

Nanocompuestos de P3OT y Óxido de Grafeno para Aplicaciones Fotovoltaicas: Caracterización Física y Físicoquímica

C. López-Mata^a, C. Velasco Santos^b, A.L. Martínez^b, J.O. Aguilar^c, J. Campos^d, J. M. Zavala-Pimentel^a.

^aDepartamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica del Instituto Tecnológico de Chetumal, Av. Insurgentes No. 330, C.P. 77013, Col. David Gtz., Chetumal, Quintana Roo, México.

^bAv. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo Col. Centro, Querétaro, Qro. CP 76000, México.

^cDivisión de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Quintana Roo, Boulevard Bahía s/n, Col. Del Bosque, Chetumal Quintana Roo, México.

^dCentro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos.

*E-mail: ceciallop28@yahoo.com.mx

Recibido 7 de mayo de 2012, Aceptado 31 de mayo de 2012

Resumen

Fueron incorporadas nanoestructuras de óxido de grafeno (GROX) en una matriz de poli-3-octiltiofeno (P3OT). Se llevó a cabo la caracterización física y fisicoquímica de las nanoestructuras de GROX y de las mezclas obtenidas en forma de películas compuestas. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmision Electronic Microscopy), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, Atomic Force Microscopy). Las propiedades ópticas y eléctricas de los nanocompuestos fueron caracterizadas en función de la concentración del óxido de grafeno presente en la mezcla (5, 10 y 20% en peso respecto al polímero w/w). Se encontró que las películas compuestas con 10% en peso de GROX formaron una celda solar de contacto metal-semiconductor cuando el arreglo estructural fue ITO/PO3T-GROX/Al.

Palabras clave: óxido de grafeno, poli(3-octiltiofeno), caracterización fisicoquímica, películas compuestas.

Abstract

Graphene oxide (GROX) nanostructures were incorporated in polymer nanocomposites based on poly-3-octylthiophene (P3OT). Physical and physicochemical characterization of composite films and GROX through techniques of Fourier Transform Infrared (FTIR), Raman Spectroscopy, Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) it was carried out. Their optical and electrical properties have been characterized as a function of nanoparticles concentration in the composite films (5, 10 and 20 wt. of graphene oxide nanoparticles). It was found that the composite films with 10% w/w GROX formed a metal-semiconductor solar cell when the arrangement was ITO/PO3T-GROX/Al.

Keywords: graphene oxide, poly(3-octylthiophene), physicochemical characterization, composite films.

1. Introducción

Las propiedades fotovoltaicas de materiales inorgánicos tales como ZnO, TiO₂, CdSe y CdS han sido objeto de interesantes investigaciones alrededor del mundo [1,2]. Sin embargo, los dispositivos fotovoltaicos basados en dichos materiales presentan grandes desventajas debido a sus elevados costos económicos y ambientales derivados de los métodos de fabricación. Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (organic photovoltaics, OPVs) son una alternativa promisoría de bajo costo hacia las celdas solares en base de silicio, debido a esto se han dirigido grandes esfuerzos para incrementar la eficiencia de conversión de potencia para ampliar los procesos de producción [3]. Una característica atractiva de las celdas fotovoltaicas basadas en polímeros conjugados tales como los poli-3-alquiltiofenos (P3ATs), radica en que pueden fabricarse mediante procesos de recubrimiento, tales como girado (spin coating) o por impresión de tintas para cubrir grandes áreas incluso sobre sustratos plásticos flexibles [4]. Las celdas solares de heterounión en bulto con nanoestructuras de carbón (OPVs), tales como las formadas por el grafeno y sus derivados (óxidos de grafeno) y los P3ATs (poli-3-hexiltiofeno y P3OT), siguen la siguiente estructura: ITO (vidrio recubierto con una película conductora de Oxido de estaño indio, Indium

Tin Oxide)/ polímero activo/electrodo metálico [5-10]. La capa activa de polímero se define como una red interpenetrada bicontinua compuesta por un donador y un aceptador de electrones en la escala nanométrica con un área interfacial máxima. Se ha reportado que en las películas compuestas de grafeno/polímero conductor debido a la estructura bidimensional de la capa de grafeno y una buena dispersión, es posible que cada átomo de carbono de las hojas de grafeno, forme una interface con el donador [6,7]. Debe hacerse notar que existe una abundante disponibilidad de grafeno y óxido de grafeno, son materiales baratos con alta estabilidad química y térmica. También debe mencionarse que la eficiencia de los OPVs todavía es baja al compararse con los dispositivos inorgánicos tradicionales. Los factores principales que ocasionan la baja eficiencia son las trampas estructurales que se presentan en la forma de callejón sin salida, dominios aislados y senderos incompletos en la red de percolación aleatoria [11], lo cual da como resultado un ineficiente salto de electrones y transporte de cargas. Por lo tanto, el reto a vencer es el hecho de proveer un sendero continuo dentro de cada componente y con esto permitir que las cargas se transporten eficientemente hacia los electrodos, antes de que ocurra la recombinación. En resumen, la solubilidad y

estabilidad del donador y del aceptador de electrones son dos parámetros críticos importantes. En este trabajo se llevó a cabo la elaboración y caracterización física y fisicoquímica de nanocompuestos basados en poli-3-octiltiofeno con nano partículas de óxido de grafeno (GROX), en forma de películas compuestas (compositos). Se depositan contactos metálicos de oro, plata, aluminio y carbón para su caracterización eléctrica. Los arreglos formados por ITO/P3OT-GROX/Al, presentan efecto fotovoltaico.

2. Parte experimental

2.1. Síntesis del P3OT

Se realizó la síntesis química oxidativa del P3OT empleando como materia prima el monómero 3-octiltiofeno comercial recién destilado. Se utilizó al FeCl_3 con una pureza del 98% como agente oxidante y al CHCl_3 seco como medio disolvente. Las mezclas tanto del monómero con el cloroformo, y del FeCl_3 con cloroformo, fueron hechas dentro de una cámara de vacío en un ambiente inerte de nitrógeno. El procedimiento empleado en esta síntesis fue reportado previamente [12,13].

2.2 Obtención del óxido de grafeno

Para obtener el óxido de grafeno (GROX), se parte de grafito oxidado utilizando el método de Hummers modificado [14,15]. Este método consiste en verter en un matraz de tres bocas, 46 ml de H_2SO_4 a una temperatura por debajo de 0°C . Cuando el ácido sulfúrico se enfría, se agregan 2 gr. de grafito e inmediatamente se le agrega lentamente KMnO_4 , debido a que la reacción con el H_2SO_4 es fuerte. Una vez que ya están mezclados el H_2SO_4 , grafito y KMnO_4 , la reacción se lleva a una temperatura de 50°C , con agitación magnética durante 2 horas. Después de dos horas, se retira el calentamiento y se le agrega lentamente H_2O al matraz, después de esto, se deja reaccionar la solución por 15 minutos con agitación magnética. Por otro lado, en un vaso de precipitado, se vierten 170 ml de H_2O y 10 ml de H_2O_2 y se mantienen bajo agitación magnética durante 15 minutos. Esta última solución se vierte sobre la mezcla de H_2SO_4 , grafito, KMnO_4 y agua. Posteriormente, la solución procede a ser filtrada con H_2O destilada, hasta obtener el pH del agua con que se está lavando. Y por último, el producto obtenido (óxido de grafito) se deja secar a 65°C por 12 horas. Para obtener el GROX en solución, se toma cierta cantidad del óxido de grafito y se vierte en H_2O destilada, la solución es sometida a energía ultrasónica por 6 horas a una frecuencia determinada. La concentración de óxido de grafito y H_2O , regularmente es de 0.1 gr/10 ml. Para la obtención de óxido de grafeno sólido se filtra el producto obtenido del baño ultrasónico en un embudo de cama de porcelana poro ultrafino a vacío.

2.3 Desarrollo de las películas compuestas

En la preparación de las mezclas utilizadas para el depósito de las películas compuestas de P3OT con GROX, se dispersó al grafeno en cloroformo 6 horas mediante sonicación, posteriormente, se vertió esta dispersión en una solución de P3OT-cloroformo. La mezcla resultante, se sonicó durante 30 minutos. Las películas compuestas (nanocompositos), fueron depositadas mediante la técnica de goteo (drop casting) sobre vidrio Corning y vidrio conductor (Indium Tin Oxide, ITO). La relación de peso en todas las películas fue de 5, 10 y 20% en peso de nanopartículas respecto al polímero (w/w). La denominada muestra 1 corresponde a 10% w/w, la muestra 2 es 20% w/w, la 3 es 20% w/w. La muestra 4 representa 10% w/w en 6 hrs. y muestra 5 es 5% w/w en 20 hrs.

2.4 Caracterización

2.4.1 Caracterización Físicoquímica

La caracterización de FTIR de las nanoestructuras de GROX y de las películas compuestas fue realizada mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR) en un espectrómetro Bruker Vector 33 modelo alpha-p con longitudes de onda en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} . Los espectros Raman de las muestras fueron caracterizados en un equipo Raman dispersivo Bruker modelo Senterra. La longitud de onda del láser fue de 785 nm, con una potencia de 100 Mw. Para cada espectro fueron recorridos un promedio de seis barridos con un tiempo de integración de 10 segundos sobre un rango de 80 - 3200 cm^{-1} .

2.4.2 Caracterización Morfológica

La morfología de las películas compuestas fue analizada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) modelo Nano Scope Multimode Scanning Probe Microscope y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electronic Microscope) JEOL JEM 100CX-II, a un voltaje de 200 keV.

2.4.3 Caracterización Óptica

Las pruebas ópticas se llevaron a cabo teniendo como referencia el aire, se utilizó un espectrofotómetro modelo Shimadzu 3100 PC. Se evaluó el parámetro de absorbancia desde 300 nm hasta 2500 nm.

2.4.4 Caracterización Eléctrica

Se realizaron mediciones de las propiedades eléctricas en las muestras de P3OT-GROX colocando electrodos coplanares de plata y carbón de longitud L, separados a una distancia D en aquellas depositadas sobre un sustrato aislante y electrodos de oro, aluminio, plata y carbón, y de área A en muestras depositadas sobre un conductor transparente. El espesor t y el perfil de rugosidad de la muestra, se midieron con un perfilómetro Alpha Step Tencor. La determinación del

perfilómetro Alpha Step Tencor. La determinación del tipo de conductividad se realizó mediante la técnica de la punta caliente midiendo el voltaje con el electrómetro Keithley 619. Para medir la resistencia R y para conocer la naturaleza eléctrica de los contactos metálicos se obtuvieron curvas corriente-voltaje (I - V), utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y para la medición de corriente se usó el electrómetro Keithley 619 conectados a una PC mediante la interfaz IEEE-488.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización físicoquímica

En la figura 1 se presenta el análisis de FTIR del óxido de grafeno puro. El pico que aparece en 1732 cm^{-1} podría asignarse a estiramientos del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). La evidencia del grupo epóxido en las capas de grafeno se confirma con la presencia del pico cercano a 1060 cm^{-1} , el cual representa las vibraciones de estiramiento del C-O [16]. El pico localizado en 1620 cm^{-1} se atribuye al enlace C-C (vibración esquelética de dominios grafiticos). Por otra parte, junto con la banda más ancha que va de 1000 a 1400 cm^{-1} surgen estiramientos vibracionales de los grupos C-OH (1227) y C-O (1075 cm^{-1}) [17]. En el caso de la película compuesta de P3OT-GROX 20% w/w (figura 1(b)), la banda que aparece en 1242 cm^{-1} puede atribuirse a estiramientos del grupo C-O con lo cual se comprueba la existencia de algún enlace covalente entre el grafeno y el P3OT. Por otra parte, la presencia del P3OT se confirma mediante la aparición de tres bandas de absorción a 2960 , 2925 y 2853 cm^{-1} asociadas con estiramientos alifáticos C-H de P3OT y la banda localizada en 821 cm^{-1} , la cual corresponde al doblamiento aromático de C-H del poli-3-octiltiofeno.

El espectro Raman del óxido de grafeno puro (GROX) despliega dos picos prominentes en 1329 y 1576 cm^{-1} , los cuales corresponden a las bien documentadas bandas D y G, respectivamente. La relación de la intensidad de las bandas D y G es una medida del desorden como lo expresado por la relación de carbono sp^2/sp^3 . Utilizando la relación empírica Tuinstra-Koenig, la cual relaciona la razón de intensidad D/G al tamaño de cristal de las muestras de grafito, se puede concluir que las hojas de GROX están compuestas de regiones de grafito ordenadas con un tamaño de 6 nm rodeadas por zonas de átomos de carbono oxidados o defectos puntuales [18].

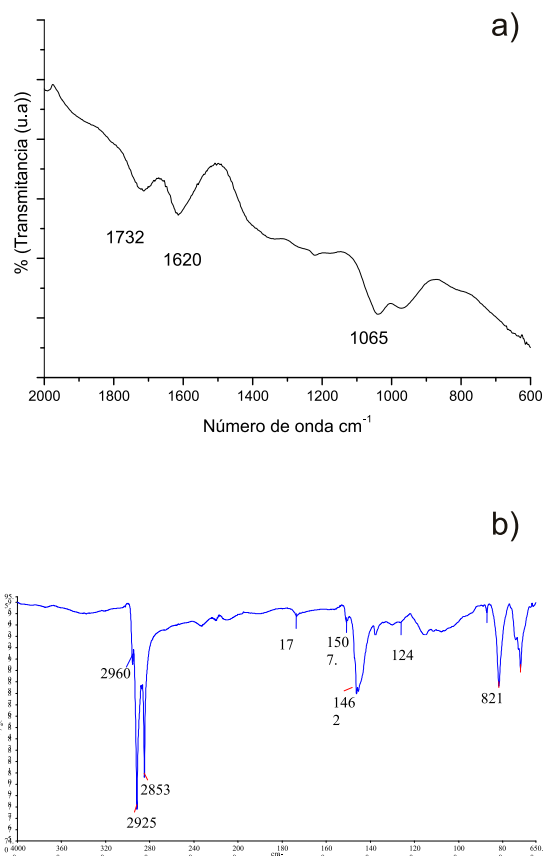


Figura 1. Espectros de FTIR de (a) óxido de grafeno (GROX) y (b) P3OT-GROX 20%w/w.

Por otro lado, la banda G representa la dispersión de primer orden E_g en el modo vibracional mientras que la banda D se atribuye a la reducción en la variación del tamaño del plano sp^2 en los átomos de carbono. Mientras que en el Grox puro se presentaron dos picos muy prominentes, en 1329 y 1576 cm^{-1} , mientras que los espectros de P3OT-GROX 10% y 20% w/w, respectivamente (figuras 2(b) y 2(c)), presentan una fuerte banda en 1460 cm^{-1} . La posición en esta frecuencia corresponde al modo de anillo tiofeno. Se observa que el contenido de GROX presente en las muestras no afecta de manera significativa la estructura del material compuesto en forma de película, también se puede ver que las señales de GROX puro permanecen pero se ven disminuidos de manera muy significativa, pero no desaparecen por completo, esto se podría deber a que a temperatura ambiente la frecuencia de este modo es sensible a la naturaleza de la muestra, ya sea solución o polvo, dependiendo de la conformación de las cadenas poliméricas.

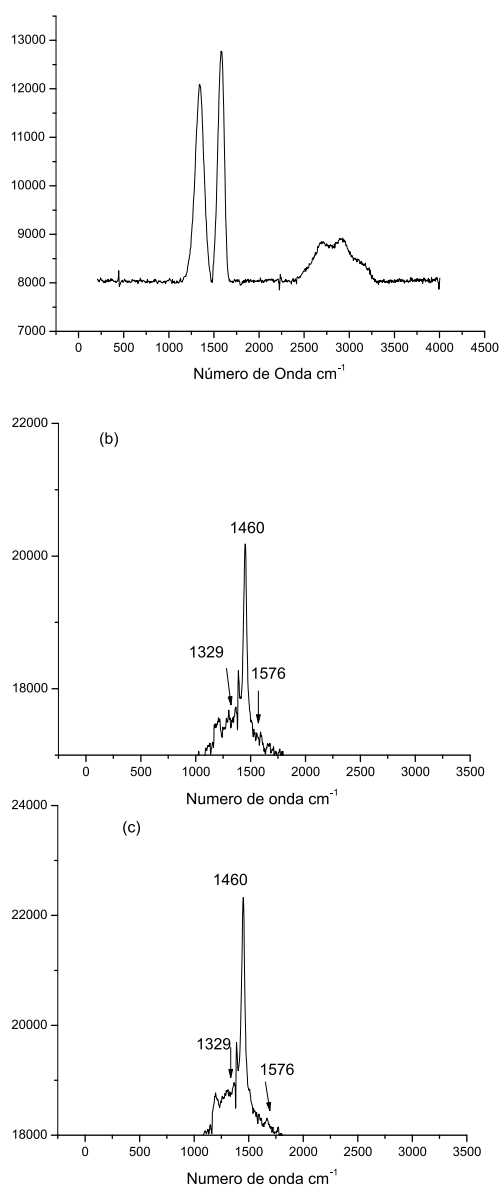


Figura 2. Espectro Raman de (a) GROX, (b) P3OT-GROX (10% w/w) y (c) P3OT-GROX (20% w/w).

Debido a su método de obtención se sabe que el grafeno tiene la forma de hojuelas delgadas con numerosos pliegues, parecido a hojas de papel arrugado, de hecho las capas de grafeno son destrozadas por la aparición de los gases, tales como CO, CO₂ y agua, durante la defragación exotérmica. Por lo anteriormente descrito, las capas de GROX tienen numerosos defectos, principalmente vacancias o agregados de vacancias en las capas hexagonales, esto se puede observar en la figura 3(a). También se observa en la figura 3(b) la micrografía de AFM de una película compuesta de P3OT-GROX 10% w/w, se pueden ver las hojuelas de GROX formando conglomerados, que a su vez se encuentran muy bien dispersos dentro de la matriz polimérica.

Para investigar el comportamiento de absorción óptica de las películas compuestas de P3OT-GROX y de P3OT prístino, se llevó a cabo la medición de la absorbancia en el UV-vis-NIR (ultra violeta-visible-infrarrojo cercano). En la figura 4 se observa que tanto las películas compuestas de P3OT- óxido de grafeno, como las películas de P3OT absorben en un mismo

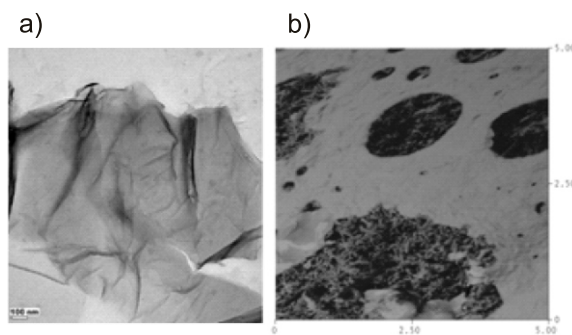


Figura 3. Imagen de TEM óxido de grafeno (a), y micrografía de AFM de película compuesta de P3OT-GROX 10% w/w.

rango de longitud de onda que va desde 350 a 650 nm, pero presentan una intensidad de absorción diferente, es decir, que las películas compuestas absorben más fuertemente en este rango, además de que presentan un ensanchamiento en sus bandas. Las diferencias entre los espectros de absorción, antes mencionadas, podrían ser originadas por la absorción de GROX en la película compuesta. En estas curvas no se observó la aparición de nuevas bandas de absorción, lo cual implica que en las películas compuestas no se llevan a cabo interacciones de estado basal significativas entre los dos materiales, por lo tanto, no ocurren transferencias de carga en este estado, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [19]. Se observa también que si se comparan las intensidades de absorción, la película que más absorbe es la que contiene 10% de GROX, es decir que la capa activa que contiene menor cantidad de P3OT (comparada con la de 20%), exhibe una mejor capacidad de absorción de luz, con lo cual se confirma que es el polímero el que contribuye a una mayor absorción en la región UV-Vis (350 a 650 nm). Por lo tanto, con una carga pequeña de nanoestructuras en la matriz polimérica, cuando se formen la interface óptima de D/A y el sendero de transporte de carga continuo, podrá obtenerse una mayor eficiencia de colección de la energía solar.

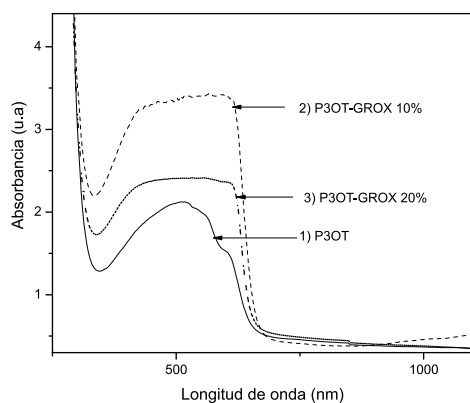


Figura 4. Espectros de absorción óptica de 1) P3OT, 2) P3OT-GROX 10% y 3) P3OT-GROX 20%

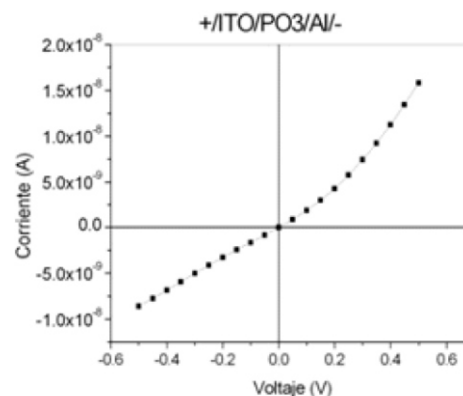


Figura 6. Curvas I-V de la muestra 1 (con 10% w/w de GROX) cuya estructura de celda es +ITO/PTOT-GROX/Al-

En la figura 5 se presentan las resistividades de cada una de las 5 muestras para contactos de pintura de plata, se observa que todas las muestras en promedio tienen una resistividad de 10^4 ohm-cm, a excepción de la muestra 4, en la cual se ve incrementada su resistividad hasta 10^7 ohm-cm. Las mediciones transversales del arreglo estructural ITO/PO3T-GROX/metal, resultaron igualmente lineales, excepto para el caso del Aluminio en la muestra 1 (conteniendo 10% w/w de GROX), como puede verse en la figura 6, el cual forma una celda solar de contacto metal-semiconductor, con un voltaje en circuito abierto de 0.1 V y una densidad de corriente en corto circuito de 12 microAmp/cm² al iluminarlas con una irradiancia de 1000 W/m² proveniente de una lámpara de tungsteno – halógeno. Todas las muestras resultaron con conductividad mayoritaria por huecos, lo cual concuerda con lo reportado por Minhyeok Choe y colaboradores [20], este parámetro se midió usando punta caliente en las muestras con sustrato aislante. El efecto fotovoltaico existe, sin embargo los bajos V_{ca}, de alrededor de 0.1 V, sugieren resistencias en paralelo muy bajas, posiblemente provocadas por porosidad en el polímero, provocando corto circuitos entre el SnO₂ y Al.

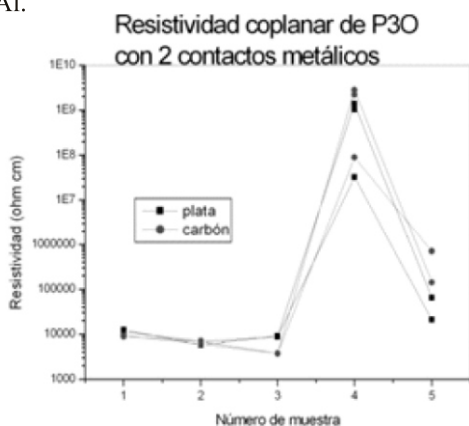


Figura 5. Resistividades de cada una de las 5 muestra para contactos de pintura de plata.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la caracterización físicoquímica del GROX mediante las técnicas de FTIR y Raman del óxido de grafeno. Se encontró que las películas compuestas con 10% en peso de GROX formaron una celda solar de contacto metal-semiconductor cuando el arreglo estructural fue ITO/PO3T-GROX/Al. Un contenido relativamente bajo del material aceptador (en este caso 10%) en el cual se presente efecto fotovoltaico, es un indicativo de la utilidad del grafeno como material aceptador de electrones. En cuanto a la morfología superficial se refiere, se observó que en las películas compuestas con 10% de las nanoestructuras, las hojas de grafeno se encuentran muy bien dispersas y embebidas en el polímero. También se observa que tanto las películas compuestas de P3OT- óxido de grafeno, como las películas de P3OT absorben en un mismo rango de longitud de onda que va desde 350 a 650 nm. Se observa que la película que más absorbe es la que contiene 10% de GROX, es decir que la capa activa que contiene menor cantidad de P3OT (comparada con la de 20%), exhibe una mejor capacidad de absorción de luz, con lo cual se confirma que es el polímero el que contribuye a una mayor absorción en la región UV-Vis (350 a 650 nm). Por lo tanto, con una carga pequeña de nanoestructuras en la matriz polimérica, cuando se formen la interface óptima de D/A y el sendero de transporte de carga continuo, podrá obtenerse una mayor eficiencia de colección de la energía solar.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Oscar Gomez-Daza y Patricia Altuzar por su apoyo técnico en la realización de este trabajo y C. López-Mata agradece el apoyo por parte del proyecto SEP-CONACYT CIENCIA BÁSICA número 157366.

6. Referencias

1. P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 313-344
2. I.G. Valls, M.L. Cantu, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 19-34.
3. T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C.J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 347-363
4. F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 394-412.
5. Zunfeng Liu, Qian Liu, Yi Huang, Yanfeng Ma, Shougen Yin, Xiaoyan Zhang, Wei Sun and Yongsheng Chen, *Advanced Materials*, (2008) 20, 3924-3930.
6. Zhenglou Yang, Xujing Shi, Junjie Yuan, Hongting Pu, Yongsheng Liu, *Applied Surface Science* (2010) 257, 138-142.
7. Zhiyoung Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu, Jigang Wang, *Synthetic Metals* (2010) 160, 1036-1039.
8. Qian Liu, Zunfeng Liu, Xiaoyan Zhang, Nan Zhang, Liying Yang, Shougen Yin, and Yongsheng Chen *Applied Physics Letters* (2008) 92, 223303-1-3.
9. Zhiyoung Liu, Dawei He, Yongsheng Wang, Hongpeng Wu, Jigang Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2010) 94, 1196-1200.
10. Zhong-Shuai Wu, Songfeng Pei, Wencai Ren,* Daiming Tang, Libo Gao, Bilu Liu, Feng Li, Chang Liu, and Hui-Ming Cheng, *Advanced Materials* (2009) 21, 1756-1760.
11. Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, *Science Reports*, Vol. 295 (2002) 2425-2427.
12. C. López-Mata, M.E. Nicho, Hailin Hu, G. Cadenas-Pliego and E. García-Hernández, *Thin Solid Films* 2005 490, 189-195.
13. M.E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2004) 82, 105-118.
14. Park S, An J, Piner DR, Jung I, Ruoff SR, et al. *Aqueous Suspension and Characterization of Chemical*
15. Claramaría Rodríguez-González, Ana L. Martínez-Hernández, Víctor M. Castano, Oxana V. Kharissova, Rodney S. Ruoff, and Carlos Velasco-Santos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 3619-3629.
16. Saswata Bose, Tapas Kuila, Md. Elias Uddin, Nam Hoon Kim, Alan K.T. Lau, Joong Hee Lee, *Polymer* 51 (2010) 5921-5928.
17. Dingshan Yu, Yan Yang, Michael Durstock, Jong-Beom Baek, and Liming Dai, *ACS Nano*, Vol. 4, No. 10 (2010) 5633-5640.
18. Cristina Gomez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, Marko Burghard, and Klaus Kern, *Nano Letters*, Vol. 7, No. 11 (2007) 3499-3503.
19. Qian Liu, Zunfeng Liu, Xiaoyan Zhang, Liying Yang, Nan Zhang, Guiling Pan, Shougen Yin,* Yongsheng Chen,* and Jun Wei, *Advanced Functional Materials* (2009) 19, 894-904.
20. Minhyeok Choe, Byoung Hoon Lee, Gunho Jo, June Park, Woojin Park, Sangchul Lee, Woong-Ki Hong, Maeng-Je Seong, Yung Ho Kahng, Kwanghee Lee, Takhee Lee, *Organic Electronics* 11 (2010) 1864-1869.