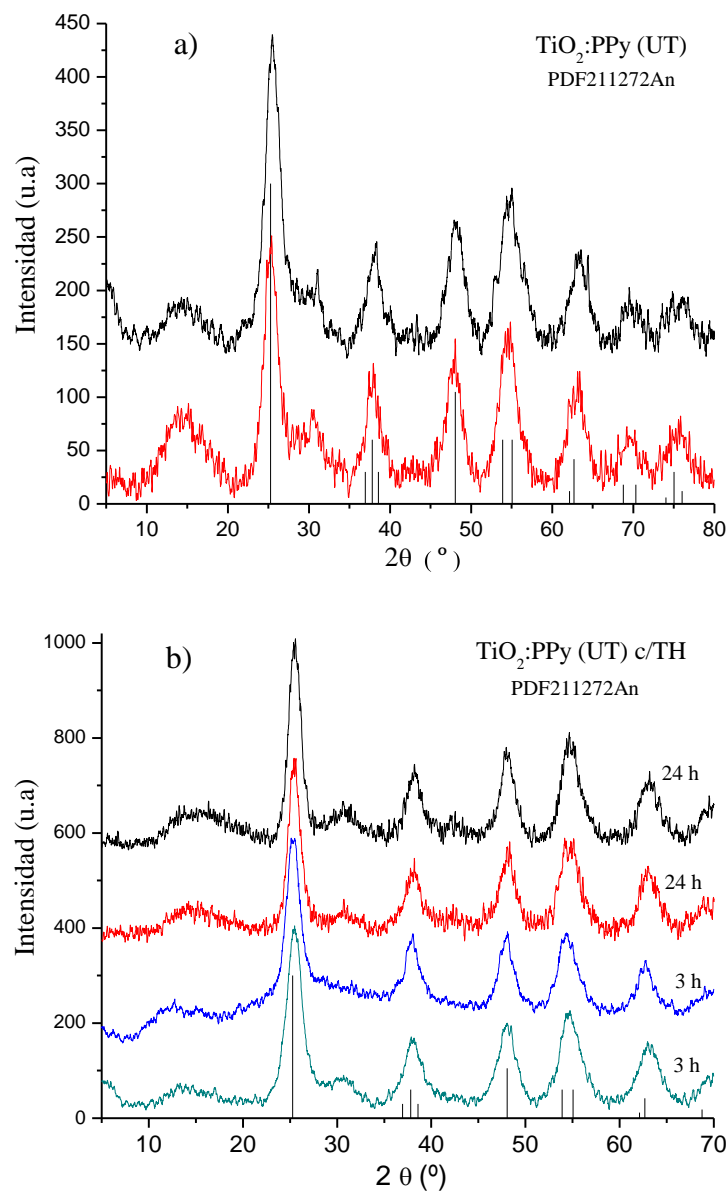


Figura A.12. Patrones de difracción de rayos X de dos muestras de los compuestos híbridos  $\text{TiO}_2\text{:PPy}$  (UT) sin tratamiento hidrotérmal (a) y dos muestras con tratamiento hidrotérmal a 3 h y 24 h cada una (b).



En la Figura A.13 se presentan los gráficos  $(\alpha d^* h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  para una transición indirecta, de los compuestos híbridos preparados a una baja temperatura y bajo acción de ultrasonido. Como se puede ver, la intersección de la pendiente de los gráficos da como resultado valores pequeños de  $E_g$ , por lo que no son resultados coherentes, a diferencia de los obtenidos a través de una transición directa (Figura 3.8 del capítulo 3). Por lo tanto, los compuestos presentan un  $E_g$  con transición directa.

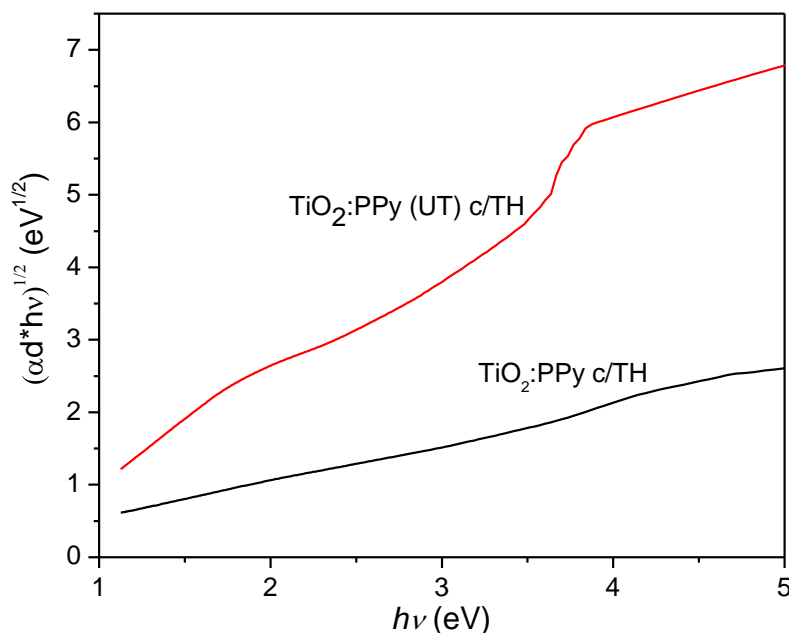


Figura A.13. Curvas  $(\alpha d^* h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  para una transición indirecta ( $n=1/2$ ) de los compuestos híbridos a baja temperatura y bajo una acción de ultrasonido con tratamiento hidrotérmal.

#### A.4 Caracterización eléctrica de los compuestos híbridos preparados a baja temperatura y bajo una acción ultrasónica, entre dos contactos metálicos de ITO (ITO/compuesto híbrido/ITO).

En la Figura A.14 se presentan los resultados eléctricos de los dispositivos ITO/compuesto híbrido/ITO basados en una estructura reportada por Ibrahim [62]. Las muestras se midieron secas y humectadas con etanol. En los gráficos de la Figura A.13a se observan los gráficos de las curvas I-V de los dispositivos en seco. En ellos se puede ver que tanto los compuestos híbridos obtenidos a baja temperatura y bajo una acción ultrasónica, presentan cierta rectificación es oscuridad e iluminación. Sin embargo, al comprar la respuesta entre ambos compuestos se observa una mayor intensidad de corriente en los dispositivos con compuesto híbrido obtenido bajo acción ultrasónica. Esto se puede deber a las propiedades morfológicas y estructurales de dicho compuesto ya que es cristalino directamente de la síntesis con una morfología más definida, tal como lo mostraron los resultados de SEM, TEM y rayos X. Además, este compuesto es más

homogéneo y presenta una mayor procesabilidad que el compuesto obtenido a baja temperatura.

Los dispositivos humectados con 0.5 ml de etanol, también presentan cierto efecto rectificante en ambos compuestos, pero la intensidad de corriente es un orden de magnitud mayor debido a la presencia del etanol. De igual manera, se puede ver que el compuesto híbrido por ultrasonido presenta mayor intensidad de corriente comparado con el compuesto a baja temperatura.

De las curvas I-V de los dispositivos en iluminación, se puede observar que la respuesta del compuesto híbrido, obtenido a baja temperatura, es similar a la respuesta en oscuridad, con y sin etanol, indicativo de que no es fotosensible. Sin embargo, en el compuesto obtenido bajo acción de ultrasonido, la intensidad de corriente es mayor que la respuesta en oscuridad, lo cual indica que este compuesto híbrido homogéneo y cristalino es sensible a la luz.

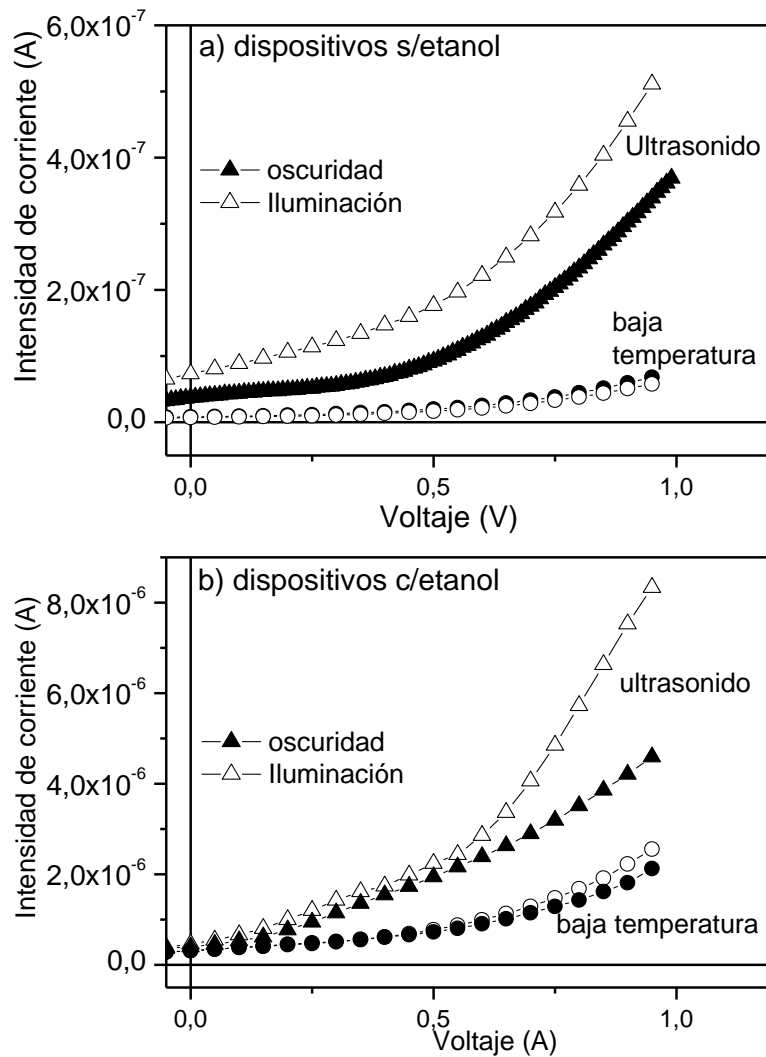


Figura A.14. Curvas I-V de los dispositivos de ITO/TiO<sub>2</sub>:PPy/ITO de los compuestos obtenidos a baja temperatura y bajo una acción ultrasónica. Los dispositivos fueron medidos sin etanol (a) y con 0.5 ml de etanol en el dispositivo (b).

Tabla A.2 Parámetros fotovoltaicos y condiciones de preparación de dispositivos fotovoltaicos basados en heterouniones híbridas reportados en la literatura.

Heterounión híbrida	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	% η	Condiciones de preparación	Tamaño de partícula	Tratamiento del sustrato de ITO	Mezcla o solvente
TiO <sub>2</sub> -P3HT [75]	0.41	0.06	38	0.01	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Celda planar</li> <li>➤ TiO<sub>2</sub> – cast por doctor blading usando una barra de cristal</li> <li>➤ P3HT(regioregular) – spin coating</li> <li>➤ Cátodo de cobre.</li> <li>➤ Se compararon diferentes cátodos (Au, Ag y Cu). El cobre dio resultados parecidos a los del oro y plata, además de presentar mejor estabilidad a largo plazo.</li> </ul>	No específica	Se lavó por sonicación, sucesiva en detergente acuoso, agua des-ionizada, acetona e isopropanol. Se secó con flujo de nitrógeno, finalmente se trató con oxígeno plasma por 15 min en un limpiador de plasma.	P3HT-clorobenceno
FTO-TiO <sub>2</sub> -(P3HT-COOH)-P3HT-(PEDOTS:PSS)-Au [19]	0.473	4.5	37.1	0.79	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión planar</li> <li>➤ TiO<sub>2</sub>-block layer por spray pirolisis-capa mesoporosa por screen printing.</li> <li>➤ P3HT-COOH por absorción química en el TiO<sub>2</sub>.</li> <li>➤ P3HT y PEDOTS:PSS por doctor-blading.</li> <li>➤ La mayor eficiencia se alcanzó con la capa activa de TiO<sub>2</sub> mesoporoso de 1.8μm de espesor y un recocido a 150°C por 10 min</li> </ul>	15 nm TiO <sub>2</sub> comercial	No específica	TiO <sub>2</sub> en alfa-terpineol P3HT en cloroformo
FTO/TiO <sub>2</sub> /MEH-PPV/Ag [76]	0.94	0.42	34	0.16	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ celda planar.</li> <li>➤ El TiO<sub>2</sub> en el FTO está presente la fase rutilo y anatasa</li> <li>➤ La presencia de rutilo hace que el dispositivo presente mejor estabilidad a largo plazo</li> </ul>	No específica	No específica	No específica
Phenylhidrazone /PPy/TiO <sub>2</sub> nt/ Ti [77]	N/T	N/T	N/T	N/T	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ celda planar.</li> <li>➤ Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, sobre los cuales se crece el PPy.</li> <li>➤ No hacen mediciones de eficiencia de la celda. Solo hacen mediciones de fotoconductividad de la heterounión</li> </ul>	Nanotubos de TiO <sub>2</sub> de 80 x 300 nm	No se hizo deposito sobre ITO	No específica
ITO/PEDOT:PSS/(P3HT/PMMA):TiO <sub>2</sub> (NANORODS)/TiO <sub>2</sub> /Al [78]	0.53	2.57	48.31	0.65	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen</li> <li>➤ ITO/PEDOT:PSS/(P3HT/PMMA):TiO<sub>2</sub>/Al</li> <li>➤ Se usaron diferentes concentraciones de PMMA en la mezcla de P3HT/PMMA:TiO<sub>2</sub>. La concentración óptima es 1.6%wt.</li> </ul>	Nano-rods de TiO <sub>2</sub> de 4x20-40nm	Lavado ultrasónico en diferentes solventes etanol, metanol y acetona.	TiO <sub>2</sub> en cloroformo. El polímero en clorobenceno

Heterounión híbrida	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	% η	Condiciones de preparación	Tamaño de partícula	Tratamiento del sustrato de ITO	Mezcla o solvente
ITO/PEDOT:PSS/*MEH-EH-PPV:TiO <sub>2</sub> /Al [79]	0.7	0.456	34	0.157	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen de *MEH-PPV:TiO<sub>2</sub> nanorods</li> <li>➤ A los nanorods se les agregó un agente ligando, el tiofenol.</li> </ul>	Nano-rods de TiO <sub>2</sub> de 4x30nm	No especifica	Polímero y TiO <sub>2</sub> en solución de tolueno 2%
ITO/TiO <sub>2</sub> :PPy/Al [18]	<b>0.868</b>	<b>0.0264</b>	<b>12</b>	<b>0.015</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Celda en volumen</b></li> <li>➤ <b>Síntesis simultanea de PPy y TiO<sub>2</sub></b></li> <li>➤ <b>se usaron diferentes métodos para la preparación del Bulk, el más eficiente, por mucho, fue el de la síntesis simultánea</b></li> <li>➤ <b>mayor área de interfase, mejorando la eficiencia del dispositivo.</b></li> <li>➤ <b>Agente ligando PVDF relación en peso 0.2</b></li> </ul>	<b>Partículas de 20-50nm</b>	<b>No especifica</b>	<b>Solución en NMP</b>
ITO/*PPHT:TiO <sub>2</sub> /Al [80]	0.71	2.1	64	0.95	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se estudia el efecto de la concentración del TiO<sub>2</sub> en la mezcla, siendo los mejores resultados los de más alta concentración (55%) con un tratamiento térmico del dispositivo para aumentar la eficiencia.</li> <li>➤ La película se depositó por spin coating</li> </ul>	No especifica	No especifica	*PPHT en cloroformo, el TiO <sub>2</sub> en polvo se añadió a la anterior
ITO/PEDOT:PSS/®PCPDTBT:CdSe Qd/Al [81]	0.588	8.16	55.3	2.65	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ PEDOT:PSS por spin coated con espesor de 55nm sobre el ITO</li> <li>➤ Después también por spin coated la película de ®PCPDTBT-CdSe (BULK)</li> <li>➤ El ®PCPDTBT es un polímero de ancho de banda angosto.</li> <li>➤ Agente ligando ácido oleico, ácido hexanoico.</li> </ul>	CdSe de 4.7nm	En ultrasonido con acetona, isopropanol, y agua des-ionizada después secado con nitrógeno y se le hizo tratamiento con UV-Ozono por 20 min	Los Q-dots en clorobenceno. El ®PCPDTBT en tri-clorobenceno
ITO/PEDOT:PSS/(T p CdSe:P3HT)/Al [27]	0.45	5.47	42	1.03	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ PEDOT:PSS por spin coated con espesor de 40nm sobre el ITO</li> <li>➤ También por spin coated la película de nanocrystal:P3HT.</li> <li>➤ Se hizo la comparativa con CdSe, CdTe y una mezcla de estos dando mejores resultados la celda con CdSe tetrapods.</li> <li>➤ Agente ligando ácido oleico.</li> </ul>	CdSe de D=3.8 nm, L= 15nm, Aspect ratio(tetrapods)= 3.9	En ultrasonido usando detergente, agua des-ionizada, acetona e isopropanol, respectivamente, finalmente un tratamiento con UV-ozono	P3HT en clorobenceno. El CdSe en cloroformo-piridina(9:1)
ITO/PEDOT:PSS/(nc CdSe:P3HT)/Al [82]	0.7	6.5		1.9	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen.</li> <li>➤ La capa de PEDOT:PSS (50nm), spin coated</li> <li>➤ La capa de P3HT:CdSe(100nm).</li> <li>➤ El cátodo de aluminio por evaporación térmica(100nm)</li> <li>➤ Variación del tamaño de nanocrystal</li> </ul>	CdSe de 6.8 ±0.5 nm	Baño ultrasónico con acetona e isopropanol y tratado con UV-Ozono por 15 min	P3HT en Clorobenceno y el CdSe en piridina

Heterounión híbrida	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	% η	Condiciones de preparación	Tamaño de partícula	Tratamiento del sustrato de ITO	Mezcla o solvente
ITO/CdS/(CdS rods:MEH-PPV)/Au [83]	0.38	0.235	38.7	0.035	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Nanorods alineados verticalmente</li> <li>➤ Dip y spin coating con un recocido 150°C</li> <li>➤ El mejor dispositivo se hizo por spin coating</li> </ul>	No especifica	En ultrasonido con detergente, agua destilada acetona e isopropanol por 10 min c/u y secado con flujo de nitrógeno	El MEH-PPV en clorobenceno. el CdS se creció sobre el ITO
ITO/ CdS/(CdS rods:P3HT/Au [84]	0.34	1.56	47	0.25	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Nanorod de CdS alineados verticalmente en una matriz de P3HT.</li> <li>➤ Agente ligando aromatic acid piridina(ACA)</li> </ul>	CdS de 100 x 300nm	No especifica	No especifica
FTO/(nw CdS:*MEH-PPV)/Au [85]	0.83	3.8	No reporta	1.62	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se crecieron nw de CdS sobre el FTO.</li> <li>➤ por spin coated se creció la capa de polímero sobre los nw de CdS.</li> <li>➤ El CdS en fase wurtzita</li> </ul>	CdS de 50-100 nm diámetro y 2-5 micras de largo.	No especifica	El polímero en piridina
ITO/P3OT:CdS/Ag [86]	0.562	0.590	56.9	0.581	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen de P3OT Y np de CdS</li> </ul>	CdS de 8-10 nm	No especifica	
ITO/ZnO:P3HT/AL [87]	0.468 ±0.048	2.52±0.11	52.3 ±0.02	0.62 ±0.11	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen.</li> <li>➤ Con una capa de PEDOT:PSS entre ITO y la capa activa</li> </ul>	No dice	Baño ultrasónico en jabón y en isopropanol por 10 min c/u	ZnO en butanol. P3HT en Clorobenceno
ITO/ZnO/P3HT:ZnO /PEDOT:PSS/Ag[88]	0.33	6.5	No reporta	No reporta	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ En ZnO está en fase wurtzita.</li> <li>➤ Celda con arquitectura invertida.</li> </ul>	ZnO de 10-12 nm	Una mezcla de isopropanol y agua destilada	La mezcla de ZnO y P3HT en clorobenceno
ITO/ZnO/ZnO:P3HT /PEDOT:PSS/Au[89]	0.46	4.98	36	1.02	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Es una celda con arquitectura invertida</li> <li>➤ Tiene una alta estabilidad, hasta dos meses sin encapsulamiento y en condiciones ambientales</li> </ul>	No reporta	Agitación ultrasónica en detergente, agua desionizada, acetona e isopropanol secuencialmente seguida de un tratamiento de oxígeno plasma de 5min	ZnO en Cloroformo:metanol El P3HT en clorobenceno
ITO/P3EBT-CuInS <sub>2</sub> /Al [17]	0.540	1.2	27	0.29	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El nanocompuesto se depositó por sping coating. Después un cocido en vacío.</li> <li>➤ Capa activa de 180 nm</li> </ul>	No reporta	Con agua des-ionizada después con isopropanol en ultrasonido	No especifica
ITO/TiO <sub>2</sub> /MEH-PPV:CdS nr/Au [90]	1	0.61	37	0.23	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se introdujo un tercer componente a celda</li> <li>➤ El TiO<sub>2</sub> se depositó por dip-coated sobre el ITO</li> <li>➤ La mezcla MEH-PPV:CdS se depositó por spin cast sobre el TiO<sub>2</sub></li> </ul>	No reporta	No especifica	MEH-PPV:CdS en di-clorobenceno

Heterounión híbrida	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	% η	Condiciones de preparación	Tamaño de partícula	Tratamiento del sustrato de ITO	Mezcla o solvente
ITO/nr ZnO/C <sub>60</sub> /P3HT:PCBM/Ag [91]	0.53	11.6	34	2.09	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se agregó a la celda C<sub>60</sub> que es un eficiente transportador de electrones. Formando una estructura de cascada para el transporte de carga</li> <li>➤ En esta celda está formada por cuatro componentes</li> </ul>	No especifica	No especifica	El C <sub>60</sub> en clorobenceno. El polimero en o-diclorobenceno
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:FeS <sub>2</sub> /Al [92]	0.66	7.63	47	2.3	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Agregaron nanocristales de FeS<sub>2</sub> en la matriz de P3HT:PCBM a razón de 0.3 % w</li> <li>➤ Las capas de PEDOT:PSS y la capa en volumen se hicieron por spin coated</li> </ul>	FeS <sub>2</sub> de 10nm	sonicado en detergente, agua des-ionizada, ACE, isopropilalcohol por 20 min cada uno y un tratamiento de oxígeno plasma por 15 min	El FeS <sub>2</sub> en cloroformo
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PbS:TiO <sub>2</sub> /Al[93]	0.43	1	39	0.16	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Dispositivo en volumen de P3HT:PbS:TiO<sub>2</sub></li> <li>➤ El dispositivo tiene tres componentes</li> <li>➤ Agente ligando de PbS,TiO<sub>2</sub>: ácido oleico(acido funcinalizado)</li> </ul>	nanorods de TiO <sub>2</sub> de 2x10nm PbS de 3.4nm	No especifica	Nonopartículas de PbS,TiO <sub>2</sub> en cloroformo al igual que el P3HT
~MOPPV:ZnSe [94]	0.806	0.309	34	0.14	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ nanocomposites de MOPPV:ZnSe con incorporación de una capa activa de PbSe Quantum Dots.</li> <li>➤ La capa de de PbSe por spin coated</li> <li>➤ PEDOT: PSS 60 nm spin coated</li> <li>➤ MOPPV:ZnSe en volumen, encima de ésta una capa de PbSe Qd</li> </ul>	QD de PbSe de 6nm QD de ZnSe de 4nm	baño ultrasónico con acetona, isopropanol y agua des-ionizada para limpiadora de los solventes	MOPPV:ZnSe en chloroformo El PbSe en piridina
ITO/PEDOT:PSS /CdTe:P3HT/Al [27]	0.23	0.16	24.8	0.009	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Heterounión en volumen</li> <li>➤ PEDOT:PSS por spin coated con espesor de 40nm sobre el ITO</li> <li>➤ También por spin coated la película de nanocrystal:P3HT.</li> <li>➤ Se hizo la comparativa con CdSe, CdTe y una mezcla de estos, el dispositivo con menor eficiencia fue el de CdTe. Por tener los niveles de energía cercanos a los del P3HT lo cual desfavorece el transporte de carga.</li> <li>➤ Agente ligando: ácido oleico</li> </ul>	CdTe de D=4 nm, L= 15nm, Aspect ratio(tetrapods)= 3.8nm	En ultrasonido usando detergente, agua des-ionizada, acetona e isopropanol, respectivamente, finalmente un tratamiento con UV-ozono	P3HT en clorobenceno. El CdTe en cloroformo-piridina(9:1)

\*MEH-PPV= Poly[2-methoxy-5-(20-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]

+PPHT= poly (3-phenyl hydrazone thiophene)

°PCPDTBT = poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b0]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]

~MOPPV= poly[(2-methoxy,5-octoxy)-1,4-phenylenevinylene]