



**UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO**

División de Ciencias e Ingeniería

**Desarrollo y Análisis de Películas  
Compuestas de Poli-3 Hexiltiofeno y  
Grafenos para su Uso en Celdas  
Solares**

**Tesis Recepcional**

Para obtener el Grado de

*Ingeniero en Sistemas de Energía*

**Presenta**

Berelendis Anahí Flores Argáez

**Directora**

Dra. Cecilia López Mata

Chetumal, Quintana Roo, Mayo de 2013

## **Dedicatorias**

### **A Dios**

Porque desde ahí comienza el arte aventurero de vivir, y que me ha permitido llegar hoy hasta este punto, porque él nunca me ha defraudado, siempre que lo he necesitado ha estado ahí y eso es lo que me ha hecho fuerte frente a las situaciones que me han tocado vivir.

### **A mi padre Roberto**

Porque siempre ha estado presente en mi vida apoyándome, alentándome, por el valor mostrado para salir adelante; sería interminable escribir cuán agradecida estoy por ser su hija. Gracias por impulsarme y hacer de mí la dama que soy hoy.

### **A mi madre Elia**

Por ser mi valiente guerrera, que con tanto amor y paciencia me enseñaste el camino, tú, que tan presente estás en mi corazón, nunca jamás quisiste irte y tampoco yo dejarte ir pero a ti te dedico mi ser y mis victorias.

### **A mi segunda madre Aidé**

Por el apoyo brindado, porque tú presencia durante este tiempo en mi vida, ha marcado el resto de ella.

**A mi tía Rubí**, por abrirme las puertas de su casa, por su aliento a seguir adelante y brindarme su amistad.

### **A mis amigos.**

Que mutuamente nos apoyamos en nuestra formación profesional y que hasta el momento siguen siendo un pilar importante en mí: Russel May, Jorge Ramírez y sobre todo a Josué Macedo por su apoyo ofrecido en los momentos difíciles en este trabajo.

## **Agradecimientos**

Al proyecto: SEP-CONACYT CIENCIA BÁSICA “Estudio y desarrollo de películas compuestas de poli-3-alquiltiofenos y grafenos para aplicaciones fotovoltaicos” con número de proyecto 157366, bajo la dirección de la Dra. Cecilia López Mata.

A la DCI porque este trabajo fue financiado en la convocatoria 2012 “Apoyo a la titulación” de la división de ciencias e ingenierías. Gracias a la división de ciencias e Ingeniería y a la universidad de Quintana Roo por ser mi casa de estudio durante 4 años.

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los que hicieron posible este trabajo, desde el fondo de mi corazón les agradezco por acompañarme en este proceso.

A mi Papá, mi Mamá y a mi hermana Cynthia que siempre me han estado apoyando en las buenas y en las malas, porque nunca dudaron que lograría este triunfo, y a todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la realización de esta tesis.

A mis maestros: a la Dra. Cecilia López Mata por orientarme en este trayecto junto con el Dr. Jorge Ovidio Aguilar Aguilar por brindarme su apoyo y motivación; y por la confianza depositada en mí. Ha sido un placer contar con su guía y apoyo. Y al resto de mis maestros por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de nuestra formación profesional.

## **Resumen**

El presente trabajo estudia el desarrollo de películas compuestas conformadas por nanoestructuras de material orgánico (grafenos), introducidas en la matriz polimérica del polímero conductor (P3HT, Poli-3-hexiltiofeno). El objetivo de emplear estos materiales se realizó con el propósito principal de conocer a fondo las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, ópticas, y eléctricas de estas películas compuestas, para analizar su potencial fotovoltaico para su uso en celdas solares en bulto. Se observó mediante SEM cambios en la morfología de las películas compuestas, en la caracterización óptica de las películas de P3HT-Gr, estas presentan una mejor eficiencia de colección de la energía solar que en las películas de P3HT prístino, las nanoestructuras de grafeno ayuda a mejorar el transporte de carga continua debido a sus propiedades de este material. Finalmente se determina con la caracterización eléctrica, que las películas P3HT-Gr si presentan un efecto fotovoltaico pero muy bajo.

# CONTENIDO

Tabla de contenido	Páginas
<b>Dedicatorias</b> .....	<b>ii</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>iv</b>
<b>CONTENIDO</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>CAPITULO I INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1. GENERALIDADES</b> .....	<b>1</b>
<b>I.2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>2</b>
<b>I.3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>I.4. OBJETIVO</b> .....	<b>4</b>
<b>I.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>4</b>
<b>I.6. DESCRIPCION CAPITULAR</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPITULO II. MARCO TEORICO</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1. GRAFENO</b> .....	<b>5</b>
II.1.1. Teoría de grafenos .....	5
II.1.2. Métodos de obtención del grafeno .....	7
II.1.3. Óxido de grafeno .....	8
II.1.4. Propiedades eléctricas de los grafenos .....	8
<b>II.2 POLÍMEROS CONDUCTORES</b> .....	<b>9</b>
II.2.1. Principios .....	9
II.2.2 Poli-3-alquiltiofenos .....	11
II.2.3 Propiedades ópticas de P3HT. ....	11
II.2.4 Propiedades eléctricas de P3HT.....	11
II.2.5. Aplicación de los poli-3-alquiltiofenos en celdas solares .....	12
<b>II.3. MATERIALES COMPUESTOS (COMPOSITES)</b> .....	<b>12</b>
II.3.1. Definición .....	12
II.3.2. Propiedades físicas y fisicoquímicas de composites.....	12
<b>II.4. CELDAS SOLARES</b> .....	<b>13</b>
II.4.1. Principio de operación de las celdas solares orgánicas.....	13
II.4.2. Tipos de celdas solares orgánicas que utilizan PTs en su estructura .....	14
<b>CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>16</b>
<b>III.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO Y DEL GRAFENO</b> .....	<b>16</b>
III.1.1 Síntesis química de óxido de grafeno .....	16
III.1.2. Síntesis química de grafeno .....	17
<b>III.2. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE P3HT-GRAFENOS.</b> .....	<b>17</b>

III.2.1. Materiales utilizados.....	18
III.2.2. Preparación de las mezclas de P3HT-Grafenos.....	18
III.2.3. Depósito de películas compuestas de P3HT-Grafenos.....	20
III.2.4 Caracterización de los materiales .....	21
<b>III.3. ELABORACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS .....</b>	<b>22</b>
III.3.1. Estructura de la celda solar orgánica.....	22
<b>CAPITULO IV RESULTADOS .....</b>	<b>24</b>
<b>IV.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....</b>	<b>24</b>
IV.1.1. FTIR de óxido de grafeno y grafeno .....	24
IV.1.2. FTIR de películas compuestas.....	24
IV.1.3. XRD de las nanoestructuras y de los materiales compuestos.....	25
<b>IV.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO .....</b>	<b>27</b>
IV.2.1. SEM de materiales compuestos.....	28
IV.2.2. AFM de películas compuestas.....	30
<b>IV.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA .....</b>	<b>31</b>
IV.3.1. Absorbancia de películas compuestas .....	31
<b>IV.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS .....</b>	<b>32</b>
IV.4.1. Determinación de parámetros eléctricos .....	32
Caracterización fotovoltaica.....	33
Efecto Hall.....	36
<b>Capítulo V Conclusiones y Trabajos futuros.....</b>	<b>40</b>
<b>V.1 Conclusiones .....</b>	<b>40</b>
<b>V.II Trabajos futuros .....</b>	<b>41</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>42</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA II.1</b> DIVERSAS FORMAS DEL GRAFENO .....	5
<b>FIGURA II.2.</b> A) RED DEL GRAFENO; B) ESTRUCTURA DE BANDAS DEL GRAFENO; C) LA DISPERSIÓN LINEAL TIENE CONSECUENCIAS PROFUNDAS[22]. .....	6
<b>FIGURA II.3.</b> LAS DEFORMACIONES DE LA RED DE GRAFENO A) GENERAN UN CAMPO MAGNÉTICO EFECTIVO B) DEBIDO A LAS TENSIONES INTERNAS[3]. .....	7
<b>FIGURA II.4.</b> ESTRUCTURA QUÍMICA DE VARIOS POLÍMEROS CONDUCTORES. ....	9
<b>FIGURA II.5.</b> ESTADOS ELECTROCRÓMICOS DE POLÍMEROS CONDUCTORES [28]. .....	10
<b>FIGURA II.6.</b> COMPOSITE.....	12
<b>FIGURA II.7.</b> FOTÓN SOLAR.....	14
<b>FIGURA III.1.</b> MEDICIÓN DEL P3HT, DONDE SE PESÓ 10 MG DE P3HT. ....	19
<b>FIGURA III.2.</b> DISPERSIÓN EN BAÑO ULTRASÓNICO DEL P3HT-GRAFENO.....	19
<b>FIGURA III.3.</b> AGITACIÓN MAGNÉTICAMENTE DEL P3HT-GRAFENO.....	20
<b>FIGURA III.4.</b> DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE P3HT Y GRAFENO SOBRE VIDRIO CORNING.....	20
<b>FIGURA III.5.</b> SECADO A VACÍO DE LA PELÍCULA DE P3HT Y GRAFENO SOBRE VIDRIO CORNING.....	21
<b>FIGURA III.6.</b> PELÍCULA DE P3HT Y GRAFENO (5%) SOBRE VIDRIO CORNING. ....	21
<b>FIGURA III.7.</b> ESTRUCTURA BÁSICA DE UNA CELDA SOLAR.....	22
<b>FIGURA III.8.</b> ESTRUCTURA DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA. ....	23
<b>FIGURA IV.1.</b> ESPECTROS DE FTIR DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	24
<b>FIGURA IV.2.</b> ESPECTROS DE FTIR DE P3HT-GROX 20%w/w .....	25
<b>FIGURA IV.3.</b> ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE PELÍCULAS DE (A) P3HT, (B) P3HT-GROX DE 10% Y(C) P3HT-Gr DE 10%. ....	26
<b>FIGURA IV.4.</b> ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE PELÍCULAS DE (A) P3HT–GROX 15% Y (B) P3HT-Gr 15%. ....	27
<b>FIGURA IV.5.</b> IMAGEN DE TEM ÓXIDO DE GRAFENO.....	27
<b>FIGURA IV.6.</b> IMAGEN DE SEM DEL POLVO DE (A) ÓXIDO DE GRAFENO (GROX)Y(B) GRAFENO (Gr) A 600 μM. .....	28
<b>FIGURA IV.8.</b> IMAGEN DE SEM DEL POLVO DE (A) ÓXIDO DE GRAFENO (GROX) Y (B) GRAFENO (Gr) A 30 μM.29	
<b>FIGURA IV.9.</b> MICROGRAFÍAS DE AFM DE LAS PELÍCULAS DE (A) P3HT PRÍSTINO, (B) P3HT –GROX 5%, (C)P3HT –GROX 10% Y (D) P3HT –GROX 20%. .....	30
<b>FIGURA IV.10.</b> ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE (A) LAS PELÍCULAS P3HT-GRAFENOS Y (B) P3HT PRÍSTINO. ....	32
<b>FIGURA IV.11.</b> GRAFICA DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS DE LAS PELÍCULAS DE P3HT/ GRAFENOS. ....	33
<b>FIGURA IV.12.</b> CURVAS I-V DE (A) P3HT-Gr (CON 20 % w/w)Y (B) P3HT-GROX (CON 20 % w/w)CUYA ESTRUCTURA DE CELDA ES +ITO/PTOT-GROX/C Ó Ag.- .....	35
<b>FIGURA IV.13.</b> GRÁFICA DE LA CURVA I-V DE LA PELÍCULA P3HT-GROX (CON 10% w/w), CUYA ESTRUCTURA DE CELDA ES +ITO/P3HT-GROX/AL- .....	36
<b>FIGURA IV.14.</b> GRÁFICA DE LA CONDUCTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS COMPUESTAS. ....	37
<b>FIGURA IV.15.</b> GRÁFICA DE DENSIDAD DE PORTADORES DE LAS PELÍCULAS DE P3HT/ GRAFENOS. ....	38
<b>FIGURA IV.16.</b> GRÁFICA DE LA CONDUCTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS COMPUESTAS QUE SE REPITIERON. ....	38

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA III.1.</b> REACTIVOS EMPLEADOS PARA LA SÍNTESIS QUÍMICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....	16
<b>TABLA IV.1.-</b> ELMENTOS ENCONTRADOS EN (A) ÓXIDO DE GRAFENO (GROX) Y (B) GRAFENO (GR) A 600 $\mu$ M..	29
<b>TABLA IV.2.</b> MUESTRAS EMPLEADAS EN LA UV VISIBLES PARA LA CARACTERIZACIÓN ÓPTICA. ....	31
<b>TABLA IV.3.</b> MUESTRAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA. ....	34
<b>TABLA IV.4.</b> MUESTRASEMPLEADAS EN LAS MEDICIONES DE EFECTO HALL. ....	37
<b>TABLA IV.5.</b> MUESTRAS EMPLEADAS EN LAS MEDICIONES ELÉCTRICAS Y EFECTO HALL. ....	39



# CAPITULO I INTRODUCCIÓN

## I.1. GENERALIDADES

Desde años atrás, se ha tratado de buscar una alternativa para erradicar los daños que se presentan al medio ambiente, originados a través de la generación de energía por medio de combustibles fósiles, para ello, los investigadores trabajan arduamente con el fin de encontrar nuevas fuentes de energía renovable, algunos tratan de mejorar las tecnologías que existe en la solar.

El sol irradia continuamente sobre la tierra 175 millones de megavatios, de los cuales, cada hora la tierra y la atmosfera absorben 175 millones de Kw/hora [1] Cuando el cielo está claro y el sol cae verticalmente sobre la tierra, suministra 870 vatios. El dispositivo que aprovecha la energía solar por medio del efecto fotovoltaico son las celdas solares.

El 95% de las celdas fotovoltaicas son a base de silicio [2], para su proceso se requiere de tecnologías sofisticadas y de costos excesivos, los cuales están fuera del alcance de los países en vías de desarrollo. Esto hace que el precio de la energía eléctrica producida por las celdas de silicio se eleve; provocando que se continúe con la quema de combustibles fósiles. Debido a lo anteriormente expuesto, es necesaria la búsqueda de alternativas más económicas para la producción de celdas solares.

Actualmente, se están desarrollando celdas solares orgánicas basadas en polímeros conductores. Estos últimos ,generaron un gran interés desde su descubrimiento, debido a que son materiales plásticos que pueden conducir electricidad bajo ciertas condiciones, emitir y absorber luz, presentado propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas que los vuelve atractivos para su aplicación en diversos dispositivos electrónicos, fotónicos y optoelectrónicos [3].La ventaja de las celdas orgánicas a diferencia de las inorgánicas, es que su producción es menos especializada; son más livianas, delgadas y flexibles. Uno de los problemas que presenta este tipo de dispositivos es su baja eficiencia, lo cual se busca resolver con la implementación de diversas estrategias [4].

Algunos investigadores suponen que el uso de ciertos materiales como el grafeno en las celdas solares, puede ayudar a abatir los costos de estos dispositivos. Dicho material es una forma de carbón en donde sus átomos forman una lámina plana de un átomo de espesor, formando una especie de panal [5,6,7].

Las celdas solares de heterounión en bulto delpoli-3-hexiltiofeno (P3HT) pueden alcanzar una buena eficiencia teórica, aprovechando la radiación solar en un 10% y con un costo de fabricación 10 veces menor que las que se fabrican con silicio. Se han demostrado que existen eficiencias de hasta 5% en este tipo de celdas [2,8].Estas celdas funcionan con dos electrodos, en los cuales se coloca el material orgánico de diferente espesor y

configuración. La radiación solar llega al material orgánico, tanto la visible como la infrarroja, que es calor no perceptible pero sí palpable, el cual se absorbe y produce corriente eléctrica [9]

En la presente investigación se considera el desarrollo y análisis de películas compuestas de poli-3-hexiltiofeno con nano-estructuras de grafeno y su derivado (óxido de grafeno). El estudio y análisis de los resultados de sus propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas, sirven para determinar sus posibles aplicaciones en dispositivos solares.

## **I.2. ANTECEDENTES**

El carbono es el elemento químico más estudiado, tanto en la biología y en la medicina, pero también en la producción de energía y la conservación del medio [10]. Durante mucho tiempo se consideraba solo dos formas del carbono: el grafito y el diamante; pero con el paso del tiempo han surgido diferentes formas de este elemento a raíz de su estructura alotrópica.

Los fullerenos y los nanotubos se encuentran compuestos por capas de átomos de carbono, llamadas grafeno. La historia de éste, se remonta a partir de 1947; donde P. R. Wallace fue el primero en explorar la teoría del grafeno como punto de inicio para entender las propiedades electrónicas del grafito [11,12]. En 1966, se realizaron los primeros intentos en hacer crecer las capas en el grafito. Gordon Walter Semenoff y colaboradores, indicaron teóricamente los transportadores sin masa de cargas en el grafeno [13]. En 1987 el término grafeno aparece por primera vez, el cual se describe como simples capas de grafito [14]. Fue hasta el 2004 cuando Andre Geim y Kostya Novoselov aislaron por primera vez capas individuales de grafeno usando cinta adhesiva [15]. Ellos detectaron un efecto Hall cuántico anómalo, demostrando la naturaleza, sin masa de los transportadores de carga en el grafeno. En 2008 se realizaron mediciones de alta movilidad de transportadores en el grafeno. El grafeno es el material de construcción bidimensional para los materiales carbonáceos [16]. Este material se ha venido introduciendo en una solución procesable del grafeno funcionalizado con algún otro material para aplicaciones fotovoltaicas [17].

El descubrimiento de los polímeros conductores (PCs), los cuales son macromoléculas con dobles enlaces conjugados, pueden ser oxidadas y reducidas, siendo un acontecimiento único, porque se consideran como posibles sustitutos de los conductores metálicos y semiconductores. La polianilina es uno de los polímeros conductores más antiguos; fue preparada por primera vez en el año de 1862 por Letheby mediante la oxidación anódica de la anilina en ácido sulfúrico. La polimerización de tiofeno inducida por ácido fue reportada por V. Meyer en 1883, éste fue polimerizado utilizando ácido trifluoroacético en presencia de trifluoroacetato de talio (III) [17].

Los dispositivos fotovoltaicos basados en materiales orgánicos ofrecen una gran potencial de bajo costo y métodos de fabricación sin perjudicar tanto el medio ambiente; estos son sustratos ligeros y flexible [18]. Estas ventajas han creado un interés considerable.

El descubrimiento de la celda solar se dio en el año 1954, cuando la primera célula solar se inventó en una campana de laboratorio [17], a partir de este descubrimiento, han sido realizados muchos intentos en la búsqueda de una alta eficiencia a bajo costo. Por otra parte, las primeras celdas solares orgánicas se basaban en capas orgánicas evaporadas, térmicamente entre electrodos de metal de diferentes funciones. La preparación de estas celdas requiere de una solución polimérica procesable, o de depositar al vacío pequeñas moléculas orgánicas, las cuales pueden ser más estables térmicamente pero menos solubles. Las técnicas más utilizadas en la tecnología de la celda solar orgánica son recubrimiento giratorio o por centrifugado (spin coating), recubrimiento con navaja (doctor Blading), impresión de pantalla (screenprinting) e impresión inyectada (inkjetprinting) [8].

Entre las investigaciones que se han venido realizando se encuentran: grafeno fotónico y optoelectrónico [19], que habla acerca de las propiedades fotónicas y optoelectrónicas del grafeno que se centra en el uso de dispositivos electrónicos por F. Bonaccorso y colaboradores [20]. Por otra parte, la investigación de Minhyeok Choey y colaboradores trata de las eficiencias en celdas fotovoltaicas de heterouniónen bulto con múltiples capas de grafeno transparentes como electrodos, y demuestran que el uso de este material puede fomentar el desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas orgánicas. Existen varios reportes en donde se emplea al grafeno junto con algún polímero conductor para mejorar las eficiencias [16]. Kymakis y colaboradores en 2006 hablaron acerca de poli-3-hexiotiofeno (P3HT) y poli-3-octiltiofeno (P3OT) los cuales presentan buenas propiedades para fungir como polímeros conductores para la generación de energía.

### **I.3. JUSTIFICACIÓN**

Actualmente vivimos en una era llena de tecnologías, donde el desarrollo de éstas se ha disparado generando un consumo eléctrico excesivo, aumentando así la dependencia energética. El medio de producción de energía en nuestro país se basa en gran parte de fuentes no renovables; en donde crece el aumento de las emisiones CO<sub>2</sub>.

Las fuentes renovables representan una opción para abastecer parte de la demanda energética, pues presenta un porcentaje de contaminación casi nulo al de la quema de los hidrocarburos. En este tipo de fuentes, la energía solar es la que más auge ha tenido; donde uno de los dispositivos de aprovechamiento de ésta, es la celda fotovoltaica.

El silicio, es un material inorgánico que más se emplea en la fabricación de las celdas solares; pero en los últimos años se ha hecho investigaciones con diferentes materiales, tales como, los orgánicos en el cual el grafeno presenta muy buenas propiedades para ser empleado en este tipo de tecnologías. Actualmente, se han dirigido grandes esfuerzos hacia el estudio y aplicación de los polímeros conductores, en forma de películas compuestas con materiales orgánicos, para la utilización de las mismas en diversos dispositivos

optoelectrónicos, tales como, celdas solares en bulto. Esto se ha hecho con el fin de abaratar los costos de fabricación y mejorar sus eficiencias.

En la tesis se pretende desarrollar y analizar las películas compuestas de P3HT-Grafenos, para encontrar si éstas, tienen respuestas favorables para su uso en celdas fotovoltaicas.

#### **I.4. OBJETIVO**

Desarrollar películas compuestas de poli-3-hexiltiofeno con grafeno y óxido de grafeno, caracterizarlas y analizar su potencial en uso en dispositivos fotovoltaicos, tales como celdas solares en bulto.

#### **I.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Desarrollar películas compuestas de los poli-3-hexiltiofeno con el grafeno y óxido de grafeno. Caracterizar las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de las películas compuestas. Con base en los resultados de dichos análisis se planteará su uso potencial en celdas solares en bulto.
2. Desarrollar celdas solares en bulto, empleando el poli-3-hexiltiofeno. Realizar la caracterización eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados.

#### **I.6. DESCRIPCION CAPITULAR**

El presente trabajo se estructuro con cuatro capítulos, las descripciones de cada uno de ellos son las siguientes:

*Primer capítulo:* Se inicia hablando acerca del origen de las celdas solares, los materiales orgánicos que se pretenden desarrollar y analizar en el proyecto, y los antecedentes de estos justificando el motivo de este trabajo, y marcando los objetivos que se dispone alcanzar.

*Segundo capítulo:* Describe a fondo las características y propiedades que presenta el grafeno, los polímeros conductores, las propiedades de los polímeros compuestos, y la descripción de las celdas orgánicas.

*Tercer capítulo:* Se detalla la metodología experimental sobre el desarrollo de las películas compuestas de P3HT/ grafenos, así como la obtención de los materiales empleados.

*Cuarto capítulo:* En este capítulo se explican los resultados obtenidos con las caracterizaciones que se realizaron para el estudio y análisis de las películas compuestas.

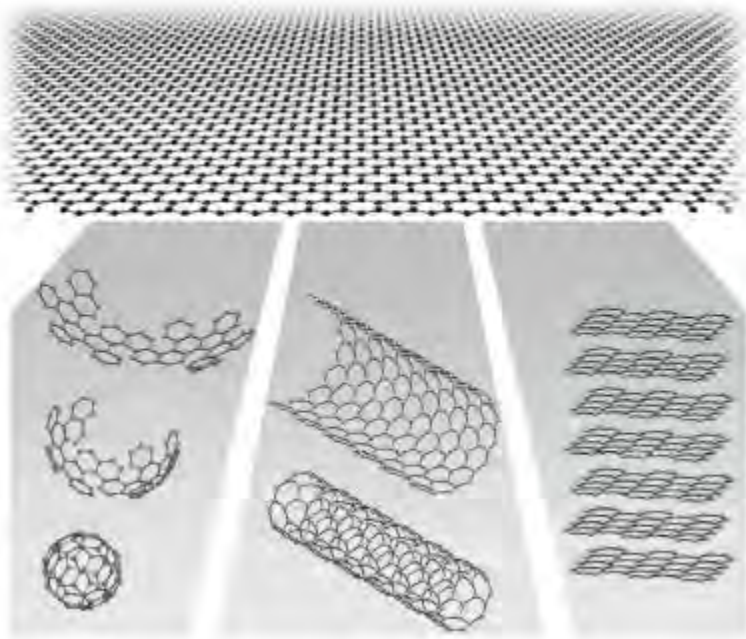
*Quinto capítulo:* Se concluye el trabajo respecto a las respuestas que se encontraron en el capítulo anterior y se plantean algunos posibles trabajos futuros.

## CAPITULO II. MARCO TEORICO

### II.1. GRAFENO

#### II.1.1. Teoría de grafenos

El grafeno es una lámina cuyo espesor puede ser de un solo átomo (figura II.1.), se describe como una red cristalina de hexágonos en cuyos vértices se encuentran átomos de carbono.



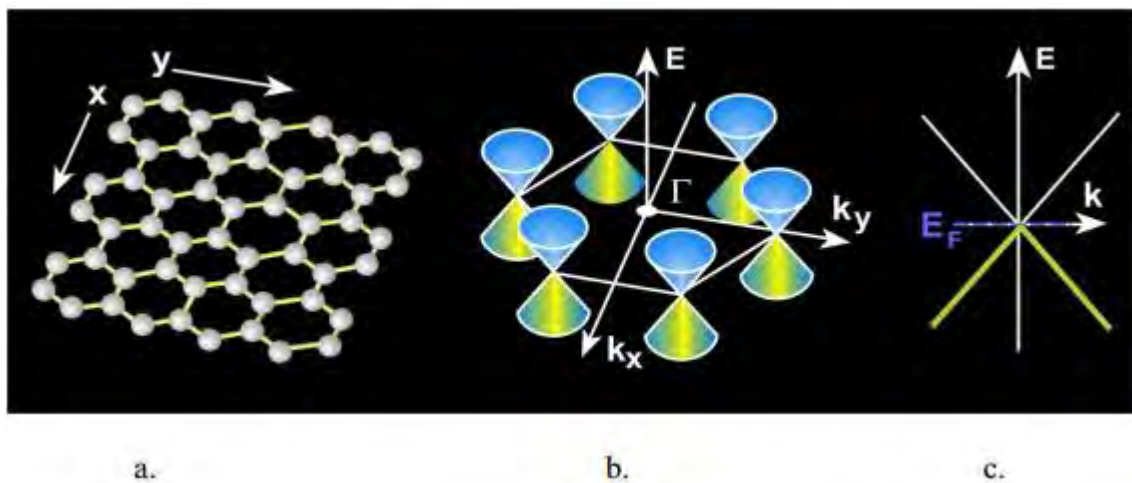
**Figura II.1** Diversas formas del grafeno

Este material es el cristal bidimensional más delgado que existe en la naturaleza. Los cristales bidimensionales no sólo son continuos sino que exhiben una elevada cristalinidad; es más evidente para el grafeno, debido a que los portadores de carga viajan miles de distancias interatómicas sin dispersarse [17]. El grafeno tiene una resistencia de 130 GPa, un módulo de elasticidad de 1.06 TPa, y una relación de Poisson de  $\nu = 0.186$ ; a pesar de esa elevada rigidez, las láminas de grafeno tienen una gran flexibilidad, lo cual se atribuye al cambio en la curvatura dado por el alargamiento reversible de los enlaces  $sp^2$ . No se puede definir su anchura debido a su espesor; pero se ha comprobado que el grafeno puede estirarse hasta un 10%, presentando así la posibilidad de expandirse mucho más que cualquier otro material cristalino, además presenta rugosidades a escala nanoscópicas [18].

En octubre de 2009 se publicó que el grafeno presenta uno de los estados más exóticos de la materia: el efecto Hall cuántico fraccional [21]. Las propiedades electrónicas de éste, lo sitúan entre los metales y los semiconductores. El grafeno tiene en común con los metales,

que la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción es nula; esto facilita el paso de electrones desde el cono inferior, por debajo del nivel de Fermi, al cono superior. La propiedad que tienen en común con los semiconductores, es que cuenta con dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos.

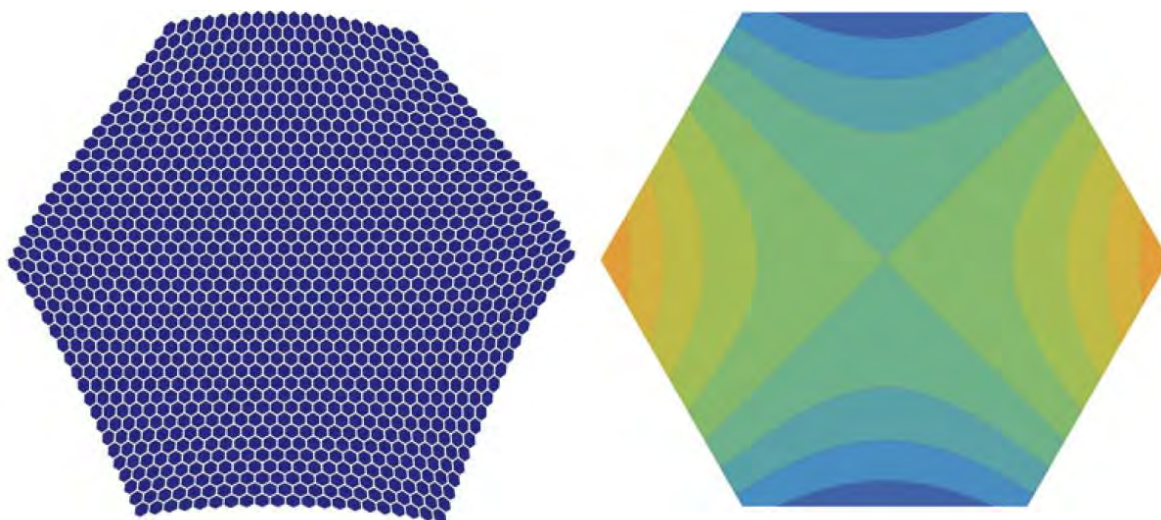
La red del grafeno está formada por la repetición de un patrón unidad que contiene dos átomos de carbono equivalentes (figura II.2). La fase relativa entre las dos redes monoatómicas triangulares, definen una variable, el pseudo-espín, con propiedades análogas a las del espín de un electrodo en vacío. La característica de esta propiedad del pseudo-espín es que su proyección de movimiento de cada portador de carga debe permanecer invariable; ya que un rebote solo es posible en caso de colisión de impurezas para el rebote de los portadores [11].



**Figura II.2.**a) Red del grafeno; b) Estructura de bandas del grafeno; c) La dispersión lineal tiene consecuencias profundas [22].

La interacción entre los electrones del grafeno modifica las bandas electrónicas, que se reducen. A energías bajas, la velocidad de los electrones es mayor; esto implica una reducción del número de estados y aproxima el comportamiento del grafeno al de un material aislante. Las propiedades exóticas de las bandas de energía del grafeno se hallan en el origen de las posibles aplicaciones técnicas de este material y lo convierten en un excelente banco de pruebas para la investigación de fenómenos físicos fundamentales. Un pentágono en la red hexagonal del grafeno constituye un defecto como se observa en la figura II.3. Para obtenerlo, basta con eliminar de la red un sector de 60 grados y pegar los bordes restantes [11].

El grafeno ha atraído la atención, en el cual se suma un campo de aplicación amplio, ya que posee una conductividad mayor que la del silicio, por lo que se cree que puede servir para la construcción de computadoras cien veces más rápidas que las actuales, baterías de gran capacidad y paneles solares mucho más eficientes [23].



**Figura II.3.** Las deformaciones de la red de grafeno a) generan un campo magnético efectivo b) debido a las tensiones internas [3].

### ***II.1.2. Métodos de obtención del grafeno***

Cuando se habla de un nuevo material desarrollado por científicos, resulta tener un costo elevado en sus inicios. Una de las maravillas del grafeno es que resulta ser poco costoso. Algunos métodos para la generación de grafeno que se han encontrado son de forma artificial, por ejemplo creciéndolo a partir de un sustrato (carburo de silicio) [24], o depositando un gas de átomos de carbono sobre un metal, como el cobre; pero el método más empleado y simple es por medio de la exfoliación del grafito.

En el 2004, Geim produjo el metal más fino posible, para su aplicación en la nanoelectrónica [25]. Así que, basándose en su experiencia, buscó en el grafito, tratando de llegar a una sola capa de este material laminar. A. Novoselov se le ocurrió cómo hacerlo, el procedimiento consiste en “pelar” la superficie del grafito con la ayuda de una cinta adhesiva. Se pega la cinta sobre la superficie de la muestra y se tira con fuerza, pegadas a la cinta quedan muchas laminillas de este material, entre ellas monocapas y bicapas de grafeno. Después se depositan sobre óxido de silicio y, como son muy pequeñas, se buscan con la ayuda de un microscopio óptico, tarea para la que, sobre todo al principio, se necesitaba bastante paciencia.

En este trabajo se emplea la técnica de reducción de óxido de grafeno (GrOx), debido a que se obtienen mejores rendimientos, por medio de su derivado óxido de grafito es más fácil obtener láminas de óxido de grafeno, pero cabe señalar que debido al método empleado para la síntesis química de este material al que llamaremos como grafeno (Gr) en la tesis sigue siendo óxido de grafeno pero con menor índice de oxígeno debido a que la reducción del GrOx no se logra completamente mientras que nombraremos GrOx al de mayor índice de oxígeno.

### ***II.1.3. Óxido de grafeno***

El óxido de grafeno (GrOx), resulta ser prometedor para la producción de grafeno; el cual se logra sintetizando en grandes cantidades a partir del grafito en polvo. Se hace reaccionar las hojas de grafito con oxidantes fuertes, seguido de una exfoliación suave. El material resultante contiene varios grupos funcionalizados que le dan el aspecto de color marrón, logrando que se dispersen en agua y con una conductividad eléctrica en el intervalo de aislante o de semiconductores dependiendo de su grado de oxidación. Para reducir la reactividad del GrOx, se pueden emplear agentes químicos, tales como la hidracina y sus derivados o por tratamientos térmicos, para dar lugar al óxido de grafito reducido.

La síntesis del GrOx se logra a partir del grafito natural expuesto por el investigador Francisco Guinea en el 2010 en Madrid; y en la CNYN-UNAM lo realizan de ese modo pero aplicando el método modificado de Hummers, donde el borohidruro de sodio y el ácido de ascórbico se emplearon para la reducción del GO, empleando como disolvente agua desionizada [24].

### ***II.1.4. Propiedades eléctricas de los grafenos***

El grafeno es un material que como se mencionó anteriormente sus portadores de carga pueden viajar miles de distancias interatómicas sin dispersarse teniendo una resistencia a la cedencia de 130 GPa. Actualmente, varios investigadores buscan dopar al grafeno con ciertos materiales para obtener mejores propiedades eléctricas. Uno de los trabajos que se puede mencionar es el realizado por J. Jin y colaboradores en 2009, en donde se menciona cómo la conductividad eléctrica mejorada por un agente dopante permanece estable a elevadas temperaturas [16]

Entre otras propiedades del grafeno se tiene que:

- Los electrones que se trasladan sobre el grafeno se comportan como cuasi partículas sin masa. Son los llamados fermiones de Dirac. Dichos fermiones se mueven a una velocidad constante independientemente de su energía (como ocurre con la luz), en este caso a unos 10<sup>6</sup> m/s. La importancia del grafeno, en este aspecto, consiste en estudiar experimentalmente este comportamiento que había sido predicho teóricamente hace más de 50 años.
- El grafeno presenta un efecto llamado efecto Hall cuántico, por el cual la conductividad perpendicular a la corriente toma valores discretos, o cuantizados, permitiendo esto medirla con una precisión increíble. La cuantización implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón).
- Debido a las propiedades anteriores, los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no quedarse aislados en zonas de las que no pueden salir



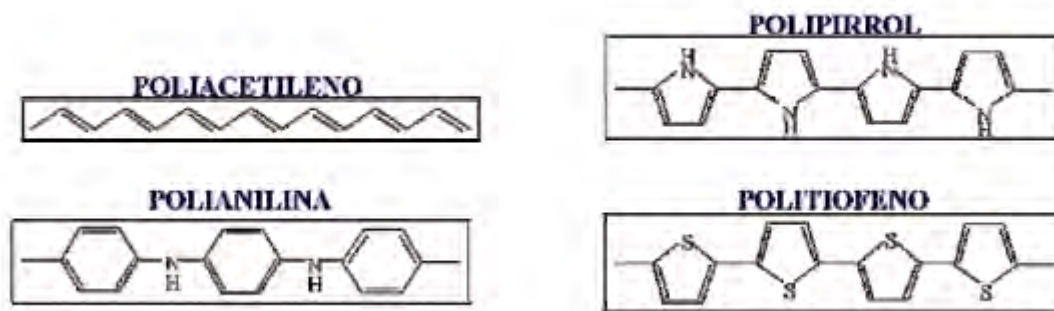
## II.2 POLÍMEROS CONDUCTORES

### II.2.1. Principios

Los polímeros son moléculas que contienen cientos o miles de átomos. Estos se han venido utilizando desde la prehistoria y los químicos lo han sostenido. Los polímeros son fundamentales en todos los procesos de la vida y nuestra sociedad tecnológica.

La era moderna de los polímeros conductores se inició en el año de 1968 cuando Dall' Olio y colaboradores reportaron la obtención de un compuesto heterocíclico polimérico. Un paso también importante en el desarrollo de poli (heterociclos) conjugados ocurrió en 1979, cuando se demostró que se podían producir películas de poli(pirrol) homogéneas y altamente conductivas, mediante la electro polimerización oxidativa del pirrol. La utilización de esta técnica se extendió para la obtención de otros compuestos aromáticos tales como furano, indol, carbazol, azuleno, pireno, fluoreno y tiofeno. Estos trabajos iniciales detonaron un renovado interés por el estudio de las polianilinas electro generadas [26].

La característica principal de los polímeros conductores es la existencia de enlaces de carbono-carbono simples y dobles alternados a lo largo de las cadenas poliméricas. La figura II.4 muestra la estructura química de algunos de los polímeros conductores más conocidos.



**Figura II.4.** Estructura química de varios polímeros conductores.

Estos polímeros a diferencia de los materiales semiconductores inorgánicos tienen una facilidad de deposición y procesamiento debido a su capacidad de amplio ajuste del color, funcionamiento a bajos potenciales y una extraordinaria capacidad de modificación de las estructuras químicas (ver figura II.5).

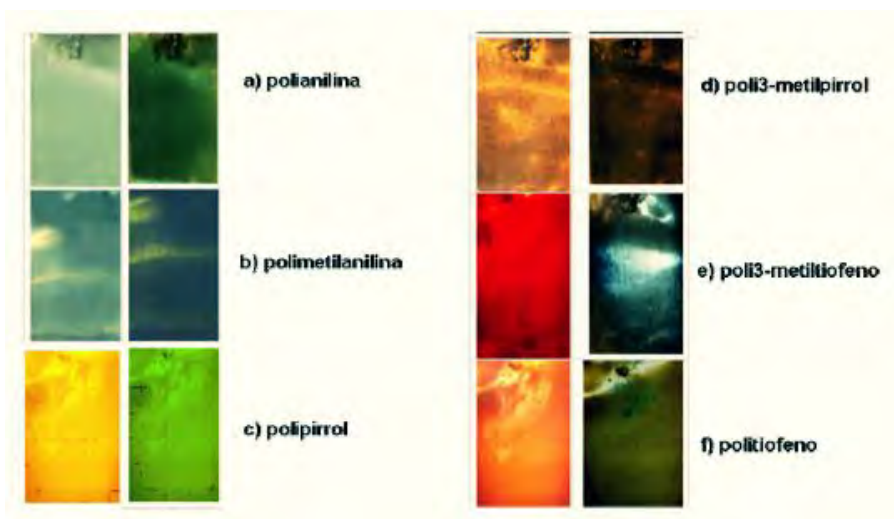
El politiofeno (PT) ha sido considerado a menudo como modelo para el estudio de transporte de carga en PCs con un estado base no degenerado (es decir, cualquier polímero conductor, excepto el poliacetileno). Además, la alta estabilidad al medio ambiente que

presentan, tanto el estado dopado como el no dopado, aunado a su versatilidad estructural, han llevado a múltiples desarrollos dirigidos hacia distintas aplicaciones prácticas.

### ***Teoría de bandas en polímeros conductores***

La oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas causan la aparición de estados electrónicos situados en el band gap, que facilitan el proceso de conducción. En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (denominado HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (denominado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Ello conlleva la aparición de dos estados situados en el band gap (brecha de energía). Se forma lo que, en física del estado sólido, se denomina un polarón (o un polarón positivo) [26]. En el lenguaje químico es un catión radical. Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un (bipolarón positivo), lo que en terminología química es un dicatión. El bipolarón formado en el dopado p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap. Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap.

En el dopado de tipo n, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón ocupados por electrones. El politiofeno dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado. Ello es porqué, gracias a la presencia de polarones y bipolarones, algunos electrones del politiofeno dopado quedan "libres", al poder abandonar la banda de valencia mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior al valor del band gap. Este hecho puede ser comprobado mediante espectroscopia de absorción óptica o mediante técnicas electroquímicas (ver figura II.5) [27].



**Figura II.5.** Estados electrocrómicos de polímeros conductores [28].

### ***II.2.2 Poli-3-alkiltiofenos***

Los poli-3-alkiltiofenos (PATs) fueron polimerizados como respuesta a la búsqueda de politiofenos con adecuadas propiedades de solubilidad y procesabilidad. La primera síntesis química de PATs solubles y estables al medio ambiente fue reportada por El senbaumer en 1985. Tiempo después, otros grupos también reportaron la preparación de PATs mediante los métodos químico y electroquímico. Estos polímeros, con grupos alquil mayores que el butil, tales como el poli-3-butiltiofeno (P3BT), poli-3-hexiltiofeno (P3HT), etc., pueden ser fundidos o disueltos en solventes orgánicos para formar películas, las cuales después de ser prístinas o compuestas con nanoestructuras de grafeno. Por otra parte, presentan una brecha de energía óptica adecuada para fungir como materiales absorbedores, lo cual los convierten en candidatos idóneos para las aplicaciones en celdas solares orgánicas [29].

### ***II.2.3 Propiedades ópticas de P3HT.***

Se han demostrado para los PATs que sus espectros electrónicos son semejantes, a pesar de los desplazamientos insignificantes en la orilla de absorción (alrededor de los 650 nm), y del débil hombro formado por encima de la orilla (600 nm) que son observados a lo largo del espectro, con desplazamientos en el máximo de absorción (460-500 nm). Aunado a esto, la localización de la absorción máxima es desplazada de manera significativa bajo un rango aproximado de 420 a 505 nm (de amarillo a rojo) [16]. Estas variaciones se pueden explicar en términos de la variación en el impedimento estérico, el cual es producido por el grupo lateral. En el caso de PATs no ramificados, tales como el P3HT, P3OT y P3DDT (poli-3-dodeciltiofeno), se ha observado que la absorción máxima o el máximo de absorción ( $\lambda_{max}$ ) se encuentra a 500 nm (2.48 eV), 512 nm (2.42 eV) y 515 nm (2.41 eV), respectivamente. Estos valores de  $\lambda_{max}$  cuando se correlacionan con las transiciones de interbanda de energía  $\pi$ -  $\pi^*$ , indican una planaridad más pronunciada de las cadenas principales para el PDDT, que para el P3HT [16].

### ***II.2.4 Propiedades eléctricas de P3HT.***

La conductividad de los PATs en el régimen de aislante, para los polímeros en estado no dopado, es de aproximadamente  $10^{-10}$  S  $cm^{-1}$ , y para el régimen metálico, es decir, para los polímero dopados es de  $10^2$  S  $cm^{-1}$ . Sato y colaboradores, han reportado conductividades de hasta 510 S  $cm^{-1}$  para el P3MT con dopaje tipo-p. También se ha obtenido el poli-3-tiltiofeno con una conductividad de 270 S  $cm^{-1}$  [30].

Los politiofenos y sus derivados, entre ellos los PATs, se caracterizan por ser semiconductores tipo-p, y por tanto se espera que formen una unión tipo Schotky con un metal que posea una baja función de trabajo. Si las funciones de trabajo son en orden inverso, se forma un contacto óhmico, en vez de que exista un comportamiento rectificante. Es decir, mientras que en el diodo Al/P3AT/ITO existe un comportamiento rectificante, se ha encontrado que en el de Au/ P3AT/ITO, se forma un contacto óhmico. Estos resultados

indican que todos los P3ATs (PATs) que se encuentran en diferentes dispositivos, se comportan como semiconductores tipo-p [16,30].

### ***II.2.5. Aplicación de los poli-3-alquiltiofenos en celdas solares***

Los P3ATs han sido de gran interés en la generación de energía fotovoltaica. Se han publicado un gran número de trabajos orientados hacia la utilización de estos polímeros en la formación de heterouniones para fabricación de celdas solares. Zhenglong Yang y colaboradores, reportaron lapreparación de nanocompuesto de grafeno con poli (3-hexiltiofeno a través de la reducción in situ del óxido de grafito, que muestran una alta capacidad de almacenamiento de energía solar [30].

## **II.3. MATERIALES COMPUESTOS (COMPOSITES)**

### ***II.3.1. Definición***

Los composites son materiales diseñados para que presenten la combinación de propiedades más favorables. Son en sí un sistema de material integrado por una combinación de dos o más micro o macro estructuras que difieren en forma y composición química, y que son esencialmente insolubles entre sí. Los materiales compuestos están formados por dos fases; una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo (figura II.6).

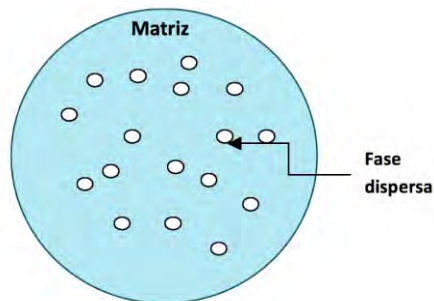


Figura II.6.Composite.

Estos se pueden clasificar de acuerdo a su forma en: materiales particulados (formados o reforzados por agregados de partículas), fibras (materiales reforzados por fibras) y materiales estructurales (laminares o sándwich) [31].

### ***II.3.2. Propiedades físicas y fisicoquímicas de composites.***

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de una serie de factores:

- 1) propiedades de la matriz y del refuerzo
- 2) contenido de refuerzo
- 3) orientación del refuerzo
- 4) método de producción del material compuesto

Elementos de clasificación de los materiales compuestos:

La escala: puede abarcar desde los Ángstroms ( $10^{-10}$  m) (refuerzo de un metal puro por átomos en solución sólida) hasta decenas de metros ( $10^2$  m).

La naturaleza de la matriz y del refuerzo: puede ser metálica, cerámica, vítrea u orgánica. Un cerámico aumentará la dureza de una matriz metálica. Un metal o un cerámico incrementarán la resistencia y tenacidad de una matriz polimérica.

Propiedades físicas y mecánicas: módulo elástico en tracción (E); en cizallamiento (G), densidad y carga de rotura de los materiales simples.

La longitud óptima o crítica de anclaje de las fibras de refuerzo que aseguren, por ejemplo un mínimo de tenacidad en la matriz. Aplicable, por ejemplo, a los polímeros reforzados por fibra de vidrio o de carbono.

El sistema de fabricación, por el cual matriz y refuerzo se constituyen simultánea y cooperativamente a partir de un proceso de solidificación o de difusión en estado sólido, o bien, ambos se fabrican por separado y después se ensambla o mezclan, de modo artificial [36].

## **II.4. CELDAS SOLARES**

Una celda solar o fotovoltaica es el dispositivo que convierte la radiación del sol en electricidad. Cada hoja de una planta verde hace algo similar que convertir la luz solar en energía química. [32,33].

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

### ***II.4.1. Principio de operación de las celdas solares orgánicas***

Las celdas solares orgánicas consisten de dos capas de material semiconductor emparedadas entre un electrodo transparente y un electrodo reflector en cual incide la luz solar (figura II.7.). La capa orgánica absorbidora de luz, se encuentra entre dos diferentes electrodos. Uno de éstos debe ser semi-transparente, donde muchos emplean al ITO. Un

fotón solar crea un excitón, el cual migra a la interfaz entre el receptor y el donante. En la interfaz, el electrón y el hueco se separan, creando una corriente eléctrica a través de la celda solar.

El material semiconductor donante de electrones tiene bandas absorbentes que coinciden en parte con el espectro solar. El receptor en su mayoría es transparente a la radiación solar y consiste de un material tal como el carbono-60 o el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [34].

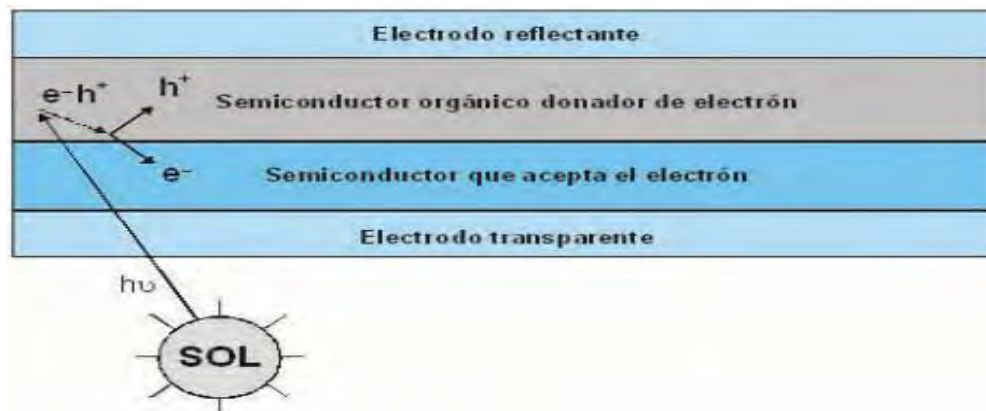


Figura II.7. Fotón solar

#### ***II.4.2. Tipos de celdas solares orgánicas que utilizan PTs en su estructura***

Las celdas solares orgánicas representan una evolución en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas, en el que se busca ir encontrando mejores resultados con polímeros conductores, como consecuencia de esto se crean diferentes tipos de celdas.

#### ***Dispositivos bicapa***

Estos dispositivos se componen por un semiconductor tipo-p y uno tipo-n, los cuales son apilados de manera secuencial. Se han realizado un gran número de combinaciones, en la fabricación de éstos, utilizando semiconductores orgánicos, tales como PT, P3MT, P3HT, fulerenos, polianilinas sulfonadas, etc. Solamente los excitones que son creados a una distancia de 10-20 nm de la interface pueden alcanzar la heterounión interfacial. La eficiencia de estos dispositivos se ve limitada por la generación de las cargas cercana a la interface donador-aceptor.

### ***Celdas solares híbridas***

Estas consisten en la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos. Ésta combina las propiedades de los semiconductores inorgánicos, con la propiedad de formación de películas de los polímeros conjugados. En este tipo de heterounión híbrida, podemos encontrar las de películas delgadas donde los materiales orgánicos son baratos, se procesan con facilidad, y su funcionalidad puede adaptarse mediante síntesis química y diseño molecular.

### ***Celdas solares de heterounión en bulto***

La heterounión en bulto, en esencia, consta de la mezcla del donador y el aceptor en un volumen en bulto, de forma tal que cada interface de los componentes de esta mezcla, este a una distancia menor a la de la longitud de difusión del excitón (20 nm) de cada uno de los sitios de absorción. Este tipo de unión requiere de senderos percolativos para el transporte de los huecos y electrones de las fases a los contactos. En estos dispositivos cuando la radiación electromagnética llega al área sensible de la celda, se forman los denominados par electrón-hueco, en el cual el movimiento de los electrones- hueco se dirige hacia los electrodos a lo largo de la cadena polimérica. Las nanoestructuras de carbón absorben los electrones y los disocian el par electrón- hueco; generando una corriente fotovoltaica [35,36].

## CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

### III.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO Y DEL GRAFENO

#### III.1.1 Síntesis química de óxido de grafeno

La obtención del óxido de grafeno se realiza mediante el método de Hummers modificado a partir de grafito oxidado [37]. El método consiste en verter en un matraz de tres bocas, 46 ml de  $H_2SO_4$  y sumergir el matraz en hielo para llevar el ácido a una temperatura por debajo de los cero Celsius. Una vez que está frío el ácido sulfúrico, se agrega 2 gr. de grafito e inmediatamente también el  $KMnO_4$ , este reactivo se añade lentamente debido a que la reacción con el  $H_2SO_4$  es violenta. Una vez que ya están mezclados el  $H_2SO_4$ , grafito y  $KMnO_4$ , la reacción se lleva a una temperatura de  $50^\circ C$  con un rango de  $\pm 3^\circ C$ , y agitación magnética; una vez alcanzada dicha temperatura se deja reaccionar por 2 horas. Cuando se cumplen las dos horas, se retira la mezcla del calentamiento y se le agrega  $H_2O$  lentamente al matraz. Una vez vertida la cantidad de  $H_2O$ , se deja la solución reaccionar por 15 min en agitación magnética.

Por otro lado, en un vaso de precipitado, se vierten 170 ml de  $H_2O$  y 10 ml de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y también se vierte la solución obtenida después de los 15 min en agitación magnética, posteriormente la solución procede a ser filtrada con  $H_2O$  destilada, hasta obtener el pH del agua [7]. Por último, el producto obtenido se deja secar a  $65^\circ C \pm 2^\circ C$  por no menos de 12 horas; el producto final es el óxido de grafito.

La obtención del óxido de grafeno, se realiza tomando cierta cantidad del óxido de grafito y se vierte en  $H_2O$  destilada, esta solución se lleva a baño ultrasónico por mínimo de 6 horas a una frecuencia determinada, al final se obtiene el óxido de grafeno en solución. La concentración de óxido de grafito y  $H_2O$ , regularmente es de 0.1 gr. / 10 ml [38]. Después de esto, se filtra el producto obtenido del baño ultrasónico en un embudo de cama de porcelana de poro ultrafino a vacío para tener como resultado óxido de grafeno sólido.

**Tabla III.1.** Reactivos empleados para la síntesis química del óxido de grafeno.

Reactivo	Fórmula Química	Especificaciones
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	46 ml
Grafito		
Agua destilada	$H_2O$ destilada	170 ml
Permanganato de potasio	$KMnO_4$	
Peróxido de hidrogeno	$H_2O_2$	10 ml



### ***III.1.2. Síntesis química de grafeno***

Existen diversas técnicas para producir las láminas de grafeno, entre ellas se puede encontrar la de raspado micromecánico, el crecimiento epitaxial, la síntesis orgánica bottom-up y la exfoliación química del grafito. El óxido de grafito es un material hidrofílico, con una distancia intercapa mayor que la del grafito y el cual puede ser rápidamente exfoliado en hojas individuales de óxido de grafeno mediante ultrasonificación. Por lo anterior mencionado, en este trabajo se emplea la obtención del grafeno mediante la reducción del óxido de grafeno. Las hojas de óxido de grafeno presentan diversos grupos colgantes en las fronteras y en la parte superior e inferior de las mismas los cuales pueden ser eliminados mediante una reacción de reducción y obtener grafeno. Cabe mencionar que el grafeno obtenido después del proceso de reducción, realmente es óxido de grafeno de mayor pureza.

Para la síntesis química se realizó lo siguiente: en agua desionizada se dispersa GrOx ( $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) y agita mecánicamente durante 1hr para obtener una solución homogénea. En un baño de aceite a  $90^\circ$  se coloca la solución por 24 horas, sin ninguna clase de reductor. Para obtener el polvo se seca la solución con el liofilizador; al final se obtiene el polvo de grafeno [37,38].

## **III.2. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE P3HT-GRAFENOS.**

Para la elaboración de las películas compuestas se realizaron muestras de P3HT con diferentes porcentajes de óxido de grafeno (denominados Gr y GrOx) y diferente grado de pureza. Se denomina Gr al óxido de grafeno con alto grado de pureza (83%) y GrOx al de menor pureza (58%).

Las mezclas utilizadas para el depósito de las películas compuestas de P3HT-Gr y P3HT-GrOx, se preparan empleando el siguiente orden: primero se dispersa grafeno en tolueno, y se pone en baño ultrasónico mediante tiempos de sonicación variables [\*] de 3, 6 y 12 horas, posteriormente se vierte esta dispersión en una solución de P3HT-Tolueno [39]. La mezcla resultante, se lleva nuevamente al baño ultrasónico durante 30 minutos, al final las películas compuestas (compositos) son depositadas mediante la técnica de goteo (drop casting) sobre vidrio corning y vidrio conductor (Indium Tin Oxide, ITO); la relación de peso de las películas son 5, 10, 15 y 20% en peso de nano-partículas respecto al polímero (w/w).

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

### ***III.2.1. Materiales utilizados***

Los materiales empleados para la elaboración de las películas son:

- cristalizadores
- filtros de poro fino
- probetas
- micropipetas
- baño de ultrasonido
- balanza analítica
- agitadores magnéticos
- vasos de precipitados
- cajas de petri
- vidrio Corning
- vidrio conductor ITO

Reactivos:

- Grafeno (el grafeno se obtuvo en el laboratorio)
- Óxido de Grafeno (el óxido de grafeno se obtuvo en el laboratorio).
- P3HT (comercial)
- Tolueno
- Agua desionizada y destilada

El poli-3-hexiltiofeno que se emplea es comercial marca Sigma-Aldrich, el grafeno y el óxido de grafeno se obtuvieron en el laboratorio por el método Hummer, su obtención está descrito en la secciones III.1.1 y III.1.2 y el solvente que se utilizó para la solución y mezcla de las películas fue el tolueno.

### ***III.2.2. Preparación de las mezclas de P3HT-Grafenos***

La preparación de las mezclas de P3HT-grafenos (GrOx y Gr), se realizaron conforme a los siguientes pasos:

*Para la mezcla de 5%;* se pesaron en un vial 0.5mg de grafeno y se le agregó 1 ml de tolueno, después se prosiguió a llevarlo al baño ultrasónico para dispersar el grafeno con el solvente; en otro vial se pesan 10mg de P3HT (figura III.1) y se disuelven con 1 ml de tolueno por medio de agitación magnética durante 1 hora.



**Figura III.1.** Medición del P3HT, donde se pesó 10 mg de P3HT.

Una vez que ambas mezclas estaban bien dispersas en tolueno, se prosiguió a vaciar la solución de grafeno con el solvente en el vial que se empleó para disolver el P3HT, y así poder tener la menor pérdida del polímero al momento de vaciarse en otro vial, esto se consideró porque se observa que éste, tarda más tiempo en disolverse con el tolueno. Después de tener la nueva mezcla entre P3HT-grafeno se llevó nuevamente al baño ultrasónico durante tiempos variables de 45 minutos a 1 hora, para lograr que se incorporen de manera homogénea las nano-estructuras (figura III.2). Finalmente, una vez terminada la sonicación se pasó a agitar magnéticamente durante 1 hora, esto se observa en la figura III.2. El procedimiento anterior se ha reportado previamente en [40,41].



**Figura III.2.** Dispersión en baño ultrasónico del P3HT-grafeno.

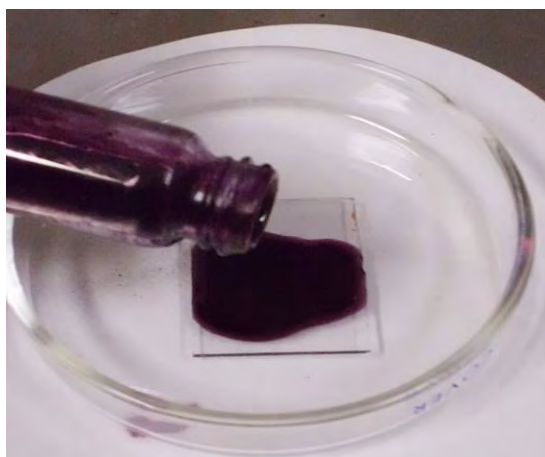


**Figura III.3.**Agitación magnéticamente del P3HT-grafeno.

El procedimiento anterior se repitió para las mezclas de 10%, 15% y 20% de P3HT-Gr y P3HT-GrOx. La variable que permanece constante al realizar las mezclas de diferentes porcentajes de peso es la cantidad del polímero que se emplea de 10 mg de P3HT disuelto en 1 ml de tolueno.

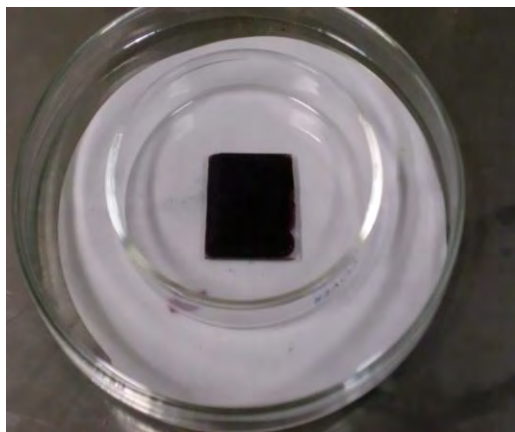
### ***III.2.3. Depósito de películas compuestas de P3HT-Grafenos***

El depósito de las películas compuestas se realizó una vez finalizado los pasos mencionados en III.2.2, después de que la mezcla de P3HT- Gr no presentó pequeñas aglomeraciones, se prosiguió a depositarlo sobre vidrio corning de 1.2 cm largo x 2cm ancho y una sobre vidrio ITO, de la misma forma se prosiguió para las películas de P3HT-GrOx. Esto se observa en la figura III.4.

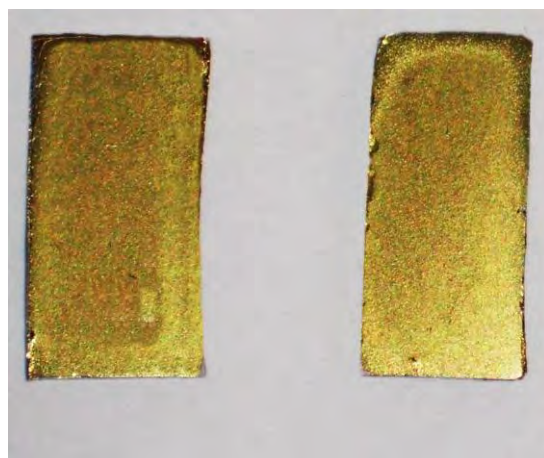


**Figura III.4.**Deposición de películas de P3HT y grafeno sobre vidrio corning.

La técnica de secado de la película sobre vidrio corning ITO (figuras III.5 y III.6) se realizó en vacío, durante todo 1 día, este procedimiento fue el mismo para los demás porcentajes tanto para las películas de P3HT-Gr y P3HT-GrOx.



**Figura III.5.**Secado a vacío de la película de P3HT y Grafeno sobre vidrio Corning.



**Figura III.6.**Película de P3HT y Grafeno (5%) sobre vidrio Corning.

#### ***III.2.4 Caracterización de los materiales***

El análisis estructural de las nano-estructuras de GrOx y de las películas compuestas de P3HT con dicho material, se hizo utilizando la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con el Espectrómetro FTIR Nicolet, modelo 680. La caracterización morfológica de las películas compuestas se llevó a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) modelo Nano Scope Multimo de Scanning Probe Microscope. El estudio morfológico de los polvos de grafenos, se analizó mediante el TEM en un microscopio TITAN FEI y microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electronic Microscope), JEOL en un equipo modelo JSM 5800LV a 10 kV a diferentes aumentos.

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

### III.3. ELABORACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

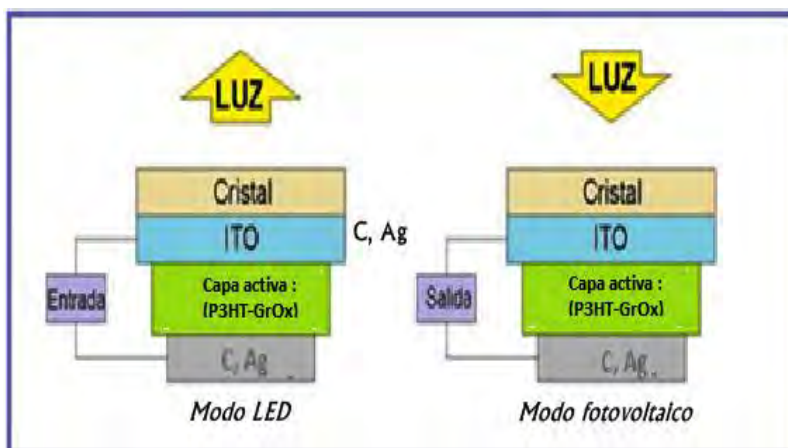
#### III.3.1. Estructura de la celda solar orgánica

La estructura común de las celdas solares es como se muestra en la figura III.7, en donde la capa activa es la que transforma la luz en energía eléctrica. Por otra parte las celdas solares orgánicas con salida de corriente suficiente se basaban en una doble capa activa de materiales orgánicos donadores y aceptores.



Figura III.7. Estructura básica de una celda solar.

En este trabajo, la capa orgánica fotoactiva se coloca entre dos electrodos diferentes, el electrodo superior es transparente el óxido de indio es un semiconductor tipo n (3.7 eV de brecha de energía) y como tal es usado en la actualidad en circuitos integrados y para formar heterouniones con p-InP, n-GaAs. La separación de carga se lleva a cabo en la fase orgánica [42]. El ánodo y el cátodo se seleccionan para tener una gran diferencia en sus funciones de trabajo y así favorecer la separación de cargas. La figura III.8 es el tipo de celda fotovoltaica que se emplea en esta tesis, donde el material orgánico (P3HT- GrOx o Grafeno) se encuentran apilados entre electrodos. En el modo fotovoltaico, los electrones se recogen en el electrodo metálico y los huecos en el electrodo de ITO.



**Figura III.8.** Estructura de una celda solar orgánica.

En este diseño de celda solar un factor importante es la heterounión en bulto, debido a que permite generar un campo eléctrico y separar las cargas que se generan por la adsorción de luz. Se encuentra distribuida en todo el volumen de la celda la unión de los materiales donadores y aceptadores, con lo que se puede disociar excitones más eficiente y pueden generar los pares electrón hueco pero en materiales orgánicos en toda la película [43].

## CAPITULO IV RESULTADOS

### IV.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Las características y propiedades físicas y químicas de las películas se determinaron con las técnicas de análisis del espectro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), el cual mide la excitación de los átomos alrededor de los enlaces que los conectan; y por Difracción de Rayos X (XRD).

#### IV.1.1. FTIR de óxido de grafeno y grafeno

El análisis del espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) del GrOx fue realizado en la Ref. [43]. En la figura 18, se observa un pico que aparece en  $1732\text{ cm}^{-1}$  el cual podría asignarse a estiramientos del grupo carbonilo (C=O). La evidencia del grupo epóxido en las capas de grafeno se confirma con la presencia del pico cercano a  $1060\text{ cm}^{-1}$ , el cual representa las vibraciones de estiramiento del C-O. El pico localizado en  $1620\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al enlace C-C (vibración esquelética de dominios grafiticos). Por otra parte, junto con la banda más ancha que va de  $1000$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  surgen estiramientos vibracionales de los grupos C-OH ( $1227$ ) y C-O ( $1075\text{ cm}^{-1}$ ).

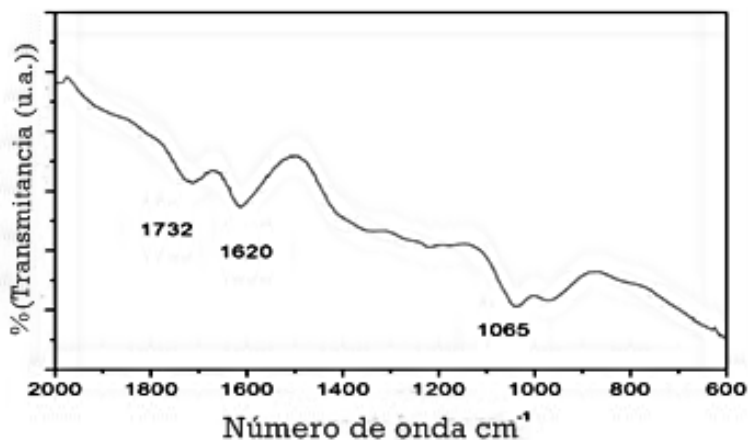


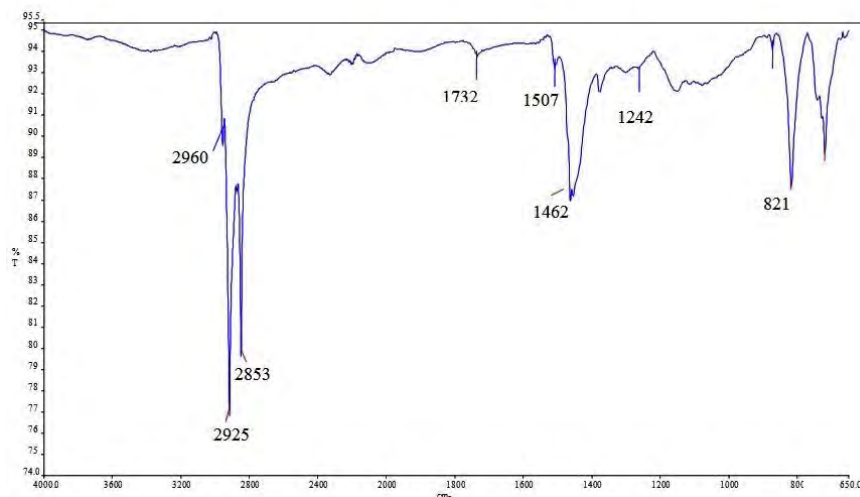
Figura IV.1. Espectros de FTIR de óxido de grafeno

#### IV.1.2. FTIR de películas compuestas

En la película compuesta de P3HT-GROX 20% w/w (figura IV.2), la banda que aparece en  $1242\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a estiramientos del grupo C-O, con esto se comprueba la existencia de algún enlace covalente entre el grafeno y el P3HT. Por otra parte, la presencia del P3HT se confirma mediante la aparición de tres bandas de absorción a  $2960$ ,  $2925$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  asociadas con estiramientos alifáticos C-H de P3HT y la banda localizada en  $821$



$\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al doblamiento aromático de C-H del poli-3-hexiltiofeno y concuerda con lo reportado en [44,45].

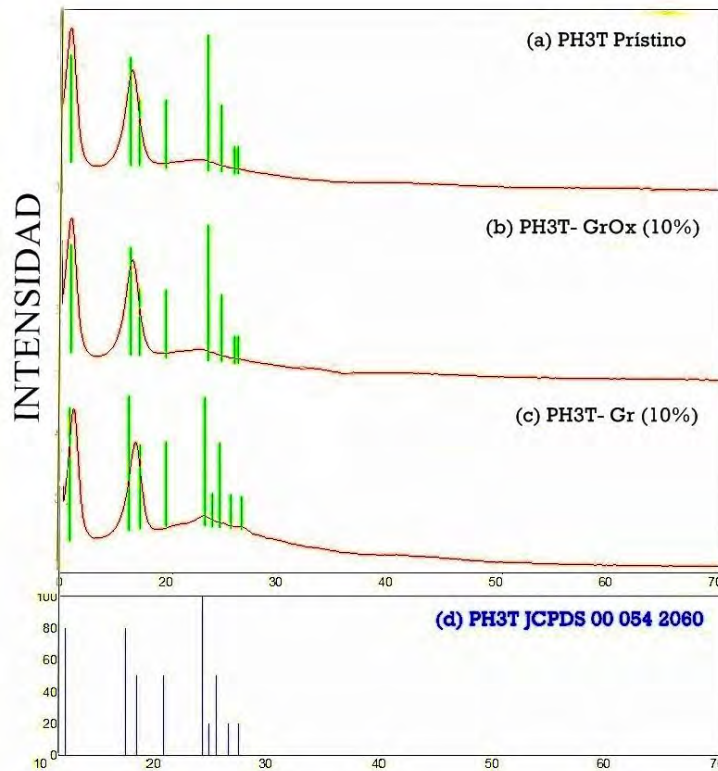


**Figura IV.2.** Espectros de FTIR de P3HT-GROX 20%w/w

#### ***IV.1.3. XRD de las nanoestructuras y de los materiales compuestos***

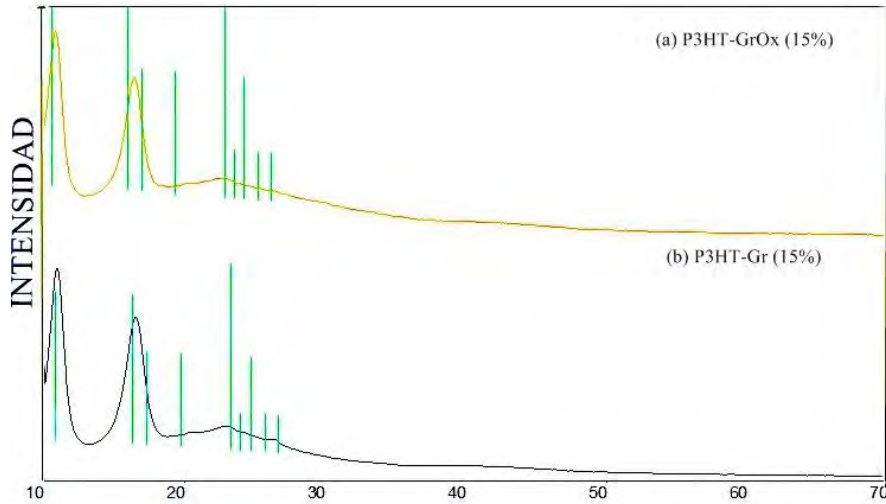
Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de energía elevada o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos. Los datos que se presenta en el espectro de XRD son provenientes del efecto de cristal, donde se forma un ángulo  $\theta$  en la superficie. Los haces fuertes de rayos X deflectados golpean un detector en varios ángulos, y a partir de la recolección de rayos reflejados de diferente energía, se obtiene un espectro que se caracteriza por una serie de picos identificados por la intensidad y ancho de los estos. En esta técnica se proporciona información acerca de las tensiones promedios acumuladas en el cristal; la proporción relativa de un compuesto en una mezcla y acerca de las características estructurales del material.

En la figura IV.3 se observan los espectros de difracción de rayos X de (a) una película de P3HT prístino, (b) una película compuesta de P3HT con nanoestructuras de óxido de grafeno al 10% en peso, (c) P3HT con grafeno 10% y (d) patrón estándar JCPDS 0542060 correspondiente al poli-3-hexiltiofeno. En el espectro presentado en IV.3 (a) aparecen dos picos localizados en  $2\theta = 10^\circ$  y  $2\theta = 16^\circ$ , los cuales concuerdan con el patrón estándar correspondiente mostrado en IV.3(d). Esta curva de difracción muestra también un pico ancho comprendido entre los  $18$  y  $36^\circ$ , el cual no se encuentra bien definido, debido a que se localiza bajo un gran halo (aureola), que es una característica que se les atribuye a las cadenas de politiofenos donde su cristalinidad es amorfa [46,47,48].



**Figura IV.3.** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de películas de (a) P3HT, (b) P3HT-GrOx de 10% y (c) P3HT-Gr de 10%.

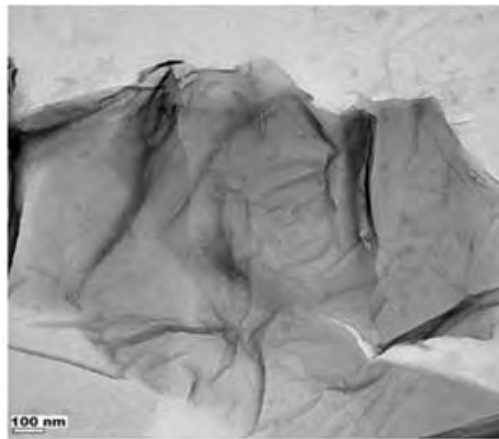
En las películas compuestas de polímero con los grafenos IV.3(b) y (c), los dos primeros picos antes mencionados, son más grandes y se encuentran mejor definidos que en IV.3(a). Por otra parte, el pico localizado entre los  $18$  y  $36^\circ$  disminuye con la inclusión de las nanoestructuras del GrOx, como se aprecia en la figura IV.3 (b), lo mismo ocurre con las películas de P3HT-Gr. En esta última, el grafeno logra disminuirla intensidad del pico de difracción que aparece en la de P3HT prístino, volviéndose así más cristalino. Además el pico exhibido en  $2\theta = 10^\circ$  (b), es más compacto debido a la intensidad de difracción asociada, la cual es muy alta, en donde la mayor densidad atómica se exhibe con gran distancia interplanar y menores índices de Miller. En los espectros de difracción de las películas de P3HT-GrOx (figura IV.4 (a)) y P3HT-Gr (figura IV.4(b)) los picos se encuentran mejor definidos. Consecuentemente, se favorece su cristalinidad, en donde podría estar mejorando el orden molecular y las interacciones  $\pi$ . Cuando las películas poliméricas de P3HT son depositadas por el método de goteo, contienen un cierto volumen ( $\sim 15\%$ ) y una retención de solvente; y los grafenos pueden estar actuando ante esto [41].



**Figura IV.4.** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de películas de (a) P3HT–GrOx 15% y (b) P3HT-Gr 15%.

## IV.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

De acuerdo al método de obtención, se conoce que el grafeno tiene la forma de hojuelas delgadas con numerosos pliegues, parecido a las hojas de papel arrugado, de hecho las capas de grafeno son destrozadas por la aparición de los gases, tales como CO, CO<sub>2</sub> y agua, durante la degradación exotérmica. Por lo anteriormente descrito, las capas de GrOx tienen numerosos defectos, principalmente vacancias o agregados de vacancias en las capas hexagonales, esto se puede observar en la figura IV.5.

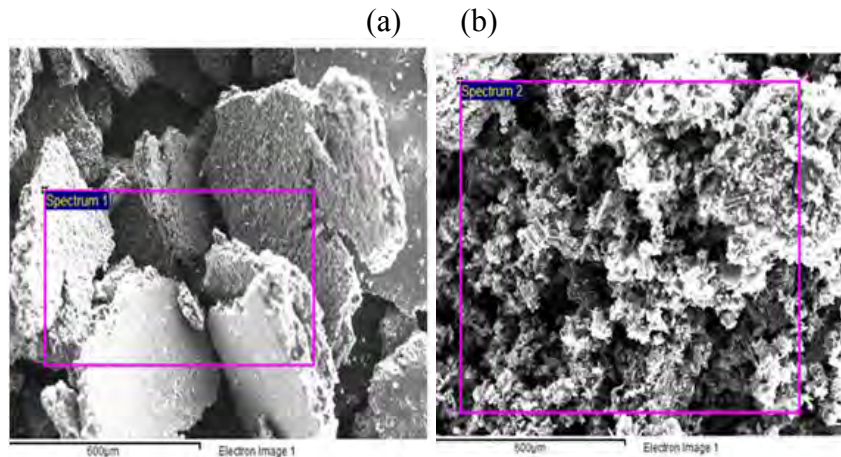


**Figura IV.5.** Imagen de TEM óxido de grafeno

#### IV.2.1. SEM de materiales compuestos

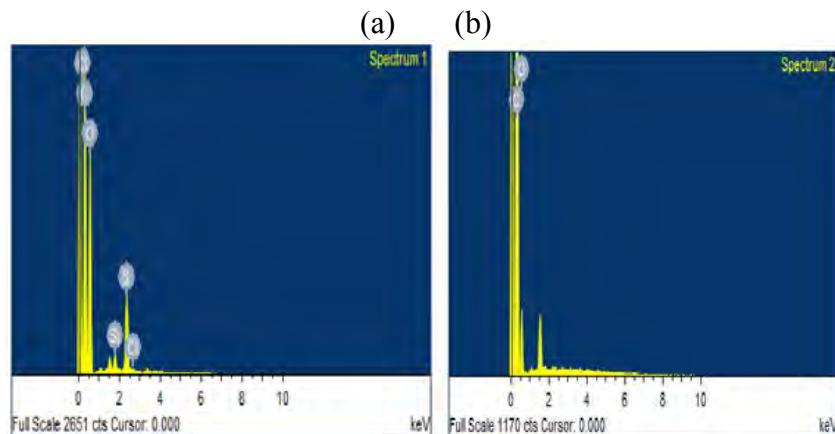
Para investigar la morfología de los grafenos en forma de polvos, se llevó a cabo la caracterización de SEM. La composición elemental de las nano-estructuras del grafeno se analizó a través de EDAX.

En la figura IV.5 se observa la morfología de los polvos de GrOx y Gr, los cuales presentan formas de hojuelas (láminas). En IV.4 (a) se exhiben pequeños puntos blancos que pueden ser parte de los elementos encontrados en este polvo. Al comparar las hojuelas de (Gr) (figura IV.5(b)) con las de GrOx (IV.5 (a)), se observa que tienden a hacerse más pequeñas, en la misma escala de 600  $\mu\text{m}$ .



**Figura IV.6.** Imagen de SEM del polvo de (a) óxido de grafeno (GrOx) y (b) grafeno (Gr) a 600  $\mu\text{m}$ .

El contenido de nano-estructuras del GrOx, presenta una densidad atómica de 58% de carbono, esto se presenta en la figura IV.6 (a), en donde se distingue este contenido junto con la aparición de otros elementos. Estos últimos, representan las impurezas comprendidas en el GrOx. En la figura 2 IV.6 (b) demuestra que el Gr que denominamos anteriormente en el III.2, no es grafeno puro, ya que contiene oxígeno.



**Figura IV.7.** Grafica de análisis EDAX de (a) óxido de grafeno (GrOx) y (b) grafeno (Gr) a 600  $\mu\text{m}$ .

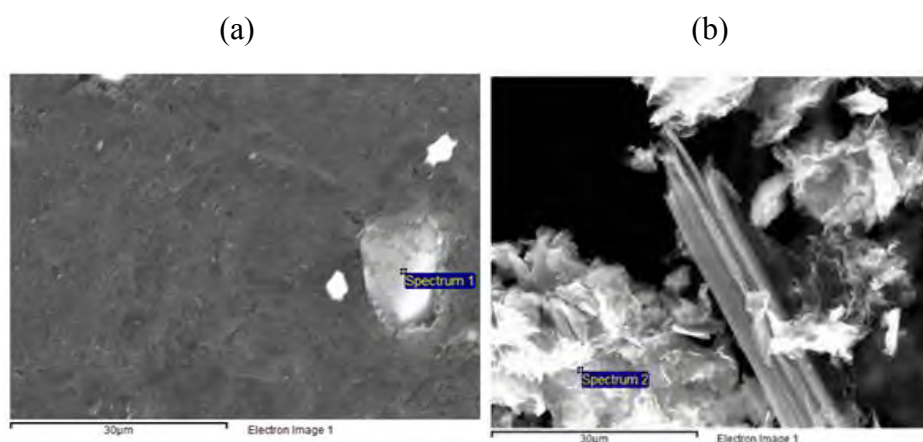
En la gráfica de análisis de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDAX), se encuentran los porcentajes de los elementos presentes en el óxido de grafeno, esto nos ayuda a entender mejor la parte IV.1.3, donde se menciona que los picos más compactos que presentan las gráficas se deben a una mayor densidad atómica.

En la tabla IV.1(a) y (b), se observa el contenido en porcentaje atómico de los elementos encontrados en GrOx y Gr. El grafeno (Gr) presenta un mayor grado de pureza (82.96%) en comparación con el GrOx (58.42%), a pesar de que muestra un grado de impurezas considerable (17.04%). Estas impurezas se deben a que en la fase de oxidación no se eliminó totalmente las funcionalidades oxigenadas de las láminas de grafeno. Esto puede corroborarse con la relación atómica de C/ O [55-65]. El oxígeno en exceso puede actuar como una trampa para los electrones, debido a su carácter electronegativo, lo cual afecta de manera significativa en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares.

**Tabla IV.1.**-Elementos encontrados en (a) óxido de grafeno (GrOx) y (b) grafeno (Gr) a 600  $\mu\text{m}$ .  
(a)(b)

Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C K	50.55	58.42	C K	78.51	82.96
O K	46.38	40.23	O K	21.49	17.04
Si K	0.42	0.21			
S K	2.51	1.09			

En la figura IV.7a una escala de 30  $\mu\text{m}$  se corrobora lo observado en la figura IV.5 (escala de 600  $\mu\text{m}$ ), respecto a que el tamaño y morfología del polvo de GrOx (IV.7(a)) son de una lámina en forma de hojuela grande, mientras que en la micrografía IV.7(b) son hojuelas pequeñas.

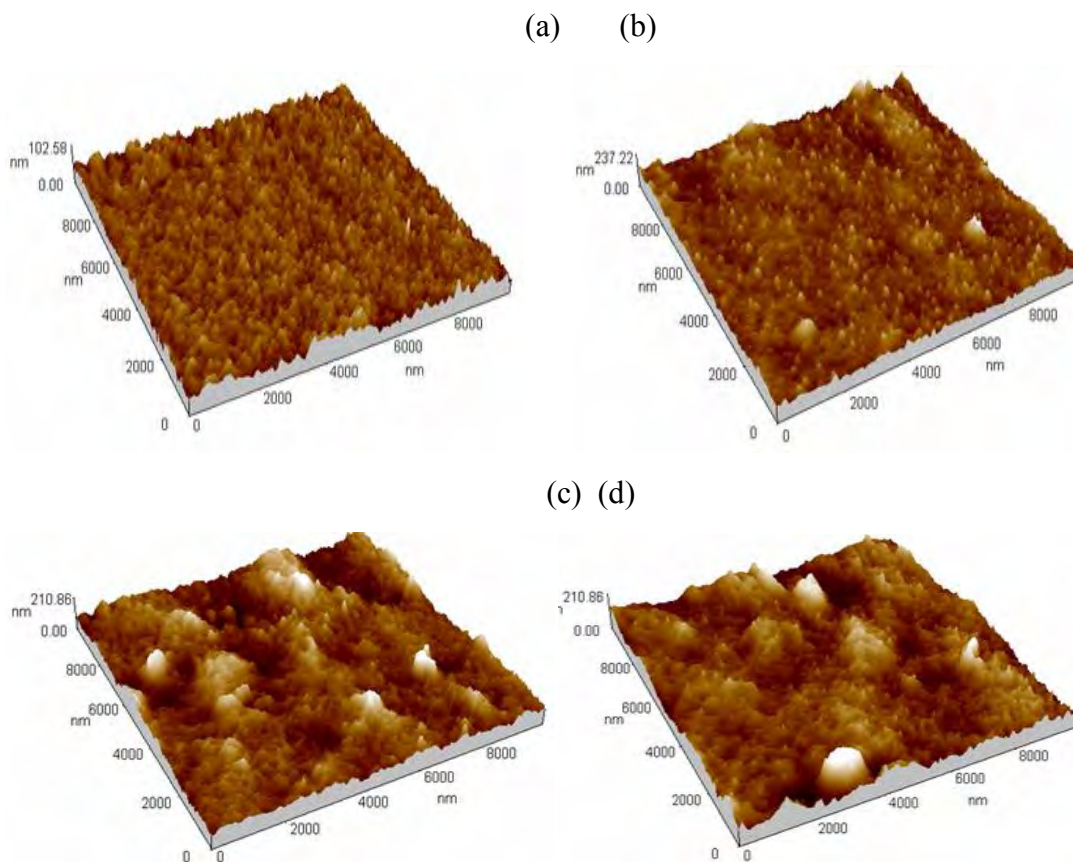


**Figura IV.8.** Imagen de SEM del polvo de (a) óxido de grafeno (GrOx) y (b) grafeno (Gr) a 30  $\mu\text{m}$ .



#### IV.2.2. AFM de películas compuestas

La investigación vía AFM se realizó sobre películas compuestas de P3HT con nanoestructuras de grafeno. El objetivo de esta caracterización fue evaluar la dispersión de los grafenos en la matriz del polímero y el cambio en la rugosidad superficial. Este estudio se basa en la interacción entre la punta y la superficie de una muestra, que proporciona imágenes tridimensionales de un área superficial en resolución de tiempos reales [30]. La figura IV.8(a), muestra la morfología del P3HT prístino, donde se observa que este polímero presenta una topología superficial homogénea y compacta en forma de pequeños picos afilados. Esta superficie cambia su rugosidad cuando se agrega el GrOx al polímero, y exhibe el inicio de la formación de pequeños aglomerados mezclados con los pequeños picos antes mencionados. Esto último se debe a que las hojas de GrOx están cubiertas por una cierta cantidad de P3HT(figura IV.8 (b)) [26].



**Figura IV.9.** Micrografías de AFM de las películas de (a) P3HT prístino, (b) P3HT –GrOx 5%, (c) P3HT –GrOx 10% y (d) P3HT –GrOx 20%.

Por otra parte, se puede ver que cuando se incrementa el contenido de nano-estructuras de GrOx a 10 y 20%(figura IV.8 (c) y (d)) se forman cúmulos o aglomerados localizados en ciertas zonas de la matriz polimérica, creando una especie de protuberancias en forma de senderos. Se observa también que los picos afilados atribuibles al P3HT desaparecen

debido al mayor contenido del óxido de grafeno, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [49].

### IV.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

#### IV.3.1. Absorbancia de películas compuestas

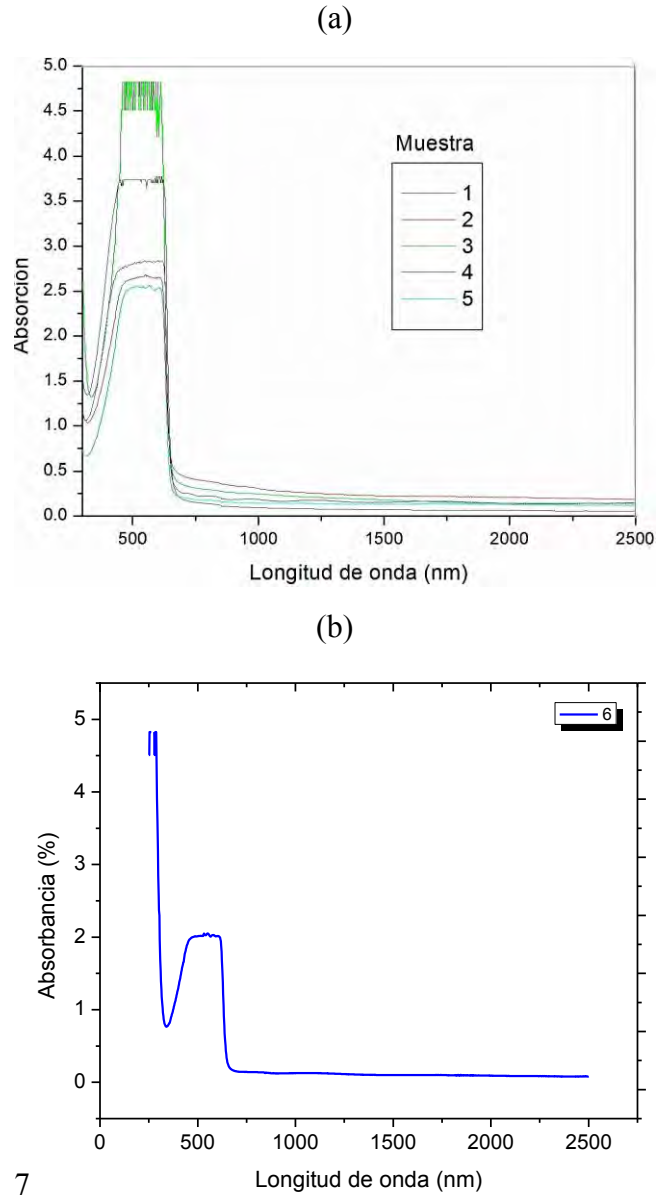
La caracterización de absorbancia de las películas de P3HT-grafenos, se realizó para conocer su estructura electrónica, debido a que esta estructura funge como responsable de la conducción eléctrica en las películas compuestas. Esta caracterización se llevó a cabo en el UV-vis-NIR (ultra violeta-visible-infrarrojo cercano). Las muestras que se analizaron se registran en la tabla IV.2.

**Tabla IV.2.** Muestras empleadas en la UV visibles para la caracterización óptica.

No. De muestra	Concentración (%) de Óxido de grafeno (GrOx)	Concentración (%) Grafeno (Gr)
1	GrOx 5%	
2	GrOx 10%	
3	GrOx 20%	
4		Gr 10%
5		Gr 20%

En la figura IV.9 (a) y (b) se observa que las películas compuestas de P3HT- GrOx, P3HT-Gr y las de P3HT prístino, absorben en un mismo rango de longitud de onda que va desde 330 a 650 nm, pero presentan una intensidad de absorbancia diferente, es decir, que las películas compuestas absorben más fuertemente en este rango, además de que presentan un leve ensanchamiento en sus bandas. Las diferencias entre los espectros de absorción, antes mencionadas, podrían ser originadas por la absorción de GrOx en la película compuesta. En estas curvas no se observó la aparición de nuevas bandas de absorción, lo cual implica que en las películas compuestas no se llevan a cabo interacciones de estado basal significativas entre los dos materiales, por lo tanto, no ocurren transferencias de carga en este estado. Esto es consistente con lo reportado en la literatura [19].

Se observa también que si se comparan las intensidades de absorción, la película que más absorbe es la que contiene 20% de GrOx, seguida por la de 5% de este mismo tipo de grafeno. Por otra parte, en el caso en que se tiene a las nano-estructuras de grafenos (Gr), se observa que la película que tiene 20% absorbe menos que la de 10%, debido a que la capa activa que contiene mayor cantidad de P3HT (comparada con la de 10%), exhibe poca capacidad de absorción de luz, con lo cual se confirma que es el polímero el que contribuye a una mayor absorción en la región UV-Vis (350 a 650 nm), y esto concuerda con lo reportado por Guang Zhu y colaboradores en [50]. Por lo tanto, con una carga pequeña de nano-estructuras en la matriz polimérica, podrá obtenerse una mayor eficiencia de colección de la energía solar [43].



**Figura IV.10.** Espectro de absorción de (a) las películas P3HT-Grafenos y (b) P3HT prístino.

## IV.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

### IV.4.1. Determinación de parámetros eléctricos

El estudio de las propiedades eléctricas de las películas P3HT-Grafenos, se realizó colocando electrodos coplanares de plata y carbón, de longitud  $L$ , separados por una distancia  $D$  en aquellas depositadas sobre sustratos aislantes. El espesor  $t$  y el perfil de rugosidad de la muestra, se midió con un perfilómetro Alpha Step, Tencor, conectado a una PC mediante una tarjeta PCL-812. De acuerdo a las configuraciones antes mencionadas,



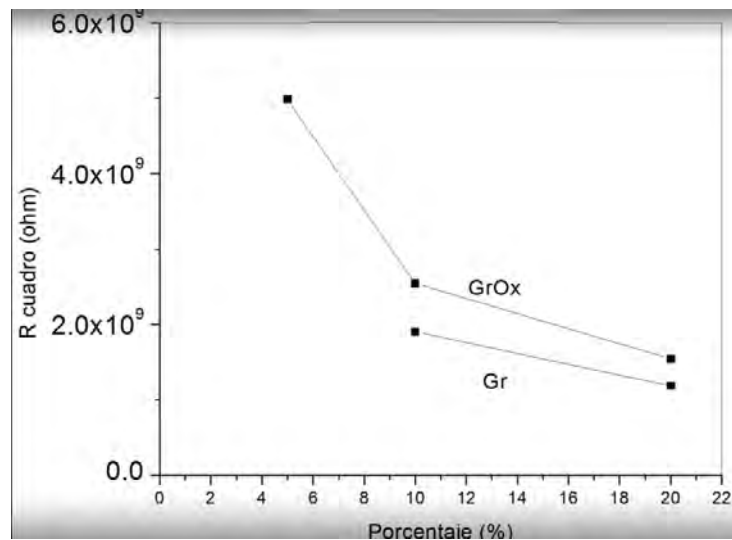
despreciando el efecto de punta, para el caso de contactos coplanares sobre sustrato aislante, que puede aproximarse a dos capas planas paralelas, la relación entre la resistencia(R), la resistividad ( $\rho$ ) y los parámetros geométricos es:

$$R = \frac{\rho D}{Lt} \quad (1)$$

La configuración para determinar las propiedades eléctricas fue:

Corning/P3HT-GrOx o P3HT-Gr/ Ag

Las películas P3HT-GrOx y P3HT-Gr que se muestran en la tabla 3 (apartado IV.3.1.), fueron caracterizadas eléctricamente, y se grafican en la figura IV.1. En estas gráficas se observa que las películas que tienen mayor concentración de Gr de 15 y 20% (figura IV.1.), poseen una menor resistividad de cuadro. Éstos pueden ser originados por la mayor concentración de nano-estructuras de grafeno con alto grado de pureza.



**Figura IV.11.** Grafica de parámetros eléctricos de las películas de P3HT/ Grafenos.

### ***Caracterización fotovoltaica***

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

$$R = \frac{\rho t}{A} \quad (2)$$

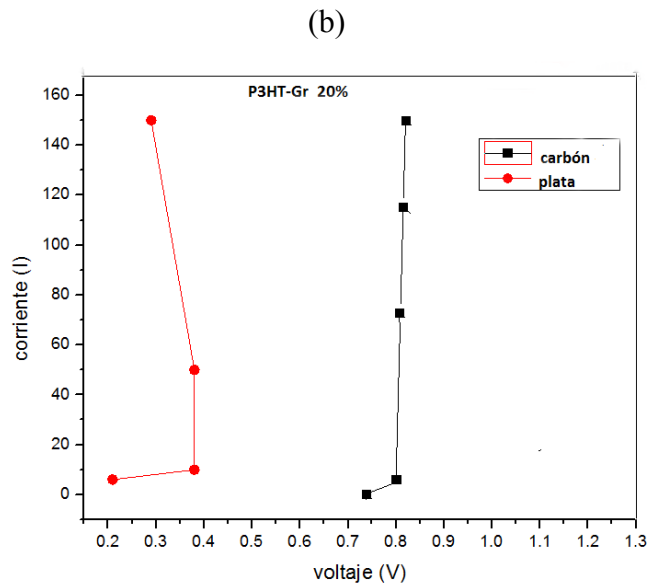
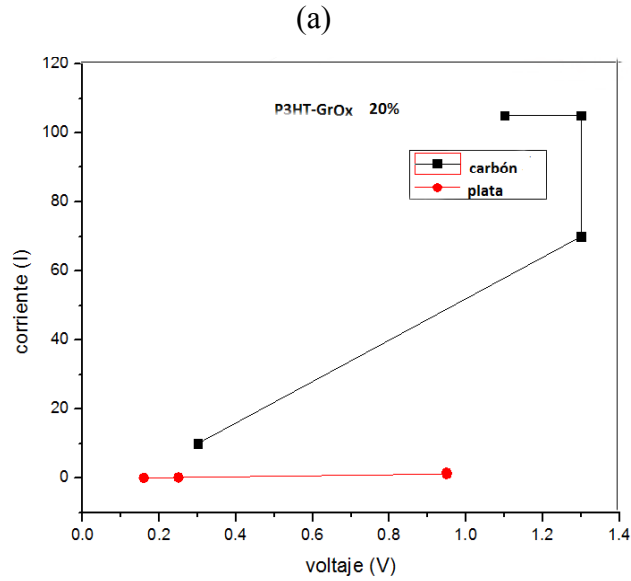
Para medir R y así conocer la naturaleza eléctrica de los contactos metálicos se obtuvieron curvas corriente-voltaje (I-V) utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y para la medición de corriente se usó el electrómetro Keithley 619 conectados a una PC mediante la interfaz IEEE-488.

En la figura IV.3(a) y (b), se muestran las curvas I-V de las películas compuestas P3HT-Gr y P3HT-GrOx de 20%, respectivamente, las cuales fueron descritas en la tabla IV.3, con contactos coplanares ITO/PH3T-Gr ó GrOx/C ó Ag. Se observa que las curvas presentan un comportamiento rectificante. La gráfica I-V que pertenece a las muestra con P3HT-Gr (fig. IV.3 (a)), muestra una curva rectificante mejor definida al compararse con la de P3HT-GrOx. Además, el contacto metálico (electrodo negativo) con el cual se logra obtener un mejor comportamiento rectificante en ambos tipos de películas, es el carbón. Por otra parte, se encontró que la película P3HT-GrOx con contacto de plata (figura IV.3(b)) exhibe un comportamiento óhmico. Este comportamiento, se puede atribuir a que la resistencia de la muestra disminuye el efecto de posibles barreras de potencial entre el metal y la película, lo cual concuerda con lo reportado en [26]. Por otro lado cabe destacar que los espesores de las películas son delgados ya que se encuentran entre 0.3 y 6 micras, y también pueden causar este problema sí, la punta del múltímetro hace contacto con el ITO.

**Tabla IV.3.**Muestras empleadas para la caracterización eléctrica.

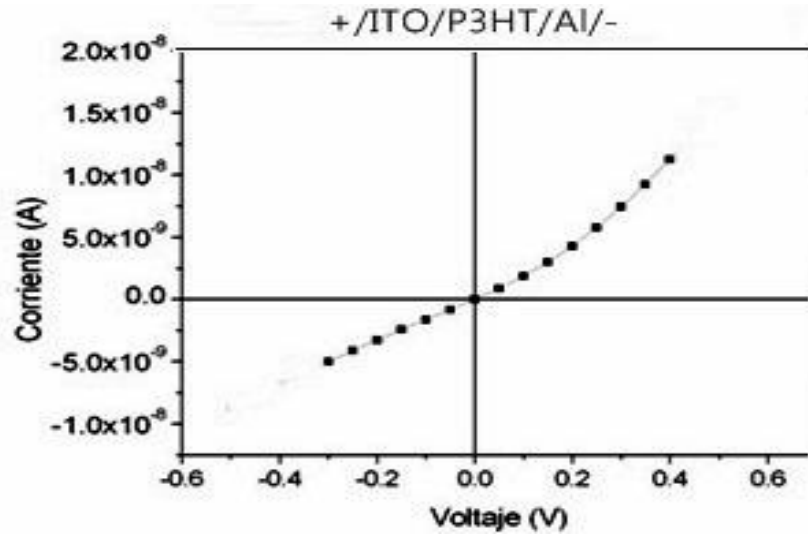
No. De muestra	Concentración (%) de Óxido de grafeno (GrOx)	Concentración (%) de Grafeno (Gr)
4	GrOx 5%	
16	GrOx 20%	
20		Gr 10%
21		Gr 15%
22		Gr 20%

También se realizó un estudio con las películas de P3HT-GrOx de 10% (figura IV.4), con arreglo estructural ITO/PH3T-GrOx/Al (únicamente empleado para el GrOx de 10%). Este arreglo forma una celda solar de contacto metal-semiconductor, con un voltaje en circuito abierto de 0.1 mV y una densidad de corriente en corto circuito de 12 microAmp/cm<sup>2</sup>, al ser iluminarlas con una irradiancia de 1000 W/m<sup>2</sup> proveniente de una lámpara de tungsteno – halógeno. El efecto fotovoltaico existe, sin embargo es muy bajo.



**Figura IV.12.** Curvas I-V de (a) P3HT-Gr (con 20 % w/w) y (b) P3HT-GrOx (con 20 % w/w) cuya estructura de celda es +ITO/PTOT-GROX/C ó Ag.-

El efecto fotovoltaico existe en los dos casos anteriores (10 y 20% de grafenos), sin embargo los bajos  $V_{ca}$ , de alrededor de 1 mV, sugieren resistencias en paralelo muy bajas, posiblemente provocadas por porosidad en el polímero, provocando corto circuitos entre el ITO y los contactos metálicos. La disminución de la porosidad o el aumento en el voltaje de circuito abierto será el siguiente objetivo de la investigación en este tipo de celdas.



**Figura IV.13.** Gráfica de la Curva I-V de la película P3HT-GrOx (con 10% w/w), cuya estructura de celda es +ITO/P3HT-GROX/Al-

### ***Efecto Hall***

El Efecto Hall surge a partir de la presencia de un campo eléctrico en un conductor cuando es atravesado por un campo magnético. En él se verifica que aparezca una fuerza magnética en los portadores de carga que los reagrupa dentro del material, los cuales se desvían y agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, presentando así un campo eléctrico perpendicular al campo magnético y eléctrico generado por la batería ( $F_m$ ). Éste es el denominado campo o efecto Hall (EH), y ligado a él aparece el voltaje Hall [67]. Este efecto nos sirve para conocer el tipo de portadores de carga ( $q$ ) que existe en un material, y determinar su tipo de carga, en el que se conoce con la velocidad  $V$  de la corriente que circula por un material. Esto último se le aplica un campo magnético  $B$  (una fuerza magnética  $F_m$ ) y los portadores de carga se agrupan en una región del material, ocasionando la aparición de una tensión  $V_H$ , y de un campo eléctrico  $E$ , en la misma dirección. Este campo ocasiona la aparición de una fuerza eléctrica  $F_e$  de dirección contraria a  $F_m$ . Cuando estas dos fuerzas llegan a un estado de equilibrio se tiene la siguiente situación [51]:

$$F_e = F_m \quad (3)$$

$$qE = qvB \quad (4)$$

$$E = vB \quad (5)$$

En la gráfica de la figura IV.5, se presentan las conductividades de las películas de P3HT prístino y de P3HT-grafenos. Se observa que las películas del material polimérico presentan conductividades menores al compararse con las que contienen nano-estructuras de grafeno.

Por otra parte, se determina que los materiales compuestos que contienen óxido de grafeno de mayor pureza (Gr), son los que poseen la mayor conductividad eléctrica. Esto concuerda con los resultados del desempeño fotovoltaico mostrados en la figura IV.3. También se establece que este efecto es menor en las películas compuestas que contienen GrOx, lo cual se puede atribuir a la presencia de un mayor contenido de oxígeno en las láminas de grafeno, que actúa como una trampa para los electrones. Esto último, concuerda con los resultados morfológicos de SEM-EDAX de este material presentados anteriormente en IV.2, el cual forma cargas espaciales, que se oponen al flujo de corriente eléctrica a través de este material. También concuerda con lo reportado por Raushan B. Koizhaiganovay colaboradores [52].

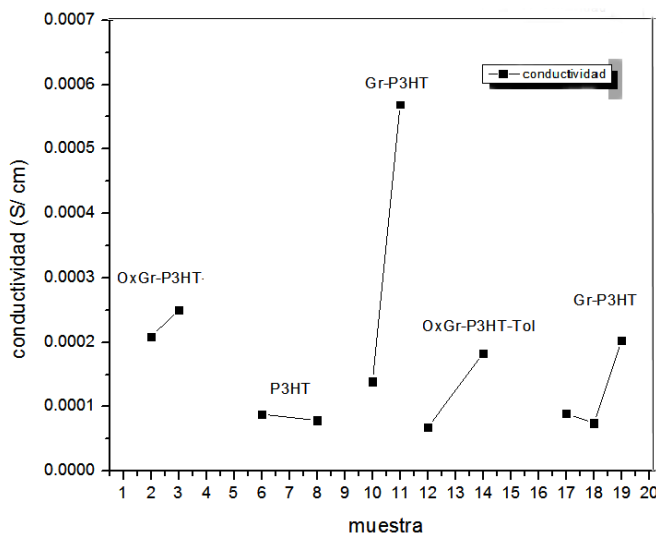


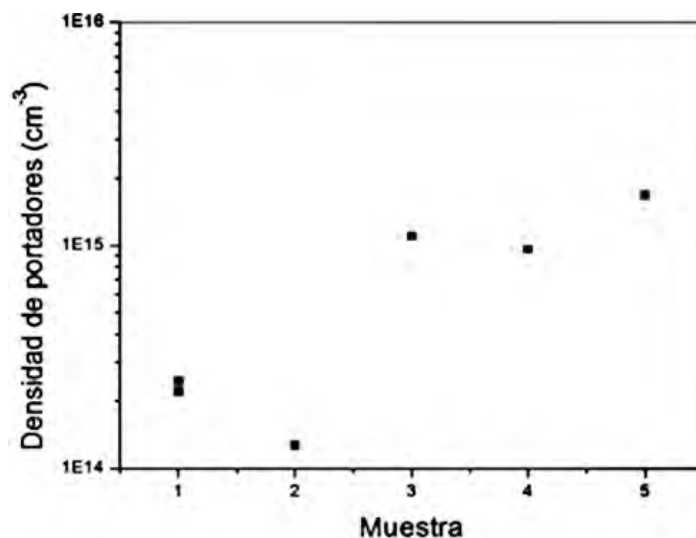
Figura IV.14. Gráfica de la conductividad de las películas compuestas.

Se realizaron otras mediciones para un segundo conjunto de muestras, que se repitieron para los porcentajes enlistados en la tabla IV.4. De los cuales, fueron graficados en las figuras IV.6, IV.7 y IV.8.

Tabla IV.4. Muestras empleadas en las mediciones de Efecto Hall.

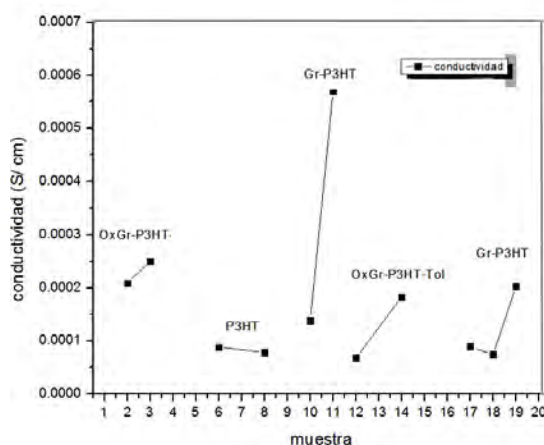
Muestra	Concentración (%)	
	GrOx	Gr
1	5	
2	10	
3	15	
4		15
5		20

De la gráfica de la figura IV.6 se determina que los materiales compuestos que ostentan mayor densidad de portadores son las que contienen 20% de óxido de grafeno de mayor pureza (Gr). Esto concuerda con lo encontrado en la figura IV.3, en donde las películas que presentan efecto fotovoltaico son también las que contienen 20% de Gr.



**Figura IV.15.** Gráfica de densidad de portadores de las películas de P3HT/ Grafenos.

La conductividad eléctrica de las muestras registradas anteriormente en la tabla 6, se presenta en la figura IV.7. Aquí, en estas últimas películas, se establece que el porcentaje indispensable para una buena conductividad son las P3HT-Gr de 20%, en comparación con las películas compuestas de Gr de 10%, que se aprecia anteriormente en la figura IV.5.



**Figura IV.16.** Gráfica de la conductividad de las películas compuestas que se repitieron.

Los resultados de la caracterización de efecto Hall se muestran en la tabla 5, donde se describe la resistividad, movilidad, densidad de portadores, conductividad y tipo de carga de las películas compuestas. Esta última caracterización se estableció mediante la técnica de punta caliente, midiendo el voltaje con el electrómetro Keithley 619. La técnica que se describe aquí, también determina el cálculo de la conductividad paralela y transversal de las películas compuestas, que se realizaron colocando electrodos de Plata y Carbón.

De acuerdo a la tabla 5 las películas compuestas de P3HT-Gr de 20% muestran una mayor densidad de portadores, de las cuales si se compara con los resultados observados en la figura IV.5, concuerdan respecto a la porcentaje de Gr empleado en las películas poliméricas. Los comparativos de estas películas, difieren sobre la concentración de nano-estructuras de Gr, que presentan mejor conductividad eléctrica, con lo que se determina que para obtener buenas propiedades de efecto Hall, el contenido de nano-estructuras presentes en las películas compuestas, se encuentra entre los porcentajes de 10 y 20 % de óxido de grafeno con mayor grado de pureza.

**Tabla IV.5.** Muestras empleadas en las mediciones eléctricas y Efecto Hall.

<b>Muestra</b>	<b>Resistividad ohm cm</b>	<b>Movilidad cm<sup>2</sup>/(V seg)</b>	<b>Densidad de portadores 1/cm<sup>3</sup></b>	<b>Conductividad S/ cm</b>	<b>Material</b>
2	4781.808	19.5321	6.68E+13	2.09E-04	GrOx (10%) P3HT
3	4005.739	29.86435	5.22E+13	2.50E-04	GrOx (10%) P3HT
6	11308.47	0.66818	8.26E+14	8.84E-05	P3HT (2%)
8	12687.08	2.76102	1.78E+14	7.88E-05	P3HT (5%)
10	7183	2.74	3.17E+14	1.39E-04	Gr (5%) P3HT
11	1752.956	5.706385	6.24E+14	5.70E-04	Gr (10%) P3HT
12	14798.18	0.4223334	9.99E+14	6.76E-05	OxGr (15%) P3HT
14	5454.894	2.6009	4.40E+14	1.83E-04	OxGr (20%) P3HT
17	11175.95	3.25062	1.72E+14	8.95E-05	Gr (10%) P3HT
18	13387.92	4.33202	1.08E+14	7.47E-05	Gr (15%) P3HT
19	4921.569	0.5942	2.13E+15	2.03E-04	Gr (20%) P3HT

## Capítulo V Conclusiones y Trabajos futuros

### V.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo arrojan las siguientes conclusiones:

Se logró desarrollar películas compuestas de P3HT- Gr y P3HT-GrOx depositadas sobre sustratos de vidrio corning ITO, mediante la técnica de drop casting (goteo). Dicha técnica, le confiere diferentes morfologías a las películas. Esto último quedó demostrado con los estudios de AFM de las películas compuestas.

Se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de las películas de P3HT- Grafenos, que con una mayor concentración de nano-estructura de óxido de grafeno más puro (Gr), se mejora la cristalinidad de las mismas. Esto se dedujo por medio de la comparación de los espectros de las películas compuestas, con los patrones estándar del P3HT.

A través de microscopia electrónica de barrido SEM-EDAX, se reveló que el grafeno (Gr) empleado en las películas compuestas conserva impurezas, aun después de ser sometido al proceso de reducción (purificación). Los elementos encontrados en estos polvos, tales como el oxígeno, pueden influir fuertemente en la movilidad de cargas. El oxígeno en exceso puede actuar como una trampa para los electrones, debido a su carácter electronegativo, lo cual afecta de manera significativa en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares.

La caracterización de absorción óptica, demostró que las películas de PHT-Gr son las que exhiben una mejor capacidad de absorbancia. Este resultado determina, que en presencia de una carga mayor de nano-estructuras de (Gr) en la matriz polimérica, se mejora el transporte de carga continua. Se puede confirmar que las películas P3HT-Gr de 20% tienen una mayor eficiencia de colección de la energía solar.

Se logró medir la conducción eléctrica de las películas compuestas de P3HT-GrOx y P3HT-Gr, se registraron conductividades muy bajas, pero con la recopilación de datos, se concluye que el porcentaje de nano-estructuras ideal para el uso de las películas compuestas en celdas solares se encuentra en el rango del 10 al 20%. Por otra parte, el espesor de las películas obtenidas es muy pequeño, en comparación de los espesores que se reportan en la literatura. Esto último puede ser un factor que influye en las propiedades eléctricas de conducción y de desempeño fotovoltaico.

Se demostró que existe la presencia de un efecto fotovoltaico cuando se tienen los arreglos estructurales ITO/PH3T-Gr ó GrOx/C ó Ag y +ITO/P3HT-GrOx/Al-con porcentajes de nano-estructuras de grafeno de 10 y 20% en peso, esto concuerda con lo obtenido de la conductividad eléctrica y con lo reportado en la literatura.

Se recomienda seguir trabajando con estas mismas concentraciones de grafenos y polímero pero con otros espesores, métodos de depósitos de las películas y parámetros, que pueden existir en la elaboración de éstas, con la finalidad de aclarar mejor las propiedades



fotovoltaicas que presentan este tipo de películas, para así lograr un mejor desempeño en las celdas solares.

## V.II Trabajos futuros

En este trabajo se encontraron que las películas de P3HT-Grafeno presentan mejores respuestas para ser empleadas en celdas solares pero debido al alcance de esta tesis, no se llevaron a cabo todas las posibles síntesis y caracterizaciones con todas las películas. Lo que se recomienda para trabajos futuros son las siguientes actividades:

- 1) *Síntesis del grafeno:*
  - Se recomienda establecer un método de purificación más riguroso para el grafeno obtenido por método químico.
  - Caracterizar mediante TEM y SEM-EDAX los grafenos purificados.
- 2) *Obtención de las películas compuestas de P3HT-Grafenos:*
  - Emplear diferentes técnicas de deposición de las películas compuestas sobre el sustrato, tales como spin coating (girado).
  - Emplear porcentajes de nano-estructura de grafenos mayores en las películas compuestas.
  - Realizar un estudio más completo sobre la morfología con AFM, tanto para las películas P3HT- Gr como para las de P3HT- GrOx.
  - Determinar más detalladamente los parámetros eléctricos de las películas compuestas, con un número mayor de pruebas para éstas.
- 3) *Aplicación en celdas solares:*
  - En este trabajo se observó que existe un efecto fotovoltaico en las películas P3HT-Grafenos, aunque los resultados obtenidos no resultan ser atractivas para competir con las eficiencias del silicio en celdas fotovoltaicas. Con base a esto, se sugiere proseguir a mejorar los parámetros de eficiencia y la corriente en corto circuito de las celdas solares orgánicas.
  - También se sugiere emplear otro tipo de arquitectura o configuración de las celdas, utilizando capas buffer, como por ejemplo, ITO/PEDOT: PSS/G-P3HT o P3HT/C<sub>60</sub>Al.
  - Otra alternativa es emplear otro tipo de polímero conductor en las películas compuestas, como por ejemplo, el poli (3-butiltiofeno).
- 4) *La utilización de grafenos en diversas aplicaciones:*
  - El material orgánico empleado en este trabajo, presento buenas propiedades ópticas que pueden ser empleadas en dispositivos optoelectronicos y electrónicos, el cual puede eliminar los materiales comúnmente empleados en éstos. Con el fin de economizar la producción y comercialización de los dispositivos.

## REFERENCIAS

- [1] Fernández pedro, "procesos termosolares en bajas, media y altas temperaturas.," in *TESIS*. universidad de cantabria: servicio de publicaciones de la Escuela T. Superior de Ing. de Caminos, Canales y Puertos, No. de pág. 688,(1992).
- [2] Augusto A., "Optoelectrónica orgánica: celdas solares," in *Tesis*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana: laboratorio de investigaciones en electrónica de la habana, No. 47, ISSN: 1028-9925, (2009).
- [3] Barbosa Oracio et al.,. *Acta Universitaria dirección de apoyo a la investigación*, vol. 22, (2012).
- [4] et al V.A. Mishurny, *Celdas solares, aspectos técnicos y económicos.*, vol. 33, No. de pág. 36-54, (2007).
- [5] Hongwei Zhu et al, *Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, No. de pág. 1461–1470, (2009).
- [6] Sun & Wind Energy. ((2009)) Las células solares con semiconductores orgánicos: la apertura de nuevos mercados fotovoltaicos. [Online]. <http://news.solliclima.com/noticias/energia-solar/las-celulas-solares-con-semiconductores-organicos-la-apertura-de-nuevos-mercados-fotovoltaicos>
- [7] Paulo T. Araujo Mildred S Dresselhaus,.: MENDELEY, Vol. 4 No. de pág. 297-6302, (2010).
- [8] Guerra Dulce M., "Dispositivos fotovoltaicos basados en polímeros conjugados," in *Tesis*.: Instituto Politécnico Nacional, escuela superior física y matemáticas, No. de pág. 2-31, (2010).
- [9] (2011) Revista Opción. [Online]. <http://www.revistaopcion.com/2011/10/13/mexico-busca-crear-celdas-solares-organicas/>
- [10] J.M.D Tascón, "Materiales de carbono: estructuras y formas," in *Óptica pura y aplicada.*, Vol. 40, No. de pág. 149-159, (2007).
- [11] José et al González Carmona, "Electrónica del grafeno," in *Investigación y Ciencia.*, vol. 408, No. de pág. 42-49, (2010).
- [12] Menéndez Rosa, "propiedades y evolución de los materiales de carbono," in *Tesis*. departamento de Química de Materiales, Instituto Nacional del Carbono, CSIC, N° 16. (2010).

- [13] Koto Nicholas, "Carbon sheet solutions," in *NATURE.*, vol. 442, No. de pág.254-255, (2006).
- [14] S.V Tkachev et al, "Graphene: A Novel Carbon Nanomateria," in *Neorganicheskie Material.*, vol. 47, No. de pág. 5-14, (2011).
- [15] Castellanos Andrés, "propiedades electrónica, mecánicas y ópticas de cristales bidimensionales de espesor atómico," in *Tesis.* España: acultad de ciencias, Departamento de Física de la Materia Condensada Madrid,universida autónoma de Madrid, No. de pág. 107-205, (2011).
- [16] J. Jin et al, "Electrical conductivity of ion-dopedgraphite/polyether sulphone composites," in *ELSERVIER.*, vol. 70, No. de pág. 1544-1549, (2010).
- [17] De la Vega Humberto, "Nanotubos de carbon y sus aplicaciones en la electrónica," in *Tesis.* Chile: universidad Ausdral de Chile, Facultad de ciencias de la Ingeniería, No. d epág. 17-45, (2009).
- [18] Valencia Asdrubal, "El grafeno," in *revista colombiana de materiales.* colombia: Universidad de Antioquia, facultad de Ingeniería, No.1 (2011).
- [19] Sumio Iishima, "Helical microtubules of graphitic carbon," in *Nature.*, vol. 354, No. de pág. 56, (1991).
- [20] Y. Zhang and Y.-W. Tan, "Experimental observation of the uantum Hall effect and Berry's phase in graphene," in *Nature.*, Vol. 438, No. de pág. 201, (2005).
- [21] Y. et al Zhang, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," in *Nature.*, Vol. 438, No. de pág. 201, (2005).
- [22] J.C. et al. Meyer, "The structure of suspended graphene sheets," in *Nature.*, Vol. 446, No. de pág. 60, (2007).
- [23] Joseph Scott Bunch, "Mechanical and electrical properties of graphene sheets," in *Tesis.*: University of Cornell, Ithaca, No. de pág. 15, (2008).
- [24] Andrés et al Castro, "Obtención del grafeno mediante reducción química del óxido de grafito," in *Ingenierías.*, vol. 14, No. 52, No. de pág. 34-43, (2011)..
- [25] Pablo Solís Fernández, "Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno," in *Tesis.*: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo, No. de pág. 10- 30, 2011..
- [26] Lopez Cecilia,.
- [27] Casanovas Jordi et al, "La modelización molecular como herramienta para el diseño

- de nuevos polímeros conductores," in *Polímeros: Ciencia e Tecnología*. Brasil, vol. 15, No. de pág.239-244, (2005).
- [28] T.F.Otero et al, "Characterization of polypyrrole degradation by the conformational relaxation model," in *ELSEVIER.*, *Electrochimica acta* 51, No. de pág. 6238-6242, (2006).
- [29] Cook Steffan et al, "Ultrafast studies of charge generation in PCBM: P3HT.," in *MENDELEY.*, vol 113, No. de pág. 2547-2552, (2009).
- [30] Marc Marín Genescà, "Caracterización del comportamiento eléctrico, mecánico y térmico de compuestos poliméricos y con mezclas provenientes del reciclaje," in *Tesis.: Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Elèctrica,* , ISBN: 9788469501146, No. de pág. 25-78, (2011).
- [31] J. Mieres et al.,, vol. 56, No. de pág. 81-86, (2006).
- [32] Albrecht et al, "Photovoltaic effects of metal-chlorophyll a metal sandwich cells," in *Journal of Chemical Physics.*, Vol. 62, No. de pág. 2139, (1975).
- [33] B.O'Regan y M. Grätzel, "A low- cost, higt efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO2 films," in *NATURE.*, vol. 353, No. de pág. 737-740, (1991)..
- [34] Bjorklund Gary et al, "Organic Thin-Film Solar Cell Research Conducted at Stanford University," in *ENTORNOS.*, vol. 21, No.de pág. 95-108, (2008).
- [35] Pereda Soto et al, "Celdas fotovoltaicas en generación distribuida," in *Tesis. Santiago: Pontifica Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería,* No. de pág. 9-29, (2005).
- [36] Campos Noemi,. Barcelona: Universidad Politècnica de Catalunya, No. de pág. 15-23, (2010).
- [37] Pena Benítez et al,.: Facultad de química, Universidad Autónoma de Querétaro., (2008).
- [38] Castro Andrés et al, "obtencion del grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito.," in *Ingenierías.*, Vol. XIV, No. de pág. 34-41, (2011).
- [39] Zhenglong Yang et al, "Preparation of poly (3-hexylthiophene)/graphene nanocomposite via in situ reduction of modified graphite oxide sheets," in *Applied Surface Science.*, vol.257, No. de pág. 138–142, (2010).
- [40] Yi-Ming Chang et al, "Polymer solar cells with poly (3,4-ethylenedioxythiophene) as transparent anode," in *Organic Electronics.*, vol.9,No. de pág.968–97, (2008).

- [41] Yui H et al, "Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene," in *Polymer.*, vol. 47, No. de pág.3599–608, (2006).
- [42] González Federico and Barrera Enrique, "Principios de las celdas fotovoltaicas.," in *Revista de Energías Renovables.*, Vol. 3, No.de pág. 12-15, (2010).
- [43] C. López-Mata et al, "Nanocompuestos de P3OT y óxido de grafeno para aplicaciones fotovoltaicas.," in *QUÍMICA HOY CHEMISTRY SCIENCES.*, vol. 2, No. 2, pág. 18-22,( 2012).
- [44] Saswata Bose et al, "In-situ synthesis and characterization of electrically conductive Poly pyrrole/graphene nanocomposites," in *Polymer.*, vol.51, No. de pág. 5921-5928, (2010).
- [45] Guankui Long et al. Yanfei Xu, "Polymer photovoltaic devices with transparent grapheme electrodes produced by spin-casting," in *Carbon.*, vol.4 8, No. de pág. 3293–3311, ( 2010 ).
- [46] Gojny FH et al, "valuation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites.," in *Polymer.*, vol. 47, No. de pág. 2036-2045, (2006). [Online]. [http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty\\_polymers/Pages/solvay-specialty-polymers.aspx](http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/Pages/solvay-specialty-polymers.aspx)
- [47] Dani IM. Yasmin A, "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites," in *Polymer.*, vol. 45, No. de pág. 8211–9, (2004).
- [48] Auluck S et al, huja R, "Calculated electronic and optical properties of a graphite intercalation compound," in *J Phys Condens Matter.*, vol. 9, No. de pág 9845–52, (1997).
- [49] "Preparation of poly(3 hexylthiophene)/graphene nanocomposite via in situreduction of modified graphite oxide sheets," in *Applied Surface Science.*, vol.257, No. de pág 138–142, (2010).
- [50] Guang Zhu et al, "Graphene-incorporated nanocrystalline TiO2 films for CdS quantum dot-sensitized solar cells," in *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, vol. 650, No. de pág. 248-251, (2011).
- [51] Anonimo. (2009, junio) efecto hall. [Online]. <http://cmagnetico.blogspot.mx/2009/06/efecto-hall.html>
- [52] Raushan B. Koizhaiganova et al, "Double-walled carbon nanotube (DWCNT)–poly(3-octylthiophene) (P3OT) composites: Electrical, optical and structural

- investigations," in *ELSEVIER*;, vol. 159, No.de pág. 2437–2442, (2010).
- [53] J.González, "El grafeno una lámina de carbono cuyo espesor puede ser un solo átomo," in *Investigación y ciencia.*, vol. 408, No. de pág. 42- 56, (2010).
- [54] A. K. and K. S. Novoselov Geim, "Theraise of Graphene," in *Naturematerials.*, Vol. 6, p. 183, (2007).
- [55] S. Leesirisan, M. Song J. Jin, "Electrical conductivity of ion-doped graphite/polyethersulphone composites," in *Composites Science and Technology.*, vol. 70, No. de pág. 1544–1549, (2010).
- [56] López Alexander, "Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%," in *Tesis*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, No. de pág. 36-90,(2012).
- [57] Asociación de la Indutria fotovoltaica.,, Informe ASIF, (2005).
- [58] Sarah Lindner, "New generation silicon solar cells.," in *Engineering Physics.*, (2012).
- [59] aswata Bose et al, "synthesis and characterization of electrically conductive Poly pyrrole/graphene nanocomposites," in *Polymer.*, vol.51, No. de pág. 5921-5928, (2010).
- [60] Castro Andrés et al, "Obtención de grafeno mediante la reduccion química del óxido de grafito," in *Ingenierías.*, Vol. XIV, No. de pág. 52, (2011).
- [61] Zhenglong Yanga et al, "Preparation of poly(3-hexylthiophene)/graphene nanocomposite via in situ.," in *ELSEVIER.*, vol. 257, No. de pág.138-142, (2010).
- [62] Celzard A et al, "Conduction mechanisms in some graphite–polymer composites: the effect of a direct-current electric field," in *J Phys: Condens Matter.*, vol.9, No. de pág.2225–37, (1997).
- [63] H. Salavagione G. Martínez, "nanocompuestos polimericos:preparación y propiedades," in *revista iberoamericana de polimeros.*, Volumen 12, No. de pág. 53-63, (2011).
- [64] F. Bonaccorso et al, "Graphene Photonics and Optoelectronics," in *NATURE PHOTONICS.*, Vol.4, No. de pág. 611-622, (2010).
- [65] W.J. Hong et al, "Electrochem," in *Commun.*, vol. 10, No. de pág.1555, (2008).