INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIERREZ.

INFORME TECNICO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

CARRERA:

INGENIERIA ELÉCTRICA

QUE PRESENTA:

DALIA GUADALUPE DE LOS SANTOS ZEBADUA

CON EL TEMA:

"OBTENCION Y CARACTERIZACION ELECTRICA DE GRAFENO POR EL METODO DE EXFOLIACION MECANICA."

 # DE CONTROL:

11270269

ASESOR EXTERNO:

DR. JOSE SANTOS CRUZ

ASESOR INTERNO:

DR. RUBÉN HERRERA GALICIA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Junio 2016

Índice General

Indice General..... 2

Índice de imágenes y graficas……3

1. Introducción……..5

1.1 Antecedentes 6

1.2 Estado del Arte……7

1.3 Justificación..... 8

1.4 Objetivo 8

1.5 Metodología..... 9

2. Fundamento Teórico……..9

2.1 Energías Renovables 9

2.2 Energia Solar……..……10

2.3 Energia Solar Fotovoltaica……12

2.4 Tipos de Celdas Solares Fotovoltaicas……...14

2.5 Carbono……18

2.6 Grafeno……20

2.7 Tecnicas para la fabricacion del Grafeno……21

2.8 Aplicaciones del Grafeno……...22

3. Desarrollo……..……23

3.1 Materiales……23

3.2 Surfactantes……24

3.3 Equipos……24

3.4 Descripcion del procedimiento……..27

3.5 Metodos de Caracterizacion……..28

4. Resultados y Conclusion……..29

5.Referencias……..…37

Índice de Imágenes y Graficas

Figura 1. Diagrama de bloques de hardware obtención del grafeno……..….8

Figura 2. Diagrama de bloques de hardware dopaje con P3HT……..…….8

Figura 3. Conector Parabólico……...10

Figura 4. Tecnología del conector parabólico……...10

Figura 5. Torre Central Solar…….……11

Figura 6. Tecnología de Torre……..……11

Figura 7. Discos Parabólicos……12

Figura 8. Tecnología de la celda fotovoltaica……12

Figura 9. Panel Solar……..13

Figura 10. Esquema de una celda solar de una capa……..15

Figura 11. Esquema de una celda solar basado en heterojuntura……16

Figura 12. Sección transversal de una celda solar……....17

Figura 13. El grafeno formado por átomos de carbono……19

Figura 14. Diamante……19

Figura 15. Grafito……19

Figura 16. Nanotubos de carbono……20

Figura 17. Estructura de una lámina de óxido de grafeno……22

Figura 18. Balanza analítica de presión……..25

Figura 19. Baño de ultrasonidos……..25

Figura 20. Equipo mecánico en estado líquido…….26

Figura 21. Centrifuga…….27

Figura 22. Espectrofotómetro UV-VIS……28

Figura 23. Equipo efecto hall…….29

Tabla 1. Pesos de muestras del NMP…….30

Tabla 2. Resultados de absorbancia serie 1 ……,,,……...31

Tabla 3. Resultados de absorbancia serie 2……..31

Tabla 4. Resultados de absorbancia serie 3…,,,……...31

Tabla 5. Pesos y absorbancia del grafeno serie 1…….32

Tabla 6. Pesos y absorbancia del grafeno serie 2…….32

Tabla 7. Pesos y absorbancia del grafeno serie 3…….32

Tabla 8. Valores de absorbancia para concentración inicial……...34

Grafica 1. Comparación de valores medios de absorbancia……..33

Grafica 2. Representación de la recta de concentraciones…….35

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Las crisis energéticas se han convertido en un conjunto de problemas de mayor importancia, y ha conducido a un interés en la investigación de energías alternativas, tales como la energía solar, el combustible de hidrógeno, la energía geotérmica, energía mareomotriz, energía eólica, energía undimotriz. El uso de la energía como alternativa puede reducir las emisiones de CO_2 y la combustión de fósiles combustibles.

Recientemente, en una cumbre mundial de energía se encontró que la demanda energética en el 2020 está entre un 50% y 60% más alta que la actual, por lo cual el desarrollo de fuentes energéticas alternativas ha cobrado gran importancia. Entre estas fuentes alternativas se encuentran las celdas solares fotovoltaicas que permiten la generación de electricidad aprovechando la radiación del sol realizando un ahorro energético.

La energía solar es limpia, segura y renovable. Activamente para convertir la energía solar en energía eléctrica y explorar la tecnología los países desarrollados utilizan el 75 % de la energía se utilizan en la construcción a fin de reducir el sobrecalentamiento y el consumo de energía, en la última década, gobierno de EUA ha otorgado mayor parte del presupuesto económico para la investigación de proyectos fotovoltaico de la energía solar.

Las celdas solares pueden contribuir a la obtención de energías limpias para el medio ambiente, donde no se produzca la emisión de dióxido de carbono. Desde el descubrimiento de las celdas solares en 1954, la línea de investigación en las celdas fotovoltaicas ha estado focalizada principalmente a las de silicio cristalino, pero su alto coste de producción y la escasa disponibilidad de silicio cristalino han limitado su empleo.

En el contexto de celdas solares alternativas a las de silicio, un nuevo tipo de celda que está atrayendo un gran interés es aquella basada en materiales poliméricos. Estas celdas son muy interesantes debido a la posibilidad de reducir costes de producción de placas solares y facilidad de ajustar el espectro de absorción para que coincida con el espectro de emisión solar reduciendo el costo de las celdas solares

Las celdas solares basadas en polímeros semiconductores se presentan como una nueva alternativa, ya que las materias primas y los procesos de fabricación son de menor costo. Sin embargo es importante resaltar que a nivel local los materiales siguen teniendo costos elevados por el transporte y los impuestos de importación, incrementando el precio de la fabricación del dispositivo por ser nuevas tecnologías implementadas.

1.2 Estado del Arte

Zhiyong Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu, Jigang Wang., China, El grafeno dopaje de P3HT: PCBM para dispositivos fotovoltaicos, Introducen grafeno en solución funcional en dispositivos fotovoltaicos. Los mejores resultados se obtuvieron con un P3HT / PCBM con el dopaje del polímero indican que la adición de grafeno mejora el rendimiento de las celdas fotovoltaicas [1].

Vishal Shrotriya, Jianyong Ouyang, Ricky J. Tseng, Gang Li, Yang Yang. Estados Unidos, Modificación en espectros de absorción con P3HT: Fullerano de metano con una mezcla de películas delgadas, se fabrican celdas fotovoltaicas con la utilización de la mezcla de capa activa del P3HT: Fullerano de metano y estudian sus características de desarrollo [2].

R. Bkakri, A. Sayari, E. Shalaan, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, A. Bouazizi., Egipto, Efectos del nivel del dopaje con ITO/P3HT: Grafeno/Au y las propiedades eléctricas para celdas solares orgánicas. La mejora de la eficiencia de conversión de energía para el bajo nivel de dopaje del grafeno para celdas solares con el ITO/P3HT [3].

R. Bkakri, O.E.Kusmartseva, F.V.Kusmartsev, M.Song, A.Bouazizi., Reino Unido, Grado de los efectos de separación de fases en las propiedades de transferencia de carga de P3HT: nanocompuestos de grafeno, Capas de grafeno se introdujeron en la matriz del polímero P3HT a través de procesamiento de solución en la perspectiva del desarrollo de nanocompuestos orgánicos con interfaces de alta P3HT / grafeno son eficientes en el proceso de transferencia de carga [4].

Jun Liu, Yuhua Xue, Liming Dai., Estados Unidos, Oxido de Grafeno sulfatado en forma de capa y extracción para alto rendimiento con el polímero para celdas solares, diseñan la forma racional y desarrollando el óxido de grafeno sulfatado (GO- OSO3H) con grupos -OSO3H unidos al carbono plano basado en la reducción de GO rodeado de grupos -COOH funcionalizado [5].

Yi Chun Lai1, Bing Shu Wu1, Shu Cheng Yu, Peichen Yu., Taiwán, El dopaje de monocapa de grafeno para unión de una barrera Schottky basado silicio para celdas solares. Celda solar hibrida basada en silicio con una monocapa de grafeno han tenido extensivas atenciones en la industria fotovoltaica debido a los atributos de un proceso fácil, de alta absorción óptica y movilidad del portador en la circulación del silicio [6].

F. Brunetti, G. Ulisse, M. Dianetti, G. Susanna., Alemania, Dopaje y textura del grafeno como electrodo para celdas solares orgánicas, modelar y realizar una celda solar orgánica con el dopaje de un polímero, aumentar la gestión de luz inducidos por la estructuración del grafeno como cristal fotonico para la retención de luz[7].

Wee Shing Koh, Choon How Gan, Wee Kee Phua, Yuriy A. Akimov., Singapur, El potencial del grafeno como un reemplazo de ITO en las celdas solares orgánicas: una perspectiva óptica, sugieren que la sustitución del ITO con monocapa de grafeno en celdas solares orgánicas se obtiene un rendimiento comparable. Debido al aumento de la absorción óptica, las celdas solares con cuatro capas de grafeno son capaces de alcanzar el 92% e igual que el dispositivo [8].

1.3 Justificación

Los polímeros son considerados materiales eléctricamente poco conductores, incluso aislantes. Sin embargo, en los últimos 35 años se han estudiado polímeros que poseen conductividad eléctrica comparable con la de conductores metálicos. Dentro de estos materiales conductores se identifican dos tipos, los polímeros conductores orgánicos y los polímeros conductores inorgánicos.

Las celdas solares orgánicas han ganado un creciente interés en los últimos años a la comunidad de investigación. Entre las celdas solares orgánicas esta las pequeñas moléculas, los polímeros basados en tecnologías y la perovskites son de las más prometedoras. En particular el polímero basado en tecnología ha mostrado amplios márgenes en términos de eficiencia de conversión de energía, alcanzando valores superiores al 10%.

Para la producción de celdas solares orgánicas se fabrican en sustratos con oxido de indio y estaño pulverizado (ITO) estos presentan serios problemas con la liberación del oxígeno e indio en la capa orgánica y el costo elevado limita la oferta del indio lo que impide su uso en celdas solares flexibles. Para la producción el grafeno se utiliza para reemplazar el óxido de indio y estaño pulverizado, por su alta transparencia, el potencial para su función de trabajo en la ingeniería.

Con este contexto el grafeno en el potencial químico podría ser ajustado por el uso de un dopaje de +- $400_{me}v$ y su alta flexibilidad. La mayor ventaja del grafeno es su bajo costo en el proceso de producción y su eficiencia puede aumentarse significativamente. Su eficiencia del grafeno se aumenta mediante la propia producción del grafeno o mediante el dopaje con el polímero.

Para obtener las celdas solares orgánicas existen diferentes tipos de procesos: los que utilizan métodos físicos, los que utilizan métodos químicos y los híbridos: el método para obtener grafeno es mediante la exfoliación mecánica con detergente y hojuelas de grafito y la caracterización del grafeno con el dopaje de P3HT y la aplicación para celdas solares.

1.4 Objetivo

Obtener grafeno y realizar mezclas homogéneas con el polímero P3HT: grafeno y determinar la influencia de las nanoparticulas en las propiedades eléctricas del polímero semiconductor.

1.5 Metodología

Proceso de descomposición del grafito para obtener Grafeno.

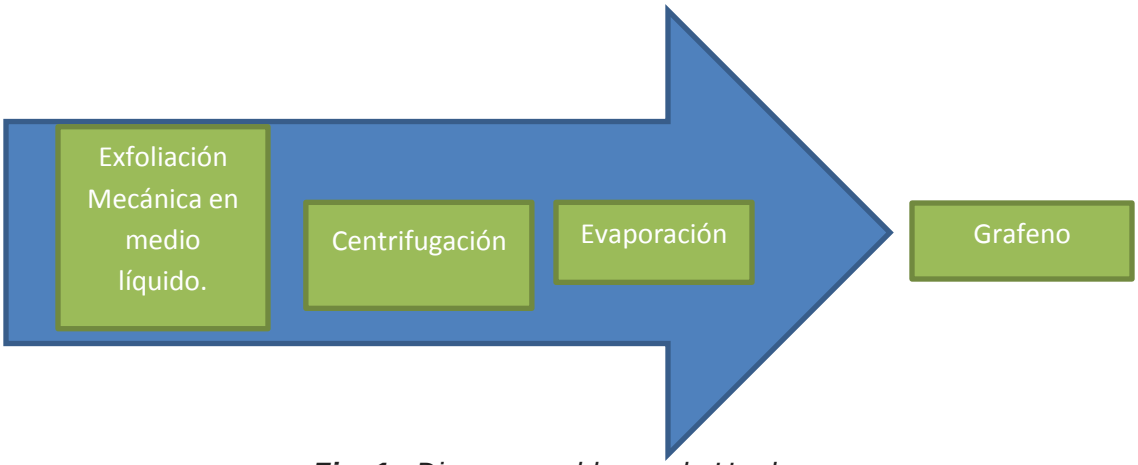


Fig. 1.- *Diagrama a bloque de Hardware.*

Proceso de descomposición del grafito para obtener Grafeno.- Este proceso se divide en tres pasos; exfoliación mecánica en medio líquido, centrifugación, evaporación. **Exfoliación Mecánica en medio liquido.-** Se realiza la exfoliación por un aparato mecánico que tiene una rotación de 3 intervalos, con una máxima potencia de 1492 w, por cada minuto de rotación se suspende un minuto por baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento en el aparato mecánico.

Centrifugación.- Este proceso en el cual se separa el líquido de los solido de diferente densidad por medio de una fuerza giratoria, para la caracterización del grafeno son 4000 rpm por el tiempo de 30 minutos para u-vis y para la caracterización de Raman son 6000 r/m por el tiempo de 45 minutos. Por medio de pipetas se logra extraer lo que brota en los tubos.

Evaporación.- Se evapora el material por medio de una vaso precipitado sobre un plato caliente el líquido que resulta de la centrifugación con un agitador para poder homogenizar, con una temperatura de 80°C el tiempo de evaporación varia a la cantidad de líquido que se tenga que evaporar entre un lapso de 24 horas a 48 horas sin elevaciones de temperatura.

Proceso de la Caracterización Eléctrica del Grafeno con P3HT

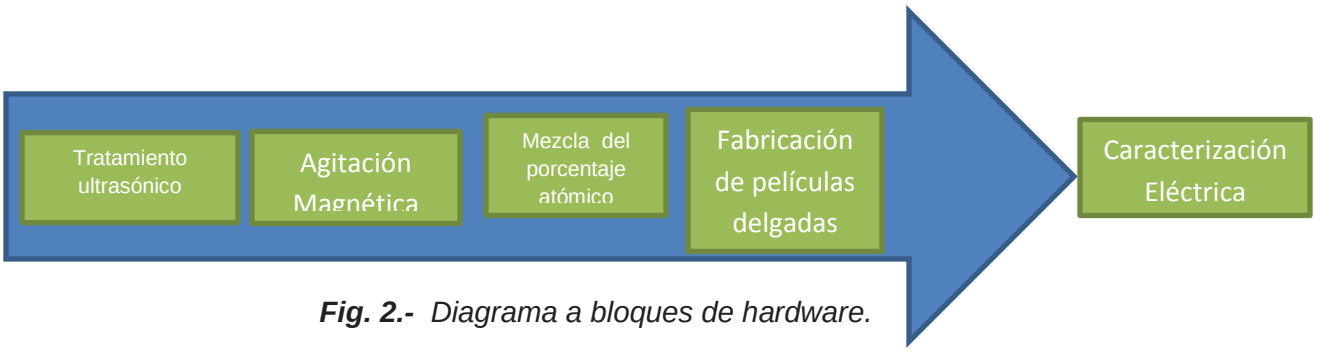


Fig. 2.- *Diagrama a bloques de hardware.*

Proceso de la caracterización eléctrica del grafeno con P3HT.- El proceso se divide en 4 pasos; tratamiento ultrasónico, agitación magnética, mezcla del porcentaje atómico, fabricación de películas delgadas. **Tratamiento ultrasónico.-** El tratamiento ultrasónico consiste en homogeneizar el grafeno con el diclorobenceno para reducir las partículas pequeñas en un líquido para la reducción de partículas duras y blandas.

Agitación Magnética.- El proceso consiste en un plato caliente sobre el un vaso precipitado con el diclorobenceno y el grafeno para hacer una consistencia y sobre el vaso una bala magnética que hace que el proceso de agitación sea constante, el tiempo que se pretende son de 3 a 4 horas, esto varia sobre la cantidad que contengas de los líquidos.

Mezcla del Porcentaje Atómico.- Este proceso es calcular la cantidad que se homogenizo como porcentaje atómico para poder calcular la cantidad precisa para el dopaje con el P3HT y calcular el porcentaje total para continuar con la fabricación de películas mediante la mezcla que se realiza por medio de la agitación magnética.

Fabricación de Películas Delgadas.- La fabricación de las películas delgadas es mediante un sustrato de vidrio, por la evaporación térmica en donde el proceso anterior se le agrega el P3HT y por medio del plato caliente a una temperatura de 85° C para que las sustancias se evaporen terminando el proceso se le agrega oxido de indio para que el nivel de conductividad sea de mayor calidad y un porcentaje elevado a comparación del silicio.

2. Fundamento Teórico

2.1 Energías Renovables

Las centrales generadoras se distinguen por las fuentes de energía que utilizan: las energías renovables y las no renovables. Las fuentes no renovables son las que pueden acabarse y que tardan periodos largos para formarse de nuevo, como el petróleo, el carbón y el gas natural. Por el contrario, las fuentes renovables se recuperan en periodos cortos, como son el aire, el agua, el sol y la geotermia.

Las fuentes no renovables se utilizan en centrales termoeléctricas, las cuales tienen variantes del el combustible empleado, pero en general ocupan el mismo principio de generación. Las centrales hidroeléctricas y eoloeléctricas ocupan el mismo principio, pero el fluido que mueve a la turbina es una fuente renovable de agua o aire.

La energía solar en cambio, utiliza la radiación solar para generar electricidad a través del calor de la radiación luminosa y aprovechar la energía de los corpúsculos constituyentes de la luz en el efecto fotovoltaico. Teniendo un ahorro energético de menor costo, así mismo poder explotar las energías realizándolo con polímeros orgánicos e inorgánicos.

2.2 Energía Solar

Hay dos formas de convertir la energía obtenida en la luz solar en electricidad: la primera se conoce como generación térmica solar, que consiste en usar el sol como una fuente de calor, este es capturado, concentrado y usado para accionar una turbina de vapor, en cuyo caso el calor se usa para producir vapor. La segunda de captura de energía de energía solar y su conversión de energía eléctrica involucra el uso de celdas solares o fotovoltaicas.

Cualquiera que se a su tipo, una central solar tiene su mayor debilidad en que solo genera electricidad cuando el sol está brillando, pero durante la noche que no hay luz solar tampoco hay electricidad. Para superar este problema, una planta solar del tipo termodinámico convencional, debe de tener alguna forma de respaldo con la tecnología convencional o incorporar almacenamiento de energía.

2.2.1 Energía Solar Térmica

Esta tecnología se encuentra en desarrollo constantemente al ser una fuente de energía renovable. El concepto básico es que el calor conseguido por la concentración de radiación solar es usado en calentar un fluido y luego producir vapor apto para su empleo en una turbina de vapor convencional. Existen básicamente tres esquemas de generación de electricidad con la energía solar térmica.

Colectores de cilindro-parabólicos.- Son espejos cilindros-parabólicos que concentran la radiación del solar en un tubo localizado en el foco del colector. El tubo contiene el fluido a calentar y puede llegar a temperaturas cercanas de 400°C se contemplan en una batería, para luego expandirlo en las distribuciones contempladas.

Fig. 3.- *Conector Parabólico.*

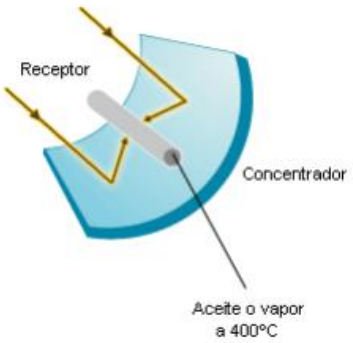


Fig. 4.- *Tecnología del colector cilindro parabólico.*

Torre Central o Heliostatos.- La torre solar se concentra el calor para utilizarlo en una instalación centralizada la cual incluye un gran receptor de energía solar y colector de calor, el cual se fija en la parte superior de la torre. La torre se localiza en el centro de un campo de espejos especiales llamados heliostatos, cada uno de los cuales debe ser capaz de orientarse al sol en forma independiente, de manera que la luz que incide permanezca directamente sobre el receptor solar.

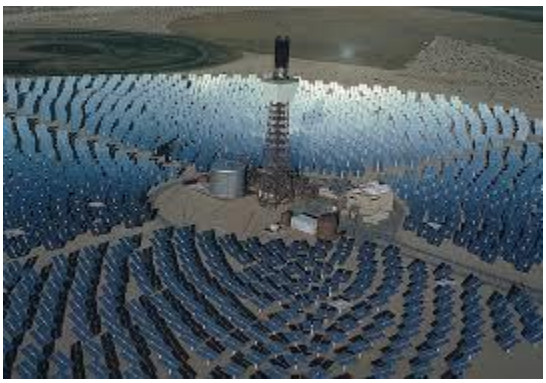


Fig. 5 *Torre Central Solar.*

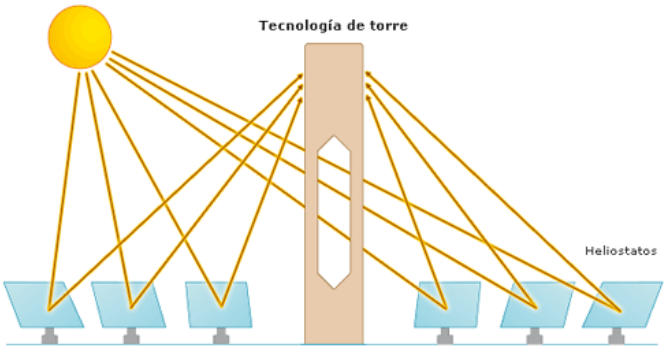


Fig. 6.- *Tecnología de Torre Central*

Discos parabólicos.- El plato solar es parecido a un espejo parabólico, en el centro del mismo está colocado un pequeño colector de calor y generador de electricidad. El reflector se alinea al sol y enfoca su energía en un colector que contiene un fluido que se calienta a unos 750°C y puede ser empleado para producir vapor. A diferencias de las dos tecnologías el disco solar es de menor tamaño.

Fig. 7.- *Discos Parabólicos.*

2.3 Energía Solar Fotovoltaica

El descubrimiento del efecto fotovoltaico (PV) se atribuye comúnmente a Henry Becquerel, un físico francés, quien generó una fotocorriente al iluminar dos electrodos de platino, recubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa. Smith y Adams hicieron los primeros informes de fotoconductividad, en 1873 y 1876, respectivamente, trabajando con selenio.

Al principio de la década de 1950, los laboratorios Bell comenzaron a aplicar este efecto de celdas solares inorgánicas basadas en Silicio para producir energía eléctrica con una eficiencia del 6 %. Paralelamente a la evolución que han tenido las celdas basadas en compuestos inorgánicos han desarrollado nuevos materiales fotovoltaicos entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores.

Se encuentran las celdas basadas en moléculas pequeñas las cuales se depositan por métodos físicos similares a las celdas solares inorgánicas. Recientemente se ha estudiado la inclusión de láminas de nanotubos de carbono o grafeno como electrodo y/o capa buffer para mejorar el transporte eléctrico dentro de la celda solar orgánica. Este proceso puede tener un dopaje con indio o con P3HT para tener una eficiencia de 8.3%.

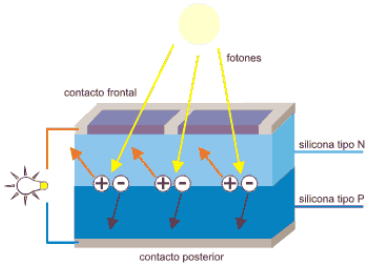


Fig. 8 *Tecnología de la celda fotovoltaica.*

Se ilustra el proceso de obtención de energía la celda fotovoltaica se compone fundamentalmente de dos capas de silicio que son silicona tipo P y tipo N, capas separadas entre sí por una sustancia semiconductora. Al incidir los fotones en la primera, se liberan electrones de silicio que son lanzados a través del filtro semiconductor (P), que permite que atraviesen en una única dirección.

Entonces, la capa N adquiere una polarización diferente de la P, mediante un conductor eléctrico externo, vuelven a la capa P cerrando el círculo de corriente y perpetuando el proceso. Un módulo está formado de varias celdas solares con el fin de generar la potencia requerida a diferencia de una turbina eólica, la instalación de los paneles fotovoltaicos es estática, para obtener mayor potencia son conectadas en circuitos en serie y paralelo.

Fig. 9 *Panel Solar.*

Para la realización de las celdas , el material actualmente utilizado es el silicio utilizado también por la industria electrónica y cuyo proceso de fabricación presenta costos altos , no justificados por el grado de pureza requerido para la energía fotovoltaica , que son inferiores a los necesarios en electrónica. Se realizan por celdas solares orgánicas.

El modulo fotovoltaico es una estructura robusta y manejable sobre la que se colocan las células fotovoltaicas. Los módulos pueden tener diferentes tamaños y constan normalmente de 36 celdas conectadas eléctricamente en serie. Los módulos tienen una potencia que varía entre los 50 w y los 150 w, según el tipo y la eficiencia de las células que componen.

Las características eléctricas principales de un módulo fotovoltaico se pueden resumir en las siguientes: **Potencia de pico.-** Potencia suministrada por el modulo en condiciones estándar. **Corriente Nominal.-**Corriente suministrada por el modulo en el punto de trabajo. **Tensión Nominal.-** Tensión de trabajo de modulo. Para medir las celdas fotovoltaicas.

Los paneles fotovoltaicos están ampliamente disponibles para usos tanto comercial como doméstico. Los paneles son de menos de 5 kW y las unidades pueden ser combinadas para formar un sistema de cualquier tamaño. No producen emisiones, y requieren mantenimiento mínimo. Sin embargo los precios son elevados.

Sin embargo el impacto ambiental de la energía fotovoltaica no puede considerarse nulo. Algunos de los problemas y los tipos de impacto ambientales que pueden influir de forma negativa en la percepción de las instalaciones fotovoltaicas por parte de la ciudadanía son: la contaminación que produce el proceso productivo de los componentes.

2.4 Tipos de Celdas Solares Fotovoltaicas

Los paneles fotovoltaicos en la actualidad se producen diferentes tipos de celdas solares fotovoltaicas con mayor eficacia para sustituir el silicio y disminuir el costo de producción. Existen nuevos métodos de producción y el uso de nuevos elementos incluyendo materiales orgánicos, existe hoy una gran variedad de productos.

Tipos de celdas solares fotovoltaicas: Silicio Mono Cristalino con un rendimiento energético hasta 15 a 17%. Silicio Poli Cristalino con un rendimiento energético hasta 12 a 14%. Silicio Amorfo con un rendimiento energético menor del 10%. Otro materiales Arseniuro de galio, diseleniuro de indio y cobre, telurio de cadmio. Con los polímeros las celdas solares tienen una mayor eficiencia.

Actualmente, el material más utilizado es el silicio mono cristalino que presenta prestaciones y duración en el tiempo superiores a cualquier otro material utilizado para el mismo fin. Se distinguen entre módulos solares fabricados de celdas mono cristalino y poli cristalinas. En la práctica la diferencia entre ambos es mínima. Aunque la diferencia sea mínima el precio en las elaboraciones son variantes ya que las de mono cristalino el precio es alto.

Los paneles solares de celdas mono cristalinas tienen una mayor eficiencia en condiciones estándar (STC) que puede tener importancia solamente cuando el espacio disponible es reducido. Con paneles poli cristalinos, son económicos por una producción menos exigente, frecuentemente se puede conseguir más energía por el mismo precio. Y su elaboración es económica y el rendimiento con polímeros es de mayor beneficio.

Hay dos características más que favorecen paneles poli- cristalinos: Con temperaturas elevadas, la pérdida de eficiencia en módulos poli- cristalinos en general es menor que en paneles de celdas mono- cristalinas. Este tiene el efecto que paneles poli- cristalinos, en condiciones de mayor calor, producen más energía y la pérdida por la degradación provocada por la luz es menor en paneles poli- cristalinos.

Actualmente se discutieron argumentos en contra de los paneles solares: Escasez de Silicio. Aunque el silicio es muy abundante, la cantidad con suficiente pureza es limitada y consecuentemente caro. Una escasez de silicio de alta pureza anunciado en 2005 fue evitada con nuevos descubrimientos y mejores procesos de fabricación.

2.4.1 Celdas Solares orgánicas fotovoltaicas

Es un polímero semiconductor es una macromolécula que presenta unidades repetitivas denominadas monómeros que, a diferencia de los polímeros tradicionales, son altamente conjugados, presentando dentro de su estructura electrones de orbitales , lo que permite tener cadenas con una alta densidad electrónica des localizada, dándole propiedades electrónicas únicas, comparables a los semiconductores inorgánicos.

A partir de este hallazgo se comienza a producir a manera de prototipo las primeras celdas solares y así empieza su evolución. Existen diferentes tipos de celdas solares orgánicas que son las celdas solares orgánicas de una sola capa, celdas solares orgánicas bicapa, heterojuntura en volumen o BHJ, capa activa con dopajes de polímeros.

2.4.2 Celdas Solares Orgánicas de una sola capa

El primer tipo de celdas solares orgánicas consistía únicamente de una capa de un polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tenían como función la generación de un campo eléctrico. Debido a la baja constante dieléctrica de los polímeros conjugados, la primera fotoexcitación no libera electrones ni huecos, sino un excitón que es un par de enlaces entre electrón y hueco; al entrar en contacto con el cátodo por efecto Schottky.

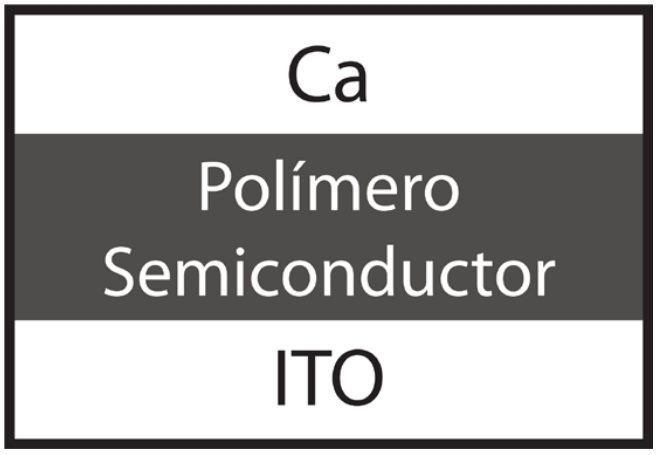


Fig. 10.- *Esquema de una celda solar de una sola capa.*

2.4.3 Celdas Solares Orgánicas Bicapa.

Se retomaron los conceptos y la misma configuración utilizada en las celdas solares inorgánicas este nuevo tipo de celdas se basaba en la heterojuntura entre dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y de potenciales de ionización favorece la disociación del excitón en la interface de los dos materiales en electrones que serán aceptados por el material con mayor afinidad electrónica y en huecos que se moverán a través del material con menor potencial de ionización generando la corriente eléctrica tal como se mencionó en el proceso de funcionamiento.

Sin embargo uno de los inconvenientes que presenta este tipo de celdas es que el excitón foto generado se disocia dentro de una longitud de difusión dentro de la interface donador - aceptor de aproximadamente 10nm, al fabricarse estas celdas, formando una capa de material sobre el otro, la distancia entre estos es mayor a 10 nm, razón por la cual este tipo de celdas solo alcanzan un rendimiento de 3 %.

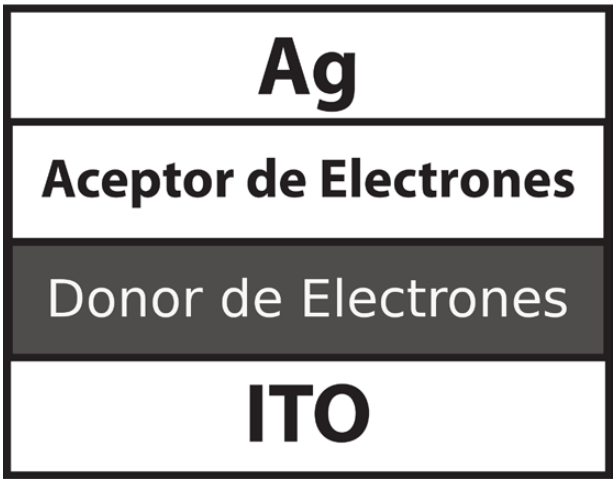


Fig. 11.- *Esquema de una celda solar basado en heterojuntura.*

2.4.4 Celdas Solares Orgánicas Heterojuntura o BHJ

Para obtener mejor eficiencia, los diferentes estudios llevaron al desarrollo de un nuevo concepto de celda solar orgánica en la cual corregían inconvenientes de los anteriores tipos de celdas y toma fuerza el concepto de heterojuntura en volumen, este tipo de celdas tiene como capa activa una película delgada 100 nm aproximado que está compuesta por una mezcla homogénea de un y un aceptor.

La máxima eficiencia de conversión reportada para una celda solar de este tipo, de 8, 3 %, usa como capa activa la mezcla de P3HT y el derivado del fullerenos PCBM, materiales donor y aceptor de electrones respectivamente. En este tipo de celdas la luz atraviesa el sustrato transparente y es absorbida en su mayoría por parte de la capa activa, dando lugar a la generación de la fotocorriente dentro del dispositivo.

Por su parte, el contacto inferior debe tener propiedades adecuadas para conducir los huecos generados, generalmente se usa PEDOT: PSS sobre ITO, siendo el primero el que facilita el trasporte de huecos desde la capa activa hasta el segundo, pues es un semiconductor inorgánico transparente que actúa como ánodo. Finalmente una película de aluminio actúa como contacto superior.

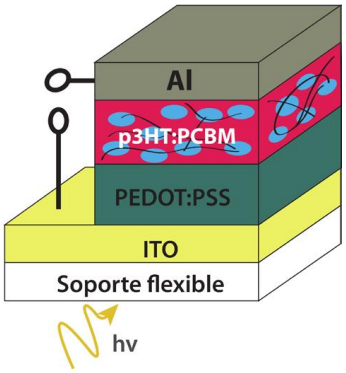


Fig. 12.- *Sección transversal de una celda solar con estructura heterojuntura en el volumen.*

Los polímeros semiconductores con propiedades fotovoltaicas de tipo donor de electrones, deben presentar las siguientes propiedades que son alta conductividad mayor a 1,000 S cm−1, altas movilidades de los huecos generados 0.05 – 0.1 cm2 V−1 s−1. No presentar procesos radiactivos. Una diferencia energética entre HOMO y LUMO, banda prohibida óptima que permita la mayor absorción de radiación posible < 2 eV. Un coeficiente de absorción alto > 105 cm−1.

Alta solubilidad en solventes volátiles para facilitar la formación de la película, por las diferentes técnicas. Estas propiedades se pueden mejorar mediante el uso de diferentes materiales, que a través de su síntesis, logren generar alta conjugación dentro de su estructura o que al ser solubles en solventes adecuados y entremezclarse con el material aceptor, se logre obtener una morfología adecuada para que existan los procesos de generación de corriente.

El polímero ampliamente utilizado para su uso en celdas solares orgánicas es el P3HT que gracias a su estructura cumple con las anteriores propiedades, sin embargo las investigaciones se encaminan a obtener materiales donde se aumente la solubilidad, y se mejore la absorción de luz, para que se facilite así, el uso de técnicas de fabricación en solución. Lo anterior resulta en prácticas para producción a gran escala y de bajo costo.

Actualmente el PCBM, al ser un derivado del fullerenos, tiene una alta conductividad eléctrica y sus niveles de energía HOMO y LUMO se ajustan a los del P3HT; además este derivado es más soluble que el fullerenos porque permite tener una mayor homogeneidad en la mezcla lo cual también beneficia las propiedades de trasporte eléctrico, ya que se encuentra entremezclado correctamente con el material aceptor.

2.4.5 Capa Activa

Teniendo en cuenta la facilidad con que se puede aumentar la conjugación de electrones, se observa que un aumento en la conjugación permite que los niveles energéticos Algunos polímeros semiconductores que tienen aplicación en dispositivos fotovoltaicos como material donor. Los polímeros semiconductores con propiedades fotovoltaicas de tipo donor de electrones, deben presentar las siguientes propiedades.

Altas movilidades de los huecos generados 0.05 – 0.1 cm2 V−1 s−1.No presentar procesos radiactivos. Una diferencia energética entre HOMO y LUMO, banda prohibida óptima que permita la mayor absorción de radiación posible. Un coeficiente de absorción alto > 105 cm−1. Alta solubilidad en solventes volátiles para facilitar la formación de la película. Con el polímero la solubilidad y la absorción aumenta.

El polímero ampliamente utilizado para su uso en celdas solares orgánicas es el P3HT que gracias a su estructura cumple con las anteriores propiedades, sin embargo las investigaciones se encaminan a obtener materiales donde se aumente la solubilidad, y se mejore la absorción de luz, para que se facilite así, el uso de técnicas de fabricación en solución. Y utilizar diferentes dopajes así como el indio.

En la capa activa de la mezcla se tiene tanto el material donor de electrones del P3HT como de un material que acepte estos electrones, con el fin de la generación de corriente. El P3HT cumple la función de absorber la mayor cantidad posible de radiación proveniente del sol, en esta etapa los electrones son excitados; sin embargo la conversión de luz solar en corriente eléctrica necesita de un paso adicional, la trasferencia de estos electrones.

Actualmente el PCBM, al ser un derivado del fullerenos, tiene una alta conductividad eléctrica y sus niveles de energía se ajustan a los del P3HT; además este derivado es más soluble que el fullereno porque permite tener una mayor homogeneidad en la mezcla lo cual también beneficia las propiedades de trasporte eléctrico, ya que se encuentra entremezclado correctamente con el material aceptor.

2.5 Carbono

El carbono es un elemento fundamental en la naturaleza y debido a su configuración electrónica puede formar estructuras variadas cuando se encuentra con otros átomos cercanos. Siguiendo las reglas de la mecánica cuántica y el principio de minimización de la energía, los electrones se distribuyen espacialmente entre los átomos generando diferentes configuraciones geométricas, lo que se traduce finalmente en materiales con propiedades.

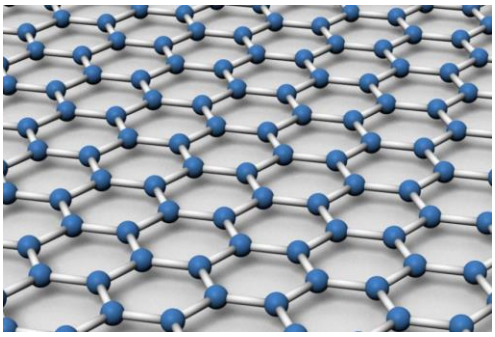


Fig. 13.- *El grafeno formado por una capa de átomos de carbono.*

Antes de que se pueda aislar el grafeno ya se conocían otros alótropos del carbono. Entre ellos, el diamante, el grafito, el fullerenos y el nanotubo de carbono. En el diamante, cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro átomos vecinos, formado una estructura tridimensional. La distancia entre ellos es de 0.154 nm. El diamante es un material transparente, tiene una alta dureza, es un aislante eléctrico y tiene una alta conductividad térmica.

Fig. 14.- *El diamante.*

El grafito es un apilamiento de capas de grafeno que se mantienen juntas por una fuerza de atracción muy débil conocida como fuerza de van der Walls. Cuando se aplica presión lateral sobre este material, las capas de grafeno se deslizan entre sí, y eventualmente se separan en capas de grafeno individuales. Debido esta propiedad el grafito se usa como lubricante sólido. Tiene una alta conducción eléctrica en la dirección paralela.

Fig. 15 *El grafito es un apilamiento de capas de grafeno.*

Los nanotubos de carbono son capas de grafeno enrollados. Los diámetros pueden variar entre 1nm a varios nanómetros y se pueden fabricar con longitudes de algunos micrómetros. Tienen una altísima resistencia mecánica. Su conductancia eléctrica puede variar dependiendo de la dirección de enrollamiento. Fueron descubiertos por Ajina en 1991.

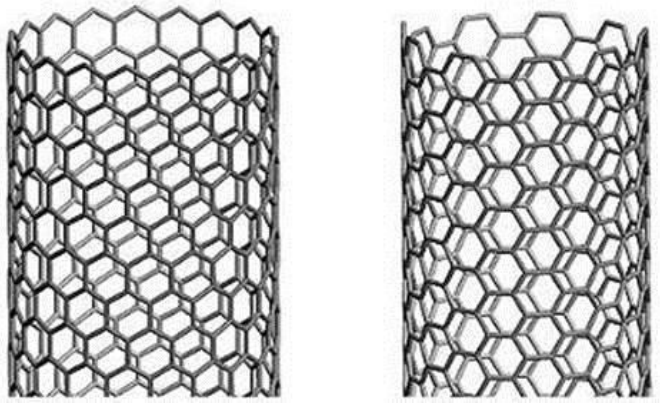


Fig. 16.- *Nanotubos de carbono de una sola capa.*

2.6 Grafeno

Aunque los fundamentos físicos que describen las propiedades del grafeno son conocidos desde hace varios años, hasta el año 2004 este material fue considerado sólo de interés académico. Siempre se pensó que era demasiado inestable para poder aislarse. Entre las propiedades más destacadas del grafeno son las siguientes.

Es el material más delgado porque tiene el espesor de un átomo de carbono. Tiene una gran área específica, aproximadamente 2,700 m2/g, el cristal es con mayor elasticidad hasta un 20% sin quebrarse, tiene mayor relación entre la resistencia/peso, una mayor dureza, su conductividad térmica es elevada a comparación del cobre y el aluminio, soporta la densidad de la corriente en comparación del cobre e impermeable a los gases.

El grafeno puede llegar a tener una transparencia de 90% y una resistencia eléctrica suficientemente baja para ser usado como electrodo transparente. Este tipo de materiales se usan en las pantallas táctiles. Su alta relación superficie/volumen lo hacen suficientemente sensible para detectar la presencia de una sola molécula extraña en su superficie.

Por esta propiedad el grafeno se ve como un elemento clave para una nueva generación de sensores de gas, compuestos orgánicos volátiles o biomoleculas. Cuando el grafeno se fabrica con alta pureza y monocristalino, se espera que tenga una respuesta eléctrica muy rápida lo que permitiría usarlo como transistores con velocidades de interrupción superiores a los de los semiconductores usuales.

2.7 Técnicas para la fabricación de Grafeno

El grafeno está dentro del grupo de nanomateriales, para obtenerlo se emplean técnicas conocidas como nanotecnología. Este método de fabricación consiste en la manipulación de la materia a escala atómica o molecular para crear nuevos materiales y procesos Existen tres tipos de técnicas para la fabricación del grafeno que se explican brevemente.

El primer grupo es el conocido como el de reducción del tamaño, ya que la idea de esta técnica es parte de un material de mayor tamaño e ir reduciéndolo poco a poco, de manera que vaya de materiales de tamaño macro o tamaño nano. El segundo grupo es el conocido como el de crecimiento, ya que estos parten de una estructura molecular manométrica.

2.7.1 Top Down

El método de exfoliación mecánica consiste en coger una cinta adhesiva pasarla por el grafito, y luego con sucesivas pasadas se va eliminando parte de ese grafito, obteniendo tras varias rondas capas de grafeno de espesores pequeños. Éste método es práctico y económico, pero tiene como desventajas que se trata de un método lento ya que hay que realizar varias pasadas para ir reduciéndolo.

Debido a esto tampoco tiene un rendimiento muy bueno ya que no es un procedimiento con el que se obtenga grafeno en grandes cantidades. Recientemente se han realizado estudios en los cuales se utilizaban fuerzas electrostáticas que ayudan a la exfoliación de manera que se controle la cantidad de grafeno que se obtiene del grafito.

2.7.2 Bottom Up

El CVD, Chemical Vapor Deposition es otro de los métodos empleados actualmente, el proceso que sigue es el siguiente: en una cámara se coloca una capa de un metal catalítico, que posteriormente se calienta para juntarlo con gas de un hidrocarburo. Tras esto se descompone el gas quedando libre los átomos Con este proceso se pueden obtener mayores cantidades de grafeno que con otros métodos pero aun así su realización es de mayor coste.

Se obtiene así grafeno con una buena calidad estructural, no se pueden aplicar en componentes electrónicos sin que previamente se haya sustituido el sustrato metálico por otro aislante. Además de estas propiedades permite alterar las láminas sustituyendo átomos introduciendo otros gases durante el crecimiento y teniendo un mayor rendimiento.

También se ha estudiado mucho la obtención de óxido de grafeno GO, que consiste en realizar una fuerte oxidación del grafito a través del método de Hummers, creándose láminas que se tienden a colocar en las posiciones limítrofes del plano haciendo que las fuerzas interplanares sean más débiles posibilitando la separación de las diferentes capas aplicando ultrasonidos.

El principal inconveniente de esta técnica es que tras realizar el proceso explicado anteriormente hay que reducir el óxido de grafeno para poder obtener grafeno debido a que pierde parte de su conductividad, realizando esta reducción se consigue recuperar del orden de 3 veces la conductividad de GO, pero aun así esta propiedad no es igual que si se obtuviera el grafeno por diferentes métodos.

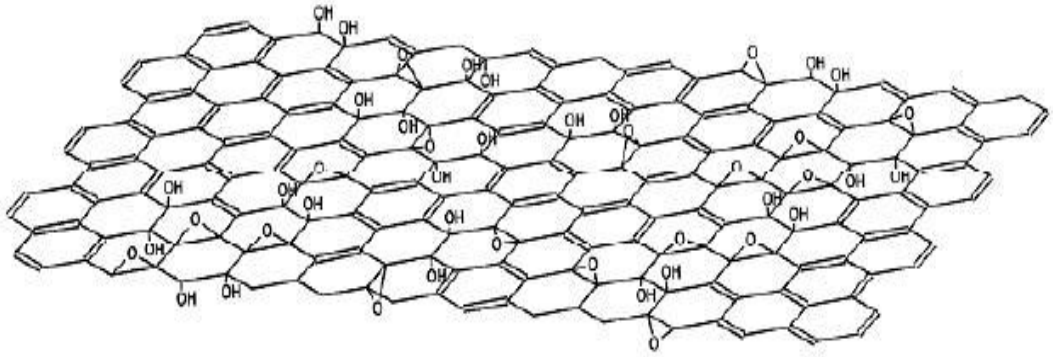


Fig.17.- *Estructura de una lámina monocapa de óxido de grafeno.*

Otro método que se ha empleado es el crecimiento epitaxial directo de grafeno sobre un substrato aislante, en este método se calientan los sólidos de carburo de silicio para que se produzca la grafitización de parte de la lámina superior. Se obtiene grafeno con una gran calidad estructural; sin embargo, este proceso tiene como principal desventaja la dificultad de controlar el número de láminas, además de recrear las condiciones en las que se debe realizar el ensayo.

2.7.3 Top Down

El último de los métodos empleados para la obtención de grafeno es la exfoliación química, este método se estudiará en este proyecto, que consiste en el uso de otros compuestos químicos para que éstos se intercalen en las láminas de grafito, facilitando así la separación de las mismas produciendo láminas de grafeno. Este método resulta adecuado porque se obtienen láminas de grafeno de gran calidad.

2.8 Aplicaciones del grafeno

En el campo de la informática el grafeno se utilizara para construir los transistores y así permitir desarrollar ordenadores más rápidos, esto es debido a que es un material que es buen conductor y además mantiene sus propiedades constantes con la temperatura. Relacionado con esta aplicación también se han logrado realizar chips ultra delgados usando para ello películas de nitruro de boro y de grafeno de un solo átomo de espesor, en lugar de usar los sustratos de silicio.

Esto permite conseguir chips de apenas unos pocos átomos de espesor. Aun así se sigue investigando en este campo ya que todavía no se ha conseguido introducir un semiconductor de manera satisfactoria, una vez que esto se logre se podrán producir chips de un átomo de espesor. El grafeno tiene otras propiedades en el mundo de la electrónica.

Se han desarrollado ya las primeras pantallas de grafeno táctiles, esto posibilitaría en los próximos años la creación de pantallas táctiles con una vida útil muy mayor, además de ser éstas flexibles y menos costosas. En electrónica se está empezando a usar para fabricar tintas conductoras que pueden ser utilizadas para imprimir antenas de identificación por frecuencia.

En el sector aeronáutico, se están desarrollando estudios en la Universidad de Princeton para el desarrollo de pequeñas hojas de grafeno que añadidas al combustible de los aviones supersónicos permiten mejorar la eficiencia del avión, haciendo que éste pueda ir más rápido y consumir menos; además se mejora la contaminación ambiental.

En el sector energético se está buscando su utilidad en relación al almacenamiento de la energía, esto supondría una mejora en las energías renovables ya que se podría almacenar la energía durante momentos en los que haya exceso de ella, para poder usarla cuando sea necesaria. Además, de para almacenar energía se está comprobando que mejora la eficiencia de las células solares.

En la Universidad de Florida se ha logrado obtener un mejor rendimiento en la conversión de la luz del Sol en electricidad en las celdas fotovoltaicas basadas en grafeno, esto se debe a la propiedad conductora del grafeno que además se ha dopado con otro compuesto. Y al hacer el dopaje la propiedad es de mejor calidad para la conversión de la luz.

Relacionado con la propiedad óptica del grafeno se está estudiando la posibilidad de aplicar este material a sistemas de comunicación ópticas. La idea es aplicar este material a estos sistemas para solventar el problema de la velocidad que habitualmente presentan, ya que los electrones del grafeno presentan una velocidad muy elevada.

3. Desarrollo

3.1 Materiales

Los materiales empleados en este trabajo para la obtención de grafeno han sido el grafito, los surfactantes que serían previamente los jabones que utilizamos en casa, y con un equipo mecánico que comúnmente se le llama licuadora y los diferentes equipos para obtener una mezcla homogénea así mismo con el polímero P3HT para el dopaje de las celdas solares orgánicas.

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante, los fulerenos, los nanotubos y el grafeno. A presión atmosférica y temperatura ambiente es más estable el grafito que el diamante, sin embargo la descomposición del diamante es tan extremadamente lenta que sólo es apreciable a escala geológica. El grafito empleado tenía un tamaño de 500 a 600 µm de espesor.

3.2 Surfactantes

1. Dodecilsulfato sódico (SDS o NaDS).	3.- Metil- 2 - pirrolidinona : NMP.
2.- duodecil bencen suofonato (SDBS).	4.- N,N-Dimetilacetamida (DMA).

Se han empleado en este proyecto 4 surfactantes, dos de los cuales venían en estado líquido, el DMA y el NMP, de manera que ya estaban preparados para su uso. Sin embargo, el SDS y el SDBS, el fabricante los proporcionaba en polvo por lo que para preparar la muestra para el equipo sónico había que preparar la disolución de estos en agua desionizada.

Para preparar la disolución del surfactante es necesario establecer la concentración que se quiere tener. Si se desea tener una disolución de 5 mg/ml de SDS, y queremos preparar 1 litro de dicha disolución se va a necesitar añadir 5 g de SDS en polvo. Estos pesos indicados se realizan en la balanza para tener una precisión.

$$1\,l = 1000ml$$

$$C = \frac{m}{v}$$

$$\frac{5mg}{ml} = \frac{m}{1000\,ml}$$

$$m = 5\,\frac{mg}{ml} * 1000\,ml = 5000\,ml = 5g$$

Una vez que se han añadido las cantidad de agua y de surfactante adecuadas se ponen el baño ultrasónico por el tiempo de 5 minutos para que la disolución se homogenice y para que esta solución pueda ocuparse en el equipo mecánico, en estado líquido ya que al tener grumos por el grafito puede tener alteraciones en la experimentación.

3.3 Equipos

Los equipos utilizados son para tener una medición exacta para que los resultados sean precisos. Para efectuar actividades de control de calidad con dispositivos como las pipetas, para preparar mezclas de componentes en proporciones predefinidas y para determinar densidades o pesos específicos ya que por las cantidades el resultado es alterado.

3.3.1 Balanza

Para obtener las muestras de grafeno se preparan las muestras de grafito, antes del baño ultrasónico, el grafito que se quiere exfoliarlo mecánicamente a partir del cual se va a obtener el grafeno. En este caso se ha querido mantener en todas las muestras una concentración de 5 mg de grafito por cada 10 ml de la disolución de surfactante.

Para pesar el grafito se ha usado una balanza analítica de precisión, ya que se requiere una precisión elevada debido a que la masa que se quiere pesar es muy baja. Como es de precisión las condiciones ambientales son un factor clave para su funcionamiento, así por ejemplo, la humedad y la temperatura pueden llegar a dificultar la realización de la medida, tardando mucho tiempo la balanza en estabilizarse.

Fig.18.- *Balanza analítica de precisión. METLER TOLEDO XS205*

3.3.2 Baño de ultrasonidos

La principal ventaja es que con el baño de ultrasonidos se pueden realizar más muestras a la vez, mientras que en el caso del sónico el proceso se tiene que realizar de uno en uno. El inconveniente más destacado de realizar la exfoliación con este equipo es que al ser más grande, la disolución se puede mover, y además la cantidad de grafeno exfoliado depende mucho de la posición donde se sitúe la muestra.

Después de pesar en la balanza analítica los solventes se le agregan los 10 ml de agua desionizada. Para que las muestras puedan ser homogéneas se pone en el ultrasónico por 5 minutos, para luego proceder con el aparato mecánico por el procedimiento de una hora con diferentes intervalos y seguir con el proceso requerido.

Fig.19.- *Del interior del baño de ultrasonidos. BRANSON 5510.*

3.3.3 Equipo Mecánico en Medio Líquido

A continuación se procede a exfoliar el grafito para obtener grafeno, para ello se introduce la muestra en un aparato mecánico en medio líquido, donde se regulan los parámetros con una rotación de 3 intervalos, con una máxima potencia de 1492 w suspendiendo cada minuto y pasándolo al baño de hielo por un minuto. La potencia del equipo mecánico depende de las cantidades liquidas de surfactantes y el grafito.

En el proceso al terminar el primer minuto suspendido el equipo mecánico se destapa y se pasa al baño de hielo por el tiempo de un minuto, siendo medido en un cronometro, será por un tiempo de 60 minutos. Terminado el proceso de exfoliación mecánica en medio líquido se obtiene el grafeno mezclado con los surfactantes de manera que es necesario pasar la muestra por un proceso centrifugado para separar uno de otro.

Fig.20. - *Equipo Mecánico en Estado Líquido. Marca Oster.*

3.3.4 Centrifuga

Una vez que se ha exfoliado el grafeno por el equipo mecánico, lo que queda es una mezcla de grafeno exfoliado y grafito que no se ha podido exfoliar de manera que para poder medir el grafeno es necesaria la separación del grafeno y el grafito, para ello se emplea la centrifuga. Con ella lo que se consigue es separar el grafeno más fino, que se queda en la parte alta de la disolución, mientras que el grafito que no se ha exfoliado se deposita por su mayor peso en el fondo del tubo.

Con este equipo se pueden regular parámetros de tiempo de centrifugado, o la velocidad a la que se centrifuga entre otros, de manera que se pueda optimizar el proceso. Este proceso en el cual se separa el líquido de los solido de diferente densidad por medio de una fuerza giratoria, para la caracterización del grafeno son 4000 rpm por el tiempo de 30 minutos para u-vis y para la caracterización de Raman son 6000 rpm por el tiempo de 45 minutos.

Fig.21.- *Centrífuga.*

3.4 Descripción del procedimiento

Para la obtención de grafeno se basa en un equipo mecánico con diferentes revoluciones, antes de ello hay que preparar la balanza con las muestras, tener siempre en cuenta que en tener una buena precisión con respecto al tiempo, y tiene que tener una exactitud para que el proceso tenga un resultado favorable, si algo de eso varia el proceso hay que repetirlo.

3.4.1 Obtención de grafeno mediante exfoliación de grafito

El proceso seguido para obtener el grafeno y medir su absorbancia está formado las siguientes etapas: Lo primero de todo es preparar la muestra, para ello hay que coger las láminas de grafito y pesar la cantidad deseada, una vez pesado se añade el volumen de disolución del surfactante de tal manera que se mantenga la concentración que se ha querido tener en todo momento, una concentración de 5 mg de grafito por cada 10 ml de disolución.

A continuación se procede a exfoliar el grafito para obtener grafeno, para ello se introduce la muestra en el equipo mecánico donde se regulan los parámetros. Terminado el proceso del equipo mecánico se obtiene el grafeno mezclado con el grafito, es necesario pasar la muestra por un proceso de centrifugado para separar uno de otro. Se introduce la muestra en la centrífuga y se ajustan las condiciones de tiempo y velocidad, de esta manera se puede coger el grafeno.

Una vez que se ha sacado la muestra de la centrífuga se coge con una pipeta una pequeña cantidad de la parte superior del tubo, donde se encuentra el grafeno, y se procede a medir su absorbancia con el espectrofotómetro para ello hay que hacer previamente una medida de la absorbancia del blanco de la disolución del surfactante empleado. Tras medir la absorbancia el proceso de preparar y medir el grafeno se ha completado.

3.4.2 Preparación de muestras para AFM

Para utilizar el AFM hay que preparar las muestras, para ello existen diferentes procedimientos. Se prepara una disolución de 20 µL de APS y 10 ml de agua desionizada. La mezcla anterior se agita durante 30 minutos. Mientras que la disolución se está agitando, hay que exfoliar la mica con celo dos veces por cada cara. La mica es una lámina sobre la que se coloca el grafeno a la hora de verlo en el microscopio.

La idea de exfoliar la mica es para evitar las posibles impurezas que pueda haber en la superficie. La mica una vez exfoliada se sumerge durante 20 a 25 minutos en la disolución de manera que esta mezcla se adhiera por ambas caras de la mica. Pasado este tiempo, se saca la mica y se baña con 2 o 3 chorretones de isopropanol. Tras esto, se lava 3 o 4 veces con agua desionizada. Por último, hay que secar la mica con nitrógeno.

3.5 Métodos de caracterización

Espectrofotometría de UV-Visible.- la caracterización es el proceso es medir la absorbancia del grafeno que se ha obtenido. Es interesante medir la absorbancia que tiene el grafeno debido a que esta medida es proporcional a la cantidad de grafeno, con lo cual da una idea de la cantidad de grafeno que se conseguido. Para medir la absorbancia se han usado dos espectrofotómetros, el primero de ellos permite un rango de longitudes de onda mayor que el segundo.

El primero ofrece más facilidades como por ejemplo a la hora de medir el blanco de la muestra, que en este caso da los valores ya referidos al surfactante mientras que con el segundo hay que restárselo manualmente. La medición se realizó en un equipo Espectrofotómetro GENESYS 10S. Se colocó como línea base un substrato de vidrio trasparente para cada una de las mediciones transmitancia y absorbancia, los parámetros de medición fueron en el rango de 190nm a 1100nm.

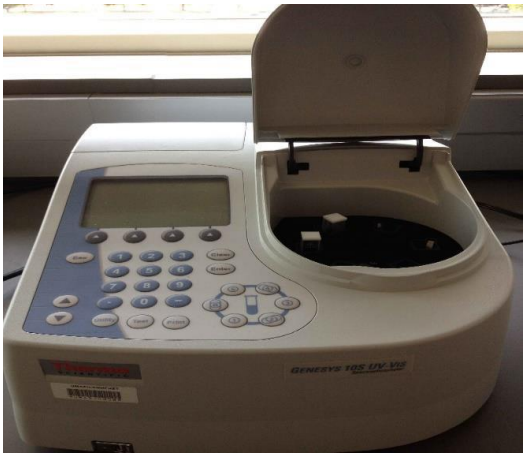


Fig.22.- *Espectrofotómetro ultravioleta-visible UV-VIS.GENESYS 10S.*

Equipo de medición de efecto Hall.- El sistema van der Pauw ECOPIA HMS 3000 es un equipo comercial apropiado para determinar las propiedades eléctricas de varios materiales, semiconductores y compuestos semiconductores (tipo-n y tipo-p). En las características, el sistema es capaz de determinar las propiedades eléctricas como resistividad en un rango desde 10^{-4} W-cm y hasta 10^{7}W-cm.

Fig.23.- *Equipo de medición de efecto Hall.*

Difractómetro de Rayos X.- La técnica de difracción de rayos X es un aparato de barrido electromecánico determina las estructuras cristalinas características usando diversas radiaciones monocromáticas o para resolver el problema inverso, es decir, la identificación de sólidos cristalinos. Esto es fácil cuando se dispone de una colección de los espectros característicos de cada fase monocristalina.

4. Resultados y conclusiones

4.1 Resultados

Inicialmente se realizó una serie de ensayos con compuesto químico .Se cogió de entre los compuestos usados el NMP. Al principio se fueron tomando concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 1 mg/ml de grafito disueltas en 10 ml de NMP. Estas muestras se metieron en el equipo mecánico en medio líquido rotación de 3 intervalos, con una potencia de 1492 w durante 60 minutos.

Así con la rotación se va rompiendo las hojas de grafito, el NMP se usa para potenciar este efecto, y así obtener capas de grafeno monoatómicas o diatómicas. El NMP es un surfactante, que tiene como principal característica que es un tenso activó, es decir, se mete entre las capas de grafito y favorece así su dispersión, consiguiendo así un mejor aprovechamiento.

Una vez que se ha terminado de licuar, se procede a la centrifugado durante 4000 rpm por el tiempo de 30 minutos para u-vis y para la caracterización de Raman son 6000 rpm por el tiempo de 45 minutos, con la idea de que las capas finas y las que menos pesan se queden flotando; mientras que las láminas que no se han separado bien se depositan en el fondo, con esto se mide la cantidad del grafeno.

Tras el centrifugado se cogen 7 mL del tubo de centrífuga donde se encuentra el NMP con el grafeno y los restos de grafito. En este proceso se debe poner especial atención ya que se han de coger los 7 mL de la parte superior de la suspensión con cuidado de no remover el fondo para evitar que se coja grafito que falsea la medida.

Una vez cogidos los 7 mL se procede a medir la absorbancia del grafeno obtenido, para así poder obtener la concentración de éste. Para este proceso se acude al equipo de espectrofotometría uv-vis. Para medir las muestras previamente hay introducir la longitud de onda correcta, en este caso es 660 nm. Una vez se tiene la longitud de onda adecuada hay que hacer un blanco, esto es una medida de la absorbancia del surfactante empleado, en este caso se hace el blanco del NMP.

La medida del NMP se realiza para poder después quitar ese valor a la medida de la absorbancia obtenida en las muestras de grafeno, y así conseguir la medida real. Una vez hecho el blanco se procede a la medida de la absorbancia de las muestras de grafeno, cada una de ellas con distinta concentración. En las muestras las medidas tenían una variación.

Se repitió en varias ocasiones este proceso, pero se obtenían resultados diferentes, entonces se vio que en el equipo mecánico en estado líquido si la tapa no se destapaba afectaba a la cantidad de grafeno obtenido. Debido a este problema que se planteó inicialmente y al hecho de tener un cronometro y ser exactos con el proceso de un minuto sobre el helo y un minuto en la revoluciones de la licuadora.

Para evaluar las el tiempo de destapar la tapa de la licuadora se prepararon muestras con la misma concentración para así poder apreciar las diferencias entre una tiempo y otro. La concentración que se usó fue de 0.5 mg/mL de grafito disueltos en 10 mL de NMP. Como no se trataba de un ensayo para intentar obtener más cantidad de grafeno.

Sino de comprobar cuáles son las posiciones más favorables, se introdujeron las muestras durante 60 minutos en el equipo mecánico destapando con el tiempo de 0.5, 1.0, 1.5, completando un tiempo de 30 minutos que se habían puesto en los ensayos iniciales. Para estas condiciones se midieron ocho muestras, como ya se ha dicho de 5 mg cada una aproximadamente, siendo estos pesos los siguientes:

NUMERO DE MUESTRA	Pesos (mg)
1	4.95
2	4.93
3	4.91
4	4.94
5	5.11
6	4.94
7	5.01

***Tabla 1**.- Pesos de muestras DE 0.5 mg/ml en NMP.*

Como se puede ver las variaciones que se han permitido son mínimas con la intención de reducir al máximo la variación de unas muestras respecto a otras y así evitar que los diferentes pesos sean factores que alteren los resultados de las posiciones. Así, se realizaron tres tandas con 10 medidas cada una, y para las 8 muestras, obteniéndose los siguientes resultados.

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.3179	0.0934	0.2193	0.4843	0.3550	0.056	0.3568	0.1598
2	0.3165	0.0914	0.2189	0.4835	0.3321	0.0558	0.3588	0.1595
3	0.3159	0.0901	0.2172	0.483	0.3293	0.0556	0.3551	0.1581
4	0.3156	0.0916	0.2169	0.4833	0.3289	0.0553	0.3538	0.1577
5	0.3162	0.0907	0.2166	0.4833	0.3286	0.0554	0.3526	0.1574
6	0.3154	0.0909	0.2166	0.4829	0.3283	0.0551	0.3515	0.1574
7	0.3138	0.0908	0.2172	0.4821	0.3282	0.0550	0.3508	0.1573
8	0.3138	0.0907	0.2194	0.4826	0.3278	0.0549	0.3503	0.1575
9	0.3145	0.0906	0.2198	0.4830	0.3276	0.0549	0.3499	0.1571
10	0.3144	0.0907	0.2192	0.4828	0.3273	0.0549	0.3499	0.1564
MEDIAS	0.3154	0.09109	0.21811	0.48308	0.32931	0.05529	0.35295	0.15782

Tabla 2: *Resultados de las absorbancias medidas en la primera serie de muestras.*

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.4149	0.2412	0.2193	0.4843	0.3550	0.056	0.3568	0.1598
2	0.4103	0.2327	0.2189	0.4835	0.3321	0.0558	0.3588	0.1595
3	0.4094	0.2316	0.2172	0.483	0.3293	0.0556	0.3551	0.1581
4	0.4089	0.2318	0.2169	0.4833	0.3289	0.0553	0.3538	0.1577
5	0.4079	0.2318	0.2166	0.4833	0.3286	0.0554	0.3526	0.1574
6	0.4076	0.2321	0.2166	0.4829	0.3283	0.0551	0.3515	0.1574
7	0.4072	0.2329	0.2167	0.4821	0.3282	0.0550	0.3508	0.1573
8	0.4067	0.2334	0.2194	0.4826	0.3278	0.0549	0.3503	0.1575
9	0.4067	0.2339	0.2198	0.4830	0.3276	0.0549	0.3499	0.1571
10	0.4066	0.2344	0.2192	0.4828	0.3273	0.0549	0.3499	0.1564
MEDIAS	0.40862	0.23356	0.21811	0.48308	0.32931	0.05529	0.35295	0.15782

Tabla 3: *Resultados de las absorbancias medidas en la segunda serie de muestras.*

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.2615	0.3347	0.3357	0.1950	0.4509	0.1108	0.1597	0.2086
2	0.2496	0.3333	0.3367	0.1886	0.4457	0.1100	0.1593	0.2081
3	0.2491	0.3326	0.3351	0.1879	0.4416	0.1102	0.1594	0.2081
4	0.2486	0.3319	0.3346	0.1878	0.4335	0.1101	0.1591	0.2077
5	0.2489	0.3317	0.3350	0.1875	0.4287	0.1098	0.1595	0.2074
6	0.2487	0.3316	0.3347	0.1873	0.4255	0.1097	0.1593	0.2074
7	0.2481	0.3315	0.3350	0.1872	0.4235	0.1907	0.159	0.2075
8	0.2477	0.3315	o.3347	0.1871	0.4219	0.1095	0.1591	0.2075
9	0.2473	0.3315	0.3351	0.1874	0.4231	0.1096	0.1594	0.2073
10	0.2483	0.3312	0.3349	0.1872	0.4232	0.1094	0.1591	0.2076
MEDIAS	0.24978	0.33215	0.33515	0.1883	0.43146	0.11768	0.15929	0.20772

Tabla 4: *Resultados de las absorbancias medidas en la tercera serie de muestras.*

Como se puede apreciar en las tablas anteriores hay medidas dentro de una misma posición que salen muy dispares, esto se puede deber posiblemente a que no se haya agitado la muestra entre una prueba y otra esto hace que el grafeno se deposite, y por tanto varíen las medidas. Tras este ensayo que se realizó se seleccionaron las posiciones que se obtienen algunos resultados.

También mirando las posiciones donde se daba una mayor repetitividad en las medidas, por ello se escogieron las posiciones: 1, 3, 6 y 8. Partiendo ya de estas ideas se realizaron posteriormente, para estas posiciones, varias muestras todas ellas con 5 mg de grafito y 10 mL de NMP, pero en este caso se dejaron 60 minutos en el equipo mecánico por medio líquido.

	1.1	3.1	6.1	8.1
Pesos	5.02	5.05	5.05	5.03
1	0.5328	0.4680	0.0752	0.8029
2	0.5320	0.4669	0.0756	0.8018
3	0.5314	0.4664	0.0749	0.8007
4	0.5308	0.4655	0.0745	0.7991
5	0.5308	0.4652	0.0743	0.7993
	0.5316	0.4664	0.0749	0.8008

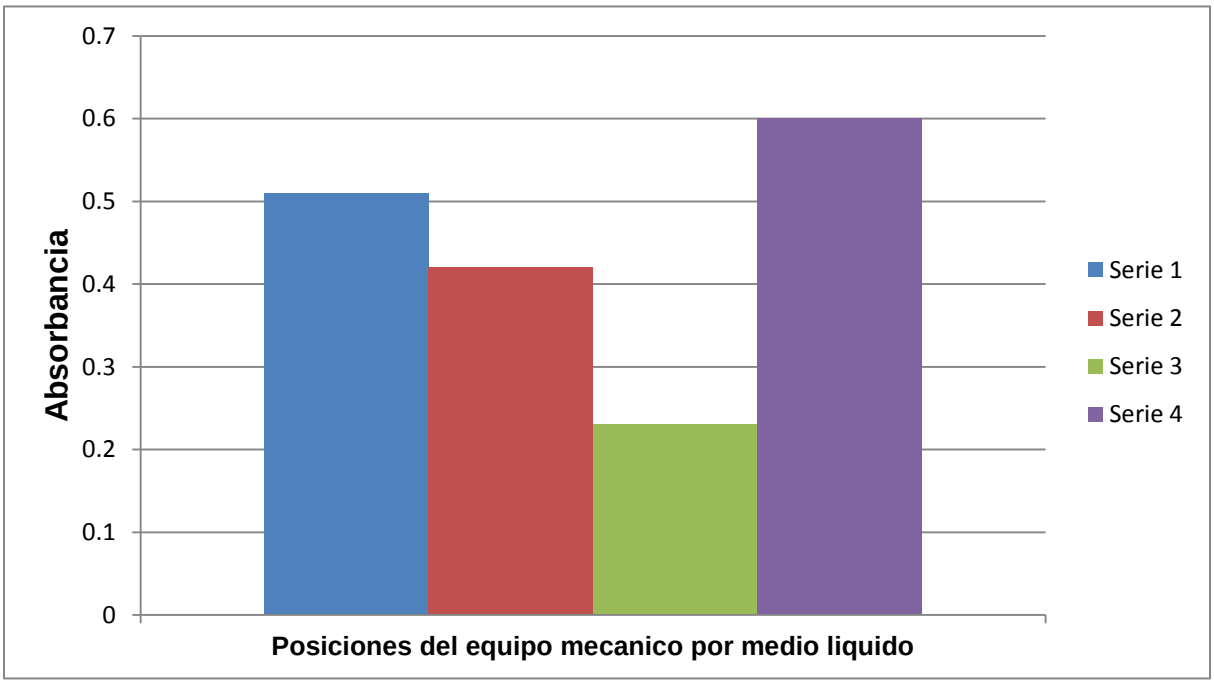
Tabla 5.- *Pesos y absorbancias de las muestras de 0,5 mg/mL de NMP, para las posiciones 1,2, 6 y 8.*

	1.2	3.3	6.2	8.2
Pesos	5.00	4.98	5.07	4.96
1	0.6449	0.4522	0.3586	0.6839
2	0.6422	0.4516	0.3580	0.6820
3	0.6401	0.4510	0.3571	0.6801
4	0.6380	0.4503	0.3565	0.6783
5	0.6371	0.4503	0.3561	0.6768
	0.6405	0.4511	0.3573	0.6802

Tabla 6: *Pesos y absorbancias de las muestras de 0,5 mg/mL de NMP, para las posiciones 1, 2,6 y 8.* (Segunda ronda).

	1.2	3.2	6.2	8.2
Pesos	5.11	5.10	5.04	4.93
1	0.4961	0.5172	0.4254	0.4373
2	0.4929	0.5148	0.4252	0.4368
3	0.4990	0.5121	0.4244	0.4363
4	0.4944	0.5103	0.4238	0.4358
5	0.4943	0.5089	0.4235	0.4350
	0.4943	0.5127	0.4245	0.4362

Tabla 7: *Pesos y absorbancias de las muestras de 0,5 mg/mL de NMP, para las posiciones 1, 2,6 y 8. (Tercera ronda).*



Gráfica 1: *Comparación de los valores medios de las absorbancias en función de la posición en el equipo mecánico por medio líquido.*

Como parece lógico se obtienen en general valores más elevados, ya que se ha dejado más tiempo en el baño permitiendo así que puedan romperse más láminas de grafito. Cabe destacar que aún en estas posiciones que se han elegido como mejores respecto de otras siguen teniendo valores dispersos de unas muestras a otras, aunque claro está que ésta es menor que para otros puestos.

Otro detalle que resaltar de los resultados son las columnas de la primera tabla que están en colores diferentes, estos valores están así debido a que las medidas han sido consideradas anómalas ya que salen valores muy elevados o muy bajos según la posición. La causa más probable para estos resultados haya sido, en el caso del valor más bajo que no se haya agitado la probeta con la muestra.

Debido a esto el grafeno se ha depositado en el fondo y por ello se obtiene menos cantidad de la que realmente habría; y para el valor más elevado el fallo cometido ha sido que al coger los 7 mL de la muestra se haya cogido algo de grafito, que no se haya separado, del fondo del tubo de centrífuga, haciendo que la medida sea mucho más elevada.

Tras obtener estos resultados de los ensayos realizados se continuó con el estudio de diferentes compuestos usados para obtener grafeno. Se partió de la idea de probar si el empleo de otros compuestos potenciaban el efecto del surfactante, para ello se pensó en usar SDBS y agua: Con una concentración de 1 mg/mL. Se añaden 20 mL de SDBS en un matraz de 100 mL y el resto se rellena con agua desionizada.

Disolución 2: Con una concentración de 0.5 mg/mL. Se añaden 10 mL de SDBS en un matraz de 100 mL y el resto se rellena con agua desionizada. SDBS con Acetona: Disolución 3: Con SDBS en una concentración de 1 mg/mL y Acetona en un 20%. Se añaden 20 mL de SDBS en un matraz de 100 mL, luego se añade 20 mL de Acetona y el resto se llena con agua desionizada.

Disolución 4: Con SDBS en una concentración de 0.5 mg/mL y Acetona en un 10%. Se añaden 10 mL de SDBS en un matraz de 100 mL, luego se añade 10 mL de Acetona y el resto se llena con agua desionizada. Todo el proceso es medido por una balanza para no alterar el resultado para enseguida medir sobre la recta las debidas concentraciones.

Recta de concentraciones.

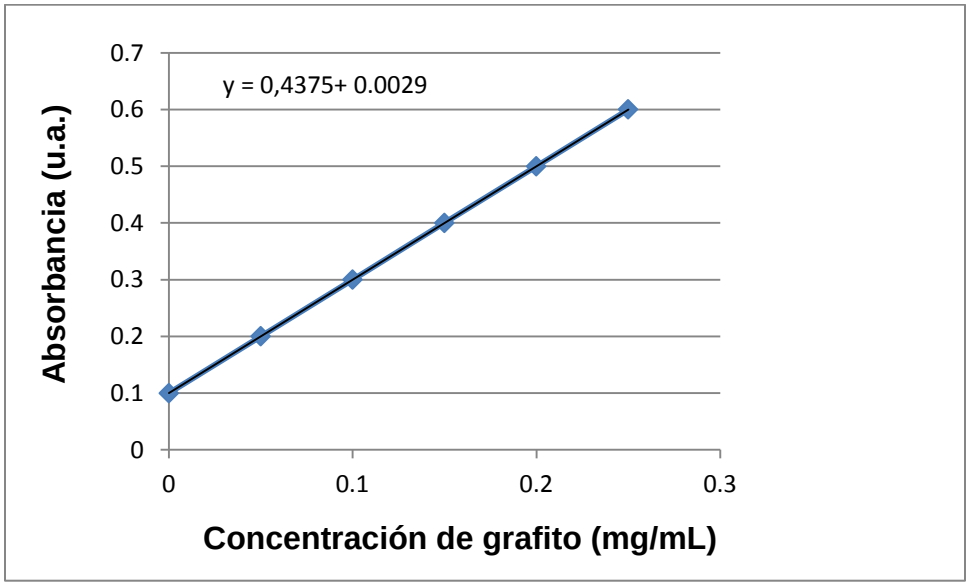
La recta de concentraciones sirve para representar la cantidad de grafeno que se ve para distintas diluciones respecto a la muestra inicial. Este proceso sirve principalmente para poder sacar la cantidad que se obtiene de grafeno. Ya que la absorbancia es una medida proporcional a la concentración, no realmente un valor de concentración aunque es una técnica muy adecuada de indicar la cantidad y de comparar distintas cantidades obtenidas.

El proceso que se ha seguido es muy sencillo, lo primero es preparar y medir una muestra, de grafeno de 0,5 mg/mL en solución acuosa de SDS 1 mg/mL. Una vez que se ha medido la absorbancia de la muestra inicial, se van haciendo sucesivas diluciones de ésta, para de esta manera poder obtener la recta de manera más exacta. En este caso los valores para los que se han medido y los resultados de estas medidas son:

PROPORCION DEL GRAFENO	**100%**	**80%**	**60%**	**50%**	**40%**	**30%**	**20%**	**10%**
Concentración de grafeno (mg/mL)	**0.5**	**0.4**	**0.3**	**0,25**	**0,2**	**0.15**	**0.1**	**0.05**
Blanco.	-0.013	-0.019	-0.011	-0.007	-0.011	-0.004	-0.013	-0.007
Medidas.	0.202	0.177	0.143	0.116	0.094	0.071	0.046	0.018
	0.218	0.179	0.144	0.122	0.095	0.068	0.045	0.019
	0.217	0.178	0.141	0.117	0.092	0.064	0.043	0.019
	0.218	0.178	0.143	0.117	0.093	0.065	0.044	0.019
Media.	0.21375	0.178	0.14275	0.118	0.0935	0.067	0.0445	0.01845

Tabla8.- *Valores de las absorbancias para distintas diluciones respecto la concentración inicial.*

Y la recta de las absorbancias respecto a sus concentraciones queda de la siguiente forma y se va aumentando la absorción si la concentración del grafito se le agrega mayor cantidad y se obtiene un mayor porcentaje por las celdas solares para tener un rendimiento con los polímero P3HT se obtiene el resultado esperado por el equipo mecánico en estado líquido.



Gráfica 2.- *Representación de la recta para distintas concentraciones.*

La recta tiene una tendencia lineal como era de esperar. A partir de la pendiente de la misma se puede determinar el valor de α.Puesto que la pendiente de la recta 0,4375 es igual a α .b, siendo b el ancho de la cubeta de medida, que en nuestro caso era de 10 mm, es decir, 0,01 m, se calcula un valor de α de 43,75 mL.mg-1.m-1.

En los trabajos publicados el valor de α a partir de concentraciones de grafeno y no de grafito inicial es de aproximadamente 1400 mL.mg-1.m-1. Comparando nuestro valor obtenido de α para grafito con el de α para grafeno de la bibliografía, podemos determinar que el rendimiento de exfoliación del método es de aproximadamente el 3,13%. Por cada 100 mg de grafito inicial, se obtienen 3,13 mg de grafeno exfoliado en una primera etapa de exfoliación.

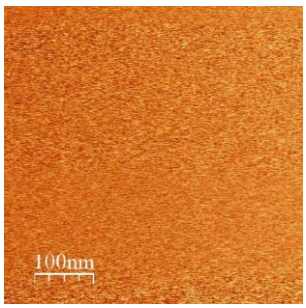


Figura 24.- *Imagen de la topografía de una muestra de mica tomada con el AFM.*

Esta es la imagen correspondiente a la topografía, como se puede ver la superficie se ve bastante homogénea en las tonalidades, lo cual es razonable porque no se ha añadido nada a la mica. La finalidad de haber tomado esta fotografía es que así se puede ver el contraste a medida que se vayan añadiendo compuestos a la mica.

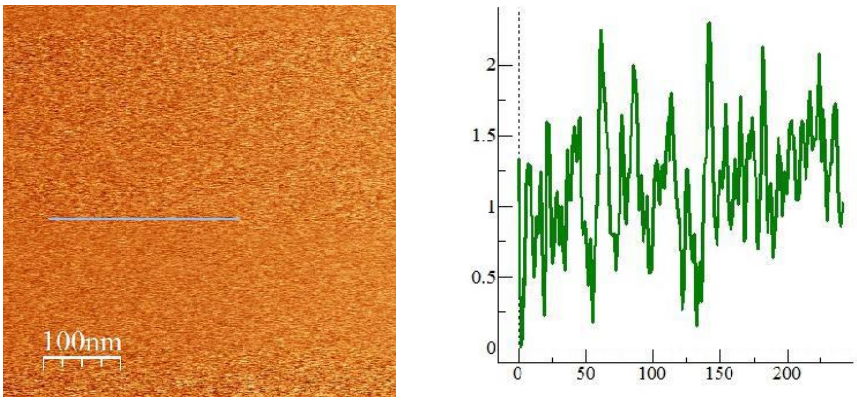


Figura 25.- *La imagen de la izquierda muestra la topografía de la muestra de mica y el gráfico de la derecha representa la altura de la zona donde se encuentra la línea blanca.*

Se ha extraído esta gráfica para ver cómo quedaría el perfil de la topografía para la zona correspondiente a la línea blanca de la imagen de la izquierda, en ella se puede ver que aunque tiene como mucho ruido, se mantiene más o menos en un rango de valores muy próximos, lo cual indica que no hay cambios de altura importantes debido a la existencia de algún otro material.

Para esta muestra en la que sólo hay mica no resulta interesante adjuntar una imagen de la fase ya que se no se vería ningún tipo de contraste como ocurre en este caso con la topografía. Tenemos un mejor resultado a la respuesta de la topografía que se le hace al TEM para luego elaborarlo en el efecto de Hall y saber la resistencia.

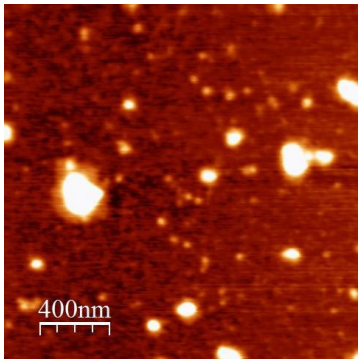


Figura 26.- *Imagen de la topografía de una muestra con mica, APS, y surfactante.*

Los surfactantes empleados para la exfoliación del grafito en el presente proyecto,

el SDBS y el SDS, han dado resultados similares a los que se han estudiado en otras ocasiones, el NMP y el DMA y que se encuentran detallados en la bibliografía. La ventaja del uso de los dos primeros es que resultan mucho más baratos para producción de grafeno a gran escala.

Para el caso del SDBS el mejor resultado se ha obtenido para una concentración de 0,7 mg/mL de surfactante en disolución acuosa con un 10% de etanol, mientras para el caso del SDS se ha visto que el óptimo se encontraba en la concentración de 1 mg/mL de surfactante en disolución acuosa con el dopaje del grafeno hay una mejor concentración.

Además de determinar el tipo y la concentración de surfactante idóneo para la exfoliación del grafito, ha sido importante la observación realizada respecto a la utilización del baño de ultrasonidos, en el cual la repetitividad de las medidas, aun estando las muestras muy juntas y sujetas para que no se muevan, es muy baja, por lo que se utilizó el baño de ultrasonidos de puntas que ofrecía una mayor seguridad en las medidas.

5 Referencias

[1] Zhiyong Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu, Jigang Wang ,China, Graphene doping of P3HT-PCBM photovoltaic devices, Institute of Optoelectronic Technology, p.p 1036–1039 , 2010.

[2] Vishal Shrotriya, Jianyong Ouyang, Ricky J. Tseng, Gang Li, Yang Yang , United States, Absorption spectra modification in poly 3-hexylthiophene methanofullerene blend thin films, University of California,p.p 138–143,2005.

[3] R. Bkakri, A. Sayari, E. Shalaan, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi ,A. Bouazizi, Egypt, Effects of the graphene doping level on the optical and electrical properties of ITO-P3HT Graphene-Au organic solar cells, Faculté des Sciences de Tunis, p.p 461-471, 2014.

[4] R. Bkakri, O.E. Kusmartseva, F.V. Kusmartsev, M. Song, A. Bouazizi, United Kingdom, Degree of phase separation effects on the charge transfer properties of P3HT- Graphene nanocomposites, Loughborough University , p.p 264-270, 2015.

[5] Jun Liu, Yuhua Xue, and Liming Dai, United States, Sulfated Graphene Oxide as a Hole-Extraction Layer in HighPerformance Polymer Solar Cells,Case Western Reserve University, p.p 1928-1933, 2012.

[6] Yi-Chun Lai, Bing-Shu Wu, Shu-Cheng Yu, Peichen Yu and Gou Chung Chi, Taiwan, Doping of Monolayer Graphene for Silicon based Schottky Junction Solar Cells, National Chiao Tung University, p.p 3299 – 4799, 2013.

[7] F. Brunetti, G. Ulisse, M. Dianetti,G. Susanna, G.Innaccone G. Fiori, O. Martin, D. Neumaier, Germany, Doped and textured graphene as electrode for organic solar cells, Institute for Nanoelectronics, p.p 27-30, 2015.

[8] Wee Shing Koh*,* Choon How Gan, Wee Kee Phua, Yuriy A. Akimov, and Ping Bai*,China,* The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective, National University, Kharkiv,, p.p 3370–3377, 2011.