



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
EN ENERGÍA  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
SOLAR-FOTOVOLTAICO

ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES  
FOTOVOLTAICAS

## TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORA EN INGENIERÍA EN ENERGÍA

PRESENTA:

DULCE KRISTAL BECERRA PANIAGUA

TUTORES PRINCIPALES

Dra. HAILIN ZHAO HU (IER-UNAM)

Dra. MÉRIDA SOTELO LERMA (UNISON)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY (IER-UNAM)

Dra. NINI ROSE MATHEWS (IER-UNAM)

Dr. JOEL PANTOJA ENRÍQUEZ (IIIER-UNICACH)

TEMIXCO, MORELOS. ENERO 2021



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 ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Padmanabhan P. Karunakaran Nair

Secretario: Dra. Mathews Nini Rose

1<sup>er</sup>. Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin

2<sup>do</sup>. Vocal: Dra. Sotelo Lerma Mérida

3<sup>er</sup>. Vocal: Dr. Pantoja Enríquez Joel

Lugar donde se realizó la tesis: Temixco, Morelos, México

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Hailin Zhao Hu



---

**FIRMA**

En los años 20, cuando Ernest Rutherford se encontraba en la cima de su fama, un colega le dijo que cuanta suerte había tenido al estar siempre en la cresta de la ola.

La respuesta de Rutherford fue: “Nada de suerte, YO hice la ola”

B. Cline, *Los creadores de la nueva física*. México: Fondo de Cultura Económica, 1973.

---

## *Dedicatoria*

---

*Dedico todo mi esfuerzo en este trabajo a mis padres Serafín † y Gloria.  
Gracias, mamá por creer en mí, yo sé que papá sería la persona que más hubiese  
disfrutado este éxito académico.*

*A mi hermana Cruzita por estar siempre al pendiente de mí, animarme y  
motivarme*

*A Manuel Alejandro, por su apoyo incondicional, paciencia y cuando tenía un  
mal día, bastaba con un abrazo para aliviarme*

*Con amor Dulce Krystal*

---

# Agradecimientos

---

Mi agradecimiento al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por la oportunidad que me ha brindado en esta etapa de mi formación académica y profesional; y de la cual siempre he recibido apoyo financiero para congresos de difusión científica.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado la beca de apoyo económico, SENER-CONACyT/Sustentabilidad Energética, para poder realizar el doctorado y poder dedicarme de tiempo completo a mi proyecto de investigación.

Agradezco el apoyo financiero de los proyectos PAPIIT-UNAM (IN102619), CONACyT-SENER-CeMIE-Sol (2013-2, P27) y CONACyT-Fronteras de la Ciencia 2016–2024.

Agradezco infinitamente a la Dra. Hailin por ser mi directora interna de tesis, por el apoyo incondicional, la paciencia, supervisión y confianza, que por su acertada orientación, experiencia y discusión crítica me permitió realizar un excelente aprovechamiento del trabajo y poder concluir de manera satisfactoria esta tesis. Además, de todos sus consejos para la vida, por su gran cariño, atención y comprensión que siempre estuvo dispuesta a darme. Encontré en ella más que una asesora, una gran amiga y eso ha hecho que sea una experiencia extraordinaria.

Mi profundo agradecimiento a la Dra. Mérida Sotelo Lerma por ser mi directora externa de tesis, con quien tuve la dicha y oportunidad de realizar mi primera estancia de investigación en la Universidad de Sonora. Que con su apoyo incondicional y amplio conocimiento obtuve exitosamente mis primeras síntesis de óxido de grafeno. La agradezco por despertar en mí el ímpetu de la curiosidad y el perfeccionismo en la ciencia.

Agradezco al Dr. Karunakaran Nair por ser parte de mi comité tutorial como asesor interno, por siempre estar al pendiente de mis avances, por ayudarme con sus invaluable comentarios y enseñarme a ser una persona más crítica y analítica.

Agradezco al Dr. Joel Pantoja Enríquez por ser parte de mi comité tutorial como asesor externo, por seguir guiándome en el ámbito académico, por su gran ayuda académica brindada en todo momento, por su amistad y porque gracias a él llegué al grupo de la Dra. Hailin en el IER.

Agradezco a la Dra. Nini Rose Mathews por ser parte de mi comité tutorial como asesora interna, por su disponibilidad y aportaciones en esta tesis.

Un agradecimiento a los técnicos académicos del IER–UNAM, por su gran apoyo técnico en diversas técnicas de caracterización: M. C. Ma. Luisa Ramon García, Ing. Rogelio Morán Elvira, Ing. Oscar Gómez Daza, M. C. José Campos y Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello.

A mis compañeros de laboratorio, gracias por los momentos compartidos y por su participación directa e indirectamente en esta tesis: Jaquelina, Omar, Lucy, Gaby, Cinthia, Mateus, Carlos, Asiel, Mario y Waldo. Especialmente agradezco a Evelyn, Fabián y Alex por su disponibilidad, colaboración en el laboratorio y apoyo en diversas caracterizaciones. A Paola y Fabián por el apoyo brindado sobre todo en la elaboración de celdas de perovskita.

A mi pequeña familia que encontré en el laboratorio, que siempre me han brindado su apoyo incondicional en momentos difíciles, consejos, pláticas, risas, gracias por construir momentos inolvidables y ser parte de mi vida: Chelysita, Eve y Fabi gracias por todo su cariño y apoyo.

Y no podía faltar a mis grandes amigas de Chiapas, Silvanita y Evita, que siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas. Agradezco su valiosa amistad de más de 15 años.

Un agradecimiento especial con mucho amor y cariño a Manuel Alejandro y a su familia.

Finalmente agradezco a mi familia por su ayuda en todo mi proceso de formación, especialmente a mi mamá, a mis hermanos Cruzita, Celeste y Yoshio, y a mis sobrinos Ximenita y Josmer. Los quiero con todo el corazón.

---

# Contenido

---

<b>Dedicatoria</b> .....	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>ii</b>
<b>Contenido</b> .....	<b>iv</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>vii</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	<b>6</b>
1.1 Motivación .....	6
1.2 Métodos de síntesis de grafeno .....	7
1.3 Grafeno en celdas solares .....	15
1.3.1 Capas de transporte de huecos a base de grafeno .....	17
1.4 Alcance del presente trabajo.....	26
Referencias .....	28
<b>Capítulo 2. Fundamentos teóricos</b> .....	<b>33</b>
2.1 Introducción .....	33
2.2 Propiedades del grafeno .....	36
2.3 Propiedades de materiales compuestos .....	41
2.4 Propiedades de polímeros conjugados.....	44
2.5 Principio operativo de las celdas solares de perovskita .....	46
2.6 Parámetros fotovoltaicos de la celda solar .....	49
2.7 Conclusiones .....	53
Referencias .....	54
<b>Capítulo 3. Óxido de grafeno obtenido por método de Tour modificado</b> .....	<b>56</b>
3.1 Introducción .....	56
3.2 Experimentación .....	60
3.2.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO) .....	60



3.2.2	Caracterización de los polvos de GO obtenidos .....	64
3.3	Resultados y discusión .....	65
3.3.1	Mecanismo propuesto para la oxidación química del grafito .....	65
3.3.2	Efecto del agente protector, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , en la etapa oxidativa del grafito .....	67
3.3.3	Formación de grupos funcionales C–O .....	69
3.3.4	Efecto del tiempo de reacción en las propiedades ópticas y químicas del GO preparado por método de Tour modificado .....	71
3.3.5	Propiedades ópticas e identificación de grupos funcionales C–O de los GOs preparados por 4 métodos químicos .....	75
3.3.6	Composición química elemental y morfología del GO-2 y GO-3.....	82
3.3.7	Cristalinidad y pureza del GO-2 y GO-3 .....	86
3.4	Conclusiones.....	94
Referencias	.....	95
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Óxido de grafeno reducido y películas delgadas de compositos.....</b>	<b>99</b>
4.1	Introducción .....	99
4.2	Experimentación .....	101
4.2.1	Síntesis de GO y reducción .....	102
4.2.2	Fabricación de películas de grafeno y compositos P3HT-rGO .....	103
4.2.3	Técnicas de caracterización .....	105
4.3	Resultados y discusión .....	106
4.3.1	Mecanismo propuesto para la reducción de GO con ácido ascórbico ....	106
4.3.2	Propiedades ópticas del rGO ajustados mediante el control de oxígeno	108
4.3.3	Estimación de grupos relacionados con C–O de los GOs y rGOs .....	110
4.3.4	Grupos –COOH y tamaños de hojas de grafeno.....	114
4.3.5	Especies de oxígeno y otras impurezas de los GOs y rGOs .....	116
4.3.6	Cristalinidad y propiedades eléctricas de los rGOs .....	121
4.3.7	Propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de compositos P3HT-rGO .....	124
4.3.8	Morfología y textura de películas delgadas de compositos P3HT-rGO .	128
4.4	Conclusiones .....	132
Referencias	.....	133

<b>Capítulo 5. Productos de grafeno y composites de P3HT-rGO en celdas solares de perovskita</b> .....	<b>137</b>
5.1 Introducción .....	137
5.2 Experimentación .....	139
5.2.1 Elaboración de dispositivos por técnica de 2-pasos .....	140
5.2.2 Elaboración de dispositivos por técnica de 1-paso .....	142
5.3 Caracterización de las celdas solares de perovskita .....	145
5.4 Resultados y discusión .....	147
5.4.1 Composito TiO <sub>2</sub> mesoporoso + rGO como capa transporte de electrones .....	147
5.4.2 Capa intermedia de GO en la interfaz de perovskita y capa transporte de huecos .....	150
5.4.3 Capa intermedia de rGO en la interfaz de perovskita y capa transporte de huecos .....	153
5.4.4 Composito P3HT-rGO-4 como material transportador de huecos .....	158
5.5 Conclusiones .....	166
Referencias .....	168
<b>Logros y productividad</b> .....	<b>170</b>
<b>Apéndices</b> .....	<b>173</b>

---

# Resumen

---

Actualmente se cuenta con una amplia variedad de materiales semiconductores para desarrollar dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, con el fin de reducir los costos de estos y los efectos en la contaminación ambiental global, se busca que dichos materiales sean lo más económicos posibles y amigables con el ambiente. Una alternativa, es el uso de materiales derivados de grafeno, como el óxido de grafeno (GO, un grafeno oxidado de una o varias capas) y el óxido de grafeno reducido (rGO), que se han investigado recientemente en celdas solares de perovskita (PSCs) para reemplazar y/o mejorar semiconductores existentes, debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y facilidad de producción a gran escala. La viabilidad de obtención de materiales derivados de grafeno ha desarrollado una extensa variedad de métodos de preparación, sin embargo, las PSCs con mayor eficiencia y estabilidad se han obtenido a través de la reducción del GO a temperaturas elevadas y uso de precursores tóxicos. Por otra parte, la naturaleza del proceso de oxidación de grafito mediante los métodos convencionales de Hummers y Tour produce un GO en tiempos prolongados de reacción. Considerando las grandes ventajas de estos métodos en cuanto a la facilidad de preparación, una modificación en el procedimiento de estos reduciría en gran medida el tiempo de producción y crearía un ambiente más ecológico.

La posibilidad de fabricar materiales derivados de grafeno con las propiedades aptas para sustituir y optimizar materiales convencionales en una celda solar de perovskita mediante un método de preparación más factible y que utilice precursores menos agresivos para la salud y el ambiente es el motivo del presente trabajo de investigación. Para ello, se realizó un estudio comparativo de síntesis de óxidos de grafeno (GOs) preparados por cuatro métodos diferentes. El primer método se llama “método ecológico” (GO-1), que consiste en un método Hummers mejorado sin  $\text{NaNO}_3$ . El segundo (GO-2) fue preparado igual que GO-1 adicionando  $\text{NaNO}_3$ , conocido como “método Hummers modificado”. El tercero (GO-3) es una de nuestras aportaciones, una variación del método de Tour original, que trata el grafito con  $\text{KMnO}_4$  y una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ . En este método, usamos un agente protector diferente,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , en lugar del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comúnmente utilizado en el método original. Con el

método GO-3, pudimos reducir significativamente el tiempo de oxidación del grafito al aumentar significativamente la cantidad de  $\text{KMnO}_4$ . Finalmente, el cuarto método es una combinación de GO-2 y GO-3, denominado “método mixto” (GO-4). Se encuentra que el “método Tour modificado” (GO-3) el grafito natural posee un alto grado de oxidación y se convierte en GO con un espacio entre capas de  $\sim 9.0 \text{ \AA}$  y una relación carbono/oxígeno de aproximadamente 1.6. El nuevo agente protector produce una buena exfoliación de hojas de GO con planos basales de grafeno más intactos que los otros tres (GO-1, GO- 2 y GO-4).

Posteriormente, se estudió el efecto del contenido de oxígeno en productos de rGO sobre su dispersión en poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) y las propiedades eléctricas de los composites P3HT-rGO. Para ello, los GOs se prepararon con nuestro método Tour modificado, variando la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  para controlar el contenido de especies de oxígeno. Cada producto GO se redujo con la misma cantidad de ácido ascórbico, para obtener el rGO correspondiente. Encontramos que un bajo contenido de especies carboxilos ( $-\text{COOH}$ ) en un producto rGO mejora su dispersión en la matriz P3HT hidrófoba. Al mismo tiempo, el producto rGO más reducido y conductor (rGO-4) proviene de un GO con la concentración más baja de contenido de oxígeno. El composite más homogéneo (P3HT-rGO-4) muestra un umbral de percolación bajo de alrededor del 20% en peso. La conductividad eléctrica del composite es cercana a  $10^{-1} \text{ S/m}$ , dos órdenes de magnitud más grande que el P3HT; por lo que el valor es óptimo para continuar con la investigación en la sustitución del spiro-OMeTAD usado comúnmente en PSCs como material transportador de huecos (HTM) por un composite de P3HT:rGO.

Finalmente, analizamos el efecto del óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) sobre el rendimiento y la estabilidad a largo plazo de las celdas solares de perovskita (PSC). Evaluamos (1) la incorporación de rGO en la capa de transporte de electrones (ETL) mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  para la formación de un composite de  $\text{mTiO}_2+\text{rGO}$ , (2) la incorporación de GOs y rGOs como capa intermedia en la interfaz de la perovskita y la capa de transporte de huecos (HTL) en celdas solares de perovskita de 2-pasos y 1-paso respectivamente, y, por último, (3) la aplicación del P3HT y composite P3HT-rGO-4 como HTM en celdas solares de perovskita de 1-paso. El contenido de oxígeno en los productos de grafeno se vio reflejado en el grado dispersión, homogeneidad de las capas, estabilidad de la PSCs y por lo tanto el efecto en el rendimiento de las PSC.

# Introducción

---

**E**n los últimos 20 años el crecimiento poblacional global ha sido de aproximadamente un 60% [1], como consecuencia ha provocado un incremento en la demanda energética mundial en un 18% (15 TW actualmente) y se espera que aumente un 35% para 2035 [2]. Debido a que un 75% de esa energía demandada se genera con recursos energéticos no renovables [3], ha causado una aceleración en el calentamiento global y un aumento en la temperatura de la tierra de 1 °C en apenas 22 años, se estima que para el 2030 aumente a más de 1.5 °C [4], si esto se logra, ocurriría una catástrofe global. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, en inglés), estimó que un aumento de la temperatura a 2 °C acabaría con todos los arrecifes de coral, el nivel del mar aumentaría 10 cm más por lo que 10 millones de personas estarían expuestas a inundaciones y las zonas de cultivos serían cada vez menos aptas, por mencionar algunas consecuencias de lo que podría ocurrir [5]. Para detener el calentamiento global y lograr que sólo se alcance una temperatura de 1.5 °C se requiere disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 45% para el 2030, para que esto suceda, la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA, en inglés) ha declarado que se necesitaría invertir 750 mil millones de dólares al año durante una década en tecnologías que utilicen recursos energéticos renovables.

En la actualidad existe una variedad de tecnologías que generan energía eléctrica usando energías renovables, sin embargo, de todas ellas, las más prometedoras son las que aprovechan la energía procedente del sol. Tan sólo en México, las energías renovables generan sólo el 3% de la electricidad, de eso, sólo el 0.1% se genera por energía solar [6]. La energía solar se presenta como una alternativa viable, debido a la intensa radiación que incide en la tierra, casi 127 mil TW de energía solar llegan a la tierra anualmente, de los cuales sólo 1.2% se afirma que son aprovechables, es decir, 1600 TW [7] o aproximadamente 104 veces más de lo que la humanidad consume actualmente [8]. Se espera que la demanda energética alcance los 30 TW para el 2050, lo que significa que la energía solar podría abastecernos lo suficiente. Durante las cuatro últimas décadas, se han obtenido avances significativos en la investigación correspondiente a la energía solar, específicamente en la energía solar

fotovoltaica, como lo es el desarrollo de nuevos materiales que han dado paso a la fabricación de celdas solares de diversos tipos.

Estudios recientes realizados por IRENA [9], han indicado que el costo de la energía fotovoltaica pudo disminuir en 2013 hasta 70 centavos de dólar por watt-hora (70 cent\$/Wh), con una eficiencia de conversión solar a eléctrica de hasta el 18% en área grande, utilizando celdas solares de película delgada con materiales de sulfuro de cadmio/teluro de cadmio (CdS/CdTe). Esto hizo que esta tecnología fuera competitiva respecto a las formas convencionales de producción de energía eléctrica y que fuera posible tener una producción a gran escala de paneles solares de película delgada de materiales como el silicio amorfo (a-Si), el seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y el CdTe. Por otro lado, las celdas de película delgada, por ejemplo, las celdas solares basadas en CdTe necesitan mucha menos materia prima (hasta 100 veces menos) y un menor costo de fabricación que las celdas convencionales de silicio [10]. El costo actual de producción de la energía fotovoltaica usando silicio cristalino es del orden de 50 a 70 cent\$/Wh. Los altos costos están relacionados con los costos de producción del Si cristalino. Una alternativa viable para producir celdas solares de bajo costo es la utilización de películas delgadas de a-Si en lugar de Si cristalino, que en 2017 estaban a 20 cent\$/Wh por debajo que las de Si cristalino, pero con eficiencia de conversión solar a eléctrica del 14% [9]. A pesar de que las celdas solares de película delgada han mostrado eficiencias de conversión de más del 22% en área pequeña, ejemplos de materiales precursores son el CIGS (~23.4%) y CdTe (~22.1%) [11], llegar a la eficiencia máxima teóricamente calculada del 29%, sigue siendo el reto de los investigadores fotovoltaicos.

Hoy en día las celdas solares están clasificadas en tres generaciones: (G1) primera generación, a base de obleas principalmente de silicio monocristalino (m-Si) y silicio policristalino (mc-Si); (G2) segunda generación, materiales de película delgada como a-Si, CdTe, CIGS; (G3) tercera generación o emergentes, la mayoría de estas tecnologías aún están en la fase de investigación y desarrollo, y aún no se han aplicado comercialmente e incluyen celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, en inglés), celdas solares orgánicas (OSC, en inglés), celdas solares de unión-múltiple (MJ, en inglés), celdas solares basadas en puntos cuánticos y celdas solares híbridas [12]. Estas últimas engloban las celdas solares a

base de perovskita (PSCs, en inglés), que han surgido recientemente como materiales prometedores para fabricar celdas solares más prácticas y de alta eficiencia, debido al rápido avance en la eficiencia que ha conseguido transitar del 3.8% en 2009 [13] al 25.2% en 2020 con arquitecturas de unión simple, y, en celdas tipo tándem basadas en Si hasta 29.1% [11]. El límite teórico de eficiencia para este material es de menos del 30%, mientras que para celdas de silicio comerciales oscilan entre el 15 y el 22%. Desafortunadamente, los registros de eficiencia de las PSCs se establecen en áreas pequeñas, menores de 1 cm<sup>2</sup>. Además, que las mejores PSCs contienen plomo, un metal tóxico y semiconductores con un alto costo [14]. Sumándole a ello, las PSCs presentan una gran desventaja que limita su desarrollo industrial y comercialización, la inestabilidad en condiciones de operación y bajo determinados factores ambientales (humedad, temperatura) [12].

No obstante, para la comunidad científica aún le resta un largo camino para alcanzar el objetivo de desarrollar celdas solares estables y con altas eficiencias de conversión fotovoltaica mediante prácticas sustentables, es decir, que el desarrollo de nuevos materiales incluya procesos de fabricación amigables con el ambiente, que utilicen los precursores menos agresivos para la salud y el ambiente y que sean lo más económicos posibles. Es por lo que los materiales a base de carbón, como el grafeno y sus derivados, han tomado gran interés en la última década para usarse como materiales transportadores de electrones y huecos, como electrodos/contactos, estabilizadores y pasivadores en celdas solares de perovskita, debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, abundancia terrestre de sus precursores como el grafito, su bajo costo de producción, su facilidad de obtención y lo más importante, que no es un material tóxico. Todo esto los hace óptimos candidatos para desarrollar tecnología fotovoltaica de bajo costo.

El trabajo está dividido en 5 capítulos, cada uno cuenta con una breve introducción, desarrollo, conclusiones y referencias.

En el capítulo 1 se presenta una revisión bibliográfica acerca del estado de arte de los métodos de síntesis de grafeno y sus derivados, así como su aplicación en celdas solares de perovskita como material transportador de huecos.

En el capítulo 2 se analizan de forma general las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de los materiales elaborados para este trabajo, como es el grafeno, el polímero

semiconductor P3HT y los materiales compuestos. También se discuten aspectos fundamentales de los dispositivos fotovoltaicos.

El capítulo 3, tiene como objetivo describir la experimentación y resultados de la producción de GO mediante la introducción de un agente protector diferente y no tóxico,  $H_3BO_3$ . Además, los resultados de un estudio comparativo de diferentes métodos químicos modificados de síntesis de GO.

El capítulo 4, tiene como objetivo describir la experimentación y resultados del efecto del contenido de oxígeno de los productos rGO sobre su dispersión en la matriz de P3HT y las propiedades eléctricas de los compositos P3HT-rGO.

En el capítulo 5, se presenta la elaboración de celdas solares de perovskita incorporando óxido de grafeno reducido en forma de: composito m-TiO<sub>2</sub>+rGO como capa mesoporosa de transporte de electrones, rGO como capa intermedia en la interfaz de perovskita y material transportador de huecos ,y, por último, composito P3HT-rGO-4 como material transportador de huecos.



### Referencias

- [1] «Población, ONU». [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html> [Accedido: 21-abril-2020].
- [2] «Primary energy, BP Global». [En línea]. Disponible en: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html> [Accedido: 21-abril-2020]
- [3] «Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report 2019, IEA». [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/renewables> [Accedido: 21-abril-2020]
- [4] «Convención Marco sobre el Cambio Climático, ONU». [En línea]. Disponible en: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/109s.pdf> [Accedido: 21-abril-2020]
- [5] [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5\\_all\\_final.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_all_final.pdf) (ipcc)
- [6] E. Pérez-Denicia, F. Fernández-Luqueño, D. Vilariño-Ayala, L. Manuel Montaña-Zetina and L. Alfonso Maldonado-López, «Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 597-613, 2017.
- [7] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, y K.-H. Kim, «Solar energy: Potential and future prospects», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 894-900, 2018.
- [8] M. Adachi, R. Tanino, J. Adachi, Y. Mori, K. Tsuchiya, S. Isoda et al, «Verification of necessity of one-dimensional titania nanoscale materials for dye-sensitized solar cells», *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 94-100, 2013.
- [9] «Renewable Power Generation Costs in 2018, IRENA». [En línea]. Disponible en: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/May/IRENA\\_Renewable-Power-Generations-Costs-in-2018.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/May/IRENA_Renewable-Power-Generations-Costs-in-2018.pdf) [Accedido: 22-abril-2020]
- [10] «Thin-film Solar Overview | Cost, types, application, efficiency, Solar Feeds». [En línea]. Disponible en: <https://solarfeeds.com/wiki/thin-film-solar/> [Accedido: 22-abril-2020]
- [11] «Best Research-Cell Efficiencies, NREL». [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf> [Accedido: 22-abril-2020]
- [12] H. Tang, S. He and C. Peng, «A Short Progress Report on High-Efficiency Perovskite Solar Cells», *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, pp. 1-8, 2017.
- [13] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, «Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
- [14] A. Extance, «The reality behind solar power's next star material», *Nature*, vol. 570, pp. 429-432, 2019.

---

# Capítulo 1: Antecedentes

---

En algún lugar, algo increíble está esperando ser conocido  
Carl Sagan

## 1.1 Motivación

Con el rápido aumento en la eficiencia de conversión de energía (PCE, en inglés) de hasta el 25.2% [1] durante la última década, las celdas solares de perovskita híbrida de haluro metálico (PSCs) se considera uno de los materiales semiconductores ideales para desarrollar tecnología fotovoltaica más rentable, debido a sus bajos costos de producción [2,3]. A pesar de su gran avance, la estabilidad de las perovskitas aún es incierta y se ha convertido en el tema principal en los estudios de investigación de PSCs.

Las PSCs convencionales tienen una estructura tipo n-i-p y están compuestas por óxido conductor transparente (TCO, en inglés), capa transportadora de electrones (ETL, en inglés), perovskita, capa transportada de huecos (HTL, en inglés) y electrodo de contacto superior. En la estructura de este dispositivo, los materiales de la capa HTL están en contacto directo con el ambiente, por lo tanto, la estabilidad está influenciada por factores como la humedad del aire, luz UV, oxígeno y temperatura [4]. Por otra parte, la uniformidad de la capa de perovskita y la eficiencia de extraer portadores de carga a través de las capas de HTL y ETL son dos factores cruciales que deben optimizarse para aumentar aún más la PCE. Mientras que las mejores eficiencias de PSCs escala laboratorio se han obtenido con electrodos de oro (Au) o plata (Ag), el uso de metales nobles en la fabricación encarece al dispositivo. A consecuencia, los materiales que conforman los ETL, HTL y electrodos de metal son tres componentes cruciales en los cuales se deben enfocar los esfuerzos para mejorar la estabilidad, aumentar la PCE y reducir aún más los costos de fabricación [5].

El grafeno por poseer propiedades únicas no identificadas antes en ningún tipo de material carbónico [6], ha generado un gran interés en la comunidad científica como un material

prometedor para mejorar el diseño convencional en PSCs. Las propiedades del grafeno dependerán en gran medida del método de síntesis y el número de capas obtenidas. El óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) son prácticamente los derivados de grafeno más estudiados en PSCs, para reemplazar y/o mejorar materiales en capas de perovskita, ETL, HTL y electrodos debido a su fácil preparación y producción a gran escala [7,8]. La naturaleza del proceso de oxidación del grafito mediante exfoliación química permite la formación de grupos funcionales, por lo cual, el control en la concentración de estos proporciona características hidrofílicas o hidrofóbicas en GO y rGO [6], que permiten su dispersión y estabilidad en solventes polares o no polares (según sea el caso), por lo que facilita su aplicación en capas ETL o HTL de una PSC. En resumen, una ventaja importante de trabajar con este material es la posibilidad de producir grafeno a partir de procesos escalables, rentables y amigables con el ambiente, que contribuyan a mejorar el rendimiento en celdas solares. En el contexto de las celdas solares híbridas de perovskita, el uso de grafeno es muy reciente, y la primera evidencia se informó a finales del 2013, por lo cual lo hace un tema novedoso y relevante para seguir desarrollando estrategias. En este capítulo se discute los métodos de fabricación de grafeno (es decir, exfoliación de química y reducción de GO) como las técnicas más controlables y compatibles para fabricar grafeno. Dado que las propiedades del grafeno se atribuyen básicamente a su proceso de fabricación, una selección sensata de métodos es esencial para aplicaciones específicas. Además, se resume la aplicación para los derivados de grafeno en el campo muy específico de las celdas solares de perovskita.

### 1.2 Métodos de síntesis de grafeno

El grafeno es una capa individual atómica de átomos de carbono  $sp^2$  unidos en una red bidimensional en forma de panal. La fabricación, el crecimiento y la síntesis de monocapas de grafeno se pueden llevar a cabo mediante diversos enfoques físicos y químicos. En 2004 Novosolov y Geim obtuvieron por primera vez capas individuales de grafeno prístinos a partir de cristales de grafito mediante exfoliación mecánica utilizando cinta adhesiva, mejor conocido como método *Scotch-tape* [9].

Los enfoques químicos se basan en dos metodologías generales, y se clasifican en, *bottom-up* y *top-down*, como se muestra en la Fig. 1.1. Los métodos *bottom-up* se basan en la fabricación de películas de grafeno a partir de precursores moleculares por deposición química de vapor (CVD, en inglés) o crecimiento epitaxial [10,11]. En los métodos de *top-down*, el material de partida es el grafito y el objetivo es intercalar y exfoliar las capas de grafeno a través de técnicas de estado sólido, estado líquido o exfoliación electroquímica. Otro enfoque en esta categoría es exfoliar óxido de grafito (GtO) a GO, denominado exfoliación química, seguido de reducción química o térmica [10,12]. Estos métodos parecen ser la estrategia más adecuada y eficiente, porque producen grandes cantidades de capas similares al grafeno a bajo costo, aunque con defectos, pero altamente procesables [13]. La estructura, la morfología y las propiedades del grafeno resultante, así como el número de capas, el nivel de defecto, la conductividad eléctrica y térmica, características hidrofílicas o hidrofóbicas dependerán del método de fabricación.

El método CVD se ha desarrollado para producir hojas de grafeno de gran área superficial [14], que generalmente tienen una gran demanda para diversas aplicaciones en celdas solares [15]. Esta técnica se lleva a cabo en un reactor en el que diversos reactivos gaseosos reaccionan con hidrocarburos y los átomos de carbón liberados son depositados en superficies metálicas, como níquel (Ni) y cobre (Cu), que actúan como catalizadores, y luego inducirlo a precipitar enfriando el metal. A pesar de que en este método se producen películas de grafeno con excelentes conductividades eléctricas y con menos defectos (ya sea monocapa o con muy pocas capas); la calidad del grafeno (el número de capa, el tamaño de grano, la brecha de banda y el efecto de dopaje) se ve afectada por parámetros del proceso como el flujo de gas, catalizador, precursor, temperatura, tiempo de crecimiento y presión de gas.

Otro método empleado en la síntesis de películas de grafeno de alta calidad es el crecimiento epitaxial de grafeno sobre un sustrato hexagonal como el carburo de silicio (SiC) [16]. Este método implica la descomposición térmica de SiC a temperaturas extremadamente altas (1000-1500 °C) en atmósfera de vacío ultra alto (UHV, en inglés). Esto facilita la separación de Si mediante sublimación, lo que conduce a la formación de superficies ricas en carbono que pueden organizarse en forma de monocapa de grafeno controlando las condiciones de crecimiento [17]. Esta técnica se ha utilizado para producir hojas de grafeno delgadas en

forma de oblea que se utilizan ampliamente en distintas aplicaciones microelectrónicas, incluidas las celdas solares.

Usando el método *Scotch-tape*, se pueden producir capas de grafeno de alta calidad con el menor número de defectos y alta movilidad electrónica, sin embargo, no es un método rentable para su producción en masa. El CVD y el crecimiento epitaxial generalmente producen grafeno libre de defectos, de gran superficie, en pequeñas cantidades, adecuadas para estudios fundamentales y aplicaciones electrónicas, y son más atractivos que el método de exfoliación mecánica. Aunque la exfoliación mecánica con el método de *Scotch-tape* es un procedimiento laborioso y rara vez conduce a capas de grafeno individuales de buena calidad, el CVD y crecimiento epitaxial requiere condiciones de alto vacío y un sistema de fabricación especializado y costoso para generar películas en áreas pequeña [18].

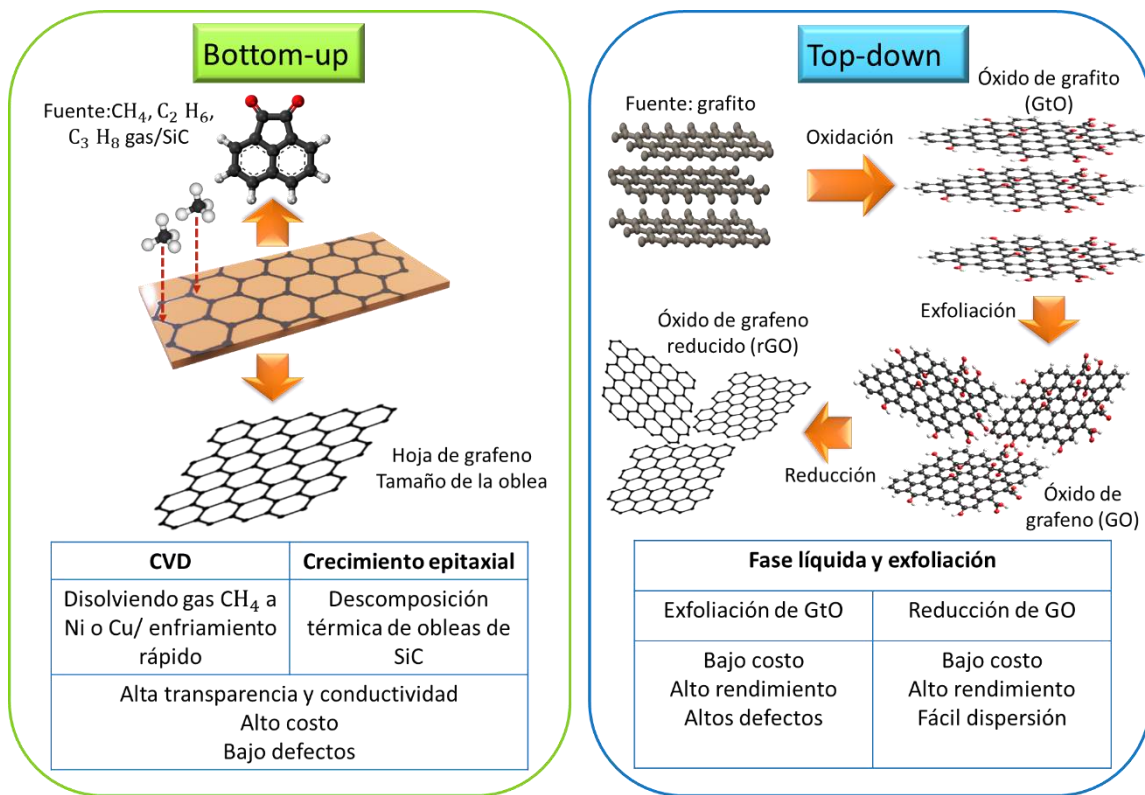


Fig. 1.1 Esquema de los enfoques de *bottom-up* y de *top-down* para la síntesis de grafeno

Para los enfoques *top-down*, la exfoliación química seguida de una reducción química o térmica parece ser la estrategia más adecuada y eficiente para la fabricación de composites a base de grafeno que generalmente requieren grandes cantidades de hojas similares al grafeno distribuidas homogéneamente [13]. Aunque, el principal desafío de este enfoque es mejorar el proceso de exfoliación de GtO y lograr el grafeno individual o de pocas capas al superar las enormes fuerzas de Van der Waals entre capas. Para ello, los esfuerzos se han centrado en la intercalación, la expansión térmica, la oxidación-reducción, el uso de tensioactivos o alguna combinación de estos [19-21]. La exfoliación química es un proceso que consta de 2 pasos: 1) el primero reside en aumentar el espaciado entre capas de  $\sim 0.34$  nm para grafito a más de  $\sim 0.7$  nm para GO, reduciendo así las fuerzas de Van der Waals entre ellas, esto se logra mediante la intercalación de grafeno para preparar compuestos intercalados con grafeno (GIC, en inglés). Los GIC luego se oxidan a GtO y después se exfolian en grafeno con una o pocas capas mediante calentamiento rápido o sonicación [22], resultando en un óxido de grafeno de capa única.

GtO ha sido preparado a través de diferentes métodos químicos de oxidación. El método Brodie, publicado en 1859, fue el pionero en utilizar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) como intercalante y oxidante, respectivamente [23]. En 1898, Staudenmaier introdujo dos cambios importantes para mejorar el método al agregar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado y  $\text{HNO}_3$  humeante, así como múltiples alícuotas de solución de  $\text{KClO}_3$  en la mezcla a lo largo de la reacción. Estos cambios han llevado a un producto GtO altamente oxidado en un solo recipiente de reacción, lo que simplificó en gran medida el proceso [24]. Después de 60 años, Hummers y Offeman informaron sobre un método que se ha empleado ampliamente hoy en día conocido como método Hummers. Utilizaron  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para intercalar grafito y permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) con nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) para oxidar el grafito intercalado con ácido [25]. Sin embargo, los principales inconvenientes de este método son los siguientes: (1) la generación de gases tóxicos ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) y (2) la oxidación incompleta que resulta en la formación de una mezcla de grafito:GO. Para abordar estos problemas, se han realizado diversos ajustes y mejoras en el método Hummers en los últimos 10 años con diversas estrategias. En 2010, Marcano et al. [26] mejoró el método de Hummers al excluir el  $\text{NaNO}_3$ , aumentando la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  (al doble) y realizando la reacción en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$  (9:1 % vol.). La adición de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),

como agente protector en la reacción de oxidación produce un GO con planos basales gráficos más intactos. Del mismo modo, en los trabajos de Liou et al. [27] y Hu et al. [28] aumentaron la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  excluyendo el  $\text{NaNO}_3$ . En 2013, Chen et al. [29] desarrolló un método ecológico de Hummers eliminando el  $\text{NaNO}_3$ , con la misma proporción de grafito: $\text{KMnO}_4$  (1:3 peso equivalente) que no afectó el rendimiento y el grado de oxidación del GO. El mismo autor en 2015 [30], mejoró su método ecológico de Hummers con un simple proceso de purificación utilizando pequeñas escamas de grafito, obteniendo un alto rendimiento y alta calidad de hojas de GO. Otras estrategias han sido agregar un paso de pre-oxidación antes de la oxidación de  $\text{KMnO}_4$  (en ausencia de  $\text{NaNO}_3$ ). En 2015, Sun et al. [31] demostró que la pre-oxidación de grafito impuro con dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) puede mejorar eficientemente el rendimiento de producción de GO de una sola capa cuando  $\text{KMnO}_4$  se emplea como oxidante. Recientemente, se ha informado de un enfoque de oxidación previa, que reemplaza parcialmente el  $\text{KMnO}_4$  con ferrato de potasio ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) mientras se elimina el  $\text{NaNO}_3$  a temperatura ambiente [32,33]. Por ejemplo, en el informe de Kovtyukhova et al. [34] el grafito fue oxidado previamente por persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) y  $\text{P}_2\text{O}_5$  antes de que se implementara el procedimiento de Hummers. Este trabajo dio como resultado un GO altamente oxidado, pero todo el proceso de traspaso de solución y secado del material fue bastante laborioso.

A pesar de que estas modificaciones han resuelto con éxito los dos problemas del método Hummers enumerados anteriormente, han surgido dos inconvenientes más: (1) el alto consumo de oxidantes y agentes intercalantes aún es inevitable; (2) la mayoría de los procedimientos de síntesis continúan siendo demasiado largos, 23 veces más largos que el de Hummers, lo que resulta en un alto costo y limita escalabilidad en aplicaciones prácticas [30,35]. Por lo tanto, aún permanece una fuerte necesidad para desarrollar métodos económicos y eficientes para la síntesis de GO.



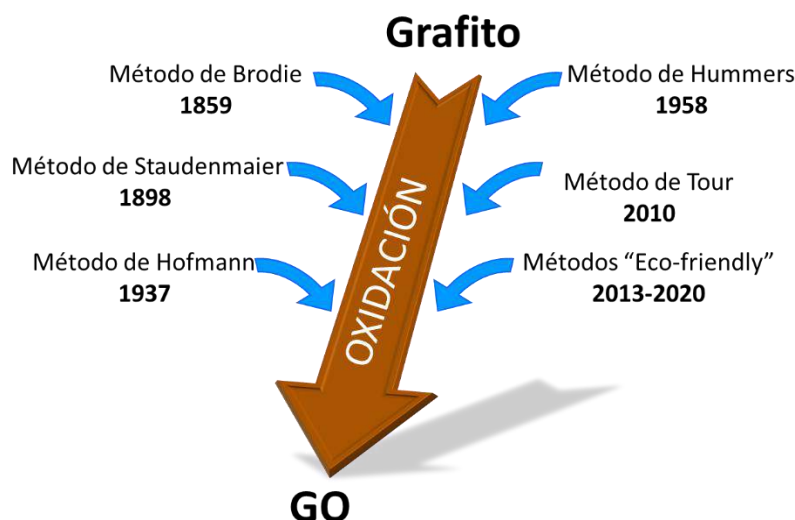


Fig. 1.2 Representación esquemática de los principales métodos de oxidación de grafito a GO

Desafortunadamente, la extensa cantidad de grupos oxigenados interrumpen el transporte de carga eléctrica a través de los dominios  $sp^2$  de la red del grafeno, lo que convierte a GO en un material aislante y limita su aplicación en tecnología electrónica y fotovoltaica. No obstante, la conductividad eléctrica de GO puede recuperarse mediante la restauración parcial de los dominios  $sp^2$  lo que podría lograrse eliminando los grupos que contienen oxígeno mediante rutas de reducción química, térmica o electroquímica. Si bien la preparación del GtO se realizó por primera vez hace 150 años, los intentos de eliminar los grupos de oxígeno en la superficie del GtO por medios químicos no se produjeron hasta 80 años más tarde. Un informe de Brauer en 1963 [36] señaló el tratamiento del óxido de grafito con iones de hidracina, hidroxilamina, ácido yodhídrico (HI), hierro ( $Fe^{2+}$ ) y estaño ( $Sn^{2+}$ ) para la reducción. Desde ese entonces hasta hoy, la reducción química del GO con agentes reductores ha tenido un avance significativo y ha generado mayor interés para producir rGO en cantidad, al eliminar la mayor cantidad de grupos de oxígeno y restaurar la red  $\pi$ . Sin embargo, la naturaleza de los grupos funcionales requiere de otros procesos endotérmicos y exotérmicos añadiendo más de 2 pasos a la reducción química [37,38].

Los reductores químicos más reportados como eficientes son la hidracina ( $N_2H_4$ ), borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) y el HI. La reducción de los grupos carbonilos del GO (descarbonilación) puede realizarse utilizando comúnmente  $N_2H_4$  y sus derivados, hidrato de hidracina, dimetilhidracina y fenilhidracina, considerada como el mejor agente reductor. En



2007 Stankovich et al. [39] informaron por primera vez sobre el uso de  $N_2H_4$  para preparar químicamente derivado de grafeno, en este trabajo se obtuvo un rGO con una relación C/O de 10.3 y una conductividad eléctrica de 24.2 S/cm (grafito: 25.0 S/cm). Desde ese entonces diversas rutas mejoradas para obtener altas conductividades de rGO se han reportado con  $N_2H_4$  y derivados [40-42]. Otro agente reductor utilizado para reducir carbonilos simples como aldehídos y cetonas a grupos alcohol es el  $NaBH_4$  [43-46], su uso como agente reductor para GO fue informado por primera vez en 2008 por Kamat et al. [43]. Al mismo tiempo, Si y Samulski realizaron la primera síntesis de 3 pasos de reducción total para obtener un grafeno sulfonado que mostró una conductividad de 0.17 S/cm [44]. Se han utilizado otros reductores que incluyen hidroquinona, pirogalol, soluciones alcalinas fuertes y calientes, hidroxilamina, urea y tiourea [13]. Sin embargo, estos reactivos tienden a no ser tan eficientes a los reductores fuertes, como la  $N_2H_4$ ,  $NaBH_4$  y HI, según los resultados informados. Aunque la  $N_2H_4$  es un reductor eficiente para la síntesis de rGO, tiene varias limitaciones, es altamente tóxica para los seres vivos y el ambiente, también es inestable, además, la remediación de los desechos peligrosos generados puede aumentar significativamente el costo a escala industrial [47]. Por otro lado, el hidruro de sodio ( $NaH$ ), el  $NaBH_4$  y el hidruro de litio y aluminio ( $LiAlH_4$ ) se han aceptado como reactivos reductores fuertes [48], pero desafortunadamente, estos reductores tienen una reactividad de leve a muy fuerte con el agua, que es el principal solvente para la exfoliación y dispersión de las hojas de GO.



Fig. 1.3 Representación esquemática de los principales reductores químicos usados para la reducción química del GO

Debido a estos problemas se ha emprendido el desarrollo de un enfoque de “reducción verde”, que incluye enfoques tanto químicos como no químicos. Estos últimos implican la reducción hidrotermal y solvotérmica [49], la reducción electroquímica [50], la radiación UV y solar [51], la reducción basada en fluidos supercríticos [52] y la reducción fototérmica [53]. El deseo de encontrar tales alternativas ha incluido una serie de reductores verdes en la última década; entre ellos, ácidos orgánicos, extractos de plantas, microorganismos, azúcares, antioxidantes, aminoácidos y proteínas, etc. Todos estos reductores se conocen como “agentes reductores verdes”, ya que no son tóxicos y son ecológicos. Si bien, estos necesitan un agente de apoyo para realizar una reducción completa o un estabilizador para evitar la agregación de hojas de grafeno, por lo cual, la necesidad de realizar múltiples centrifugaciones o filtraciones para eliminar el exceso de sus subproductos. Por tanto, el desempeño de estos reductores verdes todavía está en estudio para la síntesis a gran escala de rGO. Entre los reductores verdes, el ácido ascórbico (vitamina C, VC) ha alcanzado el mayor avance ya que ha demostrado ser una alternativa sobresaliente en la síntesis de rGO compitiendo con los reductores tóxicos como la hidracina. En 2010 Zhang et al. [54], informaron por primera vez sobre el uso de VC para la reducción de los grupos epoxi (desoxidación) e hidroxilos (deshidroxilación) en GO, el grafeno obtenido presentó una conductividad (en película) de 0.141 S/cm. Al mismo tiempo, Fernández-Merino et al. [55] revelaron que el GO reducido por VC podría lograr una relación C/O de 12.5 y una conductividad (en película) de hasta 77 S/cm, que son comparables a las producidas por la hidracina en ese mismo experimento en paralelo. A pesar de los grandes avances de este reductor, aún se encuentran limitaciones en la reproducibilidad de la síntesis, ya que el valor de conductividad obtenido en 2010 ha sido el más alto reportado comparado con el obtenido en otros trabajos, que han requerido de métodos térmicos [56], solvotermiales [57] y radiactivos [58] adicionales a la VC para reducir los grupos carboxilos (descarboxilación) y superar la conductividad informada.

### 1.3 Grafeno en celdas solares

Aunque las PSCs han demostrado una perspectiva prometedora de comercialización debido a su rápido aumento en la eficiencia de conversión de energía comparable a las celdas solares comerciales tradicionales, aún existen varios problemas que abordar. Por ejemplo, escalar desde los dispositivos a escala laboratorio es uno de los desafíos para la comunidad científica. Otro problema clave para la comercialización es su estabilidad, relacionada con los materiales de la capa HTL que están en contacto directo con el ambiente. Además de requerir costosos materiales de transporte de huecos orgánicos (HTM, en inglés) y costosos materiales de metales nobles como electrodos, que han dificultado en gran medida las aplicaciones a gran escala de las tecnologías de PSCs.

En la mayoría de las PSCs altamente eficientes, los HTM juegan un papel importante en su funcionamiento, para facilitar la separación y recolección de carga. Una alineación apropiada de los niveles energéticos y propiedades óptimas de transporte de huecos de los HTM favorecen la disminución de pérdidas en el potencial eléctrico y la recombinación de carga, mejorando así las barreras de energía interfacial para optimizar el rendimiento del dispositivo [59]. Por lo tanto, el desarrollo de HTM de bajo costo y eficientes para PSCs es altamente recomendable. Hasta la fecha, el 2,2', 7,7'-tetraquis [N, N-di (4-metoxifenil) amino] -9,9'-espirobifluoreno (spiro-OMeTAD) y la poli-(triarilamina) (PTAA) son los HTM más comunes en PSCs con estructura n-i-p de alta eficiencia [60]. Desafortunadamente, en el caso del spiro-OMeTAD posee una baja movilidad intrínseca de huecos ( $\sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) y una baja conductividad ( $\sim 3 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ ) debido a su configuración de pirámide triangular y gran distancia intermolecular, mientras que la PTAA es excesivamente cara [61]. Debido a esto, normalmente se agregan algunos dopantes en spiro-OMeTAD para mejorar la movilidad de huecos ( $\mu_h$ ) y conductividad ( $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ ), como la sal iónica bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (Li-TFSI) o piridina. Sin embargo, las sales iónicas agregadas son generalmente higroscópicas, y, por lo tanto, descomponen la capa de perovskita que es sensible a la humedad, mientras que la piridina es corrosiva para la perovskita. Además, la 4-terc-butilpiridina (TBP), otro dopante comúnmente utilizado en spiro-OMeTAD, también puede reaccionar con la perovskita y descomponerla en yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) [62]. Por otro parte, los materiales de los electrodos usados en PSCs altamente

eficientes como Au o Ag, suelen ser materias primas muy caras, fabricados en condiciones de alto vacío y consumo de energía, y, fácilmente corroídos por los aniones haluro de la perovskita que inducen a la inestabilidad de estos dispositivos [59]. Para la búsqueda de PSCs de bajo costo y más estables, existe una tendencia de desarrollar PSCs libres de HTM, HTM sin dopantes, nuevos materiales dopantes para HTM o reemplazar los electrodos metálicos por otros materiales. Entre estos materiales, las investigaciones sobre materiales a base de carbono han revelado su gran potencial para esta tecnología, debido a su bajo costo, alta estabilidad y naturaleza hidrofóbica.

En este apartado se resume una revisión de la literatura publicada enfocada al desempeño del grafeno químicamente modificado en celdas solares de perovskita planares y mesoporosas como material transportador de huecos y en PSCs libres de HTM. Sin descartar la variedad de papeles que ha desempeñado el grafeno obtenido por métodos químicos en PSCs, con el propósito de mejorar los parámetros fotovoltaicos de estos dispositivos (Fig. 1.4).



Fig. 1.4 Resumen de compuestos a base de grafeno utilizados en capas de PSCs [63]

### 1.3.1 Capas de transporte de huecos a base de grafeno

En la búsqueda de nuevos HTM sin dopantes, aditivos estables combinados con spiro-OMeTAD o alternativas de reemplazo para este, derivados de grafeno (GO y rGO) están sobresaliendo como HTM prometedores en tecnologías fotovoltaicas de perovskita desde 2014 [64].

Las capas HTL con frecuencia se utilizan como capas protectoras contra la degradación de las PSCs, especialmente para sellar la capa activa de perovskita, minimizando así los efectos ambientales [7]. La vida útil de las PSCs depende de la hidrofobicidad y la permeabilidad de la capa HTL. Bajo este contexto, P3HT es un HTM usado comúnmente en celdas solares orgánicas [65,66] con una movilidad de huecos relativamente alta ( $3.8\sim 3.9\times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs en un campo aplicado de 120 kV/cm), comparado con spiro-OMeTAD, y una gran estabilidad. Este polímero es un HTM sin dopantes, y, por lo tanto, se ha utilizado como alternativa al spiro-OMeTAD para PSCs estables.

El PCE de las PSCs basadas en P3HT prístino informados por primera vez como HTM, fue en 2013 por Edri et al. [67] y fue solo del 0.52% con una estructura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-m/MAPbBr<sub>3</sub>/ HTM/Au. Con el objetivo de fabricar PSCs de bajo costo probaron diferentes polímeros (P3HT, TPD, PDI, PCBM) como HTM (Fig. 1.5a). Se lograron voltajes de circuito abierto (V<sub>OC</sub>) de 840, 1100, 1200 y 1300 mV para P3HT, PCBM, TPD y PDI respectivamente, con densidades de corriente de cortocircuito (J<sub>SC</sub>) de aproximadamente 1.1–1.5 mA/cm (Fig. 1.5b). La alta generación de V<sub>OC</sub> se debió al alto intervalo de banda de la perovskita basada en bromo (E<sub>g</sub>=2.3 eV) y el empleo de diferentes funciones de trabajo de HTM: el V<sub>OC</sub> aumentó a medida que la energía del nivel de HOMO se redujo en relación con el nivel de vacío. Aunque el J<sub>SC</sub> fue bajo debido a una baja absorción de la luz y por la alta resistencia en serie (R<sub>s</sub>) del HTM orgánico.

Dos años después, Abbas et al. [68] informaron una PSC planar con estructura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/P3HT/Au, usando una película de perovskita depositada al vacío. Al variar la concentración de P3HT/clorobenceno (CB), 17 (45 nm), 12 (30 nm) y 8 (20 nm) mg/ml, descubrieron que el espesor de la capa de P3HT era un parámetro crítico que determinaba el factor de relleno (FF). Con una capa P3HT muy delgada conduce una pérdida de V<sub>OC</sub>, mientras que una capa demasiado gruesa conduce a una pérdida del FF debido al aumento de

la  $R_s$ . El mejor PCE del dispositivo fue de 13.7% y se obtuvo con un espesor de 30 nm de la película P3HT, esta mejora lo atribuyeron principalmente al aumento de FF (65.3%).

Recientemente, Jung et al. [69] proponen una arquitectura de haluro de doble capa (DHA, en inglés) en la que se depositó un haluro ultradelgado de banda ancha (WBH, en inglés) en una capa de absorción de luz de haluro de banda estrecha (NBH) en PSCs mesoporosas altamente eficientes usando P3HT prístino como HTM, FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/NBH(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub>/WBH/ P3HT/Au. Una capa delgada de WBH se formó por la reacción in situ de bromuro de n-hexil trimetilamonio (HTAB) en la superficie de perovskita antes de la deposición del HTM (Fig. 1.6c). El objetivo de insertar la capa WBH fue reducir efectivamente la recombinación no radiactiva en la interfaz perovskita/P3HT. Alcanzaron un PCE certificada del 22.7% nivel laboratorio con una PSC basada en DHA con histéresis insignificante de  $\pm 0.51\%$  (Fig. 1.6d). Para estudiar el efecto de la configuración DHA y su resistencia a la humedad, monitorearon la estabilidad a largo plazo de la PSC de control (sin DHA) y con DHA sin encapsulación por debajo del 85% Humedad Relativa (HR) a temperatura ambiente y encontraron que la PSC con DHA mantuvo casi el 80% de su PCE inicial (23.3%) después de 1,008 h, mientras que la PSC de control se degradó completamente en 200 h. Además, probaron la estabilidad de la PSC con encapsulación, bajo iluminación continua de 1 sol a temperatura ambiente. La PSC con DHA mostró una estabilidad a largo plazo, manteniendo más del 95% de su PCE inicial durante 1,370 h, mientras que la PSC de control mostró una severa degradación en 100 h. Concluyen que un mejor contacto interfacial entre la perovskita y el HTM es crucial para facilitar la transferencia de huecos en la interfaz, reducir la histéresis del dispositivo y lograr la estabilidad del dispositivo a largo plazo contra la polarización y la luz.



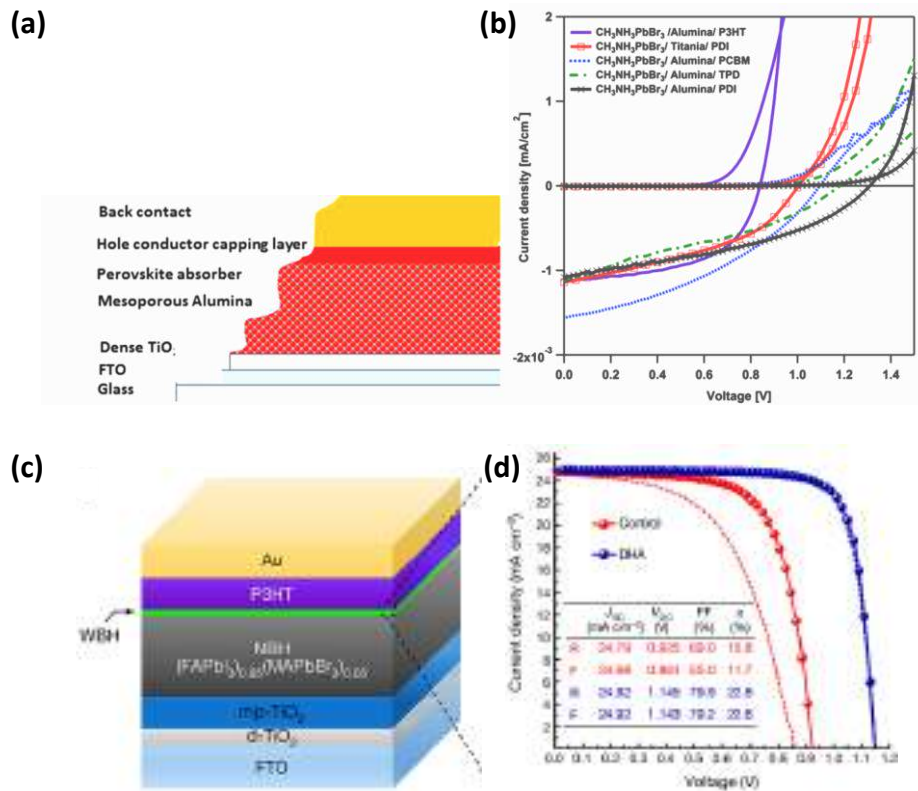


Fig. 1.5 (a) Esquema del principio de operación de las PSC basadas en alúmina; (b) curva J-V de las PSCs mesoscópicas con diferentes HTM orgánicos [67]; (c) estructura de una PSC tipo n-i-p de basada en un DHA que usa P3HT como HTM; (d) comparación del rendimiento de los dispositivos de control y DHA que contienen P3HT [84].

En los trabajos de Grätzel et al. [70] Giacomo et al. [71], Guo et al. [5], Yang et al. [72], Kim et al. [4] y Zhou et al. [62] demostraron que el dopaje del polímero con Li-TFSI y TBT como aditivos es efectivo para mejorar el rendimiento de las PSCs con respecto a la forma no dopada, más no para mejorar su estabilidad.

En 2013, Grätzel et al. [70] con el objetivo de fabricar PSCs de alta eficiencia y rentables propusieron por primera vez compuestos de perovskita inorgánicos-orgánicos (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) como capa absorbedora en mesoporoso (mp)-TiO<sub>2</sub> y diferentes polímeros (P3HT, PCPDTBT, PCDTBT y PTAA) dopados con Li-TFSI y TBT como HTMs con arquitectura FTO/TiO<sub>2</sub>-c/TiO<sub>2</sub>-m/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/HTM/Au. El mejor rendimiento de las PSCs se obtuvo con PTAA: J<sub>sc</sub>=16.4 mA/cm, V<sub>oc</sub>= 0.90 V, FF= 61.4 % y PCE= 9.0 % comparado con spiro-OMeTAD: J<sub>sc</sub>=16.7 mA/cm, V<sub>oc</sub>= 0.855 V, FF= 58.8 % y PCE= 8.4 %, que pudo relacionarse con una mejor interacción con perovskita que con los otros polímeros que

contienen tiofenos, como P3HT:  $J_{SC}=12.6 \text{ mA/cm}$ ,  $V_{OC}=0.73 \text{ V}$ ,  $FF=73.2 \%$  y  $PCE=6.7 \%$ . Una ventaja del PTAA es su mayor  $\mu_h$  ( $1 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) en comparación con los de los otros polímeros ( $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). La mejora principal del  $V_{OC}$  surgió de la función de trabajo más amplia de PTAA, comparado con spiro-OMeTAD (-5.2 eV y -5.1 respectivamente) y el FF por una menor  $R_s$  de PTAA vs spiro (5.4 y 12.7  $\Omega/\text{cm}$ ).

En 2014, Giacomo et al. [71] propusieron una arquitectura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/P3HT/Au, por primera vez se informa el P3HT dopado con Li-TFSI y TBT usado en combinación con CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, alcanzando un PCE de hasta 9.3%. La cual, fue el PCE más alto reportado en ese época, para una PSC que usa P3HT como extractor y transportador de huecos, incluso que las PSCs basadas en spiro-OMeTAD dopado.

Al mismo tiempo, Guo et al. [5] informaron un composito HTL integrado por una mezcla ternaria de P3HT con Li-TFSI y TBP (Fig. 1.6a) como dopantes en una PSC con estructura ITO/TiO<sub>2</sub>-c/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/HTL composito/Ag. El dispositivo con P3HT prístino (H-1) mostró un valor de PCE de 9.2%, mientras el que utilizó P3HT:Li-TFSI (H-2) mostró un valor de 11.2% y el dispositivo con la mezcla ternaria (H-3) mostró un PCE de 12.4%, una mejora del 35% sobre el valor de H-1 (Fig. 1.6b), por el contrario, el dispositivo que usó P3HT:TBP (H-4) fue el PCE más bajo de 6.5%. Concluyeron que el dopante Li-TFSI contribuyó al aumento de PCE al aumentar la conductividad del HTM (100 veces más grandes que H-1 y H-4), y un aditivo neutro TBP lo hizo al mejorar el orden de las cadenas de poliméricas de P3HT en el HTM.

En 2017, Kim et al. [4] usaron una capa HTL mixta compuesta por una mezcla de spiro-OMeTAD y P3HT en una PSC con estructura planar FTO/SnO<sub>2</sub>/(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>/HTL mixta/Au. Los dispositivos se compararon con diferentes HTL, spiro-OMeTAD dopado, P3HT prístino y variando la relación en peso de P3HT en la mezcla. El dispositivo con spiro-OMeTAD<sub>0.92</sub>/P3HT<sub>0.08</sub> como HTL exhibió el mejor PCE de 18.9% con una  $J_{SC}$  de 24.5 mA/cm, un  $V_{OC}$  de 1.01 V y un FF de 76.2%, mientras que el dispositivo sólo con spiro-OMeTAD dopado exhibió un PCE de 16.9% con un  $J_{SC}$  de 23.4 mA/cm, un  $V_{OC}$  de 1.00 V y un FF de 72.1%. El mejor PCE lo relacionaron principalmente al aumento de la  $J_{SC}$  y al FF; estos parámetros mejorados se atribuyeron a la  $\mu_h$  mejorada en la mezcla de HTL. A excepción del dispositivo con P3HT prístino, todos exhibieron valores similares de  $V_{OC}$ ,



debido a que el spiro-OMeTAD se encuentra cerca de la capa de perovskita, por lo tanto, la transferencia de carga desde la capa de perovskita a la HTL estuvo determinado por este. El dispositivo con P3HT prístino exhibió el PCE más bajo (13.9%), el orbital molecular más alto ocupado (HOMO, en inglés) de P3HT indicó la pérdida de  $V_{OC}$  y la extracción ineficaz del hueco. Finalmente, probaron la estabilidad a la humedad de las PSC sin encapsular a  $\approx$  30% de HR, cada uno se almacenó en una caja oscura por 70 días, observaron que la PCE del dispositivo HTM mixto disminuye un 10% de su PCE inicial, mientras que la del dispositivo con spiro-OMeTAD disminuye un 50% de su PCE inicial. La capa HTL mixta exhibió una separación de fase vertical favorable. El P3HT se encontraba cerca de la superficie mientras que el spiro-OMeTAD cerca de la perovskita, esta separación facilitó la extracción y el transporte de carga, y aumentó la hidrofobicidad.

Recientemente, Zhou et al. [62] prepararon dispositivos mesoestructurados con una perovskita mixta  $FAPbI_3/MAPbBr_3$ , que ha demostrado una estabilidad mucho mayor que la  $MAPbI_3$  tradicional, con P3HT prístino como HTM, que mostró una buena estabilidad en ambiente oscuro a 25 °C y 25% HR durante un año. El espesor de la capa P3HT la optimizaron primero ajustando la concentración de la solución (10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 mg/ml CB). Se logró un PCE campeón de 14.30% con una película P3HT de 104 nm de espesor (30 mg/ml) con  $V_{OC}$  de 1.024 V, una  $J_{SC}$  de 20.56 mA/cm, y un FF de 0.679. Una película muy delgada indujo una recombinación de carga, causando fugas de corriente, mientras que una película más gruesa aumentó la  $R_s$ . Así, que seleccionaron 30 mg/ml como la concentración óptima de solución de P3HT (H-1). Para mejorar aún más el rendimiento de las PSCs, agregaron Li-TFSI (0.5, 1, 1.5 y 2 % vol.) como dopante para mejorar la conductividad eléctrica de P3HT. Encontraron que el 1.5% es una proporción óptima de dopante, mientras que con 2% de dopante mejora el  $V_{OC}$  y el FF de los dispositivos, pero disminuye la calidad del P3HT película. El PCE del dispositivo con 1.5 % de Li-TFSI (H-2) alcanzó el 17.55% después de 7 días, con un  $V_{OC}$  de 1.072 V,  $J_{SC}$  de 21.20 mA/cm y FF de 0.772. Sin embargo, el PCE de este disminuyó a casi un 100% después de 160 días, mientras que el PCE de P3HT prístino disminuyó  $\sim$ 20% del mejor valor después de 30 días y luego se mantuvo relativamente estable durante 1 año (Fig. 1.6c). El P3HT hidrofóbico en la película de perovskita pudo protegerlo bien y mantener así una estabilidad a largo plazo.

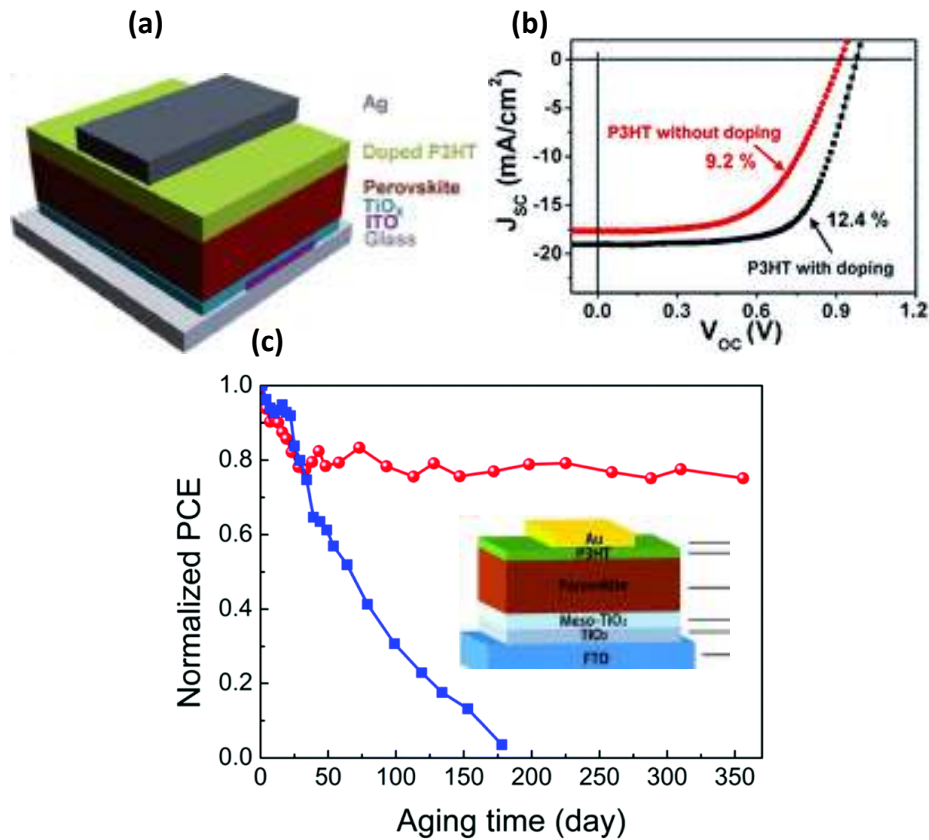


Fig. 1.6 (a) Ilustración de la arquitectura del P3HT dopado con Li-TFSI y TBP como HTL; (b) curvas J–V de la PSC usando P3HT prístino (H-1) y P3HT dopado (H-3, Li-TFSI y TBP) bajo 1 sol (AM 1.5G, 100 mWcm<sup>-2</sup>) [5]; (c) PCE normalizado de los dispositivos H1 (P3HT) y H2 (P3HT+Li) durante 1 año [62].

Las nanoestructuras de carbono (CNS), así como los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) [73,75] y los materiales a base de grafeno [74,76] se han propuesto como dopantes en P3HT para su aplicación en PSC como HTM desde 2014. Los datos de la literatura [73] indican que los CNS tienen una doble función, "protegen" la capa de perovskita inferior de la humedad atmosférica y la degradación térmica, mientras que por otro lado permiten una extracción eficiente del hueco de la capa de perovskita. A pesar de ello, tienen la limitante de ser difíciles de procesar a través de técnicas basadas en medios líquidos sin el uso de tensioactivos, que generalmente estos se usan para mejorar su dispersión y que requiere un posterior proceso de eliminación por su naturaleza aislante. Una posible solución para evitar el uso de tensioactivos se ha enfocado en la funcionalización química de los CNS y grafeno para facilitar su dispersión en la matriz polimérica.

Bajo este contexto, en el trabajo de Ye et al. [74] en 2016, emplean un rGO funcionalizado (F-grafeno) altamente disperso en P3HT como HTL para optimizar el rendimiento en una PSC con estructura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/P3HT:F-grafeno/Ag. Usando imidazol llevaron a cabo la funcionalización del GO, para posteriormente reducirlo con hidrato de hidracina. Determinaron cómo influye en el rendimiento del dispositivo el contenido de F-grafeno (0, 2 y 4% wt) en P3HT y encontraron que el dispositivo basado en P3HT:4%F-grafeno logró el mejor rendimiento con una PCE del 13.82%, una J<sub>SC</sub> de 19.7 mA/cm y un FF de 70.6%. Mientras que los dispositivos con P3HT:2%F-grafeno y P3HT prístino lograron una PCE del 12.56% y 8.16% respectivamente. El V<sub>OC</sub> de estos tres dispositivos fue bastante similar, aunque el aumento del PCE fue atribuido a la J<sub>SC</sub>, debido a la mejora de la movilidad y conductividad de huecos en P3HT:4% F-grafeno y a las energías HOMO más bajas obtenidas para P3HT dopado con 4% rGO facilitando el transporte de huecos desde perovskita hacia el ánodo, por lo tanto, impulsando la mejora en PCE. Los estudios de estabilidad de los dispositivos lo realizaron en atmosfera ambiental (25 °C y 20-40% HR), el PCE de la PSC con P3HT prístino disminuyó un 65% después de 8 semanas, mientras que la PSC con P3HT:4%F-grafeno disminuyó un 30% del PCE inicial.

Al mismo tiempo, Gatti et al. [75], investigaron los rendimientos y la estabilidad de PSCs con arquitectura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/HTL/Au, utilizando P3HT como HTL dopado con SWCNT y rGO funcionalizados in situ con grupos 4-metoxifenilo (PhOMe). Estudiaron cómo influye en el rendimiento del dispositivo el contenido de SWCNT-PhOMe (0, 1,2 y 3% wt) y rGO- PhOMe (0,1,2, y 4% wt) en P3HT. Entre los dispositivos preparados, el mejor rendimiento se obtuvo con 4% rGO-PhOMe:P3HT como HTM, con un PCE del 10%, un FF del 62%, una J<sub>SC</sub> de 18.8 mA/cm y un V<sub>OC</sub> de 0.868 V. Después de la prueba de resistencia durante 480 h en atmosfera ambiental con PSCs selladas, el mejor dispositivo fue el 2wt% SWCNT-PhOMe:P3HT, con un PCE de 11.6% (FF = 62%, J<sub>SC</sub> = 22 mA/cm, V<sub>OC</sub> = 0.854 V). Las PSCs fabricadas con P3HT prístino como HTL han mostrado rendimientos inferiores a las PSCs basadas en P3HT dopado con CNS y rGO (PCE = 6.5% a t = 0 h y PCE = 4.2% a t = 480 h). El aumento del PCE y J<sub>SC</sub> a lo largo del tiempo pudo correlacionarse con reordenamientos en el nivel nano/microescala dentro de la capa compuesta por SWCNT-PhOMe:P3HT. La PSC que tiene el mayor porcentaje de CNS (es decir, 3% wt) no dio los mejores resultados, esto sugirió que un contenido SWCNT óptimo dentro del polímero

promoverá la formación de rutas de percolación de carga eficientes, evitando atajos eléctricos. Investigaron el  $\mu_h$  de las películas compuestas, observaron que se produce una reducción en  $\mu_h$  cuando el P3HT se dopa con los SNC y rGO funcionalizados. Con respecto a las mediciones I-V de las películas compuestas, traducidas en conductividad eléctrica muestran la más alta de  $19.9 \mu\text{S}/\text{cm}$  con 2% SWCNT-PhOMe:P3HT, seguida de  $15.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  para 4% rGO-PhOMe:P3HT y por última de  $11.6 \mu\text{S}/\text{cm}$  para P3HT prístino. En contraste con lo encontrado previamente por Ye et al. [74], el aumento en PCE de las PSCs basadas en CNS:P3HT no estuvo relacionado con la mejora de  $\mu_h$  en el HTM con respecto al P3HT prístino, ni tampoco a energías HOMO más bajas, pero sí, a la mejora de interfaz debido a la adición de CNS, entre la  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y el HTM y/o entre el HTM y el electrodo de Au superior.

Dos años después la misma autora et al. [76], estudiaron la funcionalización de rGO con diferentes grupos funcionales orgánicos con el objetivo de aumentar la estabilidad y la homogeneidad de su dispersión dentro P3HT como HTM. Los grupos funcionales que optaron fueron aquellas especies características presentes en P3HT, es decir, los grupos tiofeno (cadena principal) y alquilo (cadena lateral) (Fig. 1.7a). Las dos mezclas rGO-PhOHex:P3HT (6.3 wt%) y rGO-PhBiTh:P3HT (6.7 wt%) que contienen el mayor porcentaje en peso de rGO funcionalizado con 4-(hexiloxi) fenilo (PhOHex) y 4-[(2-bitiofeno)-5-il] fenilo (PhBiTh) respectivamente, fueron seleccionados para ser probados como HTM en PSCs con arquitectura FTO/ $\text{C}_{60}$ / $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ /HTL/Au. Los rendimientos (Fig. 1.7b) lo compararon con el de P3HT prístino y con el de referencia spiro-OMeTAD dopado como HTM. El PCE con PSCs que contienen spiro-OMeTAD dopado presentaron una gran distribución, inclusive demostraron un PCE promedio del 9.4%, alcanzando el mejor PCE del 15.4%. Por el contrario, todas las PSCs que contienen HTM basados en rGO y P3HT presentan distribuciones más estrechas de valores de PCE alrededor de la media (8 a 10%), en particular las PSCs que contienen rGO-PhOHex:P3HT presentan distribuciones de PCE al menos cuatro veces menor que las que contienen spiro-OMeTAD, lo que demuestra una notable uniformidad y dispersión. La PCE de las primeras PSCs que contienen grafeno, el PCE promedio es ligeramente más alto (9.8%) que para las de spiro-OMeTAD (pero no existió dispositivos con PCE superiores al 11%). Por otro lado, el segundo HTM que contiene rGO-PhBiTh:P3HT, produjo dispositivos con el PCE promedio más bajo

(8.1%), incluso superado por el P3HT prístino (8.7%). La naturaleza química de los grupos funcionales injertados en rGO demostró ser crucial para impulsar la eficiencia de las PSCs.

A pesar de los grandes avances en el reemplazo de spiro-OMeTAD y dopantes como HTM, estos enfoques aún involucran dispositivos con electrodos de metales nobles (Au en la mayoría de los casos, especialmente para las PSCs tipo n-i-p), lo que implica un alto costo. En los últimos 3 años, se han reportado PSCs con electrodos a base de carbono y libres de HTM [77-80] como alternativa a la fabricación de PSCs altamente estables y de bajo costo. Aunado a ello, el PCE de las PSCs basadas en carbono son aún inferiores a los de los dispositivos con electrodos metálicos, con rendimiento menores al 14.5 %.

Últimamente, Chu et al. [81] informaron un HTL compuesto de P3HT:grafeno con un alta  $\mu_h$ , que condujo a la fabricación de PSCs planares con electrodos a base de carbono (Fig. 1.7c). Las películas compuestas revelaron que el P3HT:grafeno muestra una  $\mu_h$  mucho mayor ( $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) que la del P3HT prístino ( $8.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) a temperatura ambiente. Después de la etapa de tratamiento térmico, la  $\mu_h$  del P3HT:grafeno aumenta aún más a  $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , alrededor de 100 veces mayor que la del P3HT prístino ( $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Este progreso se lo atribuyeron a una mejora de la cristalinidad del polímero P3HT y al buen ensamble entre el grafeno y P3HT después del tratamiento térmico. Midieron el rendimiento de las PSCs planares basadas en carbono con P3HT prístino y P3HT:grafeno como HTL (Fig. 1.7d). El dispositivo con P3HT:grafeno produjo una  $J_{SC}$  de 22.5 mA/cm, un  $V_{OC}$  de 1.09 V, un FF de 0.74 y un PCE récord de 18.2%. En comparación, con P3HT prístino resultó en un rendimiento muy inferior, con  $J_{SC}=20.7 \text{ mA/cm}$ ,  $V_{OC}=0.99 \text{ V}$ ,  $FF=0.55$  y  $PCE=11.1\%$ . La PSC récord mostró una excelente estabilidad, con una pérdida de ~3% en PCE después del almacenamiento en condiciones ambientales (HR~ 50%) por 1680 h (dispositivo no encapsulado), y conservando ~89% de su PCE inicial bajo iluminación de 1 sol durante 600 h (encapsulado). Por lo que el grafeno en el HTL pudo dificultar el escape de  $\text{PbI}_2$  de la película de perovskita, suprimiendo así la degradación del dispositivo. Como resultado, reportaron PSCs basadas en carbono con un PCE récord de 17.8% (certificado por Newport); y las primeras PSCs en ser certificadas bajo el protocolo de prueba estabilizado.

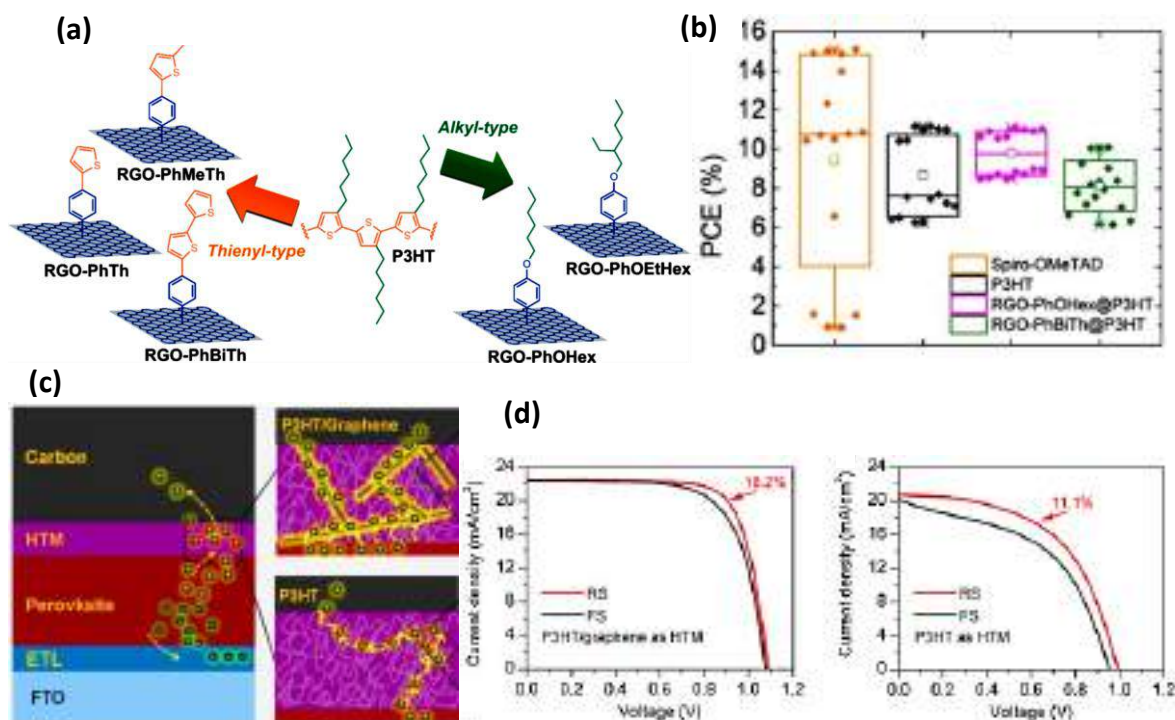


Fig. 1.7 (a) Ilustración esquemática de los cinco tipos de especies rGO funcionalizados; (b) curvas J–V de las PSCs que contienen los 3 HTM basados en P3HT y el de referencia con spiro-OMeTAD [76]; (c) ilustración del dispositivo con P3HT prístino como HTM, donde el transporte de huecos es lento, lo que resulta en la acumulación de carga, y dispositivo con P3HT: grafeno como HTM, donde los huecos se transportan al electrodo de carbono rápidamente; (d) curvas J-V (dirección inversa y directa) de las PSCs campeonas planares basadas en P3HT:grafeno y P3HT prístino como HTM [81].

## 1.4 Alcance del presente trabajo

El método de síntesis a elegir es un factor crucial que considerar para producir grafeno apto para aplicaciones fotovoltaicas a partir de procesos que sean escalables, rentables y amigables con el ambiente. Las propiedades estructurales, la calidad y rendimientos de capas obtenidas de grafeno dependerán en gran medida del esfuerzo enfocado en el proceso inicial de exfoliación de óxido de grafeno, mientras que las propiedades eléctricas de la reducción de óxido de grafeno. Por otra parte, una buena conductividad eléctrica de grafeno depositado y una excelente dispersión en la matriz del polímero semiconductor P3HT nos conducirá a fabricar celdas solares de perovskita altamente eficientes, más estables y de bajo costo.



Hay por lo menos tres razones evidentes para utilizar el método de Tour como opción para la síntesis del GO en la etapa inicial: (1) se obtiene un mayor rendimiento de GO con menos defectos en los planos basales, lo que facilita su aplicación en tecnología fotovoltaica; (2) no hay generación de gases tóxicos en la reacción, lo que es más ecológico con el ambiente y no causa daños a la salud; (3) alto potencial de aplicación en la producción del material a gran escala y por lo tanto mayor accesibilidad para la fabricación de composites a base de grafeno que generalmente requieren grandes cantidades. Una excelente elección como agente reductor químico para utilizar en la reducción del GO es la vitamina C, por ser altamente eficiente para la reducción de los grupos epoxi e hidroxilos en GO optimizando tiempo y costos de producción, por no ser tóxico, altamente estable a temperatura ambiente, baja reactividad con el agua y bajo riesgo al contacto.

En base a lo anterior, para el presente trabajo se establece como objetivo general, objetivos específicos y metas lo siguiente:

**Objetivo general:** Sintetizar y estudiar óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido mediante el método exfoliación-reducción química para su aplicación en celdas solares de perovskita

**Objetivos específicos:**

1. Sintetizar óxido de grafeno (GO) mediante el método de Tour.
2. Sintetizar óxido de grafeno reducido (rGO) mediante la técnica de reducción química-térmica.
3. Estudiar las propiedades estructurales, químicas, ópticas y eléctricas de los GO y rGO obtenidos
4. Preparar composites P3HT:rGO con diferentes concentraciones de oxígeno en rGO
5. Estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los composites P3HT-rGO preparados
6. Evaluar productos de grafeno y composites P3HT-rGO en celdas solares de perovskita

## Metas

- i. Mejora en la etapa de exfoliación del GO en el proceso exfoliación química para lograr obtener hojas de pocas capas, con mínimos defectos en los planos basales
- ii. Mejora en la etapa de reducción química-térmica del GO para lograr que este sea eléctricamente conductor
- iii. Aplicación del GO y rGO en una celda solar de perovskita
- iv. Obtención de conocimiento científico y tecnológico acerca de la síntesis de GO y rGO, y su aplicación en celdas solares de perovskita
- v. Publicación de dos artículos en revista internacional indexadas relacionados con el tema de tesis.

## Referencias

- [1] «Best Research-Cell Efficiencies, NREL». [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf> [Accedido: 22-abril-2020]
- [2] N. Ouedraogo et al., «Stability of all-inorganic perovskite solar cells», *Nano Energy*, vol. 67, pp. 1-20, 2020.
- [3] N. Park, «Research Direction toward scalable, stable, and high efficiency perovskite solar cells», *Advanced Energy Materials*, vol. 10, pp. 1-14, 2020
- [4] G. Kim, G. Kang, M. Malekshahi Byranvand, G. Lee and T. Park, «Graded mixed hole transport layer in a perovskite solar cell: improving moisture stability and efficiency», *ACS Applied Materials & Interfaces*, no. 33, pp. 27720-27726, 2017.
- [5] Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka and E. Nakamura, «Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 13827-13830, 2014.
- [6] T. Mahmoudi, Y. Wang and Y. Hahn, «Graphene and its derivatives for solar cells application», *Nano Energy*, vol. 47, pp. 51-65, 2018.
- [7] M. Acik and S. Darling, «Graphene in perovskite solar cells: device design, characterization and implementation», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 17, pp. 6185-6235, 2016.
- [8] J. Bouclé and N. Herlin-Boime, «The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells», *Synthetic Metals*, vol. 222, pp. 3-16, 2016.
- [9] K. Novoselov et al., «Electric field effect in atomically thin carbon films», *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [10] D. Mijatovic, J. Eijkel and A. van den Berg, «Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review», *Lab on a Chip*, vol. 5, pp. 492-500, 2005.
- [11] J. Cai et al., «Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons», *Nature*, vol. 466, pp. 470-473, 2010.



- [12] T. Swager, «Functional graphene: top-down chemistry of the  $\pi$ -surface», *ACS Macro Letters*, vol. 1, pp. 3-5, 2011.
- [13] C. Chua and M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291-312, 2014.
- [14] S. Kumar et al., «CVD growth and processing of graphene for electronic applications», *physica status solidi (b)*, vol. 248, pp. 2604-2608, 2011.
- [15] M. Li, D. Liu, D. Wei, X. Song, D. Wei and A. Wee, «Controllable synthesis of graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition and its related applications», *Advanced Science*, vol. 3, pp. 1-23, 2016.
- [16] G. Yazdi, T. Iakimov and R. Yakimova, «Epitaxial graphene on SiC: a review of growth and characterization», *Crystals*, vol. 6, no. 5, pp. 1-45, 2016.
- [17] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux and L. Kantorovich, "Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment", *Physics Reports*, vol. 542, pp. 195-295, 2014.
- [18] S. Das, P. Sudhagar, Y. Kang and W. Choi, «Graphene synthesis and application for solar cells», *Journal of Materials Research*, vol. 29, no. 3, pp. 299-319, 2014.
- [19] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner and G. Wallace, «Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets», *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 101-105, 2008.
- [20] G. Yoon, D. Seo, K. Ku, J. Kim, S. Jeon and K. Kang, «Factors affecting the exfoliation of graphite intercalation compounds for graphene synthesis», *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 2067-2073, 2015.
- [21] R. Narayan and S. Kim, «Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene», *Nano Convergence*, vol. 2, no. 1, 2015.
- [22] W. Gao, *Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications*. Springer, 2015.
- [23] B. Brodie, «On the atomic weight of graphite», *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [24] L. Staudenmaier, «Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure», *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481-1487, 1898.
- [25] W. Hummers and R. Offeman, «Preparation of graphitic oxide», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339, 1958
- [26] D. Marcano et al., «Improved synthesis of graphene oxide», *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806-4814, 2010.
- [27] Y. Liou, B. Tsai and W. Huang, «An economic route to mass production of graphene oxide solution for preparing graphene oxide papers», *Materials Science and Engineering: B*, vol. 193, pp. 37-40, 2015.
- [28] Y. Hu, S. Song and A. Lopez-Valdivieso, «Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 450, pp. 68-73, 2015.
- [29] J. Chen, B. Yao, C. Li and G. Shi, «An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide», *Carbon*, vol. 64, pp. 225-229, 2013.
- [30] J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li and G. Shi, «High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process», *Carbon*, vol. 81, pp. 826-834, 2015

- [31] J. Sun et al., «Fully converting graphite into graphene oxide hydrogels by preoxidation with impure manganese dioxide», *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 21356-21363, 2015
- [32] L. Peng et al., «An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide», *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, 2015.
- [33] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li and R. Xing, «High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method», *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [34] N. Kovtyukhova et al., "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations", *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 771-778, 1999.
- [35] L. Sun and B. Fugetsu, «Mass production of graphene oxide from expanded graphite», *Materials Letters*, vol. 109, pp. 207-210, 2013
- [36] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1963
- [37] S. Hun, «Thermal reduction of graphene oxide», INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [38] S. Park, J. An, J. Potts, A. Velamakanni, S. Murali and R. Ruoff, «Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide», *Carbon*, vol. 49, pp. 3019-3023, 2011
- [39] S. Stankovich et al., «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide», *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007
- [40] S. Park et al., «Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents», *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 1593-1597, 2009.
- [41] V. Pham et al., «One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents», *Chemical Communications*, vol. 46, no. 24, p. 4375, 2010.
- [42] N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina, «Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications», *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [43] R. Muszynski, B. Seger and P. Kamat, «Decorating graphene sheets with gold nanoparticles», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 14, pp. 5263-5266, 2008.
- [44] Y. Si and E. Samulski, «Synthesis of water-soluble graphene», *Nano Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1679-1682, 2008.
- [45] H. Shin et al., «Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance», *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1987-1992, 2009.
- [46] L. Guex et al., «Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry», *Nanoscale*, vol. 9, no. 27, pp. 9562-9571, 2017.
- [47] K. De Silva, H. Huang, R. Joshi and M. Yoshimura, «Chemical reduction of graphene oxide using green reductants», *Carbon*, vol. 119, pp. 190-199, 2017
- [48] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, «Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 6050-6051, 2009
- [49] Y. Zhou, Q. Bao, L. Tang, Y. Zhong and K. Loh, «Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties», *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2950-2956, 2009.
- [50] X. Zhang, D. Zhang, Y. Chen, X. Sun and Y. Ma, «Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties», *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, pp. 3045-3050, 2012.

- [51] N. Nyangiwe, M. Khenfouch, F. Thema, K. Nukwa, L. Kotsedi and M. Maaza, «Free-green synthesis and dynamics of reduced graphene sheets via sun light irradiation», *Graphene*, vol. 04, pp. 54-61, 2015.
- [52] C. Kong et al., «Supercritical fluid conversion of graphene oxides», *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 61, pp. 206-211, 2012.
- [53] M. Yeh et al., «Dye-sensitized solar cells with reduced graphene oxide as the counter electrode prepared by a green photothermal reduction process», *ChemPhysChem*, vol. 15, pp. 1175-1181, 2014
- [54] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang and S. Guo, «Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid», *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 1112-1114, 2010.
- [55] M. Fernández-Merino et al., «Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 6426-6432, 2010.
- [56] M. Tas, Y. Altin and A. Celik Bedeloglu, «Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by L-ascorbic acid», *Diamond and Related Materials*, vol. 92, pp. 242-247, 2019.
- [57] F. Iskandar, U. Hikmah, E. Stavila and A. Aimon, «Microwave-assisted reduction method under nitrogen atmosphere for synthesis and electrical conductivity improvement of reduced graphene oxide (rGO)», *RSC Advances*, vol. 7, pp. 52391-52397, 2017.
- [58] S. Go, H. Kim, J. Yu, N. You, B. Ku and Y. Kim, «Synergistic effect of UV and l-ascorbic acid on the reduction of graphene oxide: Reduction kinetics and quantum chemical simulations», *Solid State Sciences*, vol. 84, pp. 120-125, 2018.
- [59] F. Zhang et al., «Engineering of hole-selective contact for low temperature-processed carbon counter electrode-based perovskite solar cells», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 24272-24280, 2015.
- [60] W. Yang et al., «High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange», *Science*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234-1237, 2015.
- [61] Z. Bakr, Q. Wali, A. Fakhruddin, L. Schmidt-Mende, T. Brown and R. Jose, «Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells», *Nano Energy*, vol. 34, pp. 271-305, 2017
- [62] P. Zhou et al., «Efficient and stable mixed perovskite solar cells using P3HT as a hole transporting layer», *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, pp. 5733-5737, 2018
- [63] E. Kymakis, & D. Konios. «Graphene oxide-like materials in organic and perovskite solar cells». *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, pp. 357-394, 2018
- [64] Z. Wu et al., «Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor», *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, pp. 10505-10510, 2014.
- [65] M. Dang, L. Hirsch and G. Wantz, «P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research», *Advanced Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3597-3602, 2011.
- [66] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. Larsen-Olsen and F. Krebs, «Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells», *Materials Today*, vol. 15, pp. 36-49, 2012
- [67] E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen and G. Hodes, «High open-circuit voltage solar cells based on organic–inorganic lead bromide perovskite», *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 897-902, 2013.

- [68] H. Abbas et al., «High efficiency sequentially vapor grown n-i-p  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer», *APL Materials*, vol. 3, pp. 1-8, 2015.
- [69] E. Jung et al., «Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)», *Nature*, vol. 567, pp. 511-515, 2019
- [70] J. Heo et al., "Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors", *Nature Photonics*, vol. 7, no. 6, pp. 486-491, 2013.
- [71] F. Di Giacomo et al., «High efficiency  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer», *Journal of Power Sources*, vol. 251, pp. 152-156, 2014
- [72] J. Yang, B. Siempelkamp, D. Liu and T. Kelly, "Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques", *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1955-1963, 2015.
- [73] S. Habisreutinger, T. Leijtens, G. Eperon, S. Stranks, R. Nicholas and H. Snaith, «Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells», *Nano Letters*, vol. 14, pp. 5561-5568, 2014
- [74] J. Ye, X. Li, J. Zhao, X. Mei and Q. Li, «Efficient and stable perovskite solar cells based on functional graphene-modified P3HT hole-transporting layer», *RSC Advances*, vol. 6, pp. 36356-36361, 2016
- [75] T. Gatti et al., «Boosting perovskite solar cells performance and stability through doping a poly-3(hexylthiophene) hole transporting material with organic functionalized carbon nanostructures», *Advanced Functional Materials*, vol. 26, pp. 7443-7453, 2016
- [76] T. Gatti et al., "Interfacial morphology addresses performance of perovskite solar cells based on composite hole transporting materials of functionalized reduced graphene oxide and P3HT", *Solar RRL*, vol. 2, no. 5, pp. 1-13, 2018
- [77] Y. Zhang et al., «Vibration treated carbon electrode for highly efficient hole-conductor-free perovskite solar cells», *Organic Electronics*, vol. 52, pp. 159-164, 2018.
- [78] Z. Liu et al., «Novel integration of carbon counter electrode based perovskite solar cell with thermoelectric generator for efficient solar energy conversion», *Nano Energy*, vol. 38, pp. 457-466, 2017.
- [79] R. Ishikawa, S. Watanabe, S. Yamazaki, T. Oya and N. Tsuboi, «Perovskite/graphene solar cells without a hole-transport layer», *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, pp. 171-175, 2019.
- [80] S. Wang et al., «A low-temperature carbon electrode with good perovskite compatibility and high flexibility in carbon based perovskite solar cells», *Chemical Communications*, vol. 55, no. 19, pp. 2765-2768, 2019.
- [81] Q. Chu et al., «Highly stable carbon-based perovskite solar cell with a record efficiency of over 18% via hole transport engineering», *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, pp. 987-993, 2019

---

# Capítulo 2: Fundamentos teóricos

---

Aquella teoría que no encuentre aplicación práctica en la vida,  
es una aerobacia del pensamiento

Swami Vivekananda

## 2.1 Introducción

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. La celda solar básicamente es un diodo configurado como una unión p-n, que al ser iluminada ocurren tres procesos fundamentales para la generación de corriente eléctrica: 1) generación de portadores de carga a través de la absorción de fotones. En este proceso conocido como fotogeneración, la banda prohibida ( $E_g$ ) es un parámetro decisivo del semiconductor. En un caso ideal los fotones con energía  $h\nu < E_g$  no contribuyen a la fotogeneración, mientras que todos los fotones con energía  $h\nu > E_g$  contribuirán para producir excitones (pares electrón-hueco). 2) Separación de los portadores de carga (electrones y huecos) a través de la unión p-n y. 3) Recolección de los portadores de carga a los electrodos o contactos metálicos respectivos del dispositivo [1].

En el caso de las celdas solares de película delgada (TFSCs, en inglés) están conformadas básicamente por 2 materiales semiconductores, los cuales forman la heterounión p-n (Fig. 2.1a), uno de ellos además será absorbedor encargado de atrapar los fotones y generar los pares electrón-hueco. Para que esto se lleve a cabo el  $E_g$  toma un papel de suma importancia, puesto que de ello dependerá su espesor [2]. Un esquema de la representación general de una celda de película delgada con los mecanismos de generación de corriente eléctrica se ilustra en la Fig. 2.1. La estructura simple (Fig. 2.1b) es un contacto posterior (+)/capa absorbente tipo-p/capa ventana o buffer tipo-n/contacto frontal transparente (-)/sustrato (vidrio).

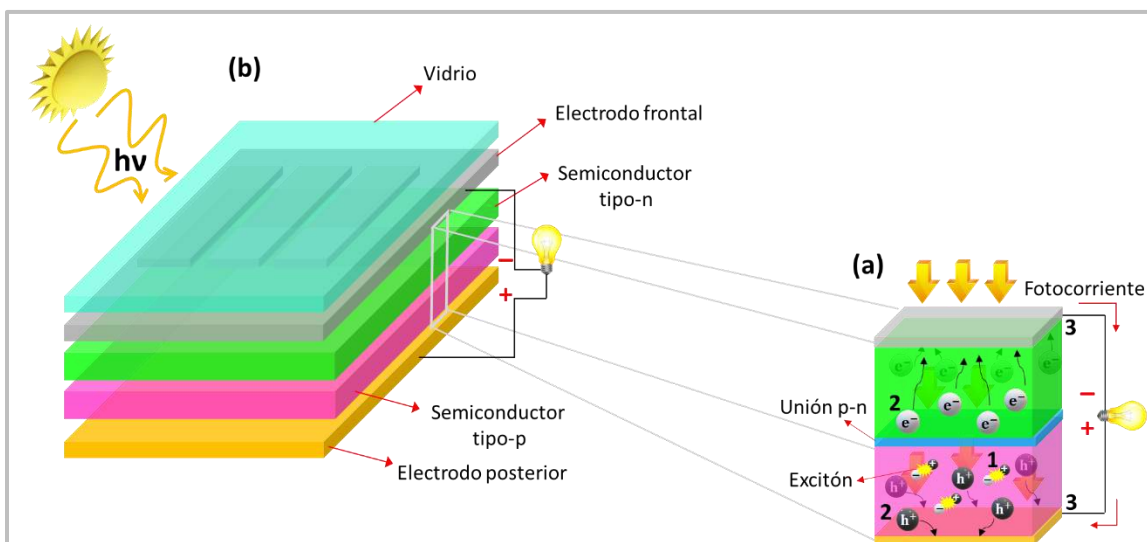


Fig. 2.1 (a) Heterounión p-n; (b)esquema de una celda solar de película delgada.

Las celdas solares orgánicas (OSCs, en inglés) y las celdas solares de perovskita (PSCs) difieren en el mecanismo de generación de carga de las TFSCs debido a la naturaleza diferente de los materiales de la capa activa, por lo general son semiconductores orgánicos. Una OSC típica comprende de una capa activa, capas de transporte de carga y electrodos. En este tipo de celdas, la eficiencia de absorción depende del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del material absorbente, así como de la reflectancia de la superficie absorbente, ya que se pierden los fotones reflejados. En general, los materiales orgánicos se caracterizan por un alto  $\alpha$ , lo que proporciona una recolección de luz eficiente a una longitud de onda específica con una capa relativamente delgada (100-200 nm). En las OSCs, la luz es absorbida por una capa activa formada por un donante de electrones (D, material orgánico de tipo p) mezclado con un aceptor de electrones (A, material orgánico de tipo n).

Cuando una molécula absorbe luz, un electrón se excita desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, Fig. 2.2). Este proceso se asemeja a la generación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción en semiconductores inorgánicos. Para producir fotocorriente, el excitón necesita superar la energía de unión (0.3–1 eV) y separarse en cargas libres de electrones y huecos. En las OSCs, la separación del excitón se efectúa en la unión donde los semiconductores tipo p y tipo n están en contacto formando una interfaz D/A. Por lo tanto, cualquier excitación creada en el material tiene que migrar hacia la interfaz D/A. La migración del excitón es un

proceso difusivo desde regiones con alta a regiones con baja concentración de excitón. Una vez que el excitón llega a la interfaz D/A, debe separarse en cargas libres para posteriormente extraer las cargas por los contactos [3,4]. La Fig. 2.2 muestra un diagrama del principio de funcionamiento y procesos que ocurren en una OSC.

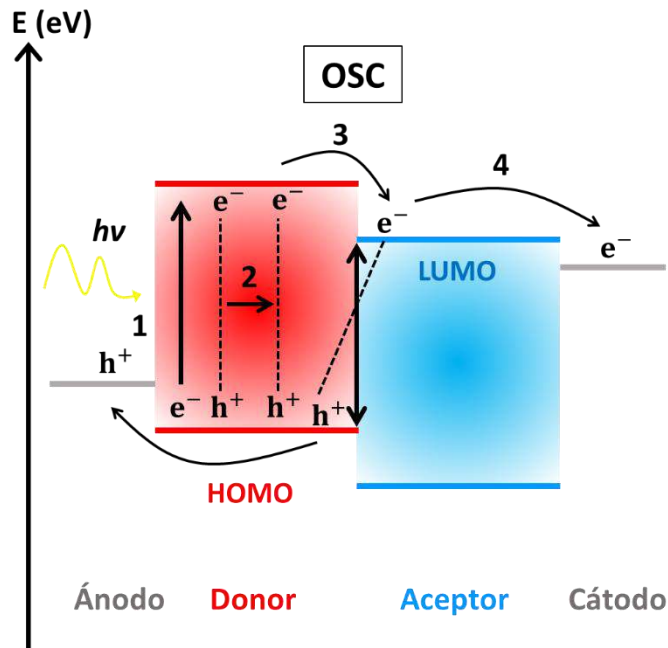


Fig. 2.2 Diagrama de bandas energéticas y principio de funcionamiento de las OSCs: 1 absorción de fotones seguido de formación de excitones; 2 difusión de excitón; 3 separación de carga; 4 extracción de carga.

En este capítulo se brinda una síntesis de las propiedades del grafeno, de materiales compuestos, y el principio operativo de las celdas solares que permiten establecer propiedades específicas en nuestros materiales y entender los procesos que suceden al incorporarlos en los dispositivos específicos.



## 2.2 Propiedades del grafeno

El grafeno es una hoja individual de átomos de carbono  $sp^2$  unidos en una red bidimensional en forma de panal hexagonal [5]. Una hoja de grafeno tiene un grosor de  $\sim 0.34$  nm y su tamaño varía de varios nanómetros a centímetros dependiendo del método de síntesis. La distancia entre los átomos de carbono es de 0.142 nm. El grafeno tiene dos arquitecturas diferentes en sus bordes, es decir, *zig-zag* y *arm chair*, que básicamente coexisten en la mayoría de los materiales a base de grafeno (Fig. 2.3a). Los tipos de borde tienen diferente estabilidad, estructura electrónica y propiedades que pueden ser adecuadas para diferentes aplicaciones [6]. Al observar la configuración electrónica del carbono,  $1s^2 2s^2 2p^2$ , se puede observar que los dos electrones  $1s$ , que constituyen el núcleo electrónico del átomo, no participan en el proceso de conducción y, por lo tanto, no son importantes desde el punto de vista de los dispositivos electrónicos. Los cuatro electrones de valencia restantes, que controlan todas las propiedades del grafeno, se redistribuyen entre sí con un electrón cada uno en los cuatro orbitales,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ . Los tres orbitales  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  se combinan y forman tres nuevos orbitales equivalentes; el proceso se conoce como hibridación  $sp^2$ . Los tres orbitales hibridados  $sp^2$ , que están distribuidos simétricamente (en ángulos de  $120^\circ$ ), forman tres enlaces sigma ( $\sigma$ ) con los tres átomos de carbono más cercanos (Fig. 2.3b). La fuerza de los enlaces  $\sigma$  hace que el grafeno sea uno de los materiales con estructura más resistente. Los orbitales de los electrones  $p_z$  restantes se distribuyen perpendicularmente al plano molecular y forman lo que se conoce como enlaces pi ( $\pi$ ) con uno de los átomos de carbono más cercanos (Fig. 2.3c). El enlace  $\pi$  fuera del plano que atraviesa a todo el grafeno, es responsable de los electrones deslocalizados que son libres de moverse en el plano; por lo cual, el grafeno tiene una buena conductividad a temperatura ambiente. Estos enlaces pueden tener dos orientaciones diferentes como en la Fig. 2.3 (d) y, por lo tanto, la estructura de grafeno se puede ver como dos subredes triangulares sobrepuestas, A y B, con dos átomos por unidad de celda (Fig. 2.3a). La interacción entre los átomos divide los niveles de energía de los electrones  $\pi$  en dos bandas. Los electrones  $\pi$  de enlace (a energía más baja) constituyen la banda de valencia y los electrones  $\pi^*$  anti-enlace (a energía más alta) comprenden la banda de conducción [7,8].



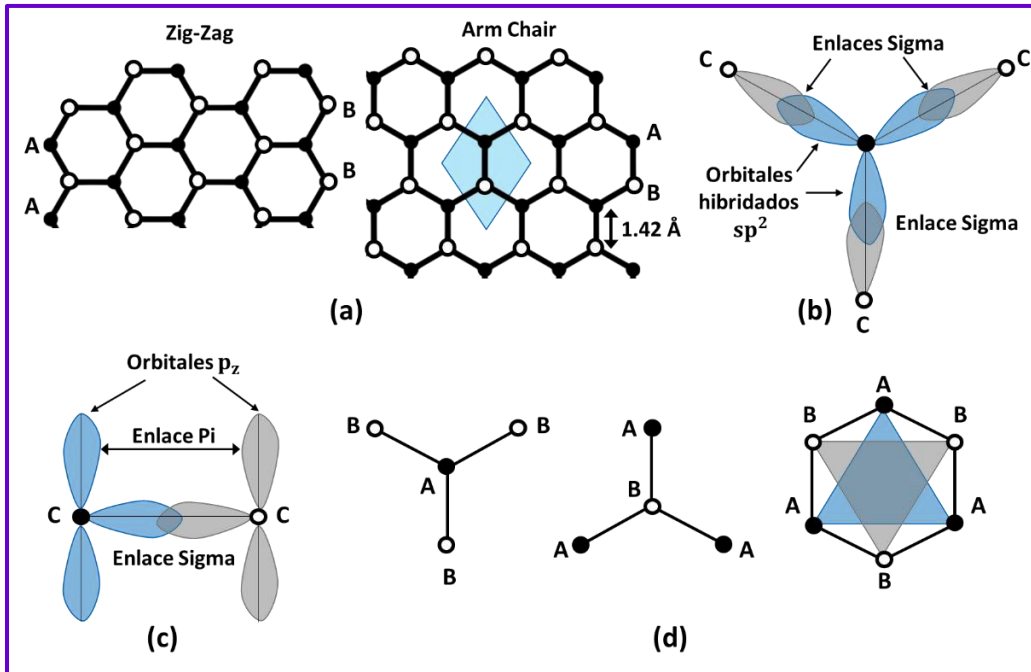


Fig. 2.3 Estructura de grafeno. (a) Red hexagonal de átomos de carbono, los círculos con y sin relleno representan átomos de carbono en dos sitios diferentes designados respectivamente como A y B, la región en azul indica una celda unitaria; (b) orbitales hibridados  $sp^2$  de átomos de carbono distribuidos simétricamente en el plano molecular en ángulos de  $120^\circ$  formando tres enlaces  $\sigma$  con los tres átomos más cercanos; (c) los orbitales de los electrones restantes distribuidos perpendicularmente al plano forman enlaces  $\pi$  con uno de los átomos más cercanos; (d) la red hexagonal se puede ver como dos redes triangulares sobrepuestas de átomos de carbono A y B [7]

Wallace calculó la estructura de banda electrónica del grafeno en 1947 [9] considerando el grafeno como dos subredes triangulares A y B sobrepuestas (Fig. 2.3d), utilizando un Hamiltoniano de enlace fuerte (tight-binding, en inglés) [7]. Las propiedades eléctricas están determinadas por las conexiones  $\pi$ - $\pi^*$  de los átomos de carbono, se observa en la Fig. 2.4 (a) que la banda de conducción (BC) para los electrones  $\pi^*$  en forma de cono y la banda de valencia (BV) invertida en forma de cono para los electrones  $\pi$  se tocan en seis puntos en la zona de Brillouin. Estos puntos se denominan puntos de Dirac, que debido a la simetría son equivalentes a dos puntos K y K' en el espacio de momento (Fig. 2.4b), y la energía en el punto de intersección está relacionada linealmente con el vector de onda. Por lo tanto, la masa efectiva de electrones y huecos en el grafeno es cero, o sea, se comportan como fermiones de Dirac sin masa que se mueven con una velocidad efectiva de luz igual a la velocidad de Fermi. El punto de intersección es el punto de Dirac, la energía cerca de él es

ceros, y la banda prohibida de grafeno es cero. Por lo que significa que el grafeno es un semiconductor semimetálico, en el que los portadores de carga exhiben una dispersión electrónica lineal próxima a la energía de Fermi (punto de Dirac). Las características de Fermi-Dirac masa cero, dan como resultado el efecto Hall y el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente cuando la corriente fluye perpendicularmente al campo magnético exterior a través del conductor. La diferencia de potencial entre los dos extremos es perpendicular al campo magnético y la dirección actual; esto demuestra las propiedades de portadores únicos y excelentes propiedades eléctricas que posee el grafeno. A temperatura ambiente, su movilidad de portadores puede alcanzar los  $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y conductividad eléctrica de  $10^5\text{--}10^6 \text{ S/m}$ . Los electrones en la BC y los huecos en la BV se denominan colectivamente por electrón-hueco, los electrones y huecos son libres de moverse hacia los portadores libres. Produciendo movimiento direccional bajo la acción del campo eléctrico externo para formar corrientes macroscópicas, que son responsables de la conducción de electrones y huecos [6-8]. El grafeno de una sola capa es altamente transparente (97.7%) en la región visible con muy poca reflectancia ( $<0.1\%$ ). Sin embargo, la transparencia se reduce al aumentar el número de capas [6].

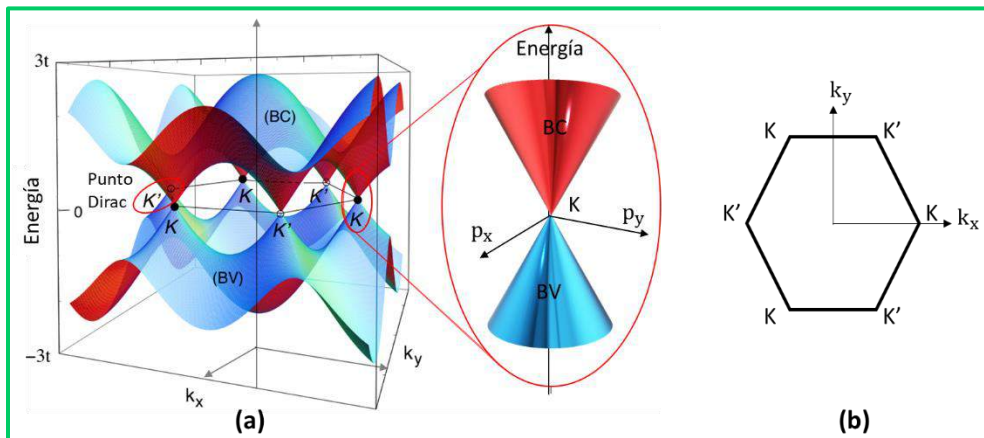


Fig. 2.4 Relación de dispersión del grafeno. (a) Vista tridimensional que indica seis conos para la banda de conducción y seis conos invertidos para la banda de valencia que se toca en seis puntos (puntos Dirac) en la zona de Brillouin sin brecha entre ellos; (b) seis puntos Dirac en el  $k$ -espacio, la simetría insiste en que los seis puntos no son todos diferentes, reduciéndolos a dos puntos equivalentes K y K' [7,8]

Las diversas rutas químicas para la obtención del grafeno hacen que los derivados de este, GO y rGO, posean propiedades eléctricas y ópticas significativamente diferentes de las del grafeno prístino. Se han propuesto diferentes modelos a lo largo de los años para entender la estructura química de uno de los precursores, el óxido de grafito, como los modelos Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lerf-Klinowski, Dékány y Ajayan [10]. El GtO es una forma altamente oxidada de grafito (Fig. 2.5b), que conserva la estructura multicapa de su precursor (Fig. 2.5a), aunque con mayor espacio entre capas debido a la presencia de funcionalidades de oxígeno. Basado en el ampliamente aceptado modelo de Lerf-Klinowski de óxido de grafito, las funcionalidades de oxígeno abarcan especies tales como grupos epóxidos (C–O–C) e hidroxilos (–OH) en el plano basal, mientras que el plano de los bordes consiste principalmente los grupos carbonilo (C=O) y carboxilos (–COOH). La forma exfoliada correspondiente, el óxido de grafeno (Fig. 2.5c), se considera otro intermediario importante entre el grafito y el grafeno.

El GO es estructuralmente diferente pero químicamente similar al GtO, conserva las funcionalidades de oxígeno de su precursor, o sea, hojas mono, bi o de pocas capas decoradas con átomos de carbono  $sp^3$  unidos tetraédricamente, que se desplazan ligeramente por encima o por debajo del plano de grafeno [11]. Debido a la deformación de la estructura y la presencia de grupos funcionales unidos covalentemente, las hojas GO son atómicamente rugosas. El estudio de la superficie de GO por diversas técnicas microscópicas han demostrado que la red hexagonal similar al grafeno en GO se conserva, aunque con desorden, es decir, los átomos de carbono unidos a grupos funcionales están ligeramente desplazados, pero el tamaño general de la celda unitaria en GO sigue siendo similar al del grafeno. Como resultado, el GO puede describirse como una distribución aleatoria de áreas oxidadas con grupos funcionales que contienen oxígeno, combinada con regiones no oxidadas donde la mayoría de los átomos de carbono conservan la hibridación  $sp^2$ .

La conductividad del grafeno monocapa se basa principalmente en el transporte de portadores de carga dentro del plano de la red conjugada de carbono de gran amplitud. La funcionalización rompe la estructura conjugada y localiza los electrones  $\pi$ , lo que da como resultado una disminución de la movilidad y concentración del portador de carga. Aunque hay áreas conjugadas en GO que todavía se conservan, la conductividad de gran amplitud (>

$\mu\text{m}$ ) está bloqueada por la ausencia de vías de conducción entre los grupos de carbono  $\text{sp}^2$  para permitir que ocurra el transporte adecuado de portadores [12]. Como resultado, las hojas o películas GO sintetizadas normalmente son aislantes, exhibiendo una resistencia de hoja ( $R_s$ ) superior a  $10^{12} \Omega/\text{sq}$ . Por lo tanto, la reducción de GO (Fig. 2.d) no solo tiene que ver con eliminar los grupos que contienen oxígeno unidos al plano basal que son el principal factor que influye en su conductividad y eliminar otros defectos de la red a escala atómica, sino que también tiene como objetivo recuperar la red conjugada de la red grafitica. Estos cambios en la estructura dan como resultado la recuperación de la conductividad eléctrica de películas de rGO sintetizado.

El GO y el rGO tienen una función de trabajo de 4.9 eV [13], que es más grande que la del grafeno prístino (4.5 eV) [14]. Esto hace que materiales derivados de grafeno sean más adecuados, con respecto al grafeno prístino, para su uso como HTM debido a la alineación de banda con la banda de valencia de perovskita (5.4 eV) [6]. Los procedimientos de reducción hacen que GO sea un semimetal y aumente la conductividad de huecos de  $10^{-5} \text{ S/cm}$  de GO a 0.05 a 4 S/cm para rGO. La movilidad de hueco ( $\mu_h$ ) para el rGO se ha informado como de 2 a 200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , que es 2 a 4 órdenes de magnitud menor que la del grafeno prístino en el sustrato, pero más alto que el GO ( $\mu_h = 0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [15].

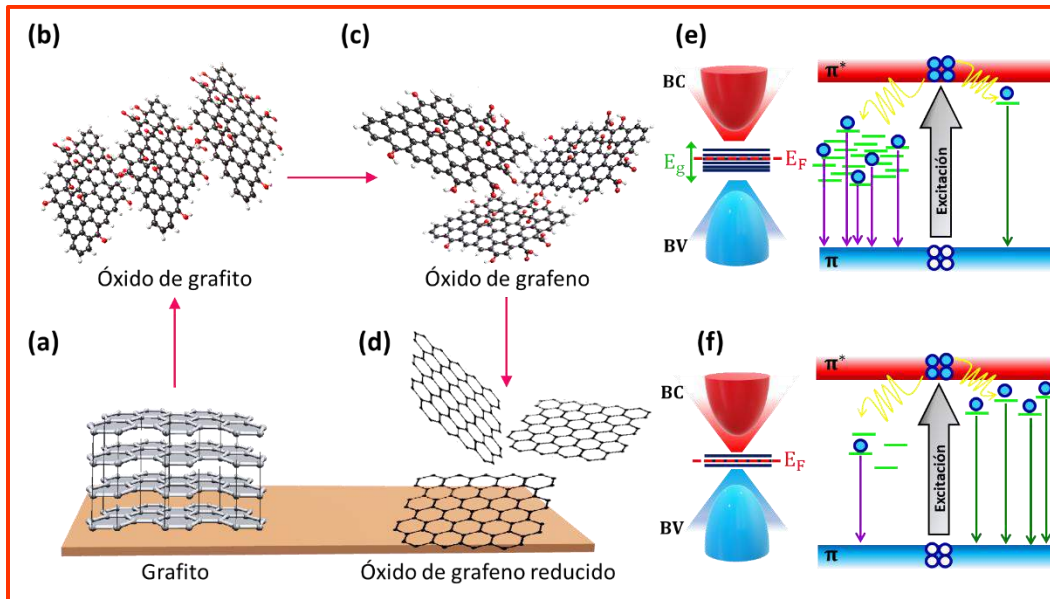


Fig. 2.5 Representación esquemática de las estructuras químicas de: (a) grafito, (b) óxido de grafito, (c) óxido de grafeno y (d) óxido de grafeno reducido; diagrama de bandas y transiciones electrónicas de: (e) GO y (f) rGO.

La Fig. 2.5 (e,f) muestra la estructura de banda electrónica de GO y rGO respectivamente. Las propiedades optoelectrónicas de los materiales de carbono que tienen una combinación de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  están controladas principalmente por los estados  $\pi$  y  $\pi^*$  de las regiones  $sp^2$ , que se encuentran en la brecha  $\sigma$ - $\sigma^*$ . Dado que el enlace  $\pi$  es el más débil con baja energía de formación, es posible que aparezcan numerosos estados localizados inducidos por el desorden dentro de la red bidimensional (2-D) de GO producido. Los estados localizados inducidos por el desorden estructural pueden estar presentes en la band-tail de la brecha  $\pi$ - $\pi^*$  o estar profundamente dentro de esta brecha. En consecuencia, las transiciones ópticas que involucran estos estados localizados inducidos por el desorden pueden causar amplias bandas de absorción o emisión.

La cantidad de estados inducidos por el desorden disminuye después de la reducción debido a la desoxigenación y a la recuperación gradual de las conjugaciones entre átomos de carbono. Como resultado, ciertas redes de carbono de los dominios iniciales  $sp^2$  distorsionados pueden crear dominios grafiticos adicionales de clúster  $sp^2$ . Estos pequeños clúster  $sp^2$  crean estados moleculares aislados, que finalmente se percolan para facilitar el transporte de portador de carga intermolecular, conocido como transporte de salto. El proceso de reducción conduce a una mayor movilidad del portador, una mayor absorción, una brecha de banda ajustable donde la fotorespuesta puede manipularse controlando los defectos y los grupos de oxígeno [16].

### 2.3 Propiedades de materiales compuestos

Un material compuesto o composito consta de dos o más materiales o fases, cuyas propiedades finales difieren de las de los materiales originales. En general, un composito consta de tres componentes: (i) la matriz como la fase continua; (ii) los refuerzos como la fase discontinua o medio de dispersión y (iii) la región de interfaz. Los polímeros son materiales extremadamente versátiles que hacen buenas matrices en compositos debido a su amplia gama de propiedades y capacidad de procesamiento. Sin embargo, en casi todos los casos los polímeros puros son aislantes, y esto limita su aplicación en algunos sectores. Agregar rellenos conductores a la matriz polimérica produce un composito de matriz polimérica (PMC, en inglés) conductores con muchas aplicaciones. Hay tres tipos de rellenos

conductores utilizados para preparar los PMC, carbones, metales y cerámicos. Los materiales a base de carbono incluyen carbón negro (CB, en inglés), fibras de carbono (CF, en inglés), grafito, nanotubos de carbono (CNT, en inglés) y grafeno monocapa. Este último se usa con frecuencia para formar PMC conductores debido a que posee una baja relación de aspecto (longitud-ancho) por ser un material bidimensional (2-D) y forma fácilmente redes conductoras. Para una distribución aleatoria de este relleno, se forma una red conductora con un contenido específico, conocida como umbral de percolación ( $p_c$ ). Cuando el contenido de relleno llega a  $p_c$ , la conductividad del compuesto aumenta rápidamente y el gráfico de conductividad versus contenido de relleno toma la forma de S característica, lo que demuestra las tres etapas características del PMC: aislante, percolado y conductor (como se muestra en la Fig. 2.6 (a)).

El comportamiento aislante-conductor en estas tres etapas puede entenderse a partir de la microestructura del compuesto. Se cree que la conducción de electrones dentro de estos compositos es el resultado de la transferencia de electrones entre los rellenos conductores de una red de percolación. Existen tres mecanismos principales de conducción de electrones para tener en cuenta, (i) la conductancia intrínseca de los rellenos conductores, (ii) la conductancia de contacto directo y (iii) la conductancia resultante del túnel de electrones entre los rellenos conductores en las proximidades. Cuando no hay una ruta conductora a través del relleno, no puede fluir carga y el compuesto permanece aislante. Por otro lado, si el relleno forma una red conectada directamente, los electrones pueden moverse a través de esta red y el compuesto es conductor. Entre estos dos extremos, la conducción tiene lugar cuando los rellenos no están en contacto directo, sino que están conectadas a través de túneles de electrones a través de una interfaz formada entre el relleno y la matriz; la conductividad en este caso es más baja que aquella donde se ha formado una red directa. Esta conducción de túnel es un fenómeno cuántico donde la contribución entre los vecinos más cercanos es la más dominante [17,18].

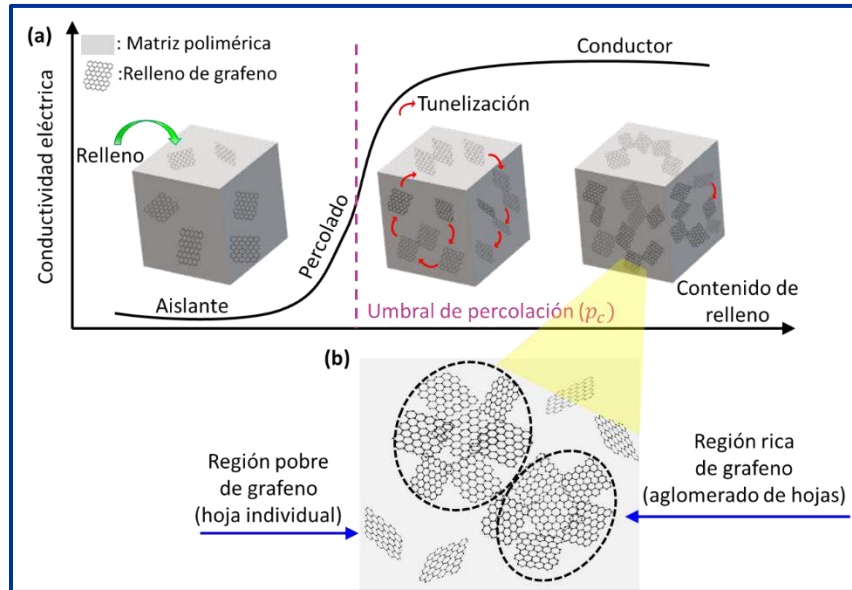


Fig. 2.6 (a) Esquema de los mecanismos de conducción en un compuesto con un contenido de relleno creciente; (b) diagrama esquemático del modelo de dos escalas del nanocomposito con aglomeración de relleno [17].

Las propiedades de percolación también pueden verse afectadas cuando el relleno forma estructuras agregadas que luego se interconectan mediante partículas de relleno individuales. A menudo, esta aglomeración puede promover la percolación. En un conductor similar, los rellenos pueden formar una morfología continua separada por fases que comprende regiones ricas y pobres de relleno dentro del volumen del compuesto. Esto se conoce como localización selectiva y, a menudo, conduce a un compuesto conductor a contenido de relleno más bajos. La morfología típica de un nanocomposito aglomerado a base de grafeno se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.6 (b). Dentro del compuesto, algunos rellenos de grafeno se juntan para formar los aglomerados, mientras que otros existen como grafeno individual. Se considera que ambos tipos de grafeno se dispersan homogéneamente y se orientan aleatoriamente en cada región. Para modelar tal morfología, se divide el volumen completo del compuesto en dos: uno es los aglomerados ricos en grafeno y el otro es la región pobre en grafeno. Los aglomerados también están homogéneamente dispersos y orientados al azar, con una forma que puede representarse por un esferoide, con una relación de aspecto. Se presentan las hojas individuales de grafeno con una relación de aspecto muy baja; el grafeno de baja relación de aspecto puede estar fácilmente en contacto entre sí para formar redes conductoras. [18].



Finalmente, un composito ideal basado en grafeno comprende de hojas continuas de grafeno con un gran tamaño lateral, que facilita su buena dispersión dentro de la matriz; la alineación de los rellenos conductores también juega un papel en la conductividad de los compositos.

## 2.4 Propiedades de polímeros conjugados

En las OSC, un enfoque para mejorar la absorción del material donador a energías más bajas es emplear materiales con alto grado de deslocalización debido al amplio sistema  $\pi$ -conjugado. Los polímeros conductores y colorantes con bajo intervalo de banda prohibida son los materiales donantes más frecuentemente empleados, mientras que los derivados de fullereno sirven como aceptor de electrones [19].

En los polímeros conductores, dada la conjugación  $\pi$  que surge de los enlaces de carbono-carbono alternos simples y dobles dentro de la cadena principal del polímero, los electrones  $\pi$  se deslocalizan a lo largo de la cadena del polímero, lo que conduce a un electrón  $\pi$  no agrupado por átomo de carbono y permite el transporte de carga a lo largo de la cadena polimérica y, como consecuencia, muestran un comportamiento conductor o semiconductor [20]. Entre los polímeros semiconductores aplicados en celdas solares orgánicas y de perovskita destacan los que contienen azufre en el ciclo aromático de su cadena principal, como los poli(tiofeno)s (PT), poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y poli (sulfuro de p-fenileno) (PPS) [3]. Los poli(tiofeno)s son tiofenos polimerizados configurado como un heterociclo sulfurado con fórmula  $(C_4H_2S)_n$  para el PT primario. Los anillos están unidos a través de las posiciones 2 y 5 y los poli(alquiltiofeno) tienen sustituyentes en la posición 3 o 4. Los PT se vuelven conductores cuando se oxidan, es decir, cuando se le agregan o se le quitan electrones de los orbitales p conjugados por dopaje [21].

### *Mecanismo de conducción y de dopaje*

Los electrones están deslocalizados a lo largo de las cadenas conjugadas de los polímeros conductores, en general, por la superposición de los orbitales p, lo que resulta en un sistema  $\pi$  extendido con una banda de valencia llena. El dopado es un proceso de oxidación (dopaje-p, eliminación de electrones) o reducción (dopaje-n, adición de electrones) de un polímero neutro. El dopante incorpora portadores de carga negativa o positiva al sistema mediante la



adición o eliminación de electrones en la cadena de polímero, lo cual da lugar a una reorganización electrónica que resulta en la formación de polarones (es decir, radicales iónicos) o bipolarones (es decir, dicationes) (ver Fig. 2.7a). El dopaje se produce en tasas significativas (de 20 a 40%) en la cadena de los polímeros conductores más que en los semiconductores (<1%). El bipolaron actúa como una sola unidad a lo largo de la cadena polimérica, y es responsable de la conductividad del polímero [22]. La regioregularidad es una propiedad que depende de la linealidad de la cadena del polímero a causa de la forma en la cual se enlazan las unidades monoméricas en el proceso de síntesis y es crucial para la morfología en estado sólido porque de ella depende la conductividad, la movilidad de cargas y el transporte [23].

Una amplia gama de reactivos se ha utilizado para dopar los PT, como, por ejemplo, la polimerización oxidativa con cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) ha dado lugar a la formación de los poli(3-hexiltiofeno)s (P3HT), que está configurado como un monómero de PT sustituido por un grupo alquilo (hexil,  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ), como se muestra en la Fig. 2.7 (b). El P3HT es el material donador tipo p más utilizado. El P3HT regioregular posee niveles de HOMO y LUMO a -5.2 y -3.2 eV respectivamente, con un intervalo de banda prohibida de 1.9 a 2.0 eV y una movilidad de huecos relativamente alta de  $10^{-3}$ – $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Como absorbedor tiene limitaciones, su  $E_g$  dificulta la absorción eficiente de la mayor parte de las radiaciones solares (región roja e infrarroja) que se supone que es la razón principal de la menor eficiencia de P3HT. La densidad de flujo máxima del espectro solar se encuentra alrededor de 700 nm, equivalente a 1.7 eV [24,25]. La disminución de la  $E_g$  de P3HT puede mejorar la eficiencia de absorción en OSC. Mientras que para PSCs el nivel HOMO se ajusta perfecto con el HOMO de la perovskita como material HTM.

Este polímero tiene una alta tendencia a autoensamblarse en una estructura parcialmente cristalina altamente ordenada debido a la distribución regular de extremo a extremo de las cadenas laterales ( $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) que permite un apilamiento  $\pi$ – $\pi$  eficiente de las cadenas principales conjugadas, y resulta en una mejora de la movilidad de portadores de carga. Las cadenas laterales de hexil facilitan la solubilidad de P3HT en una amplia gama de disolventes orgánicos y hacen posible su deposición en un área grande utilizando diferentes técnicas de depósito, tales como *spin-coating*, *dip-coating* y deposición por *spray* pirólisis. Las cadenas

laterales tienen la facilidad de empaquetarse ordenadamente para formar una estructura laminar con láminas conjugadas bidimensionales a través del apilamiento entre cadenas  $\pi$ - $\pi$ . Dependiendo de las condiciones de procesamiento, las láminas P3HT pueden adoptar dos orientaciones diferentes: paralelas (*Face-on*, en inglés) y normales (*Edge-on*, en inglés) al sustrato [26], como se muestra en la Figura 2.7 (c)

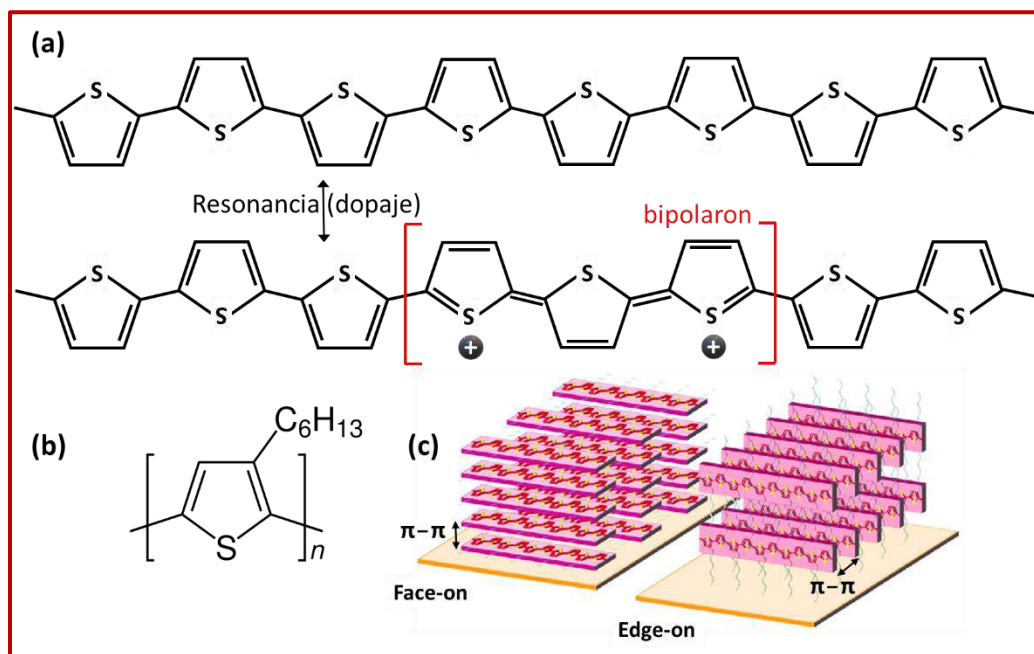


Fig. 2.7 (a) La eliminación de dos electrones (dopaje-p) de una cadena PT produce un bipolaron; (b) estructura molecular del monómero de P3HT; (c) orientación *Face-on* y *Edge-on* de cristales P3HT con la dirección de  $\pi$ -apilamiento fuera del plano y en el plano respectivamente [26].

## 2.5 Principio operativo de las celdas solares de perovskita

Los mecanismos operativos de las celdas solares sensibilizadas (DSSCs) por colorantes y celdas solares orgánicas ayudan a comprender el funcionamiento de las PSCs. Las celdas solares de perovskita utilizan materiales absorbedores de luz a base de perovskita para la capa activa, como las DSSC utilizan la interfaz colorante/semiconductor y las OSCs utilizan la interfaz D/A para la recolección de luz [27].

La fórmula general para las perovskitas híbridas es  $ABX_3$  (Fig. 2.9a), donde A representa cationes orgánicos de metilamonio o formamidinio ( $CH_3NH_3^+$ , MA o  $CHNH_3^+$ , FA), B

cationes metálicos ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) y X aniones haluro ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) [71]. El rápido aumento en la eficiencia se debe a las excelentes propiedades intrínsecas que posee la perovskita basadas en haluro de plomo ( $\text{MAPbI}_3$ ), un  $E_g$  directo de aproximadamente 1.5 a 1.6 eV, que corresponde a un inicio de absorción de aproximadamente 800 nm, así como un alto coeficiente de absorción ( $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a 550 nm) a temperaturas ambientales, larga duración y longitud de difusión de portadores de carga ( $>1000 \text{ nm}$  y  $>100 \text{ ns}$ ), movilidad de portadores de carga ( $> 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [28,29].

En la Fig. 2.8 se ilustra una representación esquemática del principio de funcionamiento de las PSCs. El sistema fotovoltaico tiene tres pasos principales de funcionamiento: (1) absorción de fotones seguido de generación de carga libre, (2) transporte de carga y (3) extracción de carga. Cuando la luz solar incide sobre una PSC, la perovskita absorbe la luz, se generan excitones y se producen portadores de carga tras la disociación del excitón. La disociación de excitón ocurre en la interfaz entre la capa de perovskita y la capa de transporte de carga. Cuando el electrón se separa del hueco y se inyecta en la capa de transporte de electrones (ETL, en inglés), migra al ánodo, que en la mayoría de los casos es vidrio de óxido de estaño dopado con flúor o indio (FTO o ITO, en inglés). Simultáneamente, el hueco se inyecta en la capa de transporte de hueco (HTL, en inglés) y posteriormente migra al cátodo (generalmente metal). Los electrones y los huecos se recolectan mediante electrodos de trabajo y contraelectrodos, respectivamente, y se transportan al circuito externo para producir corriente [27].

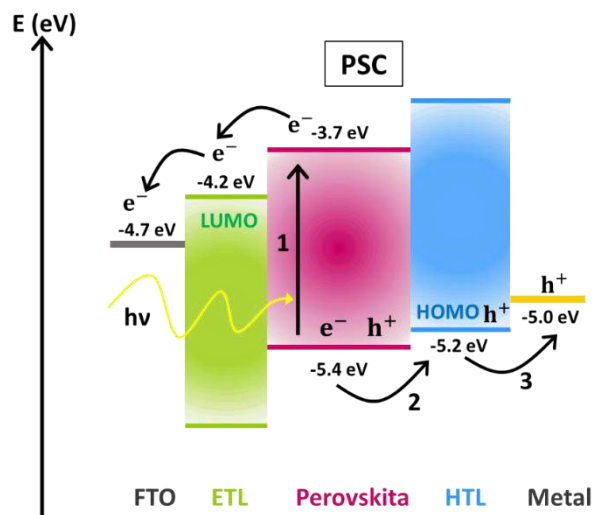


Fig. 2.8 Diagrama de bandas energéticas y principio de funcionamiento de las PSCs: 1 absorción de fotones y generación de cargas libres; 2 transporte de carga; 3 extracción de carga [27].

**Arquitectura del dispositivo**

La configuración del dispositivo es uno de los factores cruciales para evaluar el rendimiento general de las celdas solares de perovskita. Las PSCs pueden clasificarse como estructuras regulares (n-i-p) e invertidas (p-i-n) dependiendo del material de transporte (electrón/hueco) presente en la parte superior de la celda, donde incidirá primero la luz. Estas dos estructuras se pueden dividir en dos categorías: estructuras planas y mesoscópicas. La estructura mesoscópica incorpora una capa mesoporosa, mientras que la estructura plana consta de todas las capas planas. En esta sección definiremos sólo las estructuras regulares (n-i-p).

La estructura mesoscópica convencional n-i-p (Fig. 2.9b) fue el primer arreglo fotovoltaico de perovskita en ser probada. El ensamblaje comienza con un cátodo de vidrio transparente (TCO) seguido del material de transporte de electrones (ETM). Luego, la estructura se coloca en capas, con un óxido de metal mesoporoso que contiene la perovskita, seguido del material de transporte del huecos (HTM), y se cubre con un ánodo metálico. La arquitectura plana (Fig. 2.9c) es una evolución de la estructura mesoscópica, donde la capa de captación de luz de perovskita se intercala entre el ETM y el HTM. La ausencia de una capa de óxido de metal mesoporoso conduce a una estructura general más simple. Es posible lograr una alta eficiencia sin la capa mesoporosa controlando cuidadosamente las interfaces entre las diferentes capas que componen la PSC (la capa absorbadora de luz de perovskita, la capa de transporte de electrones, la capa de transporte de huecos y los electrodos) [30,31].

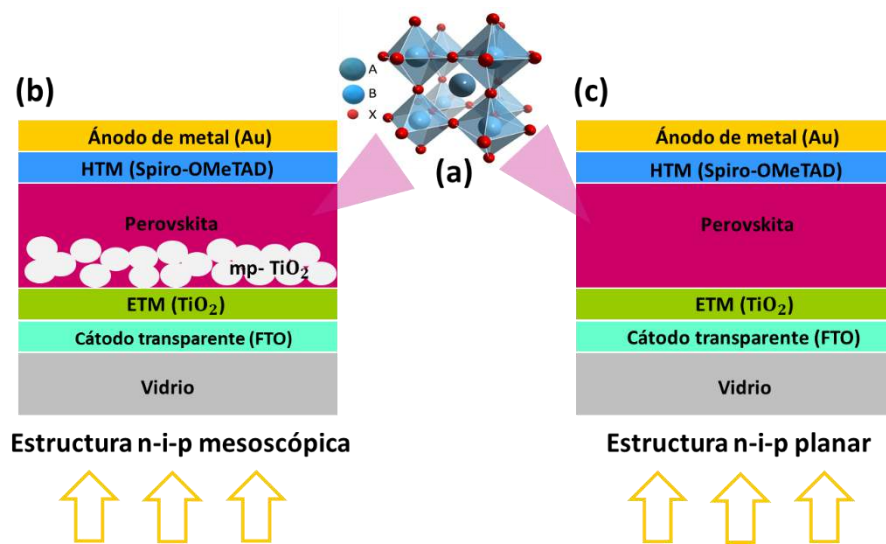


Fig. 2.9 Dos estructuras convencionales de celdas solares de perovskita: (a) estructura del cristal de perovskita, (b) estructura planar y (c) estructura mesoporosa

## 2.6 Parámetros fotovoltaicos de la celda solar

La densidad de fotocorriente ( $J_{sc}$ ) generada en una celda solar depende de los tres procesos mencionados al inicio para la generación de corriente eléctrica, de esa forma se relaciona con el espectro de luz solar incidente en la tierra y la probabilidad que un fotón incidente de longitud de onda  $\lambda$  genere un electrón y lo extraiga al circuito externo. Lo anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

Donde  $q$  es la carga del electrón,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\phi(\lambda)$  es la densidad del flujo espectral de fotones y  $EQE(\lambda)$  es la eficiencia cuántica externa de la celda, la cual está dada por la cantidad de electrones generados entre la cantidad de fotones incidentes a una longitud de onda.

Para comprender el comportamiento electrónico de una celda solar, esta puede estar modelada por una fuente de corriente en paralelo con un diodo como se muestra en la Fig. 2.10 (a). La densidad de corriente para una celda ideal se describe por la ecuación de Shockley:

$$J = J_L - J_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente de salida,  $J_L$  es la densidad de corriente fotogenerada,  $J_D$  densidad de corriente en el diodo que es igual a  $J_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right)$ ,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación del diodo,  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $V$  el voltaje en los terminales de salida.

La Fig. 2.10 (b) muestra la curva J–V (densidad de corriente vs voltaje) característica de una celda solar en oscuridad e iluminación. En la oscuridad, la curva J–V pasa a través del origen, pero bajo iluminación, la curva J–V se desplaza hacia arriba, lo que produce corriente eléctrica.

Tal gráfico se utiliza para evaluar los parámetros de rendimiento del dispositivo, que incluyen: el efecto fotovoltaico es operado desde 0 hasta  $V_{oc}$  (voltaje de circuito abierto) en

el cual el dispositivo entregará energía a una carga externa. El  $V_{OC}$  es una función sensible de los niveles de energía de los materiales utilizados y sus interfaces, y en términos generales es el voltaje del dispositivo cuando no influye la corriente. La densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ) es la corriente que fluye a través del dispositivo iluminado cuando no hay voltaje externo. La densidad de potencia máxima del dispositivo ( $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ ) depende entonces del voltaje de operación y es controlada por la resistencia de carga y alcanza un valor máximo a un voltaje máximo  $V_{max}$  y densidad de corriente máxima  $J_{max}$ . El factor de llenado (FF, en inglés), es una medida de calidad de la celda solar y es la relación entre la densidad de potencia de salida máxima real y la potencia de salida teórica. Gráficamente, el FF es una medida de la "forma cuadrada" de la celda solar y también es el área del rectángulo más grande que se ajustará en la curva J–V como se ilustra en la Fig. 2.10 y se expresa mediante la siguiente fórmula:  $FF = (P_{max}) / (V_{OC} \times J_{SC})$ . El FF se ve directamente afectado por los valores de las resistencias en serie y paralelo. El aumento de la resistencia en paralelo ( $R_p$ ) y la disminución de la resistencia en serie ( $R_s$ ) conducen a un factor de llenado más alto, lo que resulta en una mayor eficiencia y aproxima la potencia de salida de la celda a su máximo teórico. La máxima eficiencia de conversión de energía (PCE o  $\eta$ ) se define como la relación entre la densidad de potencia de salida y la densidad de potencia de entrada, y se puede describir mediante la siguiente fórmula matemática:

$$\eta = \frac{J_{max} V_{max}}{P_i} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_i} \quad (2.3)$$

Donde  $P_i$  es la densidad de potencia de entrada que incide sobre la celda a condiciones estándar y Masa de Aire (AM) 1.5 G que equivale  $100 \text{ mW/cm}^2$  o  $1000 \text{ W/m}^2$  [4,23]. El rendimiento de una celda solar es usualmente descrito por los 4 parámetros  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$ , FF y  $\eta$ .

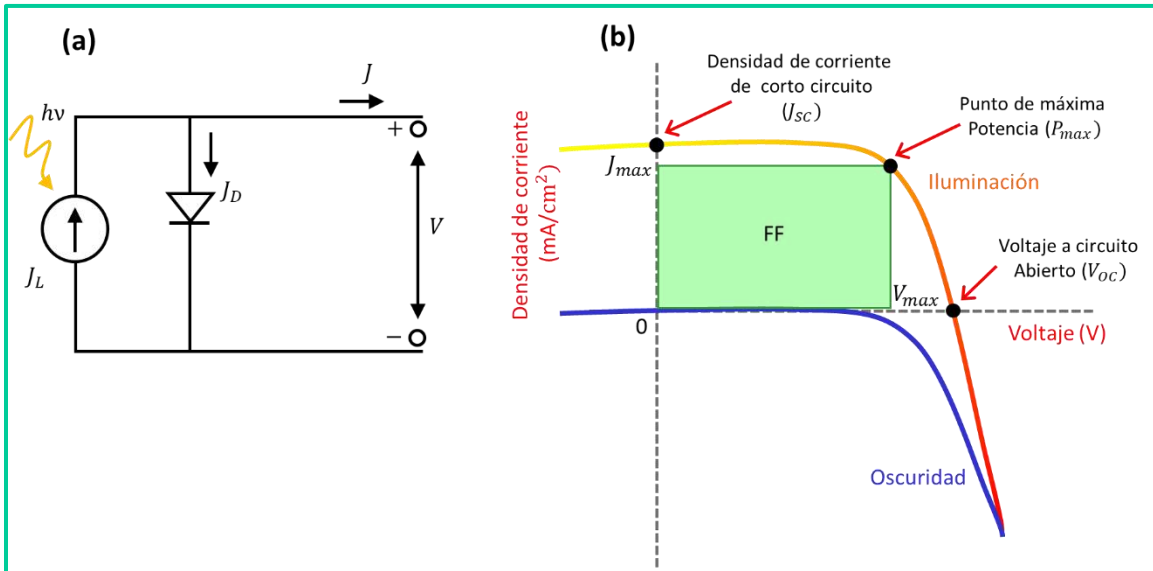


Fig. 2.10 (a) Circuito equivalente de una celda solar ideal; (b) curva J-V característica de una celda solar bajo oscuridad e iluminación

Para que el dispositivo sea lo más eficiente posible los materiales de cada capa necesitan tener propiedades optoelectrónicas adecuadas, una interfaz compatible para que puedan combinarse y funcionar adecuadamente. Por ejemplo, se requieren varias características de un ETM ideal: debe tener un nivel de energía LUMO que sea compatible con el de la perovskita para ayudar a promover la inyección de los electrones fotogenerados y reducir las pérdidas de energía, y debe poseer una movilidad innatamente alta de electrones para permitir una rápida transporte de electrones. La capa absorbente debe tener una banda prohibida óptima (alrededor de 1.5 eV), un alto coeficiente de absorción óptica ( $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), los portadores de carga deben además tener un larga longitud de difusión. Por último, la elección del material de un HTM juega un papel importante en la determinación del rendimiento de las PSCs. Las funciones principales de los HTM son actuar como un contacto selectivo de huecos, extraer los huecos fotogenerados y llevar los huecos al contacto metálico. Al obstruir el contacto directo entre el contraelectrodo y la capa de perovskita/fotoactiva, el ETL evita la recombinación de carga y aumenta el PCE general. Un HTM ideal debe tener algunas características básicas, que incluyen un nivel de energía HOMO muy similar en relación con la capa de perovskita para una transferencia de huecos interfacial eficiente, buena movilidad de huecos internos y buena estabilidad térmica y fotoquímica [25].

En la práctica, ninguna celda solar es ideal por lo que se agregan las resistencias en serie y paralelo en el circuito equivalente. En este punto, la resistencia en serie  $R_s$  y en paralelo  $R_p$  que se presentan en el dispositivo juegan un papel importante en la eficiencia de la celda solar, por tanto, la ecuación 2.2 para un diodo debe ser modificada considerando las pérdidas por  $R_s$  y  $R_p$  de la siguiente manera:

$$J = J_L - J_0 \left( e^{\frac{q(V+AR_sJ)}{nK_B T}} - 1 \right) - \frac{V + AR_sJ}{R_p} \quad (2.4)$$

Donde  $A$  es el área de la celda solar. Cuando la celda solar opera en cortocircuito ( $V=0$ ) y la densidad de corriente  $J$  a través de los terminales se define como densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$ . De manera que para una celda solar de alto rendimiento (bajo  $R_s$  y alto  $R_p$ ) la  $J_{SC} \approx J_L$ .

La Fig. 2.11 (a) muestra el circuito equivalente de una celda solar incluyendo  $R_s$  y  $R_p$ . A medida que aumenta la  $R_s$  (Fig. 2.11b), el resultado de la curva  $J$ - $V$  disminuye ligeramente la  $J_{SC}$  y disminuye el FF. El impacto principal de la resistencia en serie es reducir el factor de llenado. Dentro de algunas consideraciones para reducir la  $R_s$  los materiales utilizados como contactos necesitan ser altamente conductores. Como se requiere que la luz llegue al material absorbedor, entonces como contacto frontal se suelen utilizar TCO los más comúnmente utilizados son ITO y FTO. Para seleccionar el TCO deben considerarse la alineación de los niveles energéticos, pues el contacto entre el semiconductor y el metal debe ser óhmico. Por otra parte, a medida que disminuye la  $R_p$  (Fig. 2.11c), disminuye el  $V_{OC}$  y también disminuye el FF [1]. Como se puede observar la  $R_s$  debe ser pequeña y la  $R_p$  debe ser grande para alcanzar la mejor eficiencia de la celda solar.



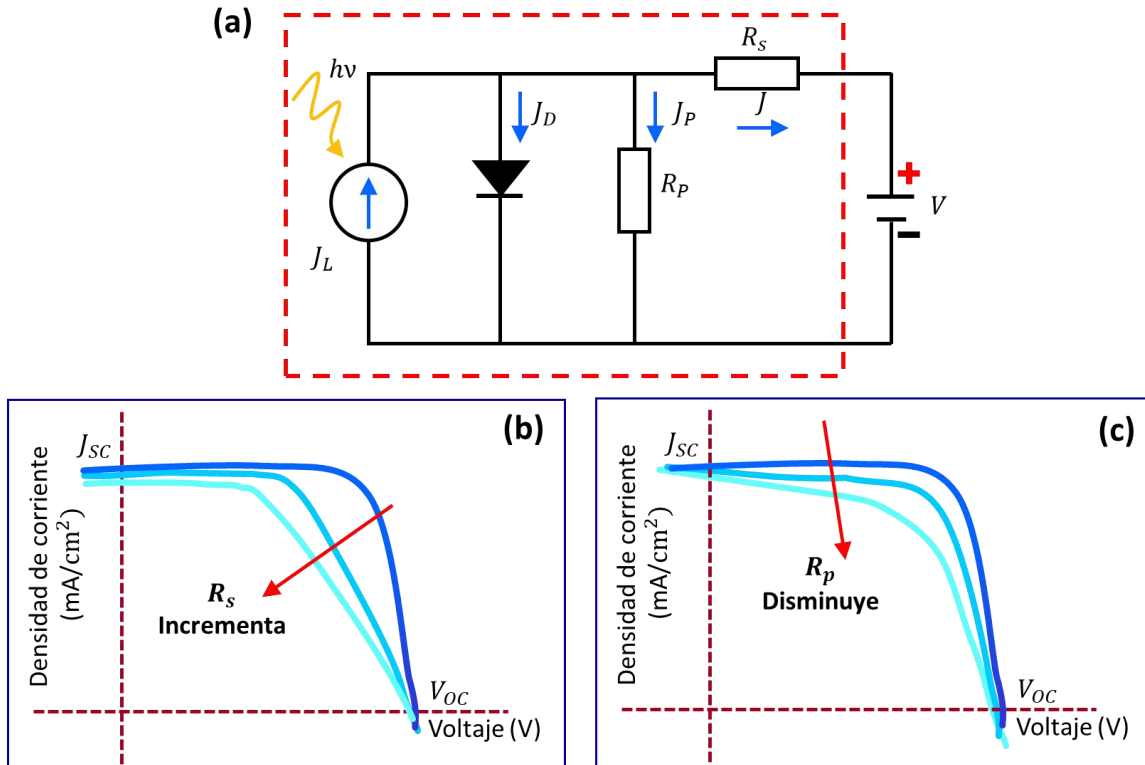


Figura 2.11 a) Circuito equivalente de una celda solar considerando los efectos de resistencia en b) serie y c) paralelo

## 2.7 Conclusiones

En este capítulo se han plasmado los conceptos básicos de las principales propiedades de los materiales elaborados para este trabajo, como es el grafeno, el polímero semiconductor P3HT y los materiales compuestos. Por otra parte, se expusieron los conceptos básicos y principio de funcionamiento de la unión p-n y la celda solar. Los conceptos analizados en este capítulo ayudarán entender los procesos que suceden y el efecto de sus propiedades al incorporar dichos materiales en una determinada capa interfacial de los dispositivos específicos.

**Referencias**

- [1] J. Nelson, *The physics of solar cells*. UK: Imperial College, pp. 1-191, 2003
- [2] K. Jäger, O. Isabella, A. Smets, R. van Swaaij and M. Zeman, *Solar energy fundamentals, technology, and systems*. Netherlands: Delft University of Technology, pp. 1-420, 2014.
- [3] N. Marinova, S. Valero and J. Delgado, "Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 488, pp. 373-389, 2017.
- [4] A. Facchetti, "Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells", *Materials Today*, vol. 16, no. 4, pp. 123-132, 2013.
- [5] K. Novoselov et al., «Electric field effect in atomically thin carbon films», *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [6] T. Mahmoudi, Y. Wang and Y. Hahn, «Graphene and its derivatives for solar cells application», *Nano Energy*, vol. 47, pp. 51-65, 2018
- [7] G. Dash, S. Pattanaik and S. Behera, «Graphene for electron devices: the panorama of a decade», *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, vol. 2, no. 5, pp. 77-104, 2014.
- [8] J. Wang, F. Ma, W. Liang and M. Sun, «Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures», *Materials Today Physics*, vol. 2, pp. 6-34, 2017.
- [9] P. R. Wallace, «The band theory of graphite», *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947
- [10] C. Chua and M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291-312, 2014
- [11] S. Park and R. Ruoff, «Chemical methods for the production of graphenes», *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 4, pp. 217-224, 2009
- [12] S. Pei and H. Cheng, «The reduction of graphene oxide», *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012
- [13] S. Li, K. Tu, C. Lin, C. Chen and M. Chhowalla, «Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells», *ACS Nano*, vol. 4, pp. 3169-3174, 2010.
- [14] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, J. van den Brink and P. Kelly, «Doping graphene with metal contacts», *Physical Review Letters*, vol. 101, 2008
- [15] A. Palma et al., «Reduced graphene oxide as efficient and stable hole transporting material in mesoscopic perovskite solar cells», *Nano Energy*, vol. 22, pp.349-360, 2016
- [16] P. Abid, S. Islam, P. Mishra and S. Ahmad, "Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of temperature, defect states and quantum efficiency", *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018.
- [17] A. Marsden et al., «Electrical percolation in graphene–polymer composites», *2D Materials*, vol. 5, pp. 1-20, 2018
- [18] Y. Wang, J. Shan and G. Weng, "Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling", *Journal of Applied Physics*, vol. 118, pp. 1-11, 2015
- [19] I. Etxebarria, J. Ajuria and R. Pacios, "Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%", *Organic Electronics*, vol. 19, pp. 34-60, 2015.
- [20] T. Kaloni, P. Giesbrecht, G. Schreckenbach and M. Freund, "Polythiophene: from fundamental perspectives to applications", *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 24, pp. 10248-10283, 2017.

- [21] C. Nielsen and I. McCulloch, "Recent advances in transistor performance of polythiophenes", *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, pp. 2053-2069, 2013.
- [22] Y. Cheng, S. Yang and C. Hsu, "Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications", *Chemical Reviews*, vol. 41, no. 13, pp. 1-56, 2009.
- [23] T. Gutiérrez Valencia, D. Chito Trujillo and G. Cuervo Ochoa, *Polímeros. Generalidades y tendencias de investigación en Colombia*, 1st ed. Universidad del Cauca, pp. 174, 2019
- [24] A. Iwan and A. Chuchmała, "Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells", *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1805-1828, 2012.
- [25] M. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandemirli and M. Malik, "Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap", *RSC Advances*, vol. 8, no. 15, pp. 8319-8328, 2018.
- [26] R. Bkakri et al., "Effects of the graphene content on the conversion efficiency of P3HT:Graphene based organic solar cells", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 85, pp. 206-211, 2015.
- [27] I. Hussain, H. Tran, J. Jaksik, J. Moore, N. Islam and M. Uddin, "Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell", *Emergent Materials*, vol. 1, no. 3-4, pp. 133-154, 2018.
- [28] P. Zhou et al., «Efficient and stable mixed perovskite solar cells using P3HT as a hole transporting layer», *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, pp. 5733-5737, 2018.
- [29] F. Zhang et al., «Engineering of hole-selective contact for low temperature-processed carbon counter electrode-based perovskite solar cells», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 24272-24280, 2015
- [30] M. Asghar, J. Zhang, H. Wang and P. Lund, "Device stability of perovskite solar cells – A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, pp. 1-16, 2017.
- [31] J. Chen and N. Park, "Inorganic hole transporting materials for stable and high efficiency perovskite solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 25, pp. 14039-14063, 2018.

---

## Capítulo 3: Óxido de grafeno obtenido por método de Tour modificado

---

El que ha llegado tan lejos que ya no se confunde, ha dejado también de trabajar

Max Planck

### 3.1 Introducción

Como se muestra en la Fig. 3.1 (a), los métodos químicos por exfoliación química para sintetizar óxido de grafeno (GO) generalmente implican dos pasos: (1) preparación de óxido de grafito (GtO) por oxidación química con agentes oxidantes fuertes ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ) [1,2]; dependiendo de la naturaleza del agente es la formación selectiva de grupos funcionales en las hojas de GtO, lo que es importante para realizar su funcionalización efectiva y específica. El tratamiento oxidativo del grafito ayuda a aumentar la distancia entre capas ( $\sim 0.34$  nm) entre las hojas de grafeno en el grafito, ya que las hojas están apiladas por fuerzas débiles de van der Waals ( $\sim 41$  meV/átomo, [3]). (2) Seguido de la exfoliación de óxido de grafito por agitación mecánica o métodos de ultrasonidos en un solvente orgánico polar o medio acuoso [4]. De acuerdo con la literatura, el uso de ácidos de Brønsted ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ácido nítrico y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ácido acético) facilita la intercalación oxidativa y la exfoliación eficiente de grafito [5]. En el método de Tour [6] informado por primera vez en 2010, tal que la reacción de oxidación es prolongada y produce un GO altamente oxidado, la incorporación de un agente protector como  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en la mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proporcionó una quimioselectividad mejorada para la oxidación de grafito y evitó la formación de agujeros excesivos en el plano basal del óxido de grafeno [7]. Además, la eliminación de nitratos ( $\text{NaNO}_3$ ) fue más respetuosa con el medio ambiente ya que detiene por completo la producción de gases tóxicos como  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ . El mecanismo químico se ilustra en la Fig. 3.1 (b), la oxidación con  $\text{KMnO}_4$  da como resultado la formación de un éster cíclico de manganato (1), que conduce a un diol vecinal o un diol protonado (grupos  $-\text{OH}$ ) que también puede ser un intermediario. Si se deja desprotegido el diol vecinal, puede ser oxidado a diacetona (2), lo que conduce a la formación de un agujero en el plano basal del óxido de grafeno. La introducción de un agente protector en la reacción puede reaccionar con los dioles

vecinales in situ formando una estructura cíclica para evitar la oxidación adicional y evitar o disminuir la formación de agujeros (3) [8]. Una opción viable para la exfoliación no oxidativa y a la vez como agente protector podría ser el uso de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , BA), ya que la estructura plana de la molécula BA debe ser útil para la intercalación entre las capas de grafeno [9]. Se ha explorado el uso de BA como agente protector de dioles en química orgánica [10], más no en la síntesis de GO. Las propiedades químicas que hacen que el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sea un agente protector atractivo para la síntesis de GO son: (a) su capacidad para formar ésteres alquílicos o arílicos con dioles del tipo  $\text{B}(\text{OR})_3$ , mucho más fácil que otros ácidos; (b) además el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  es mucho más amigable con el ambiente y cuenta con un menor riesgo a la salud y peligrosidad que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [10].

La oxidación del grafito es un proceso cinético en el que la velocidad de oxidación depende principalmente de la difusión del oxidante y no de la reactividad de los átomos de carbono (Fig. 3.1c). La observación experimental revela patrones de oxidación heterogéneos (inset Fig. 3.1c) y dependientes del tiempo donde el oxidante se propaga desde el borde al centro dentro de los canales de grafito entre capas sub-nanométricas [11]. Por lo tanto, se aplica una cantidad excesiva de oxidante y condiciones de reacción severas para evitar la oxidación incompleta o tiempos de reacción extremadamente largos. Optimizar estas variables severas y prolongadas de reacción es un reto para la comunidad científica, por ejemplo, en el estudio de Shen et al. [12] en 2019, empleó el método de Hummers para la síntesis de GO, utilizando  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agentes intercalantes y aumentado a 4 equivalentes en peso de oxidante  $\text{KMnO}_4$  (en relación con el peso del grafito,  $\text{KMnO}_4$ :grafito), con una temperatura de reacción de  $35\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 5 h 35 min. Hanifah et al. en 2019 [13], utilizó un método de Hummers modificado en la síntesis de GO donde requiere no más de 3 equivalentes en peso de oxidante  $\text{KMnO}_4$  (grafito:  $\text{KMnO}_4$ ), una temperatura de reacción de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de hasta 2 h durante el primer paso de adición de agua. En el estudio de Li et al. en 2018 [14], para la oxidación de grafito utilizaron de 2 hasta 12 equivalentes en peso de oxidante (grafito:  $\text{KMnO}_4$ ), una temperatura de reacción de  $40$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 18 a 108 min. Mientras que en el método de Tour original [6] utiliza 6 equivalentes en peso de oxidante  $\text{KMnO}_4$ , la temperatura de reacción no supera los  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y el tiempo de reacción es prolongado de 12 h antes del enfriamiento de la reacción. En 2013, Avila-Vega et al. [15] modificó el método de Tour duplicando el tiempo de reacción

del original hasta 24 h, dejando las demás variables cinéticas por igual. En el estudio de Panwar et al. [16] se propuso un nuevo enfoque realizando un significativo ajuste al método de Tour original, dónde a la mezcla de reacción intercalante  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$  se agrega  $\text{HNO}_3$ , usando 3 equivalentes en peso de oxidante, una temperatura de reacción de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo corto de reacción de 3 h.

Uno de los grupos funcionales formados durante el proceso de oxidación es el grupo epóxido o puente epoxi (C–O–C), donde un solo átomo de oxígeno se une a dos átomos de carbono adyacentes, formando un triángulo obtuso (o puente) [17]. En su artículo Li et al. [18], describe cómo el stress o tensión generado por estos puentes epóxicos conduce a la deformación de la red hexagonal plana del grafeno en una estructura casi tridimensional, debido a su geometría hibridada  $\text{sp}^3$ , que tiende a estirar (fuera del plano basal) y romper los enlaces C–C subyacente (inset Fig. 3.1d). Los grupos epóxido en el plano de GO tienden a agregarse en filas como líneas de fallas o ruptura de enlace, donde el sitio de la próxima falla de enlace está determinado por la grieta existente a medida que se propaga a través del material [17]. Como consecuencia, las hojas GO con una alta concentración de grupos de oxígeno tienen una fuerte tendencia a desintegrarse en fragmentos más pequeños.

En la Fig. 3.1 (d) se muestra el mecanismo de oxidación de partículas de grafito inmersas en la solución oxidante que se lleva a cabo a lo largo de dos direcciones simultáneamente: (1) la oxidación de plano transversal que se propaga por las grietas a lo largo de la dirección del eje  $c$  y (2) la oxidación en el plano que proviene del borde al centro de la partícula de grafito [11, 19]. El primero continua la grieta de la capa superior y facilita la inserción lateral de la solución oxidante entre las capas, causando finalmente que las capas más profundas se agrieten a su debido tiempo como resultado de la acumulación de tensión [18]. La relación entre la tasa efectiva de inserción de la solución,  $v_p = L_p/2t$ , y la velocidad efectiva de agrietamiento,  $v_c = h_c/2t$ , donde  $L_p$  es la distancia de inserción y  $h_c$  es la longitud de la grieta, ambas para el tiempo  $t$ , produce  $\frac{L_p}{h_c} = \frac{v_p}{v_c}$ . Se puede concluir que una alta eficiencia de exfoliación y el tamaño de las hojas de GO están determinados por los parámetros cinéticos (por ejemplo, la concentración del oxidante, el tiempo y la temperatura de reacción) que ejercen influencias similares tanto en  $v_p$  como en  $v_c$ .

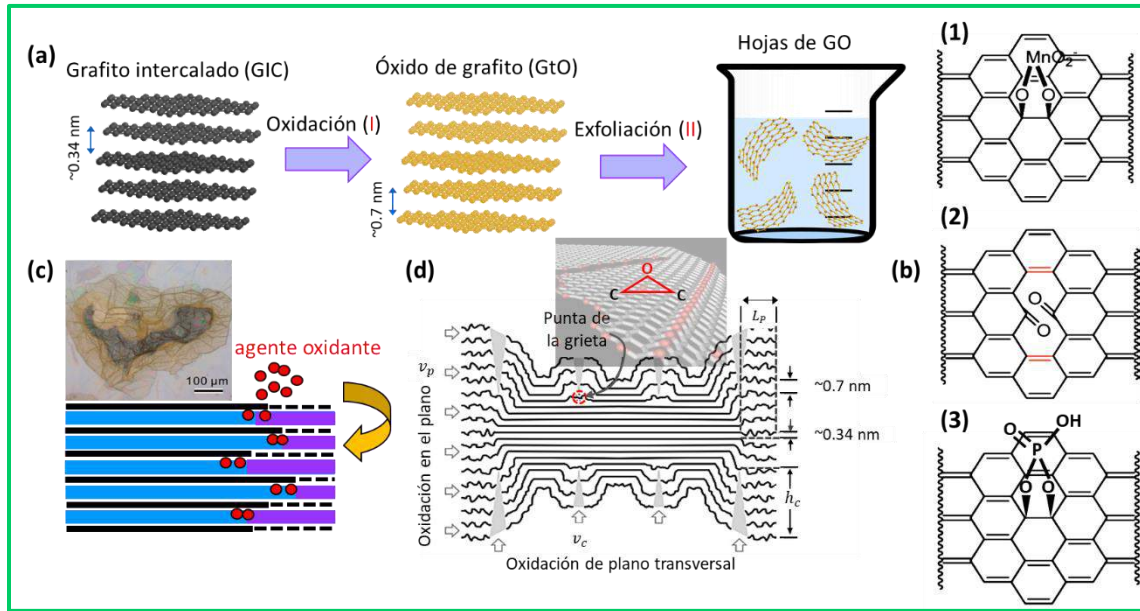


Fig. 3.1 (a) Esquema del proceso de oxidación a exfoliación de grafito; (b) mecanismo químico propuesto por Tour et al.[8]; (c) mecanismo de oxidación por difusión y su correspondiente producto intermedio [11]; (d) propagación de grietas que resulta de la oxidación transversal y de borde a centro [19].

El presente capítulo tiene como objetivo describir la producción de GO mediante la introducción de un agente protector diferente y no tóxico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , en lugar de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comúnmente usado en el método de Tour original. Con la finalidad de desarrollar un método de Tour verde, modificado y optimizado, reduciendo relevantemente el tiempo de oxidación del grafito al aumentar significativamente la cantidad de agente oxidante ( $\text{KMnO}_4$ ). Para justificar nuestra variación se realizó un estudio comparativo de cuatro diferentes métodos químicos de síntesis de óxido de grafeno. El primer método se llama "método ecológico" (GO-1), que consiste en un método de Hummers mejorado sin  $\text{NaNO}_3$ . Se trata el polvo de grafito con  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El segundo (GO-2) es el GO-1 más  $\text{NaNO}_3$ , también llamado "método Hummers modificado". El tercero (GO-3) es nuestra variación del método Tour original, denominado como "método de Tour modificado", que procesa polvo de grafito con  $\text{KMnO}_4$  y una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Finalmente, el cuarto método es un "Método mixto" (combinación de GO-2 y GO-3), denominado GO-4. Se estudiaron las propiedades ópticas, químicas, estructurales y morfológicas, y se compararon los rendimientos obtenidos de las hojas de GO, de los polvos obtenidos.



## 3.2 Experimentación

Para lograr una alta eficiencia de oxidación y exfoliación de hojas de GO es necesario disponer los parámetros cinéticos del mecanismo de oxidación adecuados, por lo que primero se determinaron los parámetros óptimos de reacción de nuestro método propuesto para después realizar un estudio comparativo de diferentes métodos químicos modificados de síntesis de GO. Para ello, se variaron los tiempos de reacción en el proceso de exfoliación química por método de Tour modificado. Todo el proceso se divide en 3 etapas, por lo que los tiempos de reacción están divididos como: intercalación ( $t_1$ ), exfoliación oxidativa I ( $t_2$  y  $t_3$ ) y oxidación II ( $t_4$ ). A continuación, se describen los procedimientos para la obtención de diferentes polvos de GO.

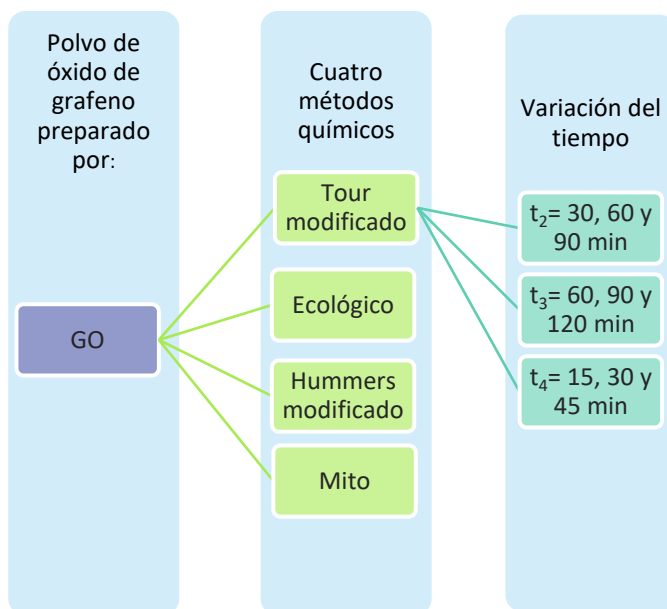


Fig. 3.2 Esquema de la preparación de GO con diferentes métodos químicos a partir de grafito natural y variación de los parámetros cinéticos en el método modificado de Tour.

### 3.2.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

#### *Materiales*

Se utilizó como material de partida polvo fino de grafito natural ( $\sim 45 \mu\text{m}$ ,  $\sim 325$  malla, con una pureza del 87% en peso), proporcionado por Mina El Mezquite, Sonora, México ( $29^\circ 1' 60'' \text{ N}$  y  $109^\circ 16' 59'' \text{ W}$ ). Permanganato de potasio 99% ( $\text{KMnO}_4$ , Fermont), Nitrato de



sodio 99.6% ( $\text{NaNO}_3$ , Fermont), Ácido bórico 99.5% ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Fermont), Ácido clorhídrico 36.5-38% ( $\text{HCl}$ , J.T. Baker), Ácido sulfúrico 98-99% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fermont), Peróxido de hidrógeno purificado 50% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fermont). Agua desionizada fue utilizada para preparar las soluciones y agua destilada para los lavados de GO.

#### ***Preparación de óxido de grafeno con método ecológico (GO-1)***

De acuerdo con el método de Hummers mejorado [20] y realizando algunas modificaciones, el procedimiento utilizado en este trabajo se describe de la siguiente manera: se añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (10 ml) al polvo de grafito (100 mg) en un vaso de precipitado de 100 ml mantenido a 20 °C bajo reflujo y agitación continua durante 30 min. Se añadió lentamente  $\text{KMnO}_4$  (0.3 g) al vaso de precipitado, produciendo una ligera exotermia de 4 °C, esta mezcla se mantuvo a 20 °C por 30 min en agitación. Luego, la temperatura se aumentó hasta 40 °C y la mezcla se agitó vigorosamente durante 60 min. Se añadió agua desionizada (DI) adicional (20 ml), y luego la solución se calentó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min con agitación. La reacción terminó mediante la adición de 1.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%). La reacción se dejó enfriar y sedimentar por 15 min. El producto de óxido de grafito (GtO) mostró un color marrón y se separó de la solución por centrifugación (6000 rpm durante 20 min). El polvo resultante se lavó 3-5 veces con  $\text{HCl}$  diluido (20%, 60 ml) y agua desionizada (200 ml) hasta que el pH de la solución se volvió neutral. En cada lavado, la mezcla se centrifugó (6000 rpm durante 20 min) y el sobrenadante se separó por decantación. El precipitado obtenido se secó durante la noche a 50 °C para dar 42 mg de producto sólido. Las de hojas GO (GO-1) se obtuvieron agregando 100 ml de agua DI a 10 mg del polvo seco y se exfoliaron con ultrasonido a 40 kHz durante 2 h.

#### ***Preparación de óxido de grafeno con el método de Hummers modificado (GO-2)***

De acuerdo con el método de Hummers modificado descrito en la referencia [6] y con los ajustes correspondientes, se utilizó el siguiente proceso: se añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (10 ml) a una mezcla de polvo de grafito (100 mg) y  $\text{NaNO}_3$  (210 mg) en un vaso de precipitado de 100 ml mantenido a 20 °C bajo reflujo y agitación durante 30 min. Luego, se añadió lentamente  $\text{KMnO}_4$  (300 mg) al vaso de precipitado y se mantuvo a 20 °C durante 30 min en continua agitación. Se añadió  $\text{KMnO}_4$  adicional (300 mg) y la temperatura se elevó a 40 °C y se mantuvo durante 60 min más en agitación vigorosa. Se añadió agua DI (20 ml) y luego

la solución se calentó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min con agitación. Finalmente, se añadieron 1.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%). El polvo resultante se purificó como se describe para el GO-1 anterior (lavados múltiples, centrifugaciones y secado) para dar 51.1 mg de producto sólido. Las hojas de GO (GO-2) se obtuvieron como se describe para el GO-1.

#### ***Preparación de óxido de grafeno con el método de Tour modificado (GO-3)***

Tomando como referencia la metodología propuesta por Tour [6] y realizando nuestras modificaciones [22], se utilizó el siguiente proceso: se añadió una mezcla 1:10 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentrado (10 ml: 100 mg) al polvo de grafito (100 mg) en un vaso de precipitados de 100 ml mantenido a 20 °C bajo reflujo y agitando durante t<sub>1</sub>= 30, 60 y 90 min. Luego, KMnO<sub>4</sub> (400 mg) se añadió lentamente al vaso de precipitados. La mezcla de reacción se mantuvo a 20 °C durante t<sub>2</sub>= 30, 60 y 90 min en agitación. Se añadió KMnO<sub>4</sub> adicional (400 mg) y luego la temperatura se aumentó lentamente a 40 °C y se mantuvo durante otros t<sub>3</sub>= 60, 90 y 120 min con agitación vigorosa. Se añadió agua DI (20 ml) y la solución se calentó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante t<sub>4</sub>= 15, 30 y 45 min con agitación. La reacción se terminó agregando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%, 3 ml). Después de la centrifugación, el polvo resultante se purificó como se describe para el GO-1 anterior (múltiples lavados, centrifugaciones y secado) para dar 44 mg de producto sólido. Las hojas de GO (GO-3) se obtuvieron como se describe para el GO-1.

#### ***Preparación de óxido de grafeno con combinación de métodos de GO-2 y GO-3 (GO-4)***

Tomando los dos métodos descritos anteriormente para GO-2 y GO-3, se utilizó el siguiente proceso: se añadió una mezcla 1:10 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentrado (10 ml:100 mg) a una mezcla de grafito polvo (100 mg.) y NaNO<sub>3</sub> (210 mg) en un vaso de precipitados de 100 ml mantenido a 20 °C bajo reflujo y agitando durante 30 min. KMnO<sub>4</sub> (600 mg) se añadió lentamente al vaso de precipitados. La mezcla de reacción se mantuvo a 20 °C durante 30 min y luego la temperatura se aumentó hasta 40 °C y se mantuvo durante otros 60 min con agitación. Se añadió agua DI (20 ml) a la suspensión y luego se calentó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min con agitación. La reacción se terminó luego añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%, 3 ml). Después de la centrifugación, el polvo resultante se purificó como se

describe para el GO-1 anterior (múltiples lavados, centrifugaciones y secado) para dar 62.8 mg de producto sólido. Las hojas GO (GO-4) se obtuvieron como se describe para el GO-1. El procedimiento de los óxidos de grafeno (GOs) preparados en este trabajo se resumen en la Tabla 1 y se comparan en términos de tiempo de reacción, relación en peso y tipo de agente oxidante utilizado con otros trabajos reportados recientemente en la literatura. Además, el proceso esquemático de oxidación se describe en la Fig. 3.3.

Tabla 1. Comparación del método usado para el GO preparado en este trabajo y los estudios previos.

Método de síntesis	Agente intercalante/ agente oxidante	Relación en peso (KMnO <sub>4</sub> :grafito)	Tiempo total de reacción (proceso de oxidación)	Ref
MHM	NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	4:1	5 h 35 min	[12]
MHM*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	3:1	2 h	[13]
MHM*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	3:1	24 h 30 min	[21]
MTM	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	3:1	3 h	[16]
MTM	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / KMnO <sub>4</sub>	6:1	24 h	[15]
MHM*(GO-1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	3:1	3 h	[22]
MHM (GO-2)	NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	6:1	3 h	[22]
MTM (GO-3)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / KMnO <sub>4</sub>	8:1	3 h	[22]
Mixto (GO-3)	NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / KMnO <sub>4</sub>	6:1	3 h	[22]

Donde: MHM= Método de Hummers modificado; MHM\*= Método de Hummers mejorado; MTM= Método de Tour modificado

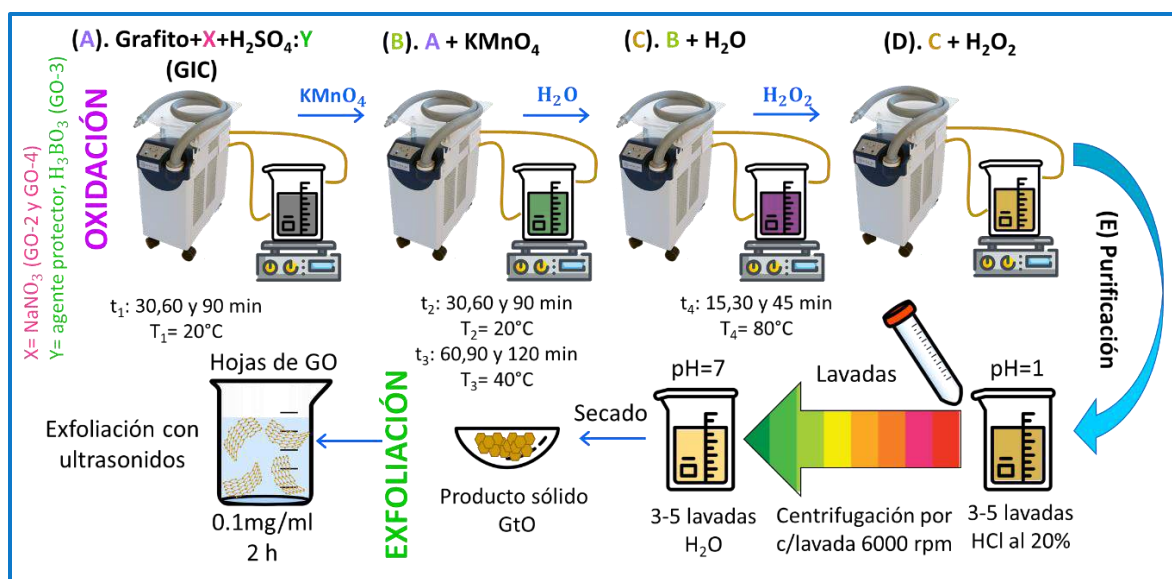


Fig. 3.3 Proceso esquemático usado en este trabajo para la obtención de hojas de GO

### 3.2.2 Caracterización de los polvos de GO obtenidos

Se utilizó espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) para la detección del grado de conjugación de la red de GO. Las dispersiones de GO (0.1 mg/ml) en agua desionizada (DI) se sonicaron por 1 h en un sonicador Branson M2800H (40 KHz) antes de su análisis. Los espectros de absorbancia se obtuvieron usando un espectrómetro de UV-Vis Lambda 20 Perkin Elmer de doble haz y se escanearon en el rango de longitud de onda de 190 a 1000 nm usando agua DI como línea de base. Se empleó espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) para analizar la presencia/ausencia de grupos funcionales en las muestras de GO. Los espectros FT-IR se recolectaron usando un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR Frontier usando bromuro de potasio (KBr) puro como fondo. Las muestras se mezclaron con KBr (0.2 mg GO/20 mg KBr) y se secaron durante la noche a 50 °C en una estufa de vacío Yamato DX402C antes del análisis. Luego, las muestras de GO se comprimieron en una tableta transparente para su medición y se escanearon en el rango de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 650  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y con una fuerza de medición de 88 unidades. Los espectros C 1s y O 1s de los productos GO para el porcentaje atómico se determinaron mediante espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) utilizando un sistema de datos Thermo Scientific™ ESCALAB™ 250Xi XPS con una fuente de rayos X XR6 monocromática Al  $K\alpha_1$  ( $h\nu = 1486.7$  eV). Se utilizó una constante de 10 eV de energía de paso para registrar los espectros. Para más información del ajuste de picos de los espectros XPS consulte el Apéndice A. La morfología de las hojuelas de GO fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), las imágenes se adquirieron con un microscopio por emisión de campo Hitachi S-5500, utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV. Las muestras se prepararon en forma de películas por drop-casting (5 mg/ml) y se fueron colocando gota a gota sobre unas laminillas de aluminio para su análisis. El nivel de exfoliación de las hojas de GO fueron investigadas a través de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se realizó en un microscopio JEOL modelo JEM-2010FEG. Las imágenes se adquirieron en el modo alta resolución (HR-TEM), utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras de TEM se prepararon dispersando GO en agua DI (0.05 mg/ml), sonicando por 1 h y 5 min antes de su análisis, se tomó una gota de la dispersión de GO, se depositaron sobre una rejilla de soporte de carbón y se secaron al aire. Para el análisis estructural se ocupó la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRD), los datos fueron recolectados con un difractor

Rigaku DMAX 2200 operando a 40 kV y 40 mA. Las mediciones de cada muestra se realizaron en un rango de  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y una velocidad de escaneo de  $2^\circ/\text{min}$ . La longitud de onda de la radiación de Cu-K $\alpha$  fue de  $1.5406 \text{ \AA}$ . Solo GO-2 preparado por el método de Hummers modificado y GO-3 preparado por el método de Tour modificado, fueron analizados y comparados por XPS, HR-SEM, HR-TEM y XRD.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Mecanismo propuesto para la oxidación química del grafito

En la Fig. 3.4 se resume esquemáticamente la formación de óxido de grafeno (GO) a través de procesos químicos, mediante la conversión de grafito en GO. El primer paso (1), intercalación, consiste en la conversión del grafito en un compuesto de intercalación de grafito-ácido sulfúrico ( $\text{GIC-HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ), como se muestra en el paso (2) y puede considerarse como el primer producto intermedio. Al inicio este compuesto  $\text{GIC-HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  produce un color negro-azulado, atribuido a la formación de bisulfato de grafito ( $\text{C}_{24s}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) responsable en el rendimiento de exfoliación, como se muestra en la Fig. 3.4A. Continuando con el proceso, como se muestra en el paso (3), al añadir  $\text{KMnO}_4$  al GIC produce un color verde oscuro, como se muestra en la Fig. 3.4B. El color verde brillante es típicamente atribuido al heptaóxido de dimanganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), un aceite oscuro que se forma al entrar en contacto el  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y que es explosivo. Puede detonar en presencia de moléculas orgánicas o al calentarse a más de  $55^\circ\text{C}$ . El paso (4), etapa de oxidación I, es la conversión del GIC en la forma oxidada del grafito, que definimos como óxido de grafito prístino (PGtO), que constituye el segundo intermedio. A medida que se aumenta la temperatura a  $\sim 40^\circ\text{C}$  la mezcla se vuelve color verde opaco como se observa en la Fig. 3.4C. La formación de PGtO es un proceso controlado por difusión lenta y depende de la velocidad de sustitución del ácido intercalado ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ ) por el oxidante. En esta etapa, muchos asocian que es más probable que el catión permanganilo VII ( $\text{MnO}_3^+$ ) y no la molécula de  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  sea el agente oxidante real. La oxidación se inicia por dos vías, en las posiciones activas de las láminas de grafito, es decir, en los bordes y regiones imperfectas, hasta llegar al plano basal en condiciones de oxidación fuerte (Fig. 3.1d). La etapa de oxidación II, es la conversión del producto PGtO en óxido de grafeno impurificado

(GO\*), que constituye el tercer producto intermedio. El paso (5) consiste en añadir a la mezcla del producto PGtO 20 ml de agua destilada, resultando en liberación de calor y se observa un cambio de color a púrpura oscuro como se presenta en la Fig. 3.4D. Este color indica la posible reacción reversible de iones permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) (líneas amplias purpura) tras la reacción de Mn (VII) con agua, que permanece en los canales de las capas intermedias (líneas amplias verdes). Hasta su destrucción con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , los iones  $\text{MnO}_4^-$  tienen un alto potencial oxidante y coexisten en GO\*, lo que aumenta aún más sus dominios oxidados. Además, en condiciones ácidas, el agua ayuda a hidrolizar los grupos éster covalentes para producir ácidos carboxílicos y alcoholes que posiblemente son los que enlazan dos capas vecinas de hojas de GO estabilizando la estructura de GO\* a su exfoliación en una sola capa GO. También, la hidratación genera interacciones de enlaces hidrógeno (H-enlaces) en el sistema GO\*-agua, que involucran H-enlaces formados por grupos funcionales, H-enlaces dentro de las moléculas de agua, H-enlaces formados entre grupos funcionales y moléculas de agua, como se muestra en el producto GO\* del paso (6). La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la mezcla de reacción en el paso (6) reacciona con los iones permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) presentes en la mezcla reduciéndolo a iones Mn (IV) para formar dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y liberando  $\text{O}_2$  en forma de efervescencia. El cambio de color indica el alto nivel de oxidación del polvo de grafito y la formación de  $\text{MnO}_2$  da un color café-marrón como se muestra en la Fig. 3.4E. El paso (7) consiste en obtener el cuarto y último producto intermedio, óxido de grafito en polvo (GtO), para ello la suspensión coloidal se deja sedimentar por 15 min (Fig. 3.4F) antes de comenzar el proceso de lavado con agua DI y HCl diluido para eliminar los residuos ácidos y iones Mn y luego secar el producto (Fig. 3.4G). El último paso (8), radica en dispersar el GtO sólido en agua DI mediante sonicación, esto da como resultado la formación de una suspensión coloidal de monocapas de GO purificadas en agua, como se muestra en la Fig. 3.4H.



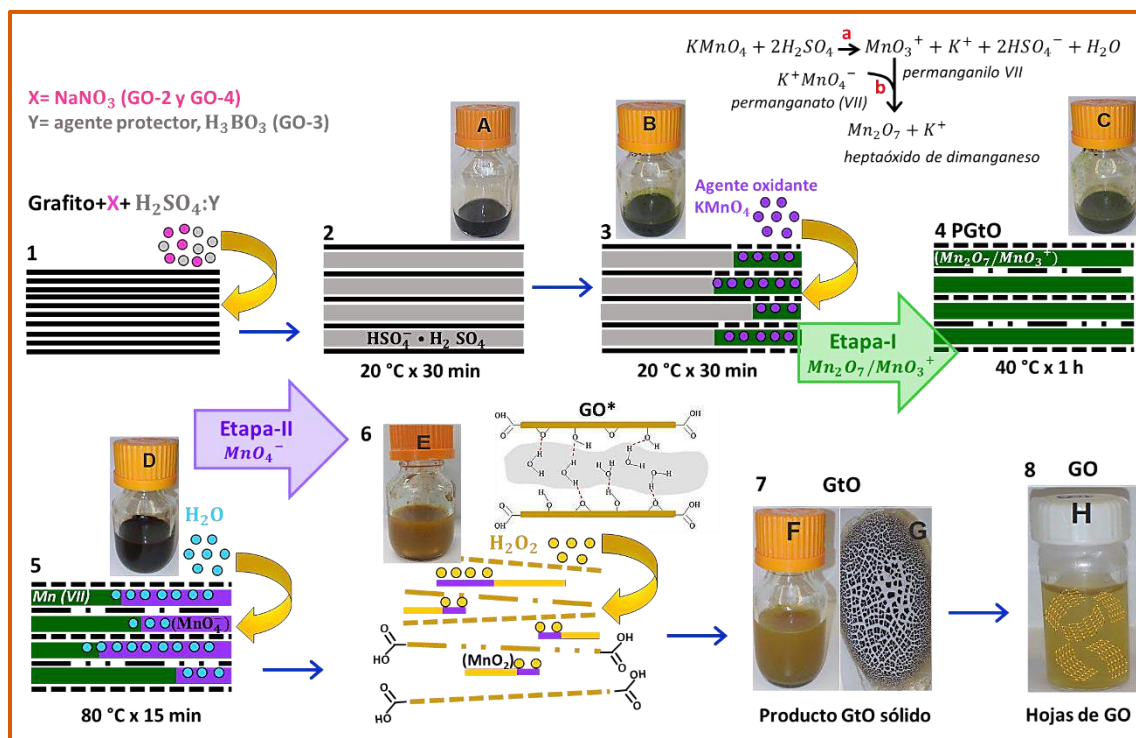


Fig. 3.4 Esquema del mecanismo de formación de GO. Los 7 pasos del esquema significan la formación de cuatro productos intermedios (compuesto de intercalación de grafito–GIC, óxido de grafito prístino–PGtO, óxido de grafito impurificado–GO\* y óxido de grafito–GtO) y el producto final de GO. Las líneas negras continuas representan capas de grafito en grafito; las líneas negras semipunteadas representan capas de grafito oxidadas; amplios espacios grises representan el ácido intercalado ( $HSO_4^- \cdot H_2SO_4$ ); las líneas verdes representan la sustitución del  $HSO_4^- \cdot H_2SO_4$  por el oxidante ( $Mn_2O_7/MnO_3^+$ ); las líneas púrpura representan los iones permanganato ( $MnO_4^-$ ); las líneas de color amarillo/marrón claro representan el consumo del residuo ( $MnO_4^-$ ) por  $H_2O_2$ ; las líneas punteadas de color amarillo/marrón representan capas individuales de hojas GO.

### 3.3.2 Efecto del agente protector, $H_3BO_3$ , en la etapa oxidativa del grafito

En la Fig. 3.5 muestra dos esquemas del mecanismo propuesto para la participación del segundo ácido,  $H_3BO_3$ , como parte de la etapa de oxidación de grafito. Se especula que el segundo ácido mejora la quimioselectividad para reaccionar en particular con los dioles formados, minimizando el proceso de oxidación, por tanto, minimizando la formación de agujeros en el plano basal del óxido de grafito (1). El primer paso (a, esquema 2) propuesto en el proceso es la formación de un éster cíclico, un éster mangánico (2, esquema 1). Para ello el permanganato (Mn VII) en solución diluida y fría (condiciones suaves), se adiciona al doble enlace ( $C=C$ , en rojo) dentro del GO formando el ciclo de 5 miembros. Posteriormente (b, esquema 2), el agua del medio hidroliza al manganato, causando una ruptura en el ciclo

y liberando los dioles vecinales (3 esquema 1) que eventualmente se adherirán en el enlace carbono-carbono entre ellos, produciendo un precipitado de color café-marrón de  $\text{MnO}_2$  (Mn IV). Es posible una oxidación adicional (en condiciones enérgicas) con el aumento de la temperatura (c, esquema 2), donde la ruptura del diol en el enlace carbono-carbono (C-C) del diol vecinal es ocasionada por una deshidrogenación para producir una diona o dos grupos carbonilo (4, esquema 1) y un nuevo agujero en el plano basal del óxido de grafeno. La yuxtaposición de los grupos carbonilo debilita los enlaces C=C (en rojo) más cercanos, haciéndolos más propensos al próximo ataque de permanganato. Entonces se produce una oxidación destructiva en toda la estructura y conduce a defectos y cambios irreversibles en los planos basales que no se pueden reparar con reducción química. Sin embargo, cuando está presente un segundo ácido, como  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , protegerá los dioles vecinales, previniendo o retardando así la sobreoxidación a dionas, formando la estructura cíclica (5) del esquema 1. El  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , tiene la capacidad de formar ésteres cíclicos con dioles vecinales, no obstante, los ésteres de borato así formados son estables pero el anillo puede ser roto en condiciones relativamente suaves. Excepto en condiciones básicas, los ésteres de borato adoptan una configuración plana trigonal alrededor del boro. La tensión del anillo establece que los ésteres de borato trigonal de seis miembros se forman más fácilmente, pero también se pueden preparar ésteres de cinco miembros a partir de dioles vecinales. El boro en los ésteres de borato trigonal es deficiente en electrones y puede coordinarse con bases de Lewis. Si la base es fuerte, como un ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) o alcóxido ( $\text{RO}^-$  Metal), se forma un enlace covalente con el boro, que luego se vuelve tetraédrico. Los ésteres tetraédricos más estables son los ésteres de cinco miembros formados con dioles vecinales (5, esquema 1).



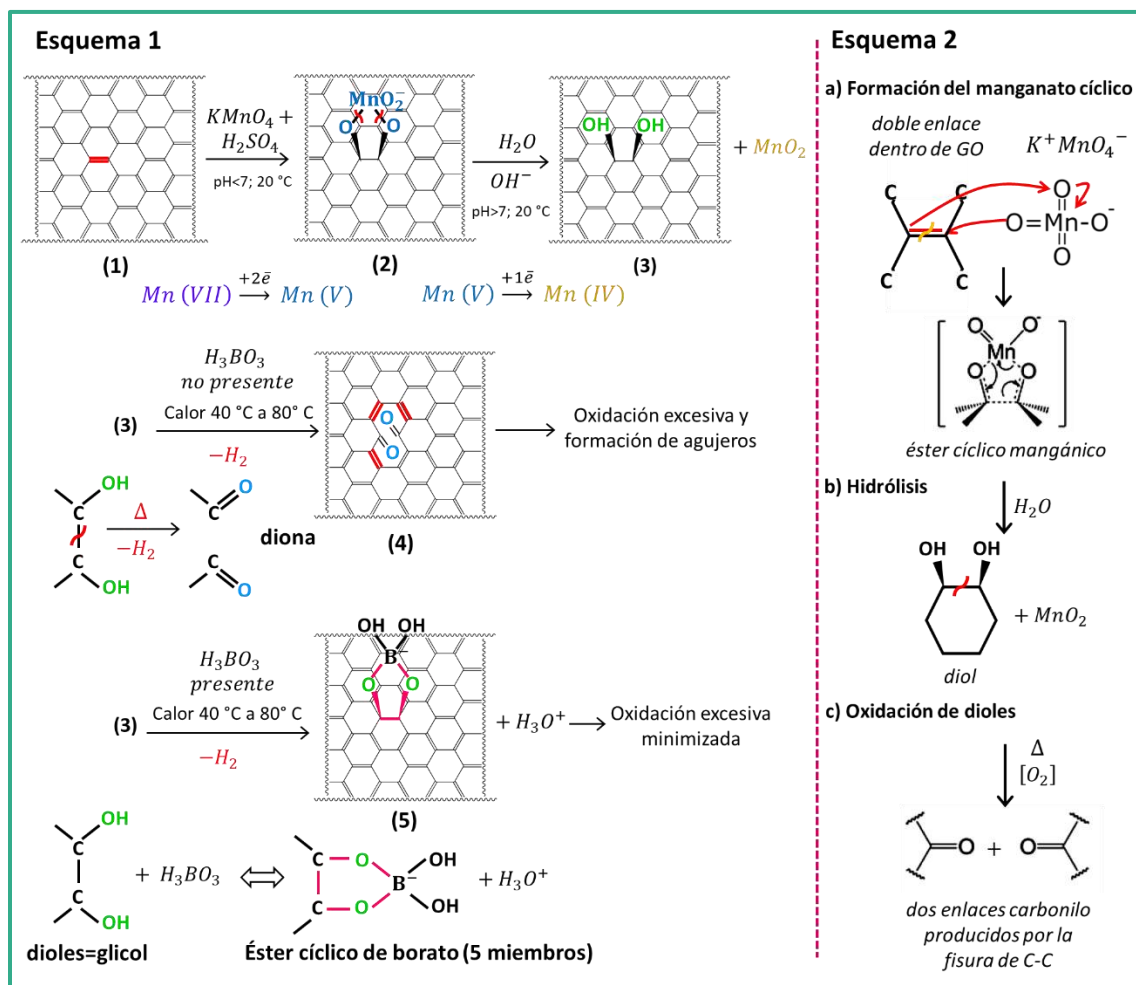


Fig. 3.5 Mecanismo químico propuesto para explicar el efecto de agente protector en la prevención de la sobreoxidación del plano basal del óxido de grafeno.

### 3.3.3 Formación de grupos funcionales C–O

Como se mencionó anteriormente (ver Fig. 3.4), el proceso oxidativo se propone en 2 etapas, la etapa de oxidación I conocida como exfoliación oxidativa del grafito por el  $Mn_2O_7$  y el catión  $MnO_3^+$  en condiciones suaves, productos de reacción formados entre el anión  $MnO_4^-$  y el  $H_2SO_4$  concentrado. En esta etapa se forman las primeras concentraciones de grupos carboxilos ( $-COOH$ ), epóxidos ( $C-O-C$ ), carbonilos ( $C=O$ ) e hidroxilos ( $-OH$ ). Por otro lado, la adición de agua para volver a formar los iones  $MnO_4^-$  se propone como la etapa de oxidación II. En esta etapa se enriquecen los grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos, y, en ausencia de un agente protector ( $H_3BO_3$ ), aumentará el contenido de rupturas de dobles enlaces ( $C=C$ ) en la red grafitica. Asimismo, una de las desventajas de la adición de  $NaNO_3$

en la mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (como es el caso del método de Hummers), es que puede aumentar y acelerar la oxidación en los planos basales de las láminas de grafito, atribuido a la formación de  $\text{HNO}_3$  como producto de reacción, lo que induce una enorme tensión entre los enlaces C–C formados provocando un aumento en la cantidad de roturas y desprendimientos. En función a los resultados experimentales obtenidos que después se discutirán, sugerimos dos mecanismos durante la etapa de oxidación II: 1) la ruptura oxidativa de los dobles enlaces C=C por el permanganato que produce grupos funcionales carbonilos (cetonas y derivados del carboxilato; ver Fig. 3.6 (a,b) y 2) la hidrólisis de grupos epóxidos catalizada por ácido que producen grupos hidroxilo (Fig. 3.6c). Como se describió en el esquema 2 (Fig. 3.5) los iones de permanganato rompen los enlaces C=C para dar dioles vecinales a través de un compuesto éster cíclico de manganeso como intermedio en condiciones suaves, los dioles sin son susceptibles a oxidarse en grupos cetona en condiciones enérgicas, siempre y cuando el doble enlace C=C esté unido solamente a átomos de carbono. La reacción en este caso termina aquí, porque los grupos cetona no pueden seguir oxidándose. Este mecanismo produce grupos carboxilos en el borde de las hojas de GO al romper un doble enlace C=C en el borde de GO unido a dos hidrógenos (Fig. 3.6a), el diol unido a dos átomos de hidrógeno es susceptible a oxidarse a dos grupos aldehídos y estos continúan oxidándose debido al estado de oxidación +1 del carbono a dos grupos carboxilos en el borde de GO, la reacción en este caso concluye aquí, porque los grupos carboxilos no pueden seguir oxidándose. Por el contrario, este mismo mecanismo produce grupos cetona y carboxilos en el borde de las hojas de GO al romper un doble enlace C=C en el borde de GO unido a un átomo de hidrógeno (Fig. 3.6b), el hidroxilo unido a un átomo de hidrógeno se oxida a un grupo aldehído que este continúa oxidándose para producir un grupo carboxilo, mientras que el hidroxilo unido a sólo átomos de carbono se oxida a un grupo cetona. Lo que resulta en un grupo cetona y un grupo carboxilo unidos en el borde de GO. Por otra parte, los grupos epóxidos reaccionan con agua en medio ácido para formar hidroxilos anti (Fig. 3.6c), el mecanismo del proceso se lleva a cabo en tres etapas, la protonación del oxígeno, el ataque nucleófilo ( $\text{S}_{\text{N}}1$  o  $\text{S}_{\text{N}}2$ ) del agua y la desprotonación para dar el dio vecinal anti.

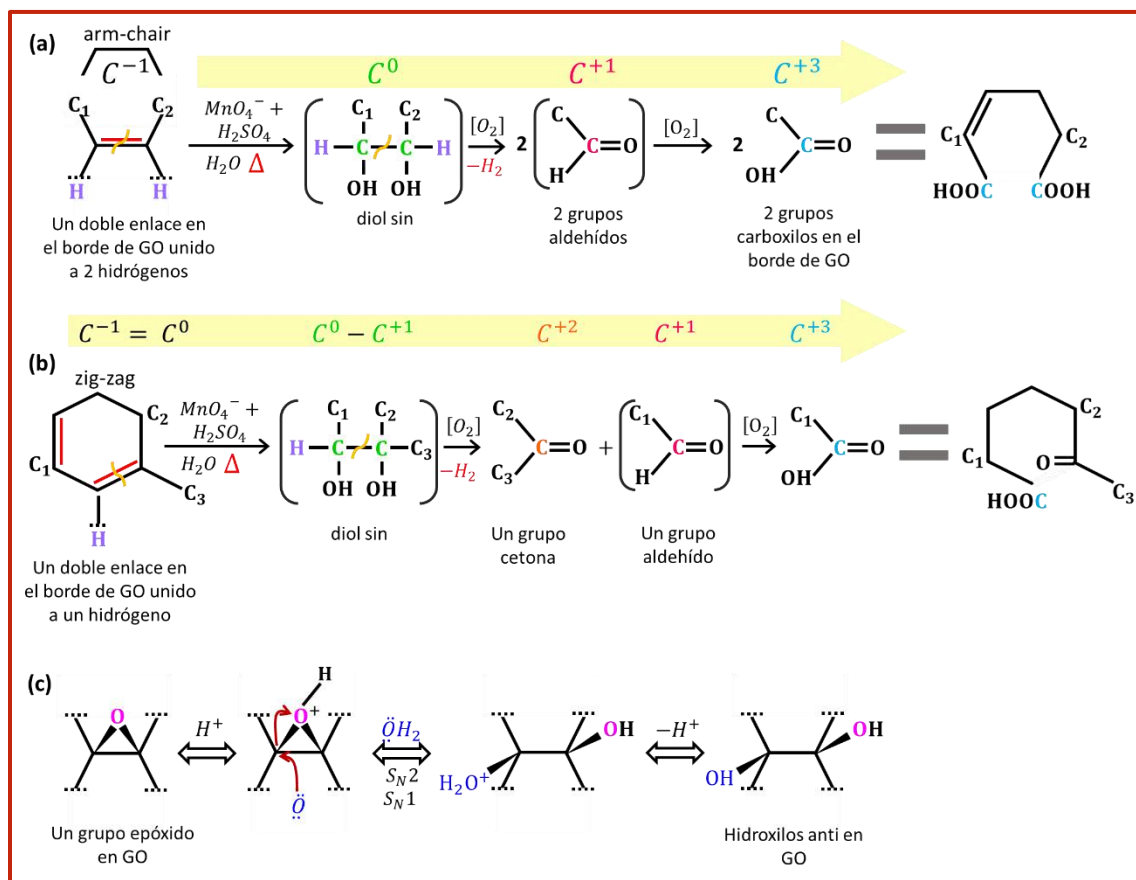


Fig. 3.6 Posibles mecanismos de oxidación en la etapa II: (a) ruptura oxidativa de un doble enlace C=C que produce dos ácidos carboxílicos; (b) ruptura oxidativa de un doble enlace C=C que forma un ácido carboxílico y una cetona; y (D) hidrólisis catalizada por ácido de un epóxido que produce dos enlaces hidroxilo.

### 3.3.4 Efecto del tiempo de reacción en las propiedades ópticas y químicas del GO preparado por método de Tour modificado

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del experimento que consistió en variar los tiempos de reacción,  $t_2, t_3$  y  $t_4$ , de nuestro método de Tour modificado. El efecto del tiempo de reacción se analizó mediante las técnicas de espectroscopía UV-Visible y FT-IR.

Los espectros de absorbancia óptica de las dispersiones de GO-3 preparado por método de Tour modificado a tres tiempos de reacción ( $t_2, t_3$  y  $t_4$ ) se incluyen en la Fig. 3.7 (a); todos los espectros se normalizaron con respecto a la banda de transición electrónica  $\pi-\pi^*$ . Los efectos del grado de oxidación (contenido de oxígeno) en GO están relacionados con el cambio de la posición del pico de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ), que se atribuye a las transiciones

electrónicas desde los estados  $\pi$  ocupados (enlace) a los estados  $\pi^*$  vacíos (anti-enlace) para los dobles enlaces C=C, que a su vez están relacionados con el grado de conjugación de dominios  $sp^2$  (C=C-C=C) en la red del óxido de grafeno. La posición  $\lambda_{\max}$  se mueve a longitudes de onda más largas a medida que aumenta la cantidad de estados  $\pi$  y electrones  $\pi$  deslocalizados en la molécula para convertirse en un sistema más conjugado. Como se muestra en el esquema de la Fig. 3.7 (c), un sistema más conjugado tiene una brecha de energía más pequeña ( $\Delta E$ ) entre el orbital de enlace  $\pi$  de menor energía y el orbital de anti-enlace  $\pi^*$  de mayor energía, por lo tanto, se requeriría más energía para promover un electrón en láminas de grafeno altamente oxidadas. Los GO altamente oxidados reportados en la literatura tiene un máximo de absorción a 228 nm [23]. La Figura 3.7 (b) muestra la posición de  $\lambda_{\max}$  de los productos de GO, se observa que el aumento del tiempo 2 (constante  $t_3$ : 60 min y  $t_4$ : 15 min) en la etapa de oxidación I a 20 °C no favoreció el aumento del grado de oxidación de los productos de GO, ya que a tiempos más prolongados  $\lambda_{\max}$  se desplaza a energías más bajas (originalmente de 231 nm para 30 min se desplaza a 242 nm para 90 min), es decir, existen más dominios conjugados en GO. Esto puede ser atribuido a que los agente oxidantes  $Mn_2O_7$  y el catión  $MnO_3^+$  se consumieron en condiciones suaves a tiempos prolongados, en consecuencia, para las siguientes etapas de oxidación no existió suficiente agente oxidante para continuar oxidando a los dominios  $sp^2$  remanentes. Por el contrario, el aumento del tiempo 3 (dejando constante  $t_2$ : 30 min y  $t_4$ : 15 min) en la etapa de oxidación I a 40 °C beneficia el grado de oxidación de los productos de GO, es decir, a tiempos más prolongados  $\lambda_{\max}$  se desplaza a energías más altas, reduciendo los dominios conjugados en GO. A 90 y 120 min se obtuvo una  $\lambda_{\max}$  similar de 226 nm, esto indica que un tiempo de 90 min es suficiente para oxidar en condiciones enérgicas. La oxidación se intensifica en la etapa II a 80 °C (dejando constante  $t_2$ : 30 min y  $t_3$ : 60 min), durante periodos de tiempo más largos,  $\lambda_{\max}$  que estaba originalmente a 231 nm se desplaza a energías mayores a 225 nm después de 45 min de oxidación. Este producto muestra el valor  $\lambda_{\max}$  más bajo obtenido, lo que indica que la etapa de oxidación II a 80 °C reduce eficazmente el tamaño de los dominios conjugados en GO. Cabe mencionar que en esta etapa las oxoespecies que contienen manganeso (VII) existen principalmente como  $MnO_4^-$  en la condición acuosa-ácida que tiene un alto potencial oxidante, por lo tanto, la oxidación se mejora al prolongar el tiempo de reacción.

Además, se observa un hombro alrededor de 295 nm en todos los espectros que podría atribuirse a transiciones  $n-\pi^*$  de grupos carbonilo ( $C=O$ ), relacionado con grupos cetona.

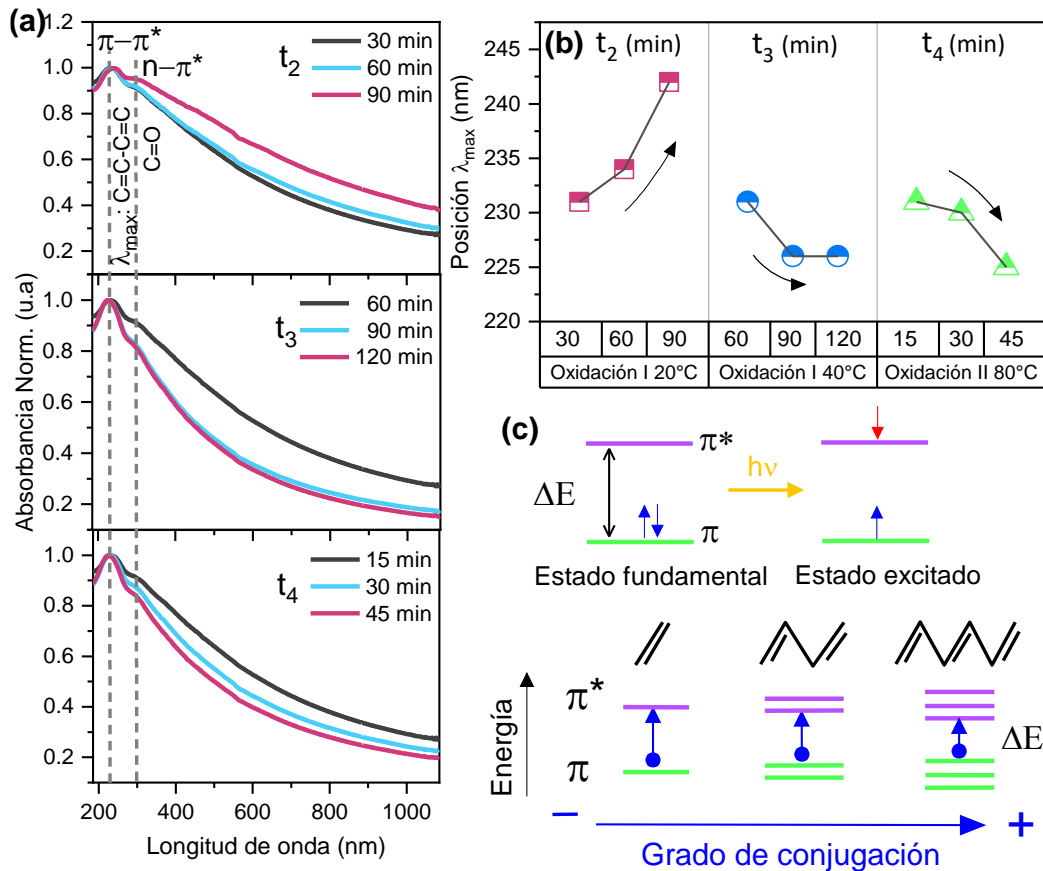


Fig. 3.7 (a) Espectros de absorbancia normalizada de las dispersiones acuosas de GO; (b) variación de la posición  $\lambda_{\max}$  con respecto al tiempo de oxidación y (c) diagrama de transición electrónica  $\pi-\pi^*$ .

Para evaluar cómo influye el tiempo de reacción en la estructura molecular y la composición química de las muestras de GO, estas se caracterizaron por FT-IR y los espectros correspondientes se presentan en la Fig. 3.8. De cada tiempo de reacción, se eligió la muestra más oxidada con base en el análisis de UV-Visible; las cuales fueron: (a) GO-3<sub>ref</sub> (GO de referencia,  $t_2$ : 30 min,  $t_3$ : 60 min y  $t_4$ : 15 min), (b) GO-3 <sub>$t_3$</sub>  ( $t_2$  y  $t_4$  constante al GO-3<sub>ref</sub>,  $t_3$ : 90 min) y (c) GO-3 <sub>$t_4$</sub>  ( $t_2$  y  $t_3$  constante al GO-3<sub>ref</sub>,  $t_4$ : 45 min). Todos los espectros en crudo se les restó una línea base polinomial para analizar cuantitativamente los cambios relativos en la intensidad de las bandas. La amplia señal entre 3600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  (no mostrada aquí) se genera a partir de vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H), provenientes de la

humedad (H<sub>2</sub>O) intercalada dentro de las láminas de GO hidrófilas, que dificulta la separación de las funcionalidades alcohólicas en la misma región [24]. Por lo tanto, nos centramos en bandas específicas en la región de 1850 a 950 cm<sup>-1</sup> que explica las bandas características de una hoja GO.

Para los tres GOs se presentan las bandas características relacionadas al esqueleto del grafeno; una banda a ~1585 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=C conjugado (1585–1625 cm<sup>-1</sup>) [24], debido a la estructura conjugada del grafeno, y otra banda a ~1620 cm<sup>-1</sup> atribuido también a la vibración de estiramiento del enlace C=C no conjugado (1620–1680 cm<sup>-1</sup>) y/o grupos hidroxilo absorbidos [24]. Además, los tres GOs exhiben variedades de grupos carbonilo (C=O), en el rango amplio de ~1680 a ~1800 cm<sup>-1</sup>. Es evidente que la banda atribuida a los enlaces C=C conjugados (~1585 cm<sup>-1</sup>) casi desaparece en GO-3<sub>t4</sub>, debido a que la oxidación en esta etapa se intensifica y los dominios aromáticos disminuyen, convirtiéndose en una estructura menos conjugada y, por lo tanto, más oxidada. El GO-3<sub>ref</sub> (Fig. 3.8), es rico en grupos éteres, es decir, en grupos epóxidos (C–O–C, representados en color verde) por las bandas bien definidas en el rango de ~1250 a ~1060 cm<sup>-1</sup> en modo estiramiento y a ~980 cm<sup>-1</sup> en modo flexión [25]. También presenta grupos cetona conjugadas (C=O, representados en color rosa) a ~1683 cm<sup>-1</sup>, que tienen una unidad C=C unida directamente al carbono del grupo carbonilo por existir más dominios aromáticos conjugados. Los grupos alcoxi (C–O) a ~1030 cm<sup>-1</sup> [25] derivado del éster cíclico de borato formado por el agente protector con los dioles vecinales y la formación de grupos fenoles (Ar–OH) a ~1275 cm<sup>-1</sup> [24] se presentan en los tres GOs con diferentes intensidades. Durante tiempos más prolongados en t<sub>3</sub>, se observa un GO-3<sub>t3</sub> (Fig. 3.8 b) rico en grupos hidroxilos (OH, representados en color naranja) atribuido a la vibraciones de estiramiento C–OH a ~1350 cm<sup>-1</sup> [25], debido a una posible hidrólisis ácida de un epóxido con agua del medio que produce grupos hidroxilos, de hecho, se observa que las bandas atribuidas a grupos epóxidos (~1250 a ~1060 cm<sup>-1</sup>) se vuelve más tenue, al igual que en GO-3<sub>t4</sub>. Este GO-3<sub>t3</sub> exhibe ahora cetonas alifáticas (C=O, representadas en color azul), es decir, no conjugadas, ya que el grupo carbonilo no entra en contacto con ninguna unidad C=C por la disminución de dominios aromáticos conjugados. Finalmente, el resultado de prolongar el tiempo de reacción, t<sub>4</sub>, en la etapa de II de oxidación, exhibe un incremento en el contenido de grupos carboxilos (–COOH, representados en color morado) ubicado en los bordes de las láminas

de óxido de grafeno GO-3<sub>t4</sub> (Fig. 3.8c). Se observa una banda amplia e intensa a ~1720 cm<sup>-1</sup> relacionada a las vibraciones de estiramiento de C=O en grupos carboxilo, que se complementa con la banda a ~1400 cm<sup>-1</sup> relacionada a las vibraciones de flexión O–H de grupos hidroxilos en grupos carboxilos.

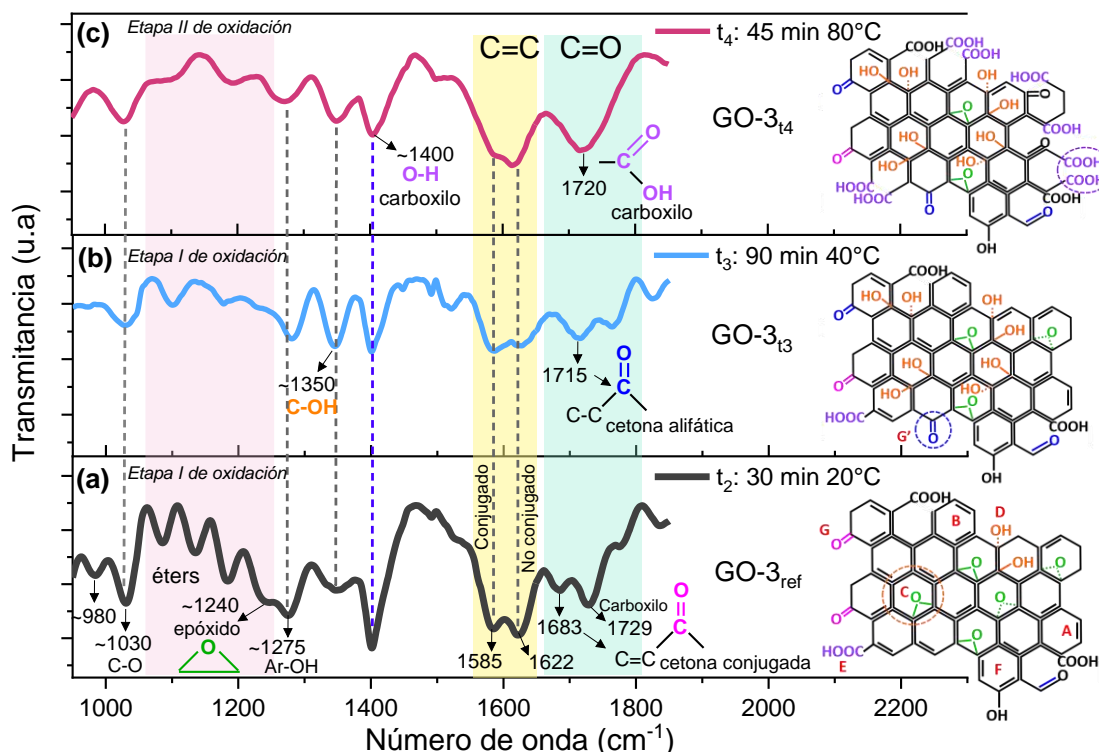


Fig. 3.8 Espectros FT-IR de las muestras de GO a diferentes tiempos de oxidación en las etapas I y II: (a) GO-3<sub>ref</sub>, (b) GO-3<sub>t3</sub> y (c) GO-3<sub>t4</sub>. Por cada espectro se representa la hoja de GO oxidada con sus respectivos grupos funcionales: A. doble enlace (C=C), B. dominio aromático, C. epóxidos (C–O–C, 1,2-éter cíclico), D. hidroxilos (C–OH), E. ácidos carboxílicos (HO–C=O), F. Fenol (Ar–OH), G. cetona conjugada (C=O) y G'. cetona alifática.

### 3.3.5 Propiedades ópticas e identificación de grupos funcionales C–O de los GOs preparados por 4 métodos químicos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio comparativo de diferentes métodos químicos de síntesis de GO; empleando los tiempos de reacción óptimos encontrados en los 4 métodos químicos para fines de comparación. La evaluación de las propiedades ópticas y químicas de los 4 GO sintetizados se analizó mediante las técnicas de espectroscopía UV-visible y FT–IR.



Los espectros de absorbancia óptica de las 4 dispersiones de GO preparado por diferentes métodos químicos se incluyen en la Fig. 3.9 (a). El efecto de las rutas de síntesis se observa claramente en la posición del pico máximo de absorción,  $\lambda_{\max}$ , que están relacionados con el grado de conjugación en los óxidos de grafeno. Los picos máximos de absorción están a 245 nm para GO-1, 230 nm para GO-2 y GO-3, y 242 nm para GO-4. Los valores de  $\lambda_{\max}$  para GO-2 y GO-3 son similares a los reportados en la literatura [23,15] para GO altamente oxidado preparado con método de Hummers y Tour respectivamente.

La posición de  $\lambda_{\max}$  se movió hacia longitudes de onda más largas para el GO preparado con el método ecológico (GO-1) y método mixto (GO-4); lo que significa que existen más dominios conjugados  $sp^2$  en la red del grafeno y un bajo contenido de oxígeno para estos GOs. Este bajo grado de oxidación se puede atribuir en el primer GO-1 a la cantidad utilizada de  $KMnO_4$ , relación 3:1 ( $KMnO_4$ :grafito), no fue suficiente para oxidar los dominios aromáticos y que el agente oxidante pudo agotarse desde la primera etapa de oxidación. En el último GO-4, a pesar de utilizar la misma cantidad de  $KMnO_4$  que GO-2 (relación 6:1), está reportado en la literatura [26] que la secuencia de agregar el agente oxidante a la mezcla de reacción de 1 a 2 pasos influye en el grado de oxidación del producto. Si  $KMnO_4$  se agrega en un solo paso, teóricamente, la velocidad de oxidación de esta reacción podría ser mayor, apuntando al consumo del reactivo limitante.

Otra observación sobre la relación entre la intensidad del pico de enlace C=C (~230 nm) y la intensidad del hombro a ~305 nm atribuido a los enlaces C=O, se encuentra que cuanto mayor es el grado de oxidación, mayor es dicha relación ( $I_{C=C}/I_{C=O}$ ), esto se puede confirmar en la Fig. 3.9 (c). Las relaciones siguen la misma tendencia que los datos de las posiciones de  $\lambda_{\max}$ , se observa que cuanto mayor es el desplazamiento de  $\lambda_{\max}$  a energías mayores, mayor es el incremento de la relación  $I_{C=C}/I_{C=O}$ . Esto se debe a que un plano basal de grafeno más oxidado produce una mayor cantidad de anillos aromáticos aislados, es decir, mayor contenido de hibridaciones  $sp^3$ , que aumentan la intensidad del pico de enlace C=C.

Por otra parte, no ha sido fácil comprender la estructura de la banda electrónica de los derivados de grafeno debido a su gran falta de homogeneidad estructural y química. Sin embargo, evidencias tanto teóricas [27] como experimentales [28] sugieren la presencia de una banda prohibida en GO y su dependencia directa a la combinación de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$ .



Como resultado hemos decidido analizar el efecto del grado de oxidación y su correspondiente consecuencia en la banda prohibida. Para ello, los espectros de absorbancia UV-visible fueron empleados para estimar la banda prohibida óptica ( $E_{opt}$ ) de las 4 dispersiones de GO utilizando la siguiente forma de expresión de Tauc [29] para transiciones indirectas:

$$\omega^2 \varepsilon = (\hbar\omega - E_{opt})^2 \quad (3.1)$$

donde  $\varepsilon$  es la absorbancia óptica,  $\omega$  ( $2\pi c/\lambda$ ) es la frecuencia angular de la radiación incidente y  $\hbar$  ( $h/2\pi$ ) es la constante de Planck reducida. Esta ecuación ha sido empleada para semiconductores sólidos amorfos que no tienen una banda prohibida bien definida entre las bandas de conducción y valencia, como es el caso de los productos de grafeno. Cabe mencionar que los resultados obtenidos son sólo una estimación de la estructura electrónica del GO, porque la ecuación ha sido adaptada para películas. Sin embargo, se ha demostrado en informes que graficando  $\varepsilon^{1/2}/\lambda$  contra la energía ( $h\nu$ ) y extrapolando la región lineal de la curva al eje x se obtiene la banda prohibida óptica para derivados de grafeno en forma acuosa [26,24] y en película [30]. Siguiendo este procedimiento, los gráficos de extrapolación y los puntos de corte al eje x se muestran en la Fig. 3.9 (b).

La absorción óptica en semiconductores amorfos cerca del borde de absorción ( $\sim 5.5$  eV en GO) se caracteriza generalmente por tres tipos de transiciones ópticas correspondientes a las transiciones entre los estados de cola y cola, estados de cola y extendido y estados extendido y extendido. Los dos primeros tipos corresponden a  $h\nu \leq E_{opt}$ , y el tercero corresponde a  $h\nu \geq E_{opt}$ . Teniendo en cuenta esta discusión, los gráficos de los espectros de  $\varepsilon^{1/2}/\lambda$  vs  $h\nu$  presentan tres regiones diferentes, A, B y C respectivamente, que corresponden a estas tres transiciones ópticas características que se indican en el espectro de GO-2 (Fig. 3.9b). En esta sección se estudiará la región B, donde la dependencia espectral de la absorbancia en esa zona generalmente sigue a la llamada regla de Urbach, como se ilustra en la Figura 3.9 (d). Este fenómeno se ha relacionado como el ancho de la cola de los estados de cola ( $\Delta E_u$ ), llamados también estados de defecto, localizados por debajo de la banda de conducción (CB) y por encima de la banda de valencia (VB). Cuando un material amorfo se irradia con luz a una determinada longitud de onda, estos estados de defecto atrapan los electrones excitados, impidiendo su transición directa a la banda de conducción. Por lo tanto, estos estados de

defecto son responsables de la cola de absorción que se observa en los espectros de absorción de GO, que se extiende hacia la banda prohibida. Dado que la red hexagonal ordenada del grafeno se desordena por funcionalidades de oxígeno producidos durante el proceso de oxidación química, las propiedades optoelectrónicas de los óxidos de grafeno están controladas principalmente por los estados  $\pi$  y  $\pi^*$  de las ubicaciones de los enlaces  $sp^2$ . Dado que el enlace  $\pi$  es más débil es posible que aparezcan numerosos estados localizados inducidos por defectos dentro de la red hexagonal del GO producido. Los estados localizados inducidos por el desorden estructural pueden estar presentes en la cola de banda de la brecha  $\pi-\pi^*$  o estar profundamente dentro de esta brecha. En consecuencia, las transiciones ópticas que implican estos estados localizados inducidos por desórdenes pueden causar amplias bandas de absorción o emisión. Estas bandas de absorción se denominan Urbach tail y está asociada con la energía de Urbach.

La energía de Urbach se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha = \alpha_0 + \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad (3.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $E$  es la energía del fotón que es igual a  $h\nu$  y  $E_u$  es la energía de Urbach. En nuestro caso por ser muestras en solución el  $\alpha$  se convierte en coeficiente de extinción molar que es proporcional a la absorbancia óptica ( $\epsilon$ ), misma utilizada para las gráficas de Tauc. Para ello, se graficó  $\ln(\epsilon)$  versus  $E(h\nu)$  y las gráficas se muestran en la Fig. 3.9 (b). El recíproco de las pendientes del ajuste lineal por debajo de la banda prohibida óptica da la energía de Urbach. Los valores de la banda prohibida y la energía de Urbach se grafican en la Fig. 3.9 (c). Puede verse que un aumento en la relación  $I_{C=C}/I_{C=O}$  la banda prohibida óptica aumenta y, en consecuencia, hay un aumento en la energía de Urbach. Esto podría atribuirse a la presencia de un gran contenido de funcionalidades de oxígeno en el sistema de GO-2 y GO-3 comparado con GO-1 y GO-4, lo que da como resultado un aumento en los estados de defectos localizados debido al desorden estructural de la red grafénica, perturbando así la estructura electrónica de la bandas y dando como resultado un incremento de la banda prohibida y la energía de Urbach. Las  $E_{opt}$  obtenidas de las muestras más oxidadas,  $\sim 2.7$  eV para GO-2 y GO-3 son similares a las reportadas en la literatura para óxidos de grafeno medidos en forma de película [27] y solución [28].

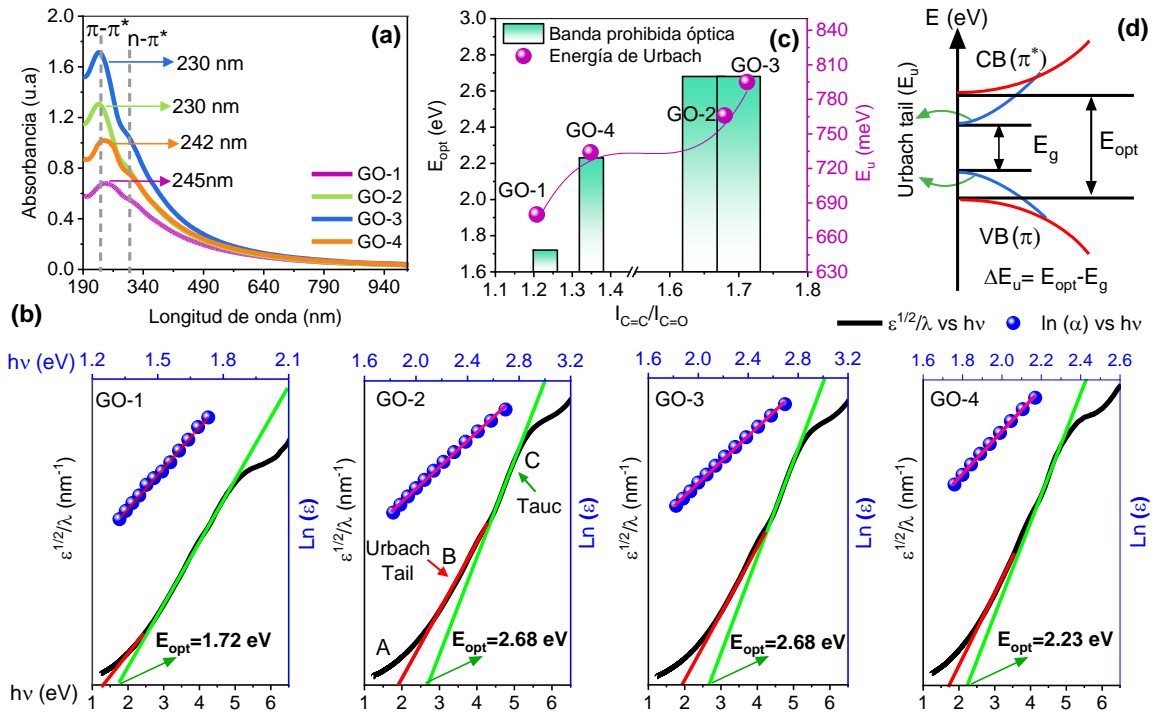


Fig. 3.9 (a) Espectros de absorción de las 4 dispersiones acuosas de GO; gráficos de Tauc  $\epsilon^{1/2}/\lambda$  vs. E (hv) y gráficos de energía de Urbach  $\ln(\epsilon)$  vs. E (hv); (c) variación de la banda prohibida óptica ( $E_{opt}$ ) y energía de Urbach ( $E_u$ ) con respecto al grado de oxidación ( $I_{C=C}/I_{C=O}$ ) de GO-1, GO-2, GO-3 y GO-4 y (d) esquema de la energía de Urbach tail.

Para evaluar cómo influye el método químico usado en la estructura molecular y la composición química de las muestras de GO, estas se caracterizaron por FT-IR y los espectros correspondientes en la región  $1850$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  se presentan en la Fig. 3.10. Para realizar un análisis semicuantitativo de los espectros FT-IR, se realizó mediante el siguiente procedimiento [31] y añadiendo algunos ajustes:

1. La línea base polinomial se restó de los datos crudos utilizando el software Spectragryph y el origen se estableció en  $y=1$ .
2. El área bajo la curva ( $A_{total}$ , color verde) de cada el espectro del paso 1 se calculó dentro de la región de  $1850$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  usando la herramienta Gadgets del software Origin17.
3. La banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=C conjugado ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ) y al grupo carbonilo C=O ( $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ) se deconvolucionaron en picos de Gaussian.
4. La relación de la suma de todas las bandas relacionadas con el oxígeno se calculó restando la banda del enlace C=C conjugado del área total ( $A_{total}$ ) bajo los espectros. La relación o

porcentaje de bandas relacionadas con el oxígeno en cada producto de GO ( $ORB_{total}$ ) se calculó con la siguiente ecuación (3) y se considera una medida del grado de funcionalización de la hoja de grafeno.

$$ORB_{total} = \frac{A_{total} - A_{C=C;C-C}}{A_{total}} \quad (3.3)$$

La Fig. 3.10 (a) muestra los detalles gráficos del tratamiento del espectro FT-IR para el análisis cuantitativo.

Los espectros muestran bandas a  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  que representan los modos de flexión y estiramiento asimétrico del grupo epóxido (C–O–C; B asignado en el espectro), respectivamente, ubicado sobre el plano basal del óxido de grafeno. Las vibraciones de flexión O–H y estiramiento C–O de los grupos carboxilos (–COOH) de las muestras se pueden observar a  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda incrustada a  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de estiramiento de grupos fenólicos C–OH. La banda intensa a  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  es una resonancia que se puede asignar a la vibración de estiramiento del enlace conjugado C=C ( $1620\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ ), debido a la estructura conjugada del óxido de grafeno y grupos hidroxilo absorbidos. Por último, el pico a  $1720 \text{ cm}^{-1}$  representa el modo de estiramiento de los enlaces carbonilo (C=O) tanto en la cetona como en el grupo ácido carboxilo ubicado en el borde de las láminas de óxido de grafeno [25,31].

En la muestra de GO con la relación  $ORB_{total}$  más baja, es decir, GO-1 (0.77), las bandas relacionadas con grupos C–O–C a  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$  y grupos C=O a  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ , son las más débiles en comparación con el resto de los GO; debido al bajo grado de oxidación que presenta esta muestra. La banda a  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  relacionada a O–H está más definida en muestras con valores de relación  $ORB_{total}$ , como GO-4 (0.82) y GO-1. Esto puede atribuirse a una mayor presencia de grupos carboxilos en estas muestras, que se confirma con la banda bien definida a  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ . Para las muestras con mayor relación  $ORB_{total}$ , 0.88 (GO-2) y 0.89 (GO-4), las intensidades de las bandas de IR en la región de  $1850\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  son casi constantes. La banda atribuida a grupos epóxidos en sus dos modos se encuentra más clara y definida para estas dos muestras. Por otra parte, la banda a  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  presenta incrustaciones de otras bandas diferentes a grupos carboxilos, esto se confirma con la baja intensidad de la banda relacionada a O–H y la aparición de dos nuevas bandas a  $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas a cetonas alifáticas y conjugadas respectivamente. Se observa

también una característica particular a  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  en la muestra GO-3 relacionada con las interacciones intramoleculares de lactonas de seis y cinco miembros. La existencia de la banda alrededor de  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , presente en todos los espectros, está asociada a vibraciones de los anillos aromáticos potenciadas por la presencia de grupos hidroxilo vecinales; y que es más amplia para las muestras con relación  $\text{ORB}_{\text{total}}$  más baja.

La tendencia general indica que los grupos epóxido se forman en todas las condiciones según lo sugerido por Lerf [32], pero es más claro en muestras con  $\text{ORB}_{\text{total}}$  más altas. Así mismo, los grupos fenólicos parecen estar presentes en todas las condiciones. Los carboxilos terminales están presentes en relaciones  $\text{ORB}_{\text{total}}$  más bajos, mientras que las fracciones de éster/lactona que alteran los anillos aromáticos se forman en el proceso de oxidación más elevado (GO-3), mediante la condensación de un grupo alcohol con un grupo carboxilo. Los grupos cetonas alifáticas y conjugadas parecen estar presentes en relaciones  $\text{ORB}_{\text{total}}$  más altas, donde se utilizó la mayor cantidad de  $\text{KMnO}_4$  en dos pasos. La variación de la relación  $\text{ORB}_{\text{total}}$  representa el efecto de las condiciones de preparación sobre la estructura molecular, reflejado en propiedades como el grado de oxidación y exfoliación. Por lo tanto, los resultados de aquí en adelante serán para las muestras con la relación  $\text{ORB}_{\text{total}}$  más alta, GO-2 y GO-3.

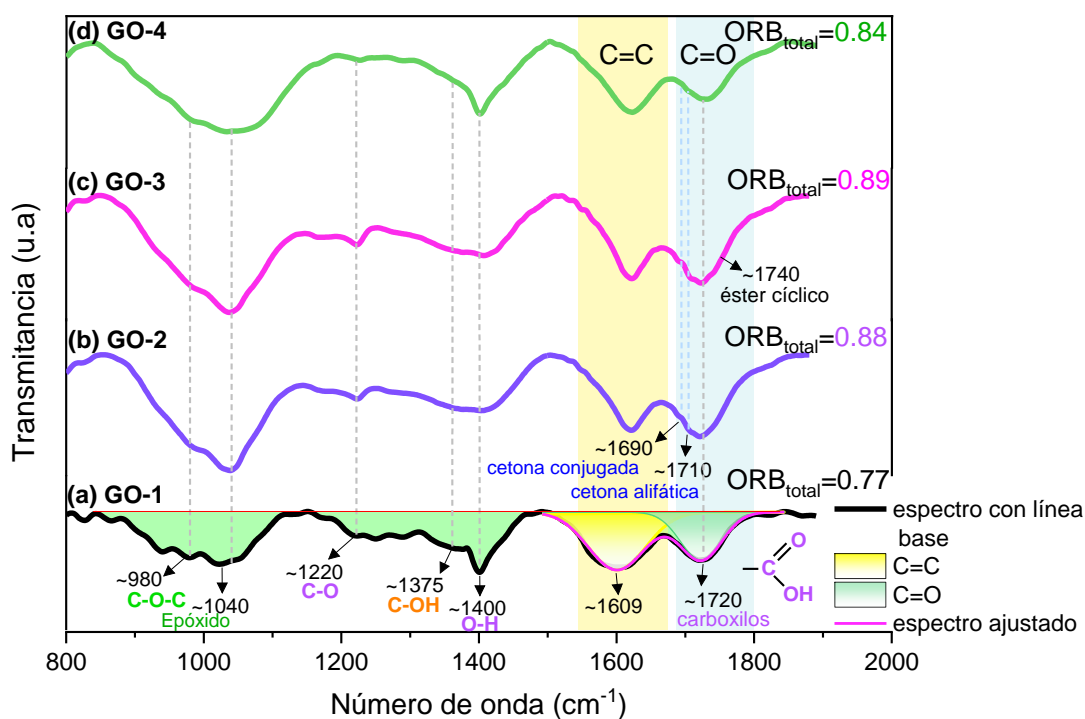


Fig. 310 Espectros FT-IR de las muestras: (a) GO-1, (b) GO-2, (c) GO-3 y (d) GO-4

### 3.3.6 Composición química elemental y morfología del GO-2 y GO-3

Para complementar el análisis de la composición química de las muestras con las  $ORB_{total}$  más altas, se realizaron análisis XPS para conocer el porcentaje atómico (at%) de los grupos funcionales que se encuentran en las muestras GO-2 y GO-3; el procedimiento de cuantificación atómica se incluye en el Apéndice A. Además, la morfología de las hojuelas de óxido de grafeno se investigó mediante microscopía SEM.

El espectro XPS de nivel de núcleo de C 1s de las muestras GO-2 y GO-3 se muestra en la Fig. 3.11 (a y b) respectivamente. Como se mira en esta figura, las muestras de GO exhiben cuatro picos de Lorentz con proporciones diferentes para cada muestra, relacionados a enlaces carbono-oxígeno asignados de la siguiente manera: el pico con energía de enlace a  $\sim 284.8$  eV corresponde al componente  $sp^2$  (C=C/C-C) en anillos aromáticos. Los carbonos unidos a grupos epóxidos (C-O) y fenólicos (C-OH) muestran una energía de enlace a  $\sim 286.03$  eV, mientras que las señales correspondientes de los grupos cetona y lactona (C=O) que contienen carbonos se encuentran a  $\sim 287.85$  eV. Además, se pueden observar un pico débil a  $\sim 289.82$  eV relacionado a grupos carboxilo (O-C=O) [33,34]. Las concentraciones atómicas de cada grupo funcional se incluyen en la Tabla 2. Es evidente que el espectro C 1s del GO-2 (Fig. 3.11a) muestra una mayor concentración atómica de enlaces conjugados C=C/C-C sin oxidar que GO-3, que se refleja en la reducción de las concentraciones atómicas de los demás grupos funcionales. Esto aún no indica el grado de oxidación de la muestra, aunque aparentemente parezca que GO-2 está significativamente menos oxidada que GO-3; el espectro C 1s sólo nos indica la distribución de enlaces carbono-oxígeno en la red del óxido de grafeno y la concentración atómica de carbono en la muestra. Para obtener la concentración atómica de oxígeno se necesitó del espectro XPS de nivel de núcleo de O 1s de las muestras GO-2 y GO-3, que se incluyen en el Anexo I. Los resultados de XPS indican un contenido de oxígeno 5% mayor para las muestras de óxido de grafeno elaboradas con el método Tour modificado (GO-3), que es consistente con las expectativas discutidas anteriormente. Las relaciones de carbono a oxígeno (C/O) obtenidas para las muestras del método Hummers y Tour modificado fueron 1.67 y 1.65 respectivamente y sus respectivas concentraciones carbono y oxígeno se incluyen en la Tabla 2. A pesar de ser muy similares en propiedades ópticas estos 2 GO's, su composición química es muy diferente.

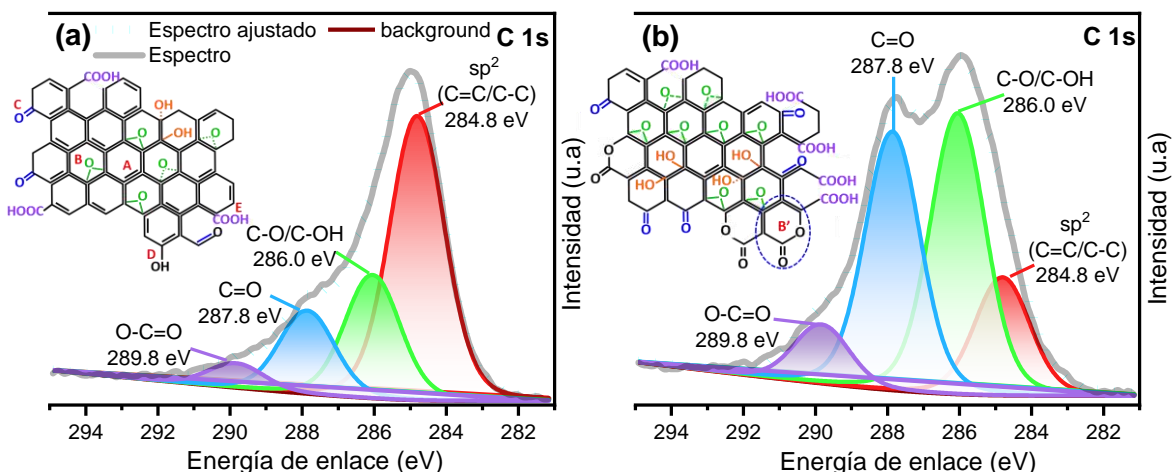


Fig. 3.11 Espectros XPS de nivel de núcleo de C 1s de las muestras (a) GO-2 y (b) GO-3. Por cada espectro se representa la hoja de GO oxidada con sus respectivos grupos funcionales: A. doble enlace (C=C), B. epóxidos (C-O-C, 1,2-éter cíclico), B'. éster cíclico/lactona, C. cetonas (C=O), D. fenol (C-OH) y E. ácidos carboxílicos (HO-C=O).

Las imágenes SEM de GO-2 y GO-3 se presentan en las Fig. 3.12 (b y c) respectivamente; la imagen del grafito natural también se incluye con fines comparativos (Fig. 3.11a). Los GO muestran claramente una estructura bidimensional similar a una hoja, comparada con las de grafito que muestran una estructura tridimensional desordenada. Para estas imágenes con resolución de 40  $\mu\text{m}$ , se observa que la muestra de GO-3 (Fig.3.12c) tiene una mayor área de escamas oxidadas con superficies lisas y claras que la de GO-2 (Fig. 3.12b); de hecho, se observa más presencia de grafito en el fondo de la muestra GO-2. Aunque ambas muestras (GO-2 y GO-3) identifican una morfología similar, en forma de escamas, tienen texturas algo diferentes para los dos tipos de métodos de síntesis. A partir de las imágenes con resolución de 1  $\mu\text{m}$  (recuadros d y e), es evidente que los 2 GOs tienen una estructura de múltiples capas lamelares y es posible distinguir los bordes de las escamas de pocas capas para la muestra GO-3. A esta escala también se observa que el GO-2 del método de Hummers en la Fig. 3.12 (d) tiene superficies más rugosas y arrugadas que el GO del método de Tour (Fig. 3.12e) que presenta superficies más planas y suaves. Esto podría confirmar que las escamas de óxido de grafeno en este último material se encuentran más oxidadas que el GO-2, con más grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie y entre hojas de grafeno que ayudaron a distinguir mejor escamas exfoliadas de pocas capas.



Para estudiar tamaño aproximado de las escamas de las muestras de GO y su dependencia con la concentración atómica de los grupos funcionales carbono–oxígeno, se midió una distribución de tamaño utilizando las imágenes con resolución de 40  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.12 b y c). Las partículas se midieron utilizando el software ImageJ de una sección de la imagen; se midió el área ( $\mu\text{m}^2$ ) de más de 40 partículas y para partículas regulares y bidimensionales calculamos su diámetro ( $\mu\text{m}$ ), que llamaremos tamaño de partícula, suponiendo una geometría circular ( $A=r^2\pi$ ). Las distribuciones se presentan en la Fig. 3.12 (f y g) a un costado de las imágenes de SEM. Se observa una distribución de tamaño más amplia para la muestra de GO-3, con diámetros de 0.5  $\mu\text{m}$  hasta 7.2  $\mu\text{m}$  y un promedio de  $3.9 \pm 1.7 \mu\text{m}$ . Por el contrario, la muestra GO-2 presenta una distribución más corta, con diámetros de 1.2  $\mu\text{m}$  hasta 3.5  $\mu\text{m}$  y un promedio de  $2.4 \pm 0.73 \mu\text{m}$ ; estos valores se resumen en la Tabla 2 y son valores muy cercanos a los reportados en la literatura [35]. Una posible explicación para la amplia distribución de tamaño observada en GO-3, es que durante el proceso de oxidación se utilizó un 25% de  $\text{KMnO}_4$  en este material que GO-2, ocasionando un mayor rendimiento de glicoles que a su vez se convirtieron en grupos epóxidos (C–O–C), esto se puede confirmar en el análisis XPS donde la muestra GO-3 presenta un 40% más concentración de C–O que GO-2. Así bien la reacción química reversible de la hidrólisis catalizada de un epóxido a glicoles se puede observar en la Fig. 3.6. Estos grupos crean una tensión e introducen una distorsión en el plano basal del grafeno debido a su geometría con hibridación  $\text{sp}^3$ , que tiende a estirar y romper el enlace C–C subyacente. Los grupos epóxido en el plano de GO tienen una tendencia a agregarse en líneas de falla en forma de cadena debido a la reactividad mejorada por la proximidad. Como consecuencia, las láminas GO con una alta concentración de grupos de oxígeno tienen una alta tendencia a desintegrarse en fragmentos más pequeños; en la Fig. 3.12 (e) se observan escamas muy pequeñas con un área promedio de  $0.3 \mu\text{m}^2$ .

Tabla 2. Valores de porcentaje atómico (at%) y dimensiones de los productos de GO obtenidos por método de Hummers y Tour modificado

GO	Deconvolución XPS C 1s						SEM		
	C=C (at%)	CO/C-OH (at%)	C=O (at%)	O–C=O (at%)	C (at%)	O (at%)	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Morfología
GO-2	33.88	14.77	9.92	2.92	61.5	36.7	$5.2 \pm 3$	$2.4 \pm 0.73$	Escamas
GO-3	10.57	25.33	23.28	5.3	64.5	38.9	$14.3 \pm 11.2$	$3.9 \pm 1.7$	Escamas
Grafito					87.3	8.7			



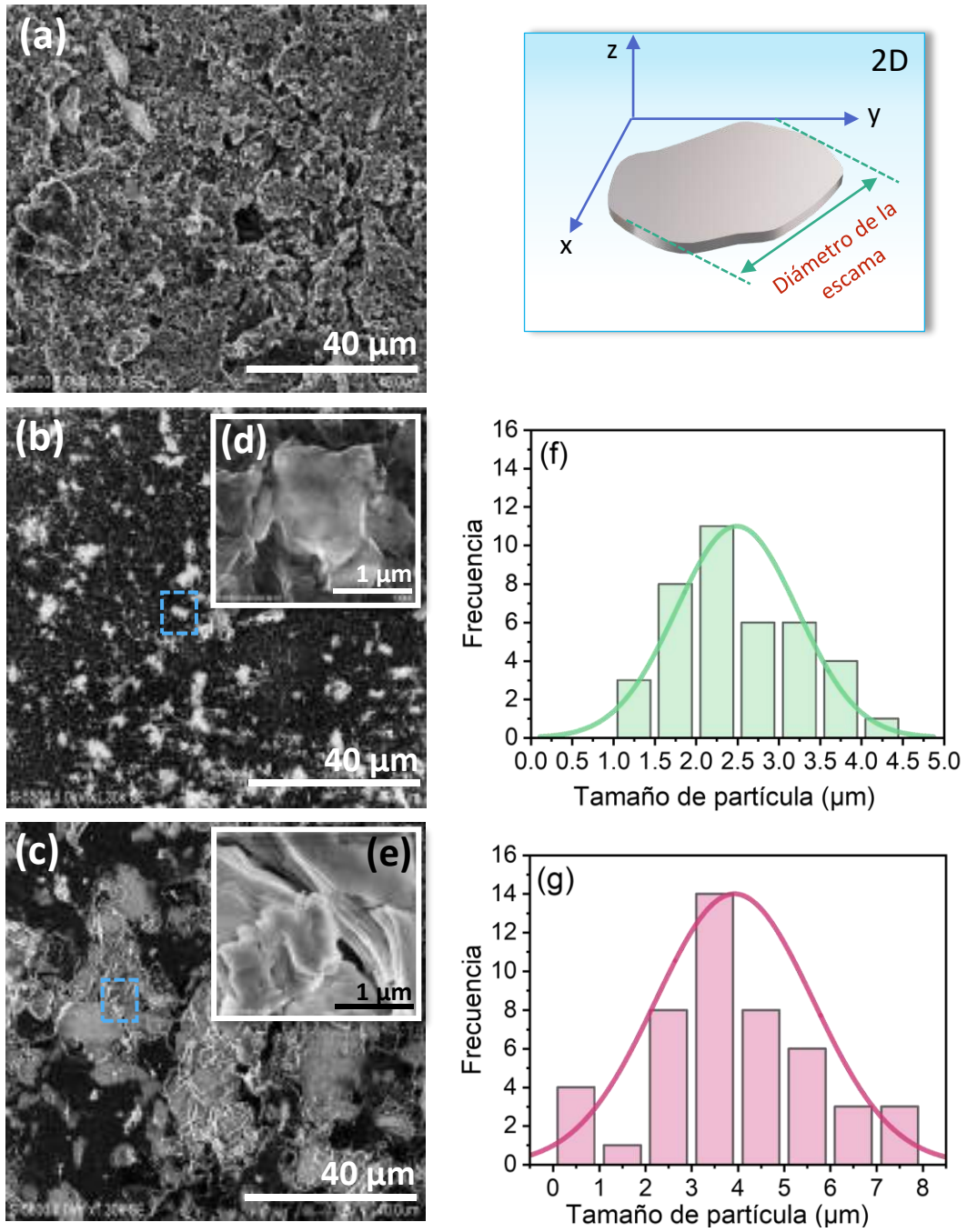


Fig. 3.12 Imágenes SEM de muestras de (a) grafito, (b) GO-2 y (c) GO-3; (d) y (e) los recuadros muestran secciones ampliadas de los cuadrados amarillos indicados; (f) y (g) distribución de tamaño de partículas de GO-2 y GO-3 respectivamente.

### 3.3.7 Cristalinidad y pureza del GO-2 y GO-3

El grado de cristalinidad, la identificación de defectos y el nivel de exfoliación de las hojas de óxido de grafeno en las dos muestras de GO se investigó mediante TEM y HR-TEM. La identificación de fases y estructura cristalina se complementó con estudios de XRD de las mismas muestras.

La Fig. 3.13 (a) muestra una imagen TEM del GO-3, en ella se observa que una hoja de grafeno altamente transparente está superpuesta sobre los agujeros del soporte de la rejilla. Se alcanza a ver en la totalidad del área de la hoja regiones planas, con pocos pliegues a lo largo de su longitud y bordes rectos y casi atómicamente lisos sin ninguna rugosidad discernible o líneas paralelas. El tamaño de la hoja se pudo determinar con el software ImageJ y presenta una longitud de  $839 \pm 37.6$  nm por un ancho de  $455 \pm 60.9$  nm. La Fig. 3.13 (b) muestra una imagen HR-TEM ampliada del área en verde de la hoja de GO, que indica el número de capas en la hoja de GO. Los bordes plegados de las hojas de GO permitieron calcular su espesor utilizando el software ImageJ; el espesor de la muestra fue de  $\sim 1.34$  nm y tomando en cuenta que el espesor de una capa de grafeno es de  $\sim 0.34$  nm [36], el número de capas se determinó con la relación entre el espesor de la muestra y el espesor de una monocapa, que fue de 4 capas para GO-3.

La Fig. 3.13 (c) exhibe una imagen ampliada sobre la hoja de GO (indicado en azul) del inciso (a). La imagen de la transformada rápida de Fourier (FFT) (Fig. 3.13d) del área seleccionada en rojo del inciso (c) se obtuvo usando el software Digital Micrograph y es equivalente a un patrón de difracción de electrones (SAED) en espacio recíproco; se observan puntos de difracción claros con diferentes orientaciones característicos de un material con orden policristalino y de pocas capas. Los patrones de 6 puntos se ajustan a una red hexagonal y alguno de ellos están identificados usando los índices de dirección Miller–Bravais [UVTW] para una estructura hexagonal [37,38]. Estos resultados conducen a varias conclusiones, primero, las hojas de GO no son completamente amorfas; los puntos nítidos indican un orden de corto alcance de la longitud de onda del haz de electrones, que es de unos pocos nm en las condiciones utilizadas aquí (200 KeV,  $\sim 3$  nm). En segundo, la falta de puntos de difracción de los correspondientes a la estructura del grafito reportados en la literatura [39] muestra que los grupos funcionales que contienen oxígeno presentes no forman matrices ordenadas de tipo super-red. Y, en tercer lugar, el inciso (d') muestra una superposición de dos patrones

hexagonales con rotación de  $\sim 30 \pm 1.32^\circ$  calculados con el software ImageJ. Este ángulo corresponde a una desorientación entre dos hojas de GO individuales [40]; un efecto también observado en la literatura [41] en muestras de grafeno de pocas capas.

En la Fig. 3.14 se representa esquemáticamente este tipo de apilamiento y orientación de hojas de grafeno observado en nuestro material. Se puede ver en la ilustración hojas de grafeno en bicapas con y sin rotaciones. La red en forma de panal de grafeno se compone de dos subredes triangulares superpuestas, A (marcado en naranja) y B (marcado en azul). Para el grafeno bicapa apilado de tipo AB Bernal (Fig. 3.14a), el sitio B de la capa superior se encuentra directamente encima del sitio A de la capa inferior, lo que conduce al acoplamiento electrónico entre las dos capas. Mientras que para el grafeno bicapa de tipo turboestrático (Fig. 3.14b), nuestro GO-3, la capa superior está rotada a  $30^\circ$  alrededor del sitio AB central.

Continuando con la Fig. 3.13, el inciso (e) muestra una imagen ampliada del área seleccionada en amarillo del inciso (c); están presentes tres características principales: agujeros o huecos (indicados en rojo), una región de grafeno no oxidada (indicado en morado) y regiones desordenadas de alto contraste, que indican áreas de alta oxidación de la hoja óxido de grafeno; con porcentajes de área aproximados de 0.3%, 10.2% y 89.5%, respectivamente. Los agujeros se forman en el GO cuando se liberan CO y CO<sub>2</sub> durante la oxidación y la exfoliación de la hoja, [42] que aquí se encuentra generalmente a menos de 0.5 nm<sup>2</sup>. Una imagen tratada con un filtro de paso del área no oxidada en el inciso (e) se presenta en la Fig. 3.13 (f), que muestra claramente el esqueleto atómico hexagonal del grafeno. Además, el inciso (g) y (h) presentan el análisis de intensidad vs longitud (nm) a lo largo de la línea naranja y cian de la Fig. 3.13 (f), ilustra un ancho de hexágono de  $\sim 0.254$  nm, cercano al valor teórico de 2.5 Å, y el inciso (h) da una longitud de enlace C–C de  $\sim 0.145$  nm, coincidiendo con el valor esperado de 1.42 Å. Todos estos valores se obtuvieron usando software Digital Micrograph.

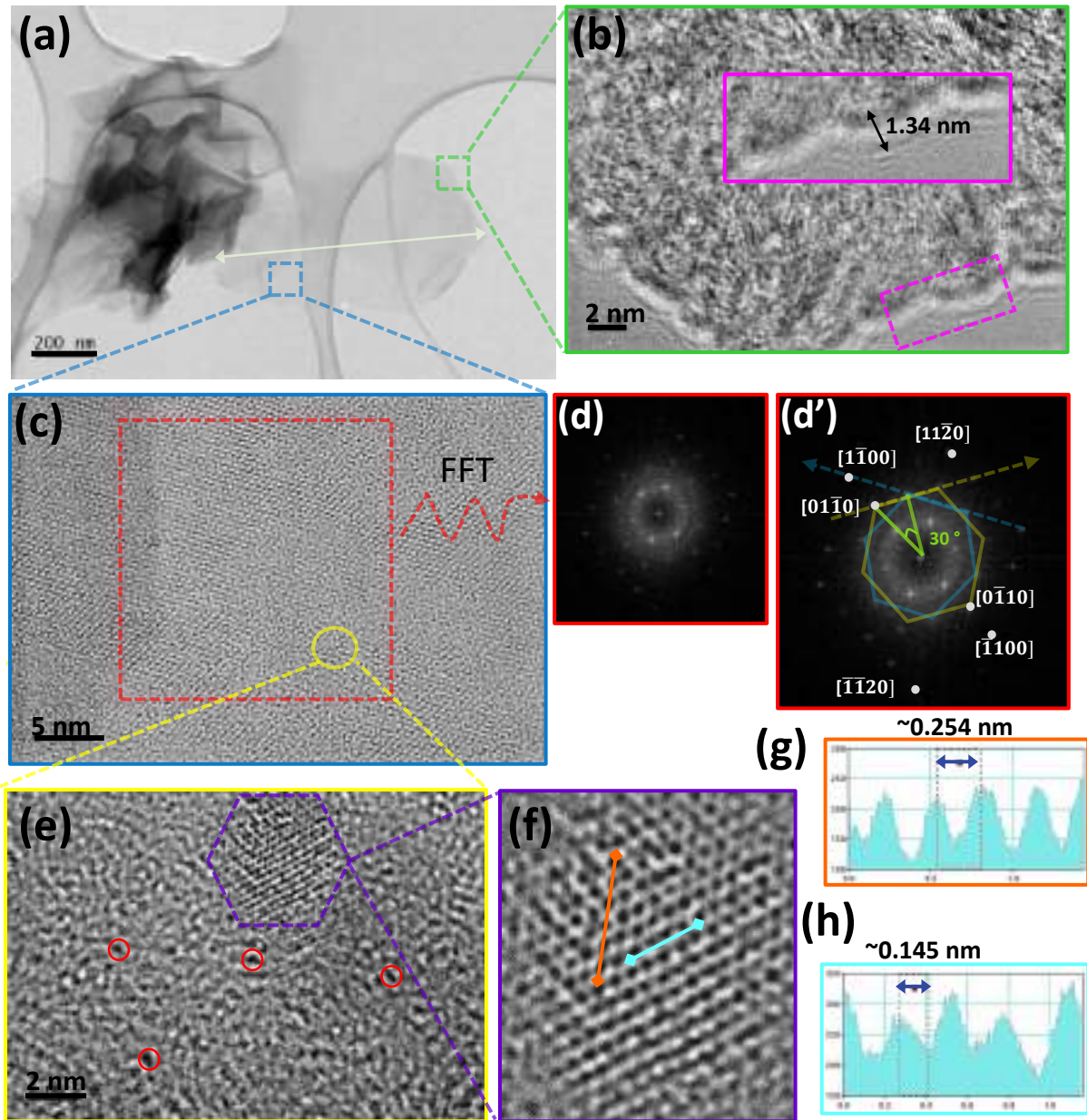


Fig. 3.13 (a) Imagen TEM de hojas de GO obtenidas por el método Tour modificado (GO-3), los cuadrados en verde y azul indican áreas en el borde y en el plano de la hoja de GO respectivamente; (b) imagen HR-TEM de un borde de la hoja de GO, el recuadro en rosa exhibe el grosor de las capas; (c) imagen HR-TEM sobre la hoja de GO, el cuadrado en rojo indica el área seleccionada para obtener la imagen FFT de (d y d') que es equivalente a un patrón de difracción de electrones; (e) imagen HR-TEM de una sección oxidada de la imagen (c); (f) zoom del área gráfica no oxidada de la imagen (e); (g) análisis de intensidad a lo largo de la línea naranja en (f) muestra un ancho de hexágono de  $\sim 0.25$  nm; (h) análisis de intensidad a lo largo de la línea cian en (f) muestra una longitud de enlace C-C de  $\sim 0.14$  nm.

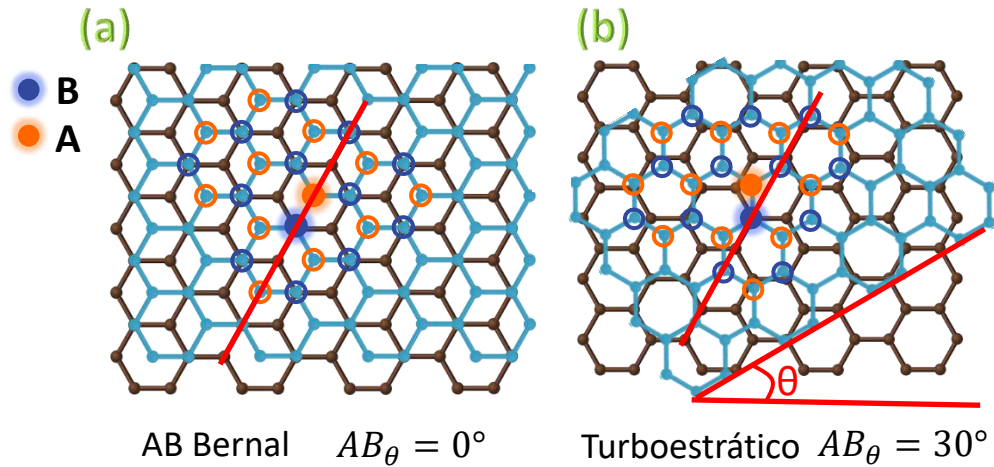


Fig. 3.14 Una ilustración representativa de grafeno bicapa con diferentes orientaciones de apilamiento: (a) de tipo AB Bernal y (b) de tipo turboestrático.

La Fig. 3.15 (a) presenta una imagen TEM del GO preparado mediante el método de Hummers. La hoja de GO que abarca toda la imagen presenta áreas con diferentes niveles de apilamiento, las áreas oscuras representan varias capas (>10 capas) y las áreas más claras representa áreas de pocas capas. La hoja de GO presenta arrugas dentro de grandes áreas planas y en la mayoría de los bordes envolturas en forma de sierra (indicado en morado), lo que sugiere una estructura con regiones ordenadas y desordenadas. Este efecto puede atribuirse a un nivel de exfoliación incompleto de las hojas de grafeno y un mayor nivel de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . La Fig. 3.15 (b) muestra una imagen HR-TEM de un área de mayor transparencia en el borde de la hoja de GO indicado en azul. A partir de estos pliegues en el borde se pudo determinar el número de capas de esa sección siguiendo el procedimiento descrito en GO-3; el espesor de la muestra fue de  $\sim 1.83$  nm con un número de capas de 6, mayor que lo observado en GO-2.

El inciso (c) presenta una imagen ampliada sobre la hoja de GO (indicado en azul) del inciso (a). La imagen FFT (Fig. 3.15d) se obtuvo del área en rojo que se muestra en el inciso (c), los puntos individuales del patrón de difracción ahora son apenas visibles y difusos, y cuando se combinan en un patrón de anillo es difícil ajustarlos a una red en forma hexagonal. Esto dificulta identificar la orientación de las hojas de GO, pero si nos indica que la muestra es menos cristalina y con mayor daños estructurales comparada con GO-3. Continuando con la Fig. 3.15 (c), al igual que en GO-3 están presentes tres características principales: agujeros o



huecos (indicados en amarillo), regiones ordenadas de grafeno no oxidadas (algunas indicadas en celeste) y regiones desordenadas de alto contraste, que indican áreas de alta oxidación de la hoja óxido de grafeno; con porcentajes de área aproximados de 0.5%, 33.2% y 66.3%, respectivamente. Los agujeros en esta muestra representan un área de  $\sim 1.1 \text{ nm}^2$ .

En la Fig. 3.15 (e) se muestra un zoom de una zona dañada de la hoja de GO, donde se alcanza a observar una grieta con un área de  $\sim 0.3 \text{ nm}^2$ . Este daño estructural es causado por una destrucción oxidativa resultado del método de Hummers y conduce a defectos irreversibles en los planos basales. Como se ilustra en la Fig. 3.15 (f), después de la formación inicial del éster de manganato, los dioles vecinales desprotegidos que se forman eventualmente se dividen en el enlace carbono-carbono, produciendo una diona y un nuevo agujero en la red del grafeno.

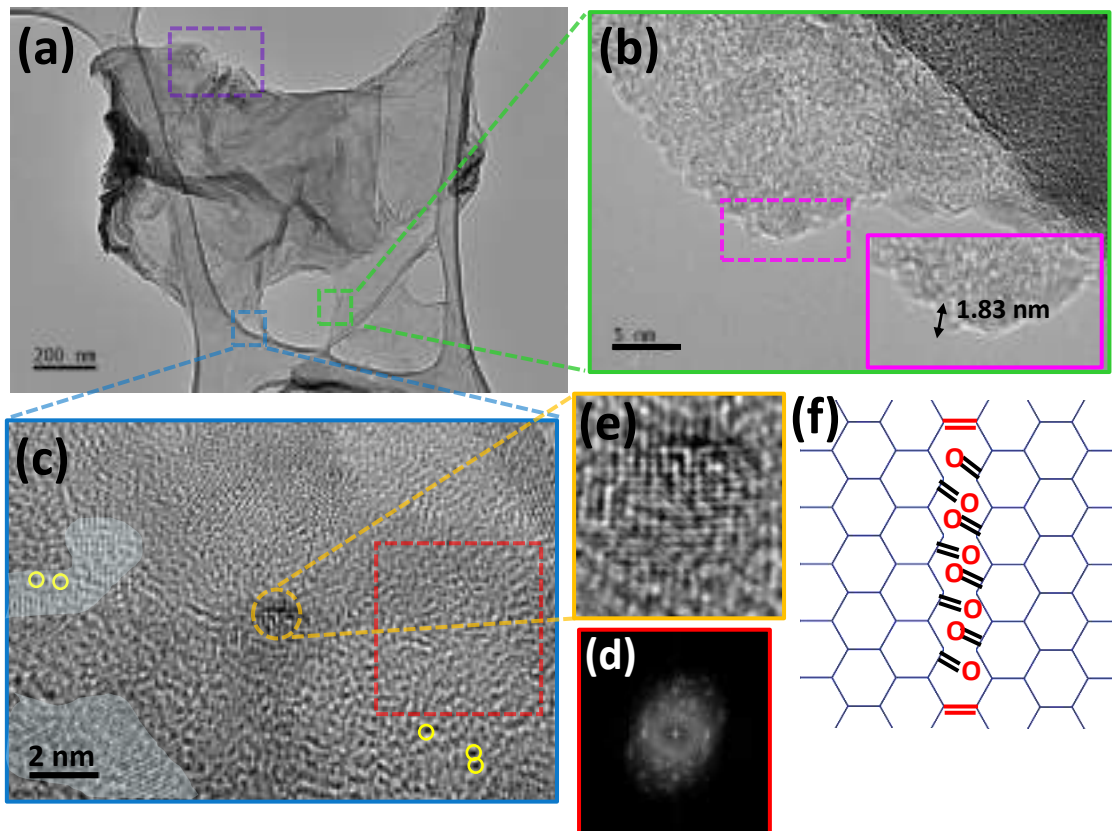


Fig. 3.15(a) Imagen TEM de hojas de GO obtenidas por el método Hummers (GO-2), los cuadrados en verde, azul y morado indican áreas en el borde, en el plano de la hoja de GO y zonas poco transparente respectivamente; (b) imagen HR-TEM de un borde de la hoja de GO, el recuadro en rosa exhibe el grosor de las capas; (c) imagen HR-TEM de una sección oxidada de la imagen (a); (d) imagen de la FFT; (e) zoom del área grafénica dañada de la imagen (c); (f) formación de dionas y ruptura de enlaces C=C en la red del grafeno.

La Fig. 3.16 presenta los difractogramas de rayos X de las muestras de GO-2 y GO-3 en comparación con las del grafito prístino usado y el patrón de grafito (COD ID: 00-012-0212). Los espectros de difracción se procesaron utilizando el software Fityk mediante el ajuste a la función Lorentz y se normalizaron con respecto al plano (002). Se observan los planos característicos (002), (100) y (004) de grafito natural a  $2\theta$  iguales a  $26.5^\circ$ ,  $42.3^\circ$  y  $54.6^\circ$  respectivamente. Además, los difractogramas de las muestras de GO-2 y GO-3 exhiben un pico de difracción alrededor de  $10^\circ$  asignado al plano (002) de GO, lo que indica la distancia entre las capas de grafeno [43,44]. Un pico a  $\sim 26.5^\circ$  atribuido a enlaces  $sp^2$  sin oxidar y otro pico en aproximadamente  $43^\circ$  asignado al plano (100), indica que el óxido de grafeno presenta un desorden de tipo turboestrático [45], coincidiendo con el patrón de difracción de electrones observado en TEM. Ambos picos se muestran más intensos en la muestra GO-2, que presenta el menor grado de oxidación y menor orden estructural. Para evaluar la evolución del nivel de exfoliación de las láminas de grafeno, se calculó el espacio entre capas ( $d_{002}$ ) a lo largo del eje c, entre los planos (002) a partir de la ecuación de Bragg [46] y se presenta en la Fig. 3.16 (d). Este espacio entre capas aumenta de  $\sim 0.335$  nm (compatible con los datos de la literatura ID: 00-012-0212,  $3.37 \text{ \AA}$ ) para el grafito a  $0.84$  y  $0.9$  nm para el GO-2 y GO-3 respectivamente. El aumento del espaciamiento  $d_{002}$  se debió a la intercalación de grupos funcionales que contienen oxígeno entre las capas del grafito, el cual fue mayor para GO-3.

Por otro lado, el tamaño de cristalito ( $D$ ) y el stress ( $\epsilon$ ) de las muestras pudieron estimarse a partir del ancho completo a la mitad del máximo pico (FWHM) utilizando la relación [47]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3.4)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg y;  $\beta^2 = (FWHM)^2 - b^2$ ;  $FWHM$  es el ancho completo a la mitad del máximo pico de la muestra,  $b$  error instrumental  $0.101^\circ$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  corresponde a la radiación de Cu  $K_\alpha$ ,  $D$  es el tamaño del cristalito,  $K$  es el factor de forma que es aproximadamente la unidad y  $\epsilon$  es la stress residual de las muestras. Se eligió el plano (002) como el representativo de las muestras y los tamaños obtenidos, así como el stress se resumen en la Fig. 3.16 (e). El grafito usado es altamente cristalino con un tamaño de cristalito aproximado de  $15.6$  nm, al aumentar el contenido de oxígeno este disminuye a  $\sim 8.93$  nm para

GO-2 y el stress aumenta; comparado con GO-3, el tamaño ahora incrementa a ~9.27nm y el stress aumenta ligeramente más. Esto significa que no existe una dependencia entre el tamaño de cristalito y el contenido de oxígeno, pero si el stress con el contenido de oxígeno. Cuando aumenta el contenido de oxígeno en el grafito aumenta el stress de 0.009 a 0.042 y 0.043 para el grafito, GO-2 y GO-3 respectivamente. El incremento de la tensión indica un aumento en la concentración de imperfecciones de la red a medida que aumenta la concentración de grupos que contienen oxígeno, considerados como impurezas.

El método Rietveld se utilizó para refinar los parámetros estructurales de los espectros de XRD de las muestras de GO. La estructura cristalina Hexagonal de grafito se confirmó en las muestras de GO y los parámetros de red correspondientes se obtuvieron mediante la siguiente fórmula usando los planos más representativos (002) para  $c$  y (100) para  $a$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

Dónde  $a$  y  $c$  son los parámetros de red correspondientes a la celda unitaria,  $d$  la distancia entre planos y  $(hkl)$  los índices de Miller del plano. Los valores se resumen en la Fig. 3.16 (f). Como se ilustra en la Fig. 3.17 el eje a lo largo de  $c$  aumenta a medida que aumenta la distancia entre las capas de grafeno de (a) grafito a (b) óxido de grafeno. Los valores estándar de  $a$  y  $c$  de la celda primitiva de grafito (ID: 00-012-0212) son 0.247 nm y 0.672 nm, respectivamente. Para nuestras muestras los valores calculados de  $a$  y  $c$  son 0.245 nm y 0.671 nm respectivamente para el grafito natural. Al incrementar la concentración de grupos funcionales oxigenados entre las capas de grafeno el parámetro  $c$  es el que más aumenta, mientras que el parámetro  $a$  permanece casi constante (~0.247 nm) para las muestras de óxidos de grafeno. La muestra con más contenido de oxígeno presenta el valor de  $c$  más elevado (~1.785 nm para GO-3). Por lo tanto, un alto grado de oxidación, resulta en parámetros de red más grandes que inducen *microstrain* (microtension) más grandes en la red cristalina de las muestras.



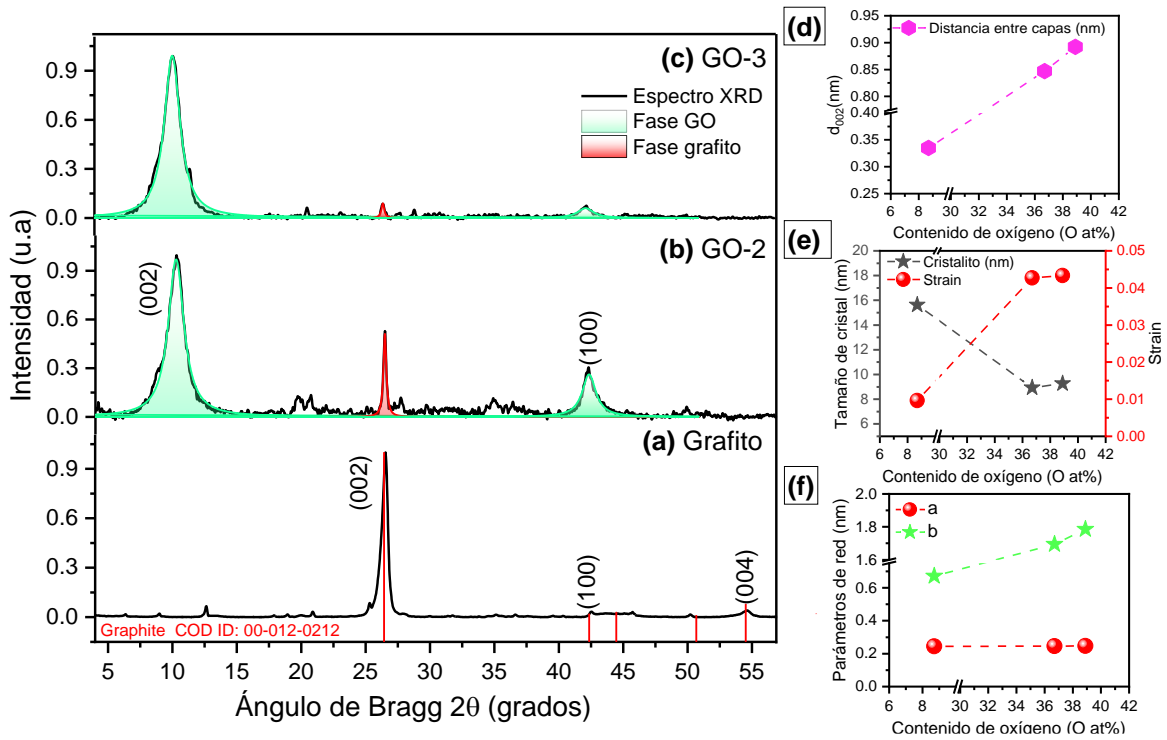


Fig. 3.16 Difractogramas de rayos-X de (a) grafito, (b) GO-2 y (c) GO-3; (d) distancia entre capas ( $d_{002}$ ); (e) tamaño de cristalito y *strain* y (f) parámetros de red contra el contenido de oxígeno de las muestras de grafito, GO-2 y GO-3.

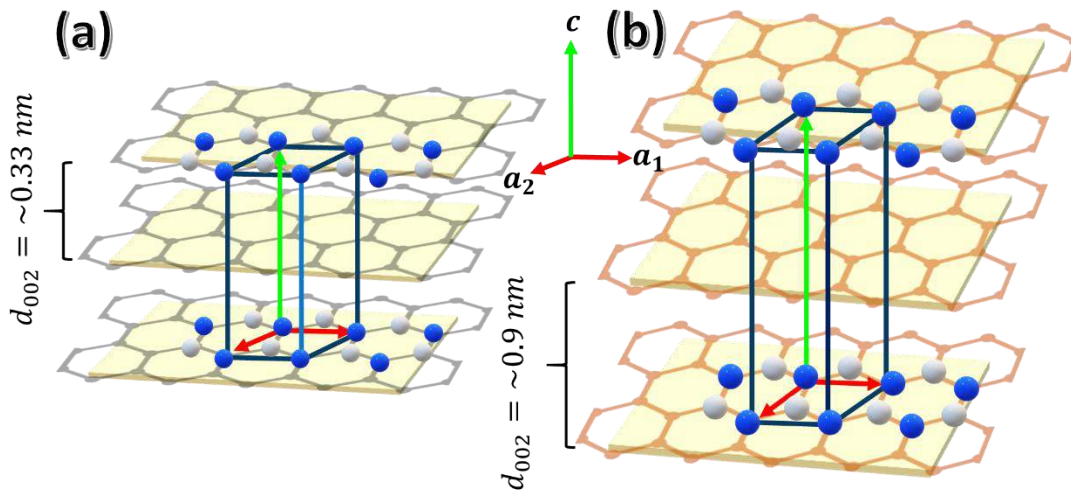


Fig. 3.17 Ilustración esquemática de la celda primitiva en la estructura hexagonal del (a) grafito y óxidos de grafeno (b).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos del ajuste de los parámetros óptimos de reacción de nuestro método propuesto, el control en el tiempo de reacción en las etapas de oxidación a temperaturas elevadas (40 °C y 80 °C) es una variable cinética importante para la formación deseada de grupos funcionales oxigenados en las hojas de grafeno.

En cuanto a los productos GO sintetizados por cuatro métodos, el producto GO preparado por nuestro método Tour modificado, GO-3, produce un alto grado de exfoliación y una fracción de material de carbono hidrofílico más oxidado, con hojas de óxido de grafeno de pocas capas en comparación con los productos GO preparados mediante el método ecológico (GO-1), mixto (GO-4) y el método Hummers modificado (GO-2). Los resultados obtenidos también sugieren que nuestro método Tour modificado es un enfoque simple, fácil de controlar y alternativo para la producción a gran escala de hojas GO de alta calidad y tiene ventajas significativas en comparación con otros protocolos reportados en la literatura. Nuestro método requiere solo dos horas para ejecutar la reacción de oxidación para producir la misma cantidad de material de grafeno oxidado hidrófilo en comparación con los protocolos informados, que requieren alrededor de 5 a las 12 horas. Demostramos que con una relación de grafito:KMnO<sub>4</sub> de 100:800 (mg/mg) se puede oxidar eficazmente el grafito en 2 horas. Además, la proporción de agente intercalante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: agente protector H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> como 10:0.1 (vol/g) puede producir más planos basales de grafeno intactos en su estructura, más hojas exfoliadas y menos número de capas en cada hoja. El tiempo de síntesis muy corto hace que nuestro método Tour modificado sea una estrategia rentable para producir láminas de óxido de grafeno con un número seleccionado de capas.

### 3.4 Conclusiones

Podemos concluir que el efecto del aumento del agente oxidante, KMnO<sub>4</sub> en GO-3, es más notorio en su composición química, morfología y estructura, que en sus propiedades ópticas. La formación de más grupos funcionales oxigenados en las hojas de GO-3 indujeron a que se obtuviera una amplia distribución de tamaños de escamas oxidadas, desde muy pequeñas (~0.5 μm) hasta muy grandes (~8 μm). Escamas más grandes, pueden resultar en una mejor reducción de oxígeno. Así también, este aumento en KMnO<sub>4</sub> condujo a una mayor oxidación

de dominios aromáticos  $sp^2$  y una mayor formación de grupos funcionales oxigenados como se observa en XPS.

En cuanto al agente protector usado, los resultados de TEM y XRD revelaron que se obtienen hojas de óxido de grafeno más transparentes y amplias, cristalinas y puras, sin menos daños estructurales, como agujeros en la red; con un orden de apilamiento de hojas de GO de tipo turboestrático más ordenado (rotación de hojas de  $\sim 30^\circ$ ). Esto significa que en realidad el  $H_3BO_3$  está protegiendo a los dioles vecinales formados en la oxidación, evitando a que se formen dienas y conlleve a una mayor ruptura de enlaces carbono-carbono ocasionando agujeros en la red cristalina. Por otro lado, podemos obtener hasta un 90% de hojas oxidadas de pocas capas ( $\sim 4$  capas) y con mayor distancia entre capas ( $\sim 0.9$  nm) con nuestro método, resultando una mayor grado de oxidación y exfoliación. Sin embargo, aún se observa en XRD pocos residuos de grafito en GO-3, por lo que el tiempo de reacción es una variable importante que puede ser profundamente investigada. Por otro lado, es evidente que el  $H_3BO_3$  posee potencial para lograr ser un sustituto del  $H_3PO_4$ , comúnmente usado en el método de Tour original.

Está claro que el tipo de método químico influye en el nivel de oxidación y exfoliación de las hojas de GO, lo que a su vez tiene implicaciones para una mayor reducción de GO a productos de grafeno altamente conductores con un potencial de aplicación optoelectrónico.

### Referencias

- [1] M. Nováček et al., "Tuning of graphene oxide composition by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 6, pp. 2739-2748, 2017.
- [2] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li and R. Xing, «High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method», *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [3] "Add vdW correction to DFT | Materials Square Tech Blog", *Blog.virtuallab.co.kr*, 2020. [Online]. Disponible: <https://blog.virtuallab.co.kr/en/2019/11/28/25-correction-of-exchange-correlation-error-2-van-der-waals-correction/>. [Accessed: 28-Jul-2020].
- [4] C. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291-312, 2014.
- [5] M. Salvatore, G. Carotenuto, S. De Nicola, C. Camerlingo, V. Ambrogi and C. Carfagna, "Synthesis and characterization of highly intercalated graphite bisulfate", *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, no. 1, 2017.

- [6] D. Marcano et al., «Improved synthesis of graphene oxide», *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806-4814, 2010
- [7] A. Dimiev and J. Tour, "Mechanism of graphene oxide formation", *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 3060-3068, 2014.
- [8] A. Higginbotham, D. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun and J. Tour, "Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes", *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 2059-2069, 2010.
- [9] M. Elango, R. Parthasarathi, V. Subramanian and N. Sathyamurthy, "Bowls, balls and sheets of boric acid clusters: the role of pentagon and hexagon motifs", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 38, pp. 8587-8593, 2005.
- [10] P. Duggan and E. Tyndall, "Boron acids as protective agents and catalysts in synthesis", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, no. 11, pp. 1325-1339, 2002.
- [11] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla and K. Loh, "Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets", *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 23, pp. 7306-7316, 2017
- [12] L. Shen et al., "Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite", *RSC Advances*, vol. 8, no. 31, pp. 17209-17217, 2018.
- [13] M. Hanifah et al., "Facile synthesis of highly favorable graphene oxide: Effect of oxidation degree on the structural, morphological, thermal and electrochemical properties", *Materialia*, vol. 6, p. 100344, 2019.
- [14] C. Li, Y. Shi, X. Chen, D. He, L. Shen and N. Bao, "Controlled synthesis of graphite oxide: Formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions", *Chemical Engineering Science*, vol. 176, pp. 319-328, 2018.
- [15] Y. Avila-Vega, C. Leyva-Porras, M. Mireles, M. Quevedo-López, J. Macossay and J. Bonilla-Cruz, "Nitroxide-functionalized graphene oxide from graphite oxide", *Carbon*, vol. 63, pp. 376-389, 2013.
- [16] V. Panwar, A. Chattree and K. Pal, "A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 73, pp. 235-241, 2015.
- [17] P. Ajayan and B. Yakobson, "Oxygen breaks into carbon world", *Nature*, vol. 441, no. 7095, pp. 818-819, 2006
- [18] J. Li, K. Kudin, M. McAllister, R. Prud'homme, I. Aksay and R. Car, "Oxygen-driven unzipping of graphitic materials", *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 17, 2006.
- [19] S. Pan and I. Aksay, "Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route", *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4073-4083, 2011
- [20] J. Chen, B. Yao, C. Li and G. Shi, «An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide», *Carbon*, vol. 64, pp. 225-229, 2013
- [21] D. Jiang, C. Li, W. Yang, J. Zhang and J. Liu, "Fabrication of an arbitrary-shaped and nitrogen-doped graphene aerogel for highly compressible all solid-state supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 35, pp. 18684-18690, 2017.
- [22] D. Becerra-Paniagua, M. Sotelo-Lerma and H. Hu, "Highly oxidized and exfoliated graphene using a modified Tour approach", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 4, pp. 3973-3983, 2019.

- [23] J. Kang et al., "Hidden second oxidation step of hummers method", *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 756-764, 2016.
- [24] A. Mathkar et al., "Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 8, pp. 986-991, 2012
- [25] M. Fernández-Merino et al., "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426-6432, 2010.
- [26] A. Dimiev, K. Shukhina and A. Khannanov, "Mechanism of the graphene oxide formation: The role of water, "reversibility" of the oxidation, and mobility of the C–O bonds", *Carbon*, vol. 166, pp. 1-14, 2020.
- [27] G. Eda and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics", *Advanced Materials*, vol. 22, no. 22, pp. 2392-2415, 2010.
- [28] M. Velasco-Soto, S. Pérez-García, J. Alvarez-Quintana, Y. Cao, L. Nyborg and L. Licea-Jiménez, "Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents", *Carbon*, vol. 93, pp. 967-973, 2015.
- [29] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627-637, 1966.
- [30] Y. Singhababu, K. Sahu, D. Dadhich, A. Pramanick, T. Mishra and R. Sahu, "Capsule-embedded reduced graphene oxide: synthesis, mechanism and electrical properties", *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 5, pp. 958-966, 2013.
- [31] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 153, pp. 209-220, 2015.
- [32] A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477-4482, 1998.
- [33] B. Ososon and D. Bélanger, "Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets", *RSC Advances*, vol. 7, no. 44, pp. 27224-27234, 2017.
- [34] E. Aliyev, V. Filiz, M. Khan, Y. Lee, C. Abetz and V. Abetz, "Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris", *Nanomaterials*, vol. 9, no. 8, p. 1180, 2019.
- [35] S. Liu et al., "Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress", *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6971-6980, 2011.
- [36] T. Mahmoudi, Y. Wang and Y. Hahn, «Graphene and its derivatives for solar cells application», *Nano Energy*, vol. 47, pp. 51-65, 2018
- [37] L. Guadagno, M. Sarno, U. Vietri, M. Raimondo, C. Cirillo and P. Ciambelli, "Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance", *RSC Advances*, vol. 5, no. 35, pp. 27874-27886, 2015.
- [38] T. J. Webster, S. Bhattacharya, P. Dhar, S. Das, S. Nayar and R. Ganguly, "Colloidal graphite/graphene nanostructures using collagen showing enhanced thermal conductivity", *International Journal of Nanomedicine*, pp. 1287-1298, 2014.
- [39] N. Wilson et al., "Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy", *ACS Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 2547-2556, 2009.

- [40] K. Yamazaki, Y. Maehara and K. Gohara, "Characterization of TEM Moiré Patterns Originating from Two Monolayer Graphenes Grown on the Front and Back Sides of a Copper Substrate by CVD Method", *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 87, no. 6, p. 061011, 2018.
- [41] J. Warner, M. Rümeli, T. Gemming, B. Büchner and G. Briggs, "Direct Imaging of Rotational Stacking Faults in Few Layer Graphene", *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 102-106, 2009.
- [42] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett and A. Zettl, "Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide", *Advanced Materials*, vol. 22, no. 40, pp. 4467-4472, 2010.
- [43] Z. Fan et al., "Facile Synthesis of Graphene Nanosheets via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide", *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 191-198, 2010.
- [44] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [45] A. Lerf et al., "Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 5-6, pp. 1106-1110, 2006.
- [46] T.D. Burchel, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 1st edn. (Elsevier, Pergamon, 1999), pp. 348
- [47] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, New York, 1999.

---

## Capítulo 4: Óxido de grafeno reducido y películas delgadas de compositos

---

*Y todo como el diamante antes que luz, es carbón...*

José Martí

### 4.1 Introducción

El óxido de grafeno (GO) que hemos sintetizado por el método de Tour modificado contiene una alta concentración de hojas de grafeno unidas con funcionalidades que contienen oxígeno. Estas funcionalidades son grupos hidroxilo ( $-OH$ ) y epóxido ( $C-O-C$ ) en el plano basal, y/o especies de carbonilo ( $C=O$ ) y carboxilo ( $-COOH$ ) en los bordes de las hojas de grafeno. Estos abundantes grupos de oxígeno hacen del GO un material hidrófilo procesable en solución acuosa [1], que no son compatibles con semiconductores orgánicos hidrófobos para aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas orgánicas o híbridas [2]. Además, los grupos  $C-O-C$  sobre el plano basal de la hoja de GO interrumpen los dominios  $sp^2$  de carbono de la red hexagonal [3], y estos átomos de carbono  $sp^3$  extensos que están unidos al oxígeno interrumpen el transporte balístico del portador de carga a través de los dominios  $sp^2$ , convirtiendo a GO en un material aislante [4]. Cálculos de simulaciones [5] han obtenido la energía de unión de un grupo epóxido (62 kcal/mol) y un grupo hidroxilo (15.4 kcal/mol) a una unidades de grafeno, que ha indicado que los grupos epóxidos son mucho más estables y difíciles de eliminar que los grupos hidroxilo en GO. Por otro lado, trabajos experimentales han logrado incrementar la conductividad eléctrica de GO mediante la restauración parcial de los dominios  $sp^2$  [6] eliminando los grupos que contienen oxígeno con una reducción química verde [7-10] o mediante tratamiento térmico [11,12]. Sin embargo, una gran cantidad de grupos funcionales se pueden eliminar mediante calentamiento moderado por encima de 200 °C con suficiente tiempo, pero la desoxigenación completa de GO únicamente mediante tratamiento térmico es bastante difícil incluso a temperaturas tan altas como 1200 °C. La reducción química tampoco puede eliminar por completo los grupos funcionales en GO, pero la desoxigenación puede ocurrir a temperaturas bajas o moderadas con la ayuda de reactivos reductores selectivos para ciertos grupos. Con un proceso de reducción eficaz, el GO



reducido (rGO), puede ser en general, más conductor que el GO inicial. Por lo que, en este trabajo, para un proceso de reducción lo más eficaz, se ha optado por una combinación de reducción química y térmica, empleando ácido ascórbico a una temperatura de reacción de 95 °C. El ácido ascórbico además de ser un químico verde, no tóxico, sin peligrosidad a la salud humana y al ambiente, es selectivo para remover grupos epóxidos.

Así bien, como material orgánico y conductor, el rGO se ha utilizado como relleno conductor en una matriz de polímero semiconductor como el poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) [13]. La adición de rGO como relleno conductor en P3HT se ha investigado como material transportador de huecos (HTM) en celdas solares de perovskita (PSC), como opción para reemplazar el HTM comúnmente usado, spiro-OMeTAD [14,15]. Por otro lado, algunos estudios han reportado las propiedades optoelectrónicas de películas de composites P3HT-rGO para aplicaciones en fotodetectores [16], fototransistores [17] y electrodos conductores [18]. La mejora de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de un material composito está directamente relacionada con la composición química, así como con el grado de dispersión del material de relleno en la matriz polimérica; la relación de aspecto o la relación superficie-volumen del relleno también son variables importantes [19].

Las propiedades eléctricas de rGO dependen en gran medida del contenido de oxígeno en el producto GO original. Por ejemplo, cuando el grafito está parcialmente oxidado, la exfoliación incompleta da como resultado óxido de grafito de pocas capas (GtO) en lugar de GO (monocapa). En contraste, un GO preparado por oxidación extensa produce monocapas de grafeno altamente exfoliadas con un alto contenido de oxígeno, normalmente caracterizado por relaciones atómicas carbono/oxígeno (C/O) más cercanas a 2.0 [20]. Estos átomos de oxígeno en la superficie de las hojas de grafeno hacen de GO un excelente candidato para aplicaciones como material adsorbente para eliminar metales peligrosos en el agua [21]. En general, GO muestra un alto rendimiento de hojas de grafeno, pero GtO a veces se ajusta mejor cuando se requiere una alta conductividad eléctrica [22]. Por lo tanto, un equilibrio entre el contenido de oxígeno de GO y el grado de reducción de rGO es tan importante para el propósito de la aplicación.

El presente capítulo tiene como objetivo estudiar el efecto del contenido de oxígeno de los productos rGO sobre su dispersión en P3HT y las propiedades eléctricas de los composites



P3HT-rGO. Los óxidos de grafeno (GOs) con diferentes concentraciones de especies de oxígeno se prepararon primero mediante nuestro método Tour modificado. Cada producto de GO se redujo con la misma cantidad de ácido ascórbico para obtener el rGO correspondiente. Mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), se determina la concentración de especies de oxígeno en cada producto de grafeno y se estudia la correlación de esta concentración con la cristalinidad y el grado de reducción en los productos de rGO. La cristalinidad y las impurezas de los rGO también se correlacionan con esta concentración con la ayuda de la espectroscopia Raman y la difracción de rayos X (XRD). Por último, se fabrican las películas de composites P3HT-rGO incorporando el producto rGO menos reducido y conductor (rGO-1) y más reducido y conductor (rGO-4) a la matriz del polímero para evaluar sus propiedades eléctricas.

## 4.2 Experimentación

Para lograr un umbral de percolación bajo en composites P3HT-rGO, se requiere una buena dispersión de rGO en un solvente no polar. Para ello, sintetizamos GOs con nuestro método Tour modificado previamente reportado [23] y controlamos el contenido de especies de carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) y epóxido ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) variando la cantidad del agente oxidante,  $\text{KMnO}_4$ . Luego, cada producto de GO se redujo con la misma cantidad de ácido ascórbico para obtener el rGO correspondiente. Posteriormente, se fabricaron las películas de composites P3HT-rGO incorporando el producto rGO menos reducido y conductor (rGO-1) y más reducido y conductor (rGO-4) a la matriz del polímero. A continuación, se describen los procedimientos para la obtención de las películas de composites P3HT-rGO.

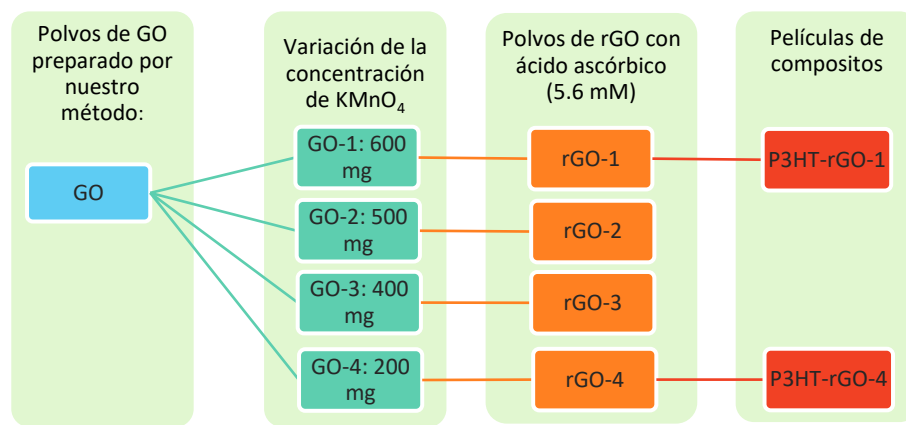


Fig. 4.1 Esquema de la preparación de GOs, rGOs y películas de composites P3HT-rGO

### 4.2.1 Síntesis de GO y reducción

#### *Materiales*

Se utilizó como material de partida polvo fino de grafito natural (~45  $\mu\text{m}$ , ~ 325 malla, con una pureza del 87% en peso), proporcionado por Mina El Mezquite, Sonora, México (29 ° 1' 60 " N y 109 ° 16'59 " W). Permanganato de potasio 99% ( $\text{KMnO}_4$ , Fermont), Nitrato de sodio 99.6% ( $\text{NaNO}_3$ , Fermont), Ácido bórico 99.5% ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Fermont), Ácido clorhídrico 36.5-38% ( $\text{HCl}$ , J.T. Baker), Ácido sulfúrico 98-99% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fermont), Peróxido de hidrógeno purificado 50% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fermont), Ácido ascórbico ACS 99.4% ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{OH}$ , Fermont). Agua desionizada fue utilizada para preparar las soluciones y agua destilada para los lavados de GO y rGO.

#### *Preparación de óxido de grafeno (GO)*

A una mezcla de 1:10 de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3$  concentrado (10 ml:100 mg) se le agregó 100 mg de grafito en polvo en un vaso de precipitado de 100 ml manteniendo a 20 °C a reflujo y agitando durante 30 min. Luego, se añadió  $\text{KMnO}_4$  (600, 500, 400 y 200 mg) en dos pasos a la solución para obtener 4 productos GO diferentes (Fig. 4.1). La mezcla de reacción se mantuvo a 20 °C durante 30 min y la temperatura de reacción se elevó lentamente hasta 40 °C y se mantuvo durante otros 60 min con agitación vigorosa. Se añadieron 20 ml de agua desionizada (DI) a la solución mientras se calentaba a 80 °C y se mantenía a esta temperatura durante 30 min con agitación. La reacción se terminó añadiendo 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 50%. El producto GtO residual mostró un color marrón y se separó de la solución por centrifugación (6000 rpm durante 20 min). La suspensión resultante con partículas de GO se lavó 3-5 veces con HCl diluido (20%, 60 ml) y agua DI (200 ml) hasta que el pH de la solución se volvió neutro. En cada lavada, la mezcla se centrifugó (6000 rpm durante 20 min) y el sobrenadante se decantó. El precipitado obtenido se secó durante la noche a 50 °C para dar un producto sólido. Las hojas de GO se exfoliaron en una suspensión acuosa de GO (10 mg del polvo de GtO seco en 100 ml de agua DI) con agitación por ultrasonidos a 40 kHz durante 2 h.

#### *Preparación de óxido de grafeno reducido (rGO)*

Los productos rGO (rGO-X, X=1, 2, 3 y 4) se produjeron por reducción química del correspondiente GO (GO-1, GO-2, GO-3 y GO-4, Fig. 4.1). La reducción química se llevó a

cabo siguiendo el procedimiento informado por [24]. Se dispersaron 10 mg de cada polvo de GO en 100 ml de agua DI bajo ultrasonidos durante 1 h. Luego, se agregaron 100 mg (5mM) de ácido ascórbico (Vitamina C, Vit C) en cada GO y el pH de las dispersiones de GO se ajustó a ~9-10 con una solución acuosa de amoníaco (100  $\mu$ l, NH<sub>3</sub> 25%) para mejorar la estabilidad coloidal de las hojas de GO mediante repulsión electrostática en condiciones alcalinas. Después de 30 min de sonicación, las dispersiones se calentaron hasta 95 °C con agitación vigorosa y se mantuvieron a esa temperatura durante 2 h. Las suspensiones se lavaron 1-2 veces con 200 ml de agua DI hasta que el pH de la solución se volvió neutro. En cada proceso de lavado, la suspensión se centrifugó (4000 rpm durante 20 min) y se decantó el sobrenadante. El precipitado de rGO obtenido se secó durante la noche a 50 °C.

### 4.2.2 Fabricación de películas de grafeno y compositos P3HT-rGO

#### *Materiales y método*

Se utilizó poli (3-hexiltiofeno) Mw > 45,000; Electronic Grade; Regioregular > 93% (P3HT, Lumtec), Clorobenceno 99.5% (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, Sigma Aldrich).

Se lavaron portaobjetos de vidrio Corning de 25 mm x 25 mm x 1.1 mm mediante baño ultrasónico durante 10 min en detergente, acetona e isopropanol y tratamiento durante 15 min con ozono UV (UV/Ozone Pro Cleaner). Para las películas de grafenos, se prepararon dispersiones acuosas de GO y rGO con una concentración de 5 mg/ml. Las mezclas resultantes se sometieron a ultrasonidos durante 10 min y luego se sometieron a centrifugación a 3000 rpm (40 kHz) durante 3 min. El sobrenadante se separó y se depositó mediante drop-casting (gota a gota) sobre sustratos de vidrio Corning en una parrilla caliente a 100 °C.

Para las películas de compositos P3HT-rGO, la solución de P3HT se preparó primero disolviendo el producto de P3HT en clorobenceno con una concentración de 20 mg/ml. A continuación, se añadieron diferentes cantidades de los productos de rGO-1 y rGO-4 a soluciones de P3HT para formar mezclas de rGO y P3HT: 5, 10, 20 y 30% en peso de rGO en dispersiones de compositos P3HT-rGO. Estos se agitaron magnéticamente a 45 °C durante la noche para alcanzar una disolución completa y una buena uniformidad. El sobrenadante de cada solución compuesta se obtuvo mediante centrifugación a 3000 rpm (40 kHz) durante

6 min. Antes de preparar la película de P3H-rGO, se realizó una dispersión ultrasónica durante 10 min. Las soluciones de compositos se depositaron sobre sustratos de vidrio Corning mediante recubrimiento por spin-coating a 1000 rpm durante 60 s. Las películas se le dio un tratamiento térmico a 120 °C durante 15 min en una estufa de vacío para cristalizar el polímero P3HT y eliminar el disolvente. Se fabricaron dispositivos, (como se muestra en la Fig.4.2 b) con una estructura de vidrio Corning/película del composito/electrodo de plata (Ag) para medir la fotoconductividad de las películas de compositos. Se prepararon dos electrodos de Ag paralelos con una separación de 5 mm mediante un proceso de pintura con plata usando una máscara. El grosor de los electrodos fue de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

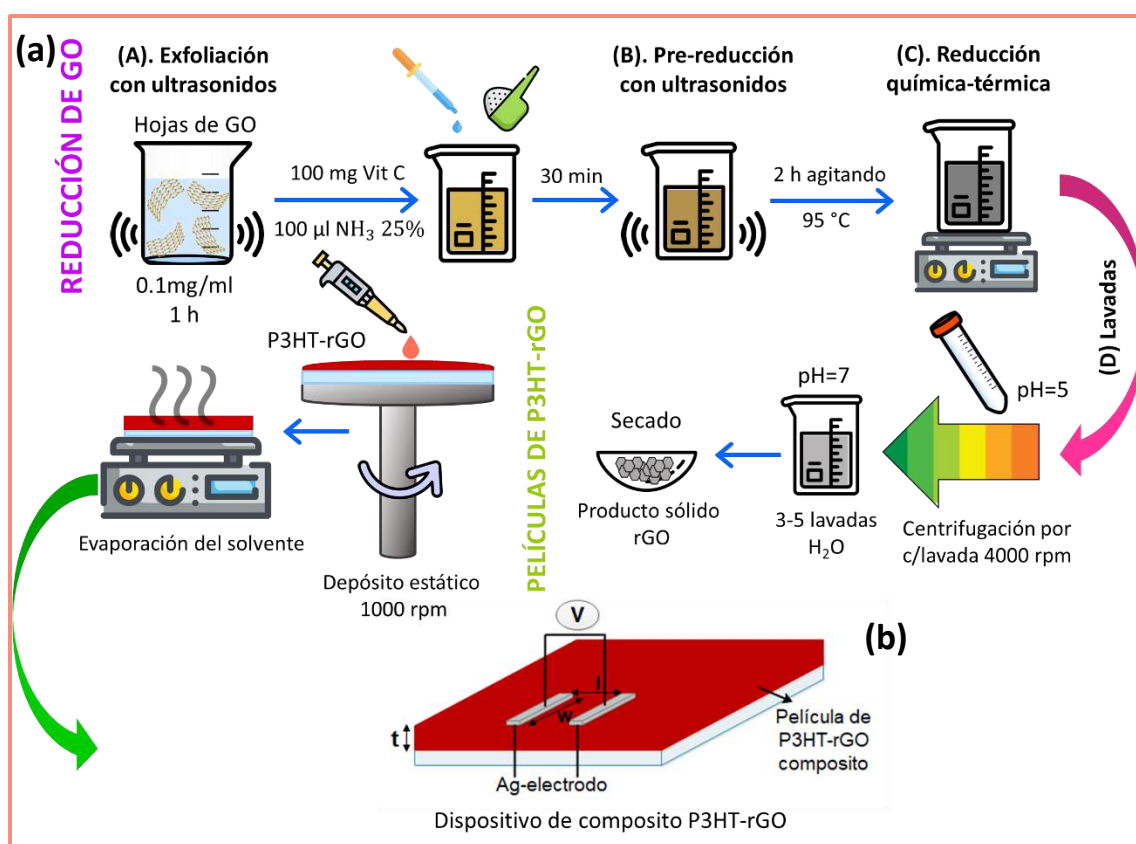


Fig. 4.2 (a) Proceso esquemático usado en este trabajo para la obtención de óxido de grafeno reducido (rGO) y películas de compositos P3HT-rGO; (b) esquema de la configuración para la medición de la conductividad eléctrica a partir de fotorespuesta.

### 4.2.3 Técnicas de caracterización

#### *Caracterización de los polvos de GO y rGO obtenidos*

Los espectros de absorbancia óptica de las dispersiones de GO y rGO en agua (0.1 mg/ml) se obtuvieron utilizando un espectrómetro UV-Vis-NIR Lambda 20 Perkin Elmer de doble haz en un rango de longitud de onda de 190 a 1000 nm utilizando agua desionizada como base. Los espectros de C 1s y O 1s de los productos GO y rGO se determinaron mediante XPS utilizando un sistema de datos Thermo Scientific™ ESCALAB™ 250Xi XPS con una fuente de rayos X XR6 monocromática Al K $\alpha$ 1 ( $h\nu = 1486.7$  eV). Se utilizó una constante de 10 eV de energía de paso para registrar los espectros. Consulte el Apéndice A para el análisis de ajuste de picos de XPS. El tamaño de partícula de los productos GOs y rGOs (en este trabajo, el tamaño de la hoja de grafeno) se midió mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), llevados a cabo en un Zeta Sizer Nano Series (Malvern). Las dispersiones acuosas de los productos GO y rGO se prepararon con una concentración de 0.1 mg/ml a pH 7 y las dispersiones se sometieron a ultrasonidos durante 2 horas a 40 kHz. Antes de la medición, la suspensión se homogeneizó utilizando ultrasonidos durante 5 min. Todas las muestras se midieron a temperatura ambiente (25 °C) con un ángulo de dispersión de 90 °. Los valores del índice de refracción se establecieron en 1.33, 1.90 y 2.38 para el dispersante (agua desionizada), GO y rGO, respectivamente. Los espectros de dispersión Raman se escanearon a temperatura ambiente con una configuración Raman casera en una geometría de retrodispersión utilizando un láser de frecuencia única CW de 50 mW a 515 nm (Spectra-Physics, Excelsior-515-50-CDRH). La señal Raman se recolectó con un objetivo de microscopio 60X (Newport 60X con 0,85 N.A.) y posteriormente se envió a un espectrómetro Horiba iHR550 con rejilla de 1800 ranuras/mm y CCD refrigerado por Peltier. Consulte el Apéndice B para el análisis de ajuste del espectro Raman. Los datos de difracción de rayos-X (XRD) se recopilaron con un difractómetro Rigaku DMAX 2200 que funcionaba a 40 kV y 40 mA. Las mediciones se realizaron en Bragg-Brentano en un rango de  $2\theta$  de 4 ° a 70 con un paso de 0.02° y una velocidad de exploración de 2 °/min. La longitud de onda de la radiación de Cu-K $\alpha$  fue de 1.5406 Å. Las resistencias de hoja eléctrica ( $R_s$ ) de las películas de GO y rGO se determinaron mediante el método de cuatro puntos utilizando un Jandel RM3000 bajo una fuerza constante de  $\leq 50$  g por punta.

### *Caracterización de las películas de compositos P3HT-rGO*

El espesor de las películas de compositos se midió en un perfilómetro AMBIOS Technology XP-200, que varió de 70 a 200 nm. Las mediciones de fotocorriente de las películas de compositos se llevaron a cabo utilizando un medidor de fuente de voltaje-corriente programable Keithley 4200 y un Keithley 619 en oscuridad y con una iluminación de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las películas P3HT y P3HT-rGO se adquirieron utilizando un equipo Veeco Dimension Icon con Scan Asyst a una escala de 10 x 10 μm.

## **4.3 Resultados y discusión**

La formación de productos GO y rGO se confirmó en primer lugar mediante espectros de absorbancia óptica de dispersiones de agua de esos productos. Los grupos relacionados con el carbono-oxígeno (C–O) y las impurezas en cada producto de grafeno se determinaron mediante análisis XPS, Raman y XRD.

### **4.3.1 Mecanismo propuesto para la reducción de GO con ácido ascórbico**

El ácido ascórbico (AA) también conocido como Vitamina C puede sufrir muchas reacciones químicas debido a la presencia de grupos funcionales reactivos. Dado a que la vitamina es un ácido, es bastante estable en soluciones ácidas, pero en soluciones neutras o básicas se oxida fácil y rápidamente por el oxígeno disuelto. Durante la reducción de GO, AA sufre oxidación dando lugar a pocos productos oxidativos, cómo se observa en la Fig. 4.3 (a). El mecanismo de redox del AA se puede explicar cómo: la vitamina C puede funcionar como donante de electrones para formar el primer intermedio oxidativo, el ácido deshidroascórbico (DHA), que es reversible. Para ello, primero se oxida la vitamina C con la pérdida de un electrón para formar un radical ascorbilo intermedio y luego la pérdida del segundo electrón para formar el DHA. Este también exhibe una capacidad reductora, especialmente en soluciones alcalinas, y se oxida irreversiblemente a ácido 2,3 diceto-L-gulónico [25]. Estos productos luego forman enlaces de hidrógeno con funcionalidades de oxígeno residual presentes en GO, como los grupos carboxílicos en los bordes.

La reducción de GO con AA puede representarse como una reacción nucleofílica  $S_N2$  de dos pasos seguida de un paso de eliminación térmica, como se muestra en la Fig. 4.3 (a) y (b). El anillo de cinco miembros del AA hace que los  $\beta$ - y  $\gamma$ -OH sean más ácidos, por lo que el AA está listo para disociar dos protones que funcionan como nucleófilos y formar un anión de oxígeno ( $HOAO^-$ ), denominado ascorbato. El GO contiene principalmente dos tipos de especies reactivas, que incluyen grupos epóxidos e hidroxilos. En el caso del epóxido (1), Fig. 4.3 (b), el anillo podría ser abierto por el anión oxígeno  $HOAO^-$  (2), con un ataque nucleofílico  $S_N2$ . La reducción puede ir seguida de otro ataque nucleofílico  $S_N2$  en la parte posterior con liberación de  $H_2O$  (3), lo que da como resultado la formación de un intermedio (4). Finalmente, el intermedio (4) puede sufrir una eliminación térmica, dando lugar a la formación de grafeno reducido (5) y DHA (6). La reducción de hidroxilos (1), Fig.4.3 (c), es similar al caso del epóxido. Los hidroxilos podrían ser desplazados por los aniones de oxígeno  $O^-AO^-$  con un ataque nucleofílico  $S_N2$  en la parte posterior dos veces, que posteriormente se reducen aún más por eliminación térmica [26,27].

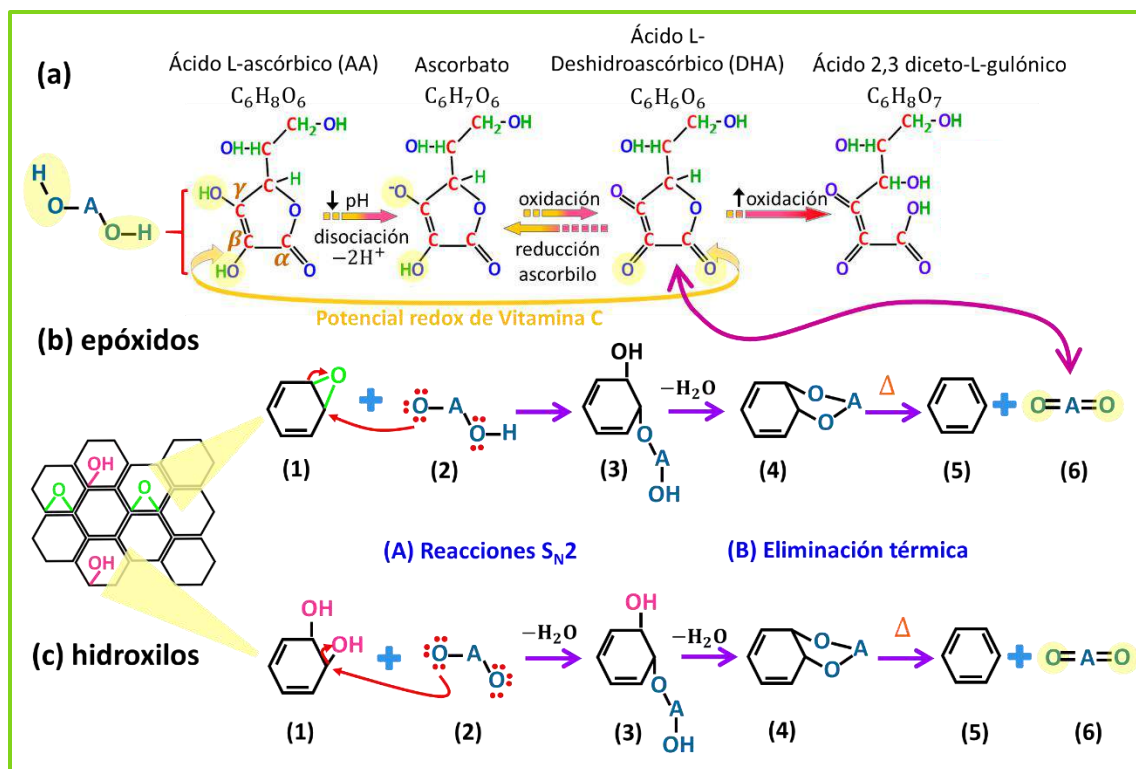


Fig. 4.3 (a) Reacciones redox del ácido L-ascórbico.; (b) mecanismo de reducción de grupos epóxidos e (c) hidroxilos con ácido L-ascórbico en GO.



### 4.3.2 Propiedades ópticas del rGO ajustados mediante el control de oxígeno

Los espectros de absorbancia óptica de las dispersiones de GO y rGO se incluyen en la Fig. 4.4, que describe las transiciones electrónicas desde los estados  $\pi$  de una mezcla de dominios  $sp^2$  y  $sp^3$ . Los efectos del contenido de oxígeno en GO y rGO están relacionados con el desplazamiento de la posición del pico de absorción máxima ( $\lambda_{\max}$ ) [28].  $\lambda_{\max}$  se atribuye a las transiciones  $\pi-\pi^*$  de los enlaces C=C, que están relacionados con el grado de conjugación de los dominios  $sp^2$  (C=C-C=C-C). La posición  $\lambda_{\max}$  se mueve a longitudes de onda más largas a medida que aumenta la cantidad de estados  $\pi$  y electrones deslocalizados en las moléculas para convertirse en un sistema más conjugado. Como se explicaba en el capítulo 3, un producto más conjugado tiene una brecha de energía más pequeña ( $\Delta E$ ) entre el orbital de enlace  $\pi$  de mayor energía y el orbital anti-enlace de menor energía  $\pi^*$ , por lo tanto, se necesitaría menos energía para promover un electrón en láminas de grafeno [29]. En los productos GO (Fig. 4.4 a, no incluye los espectros de absorbancia), GO-1 y GO-2 muestran el valor de longitud de onda más cortos de  $\lambda_{\max}$ ,  $\sim 229$  nm, mientras que GO-3 y GO-4 los valores más largos,  $\sim 233$  nm y  $\sim 244$  nm respectivamente. Tal tendencia coincide con la concentración de oxígeno atómico (at%) en nuestros cuatro productos GO. Una menor concentración de O at% implica una mayor concentración de enlaces conjugados  $sp^2$  y por lo tanto un  $\lambda_{\max}$  más largo y menos oxidado.

Esto se confirma con la relación entre la intensidad del pico de enlace C=C ( $\sim 230$  nm) y la intensidad del hombro a  $\sim 305$  nm atribuido a los enlaces C=O, se encuentra que cuanto mayor es el contenido de oxígeno, mayor es dicha relación ( $I_{C=C}/I_{C=O}$ ), esto se puede confirmar en la Fig. 4.4 (a). Se observa, que las relaciones siguen la misma tendencia que los datos de las posiciones de  $\lambda_{\max}$ , se observa que cuanto mayor es el desplazamiento de  $\lambda_{\max}$  a energías mayores, mayor es el incremento de la relación  $I_{C=C}/I_{C=O}$ . Esto se debe a que un plano basal de grafeno más oxidado produce una mayor cantidad de anillos aromáticos aislados, es decir, mayor contenido de hibridaciones  $sp^3$ , que aumentan la intensidad del pico de enlace C=C.

La Fig. 4.4 (b) muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de las cuatro dispersiones de rGO; todos los espectros se normalizaron con respecto al pico  $\lambda_{\max}$  para observar el efecto de la absorbancia. Se observa que después de la reducción, los picos  $\lambda_{\max}$  se desplazaron de  $\sim 230$  nm en los productos GO a  $\sim 270$  nm en los productos rGO. Este desplazamiento al rojo de la



posición  $\lambda_{\max}$  es el resultado de la desoxigenación y la restauración de la conjugación electrónica en los productos rGO [30]. Así mismo, se observa una tendencia de incremento en la absorbancia de todo el espectro de rGO-1 a rGO-4.

Por otra parte, debido a la alta concentración de grupos funcionales oxigenados, hacen que GO sea eléctricamente aislante, con una banda prohibida de hasta 2.7 eV, como se observó en el capítulo 3. Durante la reducción química algunos grupos funcionales se eliminan, haciendo que rGO se vuelva un semiconductor debido a su estructura conjugada restaurada. Como resultado hemos decidido analizar el efecto del grado de reducción y su correspondiente consecuencia en la banda prohibida. Para ello, los espectros de absorbancia UV-visible fueron empleados para estimar la banda prohibida óptica ( $E_{opt}$ ) de las 4 dispersiones de rGO utilizando la siguiente forma de expresión de Tauc [31] para transiciones indirectas:

$$\omega^2 \varepsilon = (\hbar\omega - E_{opt})^2 \quad (4.1)$$

El procedimiento empleado fue el mismo descrito en el capítulo 3 para los GOs. Cabe mencionar que los resultados obtenidos son sólo una estimación de la estructura electrónica del rGO, porque la ecuación ha sido adaptada para películas. Los gráficos de extrapolación y los puntos de corte al eje x se muestran en la Fig. 4.4 (c). Los valores de la banda prohibida óptica y la posición de los picos de  $\lambda_{\max}$  se grafican contra el contenido de oxígeno de los rGO, en la Fig. 4.4 (d). La muestra rGO-1 y rGO-2 exhiben los  $\lambda_{\max}$  más cortos ( $\sim 269$  nm), que puede relacionarse con su mayor contenido de oxígeno (26.8 at% y 25.5 at% respectivamente), seguido de rGO-3 ( $\sim 271$  nm, 21.6 at%) y rGO-4 ( $\sim 273$  nm, 14.5 at%). El efecto del contenido de oxígeno es más notorio en la banda prohibida óptica, una disminución en el contenido de oxígeno de rGO la  $E_{opt}$  disminuye de 0.96 eV para rGO-1, seguido de 0.87 eV para rGO-2, 0.75 eV para rGO-3 y 0.65 eV para rGO-4, estos valores son muy similares a la literatura [32]. Esto podría atribuirse que durante la desoxigenación el número de estados de defectos localizados entre las bandas  $\pi$ - $\pi^*$  de la estructura electrónica disminuye y se forma un mayor número de estados moleculares aislados debido al incremento de dominios  $sp^2$ .

Curiosamente, la muestra rGO-4 muestra el mayor desplazamiento hacia el rojo de  $\lambda_{\max}$ , el mayor incremento de absorbancia en longitudes de onda superiores a  $\lambda_{\max}$ , el menor

contenido de oxígeno y la menor banda óptica. Sugiere que esa muestra tiene un mayor grado de desoxigenación y un mayor grado de conjugación de dominios  $sp^2$ .

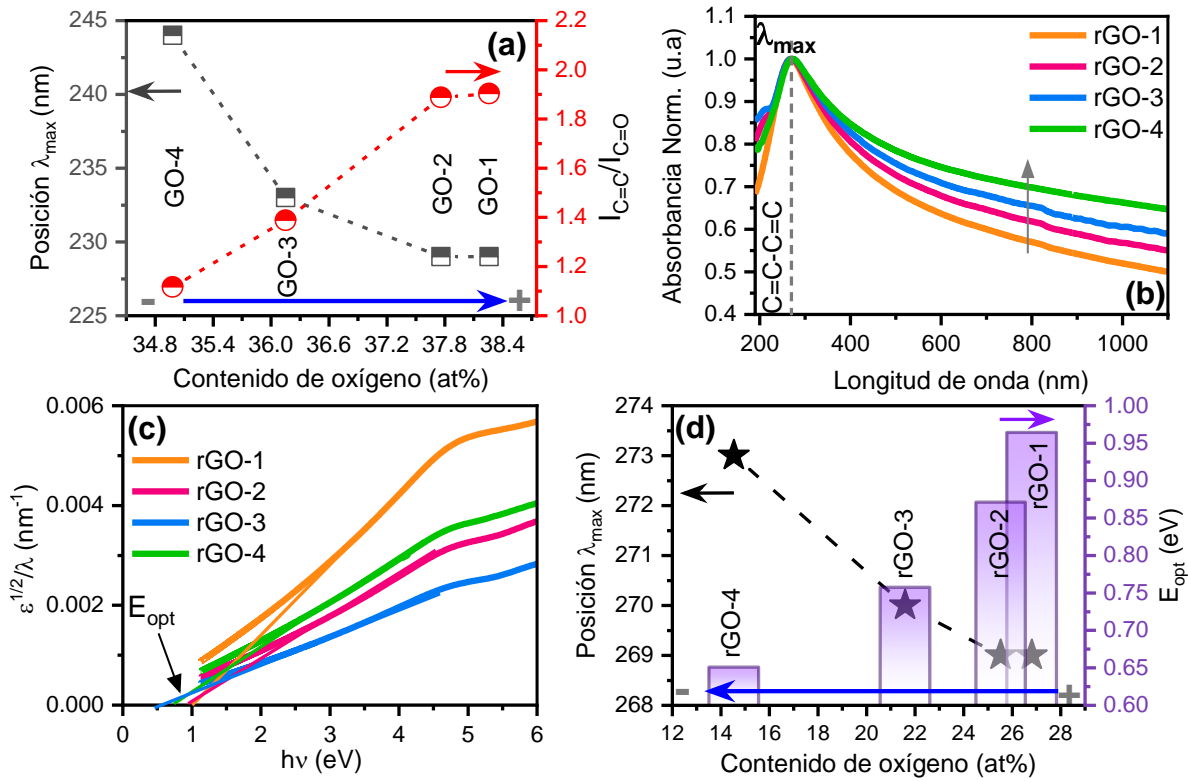


Fig. 4.4 (a) Variación de la posición  $\lambda_{max}$  y relación  $I_{C=C}/I_{C=O}$  con respecto al contenido de oxígeno de los productos GO; (b) espectros de absorbanza normalizada de las dispersiones acuosas de rGO; (c) gráficos de Tauc  $\epsilon^{1/2}/\lambda$  vs.  $E$  ( $h\nu$ ) y (d) variación de la posición  $\lambda_{max}$  y de la banda prohibida óptica ( $E_{opt}$ ) con respecto al contenido de oxígeno de los productos de rGO.

### 4.3.3 Estimación de grupos relacionados con C–O de los GOs y rGOs

La evaluación del estado químico de los productos GO y rGO se realiza mediante el análisis de los espectros XPS C 1s (Fig. 4.5 a y b, respectivamente). Todos los espectros C 1s muestran varias señales de fotoemisión superpuestas complejas, se identificaron empleando un método de ajuste simultáneo. Para los productos GO, la señal  $sp^2$  se ubica en  $284.45 \pm 0.13$  eV (etiquetada como  $Csp^2$  en rojo) y la señal  $sp^3$  se encuentra en  $285.43 \pm 0.12$  eV [33-35] (etiquetada como  $Csp^3$  en violeta). Aquí la señal de  $Csp^3$  puede provenir de láminas de grafeno unidas a través de un enlace C–C, hidrocarburos como C–H o C–OH, o incluso defectos puntuales como enlaces colgantes. Encontramos que  $Csp^2$  es mucho más intensa en

rGO que en muestras de GO, lo que sugiere un mayor porcentaje de enlaces de conjugación de carbono puro en muestras de rGO. En el caso de  $Csp^3$ , las muestras de GO son las que tienen mayor porcentaje de enlace  $Csp^3$  proveniente de hidrocarburos. Los espectros XPS detallados de C 1s y O 1s con deconvolución de los productos GO y rGO se muestran en las Figs. A2 y A3 (Apéndice A), respectivamente, y el porcentaje atómico (at%) completo de cada señal de fotoemisión se pueden encontrar en la Tabla 1.

También se observan especies de carbono adicionales relacionadas con el oxígeno en las muestras de GO, como grupos C–O–C superpuestos (carboxilo y epóxidos) a  $286.63 \pm 0.15$  eV, enlaces C=O (carbonilo y carboxilo) a  $287.83 \pm 0.08$  eV, y enlaces O=C–OH (–COOH) u otros tipos de grupos carboxílicos o ésteres con pico a  $288.93 \pm 0.13$  eV. Curiosamente, estas últimas señales también aparecen en los espectros de los productos rGO pero con una intensidad mucho menor; la señal  $sp^2$  está en  $284.50 \pm 0.13$  eV y la señal  $sp^3$  se encuentra en  $285.45 \pm 0.12$  eV, los grupos C–O–C están en  $286.41 \pm 0.15$  eV, la señal relacionada con C=O en  $287.85 \pm 0.08$  eV, y los grupos carboxilo a  $288.94 \pm 0.13$  eV [33-35]. Una posible explicación para la aparentemente amplia gama de grupos funcionales en los espectros de fotoemisión es la presencia de agua que forma enlaces de hidrógeno en los productos de grafeno. Se informa en la literatura que amplios rangos de energía de enlace de hasta 1.1 eV y numerosas señales superpuestas y desplazadas están relacionadas con el contenido de agua en los productos de grafeno. El contenido de agua en nuestros productos GO y rGO estuvo entre 0.35 a 3.25 at% y 0.64 a 1.36 at% respectivamente (Tabla 1).

Los espectros de O 1s de todos los productos GO (Fig. A2) indican que las señales de fotoemisión de oxígeno también cambian con la reducción (Fig. A3). La variación del contenido de oxígeno en los productos GO y rGO se muestra en la Fig. 1c, obtenida de los respectivos espectros de O 1s y enumerada en la Tabla 1. Se puede apreciar que las cuatro muestras de GO tienen una concentración de oxígeno similar, que disminuye ligeramente del 38.3 at% al 35.0 at%, a medida que la cantidad de  $KMnO_4$  disminuye en la síntesis. Después del proceso de reducción química, la concentración de oxígeno disminuye significativamente, como se esperaba, pasando del 26.8 at% en el rGO-1 al 14.6 at% en el rGO-4. Además, la Fig. 4.5 (c) muestra las relaciones C/O y los grupos –COOH (datos de la Tabla 1) de los productos de grafeno. Las relaciones C/O de los cuatro productos GO tienen

casi el mismo valor, ligeramente inferior a 2. Sin embargo, las relaciones C/O de los productos rGO aumentan con la disminución de la concentración de  $\text{KMnO}_4$  en los GO iniciales, de 2.7 a 5.8 aproximadamente. Se sugiere que una concentración ligeramente menor de la concentración de oxígeno en el GO inicial podría aumentar en gran medida la concentración de carbono en el producto rGO final.

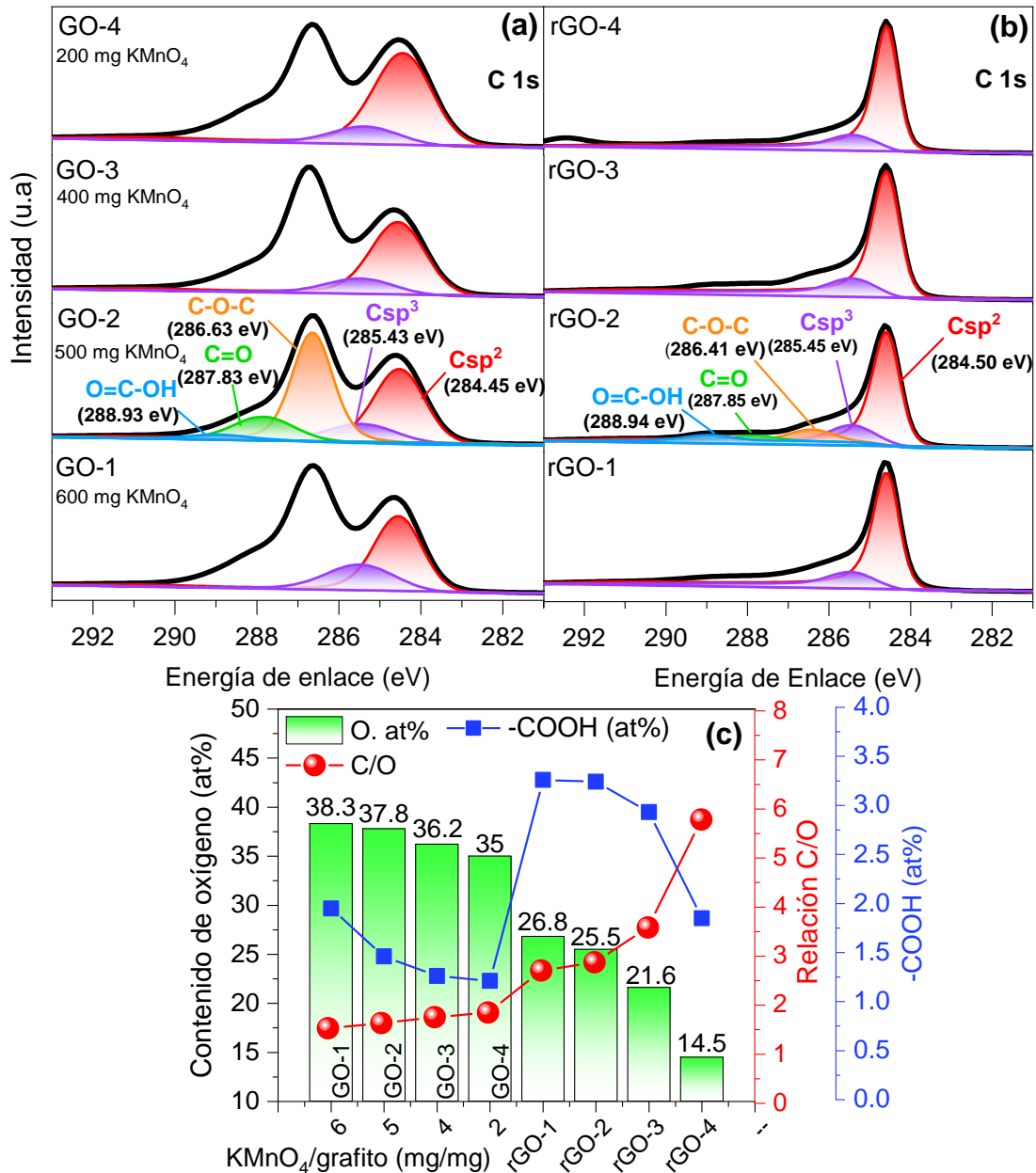


Fig. 4.5. Espectros XPS de alta resolución de niveles centrales de C 1s de (a) GO-X (X = 1, 2, 3 y 4) y (b) rGO-X con deconvolución XPS de productos GO-2 y rGO-2; (c) contenido de oxígeno (columnas verdes), relación C/O (esferas rojas) y grupos -COOH de los productos GO y rGO.

Tabla 1. Valores de porcentaje atómico (at%) de diferentes grupos de elementos en diferentes productos GO-X y rGO-X de mediciones XPS.

Muestra	Deconvolución C 1s					Deconvolución O 1s		
	Csp <sup>2</sup> (at%)	Csp <sup>3</sup> (at%)	C–O–C (at%)	C=O (at%)	O=C–OH (at%)	Carbón (at%)	H <sub>2</sub> O (at%)	Oxígeno (at%)
GO-1	18.66	8.81	20.95	8.29	1.95	8.81	3.2	38.26
GO-2	21.45	6.94	24.39	7.45	1.46	6.94	0.55	37.76
GO-3	23.24	6.18	25.78	7.05	1.26	6.18	0.35	36.15
GO-4	27.87	6.23	20.8	8.52	1.21	6.23	0.39	34.98
rGO-1	46.7	14.42	5.27	2.92	3.26	14.42	0.64	26.81
rGO-2	49	10.58	7.26	3.27	3.24	10.58	1.1	25.53
rGO-3	53.96	10.14	7.22	3.07	2.93	10.14	1.09	21.59
rGO-4	63.87	9.98	6.13	2.27	1.85	9.98	1.36	14.54

De acuerdo con los resultados de XPS, el GO que contiene una baja cantidad de grupos funcionales y contenido de oxígeno resulta en un rGO con una baja cantidad de grupos epóxidos y carbonilos (Fig. 4.6a), que puede ser adecuado para la producción de grafeno de alta conductividad y libre de defectos, como se verá más adelante. Además, los grupos C=O y C–O–C no muestran una tendencia de formación al disminuir la cantidad de KMnO<sub>4</sub> en la síntesis de GO, mientras que los grupos –COOH, Csp<sup>2</sup> y Csp<sup>3</sup> si exhiben una tendencia (Tabla 1). Se propone que el mecanismo de oxidación de grafito ocurre de manera *cross-planar*, es decir, que la oxidación se propaga a lo largo de la dirección del eje c y que la grieta de la capa superior facilita la penetración lateral de la solución oxidante (KMnO<sub>4</sub>) entre las capas, provocando finalmente que las capas más profundas se agrieten a su debido tiempo como resultado de la acumulación de tensiones (Fig. 4.6b). Por lo tanto, cuando la cantidad de KMnO<sub>4</sub> disminuye en el proceso inicial de oxidación del grafito, una menor concentración de grupos –COOH se forman en los bordes de GO (Fig.4.5 c), debido a que el oxidante no alcanza a llegar en los bordes, lo que resulta en hojas de GO más grandes, como se discutirá más adelante. Como resultado, en el proceso de reducción de GO, se sugiere que el ácido ascórbico tuvo suficiente área de contacto para reaccionar con los grupos de oxígeno en esas hojas de GO grandes, produciendo una disminución significativa en la concentración de O at% en rGOs.

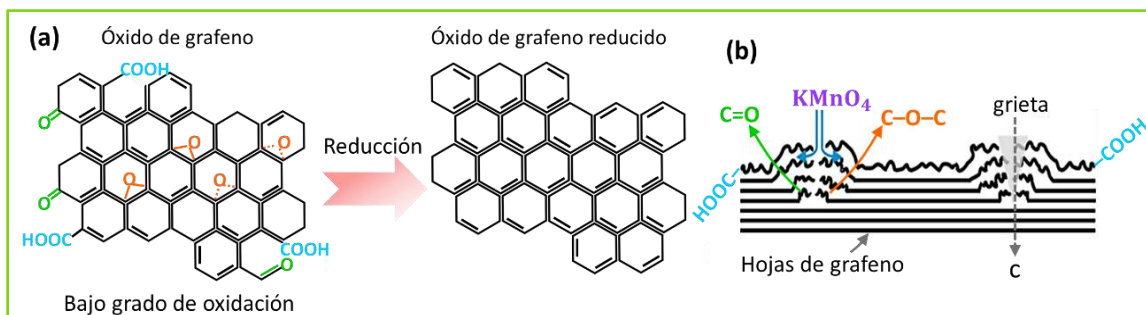


Fig. 4.6 (a) Recuperación de la estructura de grafeno a partir de un GO con bajo grado de oxidación; (b) representación esquemática del mecanismo de oxidación del grafito de tipo *cross-planar*.

### 4.3.4 Grupos $-\text{COOH}$ y tamaños de hojas de grafeno

Se ha informado del uso de DLS para medir el tamaño de las hojas de grafeno exfoliado [36,37]. Esta técnica se basa en el movimiento browniano de las partículas en suspensión provocando la dispersión de la luz a diferentes intensidades de fluctuaciones dependientes del tiempo. Estas fluctuaciones están directamente relacionadas con el coeficiente de difusión de las partículas en el solvente, que a su vez proporciona el diámetro hidrodinámico aparente ( $D_H^{\text{app}}$ ) usando la relación de Stokes-Einstein. Este  $D_H^{\text{app}}$  se define como el diámetro de las partículas esféricas suspendidas en dispersión, por lo que es indicativo del tamaño aparente adoptado por las hojas de grafeno en dispersión acuosa. En la literatura se informa que el contenido de grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) exhibe una clara dependencia del tamaño de la hoja y de la naturaleza del GO inicial [36,38]. Dado que los grupos carboxílicos se localizan principalmente en el borde de las hojas de grafeno, una hoja más pequeña debería contener una mayor proporción de grupos carboxilos. Como resultado, hemos decidido analizar que los experimentos DLS se pueden ajustar para determinar el tamaño de las hojas de los productos de grafeno. La Fig. 4.7 (a) muestra el  $D_H^{\text{app}}$  de los productos GO y rGO en dispersiones acuosas contra al porcentaje atómico de grupos  $-\text{COOH}$  en cada uno de ellos, obtenido de XPS. La Fig. B1 (Apéndice B) muestra los resultados detallados de las mediciones DLS. El índice de polidispersidad (PDI) del  $D_H^{\text{app}}$  indica la amplitud de la distribución del tamaño de partícula, y para nuestras muestras de grafeno los valores de PDI estuvieron entre  $0.19 < \text{PDI} < 0.34$  (Fig. B1), lo que indica que la muestra tiene una amplia distribución de tamaños de hojas de grafeno según los resultados comunicados por [37]. Se

observa una clara correlación entre los valores de  $D_H^{app}$  y las concentraciones de grupos –COOH en nuestros productos de grafeno: cuanto mayor es la concentración de grupos –COOH, menor es el diámetro o tamaño hidrodinámico aparente de las láminas de grafeno. Los grupos carboxilos altamente ionizados en soluciones acuosas originan suficientes cargas negativas que producen repulsión electrostática y promueven la dispersión de láminas de grafeno. Como resultado, los productos de grafeno con concentraciones más altas de grupos –COOH se dispersarán mejor en agua, produciendo diámetros hidrodinámicos aparentes más pequeños, mientras que aquellos con porcentajes más bajos de grupos –COOH estarán menos dispersos en agua y mostrarán aglomeraciones más grandes o  $D_H^{app}$  más grande. Como se muestra, los porcentajes atómicos de grupos –COOH aumentan con X en los productos GO-X y rGO-X. El esquema de la Fig. 4.7 (b) ilustra tal fenómeno

La Fig. 4.7 (a) también indica que el valor de  $D_H^{app}$  disminuye con el grado de oxidación en GO y aumenta con el grado de reducción en rGO. Para los productos GO, el tamaño de la hoja disminuye de  $532 \pm 5.1$  nm (GO-4) a aproximadamente  $368 \pm 4.1$  nm (GO-1) a medida que aumenta el grado de oxidación de GO-4 a GO-1. Para las muestras de rGO, el tamaño de la hoja disminuye de  $564 \pm 2.7$  nm (rGO-4) a aproximadamente  $290 \pm 2.5$  nm (rGO-1) cuando el contenido de oxígeno aumenta de rGO-4 a rGO-1, y estos valores son comparables a los reportados en la literatura [36,38]. Numéricamente, el tamaño de hoja de la muestra rGO-4 es el más grande entre todas las muestras. Su pobre dispersión en agua sugiere que el rGO-4 debería ser más hidrófobo, como se verá más adelante. Como se mencionó en el mecanismo químico, durante la reducción de GO, el ácido deshidroascórbico (DHA) se oxida irreversiblemente, dando lugar a productos oxidantes como ácidos gúlicos y oxálicos. Estos productos luego forman enlaces de hidrógeno con funcionalidades de oxígeno residual en superficies de GO reducidas, como los grupos carboxilos en los bordes. Como resultado, los GOs presentan un tamaño de hoja más grande que los rGOs, por el aumento de grupos carboxilos en los bordes de las hojas de grafeno durante la reducción de GO. Tales interacciones pueden interrumpir el apilamiento de  $\pi$ - $\pi$  entre las hojas de GO reducidas y prevenir aún más la formación de aglomerados, por eso se especula que el grado de dispersión acuosa de GO reducido podría originarse a partir de los productos oxidados del DHA.



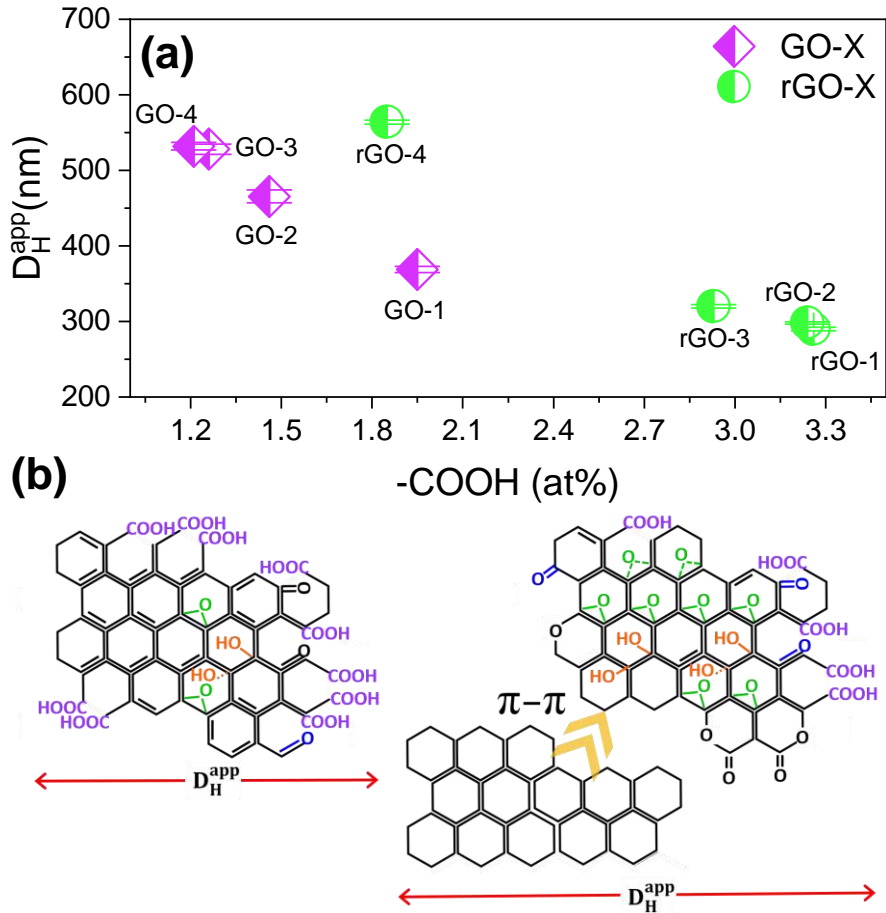


Fig. 4.7 (a) Diámetros hidrodinámicos aparentes ( $D_H^{app}$ ) contra el porcentaje atómico de grupos  $-\text{COOH}$  de XPS de productos GO-X (cuadrados) y rGO-X (círculos); (b) esquema que describe los diámetros hidrodinámicos en hojas de grafeno.

#### 4.3.5 Especies de oxígeno y otras impurezas de los GOs y rGOs

La Fig. 4.8 muestra los espectros Raman de las muestras (a) GO y (b) rGO, con los picos de deconvolución del ajuste de primer orden para los productos GO-3 y rGO-3, con fines ilustrativos. Los detalles de los picos de deconvolución en los espectros Raman (Fig. C1), así como las asignaciones de bandas vibratorias del proceso de ajuste de los espectros Raman para los productos GO-X y rGO-X (Tabla C1) se incluyen en el Apéndice C. Todos los espectros Raman muestran los picos D y G de primer orden en  $\sim 1352 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1590 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. También se observa un hombro significativo entre los picos D y G a  $\sim 1500\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ , que se ha interpretado como D'' para GO y rGO preparados a partir del grafito natural. En la literatura [39] se observan que la intensidad del pico D'' disminuye con

la cristalinidad de las muestras de grafeno, y deducen que debería estar relacionado con una fase amorfa sin especificar la posible composición de esa fase. Si es así, el valor de Ancho Completo a la Mitad del Máximo (FWHM) del pico D" debería ser un indicador de desorden e inversamente proporcional a la cristalinidad de la muestra de grafeno. Trazamos los valores FWHM de los picos D" frente al contenido de oxígeno (de XPS) para nuestros productos GO y rGO (Fig. 4.8 c). Se observa que los valores de FWHM de GO son mayores que los de rGO, lo que sugiere que nuestros productos de GO deben ser más amorfos que los de rGO. Además, de la Fig. 4.8 (c) también se deduce que el grado de desorden (valor FWHM) es proporcional al contenido de oxígeno en cada muestra de grafeno, lo que indica que la fase amorfa en los productos GO y rGO incrementa a medida que estos productos contienen un mayor contenido de especies de oxígeno.

También se observa la misma tendencia para la relación de intensidad relativa de los picos D y G ( $I_D/I_G$ ) con respecto al contenido de oxígeno en los productos de grafeno. Se informa que el pico D está relacionado con la presencia de átomos de carbono con enlaces  $sp^3$  y el pico G, con los átomos de carbono con enlaces  $sp^2$  en anillos y cadenas. La relación  $I_D/I_G$  proporciona una estimación del grado de defectos en la red de grafeno [40]. Según la literatura [36], la presencia de picos D" también influye en los valores de  $I_D/I_G$ . Para confirmar esta sugerencia, graficamos los valores  $I_D/I_G$  (Fig. 4.8 d, datos de la Tabla C1) versus el contenido de oxígeno de cada muestra. Para los productos GO, la relación  $I_D/I_G$  aumenta con el grado de oxidación, es decir, con el aumento de la cantidad de  $KMnO_4$ . Este último aumenta los dominios  $sp^3$  desordenados sobre los dominios  $sp^2$  de las hojas de grafeno durante la oxidación del grafito, lo que lleva a la disminución de la intensidad relativa de la banda G. El valor más alto de la relación  $I_D/I_G$ , 1.20, se alcanzó para el lote de GO que utilizó la mayor cantidad de  $KMnO_4$  (GO-1, 600 mg), y ese valor es similar al informado en la literatura. La reducción de GO elimina los átomos de oxígeno y restaura los dominios  $sp^2$  de las hojas de grafeno y conduce a un incremento de la intensidad de la banda G. Como resultado, el contenido de oxígeno es proporcional a la relación  $I_D/I_G$  en los productos rGO; la muestra de rGO-4 que contiene la concentración de oxígeno más baja muestra el valor de  $I_D/I_G$  más bajo (1.05), mientras que la muestra con el contenido de oxígeno más alto, rGO-1, da el valor de  $I_D/I_G$  más alto de 1.33, similar al valor reportado en [41].

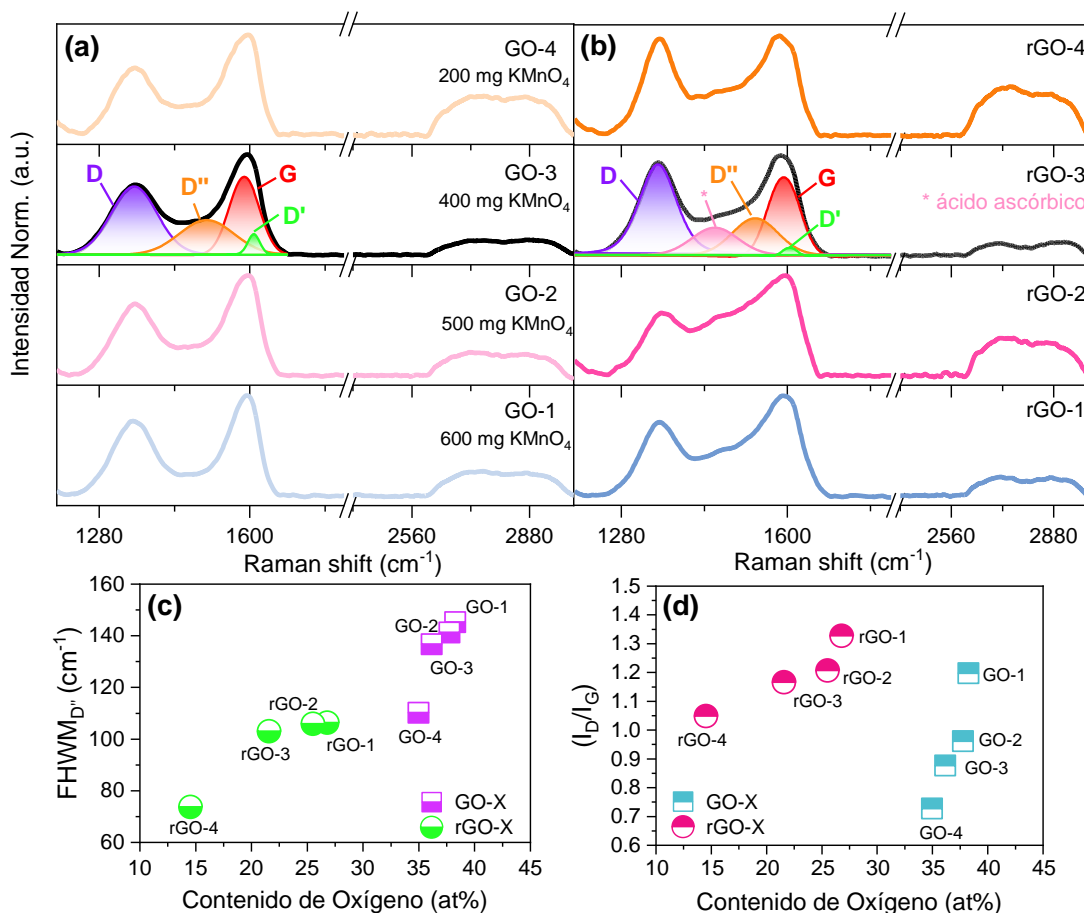


Fig. 4.8 Espectros Raman de productos (a) GO-X y (b) rGO-X; deconvolución de los espectros Raman de GO-3 y rGO-3; (c) valor FWHM de la banda D'' contra al contenido atómico de oxígeno; (d) relación de intensidad ( $I_D/I_G$ ) contra al contenido atómico de oxígeno

Por otro lado, los difractogramas de rayos X de los productos GO y el grafito (Fig. 4.9 a) sugieren que la ausencia de un pico de grafito cristalino a  $2\theta \sim 26.5^\circ$  (Fig. 4.9a) y la aparición del pico GO a  $2\theta \sim 10.5^\circ$  se debe a la conversión completa de grafito en GO. El pico a  $\sim 42.5^\circ$  de los productos GO, como se discutió en el capítulo 3, indica un grado de desorden de apilación de las hojas de grafeno de tipo turboestrático; y aumenta a medida que disminuye el agente oxidante (KMnO<sub>4</sub>) en la mezcla de reacción. Para evaluar la evolución del nivel de exfoliación de las láminas de grafeno, se calculó el espacio entre capas ( $d_{002}$ ) a lo largo del eje c, entre los planos (002) a partir de la ecuación de Bragg y se presenta en la Fig. 4.9 (b). Este espacio entre capas aumenta de  $\sim 0.335$  nm para el grafito a  $\sim 0.827$  nm para el GO con el mayor contenido de oxígeno, como resultado de la introducción de grupos funcionales oxigenados, por la oxidación del grafito mediante la adición de KMnO<sub>4</sub> (mg). Así bien, a

medida que disminuye el contenido de oxígeno la  $d_{002}$  disminuye de  $\sim 0.827$  nm (GO-1) a  $\sim 0.808$  nm (GO-4). De estos resultados es posible concluir que: es posible obtener un GO con diferente contenido de oxígeno agregando  $\text{KMnO}_4$  (mg) en cantidad diferentes. Según difracción XRD, la intensidad del pico centrado en  $10.5^\circ$  aumenta con la disminución de  $\text{KMnO}_4$  (mg), por lo que la muestra con mayor cristalinidad es GO-4 que contiene un menor contenido de oxígeno, según los resultados de XPS, pero menor grado de exfoliación según  $d_{002}$ .

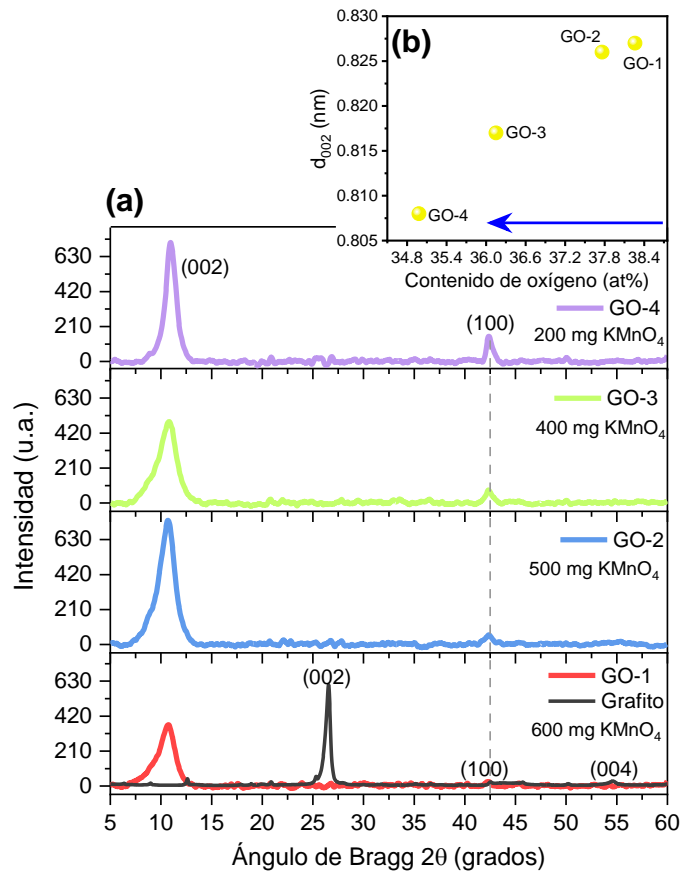


Fig. 4.9 (a) Difractogramas de rayos-X de los productos de GO-X y grafito; (b) distancia entre capas ( $d_{002}$ ) contra el contenido de oxígeno

Después del proceso de reducción química, al agregar ácido ascórbico en los productos de GO en la misma cantidad (100 mg) para cada muestra, los picos de GO a  $2\theta \sim 10.5^\circ$  desaparecieron y un pico muy ancho correspondiente al plano (002) aparece en  $2\theta \sim 23.5^\circ$  con un espaciado entre capas ( $d_{002}$ ) de aproximadamente  $\sim 0.33$  a  $0.45$  nm, mostrado en la Fig. 4.10 (a), confirmando la presencia de rGO [12]. Además, un pequeño pico a  $2\theta \sim 18^\circ$  se identifica como ácido L-ascórbico, que permanece como impureza en los productos rGO

[42]. También se observó la misma impureza en los espectros Raman (pico a  $1460\text{ cm}^{-1}$  en la Fig. C1, datos de la Tabla C1) en todos los productos rGO.

El residuo de ácido ascórbico en los productos rGO puede ser inversamente proporcional a la concentración de grupos C–O–C en el producto GO original. Durante el proceso de reducción, el ácido ascórbico ataca principalmente a las especies epóxido e hidroxilo presentes en GO, liberando moléculas de agua y productos intermedios que pueden eliminarse térmicamente [27], como se describió en el mecanismo de reducción. Lo que sugiere que una mayor concentración de especies epóxido en GO eventualmente consumirá una mayor cantidad de ácido ascórbico y dejará menos residuos de ácido en los productos finales de rGO. Para confirmar esta suposición, comparamos en la Fig.4.10 (b) el contenido del grupo C–O–C de cada GO (por XPS, datos de la Tabla 1) con la cantidad de ácido ascórbico (por Raman, datos de la Tabla C1) en la muestra de rGO resultante. Efectivamente, las muestras de GO con mayor concentración de grupos C–O–C (GO-2 y GO-3) dan como resultado productos rGO con menos trazas de ácido ascórbico (rGO-2 y rGO-3).

Finalmente, la Fig. 4.10 (c) muestra que para las muestras de rGO, el  $d_{002}$  entre hojas de grafeno, estimado por el método de Rietveld XRD, aumenta con el contenido de agua determinado por XPS (datos de la Tabla 1). Nuestros resultados reflejan un comportamiento diferente a los informes anteriores, donde sugieren que  $d_{002}$  disminuye con el aumento del grado de reducción en rGO, debido a que el GO pierde la mayoría de sus grupos funcionales oxigenados intercalados después de su reducción. Para que explicar este comportamiento, proponemos lo siguiente: la literatura [43], sugieren que cuando se utilizan temperaturas inferiores a  $200\text{ °C}$  durante la síntesis, la presencia de agua entre las hojas de grafeno puede dar lugar a diferentes productos. Dado que nuestra síntesis se realizó a  $\sim 95\text{ °C}$ , no podemos asegurar la eliminación total de moléculas de agua entre las hojas de grafeno, por lo que estas podrían permanecer entre las hojas de grafeno y ser atraídos por las impurezas en rGO, lo que provocaría una separación mayor ( $d_{002}$ ) entre las hojas de grafeno. Tales separación entre hojas puede interrumpir el apilamiento de  $\pi$ – $\pi$  entre las hojas de GO reducidas y prevenir aún más la formación de aglomerados.

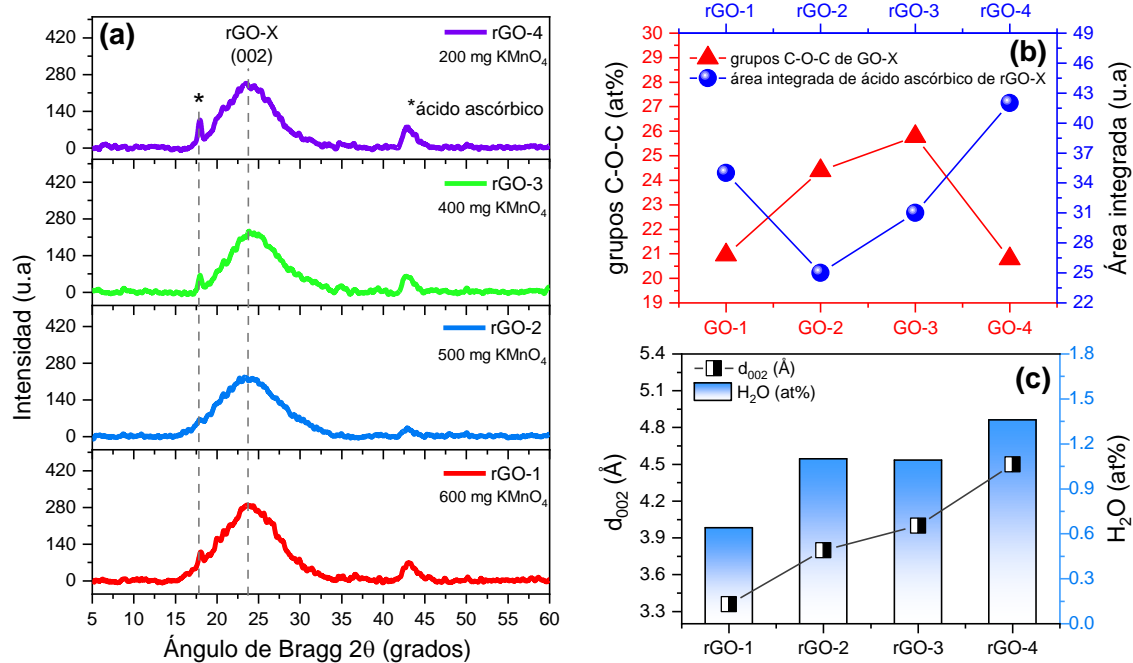


Fig. 4.10 (a) Difractogramas de rayos-X de los productos de GO-X; (b) concentración de grupos C–O–C en GO-X (triángulos rojos, de XPS) y cantidad de ácido ascórbico en productos rGO-X (esferas azules, de Raman); (c) espaciado entre capas ( $d_{002}$ , de XRD) y moléculas de H<sub>2</sub>O intercaladas (de XPS) en productos rGO.

#### 4.3.6 Cristalinidad y propiedades eléctricas de los rGOs

Por lo que se conoce, las especie C–O–C que se encuentra en el plano basal interrumpe la conjugación  $sp^2$  de la red de grafeno hexagonal, lo que convierte a GO en un aislante. Durante el proceso de reducción, el ácido ascórbico ataca principalmente a las especies C–O–C en GO, lo que resulta en la restauración de los dominios  $Csp^2$  en rGO. Hasta ahora, las evidencias experimentales indican que para las muestras de rGO el grado de reducción aumenta de 1 a 4 (Fig. 4.5c), y el grado de reducción está relacionado con la concentración de enlaces  $Csp^2$  que depende de la especie C–O–C, lo que debe impactar directamente en las propiedades eléctricas de rGO.

Otro parámetro que influye en las propiedades eléctricas de rGO es la cristalinidad. La cristalinidad de cada producto rGO se obtuvo a partir de su pico XRD a  $2\theta = 23.5^\circ$ ; refinando los parámetros de estructurales con el método de Rietveld, se obtuvo el valor de FWHM en el plano (002) ( $23.5^\circ$ ) y la inversa de dicho valor,  $1/FWHM_{002}$ , es proporcional a la cristalinidad de la muestra rGO. La Fig. 4.11 (a) muestra que el valor de  $1/FWHM_{002}$  aumenta

con el grado de reducción de las muestras de rGO, dando la mayor cristalinidad para el rGO-4.

El grado de cristalinidad en rGO también se puede estimar a partir de espectros Raman. El tamaño de cristal en el plano ( $L_a$ ) de la red  $sp^2$  de cada muestra de rGO es una medida de cristalinidad en la muestra de grafeno y se calculó de la siguiente manera [44]:

$$L_a = \frac{2.4 \times 10^{-10} \lambda^4}{I_D/I_G} \quad (4.22)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente láser (515 nm), e  $I_D$  y  $I_G$  son las intensidades del pico D y del pico G, respectivamente. La Fig. 4.11 (a) también muestra que el valor de  $L_a$  aumenta casi linealmente con el grado de reducción de rGO, desde 12.7 nm (rGO-1) a 16.1 nm (rGO-4), valores similares a los reportados en la literatura [45]. Tanto los experimentos XRD como los Raman confirman el incremento en el tamaño del cristal en función del grado de reducción en las muestras de rGO. Esto se atribuye a la disminución de los dominios  $sp^3$  y la reducción del desorden estructural causado por el agente oxidante, así como al aumento de la regeneración del dominio  $Csp^2$  en la red de grafeno, expresado como la mejora de la periodicidad en el plano después de la reducción. Confirma que la cristalinidad es proporcional a la concentración del dominio  $Csp^2$ , o grado de reducción, en nuestros productos rGO.

Una mayor cristalinidad y/o un grado de reducción en los productos rGO deben conducir a una mayor conductividad eléctrica (o menor resistencia). La resistencia de cuadro ( $R_s$ ,  $\Omega/sq$ ) es una medida de la resistencia eléctrica de un cuadro, independiente de su espesor e inversamente proporcional a la conductividad en volumen (S/cm). La Fig. 4.11 (b) da los valores de resistencia de cuadro ( $R_s$ ) medidos por el método de 4-puntas de las películas de rGO en función del grado de reducción. La resistencia varía de aproximadamente  $247 \pm 27$  k $\Omega/sq$  para rGO-1 a  $1.4 \pm 0.33$  k $\Omega/sq$  para rGO-4, una variación de más de dos órdenes de magnitud cuando el porcentaje atómico de dominios  $Csp^2$  aumenta de aproximadamente 46.7 a 63.9 at%. Una posible explicación a este fenómeno podría ser la teoría de la percolación continua, que se ha utilizado para explicar las conductividades eléctricas de muestras de rGO [46]. A medida que avanza la reducción, un grupo de muestras de regiones conductoras se forman y entran en contacto entre sí. Inicialmente, todos las películas de GO son materiales



eléctricamente aislantes, los valores  $R_s$  de nuestros recubrimientos de GO fueron de aproximadamente  $2 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$  (Fig. 4.11c), lo que se debe a la baja concentración de dominios  $\text{Csp}^2$  en los óxidos de grafeno. Después de la reducción de GO, los grupos funcionales relacionados con el oxígeno fueron eliminados por el ácido ascórbico y la estructura electrónica  $\text{sp}^2$  original se restauró parcialmente. Un mayor grado de reducción significa un mayor porcentaje de dominios  $\text{Csp}^2$  restaurados o un mayor porcentaje de regiones conductoras en los recubrimientos rGO, lo cual produce una disminución de la ley de potencia en la resistencia eléctrica.

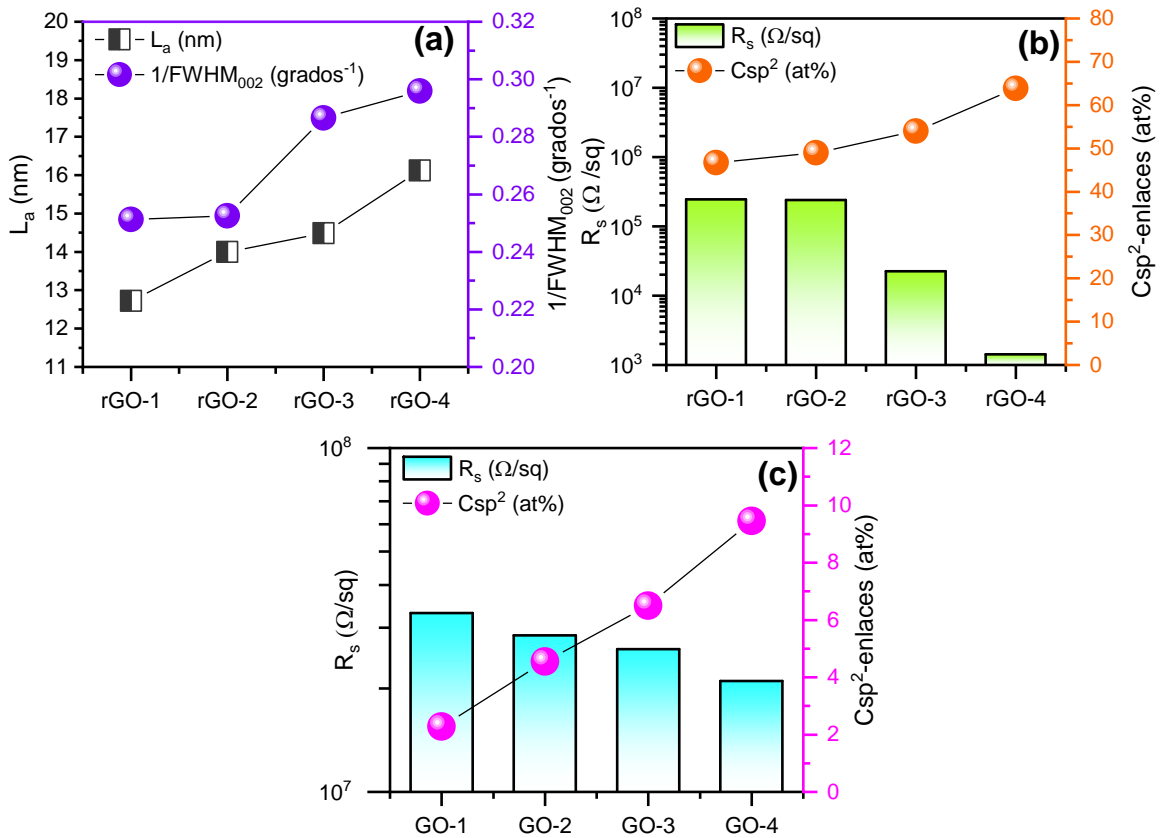


Fig. 4.11 (a) Tamaño de cristalito de espectros Raman (cuadrados rosas) y el grado de cristalinidad  $1/\text{FWHM}_{002}$  de patrones XRD (esferas violetas) de polvos rGO-X; resistencia de cuadro ( $R_s$ ) y porcentaje atómico de enlaces  $\text{Csp}^2$  en películas de (b) rGO-X y (c) GO-X.

### 4.3.7 Propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de composites P3HT-rGO

Desde el punto de vista de la aplicación, se sabe que el rGO es un material anfifílico por poseer propiedades tanto hidrofílicas (polares) como hidrofóbicas (no polares). Cuando el contenido de oxígeno disminuye, su polaridad y tensión superficial disminuyen, y la parte hidrófoba aumenta en rGO. Como se discutió en los experimentos de DLS, los productos rGO con un alto contenido de grupos  $-COOH$  pueden formar buenas dispersiones acuosas. Por el contrario, una buena dispersión de rGO en disolventes no polares, como el clorobenceno, requiere una concentración más baja de grupos  $-COOH$  hidrófilos en las hojas de grafeno. Elegimos las muestras de rGO-1 menos reducido (con el mayor contenido de grupos  $-COOH$ ) y rGO-4 reducido más alto (con el contenido más bajo de grupos  $-COOH$ ) para preparar recubrimientos de composites P3HT-rGO a partir de la solución de clorobenceno y medir la conductividad eléctrica de las películas.

La Fig. 4.12 muestra los perfiles de fotorespuesta de las películas de composites, en oscuridad y bajo iluminación de luz. Como puede verse, la corriente en oscuridad de las películas P3HT-rGO (independientemente el contenido de relleno) son mayores que la película de P3HT prístino, lo cual es consistente con el hecho de que rGO es mejor conductor de electrones. Sin embargo, la fotocorriente de P3HT-rGO-4 (Fig. 4.12b) aumenta mucho más rápidamente desde el estado apagado al encendido en comparación con P3HT-rGO-1, lo que sugiere un mejor transporte del portador de carga y tasas de recolección de corriente para la película P3HT-rGO-4.

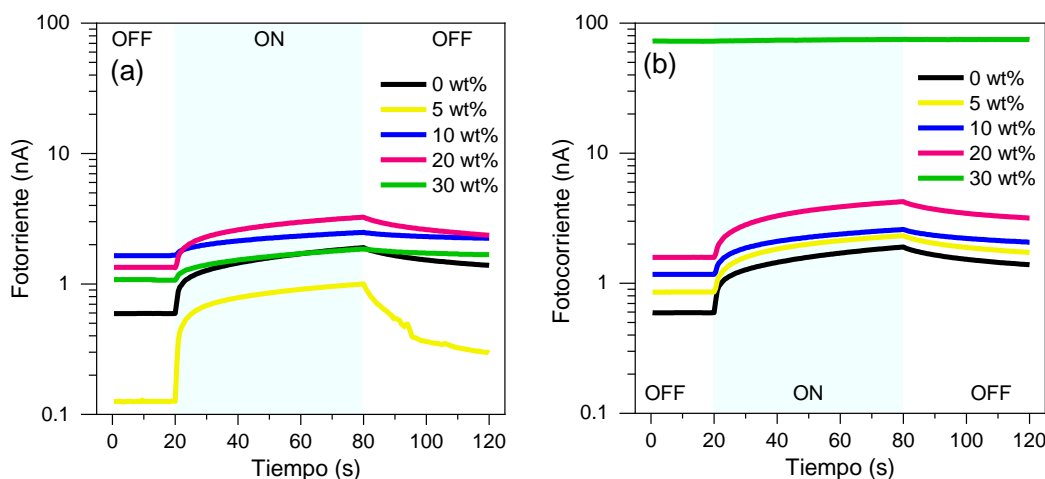


Fig. 4.12 Corrientes eléctricas a 5 V de voltaje de polarización en oscuridad (de 0 a 20 y 80 a 120 s) y bajo iluminación (de 20 a 80 s) de películas de composites P3HT-rGO con diferente porcentaje en peso de rGO (0 a 30 wt% ) para dos productos rGO diferentes: (a) rGO-1 y (b) rGO-4.

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de las películas delgadas de composites P3HT-rGO se determinó a partir del análisis de fotorespuesta (Fig. 4.12). De acuerdo con la ley de Ohm (Ec. 4.3), la resistencia eléctrica ( $R$ ) del material se calculó con el voltaje aplicado (5 V) dividido por la corriente ( $I$ ) generada en el material a través de dos electrodos de Ag a partir de la fotorespuesta (ver Fig. 4.2b). La resistividad ( $\rho$ ) se calculó a partir de la Ec. 4 ya que es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica. Como se muestra en la Fig. 4.2 (b), la sección de análisis de la película tiene una forma cuadrada con un espesor ( $t$ ) calculado a través del perfilómetro, donde  $w$  es el ancho y  $l$  es el largo [47]. La Tabla D1 y D2 resume estos cálculos.

$$R = \frac{V}{I} = \frac{\rho l}{t w} = R_s \frac{l}{w} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{Rwt} \quad (4.4)$$

La Fig. 4.13 muestra las conductividades eléctricas en la oscuridad y bajo iluminación de (a) recubrimientos P3HT-rGO-1 y (b) P3HT-rGO-4 con diferente porcentaje en peso de rGO en los materiales composites. La Tabla 2 presenta un resumen de las conductividades eléctricas promedio en la oscuridad y bajo iluminación obtenidas de las mediciones de fotorespuesta (Fig. 4.12).

Tabla 2. Conductividades eléctricas ( $\sigma$ ) en oscuridad y bajo iluminación de películas delgadas de composites P3HT-rGO, obtenidas a partir de mediciones de fotorespuesta. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre 3 mediciones para cada muestra.

Contenido de relleno rGO (wt%)	P3HT- rGO-1		P3HT- rGO-4	
	$\sigma$ en oscuridad (S/m)	$\sigma$ bajo iluminación (S/m)	$\sigma$ en oscuridad (S/m)	$\sigma$ bajo iluminación (S/m)
5	2.03E-04 ± 1.75E-05 (2.20E-04)	1.62E-03 ± 1.28E-04 (1.75E-03)	1.35E-03 ± 2.76E-04 (1.62E-03)	3.42E-03 ± 9.07E-05 (4.33E-03)
10	1.54E-03 ± 6.04E-04 (2.14E-03)	2.37E-03 ± 8.20E-04 (3.19E-03)	1.42E-03 ± 2.95E-04 (1.72E-03)	2.78E-03 ± 5.47E-04 (3.33E-03)
20	1.46E-03 ± 1.79E-04 (1.64E-03)	3.03E-03 ± 1.18E-03 (4.20E-03)	1.88E-03 ± 1.00E-04 (1.98E-03)	5.43E-03 ± 5.13E-04 (5.95E-03)
30	1.05E-03 ± 3.53E-05 (1.08E-03)	1.73E-03 ± 1.76E-04 (1.90E-03)	5.68E-02 ± 7.79E-03 (6.46E-02)	5.92E-02 ± 7.09E-03 (6.63E-02)

Durante la preparación de las películas de composito, observamos que el polvo de rGO-1 relativamente polar era difícil de dispersar en la solución de P3HT no polar, y los recubrimientos de P3HT-rGO-1 resultantes exhibían poca uniformidad. Esto se refleja en la variación de las conductividades de las películas de compositos en función del porcentaje en peso (wt%) de rGO-1 en materiales P3HT-rGO-1 (Fig. 4.13a). Además, no se observó umbral de percolación ( $p_c$ ) en las conductividades de las muestras a pesar de que el % en peso de rGO-1 aumentó hasta un 30%. Esto puede deberse a valores de conductividad similares entre P3HT y rGO-1, o posiblemente a un umbral de percolación mucho mayor al 30 wt% del composito.

Por otro lado, el polvo de rGO-4 fue muy fácil de dispersar en soluciones no polares de P3HT. Los recubrimientos de P3HT-rGO-4 resultantes eran películas muy homogéneas y muestran conductividades eléctricas casi constantes para porcentajes en peso de rGO-4 inferiores al 20% (Fig. 4.13b). Se encontró que el umbral de percolación era de alrededor del 20% en peso en este caso, y la conductividad se incrementó en casi dos órdenes de magnitud después de dicho punto. Cuando el % en peso de rGO-4 alcanzó el 30%, la película de composito muestra la misma conductividad (casi  $10^{-1}$  S/m) en la oscuridad o bajo iluminación. Significa que la conducción eléctrica en este composito está dominada por el relleno rGO-4 cuasi-metálico y no por la matriz semiconductor fotoconductor P3HT. Con su alta conductividad eléctrica y buena dispersión en solución no polar, rGO-4 resulta ser el mejor relleno conductor para P3HT al aumentar la conductividad sin perder la homogeneidad de las películas de composito.

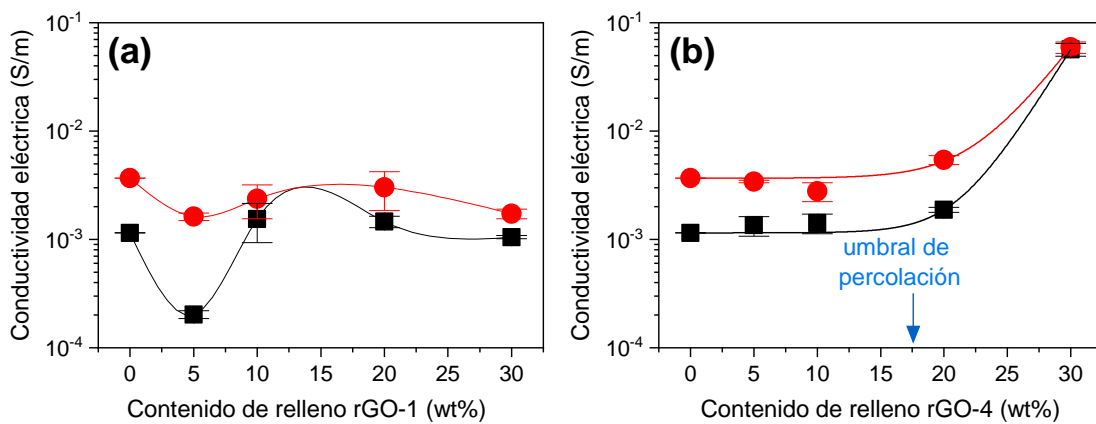


Fig. 4.13 Conductividades eléctricas promedio en la oscuridad y bajo iluminación de películas delgadas de compositos de P3HT-rGO como funciones del porcentaje en peso (wt%) de rGO para dos productos rGO diferentes: (a) rGO-1 y (b) rGO-4.

Los espectros de absorbancia normalizada de las películas de composites P3HT-rGO-4 se informan en la Fig. 4.14. Todos los espectros muestran la banda de absorción intensa de P3HT, caracterizada por tres características vibrónicas a 526, 550 y 600 nm, respectivamente, originadas por una combinación de transiciones  $\pi-\pi^*$  vinculadas a vibraciones reticulares en dominios cristalinos P3HT. En particular, la transición 0-0 (a 600 nm) está asociada con la formación de estados electrónicos intracadena (intramolecular), mientras que los 0-1 y 0-2 (a 550 y 526 nm, respectivamente) a estados electrónicos entre cadenas (intercadena) dentro del polímero. Los estudios [48] han demostrado que el acoplamiento entre cadenas durante una transición electrónica disminuye a medida que las cadenas de polímero asumen una longitud de conjugación más extendida. El grado de acoplamiento se puede calcular a partir de la relación de intensidad entre el pico de energía más bajo ( $I_{0-0}$ ) y la primera transición entre cadenas ( $I_{0-1}$ ). Un aumento en la relación  $I_{0-0}/I_{0-1}$  corresponde a una disminución en el acoplamiento excitónico, por lo tanto, un aumento en la longitud de conjugación y el orden intracadena. De hecho, el composite P3HT con 30 wt% de rGO-4 tiene la relación  $I_{0-0}/I_{0-1}$  más alta (que debería corresponder al mayor grado de planarización de las cadenas de polímero) entre todos los composites; además de presentar la mayor conductividad eléctrica derivado a la mayor cantidad de rGO disperso.

El desplazamiento al rojo de los picos de absorción también es una prueba importante de la mejora de la planaridad en las cadenas de polímero. De hecho, cuanto mayor es la fracción plana de las cadenas, mayor es la longitud de conjugación y, en consecuencia, menor es la brecha de energía entre los niveles involucrados en la transición electrónica [48]. Como se muestra en la Tabla 3, el desplazamiento hacia el rojo es claro solo en los espectros de aquellos composites en los que la mejora de la intensidad relativa  $I_{0-0}$  es más pronunciada como 20 wt% (0.71 abs) y 30 wt% (0.82 abs). Por otro lado, los espectros se normalizaron a la transición 0-2 por ser la intensidad más alta en todos los espectros, con excepción al espectro con 30 wt% que disminuye (0.99 abs). La transición entre cadenas 0-2 está correlacionada con la distancia entre las cadenas: si las cadenas están más separadas, la probabilidad de una transición entre cadenas disminuye y luego también disminuirá  $I_{0-2}$  [49]. Así también, se ha correlacionado con una dispersión optimizada de las escamas rGO dentro de la matriz polimérica, lo que lleva a un debilitamiento de las interacciones entre cadenas del polímero y a la formación de grandes heterointerfaces entre el polímero y las escamas

rGO, como se verá más adelante. Además, los espectros de absorción de los composites no mostraron características de absorción asociadas al rGO (que se podría esperar principalmente en el rango Vis-NIR, no mostrado aquí) lo que indica que el proceso de funcionalización con rGO propuesto no afecta las propiedades de absorción de luz del P3HT.

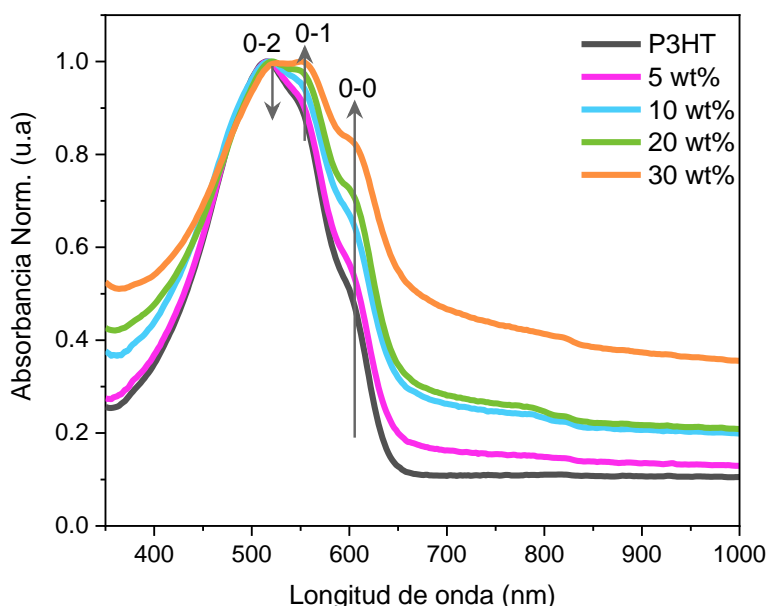


Fig. 4.14 Espectros de absorción UV-vis-NIR normalizados de las películas de P3HT prístino, 5, 10, 20 y 30 % en peso (wt%) de rGO-4 en P3HT, depositados por spin-coating sobre vidrio Corning.

Tabla 3. Resumen de los datos de absorción de UV-vis para películas de composites P3HT-rGO-4

Contenido de relleno rGO (wt%)	0-2		0-1		0-0		$I_{0-0}/I_{0-1}$
	$\lambda$ (nm)	Abs	$\lambda$ (nm)	Abs	$\lambda$ (nm)	Abs	
0	514	1	550	0.903	600	0.509	0.564
5	516	1	550	0.918	600	0.564	0.614
10	518	1	550	0.954	601	0.665	0.696
20	522	1	552	0.977	602	0.717	0.734
30	526	0.996	552	1	603	0.826	0.826

#### 4.3.8 Morfología y textura de películas delgadas de composites P3HT-rGO

Para entender aún mejor el efecto de la dispersión en la conductividad eléctrica de los composites, se investigó la morfología superficial mediante SEM de las películas de composites P3HT-rGO-1 y P3HT-rGO-4; el porcentaje en peso de cada producto rGO en el composito respectivo fue del 30 wt%, como se muestra en la Fig. 4.15. En la película del

composito P3HT-rGO-1 (Fig. 4.15a), se pueden ver pocas hojas de grafeno incrustadas en la matriz de P3HT y separadas entre sí. Se puede deducir que, en el dispositivo basado en esta película de composito, el grado de funcionalización del grafeno en la matriz del polímero fue demasiado bajo para formar vías continuas en la matriz P3HT para el transporte efectivo de electrones. Por tanto, la conductividad eléctrica del dispositivo fabricado con este rGO-1 ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  S/m) no mejoró la conductividad eléctrica del P3HT prístino, como se sugiere la Fig. 4.13 (a). Por química el P3HT se funcionaliza con el rGO por enlaces no covalentes, es decir por interacciones  $\pi$ - $\pi$  [49], por lo que el rGO-1 al presentar un mayor contenido de oxígeno (26.81 at%) estas interacciones se debilitan y no logra un ensamblaje efectivo con P3HT. Así mismo, el mayor porcentaje de grupos –COOH (3.26 at%) hidrófilos que presenta esta muestra hace que su grado de dispersión sea tan bajo en el solvente no polar. Por el contrario, en la película del composito P3HT-rGO4 (Fig. 4.15c), hay más hojas de grafeno incrustadas en la matriz de P3HT, que se agregan para formar vías conductoras de electrones en la matriz P3HT. Por ello, se obtuvo la mejor conductividad eléctrica con el dispositivo fabricado con este rGO-4 ( $\sim 10^{-1}$  S/m), como indica la Fig. 4.13 (b). El rGO-4 al presentar un menor contenido de oxígeno (14.5 at%) cuenta con una mayor área de dominios  $C_{sp^2}$  que logran una funcionalización efectiva con P3HT, además de presentar un mejor grado de dispersión en el solvente no polar debido al menor porcentaje de grupos –COOH (1.85 at%) hidrófilos que contiene.

La imagen (c) revela que el relleno a base de rGO-1 está constituido por hojas arrugadas, finas, agregadas aleatoriamente, estrechamente asociadas entre sí [50] y que forman un sólido desordenado sobre la matriz del P3HT. Mientras que en la imagen (d), la mejora en las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del relleno a base de rGO-4 con P3HT muestra una disposición más plana y homogénea, produciendo pequeñas cantidades de protuberancias que escapan de la superficie.

Se midió la distribución de tamaño utilizando las imágenes con resolución de 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.15 a y b), tomando un área de la muestra de 20 x 20  $\mu\text{m}^2$ . El área de las partículas se midió utilizando el software ImageJ. Se confirma en la Fig. 4.15 (f), que la película de composito a base de rGO-4 presenta una distribución de partículas más amplia y mayor cantidad de partículas ensambladas en la matriz del P3HT que la película a base de composito a base de rGO-1.



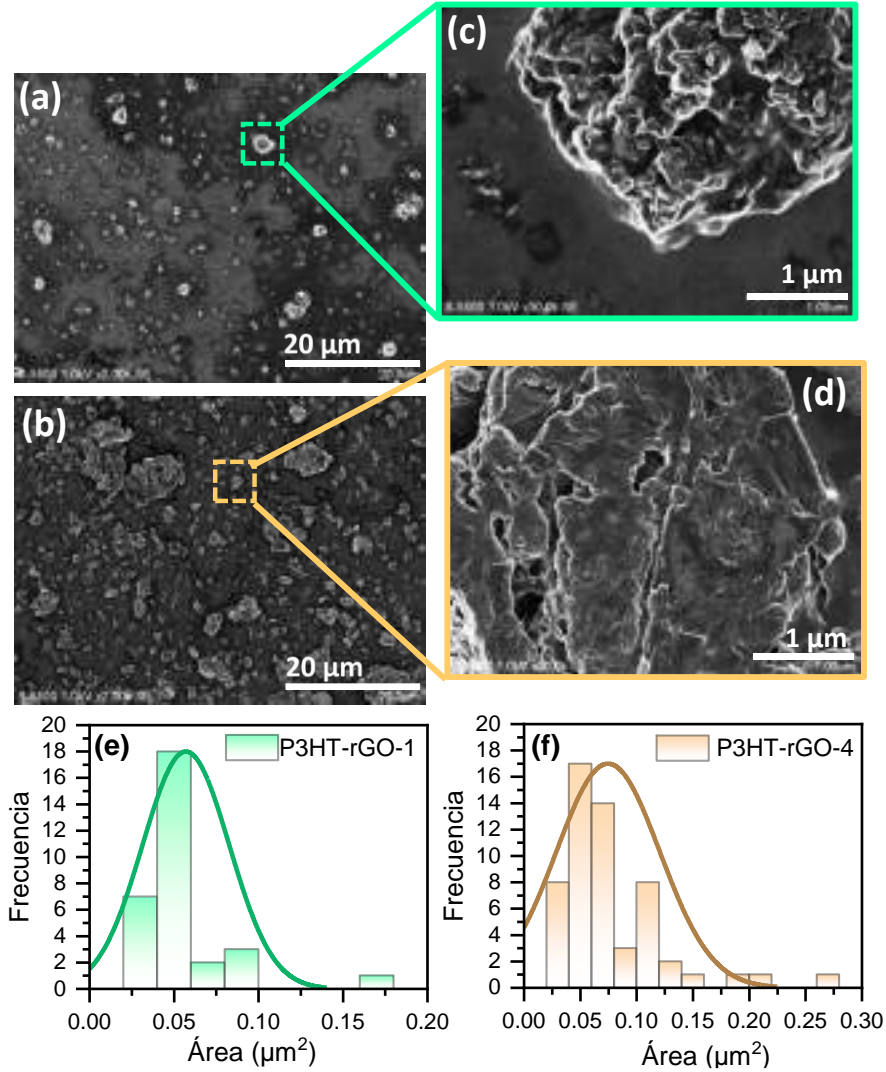


Fig. 4.15 Imágenes SEM de las películas de composites de (a) P3HT-rGO-1 y (b) P3HT-rGO-4 depositados por spin-coating sobre vidrio Corning; (c y d) los recuadros muestran secciones ampliadas de los cuadrados; (e y f) distribución de tamaño de partículas de P3HT-rGO-1 y P3HT-rGO-4 respectivamente.

Finalmente, la Fig. 4.16 muestra las imágenes AFM de las películas de (a) P3HT, (b) P3HT-rGO-1 y (c) P3HT-rGO-4; el porcentaje en peso de cada producto rGO en el composito respectivo fue del 30%. La morfología de la superficie de la película de P3HT (Fig. 4.16a) se caracteriza por una red porosa homogénea, como se menciona en [51], con una distancia entre el pico y el fondo de aproximadamente 15 nm. Sin embargo, con un 30% en peso de rGO en la película de composito, la morfología de la superficie cambia por completo. En el caso de P3HT-rGO-1, la escasa interacción entre un relleno hidrófilo y una matriz polimérica hidrófoba conduce a grupos aislados en el recubrimiento de composito (Fig. 4.16b), y como

resultado, una vía mal conectada para la conducción eléctrica [52] como sugiere su conductividad en la Fig. 4.13 (a). A medida que se incorporó el rGO-4 más hidrofóbico al P3HT, la superficie del recubrimiento del compuesto está formada por enormes escamas laminadas con una distancia entre el pico y el fondo de aproximadamente  $2.8 \mu\text{m}$  (Fig. 4.16c), más de 100 veces mayor que la del P3HT prístino. Esta morfología también impacta en la textura de las muestras, en promedio, la rugosidad media aritmética ( $R_a$ ) de estas áreas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  determinados por el software NanoScope Analysis resulta ser  $\sim 1.42 \text{ nm}$ ,  $\sim 38.7 \text{ nm}$  y  $\sim 218 \text{ nm}$  para las muestras P3HT, P3HT-rGO-1 y P3HT-rGO-4 respectivamente.

Los perfiles de altura de la escama de rGO-1 (sección 1) y la escama de rGO-4 (sección 2) marcadas en la Fig. 4.16 (b) y (c) respectivamente se muestran en la Fig. 4.16 (d). Los laminados de rGO-1 tienen longitudes de  $1.35 \pm 0.04 \mu\text{m}$ , un espesor de  $8.83 \pm 0.94 \text{ nm}$  y una rugosidad cuadrada media (RMS) de  $22.61 \pm 0.53 \text{ nm}$ . Mientras que los laminados de rGO-4 tienen longitudes de  $4.21 \pm 0.10 \mu\text{m}$ , un espesor de  $89.74 \pm 67.05 \text{ nm}$  y una RMS de  $463.26 \pm 14.26 \text{ nm}$ . Esta morfología sorprendente nos inspira que debería ser el aumento de una estructura compuesto a escala atómica. Es decir, las escamas de grafeno, con diámetros de aproximadamente de  $5 \mu\text{m}$ , están conectadas horizontalmente y forman laminados. Las cadenas lineales de P3HT deben alinearse en el medio, y una conducción eléctrica efectiva debe estar a lo largo de la dirección de la hoja de grafeno.

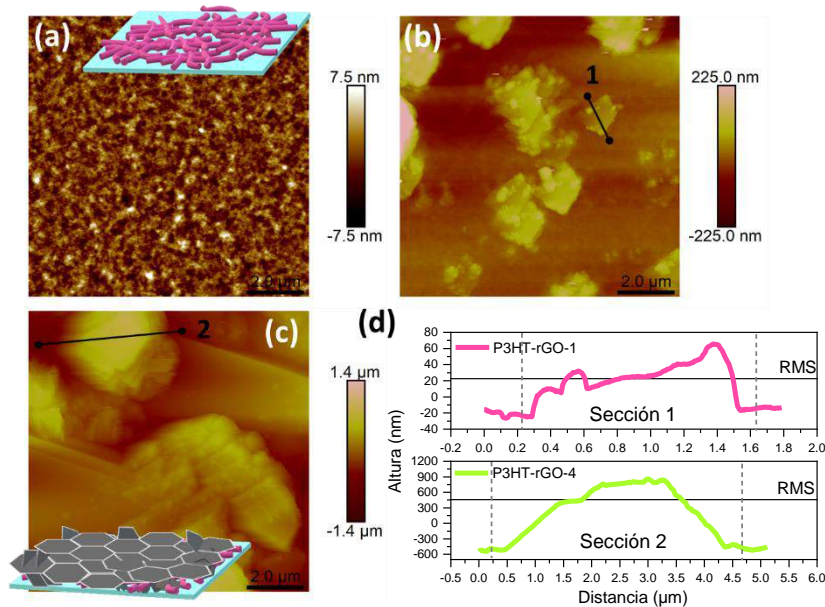


Fig. 4.16 Imágenes AFM de películas de P3HT (a) y de composites (b) P3HT-rGO-1 y (c) P3HT-rGO-4; (d) Perfiles de altura de las secciones seleccionadas en las imágenes (b) y (c).

## 4.4 Conclusiones

Las propiedades eléctricas de los óxidos de grafeno reducidos se pueden mejorar controlando el tipo y la concentración de especies de oxígeno en los óxidos de grafeno (GO) iniciales. Las especies de oxígeno, los grupos  $-\text{COOH}$  y  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  se encuentran principalmente en el borde y el plano basal, respectivamente, de las hojas de grafeno. Dicho control se puede lograr modificando la cantidad de oxidante,  $\text{KMnO}_4$ , mediante la oxidación del grafito. Con cuatro cantidades diferentes del oxidante, los productos de GOs obtenidos muestran una concentración de oxígeno similar, de 38.8 a 35.0 at%. Sin embargo, en los correspondientes productos de óxido de grafeno reducido (rGO), la variación en el contenido de oxígeno es notablemente mayor entre 26.8 y 14.5 at%. Por otro lado, encontramos que cuando el contenido de especies  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  en el GO inicial es bajo, los residuos de ácido ascórbico en el rGO correspondiente son altas, lo que aumenta el espaciado entre capas de las hojas de grafeno en el producto rGO. Al mismo tiempo, el contenido de especies  $-\text{COOH}$  en los productos GO y rGO puede determinar el tamaño de las láminas de grafeno, así como la dispersión del producto rGO en una matriz hidrófoba de P3HT. Se observa una buena correlación entre la concentración de especies de  $-\text{COOH}$  y el grado de oxidación o reducción de los productos GO o rGO, respectivamente. Los productos de óxido de grafeno reducido con un mayor grado de reducción muestran una mayor cristalinidad, una menor resistencia de cuadro y un mayor grado de dispersión en un disolvente no polar. Entre las 4 muestras de rGO, la más reducida, rGO-4, contiene aproximadamente 14.5 at% de oxígeno, más trazas de ácido ascórbico, hojas de grafeno más grandes y más espaciamiento entre sí, por lo tanto, muestra una buena dispersión en P3HT, lo que lleva a un recubrimiento de material compuesto P3HT-rGO homogéneo y conductor con un umbral de percolación de aproximadamente 20% en peso de rGO-4 en el material compuesto. Obtenemos con éxito recubrimientos de composites homogéneos de P3HT-rGO con una conductividad eléctrica cercana a  $10^{-1}$  S/m, dos órdenes de magnitud mayor que el P3HT prístino. Por otra parte, se necesitan más trabajos para aclarar una estructura compuesto tan interesante.

**Referencias**

- [1] D. Konios, M. Stylianakis, E. Stratakis and E. Kymakis, "Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 430, pp. 108-112, 2014.
- [2] S. Stankovich et al., "Graphene-based composite materials", *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282-286, 2006.
- [3] S. Li, K. Tu, C. Lin, C. Chen and M. Chhowalla, "Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells", *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3169-3174, 2010.
- [4] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. Chabal, M. Chhowalla and V. Shenoy, "Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide", *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 7, pp. 581-587, 2010.
- [5] M. Kim, G. Hwang and R. Ruoff, "Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 6, p. 064704, 2009.
- [6] S. Pei and H. Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012.
- [7] K. De Silva, H. Huang, R. Joshi and M. Yoshimura, "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants", *Carbon*, vol. 119, pp. 190-199, 2017.
- [8] Z. Khosroshahi, M. Kharaziha, F. Karimzadeh and A. Allafchian, "Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid", 2018.
- [9] K. De Silva, H. Huang and M. Yoshimura, "Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid", *Applied Surface Science*, vol. 447, pp. 338-346, 2018.
- [10] M. Tas, Y. Altin and A. Celik Bedeloglu, "Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by l-ascorbic acid", *Diamond and Related Materials*, vol. 92, pp. 242-247, 2019.
- [11] J. Li, X. Chen, R. Lei, J. Lai, T. Ma and Y. Li, "Highly thermally conductive graphene film produced using glucose under low-temperature thermal annealing", *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 10, pp. 7553-7562, 2019.
- [12] H. Huang, K. De Silva, G. Kumara and M. Yoshimura, "Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide", *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018.
- [13] Y. Yang, N. Pham, D. Yao, H. Zhu, P. Yarlagadda and H. Wang, "Inorganic p-type semiconductors and carbon materials based hole transport materials for perovskite solar cells", *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 8, pp. 1242-1250, 2018.
- [14] T. Gatti et al., "Interfacial Morphology Addresses Performance of Perovskite Solar Cells Based on Composite Hole Transporting Materials of Functionalized Reduced Graphene Oxide and P3HT", *Solar RRL*, vol. 2, no. 5, p. 1800013, 2018.
- [15] Q. Chu et al., "Highly stable carbon-based perovskite solar cell with a record efficiency of over 18% via hole transport engineering", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, no. 6, pp. 987-993, 2019.
- [16] A. Yadav, A. Upadhyaya, S. Gupta, A. Verma and C. Negi, "Poly-(3-hexylthiophene)/graphene composite based organic photodetectors: The influence of graphene insertion", *Thin Solid Films*, vol. 675, pp. 128-135, 2019.

- [17] C. Yongli, C. Xiaolong, Z. Yating and Y. Jianquan, "Highly responsive graphene phototransistor for visible light enhanced by poly(3-hexylthiophene)", *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 19, p. 193102, 2019.
- [18] L. Long, D. Long, N. Nam, N. Tinh, S. Chizhik and N. Dinh, "Preparation and Characterization of Reduced Graphene-P3HT Composite Thin Films for Use as Transparent Conducting Electrodes", *Materials Sciences and Applications*, vol. 09, no. 05, pp. 464-472, 2018.
- [19] A. Marsden et al., "Electrical percolation in graphene-polymer composites", *2D Materials*, vol. 5, no. 3, p. 032003, 2018.
- [20] S. Pan and I. Aksay, "Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route", *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4073-4083, 2011.
- [21] A. Reynosa-Martínez et al., "Effect of the degree of oxidation of graphene oxide on As(III) adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 384, p. 121440, 2020.
- [22] N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina, "Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications", *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [23] D. Becerra-Paniagua, M. Sotelo-Lerma and H. Hu, "Highly oxidized and exfoliated graphene using a modified Tour approach", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 4, pp. 3973-3983, 2019.
- [24] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou and Y. Cui, "Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants", *PLOS ONE*, vol. 10, no. 12, p. e0144842, 2015.
- [25] J. Toh and R. Wilson, "Pathways of Gastric Carcinogenesis, Helicobacter pylori Virulence and Interactions with Antioxidant Systems, Vitamin C and Phytochemicals", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 17, p. 6451, 2020.
- [26] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang and X. Zhang, "Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid", *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 2213-2218, 2010.
- [27] C. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291-312, 2014.
- [28] S. Wang et al., "The role of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene oxide materials", *RSC Advances*, vol. 7, no. 84, pp. 53643-53652, 2017.
- [29] J Clark, What Causes Molecules to Absorb UV and Visible Light. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy\\_Basics/What\\_Causes\\_Molecules\\_to\\_Absorb\\_UV\\_and\\_Visible\\_Light](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy_Basics/What_Causes_Molecules_to_Absorb_UV_and_Visible_Light) (accessed Feb 14, 2020).
- [30] M. Fernández-Merino et al., "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426-6432, 2010.
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627-637, 1966.
- [32] Y. Jin, Y. Zheng, S. Podkolzin and W. Lee, "Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups", *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 14, pp. 4885-4894, 2020.



- [33] L. Stobinski et al., "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 195, pp. 145-154, 2014.
- [34] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou and J. Hamilton, "Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 34, pp. 17009-17019, 2011.
- [35] M. Hsiao et al., "Preparation and properties of a graphene reinforced nanocomposite conducting plate", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 39, p. 8496, 2010.
- [36] D. López-Díaz, M. López Holgado, J. García-Fierro and M. Velázquez, "Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 37, pp. 20489-20497, 2017.
- [37] J. Amaro-Gahete et al., "A Comparative Study of Particle Size Distribution of Graphene Nanosheets Synthesized by an Ultrasound-Assisted Method", *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, p. 152, 2019.
- [38] R. Hidalgo, D. López-Díaz and M. Velázquez, "Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology", *Langmuir*, vol. 31, no. 9, pp. 2697-2705, 2015.
- [39] S. Vollebregt, R. Ishihara, F. Tichelaar, Y. Hou and C. Beenakker, "Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers", *Carbon*, vol. 50, no. 10, pp. 3542-3554, 2012.
- [40] F. Tuinstra and J. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126-1130, 1970.
- [41] S. Fang et al., "Three-dimensional reduced graphene oxide powder for efficient microwave absorption in the S-band (2–4 GHz)", *RSC Advances*, vol. 7, no. 41, pp. 25773-25779, 2017.
- [42] J. Leiterer, F. Delißen, F. Emmerling, A. Thünemann and U. Panne, "Structure analysis using acoustically levitated droplets", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 391, no. 4, pp. 1221-1228, 2008.
- [43] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M. Velázquez, A. Cornet and A. Cirera, "The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 18, pp. 10123-10129, 2015.
- [44] N. Kumar and V. Srivastava, "Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical Method Coupled with Oxidation Process", *ACS Omega*, vol. 3, no. 8, pp. 10233-10242, 2018.
- [45] S. Azizighannad and S. Mitra, "Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties", *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018.
- [46] I. Balberg, "Recent developments in continuum percolation", *Philosophical Magazine B*, vol. 56, no. 6, pp. 991-1003, 1987.
- [47] B. Heaney Michael, "Electrical Conductivity and Resistivity". *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*. Ed. John G. Webster. CRC Press (2003) 7-1
- [48] F. Spano, "Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder", *Chemical Physics*, vol. 325, no. 1, pp. 22-35, 2006.
- [49] T. Gatti et al., "Interfacial Morphology Addresses Performance of Perovskite Solar Cells Based on Composite Hole Transporting Materials of Functionalized Reduced Graphene Oxide and P3HT", *Solar RRL*, vol. 2, no. 5, p. 1800013, 2018.

- [50] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [51] S. Cataldo, C. Sartorio, F. Giannazzo, A. Scandurra and B. Pignataro, "Self-organization and nanostructural control in thin film heterojunctions", *Nanoscale*, vol. 6, no. 7, pp. 3566-3575, 2014.
- [52] Q. Liu et al., "Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT", *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 894-904, 2009.



---

## Capítulo 5: Productos de grafeno y compuesto P3HT-rGO en celdas solares de perovskita

---

La ciencia y la vida cotidiana ni deben ni pueden estar separadas

Rosalind Franklin

### 5.1 Introducción

La celda solar de perovskita (PSC) se ha convertido en una de las tecnologías fotovoltaicas más prometedoras, demostrando una eficiencia de conversión de energía (PCE) certificada del 25.2% en 2019 [1]. En términos de PCE, la PSC ha mejorado drásticamente desde el 9.7% PCE en 2012, [2] principalmente debido a los intensos esfuerzos realizados en la ingeniería morfológica y composicional de la capa de perovskita [3]. Aunque también se ha mejorado la estabilidad de la PSC, [4-6] sigue siendo insuficiente para satisfacer los estrictos criterios del mercado fotovoltaico. La aplicación de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) se han explorado en PSC con diferentes roles para ambos, con el objetivo de obtener PSC estables con alta eficiencia. Sin embargo, la aplicación de GO se ha visto limitada debido a su propiedad electrónica como aislante en comparación con el rGO que exhibe conductividad eléctrica. rGO puede servir como un óxido conductor transparente (TCO), ETM (material de transporte de electrones), HTM (material de transporte de huecos) o capa intermedia para el control de la interfaz en PSC [7-10]. Mientras que el GO se ha probado como modificador interfacial entre la interfaz de perovskita/HTM [8,11,12]. Un parámetro importante que determina la selectividad es la función de trabajo de rGO, que se puede modular fácilmente mediante la concentración de oxígeno de 4.35 a 5.28 eV [13]. En consecuencia, se prefiere una función de trabajo alto para HTM, mientras que para ETL se utiliza una función de trabajo bajo. Por lo tanto, rGO con una alta función de trabajo se ha adoptado con frecuencia como un sustituto o aditivo de los HTM convencionales para los PSC estables. Hoy en día, el poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) prístino se ha utilizado en celdas solares de perovskita (PSC) como HTM sin dopantes [14,15], y podría ser una opción para reemplazar el HTM de uso común, spiro-OMeTAD, en PSC. El principal inconveniente de

P3HT es su conductividad eléctrica relativamente baja. En este contexto, se ha demostrado que el dopaje de P3HT con sal de litio bis (trifluorometano) sulfonimida (Li-TFSI) y 4-terc-butilpiridina (TBP) mejora su conductividad eléctrica, aunque estos dopantes ponen en riesgo su estabilidad [16-18]. La adición de rGO como dopante conductor en P3HT se ha investigado como HTM en las PSC, lo que da como resultado un aumento de la conductividad de los materiales compuestos de P3HT y mejora la eficiencia de los PSC [19,20]. Por otro lado, el papel de rGO en términos de ETM se limita principalmente a un aditivo que es utilizado para ETM convencionales para mejorar la propiedad de transporte de electrones y facilitar la extracción de carga [21-23]. También se ha encontrado que rGO reduce los defectos de la capa de perovskita al participar en el proceso de formación de perovskita y de manera similar suprime la recombinación en la interfaz pasivando los defectos [10,24,25].

Uno de los principales retos de esta tesis era aplicar el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido como materiales aditivos en las capas transportadora de huecos y electrones de la celda solar de perovskita. De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo pasado, sobre el control de oxígeno en la etapa de oxidación de los óxidos de grafenos (GOs) y su efecto en la etapa de reducción de los óxidos de grafeno reducidos (rGOs), en este capítulo evaluamos (1) la incorporación de rGO en la capa de transporte de electrones (ETL) mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  para la formación de un compuesto de  $\text{mTiO}_2+\text{rGO}$ , (2) la incorporación de GOs y rGOs como capa intermedia entre la perovskita y la capa de transporte de huecos (HTL) en celdas solares de perovskita de 2-pasos y 1-paso respectivamente, y, por último, (3) la aplicación del P3HT y compuesto P3HT-rGO-4 como HTM en celdas solares de perovskita de 1-paso. La aplicación de rGO y GO en forma de dispersión abre el camino para un mayor desarrollo y optimización de materiales transportadores de huecos, electrones y pasivadores superficiales en PSCs de alta eficiencia. El contenido de oxígeno en las capas pasivadoras con rGOs y GOs se vio reflejado en el grado dispersión, homogeneidad de las capas, estabilidad de la PSCs y por lo tanto el efecto en el rendimiento de las PSC.

## 5.2 Experimentación

Los productos de grafeno, GO y rGO, se evaluaron en celdas solares de perovskita mesoporosas con enfoque de uno y dos pasos. En el caso de GO se eligieron los productos más y menos oxidado, mientras que en el caso de rGO se eligieron los productos más y menos reducido para evaluar el contenido de oxígeno de cada producto en la celda solar. Por otra parte, para el estudio de los compositos  $mTiO_2+rGO$  y P3HT-rGO como ETL y HTM respectivamente, sólo se eligió el rGO-4 por ser el material más reducido y conductor. La síntesis de GO y rGO, no se incluirá en esta sección porque ya se describió en el capítulo pasado. Para elaboración de dispositivos por la técnica 2-pasos y 1-paso se siguió el procedimiento reportado en la literatura [26] y [27] respectivamente, A continuación, se resume el procedimiento para la fabricación de celdas solares.

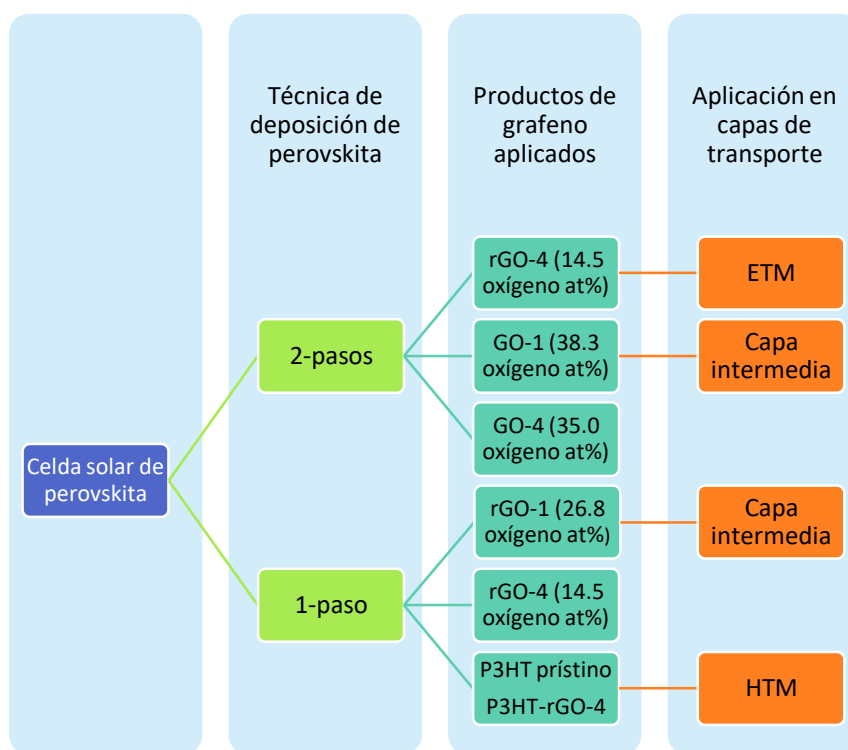


Fig. 5.1 Esquema de la elaboración de celdas solares de perovskita mesoscópicas

### 5.2.1 Elaboración de dispositivos por técnica de 2-pasos

#### *Preparación del sustrato y capa de transporte de electrones (ETL)*

Los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se lavaron con detergente líquido, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico (IPA) en un baño ultrasónico. Los sustratos se secaron al aire y se limpiaron con luz UV en un ProCleaner UV/Ozone durante 15 min.

Se prepararon películas compactas de dióxido de titanio ( $c\text{-TiO}_2$ ) de aproximadamente 30 nm de espesor mediante métodos sol-gel. La solución precursora de titanio consistió en 1.2 ml de isopropóxido de titanio (Sigma Aldrich, 97%) disuelto en 20 ml de IPA (Sigma Aldrich, 99.5%) y 0.4 ml de HCl (J.T. Baker, 36.5-38%). La solución se depositó sobre un sustrato limpio (FTO) a 2000 rpm durante 1 min, se secó a 150 °C durante 10 min y luego se recoció a 450 °C durante 30 minutos. Se depositaron por spin-coating capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  ( $m\text{-TiO}_2$ ) a partir de una pasta de etanol: $\text{TiO}_2$  con una relación en peso de 4:1 (Greatcell Solar 30NR-D) a 4000 rpm durante 30 s y luego se sinterizaron a 500 °C durante 30 min.

#### *Deposición de $\text{PbI}_2$ en películas delgadas de perovskita*

Todo el yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) se preparó en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (25 °C). Se agitó una solución 1.0 M de  $\text{PbI}_2$  (Sigma Aldrich, 99%) en DMF (Anhidro, Sigma Aldrich, 99,8%) durante 0.5 h a 70 °C. Luego, se dejaron caer 80  $\mu\text{l}$  de esa solución sobre un sustrato limpio en un spin coater para rotar a 3000 rpm durante 40 s. La muestra de revestimiento se recoció a 70 °C durante 1 h en una placa caliente para obtener una película fina de yoduro de plomo compacta.

Las películas delgadas de  $\text{PbI}_2$  se prepararon mediante un tratamiento con IPA recubriendo 200  $\mu\text{l}$  de IPA (Anhidro, Sigma Aldrich, 99.5%) sobre la superficie húmeda de  $\text{PbI}_2$  antes de que terminara la rotación de 30 s. Luego, las muestras de  $\text{PbI}_2$  se trataron a 70 °C durante 1 h.

#### *Síntesis de la perovskita híbrida de dos pasos y deposición*

Se depositaron películas delgadas de perovskita (Fig.5.2),  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , mediante recubrimiento por spin-coating de soluciones de yoduro de metilamonio  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI,

Lumtec, 95%) y una mezcla de MAI con cloruro de metilamonio  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (MACl, Lumtec 95%) sobre las películas delgadas de  $\text{PbI}_2$  con una velocidad de rotación de 4000 rpm durante 10 s. Para el segundo paso se preparó una solución de 0.314 M de MAI:MACl en IPA se agitó durante 0.5 h a 70 °C. Los recubrimientos obtenidos se recocieron en una placa calefactora a 140 °C durante 30 min, lo que hizo que cambiaran de color amarillo a marrón oscuro.



Fig. 5.2 Esquema de deposición de  $\text{PbI}_2$  y perovskita por 2-pasos [26]

#### ***Deposición de capa de transporte de huecos (HTL) y contactos metálicos***

Se preparó una solución precursora de HTL disolviendo 60 mg de Spiro-OMeTAD (Lumtec, 97%) en 750  $\mu\text{l}$  de clorobenceno (Sigma Aldrich, 99,5%), junto con 21.8  $\mu\text{l}$  de 4-terbutilpiridina (Sigma Aldrich, 96%) y 13.4  $\mu\text{l}$  de solución de Li-TFSI (260 mg de Li-TFSI (Sigma Aldrich, 99,95%) en 500  $\mu\text{l}$  de acetonitrilo (Sigma Aldrich, 99%)). Se depositaron por spin-coating 80  $\mu\text{l}$  de la solución precursora de HTL en la parte superior de las películas de perovskita y se secó al aire durante 12 h. Finalmente, se depositaron películas de oro de 80 nm de espesor por evaporación térmica sobre Spiro-OMeTAD. La estructura de la celda solar fue: FTO/c- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, para las celdas de referencia.

#### ***Preparación de la capa ETL con composito $\text{TiO}_2$ mesoporoso + rGO-4***

La solución mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  y etanol (EtOH) se preparó como se describió anteriormente. Se preparó una dispersión de m $\text{TiO}_2$  dopada con grafeno (m $\text{TiO}_2$ +rGO-4) mezclando tinta de grafeno sonicada en una solución de m $\text{TiO}_2$  (1% en volumen) y agitando adicionalmente la dispersión durante la noche a 550 rpm. La tinta de grafeno se preparó

disolviendo 0.9 mg de rGO-4 en 1 ml de EtOH y se ultrasonizó por 1 h. La dispersión de mTiO<sub>2</sub>+rGO (100 µl) se depositó por spin-coating a 4000 rpm durante 30 s con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (25 °C) y luego se sinterizaron a 500 °C durante 30 min. La estructura de la celda solar fue: FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub>-rGO/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au.

### ***Preparación de la capa intermedia de GO (perovskita/GO/HTM)***

La dispersión de GO (GO-1 y GO-4) en clorobenceno (CB) se preparó dispersando 1 mg de polvo de GO con 1 ml de CB agitando durante 2 min, ultrasonizando durante 2 h, se dejó sedimentar por 1 h y se retiró el sobrenadante para su deposición. La concentración final de la dispersión es aproximadamente 0.1 mg/ml. La dispersión preparada se sometió a ultrasonidos durante 2 h antes del uso y se depositó por spin-coating a 2000 rpm por 20 s sobre la capa de perovskita con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (25 °C). La estructura de la celda solar fue: FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/GO/Spiro-OMeTAD/Au.

## **5.2.2 Elaboración de dispositivos por técnica de 1-paso**

### ***Preparación del sustrato y capa ETL***

Los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se lavaron con detergente líquido, agua desionizada, acetona y alcohol isopropílico (IPA) en un baño ultrasónico. Los sustratos se secaron al aire y se limpiaron con luz UV en un ProCleaner UV/Ozone durante 15 min.

La capa compuesta por óxido de titanio compacto (c-TiO<sub>2</sub>) y mesoporoso (m-TiO<sub>2</sub>) de aproximadamente 50 nm y 160 nm de espesor respectivamente, se prepararon mediante una solución de c-TiO<sub>2</sub> que fue obtenida a partir de un proceso de sol-gel, mezclando 20 ml de Isopropanol, 1.2 ml de isopropóxido de Titanio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, 97% Aldrich) y 0.4 ml de Ácido Clorhídrico (HCl) ultrasonizando por 20 min. El depósito de esta capa fue mediante la técnica de spin-coating a 3000 rpm por 30 s y tratada térmicamente a 450 °C por 30 min. La solución de m-TiO<sub>2</sub> fue elaborada a partir de pasta de TiO<sub>2</sub> (30NRD Titania Paste, Great Cell Solar) diluida en etanol (FERMONT ACS) en una relación en peso 1:5 (TiO<sub>2</sub>:EtOH). Esta capa fue depositada utilizando la técnica de spin-coating a 4000 rpm por 30 s, tratada térmicamente a 500 °C por 30 min para la obtención de la fase anatasa del óxido de titanio.

### *Síntesis de la perovskita híbrida de un paso y deposición*

La síntesis de la perovskita híbrida se realizó en condiciones ambientales de humedad  $\approx 30\%$  mezclando  $\text{PbI}_2$  (99.999%, Lumtec), MAI ( $\text{CH}_6\text{IN}$  99.5%, Lumtec), y DMSO (99.9%, Aldrich) en una relación molar 1:1:1, en 1 ml de dimetilformamida DMF (99.8%, Aldrich) y agitados por 1 h a 550 rpm sin temperatura.

La película de perovskita fue formada a partir del depósito de la solución con un espesor de aproximadamente 300 nm, bajo condiciones ambientales, sobre el sustrato conductor FTO ya con las capas de  $\text{TiO}_2$  compacto y mesoporoso previamente puestas, en donde, una vez cubierta toda la superficie se activada el spinner a 5000 rpm por 20 s, el antisolvente es depositado a los 10 s de iniciado el giro, al finalizar el sustrato es tratado térmicamente a  $100^\circ\text{C}$  por 2 min (Fig. 5.3).

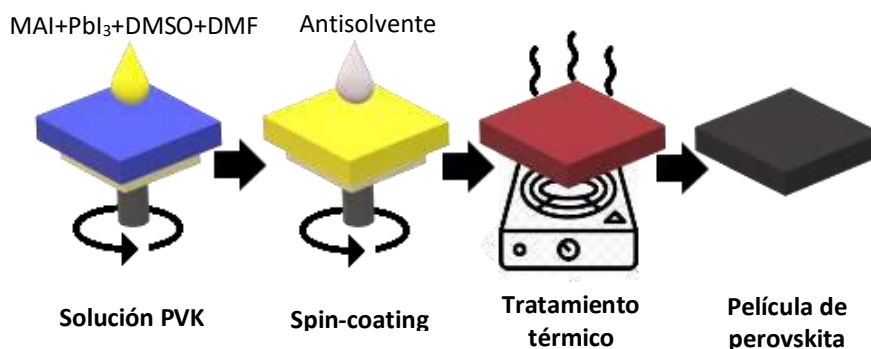


Fig. 5.3 Esquema de deposición de perovskita y antisolvente por 1-paso [27]

### *Deposición de capa HTL y contactos metálicos*

Después del depósito de la perovskita  $\text{MAPbI}_3$ , los sustratos fueron enfriados a temperatura ambiente y preparados para el depósito de la capa HTL compuesta por la solución de Spiro-OMeTAD. Esta solución se forma a partir de la mezcla de 60 mg de Spiro-OMeTAD (99%, Aldrich), 750  $\mu\text{l}$  de clorobenceno (99.9%, Aldrich), 21.8  $\mu\text{l}$  de 4-tert-butilpiridina (96%, Aldrich) y 13.4  $\mu\text{l}$  de una solución a 1.81 M de Li-TFSI (99.95%, Aldrich) disuelto en acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$  99.5%, Aldrich). La solución resultante fue depositada por la técnica de spin-coating sobre la capa de perovskita a 2500 rpm por 30 s.

Una vez depositada la capa de Spiro-OMeTAD ( $\sim 230$  nm de espesor) se procedió a limpiar el sustrato y prepararlo para el depósito del oro (Au) que funcionará como el ánodo dentro



del dispositivo. El oro es depositado por evaporación con un espesor de ~90 nm al alto vacío ( $\sim 2.6 \times 10^{-5}$  Torr). La estructura de la celda solar fue: FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au, para las celdas de referencia.

**Preparación de la capa intermedia de rGO (perovskita/rGO/HTM)**

La dispersión de rGO (rGO-1 y rGO-4) en clorobenceno (CB) se preparó dispersando 1 mg de polvo de GO con 1 ml de CB agitando durante 2 min, ultrasonizando durante 1 h y filtrando con un filtro de 450 nm. La dispersión preparada se sometió a ultrasonidos durante 2 h antes del uso y se infiltró 100 µl de la solución por 30 s sobre la capa de perovskita y posteriormente se rotó por spin-coating a 6000 rpm por 30 s bajo condiciones ambientales. Finalmente, se realizó tratamiento térmico a 100 °C por 5 min en una placa calefactora bajo condiciones ambientales. La estructura de la celda solar fue: FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/rGO/Spiro-OMeTAD/Au.

**Preparación de la capa HTL con P3HT y composito P3HT-rGO-4**

Para la preparación del composito P3HT-rGO4 se siguió el procedimiento descrito en la sección de experimentación del capítulo 4. Para la aplicación del P3HT prístino como HTM (~87 nm de espesor), se preparó una solución de 20 mg de P3HT en 1 ml de CB y se dejó agitando a por toda la noche a 40 °C. Se tomaron 100 µl de la solución resultante y se depositaron por spin-coating a 1000 rpm por 60 s sobre la capa de perovskita, luego, se realizó un tratamiento térmico de a 100°C por 20 min en una placa calefactora bajo condiciones ambientales. Para los depósitos sobre perovskita del composito P3HT-rGO-4 como HTM (~200 nm de espesor) se hicieron variaciones de giro a 1000, 2000 y 3000 rpm durante 60 s por spin-coating seguido de un tratamiento térmico a 100 °C por 20 min en una placa calefactora bajo condiciones ambientales. La estructura de las celdas solares fue: FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/P3HT/Au y FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/perovskita/P3HT-rGO-4/Au.

Tabla 1. Resumen de los lotes de dispositivos fabricados para técnica de 2-pasos y 1-paso.

Técnica	Configuración
PSC con 2-pasos	A. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au (Referencia)
	B. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> +rGO/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au
	C. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/GO-1/Spiro-OMeTAD/Au
	D. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/GO-4/Spiro-OMeTAD/Au

PSC con 1-paso	E. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au (Referencia)
	F. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-1/Spiro-OMeTAD/Au
	G. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-4/Spiro-OMeTAD/Au
	H. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/P3HT/Au
	I. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/P3HT-rGO-4/Au

### 5.3 Caracterización de las celdas solares de perovskita

La eficiencia de conversión de las celdas solares, por sus siglas en inglés *power conversion efficiency* (PCE) o  $\eta$  y es definida por la ecuación 2.3 del capítulo 2,  $\eta = \frac{J_{max}V_{max}}{P_i} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_i}$ .

Las curvas de densidad de fotocorriente-voltaje (J-V) de las PSC fueron medidas en oscuridad y bajo iluminación utilizando un simulador solar (Oriel 81,174 Sol3A Class AAA, 450W) y equipado con un medidor de fuente Keithley 2400 10A (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH) como adquirente de datos. La intensidad de la luz se calibró (según el estándar AM 1.5 g) con una celda de referencia Newport Silicio monocristalino para lograr una intensidad de 100 mW/cm<sup>2</sup>, lo equivalente a 1 sol. Se utilizó una máscara de sombra negra entre la muestra de la celda solar y el simulador para permitir un área de celda activa de 0.1 cm<sup>2</sup>. Las celdas solares se pre-iluminaron por 30 sg antes de iniciar su medición (30 sg más). Para su monitoreo, las PSC se almacenaron bajo oscuridad en condiciones ambientales.

La eficiencia cuántica externa (EQE) es un cociente entre el número de portadores de carga recolectados de una celda solar y el número de fotones que inciden sobre el área activa del dispositivo, a una longitud de onda dada. De esta forma, una EQE de 100 significa que cada fotón incidente contribuye con un portador de carga a la corriente fotogenerada. El principio de la medición de EQE se basa en iluminar la celda solar con luz monocromática y medir la corriente eléctrica que genera el dispositivo (número de portadores fotogenerados). Al variar la frecuencia de la luz se obtiene una curva de corriente como función de la longitud de onda. El área bajo esta curva representa el número total de portadores creados por el dispositivo bajo un espectro completo de iluminación (normalmente de 300-1100nm). En otras palabras, la integración de la curva de EQE da una estimación de la densidad de corriente de corto circuito de la celda. El valor esperado de  $J_{sc}$  bajo condiciones estándar (voltaje de polarización cero y espectro solar AM1.5) se obtiene de integrar la EQE( $\lambda$ ) sobre el rango

espectral de la respuesta del dispositivo bajo análisis, definida por la ecuación 2.1 del capítulo

$$2, J_{sc} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_f * EQE(abs) d\lambda.$$

Para obtener el flujo de fotones,  $\phi_f$  (1/s.cm<sup>2</sup>.nm), y poder determinar la densidad de corriente integrada ( $J_{sc}$ ), se tomaron los datos de la irradiancia espectral total global ( $P_e$ , W/m<sup>2</sup>.nm) del sol de acuerdo con el espectro de referencia AM 1.5 g de la base de datos de la NREL [28], Tablas ASTM G173-03. Los cálculos resultantes se muestran en la Fig. 5.4.

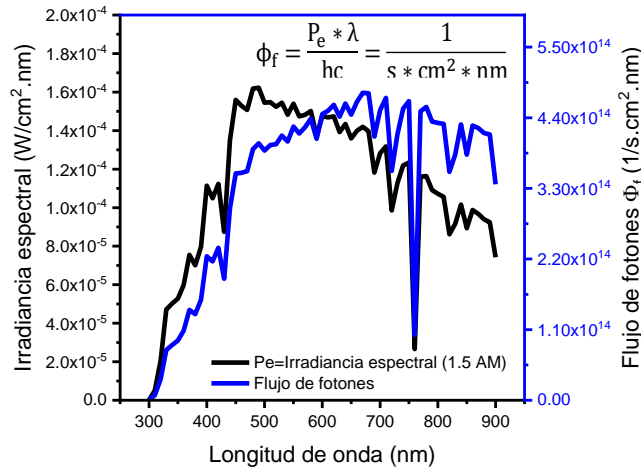


Fig. 5.4 Irradiancia espectral del sol ( $P_e$ ) y flujo de fotones calculados ( $\phi_f$ ) para un rango de longitud de onda de 300 a 900 nm.

Las mediciones de EQE fueron realizadas con un sistema preconfigurado (Oriel QEPVSI-b). El sistema emplea como fuente de luz una lámpara de Xe de 300 W, la cual es colimada y enfocada mediante un sistema de lentes. El equipo realmente mide la Respuesta Espectral (RE, A/W) que prácticamente es cuanta corriente genera el dispositivo por unidad de potencia de luz incidente; la medición del espectro se realiza en pasos de 10 nm, con un tiempo por paso de 10 s. Esto permite suponer que el flujo de fotones permanece constante a lo largo de todas las mediciones, dando confiabilidad al sistema frente a fluctuaciones en la línea de tensión que alimenta a la lámpara de Xe. La eficiencia cuántica externa de la celda solar de perovskita se calculó como:

$$EQE(abs) = \frac{RE \left[ \frac{A}{W} \right]}{\lambda [nm]} * 1240 \left[ \frac{W \cdot nm}{A} \right] \quad (5.1)$$

## 5.4 Resultados y discusión

### 5.4.1 Composito TiO<sub>2</sub> mesoporoso + rGO como capa transporte de electrones

La Fig. 5.5 (a) muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente versus voltaje aplicado (J-V) de las celdas solares, basadas en las películas delgadas de perovskita por 2-pasos, preparadas con estructura estándar (Dispositivo A) y con rGO en la capa ETL de TiO<sub>2</sub> mesoporoso (Dispositivo B) en condiciones con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (25 °C). Los parámetros eléctricos de los dos tipos de PSC se resumen en la Tabla 2 con los valores estadísticos sobre 6 muestras de celdas. Observamos el aumento de todos los parámetros fotovoltaicos, voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de fotocorriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión de energía (PCE) de los dispositivos con la adición de rGO en la capa de m-TiO<sub>2</sub>: el  $V_{oc}$  promedio de los dispositivos aumentan de 0.91 V a 0.92 V,  $J_{sc}$  de 14.95 a 16.47 mA/cm<sup>2</sup>, FF de 51.5 a 60 %, lo que lleva al aumento de la eficiencia de 7.20 a 9.16%. Al mismo tiempo, la resistencia en serie ( $R_s$  a  $V_{oc}$ ) disminuye en promedio de 171.3 a 80.03  $\Omega$ , mientras que la resistencia en paralelo ( $R_p$  a  $I_{sc}$ ) aumenta en los mismos dispositivos de 48,562 a 57,092  $\Omega$  para los dispositivos A y B respectivamente. La Tabla 2 destaca la baja desviación de los datos fotovoltaicos en la celda solar con mTiO<sub>2</sub>+rGO, lo que sugiere una alta reproducibilidad de la capa de transporte de electrones mesoporosa con la adición de una pequeña cantidad de rGO (1% en volumen).

La estabilidad de nuestras celdas solares de perovskita se controló durante 6 semanas almacenadas en condiciones ambientales. La Fig. 5.5 (b-e) muestra los parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento para los dispositivos A como referencia y dispositivo B con el composito m-TiO<sub>2</sub>+rGO como ETL. Todos los valores de la Fig. 5.5 (b-e) fueron promedios sobre 3 muestras de celdas solares. La Tabla 3 resume los parámetros eléctricos de los dos tipos de PSC a 35 días de almacenamiento. Se observa que los dispositivos con el composito m-TiO<sub>2</sub>+rGO como ETL conservan aproximadamente más del 100% de su eficiencia inicial después de 35 días de almacenamiento, y los fabricados con solo con m-TiO<sub>2</sub> retienen aproximadamente el 96% de su eficiencia inicial después del mismo período de almacenamiento.

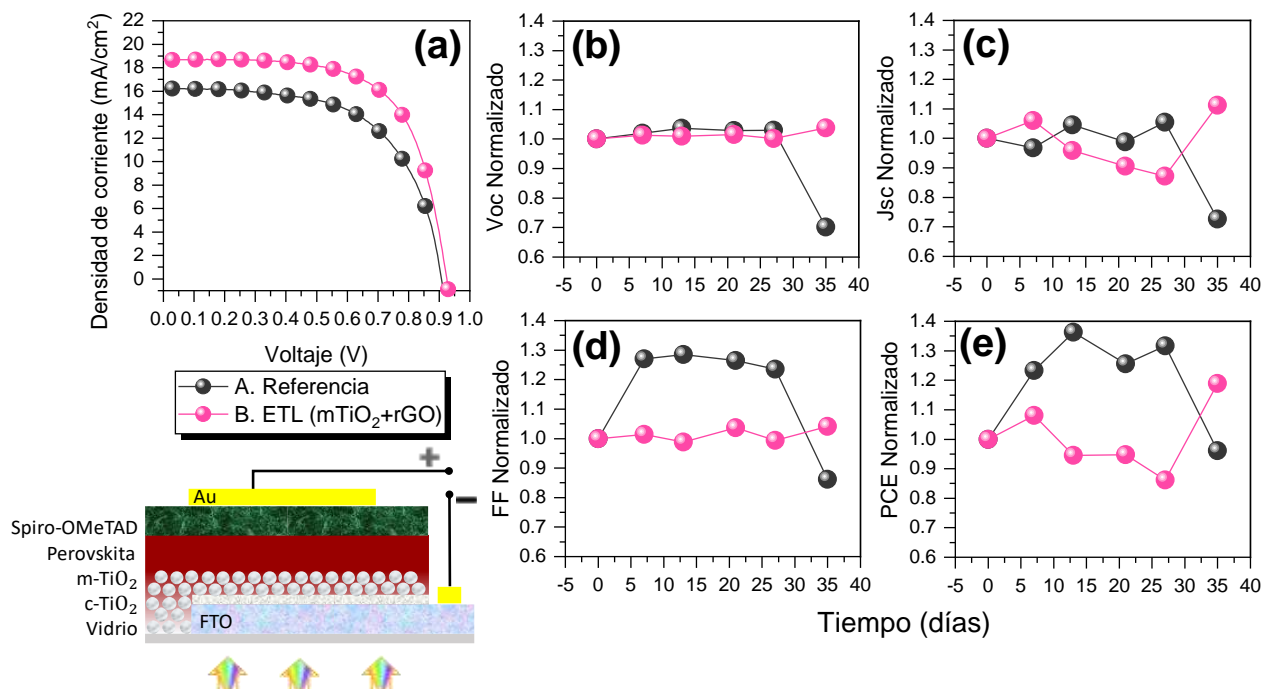


Fig. 5.5 (a) Curvas de densidad de corriente-voltaje (J–V); (b–e) parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo 0 de almacenamiento de las celdas solares. Los dispositivos se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) del 35 al 65% a temperatura ambiente de 23 a 27 °C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas.

Tabla 2. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (2-pasos) con m-TiO<sub>2</sub> con y sin rGO como ETL a 0 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 6 celdas.

Tiempo (0 días)					
PSC	Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
A	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.917 ±0.009 (0.925)	14.95±1.4 (16.19)	51.5±17 (61.91)	7.20±2.8 (8.93)
B	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> +rGO/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.920±0.003 (0.924)	16.47±1.8 (18.66)	59.9±5.2 (65.9)	9.16±1.91 (11.36)

Tabla 3. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (2-pasos) con m-TiO<sub>2</sub> con y sin rGO como ETL a 35 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 3 celdas.

Tiempo (35 días)					
PSC	Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
A	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.643 ±0.55 (0.972)	10.85±9.74 (18.86)	44.4±38.6 (70)	6.93±6.11 (11.59)
B	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> +rGO/perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.954±0.0195 (0.975)	18.32±2.13 (20.79)	62.43±3.9 (67)	10.89±1.17 (12.08)

Las posiciones de los niveles de energía, es decir, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) se estimó de  $-4.94$  eV y  $-4.29$  eV respectivamente, por debajo del nivel de vacío, mediante un análisis Mott-Schottky (Apéndice E); los cuales son consistentes con los informes reportados [8, 29]. Para mostrar claramente la vía de transferencia de carga, el diagrama de bandas de energía de FTO,  $\text{TiO}_2$ , rGO, perovskita y HTM se dibujó con base a sus niveles de energía LUMO y HOMO y función de trabajo de acuerdo con la literatura [8,29]: función de trabajo de FTO ( $-4.5$  eV), el nivel LUMO de rGO ( $-4.3$  eV),  $\text{TiO}_2$  ( $-4.0$  eV), perovskita ( $-3.93$  eV), el nivel HOMO de HTM (spiro-OMeTAD,  $-5.22$  eV) (Fig. 5.6). Debido al menor nivel de energía de rGO en comparación con la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ , los electrones fotoexcitados de  $\text{TiO}_2$  y perovskita pudieron transferirse a rGO. Por lo tanto, las celdas solares de perovskita basadas en composito rGO+m- $\text{TiO}_2$  proporcionaron mejores propiedades de transporte y recolección de carga. Cabe destacar que la inserción de rGO+m- $\text{TiO}_2$  en el dispositivo B sugirieron una mejora notable en el  $J_{sc}$  promedio (+ 10%), FF promedio (+ 16%) y por lo tanto la PCE (+ 27%) con respecto a la PSC de referencia. Así también, aumenta la durabilidad de la PSC debido a la extracción de carga mejorada en la interfaz  $\text{TiO}_2$ /perovskita, lo que retarda la degradación de perovskita.

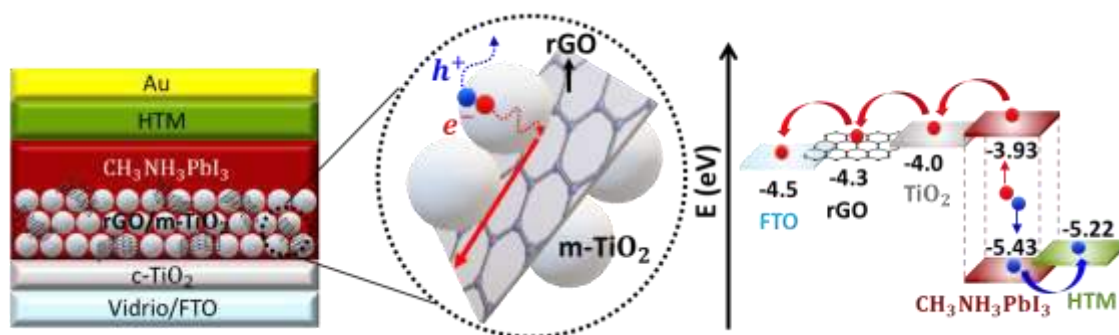


Fig. 5.6 Diagrama de celdas solares de perovskita basadas en compositos rGO+m- $\text{TiO}_2$

### 5.4.2 Capa intermedia de GO en la interfaz de perovskita y capa transporte de huecos

La Fig. 5.7 (a) muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente versus voltaje aplicado (J-V) de las celdas solares, basadas en las películas delgadas de perovskita por 2-pasos, preparadas con estructura estándar (Dispositivo A), y, con GO-1 (38.3 at% de oxígeno) y GO-4 (35 at% de oxígeno) como capa intermedia entre la capa de perovskita y HTM (Dispositivo C y D respectivamente) en condiciones con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (25 °C). Los parámetros eléctricos de los tres tipos de PSC se resumen en la Tabla 4 con los valores estadísticos sobre 6 muestras de celdas. No se observa alguna mejora significativa de los parámetros fotovoltaicos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y PCE en tiempo 0 de los dispositivos con la adición de GO como capa intermedia. Esto debido al aumento en la resistencia en serie,  $R_s$ , que se generó al incorporar una capa más en el dispositivo, las cuales fueron en promedio:  $69.71 \pm 8.5 \Omega$  (aumentó un 37%) y  $104.81 \pm 59.5 \Omega$  (aumentó un 100%) para los dispositivos C y D respectivamente, comparado con el dispositivo de referencia (sin GO)  $50.7 \pm 2.96 \Omega$ ; y, por lo tanto, una disminución de la resistencia  $R_p$  para los dispositivos con GO. La Tabla 4 destaca una alta desviación de los datos fotovoltaicos en la celda solar incorporando GO, lo que sugiere una baja reproducibilidad. Sin embargo, de los 2 óxidos de grafeno, el dispositivo con GO-1 presentó menos  $R_s$  comparado con GO-4; esta observación podría atribuirse a dos razones. Primero, una película de GO más delgada tendría una resistencia en serie de dispositivos más pequeña, por lo que se sugiere que GO-1 al presentar mayor contenido de oxígeno no presentó una buena dispersión en el solvente no polar (clorobenceno) pudiendo provocar una película más delgada comparada con GO-4, que presenta el menor contenido de oxígeno por lo tanto su dispersión mejora en el solvente no polar, aumentando probablemente su espesor. En segundo lugar, una película de GO más delgada ayudaría a minimizar la recombinación del portador. Como resultado, se puede observar mejores  $J_{sc}$  y FF con GO-1 que con GO-4.

Los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las mismas muestras de celdas solares de la Fig. 5.7 (a) se muestran en la Fig. 5.7 (b), se observa una ligera mejora en el rendimiento del dispositivo C. Se ha observado una pequeña caída entre 400 y 420 nm en estas curvas EQE para todos los dispositivos, lo que debería estar relacionado con un exceso de yoduro de plomo sin reaccionar [26]. El espectro EQE del dispositivo basado en GO-1 demostró un



perfil similar al del dispositivo de referencia, con una respuesta espectral que se acercó a ~70% del valor de EQE en sólo una región del espectro cercano a 460 nm. Ambos dispositivos (A y C) disminuye su valor máximo de EQE en un 30% hasta 750 nm. Mientras que el dispositivo D mantiene casi constante su valor máximo de EQE (~43%) en un rango más amplio del espectro. Curiosamente, la intensidad de EQE en el rango de 700-800 nm se mejoró ligeramente con GO-1 como capa intermedia. Finalmente, las  $J_{sc}$  integradas obtenidas de los espectros EQE son  $13.74 \text{ mA/cm}^2$ ,  $14.13 \text{ mA/cm}^2$  y  $9.35 \text{ mA/cm}^2$  para los dispositivos A, C y D respectivamente, que son menores que los valores obtenidos de curvas J-V:  $20.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20.9 \text{ mA/cm}^2$  y  $18.52 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente. Esta gran diferencia se ha atribuido a múltiples factores, entre ellas, que el espectro de luz de la fuente es diferente en los equipos J-V y EQE [30]. El AM 1.5 utilizado en el sistema EQE es un dato estándar, pero en el caso de un simulador solar esto se simula con una lámpara de xenón. Por tanto, es muy posible tener valores diferentes en ambos sistemas.

A pesar de que en tiempo 0 no existe mejora general de los parámetros fotovoltaicos de las PSC de referencia, la inserción de GO (dispositivo C) tiene efectos beneficiosos sobre la estabilidad del dispositivo. La Fig. 5.7 (c-f) muestra los parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento para los dispositivos A como referencia y dispositivo C con el GO-1 como capa intermedia. Todos los valores de la Fig. 5.7 (b-e) fueron promedios sobre 3 muestras de celdas solares. La Tabla 5 resume los parámetros eléctricos de los dos tipos de PSC a 62 días de almacenamiento. Se observa que los dispositivos con el GO-1 como capa intermedia conservan aproximadamente más del 91% de su eficiencia inicial después de 62 días de almacenamiento, y los fabricados sin GO-1 aproximadamente el 85% de su eficiencia inicial después del mismo período de almacenamiento.

Como era de esperarse, la capa intermedia de GO evita la degradación de la perovskita debido a que en condiciones ambientales que es más rápida en ausencia de GO, lo que mejora la inyección del hueco en la interfaz perovskita/HTM, retardando la degradación de perovskita. De acuerdo con la literatura [11,12], GO no presenta algún tipo de reacción sobre la capa de perovskita, los átomos de oxígeno en el GO se conectan con los átomos de Pb insaturados de la perovskita, pasivando parcialmente los estados de defecto de la superficie, mientras que

las hojas de GO proporcionan una base para favorecer la adhesión entre la spiro-OMeTAD y la superficie de la perovskita, prolongando así la estabilidad de los dispositivos.

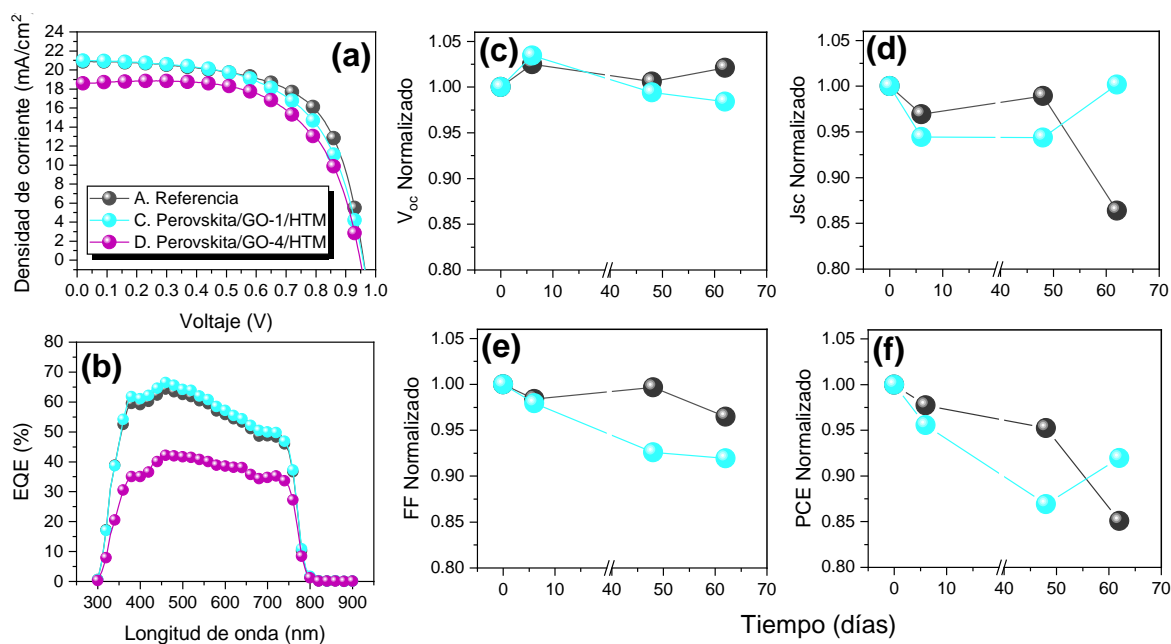


Fig. 5.7 Curvas de densidad de corriente-voltaje (J–V); (b) espectros de eficiencia cuántica externa (EQE); (c–f) parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo 0 de almacenamiento de las celdas solares. Los dispositivos se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) del 35 al 65% a temperatura ambiente de 23 a 27 °C. Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas.

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (2-pasos) con GO-1 y GO-4 como capa intermedia a 0 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 6 celdas.

Tiempo (0 días)					
PSC	Estructura	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
A	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.961 ±0.009 (0.973)	19.83±0.71 (20.8)	64.9±0.98 (66.24)	12.38±0.32 (12.84)
C	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/GO-1/Spiro-OMeTAD/Au	0.930±0.019 (0.956)	16.98±2.84 (20.9)	63.10±4.3 (67.68)	9.92±1.40 (12.05)
D	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/GO-4/Spiro-OMeTAD/Au	0.768±0.33 (0.947)	14.39±4.06 (18.52)	53.27±11.0 (63.03)	6.05±3.70 (11.06)

Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (2-pasos) con GO-1 como capa intermedia a 62 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 3 celdas.

		Tiempo (62 días)			
PSC	Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
A	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.981 ±0.011 (0.993)	17.13±1.76 (19.06)	62.7±1.11 (63.9)	10.54±1.04 (11.7)
C	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/GO-1 Spiro-OMeTAD/Au	0.915±0.012 (0.930)	17.01±1.14 (18.3)	58.02±0.60 (58.7)	9.04±0.67 (9.78)

### 5.4.3 Capa intermedia de rGO en la interfaz de perovskita y capa transporte de huecos

La Fig. 5.8 (a) muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente versus voltaje aplicado (J-V) de las celdas solares, basadas en las películas delgadas de perovskita por 1-paso, preparadas con estructura estándar (Dispositivo E), y, con rGO-1 (26.8 at% de oxígeno) y rGO-4 (14.5 at% de oxígeno) como capa intermedia entre la capa de perovskita y HTM (Dispositivo F y G respectivamente) en condiciones ambientales a una temperatura ambiente de ~25 °C y una humedad relativa (RH) del ~60%. Los parámetros eléctricos de los tres tipos de PSC se resumen en la Tabla 6 con los valores estadísticos sobre 6 muestras de celdas. Observamos que los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos G comparados con los referencia son muy similares (dispositivo E), aunque cabe destacar que la inserción de rGO-4 como capa intermedia en el dispositivo G sugiere una mejora en el  $J_{sc}$  (+3%) con respecto a la PSC de referencia y rGO-1 como capa intermedia. Al mismo tiempo, la resistencia en paralelo ( $R_p$  a  $I_{sc}$ ) aumenta en promedio de 10,982 a 17,280  $\Omega$ , mientras que la resistencia en serie disminuye ligeramente en promedio de 39.49 a 37.54  $\Omega$  para los dispositivos E y G respectivamente. Por otra parte, se observa que el rGO-1, con el mayor contenido de oxígeno, como capa intermedia, no favoreció al inicio los parámetros fotovoltaicos, de hecho, todos los parámetros disminuyen impactando principalmente en el FF y por lo tanto una PCE menor que dispositivos E y G. Así mismo, estos dispositivos presentan la resistencia en serie más alta en promedio de 48.46  $\Omega$ . La Tabla 6 también destaca la baja desviación de los datos fotovoltaicos en la celda solar con rGO-4 como capa intermedia, lo que sugiere una alta reproducibilidad de la capa de transporte de huecos con la adición de una delgada capa de rGO-4 como capa modificadora. Por el contrario, el dispositivo con rGO-1 como capa intermedia presenta una alta desviación de los datos fotovoltaicos. Una posible explicación

para esto es el grado de dispersión que presentó cada rGO en el solvente no polar clorobenceno, como se discutió en el capítulo anterior, se observó una buena correlación entre el grado de reducción de los productos rGO y el grado de dispersión en un solvente no polar. Los rGO con un mayor grado de reducción, es decir, con menor contenido de oxígeno presentaron una buena dispersión en clorobenceno. Por lo tanto, esto se mira reflejado en la homogeneidad de la capa intermedia sobre perovskita y en desviación de los parámetros fotovoltaicos.

La estabilidad de nuestras celdas solares de perovskita se controló durante 4 semanas almacenadas en condiciones ambientales. La Fig. 5.8 (b-e) muestra los parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento para los dispositivos E como referencia, dispositivo F con el rGO-1 y dispositivo G con el rGO-4 como capa intermedia. Todos los valores de la Fig. 5.8 (b-e) fueron promedios sobre 6 muestras de celdas solares. La Tabla 7 resume los parámetros eléctricos de los dos tipos de PSC a 28 días de almacenamiento. Se observa que los dispositivos con rGO-4 como capa intermedia conservan el 87% de su eficiencia inicial, bastante similar a los dispositivos de referencia; mientras que los dispositivos con rGO-1 como capa intermedia conservan un porcentaje menor de su PCE inicial del 82%. El óxido de grafeno reducido por ser un material hidrofóbico demostró ser benéfico para retener el tiempo de degradación de la perovskita por efectos de humedad, además por su mejores propiedades eléctricas comparado con rGO-1, rGO-4 favoreció la extracción de carga de las capas de perovskita.

Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (1-paso) con rGO-1 y rGO-4 como capa intermedia a 0 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 6 celdas.

Tiempo (0 días)					
PSC	Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
E	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.998 ±0.009 (1.00)	22.56±0.28 (22.87)	72.81±1.35 (73.98)	16.41±0.51 (16.90)
F	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-1/Spiro-OMeTAD/Au	0.987±0.046 (1.02)	22.66±1.45 (23.53)	65.85±9.90 (71.04)	14.82±2.94 (17.18)
G	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-4/Spiro-OMeTAD/Au	0.998±0.009 (1.00)	23.35±0.35 (23.72)	70.04±1.07 (71.14)	16.32±0.52 (16.94)

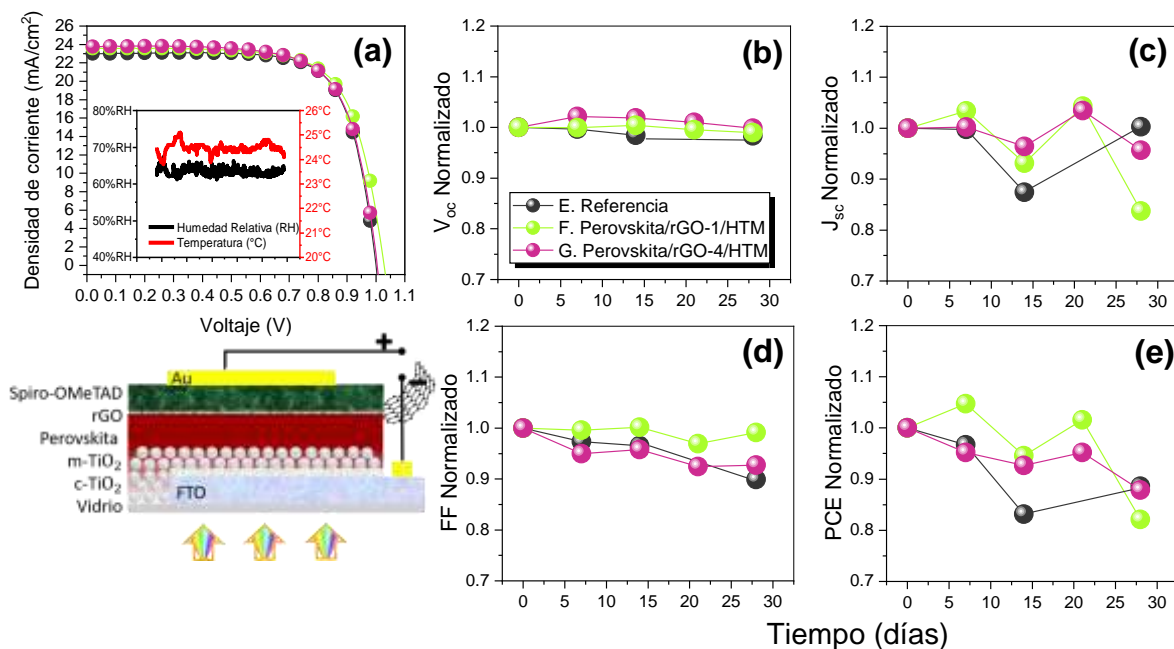


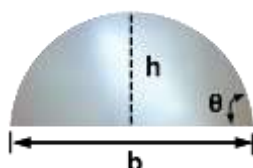
Fig. 5.8 (a) Curvas de densidad de corriente-voltaje (J–V); (b–e) parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo 0 de almacenamiento de las celdas solares. Inset en (a), los dispositivos se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) del 35 al 65% a temperatura ambiente de 23 a 27 °C . Los valores normalizados fueron promedios sobre 6 muestras de celdas.

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $CH_3NH_3PbI_3$  (1-paso) con rGO-1 y rGO-4 como capa intermedia a 28 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 6 celdas.

Tiempo (28 días)					
PSC	Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
E	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.981 ±0.012 (1.00)	22.63±0.39 (22.87)	65.45±0.33 (65.84)	14.54±0.14 (14.70)
F	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-1/Spiro-OMeTAD/Au	0.985±0.017 (1.00)	18.97±4.82 (23.15)	65.26±1.76 (67.29)	12.17±2.95 (14.69)
G	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/rGO-4/Spiro-OMeTAD/Au	0.987±0.013 (1.00)	22.33±1.63 (23.71)	64.93±0.55 (65.59)	14.34±1.27 (15.61)

La humectabilidad de la superficie de la interfaz entre la solución HTL y la perovskita es un factor importante para el proceso de recubrimiento en solución [11,24]. En la interfaz de perovskita y HTL, la solución de HTL, incluidos spiro-OMeTAD, Li-TFSI, TBP y clorobenceno, no se puede esparcir inmediatamente, debido a la gran diferencia de polaridades con la perovskita [24], formando ángulos de contacto entre perovskita y HTL.

Se midieron los ángulos de contacto de las gotas de solución de spiro-OMeTAD en la superficie de diferentes recubrimientos de perovskita usando una cámara convencional de 12 megapíxeles equipada con una lente macro 15x (BINDEN). Específicamente, se depositaron 10  $\mu\text{l}$  de spiro-OMeTAD sobre la superficie de una película de  $\text{MAPbI}_3$  sin capa de rGO y con capa de rGO y se tomó la imagen transversal de la gota de agua con la cámara. La forma de la gota se puede considerar como un casquete esférico (ver el siguiente esquema) con  $r$  como el radio de la esfera completa (no se muestra). La base ( $b$ ) y la altura ( $h$ ) de la gota se pudieron medir utilizando el software ImageJ con un promedio de 4 mediciones. El ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la gota de agua y la superficie de la muestra de película se calculó utilizando la siguiente ecuación:



$$\text{radio } (r) = \frac{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + h^2}{2h} \quad (5.2)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\frac{b}{2}}{r - h}\right) \quad (5.3)$$

Las Fig. 5.9 (b-c) y (a) comparan las imágenes ópticas del ángulo de contacto de las películas de perovskita con y sin la capa intermedia rGO respectivamente. El ángulo de contacto disminuye de  $18.12^\circ$  a  $14.42^\circ$  (-20%) después de depositar una capa de rGO-4, mientras que el ángulo de contacto aumenta de  $18.12^\circ$  a  $19.65^\circ$  (+8.4%) después de depositar una capa de rGO-1. Esto confirma que una capa de óxido de grafeno con mayor grado de reducción sobre la perovskita mejora eficazmente la capacidad de propagación de HTL, lo que beneficiaría el contacto entre perovskita y HTL.

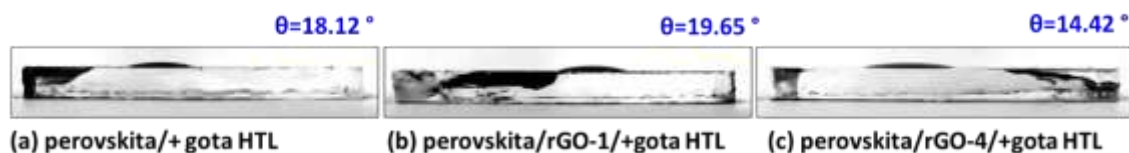


Fig. 5.9 Ángulo de contacto de la gota de spiro-OMeTAD sobre las películas delgadas de perovskita sin rGO (a) y con (b) rGO-1 y (c) rGO-4.

Para confirmar que el óxido de grafeno reducido si estaba presente sobre la superficie de perovskita, se hicieron análisis FT-IR utilizando un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FT-IR/ATR) (Perkin Elmer LR64912C) para obtener los espectros FT-IR de la superficie de perovskita en el rango de  $4000-650\text{ cm}^{-1}$ . Las Fig. 5.10 (c y e) y (a) comparan los espectros FT-IR de las películas de perovskita con y sin la capa intermedia de rGO respectivamente; los espectros de los polvos de rGO-1 y rGO-4 se incluyen para fines de comparación (Fig. 5.10 b y d). Se puede observar la aparición de nuevos picos en las películas de perovskita que tienen capa intermedia de rGO a  $\sim 1250$  y  $\sim 1145\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a grupos epóxidos presentes en el plano basal de los óxidos de grafeno reducido. De acuerdo con estudios teóricos basados en la teoría funcional de densidad (DFT) sobre la interfaz entre el óxido de grafeno y la perovskita orgánico-inorgánica  $\text{MAPbI}_3$  [12], los grupos epóxido ( $-\text{O}-$ ) en GO tienden a repeler los átomos de yodo (I) y a atraer a los átomos de plomo (Pb) para formar enlaces iónicos ( $\text{Pb}-\text{O}$ ) a medida que la distancia entre ellos se hace menor (Fig. 5.11 a).

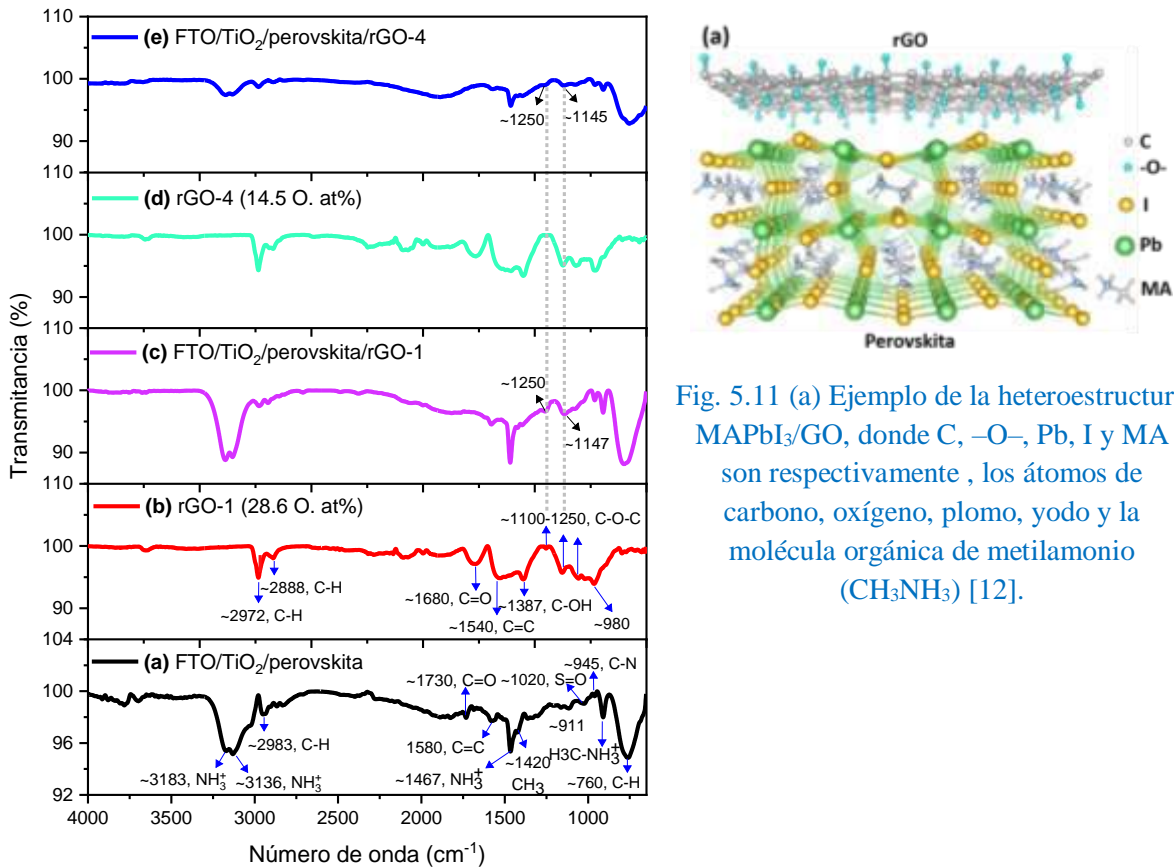


Fig. 5.11 (a) Ejemplo de la heteroestructura  $\text{MAPbI}_3/\text{GO}$ , donde C,  $-\text{O}-$ , Pb, I y MA son respectivamente, los átomos de carbono, oxígeno, plomo, yodo y la molécula orgánica de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) [12].

Fig. 5.10 Espectros FT-IR de películas de perovskita sin rGO (a), polvo de rGO-1 (b), perovskita con capa rGO-1 (c), polvo de rGO-4 (d), perovskita con capa de rGO-4 (e).



#### 5.4.4 Composito P3HT-rGO-4 como material transportador de huecos.

A pesar de la alta eficiencia, existen algunos problemas para las celdas solares de perovskita que discutimos en el capítulo de antecedentes. Un inconveniente importante es que el material de transporte de huecos comúnmente utilizado (spiro-OMeTAD) es caro y la cantidad en mg utilizada es alta, comparado con P3HT. Para evaluar el costo de producción que implica fabricar un sustrato de área  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  integrado por 3 celdas solares de perovskita en nuestro laboratorio con la técnica de 1-paso, se realizó un estudio de costo de materiales utilizados por cada capa de la celda solar con spiro-OMeTAD y se comparó con el P3HT como HTM. Así mismo se incluye un estudio comparativo de celdas solares de perovskita con contactos de oro de sigma aldrich y joyería.

Para entrar en contexto, el esquema de la Fig. 5.11 ilustra el procedimiento de fabricación de las celdas solares de perovskita. El primero paso (1) consiste en el lavado y grabado del sustrato FTO (óxido de estaño dopado con flúor), el paso (2) lo integra la deposición de las capas de transporte de electrones integrada por los materiales dióxido de titanio compacto (c-TiO<sub>2</sub>) y dióxido de titanio mesoporoso (m-TiO<sub>2</sub>), el paso (3) consiste en la deposición de la capa absorbadora en nuestro caso perovskita (MAPbI<sub>3</sub>), el paso (4) lo incluye la deposición de la capa de transporte de huecos integrada por el material spiro-OMeTAD y por último el paso (5) consiste en la evaporación de contactos de oro.

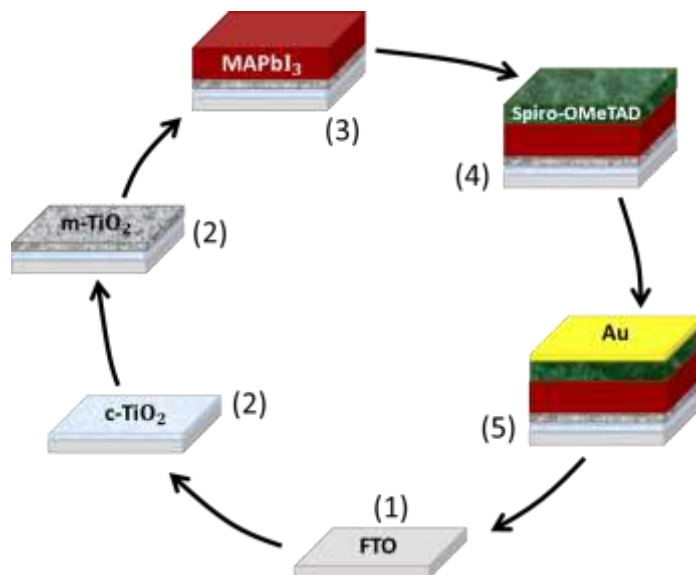


Fig. 5.11 Esquema del procedimiento de fabricación de celdas solares de perovskita por 1-paso

La Fig. 5.12 ilustra el costo de producción por capa de un sustrato con área de  $6.25 \text{ cm}^2$  constituido por 3 celdas solares de perovskita en pesos mexicanos/área del sustrato ( $\$/\text{cm}^2$ ). En las Fig. 5.12 (a) y (b) se compara los costos de producción utilizando contactos de oro de pureza de  $\geq 99.9\%$  (sigma aldrich) y pureza de  $\sim 75\%$  (joyería) respectivamente. Utilizando contactos de oro de sigma aldrich el costo total del sustrato es de  $21.4 \text{ \$/cm}^2$ , mientras que utilizando contactos de oro de joyería es de  $13.4 \text{ \$/cm}^2$ , es decir, disminuye un  $\sim 38\%$  el costo total de producción. También se observa que la capa de transporte de huecos (spiro-OMeTAD) es uno de los materiales que mayor costo contribuye en la producción de las celdas solares. Ahora bien, si comparamos la Fig. 5.12 (b) con la (c) el costo de producción disminuye un  $\sim 25\%$  al reemplazar el spiro-OMeTAD por el P3HT como material transporte de huecos, de  $13.3 \text{ \$/cm}^2$  a  $9.9 \text{ \$/cm}^2$  respectivamente. A pesar de que P3HT no es más económico que spiro-OMeTAD, debido a que 1 mg de P3HT cuesta  $\$13.86$  y  $\$7.00$  de la marca sigma aldrich y Lumtec respectivamente, mientras que 1 mg de spiro-OMeTAD puede costar  $\$6.55$ , el impacto económico se refleja en la cantidad en mg a utilizar para la fabricación de la HTL, ya que se requiere un  $60\%$  menos material con P3HT que con spiro lo que disminuye el costo total del sustrato. Además, que el P3HT sólo necesita clorobenceno como solvente, mientras que spiro-OMeTAD requiere de Li-TFSI, 4-Terbutilpiridina y clorobenceno para la solución. De igual forma la capa HTL, aún con P3HT, es uno de los materiales que mayor costo contribuye en la producción de las celdas solares de perovskita ( $44\%$ ). Por último, el costo de producción puede disminuir aún más usando P3HT de la marca Lumtec, de  $9.9 \text{ \$/cm}^2$  (sigma aldrich) a  $7.8 \text{ \$/cm}^2$  (Lumtec), es decir un  $-20\%$ . También se observa que el porcentaje de costo ( $29\%$ ) que contribuye en la producción de las celas solares es muy cercano al costo de la perovskita ( $25\%$ ) y FTO.

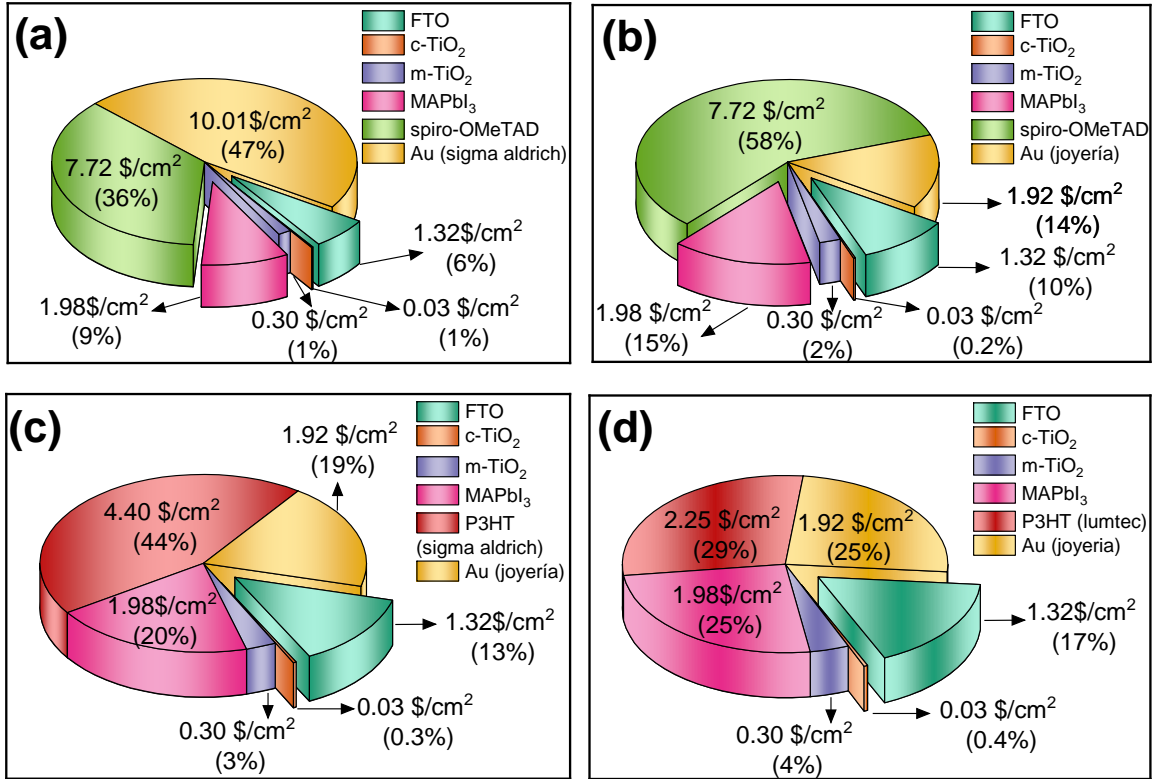


Fig. 5.12 Gráficos circulares que muestra el costo estimado en pesos/área ( $\$/\text{cm}^2$ ) de las diferentes capas en las celdas solares de perovskita; (a) usando contacto de oro–sigma aldrich; (b) usando contacto de oro –joyería; (c) usando P3HT–sigma aldrich como HTM; (d) usando P3HT–Lumtec como HTM.

En principio, rGO y P3HT tienen el potencial de establecer interacciones de apilamiento  $\pi$ – $\pi$  entre sus nubes de electrones  $\pi$  deslocalizadas individuales, [31] lo que puede hacer que sus compuestos sean altamente estables y no estén sujetos a separación de fases. La Fig. 5.12 (a) muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente versus voltaje aplicado (J-V) de las celdas solares, basadas en las películas delgadas de perovskita por 1-paso, preparadas con estructura estándar (Dispositivo E), con P3HT prístino y compuesto P3HT con 30% en peso de rGO (P3HT-rGO-4) como HTM (Dispositivo H y I respectivamente) en condiciones ambientales a una temperatura ambiente de  $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$  y una humedad relativa (RH) del  $\sim 60\%$ . Los datos estadísticos sobre el rendimiento de los dispositivos se informan en la Tabla 8, donde se proporcionan los valores de los parámetros fotovoltaicos promedio sobre 3 muestras de celdas y valores máximo, lo que permite analizar el efecto de los diferentes HTM en la eficiencia de conversión de energía (PCE).

Centrándose en PCE (Dispositivo E), es inmediatamente evidente la gran desviación estándar (~5.23%) encontrada dentro del conjunto de datos relacionados con PSC que contienen spiro-OMeTAD, incluso si estas celdas solares demuestran PCE promedio bueno (9.18%) con 3 dispositivos; alcanzando el mejor PCE que fue de 12.64%. Por el contrario, todos las PSC que contienen HTM basados en P3HT presentan distribuciones más estrechas de valores de PCE. Esto sucede particularmente para los PSC que contienen compuesto P3HT-rGO-4 (dispositivo I), con una desviación estándar asociada al PCE promedio al menos ocho veces menor que la resultante de los que contienen spiro-OMeTAD, lo que demuestra una notable uniformidad de la deposición de HTM a lo largo de todos los dispositivos preparados. La falta de reproducibilidad en las PSC basados en spiro-OMeTAD se reconoce generalmente como debido a la falta de homogeneidad del proceso de dopaje de HTM, con variaciones impredecibles en la concentración de las especies oxidadas de spiro-OMeTAD responsables del transporte de carga [19]. Además, para las celdas solares que contienen sólo P3HT depositadas a 1000 rpm, el PCE promedio es incluso significativamente más abajo (4.45%) que para las que tienen la mezcla con rGO-4 depositadas a la misma condición (6.1%). Por otro lado, los valores medios de  $V_{oc}$  en PSC basadas en compuesto P3HT-rGO-4 están similares a las PSC basadas en spiro-OMeTAD, lo que sugiere un buen recubrimiento de las diferentes capas dentro de las celdas y la presencia de pequeñas cantidades de poros por presentar un espesor de ~200 nm, muy cercana al espesor de spiro-OMeTAD (~230 nm). Los valores de  $V_{oc}$  para dispositivos basados en P3HT prístino fueron más bajos que los basados en spiro-OMeTAD. Esto probablemente se deba a las limitaciones intrínsecas de P3HT como HTM, que están ampliamente documentadas en la literatura [15-18], como la tasa de recombinación de carga más alta y la alineación de nivel de energía subóptima con la banda de valencia de perovskita (ver esquema de la Fig. 5.14).

Por otro lado, las densidades  $J_{sc}$  son bastante similar de un caso a otro, y, por lo tanto, son en gran parte responsables de determinar el rendimiento final del dispositivo. De estos conjuntos de datos se muestra claramente la menor contribución en la corriente (-10%) extraída de las PSC que contienen el compuesto P3HT-rGO-4 con respecto a los extraídos de las PSC con spiro-OMeTAD y un -5% menor de las PSC basadas en P3HT prístino. Este fenómeno podría estar relacionado con una recombinación de carga más alta en la interfaz perovskita/P3HT-rGO-4, que podría tener lugar, por ejemplo, si el nanomaterial de carbono contribuye a

generar cortocircuitos internos, [32] por variaciones en la morfología de la capa. La Fig. 5.12 (b) confirma esta suposición, se observa aglomerados en el centro de la capa del dispositivo que contiene rGO-4 comparado con el dispositivo que contiene P3HT prístino, proporcionando una mayor rugosidad a la superficie de la capa HTL.

Continuando con la optimización del rendimiento en los dispositivos basados en composito P3HT-rGO-4, se prosiguió a variar las condiciones de deposición de la capa HTL, aumentando las rpm de 2000 y 3000 rpm, dispositivos I y J respectivamente. La Fig. 5.12 (c) muestra las mejores curvas de densidad de fotocorriente versus voltaje aplicado (J-V) de las celdas solares comparando las condiciones de deposición de la capa de HTL a 1000, 2000 y 3000 rpm. Enfocándonos en el dispositivo K, se observa el aumento de todos los parámetros fotovoltaicos con respecto al dispositivo con puro P3HT: el  $V_{oc}$  promedio de los dispositivos aumentan de 0.59 a 0.87 V (+47%),  $J_{sc}$  de 16.33 a 17.79 mA/cm<sup>2</sup> (+9), FF de 39.02 a 50.11 % (+28%), lo que lleva al aumento de la PCE de 4.45 a 7.76% (+74%). Al mismo tiempo, la resistencia en serie ( $R_s$  a  $V_{oc}$ ) disminuye en promedio de 119.75 a 74.97  $\Omega$ , mientras que la resistencia en paralelo ( $R_p$  a  $I_{sc}$ ) aumenta en los mismos dispositivos de 1,305 a 2,872  $\Omega$  para los dispositivos H y K respectivamente. La Tabla 8 destaca la baja desviación de los datos fotovoltaicos en la celda solar con composito P3HT-rGO-4 a 3000 rpm, lo que sugiere una alta reproducibilidad de la capa de transporte de huecos con la adición de 30% en peso de rGO-4 a P3HT. Esta mejora puede ser atribuido a una variación en la morfología de la capa HTL al aumentar las condiciones de depósito, como se observa en la Fig. 5.12 (b), los aglomerados en el centro de la capa desaparecen y tiende hacer una superficie menos rugosa con un recubrimiento uniforme, facilitando el transporte de carga.

Además, el peso molecular de P3HT juega un papel clave en la determinación del rendimiento de las PSC, [33] ya que, como polímero, P3HT podría sufrir dificultades para establecer un contacto interfacial adecuado con la capa de perovskita de manera diferente a una molécula pequeña como el caso de spiro-OMeTAD. Sin embargo, también se ha demostrado que, después de una optimización adecuada, los dispositivos basados en composito P3HT-rGO-4 podrían funcionar de manera similar que los dispositivos basados en spiro-OMeTAD, mientras que al mismo tiempo también emplean un material que está fácilmente disponible a costos más bajos.

Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (1-paso) con P3HT prístino y composito de P3HT-rGO-4 como HTM. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 3 celdas.

Tiempo (0 días)					
PSC	Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
E	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.891 ±0.22 (0.998)	17.83±1.06 (22.87)	54.99±21.11 (67.84)	9.18±5.23 (12.64)
H	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT</b> /Au	0.598±0.41 (0.923)	16.33±0.69 (16.90)	39.02±13.40 (53.01)	4.45±3.79 (8.10)
I	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT-rGO-4 (1000 rpm)</b> /Au	0.845±0.014 (0.862)	15.67±0.13 (15.75)	45.95±4.23 (50.82)	6.1±0.69 (6.90)
J	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT-rGO-4 (2000 rpm)</b> /Au	0.851±0.022 (0.875)	17.62±0.43 (17.96)	45.36±2.75 (48.33)	6.81±0.74 (7.60)
K	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT-rGO-4 (3000 rpm)</b> /Au	0.870±0.011 (0.884)	17.79±0.16 (17.89)	50.11±0.71 (50.87)	7.76±0.27 (8.05)

Los espectros de eficiencia cuántica externa (EQE) de las mejores muestras de celdas solares se muestran en la Fig. 5.12 (d), de los dispositivos E, H y K. Se ha observado una pequeña caída entre 400 y 420 nm en estas curvas EQE para todos los dispositivos, lo que debería estar relacionado con un exceso de yoduro de plomo sin reaccionar [26]. El espectro EQE del dispositivo basado en rGO-4 demostró un perfil similar al del dispositivo baso en P3HT prístino, con una respuesta espectral que se acercó a ~ 75% del valor de EQE en sólo una región del espectro cercano a 470 nm. Ambos dispositivos (H y K) con P3HT, disminuye su valor máximo de EQE en un 30% hasta 750 nm. Mientras que este fenómeno es más notable en el dispositivo E, con spiro-OMeTAD, puesto que disminuye su valor máximo de EQE (~ 63%) en un 50% hasta 750 nm. Curiosamente, la intensidad de EQE en el rango de la absorción de la capa de transporte de huecos, 700-800 nm, se mejoró ligeramente con rGO-4 como HTM. Finalmente, las  $J_{sc}$  integradas obtenidas de los espectros EQE son 11.64 mA/cm<sup>2</sup>, 15.24 mA/cm<sup>2</sup> y 15.6 mA/cm<sup>2</sup> para los dispositivos E, H y K respectivamente, que son menores que los valores obtenidos de curvas J-V: 22.87 mA/cm<sup>2</sup>, 16.90 mA/cm<sup>2</sup> y 17.89 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente. Se observa que el mayor porcentaje de error de la  $J_{sc}$  integrada con la  $J_{sc}$  por curvas I-V la tiene los dispositivos basados en spiro-OMeTAD, de casi un 50%, mientras que los dispositivos basados en composito P3HT-rGO-4 tiene un porcentaje de error de 12%. Esta gran diferencia se ha atribuido a múltiples factores, entre ellas, que el espectro de luz de la fuente es diferente en los equipos J-V y EQE [30]. El AM 1.5 utilizado en el

sistema EQE es un dato estándar, pero en el caso de un simulador solar esto se simula con una lámpara de xenón. Por tanto, es muy posible tener valores diferentes en ambos sistemas.

A pesar de la película de perovskita relativamente delgada (~ 300 nm), el compuesto P3HT-rGO-4 como HTL facilita eficientemente la conversión de fotón a carga incluso en el rango del infrarrojo cercano, lo que conduce a una mejorada fotocorriente. Generalmente, debido a la diferente profundidad de penetración de los fotones en las películas de perovskita, el EQE para la región de longitud de onda más corta puede estar involucrado en las capas más cercanas al FTO (es decir, la interfaz ETL/perovskita) y el EQE para la región de longitud de onda más larga puede relacionarse con la interfaz perovskita/HTL. Por lo tanto, se pueden inducir que EQE superiores para los dispositivos P3HT-rGO-4 en la mayoría del rango de longitudes de onda, puede ser atribuido a una transferencia de carga mejorada a través de la interfaz perovskita/P3HT-rGO-4 y un transporte de carga favorable con poca retención de carga dentro de toda la película cristalina de perovskita [34].

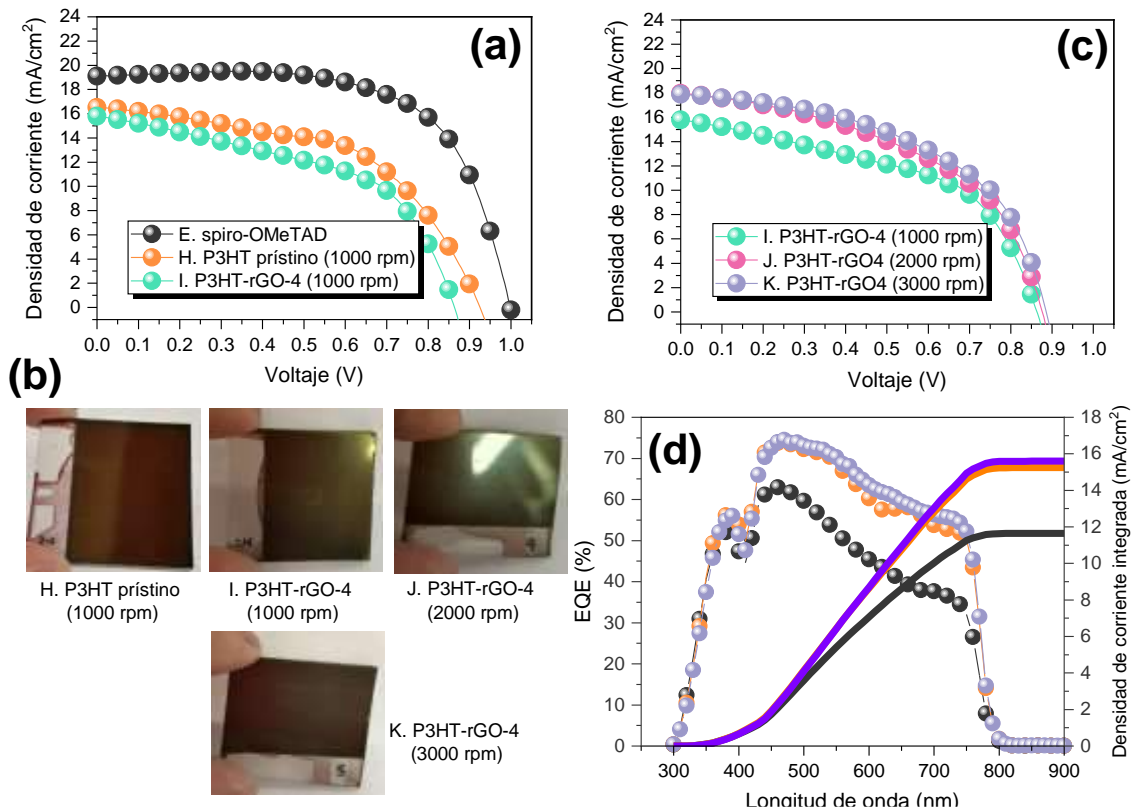


Fig. 5.12 (a, c) Curvas de densidad de corriente-voltaje (J–V); (b) fotografías de la superficie de la capa transporte de huecos a diferentes condiciones de deposición; (d) espectros de eficiencia cuántica externa (EQE).



La estabilidad de nuestras celdas solares de perovskita se controló durante 14 semanas almacenadas en condiciones ambientales. La Fig. 5.13 (a-d) muestra los parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo de almacenamiento para los dispositivos E como referencia, dispositivo H con el P3HT prístino y dispositivo K con el compuesto P3HT-rGO-4 a 3000 rpm. Todos los valores de la Fig. 5.13 (a-d) fueron promedios sobre 3 muestras de celdas solares. La Tabla 9 resume los parámetros eléctricos de los dos tipos de PSC a 98 días de almacenamiento. Después del monitoreo a 98 días los dispositivos basados en spiro-OMeTAD conservan el 98% de su PCE inicial, mientras que los dispositivos basados en compuesto P3HT-rGO-4 a 3000 rpm aumentan un 15% de su PCE inicial y los dispositivos basados en P3HT prístino duplica su PCE inicial. El aumento significativo de PCE a lo largo del tiempo podría correlacionarse con reordenamientos en el nivel nano/microescala dentro del polímero y por lo tanto vías de percolación adicionales [35].

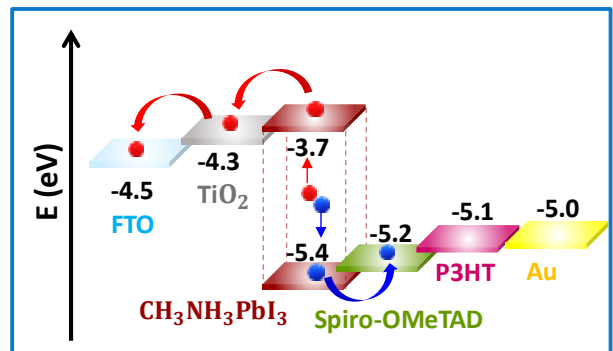
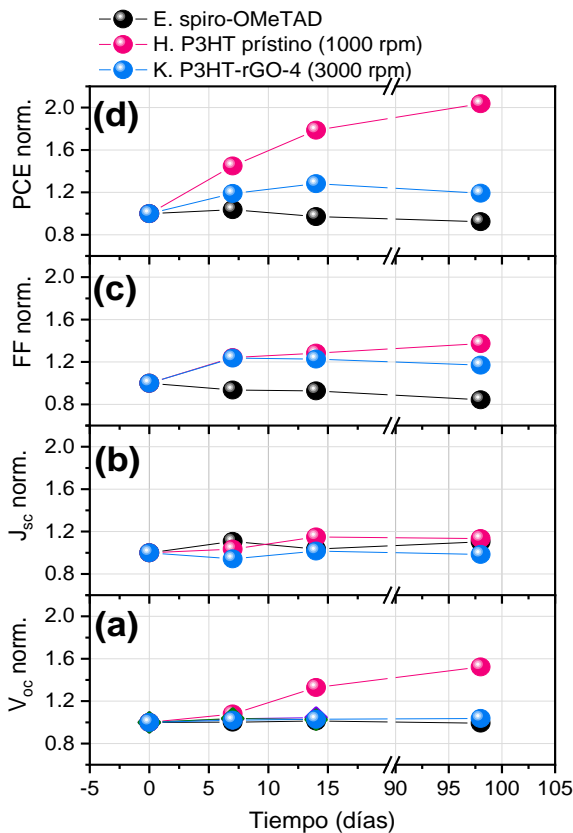


Fig. 5.14 Diagrama de bandas de energía de las capas que integran a nuestras celdas solares de perovskita.

Fig. 5.13 (a–d) Parámetros fotovoltaicos normalizados en función del tiempo 0 de almacenamiento de las celdas solares. Los dispositivos se almacenaron en la oscuridad en condiciones ambientales de humedad relativa (HR) del 35 al 65% a temperatura ambiente de 23 a 27 °C . Los valores normalizados fueron promedios sobre 3 muestras de celdas.

Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (1-paso) con P3HT prístino y composito de P3HT-rGO-4 como HTM a 98 días de almacenamiento. Valores máximos entre paréntesis. Datos de desviación sobre muestras de 3 celdas.

Tiempo (98 días)					
PSC	Estructura	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
E	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/Spiro-OMeTAD/Au	0.981 ±0.01 (0.990)	20.24±0.88 (20.86)	56.64±1.26 (57.53)	11.26±0.87 (11.89)
H	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT</b> /Au	0.910±0.03 (0.940)	18.52±1.03 (19.49)	53.59±9.8 (60.42)	9.07±1.98 (10.63)
K	FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> /perovskita/ <b>P3HT-rGO-4 (3000 rpm)</b> /Au	0.902±0.008 (0.911)	17.50±0.77 (18.03)	58.64±0.76 (59.51)	9.26±0.34 (9.51)

## 5.5 Conclusiones

Analizamos el efecto del óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) sobre el rendimiento y la estabilidad a largo plazo de las celdas solares de perovskita (PSC). Ambos materiales, por ser procesables en solución, abre el camino para un mayor desarrollo y optimización de materiales transportadores de electrones (ETM) y huecos (HTM) en PSCs de alta eficiencia. Particularmente el rGO por poseer conductividad eléctrica comparado con GO, así como su procesabilidad en solución, impermeabilidad e hidrofobicidad, lo hacen compatible con la preparación de película delgada de perovskita. Por lo que en esta sección sólo nos enfocaremos en concluir la aplicación del rGO en celdas solares de perovskita.

En cuanto a los resultados de la fabricación de una capa de transporte de electrones basada en un composito m-TiO<sub>2</sub>+rGO para celdas solares de perovskita, se concluye: las celdas solares del composito m-TiO<sub>2</sub>+rGO mostraron un aumento en  $J_{sc}$ , FF y  $V_{oc}$  en comparación con las celdas solares de perovskita basadas en mp-TiO<sub>2</sub>, por lo tanto, mostró una mayor eficiencia de conversión de energía promedio del 9.16% en comparación con el 7.20% de la celda de perovskita basada en m-TiO<sub>2</sub>. Creemos que la introducción de rGO en la capa mesoporosa es una forma sencilla de reducir la recombinación de carga que se genera en los límites de grano de TiO<sub>2</sub> documentado en la literatura, mejorando así la recolección de carga en la interfaz c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> en las celdas solares de perovskita, faltarían hacer más estudios eléctricos y estructurales para poder confirmar esto.

En cuanto a los resultados de la capa intermedia de rGO, como capa pasivadora, entre la interfaz de perovskita y HTL, se concluye: que un rGO con bajo contenido de oxígeno (14.5

at% O.) puede mejorar el contacto en la interfaz entre la perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y el spiro-OMeTAD. Después del tratamiento de la interfaz con rGO, el ángulo de contacto de HTL en la película de perovskita disminuyó de  $18.62^\circ$  a  $14.42^\circ$ , es decir, un  $-22\%$ . Se observa un aumento en  $J_{sc}$  de  $4\%$  en celdas solares de perovskita basadas en capa de rGO-4 con los dispositivos de referencia, que se atribuye a una mayor eficiencia de recolección de carga resultante de un mejor contacto entre la perovskita y HTL. De acuerdo con hallazgos en la literatura, los residuos de grupos epóxidos en rGO interactúa con la perovskita mediante la unión Pb–O, que supera la unión Pb insaturado en la superficie, actuando como pasivador de las trampas de iones de Pb poco coordinadas.

Por último, presentamos una caracterización fotovoltaica de celdas solares de perovskita basadas en composites como HTM, originadas por un dopaje de P3HT con rGO. Se observó una menor desviación de los parámetros fotovoltaicos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y PCE con los dispositivos basados en composite P3HT-rGO-4. Aunque al inicio no se presentó un aumento en los parámetros fotovoltaicos, al optimizar las condiciones de depósito del composite sobre la superficie de perovskita, se encontró que un aumento en las rpm (3000 rpm) puede mejorar la morfología de la superficie, presentando un recubrimiento más uniforme. Los dispositivos basados en estas condiciones presentaron valores fotovoltaicos muy similares a los dispositivos basados en spiro-OMeTAD y mejores que los dispositivos basados en P3HT prístino. En cuanto a la estabilidad de las PSC, los dispositivos basados en composite P3HT-rGO-4 a 3000 rpm aumentan un  $15\%$  de su PCE inicial después de 98 días de almacenamiento, mientras que los dispositivos basados en spiro-OMeTAD pierden un  $8\%$  de su PCE inicial. Queda mucho camino por recorrer y estudios por realizar para lograr reemplazar el spiro-OMeTAD, pero lo que nos queda claro es que los dispositivos con composite P3HT-rGO-4 como HTM podrían funcionar de manera similar que los dispositivos basados en spiro-OMeTAD, mientras que al mismo tiempo también emplean un material que está fácilmente disponible a costos más bajos.

## Referencias

- [1] «Best Research-Cell Efficiencies, NREL». [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf> [Accedido: 22-abril-2020]
- [2] H. Kim et al., "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%", *Scientific Reports*, vol. 2, no. 1, 2012.
- [3] H. Kim, A. Hagfeldt and N. Park, "Morphological and compositional progress in halide perovskite solar cells", *Chemical Communications*, vol. 55, no. 9, pp. 1192-1200, 2019.
- [4] J. Seo et al., "Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells", *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 10, pp. 2985-2992, 2018.
- [5] N. Arora et al., "Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%", *Science*, vol. 358, no. 6364, pp. 768-771, 2017.
- [6] Y. Liu et al., "Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%", *Science Advances*, vol. 5, no. 6, p. eaaw2543, 2019.
- [7] A. Palma et al., "Reduced graphene oxide as efficient and stable hole transporting material in mesoscopic perovskite solar cells", *Nano Energy*, vol. 22, pp. 349-360, 2016.
- [8] A. Agresti et al., "Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency: A Stability Study", *ChemSusChem*, vol. 9, no. 18, pp. 2609-2619, 2016.
- [9] J. Milić, N. Arora, M. Dar, S. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Reduced Graphene Oxide as a Stabilizing Agent in Perovskite Solar Cells", *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 22, p. 1800416, 2018.
- [10] H. Kim et al., "Reduced Graphene Oxide Improves Moisture and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells", *Cell Reports Physical Science*, vol. 1, no. 5, p. 100053, 2020.
- [11] W. Li et al., "Graphene oxide as dual functional interface modifier for improving wettability and retarding recombination in hybrid perovskite solar cells", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 47, pp. 20105-20111, 2014.
- [12] N. Zibouche, G. Volonakis and F. Giustino, "Graphene Oxide/Perovskite Interfaces For Photovoltaics", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 29, pp. 16715-16726, 2018.
- [13] A. Misra, H. Kalita and A. Kottantharayil, "Work Function Modulation and Thermal Stability of Reduced Graphene Oxide Gate Electrodes in MOS Devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 786-794, 2013.
- [14] H. Abbas et al., "High efficiency sequentially vapor grown n-i-p CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer", *APL Materials*, vol. 3, no. 1, p. 016105, 2015.
- [15] E. Jung et al., "Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)", *Nature*, vol. 567, no. 7749, pp. 511-515, 2019.
- [16] Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka and E. Nakamura, "Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 34, pp. 13827-13830, 2014.
- [17] G. Kim, G. Kang, M. Malekshahi Byranvand, G. Lee and T. Park, "Graded Mixed Hole Transport Layer in a Perovskite Solar Cell: Improving Moisture Stability and Efficiency", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 33, pp. 27720-27726, 2017.

- [18] P. Zhou et al., "Efficient and stable mixed perovskite solar cells using P3HT as a hole transporting layer", *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 21, pp. 5733-5737, 2018.
- [19] T. Gatti et al., "Interfacial Morphology Addresses Performance of Perovskite Solar Cells Based on Composite Hole Transporting Materials of Functionalized Reduced Graphene Oxide and P3HT", *Solar RRL*, vol. 2, no. 5, p. 1800013, 2018.
- [20] Q. Chu et al., "Highly stable carbon-based perovskite solar cell with a record efficiency of over 18% via hole transport engineering", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, no. 6, pp. 987-993, 2019.
- [21] J. Hong et al., "Improved Efficiency of Perovskite Solar Cells Using a Nitrogen-Doped Graphene-Oxide-Treated Tin Oxide Layer", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 2, pp. 2417-2423, 2019.
- [22] K. Cho et al., "Beneficial Role of Reduced Graphene Oxide for Electron Extraction in Highly Efficient Perovskite Solar Cells", *ChemSusChem*, vol. 9, no. 21, pp. 3040-3044, 2016.
- [23] J. Wang et al., "Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells", *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 724-730, 2013.
- [24] H. Li et al., "Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells via Surface Passivation with Graphene Oxide Interlayer", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38967-38976, 2017.
- [25] W. Tseng, M. Jao, C. Hsu, J. Huang, C. Wu and N. Yeh, "Stabilization of hybrid perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin films by graphene passivation", *Nanoscale*, vol. 9, no. 48, pp. 19227-19235, 2017.
- [26] P. Moreno-Romero et al., "Roughness and structural modification of PbI<sub>2</sub> thin films by isopropanol treatment to improve methylammonium lead halide formation and solar cell efficiency", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 18, pp. 17491-17503, 2019.
- [27] C. Arias-Ramos, Y. Kumar, P. Abrego-Martínez and H. Hu, "Efficient and stable hybrid perovskite prepared at 60% relative humidity with a hydrophobic additive in anti-solvent", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 215, p. 110625, 2020.
- [28] Reference Air Mass 1.5 Spectra", *Nrel.gov*, 2020. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. [Accessed: 13- Nov- 2020].
- [29] G. Han et al., "Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Based Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23521-23526, 2015.
- [30] X. Cao, L. Zhi, Y. Li, F. Fang, X. Cui, Y. Yao, L. Ci, K. Ding, J. Wei, Control of the morphology of PbI<sub>2</sub> films for efficient perovskite solar cells by strong Lewis base additives. *J. Mater. Chem. C*, 5, 7458-7464, 2017.
- [31] N. Boulanger, V. Yu, M. Hilke, M. Toney and D. Barbero, "In situ probing of the crystallization kinetics of rr-P3HT on single layer graphene as a function of temperature", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 12, pp. 8496-8503, 2017.
- [32] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna and B. Pignataro, "Carbon nanotubes and organic solar cells", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 5919-5940, 2012.

# Logros y productividad

---

## Publicaciones en revistas indexadas

Los capítulos 3 y 4 de esta tesis cubren la investigación reportada en los siguientes artículos:

- [1] Becerra-Paniagua, D.K., Sotelo-Lerma, M. & Hu, H. Highly oxidized and exfoliated graphene using a modified Tour approach. *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 3973–3983 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00683-9>
  
- [2] Becerra-Paniagua, D.K., Cabrera-German, D., Díaz-Cruz, E.B. *et al.* Dispersion degree and sheet spacing control of graphene products via oxygen functionalities and its effect on electrical conductivities of P3HT-graphene composite coatings. *J Mater Sci: Mater Electron* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04489-y>

## Estancias de académicas

1. Estancia en la Universidad de Sonora de enero a junio 2017
  
2. International School for Materials for Energy and Sustainability VIII (ISMES VIII), California Insitute of Technology, Julio 21-27 2019

## Participación en congresos

1. Becerra-Paniagua, D.K., Sotelo-Lerma, M. & Hu, H. Modified Tour method for synthesis of graphene for solar cell applications, Internacional, 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit. Modalidad: Póster.

2. Becerra-Paniagua, D.K., Sotelo-Lerma, M. & Hu, H. Synthesis of graphene oxide by chemical methods for its application in photovoltaic solar cells, Internacional, Internacional, XXVI International Materials Research Congress. Modalidad: Oral
3. Becerra-Paniagua, D.K., Sotelo-Lerma, M. & Hu, H. Controlled synthesis of graphene oxide for its application in photovoltaic solar cells, Internacional, XXVI International Materials Research Congress. Modalidad: Póster

### **Premios y distinciones**

1. Becerra-Paniagua, D.K. y Hernández-Granados A. seleccionadas para obtener un curso de capacitación de emprendimiento en Barcelona, España. Concurso: Nosotras Innovamos. Institución que otorga: FLACSO Argentina, la Cátedra Regional UNESCO Mujer, Ciencia y Tecnología en América Latina y Barcelona Activa

### **Artículos de divulgación**

1. Basura electrónica ¿Por qué es importante reciclarla? Evelyn B. Díaz-Cruz, Dulce K. Becerra-Paniagua, Araceli Hernández-Granados, Karla Cedano-Villavicencio y Horacio Martínez. 12 Abril, 2020  
<http://acmor.org/articulo/basura-electronica-por-que-es-importante-reciclarla>
2. Ciencia del bienestar en tiempos de COVID-19 (Primera parte). Dulce K. Becerra-Paniagua, Carlos Fabián Arias-Ramos y Araceli Hernández-Granados. 27 Abril, 2020  
<http://acmor.org/articulo/ciencia-del-bienestar-en-tiempos-de-covid-19-primera-parte>
3. Ciencia del bienestar en tiempos de COVID-19 (Segunda parte). Carlos Fabián Arias-Ramos, Dulce K. Becerra-Paniagua y Araceli Hernández-Granados.  
<http://acmor.org/articulo/ciencia-del-bienestar-en-tiempos-de-covid-19-segunda-parte>



4. Los otros efectos del COVID-19: Un panorama ambiental. Dulce K. Becerra-Paniagua. <http://acmor.org/articulo/los-otros-efectos-del-covid-19-un-panorama-ambiental>. 20/07/2020
5. Los oxímetros de dedo y su importancia en el combate contra el COVID-19 . Araceli Hernández Granados, Dulce Becerra-Paniagua, Horacio Martínez Valencia. <http://acmor.org/articulo/los-oximetros-de-dedo-y-su-importancia-en-el-combate-contra-el-covid-19>. 10 Agosto, 2020
6. Mitos y realidades de la tecnología 5G en la pandemia COVID-19. *Araceli Hernández Granados, Dulce Becerra-Paniagua, Horacio Martínez Valencia. 17-agosto-2020.* <http://acmor.org/articulo/mitos-y-realidades-de-la-tecnologia-5g-en-la-pandemia-covid-19>

---

# Apéndices

---

## *Apéndice A: Ajuste de espectros XPS y composición química elemental*

El enfoque del análisis de ajuste de picos se basa en la determinación precisa de la relación  $sp^2/sp^3$ , mediante la determinación de los parámetros de los picos de un espectro de  $sp^2$  puro correspondiente a una superficie de grafito limpia. El ajuste de pico preciso del espectro C 1s de grafito requirió el uso de un perfil asimétrico incluido en el software AAnalyzer®. Además, el software permite el uso del enfoque de fondo activo, lo que permite una evaluación precisa de la intensidad de las señales de fotoemisión. Con los parámetros de pico de la señal  $sp^2$ , se modelaron los espectros de las muestras GO y rGO, incluidos los perfiles Voigt simétricos que representan la  $sp^3$  y otras señales de fotoemisión relacionadas con el oxígeno, como se explica más adelante. La composición química elemental de las muestras se determinó mediante la corrección de las intensidades de pico evaluadas (áreas) utilizando cantidades físicas adecuadas que tengan en cuenta la sección transversal de fotoionización, el camino libre medio inelástico y la energía cinética fotoelectrónica correspondiente. Por ejemplo, el área integrada de cada pico de cada elemento presente, C 1s y O 1s, está relacionada con la densidad atómica a través de una expresión que considera los últimos parámetros físicos y que la señal de fotoemisión se dispersa a medida que viaja fuera del material medido. Después de esta corrección de intensidad máxima, el porcentaje atómico para cada señal de fotoemisión  $i$  ( $X_i$ ) se determinó mediante la siguiente ecuación que supone una muestra homogénea:

$$X_i = \frac{\text{corr}I_i}{\sum_{j=1}^T \text{corr}I_j} 100\%, \quad (1)$$

donde  $\text{corr}I_i$  es la intensidad corregida para la señal de fotoemisión  $i$  y  $T$  es el número total de señales de fotoemisión empleadas para evaluar la composición química. Para ilustrar el procedimiento, la intensidad corregida para la señal C 1s  $sp^2$  se compara directamente con el total de señales restantes abarcadas en los espectros C 1s y O 1s y así sucesivamente, donde

se emplean todas las señales de fotoemisión resueltas en los espectros de C 1 y O 1s para evaluar la composición química de las muestras de óxido de grafeno.

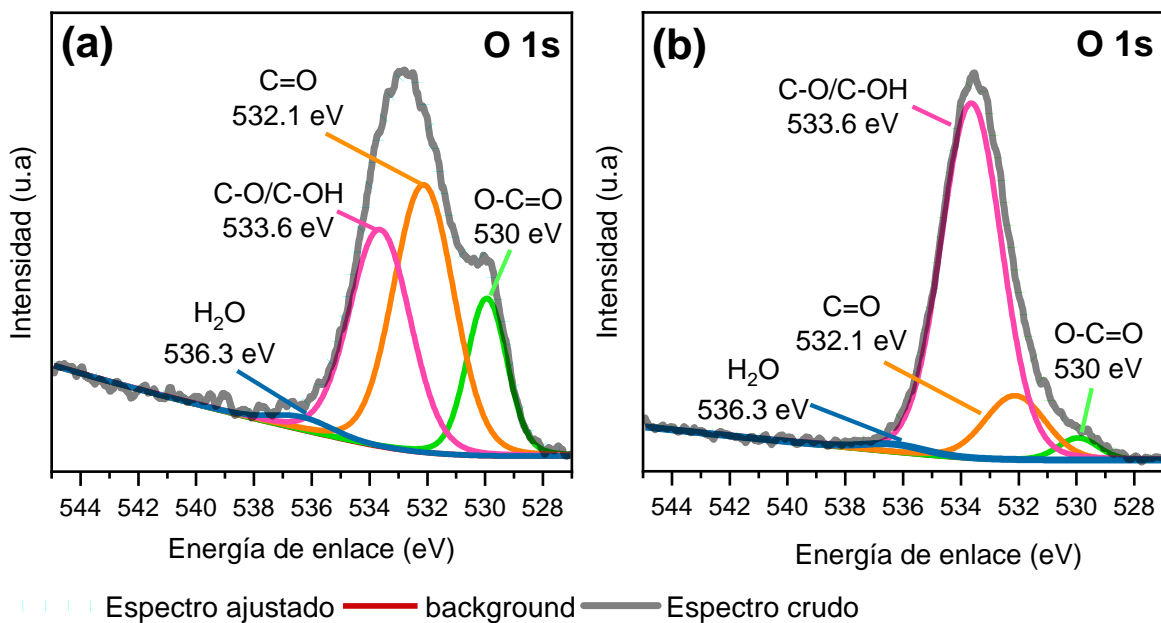


Fig. A1 Espectros XPS de nivel de núcleo de O 1s de las muestras (a) GO-2 y (b) GO-3.

Tabla A1. Valores de porcentaje atómico (at%) de diferentes grupos de elementos en para los productos de GO.

Deconvolución XPS O 1s				
Muestra	O-C=O (at%)	C=O (at%)	C-O/C-OH (at%)	H <sub>2</sub> O (at%)
GO-2	6.79	16.03	13.87	0.82
GO-3	2.2	7.12	29.59	0.61

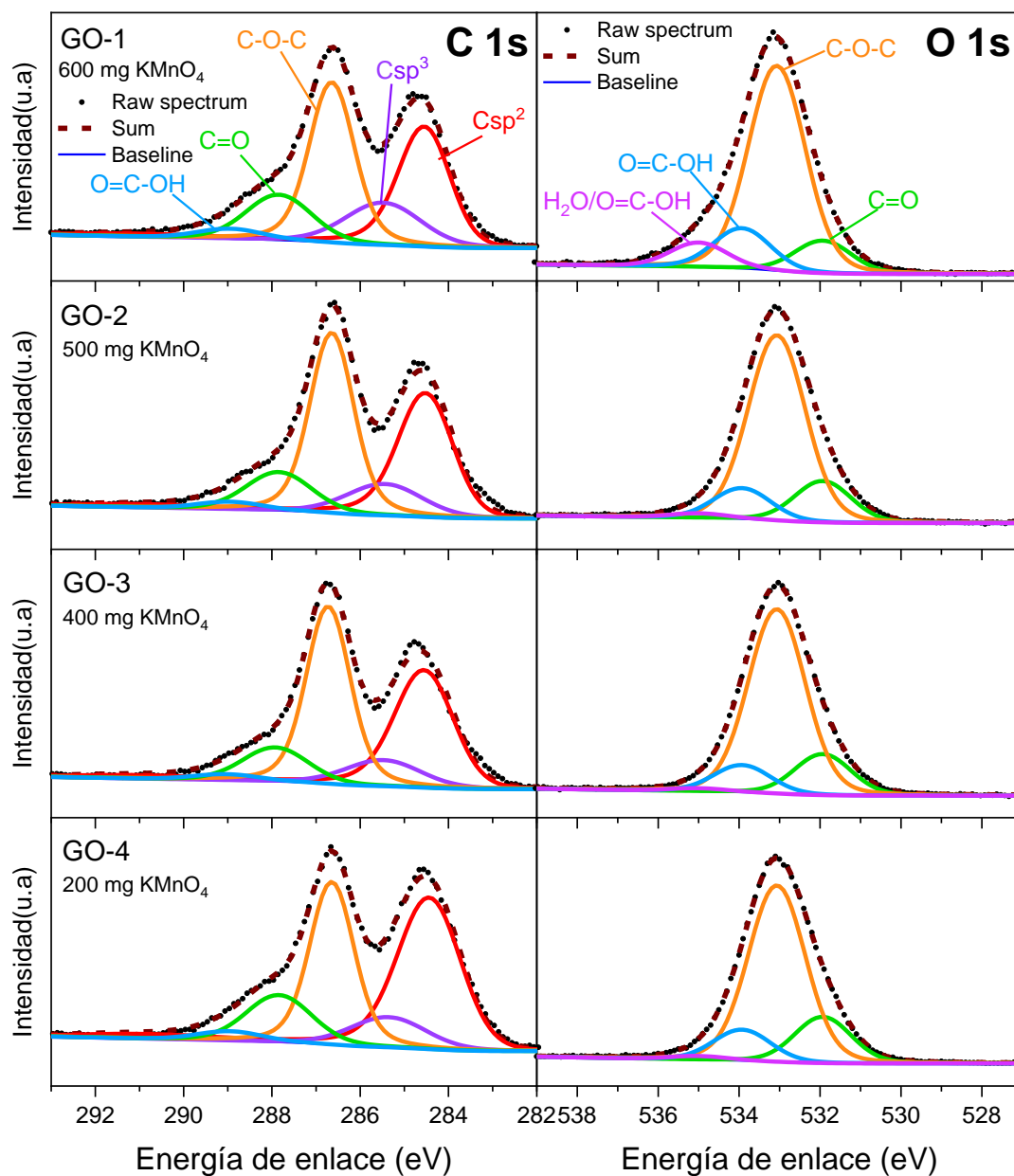


Fig. A2 Picos de deconvolución XPS detallados que muestran los niveles centrales de C 1s y O 1s de los productos GO-X (X = 1, 2, 3 y 4)

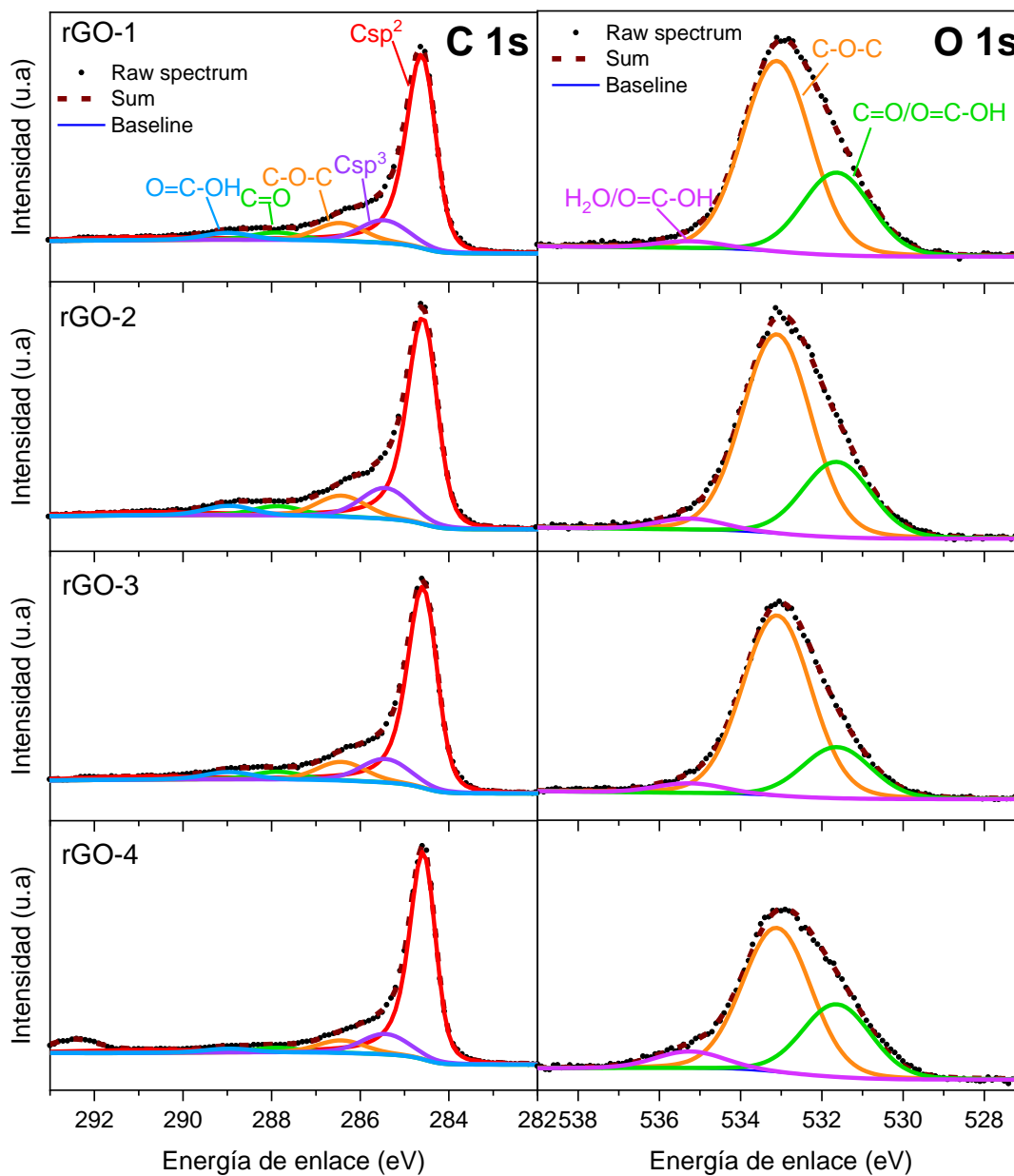


Fig. A3 Picos de deconvolución XPS detallados que muestran los niveles centrales de C 1s y O 1s de los productos rGO-X (X = 1, 2, 3 y 4)

Apéndice B: Medición detallada de la técnica *Dispersión de Luz Dinámica (DLS)*

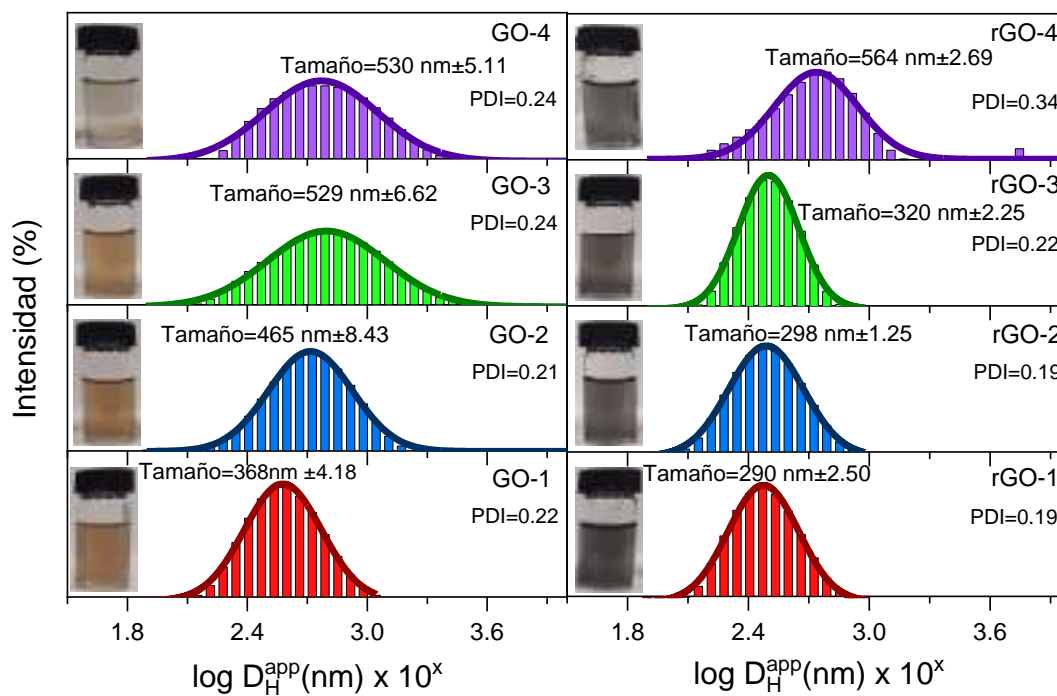


Fig. B1 Datos de dispersión de luz dinámica de dispersiones de agua de GO-X y rGO-X (X = 1, 2, 3 y 4) con la concentración de muestra del producto (0.1 mg/ml)

Apéndice C: Ajuste de espectros Raman

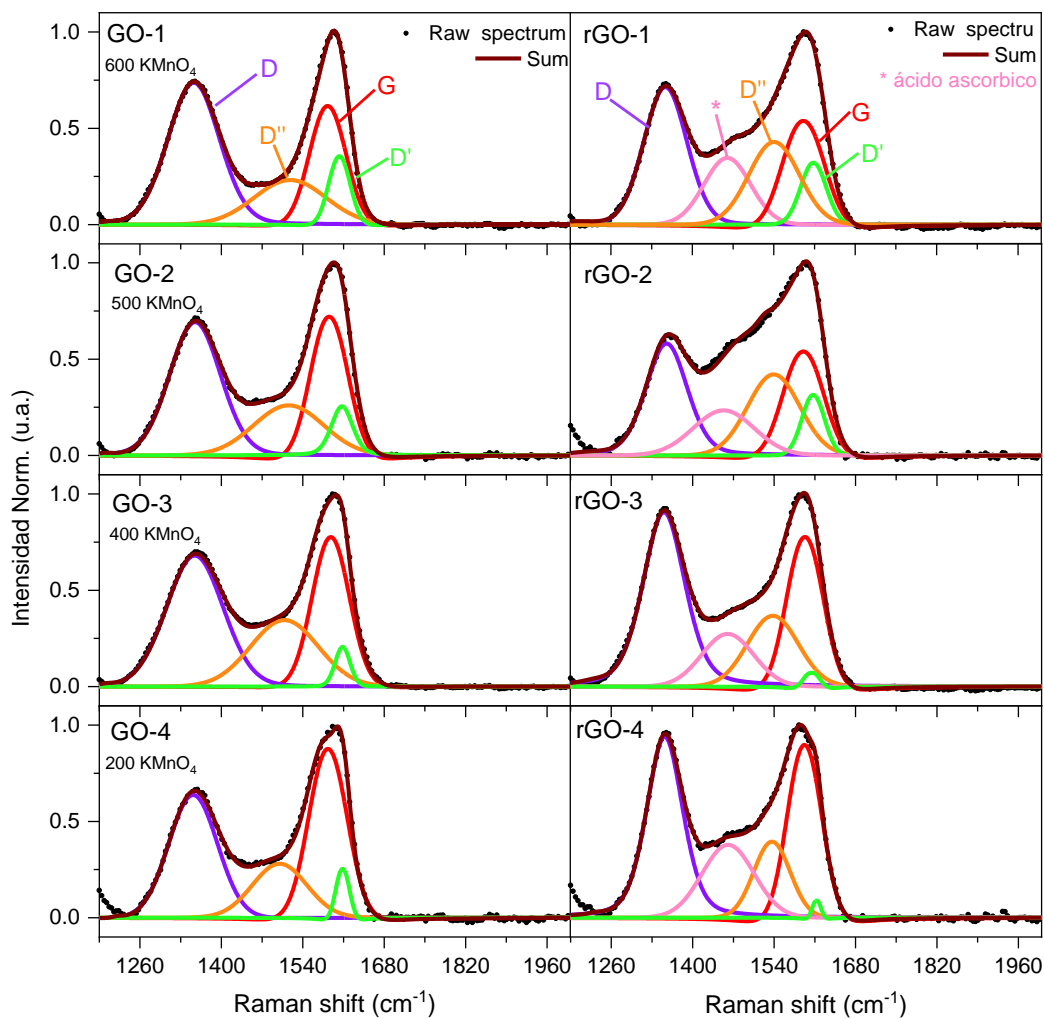


Fig. C1 Picos de deconvolución Raman detallados de los espectros Raman de primer orden de los productos GO-X (X = 1, 2, 3 y 4) y rGO-X.



Tabla C1. Asignaciones de bandas vibratorias del proceso de ajuste de los espectros Raman del primer orden para productos GO-X y rGO-X.

Muestra	D (Ps-Voight)			Ácido ascórbico (Gauss)			D'' (Gauss)			G (Ps-Voight)			D'(Ps-Voight)			(I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
	x <sub>c</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FHWM (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> (a.u)	x <sub>c</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A <sup>a</sup> (a.u)	I (a.u)	x <sub>c</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FHWM (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u)	x <sub>c</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FHWM (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>G</sub> (a.u)	x <sub>c</sub> (cm <sup>-1</sup> )	FHWM (cm <sup>-1</sup> )	I (a.u)	
GO-1	1352	104	0.74	--	--	--	1518	145	0.23	1582	73	0.61	1602	43	0.35	1.19
GO-2	1354	103	0.70	--	--	--	1515	141	0.26	1585	74	0.72	1607	43	0.25	0.96
GO-3	1354	115	0.68	--	--	--	1508	136	0.34	1588	75	0.77	1608	30	0.20	0.87
GO-4	1351	98	0.64	--	--	--	1500	110	0.30	1583	76	0.87	1608	26	0.25	0.72
rGO-1	1353	87	0.71	1460	35	0.34	1540	106	0.43	1590	82	0.53	1608	52	0.32	1.32
rGO-2	1354	84	0.65	1460	25	0.21	1539	105	0.42	1590	78	0.54	1607	46	0.31	1.20
rGO-3	1350	85	0.90	1460	31	0.27	1538	103	0.36	1592	72	0.77	1604	30	0.07	1.16
rGO-4	1352	74	0.93	1460	42	0.37	1536	73	0.40	1592	68	0.89	1613	17	0.08	1.04

<sup>a</sup> Se prefirieron las áreas integradas de los picos de ácido ascórbico en los espectros Raman después del proceso de ajuste porque representan la probabilidad de todo el proceso de dispersión.

*Apéndice D: Medidas de conductividad eléctrica de recubrimientos de composites P3HT-rGO.*

Tabla D1. Promedio de parámetros eléctricos en oscuridad y bajo iluminación obtenidos a partir de mediciones de fotorespuesta para películas delgadas de composites P3HT-rGO-1.

Contenido de relleno rGO-1 (wt%)	t (nm)	Oscuridad				Luz			
		I <sup>a</sup> (A)	R <sup>a</sup> (Ω)	ρ <sup>a</sup> (Ω.m)	σ <sup>a</sup> (S/m)	I <sup>a</sup> (A)	R <sup>a</sup> (Ω)	ρ <sup>a</sup> (Ω.m)	σ <sup>a</sup> (S/m)
0	87.5	5.94E <sup>-10</sup>	8.42E <sup>+09</sup>	8.72E <sup>+02</sup>	1.15E <sup>-03</sup>	1.90E <sup>-09</sup>	2.63E <sup>+09</sup>	2.72E <sup>+02</sup>	3.67E <sup>-03</sup>
5	78	1.26E <sup>-10</sup>	3.97E <sup>+10</sup>	4.93E <sup>+03</sup>	2.03E <sup>-04</sup>	1.00E <sup>-09</sup>	4.99E <sup>+09</sup>	6.17E <sup>+02</sup>	1.62E <sup>-03</sup>
10	88	1.66E <sup>-09</sup>	3.02E <sup>+09</sup>	6.49E <sup>+02</sup>	1.54E <sup>-03</sup>	2.49E <sup>-09</sup>	2.01E <sup>+09</sup>	4.22E <sup>+02</sup>	2.37E <sup>-03</sup>
20	117	1.33E <sup>-09</sup>	3.75E <sup>+09</sup>	6.85E <sup>+02</sup>	1.46E <sup>-03</sup>	3.25E <sup>-09</sup>	1.54E <sup>+09</sup>	3.30E <sup>+02</sup>	3.30E <sup>-03</sup>
30	163	1.07E <sup>-09</sup>	4.66E <sup>+09</sup>	9.52E <sup>+02</sup>	1.05E <sup>-03</sup>	1.85E <sup>-09</sup>	2.70E <sup>+09</sup>	5.78E <sup>+02</sup>	1.73E <sup>-03</sup>

Tabla D2. Promedio de parámetros eléctricos en oscuridad y bajo iluminación obtenidos a partir de mediciones de fotorespuesta para películas delgadas de composites P3HT-rGO-4.

Contenido de relleno rGO-4 (wt%)	t (nm)	Dark				Light			
		I <sup>a</sup> (A)	R <sup>a</sup> (Ω)	ρ <sup>a</sup> (Ω.m)	σ <sup>a</sup> (S/m)	I <sup>a</sup> (A)	R <sup>a</sup> (Ω)	ρ <sup>a</sup> (Ω.m)	σ <sup>a</sup> (S/m)
0	87.5	5.94E <sup>-10</sup>	8.42E <sup>+09</sup>	8.72E <sup>+02</sup>	1.15E <sup>-03</sup>	1.90E <sup>-09</sup>	2.63E <sup>+09</sup>	2.72E <sup>+02</sup>	3.67E <sup>-03</sup>
5	73.5	8.65E <sup>-10</sup>	5.84E <sup>+09</sup>	7.41E <sup>+02</sup>	1.35E <sup>-03</sup>	2.32E <sup>-09</sup>	2.16E <sup>+09</sup>	2.92E <sup>+02</sup>	3.42E <sup>-03</sup>
10	105	1.51E <sup>-09</sup>	3.31E <sup>+09</sup>	7.04E <sup>+02</sup>	1.42E <sup>-03</sup>	2.59E <sup>-09</sup>	1.93E <sup>+09</sup>	3.60E <sup>+02</sup>	2.78E <sup>-03</sup>
20	125	1.58E <sup>-09</sup>	3.16E <sup>+09</sup>	5.32E <sup>+02</sup>	1.88E <sup>-03</sup>	4.24E <sup>-09</sup>	1.18E <sup>+09</sup>	1.84E <sup>+02</sup>	5.43E <sup>-03</sup>
30	199	7.27E <sup>-08</sup>	6.87E <sup>+07</sup>	1.76E <sup>+01</sup>	5.68 <sup>-02</sup>	7.49E <sup>-08</sup>	6.670E <sup>+07</sup>	1.69E <sup>+01</sup>	5.92E <sup>-02</sup>

