

**UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA**

***CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES***

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS



***Materiales nanoestructurados de  $TiO_2$ -grafeno-macroциclos tetrapirr6licos para aplicaci3n en celdas solares***

Tesis que para obtener el Grado de Doctor EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS.

Presenta:

M en C. Carlos José Monte Arévalo

*Director de tesis: Dr. Celso Velásquez Ord3ñez*

Universidad de Guadalajara

CUVALLES

*Co-director: Dr. Miguel Ángel García Sánchez*

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

Junio 2016

Esta tesis fue realizada en el Centro de Investigación de Nanociencia y Nanotecnologías en el Laboratorio de Nanociencias (D-4) del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara.

### **Jurado**

Dr. Miguel Ángel García Sánchez (presidente)

*Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa*

Dr. Celso Velásquez Ordoñez (secretario)

Universidad de Guadalajara

Dra. Rosa Iris Yahel Quiroz Segoviano (vocal)

*Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa*

Dr. Marciano Sánchez Tizapa (vocal)

*Universidad de Guadalajara*

Dra. María Luisa Ojeda Martínez (vocal)

*Universidad de Guadalajara*

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que, directa o indirectamente han contribuido a hacer realidad este trabajo:

A mi familia por su apoyo brindado a lo largo de estos años.

A mis Directores de tesis, Dr. Celso Velásquez Ordóñez, Dr. Miguel Ángel García Sánchez, Dr. María Luisa Ojeda Martínez gracias por la orientación, ideas, consejos y por darme la oportunidad de trabajar con ustedes.

A Lic. María Milagros Martínez Palomar por el apoyo brindado.

Al Dr. Marciano Sánchez Tizapa por la orientación y conocimientos transmitidos en clase.

A la Dra. Rosa Iris Yahel Quiroz Segoviano por aceptar ser jurado en mi examen tesis doctoral.

En especial al Dr. Celso Velásquez Ordoñez por guiarme y transmitirme su conocimiento en estos años.

A PRODEP por el proyecto de la red de “Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados” al Cuerpo Académico de Ciencias de Nanomateriales y Materia Condensada UDG- C.A-583.

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México, por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de doctorado (No. Becario: 515922).**

## *Glosario de términos y siglas*

H <sub>2</sub> T( <i>p</i> -CN)PP	Tetra- <i>para</i> -cianofenil-porfirina
H <sub>2</sub> TPP	Tetrafenil porfirina libre
DSSC	Dye-sensitized solar cells
Ti(OR) <sub>4</sub>	Alcóxido de titanio
BET	Brunauer, Emmett y Teller
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
H <sub>2</sub>	Histéresis tipo 2
KBr	Bromuro de potasio
ATR	Attenuated total reflexión
Dip-coating	Inmersión
Spin-coating	Centrifugación
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
IPCE	Incident photon to current efficiency
CdTe	Teluro de cadmio
a-Si	Silicio amorfo
CIS	Seleniuro de indio y cobre
CIGS	Seleniuro de cobre-indio-galio
NREL	National renewable energy laboratory
eV	Electrón volts
I/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	yoduro/ión triyodo
S	Sensibilizador
S*	Molécula excitada
S <sup>+</sup>	Moléculas oxidadas
TCO	Óxido conductor transparente
e <sup>-</sup>	Electrón
S <sub>0</sub>	Estado basal
S <sub>1</sub>	Estado excitado
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Oxígeno singlete
TFD	Terapia fotodinámica
GPa	Giga pascales
Ω cm	Ohms centímetros
UV	Ultravioleta cercano
ħ	Constante de Planck
TPa	Tera pascales
q	Flujo de calor
ΔT	Gradiente de temperatura
K	Conductividad térmica
Ke	Conductividad térmica de los electrones
Kp	Conductividad térmica de los fonones
C <sub>p</sub>	Capacidad calorífica específica
CVD	Deposición química fase vapor
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite

top-down	De arriba hacia abajo
bottom-up	De abajo hacia arriba
M(OR) <sub>n</sub>	Alcóxidos metálicos
R	Grupo orgánico saturado
OR	Grupo alcoxi
Xerogel	Xero significa seco
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
-CN	Grupo ciano
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
rpm	Revoluciones por minuto
GMO4	Óxido de grafeno muestra 4
KI	Yoduro de potasio
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards
PSD	Distribuciones de tamaño de poro
A <sub>BET</sub>	Área de superficie específica BET
V <sub>T</sub>	Volumen total de poro
W <sub>0</sub>	Volumen total microporo
W	Ancho de poro
GO	Óxido de grafeno
RGO	Óxido de grafeno reducido
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
UV-vis	Ultravioleta visible
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
AFM	Microscopio de fuerza atómica
AM	Masa de aire

## *Índice de Figuras*

	<b>Pag</b>
1.1. Grupos de investigaciones en energía solar, tipo de celda y eficiencia de conversión.	10
1.2. Esquema del funcionamiento de una celda tipo Grätzel utilizando nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .	11
1.3. Diagrama de energía de una celda Grätzel y algunos de los procesos cinéticos que tienen lugar en dicha celda y sus respectivas escalas de tiempo.	12
1.4. Representación de celdas Grätzelt.	15
1.5. La familia de los macrociclos tetrapirrólicos.	18
1.6. (a) Estructura de la porfirina. (b) Porphirina tetrafenil con la posible sustitución en la posición orto, meta o para posiciones de los fenilos y (c) Tetra-paracianofenil-porfirina (H <sub>2</sub> T(p-CN)PP).	20
1.7. Arreglo cristalográfico de los poliedros de Ti-O <sub>6</sub> en los polimorfos de TiO <sub>2</sub> . En el centro de los poliedros se encuentra al átomo de Ti y en los vértices a los átomos de oxígeno. a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita d) Monoclínica.	24
1.8. Espectro de radiación solar.	25
1.9. Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno (blanco conducción y rosa es valencia).	26
1.10. Diagrama de bandas de energía para el grafeno.	27
1.11. Etapas del método sol-gel, y productos que se obtienen.	34
2.1. Dióxido de titanio mesoporoso, c) Dióxido de titanio sin proceso de inceneración.	40
2.2. (a) Aparato de dip-coating para la preparación de películas delgadas y (b) Solución de TiO <sub>2</sub> .	41
2.3. Nanopartículas de dióxido de titanio.	41
2.4. Proceso de preparación y filtrado de porfirinas c) tetrafenil porfirina libre (H <sub>2</sub> TPP).	42
2.5. Porphirina H <sub>2</sub> T(p-C≡N)PP.	43
2.6. Películas delgadas de óxido de grafeno. c) preparación de película por spin-coating.	43
2.7. a) Películas delgadas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> b) películas delgadmultiporosas	44

	funcionalizadas con porfirina.	
<b>2.8.</b>	a) Electrolito base agua y b) Electrolito base etilenglicol.	<b>45</b>
<b>2.9.</b>	a) Sellos plásticos de celdas. b,c) Prototipos de sellado con electrolito.	<b>45</b>
<b>2.10.</b>	Solución grafeno y porfirina.	<b>46</b>
<b>2.11.</b>	a) Películas gruesas de TiO <sub>2</sub> mesoporoso en vidrio. b,c) Películas gruesas de TiO <sub>2</sub> mesoporoso en plástico.	<b>47</b>
<b>2.12.</b>	Celdas solares con electrodo de película de TiO <sub>2</sub> gruesa siendo examinadas en luz solar.	<b>47</b>
<b>2.13.</b>	Prototipos de celdas solares DSSC con película gruesa de TiO <sub>2</sub> y contra electrodo de óxido de grafeno.	<b>48</b>
<b>2.14.</b>	Prototipos de celdas TiO <sub>2</sub> tipo Grätzel en vidrio.	<b>48</b>
<b>2.15.</b>	Prototipos de celdas DSSC con película gruesa de TiO <sub>2</sub> .	<b>49</b>
<b>2.16.</b>	Celdas TiO <sub>2</sub> tipo Grätzel con electrodo de TiO <sub>2</sub> mesoporoso y contra electrodo de óxido de grafeno.	<b>49</b>
<b>2.17.</b>	Electrodo de grafeno con porfirina H <sub>2</sub> TPP contraelectrodo de óxido de grafeno por spin-coating.	<b>50</b>
<b>2.18.</b>	Prototipos de celdas solares de películas delgadas selladas herméticamente.	<b>51</b>
<b>2.19.</b>	Mediciones eléctricas de celdas solares tipo Grätzel.	<b>51</b>
<b>3.1.</b>	Difracción Rayos X del grafito.	<b>53</b>
<b>3.2.</b>	Difractograma del óxido de grafeno.	<b>54</b>
<b>3.3.</b>	Modelo de la estructura del óxido de grafeno.	<b>54</b>
<b>3.4.</b>	TEM de óxido de grafeno. Se puede observar diferentes placas.	<b>55</b>
<b>3.5.</b>	AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. a) Topografía scan en 2D y 3D. b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D c) Escaneo por fase en 2D y 3D	<b>56</b>
<b>3.6.</b>	AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía scan en 2D y 3D (b) Escaneo topográfico en 2D y 3D. (c) Escaneo topográfico en 2D y 3D.	<b>57</b>
<b>3.7.</b>	AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. Topografía scan en 2D com filtro line fit.	<b>57</b>
<b>3.8.</b>	(a) Espectro Raman del grafito utilizado para la exfoliación del óxido de grafeno. (b) Espectro Raman de óxido de grafeno después de haber sido	<b>58</b>

exfoliado.	
<b>3.9.</b> Difractograma de dióxido de titanio en fase cristalina anatasa.	<b>59</b>
<b>3.10.</b> Se presenta el espectro Raman de la fase anatasa de TiO <sub>2</sub> .	<b>60</b>
<b>3.11.</b> Espectro Raman de la molécula H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	<b>61</b>
<b>3.12.</b> Espectro Raman de TiO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	<b>61</b>
<b>3.13.</b> AFM de la película de TiO <sub>2</sub> sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía scan en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica com filtro mean. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.	<b>62</b>
<b>3.14.</b> AFM de la película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía scan en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica com filtro mean fit. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.	<b>63</b>
<b>3.15.</b> AFM ampliada a la película de TiO <sub>2</sub> sobre sustrato de vidrio.	<b>64</b>
<b>3.16.</b> Ampliación de 871 nm de lado de cuadro de los mesoporos de las películas.	<b>65</b>
<b>3.17.</b> Microscopía AFM de la película de TiO <sub>2</sub> funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP con una concentración de 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M. (a) Topografía scan en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica com filtro mean. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.	<b>66</b>
<b>3.18.</b> (a) Espectros de emisión de película mesoporosa funcionalizada con tetrafenil porfirina 1.5 x 10 <sup>-3</sup> M con longitud de excitación de 360 nm. (b,c) Espectro de excitación película mesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 1.5 x 10 <sup>-3</sup> M; (d) Espectros de emisión película mesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M y (e,f) Espectros de excitación película mesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M. g) Emisión película mesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2,8 x 10 <sup>-6</sup> M. (h,i) Emisión película mesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-6</sup> M.	<b>67</b>
<b>3.19.</b> (a) UV-vis de óxido de grafeno. (b) UV-vis de grafeno con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP en concentraciones de 2.8 x 10 <sup>-6</sup> M. (c) 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M. (d) 1.5 x 10 <sup>-3</sup> M.	<b>71</b>
<b>3.20.</b> Espectros FTIR de (a) Únicamente GO, (b) Únicamente porfirina H <sub>2</sub> T(p-CN)PP, (c) GO-Porfirina H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-6</sup> M, (d) GO-porfirina H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M H <sub>2</sub> T(p-CN)PP, (e) GO- H <sub>2</sub> T(p-CN) PP porfirina 1.2 x 10 <sup>-3</sup> M.	<b>72</b>
<b>3.21.</b> Patrones de difracción de rayos X (a) óxido de grafeno. (b) H <sub>2</sub> T(p-CN)PP / GO material híbrido, con una solución 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M H <sub>2</sub> T(p-CN)PP. El gráfico del insertado corresponde al patrón de DRX de grafito precursor empleado para exfoliar las hojas de grafeno.	<b>73</b>

<b>3.22.</b>	Espectros de Fluorescencia (a) porfirina base libre H <sub>2</sub> T(P-CN)PP basado en acetona, (b) GO/porfirina (2.8 x 10 <sup>-4</sup> M solución de porfirina) excitada a una longitud de onda de 480 nm, y (c) GO/porfirina (2.8 x 10 <sup>-4</sup> M) excitada a una frecuencia de 370 nm, (d) Espectro de fluorescencia de la porfirina H <sub>2</sub> T(P-CN)PP.	<b>73</b>
<b>3.23.</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 76 K de: (a) Grafeno puro. (b) En GO después funcionalizado con 2.8 × 10 <sup>-4</sup> M de H <sub>2</sub> T(p-CN)PP. (c) GO después de funcionalizarse con 2.8 × 10 <sup>-6</sup> M H <sub>2</sub> T(p-CN)PP. (d) GO después de funcionalizarse con 1.5 × 10 <sup>-3</sup> M de H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	<b>76</b>
<b>3.24.</b>	Distribuciones de tamaño de poro de GO puro e híbrido H <sub>2</sub> T(p-CN)PP/GO. Los cálculos PSD fueron hechos por medio de un N <sub>2</sub> .	<b>77</b>
<b>3.25</b>	(a) Isotherma de adsorción de N <sub>2</sub> a 76 K en grafeno. (b) Isotherma de N <sub>2</sub> adsorción en GO después de funcionalización con una solución de 2.8 × 10 <sup>-4</sup> M de H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	<b>78</b>
<b>3.26.</b>	Espectros Raman de grafeno puro y GO después de ser funcionalizado con diferente concentración de porfirina H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	<b>79</b>
<b>3.27.</b>	TEM de óxido de grafeno con porfirina funcionalizado después de ser puesto en contacto con una solución de H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M; (b) Imagen de primer plano de la superficie de GO porfirina funcionalizado.	<b>81</b>
<b>3.28.</b>	Microscopía de AFM de óxido de grafeno con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP (a) Topografía scan en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.	<b>82</b>
<b>3.29.</b>	Microscopía de AFM de óxido de grafeno con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP. (a) Topografía scan en 2D y 3D. (b) Escaneo por fase en 2D y 3D.	<b>83</b>
<b>3.30.</b>	Fotorepuesta de películas nanomesoporosas. (a) Película nanomesoporosa funcionalizada con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 1.5 x 10 <sup>-3</sup> M. (b) Película nanomesoporosa H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-4</sup> M; (c) Película nanomesoporosa H <sub>2</sub> T(p-CN)PP 2.8 x 10 <sup>-6</sup> M.	<b>84</b>
<b>3.31.</b>	Curva IV celda nanomesoporosa sin funcionalizar en luz.	<b>85</b>
<b>A.1.</b>	Clasificación de isotermas.	<b>94</b>
<b>A.2.</b>	Tipo de histéresis de la adsorción.	<b>96</b>

## *Índice de Tablas*

	Pág
<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades físicas de TiO <sub>2</sub> .	22
<b>Tabla 1.2.</b> Parámetros de red y algunas aplicaciones de las estructuras de TiO <sub>2</sub> .	23
<b>Tabla 1.3.</b> Algunas propiedades de las diferentes fases del TiO <sub>2</sub> .	25
<b>Tabla 1.4.</b> Ventajas y desventajas del proceso sol-gel.	38
<b>Tabla 2.1.</b> Características de celdas de TiO <sub>2</sub> .	47
<b>Tabla 2.2.</b> Celdas TiO <sub>2</sub> con contra electrodo por centrifugación.	48
<b>Tabla 2.3.</b> Características de celdas de grafeno.	50
<b>Tabla 2.4.</b> Celdas películas delgadas de TiO <sub>2</sub> con contra electrodo de óxido de grafeno.	51
<b>Tabla 2.5.</b> Celdas películas nanométricas delgadas de TiO <sub>2</sub> con contra electrodo de óxido de grafeno.	52
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades texturales de GO funcionalizado con H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	78
<b>Tabla 3.2.</b> Raman de los sustratos GO funcionalizado H <sub>2</sub> T(p-CN)PP.	80
<b>Tabla 3.3.</b> V <sub>oc</sub> y M <sub>ss</sub> con luz y oscuridad.	88
<b>Tabla 3.4.</b> Factor de llenado y ganancias de celdas nanomesoporosas películas delgadas.	88
<b>Tabla 3.5.</b> Mediciones de celda de grafeno.	88
<b>Tabla 3.6.</b> Mediciones de celdas tipo Grätzelt delgadas mesoporosas con diferentes electrolitos.	89
<b>Tabla 3.7.</b> Mediciones de celdas tipo Grätzelt delgadas mesoporosas y no mesoporosas.	89
<b>Tabla A1.</b> Clasificación de poros.	93

## ***Índice***

Agradecimientos	II
Glosario de términos y siglas	III
Índice de figuras	V
Índice de tablas	IX
Índice general	1
Resumen	4
Objetivos	5

### **Capítulo I. Antecedentes**

1.1 Introducción	6
1.1.1 Celdas solares fotovoltaicas	6
1.1.2 Estructura básica de una celda solar fotovoltaica	9
1.1.3 Celdas solares fotovoltaicas tipo Grätzel	11
1.1.4 Grafeno como material conductor y transparente en celdas solares	13
1.1.5 Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)	14
1.1.6 Funcionamiento de celda solares sensibilizadas con colorante	15
1.2 Moléculas fluorescentes	17
1.2.1 Macrociclos tetrapirrólicos	18
1.2.2 Porfirinas	19
1.3 Combinación porfirianas-grafeno	21
1.4 El dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	22
1.4.1 Estructuras cristalinas de TiO <sub>2</sub>	22
1.5 Propiedades electrónicas del grafeno	26
1.5.1 Óxido de grafeno	29
1.5.2 Funcionalización del óxido grafeno	29

1.5.3 Interacción covalente	29
1.5.4 Interacción no covalente	30
1.5.5 Otras propiedades del grafeno	30
1.5.6 Aplicaciones del grafeno	32
1.5.7 Métodos de obtención del grafeno	33
1.6 El método sol-gel	34
1.6.1 La hidrólisis	35
1.6.2 Condensación	36
1.6.3 El gel	36
1.6.4 Secado	37
1.6.5 Densificación	38
<b>Capítulo II Experimentación</b>	
2.1 Reactivos	39
2.2 Caracterización de los materiales	39
2.3 Exfoliación de óxido de grafeno	40
2.4 Síntesis de óxido de titanio mesoporoso	40
2.4.1 Síntesis de TiO <sub>2</sub> mesoporoso con Ti(OR) <sub>4</sub>	41
2.4.2 Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	41
2.5 Síntesis de tetrafenilporfirinas	42
2.6 Construcción de prototipo de celda solar	43
<b>Capítulo III Caracterización y Discusión de Resultados</b>	<b>53</b>

<b>Capítulo IV Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>90</b>
Conclusiones	90
Perspectivas	91
<b>Anexo A.</b>	
A) Conceptos básicos de adsorción, análisis textural	92
A.1 La teoría BET	92
A.2 Determinación del área específica	93
A.3 Distribución de diámetro de poro	93
A.4 Clasificación de isothermas	94
A.5 Histéresis de la adsorción	95
B) Difracción de Rayos X (DRX)	97
C) Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	98
D) Espectroscopía Raman	99
E) Espectroscopía ultravioleta visible	99
F) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	100
G) Microscopía de sonda local de fuerza atómica (AFM)	101
<b>Bibliografía</b>	<b>102</b>

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio para desarrollar prototipos de celdas solares tipo Grätzel (DSSC -dye sensitized solar cell), explorando nuevas combinaciones de nanomateriales nanoestructurados a base de dióxido de titanio, óxido de grafeno y macrociclos porfirínicos, que componen este tipo de celdas. Se realizó la preparación de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  y nanopartículas  $\text{TiO}_2$  impregnadas o funcionalizadas con macrociclos tipo porfirina  $\text{H}_2\text{T}(\text{p-CN})\text{PP}$ . Se utilizó como contraelectrodo óxido de grafeno, así como una combinación sinérgica del óxido de grafeno en forma de nanoláminas (GO) y moléculas porfirinas, las cuales se introdujeron dentro de las placas paralelas del material de carbono. Este nanomaterial híbrido nanoestructurado podría llevar al desarrollo de celdas fotovoltaicas, más eficientes, dada la alta capacidad de moléculas de porfirina para absorber la luz del sol o la radiación de longitud de onda más corta que 700 nm, así como a la gran conducción de electrones y la captación de energía solar que se puede lograr con el sustrato de grafeno. Las técnicas utilizadas para el crecimiento de las películas fueron, técnica de inmersión (dip-coating) y centrifugación (spin-coating). La caracterización de los nanomateriales se realizó utilizando técnicas tales como: espectroscopías de difracción de Rayos X, ultra violeta visible (UV-Vis), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y Raman, así como adsorción de  $\text{N}_2$  y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de microscopía de fuerza atómica (AFM). La eficiencia final de los prototipos de las celdas nanomesoporosas funcionalizadas se llevan a cabo mediante medidas de IPCE (Incident photon to current efficiency), corriente y voltaje.

**Palabras clave:** grafeno; óxido de grafeno; porfirina libre; grafeno-porfirina; celda fotovoltaica; Grätzel;  $\text{TiO}_2$ ; mesoestructuras.

## **Objetivos:**

**Objetivo general:** Desarrollar materiales nanos estructurados de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con macrociclos tipo porfirina para generar corriente eléctrica por medio de un dispositivo fotovoltaico.

La formación de estos materiales se realizó utilizando soluciones coloidales apropiadas de dióxido de titanio, que se pusieron en contacto con los substratos conductores que se estudiaron utilizando las técnicas de inmersión o centrifugación. El secado de estas soluciones sobre el substrato permitió la realización de las reacciones de hidrólisis-condensación típicas del método sol-gel que dieron lugar a la generación de la película delgada de óxido metálico.

## **Objetivos específicos:**

- Preparar materiales nanosestructurados de  $\text{TiO}_2$ , por el método sol-gel, impurificados o no con porfirinas.
- Formar y hacer crecer películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y GO impurificadas o no con porfirinas utilizando las técnicas de inmersión o centrifugación.
- Exfoliar a partir de grafito y óxido de grafeno como contra electrodo.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos mediante una variedad de técnicas adecuadas, tales como la UV-Vis, DRX (difracción de rayos X), TEM (microscopía electrónica de transmisión) normal y de alta resolución, espectroscopías FTIR, Raman.
- Estudiar las propiedades ópticas, eléctricas de los materiales obtenidos.
- Desarrollo del prototipo de una celda solar utilizando las películas delgadas sintetizadas.

# **Capítulo I**

## **Antecedentes**

### **1.1 Introducción**

La radiación solar es una de las fuentes de energía inagotable que ha estado suministrando energía a la tierra desde su creación. Esta energía es aprovechada por varios procesos como son los procesos biológicos (fotosíntesis de las plantas, florecimiento, crecimiento de sus frutos y maduración, calentamiento.) siendo aplicada por la naturaleza. Hasta hace poco tiempo la sociedad ha tratado de aprovechar la radiación solar para convertirla en energía eléctrica para uso de la humanidad. Una de las formas para aprovechar la radiación solar es a través de celdas fotovoltaicas, es decir por la transformación de los fotones de luz en energía eléctrica, este tema actualmente es intensamente investigado [1].

#### **1.1.1 Celdas solares fotovoltaicas**

El consumo de energía es uno de los medidores del progreso y bienestar de una sociedad. El modelo económico actual, cuyo funcionamiento depende de un continuo crecimiento, exige una demanda igualmente creciente de energía. Siendo que las fuentes de energía fósil y nuclear son finitas, el desarrollo de nuevos métodos para obtener energía se hace imprescindible para evitar alcanzar una situación en que la demanda no pueda ser abastecida y el sistema colapse. Además, el dióxido de carbono producido en la combustión de combustibles fósiles acarrea consigo problemas medioambientales cada vez más graves, como la contaminación, y provoca un aumento de los gases de efecto invernadero. La energía solar constituye una fuente de energía limpia, abundante y renovable; se estima que la Tierra recibe cada año una cantidad de energía del Sol equivalente a 10 000 veces el consumo mundial de energía [2].

Los dispositivos encargados de convertir la radiación solar en energía eléctrica se denominan celdas solares fotovoltaicas. Su funcionamiento está basado en el efecto fotoeléctrico, descrito por Heinrich Hertz en 1887, y posteriormente explicado teóricamente por Einstein en 1905, lo que le valió el Premio Nobel de Física en 1921.

La primera celda solar fotovoltaica fue construida por Charles Fritts en 1884; estaba formada por selenio cubierto de una fina capa de oro y poseía una eficiencia del 1%. Sin embargo, fue hasta 1954 cuando los Laboratorios Bell construyeron la primera celda solar comercial, basada en silicio [3]. Desde entonces la investigación en celdas solares no ha cesado, y se siguen produciendo importantes avances en el campo. Actualmente coexisten en los laboratorios de investigación tres generaciones diferenciadas de celdas solares, que aportan distintas soluciones a un mismo problema: cómo usar el Sol como fuente de energía [4-7].

La mayoría de las celdas solares presentes actualmente en el mercado están basadas en obleas de silicio; es la llamada tecnología de primera generación. Como ésta es ya una tecnología madura y su coste total está dominado por el coste del material y no es posible conseguir avances significativos en la reducción de los costes de producción.

Los dispositivos formados por uniones simples de celdas de silicio se están acercando poco a poco al límite de eficiencia teórica [8]. Los valores de conversión de energía están cerca del 41% de eficiencia y tienen un periodo de amortización (periodo en recuperar la inversión) de 5-9 años.

Durante la década de los 80 apareció la llamada tecnología fotovoltaica de *segunda generación* cuya principal característica consiste en la sustitución de las obleas de silicio de amplia superficie, por películas delgadas de semiconductor. Algunos de los materiales empleados con más éxito en celdas de segunda generación han sido telurio de cadmio (CdTe), silicio amorfo (a-Si), seleniuro de indio y cobre (CIS) y seleniuro de cobre-indio-galio-selenio (CIGS). Para la construcción de la celda se aplica una película delgada de 20 nm y 5  $\mu\text{m}$  de estos materiales [9] sobre un sustrato conductor transparente y/o metales opacos, lo que hace que se produzca una reducción significativa de material y por lo tanto del coste del dispositivo. Estas celdas tienen las mismas limitaciones de eficiencia teórica que las de la primera generación, pero a un menor coste. Existe una tendencia entre los fabricantes hacia la tecnología de la segunda generación, pero la comercialización de estos dispositivos no está aún muy extendida.

En una celda solar convencional la luz absorbida excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. El electrón de la banda de conducción y el “hueco” o ausencia de aquel electrón, de la banda de valencia perderán

rápidamente cualquier exceso de energía recibido de un fotón que tenga mayor energía que la brecha entre ambas bandas o *band gap*, relajándose hacia los bordes o límites inferiores de energía, de sus respectivas bandas (proceso de termalización o atenuación de los portadores). Además, el material semiconductor no será capaz de absorber fotones cuya energía sea menor que la del *band gap*. Estos son los dos factores principales por los que se pierde energía y que limitan la eficiencia de conversión de una celda solar de unión simple.

Para progresar más en esta área, la eficiencia de conversión debe ser aumentada sustancialmente. El límite en la conversión de la luz solar a energía que puede producir trabajo es del 93%, según las leyes termodinámicas [10]; en contraste con el límite superior para la eficiencia de conversión de una celda solar de primera generación, que es aproximadamente del 35%. Esto nos hace pensar que el rendimiento de las celdas solares podría aumentarse entre 2 y 3 veces, si los diferentes conceptos fundamentales referentes a su diseño se logran descifrar se lograría diseñar mejores sistemas de *tercera generación* de alto rendimiento y bajo costo. Esto podría suponer un gran impacto económico, haciendo que la conversión fotovoltaica fuera una de las opciones más baratas para la producción de energía. Entonces, se denominan celdas solares de tercera generación aquellas que permiten eficiencias de conversión eléctrica teóricas muchos mayores que las actuales y a un coste de producción mucho menor. Se trata de una tecnología en fase de experimentación, por lo que se están aplicando diferentes estrategias con el fin de conseguir aumentos sustanciales en la eficiencia. Una de estas estrategias consiste en la fabricación de celdas multiunión, es decir, un arreglo de celdas apiladas y con unión simple con semiconductores de distinto *band gap*, con el fin de conseguir la conversión óptima en un intervalo amplio de longitudes de onda. Otra vía de investigación abierta se centra en las llamadas *celdas de banda intermedia*, que permiten la absorción de fotones de energía inferior al *band gap* debido a una "banda intermedia" situada entre estas bandas de energía.

Otras celdas de tercera generación son:

- (i) *Celdas de portadores calientes*: la extracción de los portadores se realizaría a energías específicas, los portadores fotogenerados pueden termalizar entre ellos una serie de estados superiores e inferiores, pero no con la red cristalina, de manera que su energía sea siempre mucho mayor

que la del *gap* del material. Esto nos lleva al concepto de contactos selectivos de energía, donde solo para los contactos de la celda pasarían a los portadores fotogenerados con determinadas energías.

- (ii) *Celdas de conversión del espectro incidente*, es aquella en las que parte de la energía del espectro solar es transformado en fotones con una distribución más estrecha de longitudes de onda, de manera que sea más adecuada al *band gap* del semiconductor.
- (iii) *Celdas solares con múltiples caminos de absorción*: en las que el proceso de absorción es alterado de manera que puedan crearse múltiples pares electrón-hueco a partir de un fotón o, alternativamente varios fotones creen un solo par electrón-hueco.
- (iv) *Celdas termoeléctricas*.
- (v) *Celdas solares sensibilizadas con colorante* o celdas construidas con materiales orgánicos.

### 1.1.2 Estructura básica de una celda solar fotovoltaica

El punto clave en una celda solar es el semiconductor que absorbe la radiación solar y que tiene un sistema de bandas electrónicas con un *band gap*, de manera que absorbe los fotones cuya energía igual o superior a la brecha de energía, lo que genera un par electrón-hueco (excitón). Debido a una unión de un semiconductor tipo-n, y un semiconductor tipo-p, así como a la formación de un campo eléctrico entre ellos se puede separar el par electrón hueco formado de manera que el electrón se mueva hacia el ánodo y el hueco hacia el cátodo. En los electrodos se van acumulando las cargas hasta que se produce un *fotovoltaje*.

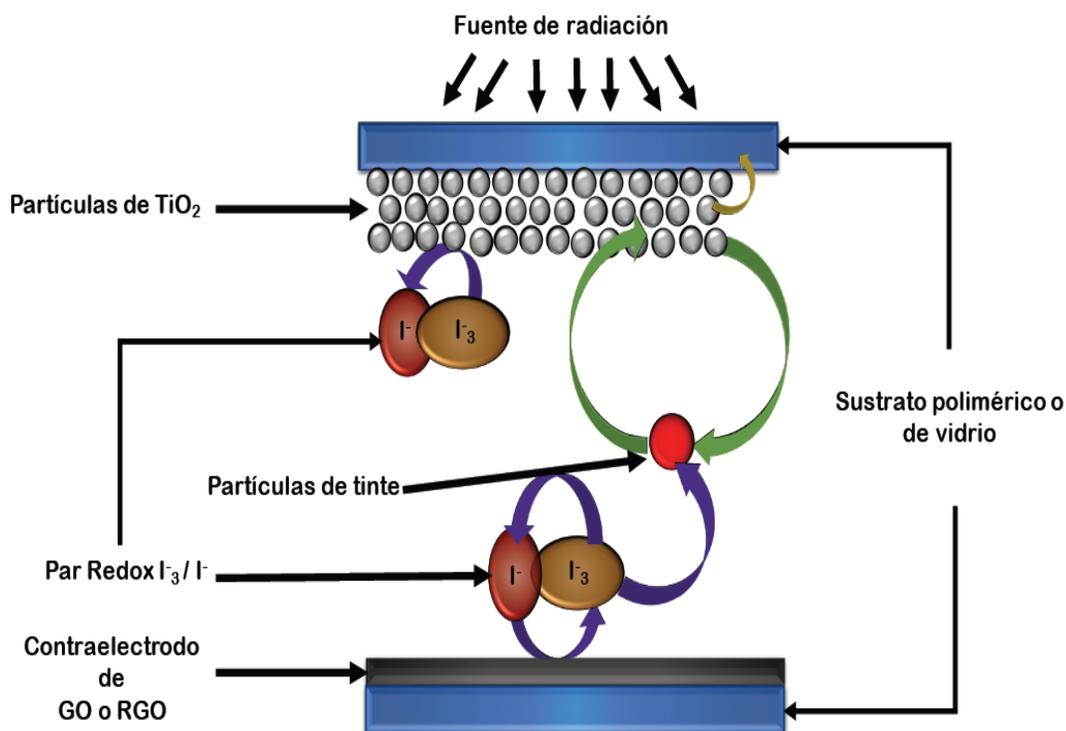
La celda puede producir un trabajo con una carga externa. La aplicación de estos sistemas está aumentando notablemente esperando tener un incremento exponencial debido a reducción de sus costos de fabricación. El objetivo principal es reducir los costes de explotación de la energía solar y mejorar su eficiencia, por tal motivo se han desarrollado distintas familias o generaciones de celdas solares fotovoltaicas, cuyo desarrollo y eficiencias se pueden observar en la Figura 1.1 [11].



### 1.1.3 Celdas solares fotovoltaicas tipo Grätzel

En una celda solar de tipo Grätzel un tinte se dispersa sobre un material semiconductor con un *band gap* mayor de 2.5 eV, el tinte absorbe la energía solar y se transforma en electricidad mediante un proceso fotovoltaico. Un electrón salta desde el tinte excitado por la radiación solar a la banda de conducción del semiconductor. Los electrones se mueven a través del semiconductor hasta el electrodo correspondiente y el sistema se cierra en un circuito externo; se necesita un par *redox* en contacto con el semiconductor que asegure que la especie oxidada del tinte se regenera continuamente para que el proceso sea cíclico.

Comúnmente el material semiconductor que se utiliza en estos dispositivos es dióxido de titanio en forma de nanopartículas, y como tinte se utilizan complejos de rutenio. Un esquema de este tipo de celdas se puede observar en la Figura 1.2.

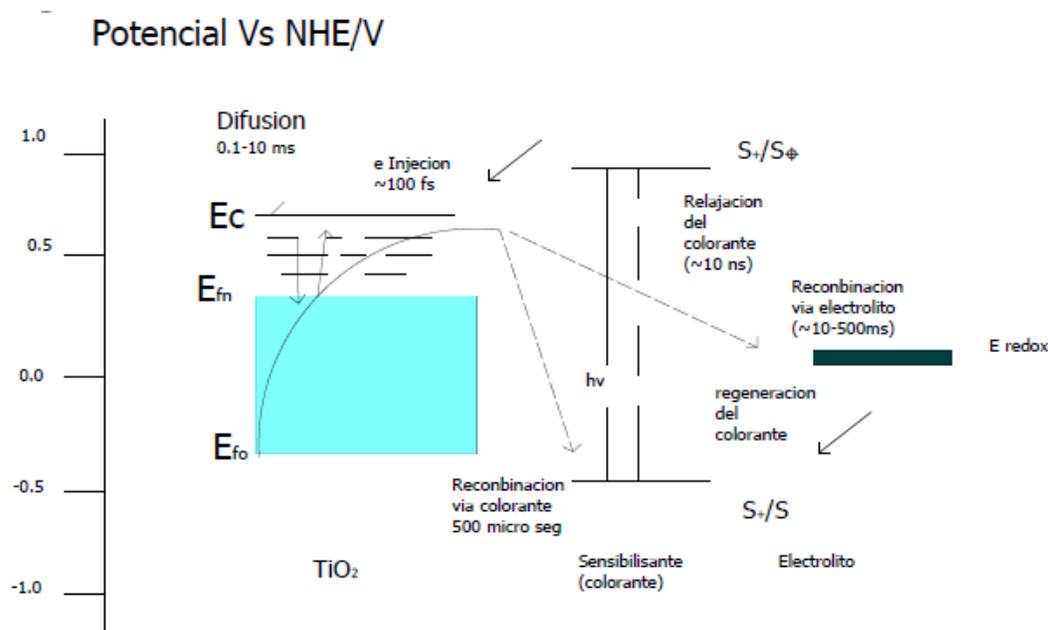


**Figura 1.2.** Esquema del funcionamiento de una celda tipo Grätzel utilizando nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

El elemento más importante de este tipo de celdas es la película del material semiconductor. Una pasta de este material se deposita sobre un sustrato de vidrio o de

plástico, recubierto de un óxido conductor transparente, óxido de estaño dopado con indio (ITO, del inglés *indium tin oxide*). El tinte que se encuentra sobre este material absorberá la luz incidente. En los poros del mismo se encuentra el par *redox*, normalmente formado por la pareja yoduro  $I^-/I_3^-$  (*yoduro/ión triyodo*) en un disolvente orgánico como por ejemplo etilenglicol. A continuación se coloca un contraelectrodo sobre un sustrato conductor transparente. El contraelectrodo se suele recubrir con partículas de platino catalíticamente activas para mejorar la eficiencia de reducción de las especies *redox* oxidadas. Una conversión fotovoltaica eficiente ocurre gracias a un equilibrio entre una serie de procesos cinéticos mostrados en la Figura 1.3 [21, 22].

En ausencia de luz, el nivel de Fermi de los electrones presentes en el  $TiO_2$  está al mismo nivel que la energía del par *redox* del electrolito (donde  $E_{F0} = E_{redox}$ ).



**Figura 1.3.** Diagrama de energía de una celda Grätzel y algunos de los procesos cinéticos que tienen lugar en dicha celda y sus respectivas escalas de tiempo [21, 22].

Entonces, de manera concreta se sabe que cuando el tinte (sensibilizador, S) absorbe un fotón, la molécula excitada ( $S^*$ ) inyecta un electrón a la banda de conducción del semiconductor ( $E_c$ ) antes de que el tinte pueda volver a su estado fundamental. Las moléculas del tinte quedan oxidadas ( $S^+$ ) y se reducen gracias al par *redox* del electrolito.

Esta reacción *redox* suele ser más rápida que la reducción de los electrones que habían sido inyectados al TiO<sub>2</sub>.

Los iones del electrolito se reducen en el electrodo gracias a la ayuda de las partículas de platino [23]; por otro lado, la carga adicional que tienen las partículas de TiO<sub>2</sub> forman lo que se denomina un nivel de *quasi-Fermi* ( $E_{Fn}$ ), y sus electrones pueden sufrir dos procesos competitivos entre sí; recombinación con el ion o difusión a lo largo de la película de TiO<sub>2</sub> hasta alcanzar el otro contraelectrodo donde se oxidarán. En un dispositivo ideal, cada fotón absorbido se transforma en un electrón en el ánodo.

Sin embargo, esta eficiencia no se alcanza debido a problemas en la relajación del tinte, en su regeneración o en la recombinación de los electrones del TiO<sub>2</sub> con el ion. A lo largo de los últimos años se han investigado diversos compuestos organometálicos como electrolitos para mejorar la eficiencia, llegándose a la conclusión de que los basados en rutenio ofrecen los mejores resultados [24].

#### **1.1.4 Grafeno como material conductor y transparente en celdas solares**

Un punto bastante importante en los dispositivos de energía solar es el uso de óxidos conductores y transparentes, comúnmente (ITO), sin embargo estos óxidos son inestables en medios ácidos o básicos y son frágiles, por lo que su uso está bastante limitado en dispositivos flexibles. Se han usado nanotubos de carbono como sustitutos, pero presentan peores resultados que las celdas que utilizan ITO [25, 26] esto podría ser por el acomodo de las moléculas del nanotubo de carbono, de ahí la necesidad de buscar otros materiales para solucionar los problemas del material conductor.

Debido a las propiedades del grafeno en cuanto a su superficie específica, conductividad y transparencia óptica, se planteó su uso en las celdas denominadas DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*) y se han utilizado como contraelectrodo en numerosas ocasiones, obteniéndose eficiencias de un 0.7 % para celdas que utilizaban un filtro de celulosa en la preparación de las películas [27] y de un 2.8 % para las que utilizaban el denominado grafeno exfoliado térmicamente [28] y hasta de un 6.8 % para las que preparaban la película de grafeno mediante el proceso de oxidación y reducción con hidracina y un posterior crecimiento en terpinol sobre el soporte recubierto por el óxido conductor y transparente [29].

### 1.1.5 Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

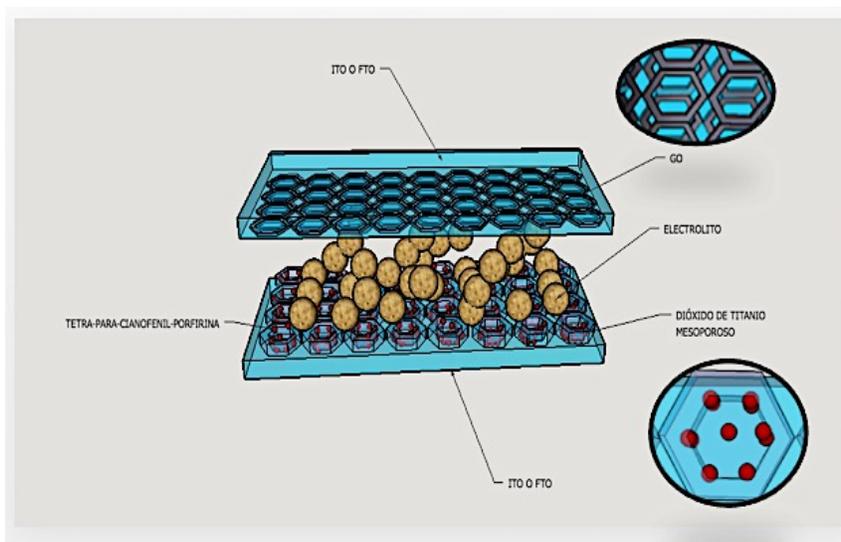
Una de las alternativas más prometedoras entre las posibles celdas solares de tercera generación desde un punto de vista tecnológico, consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas mediante un colorante o DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*). El óxido de titanio tiene un *band gap* 3.2 eV que sólo puede excitarse con radiación ultravioleta. El colorante extiende el intervalo de absorción hacia longitudes de onda mayores, hacia la zona del visible. De este modo las funciones de absorción y transporte de carga, necesarias para el funcionamiento de una celda solar, quedan separadas en las DSSC. Estas celdas solares constituyen una variante mucho menos costosa en la conversión de energía fotovoltaica, en comparación con las ya tradicionales de silicio o de estado sólido en general, para la conversión fotovoltaica. Estas celdas están constituidas por un electrodo de un óxido semiconductor poroso, en general TiO<sub>2</sub> nanocristalino, recubierto con una monocapa de un compuesto orgánico que actúa como sensibilizador, ya que el TiO<sub>2</sub> es transparente a la luz visible. Esta monocapa a diferencia del TiO<sub>2</sub>, es capaz de absorber un rango amplio del espectro solar. Se han logrado una eficiencia de conversión mayor de 10%, a un costo muy inferior al de otros dispositivos fotovoltaicos de similar eficiencia.

Además, pueden imprimirse fácilmente sobre superficies flexibles y pueden construirse paneles portátiles, multiformas, semitransparentes, coloreados y decorativos. Aunque ésta es una tecnología relativamente nueva ya existen relojes comerciales que se abastecen de energía solar por medio de una celda de Grätzel. Sin embargo, por sus características de flexibilidad y variedad de colores y formas, el futuro de estas celdas se encuentra en nuevas aplicaciones que pasan por la decoración o por su integración en elementos arquitectónicos. Debido al uso de materiales transparentes podrán construirse por ejemplo ventanas de colores que, mientras dejan pasar la luz, generan electricidad. Cuando se usan sustratos flexibles o variantes de este tipo de celdas basadas completamente en materiales orgánicos, estas se hacen muy ligeras.

Actualmente existen numerosos grupos de investigación implicados en la mejora de la eficiencia y estabilidad de este tipo de dispositivos. Se busca mantener una capacidad razonable de fotoconversión a lo largo de extensos periodos de tiempo.

### 1.1.6 Funcionamiento de celdas solares sensibilizadas con colorante

Una celda solar de tinte se compone de dos electrodos (Figura 1. 4), un ánodo y el cátodo que están hechos de óxido conductor transparente (TCO). El material de TCO está constituida por una capa fina de un material llamada FTO (óxido de estaño dopado con flúor), la transparencia del sustrato permite que la luz solar entre a la celda, mientras que la superficie conductora recolecta cargas. El ánodo que es la terminal negativa de la celda solar, lleva una red continua de nanopartículas de dióxido de titanio.



**Figura 1.4.** Representación de celdas Grätzelt.

Esta red porosa ofrece una superficie interior mil veces mayor que la superficie plana equivalente, y actúa como una “esponja de luz” en la que los fotones de la luz solar pueden quedar atrapados. El dióxido de titanio es un semiconductor blanco que no es sensible a la luz visible. Las partículas de óxido de titanio debe de ser sensibilizadas con una capa de moléculas de colorante absorbente de luz en el espectro visible. Algunos colorantes naturales también se pueden emplear. La terminal positiva de la celda solar, también llamada cátodo, está recubierto con un material catalítico para transferir electrones. En la mayoría de los casos, este catalizador es carbono o platino, dado que se necesita una cantidad muy pequeña de catalizador, el electrodo sigue siendo transparente. El espacio que queda entre los dos electrodos se llena con un electrolito que asegura el transporte de carga a través de un par redox  $I^-/I_3^-$ . Eventualmente, los dos electrodos se encuentran sellados juntos para evitar que el disolvente se evapore del electrolito.

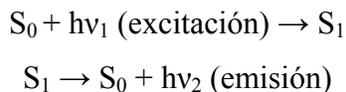
En la naturaleza ocurre que las cargas opuestas suelen coexistir juntas lo que garantiza un sistema en estado neutro. El efecto fotovoltaico es sobre todo violación de esta regla. Al crear una separación de las cargas en la celda solar bajo iluminación. El resultante par de electrones y los “agujeros” se esfuerzan para reunirse otra vez, pero sólo dejaremos que lo hagan después de un corto viaje a través de un circuito externo. En una celda solar sensibilizada por colorante la separación de cargas sucede en la interfaz del dióxido de titanio y el colorante. Recuérdese que esta interfaz está presente en todo el interior de la superficie de la capa porosa. Esto permite al tinte en la celda solar formar muchas cargas separadas, lo cual genera una corriente eléctrica. Las moléculas de colorante tienen la capacidad de absorber luz visible; como están excitadas por este fenómeno, las moléculas de colorante ceden un electrón y lo inyectan en el dióxido de titanio adyacente. La separación de las cargas se produce cuando el electrón se inyecta en el óxido de titanio y el hueco queda atrás en la molécula de colorante.

El electrón debe volver a la molécula oxidada de colorante, tan pronto como sea posible. La ruta más rápida para el electrón para retornar al tinte es viajar a través de la parte externa del circuito. Los electrones inyectados migran a través de las partículas de dióxido de titanio para alcanzar el vidrio TCO del ánodo, la terminal negativa de la celda solar.

Cuando se conecta una carga, los electrones espontáneamente se mueven hacia la terminal positiva de la celda solar, el cátodo a través del circuito externo. Este movimiento de electrones es lo que llamamos una corriente eléctrica. Gracias al par *redox* presente en el electrolito, los electrones finalmente pueden ser transportados desde el cátodo de la superficie de las moléculas hacia el colorante oxidado. Cuando las cargas se juntan, nuevos ciclos puede llevarse a cabo indefinidamente, siempre y cuando se tenga iluminación. Así es como una celda solar de colorante produce electricidad por la separación de las cargas fotovoltaicas [30].

## 1.2 Moléculas fluorescentes

La fluorescencia es la propiedad de ciertas moléculas de relajar un estado excitado, mediante la emisión de luz. El esquema del proceso sería:



Donde  $S_0$  y  $S_1$  corresponden a los estados basal y excitado del fluoróforo, y  $h\nu$  es el fotón de longitud de onda apropiada. Nótese que los fotones de excitación y emisión se distinguen, ya que la emisión se produce a longitudes de onda mayores que las de excitación, fenómeno conocido como *corrimiento de Stokes* [30].

Esta diferencia energética entre la luz absorbida y emitida es convertida en calor a través de rotaciones y vibraciones moleculares. Una forma de cuantificar el proceso de emisión fluorescente consiste en evaluar la relación entre el número de fotones absorbidos respecto al número de fotones emitidos.

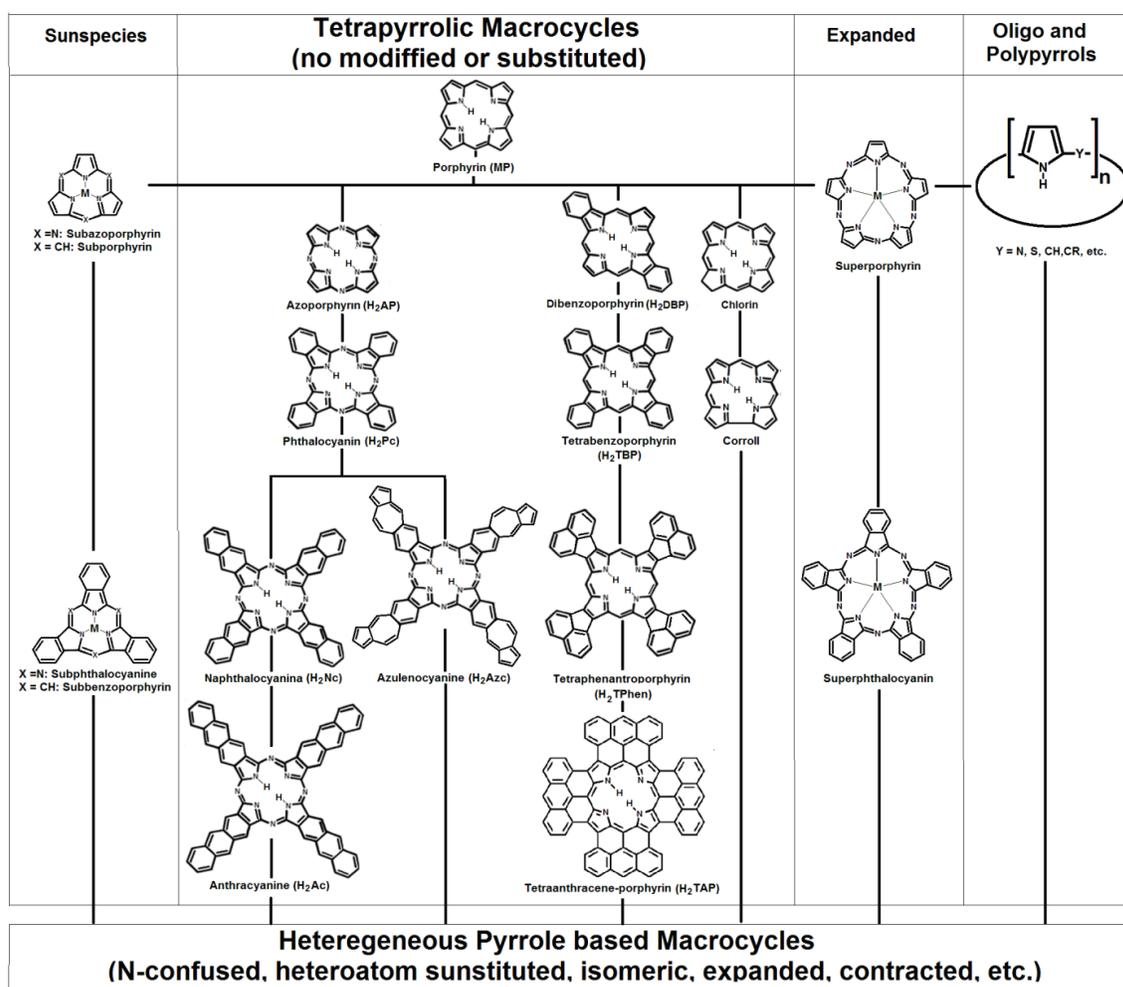
Esta relación se denomina eficiencia cuántica de fluorescencia y oscila entre 0 (no se emite ningún fotón en respuesta a la absorción) y 1 (el 100% de los fotones absorbidos genera emisión). La emisión de luz por un fluoróforo puede ser modulada por la presencia cercana de diversas especies, en un fenómeno que en inglés se denomina *quenching* [31], que en español puede referirse como atenuación o inhibición.

En estos procesos, la intensidad de fluorescencia disminuye significativamente cuando el fluoróforo se encuentra en la proximidad de la molécula que actúa como atenuador (quencher), y es recuperada rápidamente al alejarse o eliminarse tal especie.

En particular, nos interesará un tipo de atenuación en el cual la disminución de fluorescencia ocurre por transferencia de energía del pigmento fluorescente luego de la excitación, hacia el atenuador, reduciendo la emisión de fluorescencia. Por lo tanto, es imprescindible que ocurra un solapamiento espectral entre la emisión del pigmento fluorescente y la absorción del atenuador [32]. La facilidad de detección y la variedad de fluoróforos disponibles los ha convertido en una herramienta de gran utilidad en varias ramas de la biología.

## 1.2.1 Macrocielos tetrapirrólicos

Por sus propiedades con respecto a lo antes dicho se tiene a varios miembros de la familia de los macrocielos tetrapirrólicos entre cuyos miembros enteramente sintéticos están las bases libres de las porfirinas, las ftalocianinas y naftalocianinas y sus respectivos derivados sustituidos y sus complejos metálicos (Figura 1.5)[33]. A esta familia también pertenecen a las clorofilas, el grupo hemo de la sangre y de los citocromos, el complejo macrocíclico de cobalto en la vitamina B<sub>12</sub> y algunos complejos más en las plumas de algunas aves [34].



**Figura 1.5.** La familia de los macrocielos tetrapirrólicos [33].

Las porfirinas naturales son el grupo prostético (es el componente no aminoacídico que forma parte de la estructura de las heteroproteínas o proteínas conjugadas, estando

unido covalentemente a la apoproteína) de las cromoproteínas porfirínicas y están compuestas por un anillo macrocíclico tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro, unido mediante cuatro enlaces de coordinación. Estas últimas son las más relevantes las cuales presentan como sustituyentes cuatro metilos, dos vinilos y dos grupos propiónicos. Existen quince isómeros de protoporfirinas, pero en la naturaleza solo aparecen nueve, se caracterizan por disponer cuatro grupos metilo en posición 1, 3, 5 y 8, grupos *vinilo* en posición 2 y 4 y en posición 6 y 7 grupos propiónicos. A este grupo pertenecen las ya mencionadas moléculas de hemoglobina, la mioglobina y los citocromos, entre otros.

Estos anillos son estructuras compartidas entre la clorofila y la hemoglobina que en su centro presentan un átomo de un elemento metálico, por ejemplo, de hierro para el llamado grupo *hemo*, el cual permite coordinar y transportar especies gaseosas como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, o bien transformar impulsos luminosos (fotones) en electrones y transferirlos mediante su sistema de dobles enlaces conjugados a otros sitios para ser aprovechados en la fotosíntesis en los sitios fotoreactivos que contienen clorofila, un complejo macrocíclico tetrapirrólico de magnesio.

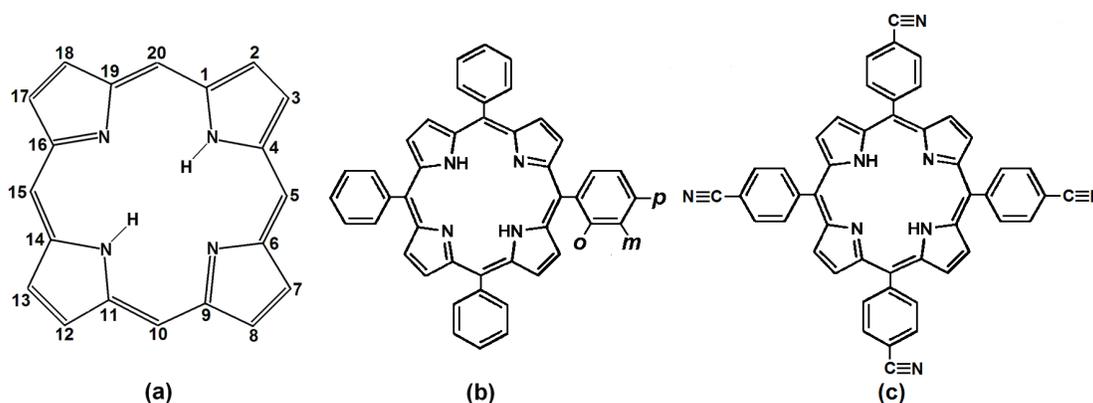
### 1.2. 2. Las porfirinas

Las porfirinas son derivados de macrociclos de tetrapirrol de porfina (Figura 1.6), que están formadas por cuatro anillos de pirrol enlazados con grupos metilo con cuatro átomos de nitrógeno centrados en un macrociclo aromático altamente conjugado. Estas características estructurales capacitan a las porfirinas para actuar como fuertes ligandos divalentes, lo que permite la formación de complejos metálicos porfirínicos con prácticamente todos los elementos metálicos [35]. Las *meso*-porfirinas son derivados de porfirinas con uno o más hidrógenos sustituidos por grupos alquilo o arilo (tales como los fenilos) en el 5, 10, 15, 20-meso-tetra-fenilporfirina libre (H<sub>2</sub>TPP) (Figura 1.6). Además, diversos sustituyentes pueden estar unidos en las *orto*, *meta* o *para* posiciones de estos fenilos, produciendo tetrafenil porfirinas sustituidos, como el tetra-(para-cianofenil)-porfirina, H<sub>2</sub>T(*p*-CN)PP (Figura 1.6). La presencia de diversas funciones orgánicas en la periferia de las porfirinas les proporciona una versatilidad química notable y hace posible su

incorporación en materiales híbridos lo que conduce a un gran número de aplicaciones en los campos tecnológicos como la catálisis, la óptica, sensores y medicina [36-39].

En toda la estructura de la porfirina se encuentra un sistema de enlaces conjugados, aspecto que la hace rígida sin permitirle cambiar de estado fácilmente, también permite la intensa banda de absorción cerca de 400 nm, seguida por otra banda de absorción más débil 450–700 nm. Estas absorciones cambian debido a las mutaciones de los sustitutos del anillo pirrolítico. Las moléculas de porfirina y sus complejos macrocíclicos muestran buenas propiedades de coordinación, catalíticas y ópticas [40].

Son excelente captadores de luz en la región visible e infrarrojo cercano, por lo que pueden ser aplicados en celdas solares orgánicas para mejorar su eficiencia [41].



**Figura 1.6.** (a) Estructura de la porfirina. (b) Porphirina tetrafenil con la posible sustitución en la posición orto, meta o para posiciones de los fenilos y (c) Tetra-para-cianofenil-porphirina ( $H_2T(p-CN)PP$ ).

Muchas bases libres de porfirinas (es decir, sin metal) exhiben una fluorescencia roja en el intervalo de 600 a 800 nm [36, 42] la luz roja o infrarroja (longitud de onda de entre 600 y 1500 nm) logra una mejor penetración en los tejidos [43]. Así mismo, se sabe que bajo tal irradiación estas moléculas macrocíclicas promueven la generación de oxígeno singlete ( $^1O_2$ ) que a su vez induce la generación de otras especies radicales, dependiendo del medio ambiente fisicoquímico cercano. Tales especies son capaces de provocar la degeneración y muerte de células diversas, incluidas las cancerosas, la inactivación de virus o el combate de bacterias, hongos y otras afecciones mediante una técnica denominada Terapia Fotodinámica (TFD) [44, 45].

Basándose en los sustituyentes laterales del anillo, las porfirinas se clasifican en mesoporfirinas, uroporfirinas, etioporfirinas y protoporfirinas. Estas últimas son las más

relevantes y que representan como sustituyentes cuatro metilos, dos vinilos y dos grupos propiónicos. Las moléculas de porfirina y sus complejos macrocíclicos muestran buenas propiedades de coordinación, catalíticas y ópticas [46]. Son excelente captadores de luz en la región visible e infrarrojo cercano, por lo que pueden ser incorporados en celdas solares orgánicas para mejorar su eficiencia [47].

Lo anterior sugiere que *per se*, tales macrociclos orgánicos pueden ser utilizados como sensibilizadores y transportadores de electrones para diversas aplicaciones, incluidas las celdas solares y las celdas fotovoltaicas [48-51].

Por lo antes dicho resulta importante el uso de estos macrociclos en el diseño de celdas solares, especialmente aquellas cuya síntesis y purificación es de mediana complejidad, como las meso-tetrafenil-porfirinas (Figura 1.6) que además ofrecen la ventaja de posibilitar posteriores modificaciones en los anillos de *fenilo*.

### **1.3 Combinación porfirinas + grafeno**

La combinación de las propiedades de estas dos interesantes especies químicas podría redundar en la obtención de celdas solares con mejor eficiencia, debido a la capacidad de absorción de luz solar por debajo de 700 nm de la porfirina aunada a que el grafeno puede actuar como electrodo de conducción y captador solar. La importancia de preparar materiales híbridos de grafenos con porfirinas es hoy en día una de las investigaciones más prometedoras en las aplicaciones de las celdas solares, ya que la conjunción de ambas moléculas provee las siguientes características:

- i- La capacidad coordinante del macrociclo tetradentado, las propiedades luminiscentes y de semiconducción derivadas del sistema de electrones  $\pi$  (conjugados) del anillo de porfirina [52-55].
- ii- Propiedades electrónicas y mecánicas únicas del grafeno [56-58] debido a su estructura de monocapa de carbono. En particular, tiene el potencial de servir como un componente clave en dispositivos de almacenamiento de energía tales como pilas de combustible, como un sustituto del ITO en electrodos conductores transparentes. Así mismo, moléculas biológicas o químicas pueden ser potencialmente insertadas entre las hojas de grafeno [59].

## 1.4 El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es un semiconductor con una brecha de energía prohibida amplia (*band gap*). Es uno de los materiales más utilizados hoy en día en diferentes áreas, pues se emplea como pigmento [60], en protectores solares [61], pinturas [62], pasta de dientes [63]. Es conocido que sus propiedades fisicoquímicas dependen fuertemente de su síntesis. El dióxido de titanio ofrece ventajas como su bajo costo, debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante). Esto hace al dióxido de titanio una sustancia común en la naturaleza, el TiO<sub>2</sub> posee una elevada estabilidad termodinámica, por lo que es un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y bases fuertes. Algunas propiedades del TiO<sub>2</sub> son mostradas en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Algunas Propiedades del TiO<sub>2</sub> [64].

<i>Propiedad</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>Unidades</i>
Densidad	4.23	g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Young	230	GPa
Temperatura de fusión T <sub>f</sub>	2103	°C
Calor específico C <sub>p</sub>	683	J/(Kg K)
Expansión térmica lineal a 50°C	9 x 10 <sup>-6</sup>	1/K
Resistividad eléctrica	9.1 x 10 <sup>3</sup>	Ω cm
Constante dieléctrica	86 ~ 170	

### 1.4.1 Estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> es un material cerámico polimórfico. Sus estructuras cristalinas más comunes son brookita, anatasa y rutilo, aunque existen otras de baja temperatura como la β-TiO<sub>2</sub> monoclinica [65].

Las estructuras del TiO<sub>2</sub> se pueden obtener bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas y útiles para diversas aplicaciones, por ejemplo en la fotocatalisis.

El TiO<sub>2</sub> ha sido una opción prometedora dentro del proceso de purificación ambiental donde el potencial fotocatalítico se sustenta en la presencia de pares hueco-electrón, los cuales presentan un alto poder de oxidación y reducción. La respuesta

espectral del TiO<sub>2</sub> sólo es activa en la región ultravioleta cercano (UV), debido a que el ancho de banda (transición directa) se encuentra entre 3.00 – 3.20 eV, según su estructura cristalina. Por tal motivo, el TiO<sub>2</sub> sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la zona que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de  $\lambda = 400$  nm. Los parámetros de red y algunas aplicaciones de las estructuras cristalinas del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), se presentan en la Tabla 1. 2.

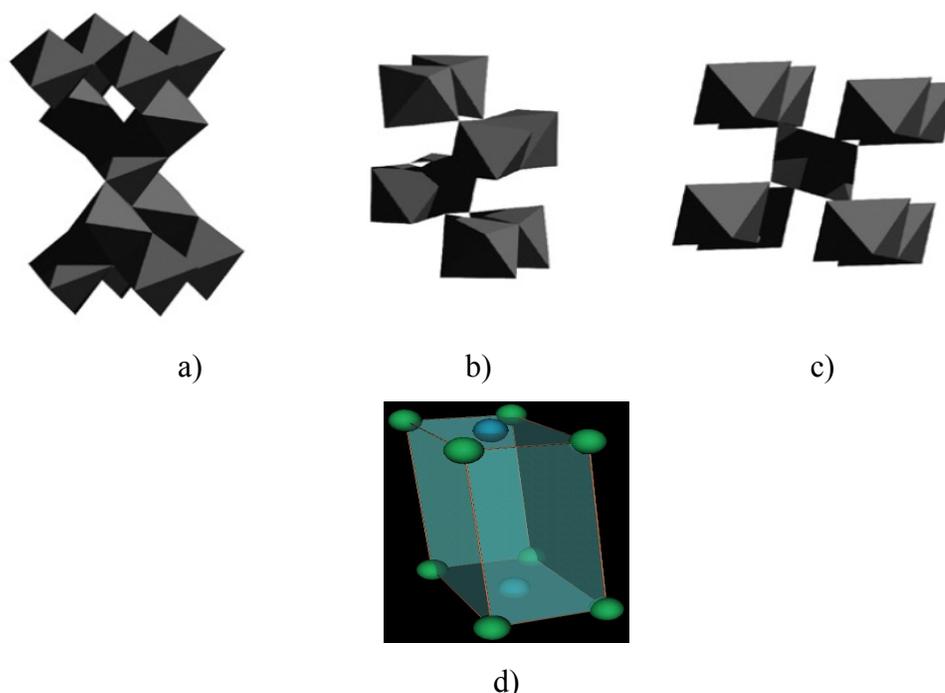
**Tabla 1.2.** Parámetros de red y algunas aplicaciones de las estructuras de TiO<sub>2</sub> [65].

Fase	$\beta$ -TiO <sub>2</sub>	Brookita	Anatasa	Rutilo
Estructura Cristalina	Monoclínica	Ortorrómica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
Parámetros reticulares ( Å )	a= 12.16 b= 3.73 c= 6.51	a= 5.45 b= 9.182 c= 5.14	a= 3.77 c= 9.50	a= 4.59 c= 2.96
Temperatura de Estabilidad (°C)	< 500 °C	< 400 °C	300 ~ 700 °C	500~1200 °C
Aplicaciones		Microelectrónica	Fotocatálisis	Joyería
			Bactericida	Catalizador
			Celdas solares	Pigmentos
			Aislante y dieléctrico	

Como se puede apreciar en la Tabla 1.2, no se reportan aplicaciones para la fase  $\beta$ -TiO<sub>2</sub>, posiblemente al ser una fase estable solo a bajas temperaturas. Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> fase anatasa se han estudiado intensamente durante varios años, desde que Fujishima y Honda reportaron en 1972 el fenómeno de la división fotocatalítica del agua en presencia de luz UV [63], se han dedicado grandes esfuerzos para encontrar nuevas aplicaciones del TiO<sub>2</sub> en áreas como dispositivos fotovoltaicos, fotocatalisis, sensores entre otras. Estas aplicaciones son en general enfocadas a energía, o al medio ambiente, y dependen no sólo de las propiedades del TiO<sub>2</sub>, sino también de los componentes con los que esté interactuando.

Existen varios métodos para poder sintetizar TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada, técnicas como depósito por láser pulsado, erosión catódica, sol-gel, depósito químico en fase vapor, rocío pirrolítico, entre otras. Algunas de estas técnicas conducen a películas con estructura nanocristalina, de esta forma se ha reportado en la literatura, una gran cantidad

de procedimientos para la síntesis de nanomateriales de  $\text{TiO}_2$ , incluyendo nanopartículas, nanorods, nanowires, y nanotubos. Así como la preparación de materiales mesoporosos, nanoporosos, aerogels. Es conocido además que nuevas propiedades físicas y químicas se obtienen al reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica, y también de la manipulación de las formas de éstos materiales. De modo que el desempeño de los dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$  está gobernado por el tamaño y forma del dióxido de titanio.



**Figura 1.7.** Arreglo cristalográfico de los poliedros de  $\text{Ti-O}_6$  en los polimorfos de  $\text{TiO}_2$ . En el centro de los poliedros se encuentra al átomo de  $\text{Ti}$  y en los vértices a los átomos de oxígeno. a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita d) monoclinica.

El  $\text{TiO}_2$  posee tres fases cristalinas en condiciones ambientales: *anatasa* (tetragonal centrado en el cuerpo), *brookita* (ortorrómbica) y *rutilo* (tetragonal). Las tres fases pueden ser descritas mediante diferentes arreglos de un misma celda cristalina constitutivo de  $\text{TiO}_2$  (Figura 1.7) [66,67], donde el titanio se encuentra en el centro de la estructura y los seis oxígenos lo rodean en los vértices de un octaedro distorsionado. Los octaedros se agrupan en distintas configuraciones para formar cada una de las tres estructuras cristalinas. La brookita es la fase con mayor dificultad al sintetizar el  $\text{TiO}_2$ , ya que para los enlaces  $\text{Ti-O}$  se tienen seis diferentes distancias y doce ángulos diferentes en los enlaces  $\text{O-Ti-O}$ . Para

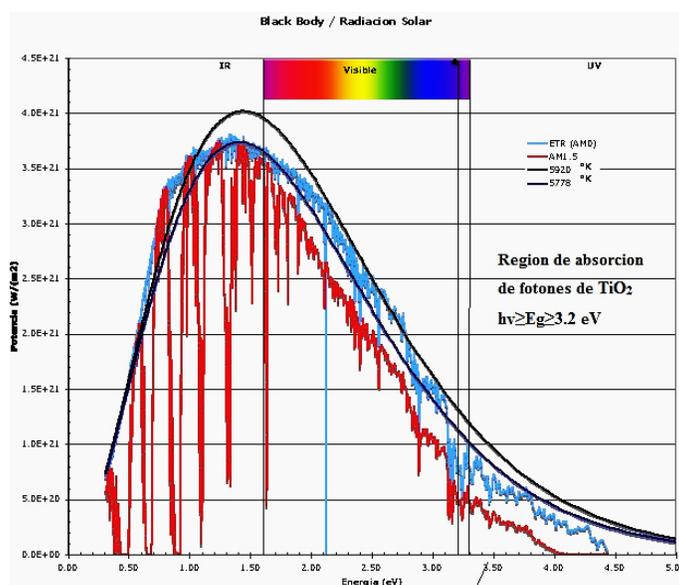
las fases *anatasa* y *rutilo* se tienen sólo dos distancias y dos ángulos entre los enlaces titanio – oxígeno.

El  $\text{TiO}_2$  posee una banda de energías prohibidas relativamente grandes (Tabla 1.3), lo que se traduce en varias ventajas. Es un material químicamente estable, absorbe radiación en el UV, es de bajo costo, abundante e compatible. Su banda de conducción presenta un alto carácter de orbitales 3d de  $\text{Ti}^{4+}$ , mientras que su banda de valencia se encuentra llena de electrones con un alto carácter de orbitales 2p del oxígeno [68,69].

**Tabla 1. 3.** Algunas propiedades de las diferentes fases del  $\text{TiO}_2$  [70,71].

	Anatasa	Brookita	Rutilo
Densidad ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3.89	4.12	4.25
Índice de refracción	2.53	2.64	2.71
Energía de banda prohibida (eV)	3.2	3.4	3.0

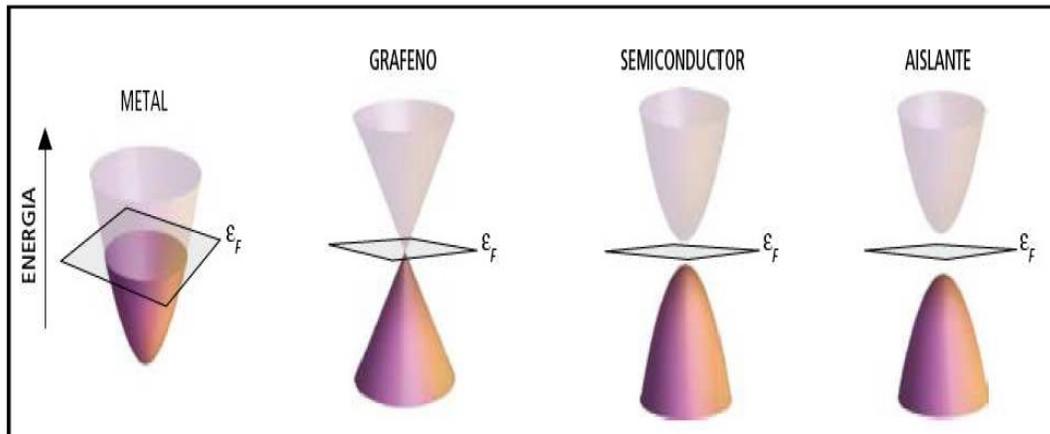
Muchas de las aplicaciones de los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  están ligadas a sus propiedades ópticas, sin embargo la eficiencia de los dispositivos que utilizan  $\text{TiO}_2$  está determinada por su amplia brecha de energías prohibidas, que está dentro de los valores de radiación del UV que, en el caso de dispositivos fotovoltaicos, es sólo una pequeña fracción de la energía proveniente del Sol (ver Figura. 1.8) [72].



**Figura 1.8.** Espectro de radiación solar [72].

## 1.5 Propiedades electrónicas del grafeno.

Los portadores de carga de un material se mueven a lo largo del mismo e interactúan con el campo periódico de la red atómica, formando quasipartículas (excitaciones que actúan como partículas) denominadas fermiones.



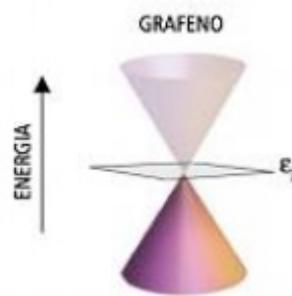
**Figura 1.9.** Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno (blanco conducción y rosa es valencia)[74].

Para caracterizar la conductividad de cualquier material, se trabaja con la representación de sus bandas de valencia y de conducción, dando lugar a tres tipos de materiales: aislante, conductor o semiconductor. Los diagramas de bandas de estos tipos de materiales se pueden observar en la Figura 1.9.

La flexibilidad estructural del grafeno se ve reflejada en sus propiedades electrónicas. Así el grafeno presenta una estructura de bandas poco convencional que le confiere propiedades electrónicas que le permiten situarse entre los metales y los semiconductores [73, 74]. La energía de Fermi,  $E_F$ , es del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero ( $0^0K$ ) y la probabilidad de encontrar un electrón es de 50%. La banda inferior es la banda de valencia y la superior la de conducción. En función de la situación relativa entre las bandas y el nivel de Fermi se tiene un tipo de material u otro. Así en los metales están en contacto la banda de conducción con la de valencia, por lo que los electrones fluyen fácilmente de una banda a la otra; en un material aislante las bandas están tan separadas que los electrones no son capaces de saltar a la banda de conducción y en un material semiconductor muestra una situación intermedia.

En el grafeno cada átomo de carbono presenta una hibridación  $sp^2$ , dando lugar a una geometría trigonal plana y a enlaces  $\sigma_{C-C}$  de 1.42 Å de longitud. Debido al principio de exclusión de Pauli, la banda  $\sigma$  está completamente llena, llamada banda de valencia. Sin embargo, en cada átomo de carbono hay presente un orbital  $p$  que es perpendicular al plano de la molécula y que puede interactuar con los orbitales  $p$  de los átomos de carbono adyacentes, dando lugar a la formación de la banda  $\pi$ . Como cada orbital  $p$  tiene un electrón, la banda  $\pi$  originada de la combinación de estos orbitales está parcialmente ocupada, dando lugar a la banda de conducción.

Estos electrones interactúan con toda la estructura de carbono dispuesta en anillos hexagonales dando lugar a los conocidos como fermiones de Dirac. Debido a que esta interacción es especial, la banda de conducción y la banda de valencia vienen representadas por conos, en lugar de parábolas, como se puede observar en la Figura 1.10.



**Figura 1.10.** Diagrama de bandas de energía para el grafeno [73, 72].

La banda inferior sigue siendo la banda de valencia y la superior la de conducción, pero tienen una forma muy distinta y sólo se tocan en un punto. Dicho punto se conoce como punto de Dirac. Como no hay hueco entre ambas bandas los electrones pueden saltar sin problema de la capa de valencia a la de conducción sólo a través de ese punto [75]. Se dice que los electrones en este material se mueven libremente, lo que implica que se mueven casi sin provocar colisiones con la red cristalina, incluso a temperatura ambiente. Todo esto viene reflejado por la teoría del campo cuántico relativista y por la denominada ecuación de Dirac (1.1):

$$H_G = \hbar \mathbf{K} \sigma \mathbf{C} \quad (1.1)$$

En esta ecuación  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $\mathbf{C}$  es la velocidad del fermión de Dirac,  $\sigma$  representa en realidad  $(\sigma_x, \sigma_y)$ , es decir, las matrices de los spines según el principio de exclusión de Pauli y  $\mathbf{K}$  es el vector momento. Los fermiones de Dirac

tienen un comportamiento diferente al resto de electrones cuando son sometidos a un campo magnético, dando lugar a nuevos fenómenos físicos como el fenómeno Hall cuántico entero medido experimentalmente [74-77].

### **1.5.1 Óxido de grafeno**

El óxido de grafeno es una hoja de grafeno con una distribución aleatoria de grupos funcionales oxigenados adheridos. A pesar de los defectos que estos grupos generan en las laminillas del grafeno, las hojas oxidadas conservan casi intactas sus propiedades mecánicas mostrando valores de módulos de Young tan elevados como 0.25 TPa y de 1 TPa del grafeno puro [74]. Estas características estructurales permiten que el sistema sea fácilmente dispersado en medio acuoso y en una amplia variedad de solventes. La repulsión electrostática y la solvatación del grafeno provee cierta funcionalidad química de este material.

### **1.5.2 Funcionalización del óxido de grafeno**

Los grupos epóxidos e hidróxilos localizados en la superficie de las hojas del grafeno y los ácidos carboxílicos ubicados en sus fronteras actúan como sitios de anclaje químico para diversas moléculas orgánicas e inorgánicas. La introducción de especies moleculares específicas sobre el grafeno puede ser obtenida a través de dos aproximaciones: la formación de enlaces covalentes o interacciones no covalente [76].

### **1.5.3 Interacción covalente**

La unión covalente de una molécula sobre la superficie del grafeno involucra la ruptura de los enlaces con hibridación  $sp^2$  y la formación de enlaces  $sp^3$ . Durante este proceso se generan electrones desapareados que originan una reacción en cadena desde el punto de inicio del enlace covalente y sobre la red conjugada, mejorando de esta manera la reactividad. Otro aspecto importante a considerar es la geometría de ciertas regiones en la lámina de grafeno pues dependiendo de la configuración de sus fronteras (*zig-zag* o *sillón*) se favorece o no la reactividad sobre la zona. Dreyer y colaboradores explican que este tipo de funcionalización se puede dar, mediante mecanismos particulares, sobre los grupos carboxilos o sobre los epóxidos [74,78].

#### 1.5.4 Interacción no covalente

Las interacciones no covalentes se basan en el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de moléculas aromáticas sobre la lámina de grafeno; en las interacciones de tipo Van der Waals; y sobre las interacciones  $\pi$ -iónicas. La ventaja de este tipo de interacciones radica en que no se provoca ninguna ruptura en la red conjugada  $\pi$  y que ambos, grafeno y grafeno oxidado, pueden disponer de este tipo de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . El entendimiento de esta clase de interacciones ha provisto ya la generación de derivados de grafeno y grafeno oxidado. Como ejemplo de la utilidad de estas estructuras, hojas de grafeno fueron funcionalizadas con polilisina la cual les provee solubilidad en medio acuoso y biocompatibilidad [79].

Una funcionalización no covalente fue la obtenida al reducir la interacción de la molécula aromática 1-pirenbutirato sobre láminas de grafeno, generando un material como película con conductividad mejorada [80]. Las nano hojas de óxido de grafeno fueron funcionalizadas covalentemente con polietilenglicol dotándolas de estabilidad en medios acuosos y biológicos, así como de la habilidad para la liberación de drogas [81]. El grafeno oxidado fue entrecruzado químicamente con polialilamina generando suspensiones coloidales acuosas y muestras como papel con propiedades mecánicas mejoradas [82].

#### 1.5.5 Otras propiedades del grafeno

Además de propiedades electrónicas diferentes, el grafeno presenta muchas otras propiedades que merece la pena comentar, como las térmicas y las termoelectricas. De manera general, el concepto de conductividad térmica se introduce con la ley de Fourier [79] presentada en la ecuación 1.2:

$$q = -K\Delta T \quad \text{Ecuación 1.2}$$

En esta ecuación  $q$  es el flujo de calor,  $K$  es la conductividad térmica (constante para diferencias de temperatura pequeñas) y  $\Delta T$  es el gradiente de temperatura. En un amplio intervalo de temperaturas,  $K$  es función de la temperatura. En el caso de materiales anisotrópicos,  $K$  depende de la orientación de dicho material [80].

En el caso de materiales sólidos el calor es transportado por fonones (resultantes de las vibraciones de los iones de la red cristalina) y electrones, de manera que la conductividad térmica puede expresarse mediante la ecuación 1.3:

$$K = K_p + K_e \quad \text{Ecuación 1.3}$$

En esta ecuación,  $K_e$  representa la contribución a la conductividad térmica de los electrones y  $K_p$  de los fonones. En el caso de metales predominan debido a la gran concentración de transportadores libres, haciendo en el caso del cobre (uno de los mejores conductores térmicos)  $K$  es aproximadamente  $400 \text{ WmK}^{-1}$  a temperatura ambiente [81]. Por otro lado, en el caso de los materiales basados en carbono,  $K_p$  predomina en la conducción térmica. Este hecho se explica por el fuerte enlace covalente  $sp^2$  que encontramos en la estructura, lo que da a lugar a transferencias de calor eficientes debido a las vibraciones de la red [82]. Una de las ecuaciones más simples para el cálculo de  $K_p$  se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$K_p = \frac{1}{3} C_p v \Delta \quad \text{Ecuación 1.4}$$

En esta ecuación  $C_p$  representa la capacidad calorífica específica. Distintos experimentos se han llevado a cabo para caracterizar la conductividad térmica de películas de grafeno [80, 82], obteniéndose valores de  $k$  por encima de  $3\,000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  casi a temperatura ambiente. Se pueden encontrar diferencias en los resultados, por ejemplo para una película de grafeno preparada por CVD (del inglés “chemical vapor deposition”, deposición química fase vapor) se lograron valores de  $2\,500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que el valor comentado al principio se debe a láminas de grafeno exfoliadas a partir de HOPG (del inglés “highly oriented pyrolytic graphite”). Estas diferencias se explican por las naturalezas diferentes de los materiales caracterizados y por los distintos métodos de medición. Además, hay que tener en cuenta que conforme nos alejamos de la idealidad del grafeno, conforme añadimos capas del mismo, por lo tanto la dispersión de los fonones cambia provocando una disminución en la conductividad térmica. Otras propiedades que hacen del grafeno un material muy interesante son sus propiedades mecánicas.

Caracterizadas mediante la ley de Hooke y cuya expresión para un material en una dimensión (isotrópico), se puede observar en la ecuación 1.5:

$$\sigma_x = E \epsilon_x \quad \text{Ecuación 1.5}$$

En esta expresión  $\sigma$  es la fuerza por unidad de área,  $E$  es el módulo de Young y  $\epsilon$  es el esfuerzo. Esta expresión es válida para la mayoría de los sólidos si se considera que los monocristales tienden a estar separados y con una orientación aleatoria, ya que se considera luego el valor medio de todo el sólido. En el caso del grafeno el módulo de Young se ha caracterizado mediante espectroscopía Raman con un valor de 2.5 TPa para la monocapa de grafeno y de 2.0 TPa para una bicapa [83], aunque también se puede encontrar en bibliografía un valor en torno a 1.0 TPa [83]. Este valor es comparable con el del diamante (1.2 TPa) y considerablemente superior al del acero (0.2 TPa). Las últimas propiedades por comentar son las ópticas, ya que una lámina de grafeno sólo absorbe un 2.3 % de la radiación solar incidente [85], lo que permite que se pueda utilizar en una amplia variedad de dispositivos relacionados con la energía solar en los que es imprescindible el paso de la mayor parte de la radiación.

### 1.5.6 Aplicaciones del grafeno

Desde el punto de vista fundamental el grafeno presenta una gran diversidad de propiedades físicas y químicas permitiéndole abrir nuevas expectativas en el campo de la ciencia aplicada.

Debido a que las muestras de grafeno presentan una elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente y una muy baja densidad de defectos en su estructura cristalina el grafeno ha sido integrado en dispositivos, sensores de gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_2$ ) por citar algunos ejemplos) en el que la conductancia del grafeno se incrementa linealmente con el aumento en la concentración de la muestra gaseosa [86]. En esta misma línea de ideas, los cambios en el número, incluso pequeño, de los portadores de carga provocados por la exposición del dispositivo a un espécimen gaseoso, estimulan un cambio notable en la conductividad del grafeno y por tanto una señal en el sensor [87]. Las ventajas que estos sensores presentan son elevada sensibilidad, tiempo de respuesta rápido y bajo consumo de energía.

Otra aplicación del grafeno consiste en utilizarlo como biosensor aprovechando su elevada área superficial y la excelente conductividad eléctrica que presenta. Estas características permiten que actúe como un alambre electrónico que facilita la unión entre el centro activo de una enzima o proteína y la superficie de un electrodo, mejorando la rapidez de transferencia electrónica y, por tanto, aumentando la detección selectiva de biomoléculas [88].

### **1.5.7 Métodos de obtención del grafeno**

Para explorar las exquisitas propiedades fundamentales reportadas para el grafeno y realizar potenciales aplicaciones de éste, la habilidad para sintetizarlo y procesarlo teniendo un rol fundamental. Como se indicó con anterioridad, el grafeno en estado libre fue obtenido por vez primera en 2004 mediante el proceso de exfoliación micromecánica. La técnica de exfoliación micromecánica consiste en someter la superficie limpia y tersa, de un cristal de grafito, a un raspado fino, de arriba abajo, mediante el empleo de cualquier objeto de superficie sólida, o bien, al descascaramiento repetido utilizando una cinta adhesiva hasta que las hojuelas más delgadas son extraídas. La mayoría de las hojuelas extraídas son: tridimensionales, es decir, son grafito; sin embargo, entre ellas se hayan también bidimensionales, o sea, grafeno. Para identificar tentativamente a éstas últimas, se utiliza microscopía óptica, aprovechando la característica de los microcristales bidimensionales de volverse visibles en la parte superior de una hoja delgada -oblea- de óxido de silicio, y producir un débil contraste de interferencia de color con respecto a una oblea vacía [89]. Aunque este procedimiento provee grandes cristalitos de grafeno (hasta de 100  $\mu\text{m}$ ) de alta calidad con la que se cubren las necesidades para estudios fundamentales y aplicaciones electrónicas, el rendimiento es extremadamente bajo y, al ser un proceso manual, la obtención e identificación de material es considerablemente laboriosa. Por esta razón, en la actualidad se están desarrollando y perfeccionando otros métodos que permitan obtener rendimientos redituables de grafeno. Estos métodos, a grandes rasgos, pueden clasificarse en dos grandes aproximaciones: de arriba hacia abajo (*top-down*) y de abajo hacia arriba (*bottom-up*).

En la aproximación *top-down* la fabricación de nanoestructuras parte de un material en bulto e involucra la remoción o reformación de átomos para crear la estructura deseada a escala nanométrica [90]. Aunque inherentemente más sencilla que la aproximación *bottom-up*. La principal desventaja de esta técnica es la imperfección en la superficie de la estructura. Estas imperfecciones son generadas durante el proceso podrían tener un impacto significativo en las propiedades físicas y en la química de superficie debida a que la proporción superficie/volumen en las nanoestructuras es muy grande.

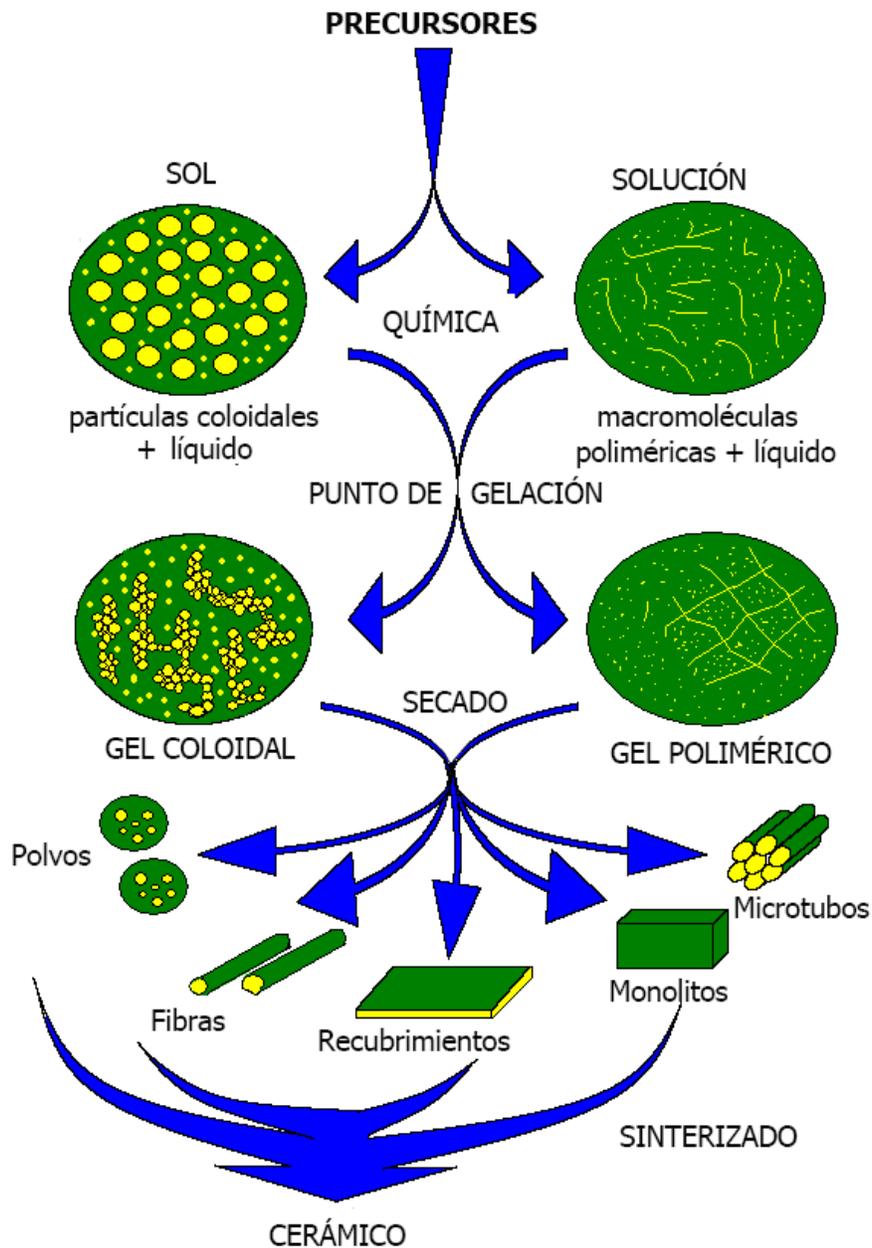
En la aproximación *bottom-up* los átomos, moléculas e incluso nanopartículas en sí mismas, pueden ser usadas como bloques constructores para la creación de nanoestructuras complejas. Alterando el tamaño de los bloques y controlando su organización y ensamble, dicha aproximación ofrece una mayor oportunidad de obtener estructuras con menos defectos, con composición química más homogénea y con mayor orden. El proceso es, en esencia, altamente controlado e involucra síntesis química compleja [91].

Aplicando este criterio, la aproximación *bottom-up* para la producción del grafeno permite sintetizarlo por una amplia variedad de métodos entre los que se encuentran la deposición química fase vapor (CVD), descarga de arco, crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio SiC, reducción de CO, apertura de nanotubos de carbono y autoensamble de surfactantes. La naturaleza de las hojas obtenidas por esta aproximación es, en lo general, de alta calidad. Existe además un control fino del tamaño y grosor de las hojas, sin embargo los rendimientos son bajos y los costos de producción elevados [92].

En el proceso *top-down* las hojas de grafeno u hojas de grafeno modificado son producidas por separación o exfoliación de grafito o derivados de grafito. Dado que el grafito es relativamente económico y se encuentra disponible en grandes cantidades recibe la mayor atención con respecto a la producción en gran escala del grafeno. La producción de grafeno por exfoliación directa de grafito comprende la exfoliación micromecánica, la exfoliación mediante ultrasonido en presencia de polivinilpirrolidona, funcionalización electroquímica asistida con líquidos iónicos y la disolución en súper ácidos, pero la naturaleza peligrosa de los químicos, el costo de su remoción y desafío que conlleva la separación de las hojas exfoliadas; lo que ha impulsado a que la investigación se enfoque en la producción de grafeno a partir de derivados de grafito, especialmente óxido de grafito.

## 1.6 El método sol-gel

El método sol-gel es una técnica química que ocurre a temperaturas relativamente bajas y condiciones químicas suaves, permitiendo obtener materiales a base de óxidos inorgánicos diversos. Las etapas del método sol-gel se describen en la Figura 1.11.

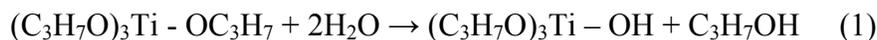


**Figura 1. 11.** Etapas del método sol-gel, y productos que se obtienen [93].

El método *sol-gel* se basa en transformaciones químicas de precursores que alcanzan tamaño coloidal. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. En estas suspensiones, la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son nulas y las interacciones son dominadas por las fuerzas de corto alcance, como la atracción de Van der Waals y las cargas de superficie. Una de las fases de este proceso *sol-gel* es el *sol* que es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. La obtención del sol requiere precursores como las moléculas metal-orgánicas, que son útiles en la obtención de óxidos, los cuales contienen moléculas con enlace metal-oxígeno, llamados alcóxidos  $M(OR)_n$  o oxoalcóxidos  $MO(OR)_n$  (donde R equivale al grupo orgánico saturado o no saturado),  $\beta$ -dicetonatos  $M(\beta\text{-dic})_n$  ( $\beta\text{-dic} = RCOCHCOR$ ) y metal carboxilatos  $M(O_2CR)_n$ .

### 1.6.1 La hidrólisis

Los alcóxidos metálicos son precursores que se caracterizan por su facilidad de reaccionar con el agua. La reacción conocida como hidrólisis, es debido a la capacidad de un ion hidroxilo para enlazarse a un átomo metálico. La reacción 1 muestra la hidrólisis inicial para el precursor de titanio que se utilizó en este trabajo:



Dependiendo de la cantidad de agua, la hidrólisis puede llegar a terminarse (así que todos los grupos OR pueden ser reemplazados por OH), por ejemplo en la reacción de sustitución de grupos OR por grupos OH .



O bien pueden detenerse, mientras el metal está solo parcialmente hidrolizado (reacción 3), para posteriormente hidrolizarse, añadiendo agua a la síntesis.

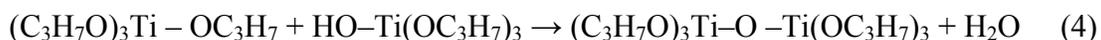


Para el caso del tetraetóxido de silicio la reacción de hidrólisis es muy lenta, tal es así que se requiere de un catalizador para que se lleve a cabo la reacción, por ejemplo para los

alcóxido de titanio se requiere un quelatante para retardar la reacción de hidrólisis, que generalmente se utiliza acetilacetona; sin este quelatante la reacción pasa a un precipitado en un tiempo corto a la fase de *sol*.

### 1.6.2 Condensación

Las partículas coloidales se forman por reacciones de condensación de las especies disueltas. Estas reacciones se producen por ataques nucleofílicos; el sustituyente con la mayor carga negativa es el centro nucleofílico y el sustituyente con la mayor carga positiva es el grupo desplazado. Existen dos tipos de reacciones de condensación: por sustitución nucleofílica y adición nucleofílica. En la etapa de condensación de esta síntesis ocurre una sustitución nucleofílica debido a que el nucleófilo es capaz de sustituir una parte del sustrato y liberar una fracción estable del mismo, como por ejemplo una molécula de agua:



Este tipo de reacciones puede continuar hasta construir largas cadenas por medio del proceso de polimerización (formación del *gel*).

### 1.6.3 El *gel*

Un *gel* es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, que en promedio poseen longitud mayor a un micrómetro. El término *gel* es adoptado por una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en cuatro categorías:

- (a) Estructuras laminares bien ordenadas.
- (b) Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas.
- (c) Redes poliméricas formadas a través de agregación física, predominantemente desordenadas.
- (d) Estructuras particularmente desordenadas.

Durante el proceso de reacción, la viscosidad se incrementa. Sin embargo con un control apropiado del tiempo, la viscosidad del *sol* cambia. El término “envejecimiento” es aplicado al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. El

envejecimiento involucra la condensación, disolución y re-precipitación de las transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas.

En la formación de geles con gran superficie porosa, la fuerza que gobierna este proceso es suficientemente grande como para producir el sinterizado a temperaturas excepcionalmente bajas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos. De hecho, la cinética de la densificación en los geles no es sencilla debido a los procesos de deshidroxilación y de relajación estructural.

#### **1.6.4 Secado**

El secado consiste en la eliminación de disolventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. Estos son removidos del sistema a temperaturas moderadas (<100 °C) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con residuos orgánicos. En esta etapa de secado, algunas especies químicas pueden ser añadidas a la solución con la finalidad de alcanzar la reacción, tal como sería un catalizador, un aditivo estabilizante o un agente químico para el control del secado. El secado por evaporación bajo condiciones normales incrementa la presión capilar que causa la disminución de la red del *gel*. El resultado es un *gel* seco llamado *xerogel* (*xero* significa seco), el cual es algunas veces reducido en volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el *gel* húmedo original. Durante el secado el líquido es removido de la red porosa interconectada. Grandes tensiones de capilaridad pueden desarrollarse, cuando los poros son pequeños (< 20 nm). Estas tensiones causan que los geles se rompan catastróficamente, a menos que el proceso de secado sea controlado por disminución de la energía de la superficie de líquido por adición de surfactantes o eliminación de poros muy pequeños, o por evaporación hipercrítica (punto de cambio de fase sin pasar por la fase intermedia), evitando la formación de interfaces sólido-líquido o por obtención de tamaños de poros mono-dispersos, controlando los rangos de hidrólisis y condensación.

### 1.6.5 Densificación

Un tratamiento térmico a temperaturas moderadas para un *gel* poroso, causa que ocurra la densificación. La eliminación de los compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente al sistema ocurriendo en la etapa inicial de la densificación entre los 270 °C y 400 °C, temperatura a la que se eliminan estos compuestos. Posteriormente ocurre una siguiente etapa, que se presenta desde los 400 °C hasta temperaturas menores de 700°C.

En esta etapa la estructura abierta se colapsa disminuyendo la porosidad, dando lugar a un material denso y cristalino. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de los mismos y el área de superficial del elemento.

Dado que el proceso *sol-gel* procede vía a las reacciones de hidrólisis y policondensación, las cuales pueden ser controladas, los materiales obtenidos pueden tratarse de tal manera que generen sistemas de muy diversa índole, que van desde polvos, cerámicos, monolitos, películas delgadas y nanoestructuras. Como tales reacciones ocurren generalmente en medio líquido, es posible atrapar o unir covalentemente a la matriz, diversas especies químicas activas que van desde simples iones hasta células. En la tabla 1.4 se hace un compendio de las ventajas y desventajas del proceso *sol-gel*.

**Tabla 1. 4.** Ventajas y desventajas del proceso *sol-gel* [93].

Ventajas	Desventajas
Mayor homogeneidad de los productos, comparada con los métodos tradicionales.	Alto costo de los precursores.
Alta pureza de los productos obtenidos.	
Bajas temperaturas de preparación (ahorro de energía, minimiza las pérdidas por evaporación, minimiza la contaminación del aire, sistemas formados por fases mejor distribuidas).	En algunos casos se requiere tiempos largos de síntesis.
Formación de nuevos materiales amorfos por fuera del rango normal de temperaturas de obtención.	Presencia de grupos hidrófilo residuales.
Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos.	Carbón residual.
Posibilidad de dopado controlado y homogéneo.	
Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los <i>geles</i> .	

## Capítulo II

### Experimentación

El capítulo experimental está organizado en función del tema de investigación, así se comenzará explicando la síntesis de los diversos componentes utilizados en el trabajo de investigación y se finalizará con la construcción del prototipo de sistema de la celda solar con porfirinas.

#### 2.1 Reactivos.

Grafito (Aldrich), ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  95-99 % (Aldrich), ácido fosfórico  $H_3PO_4$  85 % (Merck), permanganato de potasio  $KMnO_4$  (Fischer), peróxido de hidrógeno al 30 %  $H_2O_2$  (Golden Bell), agua destilada  $H_2O$  (Golden Bell), P123, alcohol isopropílico (Aldrich), acetilacetona (Aldrich), ácido clorhídrico 37 % (Golden Bell), acetona (Golden Bell), porfirina libre  $H_2TPP$  (sintetizada en el laboratorio de R101 de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.), benzalaldehído (Aldrich), pirrol (Aldrich), cloroformo (Golden Bell), aldehído formalbenzoniitrilo (Aldrich), yoduro de potasio KI (Golden Bell), yodo U.S.P (Golden Bell), etilenglicol (Aldrich), ITO (Aldrich), FTO (electronic materials) surfactante tritón (Aldrich).

#### 2.2 Caracterización de los materiales

Los sistemas obtenidos en este trabajo de investigación fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja FTIR, difracción de rayos X, Raman, UV-Visible, fluorescencia, así como adsorción de nitrógeno, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidor de propiedades eléctricas.

Los equipos utilizados fueron: spin-coating (MTI, modelo VTC-200), dip-coating (MTI, modelo PTL-MM01), FT-IR (Marca Varian modelo 660), UV-visible (Varian modelo Cari 300), fluorómetro (Marca Varian modelo Eclipse), rayos X (Siemens D-500 diffractometer system,  $CuK_{\alpha}$  radiación a 0.017), equipo de espectroscopía Raman microscope (Thermo Scientific) a 636 nm, el microscopio electrónico de transmisión TEM (Jem 2010F= a 200 KV). Equipo de adsorción de  $N_2$  (Quantachrome 1L-C instrument

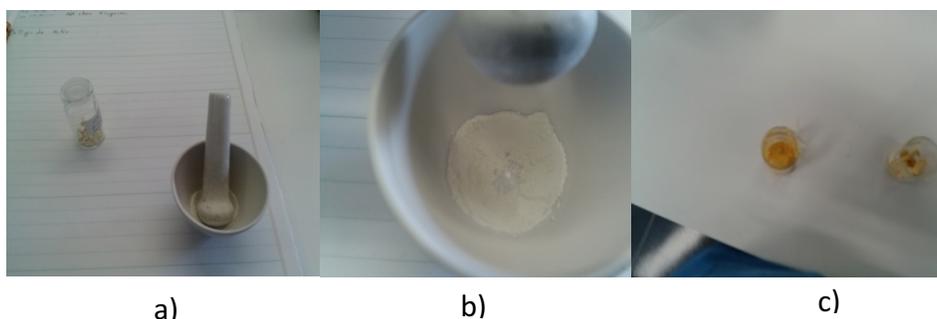
micromerite), multímetro (Amprove), medidor de cuatro puntas (Jadel modelo RM3000), equipo de fluorescencia (Varian modelo Cary eclipse), equipo de fluorescencia (LP920 Edinburgh Instruments spectrometer).

### 2.3 Exfoliación de óxido de grafeno

La exfoliación de óxido de grafeno se realizó por el método de W. S. Hummers y R. E. Offeman [5]. 2.0 g de grafito (0.166 moles) se agregan en 46 mL (0.86 moles) ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  con 1 mL (0.017 moles) de ácido fosfórico  $H_3PO_4$ , este sistema se colocó en un baño de agua fría a 4 °C. De forma posterior se agregó lentamente 6.05 g (0.038 moles) de permanganato de potasio  $KMnO_4$ , se dejó en agitación por 72 horas, transcurrido ese tiempo, se añadieron 92 mL de agua destilada; después se adicionaron 100 mL de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$ , se dejó bajo agitación por 2 horas y finalmente en reposo por 24 horas. El sólido obtenido se lava con abundante agua destilada y se filtró el producto dejándolo secar a temperatura ambiente para después proceder a su caracterización.

### 2.4 Síntesis de óxido de titanio mesoporoso en polvo

Se mezclaron 1.834 g de surfactante pluronics P123 con 5.7 mL de alcohol isopropílico, luego se colocaron 1.3 mL de acetilacetona, con 0.901 mL de ácido clorhídrico concentrado 12 M. Finalmente se incorporaron 3.8 mL isopropóxido de titanio  $Ti(OC_3H_7O)_4$ , se agitó por 4 horas y consecutivamente se dejó gelar por tres semanas. Una vez que tuvo una consistencia sólida se calcinó a 380 °C. En la Figura 2.1 se puede ver  $TiO_2$  mesoporoso en polvo.



**Figura 2.1.** (a), (b) Dióxido de titanio mesoporoso. (c) Dióxido de titanio sin proceso de calcinación.

### 2.4.1 Síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporoso con Ti(OR)<sub>4</sub>

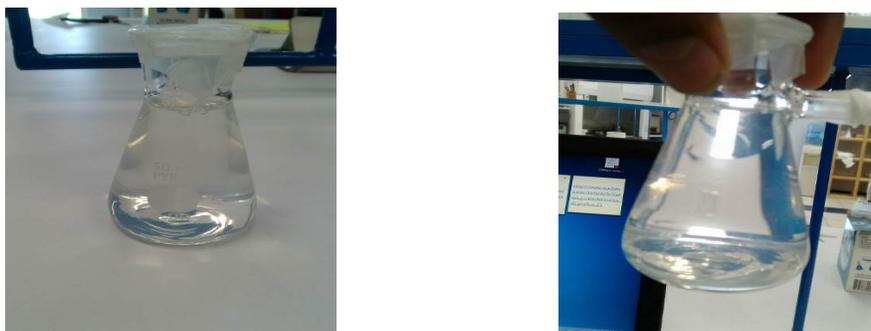
Se mezclaron 0.169 g de P123 con 3.2 mL de etanol (HPLC) por 5 minutos. Enseguida se añadió 0.53 mL ácido clorhídrico al 37 %, a continuación se incorporó 0.92 mL de Ti (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>; se dejó envejecer por 1 hora. Esta mezcla se utilizó para hacer películas delgadas en un equipo de dip-coating a una velocidad de inmersión y salida de 0.5 mm/s, con una atmosfera controlada de 35 % de humedad. En la Figura 2.2 se observa la solución de TiO<sub>2</sub> para la preparación de las películas delgadas.



**Figura 2.2.** (a) Aparato de dip coating para la preparación de películas delgadas y (b) Solución de TiO<sub>2</sub>.

### 2.4.2 Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (NpTiO<sub>2</sub>)

Para la síntesis de NpTiO<sub>2</sub> se prepararon 74 mL de H<sub>2</sub>O con 15 mL de ácido nítrico teniendo un pH = 1 y se colocó en un baño de agua fría. Enseguida se agregó lentamente gota a gota 1.2 mL de Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub> y finalmente se aumentó la temperatura a 100 °C por 12 horas. Esta solución se utilizó para hacer películas delgadas por el método de inmersión con una velocidad de 0.5 mm/s, con una humedad relativa de 35 %. En la Figura 2.3 se observa las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en solución.

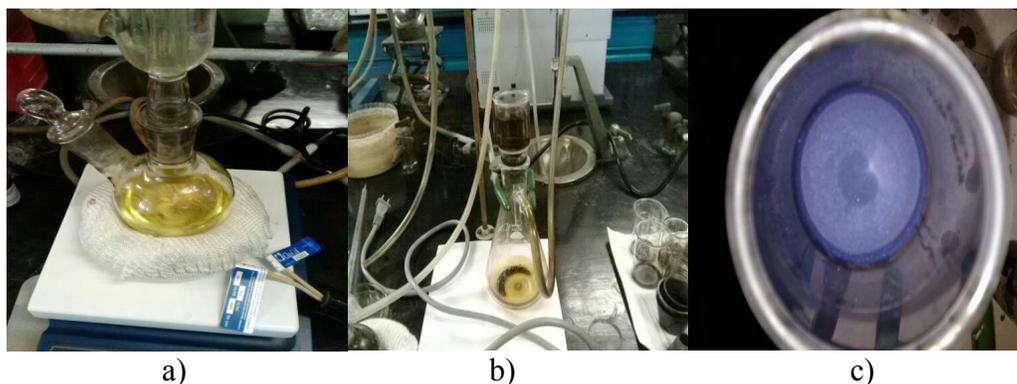


**Figura 2. 3.** Nanopartículas de dióxido de titanio.

## 2.5 Síntesis de tetrafenilporfirinas

### a) Tetrafenil porfirina libre ( $H_2TPP$ )

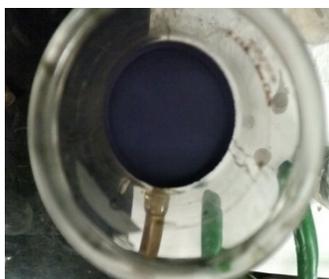
Se combinaron 10 mL de benzaldehído con 70 mL de ácido propiónico y se calentaron a 150 °C; después de 60 minutos se añadieron lentamente 6.5 mL de pirrol en un tiempo de 20 minutos. Se agitó por 6 horas. Luego se agregaron lentamente por 10 minutos 100 mL de cloroformo, se agitó por 15 minutos y se dejó reposar por 16 horas. Posteriormente el sistema fue filtrado en un embudo *shot* y al producto se le adicionaron 110 mL de agua y se calentó a 100 °C por 30 minutos. Para elevar el pH del producto, se incorporaron 140 mL de alcohol y se calentó con agitación suave por 4 horas. Finalmente el producto es filtrado; en la Figura 2.4 se observa el proceso de preparación de porfirina.



**Figura 2. 4.** (a), (b) Proceso de preparación y filtrado de porfirinas. (c) Tetrafenil porfirina libre ( $H_2TPP$ ).

### b) Síntesis de tetra *para*-cianofenil porfirina $H_2T(p - C \equiv N)PP$

Para la síntesis de tetrafenil porfirina parasustituida con grupo ciano (-CN) se utilizó 1.86 g formilbenzocitrilo mezclado con 70 mL ácido propiónico. La mezcla se dejó en agitación y se calentó a reflujo por 35 minutos. Tras este tiempo se agregó lentamente 1.1 mL de pirrol en un lapso de 12 minutos, se dejó por cinco y media horas. Transcurrido ese tiempo se añadieron 100 mL de cloroformo y se dejó por una hora; después se agregaron 100 mL de agua destilada y a continuación se agitó suavemente por 14 horas. El producto se filtró dos veces con una bomba de vacío y se purificó agregando 40 mL de acetona y se agitó por 12 horas, el disolvente se evapora lentamente y se obtiene el producto; en la Figura 2.5 se observa tetra *para*-cianofenil porfirina.

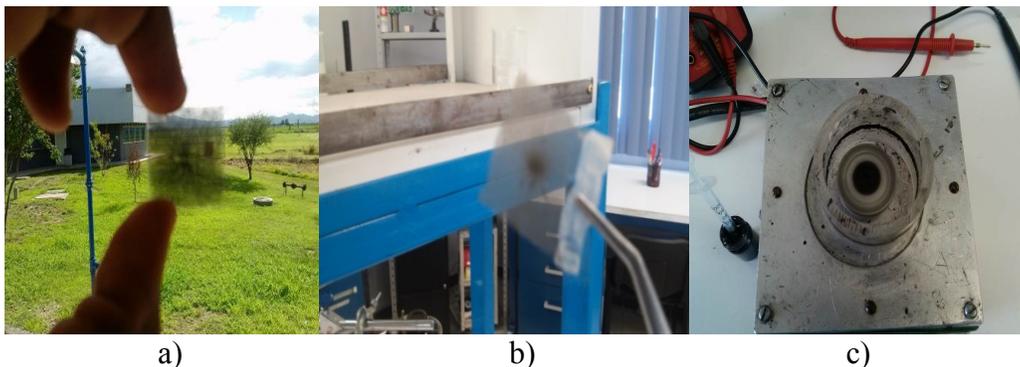


**Figura 2.5.** Porfirina  $H_2T(p-C\equiv N)PP$

## 2.6 Construcción de prototipo de celda solar

### a) Contra electrodos de óxido de grafeno sobre ITO y FTO

Los sustratos de ITO, vidrio y FTO fueron preparados lavándolos con agua y jabón detergente, se enjuagaron con agua destilada y se calentaron a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. En un vaso de precipitados se colocaron 0.23 g de óxido de grafeno en 6 mL de  $H_2O$  y se agitaron hasta formar una solución de una fase; esta solución se utilizó para ser depositada en un equipo de centrifugación a 2500 rpm por 20 segundos para generar películas delgadas en los respectivos sustratos. Las películas fueron horneadas en una mufla a  $220\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 minutos; este procedimiento se realizó tres veces y se midió su resistencia dando valores alrededor de 83 Ohms; en la Figura 2.6 se observan películas de óxido de grafeno.



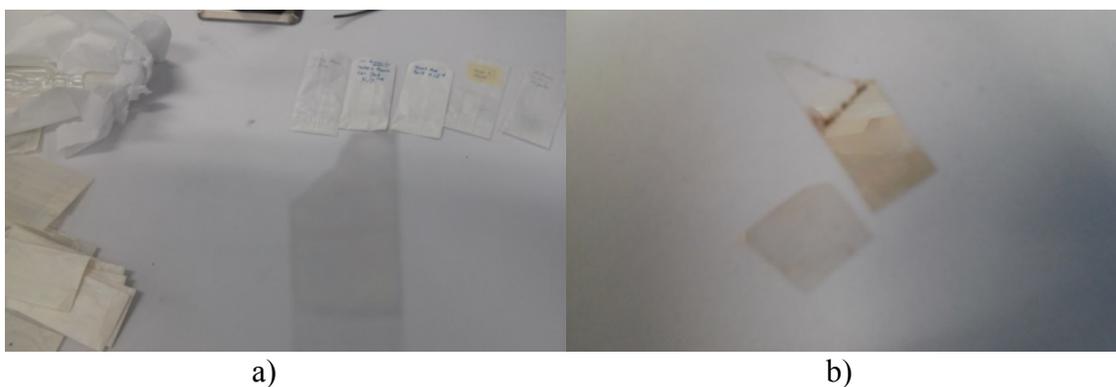
**Figura 2.6.** (a), (b) Películas delgadas de óxido de grafeno. (c) preparación de película por spin-coating.

## **b) Síntesis de película delgada de nanopartículas TiO<sub>2</sub> y una segunda película delgada mesoporosa de TiO<sub>2</sub> sobre ITO y FTO**

Para preparar la película delgada de nanopartículas de dióxido de titanio se usaron 2 mL de solución de nanopartículas de dióxido de titanio que se depositaron en un substrato de ITO y se hizo girar a 2000 rpm por 15 segundos, posteriormente se calentaron por 10 min a 280 °C. A continuación se depositó una película mesoporosa con una solución de Ti(OR)<sub>4</sub> previamente preparada. Se tomaron 10 mL de la solución y se realizaron inmersiones con una velocidad de 0.5 mm/s, con una humedad relativa de 35% y se dejó en secar por 12 horas. Después se calcino en un horno a 350 °C por 24 horas.

## **c) Funcionalización de TiO<sub>2</sub> con Tetrafenilporfirina sobre ITO y FTO**

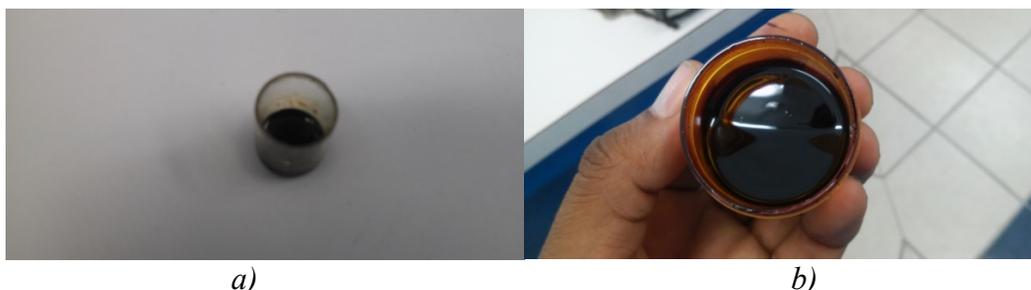
Las películas delgadas resultantes se sumergieron en hidróxido de amonio por cinco días, se retiraron y se secaron a temperatura ambiente. Enseguida se colocaron en tres matraces con 10 mL de soluciones diferentes de tetrafenil porfirina con concentraciones  $1.5 \times 10^{-3}$ ,  $2.8 \times 10^{-4}$ ,  $2.81 \times 10^{-6}$  con 30 mL de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) al 26 % y se dejaron a 65° C por doce horas. En la Figura 2.7 se observan películas funcionalizadas con porfirina y si funcionalizar.



**Figura 2.7.** (a) Películas delgada mesoporosas de TiO<sub>2</sub>. (b) Películas mesoporosas funcionalizadas con porfirina.

#### d) Electrolito

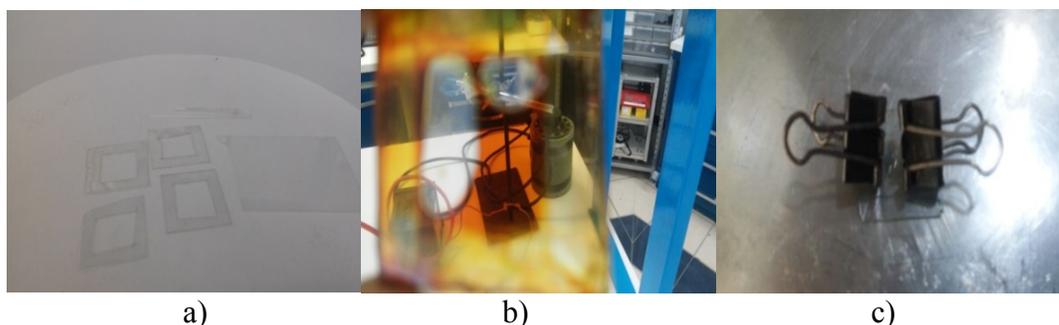
La preparación de la solución de electrolito realizada con 25.4 mg de  $I_2$  y 166 mg KI en 2 mL de etilenglicol con una resistencia 750 Ohms; en la Figura 2.8 se puede observar electrolito base agua y base etilenglicol.



*Figura 2.8 . (a) Electrolito base agua y (b) electrolito base etilglicol.*

#### e) Construcción de la celda.

Los prototipos de celdas solares se armaron de la siguiente manera: un electrodo de óxido de grafeno sobre ITO o FTO se le colocó un separador con plástico de acetato de espesor de 180 micras, sobre el acetato se ubicó otro electrodo a base de película delgada de  $TiO_2$  en forma de nanopartículas y mesoporosa sobre ITO o FTO, después para cada celda se le adicionaron diferentes concentraciones  $1.5 \times 10^{-3}$  M,  $2.81 \times 10^{-4}$  M,  $2.81 \times 10^{-6}$  M, de tetra-cianofenil-porfirina  $H_2T(p-CN)PP$ , después en cada celda se añadió el electrolito de triyoduro de potasio ( $I_1^-/I_3^-$ ). A continuación se colocó una lámpara solar para hacer la medición de transformación de la energía luminosa a energía eléctrica, en la Figura 2.9 se observan el sellado de las celdas.



*Figura 2.9. (a) Sellos plásticos de celdas. (b), (c) prototipos de sellado con electrolito.*

#### f) Óxido de grafeno con diferentes concentraciones $H_2TPP$

Para cada sistema de óxido de grafeno con  $H_2TPP$  se colocó 0.0771 g de óxido de grafeno, se hizo reaccionar con 10.8 mL de acetona y 1 mL de  $H_2TPP$ . Las concentraciones

que se utilizaron son  $2.798 \times 10^{-4}$  M,  $2.798 \times 10^{-6}$  M,  $2.798 \times 10^{-2}$  M. Enseguida cada sistema se calentó a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por doce horas. A continuación se dejó evaporar la acetona, quedando un polvo de color negro, en la Figura 2.10 se observa la síntesis de grafeno con porfirina.



**Figura 2.10.** Solución grafeno y porfirina.

#### **g) Prototipo de celdas solares a base de películas delgadas de $\text{TiO}_2$ mesoporoso funcionalizadas con $\text{H}_2\text{TPP}$**

El sustrato de FTO se sumergió en una solución de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  previamente preparado y descrito en el apartado anterior, por consiguiente se colocó una película delgada de una solución de alcóxido de titanio con surfactante (previamente preparado en el apartado de síntesis de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso), de tal manera que se tiene una película sobre otra. Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en forma de nanopartículas y mesoporosas adheridas sobre sustrato de FTO pasaron por una etapa de horneado, estos sistemas fueron puestos en hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 26 % por doce horas y a una temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , después de este tiempo cada sustrato se puso en contacto con tetra-cianofenil-porfirina  $\text{H}_2\text{T}(\text{p-CN})\text{PP}$  con diferentes concentraciones como son:  $2.798 \times 10^{-4}$  M,  $2.798 \times 10^{-6}$  M,  $1.58 \times 10^{-3}$  M.

Se tomó un sustrato de FTO con una película de óxido de grafeno, está actuará como contraelectrodo de la celda solar. Se armó el sistema colocando un separador de plástico entre el electrodo que tiene la porfirina y el contraelectrodo de óxido de grafeno, se cierró la celda y se añadió electrolito de base de triyoduro de potasio.

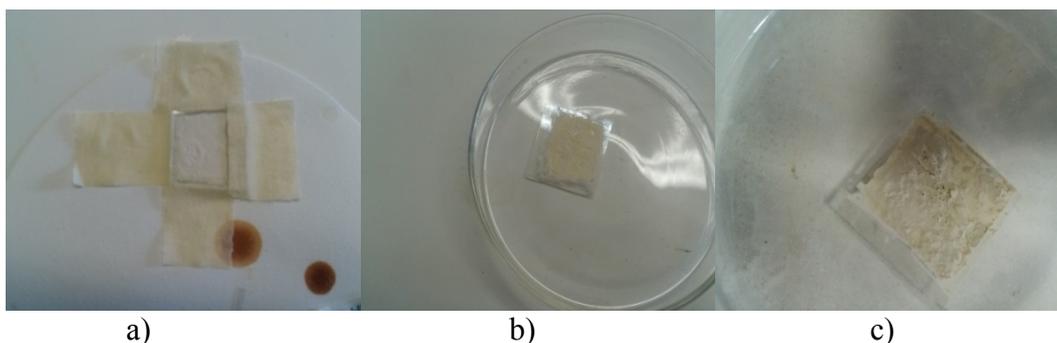
## Prototipos de celdas solares

### a) Celdas con $\text{TiO}_2$ mesoporoso película gruesa con contra electrodo de óxido de grafeno

En la tabla 2.1 se observan las características de estas celdas, en la Figura 2.11 se observan películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso sobre ITO, vidrio y plástico, en las Figuras 2.12 y 2.13 se observan prototipos armados de celdas solares *DSSC* con película gruesa de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso.

**Tabla 2.1.** Características de celdas de  $\text{TiO}_2$

A	ITO plástico	$\text{TiO}_2$ mesoporoso	$\text{H}_2\text{T}(\text{p-CN})\text{PP}$ 0.25 mL	Contraelectrodo de óxido de grafeno spin-coating a 5 000 rpm 13seg
B	ITO vidrio	$\text{TiO}_2$ mesoporoso	Porfirina $\text{H}_2\text{T}(\text{pCN})\text{PP}$ 0.75 mL	Contraelectrodo de óxido de grafeno spin-coating a 5000 rpm 13seg



**Figura 2.11.** (a) Películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso en vidrio. (b), (c) Películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso en plástico.



**Figura 2.12** Celdas solares con electrodo de película de  $\text{TiO}_2$  gruesa siendo examinadas en la luz solar.



**Figura 2.13.** Prototipos de celdas solares DSSC con película gruesa de  $TiO_2$  y contraelectrodo de óxido de grafeno.

**b) Celdas con  $TiO_2$  mesoporoso y no mesoporoso con película gruesa con contraelectrodo de óxido de grafeno a 5000 rpm**

En la Tabla 2.2 se observan las características de estas celdas, en la Figura 2.14 y 2.15 se observan prototipos de celdas  $TiO_2$  tipo Grätzel en vidrio, en la Figura 2.16 se observa la producción de energía por parte de este tipo de celdas.

**Tabla 2.2.** Celdas  $TiO_2$  con contraelectrodo por *spi-coating*.

A	ITO Vidrio	$TiO_2$ mesoporoso	Porfirina 0.75 mL $H_2T(p-CN)PP$	Contraelectrodo spin-coating a 5000 rpm 13seg
B	ITO Vidrio	$TiO_2$ no mesoporoso	Porfirina 0.4 mL $H_2T(p-CN)PP$	Contraelectro spin-coating a 5 00 rpm 13seg
C	ITO Plástico	$TiO_2$ mesoporoso	Porfirina 0.3 mL $H_2T(p-CN)PP$	Contraelectro spin-coating a 5000 rpm 13seg



**Figura 2.14.** (a), (b) y (c) Prototipos de celdas  $TiO_2$  tipo Grätzel en vidrio.



a) b)  
**Figura 2.15.** (a), (b) Prototipos de celdas DSSC con película gruesa de  $\text{TiO}_2$ .

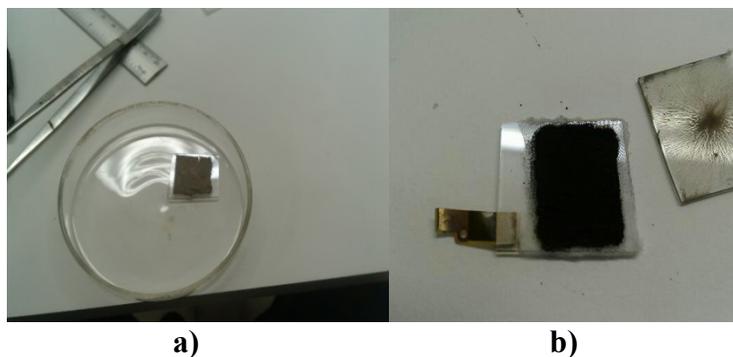


**Figura 2.16.** Celdas  $\text{TiO}_2$  tipo Grätzel con electrodo de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso y contraelectrodo de óxido de grafeno.

### c) Prototipos celdas grafeno con porfirina en el electrodo y en el contra electrodo óxido de grafeno

Se construyeron dos celdas de grafeno con porfirina  $\text{H}_2\text{TPP}$  como electrodo, se colocó en el ITO una película de óxido de grafeno sobre una malla sintética de nylon, se le añadieron 15 gotas de porfirina  $\text{H}_2\text{TPP}$  y al grafeno como contra electrodo se le introdujo electrolito base triyoduro de potasio y se cerró la celda.

En la Tabla 2.3 se observan las características de estas celdas, en la Figura 2.17 se observa el electrodo y contra electrodo de las celdas de grafeno.



**Figura 2.17.** (a), (b) Electrodo de grafeno con porfirina  $H_2TPP$ , contraelectrodo de óxido de grafeno por spin-coating.

**Tabla 2.3.** Características de las celdas de grafeno.

A	ITO vidrio	GMO4 + Porfirina $H_2TPP$	Porfirina $H_2TPP$ 1 mL	Contraelectrodo spin-coating a 5000 rpm 13seg
B	ITO plástico	GMO4 + Porfirina $H_2TPP$	Porfirina $H_2TPP$ 0.75 mL	Contraelectrodo spin-coating a 5000 rpm por 13 segundos

#### d) Celdas solares con película delgadas de $TiO_2$ mesoporoso

Se construyeron tres prototipos de celdas solares con películas delgadas de  $TiO_2$  mesoporoso como electrodo sensibilizadas con colorante  $H_2T(p-CN)PP$ . En el caso del ánodo sobre el ITO se adhiere un delgada película de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) mesoporoso por el método de dip-coating, esta se pasó un proceso de rampas de calentamiento para mantener la transparencia e incinerar partículas orgánicas. Después se impregnaron con porfirina  $H_2T(p-CN)PP$   $2.78 \times 10^{-4} M$ .

El cátodo se realizó de la siguiente manera: sobre el ITO se generó una película de óxido de grafeno a través del método de spin-coating a una velocidad de 2500 rpm, se insertó electrolito triyoduro de potasio entre ánodo y cátodo.

- Se realizó electrolito triyoduro de potasio, se mezcló 1 g de KI con 0.5 g de yodo metálico sobre 4 mL de agua, se mezclaron por 3 horas.
- Para el sellado de la celda se utilizaron tres películas de plástico, forro de libros, una película de acetato y 4 pequeños vidrios de 2 mm por 1cm de largo. Se armó sobre el ITO colocando película sobre película cerrando con el otro ITO, se sujetaron con un broche y se hornearon a  $220^\circ C$  por 6 min.

En la Tabla 2.4 se observan las características de estas celdas, en la Figura 2.18 se observan los prototipos de celdas selladas herméticamente, en la Figura 2.19 se observa la medición de este tipo de celdas.



**Figura 2.18.** Prototipos de celdas solares de películas delgadas selladas herméticamente.

**Tabla 2.4.** Celdas películas delgadas de  $TiO_2$  con contra electrodo de óxido de grafeno.

A	ITO vidrio	$TiO_2$ película delgada mesoporosa	Porfirina $H_2T(p-CN)PP$ y 0.45 mL de electrólito base etilenglicol	Contraelectrodo de óxido de grafeno spin-coating a 5000 rpm 13seg
B,C	ITO vidrio	$TiO_2$ película delgada mesoporosa	Porfirina $H_2T(p-CN)PP$ y 0.45 mL de electrólito base agua	Contraelectrodo de óxido de grafeno spin-coating a 5000 rpm por 13 seg



**Figura 2.19.** Mediciones eléctricas de celdas solares tipo Grätzel.

**e) Celdas solares funcionalizadas con porfirina H<sub>2</sub>T(*p*-CN)PP sobre película delgada nano de TiO<sub>2</sub> y una película mesoporosa TiO<sub>2</sub>**

Se construyeron prototipos de celdas solares con películas delgadas de nano TiO<sub>2</sub> mesoporoso como electrodo sensibilizadas con colorante H<sub>2</sub>T(*p*-CN)PP. En el caso del ánodo, sobre el ITO se adhirió una delgada película de nanoóxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) por el método de dip-coating, esta se horneó a 400 °C, a continuación se adhirió una delgada película de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) mesoporoso por el método de dip-coating, esta se pasó por un proceso de rampas de calentamiento para mantener la transparencia e incinerar partículas orgánicas. Después se funcionalizaron con porfirina H<sub>2</sub>T(*p*-CN)PP 2.78x10<sup>-3</sup>. El cátodo se realizó de la siguiente manera: sobre el ITO se generó una película óxido de grafeno a través del método de spin-coating y se usó como electrolito triyoduro de potasio entre ánodo y cátodo.

- Se elaboró electrolito de triyoduro de potasio, se mezclaron 166 mg de KI con 25.4 mg de yodo metálico sobre 2 mL de agua por 30 min.

En la Tabla 2.5 se observan las características de estas celdas.

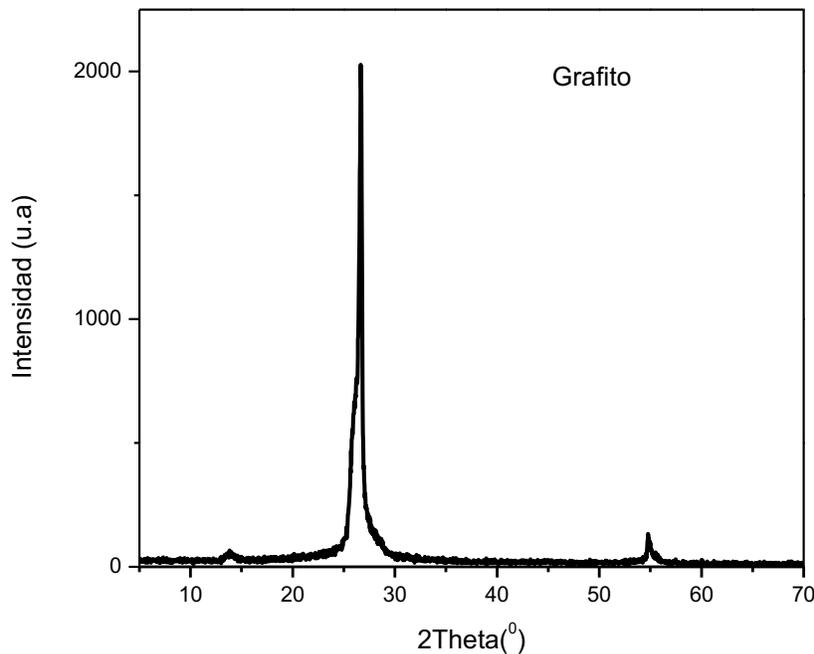
**Tabla 2.5.** Celdas películas delgadas nanomesoperoso TiO<sub>2</sub> con contra electrodo de óxido de grafeno.

A	FTO vidrio	Película nano de TiO <sub>2</sub> y película delgada de TiO <sub>2</sub> mesoporoso	Porfirina H <sub>2</sub> T( <i>p</i> -CN)PP y 0.45 mL electrolito etilenglicol	Contraelectrodo de óxido de grafeno spin-coating a 5000 rpm 13seg
---	------------	---	--	---

## Capítulo III

### Caracterización y discusión de resultados

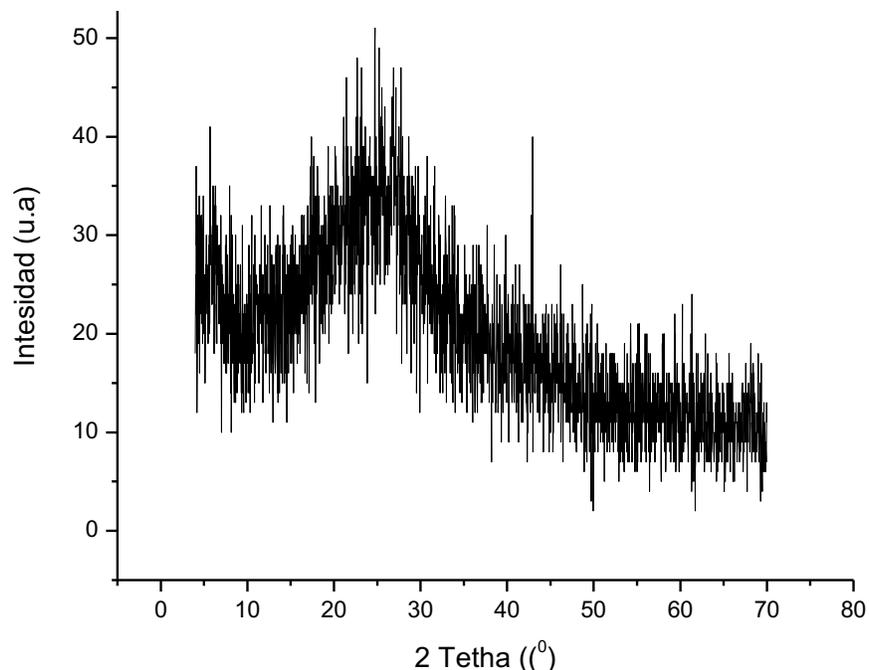
En la Figura 3.1 se muestran los rayos X del grafito, dicha identificación e indexación de la estructura se realizó mediante un equipo de rayos X Bruker modelo D-8 y la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Como puede observarse, se presenta una estructura altamente cristalina con pico principal relacionado a la familia de planos cristalográficos [0 0 2] en  $2\theta = 26,54^\circ$  y dos pequeños picos en  $2\theta = 13^\circ$  y  $55^\circ$  (0 0 4). Esto se debe a que cada átomo de carbono se enlaza fuertemente con tres átomos de carbono que forma una estructura laminar de forma hexagonal, los átomos están fuertemente unidos por enlaces covalentes con híbridos  $sp^2$  y las láminas se acoplan mediante fuerzas de Van der Waals, es por esto que se puede exfoliar el grafito.



**Figura 3.1.** Difracción rayos X del grafito.

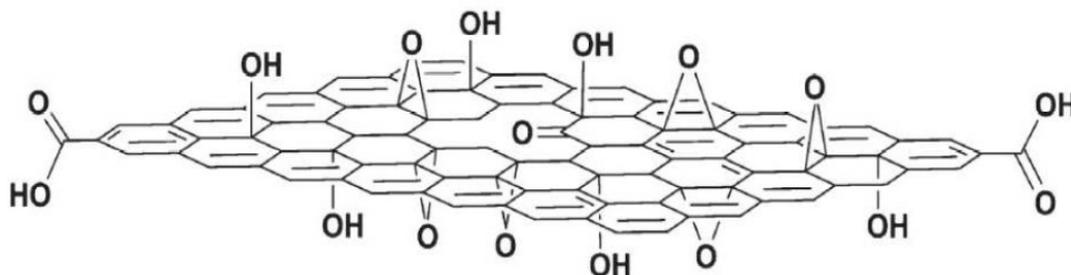
En la Figura 3.2 se presenta la difracción de rayos X del óxido de grafeno obtenido en la exfoliación del grafito, este se obtiene por la oxidación en soluciones fuertemente oxidantes. Los resultados de la exfoliación muestra en  $2\theta = 25^\circ$  el pico que se presenta a  $25^\circ$  indica una presencia de hibridación parcial  $sp^2$  [94].

El ancho del pico que se presenta a  $25^\circ$  podrían ser estructuras con diversos tamaños de cristales e hibridación  $sp^1$ ,  $sp^2$ , y  $sp^3$  junto con pequeños defectos que pueden deberse a la extracción de los grupos funcionales [95,96].



**Figura 3.2.** Diffractograma del óxido de grafeno.

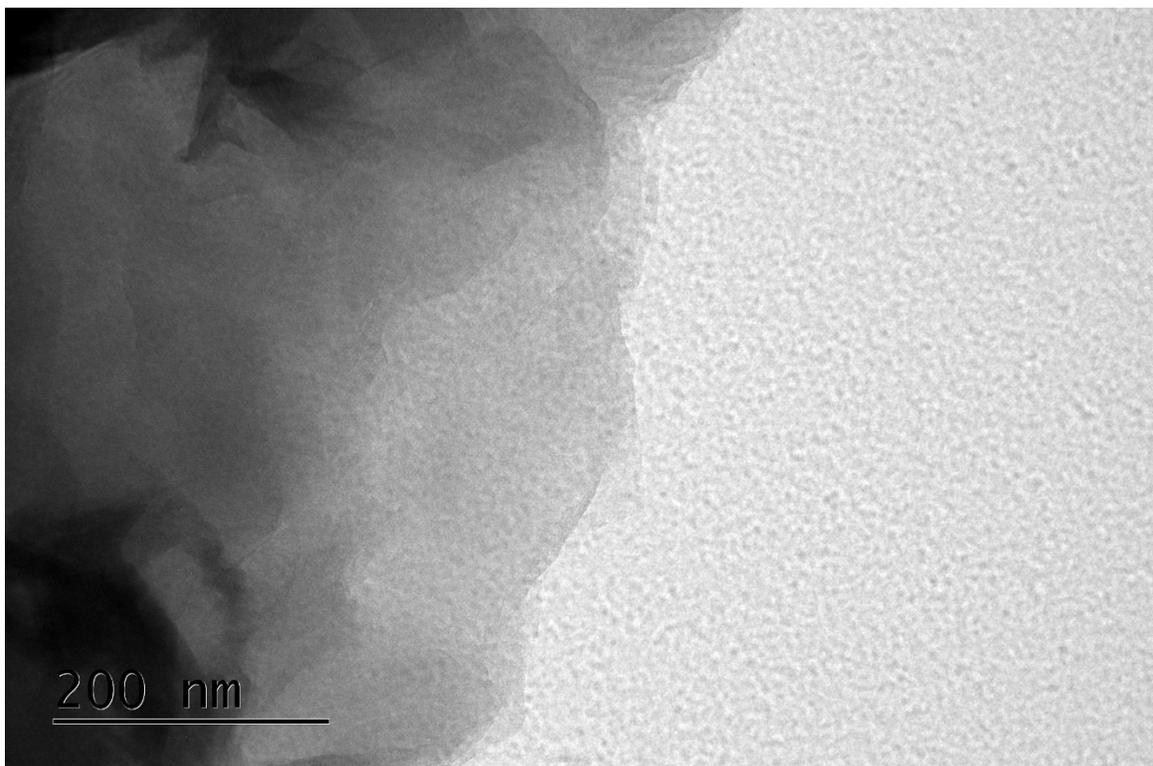
El óxido de grafeno es delineado como un material construido por laminas formadas por anillos aromáticos sin oxidar, de tamaños variables, que se encuentran separados entre sí por regiones oxidadas conteniendo grupos epóxicos e hidroxilos en la superficie de sus planos y grupos carbonilo y carboxilo localizados presumiblemente en los extremos de las hojas [97] como puede ser apreciado en la Figura 3.3. Estudios recientes han propuesto que este modelo contiene además grupos cetona, anillos lactona (ésteres cíclicos) de 6 miembros y alcoholes terciarios [98].



**Figura 3.3.** Modelo de la estructura del óxido de grafeno [99].

La presencia de los grupos funcionales oxigenados provoca la ruptura de la malla grafitica, lo que ocasiona que el óxido de grafeno se comporte eléctricamente como un aislante. Para no mermar con ello las aplicaciones electrónicas del grafeno, es posible restaurar la conductividad eléctrica restableciendo el sistema  $\pi$  mediante diferentes métodos de reducción, los cuales han sido empleados satisfactoriamente y pueden clasificarse, en lo general, en reducción química y reducción térmica [100].

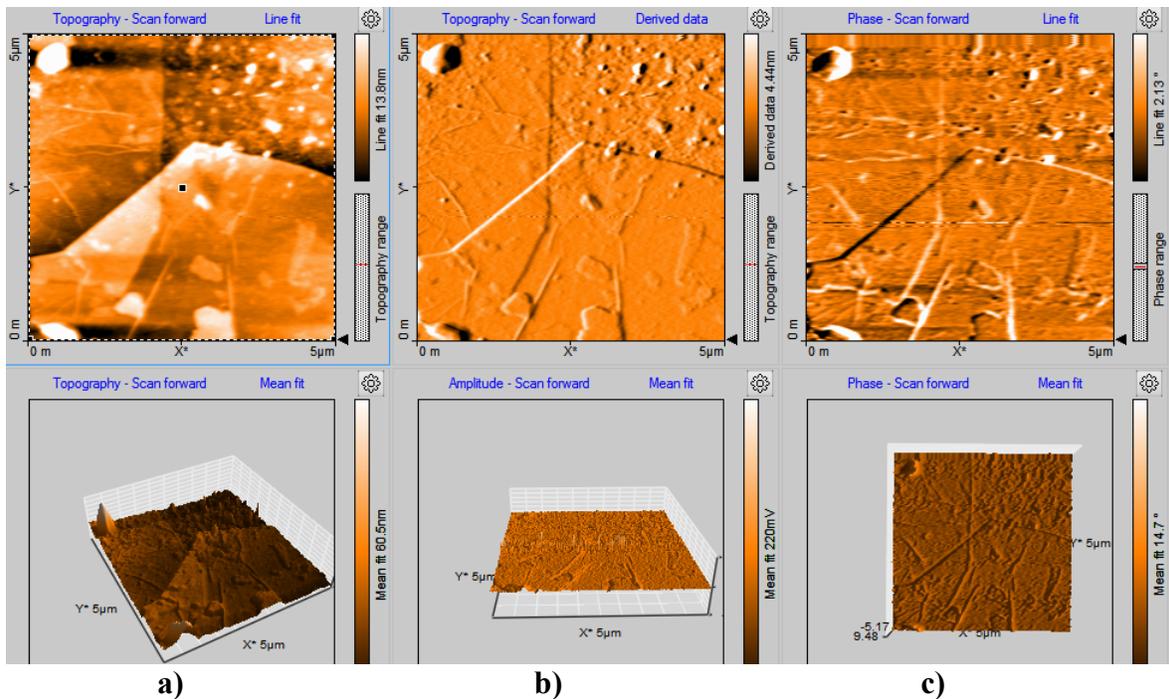
En la Figura 3. 4 se muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del óxido de grafeno, en el cuál se ve claramente diferentes placas de óxido de grafeno en donde se puede observar varias placas unas sobre de otra con un ancho aproximado de 800 nm.



**Figura 3. 4.** TEM de óxido de grafeno. Se pueden observar diferentes placas.

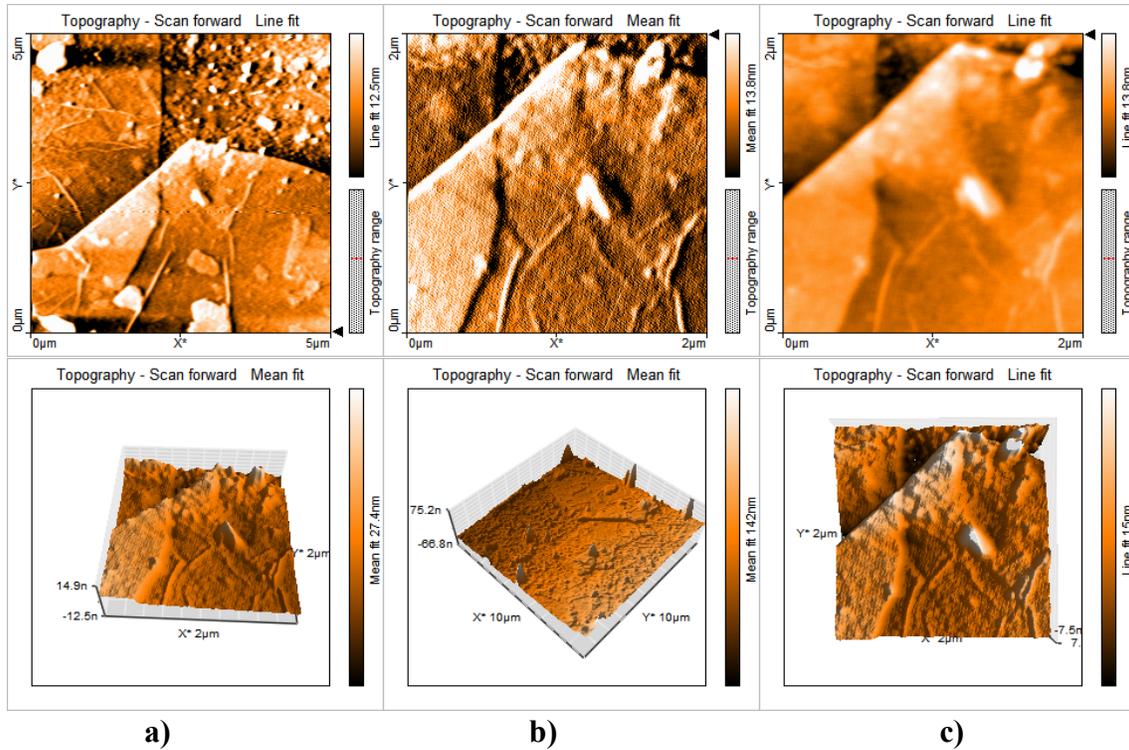
En la Figura 3.5 se muestran las imágenes de AFM de las muestras de óxido de grafeno, en las cuales se puede observar diferentes placas de óxido de grafeno con un ancho aproximado de 2,5  $\mu\text{m}$ . Así mismo, las regiones más claras y la diferente curvatura y regiones no planas pudieran asociarse a la textura del óxido de grafeno teniendo una

rugosidad media de la superficie de  $S_a = 170.3 \text{ nm}$  con una altura máxima entre cresta y valle  $S_y = 4 \text{ nm}$  en una longitud de cuadro de  $5 \mu\text{m}$  por lado.

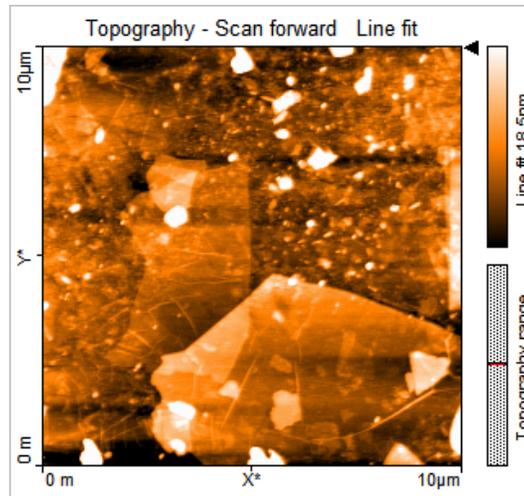


**Figura 3.5.** AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.

En la Figura 3.6 y 3.7 se muestran las imágenes de AFM del óxido de grafeno en las cuales se puede observar diferentes placas de óxido de grafeno. Así mismo, las regiones más clara y las diferente curvatura y regiones no planas pudieran asociarse a la textura del óxido de grafeno pudiéndose observar en las imágenes en 3 D las diferencias de niveles en la película de óxido de grafeno en longitudes de  $5 \text{ a } 2 \mu\text{m}$  y  $S_a = 5 \text{ nm}$ .



**Figura 3.6.** AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico en 2D y 3D. (c) Escaneo topográfico en 2D y 3D.

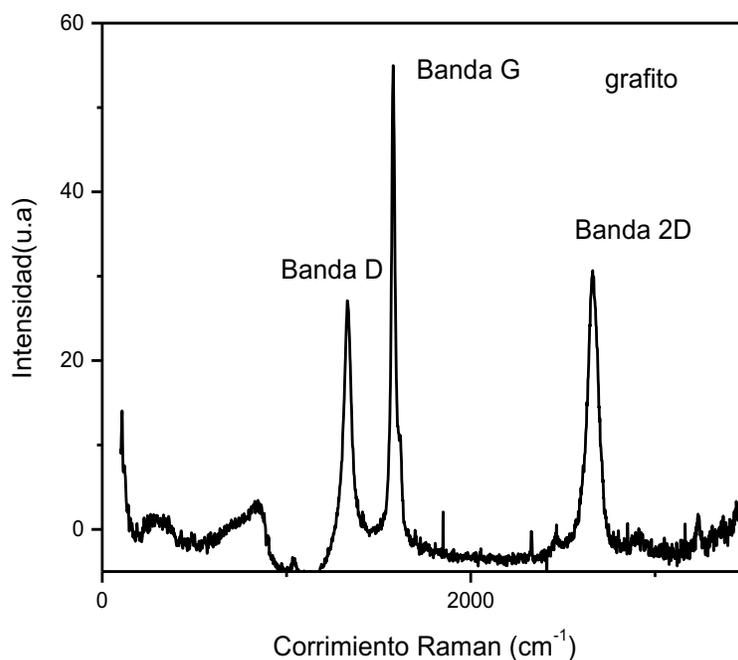


**Figura 3.7.** AFM de la película de GO sobre sustrato de vidrio. Topografía escaneo en 2D con filtro line fit.

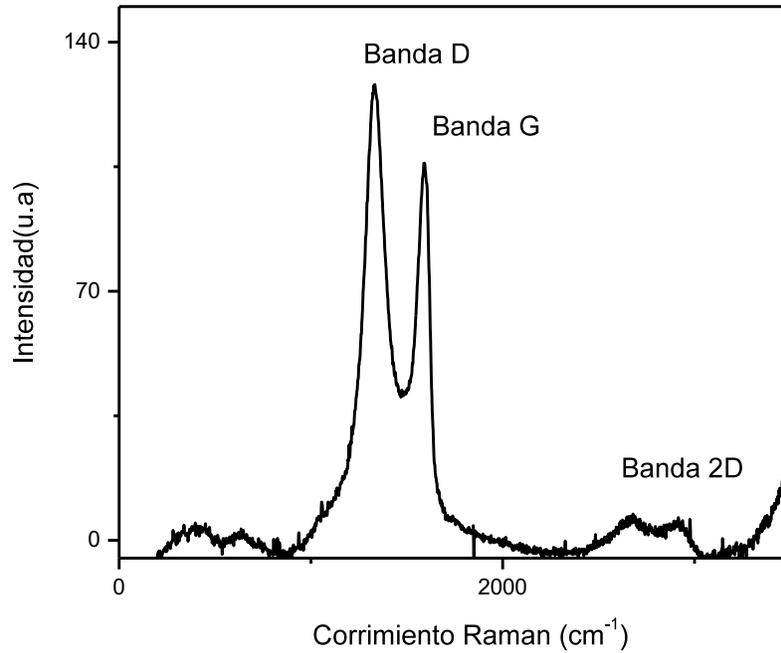
El análisis de espectroscopía Raman fue realizado, dando como resultado los espectros mostrados en la Figura 3.8. Para el caso de la muestra de grafito se observan dos estructuras características conocidas como banda G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) asignadas a los modos

fotónicos  $E_{2g}$  de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y la banda D (a  $1331\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada a la simetría fonónica  $a_{1g}$  y está asociado al desorden a la estructura [100,102].

En la Figura 3.8 (b) se presenta el espectro del óxido de grafeno con sus respectivas bandas G a  $1596\text{ cm}^{-1}$  y la banda D a  $1342\text{ cm}^{-1}$  lo cual experimenta un ensanchamiento y un crecimiento de intensidad, esto se debe al desorden de las láminas de grafeno y también hay un desplazamiento hacia altas frecuencias. El incremento en la intensidad de la banda D sugiere entonces la presencia de mayor número de defectos en la estructura y la banda G se desplaza hacia el infrarrojo, lo que sugiere que un material semiconductor pase conductor. Tales defectos pueden ser carbonos tetraédricos inherentes a cada lámina de grafeno, pero más seguramente originados por el proceso de oxidación y cuya señal Raman se asocia a regiones donde la lámina pierde planaridad.

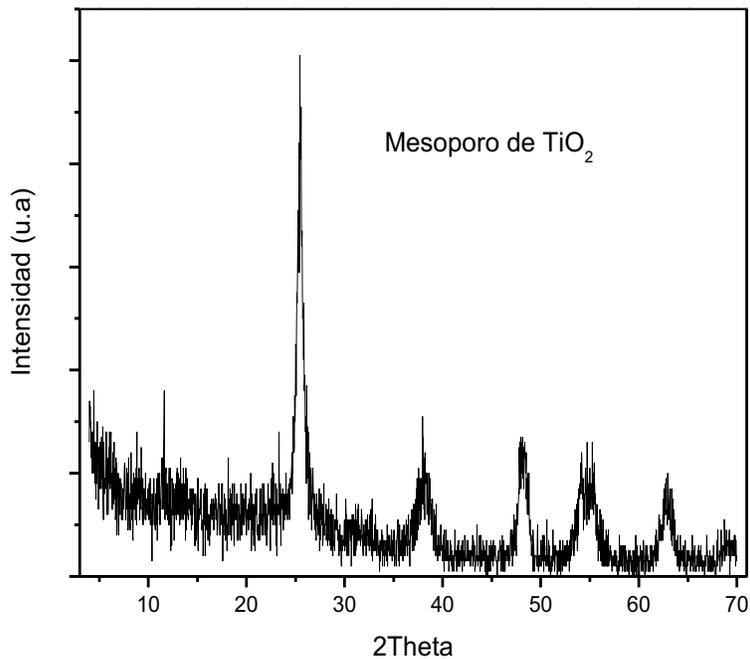


**Figura 3. 8.** (a) Espectro Raman del grafito utilizado para la exfoliación del óxido de grafeno.



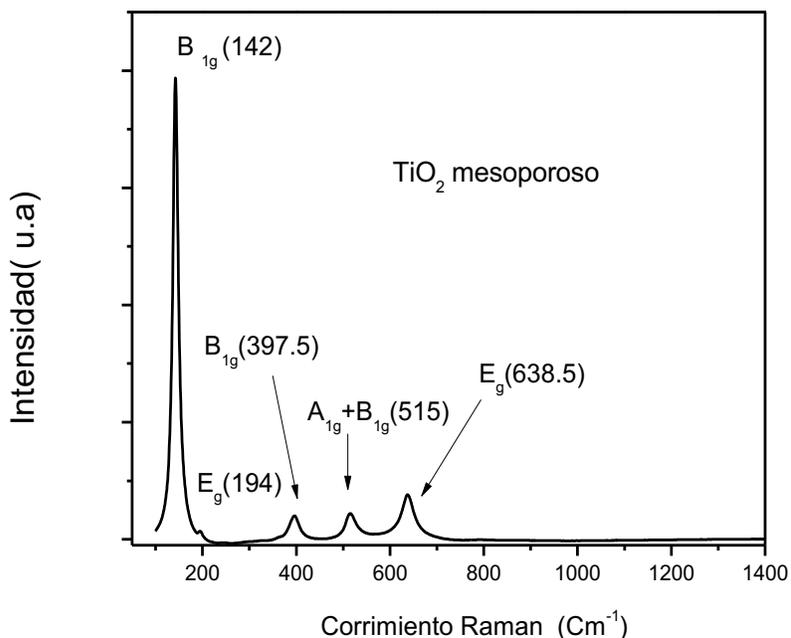
**Figura 3. 8.** (b) Espectro Raman de óxido de grafeno después de haber sido exfoliado.

En la Figura 3.9 se muestra el patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio, como se puede ver una estructura en fase cristalina de tipo anatasa con una distancia interplanar de 1.49 Å, en la figura no aparecen trazas de otra fase cristalina del TiO<sub>2</sub>.



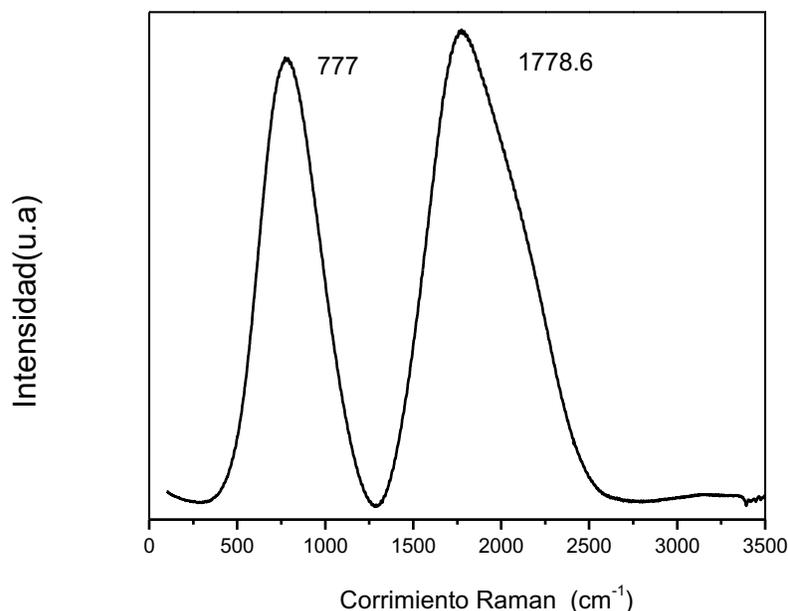
**Figura 3.9.** Difractograma de dióxido de titanio en fase cristalina anatasa.

El espectro Raman del  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.10) en fase anatasa de estructura tetragonal con grupo espacial  $D^{19}_{4h}$  ( $I4_1/amd$ ) se presentan 5 bandas localizadas a 142 ( $B_{1g}$ ), 194 ( $E_g$ ), 397.5 ( $B_{1g}$ ), 515 ( $A_{1g} + B_{1g}$ ), 638.1 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a los modos fotónicos de la anatasa de  $\text{TiO}_2$  [99].



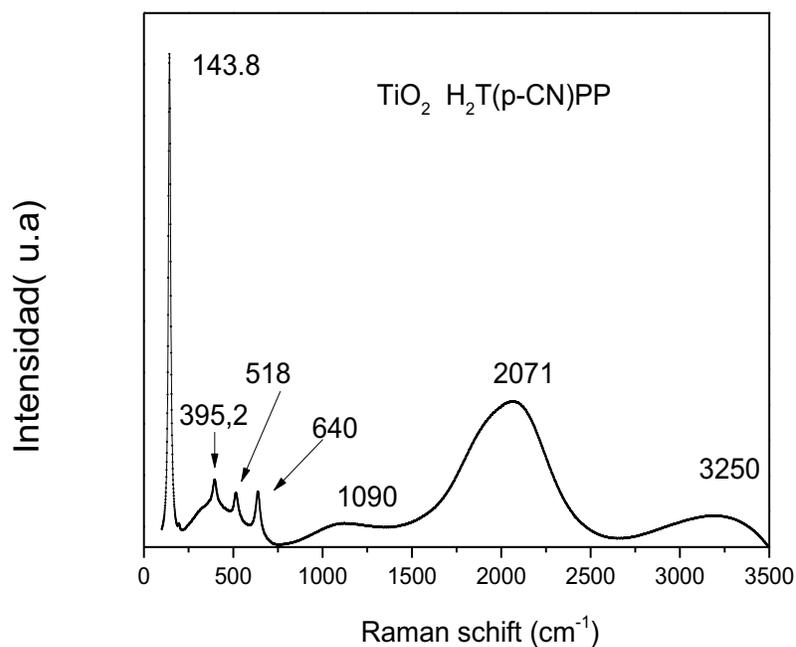
**Figura 3. 10.** Espectro Raman de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  [99].

El espectro Raman de la  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  (Figura 3.11) presenta dos picos muy intensos uno a 777  $\text{cm}^{-1}$  y el otro que se encuentra a 1778.6  $\text{cm}^{-1}$  esto indica que el material está muy concentrado y apantalla la intensidad de la señal a detalle de la  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  ya que una señal se encuentra aproximadamente en 1000 y 1025  $\text{cm}^{-1}$  que algunos autores como Alexander y colaboradores atribuye a la protonación de la porfirina y otra banda alrededor de 1563  $\text{cm}^{-1}$  que es atribuida al monómero de la porfirina.



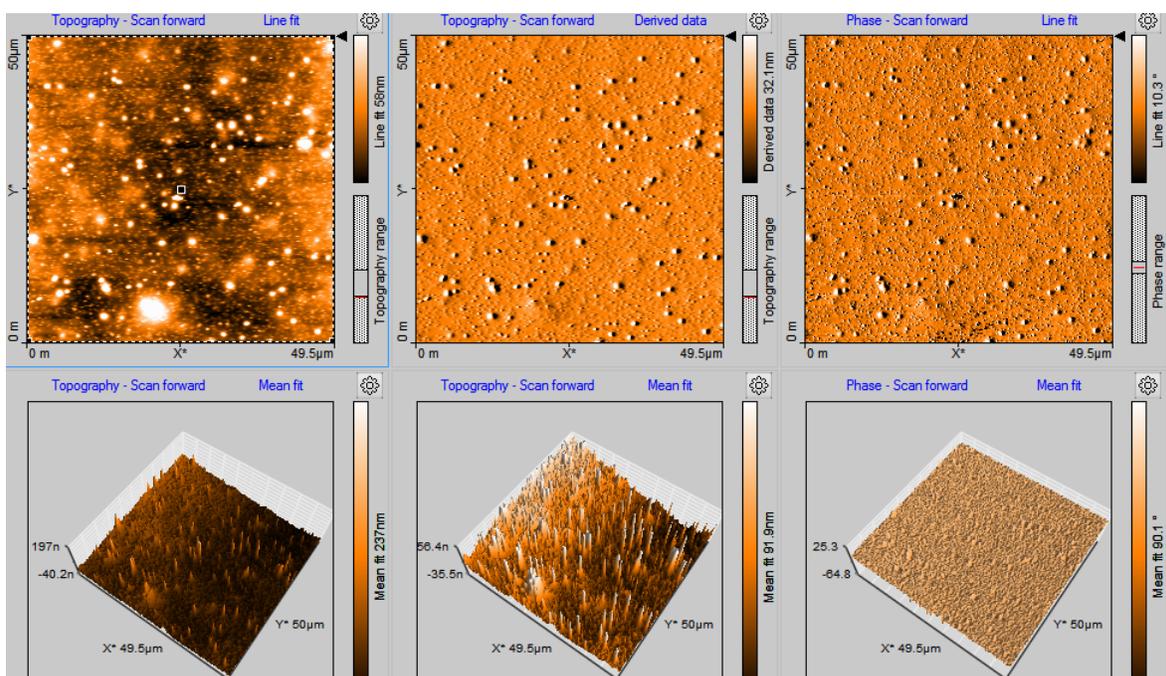
**Figura 3. 11.** Espectro Raman de la molécula  $H_2T(p-CN)PP$ .

En el espectro Raman de  $TiO_2$  con  $H_2T(p-CN)PP$  (Figura 3.12) se pueden observar 4 picos característicos de la fase anatasa del dióxido de titanio, la banda de la porfirina que se localizaba en  $777\text{ cm}^{-1}$  es desplazada a  $1090\text{ cm}^{-1}$  el otro pico que estaba  $1778\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $2071\text{ cm}^{-1}$  y aparece un nuevo pico a  $3250\text{ cm}^{-1}$ , que sugiere una posible interacción entre el óxido de titanio y la porfirina.



**Figura 3.12.** Espectro Raman de  $TiO_2$  con  $H_2T(p-CN)PP$ .

En la Figura 3.13 se presenta la microscopía de AFM de la película de  $\text{TiO}_2$  en la cual presenta una textura con puntos de mayor altura de cierto tamaño regular distribuidos aleatoria pero homogéneamente en todo la película de  $\text{TiO}_2$ , este comportamiento puede deberse a la gelificación rápida del isopropóxido de titanio, en el proceso de crecimiento de la película delgada, ya que el precursor de óxido de titanio, es muy reactivo. En la misma se pueden observar pequeñas crestas que los anteriores, de manera que se le puede atribuir a que la gelificación fue más lenta y formo pequeño granos de  $\text{TiO}_2$ . Los espesores de las películas son de aproximadamente 1100 a 867 Å, lo cual se determinó usando un perfilometro. Teniendo una rugosidad media de la superficie de  $S_a=9.14\text{ nm}$  con una altura máxima ente cresta y valle  $S_y=214\text{ nm}$  en una longitud de cuadro de 50 nm por lado y una área  $2.49\text{nm}^2$ .

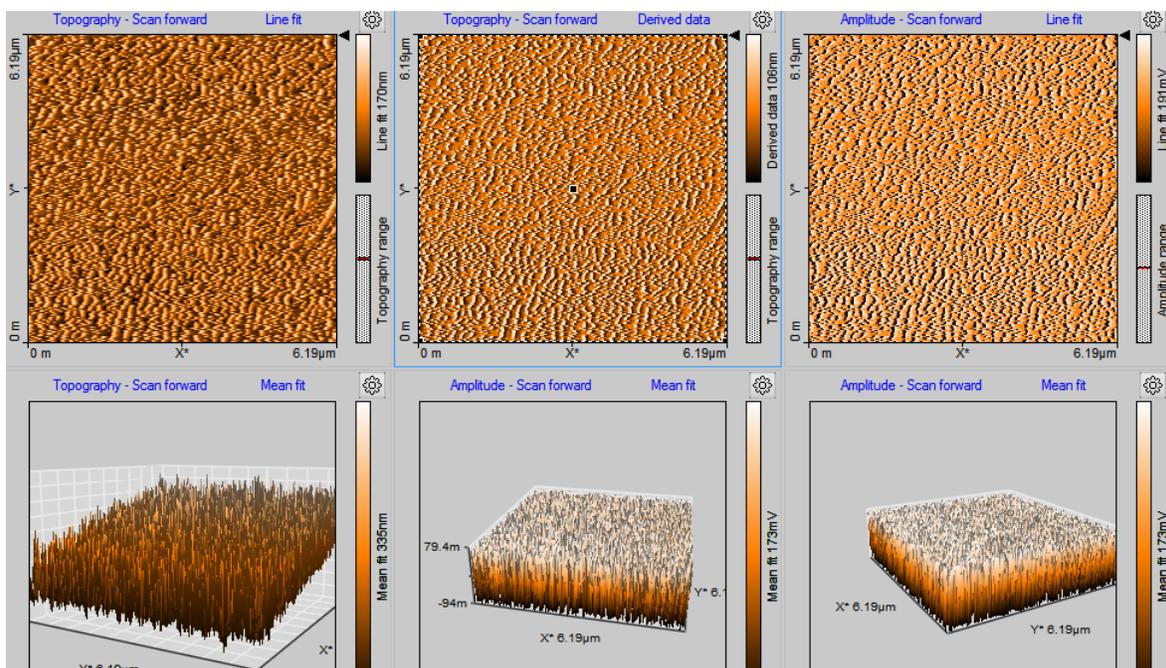


**Figura 3.13.** AFM de la película de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica con filtro mean. (c) escaneo por fase en 2D y 3D,

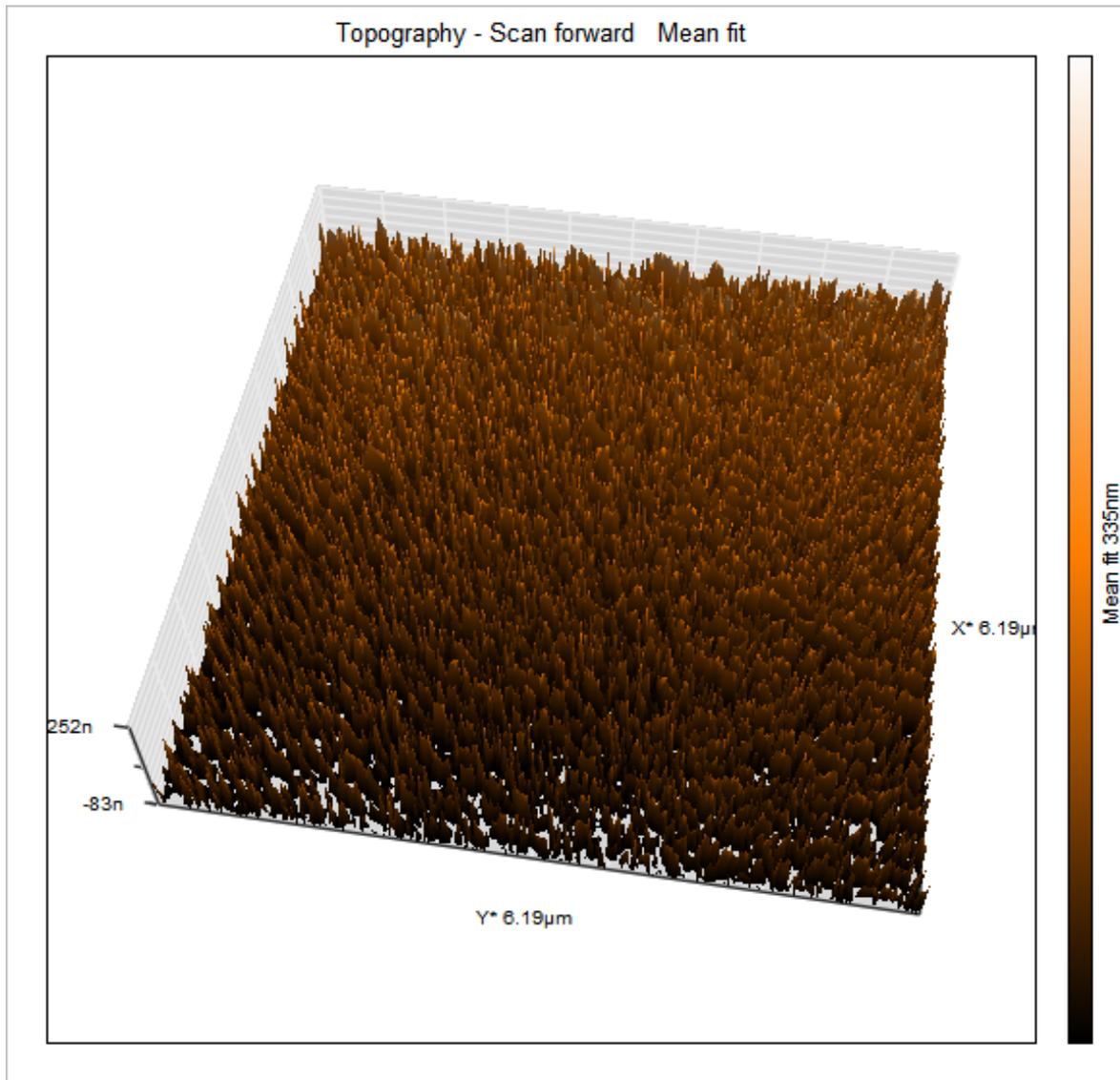
En la Figura 3.14 se presenta la microscopía de AFM de la película de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa la cual muestra una textura con una serie de poros ligeramente homogéneos de cierto tamaño regular distribuido caóticamente en todo la película de  $\text{TiO}_2$  con calcinación

a 450 °C teniendo una rugosidad media de la superficie de  $S_a= 30.25$  nm con una altura máxima entre cresta y valle  $S_y=220$  nm con una longitud de cuadro  $6.19 \mu\text{m}$ .

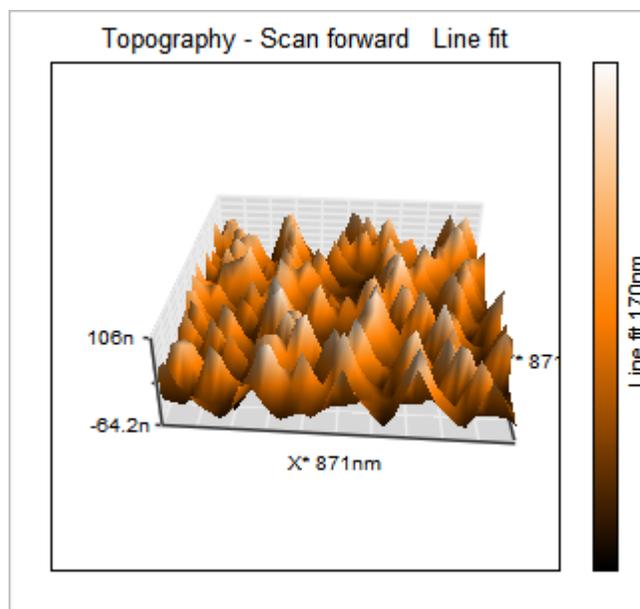
En la Figura 3.15 se observa una ampliación de la imagen topográfica pudiendo observar estructuras mesoporosas; en la Figura 3.16 se puede observar más a detalle el relieve de la película con una gran cantidad de cresta y valles propias del material.



**Figura 3.14.** Microscopía de AFM de la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de vidrio. (a) Topografía de escaneo en 2D y 3D. (b) escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica com filtro mean fit. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.

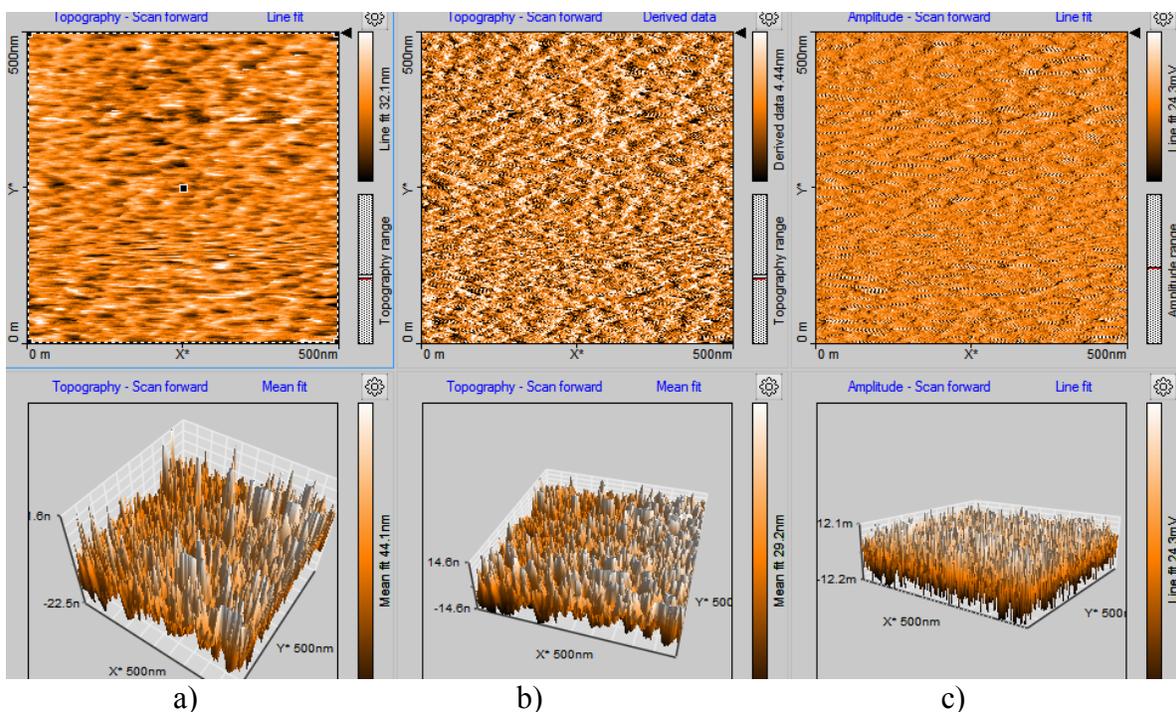


**Figura 3.15.** AFM ampliada de la película de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de vidrio.



**Figura 3.16.** Ampliación de AFM en 871 nm de lado de cuadro de los mesoporosos de las películas de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 3.17 se presenta la microscopía de AFM de la película de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada con  $\text{H}_2\text{T(p-CN)PP}$  con una concentración de  $2.8 \times 10^{-4}$  M en la muestra presenta una textura con una serie de poros ligeramente homogéneos de cierto tamaño regular distribuido caóticamente en todo la película de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada, este comportamiento puede deberse a la calcinación a  $450^\circ\text{C}$  de la película para poder retirar la el surfactante quedando poros en la superficie del material que van a ser ocupados posteriormente por la porfirina. En esta imagen se pueden observar diferentes crestas y valles. Los espesores de las películas medidos con un perfilometro son de aproximadamente 1100 a 867 Å. Teniendo una rugosidad media de la superficie de  $S_a = 9.14$  nm con una altura máxima entre cresta y valle  $S_y = 65.75$  nm en una longitud de cuadro de 500 nm por lado.



**Figura 3.17.** Microscopía de AFM de la película de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada con  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  con una concentración de  $2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ . (a) Topografía de escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D topográfica con filtro mean. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.

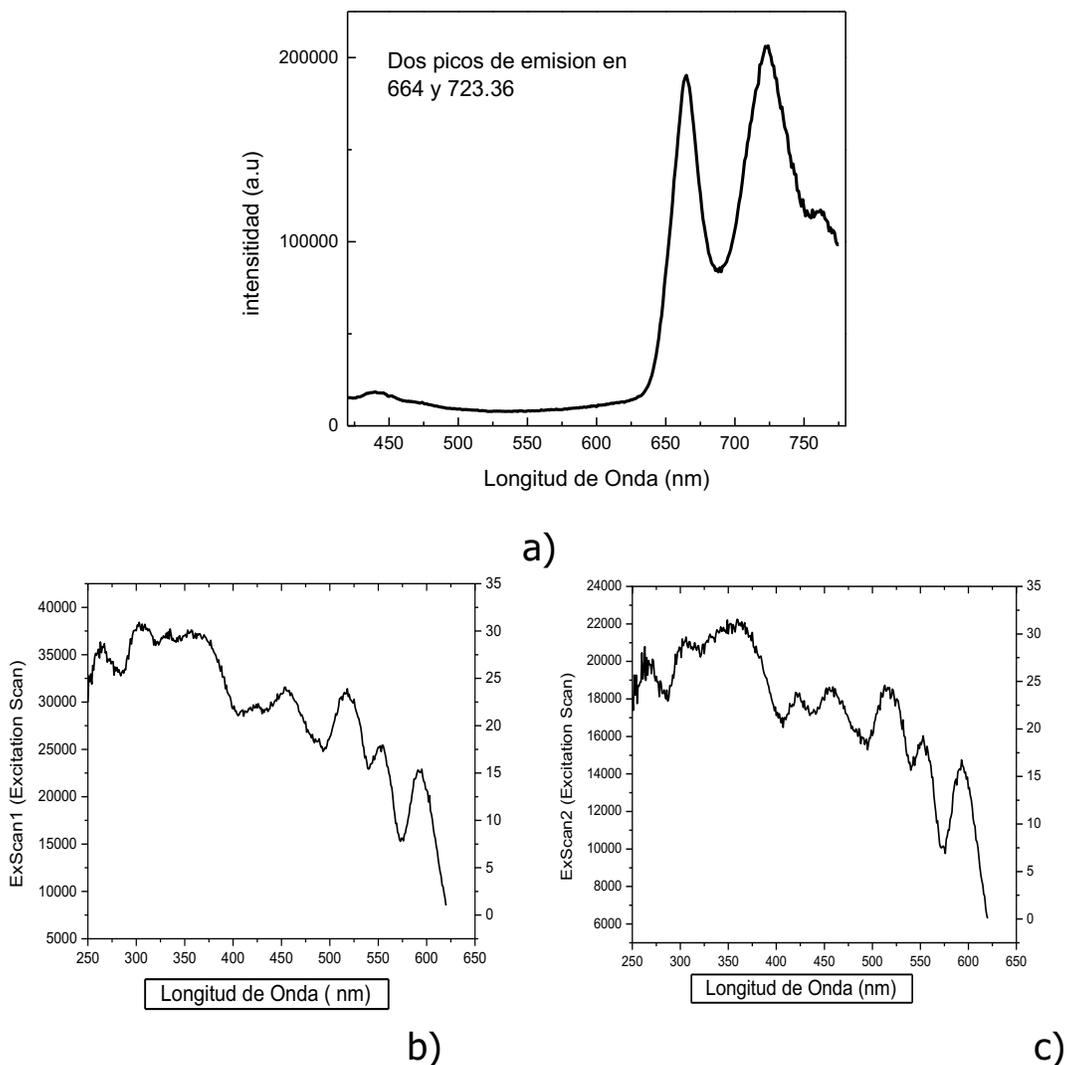
En la Figura 3.18 se muestra los espectros de fluorescencia de emisión y excitación de las películas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas con  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  con diferentes concentraciones ( $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), a una longitud de excitación de 360 nm.

En la Figura 3.13 (a) se presenta dos emisiones en 664 y 723.36 nm, con un máximo de excitación alrededor de 360 nm. En la Figura 3.18 (d) se presenta la emisión de la película de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  con concentración es  $2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  excitada en emisión a 664 y 722 nm.

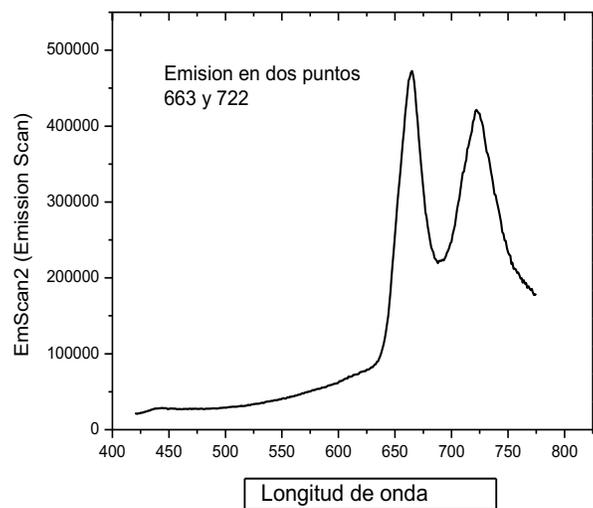
Aquellas bandas por debajo de los 600 nm pueden asociarse a emisiones del sustrato solo o bien interaccionando con el macrociclo de porfirina. Así mismo el par de emisiones observadas a más de 600 nm, suele asociarse al macrociclo de porfirina, pero el aumento de la banda próxima al infrarrojo cercano se atribuye a la formación de dímeros y agregados de mayor tamaño del macrociclo [34, 41, 42]. En la Figura 3.18 (g) se muestra el espectro de emisión de la película de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada con  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$   $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ , como puede verse sobresale un pequeño pico en 722 nm. Analizando los espectros de emisión se puede observar que la muestra con la película delgada de  $\text{TiO}_2$  funcionalizada con  $2.8 \times 10^{-4}$

M presenta mejor emisión que la porfirina con concentración de  $1.5 \times 10^{-3}$  M y a su vez que la muestra cuya concentración  $2.8 \times 10^{-6}$  M. Se deduce que la muestra con  $2.8 \times 10^{-4}$  M

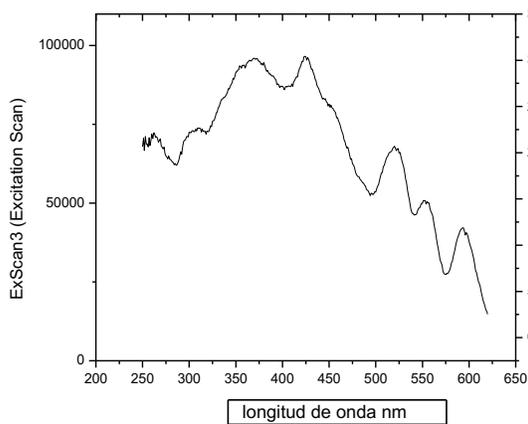
Se encuentra mejor distribuida en el mesoporo que la muestra debido a la posible formación de agregados del macrociclo lo que disminuye la emisión del material.



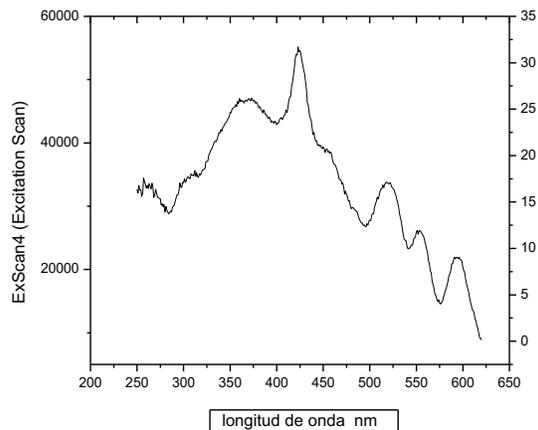
**Figura 3. 18.** (a) Espectros de emisión de película mesoporosa funcionalizada con tetrafenil porfirina  $1.5 \times 10^{-3}$  M con longitud de excitación de 360 nm. (b,c) espectro de excitación película mesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $1.5 \times 10^{-3}$  M.



d)

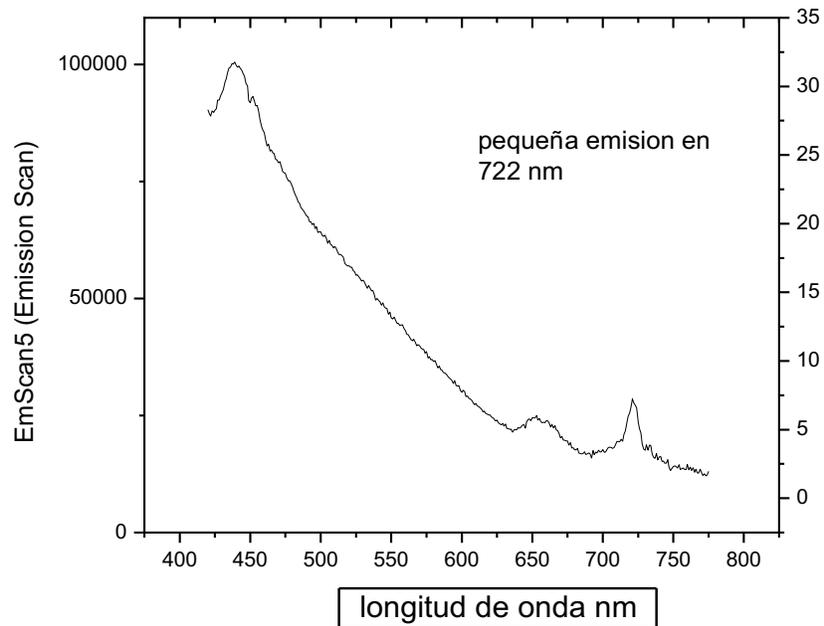


e)

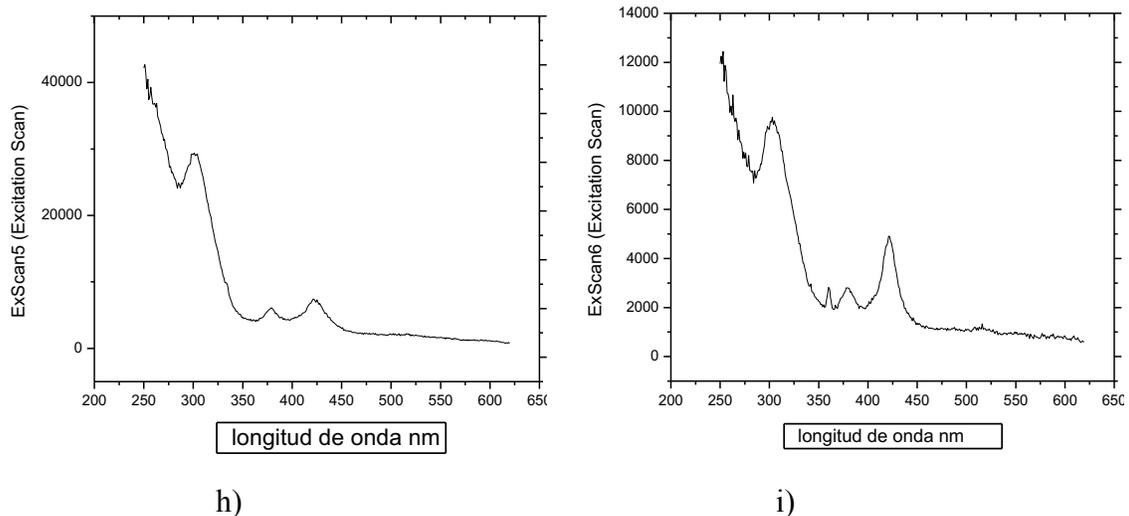


f)

**Figura 3. 18.** (d) Espectros de emisión película mesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-4} M$  y (e,f) espectros de excitación película mesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $2,8 \times 10^{-4} M$ .



**Figura 3.18.** (g) Emisión de la película mesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-6}$  M.



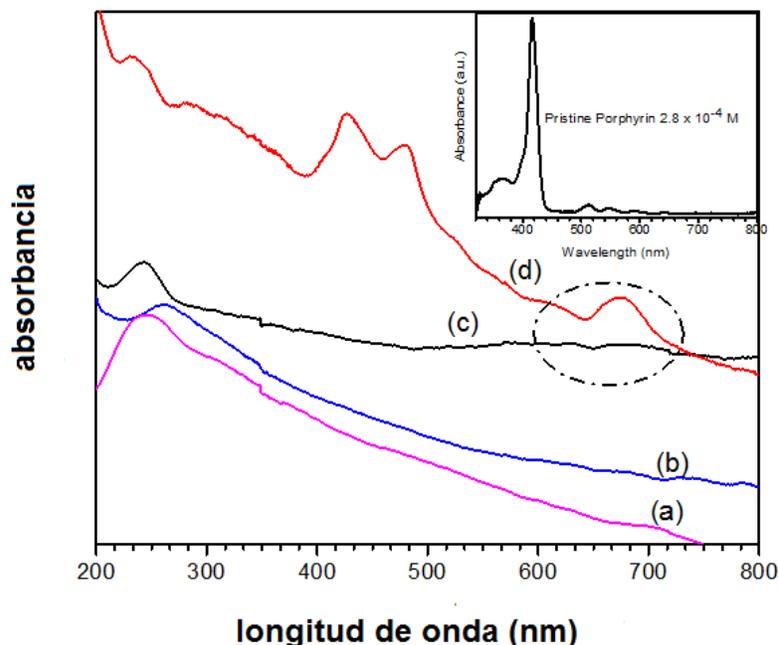
**Figura 3.18.** (h,i) Emisión película mesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-6}$  M.

En la Figura 3.19 se presenta los espectros UV-vis de  $(H_2T(p-CN)PP)$ , preparadas con soluciones de concentración de  $2.8 \times 10^{-6}$  M,  $1.5 \times 10^{-3}$  M y  $2.8 \times 10^{-4}$  M, con óxido de grafeno (espectro UV-vis de la  $H_2T(p-CN)PP$  en solución se presenta en la inserción de la Figura 3.19). La Figura 3.19 (a) corresponde al óxido de grafeno en una solución acuosa que es ligeramente café, dónde se puede observar un pico a 245 nm, que corresponde a las interacciones  $\pi - \pi^*$  de la transición aromática del enlace C-C y un pequeño hombro que se

observa alrededor de 300 nm que corresponde a la asignación  $n-\pi^*$  a los enlaces de transición de C=O[103].

Las láminas del óxido de grafeno presentan un alto estado de oxidación y contiene una gran cantidad de anillos aromáticos aislados; estos grupos aumentan la intensidad de la señal de los enlaces C=C en el espectro UV-vis. En la Figura 3.19 (b) se muestra el espectro UV-vis de  $H_2T(p-CN)PP$ , y el óxido de grafeno, al poner este último a reaccionar con una solución de  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-6}$  M, se puede observar un ligero corrimiento hacia el azul del pico del óxido de grafeno que aparecía a 245 nm ahora se presenta alrededor de 275 nm que es debido a la presencia de  $H_2T(p-CN)PP$  y alrededor de 500 a 700 nm, se puede también observar un ligera disminución de intensidad que es debida a la presencia de las bandas Q de la porfirina. En la Figura 3.14 (c) se puede observar el sistema óxido de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$  con una concentración de  $2.8 \times 10^{-4}$  M. El espectro muestra pequeños picos en el intervalo de 500 a 750 nm, los cuales son asociados a las bandas Q de la porfirina indicando que se encuentra atrapada en medio de hojas del óxido de grafeno, en la figura la banda Soret disminuye la intensidad a 420 nm. Mientras que el pico observado a 243 nm corresponde a las interacciones de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace C=C del óxido de grafeno.

En la Figura 3.19 (d) se muestra el sistema con una concentración de porfirina  $1.2 \times 10^{-3}$  M; aquí resulta evidente que existe una gran cantidad de porfirina atrapada en el medio de hojas de óxido de grafeno, la existencia de las bandas  $Q_1$  y las bandas de Soret en torno a 420 y 650 nm, respectivamente, podría atribuirse a la existencia de la especie protonada de  $H_2T(p-CN)PP$ , la banda Soret es muy clara; por otro lado en el mismo espectro se puede observar un pico a 240 nm que corresponde a las interacciones de  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace C=C del óxido de grafeno. Finalmente se encuentra una banda de Soret con un ligero desplazamiento al rojo, esto se observa cuando las porfirinas libres son protonadas. Sin embargo, la segunda banda que se observa alrededor de 470 nm, podrían ser asociadas a la interacción de las moléculas macrocíclicas.

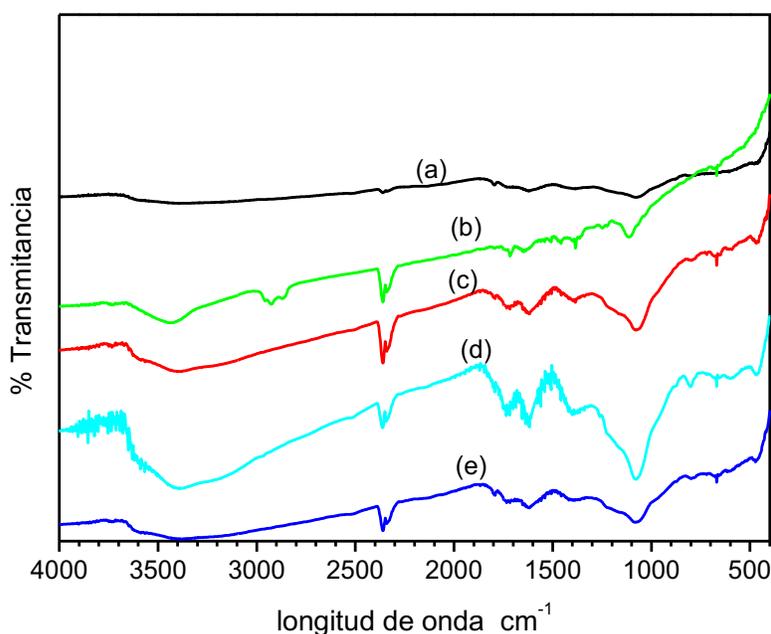


**Figura 3.19.** (a) UV-vis de óxido de grafeno. (b) UV-vis de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$  en concentraciones de  $2.8 \times 10^{-6}$  M. (c)  $2.8 \times 10^{-4}$  M. (d)  $1.5 \times 10^{-3}$  M.

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FTIR con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 3.20 (a) se presenta el espectro del óxido con un pico que aparece alrededor de  $1623 \text{ cm}^{-1}$ , puede ser asociado a grupos  $C=C$ ; otra señal de baja intensidad que se encuentra alrededor de  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , siendo asignada a grupo carbonilos; las bandas existentes en torno al  $3700$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  son asociadas a los grupos de  $C-OH$ , así la banda a  $1850 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a  $CO_2$ ,  $1077 \text{ cm}^{-1}$  estas señales con poca intensidad sugieren la presencia de átomos de carbono oxidados distribuidos sobre toda la superficie del óxido de grafeno.

En la Figura 3.20 (b) se presenta el espectro FTIR de la  $H_2T(p-CN)PP$  el cual presenta las bandas características que corresponden a grupos ciano ( $-CN$ ) en  $2300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1660 \text{ cm}^{-1}$  ( $-C=N$ ) y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $CN$ ). A su vez, las señales en  $3030 \text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a los átomos de hidrógeno unidos a macroanillos aromáticos, mientras que las bandas en  $1103$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  se deben a flexiones del macrociclo; el pico de  $1850 \text{ cm}^{-1}$  es asignado a  $CO_2$  del medio ambiente. En la Figura 3.20 (c-d) se observa que los picos son semejante, la única diferencia es que los picos son más intensos debido a la mayor concentración de porfirina. El espectro del óxido de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$  con concentración  $2.8 \times 10^{-6}$  M,  $2.8 \times 10^{-4}$  M, y  $1.5 \times 10^{-3}$  M muestran un pico a  $1708 \text{ cm}^{-1}$  que se pueden atribuir a la

modo stretching del C=O, esta señal desaparece y surge un nuevo pico en  $1633\text{ cm}^{-1}$ , que podrían estar relacionados con la formación de enlaces CO-NH-, indicando así el establecimiento de un enlace amida covalente entre los átomos de carbono del óxido de grafeno y la molécula de porfirina; sin embargo, esta última afirmación requiere una confirmación adicional espectroscópica por ejemplo RMN. Un pico adicional, centrado en  $3390\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento del enlace NH, un pico en  $1596\text{ cm}^{-1}$  está asociado a los enlaces C-C que es producto de las vibraciones del grafito no oxidados, y una banda ligeramente ancha en  $3414\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones *stretching* de O-H que corresponde originalmente a los grupos del ácido carboxílicos.

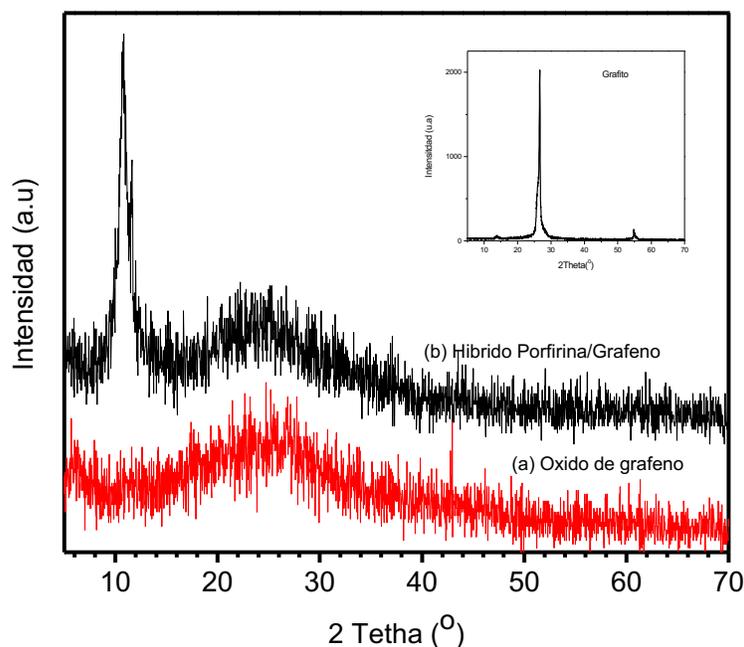


**Figure 3.20.** Espectros FTIR de (a) únicamente GO. (b) únicamente porfirina  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$ . (c) GO-porfirina  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$   $2.8 \times 10^{-6}\text{ M}$ . (d) GO-porfirina  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$ ,  $2.8 \times 10^{-4}\text{ M}$   $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  (e) GO-  $\text{H}_2\text{T}(p\text{-CN})\text{PP}$  porfirina  $1.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ .

Cuando se pone a reaccionar el óxido de grafeno con la  $\text{H}_2\text{T}(P\text{-CN})\text{PP}$  los grupos carbonilo y carboxilo localizados en los extremos de las hojas de grafeno[104] reaccionan con los grupo ciano (-CN) de la  $\text{H}_2\text{T}(P\text{-CN})\text{PP}$ , formando un enlace con las placas de grafeno y con los macrociclos tetrapirrólicos, siendo estabilizado vía los grupos óxidos, hidroxilo y grupos carboxilo probablemente situados en los extremos de la capa de hoja del óxido de grafeno [104-105] y los grupos ciano (-CN) de las especies de porfirina. En la Figura 3.21 en el inserto en el ángulo derecho el espectro de rayos X del grafito material de partida. En la Figura 3.21 (a) se presenta el espectro del óxido de grafeno. Los resultados de

la exfoliación muestra picos en  $2\theta=25^\circ$  los picos que se presenta a  $25^\circ$  indica la presencia de hibridación parcial  $sp^2$ , el ancho de este pico podría deberse a estructuras con diversos tamaños. En la Figura 3.21 (b) se presenta el difractograma de rayos X del sistema óxido de grafeno con la  $H_2T(p-CN)PP$ , en esta figura se observa la presencia de una señal en un ángulo de refracción de alrededor de  $12^\circ$  atribuido a que las moléculas de  $H_2T(p-CN)PP$  tienen un ordenamiento entre las capas del óxido de grafeno, formando apilamiento, repulsión electrostática y la solvatación del óxido de grafeno provista por grupos funcionales en la superficie del material.

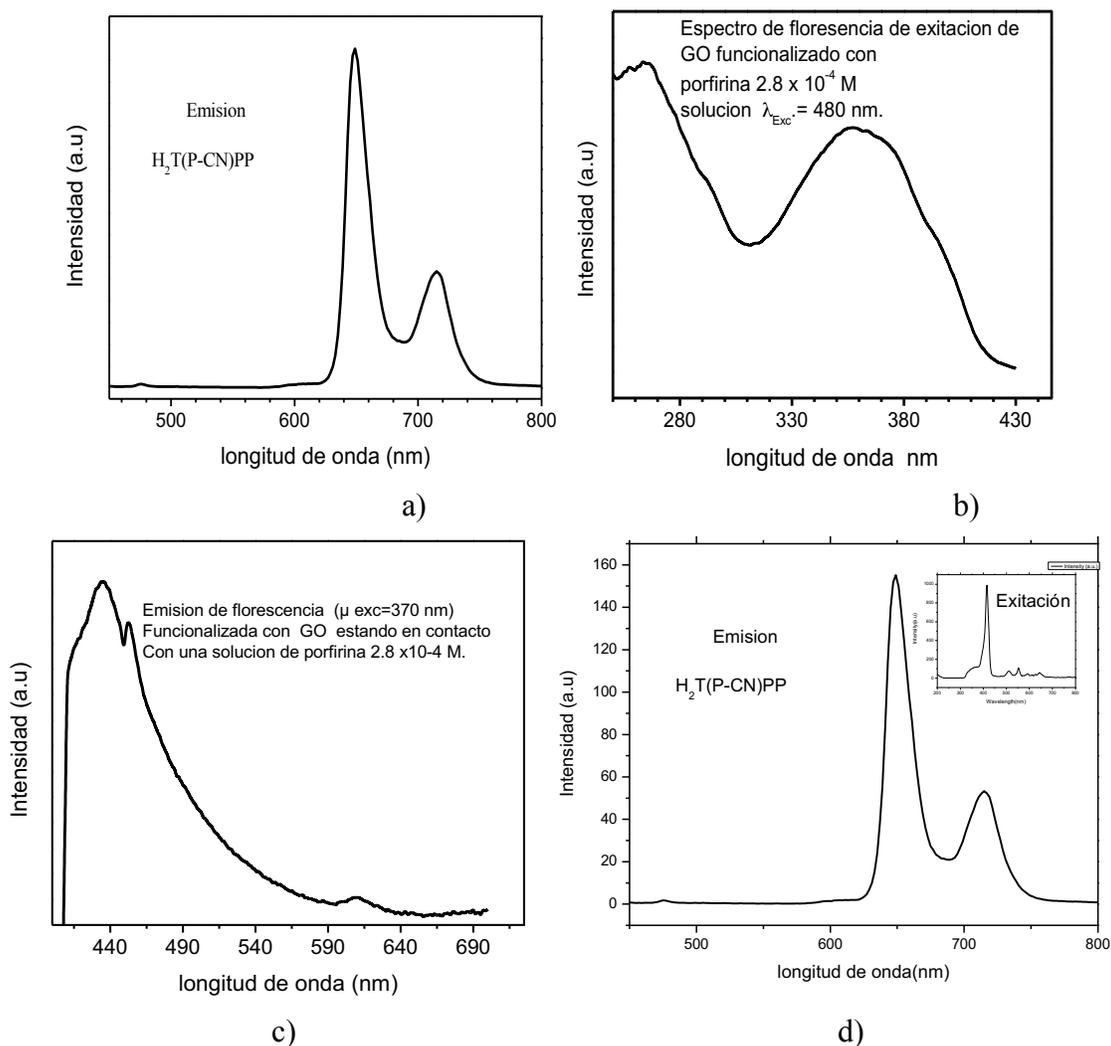
Éste fenómeno es confirmado mediante adsorción de  $N_2$  a 76 K, por la aparición del ciclo de histéresis de la isoterma de adsorción.



**Figura 3.21.** Patrones de difracción de rayos X (a) óxido de grafeno (b)  $H_2T(p-CN)PP$  / GO material híbrido, con una solución  $2.8 \times 10^{-4} M$   $H_2T(p-CN)PP$ . El gráfico del insertado corresponde al patrón de DRX de grafito precursor empleado para exfoliar las hojas de grafeno.

El estudio de fluorescencia de la porfirina base libre en estado líquido mediante el empleo de acetona como diluyente y una longitud de onda de excitación de 416 nm se presenta en la Figura 3.22. El espectro de fluorescencia de la base libre de  $H_2T(p-CN)PP$  en solución (siendo insertado entre hojas GO). El espectro de fluorescencia de la  $H_2T(p-CN)PP$  libre antes de reaccionar con el grafeno, como puede observarse presenta las dos bandas características de una tetra-fenil-porfirina con sustituyentes localizados en el mismo plano molecular. Estas bandas se localizan en 647 nm y 717

nm en la Figura 3.22(a) atribuyéndose a las emisiones generadas tras la absorción de radiación visible al decaimiento no radiactivo y posterior liberación de la energía en exceso para regresar al estado basal de energía. Siendo responsable de la (i) de la emisión de fluorescencia que sigue después de la absorción de la luz visible por el macrociclo, (ii) el decaimiento no radiactivo, y (iii) el exceso de energía de disipación después de que las moléculas vuelven a sus estados basales. Esta última emisión es característico de las porfirinas [106]. Los espectros de fluorescencia de los sistemas híbridos, óxido de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$  entre las placas, se obtuvieron con una longitud de onda de excitación de 370 nm, Figura. 3.22 (b). Las dos señales centradas a 610 nm y 650 nm se asocian a la presencia de las moléculas de macrociclo en el sistema. La banda intensa que aparece en alrededor de 440 nm podría estar asociada con la fluorescencia mostrada por la interacción entre el sustrato y la porfirina atrapada en óxido de grafeno. En la Figura 3.22(c) se muestra los espectros de excitación, en el intervalo de longitud de onda que se extiende desde 250 hasta 430 nm, de la muestra obtenida después de colocarse en contacto con una solución de  $2.8 \times 10^{-4}$  M  $H_2T(p-CN)PP$ . En este espectro, dos bandas principales surgen en torno a 265 y 355 nm.



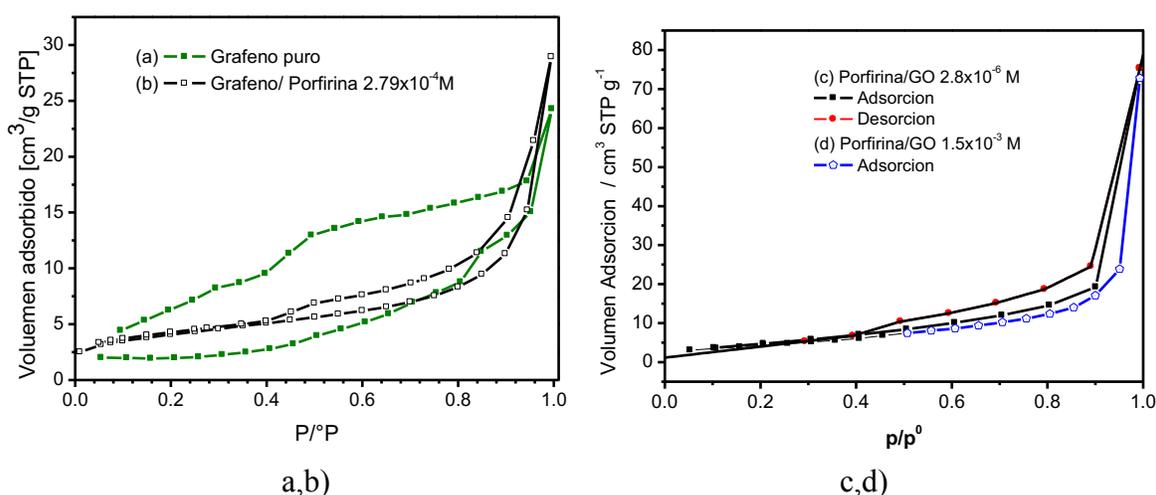
**Figura 3.22.** Espectros de Fluorescencia. (a) porfirina base libre  $H_2T(P-CN)PP$  basado en acetona. (b) GO/porfirina ( $2.8 \times 10^{-4}$  M solución de porfirina) excitada a una longitud de onda de 480 nm, y (c) GO/porfirina ( $2.8 \times 10^{-4}$  M) excitada a una frecuencia de 370 nm. (d) Espectro de fluorescencia de la porfirina  $H_2T(P-CN)PP$ .

Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 76 K (punto de ebullición  $N_2$  en condiciones de altitud de la Ciudad de México). La isoterma de adsorción de nitrógeno se realizó utilizando el modelo Brunauer- Emmett-Teller (BET). El aspecto de la isoterma de adsorción del GO corresponde claramente a una isoterma IUPAC tipo IV con un ciclo de histéresis asociado H3 (Figura 3.2 a). Estas características son propias de un sólido poroso.[107] El área de superficie específica representó el  $14.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabla 3.1), mientras que el ancho medio de poro correspondió a 3.6 nm. Este cálculo se realizó utilizando el enfoque NLDFIT con un  $N_2$  a 77 K sobre carbono (poro de hendidura, límite de la rama de

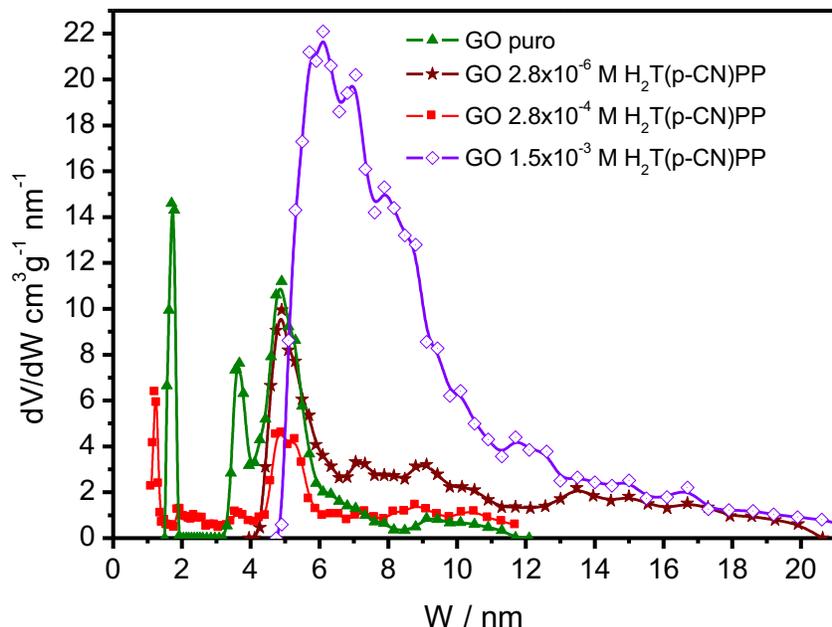
desorción) del núcleo. La única excepción fue que la PSD de la muestra GO funcionalizado con  $1.5 \times 10^{-3}$  M se calculó a partir del límite de la rama de adsorción.

Al comparar la isoterma de adsorción de GO contra la del  $H_2T(p-CN)PP$  / IR sustrato híbrido (después de tener GO impregnado con una solución de porfirina  $2.8 \times 10^{-4}$  M, (figuras 3.23 (a-d)) se observa que el atrapamiento de porfirina entre placas del óxido de grafeno contribuye a una mejor orientación paralela entre las placas. Esta afirmación se basa en la forma ya establecida del bucle de histéresis H3 asociado con el material híbrido GO-porfirina si se compara con la muestra de óxido de grafeno.

También parece que la presencia de porfirina  $H_2T(p-CN)PP$  entre las placas del óxido de grafeno hacen que éstas se mueva de manera que se acercan una con respecto a la otra, esto de acuerdo con las formas de las distribuciones de tamaño de poro (PSD) que se muestran en la Figura 3.24. La aproximación mutua de las placas de GO funcionalizados con  $H_2T(p-CN)PP$  aparentemente se produce debido a las interacciones atractivas entre moléculas de macrociclos continuos ya adheridas a las capas de GO. Muy probablemente, estas interacciones tienen lugar entre los enlaces dobles  $\pi$  de GO y de las relacionadas con el sistema macrociclo conjugado. Sin embargo, estas interacciones pueden ser reforzadas por las interacciones adicionales existentes, entre las regiones polares de los macrociclos y de los grupos que se unen a GO como consecuencia de la oxidación.



**Figura 3.23.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 76 K de: (a) Óxido de grafeno puro. (b) En GO después funciona con  $2.8 \times 10^{-4}$  M de  $H_2T(p-CN)PP$ . (c) GO después de funcionalizarse a  $2.8 \times 10^{-6}$  M  $H_2T(p-CN)PP$ . (d) GO después de funcionalizarse con  $1.5 \times 10^{-3}$  M solución de  $H_2T(p-CN)PP$ .



**Figura 3. 24.** Distribuciones de tamaño de poro de GO puro e híbrido  $H_2T(p-CN)PP$  / GO arreglos de placas. Los cálculos PSD fueron hechas por medio de un N2.

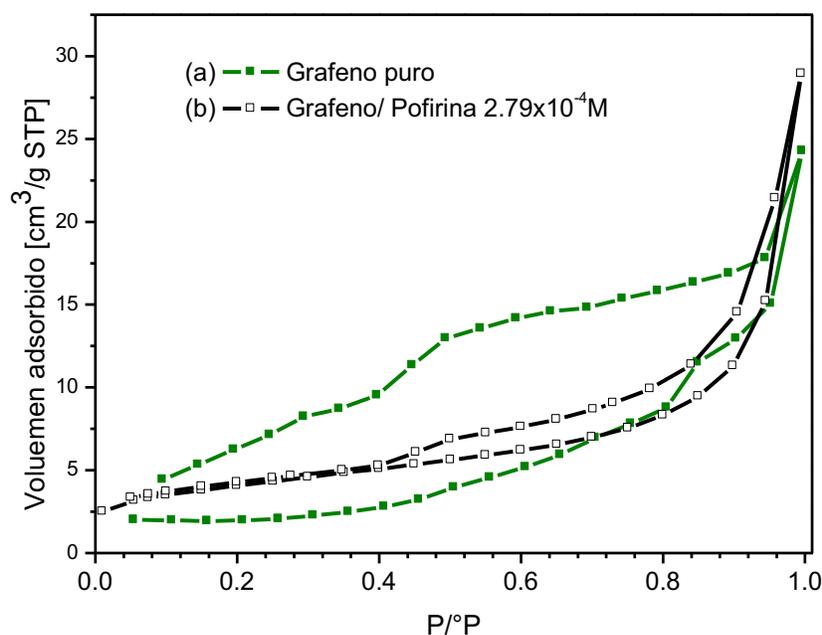
En la distribución de tamaño de poro del óxido de grafeno y del híbrido con la especie  $H_2T(p-CN)PP$ . Para este estudio se utiliza como referencia el óxido de grafeno. De las curvas de PSD que se muestran en la Figura 3.24. Se puede inferir que la separación entre las placas es modificada por la presencia de moléculas de porfirina atrapadas. El material GO muestra una amplia distribución PSD; lo que permite una importante separación entre las placas del óxido de grafeno. Además, en el caso de muestras-GO porfirina, la separación parece depender de la concentración de la solución  $H_2T(p-CN)PP$  que se puso en contacto con sustratos GO. Posiblemente el aumento de la concentración induce a la formación de agregados de porfirina, que permanecen atrapados entre las placas GO; este atrapamiento parece ser lo suficientemente fuerte como para permanecer insertado, incluso después de ser sometido a una serie de lavados con diversos disolventes.

La muestra funcionalizadas GO-  $H_2T(p-CN)PP$  con concentración ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) de  $H_2T(p-CN)PP$  indica que el volumen total de poros es más grande ( $37 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Esto podría indicar que hay agregados supramoleculares de porfirina y están contenidos dentro de placas del óxido de grafeno como se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Propiedades texturales óxido de grafeno y H<sub>2</sub>T(p-CN)PP-funcionalizado con GO.

Propiedades texturales	GO Puro	Porfirina/GO 2.8×10 <sup>-4</sup> M	Porfirina/GO 2.8×10 <sup>-6</sup> M	Porfirina/GO 1.5×10 <sup>-3</sup>
A <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	6.4	14.3	19.1	16.0
V <sub>T</sub> /mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	23.0	23.6	36.4	37.0
W <sub>0</sub> / mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.0	1.3	0.0	0.0
W / nm	3.6	3.6	3.6	5.4

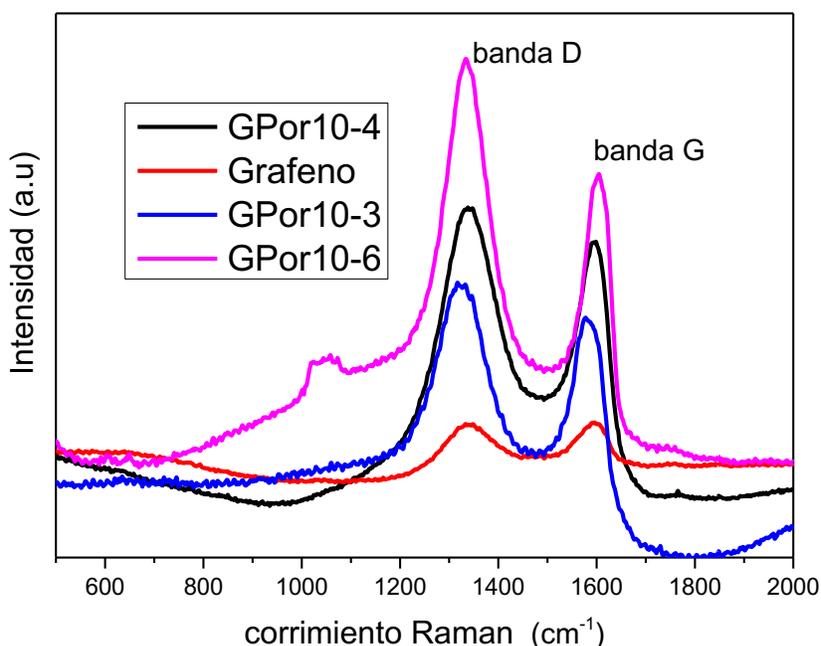
A<sub>BET</sub>≡BET Área de superficie específica; V<sub>T</sub>≡Volumen total de poro; W<sub>0</sub>≡ Volumen total microporo; W≡ ancho de poro.



**Figura 3.25.** (a) Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 76 K en grafeno. (b) Isotherma de N<sub>2</sub> adsorción en GO después de funcionalización este sustrato con una solución de 2.8 × 10<sup>-4</sup> M de H<sub>2</sub>T(p-CN)PP.

En la Figura 3.26, se presentan los espectros Raman, lo cual presenta un pico muy intenso alrededor de 1560 cm<sup>-1</sup> que es llamada banda G y alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> se presenta otro pico intenso que corresponde a la banda D. La banda D es un defecto inducido de borde y no aparece en el grafito Figura 3.6a. La banda D alrededor de 1350 cm<sup>-1</sup> corresponde a desorden y es muy débil en un grafeno de una sola lámina y aumenta en

intensidad con el número de láminas. La banda 2D ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) que aparece en un grafeno de una lámina es también sensible al número de láminas y muestra una estructura más compleja (a menudo un doblete) con el aumento de láminas. En la Figura 3.26 indicamos un espectro Raman de GO comparado con el correspondiente al óxido de grafeno reducido (RGO) donde se aprecian los cambios en la relación  $sp^2$  a  $sp^3$  [108]. La banda D es considerablemente intensa comparada con la banda G. La relación de intensidades de la banda G a la banda D ( $I_G/I_D$ ) está relacionada con el tamaño en el plano cristalino. La intensidad de la banda G aumenta con la disminución del número de láminas [109].



**Figura 3.26.** Espectros Raman de grafeno puro y GO después de ser funcionalizado con diferente concentración de porfirina  $H_2T(p-CN)PP$ .

Evidencia adicional acerca de la funcionalización de GO fue proporcionada por espectroscopía Raman. Los espectros Raman de GO puro, y GO con porfirina en diferentes concentraciones de  $H_2T(p-CN)PP$  se muestran en la Figura 3.26. GO muestra una señal Raman en alrededor de  $1596 \text{ cm}^{-1}$  (banda G) y otro en  $1342 \text{ cm}^{-1}$  (señal D). Esta última banda es debida a un defecto inducido en el borde de la capa de hoja de GO, sin embargo, esta misma señal está ausente en grafito. La banda de AD aparece alrededor de  $1342 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a desorden cristalino y tiende a ser muy débil para grafeno de una sola capa; Sin embargo, su intensidad aumenta con el número de hojas plegadas de carbono. En la Figura 3.26 se representa la hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$  de GO [110]. La banda D se asocia con un

carbono con hibridación  $sp^3$  y la banda G se asocia con la  $sp^2$  del carbón  $E_{2g}$  a fonones de vibración. Cuando GO está funcionalizado con porfirina las bandas D y G sufren un ligero cambio (Tabla 3.2). Aunque una variación significativa de la intensidad de las bandas es evidente. La señal D es considerablemente intensa si se compara con la de la banda G, especialmente para el caso de la muestra GO- porfirina con tal especie en concentración  $2,8 \times 10^{-6}$  M. La relación de intensidad de la banda de D a G de la banda ( $ID / IG$ ) se relaciona con el tamaño del plano cristalino. La intensidad de la banda G se eleva cuando el número de hojas de grafeno disminuye [111]. El aumento de la relación  $ID / IG$  es consistente con la funcionalización de grafeno a través de la unión covalente [112].

**Tabla 3. 2.** Raman Shift de óxido de grafeno y  $H_2T(p-CN)PP$  funcionalizado con sustratos de GO.

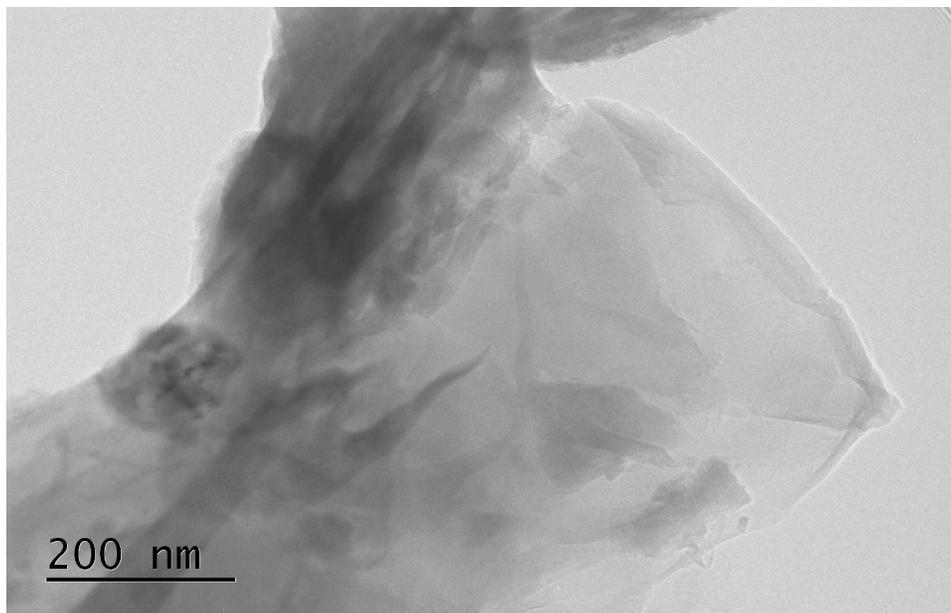
	GO puro	Porfirina/GO $2.8 \times 10^{-6}$ M	Porfirina/GO $2.8 \times 10^{-4}$ M	Porfirina/GO $1.5 \times 10^{-3}$
Banda G Raman shift $cm^{-1}$	1596	1604	1598	1577
Banda D Raman shift $cm^{-1}$	1342	1334	1347	1346
ID/IG	0.941	1.4	1.15	1.15

La tabla 3.2 muestra la relación ( $ID/IG$ ), (para cada uno de los materiales obtenidos). El sistema GO-porfirina con una concentración de  $2.8 \times 10^{-4}$  M tiene un  $ID/IG$  con un valor de 1.15 lo cual muestra un mejor resultado en la captación y la conversión a energía eléctrica.

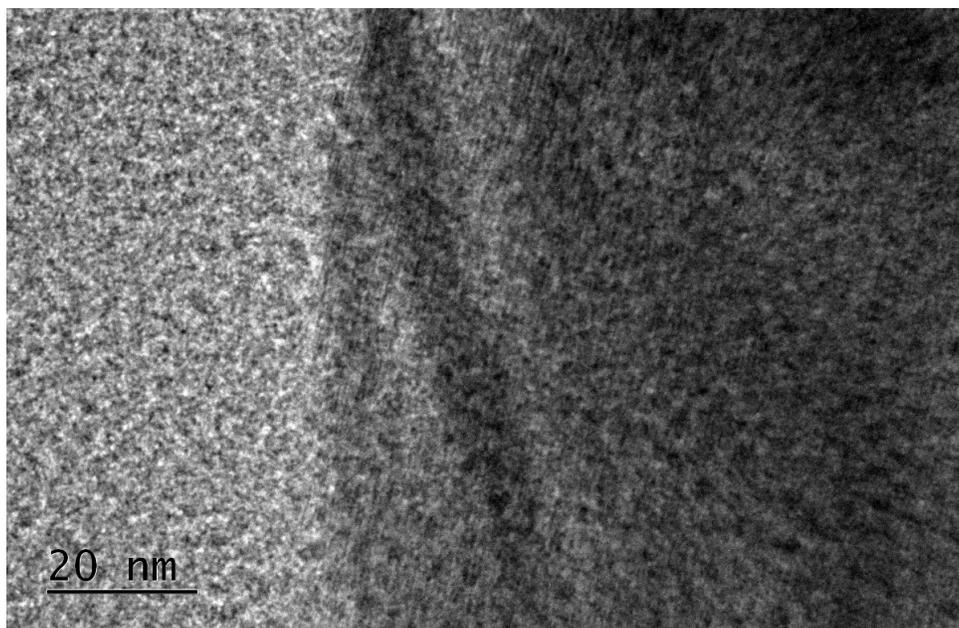
La Figura 3.27a muestran imágenes TEM de una muestra de óxido de grafeno funcionalizados con una concentración de  $2.8 \times 10^{-4}$  M de  $H_2T(p-CN)PP$ . En la imagen además se puede observar, láminas delgadas transparentes y ligeramente dobladas ver Figuras 3.27 (a-b). El apilamiento de hojas de óxido de grafeno (incluyendo moléculas de  $H_2T(p-CN)PP$  se puede observar en la forma de un material de lámina translúcida.

La no planaridad de las hojas se debe a la presencia de grupos oxidados unidos a la superficie GO induciendo así defectos en su sistema resonante y las interacciones repulsivas entre capas contiguas. En esta amplificación, no es posible detectar la presencia de moléculas de porfirina, pero todavía se puede observar los tamaños y formas de las

hojas. Sin embargo, en ampliaciones más altas, la estructura más heterogénea y porosa puede ser detectada.

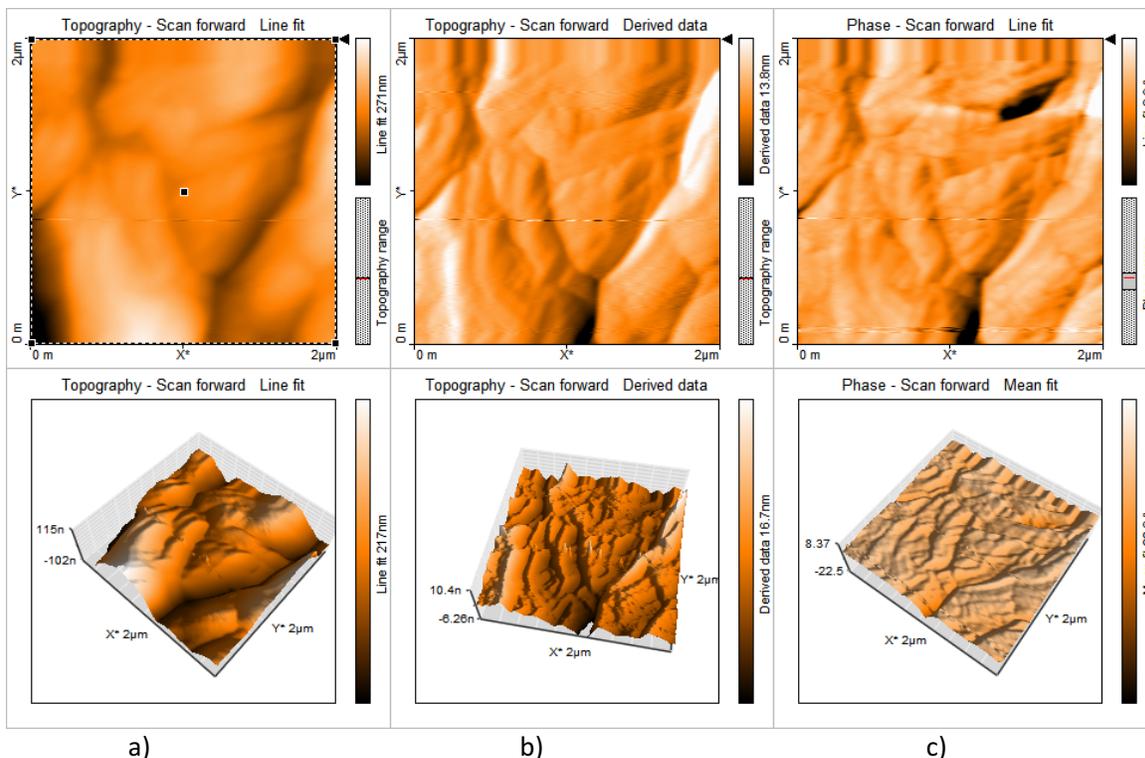


**Figura 3.27.** (a) TEM óxido de grafeno.



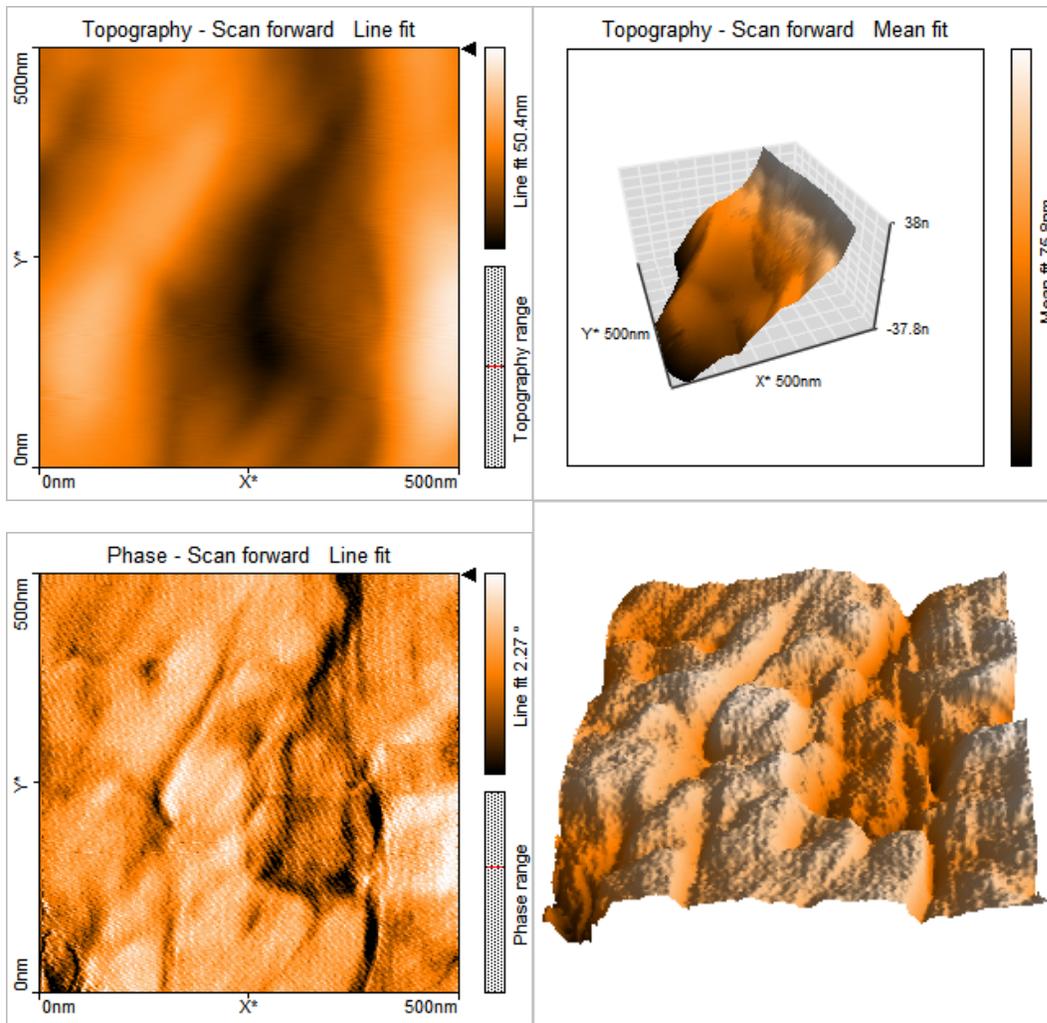
**Figura 3.27.** TEM óxido grafeno. (a) imágenes TEM de óxido de grafeno con porfirina-funcionalizado después de ser puesto en contacto con una solución de  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-4}$  M; (b) imagen de primer plano de la superficie de GO porfirina funcionalizado.

En la Figura 3.28 se puede observar la textura del material óxido de grafeno funcionalizado con  $H_2T(p-CN)PP$ , se pueden ver conexiones de placas de óxido de grafeno con diferentes tamaños y rugosidades esto puede deberse a la interacción con la porfirina, el tamaño de las partículas varían de 1 a 2 micras, teniendo una rugosidad media de la superficie de  $S_a=31.73$  nm con una altura máxima entre cresta y valle de 301.7 nm en una área de 4 micras.



**Figura 3.28** Microscopía de AFM de óxido de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$ . (a) Topografía de escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo topográfico con filtro de derivada en 2D y 3D. (c) Escaneo por fase en 2D y 3D.

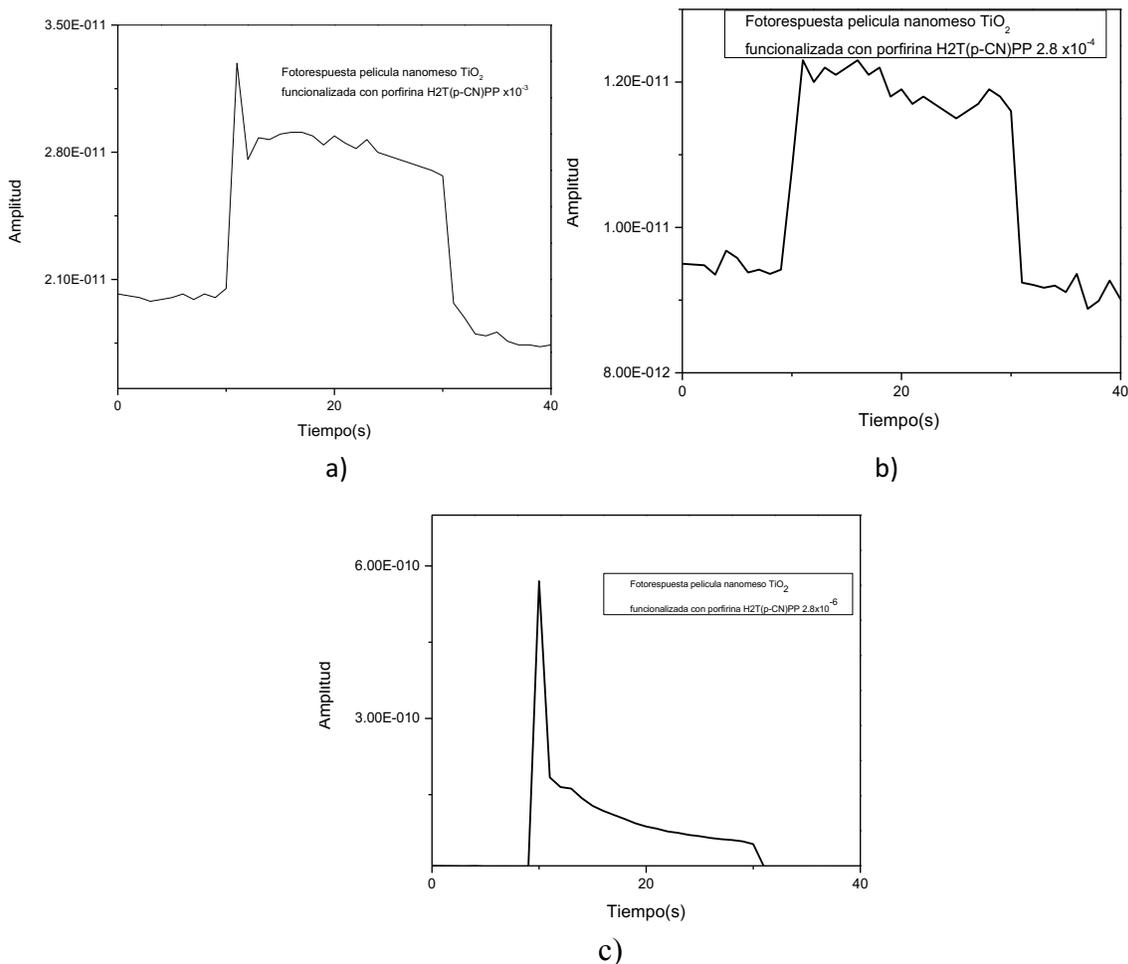
En la Figura 3.29 se puede observar la textura del material óxido de grafeno funcionalizado con  $H_2T(p-CN)PP$ , se pueden ver conexiones de placas de óxido de grafeno con diferentes tamaños y rugosidades esto puede deberse a la interacción con la porfirina, el tamaño de las partículas 500 micras. Teniendo una rugosidad media de la superficie de  $S_a=8.48$  nm con una altura máxima entre cresta y valle  $S_y=48.103$ nm en una área de 0.25 micras<sup>2</sup> en la cual se puede observar la diferencia de alturas dentro de la película.



a )

b)

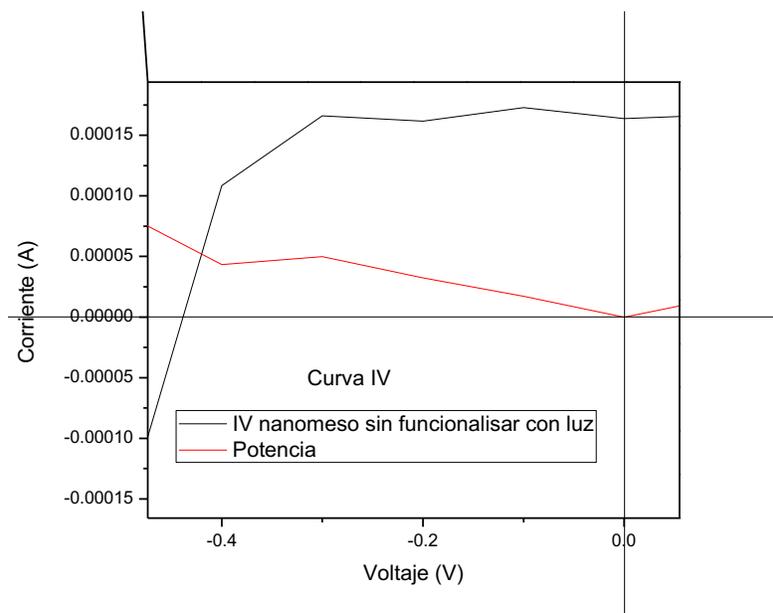
**Figura 3.29.** Microscopía de AFM de óxido de grafeno con  $H_2T(p-CN)PP$ . (a) Topografía de escaneo en 2D y 3D. (b) Escaneo por fase en 2D y 3D.



**Figura 3.30.** Fotorespuesta de películas nanomesoporosas. (a) película nanomesoporosa funcionalizada con  $H_2T(p-CN)PP$   $1.5 \times 10^{-3}$  M. (b) película nanomesoporosa con  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-4}$  M. (c) película nanomesoporosa con  $H_2T(p-CN)PP$   $2.8 \times 10^{-6}$  M.

En la Figura 3.30 se observa la fotorespuesta de las películas nanomesoporosa funcionalizada con porfirina  $H_2T(p-CN)PP$  en tres concentraciones diferentes, en las concentraciones  $1.5 \times 10^{-3}$  M y  $2.8 \times 10^{-4}$  M se observa una fotorespuesta más estable y continua siendo la mayor la de  $1.5 \times 10^{-3}$  M alrededor de 10 veces en magnitud. En la concentración  $2.8 \times 10^{-6}$  M se observa un pico al iniciar de gran amplitud pero rápidamente disminuye, continuando la tendencia en el transcurso del tiempo de iluminación atribuyéndose a la poca cantidad de porfirina funcionalizada en la película.

En la Figura 3.31 se observa la gráfica IV de celda nanomesoporosa funcionalizada con porfirina  $H_2T(p-CN)PP$   $1.5 \times 10^{-3} M$ , se observa que la densidad de corriente en el circuito abierto es  $J_{sc} = 162.64 \mu A$  y  $V_{oc} = 438.4 mV$  voltaje de circuito abierto, así como el máximo voltaje de potencia (Vm) 416 mv, la máxima densidad de corriente de potencia (Jm)  $52.85 \mu A$ .



**Figura 3.31.** Curva IV Celda nanomesoporosa sin funcionalizar en luz.

### Prototipos de celdas solares.

Durante la realización de este proyecto se diseñaron diferentes prototipos de celdas solares, modificando diferentes parámetros como son: número de películas delgadas del electrodo y contraelectrodo, espesor de la película de óxido de grafeno, espesor del el óxido de titanio, concentración de electrolito, tamaño de celda, resistencia de los electrodos hasta tener un prototipo optimizado.

### Eficiencia de las celdas

La eficiencia de conversión de energía eléctrica de una celda solar es el porcentaje de energía solar en un dispositivo fotovoltaico que se convierte en energía eléctrica,  $\eta$  (%). Se determina por la densidad de fotocorriente en cortocircuito  $J_{sc}$  ( $mA \cdot cm^{-2}$ ), la tensión en circuito abierto  $V_{oc}$  (V), el factor de llenado FF y la potencia de la luz incidente ( $mW \cdot cm^{-2}$ ) [113]. La intensidad de la radiación solar interacciona con la masa de aire sobre la

atmósfera definiéndola como AM (air mass). El flujo de radiación fuera de la atmósfera de la Tierra se define como 0 AM. El espectro de la luz solar cambia cuando llega a la superficie debido a la dispersión de la luz y de filtrado de las diferentes moléculas presentes en la atmósfera. Entonces, la radiación solar en la superficie de la Tierra se define como 1.5 M (ángulo de incidencia de la luz solar 41,8 °), y se asigna como la intensidad de luz de referencia  $P = (100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2})$ , en las mediciones de eficiencia de las celdas solares [114].

Para determinar los parámetros en una celda a solar se utilizó multímetro modelo Amprobe teniendo con una resolución de voltaje es de 0,001 V y de corriente de 0,001 mA. Como fuente de radiación solar se utilizó un simulador solar Newport modelo 9600 a con una distancia de separación de 29 cm de la celda, de manera que la radiación que llega a la celda es de  $1000 \text{ W/m}^2$ . El primero de los parámetros determinados es la tensión de circuito abierto,  $V_{oc}$ , que es la máxima tensión que puede dar una celda solar y que ocurre cuando la corriente es cero. Esta tensión corresponde con la magnitud de la corriente generada por la luz incidente necesaria para superar la unión en la celda solar. Otro parámetro importante es la corriente de cortocircuito,  $J_{sc}$ , que es la corriente que circula a través de la celda solar cuando la tensión es cero.

La eficiencia es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento y se define como la relación entre la energía obtenida en la celda solar y la energía aportada por el simulador solar. La eficiencia depende también de la intensidad y el rango espectral de la luz solar incidente así como de la temperatura. Por lo tanto, la eficiencia,  $\eta$ , se calcula como la fracción de energía incidente que se transforma en electricidad según las siguientes ecuaciones.

$$FF = \frac{J_{ff} V_{ff}}{J_{sc} V_{oc}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{light}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\eta = \frac{J_{ss} V_{oc} FF}{P_{light}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

## Respuestas de los prototipos de las celdas solares

a) Celdas solares funcionalizadas o no con porfirina H<sub>2</sub>T(*p*-CN)PP sobre película delgadas nano de TiO<sub>2</sub> y una película mesoporosa TiO<sub>2</sub>

a1) Celda sin funcionalizar película nanomesoporosa con iluminación

$$J_{sc} = 162.64 \mu A \quad V_{oc} = 438.4 mV$$
$$J_{mm} = 52.85 \times 10^{-6} A \quad V_{mm} = 416.50 mV$$

$$FF = \frac{(52.85 \times 10^{-6})(416.50 mV)}{(162.4 \mu A)(438.4 mV)} = 0.30917$$

$$FF = 30.9 \%$$

$$\eta = \frac{(162.64 \mu A)(438 mV)(0.30917)}{(100 mW/cm)} = 0.021 \%$$

a2) Celda sin funcionalizar película nanomesoporosa lado grafeno con iluminación

$$J_{sc} = 103 \mu A \quad V_{oc} = 170.8 mV$$
$$J_{mm} = 55.89 \times 10^{-6} A \quad V_{mm} = 100 mV$$

$$FF = \frac{(55.89 \times 10^{-6})(100 mV)}{(103 \mu A)(170.8 mV)} = 31.76 \%$$

$$\eta = \frac{(103 \mu A)(170.8 mV)(.3176)}{(100 mW/cm)} = 0.017$$

a3) Celda funcionalizada película nanomesoporosa con iluminación

$$J_{sc} = 72 \mu A \quad V_{oc} = 330 mV$$
$$J_{mm} = 13.77 \times 10^{-6} A \quad V_{mm} = 318 mV$$

$$FF = \frac{(13.77 \times 10^{-6})(318 mV)}{(72 \mu A)(330 mV)} = 0.1842$$

$$\eta = \frac{(72 \mu A)(330 mV)(0.1842)}{(100 mW/cm)} = 0.0043765$$

a4) Celda funcionalizada película nanomesoporosa lado grafeno con iluminación

$$J_{sc} = 26 \mu A \quad V_{oc} = 23 mV$$
$$J_{mm} = 1.49 \times 10^{-6} A \quad V_{mm} = 25 mV$$

$$FF = \frac{(1.49 \times 10^{-6})(25 mV)}{(26 \mu A)(23 mV)} = 0.062$$

$$\eta = \frac{(26 \mu A)(23 mV)(0.062)}{(100 mW/cm)} = 3.7070 \times 10^{-7}$$

Resultando los siguientes valores en las celdas solares nanomesoporosa con la producción de voltaje y corriente de cada una ellas como se muestra en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** De Voc y Jsc con luz y oscuridad.

Celda	Lado nanomesoporoso		Lado grafeno	
	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>
Celda sin func. nanomeso Luz	438 mV	162.64 μA	170.8 mV	55.89 μA
Celda sin func. nanomeso Oscuridad	333.6 mV	82.69 μA	387 mV	110 μA
Celda func. nanomeso Luz	330 mV	72 μA	23 mV	26 μA
Celda func. nanomeso Oscuridad	2 mV	0.5 μA	155 mV	13 μA

**Tabla 3.4.** Factor de llenado y ganancias de celdas nanomesoporosas película delgada.

Celda	Lado nanomesoporoso		Lado grafeno	
	η	FF	η	FF
Celda sin func. nanomeso Luz	0.021	0.30917	0.0175	0.3176
Celda sin func. nanomeso Oscuridad	0.00796	0.2888	0.02796	0.6520
Celda func. nanomeso Luz	0.0043765	0.1842	3.70x 10 <sup>-7</sup>	0.062
Celda func. nanomeso Oscuridad	0.0000004	0.0001	1.6464x 10 <sup>-3</sup>	0.8170

Se puede observar que la eficiencia más alta, se obtuvo en la celda sin funcionalizar, este resultado se genero haciendo incidir la radiacion solar sobre el lado nanomesoporoso, obteniendose los siguientes valores de 438 mV de voltaje de corte y una corriente de saturación de 162.64 μA. Esto es debido a que se obtuvo una mayor superficie de contacto de la estructura mesoporosa con la porfirina.

### b) Prototipos celdas grafeno

En la tabla 3.5 se observa la producción de voltaje y corriente en el lado de grafeno porfirina y el lado de solo grafeno.

**Tabla 3.5.** Mediciones de celda de grafeno tipo Grätzel.

Celda	Lado Grafeno+ porfirina		Lado grafeno	
	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>
Grafeno + porfirina sobre ITO vidrio	20 mV	11.7 μA	14 mV	10.7 μA
Grafeno + porfirina sobre ITO vidrio Tocando electrolito*	470 mV	157 μA	N/I	N/I

\*Al tocar el electrolito se elimina la resistencia del ITO por lo que la producción de energía se incrementa.

**c) Celdas solares con película delgadas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso.**

En la tabla 3.6 se observa la producción de voltaje y corriente de celdas con películas mesoporosas con dos diferentes electrolitos.

**Tabla 3.6.** Mediciones de celdas tipo Grätzel delgadas mesoporosas con diferentes electrolitos.

Celda con electrolito base agua	Lado TiO <sub>2</sub>		Lado grafeno	
ITO película delgada mesoporosa	160 mV	115 μA	400 mV	90 μA
ITO película delgada mesoporosa	534 mV	120 μA	543 mV	138 μA
Celda con electrolito de etilenglicol	Lado TiO <sub>2</sub>		Lado grafeno	
ITO película delgada mesoporosa	10.4 mV	0.84 μA	14 mV	1.24 μA

Los resultados de la tabla muestran una diferencia de más de 200 veces una con respecto a la otra. Debido a que la resistencia del electrolito a base de etilenglicol fue de 200 mega Ω, tuvo como consecuencia que los valores de corriente y voltaje de la celda, fueron muy bajos como se muestra en la Tabla 3.6. En comparación con el electrolito a base agua que tiene una resistencia cercana a 1 mega Ω,

**Celdas con TiO<sub>2</sub> mesoporoso y no mesoporoso con película gruesa con contra electrodo de óxido de grafeno a 5 000 rpm**

En la Tabla 3.7 se observa la producción de voltaje y corriente de celdas mesoporosas y no mesoporosas.

**Tabla 3.7.** Mediciones de celdas tipo Grätzel mesoporosas y no mesoporosas.

Celdas	Lado TiO <sub>2</sub>		Lado grafeno	
Vidrio mesoporoso	43 mV	16 μA	12 mV	4.7 μA
Vidrio TiO <sub>2</sub> normal	40 mV	32 μA	7 mV	6 μA
Celda húmedas tocando electrolito	Lado TiO <sub>2</sub>		Lado grafeno	
Vidrio mesoporoso	260 mV	128 μA	280 mV	140 μA

## Capítulo IV

### Conclusiones y Perspectivas

#### Conclusiones:

- Se realizaron prototipos de celdas DSSC, con películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso y de óxido de grafeno obteniéndose una celda con 543 mV de Voc y 138 microA de Isc.
- Se logró reducir significativamente la resistencia del electrolito.
- Se realizaron películas delgadas de TiO<sub>2</sub> mesoporoso transparentes.
- Se realizaron películas de óxido de grafeno por spin-coating con resistencia de 81 Ω/□.
- Se logró un sellado de celdas sin necesidad de broches de sujeción por sellado de plástico.
- Se sintetizaron las especies macrocíclicas tetrapirrólicas H<sub>2</sub>TPP y H<sub>2</sub>T(p-CN)PP.
- Los resultados de las técnicas experimentales, tales como XRD, UV-Vis, fluorescencia y FTIR sugieren la presencia de monómero de H<sub>2</sub>T(p-CN)PP bases libres en los materiales híbridos GO-porfirina sintetizados. La ocurrencia de interacciones dipolares atractivas entre los grupos oxidados fijado a la periferia o superficie de IR y el cianuro de ciano (CN) grupos de porfirina que induce a la aproximación entre capas GO.
- Se realizaron Prototipos de celdas DSSC sobre ITO con óxido de grafeno con porfirina H<sub>2</sub>T(p-CN)PP en electrodo y óxido de grafeno como contraelectrodo logrando 470 mv de Voc y 157 microA de Isc.
- Se logró la funcionalización películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con porfirina H<sub>2</sub>T(p-CN)PP.

**Perspectivas:**

El potencial para la humanidad en la captación y utilización de la energía solar está creciendo año con año generado debido a las necesidades ambientales, la reducción del costo de generación de la energía eléctrica, a través de una mayor generación de energía fotovoltaica así como el incremento de las eficiencias de las celdas solares así como un aumento en la voluntad política.

Las perspectivas relacionadas con este trabajo es trabajar con diferentes tipos de macrociclos ya sea de porfirinas, ftalocianinas o una mezcla de ambas. Así como otros colorantes funcionalizandolos o no dentro del electrodo o contraelectrodo.

Se puede disminuir el la resistencia del contraelectrodo con lo cual se podría incrementar la eficiencia.

Se podría lograr la transparencia del contraelectrodo y colorante transparente a luz visible para lograr celdas transparentes para ser utilizadas en casa habitación.

Se realizaría una integración de nanopartículas para el incremento de la eficiencia de las celdas.

## ANEXO A

### A) Conceptos básicos de adsorción, análisis textural

#### A.1 ) La teoría BET

El estudio de los sólidos por medio de la adsorción comenzó por Langmuir, quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas están pegadas a la superficie del adsorbente en sitios localizados; cada sitio puede acomodar únicamente una cantidad adsorbida; la energía de la entidad adsorbida es la misma para todos los sitios de la superficie y es independiente de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en los sitios vecinos. Posteriormente Brunauer, Emmett y Teller. Sugirieron una extensión a esta teoría, suponiendo que la adsorción puede llegar más allá de una monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa. El método BET, no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores antes mencionados.

Como se dijo anteriormente, el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico hay un número  $N_a$  de moléculas de gas adsorbidas sobre una superficie del sólido.

El número de moléculas  $N_a$  puede convertirse a un volumen adsorbido  $V_a$  en condiciones normales de temperatura  $T$  y presión  $P$  mediante la ley de gases ideales:

$$PV_a = N_a RT$$

Donde  $R$  es la constante de los gases, el método BET supone que la adsorción es física, en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones una derivación cinética o estadística permite obtener la ecuación linealizada para la isoterma de BET en donde  $V_a$  es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión  $P$  en condiciones NTP,  $V_m$  es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa completa,  $C$  es una constante que depende de la temperatura y  $P_o$  es la presión de saturación del adsorbato.

## A.2) Determinación del área específica.

Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido es el área específica accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y conociendo el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de nitrógeno es de  $16.2 \text{ \AA}$ . Si la muestra tiene un área específica pequeña ( $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) es conveniente usar como adsorbato al gas Kriptón o Argón.

## A.3) Distribución de diámetro de poro.

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones plana, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. Una vez que el  $\text{N}_2$  se haya adsorbido en el sólido, se tiene la isoterma de adsorción, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro. Si llamamos  $L_k$  a la longitud total de poro con radios entre  $R_k - \Delta R_k$  y  $R_k + \Delta R_k$ , con tamaño medio  $R_k$ , en cualquier intervalo de presiones  $P_k - \Delta k$  a  $P_k + \Delta k$ , dividiendo la isoterma en  $n$  intervalos de presión adecuados, disminuyendo desde la saturación, se calcula la distribución completa de  $L_i(R_i)$ , el volumen de poro y la superficie. La ecuación es para poros cilíndricos, pero puede ser modificada fácilmente para otras geometrías (Iness, 1957). El tamaño y clasificación de tamaño de poro más aceptable por la IUPAC se ve en la tabla A1.

**Tabla A1.** Clasificación de poros según su tamaño.

Clasificación	Tamaño
Microporos	Menores de 2 nm ( $20 \text{ \AA}$ )
Mesoporos	Entre 2 y 50 nm ( $2-500 \text{ \AA}$ )
Macroporos	Mayores de 50nm ( $500 \text{ \AA}$ )

#### A.4) Clasificación de isothermas

La mayoría de las isothermas podrían ser agrupadas en seis tipos mostrados en la Figura A1. En muchos casos la baja superficie de cobertura la isoterma se reduce a una forma lineal, la cual es algunas veces es referida como la región de la ley de Henry, que nos dice que la región lineal podría caer posteriormente a la presión experimental más baja medible.

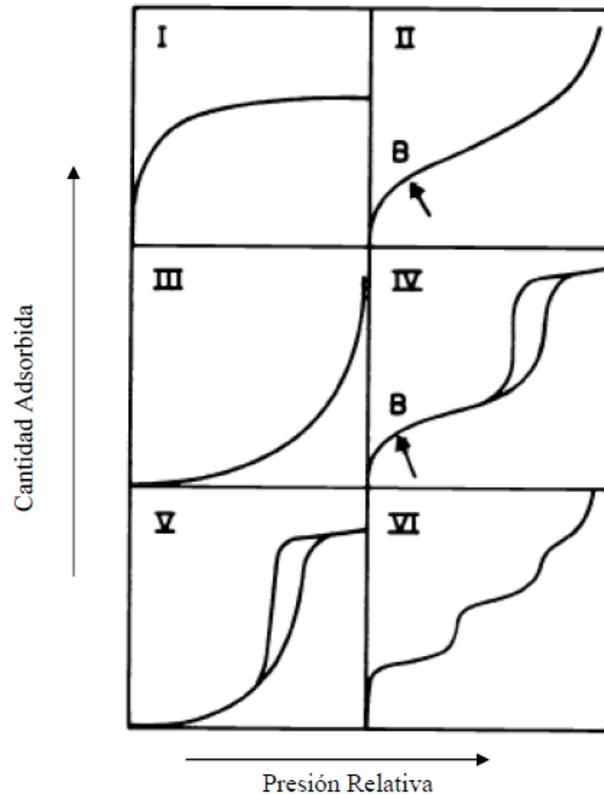


Figura A1. Clasificación de isothermas.

La isoterma reversible Tipo I es cóncava hacia el eje  $p/p_0$  y se aproxima al valor límite como  $p/p_0 \rightarrow 1$ . Las isothermas Tipo I son dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, el carbón activado y ciertos óxidos porosos), una comprensión limitante por su naturaleza gobernada es dado por el volumen de microporo ligeramente más accesible que por el área de superficie interna. La isoterma reversible Tipo II es la forma normal de una isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso. La isoterma tipo II representa una adsorción monocapa-multicapa no restringida. El punto B, es el inicio de casi la sección media lineal de la

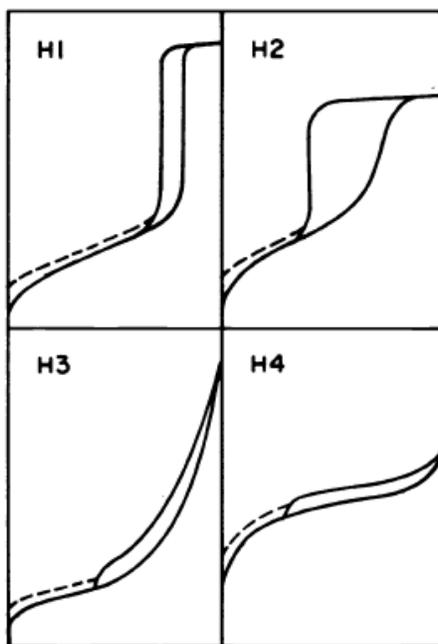
isoterma, es algunas veces tomada como indicador del estado el cual la cobertura de la monocapa es completa y la adsorción de la multicapa cerca de iniciar. La isoterma reversible Tipo III es convexa al eje  $p/p_0$  sobre su rango entero y de esta manera no exhibe el Punto B. Isotermas de este tipo no son comunes, pero son un número de sistemas (por ejemplo, el nitrógeno sobre el polietileno) el cual da a la isoterma con una curvatura gradual e indistinto punto B. En tales casos, las interacciones adsorbente-adsorbato juegan un papel importante.

Las propiedades características de las isotermas tipo IV son sus curvas de histéresis, las cuales están asociadas con la condensación de capilaridad que toma lugar en los mesoporos, y la compresión limitante sobre el rango alto de  $p/p_0$ . La parte inicial de la isoterma tipo IV es atribuida a la adsorción monocapa desde que sigue el mismo patrón como la parte correspondiente en la isoterma tipo II obtenida con la adsorividad sobre la misma área de superficie del adsorbente en la forma no porosa. Las isotermas tipo IV son dadas por muchos adsorbentes industriales mesoporosos. La isoterma tipo V no es común; está relacionada con la isoterma tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero es obtenida con ciertos adsorbentes porosos. La isoterma tipo VI, en la cual la agudeza de los intervalos depende sobre el sistema y la temperatura de la adsorción multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del intervalo representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbente y, en el mismo caso, permanece cercanamente constante por dos o tres capas adsorbentes. Las mejores muestras pertenecientes a las isotermas tipo VI son las obtenidas con argón o kriptón sobre carbón negro grafitizado a temperatura de nitrógeno líquido.

#### **A.5) Histéresis de la adsorción**

La histéresis aparece en el rango de la multicapa de la isoterma de fisisorción esta es usualmente asociada con la condensación de capilaridad en las estructuras mesoporosas. Tales curvas de Histéresis podrían exhibir una amplia variedad de formas. Dos tipos extremos son mostrados como H1 (antes llamada Tipo A) y H4 en la Figura A1. Antes de las dos divisiones son casi verticales y cercanamente paralelas sobre un rango apreciable de captación de gas, mientras en la estructura ellos siguen cercanamente horizontales y paralelos sobre un amplio rango de  $p/p_0$ . En lo que respecta a los tipos H2 y H3 (antes

llamados tipo E y B respectivamente) podrían ser considerado como intermedio entre estos dos extremos. Una característica común de las muchas curvas de histéresis es que la región abrupta de la de la abertura de desorción sigue hacia el punto más bajo (para una adsorividad dada a una temperatura dada) a una presión relativa la cual es casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero depende principalmente sobre de naturaleza adsortiva (por ejemplo para el nitrógeno el punto de evaporación a  $p/p_0 \sim 0.42$  y para el benceno a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $p/p_0 \sim 0.28$ ). Sin embargo, el efecto de varios factores sobre la histéresis de la adsorción no está completamente comprendida, las formas de las curvas de histéresis han sido algunas veces identificadas con estructuras porosas definidas. Así, la tipo H1 es algunas veces asociada con materiales porosos conocidos, de otra evidencia, que consiste de aglomerados o esferas compactas uniformes en un arreglo regular y tiene una estrecha distribución de tamaño de poro. Muchos adsorbentes porosos (por ejemplo, geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos) tienden a dar la curva Tipo H2, pero en tales sistemas la distribución del tamaño de poro y forma no está bien definida. Es conveniente señalar que la curva H2 es especialmente difícil de interpretar.



**Figura A2.** Tipos de histéresis de adsorción.

La curva tipo H3, la cual no exhibe ningún límite de adsorción a un alto  $p/p_0$ , es observada con agregados de partículas en forma de plato dadas hacia el corte de los poros.

Similarmente, la curva tipo H4 es algunas veces asociadas con poros estrechos, pero en este caso la isoterma tipo I es indicativa de microporosidad.

Así como en el caso de las isotermas de adsorción presentan diversas formas, los ciclos de histéresis de adsorción también presentan diversas formas por lo tanto también se clasifican en diferentes grupos: En la Figura A2 se presenta una clasificación de histéresis según la IUPAC. El tipo H1 está asociado con sólidos que presentan en su estructura glóbulos y aglomerados uniformes. El tipo H2 está asociado con poros con forma de tintero. El tipo H3 pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, y por último el H4 es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, entre placas paralelas.

## **B) Difracción de rayos X (DRX)**

La técnica consiste en generar un haz de rayos X sobre un cristal es decir sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio. Entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo en determinadas direcciones y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción. La técnica da información acerca de las fases cristalográficas presentes en la muestra analizada, Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado con diferentes ángulos  $2\theta$  y se representa en un difractograma como el número de cuentas que llegan al detector frente al ángulo del haz dispersado. Mediante la aplicación de la ley de Bragg (Ecuación 3.4), se puede determinar la distancia entre las direcciones cristalográficas que generan la difracción (d):

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\Theta) \qquad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

A partir de los difractogramas obtenidos se puede medir el espaciado interplanar de la familia de planos (001),  $d_{001}$ , característico de un orden tridimensional, la altura en la dirección del eje c,  $LC(001)$  (donde  $L=2$  para el grafito y  $L=1$  para los óxidos de grafito y

los GOs). La XRD es una herramienta muy útil para confirmar el grado de oxidación del grafito, ya que conlleva la desaparición de la señal (002) del grafito en el difractograma y la aparición de una nueva (001) a  $2\theta \approx 10^\circ$  (cuando se emplea el método Hummers). Del mismo modo, permite seguir la reducción de los GOs, ya que la señal (001) vuelve a desplazarse, hacia un punto cercano al de grafito ( $\sim 26,5^\circ$ ) cuanto mayor sea la relación C/O.

### **C) Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utiliza principalmente para caracterizar los grupos funcionales presentes en una muestra y para observar ciertos cambios en el número de onda al que aparecen las señales debidas a nuevas interacciones. Esta técnica se basa en que los enlaces covalentes tienen frecuencias características en las que se presentan diferentes modos vibracionales (bending, stretching, etc.) estos vienen influenciadas por el resto de átomos que tienen en su entorno químico. El procedimiento consiste en hacer incidir un rayo de luz infrarroja a través de la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. El equipo registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda, usando una transformada de Fourier, que permite medir todas las longitudes de onda al mismo tiempo. A partir de estos datos se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia. Las muestras en polvo se prepararon en forma de pastilla con KBr (especialmente purificada) tras triturarlas en un mortero de ágata. Esta mezcla en polvo se comprimió en una prensa manual dando lugar a una pastilla translúcida. Las aplicaciones de esta técnica se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La región que más se utiliza es la del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente 670 y 4.000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 y 14,9  $\mu\text{m}$ ). En esta región para los análisis cuantitativos y cualitativos se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión. Un tipo concreto de espectrometría de reflexión en el infrarrojo medio es la espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo de transformada de Fourier, que es una forma eficaz de obtener espectros en el infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas como un mínimo de preparación de las mismas. Otro de los modos utilizados es el de reflexión total atenuada, ATR (*Attenuated Total Reflexion*), en el que la luz infrarroja atraviesa un cristal, en contacto con la muestra, antes de atravesar la muestra y vuelve de nuevo al cristal.

#### **D) Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman estudia principalmente los modos vibratorios y rotatorios de las moléculas. Consiste principalmente en iluminar la muestra con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recogida por una lente y enviada a un monocromador y después llega al detector. Esta técnica es complementaria a la espectroscopia infrarroja por lo que sirve también para identificar moléculas en función de sus grupos funcionales y, en concreto, permite diferenciar una monocapa de grafeno de un sistema bicapa, tricapa o multicapa. Un micro-Raman combina un espectrómetro Raman usual con un microscopio confocal. El microscopio confocal limita la cantidad de radiación que se recoge de las zonas fuera de foco de la muestra, por lo que la imagen es de mayor calidad y libre de interferencias, con una resolución espacial lateral mucho mejor que un microscopio convencional. Se ilumina la muestra a través del microscopio óptico con un láser de anchura espectral pequeña en este caso a una longitud de onda de 532 nm. El fotón agita los electrones sin que se produzca la absorción, causando vibraciones de los átomos a su frecuencia natural, y generando fonones. En este caso, cuando los electrones devuelven la energía como otro fotón, este fotón habrá perdido (Stokes) o ganado (anti-Stokes) energía de las vibraciones de los átomos.

#### **E) Espectroscopía ultravioleta visible**

La espectroscopía ultravioleta-visible se utiliza generalmente en la determinación cuantitativa de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. También permite, por lo tanto, la determinación cualitativa de ciertos grupos que originan conjugación en la estructura de la molécula, por lo que en esta tesis se utilizará principalmente para diferenciar las distintas especies derivadas del grafito. Esta técnica utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana (entre 380 y 780 nm) y se basa en que las moléculas pueden absorber esta radiación provocando la promoción de un electrón a un estado excitado (lo que origina el nombre de las transiciones). Sin embargo, esta técnica es de las más limitadas para dar información acerca de la estructura y enlaces de los compuestos, ya que sólo los compuestos que contengan cromóforos (cualquier grupo de átomos que absorbe luz) o insaturaciones son visibles. La espectroscopía de adsorción molecular se basa en la medida de la transmitancia

(T) o de la absorbancia (A) de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico b. Normalmente, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación del Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log I_0/I = \epsilon bc$$

siendo I e I<sub>0</sub> las intensidades media e incidente, el coeficiente de extinción o absorptividad molecular. Mediante esta ecuación, por tanto, se puede analizar cuantitativamente una gran variedad de especies, seleccionando adecuadamente la longitud de onda. Si tenemos una sustancia cualquiera que absorbe en el rango visible ultravioleta, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas; esto da lugar al espectro de absorción de la sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía. El equipo que se utiliza para medir la absorción o transmisión de luz por parte de la muestra es el espectrofotómetro, que consta de una fuente de luz, un sistema óptico que focaliza el haz de luz y selecciona una longitud de onda fija, el compartimiento de la muestra (cubeta de paso óptico), un sistema óptico que recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda, y por último un detector.

#### **F) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscopy ó TEM) utiliza también un haz de electrones, pero en este caso el detector se sitúa debajo de la muestra, de manera que sólo los electrones que atraviesan la muestra sin modificación en su trayectoria son detectados. Debido a esta base teórica, la muestra tiene que ser ultrafina, por lo que las muestras llevadas han sido polvos o, en el caso de las membranas, han sido embebidas en una resina epoxica y cortadas con un ultramicrotomo con cuchilla de diamante que permite cortar muestras de tamaño adecuado para esta técnica. Se ha utilizado para observar la interacción entre los distintos materiales, y, en el caso de las membranas mixtas de UZAR-S1, para medir el espacio interlaminar de las partículas. Además, se ha utilizado para caracterizar las muestras basadas en grafeno, para observar la exfoliación del grafito principalmente.

### **G) Microscopía de sonda local de fuerza atómica (AFM)**

Esta técnica forma parte de las microscopías de sonda local. Consiste en rastrear la superficie de una muestra haciendo uso de una punta afilada (idealmente monoatómica) registrando continuamente la topografía de la muestra con una elevada resolución. Requiere del uso de piezoeléctricos que aseguran movimientos muy pequeños y precisos, ya que se requiere exactitud en dichos movimientos de la punta para lograr la resolución de este sistema. Permite hacer medidas a escala manométrica, por lo que en este caso se utilizó para caracterizar las muestras relacionadas con el grafeno y medir su altura, lo que permite calcular el número de capas que forman el material.

## Bibliografía

- [1] Grätzel, M. (2005). Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. *Chemistry Letters*, 34(1), 8-13.
- [2] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
- [3] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- [4] Green, M. A. (2002). Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1), 65-70.
- [5] Green, M. A. (2001). Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(2), 123-135.
- [6] Brown, G. F., & Wu, J. (2009). Third generation photovoltaics. *Laser & Photonics Reviews*, 3(4), 394-405.
- [7] Conibeer, G. (2007). Third-generation photovoltaics. *Materials today*, 10(11), 42-50.
- [8] Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3), 510-519.
- [9] Lozada, W. A. V. (2013). Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada. *Elementos*, 2(2).
- [10] Hernández, V. R., Pérez, M. S., & Bravo, I. L. (2009). *La electricidad solar térmica, tan lejos, tan cerca*. Fundación Gas Natural.
- [11] Laboratory, T. N. C. f. P. a. t. N. R. E., Best research - cell efficiencies, **2012**.
- [12] Hernández, L., Rimada, J. C., Courel, M., & Cabrera, C. I. (2013). Nanotecnología para la energía fotovoltaica. *JPH*, 2, 1.
- [13] Alivov, Y., & Fan, Z. Y. (2010). Dye-sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub> nanoparticles transformed from nanotube arrays. *Journal of materials science*, 45(11), 2902-2906.
- [14] Jung, H. S., Lee, J.-K., Nastasi, M., Lee, S.-W., Kim, J.-Y., Park, J.-S., Hong, K. S. and Shin, H., Preparation of nanoporous mgo-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to the electrode of dyesensitized solar cells, *Langmuir*, **2005**, 21, 10332-10335.

- [15] Beek, W. J. E., Wienk, M. M. and Janssen, R. A. J., Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, *Advanced Materials*, **2004**, *16*, 1009-1013.
- [16] Hau, S. K., Yip, H. L., Baik, N. S., Zou, J., O'Malley, K., & Jen, A. K. Y. (2008). Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Applied Physics Letters*, *92*(25), 253301.
- [17] Avila, H., Moreno, K. J., Moggio, I., Arias, E., Castruita, G., Vazquez, R. A., ... & Giorgetti, E. (2008). Nanopartículas de plata y oro funcionalizadas in situ con el polímero conjugado fluorescente pPET3OC12-sqS. Síntesis, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. *Superficies y vacío*, *21*(1), 20-25.
- [18] Wu, J., Becerril, H. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y., & Peumans, P. (2008). Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Applied Physics Letters*, *92*(26), 263302.
- [19] Xu, X., Huang, D., Cao, K., Wang, M., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2013). Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Scientific reports*, *3*.
- [20] Montes, Carlos. J., Ojeda, Maria. Luisa., González, Federico, García-Sánchez, M. Á., Rojas, Fernando., & Velásquez, Celso. (2015). On Trapping Porphyrin Free-Bases Between Graphene Oxide Plates. *Nano*, *10*(04), 1550057.
- [21] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, *110*(11), 6595-6663.
- [22] Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2008). Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin solid films*, *516*(14), 4613-4619.
- [23] Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *164*(1), 3-14.
- [24] Gao, F., Wang, Y., Zhang, J., Shi, D., Wang, M., Humphry-Baker, R., ... & Grätzel, M. (2008). A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Chemical communications*, (23), 2635-2637.
- [25] Hu, L., Hecht, D. S., & Grüner, G. (2004). Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano Letters*, *4*(12), 2513-2517.

- [26] Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J. M., Sippel, J., Nikolou, M., ... & Rinzler, A. G. (2004). Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 305(5688), 1273-1276.
- [27] Wan, L., Wang, S., Wang, X., Dong, B., Xu, Z., Zhang, X., ... & Xu, C. (2011). Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solid State Sciences*, 13(2), 468-475.
- [28] Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2011). Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*, 109(12), 124308.
- [29] Zhang, D. W., Li, X. D., Li, H. B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X. J., & Huang, S. M. (2011). Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 49(15), 5382-5388.
- [30] Martineau, D. (2012). Dye Solar Cells for Real. *Solar Onix*.
- [31] Lakowicz J., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Publishing Corporation, 2<sup>nd</sup> edition (July 1, 1999)
- [32] Jovin, T. M., & Arndt-Jovin, D. J. (1989). FRET microscopy: digital imaging of fluorescence resonance energy transfer. Application in cell biology. *Cell Structure and Function by Microspectrofluorometry*, 30, 99-117.
- [33] García-Sánchez, M. A., Rojas-González, F., Menchaca-Campos, E. C., Tello-Solís, S. R., Quiroz-Segoviano, R., Diaz-Alejo, L. A., ... & Campero, A. (2013). Crossed and linked histories of tetrapyrrolic macrocycles and their use for engineering pores within sol-gel matrices. *Molecules*, 18(1), 588-653.
- [34] Milgrom, R.L. (1997) The Colour of Life; An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds; Oxford University Press: Oxford, UK.
- [35] K. M. Smith, (1976) *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier Scientific Publishing Co: Amsterdam, the Netherlands.
- [36] Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., & Richoux, M. C. (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coordination Chemistry Reviews*, 44(1), 83-126.

- [37] Friedrich, J., Wolfrum, H., & Haarer, D. (1982). Photochemical holes: a spectral probe of the amorphous state in the optical domain. *The Journal of Chemical Physics*, 77(5), 2309-2316.; (b) J.Friedrich; H.Wolfrum; D. Haarer (1992), *Appl. Phys. B*, 54(1), 46–51.
- [38] Dunbar, A. D. F., Brittle, S., Richardson, T. H., Hutchinson, J., & Hunter, C. A. (2010). Detection of volatile organic compounds using porphyrin derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(36), 11697-11702.
- [39] Weizman, E., Rothmann, C., Greenbaum, L., Shainberg, A., Adamek, M., Ehrenberg, B., & Malik, Z. (2000). Mitochondrial localization and photodamage during photodynamic therapy with tetraphenylporphines. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 59(1), 92-102.
- [40] Ethirajan, M., Chen, Y., Joshi, P., & Pandey, R. K. (2011). The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 340-362.
- [41] Walter, M. G., Rudine, A. B., & Wamser, C. C. (2010). Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(09), 759-792.
- [42] Harriman, A. (1980). Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 1.—Zinc (II), nickel (II) and manganese (II) porphyrins. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76, 1978-1985.
- [43] D. Dolphin, *The Porphyrins, Physical Chemistry*, Part A and B; Academic Press: New York, NY, USA, 1979.
- [44] Ochsner, M. (1997). Photophysical and photobiological processes in the photodynamic therapy of tumours. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 39(1), 1-18.
- [45] Marijnissen, J. P., & Star, W. M. (1987). Quantitative light dosimetry in vitro and in vivo. *Lasers in Medical Science*, 2(4), 235-242.
- [46] Ethirajan, M., Chen, Y., Joshi, P., & Pandey, R. K. (2011). The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 340-362.

- [47] Walter, M. G., Rudine, A. B., & Wamser, C. C. (2010). Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(09), 759-792.
- [48] Rochford, J., Chu, D., Hagfeldt, A., & Galoppini, E. (2007). Tetrachelate porphyrin chromophores for metal oxide semiconductor sensitization: effect of the spacer length and anchoring group position. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4655-4665.
- [49] Das, S. K., Sandanayaka, A. S., Subbaiyan, N. K., Zandler, M. E., Ito, O., & D'Souza, F. (2012). Functionalization of Diameter-Sorted Semiconductive SWCNTs with Photosensitizing Porphyrins: Syntheses and Photoinduced Electron Transfer. *Chemistry—A European Journal*, 18(36), 11388-11398.
- [50] Hatano, J., Obata, N., Yamaguchi, S., Yasuda, T., & Matsuo, Y. (2012). Soluble porphyrin donors for small molecule bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(36), 19258-19263.
- [51] Ragoussi, M. E., Malig, J., Katsukis, G., Butz, B., Spiecker, E., de la Torre, G., ... & Guldi, D. M. (2012). Linking Photo-and Redoxactive Phthalocyanines Covalently to Graphene. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(26), 6421-6425.
- [52] Alvaro, M., Atienzar, P., de la Cruz, P., Delgado, J. L., Troiani, V., Garcia, H., ... & Echegoyen, L. (2006). Synthesis, photochemistry, and electrochemistry of single-wall carbon nanotubes with pendent pyridyl groups and of their metal complexes with zinc porphyrin. Comparison with pyridyl-bearing fullerenes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(20), 6626-6635.
- [53] Cheng, F., & Adronov, A. (2006). Suzuki coupling reactions for the surface functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Chemistry of materials*, 18(23), 5389-5391.
- [54] Campidelli, S., Sooambar, C., Lozano Díaz, C. E., Ehli, D. M., Guldi, M., Prato, J. (2006), *Am, Chem, Soc* 128, 12544.
- [55] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666 (2004).  
Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. A., ... &

- Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [56] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), 201-204.
- [57] Son, Y. W., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (2006). Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117), 347-349.
- [58] Wang, H. M., Wu, Y. H., Ni, Z. H., & Shen, Z. X. (2008). Electronic transport and layer engineering in multilayer graphene structures. *Applied Physics Letters*, 92(5), 3504.
- [59] Lu, C. H., Zhu, C. L., Li, J., Liu, J. J., Chen, X., & Yang, H. H. (2010). Using graphene to protect DNA from cleavage during cellular delivery. *Chem. Commun.*, 46(18), 3116-3118.
- [60] Pfaff, G., & Reynders, P. (1999). Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chemical reviews*, 99(7), 1963-1982.
- [61] Salvador, A.; Pascual-Marti, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G. J. *Pharm. Biomed. Anal.* 2000, 22, 301.
- [62] Braun, J. H., Baidins, A., & Marganski, R. E. (1992). TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review. *Progress in organic coatings*, 20(2), 105-138. ; Yuan, S., Chen, W., & Hu, S. (2005). Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine. *Materials Science and Engineering: C*, 25(4), 479-485.
- [63] Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238, 37-38.
- [64] Sclafani, A., Palmisano, L., & Davi, E. (1990). Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO<sub>2</sub> Aqueous Dispersions-Rutile and Anatase Activity. *New Journal of Chemistry*, 14(4), 265-268.

- [65] Campbell, S. A., Kim, H. S., Gilmer, D. C., He, B., Ma, T., & Gladfelter, W. L. (1999). Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based gate insulators. *IBM journal of research and development*, 43(3), 383-392.
- [66] Wagner, C. (1961). See, for instance, the following references: *Z. Elektrochem*, 65, 581.
- [67] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [68] Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95(1), 49-68.
- [69] Pascual J., Camasel J., Mathieu H.(1978). *Phys. Rev. B* 18, 5606-5614,
- [70] JCPDS (2001)– International Centre for Diffraction Data.
- [71] Lide D. R. (2003) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th ed.
- [72] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [73] Guinea, F., Neto, A. C., & Peres, N. M. R. (2007). Electronic properties of stacks of graphene layers. *Solid state communications*, 143(1), 116-122.
- [74] Peres, N. M. R., Neto, A. C., & Guinea, F. (2006). Conductance quantization in mesoscopic graphene. *Physical Review B*, 73(19), 195411.
- [75] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [76] Gusynin, V. P., & Sharapov, S. G. (2005). Unconventional integer quantum Hall effect in graphene. *Physical Review Letters*, 95(14), 146801.
- [77] Novoselov, K. S., McCann, E., Morozov, S. V., Fal'ko, V. I., Katsnelson, M. I., Zeitler, U., ... & Geim, A. K. (2006). Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene. *Nature physics*, 2(3), 177-180.

- [78] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), 201-204.
- [79] Shan, C., Yang, H., Han, D., Zhang, Q., Ivaska, A., & Niu, L. (2009). Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. *Langmuir*, 25(20), 12030-12033.
- [80] Türkes, P., Thermal conduction in semiconductors. By c. M. Rhandari and d. M. Rowe., *Advanced Materials*, 1990, 2, 507-507.
- [81] Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S., & Dai, H. (2008). Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano research*, 1(3), 203-212.
- [82] Park, S., Dikin, D. A., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2009). Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 15801-15804.
- [83] Lee, J. U., Yoon, D., & Cheong, H. (2012). Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(9), 4444-4448.
- [84] Jiang, J. W., Wang, J. S., & Li, B. (2009). Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study. *Physical Review B*, 80(11), 113405.
- [85] Stauber, T., Peres, N. M. R., & Geim, A. K. (2008). Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum. *Physical Review B*, 78(8), 085432.
- [86] Yoon, H. J., Yang, J. H., Zhou, Z., Yang, S. S., & Cheng, M. M. C. (2011). Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(1), 310-313.
- [87] Pearce, R., Iakimov, T., Andersson, M., Hultman, L., Spetz, A. L., & Yakimova, R. (2011). Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO<sub>2</sub> detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), 451-455.
- [88] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A. K., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2011). Recent advances in graphene-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(12), 4637-4648.
- [89] González, C. R., & Kharissova, O. V. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38), 2.

- [90] Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M. (2005) *Nanoscale Science and Technology*, Wiley, Gran Bretana, pp.32-33.
- [91] Cao, G. (2006) *Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, U.S.A., pp.7-9.
- [92] Kim, H., Abdala, A. A., & Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515-6530.
- [93] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- [94] McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, 19(18), 4396-4404.
- [95] Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., & Shenoy, V. B. (2010). Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature chemistry*, 2(7), 581-587
- [96] Huh, s.H., (2011). thermal reduction of graphe oxide en physics and application of graphene- experiments editorial Sergey Mikhailov intech , p.73
- [97] He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, 287(1), 53-56.
- [98] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- [99] Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited||. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
- [100] Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4), 217-224.

- [101] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477-2512.
- [102] Ferrari A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K (2006) Raman Spectrum of graphene and graphene layer, *Pys.Rec. Lett.* vol. 97. 187401.
- [103] Hu, Y., Xue, Z., He, H., Ai, R., Liu, X., & Lu, X. (2013). Photoelectrochemical sensing for hydroquinone based on porphyrin-functionalized Au nanoparticles on graphene. *Biosensors and Bioelectronics*, 47, 45-49.; Pasricha, R., Gupta, S., & Srivastava, A. K. (2009). A Facile and Novel Synthesis of Ag-Graphene-Based Nanocomposites. *Small*, 5(20), 2253-2259.
- [104] He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*, 287(1), 53-56.
- [105] Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, 7(11), 3499-3503.
- [106] Nifiatis, F., C Athas, J., Don Dasitha Gunaratne, K., Gurung, Y., Mae Monette, K., & Joseph Shivokevich, P. (2011). Substituent effects of porphyrin on singlet oxygen generation quantum yields. *The Open Spectroscopy Journal*, 5(1).
- [107] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [108] Mohanty, N., Nagaraja, A., Armesto, J., & Berry, V. (2010). High-throughput, ultrafast synthesis of solution-dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small*, 6(2), 226-231.

- [109] Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1517-1523.
- [110] Mohanty, N., Nagaraja, A., Armesto, J., & Berry, V. (2010). High-throughput, ultrafast synthesis of solution-dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small*, 6(2), 226-231.
- [111] Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1517-1523.
- [112] Quintana, M., Spyrou, K., Grzeleczak, M., Browne, W. R., Rudolf, P., & Prato, M. (2010). Functionalization of graphene via 1, 3-dipolar cycloaddition. *ACS nano*, 4(6), 3527-3533.
- [113] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6841-6851.
- [114] Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2004). Conversion and storage of solar energy using dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> cells. *Comprehensive coordination chemistry II*, 9(LPI-CHAPTER-2004-026), 719-758.
- [115] Lozada, W. A. V. (2013). Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada. *Elementos*, 2(2).