



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Funcionalización del polímero conductor P₃HT con Oxido de Grafeno u Oxido de Grafeno Reducido para su evaluación como capa activa en Celdas Solares Orgánicas

Luis Alejandro Duarte Rodríguez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2015

Funcionalización del polímero conductor P₃HT con Oxido de Grafeno u Oxido de Grafeno Reducido para su evaluación como capa activa en Celdas Solares Orgánicas

Luis Alejandro Duarte Rodríguez

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al
título de:

Magister en Química

Director (a):

Dr.Rer.Nat Gerardo Gordillo Guzmán

Línea de Investigación:

Ciencia de Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores &Energía Solar (GMS&ES)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2015

Dedicatoria

A mis padres y hermanos

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a Dios, que sin su ayuda nada de lo que soy o lo que he hecho sería. Por otro lado, quiero agradecer a mi familia (padres, hermanos y tías) quienes me estuvieron apoyando y animando en todo el proceso para poder culminar satisfactoriamente cada una de las labores que he iniciado. Así mismo, quiero agradecer al Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar (GMS&ES) y a su director el Profesor Gerardo Gordillo, en donde fui recibido y apoyado desde el principio; donde aprendí y disfrute varios años en compañía de mis amigos del grupo. Quiero agradecer también a ellos por todas las ayudas que me brindaron mientras estuve con ellos en el grupo. Agradezco especialmente a Andres Loaiza y a Edwin Ramírez, grandes investigadores en formación, pero sobre todo amigos quienes con su apoyo y conocimiento me contribuyeron para la culminación de este trabajo. Finalmente agradezco a todos mis amigos, los cuales siempre me ayudaron en cualquiera de las dificultades que se presentaron durante este proceso y quienes me brindaron tanto su amistad como su conocimiento para poder aprender cada día más en compañía de ellos. Por último, agradezco a la Universidad Nacional de Colombia, y a mis profesores, los cuales han contribuido en gran manera a mi formación académica y personal, quienes con su conocimiento me educaron y parte de lo que soy ahora es gracias a ellos.

Gracias a todos...!

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas del polímero conductor P3HT (poli(3-hexiltiofeno) funcionalizado con óxido de grafeno (OG) con el propósito de optimizar sus propiedades para uso como capa activa en celdas solares orgánicas tipo bulk heterojunction. Para esto se siguió una ruta que incluye inicialmente síntesis de óxido de grafeno (OG) seguido de reducción para obtener óxido de grafeno reducido (OGR) usando un método químico y un método fotocatalítico. Esto, con el propósito de obtener diferentes derivados de grafeno que son usados para la funcionalización del P3HT. La reducción química del OG se llevó a cabo exitosamente con hidracina como agente reductor. Sin embargo, el proceso de reducción fotocatalítica de las hojas de OG fue parcialmente efectivo debido a la baja potencia de la lámpara de deuterio usada para generar luz ultravioleta requerida en el proceso fotocatalítico. Posteriormente se realizaron las reacciones de funcionalización del OG, y del OGR con el P3HT previamente modificado químicamente. La reacción con OG se llevó a cabo exitosamente, proceso que fue verificado a través del seguimiento de cada paso de la reacción por resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Sin embargo, se observaron problemas de aglomeración irreversible en la reacción del OGR y el P3HT. Este problema se atribuyó a la alta naturaleza hidrofóbica del OGR después de la reacción de reducción con hidracina. Por esta razón, el compuesto P3HT-Oxido de grafeno fue el único que se estudió. Se evaluaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas con ayuda de espectrofotometría UV-Vis, Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Impedancia Electrónica.

Palabras clave: Celdas Solares Orgánicas, Oxido de Grafeno, Oxido de Grafeno reducido, Fotocatálisis, P₃HT, dióxido de titanio, espectroscopia de impedancia, Espectroscopia Raman.

Abstract

In this work, P3HT functionalized with Graphene was synthesized and characterized with the intention of optimizing its properties for use as active layer in organic solar cells. For this, there followed a route that includes initially synthesis of graphene oxide (OG) followed by reduction to obtain reduced graphene oxide (OGR) using both a chemical method and a photocatalytic method. The chemical reduction of the OG was carried out successfully with hydrazine as a reducing agent. However, the process of photocatalytic reduction was partially effective due to the low power of the deuterium lamp used to generate ultraviolet light needed for the photocatalytic process. Later there were realized the functionalization reactions of the OG, and of the OGR with the P3HT previously modified chemically. Nevertheless, problems of irreversible agglomeration were observed in the reaction of the OGR and the P3HT. This problem was attributed to the high hydrophobic nature of the OGR after the reaction of reduction with hydrazine. For this reason, the composito P3HT-Graphene oxide was the only one that was studied. There were evaluated the optical, structural and electrical properties with help of spectrophotometry UV-Vis, Raman Spectroscopy and Electronic Impedance Spectroscopy.

Keywords: Organic Solar Cells, Graphene oxide, Reduced Graphene Oxide, Photocatalysis, P₃HT, Titanium dioxide, Raman Spectroscopy, Electronic Impedance spectroscopy.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas.....	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVI
Introducción.....	1
1. Fundamentos: Principios básicos en Celdas Solares Orgánicas	5
1.1 Grafeno y su rol en dispositivos fotovoltaicos.....	9
1.1.1 Métodos de síntesis del grafeno y de sus derivados.....	9
1.1.2 Propiedades del Óxido de Grafeno reducido (RGO).....	12
1.1.3. Técnicas comunes de caracterización del Grafeno y del Óxido de Grafeno.....	12
1.1.4 Aplicaciones del Grafeno en dispositivos fotovoltaicos.....	16
2. Aspectos Experimentales	19
2.1 Síntesis de Oxido de Grafeno (OG).....	19
2.2 Reduccion de Oxido de Grafeno.....	21
2.3 Funcionalización del P ₃ HT con GO y con RGO.....	22
2.4 Caracterizacion y Equipos.....	24
3. Resultados y discusión	26
3.1 Síntesis y caracterización del fotocatalizador deTiO ₂	26
3.2 Caracterización del Oxido de Grafeno (GO) y OGR.....	35
3.3 Funcionalización del P ₃ HT con GO y caracterización.....	35
3.4 Caracterización óptica y estructural del P3HT-OG.....	42
3.5 Caracterización del P3HT-OG por Espectroscopia de Impedancia electronica (EIS).....	44
5. Conclusiones	48
Referencias Bibliográficas	50

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1: Estructura y diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica tipo heterojuntura donador/aceptor.	5
Figura 2: Diagrama de energías de celda solar orgánica incluyendo capas transportadoras de electrones y huecos.....	7
Figura 3: Estructura típica de celda solar orgánica tipo bulk heterojunction.	8
Figura 4: Representación de los procesos para la fotogeneración de corriente en una celda solar orgánica. A) absorción de radiación y formación de excitón. B) difusión de excitón y separación de portadores. C) arrastre de portadores y transferencia a los electrodos.....	8
Figura 5: Imagen de Óxido de Grafeno (GO).....	11
Figura 6: Señales Raman comunes en materiales grafiticos y grafeno	13
Figura 7: Imágenes TEM de monocapa (A) y bicapa (B, C) de grafeno. C muestra el arreglo hexagonal (rojo y azul) que se puede observar en cada capa.....	15
(A)	
Figura 8: Formación de Películas de RGO sobre sustratos de vidrio.....	16
Figura 9: a) Suspensión de RGO obtenidas tras la reducción química asistida por Hidrazina y b) formación de aglomerados en la suspensión después de dos semanas..	18
Figura 10: Esquema de reacción para la formación de P3HT con grupos terminales CHO.....	23
Figura 11: Esquema de reacción para la formación del P ₃ HT con grupos terminales CH ₂ OH.....	23
Figura 12: Reacción de Funcionalización del grafeno con P ₃ HT modificado. (1) SOCl ₂ , 65 °C, 24 h, (2) trietilamina, THF, 36 h.....	24

Figura 13: Perfil de la densidad de corriente durante el proceso de anodización de una lámina de Ti en un medio de etilenglicol y 5% H ₂ O usando como electrolito 0.5% en peso de NaF. (J_{form} = Densidad de corriente debida a la formación del TiO ₂ en la superficie, J_{diss} = Densidad de corriente debida al proceso de disolución del TiO ₂).....	26
Figura 14: Imagen SEM de los Nanotubos de TiO ₂ Vista superior.....	26
Figura 15: Patrones de Difracción del Ti y del TiO ₂ obtenidos antes del proceso de calcinación (sin cal.) y después del proceso de calcinación (cal.).....	27
Figura 16: Curva de $[F(R)hv]^2$ vs hv obtenido para el TiO ₂ a partir de medidas de reflectancia difusa usando Modelo Kubelka-Munk. El valor de E_g se determina del intercepto con el eje de hv	30
Figura 17: Espectro FT-IR de óxido de grafeno en polvo.....	31
Figura 18: Espectros de transmitancia de películas delgadas de GO y RGO con espesor d90nm.....	31
Figura 19: Espectros de absorbancia UV-Vis de suspensiones acuosas de OG y OGR obtenidos mediante reducciones química y r fotocatalítica.....	31
Figura 20: Espectros de difracción de rayos X obtenidos con muestras de: grafito, OG, OGR obtenido químicamente y OG obtenido fotocatalíticamente.....	33
Figura 21: Espectros Raman del grafito, OG, OGR obtenido por vía química y via fotocatalítica.....	35
Figura 22: Espectro 1H-RMN del P ₃ HT comercial (a), Espectro 1H-RMN con grupos terminales CHO en posición 2 y 5 (b), tomados en CDCl ₃	36
Figura 23: Mecanismo de reacción de Vilsmeier–Haack para la modificación del polímero P ₃ HTcon grupos terminales -CHO.....	38
Figura 24: Cuatro posibles triadas resultantes de acoplamientos de tiofenos 3-sustituidos.....	38
Figura 25: Espectro 1H-RMN del P ₃ HT-CH ₂ OH después de la reacción de reducción con LiAlH ₄ , tomado en CDCl ₃	40
Figura 26: Espectro Infrarrojo (FTIR) del P3HT-OG, tomado en solido en pastilla de KBr.....	42
Figura 27: Espectros de absorción UV-Vis normalizados de películas de Mezcla P3HT y OG y composito P3HT-OG.....	43
Figura 28: Espectros Raman de películas de OG, P3HT y P3HT-OG, bajo excitación de un láser de 780nm.....	44
Figura 29: Circuito equivalente de una CSO BHJ.....	45

Figura 30: Curvas de Nyquist a diferentes potenciales V_{DC} para los sistemas (a) ITO/P3HT/Al y (b) ITO/P3HT-OG/Al46

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1: Valores de movilidad de portadores mayoritarios μ_p , Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) obtenidos de medidas de EIS realizadas bajo $V_{DC}=0,1V$, usando dispositivos con estructura ITO/P3HT/Al y ITO/P3HT-OG/Al.	¡Error! Marcador no definido.

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos y Abreviaturas presentes en el texto

Abreviatura Término

CSO	Celdas Solares Orgánicas (OSC, inglés)
CSP	Celdas Solares a base de Polímeros
PCE	Eficiencia o rendimiento de la celda solar
OG	Oxido de grafeno (GO, del inglés)
OGRO	Oxido de grafeno Reducido (RGO, del inglés)
P ₃ HT	Poli-3-hexiltiofeno
PET	Polietilentereftalato
ITO	Oxido de Estaño dopado con Indio
HOMO	Orbital Molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital Molecular más bajo desocupado
TNT	Nanotubos de dióxido de titanio (de siglas en inglés)
DRX	Difracción de Rayos X
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electrónica
R _s	Resistencia
σ	Conductividad eléctrica
T	Transmitancia
FF	Factor de llenado
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto
J _{sc}	Densidad de Corriente de Corto circuito
I _{max}	Corriente máxima
V _{max}	Voltaje máximo
R _{tc}	Resistencia a la transferencia de carga
C _{ZCE}	Capacitancia en la zona de carga espacial

Introducción

Uno de los grandes retos que actualmente tiene la especie humana es el de dar solución a la creciente demanda energética. Algunos estudios predicen que para el año 2040 la población mundial será alrededor de 9 billones en comparación a los aproximadamente 7 billones que hay en la actualidad [1-2]. Por otro lado, la generación de energía mundial depende sustancialmente de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas) que no son fuentes de energía sostenible y adicionalmente la quema de estos produce gases de efecto de invernadero, tales como dióxido de carbono (CO_2) que son responsables del calentamiento global y el cambio climático. Por estas razones, en todos los países hay un gran interés por la búsqueda de energías alternativas renovables tales como la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica etc. [3,4].

Una de las alternativas más viables y limpias para la producción de energía eléctrica, es a partir de la conversión fotovoltaica de la radiación solar. Los avances tanto científicos como tecnológicos en materia de dispositivos fotovoltaicos, han sido la plataforma de consolidación de una poderosa industria de manufactura de módulos solares que en los últimos años ha presentado un crecimiento promedio anual del 60% [5]. Para el éxito de esta tecnología como fuente considerable de energía limpia, se requiere cumplir con requisitos tales como: alta eficiencia, bajo costo, alta estabilidad, adecuadas propiedades mecánicas para una amplia utilización, posibilidad de uso a gran escala y baja toxicidad [6]

En la actualidad, el mayor nivel de desarrollo se ha alcanzado con las celdas solares de tecnología de silicio cristalino, con la cual se han alcanzado eficiencias a nivel de laboratorio del 24.5% [7]. Este resultado está cerca del límite teórico, sin embargo esta tecnología presenta una gran limitación de masificación debido al alto costo de fabricación de módulos, haciendo que el costo de generación fotovoltaica de electricidad con esta tecnología sea mayor que el de la generación convencional. Actualmente se

encuentran en ejecución estrategias que garantizan que en el mediano plazo el costo de la energía generada fotovoltaicamente podrá ser igual o inferior al costo de la generada convencionalmente. Estas incluyen entre otras la reducción de costos mediante generación fotovoltaica a partir de nuevos materiales y nuevas tecnologías. Con la tecnología de película delgada (tecnología de segunda generación) se ha logrado disminuir significativamente los costos de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Actualmente tres materiales semiconductores han permitido fabricar dispositivos FV de película delgada que pasaron del desarrollo a nivel de laboratorio a la producción industrial. Estos son: Silicio amorfo (a-Si) [8, 9], Teluro de Cadmio (CdTe) [10] y compuestos tipo calcopirita como el Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) [11-13]. Los módulos solares de película delgada incluyen elementos tóxicos como el Cd y poco abundantes en la naturaleza como el Indio y el Galio, lo cual limita el crecimiento de la producción industrial de módulos a gran escala (TW/año) además producir un gran impacto ambiental negativo.

En los últimos años surgieron nuevos materiales fotovoltaicos denominados emergentes y nuevas tecnologías de fabricación con los cuales se aspira a dar solución a las dos limitaciones mencionadas. Entre las celdas solares basadas en materiales emergentes caracterizados por estar constituidos por elementos de bajo costo, abundantes en la naturaleza y no tóxicos se destacan las celdas basadas en compuestos con estructura tipo kesterita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 12% [14], celdas solares orgánicas (CSO) basadas en polímeros conductores y fullerenos con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 11.1% [15] y celdas híbridas basadas en compuestos organometálicos con estructura perovskita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 20.1% [16]

Las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores han tenido un rápido desarrollo debido principalmente a que su costo de fabricación es significativamente más bajo que el de las otras celdas basadas en materiales emergentes. Sin embargo este tipo de celdas tiene actualmente una limitación asociada con un pobre transporte eléctrico y por dificultad en el proceso de generación de portadores libres ya que a diferencia de lo que ocurre en los semiconductores inorgánicos, los portadores de carga no se separan completamente durante la absorción sino que permanecen en un estado de interacción conocido como estado excitónico. Por consiguiente es indispensable continuar realizando estudios para comprender los procesos de fotogeneración de corriente y

mejorar las propiedades de transporte eléctrico del dispositivo. Muchos esfuerzos se han estado llevando a cabo para el desarrollo de materiales orgánicos que permitan superar las dificultades que presentan las CSO. Uno de estos nuevos materiales es el grafeno, el cual presenta propiedades excepcionales que lo califican como un gran candidato para mejorar las propiedades eléctricas de materiales usados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

En este trabajo se hizo especial énfasis en la funcionalización con oxido de grafeno del polímero conductor P3HT usado como material donador de electrones en celdas solares orgánicas. La reacción de funcionalización del OG con el P3HT previamente modificado químicamente se llevó a cabo exitosamente, proceso que fue verificado a través del seguimiento de cada paso de la reacción por resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Adicionalmente se evaluaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas con ayuda de espectrofotometría UV-Vis, Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Impedancia Electrónica.

1. Fundamentos: Principios básico de las Celdas Solares Orgánicas

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la sección transversal y el diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica (CSO) tipo heterojuntura donor/aceptor.

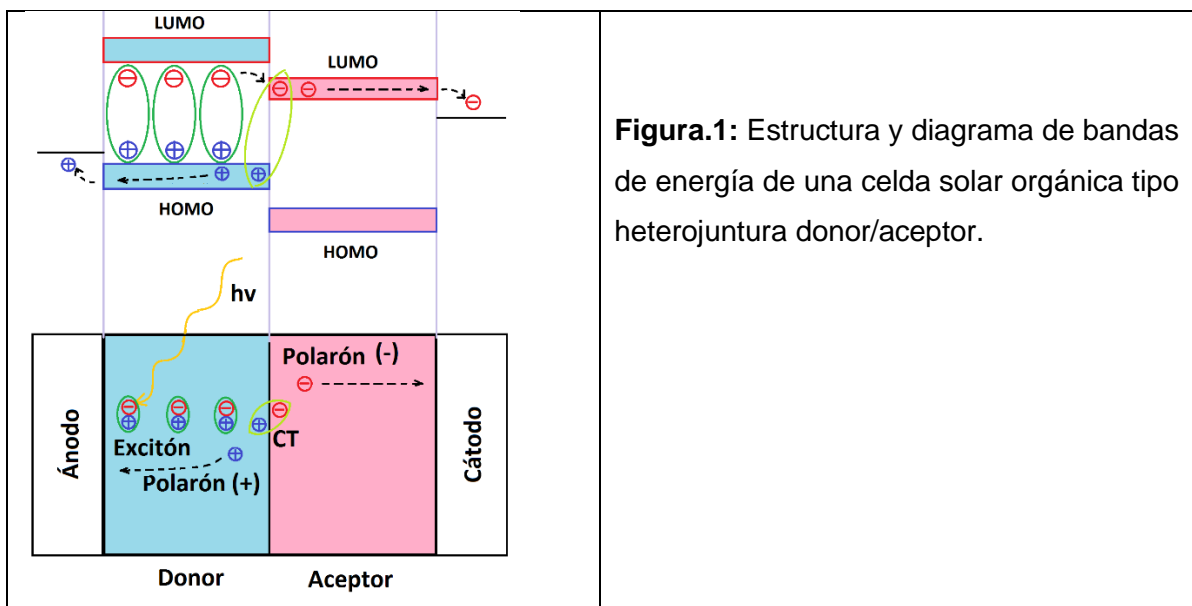


Figura.1: Estructura y diagrama de bandas de energía de una celda solar orgánica tipo heterojuntura donor/aceptor.

El funcionamiento de la celda solar orgánica incluye los siguientes procesos [18]:

1. Absorción de radiación por parte de los materiales aceptor y donor y formación de estados excitados también denominados excitones o pares electrón-hueco.
2. Difusión del excitón hasta la interfase donor-aceptor. El excitón formado luego de la absorción de radiación, presenta una energía de unión mucho mayor que la energía térmica, de manera que para su disociación es necesaria una fuerza adicional. La disociación del excitón se logra en las interfases entre materiales donor y aceptor, y esto implica el desplazamiento del excitón neutro desde el sitio en el que se forma hasta una interface donor-aceptor.

3. Disociación del excitón y generación de portadores libres. Cuando un excitón se encuentra cerca de una interfase aceptor-donor, este experimenta debilitamiento de la interacción coulombica del par electrón-hueco causado por el campo eléctrico existente en la zona cercana a la interface; a este estado alterado se le conoce como "exciplex" o complejo excitado; posterior al debilitamiento del excitón, se da la transferencia del electrón del par electrón-hueco hacia el material aceptor de electrones, obteniéndose dos cargas opuestas en materiales diferentes, lo cual se conoce como el par polarón el cual debe separarse totalmente para obtenerse los portadores libres en cada uno de los correspondientes materiales.
4. Arrastre de portadores. Luego de la disociación completa del excitón y el par polarón, las cargas pueden ser transportadas a los respectivos electrodos. En el material donador, se da principalmente el transporte de huecos mientras que el transporte de electrones, sucede preferencialmente a través de los dominios del material aceptor.
5. Transferencia selectiva de portadores desde la capa activa hasta los electrodos. Las cargas libres fotogeneradas que no se recombinan, finalmente son extraídas del dispositivo a través de los contactos eléctricos para generar una fotocorriente.

Adicional a los procesos que llevan a una generación efectiva de fotocorriente, existen varios mecanismos de recombinación que limitan la generación de fotocorriente en un dispositivo fotovoltaico orgánico. Los diferentes procesos de recombinación que pueden ocurrir en varios instantes del proceso de fotogeneración son los siguientes [17]:

- i) Luego de la absorción de radiación y generación del excitón, el material donador puede volver a su estado inicial mediante emisión de radiación por recombinación geminal, donde un excitón que pasa a un estado de transferencia de carga, se recombina antes de separarse en cargas libres.
- ii) Recombinación de portadores libres provenientes de los materiales donador y aceptor, que da lugar a luminiscencia.
- v) Recombinación de portadores de carga en estados interfaciales.
- vi) Recombinación por difusión reversa donde los portadores libres pasan por efecto túnel directamente hacia el contacto equivocado, donde se recombinan.

El balance de los procesos que suceden en la celda solar orgánica, determinan las características o parámetros de desempeño del dispositivo, que son: Voltaje de circuito abierto (V_{OC}), Densidad de Corriente de corto circuito (J_{sc}), factor de llenado (FF),

Eficiencia Cuántica (EQ) y eficiencia de conversión (η), los cuales se estiman a partir de medidas de la curva J vs V (característica J-V del dispositivo).

El máximo V_{oc} obtenido con una Celda Solar Orgánica se encuentra determinado por la diferencia entre los niveles HOMO del donador y LUMO del aceptor [18,19], mientras que la J_{sc} , se encuentra limitado principalmente por la absorción de radiación, difusión de excitones, movilidad de portadores y recombinación [20]; por otro lado, el factor de llenado resulta ser una característica bastante sensible a cambios en la movilidad, los tiempos de vida de portadores y las interfases en el dispositivo [21].

Uno de los procesos que mejora la fotogeneración de corriente eléctrica en una celda orgánica, tiene que ver con la transferencia selectiva de portadores desde las capas activas (donor/aceptor) hacia los electrodos, con lo cual se logra disminuir la recombinación asociada a estados de superficie estableciendo contactos cuasi óhmicos con los contactos eléctricos; esto se consigue incorporando en la estructura del dispositivo capas transportadoras selectivas de electrones y huecos entre la capa aceptora y el cátodo y entre la capa donora y el ánodo respectivamente (ver Figura 2). En el caso de celdas solares orgánicas basadas en polímeros conductores, los mejores resultados se han obtenido empleando PEDOT:PSS (poli-etilen-dioxitiofeno:ácido poliestiren sulfónico) como capa transportadora de huecos (HTL). Mientras que como capa transportadora de electrones, basta con hacer un contacto directo entre capa aceptora con el cátodo (generalmente Al) o en algunos casos se emplea LiF como capa transportadora de electrones (ETL).

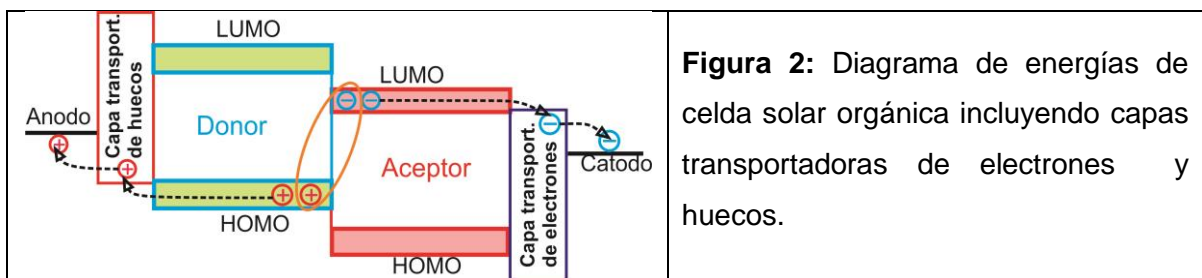


Figura 2: Diagrama de energías de celda solar orgánica incluyendo capas transportadoras de electrones y huecos.

La fabricación de celdas orgánicas con estructura tipo Bulkheterojunction ha permitido obtener las más altas eficiencias reportadas hasta la fecha [22]. Este concepto implica incorporar una capa activa constituida por una mezcla del material donador con el material aceptor, con lo cual se aumenta notablemente la cantidad de interfases donor-aceptor disponibles y se disminuye los tamaños de dominios de cada material; esto permite

incrementar la disociación de excitones para generar portadores libres, y por ende, mejorar la eficiencia de los dispositivos.

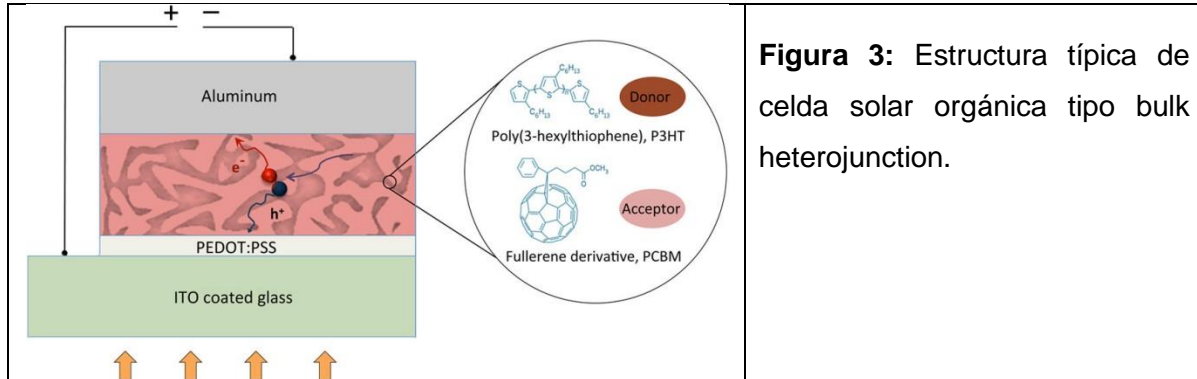


Figura 3: Estructura típica de celda solar orgánica tipo bulk heterojunction.

En la Figura se muestra la estructura de una celda orgánica tipo bulkheterojunction típica, donde la capa activa está conformada por la mezcla del polímero P3HT como material donador y el PCBM (derivado del fullereno) como material aceptor. Con este concepto se busca tener tamaños controlados de dominios independientes, de alrededor del doble de la longitud de difusión de los excitones formados (es decir tamaños de dominio de aproximadamente 20nm), así como alta penetrabilidad y contacto entre los dominios donador-aceptor. También se busca tener un contacto directo y selectivo de los materiales en la mezcla con su correspondiente contacto eléctrico.

La Figura 4 muestra el diagrama de bandas de energía de la celda solar orgánica tipo bulkheterojunction y una representación de los procesos que se presentan durante la fotogeneración de corriente.

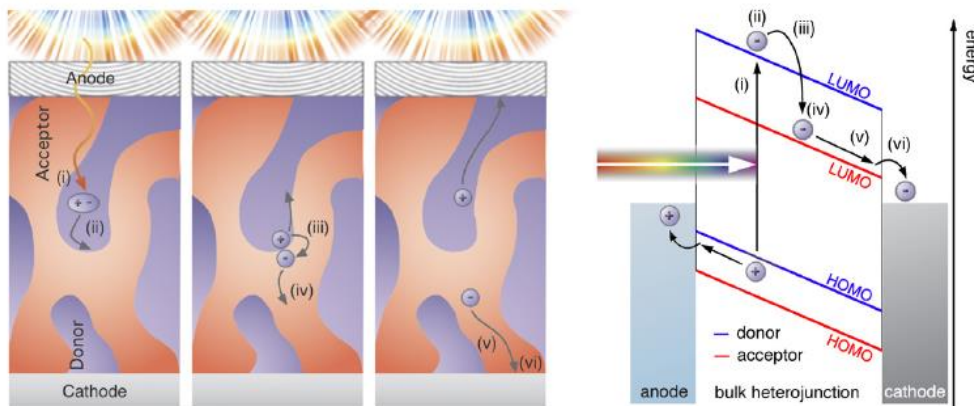


Figura 4. Representación de los procesos para la fotogeneración de corriente en una celda solar orgánica. A) absorción de radiación y formación de excitón. B) difusión de

excitón y separación de portadores. C) arrastre de portadores y transferencia a los electrodos [18].

1.1 Grafeno y su rol en dispositivos fotovoltaicos

Entre los nuevos materiales que han surgido recientemente para potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos, el grafeno (material constituido por una sola capa de átomos de carbono enlazados mediante hibridación sp^2 , dispuestos en forma bidimensional) se ha mostrado como un excelente candidato debido a que presenta excepcionales propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas que no habían sido identificadas antes en ningún tipo de material, tales como un comportamiento conductor de muy alta movilidad de portadores, alta transparencia óptica y gran resistencia mecánica [23]. De particular interés para aplicaciones fotovoltaicas, entre todos los materiales carbonosos conocidos, el grafeno presenta la más alta movilidad de electrones y huecos a temperatura ambiente. El carácter bi-dimensional y de espesor monoatómico de la red de grafeno lo conduce a un área superficial específica mucho más grande (por tanto, una mayor interface en una matriz polimérica) y una muy baja posibilidad de corto circuito a pesar de su reducido espesor, aún en dispositivos del tipo bulk-heterojunction, que son los que más pueden llegar a presentar este tipo de problemas [24].

De acuerdo a lo anterior, la combinación de grafeno o derivados de este con polímeros conductores puede resultar en un material bastante prometedor para su uso en dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Sin embargo, las potenciales aplicaciones del grafeno en este tipo de dispositivos se han visto limitadas debido a su baja solubilidad, lo que dificulta su manejo por medio de las técnicas tradicionales de procesamiento en solución (Por ejemplo, spin-coating, dip-coating, blade-coating, etc.). No obstante, en el mundo se han desarrollado distintos métodos para producir grafeno o algunos de sus derivados. A continuación se describen los métodos más comunes que se han desarrollado en los últimos años.

1.1.1 Métodos de síntesis del grafeno y de sus derivados

i) Método de intercalación de pequeñas moléculas por exfoliación mecánica

En décadas anteriores se estudiaron intensivamente los compuestos que contenían moléculas pequeñas entre las capas del grafito; el enlace de estas moléculas era a través de uniones no covalentes. Este tipo de compuestos presentaban conductividades más altas que las del grafito común [25].

ii) Descomposición térmica del SiC.

Se ha conseguido producir muestras de unas pocas capas de grafeno de espesor mediante descomposición térmica de Carburo de silicio SiC. En este método, cuando un sustrato de SiC es calentado en ultra alto vacío (UHV), los átomos de silicio subliman del sustrato. La remoción de los átomos de Silicio dejan la superficie con átomos de carbono los cuales se rearreglan para formar capas de Grafeno. El espesor de estas capas depende del tiempo de recocido y de la temperatura [25].

iii) Deposición química en fase de vapor (CVD)

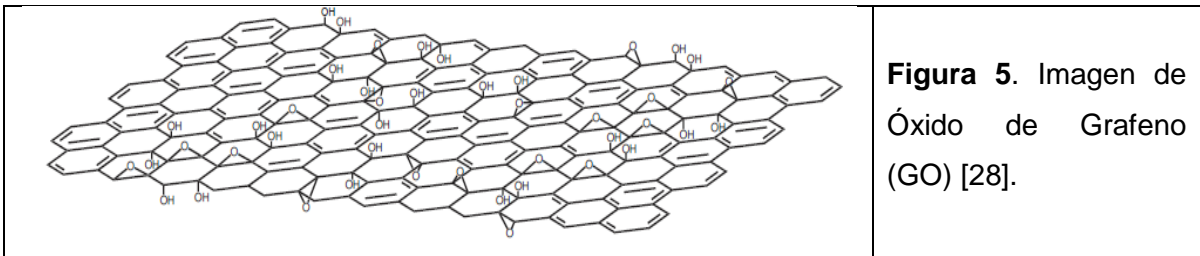
En un proceso típico de CVD se usa Níquel como sustrato y el gas de entrada al horno es metano (CH_4); el CVD involucra la precipitación de átomos de carbono sobre el sustrato de Níquel a causa del enfriamiento del sustrato. El Níquel debe estar entre la cámara de CVD en condiciones de vacío a 10^{-3} Torr y una temperatura inferior a los 1000 °C con un pequeño flujo de gas hidrocarbonado. El proceso de deposición inicia con la incorporación de una limitada cantidad de átomos de carbono sobre el sustrato a una relativamente baja temperatura. A causa del rápido enfriamiento del sustrato, los átomos de carbono incorporados en él, difunden sobre la superficie y forman las capas de grafeno). El espesor y el ordenamiento cristalino de las capas de grafeno es controlado por la velocidad del enfriamiento del sustrato y la concentración de carbono difundido sobre él, la cual depende del tipo de gas hidrocarburo usado y de su concentración [26].

iv) Preparación de suspensión acuosa de Óxido de Grafeno Reducido RGO (vía química)

Este método se destaca debido a que el material obtenido presenta grupos funcionales oxigenados, como $-\text{OH}$ o COOH , en ambos lados de la hoja del grafeno (ver Figura 5) por los cuales es posible aumentar la solubilidad o al menos la “dispersabilidad” de éste, en varios de los solventes comunes y económicos. Además, con la presencia de estos grupos se pueden hacer uniones químicas entre el grafeno y otros materiales para así

formar materiales con propiedades híbridas (es decir, de ambos materiales) y abrir aún más las posibilidades de nuevas propiedades y aplicaciones adicionales [27].

El óxido de Grafeno (GO) se prepara utilizando el método modificado de Hummers [27,28] que en un procedimiento típico se parte de 2g de grafito en polvo y se mezcla con 1.5g de NaNO_3 en un vaso de precipitados. La mezcla se pone en un baño de hielo y se adicionan 150 mL de H_2SO_4 concentrado mientras se agita la mezcla. A continuación, con la mezcla en el baño de hielo, se adicionan lentamente y con agitación 9g de KMnO_4 y se continúa agitando a lo largo de 2h. Después de esto, se deja agitando vigorosamente la mezcla por 5 días a temperatura ambiente hasta que se forma una pasta. Después de este período, se adicionan muy lentamente y con agitación 300 mL de agua desionizada, esto provoca que aumente la temperatura de la mezcla y se continúa agitando por 2h para formar una suspensión del producto. Después de esto, se adicionan 6 mL de solución acuosa de H_2O_2 30 %p/p para reducir todo el KMnO_4 residual y que así se tenga la forma ionizada del manganeso; la suspensión se deja agitar otras 2h a temperatura ambiente.



Para retirar todos los iones indeseados del óxido de grafito se aplica el siguiente procedimiento de forma cíclica. Se centrifuga la suspensión, se retira el sobrenadante, se adiciona al óxido de grafito 800 mL de solución 3 %p/p H_2SO_4 , 0.5 %p/p H_2O_2 y se dispersa la mezcla con agitación vigorosa y con ayuda de un baño ultrasónico por 30 min; luego se vuelve a centrifugar la suspensión. Este procedimiento se repite 10 veces. Después de esto, de forma similar se lava el óxido con 800 mL solución de HCl al 3%p/p tres veces y por último se repite el procedimiento con 800 mL de agua desionizada, tres a cinco veces más. Finalmente, se vuelve a dispersar el óxido de grafito en agua desionizada y se realiza una diálisis para retirar los pocos iones que aún puedan quedar en la muestra. Se retira la suspensión de la membrana de diálisis, se centrifuga por última vez, se retira el sobrenadante y el sólido se pone en una caja de petri, para someterla a un proceso de secado a 60°C por 5h y por último se pone sobre P_2O_5 , 3 días en un desecador al vacío.

Para exfoliar el óxido de grafito hasta óxido de grafeno se hacen suspensiones acuosas de 6 mg/ml y se ponen en agitación en un ultrasonido por 2h hasta observar que toda la muestra ha sido bien dispersada. De esta forma se pueden hacer películas de óxido de grafeno de forma sencilla como se encuentra en la literatura [27]. Para hacer la conversión de óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (RGO), se basicifica la suspensión de óxido de grafeno con solución de amoníaco al 28%p/p hasta pH 10.4 inmediatamente antes de hacer la reducción. La reducción se hace con la adición de ($1 \mu\text{L}/3 \text{ mg GO}$) de hidrato de hidrazina y calentamiento a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h en una cabina de extracción debido a la toxicidad de la hidracina. De esta forma se obtienen suspensiones acuosas de grafeno estabilizadas electrostáticamente por causa de la disociación a pH básico de los grupos carboxilo del óxido de grafeno [27, 29].

1.1.2 Propiedades del Óxido de Grafeno reducido (RGO)

El óxido de Grafeno (GO) preparado de la manera descrita se comporta como un aislante a causa de los grupos funcionales generados por la oxidación. La reducción controlada térmica o química conduce a la remoción de estos grupos oxidados para obtener RGO, provocando que este último sea eléctricamente conductor. Aunque muchos de los grupos funcionales son removidos a causa de la reducción, grupos oxidados remanentes aún están presentes y limitan las propiedades de transporte de los electrones de las hojas de RGO. Las propiedades de transporte pueden ser caracterizadas al comparar los valores de conductividad y los valores de movilidad del efecto campo para varias técnicas de reducción [30]. Los relativamente bajos valores de conductividad del RGO en comparación al grafeno “virgen” no solo se deben a la presencia de los grupos funcionales oxidados. Caracterización estructural y cálculos teóricos han mostrado que esto también se debe al gran número de defectos presentes en las hojas de RGO. Típicamente el 60% del área contiene dominios grafiticos con tamaños variados desde 3 a 10nm. El resto se encuentra con desordenes estructurales por grupos oxigenados y defectos topológicos. Los estudios sistemáticos indican que la incrementada carga de percolación ocurre con el incremento de la fracción sp^2 (régimen grafitico) la cual conduce al incremento de la conductividad de los materiales [30].

1.1.3 Técnicas comunes de caracterización del Grafeno y del Óxido de Grafeno

i) Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una de las técnicas más apropiadas para caracterizar materiales a base de carbono. El espectro Raman nos permite evaluar algunas de las propiedades estructurales y electrónicas del Grafeno así como de otros materiales derivados de él. Entre ellas están los desórdenes y defectos estructurales, densidad de defectos, niveles de dopaje y numero de capas presentes en películas. En general, los isótopos de carbono, se pueden caracterizar con la evaluación de las bandas D, G y 2D del espectro Raman, las cuales se encuentran a 1320 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , respectivamente [25]. La banda G está asociada al modo del fonón E_{2g} doblemente degenerado provocada por la vibración en el plano de los átomos de carbono sp^2 ; mientras que la banda 2D se origina por un proceso de dispersión Raman de segundo orden, la cual nos brinda información acerca de la calidad del Grafeno obtenido y del número de capas presentes en una película de dicho material. La banda D aparece en casos en los que el Grafeno presente defectos a nivel estructural [31]. La Figura 6 muestra espectros Raman típicos de grafito y grafeno.

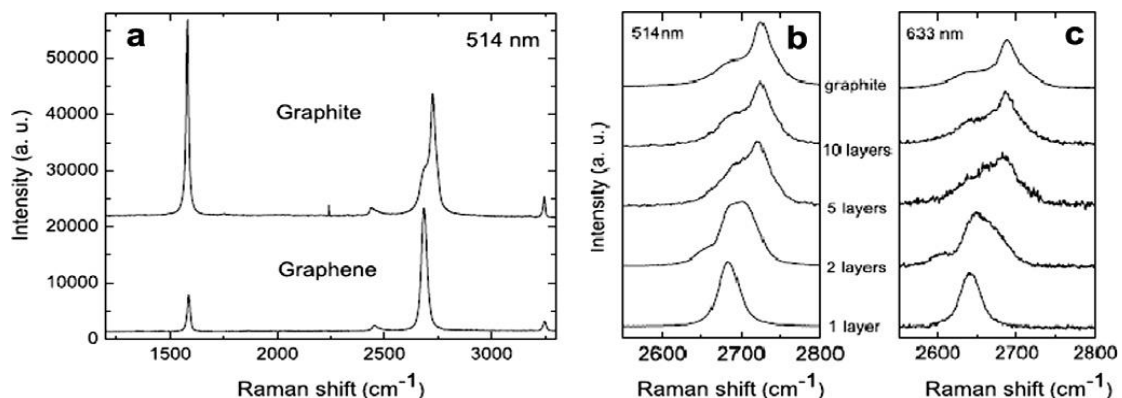


Figura 6: Señales Raman comunes en materiales grafiticos y grafeno [25]

ii) Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja en pocas ocasiones sirve para caracterizar materiales a base de carbono debido a la ausencia del momento dipolar en dichos materiales. Sin embargo,

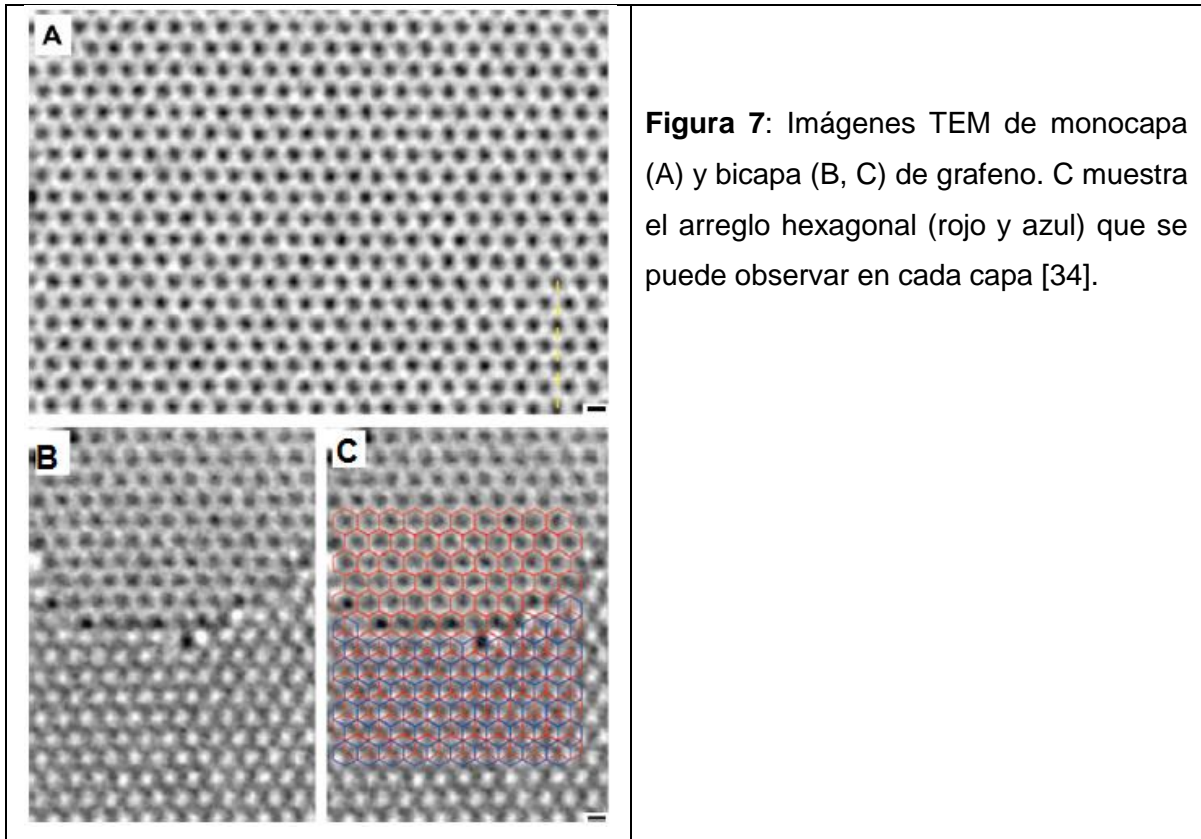
el óxido de Grafeno si se puede estudiar con ayuda de esta técnica, debido a la introducción de esos grupos oxigenados en el plano del Grafeno, los cuales inducen un momento dipolar permanente y permiten su visualización en el infrarrojo. En un espectro IR típico de óxido de grafeno se pueden observar las bandas vibracionales provocadas por los estiramientos de carbonilo C=O (1728 cm^{-1}), aromáticos C=C (1625 cm^{-1}), carboxilo C-O (1414 cm^{-1}), epóxido C-O (1233 cm^{-1}), y alcóxido C-O (1069 cm^{-1}). Además, el óxido de grafeno reducido también se puede evaluar con ayuda de esta técnica, ya que su espectro IR muestra una marcada disminución en la intensidad de las bandas de absorción debidas a los grupos funcionales oxigenados, con respecto a las intensidades obtenidas para el espectro del óxido de grafeno sin reducir [32].

iii) Microscopia de Fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica operada en modo normal nos brinda información topográfica del material, pero este modo no permite distinguir entre Grafeno y óxido de Grafeno. Sin embargo, podemos obtener imágenes de fase del material al operar el microscopio en modo tapping, lo cual nos permite distinguir entre Grafeno libre de defectos y el que se encuentra funcionalizado (como el caso del óxido de grafeno). Además, con ayuda del AFM podemos determinar espesores de película del orden de los nm [33].

iv) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) nos permite ver imágenes de los materiales en escala atómica. Con ayuda de esta técnica podemos ver el arreglo hexagonal del material y evaluar las zonas que presentan defectos, los tipos de defectos, así como la densidad de los mismos en el material [34]. Además, podemos distinguir las zonas que presentan grupos oxigenados y las que se encuentran libres de estos. La información que brinda esta técnica es de vital importancia ya que se ha demostrado que las excelentes propiedades eléctricas y mecánicas que presenta el grafeno pueden disminuir apreciablemente, dependiendo de la densidad y tipo de defectos presentes en el material. La Figura 7 muestra imágenes TEM de monocapa y bicapa de grafeno.



v) Métodos ópticos: Transmitancia espectral

Las medidas de transmitancia resultan ser bastante útiles ya que otra propiedad de interés del Grafeno y del óxido de grafeno es su transparencia en la región del visible y en el infrarrojo cercano. La información obtenida es bastante útil, ya que la transparencia del material depende del espesor de las películas y del grado de reducción del óxido de grafeno. La literatura muestra que el óxido de grafeno resulta ser un poco más transparente que el grafeno y entre más reducido este el óxido de grafeno, su transparencia será menor [24].

1.1.4 Aplicaciones del Grafeno en dispositivos fotovoltaicos

El grafeno es frecuentemente utilizado en aplicaciones fotovoltaicas, entre las que se encuentran las siguientes:

i) Electrodo transparente (Anodo) en celdas solares orgánicas

Oxido de grafeno reducido depositado sobre sustratos de vidrio por el método de Hummers (ver Figura 8), puede actuar como ánodo en celdas orgánicas basadas en polímeros conductores. Inicialmente a partir de grafito se obtiene el óxido de grafeno de acuerdo al procedimiento descrito previamente. A continuación, usando suspensiones acuosas de GO se forman películas delgadas por spin-coating sobre sustratos de vidrio. Luego, estas son reducidas por tratamiento químico con hidracina y mediante recocido en atmósfera de argón se obtiene óxido de grafeno reducido (RGO) [35].

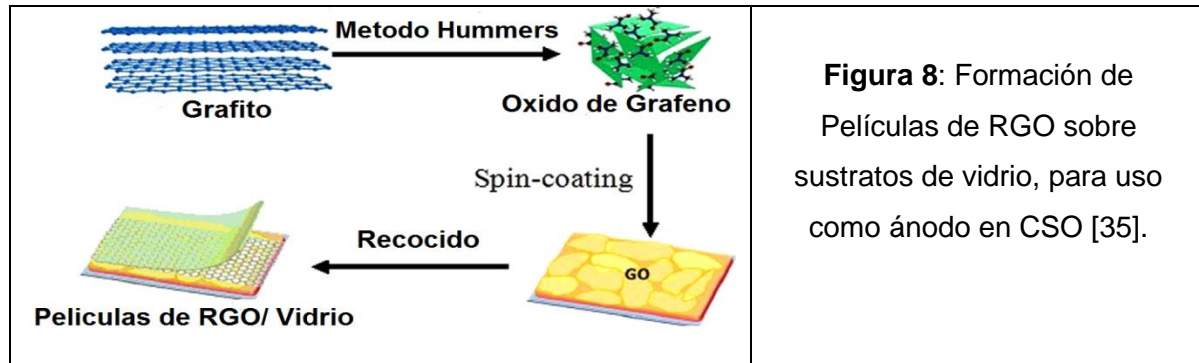


Figura 8: Formación de Películas de RGO sobre sustratos de vidrio, para uso como ánodo en CSO [35].

Los materiales usados como electrodo transparente (ánodo) en CSO, deben tener alta conductividad eléctrica (σ) y alta transmitancia (T). Actualmente, el material más usado como electrodo transparente en CSO es el Óxido de estaño dopado con indio (ITO), que se encuentra comercialmente disponible con $T = 80\%$ y una resistencia de hoja (R_s) de $10\Omega/\text{cm}^2$ sobre vidrio y $60\text{-}300\ \Omega/\text{cm}^2$ sobre PET. Sin embargo el ITO presenta limitaciones relacionadas con su creciente costo debido a la baja abundancia terrestre del indio y con la tendencia a fractura cuando se coloca en sustratos flexibles (PET). Debido a estos inconvenientes, nuevos materiales para aplicación como electrodos transparentes en CSO han sido investigados. Entre otros, estructuras del tipo rejillas metálicas, nano hilos, nanotubos de carbono y otros óxidos metálicos han sido explorados como nuevas alternativas [36,37]. Sin embargo estos materiales mostraron baja transmitancia en un amplio rango de longitudes de onda lo cual es una limitante para incrementar la eficiencia de las CSO. Asimismo, materiales basados en grafeno también han sido investigados para su aplicación como electrodos transparentes en CSO [38]. Se encontró que los dispositivos con electrodos de grafeno presentaron una ligera mayor eficiencia comparada con celdas que usan electrodos transparentes de ITO. Otra gran ventaja de los electrodos basados en grafeno es que pueden ser usados

sobre sustratos flexibles como PET para producir CSO de bajo costo, las cuales podrían ser fabricadas en gran escala por medio de procesos roll-to-roll [35].

ii) Capa transportadora de electrones (CTE) en celdas solares orgánicas

El OG preparado por el método de Hummers a partir de grafito en polvo y modificado químicamente con isocianato de fenilo, P3OT o C60 ha sido usado como capa transportadora de electrones en CSO [35]. Con el material sólido de OG modificado químicamente con isocianato se forman suspensiones en un solvente orgánico, las cuales son usadas para la deposición por spin-coating de películas delgadas entre la capa activa y el cátodo que facilita el transporte de electrones generados en la capa activa hacia el cátodo.

iii) Capa transportadora de huecos (CTH) en celdas solares orgánicas

El OG modificado químicamente con PEDOT:PSS ha sido también usado como capa transportadora de huecos en CSO [39], la cual se deposita por spin coating sobre la capa de ITO usada como ánodo en CSO. El PEDOT:PSS ha sido el material más común usado para esta aplicación, sin embargo el PEDOT:PSS ataca la capa de ITO debido a alta acidez, lo que conlleva a degradación a largo plazo [40]. Debido a esto es conveniente desarrollar nuevos materiales, que además de ser de bajo costo y fácil procesamiento no degraden la capa de ITO. Para estos propósitos, películas delgadas de grafeno han sido recientemente reportadas como eficientes capas transportadoras de huecos en CSO de alta eficiencia con las que se han logrado mejores resultados que los obtenidos usando solo PEDOT:PSS tanto en eficiencia como en estabilidad [41].

iv)) Capa activa en celdas solares orgánicas tipo bulk heterojunction

Las celdas orgánicas con arquitectura tipo bulk heterojunction usan una mezcla de un polímero conductor donador con un material aceptor como capa activa; los mejores resultados se han obtenido usando el polímero P3HT como material donador y el PCBM como material aceptor. Con el fin de mejorar las propiedades de la capa activa se ha estudiado una mezcla donador:aceptor donde el PCBM es substituido por grafeno. Como el grafeno no disuelve fácilmente en los solventes orgánicos usados en la preparación de la capa activa basada en polímeros conductores, el grafeno es utilizado en forma

funcionalizada con el fin de facilitar su manipulación en solventes poco polares. Debido a su naturaleza hidrofílica, el OG puede ser dispersado en medios acuosos, aspecto que dificulta la síntesis de la capa activa constituida por la mezcla polímero donador: grafeno ya que la mayoría de los polímeros son especialmente solubles en solventes orgánicos y no en agua. En los últimos años muchos esfuerzos se han hecho para mejorar las dispersiones de grafeno en solventes orgánicos, por medio de la modificación superficial del grafeno con isocianatos, plasma de O_2 , P3KT y C_{60} [42,43].

Usualmente tras el proceso de funcionalización, la estructura π -conjugada del grafeno es parcialmente aislada por los nuevos materiales ligados, lo cual mejora la compatibilidad donador-aceptor de la capa activa. Sin embargo, la presencia de algunos grupos funcionales orgánicos (hidroxilo, epóxido y carboxilo) disminuye el transporte de carga y la movilidad en las hojas de grafeno. Generalmente, la conductividad σ del grafeno modificado superficialmente es mucho menor que la del grafeno puro. El otro efecto de introducir nuevos grupos funcionales al grafeno es que se disminuye su función trabajo lo que resulta en una disminución de la eficiencia del dispositivo [43]. Actualmente, muchos esfuerzos están dirigidos hacia la optimización de las condiciones de procesamiento del grafeno de superficie modificada para mejorar su solubilidad en solventes orgánicos, incrementar la movilidad de portadores de carga y su función trabajo.

2.Aspectos Experimentales

A continuación se describen todos los detalles experimentales que se llevaron a cabo para este trabajo investigativo.

2.1 Síntesis de Oxido de Grafeno (GO)

El óxido de Grafeno (GO) se prepara utilizando el método modificado de Hummers [27 - 29]. En un procedimiento típico se parte de 2g de grafito en polvo (Bay Carbón SP-1) y se mezclan con 1.5g de NaNO_3 en un vaso de precipitados. La mezcla se pone en un baño de hielo y se adicionan 150 mL de H_2SO_4 concentrado mientras se agita la mezcla. A continuación, con la mezcla en el baño de hielo, se adicionan lentamente y con agitación 9g de KMnO_4 y se continúa agitando a lo largo de 2h. Después de esto, se deja agitando vigorosamente la mezcla por 5 días a temperatura ambiente hasta que se forma una pasta. Después de este período, se adicionan muy lentamente y con agitación 300 mL de agua desionizada, esto provoca que aumente la temperatura de la mezcla y se continua agitando por 2h para formar una suspensión del producto. Después de esto, se adicionan 6 mL de solución acuosa de H_2O_2 30 %p/p para reducir todo el KMnO_4 residual y que así se tenga la forma ionizada del manganeso; la suspensión se deja agitar otras 2h a temperatura ambiente.

Para retirar todos los iones indeseados del óxido de grafito se aplica el siguiente procedimiento de forma cíclica. Se centrifuga la suspensión, se retira el sobrenadante, se adiciona al oxido de grafito 800 mL de solución 3 %p/p H_2SO_4 /0.5% p/p H_2O_2 y se dispersa la mezcla con agitación vigorosa y con ayuda de un baño ultrasónico por 30 min; luego se vuelve a centrifugar la suspensión. Este procedimiento se repite 10 veces. Después de esto, de forma similar se lava el óxido con 800 mL solución de HCl al 3% p/p tres veces y por último se repite el procedimiento con 800 mL de agua desionizada, tres a cinco veces mas.

Finalmente, se vuelve a dispersar el óxido de grafito en agua desionizada y se realiza una diálisis para retirar los pocos iones que aún puedan quedar en la muestra. Se retira la suspensión de la membrana de diálisis, se centrifuga por última vez, se retira el sobrenadante y el sólido se pone en una caja de petri, para someterla a un proceso de secado a 60°C por 5h y por último se pone sobre P₂O₅, 3 días en un desecador al vacío

Para exfoliar el óxido de grafito hasta óxido de grafeno se hacen suspensiones acuosas de 6 mg/ml y se ponen en agitación en un ultrasonido por 2h hasta observar que toda la muestra ha sido bien dispersada. De esta forma se pudo hacer películas de óxido de grafeno por spin-coating, como se encuentra en la literatura [29].

2.2 Reducción de Óxido de Grafeno

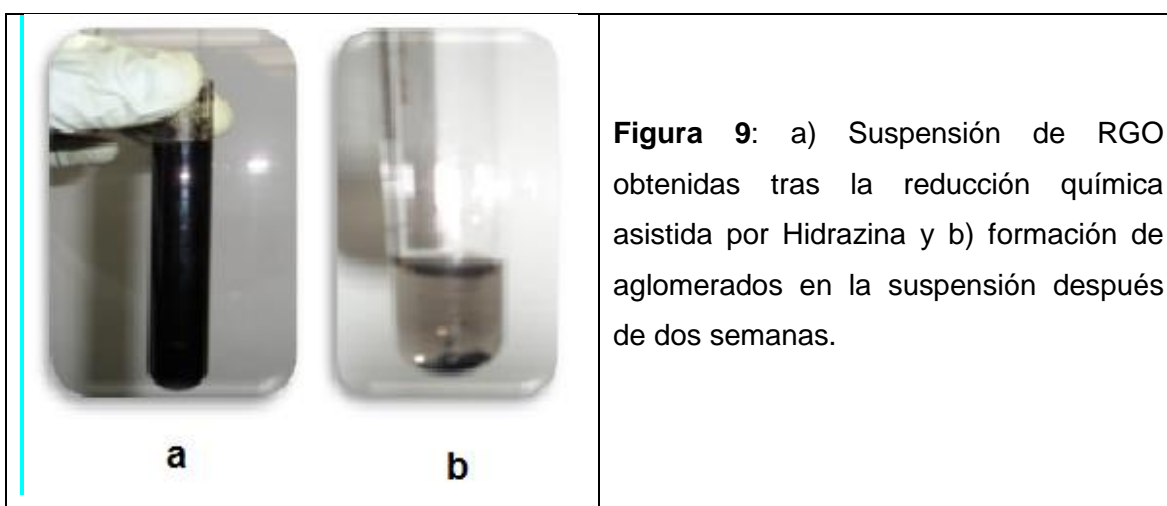
Se probaron dos métodos de reducción de Óxido de Grafeno, uno por vía química asistido por agentes reductores como hidracina y el otro por vía fotocatalítica con ayuda de TiO₂ actuando como foto-catalizador.

i) Reducción de GO por vía química

Una vez obtenido y purificado el OG como ya se describió, se toma una muestra para hacer la reducción con hidrato de hidrazina. A 20mL de suspensión de GO 0.5 mg/mL se le adicionan 70µL de amoníaco 30% para alcanzar un pH alrededor de 10.4 e inmediatamente se le adicionan 10µL de solución de monohidrato de hidracina 98%. Esto se hace con agitación constante. La mezcla se coloca en un baño de aceite y se calienta a 90°C en reflujo durante 3h. Después de esto, el color de la suspensión cambia desde un tono naranja a uno negro, lo cual es un indicio de que la reducción ha ocurrido efectivamente [29].

Como las hojas de GO en suspensión tienen una carga superficial negativa, entonces la suspensión coloidal de GO está estabilizada en la fase acuosa por la repulsión electrostática que existe entre las hojas y no solo por interacción hidrofílica de ellas con el agua como muchas veces se cree. Esta carga negativa se debe a la disociación de los grupos carboxilo presentes en el GO producto de la oxidación del grafito. Por consiguiente, en el desarrollo experimental se buscó mantener la carga superficial negativa en las hojas de RGO de tal forma que esta suspensión también quedara

estabilizada por la repulsión electrostática de las hojas, a pesar de su carácter hidrofóbico. Esto se logró controlando la reducción de los grupos oxigenados presentes en el GO, de tal manera que los grupos carboxilo se mantengan después de la reacción de reducción con hidracina. Así las cosas, con ayuda del amoniaco se induce la disociación de estos grupos y se genera la carga negativa en las hojas de RGO para estabilizar así la suspensión en el medio acuoso. Desafortunadamente, la estabilidad de la suspensión fue de corto tiempo, después de dos semanas de obtenida se empezaron a observar aglomerados del RGO. En la Figura 9 se muestra una foto de la suspensión de RGO obtenidas tras la reducción química asistida por Hidrazina y la formación de aglomerados en la suspensión después de dos semanas.



ii) Síntesis del fotocatalizador TiO_2 y Reducción del GO por vía Fotocatalítica

- Síntesis de Nanotubos de TiO_2

La formación del TiO_2 se realiza mediante un proceso de anodización de una lámina de Ti (20x15x0.15 mm), usando como medio de reacción etilenglicol (>99%, Aldrich), 0.5% en peso NaF y 5% H_2O . Se usó un sistema de dos electrodos empleando el Ti como ánodo y un electrodo de Pt como cátodo. Se usó una fuente de poder DC a un potencial constante de 60 Después de 1.5 h de anodizado la lámina de TiO_2 fue lavada con H_2O desionizada en un baño ultrasónico, luego secada a 100 °C durante 1h seguida de calcinación a 450 °C por 3h para favorecer una sola fase cristalina del TiO_2 [44].

- Reducción fotocatalítica del GO

A 30 mL de una suspensión acuosa (0.5 mg/mL) de OG, la cual estaba o no mezclada con un solvente orgánico (eliminador de huecos foto-generados) se adicionaron en un reactor de 50 mL. Este contenía una lámina de Nanotubos de TiO_2 dispuesta en forma horizontal y sumergida en la suspensión 0.5 cm desde la superficie. El reactor contenía un pequeño agitador magnético para mantener toda la solución en continua agitación mientras transcurría la reacción. Todo este sistema fue expuesto a iluminación con radiación UV usando una lámpara de deuterio de 30 W de potencia, mientras se mantenía una entrada de gas N_2 al sistema. La temperatura de la reacción se mantuvo en 35°C para excluir el efecto de la reacción térmica causada por la iluminación [45].

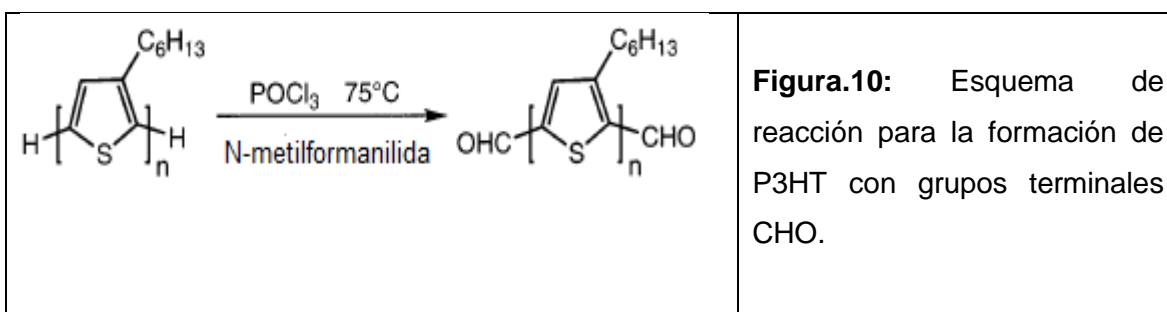
El proceso de reducción fotocatalítica del OG se puede explicar en forma muy general de la siguiente manera. Al irradiar luz UV sobre la lámina de TiO_2 que se encuentra sumergida en la solución contenida en el reactor, los electrones de la banda de valencia del TiO_2 adquieren la energía suficiente para pasar a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia, con lo que se forma un par electrón-hueco. Los electrones excitados en la banda de conducción pasan al OG gracias a que su nivel de fermi (o nivel LUMO en este caso) es de menor energía que el del TiO_2 y también gracias a una continua interacción física entre ambos promovida por la agitación. En consecuencia, el OG es reducido al recibir los electrones, mientras que los huecos resultantes en la banda de valencia son consumidos tras provocar la oxidación del medio (solventes orgánicos presentes y/o agua) evitando así procesos de recombinación de la carga. A diferencia de otros trabajos donde se usan partículas fotocatalizadoras suspendidas en el medio de reacción, el TiO_2 inmovilizado de nuestro método provee sitios de anclaje evitando que se formen uniones estables y permanentes entre el OG y el semiconductor. De esta forma, el OG se une temporalmente al semiconductor para recibir los electrones fotogenerados de este y consumirlos rápidamente para producir el OGR. Además, en los casos en los que las hojas de OGR quedan unidas a la lámina de TiO_2 , estas pueden ser fácilmente redispersadas en la solución con ayuda de ultrasonido.

2.3 Funcionalización del P_3HT con GO y con RGO

Esta parte experimental consta de tres pasos de reacción.

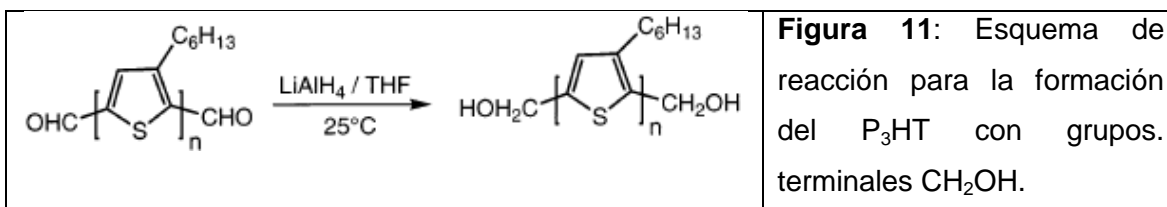
Reacción 1: Obtención del P_3HT con grupos terminales CHO/CHO (ver Figura.10)

Se pesan 300 mg de polímero comercial P3HT y se disuelven en 80 mL de tolueno anhidro en presencia de atmósfera de nitrógeno, y luego se adicionan 2 mL de N-Metilformanilida y 1.3 mL de oxiclóruo de fósforo (POCl_3). La reacción se lleva a cabo a 75°C durante 24 h. La solución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se le adiciona una solución acuosa saturada de acetato de sodio y se deja agitar por 2 h. La precipitación del polímero se hace con metanol, adicionado un volumen aproximadamente igual al de la solución y la purificación se hace por extracción Soxhlet con metanol o también se puede hacer por medio de muchos lavados por centrifugación [46].



Reacción 2: Obtención del polímero con grupos terminales $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{OH}$ (ver Figura. 11)

El producto obtenido en el paso anterior se disuelve en 80 mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro en atmósfera de nitrógeno y luego se adiciona solución 1M de Hidruro de Aluminio y Litio (LiAlH_4) en THF a la mezcla de reacción; o también se puede adicionar en forma de polvo, pero se debe asegurar que la cantidad pesada tenga un exceso de unos 10-15 mg, para que este exceso reaccione con las trazas de agua que hubieran podido quedar después del proceso de secado. La mezcla se mantiene agitando por 40 min y luego se adiciona solución 1M de HCl para eliminar el exceso de LiAlH_4 . El polímero fue precipitado en Metanol y purificado por extracción Soxhlet con Metanol o de igual forma se puede hacer por centrifugación como se mencionó en el anterior paso [46].



Reacción 3: Funcionalización del P₃HT modificado con GO y/o RGO (ver Fig. 12)

Un primer paso se hace partiendo de 25 mg de Oxido de Grafeno (GO) y/o oxido de grafeno reducido seco (RGO), los cuales se ponen bajo reflujo en 20 mL de cloruro de tionilo (SOCl₂) por 24 h. Luego se remueve el exceso de cloruro de tionilo con ayuda de vacío en un rotavapor. Como segundo paso, al producto obtenido en el paso anterior se le adiciona en agitación, una solución en THF del polímero obtenido en la reacción 2, seguida por la adición de 15 mL de trietilamina en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se somete a ultrasonido por 2 h y luego se agita vigorosamente por 36h, lo que permite obtener una suspensión oscura. El sólido en la suspensión se remueve por centrifugación durante 10 min a 4000 rpm. El sólido se purifica por precipitación con metanol, filtración y con lavados sucesivos para remover el exceso de trietilamina. El producto obtenido fue secado en vacío y calentamiento a 60 °C por 5-6 h [47].

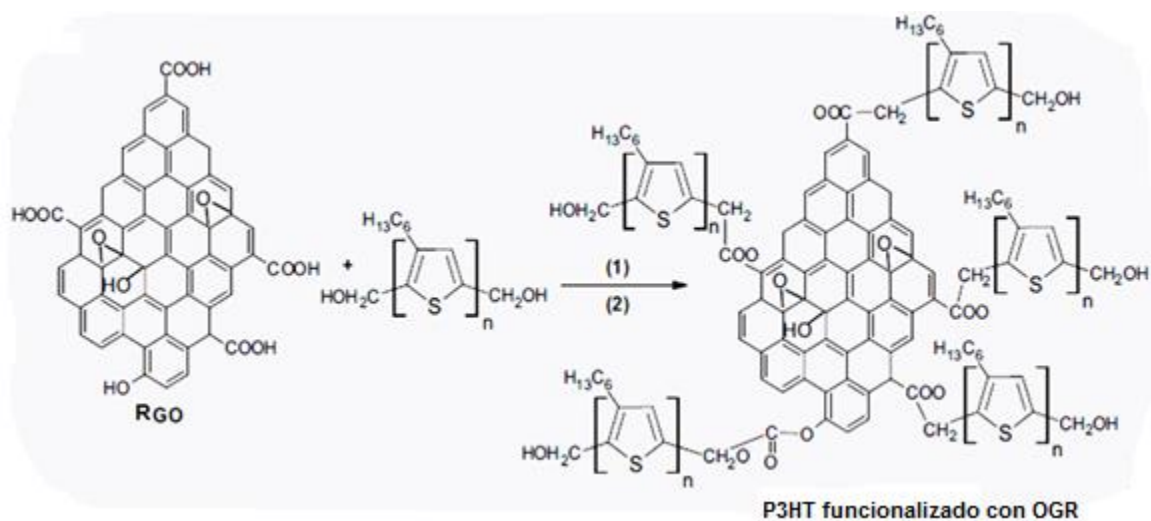


Figura 12: Reacción de Funcionalización del grafeno con P₃HT modificado. (1)

SOCl₂, 65 °C, 24 h, (2) trietilamina, THF, 36 h.

A partir de este producto se hacen suspensiones en 1,2-diclorobenceno o Mesitileno para la posterior formación de películas delgadas por spin coating y caracterización de sus propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y estructurales.

2.4 Caracterización y Equipos

2.4.1 Caracterización del TiO₂

La morfología del TiO_2 obtenido fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La fase cristalina del TiO_2 fue analizada usando un difractómetro de Rayos X (Shimadzu-6000). La energía del Band-Gap óptico fue determinada mediante un espectrofotómetro UV-Vis trabajando en el modo de reflectancia difusa (Cary-5000).

2.4.2 Caracterización del RGO

La cristalinidad y el espaciado inter-laminar fueron estudiados en un difractómetro de rayos X Shimadzu-6000. El análisis de espectroscopia Raman fue realizado con un Raman **DXR** con microscopio y laser 780nm. Con espectroscopia UV-Vis se estudió las regiones de absorción del GO y RGO empleando un espectrofotómetro Cary-5000.

2.4.3 Caracterización del composito $\text{P}_3\text{HT-GO}$ o $\text{P}_3\text{HT-RGO}$

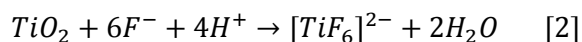
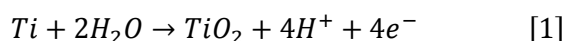
Las propiedades ópticas de este material fueron estudiadas usando un espectrofotómetro UV-Vis (Cary-5000); la caracterización estructural se llevó a cabo por medio espectroscopia infrarroja FTIR, Espectroscopia Raman y el seguimiento de cada paso de reacción se estudió con ayuda de resonancia magnética nuclear (RMN-1H). Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo BRUKER® AVANCE 400 Ultrashield. Bruker Corporation. Los espectros de RMN 1H (Protónica) se desarrollaron a 400 MHz y los desplazamientos químicos (δ) fueron reportados en ppm respecto al patrón interno tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) como referente para la comparación. Las propiedades eléctricas de las películas del composito se estudiaron con ayuda de espectroscopia de impedancia electrónica en un equipo Ivium compactstat potentiostat.

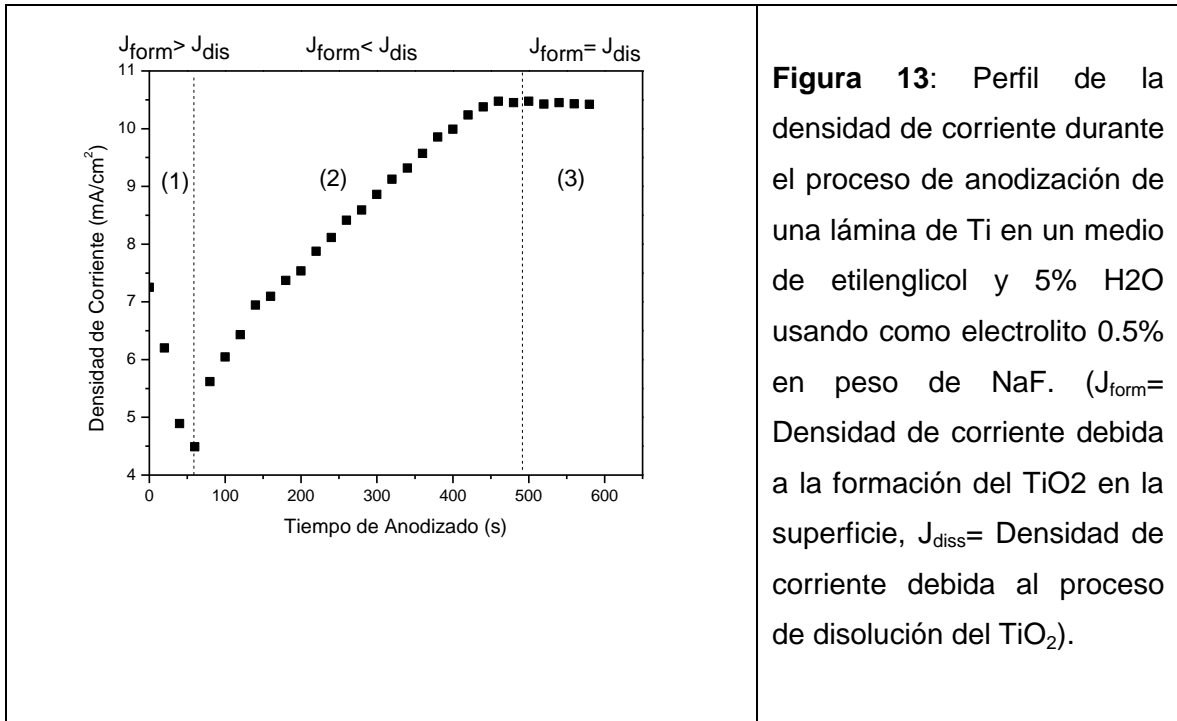
3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización del fotocatalizador deTiO₂

La formación del TiO₂ se inicia con un proceso de anodización electroquímica de una lámina de Ti en etilenglicol, 0.5% en peso NaF y 5% en H₂O. El comportamiento de la corriente obtenida durante el proceso de anodizado de la lámina de Ti con la fuente de poder, se puede dividir en tres etapas distintas (ver Fig.13). En la primera etapa, la corriente decayó durante los primeros minutos del proceso debido a la oxidación superficial de la lámina de Ti, lo que provocó la formación de una capa pasivante de TiO₂ que cubre el área expuesta de la lámina, haciendo que el proceso de oxidación sea más lento. En una segunda fase, mientras el proceso oxidativo continua ocurre la disolución química de la capa pasivante del TiO₂ a causa de la presencia de los iones fluoruro (F⁻) en la solución, lo cual hace que haya más Ti que pueda sufrir el proceso de oxidación por lo que ocurre un temporal aumento en la corriente del proceso. En una tercera fase, el proceso de oxidación y disolución del TiO₂ ocurre al mismo tiempo y de forma competitiva, lo que llevo finalmente a que se diera la generación de corriente en un estado estacionario [44]. La Figura 13 ilustra los tres niveles del comportamiento de la corriente descritos.

En general, la formación y crecimiento del TiO₂ puede resumirse en las dos reacciones presentadas a continuación. En [1] ocurre la oxidación sostenida del Ti metálico, mientras que en [2] se presenta crecimiento de poro y disolución química del dióxido de titanio formado.





La Figura 14 muestra una imagen SEM de la capa de TiO_2 obtenida, donde se observa que esta crece en forma de Nanotubos.

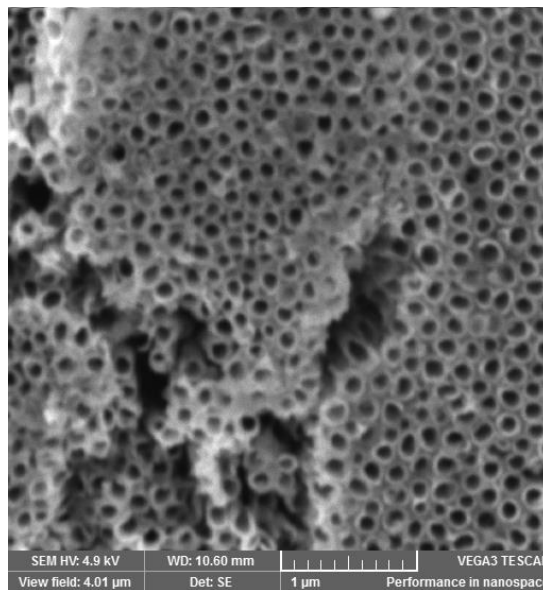


Figura 14: Imagen SEM de los Nanotubos de TiO_2 .

De la Figura 14 se puede concluir que la morfología del TiO_2 obtenido por el proceso de anodizado corresponde a nanotubos de dióxido de Titanio (TNT, de sus siglas en

inglés). El diámetro de poro de estos nanotubos es de 90 nm y el espesor de pared del nanotubo es de 20 nm en promedio. La longitud del TNT no fue posible determinarla experimentalmente, pero en la literatura se indica que bajo las mismas condiciones experimentales, la longitud de los TNT suele ser de 8.7 μm . La longitud puede variar dependiendo de la concentración de agua presente en el medio de reacción [44].

La Figura 15 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para la lámina de titanio, y para el TiO_2 obtenido tras la anodización antes y después del proceso de calcinación a 450°C durante 3h. En el podemos observar que el TiO_2 obtenido tras el proceso de anodizado es amorfo y que la calcinación da lugar a un crecimiento policristalino del TiO_2 con estructura cristalina anatasa (A) principalmente con formación de la fase secundaria rutilo (R). La forma cristalina anatasa es la que presenta una mayor actividad fotocatalítica.

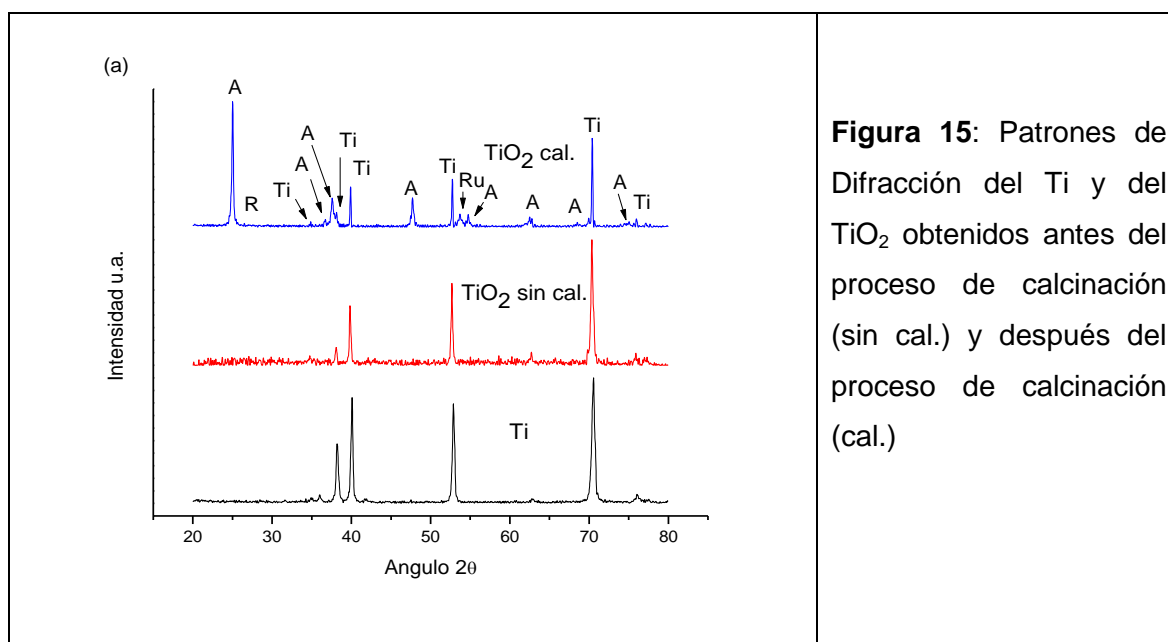


Figura 15: Patrones de Difracción del Ti y del TiO_2 obtenidos antes del proceso de calcinación (sin cal.) y después del proceso de calcinación (cal.)

El gap óptico E_g del TiO_2 fue determinado a través de medidas de reflectancia difusa usando Modelo Kubelka-Munk [48].

En este caso la transmitancia T a través de la capa de TiO_2 y la reflectancia R están dadas por las siguientes relaciones:

$$R = \frac{1 - R_g[a - b \coth(bSL)]}{a - R_g + b \coth(bSL)} \quad (3)$$

$$T = \frac{b}{\operatorname{asinh}(bSL) + b \cosh(bSL)} \quad (4)$$

$$\text{Con } a = \frac{S + K}{S}, \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (5)$$

Donde L es el espesor de la muestra y K y S los coeficientes de absorción y scattering de Kubelka-Munk.

En el caso especial en que la muestra tiene espesor muy grande ($L \rightarrow \infty$), se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) = \text{Funcion de Kubelka - Munk} \quad (6)$$

En materiales con estructura de bandas parabólicas, E_g y coeficiente de absorción α están relacionados a través de la relación:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Cuando el material se dispersa de manera totalmente difusa $K=2\alpha$

En este caso la Ec.7 se reduce a:

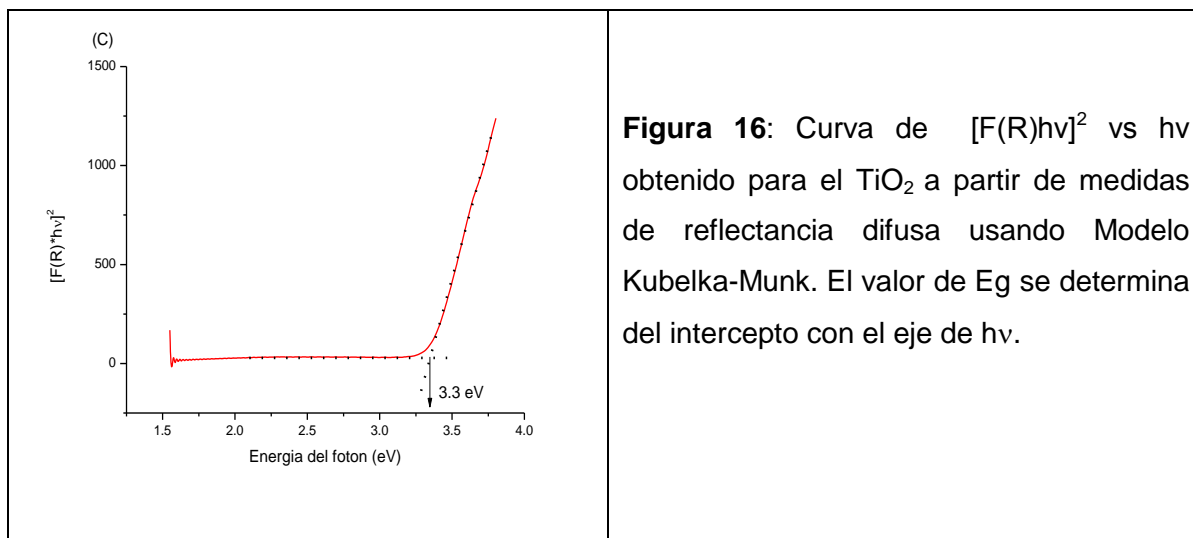
$$\frac{K}{2} hv = C_1(hv - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

Entonces,
$$\frac{K}{S} hv = \frac{2C_1}{S} (hv - E_g)^{1/2} \quad (9)$$

Considerando que S es constante y usando la función $F(R_\infty)$ obtenemos.

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g) \quad (10)$$

Del intercepto de la curva $[F(R_\infty)hv]^2$ vs hv se puede obtener E_g



La Figura 16 muestra una curva de $[F(R_\infty)hv]^2$ vs hv obtenido a partir de medidas de la reflectancia difusa usando Modelo Kubelka-Munk. El valor del gap de energía E_g obtenido del intercepto con el eje de hv es 3.3 eV.

3.2 Caracterización del Óxido de Grafeno y del Óxido de Grafeno Reducido

La Figura 17 muestra un espectro IR típico del Óxido de Grafeno, donde se observan las bandas vibracionales causadas por estiramientos de: grupos Hidroxilo O-H (3425 cm^{-1}), grupos carbonilo C=O (1722 cm^{-1} , 1381 cm^{-1}), aromáticos C=C ($1635\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$) y alcóxido C-O (1118 cm^{-1}).

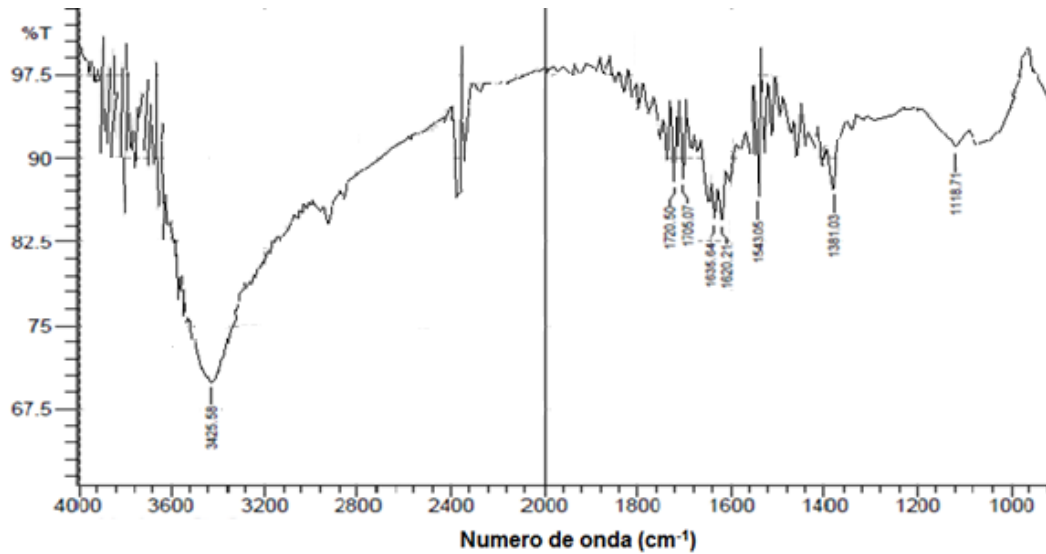


Figura 17: Espectro FT-IR de óxido de grafeno en polvo.

La Figura 18 muestra espectros de transmitancia correspondientes a películas delgadas de GO y RGO con espesores similares de ≈ 90 nm que fueron depositadas por spin-coating. Estos resultados muestran que tanto el GO como el RGO presentan baja absorción en la región del visible e IR-cercano como era de esperar. Sin embargo el GO presenta una absorción menor que el RGO.

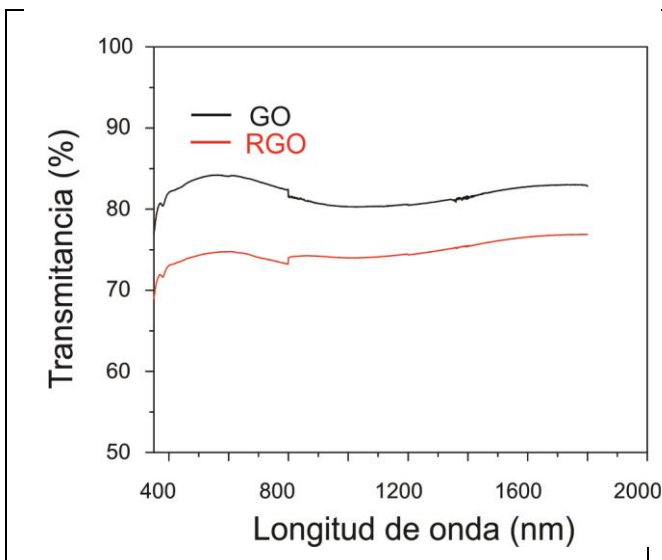


Figura 18: Espectros de transmitancia de películas delgadas de GO y RGO con espesor de 90nm.

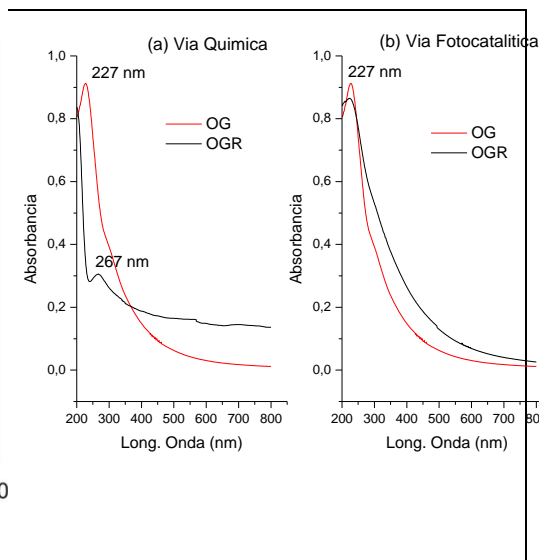


Figura19: Espectros de absorbancia UV-Vis de suspensiones acuosas de OG y OGR obtenidos mediante reducciones química y r fotocatalítica.

La Figura 19 muestra los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos con suspensiones de OG y OGR. Podemos observar que la suspensión acuosa de OG presenta un fuerte pico de absorción a un $\lambda=227$ nm, el cual está atribuido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de los dobles enlaces en carbono aromático, y un segundo pico muy débil, pocas veces reportado, alrededor de 295 nm atribuido a la transición $\pi-\pi^*$ en enlace carbono sp^2 . Como consecuencia del proceso de reducción química, en la figura 19a observamos que el pico de máxima absorción del OGR muestra un desplazamiento hacia el rojo, ya no aparece a 227 nm sino a $\lambda=267$ nm y la absorbancia en todo el espectro aumenta como consecuencia de la restauración de la conjugación electrónica en el OGR. Algo diferente se observa en el espectro 19b correspondiente a la reducción fotocatalítica. En este observamos que aparece el pico de absorción de 227 nm, lo cual es de esperar ya que este proceso es mucho más suave que el de la reducción con agentes químicos; además, la lámpara UV con la que llevamos a cabo este proceso tiene una potencia de 30W y la que usualmente se usa en este tipo de investigaciones es de 300W, por lo que es posible que la potencia de la lámpara que se usó, no es suficiente para llevar a cabo una reducción significativa del OG. Sin embargo, se observa un pequeño desplazamiento global hacia el rojo, de todo el espectro, lo cual nos da indicios de que es posible que haya ocurrido a causa de una ligera restauración de la conjugación electrónica.

Se hizo un estudio a través de medidas de DRX para investigar la cristalinidad de los materiales obtenidos. En la figura 20 se comparan los espectros XRD correspondientes a: OGR obtenido a partir de la hidrazina (OGR-Hid), OGR obtenido fotocatalíticamente con el TiO_2 (OGR- H_2O -Ti), OG y grafito.

De los resultados de XRD se pueden resaltar los siguientes hechos:

- i) El pico más intenso en el DRX del grafito se observa en $2\theta=26.5^\circ$ que es atribuido al plano (002) con una distancia interplanar de $d_{(002)}=3.35\text{Å}$.
- ii) El pico más intenso de la muestra de OG que se observa en $2\theta=12.6^\circ$ corresponde a una reflexión en el plano (001) que tiene una distancia interplanar $d_{(001)}=7.08\text{Å}$. El incremento en la distancia interplanar respecto de la del grafito, muestra que debido al proceso de oxidación hay introducción de grupos oxigenados sobre las hojas gráficas

que conducen a una mayor separación interplanar. También se observa otro pico en las hojas del OG en $2\theta = 25.03^\circ$ debido a la existencia de zonas con apilamiento tipo grafito con interacciones del tipo π - π stacking en amplias zonas que aun presentan alto grado de conjugación electrónica [49].

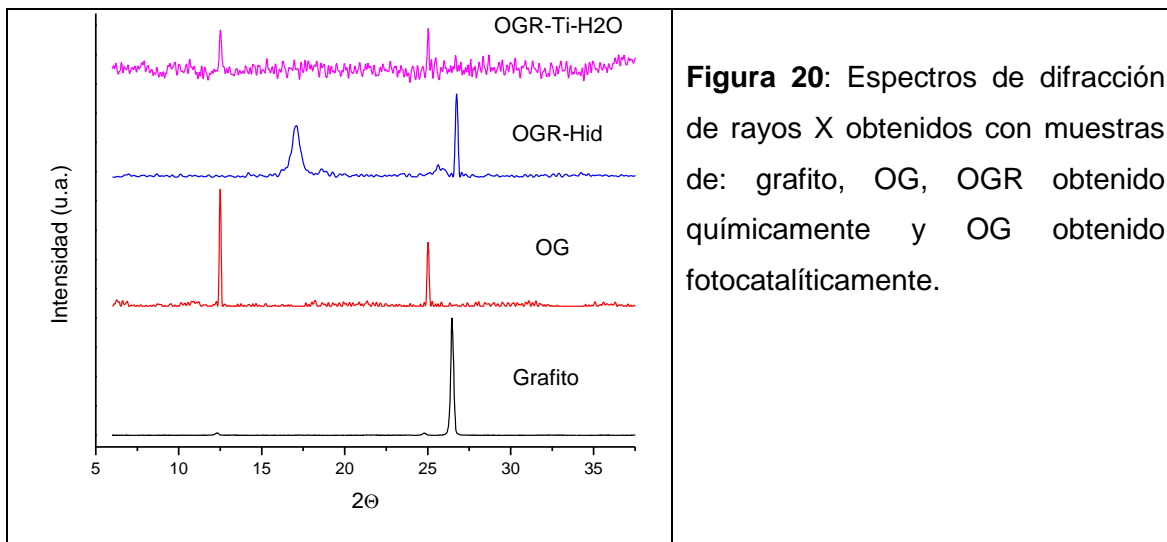


Figura 20: Espectros de difracción de rayos X obtenidos con muestras de: grafito, OG, OGR obtenido químicamente y OG obtenido fotocatalíticamente.

iii) En el espectro DRX del OG reducido con hidrazina (OGR-Hid), se observa un pico principal en $2\theta = 26.8^\circ$ que corresponde a la reflexión en el plano (002) con una distancia interplanar $d_{(002)} = 3.33 \text{ \AA}$, lo que indica que la reducción fue bastante exitosa pues se han eliminado ampliamente los grupos oxigenados que estaban presentes y la conjugación aromática se ha restaurado ampliamente a lo largo de las hojas del OGR. Sin embargo, debido a la hidrofobicidad del material obtenido, gran parte del producto se ha aglomerado llevando a la formación de planos grafiticos. El segundo pico más intenso en $2\theta = 17.18^\circ$ corresponde a un plano con distancia interplanar de 5.16 \AA , lo que indica que a pesar de que una gran cantidad de hojas de OGR se aglomeraron hasta prácticamente formar grafito, todavía hay hojas separadas que sufrieron la reducción, pero no se han aglomerado gracias a la repulsión electrostática que se produce por a la ionización de los grupos carboxilo (COO^-) a causa del pH de la solución.

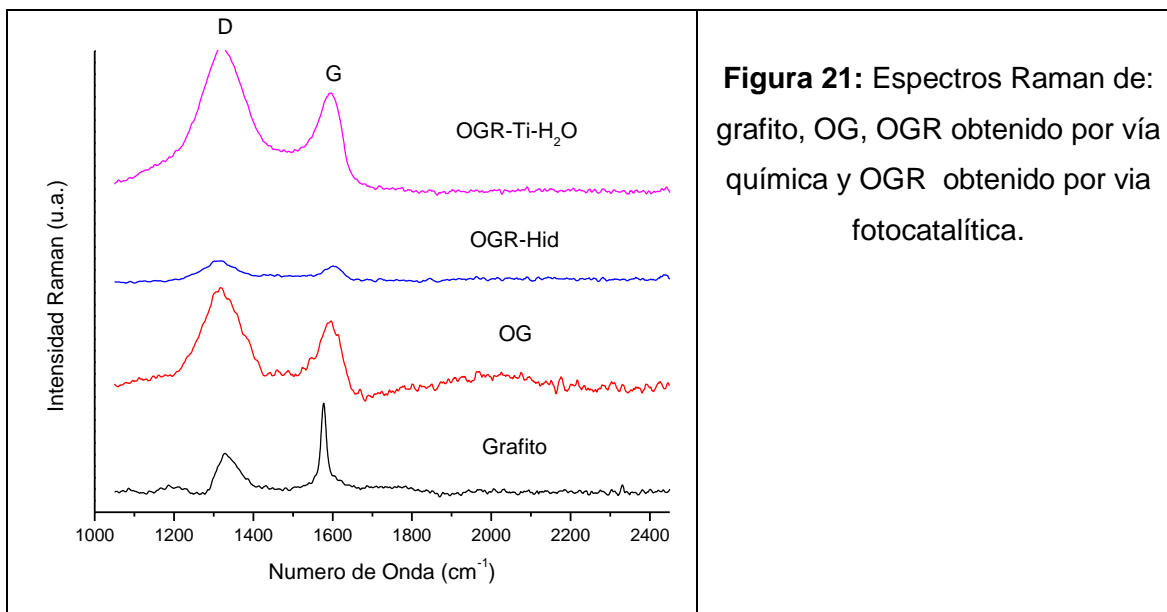
iv) En el espectro de difracción de rayos-x del OG reducido fotocatalíticamente (OGR-Ti-H₂O), aparece un pico principal en $2\theta = 25.03^\circ$ cercano al pico (002) del grafito

correspondiente a un plano con una distancia interplanar de 3.55 Å y un segundo pico en $2\theta=12.49^\circ$ con distancia interplanar $d_{(001)}=7.08\text{Å}$, los cuales muestran que efectivamente la reducción fotocatalítica es más suave, por lo que debieron quedar algunas zonas de la hoja del OGR con grupos oxigenados, pero de todas formas si se produjo la restauración de la conjugación electrónica en amplias zonas de la hoja del OGR [45, 49].

La caracterización estructural del OG y OGR fue complementada usando espectroscopia Raman. La figura 21 muestra los espectro Raman de las muestras estudiadas (Grafito, Oxido de Grafeno (OG), OGR obtenido por vía química (OGR-Hid) y OGR obtenido por vía fotocatalítica (OGR-Ti-H₂O)). Se observan en todos los espectros Raman dos señales principales. La primera entre 1317–1322 cm⁻¹ (Banda D) y la segunda entre 1594-1598 cm⁻¹ (Banda G). La banda D es atribuida a un proceso de dispersión Raman de segundo orden, y se hace presente a causa de los defectos y desordenes que presentan los carbonos grafíticos, mientras que la banda G indica la presencia de carbonos con enlace sp². Como la banda D está asociada a los defectos, los cuales están asociados a la región de zona limite o frontera y la zona G revela la zona de Brillouin del carbono grafítico, es muy común presentar la razón entre las intensidades I_D/I_G de estas bandas, con el fin de estimar el grado de defectos y restauración aromática presente en la hoja de OGR [49].

Estudios previos realizados por otros autores con OG y OGR reportan un incremento en la razón I_D/I_G después de que ocurre la reducción [45, 49,50]. Sin embargo, de acuerdo a lo observado en la Figura 21 se encontró que al usar la vía química para la reducción la razón I_D/I_G disminuye, pasando de $I_D/I_G= 1.56$ en el OG a 1.39 en el OGR, mientras que por la vía fotocatalítica esta relación aumenta después de 9h de iluminación; esta relación pasa de 1.39 en el OG a 1.45 en el OGR. Esto nos indica que el proceso de reducción con hidrazina, los defectos de borde o de frontera se han reducido sustancialmente y que ha ocurrido una restauración de la conjugación electrónica a lo largo de la hoja de OGR, como lo refleja la disminución de la intensidad de la banda D y el aumento de la banda G. Mientras que en la reacción promovida por el TiO₂, se observa que la restauración de la conjugación si está ocurriendo, pero al mismo tiempo, debido al proceso de desoxigenación se están introduciendo defectos en la zona de frontera o límite del OGR. Aunque para muchos autores en general, el mecanismo de lo que ocurre no es del todo claro hasta este momento, la restauración

de los carbonos sp^2 y los defectos introducidos a causa del proceso de desoxigenación, son dos reacciones paralelas que ocurren simultáneamente durante la iluminación.



3.3 Funcionalización del P₃HT con GO y caracterización

3.3.1 Modificación de P₃HT con grupos terminales CHO

La Figura 22(a) muestra el espectro 1H-RMN del polímero P₃HT (reactivo comercial), cuyo análisis es usado como punto de partida para la evaluación de los resultados que se obtuvieron tras llevar a cabo la secuencia de reacciones con P₃HT como polímero de partida.

El espectro 1H-RMN se hizo en cloroformo (CDCl₃) a T= 24.16°C y se le asignaron las señales indicadas con letras, de acuerdo a los tipos de hidrogeno presentes en el polímero.

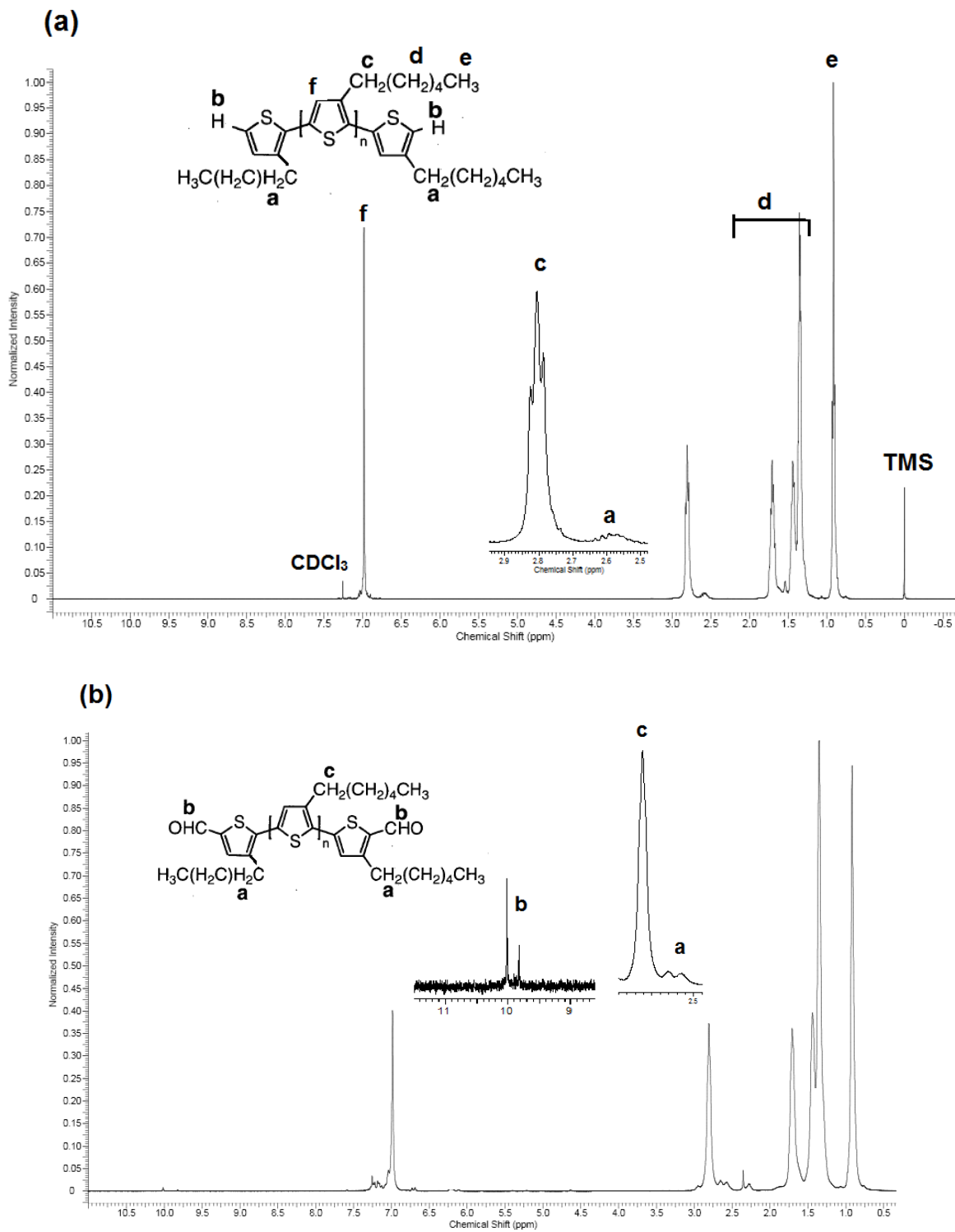


Figura 22: Espectro 1H-RMN del P₃HT comercial (a), Espectro 1H-RMN con grupos terminales CHO en posición 2 y 5 (b) tomados en CDCl₃.

En él podemos observar que los hidrógenos de las cadenas alquílicas (hexilo) se encuentran a campo alto del espectro, como es de esperar, debido al alto grado de apantallamiento. Las señales rotuladas como **a**, se refieren al radical hexilo ($-C_6H_{13}$) proveniente de los monómeros terminales del polímero. Por esta razón, la intensidad de su señal es muy baja, ya que estos se encuentran en muy baja proporción comparado con los hidrógenos del grupo hexilo en los monómeros internos de la cadena del polímero (rotulados como **c**, **d** y **e** en el espectro). Además, a $\delta = 6.99$ ppm se observa el singlete debido a los hidrógenos de la posición 4 en los anillos de tiofeno internos, el cual integra para 56 hidrógenos (s, 56H). Los hidrógenos de los monómeros terminales en esta misma posición (o en la posición 2) no se logran observar claramente (debido a que están en muy baja proporción) o porque su señal se encuentra solapada con la de los hidrógenos de los monómeros internos. Era de esperar un doblete (*d*) para cada uno de los hidrógenos (4 y 5) en uno de los extremos de la cadena y un singlete (*s*) para los hidrógenos de la posición 2 en el anillo del otro extremo del polímero.

Así mismo, observamos a $\delta = 2.81$ ppm un triplete que integra para 120 hidrógenos (*t*, 120H), a 2.60 ppm triplete (*t*, 2H), a 1.71 ppm multiplete (*m*, 112H), a 1.44 - 1.36 ppm multiplete (*m*, 340H) y a 0.92 ppm triplete (*t*, 170H).

Teniendo en cuenta el análisis anterior y el espectro de la figura 22(a), es de esperar que tras la reacción 1 del esquema de la Fig. 10, el producto obtenido presentara en su espectro RMN solo una señal adicional debido a los hidrógenos formilo generados a los extremos del polímero (señal **b** en Figura 22(b)). Esta reacción es conocida como la reacción de Vilsmeier–Haack (Figura 23), y consiste en la reacción de amidas sustituidas (en este caso N-metilformanilida) con cloruro de fosforilo ($POCl_3$) y un anillo rico en electrones (anillos de tiofeno) para producir anillos con sustituyentes aldehído. La reacción de una amida sustituida con cloruro de fosforilo conduce a la generación de un ion cloroiminio sustituido (II), el cual en presencia de los anillos de tiofeno del polímero conlleva rápidamente a la generación del ion iminio, que se hidroliza rápidamente a su correspondiente aldehído. Estudios similares para la reacción de Vilsmeier–Haack con este tipo de polímeros han demostrado que la reacción ocurre con muy buena selectividad y que reacciones colaterales sobre la posición 4 del monómero terminal prácticamente no son observadas [46]. Una vez obtenido el polímero con los grupos aldehído terminales, éste se caracterizó con 1H -RMN.

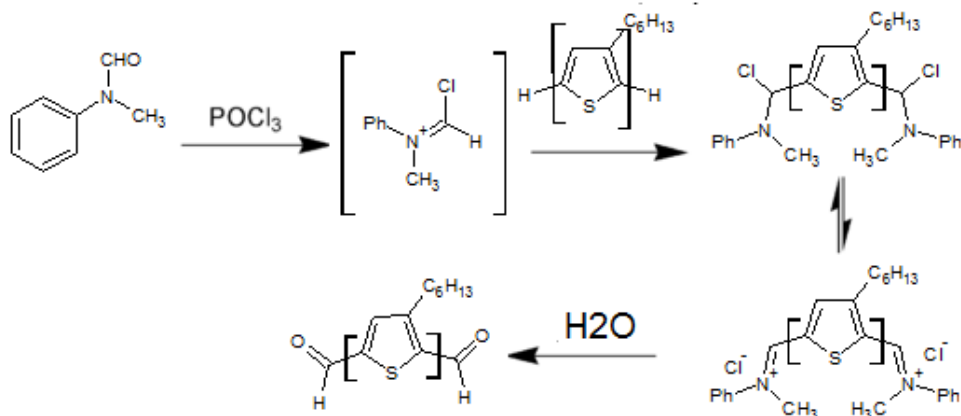


Figura 23: Mecanismo de reacción de Vilsmeier–Haack para la modificación del polímero P₃HT con grupos terminales -CHO.

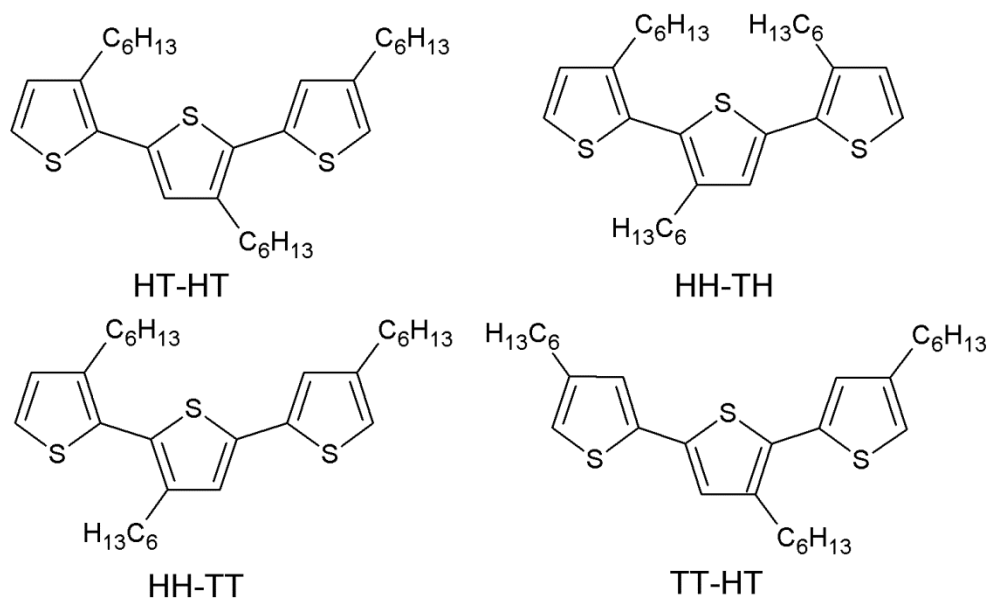


Figura 24: Cuatro posibles triadas resultantes de acoplamientos de tiofenos 3-sustituidos.

El espectro correspondiente se muestra en la Figura 22b, en el observamos dos picos de intensidad diferente debidas a desplazamientos por hidrógenos de grupo formilo (δ_{CHO}). Tal como se reporta en la literatura [46], el pico a $\delta_{\text{CHO}} = 10.02$ debe ser asignado al protón del -CHO que se encuentra en la posición 2 del monómero terminal, y el otro a $\delta_{\text{CHO}} = 9.82\text{ppm}$ es a menudo asignado a hidrógenos de -CHO en la posición 5 del monómero terminal. La señal a un desplazamiento químico (δ) de 10.02 es

notablemente mas intensa respecto a la obtenida a 9.82ppm. Esto indica que en nuestro polímero hay una mayor presencia de hidrógenos formilo terminales en la posición 2 que en la posición 5. Este resultado puede considerarse sorpresivo e incluso inesperado. Sin embargo, se puede pensar que a pesar de partir de un polímero P₃HT comercial, durante su síntesis ocurre un acoplamiento cola-cola (T-T, de sus siglas en inglés) en el primer paso de la polimerización en un mecanismo de acoplamiento cruzado que conduce a un polímero que crece cabeza-cola (H-T), originando así dos grupos terminales simétricos sobre cada cadena de polímero, es decir, la mayoría de los grupos -CHO están en la posición 2 de los anillos de 3-hexiltiofeno terminales en el polímero (ver Figura 24) [46, 51]. Esta explicación ya ha sido soportada en la literatura con estudios de policondensación de acoplamiento cruzado catalizados por Ni(II), en los cuales se indica el origen del defecto cola a cola (TT) en la mayoría de las cadenas de P₃HT HT-HT [52].

3.4.2. Reducción de grupos -CHO y funcionalización del P3HT con OG

Los grupos CHO terminales del polímero fueron reducidos con ayuda de LiAlH₄ para obtener finalmente el P₃HT con grupos terminales metilentalcohol. La presencia de estos grupos fue confirmada por análisis 1H-RMN (ver Figura 25) donde se confirma el éxito de la reacción de reducción. Los picos de δ_{CHO} han desaparecido y dos nuevos dobletes que integran para cuatro hidrógenos (2d, 4H) se observan a $\zeta= 4.37$ (señal fuerte) -4.34ppm (señal debil) que son asignadas a los acoplamientos entre los dos hidrógenos de los grupos metilen-alcohol. A pesar de que los dos dobletes no se observan con completa claridad, ya que el segundo es más débil, se puede descartar la idea de un triplete del grupo -OH provocado por el acoplamiento de los dos hidrógenos metilenos con el hidrogeno del grupo hidroxilo, ya que normalmente este hidrogeno es sustituido por el deuterio. Debido a este fácil intercambio que puede ocurrir en el hidrógeno del grupo hidroxilo, es más común que estos hidrógenos aparezcan en el espectro como un singlete. Sin embargo, debido a que los hidrógenos del grupo hidroxilo en nuestro producto están en muy baja concentración comparados con los otros hidrógenos del polímero, estos hidrógenos del -OH no se alcanzan a observar en nuestro espectro 1H-RMN. Así mismo, se observa un ligero cambio en la posición del pequeño triplete perteneciente al -CH₂ vecinal al anillo terminal de tiofeno (indicado como **a** en la Figura 22b) que se encontraba a $\zeta= 2.68\text{ppm}$ y que ahora aparece a $\zeta= 2.49\text{ ppm}$. Esto es congruente con la ocurrencia de la reacción de reducción del -CHO,

ya que el grupo formilo (-CHO) ejerce un efecto de desapantallamiento sobre estos hidrógenos y que una vez reducido, este efecto desaparece y estos hidrógenos se observan a campos más bajos en el espectro RMN debido a que los grupos -CH₂OH ejercen un efecto apantallante.

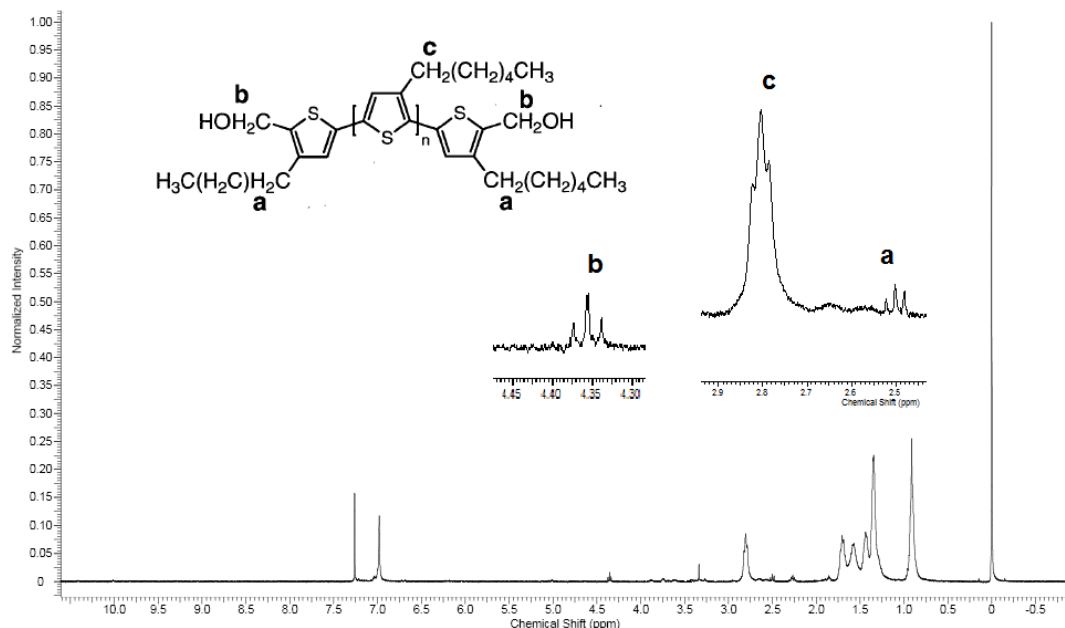


Figura 25: Espectro 1H-RMN del P₃HT-CH₂OH después de la reacción de reducción con LiAlH₄, tomado en CDCl₃.

Una vez obtenido y caracterizado los precursores P₃HT-CH₂OH y el Óxido de Grafeno (GO), se procedió a la síntesis del P₃HT funcionalizado con -OG, (P₃HT-OG). En primer lugar, el OG se puso a reaccionar con SOCl₂ para así obtener el óxido de grafeno funcionalizado con cloruro de acilo (OG-COCl), de esta forma, generamos grupos más reactivos que los grupos carboxilo que estaban presentes en el OG antes de esta reacción. Luego se llevó a cabo la reacción de condensación entre el P₃HT-CH₂OH y el OG-COCl tal como se muestra en la sección 3.3. El producto final P₃HT-OG fue fácilmente dispersado en solventes orgánicos comunes como cloroformo, THF y clorobenceno con ayuda de ultrasonido. Lo mismo se hizo con oxido de grafeno reducido (OGR) obtenido por reducción química para obtener el P₃HT-OGR. Sin embargo, debido a la tendencia del OGR a aglomerarse irreversiblemente, las cantidades obtenidas de P₃HT-OGR fueron demasiado pequeñas. Una vez las hojas de OGR se aglomeraba, estas ya no estaban disponibles para la reacción con el P₃HT;

por este motivo, se descartó el P₃HT-OGR y se continuó la caracterización únicamente del P₃HT-OG.

Posteriormente se realizó la caracterización del producto final. Caracterización por ¹H-RMN no fue posible realizarla con éxito debido a la insolubilidad del P₃HT-OG en los solventes orgánicos deuterados que se tenían a disposición en el laboratorio de RMN y no se intentaron análisis en RMN de estado sólido, ya que en nuestro caso la información que podría obtenerse a partir de esta es poco significativa. Sin embargo, análisis de espectroscopia infrarroja FTIR ayudaron a confirmar la unión química del P₃HT con el OG; la Figura 26 muestra este espectro infrarrojo en el que podemos observar las bandas de absorción de las vibraciones de estiramiento C=O a 1737 cm⁻¹ y las dos bandas asimétricas correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-O de ester; la primera C-C(=O)-O se observa a 1155 cm⁻¹ mientras que la segunda banda O-C-C se observa a 1118 cm⁻¹. Esto contribuye a la confirmación de la formación del enlace entre P₃HT y el OG. Además, podemos observar algunas de las bandas que estaban presentes en el espectro del OG puro (presentado en la sección 4.2); como por ejemplo la banda de estiramiento O-H a 3392 cm⁻¹ y la banda vibracional correspondiente a los dominios grafiticos (C=C) a 1651 cm⁻¹. Así mismo, la presencia del P₃HT también es confirmada por la aparición de tres importantes bandas a 2954, 2924 y 2854 cm⁻¹ correspondientes a los estiramientos C-H alifáticos de los grupos hexilo en el P₃HT, y la banda a 821 cm⁻¹ correspondiente a la flexión C-H aromática en el P₃HT.

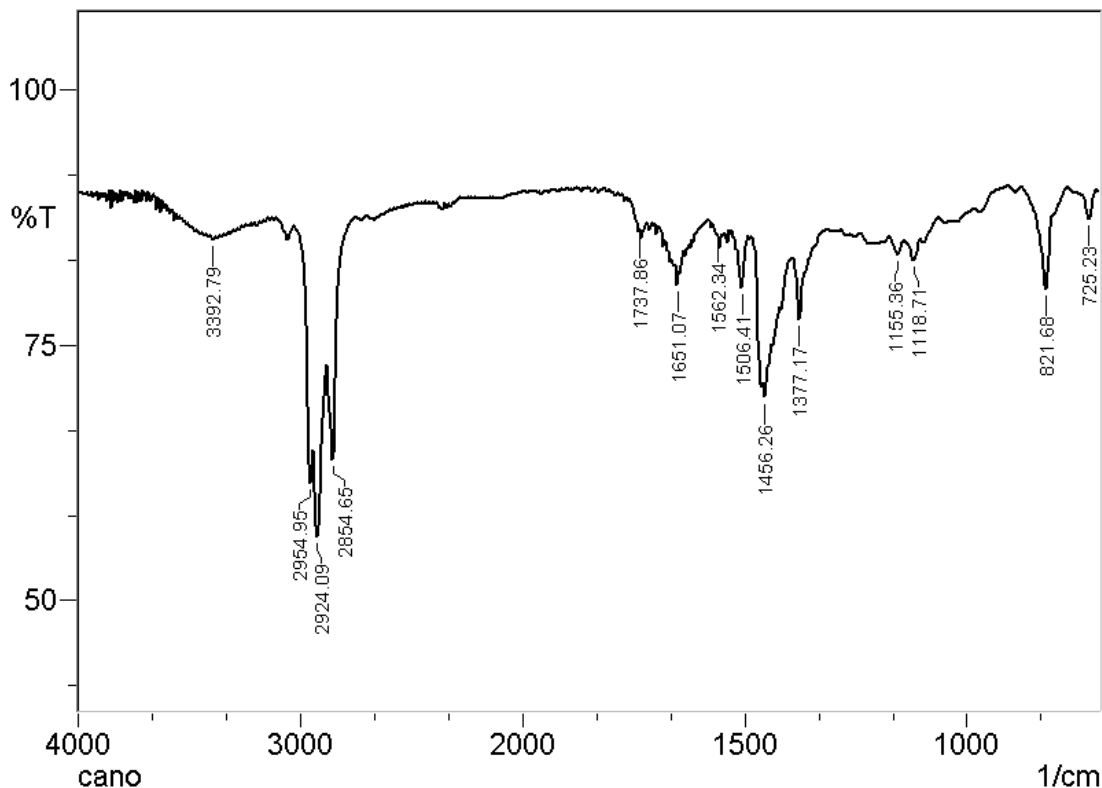


Figura 26: Espectro Infrarrojo (FTIR) del P3HT-OG tomado en solido en pastilla de KBr.

3.4 Caracterización óptica y estructural del P3HT-OG

La Figura 27 muestra el espectro de absorción (UV-Vis) normalizado del P3HT mezclado con OG y del material funcionalizado P3HT-OG, tomado en película delgada depositada sobre sustrato de vidrio recubierto con ITO. Observamos una fuerte banda de absorción alrededor de 511nm atribuida a transiciones intercadena π - π^* (HOMO-LUMO) en el P3HT. Asimismo, observamos la aparición de un pequeño hombro a alrededor de 600 nm, el cual es propio de transiciones entre estados energéticos relacionados con interacciones intercadena [53-54]. Se observa que el espectro del P3HT-OG difiere poco del espectro del P3HT en mezcla con OG excepto que presenta un pequeño corrimiento de su pico de máxima absorción hacia el rojo a 517 nm. Este hecho también se ha reportado en la literatura [47] solo que con un corrimiento ligeramente mayor (521 nm). Este corrimiento se atribuye a una fuerte interacción del P3HT enlazado con el OG, lo cual probablemente permitiría una mayor deslocalización

electrónica a lo largo de la cadena del polímero, lo cual conduciría a este desplazamiento hacia el rojo [47].

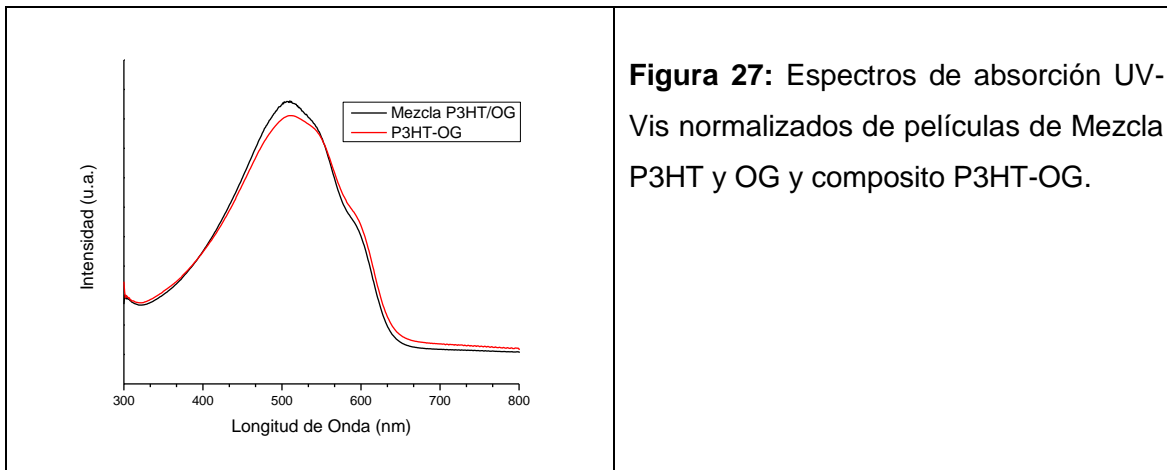
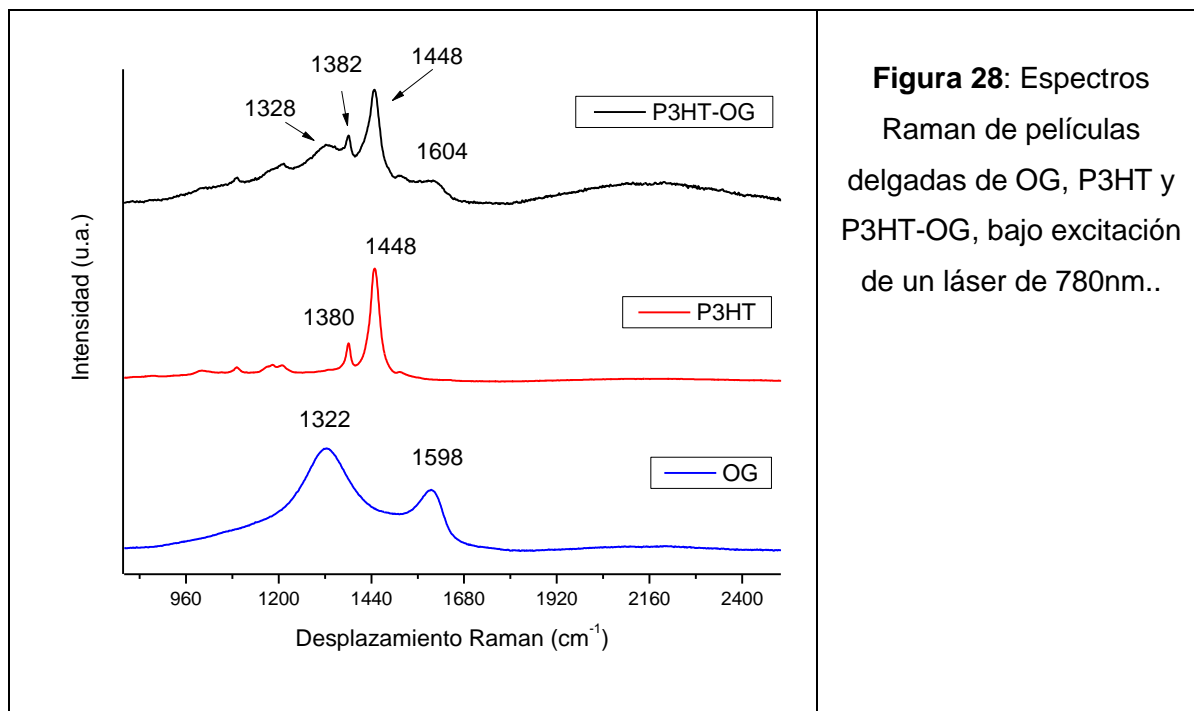


Figura 27: Espectros de absorción UV-Vis normalizados de películas de Mezcla P3HT y OG y compuesto P3HT-OG.

Adicionalmente se realizó análisis por espectroscopia Raman bajo condiciones no resonantes, es decir, la energía de excitación del láser utilizado no es suficiente para causar excitaciones electrónicas en el material. Como se mencionó en la sección de caracterización del Oxido de grafeno, en el espectro Raman del OG siempre se observan dos señales principales. La primera entre $1317\text{--}1322\text{ cm}^{-1}$ (Banda D, defectos y desordenes presentes principalmente por el proceso de oxidación) y la otra se observa entre $1594\text{--}1598\text{ cm}^{-1}$ (Banda G, presencia de carbonos aromáticos). La Figura 28 muestra el espectro Raman de películas que contienen OG puro, P3HT puro y el compuesto P3HT-OG. Para el caso del P3HT se observan varias bandas, siendo dos de estas bandas las que son relevantes para el análisis estructural. La señal en 1380 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-C en los anillos de P3HT, mientras que el otro pico alrededor de 1445 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de los enlaces C=C de los anillos en el P3HT. Como era de esperar, el espectro Raman del P3HT-OG exhibe información tanto del P3HT como del OG, solo que con algunas pequeñas diferencias adicionales. La banda G del OG aparece ligeramente desplazada hacia altas frecuencias, lo cual es atribuido a la transferencia electrónica del P3HT hacia el OG [55]. Usualmente, cuando más desplazada es la banda G mayor es la transferencia electrónica entre ambos materiales, debido a la extensión de la longitud de conjugación del material. La cola que se observa en la región izquierda del espectro se debe al solapamiento entre las bandas D del OG y la banda del estiramiento C-C del P3HT. En conclusión, los espectros Raman demuestran que hay una íntima interacción entre el OG y el P3HT en el compuesto P3HT-OG [55].



3.5 Caracterización del P3HT-OG por Espectroscopia de Impedancia Electrónica (EIS)

Se utilizó espectroscopia de impedancia para evaluar algunas de las propiedades de transporte eléctrico del P3HT-OG obtenido. Para este fin se usaron dispositivos con estructura (ITO/P3HT-GO/Al) donde películas delgadas de P3HT-GO de 50nm de espesor fueron depositada por spin-coating sobre sustrato de vidrio recubierto con ITO a partir de suspensiones de P3HT-OG en clorobenceno. El análisis de los espectros de EIS se realizó a través de un "fitting" de las curvas experimentales de Nyquist con curvas simuladas teóricamente con ayuda del software EIS spectrum analyzer, para el circuito equivalente propuesto para este fin, que se muestra en la Figura 29, el cual es básicamente un circuito Randles conectado en serie a un inductor.

L corresponde a ruido inductivo que resulta de interferencia por radiación electromagnética, el cual es evidenciado por los valores negativos de la impedancia imaginaria a altas frecuencias, R_s tiene en cuenta la resistencia de los contactos electricos. El elemento de fase constante (CPE) reemplaza el capacitor ideal asociado a la carga espacial acumulada en la región de deplexion (DL) cerca de la interfaz

metal-semiconductor [57] y R_{CT} es la resistencia asociada a la transferencia de carga a través del dispositivo.

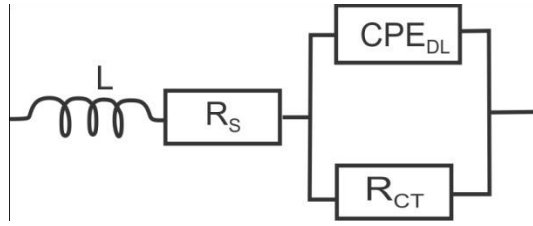


Figura 29. Circuito equivalente usado para el fitting de la respuesta de impedancia.

La impedancia asociada al circuito de la Fig. 29 está dado por:

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \tau_{ct}^2 \omega^2} - i \frac{R_{ct} \tau_{ct} \omega}{1 + \tau_{ct}^2 \omega^2} + i \omega L \quad (8)$$

Donde ω es la frecuencia angular τ_{ct} el tiempo de transferencia de carga.

Teniendo en cuenta resultados previos obtenidos en nuestro grupo de investigación para dispositivos con estructura (ITO/P3HT/Al) [58] que es comparable al que se usó en el presente estudio (ITO/P3HT-GO/Al), se pudo tener información del efecto que la funcionalización del P3HT con el óxido de Grafeno tiene sobre las propiedades de transporte eléctrico.

La influencia de la funcionalización del P3HT (depositado por spin coating usando clorobenceno como solvente) con el óxido de Grafeno, sobre la movilidad μ_p de los portadores mayoritarios(huecos) y sobre la resistencia de transferencia de carga R_{CT} fue estudiada a través de medidas de EIS realizadas a dispositivos con estructura ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT-GO/Al respectivamente. En la Figura 30 se presentan las correspondientes curvas de Nyquist obtenidas y en la Tabla 1 se resumen los valores de μ_p y R_{CT} obtenidos para $V_{DC} = 0,1V$.

La movilidad fue estimada usando la Ec. 11 derivada de la Ec. de Einstein que relaciona el coeficiente de difusión con la movilidad y de la Ec. de Nernst-Einstein que relaciona el coeficiente de difusión con el tiempo de transferencia de carga τ_{CT} [59],

este último definido como el cambio de la concentración de portadores cerca de la interface, relativo al cambio de la rata de transferencia de carga [60]

$$\mu = \frac{eL^2}{k_b T R_{CT} C_{DL}} \quad (11)$$

Donde L es el ancho de la zona de deflexion que es aproximadamente igual al espesor de la película delgada estudiada y T es la temperatura. C_{DL} y R_{CT} fueron estimados mediante "fitting" de las curvas experimentales de Nyquist (obtenidos con dispositivos con estructuras ITO/P3HT/Ag e ITO/P3HT:PCBM/Ag), con curvas simuladas teóricamente usando el software "EIS spectrum analyzer" para el circuito equivalente mostrado en la Fig.29.

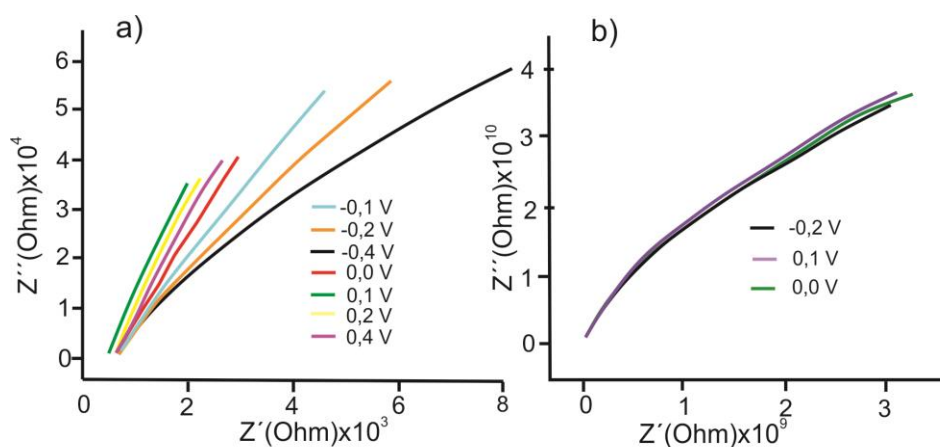


Figura 30: Curvas de Nyquis a diferentes potenciales V_{DC} para los sistemas (a) ITO/P3HT/Al y (b) ITO/P3HT-OG/Al

Tabla 1: Valores de movilidad de portadores mayoritarios μ_p , Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) obtenidos de medidas de EIS realizadas bajo $V_{DC}=0,1V$, usando dispositivos con estructura ITO/P3HT/Al y ITO/P3HT-OG/Al.

ITO/P3HT/Al [58]		ITO/P3HT-OG/Al	
R_{CT} (Ohm)	μ_p ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	R_{CT} (Ohm)	μ_p ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
$5,3 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^9$	7.8×10^{-9}

Los resultados de la tabla 1 indican de un lado que la movilidad de los portadores mayoritarios en el P3HT es mayor que en el P3HT-OG y de otro lado que la resistencia de transferencia de carga en el P3HT-OG es 6 ordenes de magnitud mayor que en el P3HT. El deterioro de las propiedades eléctricas del P3HT asociado con la disminución de μ_p y

aumento de R_{CT} , inducidos por la funcionalización con OG podría ser atribuido a las siguientes causas:

i) El proceso de oxidación del grafeno adiciona nuevos grupos funcionales oxigenados a las hojas de grafeno que funcionan como puntos de anclaje para la funcionalización del grafeno con el P3HT [61]; sin embargo, mientras más fuerte o prolongado es el proceso de oxidación en la síntesis, más afectada será la conjugación del grafeno y por tanto menos conductor será el OG. Con el fin de generar una alta concentración de sitios de anclaje (grupos carboxilo) en el grafeno, para mejorar la probabilidad de funcionalización con el P3HT, en este trabajo el proceso de síntesis del OG se llevó a cabo en un tiempo prolongado (5 días de oxidación). En consecuencia, el alto grado de oxidación del grafeno podría ser una de las causas del alto valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en la capa de P3HT-GO.

ii) La disminución de la movilidad de portadores de carga podría ser consecuencia de la modificación de la conjugación de las cadenas del polímero P3HT por incorporación de especies oxigenadas durante la oxidación del grafeno. La disminución de la longitud de conjugación efectiva da lugar a la formación de bandas de estados localizados dentro del gap causando disminución de la movilidad debido a que el transporte a través de estos estados es vía saltos cuánticos ("Quantic hopping") que es menos eficaz [62].

iii) La funcionalización del P3HT con GO podría causar una disminución del valor de la función trabajo del P3HT que trae como consecuencia que el Al no realice contacto óhmico con el P3HT-GO, y en su lugar se forme un contacto Schottky que da lugar a la formación de una zona de deflexión y con ello a la formación de una barrera de potencial ϕ en la interface P3HT-GO/Al, que de un lado produce un incremento en la resistencia de transferencia de carga ya que en este caso los portadores tienen que superar la barrera de potencial ϕ para poder ser transferidos al contacto de Al y de otro lado una reducción de la movilidad μ_p ya que en este caso la movilidad μ está dado por la relación:

$$\mu = \mu_p e^{-q\phi/kT} \quad (12)$$

4. Conclusiones y Recomendaciones

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas del polímero conductor P3HT funcionalizado con óxido de grafeno siguiendo una ruta que incluye inicialmente síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers, seguido de reducción de este para obtener óxido de grafeno reducido usando un método químico y un método fotocatalítico, obteniéndose mejores resultados con la reducción química usando hidracina como agente reductor.

Para la funcionalización del OG y/o RGO con el P3HT fue necesario modificar el P3HT convencional, para generar en los grupos terminales CH_2OH a través de los cuales se llevó a cabo el proceso de funcionalización. La reacción de funcionalización entre el P3HT- CH_2OH y los derivados de grafeno se llevó a cabo con éxito cuando se empleó OG en lugar de RGO. Esto se atribuyó al hecho de que la estabilidad de las hojas de RGO en los medios de reacción utilizados para la funcionalización es baja y este tiende a aglomerarse irreversiblemente, casi hasta la obtención del grafito oxidado. Por este motivo, la funcionalización del P3HT se realizó satisfactoriamente solo con el OG, el cual resultó ser mucho más resistente a la aglomeración debido a su reducida naturaleza hidrofóbica. Cada una de las etapas seguidas durante la obtención del compuesto P3HT-OG fueron monitoreadas por Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR. Adicionalmente, las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del P3HT-OG se estudiaron con espectrofotometría UV-Vis, Espectroscopia de Impedancia Electrónica y Espectroscopia Raman respectivamente. A partir de estos resultados se encontró que existe una íntima interacción entre el P3HT y el OG en el compuesto, que produce ligeros desplazamientos en la señal de absorción y en las bandas de vibración del P3HT-OG, sugiriendo interacciones de transferencia electrónica entre ambos materiales. Sin embargo, los resultados de EIS mostraron que las propiedades eléctricas del P3HT se deterioran cuando este se funcionaliza con GO debido a que en

este trabajo el OG sintetizado presenta un grado de oxidación muy alto, lo que hace que haya una muy reducida región de conjugación electrónica y una alta densidad de defectos que dan lugar a una resistencia a la transferencia de carga muy grande. La disminución de la longitud de conjugación efectiva genera a su vez bandas de estados localizados dentro del gap del P3HT-GP que causan una disminución de la movilidad debido a que el transporte a través de estos estados es via saltos cuánticos que es menos eficaz que el transporte via estados extendidos. El aumento de R_{CT} y la disminución de μ_p observados cuando el P3HT se funcionaliza con GO podría también ser causado en parte por la formación de una barrera Schottky en la interfaz Al/ P3HT-GO inducida por el alto grado de oxidación del GO.

4.1 Recomendaciones

Uno de los aspectos más importantes que se deberían tener en cuenta con el fin de mejorar las propiedades eléctricas del composito P3HT-Grafeno, es el de obtener OG con un nivel de oxidación menor, es decir, usando un tiempo de oxidación del grafito de partida más corto durante la síntesis del OG, lo que permitiría reducir el número de defectos y aumentar la conjugación electrónica del material. Otra alternativa es a través de la reducción fotocatalítica del OG, ya que este método es considerado en la literatura como un método “suave” de reducción, mediante el cual se podría lograr un alto grado de conjugación electrónica en el OG y por ende mejorar la conductividad, sin afectar los grupos carboxilo que permiten la funcionalización con el P3HT. Al ser un método de reducción suave, las características hidrofílicas del material no son afectadas significativamente, protegiéndolo así de la aglomeración irreversible presentada en el RGO obtenido tras el tratamiento con hidracina.

Referencias bibliográficas

- [1] Growing Energy Demand - siemens.com, página web disponible en el siguiente link, http://www.energy.siemens.com/hq/en/energy-topics/energy-stories/power-matrix.htm?stc=wwcg101899&s_kwcid=AL!462!3!71681593627!b!!q!!%2Bgrowing%20%2Benergy%20%2Bdemand&ef_id=VX1hEAAABN6EeSX1:20150614111008:s
- [2] International energy outlook (IEA) 2014, página web disponible en el siguiente link, <http://www.worldenergyoutlook.org/>
- [3] Energy conversion, Delft University, Solar Energy course. Disponible en el sitio web, https://courses.edx.org/courses/DelftX/ET3034TUx/2013_Fall/courseware/8cbd1aac8877451f8a0011ac2095f8c6/9c609723bdf8496aaba1297a83c52028/
- [4] Renewable Energy, forms and types of renewable energy, página web disponible en el siguiente link, <http://www.altenergy.org/renewables/renewables.html>
- [5]. Renewables Energy Policy Network for the 21st Century (REN 21), Renewables 2013, Global Status Report. Disponible en <http://www.ren21.net/gsr>.
- [6]. Lewis and Nocera, Proceedings of the National Academy of Science, Perspective, **2006**.
- [7]. J. Zhao, A. Wang and M.A. Green, Prog. In Photovoltaics, 2 (**1994**) 227
- [6]. K. Saito et al., J. Non Cryst. Solids, Vols. 164-166 (**1993**) 689.
- [8]. D. E. Carlson et al., J. Materials Research, Vol. 13 (10) (**1998**) 2754
- [9]. X. Wu, Proc. 17th European PV Solar Energy Conf., Munich (**2001**) 995
- [11]. B. Dimmler, M. Powala and H. W. Schock, Progress in Photovoltaics, Res. Appl., Vol. 10 (**2002**) 149
- [12]. M. Powala, et al. Proc. 29th IEEE PV Specialist Conf., New Orleans (**2001**)571
- [13]. U. Rau and H. Schock, Appl. Phys. A, Vol. 9 (**1999**) 191
- [14] Winkler MT, Wang W, Gunawan O, Hovel HJ, Todorov TK, Mitzi DB. Optical designs that improve the efficiency of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells. Energy and Environmental Science 2013. DOI: 10.1039/ c3ee42541j.
- [15] Service R. Outlook brightens for plastic solar cells. Science 2011; 332(6027): 293.
- [16] NREL. Best Research-Cell Efficiencies. [Citado el 12 de 02 de 2015.] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [17] *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom. 085-205, 2005, Vol. 72.
- [18] C Deibel and V Dyakonov. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. Rep. Prog. Phys. 73 (2010) 096401.
- [19]. T. Yamanari et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (**2009**) 759–761
- [20]. F. Monestier et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (**2007**) 405–410
- [21]. D. Gupta et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (**2010**) 1309–1313
- [22] Hosoya M, et al., Module development for polymer solar cells. Abstract O-PV-6-2, Grand Renewable Energy Conference, Tokyo, July 2014; 21–37.

- [23] Bisoyi HK, Kumar S. Carbon-based liquid crystals: art and science. *Liquid Crystals* 2011;38:1427–49.
- [24] Liu, Z.; Liu, Q.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yin, S.; Zhang, Chen, Y.; Sun, W.; Chen, Y. Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene. *Adv. Mater.* 2008, 20, 3924–3930.
- [25] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 2011; 1178–1271.
- [26] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff RS. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett* 2009;9:4268.
- [27] Becerril HA, Man J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2008;2:463.
- [28] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. *Carbon* 2007;45:1558.
- [29] Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 2008;3:101.
- [30] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan KA, Celik O, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv Funct Mater* 2009;19:2577.
- [31] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett* 2006;97:187401.
- [32] Park, S.; An, JH; Jung, IW; Piner, RD; An, SJ; Li, XS; Velamakanni, A.; Ruoff, RS Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents *Nano Lett.* 2009, 9, 1593– 1597.
- [33] Meyer JC, Kisielowski C, Erni R, Rossell MD, Crommie MF, Zettl A. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Lett* 2008;8:3582.
- [34] Gómez-Navarro C, Meyer JC, Sundaram RS, Chuvilin A, Kurasch S, Burghard M, et al. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Lett* 2010;10:1144.
- [35] Y. Sun, W. Zhang, H. Jun Chi, Y. Liu, C. Ling Hou, D. Fang. Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43(2015) 973–980.
- [36] Park J-H, Ahn K-J, Na S-I, Kim H-K. Effect of deposition temperature on characteristics of Ga-doped ZnO film prepared by highly efficient cylindrical rotating magnetron sputtering for organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95:657–63.
- [37] Choi Y-Y, Choi K-H, Lee H, Lee H, Kang J-W, Kim H-K. Nano-sized Ag-inserted amorphous ZnSnO₃ multilayer electrodes for cost-efficient inverted organic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95:1615–23.
- [38] Yoon-Young Choi, Kang Seong Jun, Kim Han-Ki, Choi Won Mook, Seok-In Na. Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2012;96:281–5.

- [39] Yun Jin-Mun, Yeo Jun-Seok, Kim Juhwan, Jeong Hyung-Gu, Kim Dong-Yu, Noh Yong-Jin, Kim Seok-Soon, Ku Bon-Cheol, Na Seok-In. Solution-processable reduced graphene oxide as a novel alternative to PEDOT:PSS hole transport layers for highly efficient and stable polymer solar cells. *Adv Mater* 2011;23:4923–8.
- [40] Sung Yun-Ming, Hsu Fang-Chi, Wang Di-Yan, Wang Sheng, Chen Chia-Chun, Liao Hsueh-Chung, Sue Wei-Fang, Chen Yang-Fang. Enhanced charge extraction in inverted hybrid photovoltaic cells assisted by graphene nano flakes. *J Mater Chem* 2011;21:17462–7.
- [41] Yin Bin Qian Liu, Liu Qian, Yang Liying, Wu Xiaoming, Liu Zunfeng, Hua Yulin, Yin Shougen, Chen Yongsheng. Buffer layer of PEDOT:PSS/graphene composite for polymer solar cells. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:1934–8.
- [42] Wang Jigang, Wang Yongsheng, He Dawei, Liu Zhiyong, Wu Hongpeng, Wang Haiteng, Zhao Yu, Zhang Hui, Yang Bingyang. Composition and annealing effects in solution-processable functionalized graphene oxide/P3HT based solar cells. *Synth Met* 2010; 160:2494–500.
- [43] Liu Zhiyong, He Dawei, Wang Yongsheng, Wu Hongpeng, Wang Jigang. Solution-processable functionalized graphene in donor/acceptor-type organic photovoltaic cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1196–200.
- [44] J.-H. Yun, Y. H. Ng, C. Ye, A. J. Mozer, G. G. Wallace, R. Amal. Sodium Fluoride-Assisted Modulation of Anodized TiO₂ Nanotube for Dye-Sensitized Solar Cells Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 1585 – 1593.
- [45] Yun, Y. H. Ng, R. J. Wong, R. Amal. Reduced Graphene Oxide: Control of Water Miscibility, Conductivity, and Defects by Photocatalysis. *WILEY-VCH Verlag, ChemCatChem*, 5, 10, 1867-3899, 2013.
- [46] Liu, J.; McCullough, R. D. End Group Modification of Regioregular Polythiophene through Postpolymerization Functionalization. *Macromolecules* 2002, 35, 9882–9889.
- [47] Yu D, Yang Y, Durstock M, Baek JB, Dai L. Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer heterojunction photovoltaic devices. *ACS Nano* 2010;4:5633–40.
- [48] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES, *Technical Gazette*, 18, 1(2011) 117-124
- [49] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 7376 –7380.
- [50] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* 2007, 45, 1558 –1565.
- [51] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 11327 –11335.
- [52] Barbarella, G; Bongini, A; Zambianchi, M. Regiochemistry and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) via the Synthesis and the Spectroscopic Characterization of the Model Configurational Triads. *Macromolecules* 1994,27, 3039-3045.
- [53] Sheina, E.; Iovu, M.; McCullough, R. Mechanism and Kinetics of the Nickel-assisted Cross-coupling Polymerizations of Regioregular 3-Alkyl-functionalized Polythiophenes, *Polymer Preprints* 2005, 46(1), 682-683.

- [54] PHYSICAL REVIEW B. Peter J. Brown, D. Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S. Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M. Ramsdale, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend. 064203, 2003, Vol. 67.
- [55] Wing C. Tsoi, David T. James, Jong Soo Kim, Patrick G. Nicholson, Craig E. Murphy, Donal D. C. Bradley, Jenny Nelson, and Ji-Seon Kim; The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films; *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9834–9843.
- [56] S. Yang, D. Meng, J. Sun, Y. Huang, Y. Huang, J. Geng. Composite Films of Poly(3-hexylthiophene) Grafted Single-Walled Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection of Metal Ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 7686–7694.
- [57] M. E. Orazem and B. Tribollet, “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, pp 61-64, 2008.
- [58] A. F. Loaiza, Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y estudio de propiedades de transporte eléctrico usando espectroscopia de impedancia. Tesis de Maestría, GMS&ES, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [59]. Streetman, S. Kumar, “Solid State Electronic Devices”, *PHI Learning*, 2009.
- [60] J. Bisquert and F. Fabreagat-Santiago, “Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells” *Ed. Taylor & Francis*, Boca Raton, Fla, USA, chapter 12, 2010.
- [61] Yuhai Hu, Xueliang Sun. Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Advances in Graphene Science*, Chapter 7, DOI: 10.5772/55666.
- [62] Guerrero A., Boix P., Marchesi L., Ripolles T., Pereira E., Garcia G., Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. doi:10.1016/j.solmat.2012.01.012.