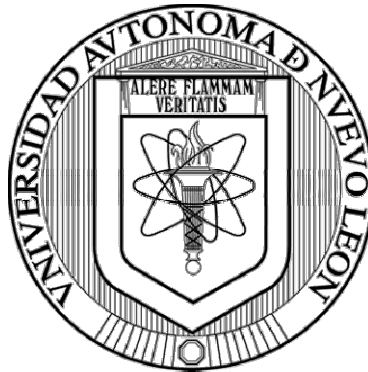


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE UNA PELÍCULA CONDUCTORA DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO Y POLI-3-HEXILTIOFENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN
ELECTRÓNICA FLEXIBLE**

Por:

BRANDON ALBERTO CRUZ ESCOBAR

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

Junio, 2020

**“SÍNTESIS DE UNA PELÍCULA CONDUCTORA DE ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO Y POLI-3-HEXILTIOFENO CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA FLEXIBLE”**

Aprobación de la Tesis:

**DRA. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Presidente**

**DR. Tomás Constantino Hernández García
Secretario**

**DR. Boris Ildusovich Kharissov
Vocal**

**DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado**

**“SÍNTESIS DE UNA PELÍCULA CONDUCTORA DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO Y POLI-3-HEXILTIOFENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN
ELECTRÓNICA FLEXIBLE”**

Revisión de la Tesis:

**DRA. Lorena Leticia Garza Tovar
Comité Tutorial**

**DR. Tomás Constantino Hernández García
Comité Tutorial**

**DR. Boris Ildusovich Kharissov
Comité Tutorial**

**DR. Zarel Valdez Nava
Co-Asesor**

**DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado**

AGRADECIMIENTOS

A Dios, primeramente, por cada día demostrarme apoyo en los buenos y difíciles momentos, darme sabiduría, abrirme puertas y colocar en mi camino las oportunidades y a las personas indicadas, para permitirme el éxito y llegar a donde estoy ahora y a donde estoy seguro me llevará, en el camino de éxito que ya trazó para mi futuro.

A mi madre, Petra Escobar Flores, por su apoyo fiel e incondicional, por sus consejos en los buenos y malos momentos, por desvelarse conmigo en las noches de estudio y proyectos, darme sabiduría para tomar decisiones difíciles, compartir mis preocupaciones, caídas y logros con el mismo cariño de siempre y en general, por ser mi ejemplo a seguir y formarme como una persona fuerte ante toda circunstancia.

A la directora de este proyecto, la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente por todo su apoyo y comprensión desde el primer día, así como por las enseñanzas para orientarme en el mundo de la ciencia y la investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A Campus France Latinoamérica/Toulouse por la beca otorgada y todas las atenciones brindadas a lo largo de mi estancia en el Laboratoire Plasma et Conversion D'Energie, Université Toulouse III Paul Sabatier, así como a todo el personal del laboratorio que me apoyó en las pruebas eléctricas de los compósitos fabricados. ¡Merci beaucoup!

DEDICATORIA

Dedicado con mi eterno cariño y aprecio a ti, mamá, sin ti nada de esto hubiera sido posible.

RESUMEN

Brandon Alberto Cruz Escobar

Fecha de Graduación: Junio, 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: SÍNTESIS DE UNA PELÍCULA CONDUCTORA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y POLI-3-HEXILTIOFENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA FLEXIBLE.

Número de páginas: 77

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: materiales funcionales, grafeno, polímeros semiconductores, electrónica flexible.

Propósito y Método del Estudio: Con el fin de contribuir a la evolución en la electrónica, la electrónica flexible ha comenzado a evolucionar mediante el desarrollo de nuevos materiales conductores que puedan ser flexionados y/o adaptados a superficies sin degradar sus propiedades eléctricas. En este trabajo, un nuevo compuesto conductor de grafeno, con potencial aplicación en electrónica flexible, es obtenido en capa delgada y logrado mediante drop-casting de soluciones acuosas bajo condiciones ambientales es reportado. Este compuesto fue aplicado sobre un sustrato de PET (polietiléntereftalato) obtenido de botellas de soda recicladas, promoviendo así el reciclaje. Una solución de óxido de grafeno reducido (RGO) de pocas capas (~6 capas) fue sintetizada. Compósitos de RGO fueron preparados mediante dos métodos, uno utilizando surfactante y PEDOT:PSS y otro utilizando poli-3-hexiltiofeno (P3HT). Calentamiento ligero fue requerido para el primer caso. Sin tratamiento térmico, se obtuvieron películas de P3HT mediante drop-casting de soluciones de diferentes concentraciones, resultando en películas con mayor resistencia mecánica y eléctrica en pruebas de flexión cuando se utilizó una cantidad intermedia de P3HT.

Contribuciones y Conclusiones: Un electrodo compuesto de RGO y P3HT es presentado por primera vez, empleando métodos modificados y sencillos para la aplicación de los materiales conductores sobre un sustrato plástico. Este compuesto es atractivo para aplicaciones en optoelectrónica flexible, promoviendo el reciclaje de plásticos de un solo uso. Las películas se adhieron al sustrato de PET y las resistencias iniciales obtenidas van desde las pocas décimas de Ohm hasta pocos kOhm. Después de doblar los sustratos, hay una degradación de la resistencia medida, independientemente de la composición. La evolución de los valores de resistencia podría estar relacionada con el daño en la estructura compuesta o la adhesión al sustrato de PET. Este trabajo abre más posibilidades para la fabricación fácil y rápida de circuitos electrónicos flexibles y dispositivos relacionados, demostrando la posibilidad de incorporar PET reciclado de una fuente de desechos común y frecuente como las botellas de bebidas.

Firma de la asesora:

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	3
1.2 Análisis crítico	7
1.3 Aportación científica.....	8
1.4 Hipótesis.....	8
1.5 Objetivo general	8
1.6 Objetivos específicos.....	8
II. FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2.1 Oxidación del Grafito Mediante el Método Modificado de Hummers	9
2.2 Reducción Química de GO Para Obtener RGO	10
2.3 Electrónica Flexible	11
2.3.1 Reutilización de Plásticos en el Desarrollo de Nuevos Materiales, Enfoque al PET	12
2.3.2 Uso de Grafeno y Preferencias en el Método de Obtención/Aplicación en Sustratos Flexibles	13
2.4 Polímeros Conductores	15
2.3.1 Poli(3,4-etiléndioxitiofeno):poli(estirénsulfonato) (PEDOT:PSS)	17
2.3.2 Poli-3-hexiltiofeno (P3HT)	17
2.5 Voltamperometría Cíclica (CV).....	18
2.6 Espectroscopia Infrarroja.....	20
2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	21
2.7.1 Resolución y Ecuación de Abbe.....	21

2.7.4	Fuentes de Emisión de Campo, Preferencia de Uso en SEM	27
2.7.5	Funcionamiento de la Técnica de SEM.....	29
2.8	Difracción de Rayos-X en Polvos	30
2.9	Espectroscopia Raman	32
2.9.1	Método a 4 Puntas, Contra Método a 2 Puntas.....	35
III.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1	Disolventes y Reactivos	40
3.2	Manejo y Disposición de Residuos.....	41
3.3	Técnicas Experimentales y Equipos.....	41
3.3.4	Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	41
3.3.5	Espectroscopia de Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX). 41	
3.3.6	Espectroscopia Raman	42
3.3.7	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).....	42
3.3.8	Pruebas de Resistencia en Hoja para las Películas Compuestas a Distintos Ciclos de Doblado	42
3.4	Procedimiento Experimental.....	45
3.4.1.	Síntesis de GO por el Método Modificado de Hummers	45
3.4.2.	Reducción de GO Asistida por Ultrasonido	46
Capítulo IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
4.1	Reducción Química de GO a RGO	50
4.1.1	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	50
4.1.2.	Espectroscopia Raman	53
4.1.3.	Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX).....	55
4.1.4.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión Campo (FESEM).....	56
4.2	Obtención de la Película Compuesta	58
4.2.1.	Caracterización Electroquímica de la Película de RGO/PEDOT:PSS	58
4.2.2.	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) del P3HT	59
4.2.3	Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX) del P3HT	60

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión Campo (FESEM), Medición de Grosor de Película	62
4.3 Pruebas Electromecánicas de las Películas	63
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	68
APÉNDICES	73
APÉNDICE A. CÁLCULO DE D Y EL NÚMERO DE CAPAS DEL RGO SINTETIZADO Y UTILIZADO	73
APÉNDICE B. MEDICIONES DE GROSOR DE PELÍCULA MEDIANTE FESEM DE LAS PELÍCULAS C1, C3 Y C5.	74
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	77

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Comparación de propiedades entre los polímeros conductores.....	16
Tabla 2. Disolventes y reactivos utilizados para la síntesis de los materiales.....	40
Tabla 3. Comparativa de bandas Raman distintivas para RGO y sus precursores.	54
Tabla 4. Medidas de grosor de las películas compuestas (se añaden ampliaciones como insertos).....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Esquema representativo de la reducción del GO, adaptado de Lee Y. y Ahn J. H. [21].....	11
Figura 2. Estructuras de los polímeros conductores.	16
Figura 3. Voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.	18
Figura 4. Ilustración de resolución en función de: a) círculos concéntricos, b) frente de onda.	22
Figura 5. Ilustración de las señales generadas por la interacción del haz de electrones y el espécimen y las regiones de donde las señales son detectadas. .	24
Figura 6. Influencia del voltaje de aceleración y del número atómico del espécimen en la excitación: (a) bajo número atómico y (b) alto número atómico.	25
Figura 7. Ilustración del efecto de la topografía superficial y la posición del detector en la detección de electrones secundarios.	27
Figura 8. (a) Fuente de emisión de campo con una punta aguda; (b) magnificación mayor de la punta; (c) diagrama de una fuente de emisión de campo típica. Ambos ánodos trabajan como un lente electrostático para formar el haz de electrones...	29
Figura 9. Esquema general de los componentes del SEM.....	30
Figura 10. Representación de los componentes principales utilizados en el equipo de DRX [38].....	31
Figura 11. Representación del fenómeno de dispersión Raman tipo Stokes y anti-Stokes.	33
Figura 12. Representación de los distintos tipos de ruido que se pueden presentar en un espectro Raman (espectro del yeso).....	34
Figura 13. Arreglo para medir resistencia por 2 puntas (a) y cuatro puntas (b). ...	36
Figura 14. Efecto de la resistencia de contacto en la corriente de drenado de un transistor de óxido metálico.....	37
Figura 15. Arreglo de 2 puntas mostrando la resistencia de las puntas R_p , la resistencia de contacto R_c y la dispersión de la resistencia R_{sp}	37
Figura 16. (a) Sonda de una punta, (b) sonda de dos puntas y (c) sonda de 4 puntas colineales mostrando el flujo de corriente y la medición de voltaje.	38

Figura 17. (a) Aparato diseñado para las pruebas de flexión, (b) ilustración de la flexión del electrodo compuesto, (c) ilustración del doblado compuesto, demostrando cómo el ángulo de flexión fue medido.	43
Figura 18. Diseño seguido para la técnica a 4 puntas para la determinación de la resistencia eléctrica.	44
Figura 19. (a) Soporte diseñado para la prueba de 4 puntas, (b) conexión del soporte a los equipos vinculados en modo delta.....	44
Figura 20. Descripción general de los pasos de obtención de los materiales conductores y las películas, así como su caracterización electromecánica.	45
Figura 21. Lámina obtenida para posteriores recortes de los sustratos de 1.4 cm ²	47
Figura 22. (a) Electrodo de RGO utilizado en las pruebas de respuesta electroquímica, (b) Disposición de los electrodos en la prueba de estabilidad electroquímica.	48
Figura 23. Espectro FT-IR del GO.....	51
Figura 24. (a) GO obtenido después de lavar y centrifugar, (b) RGO después de filtrar y lavar, (c) precipitación del RGO al terminar la reducción.....	51
Figura 25. Comparativa espectros FT-IR GO y RGO.	52
Figura 26. Tipos de interacción π - π que pueden darse en el RGO.	53
Figura 27. Espectros Raman de GO y RGO.	54
Figura 28. Difractogramas de GO y RGO.....	56
Figura 29. Imágenes de FESEM de hojuelas agregadas de RGO a: a) 20000X, b) 50000X y c) 250000X (se incluye ampliación de dos mediciones de grosor de hojuela).	57
Figura 30. Voltamogramas cíclicos de la película RGO/PEDOT:PSS, utilizando PTBA 0.1 M.	59
Figura 31. Espectro FT-IR del P3HT.	60
Figura 32. Difractograma del P3HT.....	61
Figura 33. Representación del arreglo tridimensional del P3HT, figura tomada y traducida de Printz A. D. y Lipomi D. J. [53].	61
Figura 34. Medidas de grosor mediante FESEM en las películas: a) C1, b) C3 y c) C5.....	63
Figura 35. Comparativa de resistencia eléctrica de las diferentes películas en función del número de ciclos de doblado.	64
Figura 36. a) Película de RGO sin dañar y después de dos ciclos de flexión, b) Película C5 sin dañar y después de 1000 ciclos de flexión. Se indica el eje de flexión de las películas.	65

ABREVIATURAS

cm	centímetros.
cps	cuentas por segundo.
g	gramos.
h	hora.
IR	infrarrojo.
min	minuto.
ml	mililitro.
nm	nanómetros.
u.a.	unidades arbitrarias.
λ	longitud de onda.
Δ	calor.

NOMENCLATURA

3HT	3-hexiltiofeno.
ACN	acetonitrilo.
DBSS	dodecilbencenosulfonato de sodio.
GO	óxido de grafeno.
M	concentración molar (mol/l)
P3HT	poli-3-hexiltiofeno.
PET	polietilentereftalato
PTBA	perclorato de tetrabutilamonio.
RGO	óxido de grafeno reducido.

CAPÍTULO 1

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los dispositivos electrónicos van formando parte de la vida cotidiana y conforme el tiempo avanza estos evolucionan con el fin de cumplir una multitud de tareas diferentes. Es conocido que cualquier dispositivo electrónico consiste en una placa rígida de polímero con circuitos impresos (principalmente de Cu), a través de los cuales se conectan distintos componentes electrónicos, muchas veces el tamaño o diseño de esta placa rige el diseño final del dispositivo electrónico y contribuye a la restricción en avances de miniaturización

Con el fin de contribuir al avance de la electrónica, se ha comenzado a investigar en una rama novedosa llamada electrónica flexible, que ha tomado importancia por dos razones, la primera es que pretende el desarrollo de nuevos materiales como pantallas flexibles, celdas fotovoltaicas, sensores y antenas que se ajusten a distintas superficies como transportes o ropa, e inclusive para la creación de implantes flexibles que puedan tratar enfermedades como el cáncer. La segunda razón es que la electrónica flexible puede tener un menor costo para su fabricación [1-2].

México, al ser el mayor productor de electrónicos en América Latina y un importante exportador de dispositivos como computadoras, celulares, televisores y componentes que procesan información, se encuentra en una situación favorable para el desarrollo y aplicación de la electrónica flexible [3]. La

electrónica flexible se desarrolla a partir de compósitos que deben exhibir alta conductividad eléctrica y térmica [2].

El grafeno, bien conocido por su alta conductividad eléctrica a temperatura ambiente, resistencia al calor y sus propiedades mecánicas ha sido reconocido como uno de los materiales carbonáceos más prometedores después del fullereno y los nanotubos de carbono, sin embargo, obtener grandes cantidades de este a escalas nanométricas es difícil [4]. El óxido de grafeno reducido (RGO) emergió como sustituto económico del grafeno, este se obtiene reduciendo óxido de grafeno (GO) obtenido mediante el método modificado de Hummers.

Los RGO manifiestan los problemas de insolubilidad del grafeno debido a la pérdida de grupos hidrofílicos durante la reducción. Aunque estructuralmente el RGO es similar al grafeno, la oxidación del grafito introduce defectos puntuales después de la reducción, de manera que no posee la misma conductividad eléctrica del grafeno prístino. Trabajos recientes sugieren que el RGO se enlaza a monómeros aromáticos mediante interacciones π - π entre los dichos monómeros y el sistema electrónico conjugado del RGO. Dichas interacciones no solo facilitan un incremento en la dispersión del RGO, sino que ha permitido el desarrollo de compósitos con propiedades electrónicas modificables [5].

El poli-3-hexiltiofeno (P3HT) es un polímero conjugado semiconductor ampliamente utilizado en celdas fotovoltaicas orgánicas y en transistores de efecto de campo [6] debido a su alta movilidad de carga. Asimismo, se ha utilizado para mejorar propiedades electrónicas de materiales a base de carbono como los nanotubos, añadiendo el beneficio de mejorar su dispersión en solución [5]. Sin embargo, tanto este como otros polímeros conductores (polianilina, politiofeno, poli(estirensulfonato -PEDOT:PSS-, etc.) tienen una baja conductividad térmica. Estos polímeros conductores son de baja densidad, bajo costo y son relativamente fáciles de sintetizar y procesar en diferentes formas [7].

Por lo tanto, la preparación de compósitos de RGO/P3HT puede ser una ruta efectiva para producir materiales de baja densidad que combinan las

propiedades del RGO y del P3HT teniendo el potencial de producir un efecto sinérgico para potencial aplicación en electrónica flexible.

1.1 Antecedentes

Nanocompósito de RGO/P3HT

En 2010, Chunder *et al.* [5] prepararon compósitos supramoleculares de RGO y P3HT. El P3HT se obtuvo mediante la reacción de metátesis de Grignard sobre el monómero en 12 h, 1 mg del producto de la reacción se mantuvo en 10 ml de anisol a temperatura ambiente para recristalizarlo como nanoalambres. Para obtener el compósito se mezcló una solución caliente de P3HT en anisol (1.8 ml, 0.1 mg/ml) con 200 μ L de GO dispersado en DMF (0.1 mg/ml), se añadió hidracina (35 μ L, 35% en DMF) como agente reductor y se calentaron a 95-100 °C por 1 h, para después enfriar, centrifugar y redispersar el producto en anisol caliente y mezclar 1 ml de dicha solución con 0.5 mg de P3HT, para así calentar por 10 min a 70 °C y después recristalizar a temperatura ambiente para obtener el compósito. La incorporación del P3HT como nanoalambres fue con el propósito de incrementar la solubilidad como se ha reportado con nanotubos de carbono, que se asemejan en la estructura gráfica al RGO. Además, el uso de dichos nanoalambres permitió conectar nanocapas de RGO. Esta estructura pudo apreciarse claramente mediante el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En el 2010, Yang *et al.* [4] prepararon el compósito de RGO y P3HT, donde sintetizaron el P3HT desde 3HT mediante una polimerización por oxidación química y el GO mediante el método modificado de Hummers. En este reporte se practicó una reducción del GO in situ en presencia del P3HT, para lo cual este último se dispersó en 1,2-diclorobenceno en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se añadió 1 ml de dispersión de GO en dimetilformamida (0.5 mg/ml) y 50 μ L de dimetilhidracina como agente reductor, esta mezcla se dejó reaccionar bajo agitación magnética por 24 h a 80°C obteniendo así el compósito

después de filtrar y secar a vacío. El compósito pudo dispersarse en cloroformo y exhibió una estabilidad de almacenamiento mayor a 20 días.

En 2012 Du *et al.* [7] prepararon el compósito de grafeno y P3HT, este último se preparó mediante polimerización oxidativa y se hizo reaccionar con grafeno a distintas concentraciones en cloroformo, esto con agitación por 24 h a temperatura ambiente. Particularmente pudieron notar mediante difracción de rayos X que al usar una concentración de 40% p/v de grafeno se logró un incremento en la cristalinidad del compósito, indicando así también una mayor conductividad que la que exhiben los componentes por separado.

En el 2014, Chin *et al.* [6] dispersaron RGO en metanol para hacerlo reaccionar con P3HT en 1,2-diclorobenceno usando ultrasonido por 60 min, todo esto en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. El compósito se utilizó sobre un diodo de silicio para incrementar su respuesta de fotocorriente.

En 2016, Tiwari *et al.* [8] sintetizaron un compósito de grafeno y P3HT. Para esto suspendieron grafeno en cloroformo seco (hasta tener una concentración de 0.005%p/v) mediante una combinación de agitación magnética y ultrasonido, posteriormente añadieron 2 mg de P3HT a esta suspensión y se sonicaron por 5 min hasta lograr un color morado en la suspensión, indicando la formación del compósito, que además se encontraba mezclado con grafeno sin reaccionar. Se caracterizó la morfología del compósito mediante SEM, donde pudo apreciarse una distribución uniforme de hojuelas de grafeno en la matriz de polímero que proporcionó carriles de transporte de carga excelentes en un transistor que se probó como detector de amoníaco.

Exfoliación y reducción de GO asistida por baño de ultrasonido

En 2007, Stankovich *et al.* [9] sintetizaron nanohojuelas de RGO a partir de la exfoliación por baño de ultrasonido de GO obtenido por el método modificado de Hummers. Para esto dispersaron 100 mg de GO en agua, procediendo a sonicar hasta que la solución no mostró material particulado, se

añadió posteriormente 1 ml de hidrato de hidracina como agente reductor y se calentó la mezcla a reflujo por 24 h, obteniendo el RGO como un precipitado negro.

En el 2014, Esmaeili *et al.* [10] sintetizaron por primera vez GO utilizando un baño de ultrasonido. Utilizaron los reactivos aplicados en el método modificado de Hummers para efectuar la oxidación y aplicaron ultrasonido para acelerar los distintos pasos de dicho método. Para ello, después de la adición de KMnO_4 se sonicó la mezcla por 20 min, posteriormente se diluyó a 40 ml y bajo ultrasonido, se añadieron otros 100 ml de agua y 3 ml de H_2O_2 . El precipitado formado se filtró y se lavó con HCl 1:10 y se secó a vacío a 80°C por 24 h obteniendo hojas separadas, igual que en el método modificado de Hummers (observado en el difractograma de rayos X), con la ventaja de que el GO obtenido por ultrasonido tuvo menos hojas que el obtenido por el método comparado.

Películas flexibles de RGO

En el 2010, Chang *et al* [11], obtuvieron películas flexibles y conductoras de RGO y PEDOT:PSS, esto a través de una estrategia simple en la que RGO previamente funcionalizado con dodecilsulfonato de sodio (DBSS) añadido a una solución de PEDOT:PSS previamente mezclada con DMSO al 5 %p/p, dicha mezcla fue homogeneizada mediante un baño de ultrasonido para después aplicarla a sustratos de PET mediante spin-coating, estos se secaron a temperatura ambiente y se sometieron a calentamiento por 15 min a 150°C , con el fin de eliminar solventes residuales. El electrodo obtenido exhibió alta estabilidad, tanto eléctrica como mecánica, bajo pruebas de flexión por hasta al menos 1000 ciclos.

Por otra parte, teniendo en cuenta el trabajo previo, en el 2016, Lima *et al.* [12] propusieron una estrategia más sencilla para obtener un compuesto flexible de GO, esto con el fin de aplicar todos los materiales en base agua para su aplicación. Para este fin, una solución acuosa de PEDOT:PSS fue mezclada con

distintas proporciones de GO, dichas mezclas se aplicaron mediante drop-casting sin surfactante sobre sustratos de PET de 2.25 cm², para después secar a temperatura ambiente por 4 h y luego por 30 min a 80 °C directamente en plancha. Contra lo esperado, una alta cantidad de GO, que es aislante, exhibió mejores propiedades conductoras que el polímero libre, debido a efectos sinérgicos. La resistencia del compuesto exhibió mayor estabilidad en las pruebas mecánicas, por sobre el polímero libre, sugiriendo así nuevamente el efecto sinérgico entre ambos.

Electrosíntesis de P3HT

En el 2016, Endrődi *et al.* [13] efectuaron la electrodeposición de P3HT sobre nanotubos de carbono depositados sobre un sustrato de acero inoxidable, esto utilizando una solución 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (PTBA). Se observó que el potencial en el que inició la electrodeposición del P3HT fue de $E=1.35$ V, el cual fue menor comparado con los potenciales a los que se logró la electrodeposición del polímero en electrodos metálicos, efecto logrado debido a la interacción electrónica entre el monómero aromático y el sistema electrónico conjugado de los nanotubos de carbono, esto facilitó la oxidación de las moléculas de monómero en la superficie del nanotubo para iniciar la polimerización. Dado el sistema electrónico del RGO, es posible efectuar una electropolimerización del 3HT sobre este.

Contribuciones recientes a la electrónica flexible con RGO

En el 2018, Zhong *et al.* [14] ensamblaron micro-supercapacitores flexibles de RGO asistido vía impresora láser. Para este fin se estableció una configuración RGO-GO-RGO donde el GO fungió como separador y el RGO como electrodos. La reducción del GO fue in situ mediante HCl al 55%. Los dispositivos demostraron un alto almacenamiento de energía, comportamiento capacitivo estable y notable flexibilidad.

Continuando con el campo de los micro-supercapacitores flexibles, Whang *et al.* [15] en el 2018 efectuaron un procedimiento de reducción/ensamblaje espontáneo de GO con el óxido/hidróxido metálico. Sobre láminas de Zn y en condiciones alcalinas crearon un compuesto de RGO y RGO/Mn₃O₄ tipo película con estructura porosa y buena flexibilidad para fungir como cátodos y ánodos en supercapacitores. Estos supercapacitores demostraron comportamiento electroquímico estable.

De nuevo, en el 2018, Li *et al.* [16] reportaron las propiedades termoeléctricas y el rendimiento de películas flexibles de RGO a temperaturas mayores a 3000 K. Para efectuar la conversión termoeléctrica del RGO, redujeron GO a 3300 K en atmósfera de H₂/Ar (5%/95%) para así incrementar su conductividad a alrededor de los 4000 S/cm a 3000 K. Además, dichas películas manifestaron una alta absorbanza de banda ancha, de manera que pueden actuar como receptores radiativos, así como generadores termoeléctricos.

1.2 Análisis crítico

De acuerdo con los antecedentes, el grafeno a utilizar debe ser puro o producto de la reducción de GO obtenido por el método modificado de Hummers para que exhiba propiedades de conductividad eléctrica. Se observa en los antecedentes que el P3HT es regularmente obtenido a partir del monómero y puede obtenerse in situ sobre el sustrato de RGO. Por lo anterior, en la presente investigación se sintetizará RGO mediante la reducción de GO obtenido por la modificación del método Hummers y se efectuará la formación del compuesto con P3HT mediante dos metodologías depositando el P3HT sobre el RGO previamente aplicado en un sustrato flexible.

1.3 Aportación científica

Una película conductora de RGO y P3HT para su potencial uso en electrónica flexible, promoviendo el reciclaje de PET.

1.4 Hipótesis

El RGO obtenido mediante la reducción del GO puede conformar películas conductoras con P3HT para electrónica flexible mediante su aplicación directa sobre PET reciclado.

1.5 Objetivo general

Obtener una película conductora de RGO y P3HT sobre PET reciclado para electrónica flexible.

1.6 Objetivos específicos

1. Sintetizar RGO a partir de la reducción del GO obtenido por el método modificado de Hummers y caracterizarlo mediante FT-IR, DRX, espectroscopia Raman y FESEM.
2. Conformar nanocompuestos de RGO conductores en una película flexible mediante la electrosíntesis de P3HT o aplicación directa de dicho polímero.
3. Caracterizar el P3HT mediante FT-IR, DRX y medir el grosor de las películas mediante FESEM.
4. Determinar el cambio en la resistividad respecto a la inicial después de flexionar los compósitos

CAPÍTULO 2

II. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Oxidación del Grafito Mediante el Método Modificado de Hummers

El método modificado de Hummers para la preparación de GO es uno de los más reportados y habitualmente aplicado a la hora de obtener GO. Este método consiste en el uso de una mezcla de H_2SO_4 concentrado, NaNO_3 y KMnO_4 . La reacción de oxidación se lleva a cabo por 2 horas, lo que conduce a GO con mayor grado de oxidación que en métodos reportados anteriormente. Este método se puede clasificar como una intercalación química (el oxígeno se intercala entre las capas del grafito), permite obtener GO en pocas capas, que es más claro en color que el grafito debido a la pérdida de conjugación electrónica durante la oxidación.

El GO obtenido mediante este método consiste en hojas de grafeno oxidadas, que tienen su plano basal decorado principalmente con grupos epóxido e hidroxilo, además de grupos tipo carbonilo y carboxilo en los bordes de las hojas. Todos estos grupos oxigenados pueden estar enlazados entre capas, vencen las fuerzas de van de Waals entre dichas capas y las separan, además le permiten a las hojas de GO tener un carácter hidrofílico, que hace que moléculas de agua puedan intercalarse entre capas y que además sea fácilmente exfoliado y dispersado en agua [9,17]. Esta separación entre hojas puede

vencerse fácilmente mediante sonicación, lo cual exfolia aún más el material a multicapas e inclusive monocapas [18].

2.2 Reducción Química de GO Para Obtener RGO

El GO es eléctricamente aislante y no puede utilizarse, sin el tratamiento correspondiente, como nanomaterial conductor (salvo que sea utilizado como dopante) [12]. Además, la presencia de grupos funcionales oxigenados lo hace térmicamente inestable, estos atributos son contrarios a los del grafeno prístino. La conductividad eléctrica del GO (y su estabilidad térmica también) pueden restaurarse mediante reducción química.

Los métodos para sintetizar RGO poseen dos enfoques: top-down (destrucción) y bottom-up (construcción), un ejemplo común del último enfoque mencionado es la Deposición de Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD en inglés), donde el RGO se obtiene de precursores de escala atómica. Los métodos top-down son preferidos debido a la alta escalabilidad y la posibilidad de producir derivados de grafeno de alta calidad, ejemplos de esta estrategia son la descarga de arco, la apertura de nanotubos de carbono, la exfoliación en fase líquida y la oxidación/reducción del grafito, estos métodos suelen aislar y deslaminar capas de grafito en derivados de grafeno de pocas capas mediante la destrucción de grandes cantidades de grafito y otros precursores a base de carbono [19]. Un ejemplo de la oxidación/reducción que cumple con los requisitos de escalabilidad es el método modificado por Hummers, que consiste en la oxidación de grafito para agregar grupos funcionales oxigenados entre las láminas de grafito y permitir la exfoliación en agua. Al obtener GO, que es muy reactivo, puede reducirse fácilmente con reductores químicos, tales como la hidracina y sus derivados [20], el uso de hidrato de hidracina ha sido investigado y se demostró que produce hojas de RGO muy delgadas [9,17].

No se tiene claro hasta la fecha cómo se efectúa la reducción del GO mediante el uso de hidrato de hidracina, pero se sugiere que la reducción inicia

en los bordes de las partículas de GO y luego procede hacia los planos basales. Durante la reducción partes de los planos basales cercanos a los bordes son reducidos y subsecuentemente interaccionan entre sí mediante interacciones π - π , debido a que recuperan densidad electrónica (Figura 1), por lo tanto, se recupera una distancia entre capas similar al grafito. Consecuentemente, el agente reductor, no puede penetrar a regiones más profundas de las partículas de RGO, lo que sugiere que es preferible exfoliar el GO mediante un baño de ultrasonido previo a la reducción, con el fin de que la reducción se efectúe sobre todo el GO [9].

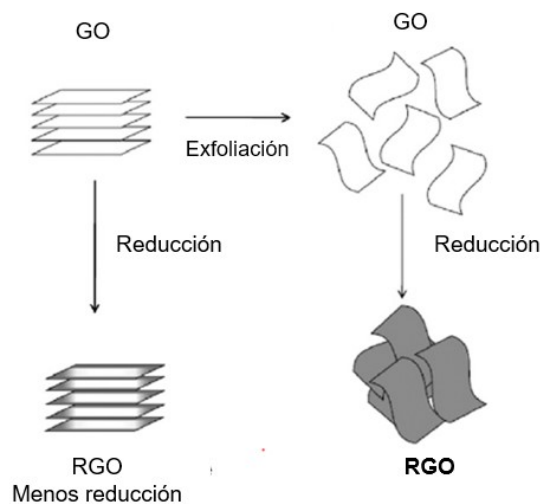


Figura 1. Esquema representativo de la reducción del GO, adaptado de Lee Y. y Ahn J. H. [21].

2.3 Electrónica Flexible

La electrónica flexible posee una larga historia, cualquier objeto delgado puede considerarse flexible, hace más de 50 años las celdas de monocristal de Si fueron adelgazadas para incrementar su radio potencia/peso. Al día de hoy, circuitos integrados de Si son adelgazados para evitar que las tarjetas inteligentes no se rompan durante su uso habitual. Flexible puede significar varias

cualidades: que se puede doblar, definido a alguna forma, elástico, de peso ligero, irrompible, manufacturable en rollos o de alta área superficial.

Existen dos aproximaciones básicas para fabricar dispositivos en electrónica flexible: la primera es la transferencia y enlazado de los circuitos completados al sustrato flexible, el segundo método es la fabricación de los circuitos directamente sobre el sustrato flexible. El primer método da la ventaja de obtener dispositivos con alto rendimiento, no obstante los procesos involucrados en esta aproximación son sofisticados, logran baja cobertura superficial y son costosos. La segunda aproximación es utilizada en la mayoría de aplicaciones, existen diversas estrategias para integrar materiales dispares. La fabricación directa puede requerir nuevos materiales y bajas temperaturas de procesamiento tolerables por sustratos poliméricos. La fabricación directa sobre sustratos flexibles es un tema de amplia investigación [22].

2.3.1 Reutilización de Plásticos en el Desarrollo de Nuevos Materiales, Enfoque al PET

Al producir materiales para electrónica flexible, los materiales conductores son directamente aplicados sobre el sustrato flexible. Algunas aproximaciones alternativas son la fabricación de dispositivos de PET recubierto con óxido de indio y estaño (ITO), sin embargo, la escasez del ITO lo hace una opción costosa, además que al ser cristalino, es frágil, impidiendo su aplicación en electrónica flexible [11,22]. Por lo tanto, la investigación de materiales conductores flexibles que reemplacen al ITO son soluciones interesantes para producir electrodos flexibles, el sistema P3HT/RGO es de interés en este caso debido a su facilidad de obtención, abundancia, estabilidad a largo plazo e insolubilidad en la mayoría de los solventes [8].

Si bien el PET es de bajo costo en comparación con el costo total de dispositivos electrónicos, se decidió explorar el uso de PET reciclado. De las fuentes de desecho de PET, las botellas utilizadas como contenedores de

bebidas y algunos alimentos son las más comunes [23]. Las vías típicas para la eliminación de desechos plásticos son la incineración, el confinamiento y el reciclaje. La incineración de plásticos generalmente no es deseable debido a la contaminación del aire resultante y el confinamiento requiere espacios que en ocasiones no se obtienen fácilmente [24]. El PET se conoce como un termoplástico reciclable, pero esto no asegura el reciclaje o la reutilización a largo plazo como la mayoría de los desechos plásticos ya que, hasta ahora, fabricarlo es más económico que reciclarlo. No hay una estadística clara del porcentaje de recuperación mundial, pero se sabe que el porcentaje de recuperación mundial en los Estados Unidos representa alrededor del 10% y alrededor del 30% en la Unión Europea [25]. Otra vía para deshacerse del PET es el reciclaje o la derivatización. Hay pocos ejemplos de esto: su uso como aislante térmico en concreto [26-27], adhesivos de poliuretano [28], pirólisis para obtener estructuras aromáticas o aceites [29-30]. La posibilidad de usar PET en productos de alto valor agregado, como dispositivos electrónicos, podría aumentar el interés económico por su reciclaje.

2.3.2 Uso de Grafeno y Preferencias en el Método de Obtención/Aplicación en Sustratos Flexibles

Recientemente, tanto el grafeno prístino (obtenido directamente de tratamientos de exfoliación selectiva del grafito) como el óxido de grafeno reducido (obtenido de la exfoliación química del grafito a través de oxidación y reducción) han sido reconocidos como buenos materiales para electrodos flexibles, debido a la alta conductividad eléctrica, capacidad de doblado y alta estabilidad al aire y altas temperaturas.

Dos estrategias básicas se han explorado para fabricar electrodos de grafeno. La primera estrategia se basa en la aplicación de una disolución de GO sobre un sustrato, para posteriormente calcinar en atmósfera reductora y reducir el GO a RGO. La segunda ruta es la CVD catalizada por metales (Ni, Cu), seguido

de técnicas de transferencia o “impresión” a un sustrato. El primer método es conveniente a la hora de recubrir una superficie, sin embargo, la temperatura requerida (típicamente encima de 1000 °C) no permite utilizar la mayoría de los sustratos comunes, por ejemplo, el vidrio y el PET funden a temperaturas mayores de 500 y 250 °C respectivamente. A pesar de que el último método no requiere de altas temperaturas, se requiere de instrumentos de CVD caros y que pueden ser complicados de utilizar. Los procesos de transferencia/impresión no son fáciles de manejar y/o escalar. De hecho, es deseable un método fácil, de alto rendimiento y bajo costo para fabricar electrodos de grafeno sin la necesidad de tratamientos térmicos a altas temperaturas, equipo de vacío o cualquier proceso adicional de impresión por transferencia.

Una técnica de aplicación de RGO que es preferida, tomando en cuenta los criterios señalados anteriormente, es el drop-casting. Este método de deposición es más compatible con procesos escalables como lo son la inyección de tinta y la impresión mediante rodillos. Se han reportado ejemplos de aplicación de estas estrategias, en las que no se requiere de tratamientos térmicos a temperaturas elevadas o secados en hornos de vacío [12]. Ventajosamente, este método de formación de películas contempla el uso de suspensiones en agua, si bien el RGO es hidrofóbico y tenderá a aglomerarse al aplicarlo como suspensión, este puede dispersarse en agua con ayuda de surfactantes como el DBSS y mezclarse con suspensiones de otros materiales conductores en agua para crear “tintas” de RGO con efectos sinérgicos en conducción eléctrica [11-12].

Con este fin y siguiendo el objetivo de la fácil obtención del RGO, distintos métodos para obtener RGO han sido reportados, no obstante, el uso de hidrato de hidracina representa un proceso simple de reducción y generación de RGO altamente reducido. Esta técnica resulta ventajosa pues solamente involucra el uso del agente reductor y GO dispersado en agua, además de que no se generan subproductos no deseados. El RGO, una vez obtenido, es fácilmente filtrado y lavado de manera convencional pues se obtiene como un sólido aglomerado

(véase la sección de resultados y discusión para una explicación más amplia respecto a interacciones entre hojuelas de RGO) [17].

2.4 Polímeros Conductores

Los polímeros se han utilizado como materiales aislantes a lo largo del tiempo. Después de la invención del primer polímero conductor, el poliacetileno, en los setentas, estos materiales se volvieron interesantes para los investigadores. El amplio intervalo de conductividad eléctrica puede variarse, modificando los niveles del dopaje, mientras se mantiene la flexibilidad mecánica y la alta estabilidad térmica. Estas propiedades hacen a los polímeros útiles para aplicaciones como LED's (Diodos Emisores de Luz), supercapacitores, celdas fotovoltaicas, dispositivos electrocrómicos, biosensores y demás aplicaciones. En la estructura de los polímeros, los átomos de carbono se encuentran en el estado de hibridación sp^2 . Cada uno de dichos carbonos posee 3 enlaces sigma (σ) y un orbital atómico p_z restante que exhibe solapamiento tipo π con el orbital atómico p_z vecino más cercano. La cadena de átomos con solapamiento π y orbitales atómicos p_z lleva a la formación de estados π deslocalizados a lo largo de la cadena de polímero donde el flujo de electrones lleva a tener conductividad eléctrica en el polímero. Sin embargo, esto no es suficiente para conducir electricidad, ya que los electrones siguen ligeramente enlazados a la cadena polimérica. Lo que es necesario hacer es remover o añadir algunos electrones a la cadena, este proceso es conocido como dopaje.

Remover electrones de la estructura polimérica resulta en un dopaje tipo p y añadir electrones extra resulta en un dopaje tipo n. El dopaje puede incrementar la conductividad de un material polimérico a un valor billones de veces mayor. Por ejemplo, la conductividad del cobre es ligeramente menor a 10^6 S/cm y la conductividad del poliacetileno dopado con AsF_5 ha sido reportada por encima de los 10^5 S/cm.

Algunos de los polímeros conductores más populares son el poliacetileno, polipirrol, polianilina, y los similares de este último, poli(3,4-etiléndioxitiofeno):poli(estirénsulfonato) (PEDOT:PSS) y P3HT (Figura 2). Se muestra la comparación entre las propiedades de dichos polímeros (Tabla 1) [31].

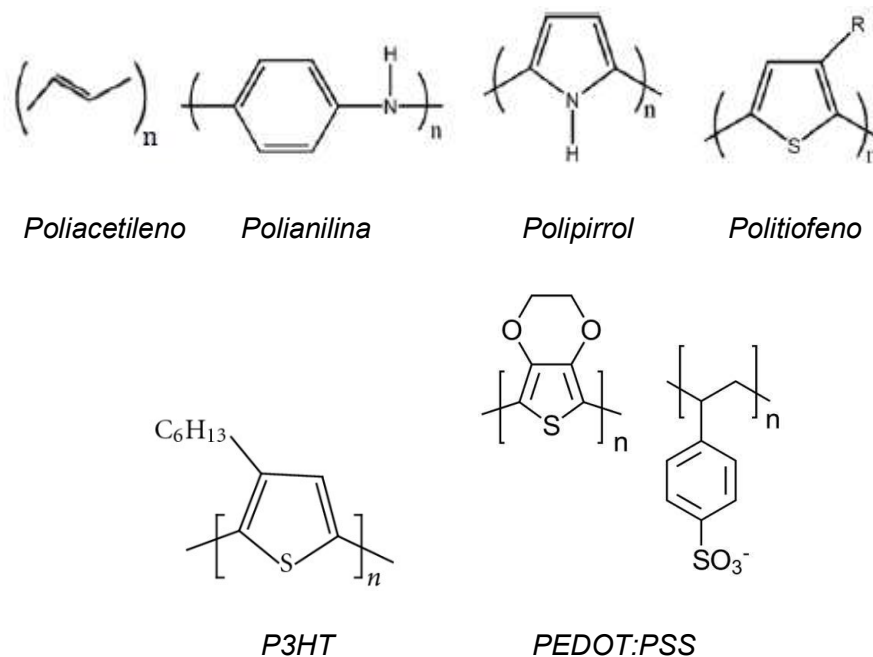


Figura 2. Estructuras de los polímeros conductores.

Tabla 1. Comparación de propiedades entre los polímeros conductores.

<i>Polímero</i>	<i>Conductividad (S/cm)</i>	<i>Estabilidad (estado dopado)</i>	<i>Posibilidades de procesado</i>
Poliacetileno	10^3 - 1.7×10^5	Pobre	Limitadas (sensibilidad al aire) [31]
Polianilina	0-200	Buena	Buenas [31]
Polipirrol	10^2 - 7.5×10^3	Buena	Excelentes [31]
Politiofeno	10 - 10^3	Buena	Buenas [31]
PEDOT:PSS	1 (dispersión en agua al 1.3%)	Buena	Excelentes (dopaje adicional es preferido) [12,32]
P3HT	1000	Buena	Excelentes [31]

Si bien entre estos polímeros el politiofeno y sus derivados tienen menor o nula solubilidad en agua debido a su alta cristalinidad, estos han atraído la atención debido a su conductividad, alta movilidad de portadores de carga, absorción a valores de longitud de onda mayor y estabilidad química al aire y la humedad tanto en el estado neutral como el dopado, comparando contra otros polímeros conductores [31].

2.3.1 Poli(3,4-etiléndioxitiofeno):poli(estirénsulfonato) (PEDOT:PSS)

El PEDOT:PSS es uno de los polímeros conductores de mayor aplicación práctica y es uno de los materiales más prometedores debido a su alta flexibilidad mecánica. Sin embargo, este polímero tiene el problema de exhibir baja conductividad, generalmente menor que 1 S/cm, que es menor a la de los polímeros abordados con anterioridad. Por tanto, el PEDOT:PSS es utilizado usualmente como material o capa intermedia en electrodos.

Para mejorar su conductividad, la adición de dimetilsulfóxido al polímero mejora su conductividad a un factor mayor a 100. Otros solventes polares utilizados para este propósito son la N,N'-dimetilformamida, el sorbitol y el etilenglicol. Si bien además de la utilización de estos solventes existen diversos estudios para mejorar la conductividad del PEDOT:PSS, el mecanismo de mejora de la conductividad permanece sin ser plenamente explicado [33]. Se ha reportado inclusive, que la adición de GO (que es un aislante eléctrico) a proporciones específicas funge como dopante de este polímero [12].

2.3.2 Poli-3-hexiltiofeno (P3HT)

El P3HT es parte de la familia de los politiofenos con excelentes propiedades como movilidad de huecos tan alta como $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V})(\text{s})$ y un coeficiente de absorción óptica en el espectro visible en el orden de 10^5 cm^{-1} . Las propiedades eléctricas del P3HT son ligeramente dependientes del proceso de

fabricación. Por ejemplo, los valores reportados para la energía de band-gap se encuentran en el intervalo de 1.7-2.1 eV, los valores de afinidad electrónica se encuentran dentro del intervalo de 3.2-3.5 eV y las concentraciones de dopaje se encuentran entre 1×10^{15} a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. El valor más alto para conductividad del P3HT se reportó en 1000 S/cm a temperatura ambiente [31].

2.5 Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (o voltametría cíclica) es una de las técnicas electroanalíticas más versátiles disponibles para estudios de mecanismos de sistemas redox. En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo, iniciando a un potencial conocido, alcanzando un potencial final y nuevamente barriendo de regreso desde el potencial final al inicial a una velocidad de barrido fija.

Debe recordarse que en la CV la señal es de tipo triangular, es decir, a un número n de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura o sin agitación (Figura 3).

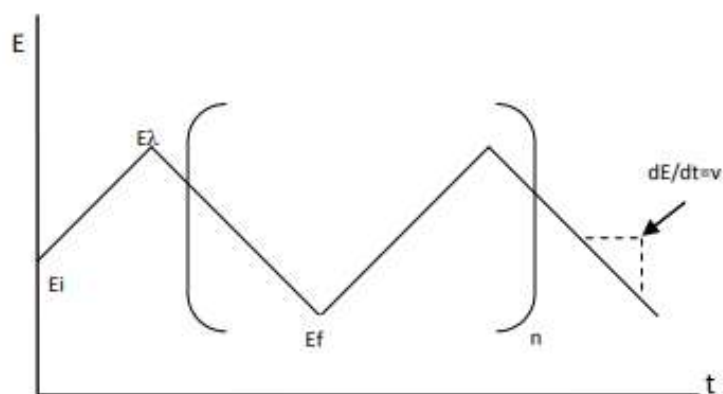


Figura 3. Voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.

Los potenciales a los que ocurre el cambio de dirección en el barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_{λ}). El ciclo se da varias veces si se desea. Conforme se repiten los ciclos de barrido, la respuesta de corriente cambia. En el proceso se efectúa también una continua absorción y desorción de electrolito de soporte y el solvente para permitir el paso de la corriente eléctrica y que se efectúen eventos de oxidación y reducción.

El electrolito de soporte cumple la función de permitir la aplicación del campo eléctrico en un solvente no acuoso y este deberá de ser inerte en la reacción estudiada, deberá ser completamente soluble en el solvente a la temperatura de trabajo y debe ser estable en la ventana electroquímica de trabajo. Es importante tener en cuenta el potencial aplicado, pues al ser lo suficientemente alto puede oxidar el material de trabajo, comprometiendo su integridad y propiedades (o inclusive destruir el solvente o el electrolito). Esto es de particular interés con el fin de determinar que el material utilizado como electrodo sea estable a un potencial en el que ocurra una reacción electroquímica de interés, como por ejemplo, la oxidación de un monómero para obtener un recubrimiento de polímero conductor.

Los polímeros conductores pueden obtenerse mediante reacciones electroquímicas. Cuando se sintetizan polímeros por medios electroquímicos el procedimiento es conocido como electropolimerización, se recurre a este medio para distintos monómeros al recubrir áreas pequeñas de manera uniforme, pues es un método sencillo que permite la obtención de películas homogéneas y de grosor controlable mediante el manejo del número de ciclos de barrido de potencial [13,34]. Para esto es necesario observar el comportamiento electroquímico del electrodo de trabajo, pues además de ser estable a cierta ventana de potencial como se mencionó anteriormente, debe tener una respuesta de corriente alta, de manera que garantice que no sea necesario aplicarle un potencial muy alto para efectuar un evento dado de oxidación de monómeros, pues es posible que dicho potencial a aplicar con el fin de oxidar el monómero sea más alto de lo que el material del electrodo de trabajo puede soportar.

2.6 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja permite la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula, en esta los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula. Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, permitiendo identificar los grupos funcionales que posee una molécula [35]. El típico espectrómetro IR emite las frecuencias de IR de interés simultáneamente, donde la región del infrarrojo cercano comprende el intervalo de 14000-4000 cm^{-1} , y la región del infrarrojo medio, el intervalo de 4000-400 cm^{-1} [36]. El espectro infrarrojo se obtiene graficando el porcentaje de radiación transmitida (% transmitancia) por la muestra, contra el número de onda, que es el inverso de la longitud de onda en unidades de cm^{-1} .

De particular interés es la espectroscopia IR en la caracterización rápida de GO, RGO y el P3HT, pues proporciona información útil en determinación de grupos funcionales y requiere de una mínima o nula preparación de la muestra para obtener un espectro, sin destruir la muestra. Del estudio del espectro puede determinarse la presencia de grupos funcionales característicos del GO, así como el desplazamiento o desaparición de sus valores de número de onda para grupos funcionales que pueden eliminarse mediante la reducción. Vibraciones de estiramiento reportadas para el P3HT pueden ser observadas y comparadas con la bibliografía como primera aproximación para determinar su síntesis y la ausencia de monómero.

Aquellos espectrómetros que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR) poseen una mayor resolución y requieren de un tiempo menor para la obtención de datos. El accesorio de ATR (*Attenuated Total Reflectance* en inglés o *Reflectancia Total Atenuada*) se incorpora como un método de muestreo popularmente, debido a la rapidez de análisis, no se requiere de ninguna preparación de la muestra y esta es recuperada.

En este accesorio la radiación IR pasa por el cristal transmisor y de alto índice de refracción, donde la reflexión interna crea una “onda evanescente” que sondea la muestra que está en contacto con el cristal. En las regiones de IR en que la muestra absorba energía, la reflexión se atenúa, mientras que el resto de las frecuencias no absorbidas son reflejadas. El haz atenuado regresa al cristal y sale por el extremo opuesto dirigiéndose al detector. El equipo registra el haz IR atenuado como una señal, que puede usar para generar el espectro correspondiente [35].

2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy* en inglés) es una de las técnicas más versátiles disponibles para el estudio de la morfología microestructural de los materiales. Es necesario conocer los principios básicos de óptica de la luz con el fin de entender los fundamentos de la microscopía electrónica.

2.7.1 Resolución y Ecuación de Abbe

El límite de resolución se define como las distancias mínimas mediante las cuales dos estructuras pueden ser separadas y apreciarse como dos objetos diferentes. Ernst Abbe determinó que el límite de resolución depende de la longitud de onda de la fuente de iluminación. A cierta longitud de onda, cuando el límite de resolución se excede, la imagen magnificada se difumina.

Debido a la difracción y la interferencia, un punto de luz no puede enfocarse como un punto perfecto. En vez de eso, la imagen tendrá una apariencia de un mayor diámetro que la fuente, consistente en un disco compuesto de círculos concéntricos que van disminuyendo de intensidad (Figura 4, inciso (a)).

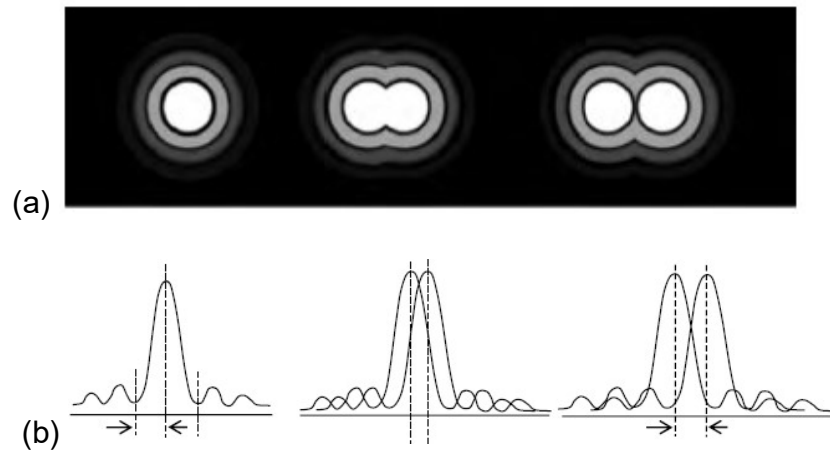


Figura 4. Ilustración de resolución en función de: a) círculos concéntricos, b) frente de onda.

Cuando el centro de dos picos primarios son separados por una distancia igual al radio del disco, los dos objetos pueden distinguirse entre sí, como se muestra (Figura 4, inciso (b)). La resolución en un sistema óptico perfecto se describe matemáticamente mediante la ecuación de Abbe (Ecuación 1):

$$d = 0.612\lambda / n \sin\alpha \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde:

d = resolución.

λ = longitud de onda utilizada.

n = índice de refracción del medio entre la fuente y el lente, relativa al espacio libre.

α = mitad del ángulo del cono de luz del espécimen plano aceptado por el objetivo (ángulo de apertura media en radianes).

$n \sin \alpha$ es también llamado apertura numérica (NA).

Sustituyendo la fuente de iluminación y los lentes condensadores por un haz de electrones y lentes electromagnéticas se tiene un equipo de microscopía

electrónica. En SEM, el haz de electrones focalizado se utiliza para barrer la superficie del espécimen sistemáticamente, produciendo diversas señales. Estas señales se convierten eventualmente en una imagen.

2.7.2 Interacción de los Electrones con la Muestra

La obtención de la imagen depende de la adquisición de señales producidas por la interacción del haz de electrones y la muestra. Estas interacciones pueden ser de dos tipos: elásticas e inelásticas. De la dispersión elástica se logra la deflexión del haz de electrones incidente por parte del núcleo atómico o por los electrones en la muestra que tengan la misma energía. La dispersión inelástica ocurre a través de diversas interacciones entre los electrones incidentes y los electrones presentes en la muestra y resulta en una transferencia de la energía de los electrones a los átomos de la muestra. La cantidad de pérdida de energía depende de si los electrones de la muestra se excitan individual o colectivamente y de la energía de unión del electrón al átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos conduce a la generación de electrones secundarios (SE), que se definen convencionalmente como poseedores de energías de menos de 50 eV y se pueden usar para obtener imágenes o analizar la muestra. Además de esas señales que se utilizan para formar una imagen, se producen una serie de otras señales, incluida la emisión de rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia. Se muestran las regiones desde las cuales se detectan diferentes señales (Figura 5), estas se dan en función de la profundidad en la que el haz de electrones interactúa con la muestra.

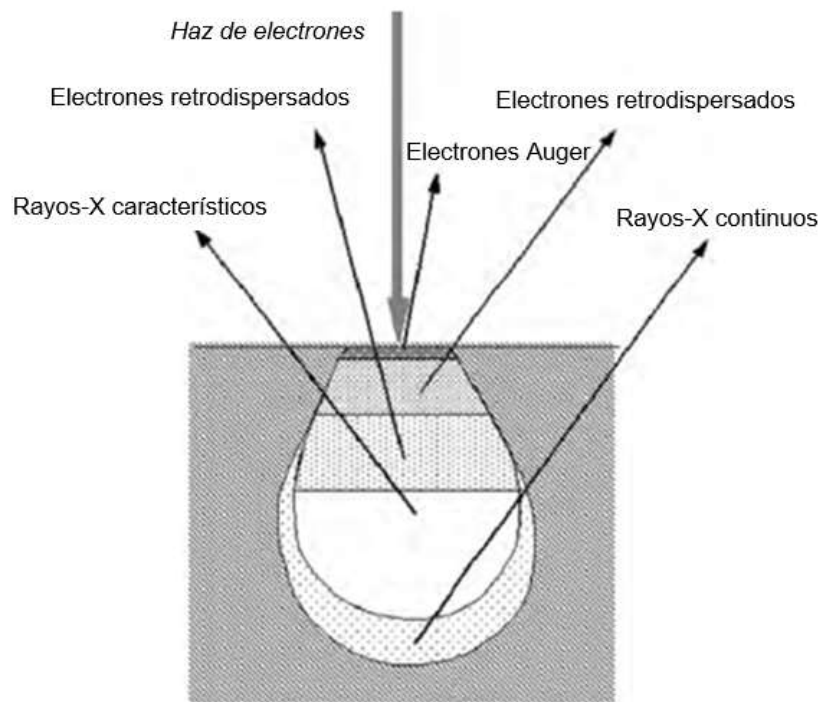


Figura 5. Ilustración de las señales generadas por la interacción del haz de electrones y el espécimen y las regiones de donde las señales son detectadas.

En la mayoría de los casos el haz de electrones impacta directamente la muestra en vez de ser dispersado, los electrones energéticos penetran en la muestra a alguna distancia antes de que se encuentren con otro átomo y lo impacten. El tamaño y la forma de esta zona dependen en gran medida de la energía del haz de electrones y del número atómico y, por lo tanto, de la densidad de la muestra. Se ilustra la variación del volumen de interacción con respecto a diferentes voltajes de aceleración y números atómicos, a cierto voltaje de aceleración, la forma del volumen de interacción es como una gota o pera para muestras de bajo número atómico (Figura 6, inciso (a)) y como una hemiesfera para muestras de alto número atómico (Figura 6, inciso (b)). El volumen y la profundidad de penetración aumentan al incrementar el voltaje de aceleración y disminuyen con el aumento del número atómico de la muestra, las muestras con un número atómico más alto tienen más partículas para detener la penetración de electrones. Una influencia del volumen de interacción en la adquisición de la

señal es que el uso de un alto voltaje de aceleración dará como resultado una longitud de penetración profunda y una gran región de excitación, y finalmente causará la pérdida de información detallada de la superficie de las muestras.

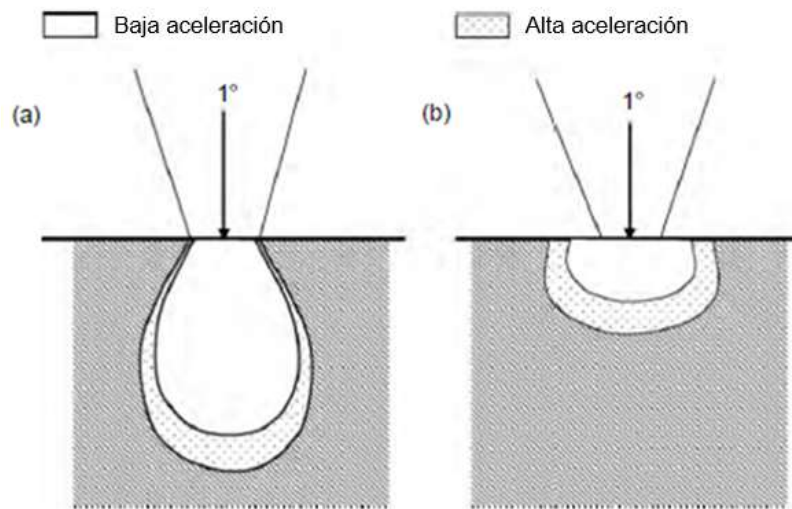


Figura 6. Influencia del voltaje de aceleración y del número atómico del espécimen en la excitación: (a) bajo número atómico y (b) alto número atómico.

2.7.3 Electrones Secundarios

La señal más utilizada de las producidas por la interacción haz de electrones-muestra, es la emisión de electrones secundarios. El haz de electrones al impactar la superficie causa la ionización de los electrones de la muestra, pueden emitirse electrones débilmente unidos y estos se denominan electrones secundarios. Al tener poca energía, un promedio de 3-5 eV, solo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material. Por lo tanto, los electrones secundarios marcan con precisión la posición del haz y proporcionan información topográfica con buena resolución. Debido a su baja energía indicada antes, los electrones secundarios deben ser atraídos por un detector que posee una jaula de Faraday, el detector Everhart-

Thornley (ET), un colector estándar para electrones secundarios en la mayoría de los SEM, aplica una polarización (+10 kV) al centelleador y una polarización inferior (+300 V) a la jaula de Faraday, que protege el detector y atrae los electrones secundarios. Para detectar los electrones secundarios, el centelleador convierte la energía de los electrones en fotones (luz visible) mediante una pantalla fluorescente. Luego, los fotones producidos viajan por un tubo de luz de cuarzo pulido o plexiglás y se mueven a través de la pared de la cámara de muestras, y dentro de un tubo fotomultiplicador que convierte la energía cuántica de los fotones nuevamente en electrones. El voltaje de salida del tubo fotomultiplicador se amplifica aún más antes de emitirse como modulación de contrastes en la pantalla del SEM.

Los electrones secundarios se utilizan para el contraste topográfico en el SEM, es decir, para visualización de textura y rugosidad de la superficie. La imagen topográfica depende de cuántos electrones secundarios lleguen realmente al detector. Una señal de electrones secundarios puede resolver estructuras de superficie hasta el orden de 10 nm o inclusive mayor resolución. Aunque podría producirse un número equivalente de electrones secundarios como resultado de la interacción del haz primario de la muestra, solo aquellos que puedan alcanzar el detector contribuirán a la imagen final. Los electrones secundarios que no pueden alcanzar el detector generarán sombras o serán más oscuros en contraste que aquellas regiones que tienen un camino de electrones sin obstrucciones hacia el detector. Es evidente que la topografía también afecta la zona de emisión secundaria de electrones. Cuando la superficie del espécimen es perpendicular al haz, la zona desde la cual se emiten los electrones secundarios es más pequeña que la que se encuentra cuando la superficie está inclinada. El efecto de la topografía de la muestra y la posición del detector en las señales electrónicas secundarias es ilustrado (Figura 7).

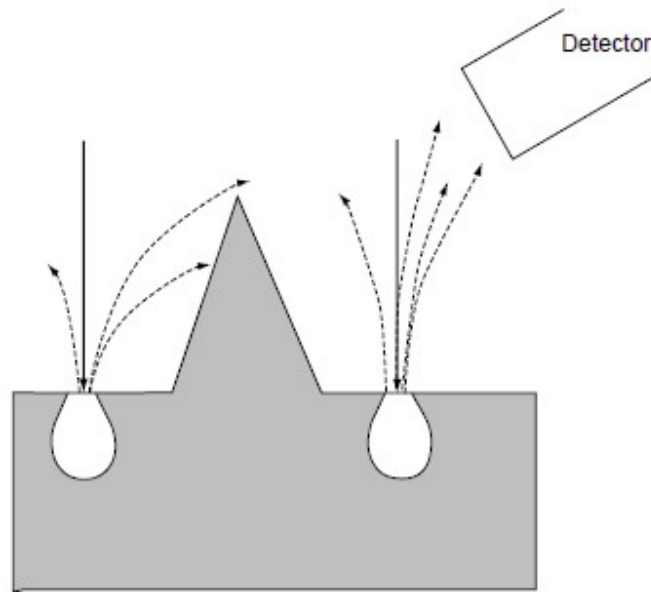


Figura 7. Ilustración del efecto de la topografía superficial y la posición del detector en la detección de electrones secundarios.

Electrones incidentes a bajo voltaje generarán electrones secundarios de las regiones más superficiales, lo cual revela información estructural más detallada de la superficie de la muestra.

2.7.4 Fuentes de Emisión de Campo, Preferencia de Uso en SEM

Las fuentes termoiónicas comúnmente utilizadas en los SEM requieren de una alta temperatura para vencer la función trabajo del metal, de manera que los electrones puedan escapar del cátodo. Si bien son baratas y se requiere bajo vacío para su operación, desventajosamente su tiempo de vida es corto, tiene bajo brillo y gran dispersión de energía, restringiendo sus aplicaciones. Para la mayoría de los equipos modernos, las fuentes de emisión de campo (*Field Emission Gun* o FEG en Inglés) son una buena alternativa a las fuentes termoiónicas.

En la FEG, un monocristal de tungsteno con una punta aguda, es utilizado como fuente de electrones. Una micrografía de la punta típica y la representación esquemática de esta fuente de emisión de electrones puede apreciarse (Figura 8, incisos (a) y (b)). En este sistema, un fuerte campo eléctrico se forma en la punta y los electrones son atraídos hacia los ánodos en lugar de ser emitidos por calentamiento del filamento. Se utilizan dos ánodos en el sistema de emisión de campo (Figura 8, inciso (c)). El voltaje V_1 con algunos kilovoltios entre la punta y el primer ánodo se usa para extraer los electrones de la punta, y V_0 es el voltaje de aceleración.

Hay tres tipos de FEG que se utilizan en los sistemas SEM. Una es la fuente de emisión de campo frío (Cold Field Emission o CFE en Inglés). El "campo frío" significa que las fuentes de electrones funcionan a temperatura ambiente. La emisión de electrones del CFE depende únicamente del campo eléctrico aplicado entre los ánodos y el cátodo. Aunque la corriente de los haces de electrones emitidos es muy pequeña, todavía se puede lograr un alto brillo debido al pequeño diámetro del haz de electrones y el área de emisión. Se necesita una operación conocida como "flashing" en la que la punta de emisión de campo se calienta a una temperatura superior a 2000 K durante unos segundos para limpiar gases absorbidos en la punta. La segunda clase son las fuentes térmicas de emisión de campo (TFE), que funcionan a temperatura elevada, lo cual reduce la absorción de moléculas de gas y estabiliza la emisión del haz de electrones incluso cuando se produce un vacío degradado. Además de las fuentes CFE y TFE, las fuentes de emisión Schottky (Schottky Emission o SE en Inglés) también se utilizan en los SEM modernos. El rendimiento de las fuentes SE y CFE es superior a las fuentes termoiónicas en el caso del brillo, el tamaño de la fuente y la vida útil. Sin embargo, la fuente SE se prefiere sobre la fuente CFE debido a su mayor estabilidad y fácil operación. Debido a que el área de emisión de la fuente de SE es aproximadamente 100 veces más grande que la de la fuente de CFE, es capaz de entregar una corriente de emisión más de 50 veces mayor que la CFE con una distribución de energía similar. Además, un mayor tamaño de fuente de emisión reduce la susceptibilidad a la vibración en el equipo.

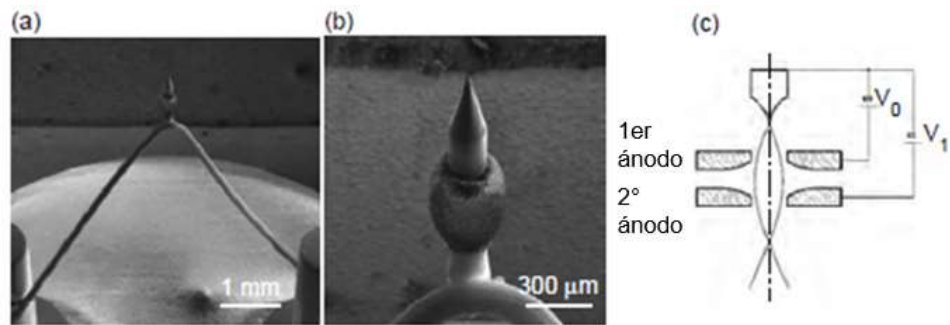


Figura 8. (a) Fuente de emisión de campo con una punta aguda; (b) magnificación mayor de la punta; (c) diagrama de una fuente de emisión de campo típica. Ambos ánodos trabajan como un lente electrostático para formar el haz de electrones.

2.7.5 Funcionamiento de la Técnica de SEM

Una representación esquemática del funcionamiento del SEM es mostrado (Figura 9), en este equipo, el haz de electrones “barre” la muestra.

Primero, los electrones son generados en la parte superior de la columna del equipo mediante la fuente de emisión de electrones, estos se aceleran y dirigen, hacia la cámara de la muestra, mediante el apoyo del ánodo positivamente cargado como se describió en la sección anterior. Debe recordarse que todo el equipo está a vacío para que el haz de electrones tenga una trayectoria libre y que moléculas de gases no deflecten el haz e interfieran en la obtención de la imagen.

Posteriormente el haz de electrones pasa por el condensador, este lente converge el haz antes de que el cono de electrones se abra nuevamente, y posteriormente se converge de nuevo mediante el lente objetivo. El lente condensador define el diámetro del haz de electrones, mientras que el objetivo focaliza el haz sobre la muestra.

El haz de electrones pasa por las bobinas de barrido, las cuales hacen que el haz de electrones se desplace por toda la superficie de la muestra, de esta manera se obtienen los electrones secundarios utilizados para formar la imagen, en la manera descrita anteriormente para la recolección de electrones secundarios [37].

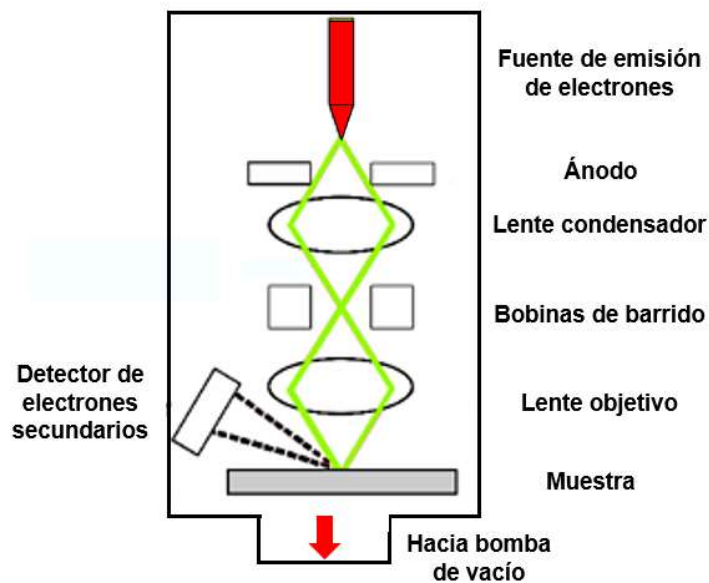


Figura 9. Esquema general de los componentes del SEM.

2.8 Difracción de Rayos-X en Polvos

En esta técnica, un haz monocromático de rayos x se incide sobre una muestra pulverizada dispersa sobre un soporte transparente a los rayos x, la intensidad de los rayos x difractados por la muestra se censa a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos (Figura 10).

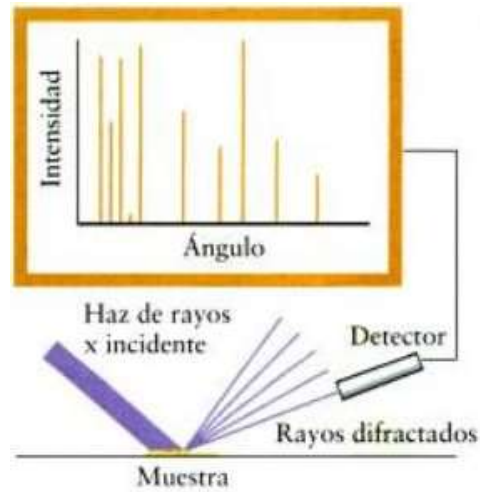


Figura 10. Representación de los componentes principales utilizados en el equipo de DRX [38].

El patrón de difracción obtenido es característico al material de la muestra y puede identificarse comparándolo con una base de datos o con trabajos previos (como es común para los productos derivados de grafito). La ecuación central para análisis de resultados de un experimento de difracción en polvos es la ecuación 2, la ecuación de Bragg:

$$2d\text{sen}\theta = \lambda \text{ (Ecuación 2)}$$

La cual relaciona los ángulos (θ) en los cuales ocurre interferencia constructiva con la distancia interplanar (d) de los átomos de la muestra.

Al oxidar grafito, moléculas de agua y grupos funcionales orgánicos oxigenados son intercalados entre las láminas del material, por lo cual además del seguimiento de la aparición/desaparición de picos característicos en el difractograma, en cada material se dan cambios en la distancia entre capas de la estructura gráfica que se conserva, el seguimiento de estos cambios pueden hacerse despejando la ecuación 2 para calcular el valor de d (Ecuación 3):

$$d = \lambda/2\text{sen}\theta \text{ (Ecuación 3)}$$

De esta manera, al efectuar reacciones para obtención de RGO, el valor de d se espera tienda a ser similar a la del grafito [38]

2.9 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es un efecto de dispersión de luz que recibe el nombre de su descubridor Sir Chandrasekhara Venkata Raman, premio Nobel de Física 1930 y que consiste en transiciones entre niveles de energía vibracional de las moléculas.

A través de los desplazamientos e intensidades relativas de todas las bandas de Raman se puede identificar la muestra analizada. Una banda podrá desplazarse, estrecharse o variar en intensidad, dichos cambios revelan información sobre cambios estructurales en la muestra, por ejemplo, la señal perteneciente a la estructura ordenada de grafito sufrirá cambios en intensidad y/o se manifestarán otros cambios al efectuar reacciones sobre este, estos detalles son abarcados más adelante en la sección de resultados y discusión.

La muestra se puede analizar en varios puntos arbitrarios o medir sistemáticamente una serie de puntos.

En esta técnica el haz monocromático utilizado para inducir la excitación debe ser de alta intensidad (haz de láser) con el fin de inducir un estado virtual de energía en una molécula. La mayoría de las moléculas se relajan directamente al estado S_0 , por lo cual, luz con la misma longitud de onda del haz de láser es emitida (dispersión Rayleigh, Figura 11). Solo un número reducido de moléculas excitadas (una fracción de 1 en 10 millones) se relajan a un estado vibracional excitado, por lo tanto, los fotones emitidos son menores que los fotones excitados (dispersión Raman). Debido a que un pequeño porcentaje de las moléculas siguen este camino de relajación, la dispersión Raman es siempre de baja intensidad, por lo cual su seguimiento requiere de instrumentación de alta calidad. El efecto Raman puede lograrse excitando en la región del UV, en la

visible y en la del infrarrojo cercano. Particularmente en los puntos donde se pierde esta energía, la dispersión Raman, se denominará "dispersión Stokes"; en aquellos donde se obtendrá energía, la dispersión Raman se denomina "dispersión anti-Stokes". Pocas veces se utiliza la dispersión Raman anti-Stokes, pues es menos intensa que la de Stokes, pero representa una información vibracional equivalente de la molécula analizada.

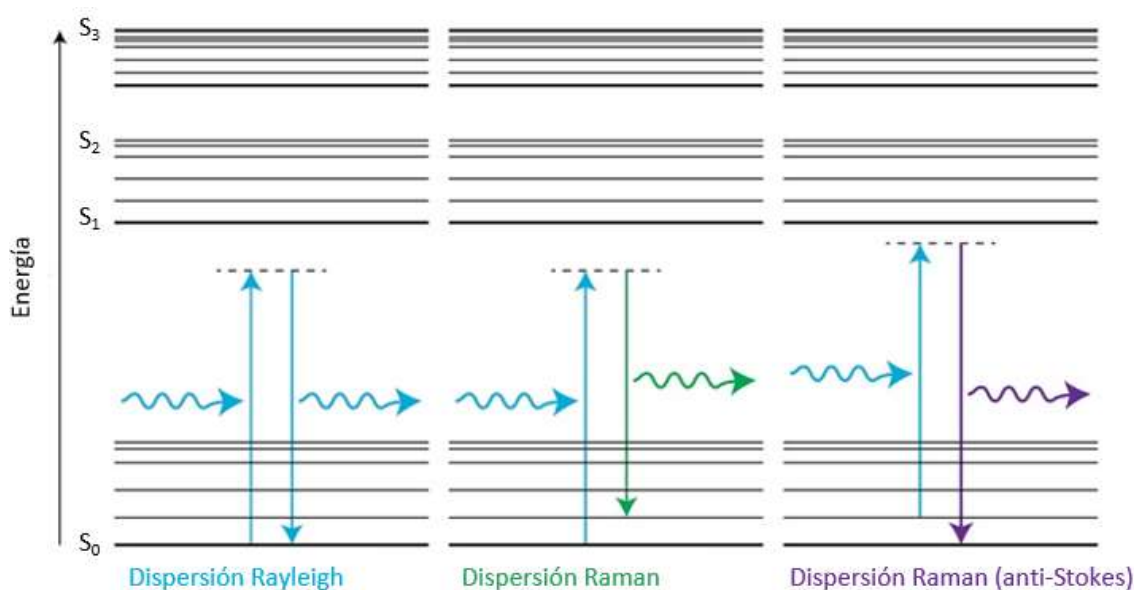


Figura 11. Representación del fenómeno de dispersión Raman tipo Stokes y anti-Stokes.

La condición para que una molécula sea activa en Raman es un cambio en la polarización o deformación de la nube electrónica durante la interacción con la radiación incidente.

La espectroscopia Raman es un método complementario a la espectroscopia IR, donde el estado vibracional excitado es directamente aproximado. La complementariedad de los espectros IR y Raman se basa en la diferencia de las condiciones de excitación: cambios en el momento dipolar en el

caso del espectro IR, cambio en la polarización en el caso de espectroscopia Raman. El espectro Raman es la gráfica de intensidad Raman (en u.a.) contra el desplazamiento Raman (en cm^{-1}). Los parámetros de banda son su posición en el espectro (desplazamiento Raman), intensidad de banda y su forma. Como en el espectro IR, las características de un espectro Raman (número de bandas Raman, sus intensidades y sus formas) están directamente relacionadas con la estructura molecular de un compuesto.

Algo a tener en cuenta es que al iluminar la muestra con el láser, puede producirse tanto la dispersión Raman como distintos tipos de ruido (Figura 12). La fluorescencia puede ser mucho más intensa que la dispersión Raman (10^7 veces más intensa) y hace que crezca la línea base del espectro. Dicha fluorescencia generada dependerá del material analizado, inclusive impurezas a nivel traza pueden fluorescer intensamente, impidiendo observar el espectro Raman del analito. Esta interferencia puede eliminarse incrementando la potencia del láser, pero se puede sacrificar la integridad de la muestra al darse el “blanqueo fotoquímico”.

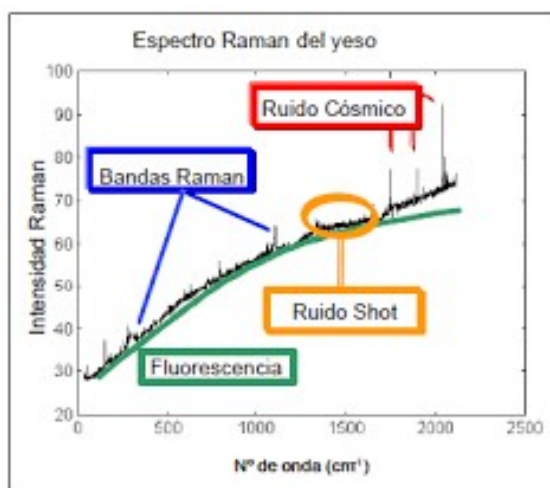


Figura 12. Representación de los distintos tipos de ruido que se pueden presentar en un espectro Raman (espectro del yeso).

El ruido Shot será el resultado de la naturaleza aleatoria de la luz, por lo cual es una fuente de ruido inevitable, esta va disminuyendo conforme el espectro va recolectándose, e igual que con la fluorescencia se puede minimizar incrementando la potencia del láser.

El ruido cósmico se genera ante la incidencia de rayos cósmicos en el detector, generalmente estos excitan un solo “pixel” del detector, de manera que dan señales intensas y agudas fácilmente distinguibles que pueden señalarse o descartarse del espectro [39].

2.9.1 Método a 4 Puntas, Contra Método a 2 Puntas

El método a 4 puntas es comúnmente utilizado para medir la resistencia en semiconductores. Es una medición absoluta sin recurrir a estándares de calibración y es utilizado para proveer estándares para otras mediciones de resistividad. El método de dos puntas puede anticiparse que sea más sencillo de implementar, sin embargo la interpretación de los datos obtenidos es más complicada.

Si se desea determinar la resistencia de un dispositivo bajo medición (DUT, del inglés Device Under Test). El total R_T es dado por la ecuación 4:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + 2R_{DUT} \text{ (Ecuación 4)}$$

Donde R_W es la resistencia de los cables o puntas, R_C es la resistencia de los contactos y R_{DUT} la resistencia del dispositivo en medición. No es posible determinar R_{DUT} bajo este arreglo (Figura 13, inciso (a)). La resolución a esta problemática es el método a 4 puntas (Figura 13, inciso (b)). La corriente fluye de la misma manera que en el método de dos puntas pero el voltaje es ahora determinado en dos contactos adicionales. Aunque el voltaje del circuito incluye R_W y R_C también, la corriente que fluye a través del circuito de tensión es muy baja debido a la alta impedancia de entrada del voltímetro (aproximadamente $10^{12} \Omega$ o mayor). Por lo tanto, las caídas de voltaje a través de R_W y R_C son

insignificantes y pueden despreciarse, el voltaje medido es esencialmente el que pasa a través del DUT.

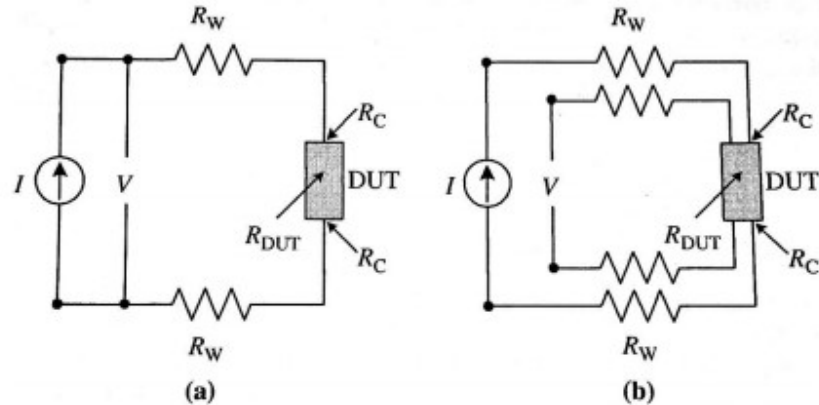


Figura 13. Arreglo para medir resistencia por 2 puntas (a) y cuatro puntas (b).

Mediante el uso de 4 en vez de 2 puntas, se eliminan las caídas de tensión parasitarias, a pesar de que las puntas de tensión en contacto con el dispositivo estén en las mismas pistas de contacto que en las puntas de corriente. Un ejemplo del efecto de 2 puntas contra el de 4 puntas se encuentra a modo de gráfica (Figura 14). Las características de la puerta de voltaje y drenado de corriente de un óxido metálico semiconductor, así como el efecto de campo de un transistor es medido con un contacto sobre fuente y drenado (no Kelvin), un contacto sobre drenado (Kelvin source) y 2 contactos sobre fuente y drenado (full Kelvin). Es obvio que la eliminación de resistencia y sonda de contacto en Full Kelvin tiene un significativo efecto en la medición de la corriente. La sonda, el contacto y la dispersión de resistencia de una configuración de 2 puntas en un semiconductor es ilustrada (Figura 15).

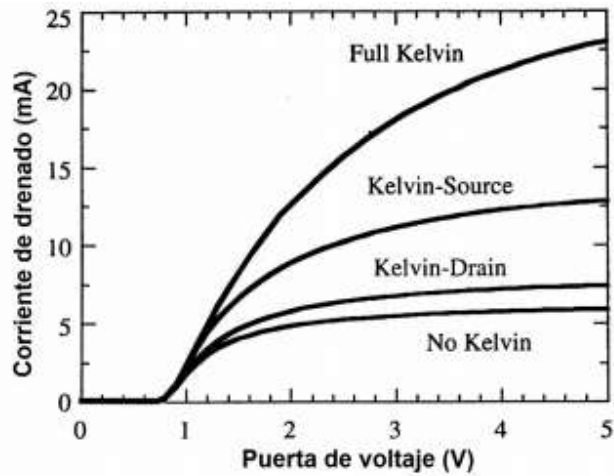


Figura 14. Efecto de la resistencia de contacto en la corriente de drenado de un transistor de óxido metálico.

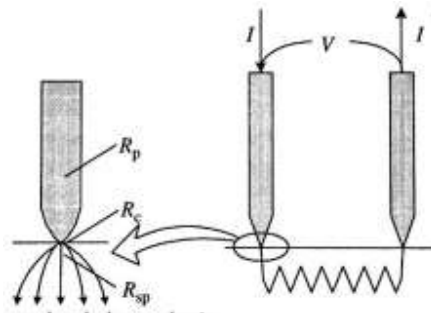


Figura 15. Arreglo de 2 puntas mostrando la resistencia de las puntas R_p , la resistencia de contacto R_c y la dispersión de la resistencia R_{sp} .

Para derivar la expresión de la resistencia en 4 puntas se debe empezar con una geometría simple como se muestra (Figura 16, inciso (a)). El campo eléctrico (E) es relacionado con la densidad de corriente J , la resistividad P y el voltaje V (Ecuación 5):

$$E = JP = -\frac{dV}{dr}; J = \frac{I}{2\pi r^2} \text{ (Ecuación 5)}$$

El voltaje al punto P a la distancia r de la punta es entonces (Ecuación 6):

$$\int_0^V dV = -\frac{IP}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \rightarrow V = \frac{IP}{2\pi r} \text{ (Ecuación 6)}$$

Para la configuración de la Figura 16 (b), el voltaje es (Ecuación 7):

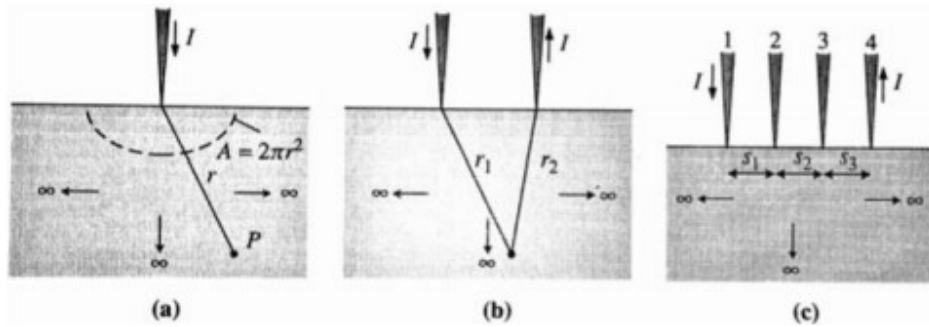


Figura 16. (a) Sonda de una punta, (b) sonda de dos puntas y (c) sonda de 4 puntas colineales mostrando el flujo de corriente y la medición de voltaje.

$$V = \frac{lp}{2\pi r_1} - \frac{lp}{2\pi r_2} = \frac{lp}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \text{ (Ecuación 7)}$$

Donde r_1 y r_2 son la distancia de las sondas 1 y 2 respectivamente. El signo menos representa la corriente que sale a través de la sonda 2. Para el espaciado de la sonda S1, S2 y S3 como se muestra previamente (Figura 16, inciso (c)).

El voltaje de la sonda 2 es (Ecuación 8):

$$V_2 = \frac{lp}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} \right) \text{ (Ecuación 8)}$$

El de la sonda 3 es (Ecuación 9):

$$V_3 = \left(\frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \text{ (Ecuación 9)}$$

La medición total de voltaje $V = V_{23} = V_2 - V_3$ se convierte en la ecuación 10:

$$V = \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \text{ (Ecuación 10)}$$

La resistividad ρ es dada por la ecuación 11:

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2+s_3} + \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3}} \frac{V}{I} \text{ (Ecuación 11)}$$

Usualmente expresada en unidades de Ωcm , con V medido en volts, I en amperes y s en cm. La corriente es normalmente tal que el resultado de la tensión es de aproximadamente 10 mV. Para el mejor uso del método de 4 puntas el espaciamiento entre estas debe ser igual. Con $s=s_1=s_2=s_3$ la ecuación 11 se reduce a la ecuación 12:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \text{ (Ecuación 12)}$$

El radio típico de la punta suele ser de 30-500 μm y el espaciamiento entre cada punta suele estar entre 0.5-1.5 mm. El espaciamiento varía para muestras de diferente diámetro y espesor. Para $s = 0.1588$ cm, 2π es unidad y ρ se convierte a $\rho = V/I$. Una vez obtenido el valor de resistividad, se puede determinar la conductividad si se desea, mediante el producto inverso [40].

CAPÍTULO 3

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Disolventes y Reactivos

Se presentan los disolventes y reactivos empleados en la realización de este trabajo (Tabla 2), los cuales se trabajaron sin previa purificación.

Tabla 2. Disolventes y reactivos utilizados para la síntesis de los materiales.

Compuesto (% de pureza)	Casa comercial
Grafito (99%)	Sigma-Aldrich
Nitrato de sodio (99%)	Sigma-Aldrich
Permanganato de potasio (99%)	Fermont
Ácido sulfúrico (99%)	CTR Scientific
Ácido clorhídrico (99%)	CTR Scientific
Peróxido de hidrógeno (30%)	CTR Scientific
Hidrato de hidracina (99%)	Sigma-Aldrich
Acetonitrilo (99%)	DEQ
Cloroformo (99%)	DEQ
FeCl ₃ anhidro (99%)	Sigma-Aldrich
3-hexiltiofeno (99%)	Sigma-Aldrich
Dodecilbencensulfonato de sodio (98%)	Sigma-Aldrich
Etilenglicol (99%)	DEQ
Perclorato de tetrabutilamonio (99%)	Sigma-Aldrich
Acetona (99%)	DEQ
Metanol (99%)	DEQ

3.2 Manejo y Disposición de Residuos

Los sobrenadantes obtenidos de la centrifugación del GO y RGO fueron dispuestos en el contenedor A. El filtrado inicial del RGO así como los del lavado con agua fueron dispuestos en el contenedor A, el posterior residuo de lavado con metanol fue depositado en el contenedor C.

La solución con electrolito soporte fue dispuesta en el contenedor C.

La solución restante del filtrado del P3HT, así como los residuos de los lavados con metanol fueron dispuestos en el contenedor D.

3.3 Técnicas Experimentales y Equipos

3.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

El espectro del GO y del RGO obtenido se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two, equipado con un accesorio de muestreo universal ATR de ZnSe.

Dichos espectros fueron obtenidos en el Laboratorio de Materiales 1, Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L.

3.3.5 Espectroscopia de Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX)

Los difractogramas del GO, RGO y la película RGO/P3HT fueron obtenidos empleando un Difractómetro de Rayos-X marca Bruker, modelo D2 Phaser con una radiación $\text{Cu}_{K\alpha 1\&2} = 1.5418 \text{ \AA}$ a un tamaño de paso de 0.5° y en el intervalo de $2\theta = (5-90)^\circ$.

Dichos difractogramas se obtuvieron en el Laboratorio de Materiales 2, Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios de Posgrado, U.A.N.L.

3.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman del GO, RGO y la película RGO/P3HT fueron obtenidos empleando un Microscopio Raman Thermo-Scientific modelo DXR, con un láser de excitación de $\lambda = 780$ nm a una potencia de 5 mW.

Estos fueron obtenidos en el Laboratorio de Materiales 3, Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios de Posgrado, U.A.N.L.

3.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La imagen del RGO y la película RGO/P3HT fue obtenida en un Microscopio Electrónico de Barrido de efecto campo marca Jeol, modelo JSM-6701F a un voltaje de aceleración de 5 kV.

Dicha imagen se obtuvo en el Laboratorio de Microscopio Electrónico de Barrido, Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios de Posgrado, U.A.N.L.

3.3.8 Pruebas de Resistencia en Hoja para las Películas Compuestas a Distintos Ciclos de Doblado

Las pruebas fueron efectuadas a temperatura ambiente mediante la técnica de 4 puntas. Las pruebas de doblado se efectuaron en una máquina universal Mecmesin M1000E junto con un soporte de acrílico adaptado para flexionar los compósitos (Figura 17, inciso (a)). La máquina fue programada para flexionar las películas a 20° , esto ayudándose de topes aplicados a la pieza móvil (Figura 17, inciso (b)) y determinando el ángulo de flexión obtenido con cada tope tomando fotografías y utilizando el analizador de imagen ImageJ para medir el ángulo de flexión, se demuestra cómo fue medido (Figura 17, inciso (c)).

Las pruebas eléctricas fueron efectuadas mediante el método a 4 puntas, conectando dichas puntas a los equipos Keithley Sourcemeter 2400A y Nanovoltmeter 2182A, vinculados en “modo delta” que permite determinar el valor de R aplicando pulsos a un valor de 100 μ A, la disposición de ambos equipos se encuentra ilustrada (Figura 18). Las puntas utilizadas fueron dispuestas en un soporte de polimetilmetacrilato diseñado específicamente para las dimensiones de los compósitos con ayuda de un cortador láser, manteniendo las puntas fijas con ayuda de tuercas (Figura 19, inciso (a)). Este soporte fue conectado a los equipos mencionados previamente y comandados con apoyo de una computadora (Figura 19, inciso (b)).

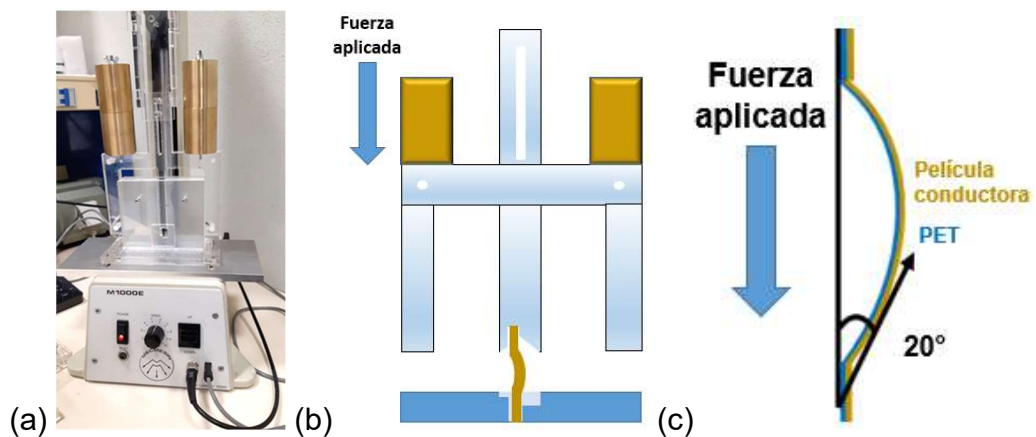


Figura 17. (a) Aparato diseñado para las pruebas de flexión, (b) ilustración de la flexión del electrodo compuesto, (c) ilustración del doblado compuesto, demostrando cómo el ángulo de flexión fue medido.

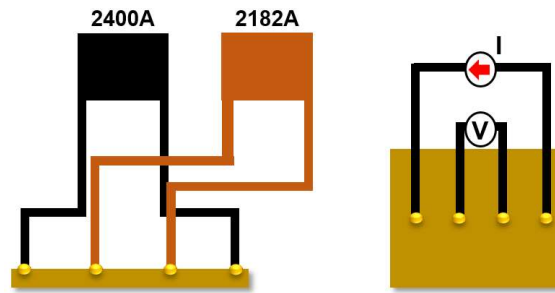


Figura 18. Diseño seguido para la técnica a 4 puntas para la determinación de la resistencia eléctrica.

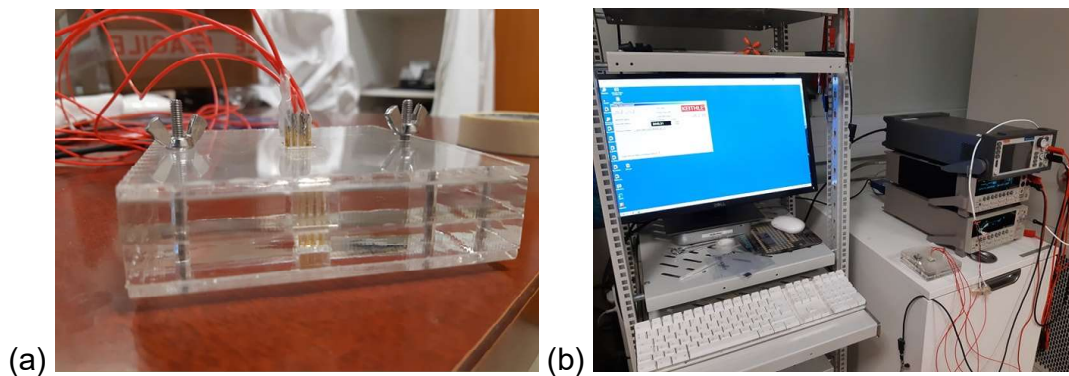


Figura 19. (a) Soporte diseñado para la prueba de 4 puntas, (b) conexión del soporte a los equipos vinculados en modo delta.

Las películas fueron flexionadas en ciclos de 100 repeticiones, para después efectuar la medición de resistencia, esto se repitió hasta completar 1000 ciclos. Los datos son graficados como R/R_0 vs ciclos de doblado [11-12].

Las pruebas fueron diseñadas y realizadas en una estancia de investigación en el Laboratoire Plasma et Conversion D’Energie (LAPLACE), Université Toulouse III Paul Sabatier, Francia.

3.4 Procedimiento Experimental

Se provee un diagrama a modo de resumen de los pasos seguidos en la obtención de los electrodos compuestos (Figura 20). Cada etapa para la obtención de los materiales conductores y las películas se describe a continuación.

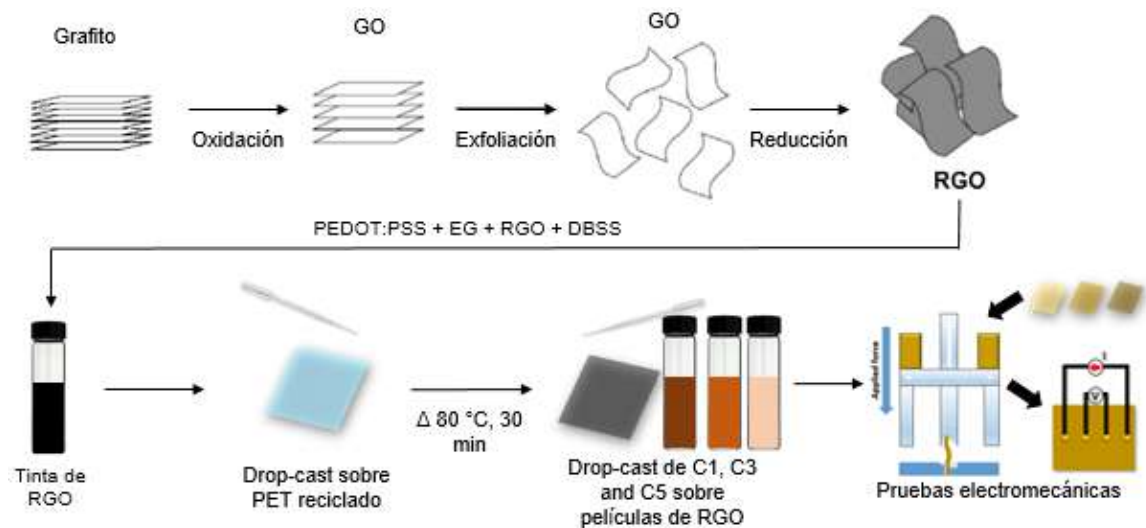


Figura 20. Descripción general de los pasos de obtención de los materiales conductores y las películas, así como su caracterización electromecánica.

3.4.1. Síntesis de GO por el Método Modificado de Hummers

Para la obtención del GO se disolvieron 0.5 g de grafito y 0.5 g de NaNO_3 en 23 ml de H_2SO_4 concentrado, esta mezcla se enfrió a 0°C en baño de hielo con continua agitación. Se le añadió lentamente 3.0 g de KMnO_4 a la mezcla fría y se sometió a calentamiento a 30°C con agitación por 2 h. Se añadieron posteriormente 100 ml de agua destilada fría, cuidando no sobrepasar los 90°C , después se añadieron 300 ml más de agua destilada a temperatura ambiente. A la mezcla anterior se añadieron 10 ml de H_2O_2 al 30%, obteniendo una

suspensión de GO de color amarillo brillante, la cual se le permitió precipitar para descartar el sobrenadante y centrifugar el GO, que posteriormente se lavó con HCl al 5% y agua destilada hasta llegar a un pH de aproximadamente 6, el producto se secó a 60°C por 4 h [17-18].

3.4.2. Reducción de GO Asistida por Ultrasonido

Se añadieron 100 mg de GO a un matraz bola de fondo redondo de 250 ml conteniendo 100 ml de agua desionizada, esta suspensión se sonicó hasta clarificación o que no se notara material particulado, logrando una solución homogénea color café-amarillento. Posteriormente se añadió 1 ml de hidrato de hidracina y se calentó la mezcla a reflujo y con agitación a 100 °C por 24 h. El producto precipitado se filtró en un embudo Büchner, posteriormente se efectuaron 5 lavados de 100 ml de agua y 5 lavados de 100 ml de metanol, para después secar el sólido obtenido, con una corriente de aire [10].

3.4.3. Obtención de la Película RGO/PEDOT:PSS y Análisis de Respuesta Electroquímica

Se añadió etilenglicol a una dispersión pura de PEDOT:PSS para lograr una concentración de etilenglicol al 5% p/p. A esta mezcla se le añadió RGO para obtener una dispersión el 1.6% p/p en dicho material y se le incorporó DBSS al 1% p/p para posteriormente sonicar la mezcla 10 min en baño de ultrasonido.

La mezcla anterior fue aplicada mediante drop-casting sobre PET reciclado proveniente de la parte cilíndrica de una botella de refresco convencional (0.8 mm de grosor promedio) (Figura 21), el cual fue recortado a las dimensiones de 1.4 x 1.4 cm, limado con papel de lija 250 (tamaño de grano ~52 µm) lavado con detergente aniónico/catiónico, enjuagado con agua destilada y acetona y secado a temperatura ambiente. Las películas fueron secadas a

temperatura ambiente por 4 h para después secar a 80 °C directamente sobre una plancha para evaporar cualquier traza de solvente que pudiese interferir en los análisis electroquímicos, estas películas se utilizaron en las pruebas de electrodeposición de 3-hexiltiofeno (3HT) y en la aplicación por drop-casting del P3HT obtenido por polimerización química [11-12].



Figura 21. Lámina obtenida para posteriores recortes de los sustratos de 1.4 cm².

Para la obtención electroquímica del compuesto, se estudió el comportamiento y estabilidad del RGO en solución sin presencia de monómero, esto mediante un voltamograma cíclico a tasas de barrido de 10, 25, 50, 100 y 200 mV/s en acetonitrilo usando PTBA 0.1 M como electrolito de soporte, esto con el fin de determinar que no se manifestasen picos de oxidación/reducción química irreversible, así como observar si su respuesta de corriente es favorable para una posible electropolimerización de P3HT [13]. Para evitar que el electrolito tocara el caimán utilizado y alterara los resultados, así como evitar el contacto con los electrodos de referencia y el contraelectrodo, el electrodo de RGO fue

dimensionado a una forma de “tira” (Figura 22, inciso (a)) que permitiera sumergir una porción del RGO (Figura 22, inciso (b)).

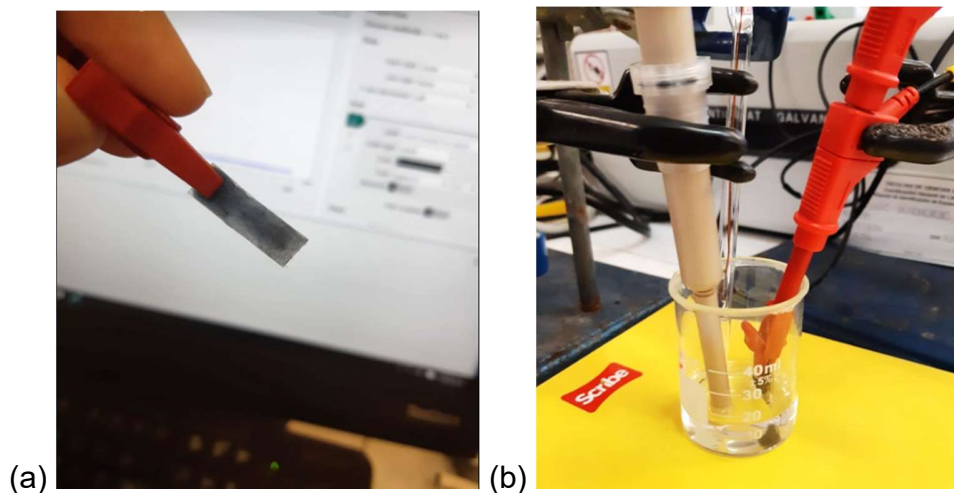


Figura 22. (a) Electrodo de RGO utilizado en las pruebas de respuesta electroquímica, (b) Disposición de los electrodos en la prueba de estabilidad electroquímica.

3.4.4. Síntesis del Compósito de RGO/P3HT, Obtención de P3HT Mediante Polimerización Química

Por otra parte, el P3HT fue sintetizado mediante polimerización oxidativa del 3HT, utilizando FeCl_3 como agente oxidante. La solución de FeCl_3 (0.6488 g) en 50 ml de cloroformo, fue colocada en un matraz de 3 bocas. Después de mezclar por 1 h, el monómero (179.80 μL) en 10 ml de cloroformo, se añadió a la solución gota a gota. La mezcla se dejó bajo condiciones de agitación magnética continua por 24 h a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. La atmósfera inerte se aplicó con el fin de evitar reacciones laterales. El producto oscuro se transfirió a metanol y se mezcló un par de minutos. Se filtró el

precipitado oscuro mediante filtración a vacío, lavándolo con metanol y se secó a temperatura ambiente previo a caracterizarlo [19].

Se efectuaron diluciones del polímero a concentraciones de 1, 3 y 5 mg/ml en tolueno para aplicarse mediante drop-casting a la película de RGO/PEDOT:PSS descrita en la sección previa, se dejó secar a temperatura ambiente para posteriormente efectuar las caracterizaciones correspondientes [20].

Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados de las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización del RGO y el compuesto en película P3HT/RGO.

4.1 Reducción Química de GO a RGO

El RGO fue obtenido como un sólido insoluble en agua y de color negro, que rápidamente precipitó al cesar la agitación después de reducir el GO con hidrato de hidracina.

Una vez obtenido el RGO, se procedió a caracterizarlo mediante FT-IR, espectroscopia Raman, DRX, FESEM y TEM.

4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

El GO sintetizado manifestó un pico a 1036.71 cm^{-1} , que se atribuyó a la vibración de deformación del enlace C-O (que en ocasiones se asigna al enlace C-O-C). Los grupos carbonílicos fueron observados a 1722.50 cm^{-1} mediante el estiramiento del C=O y el estiramiento del enlace C-OH se observó a 1621.63 cm^{-1} (Figura 23). El agua absorbida, así como grupos hidroxilo generados durante la oxidación se muestran como el pico ancho centrado a 3219.54 cm^{-1} , producto del estiramiento O-H. Esto refleja el hecho de que el GO es un material absorbente de agua, cuyo efecto se observó cuando al centrifugarlo para su obtención, formó un gel (Figura 24, inciso (a)) [18,41-42].

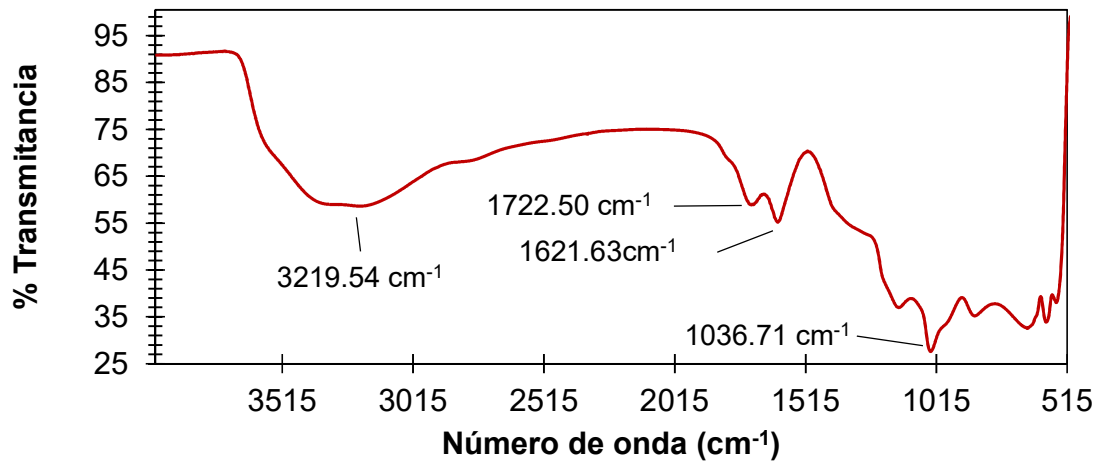


Figura 23. Espectro FT-IR del GO.



Figura 24. (a) GO obtenido después de lavar y centrifugar, (b) RGO después de filtrar y lavar, (c) precipitación del RGO al terminar la reducción.

Por otra parte, una vez que la reducción es efectuada sobre el GO, la remoción de los grupos funcionales es notable al comparar los espectros FT-IR del GO y el RGO (Figura 25). Se aprecia que el RGO sintetizado es de un intenso color negro (Figura 24, inciso (b)) y muestra el efecto de cuerpo negro al infrarrojo (Figura 25), esto refleja a su vez que se recuperó densidad electrónica, producto de la reducción [43]. Además, la ausencia de la banda ancha y prominente correspondiente al estiramiento del enlace O-H confirma también la obtención del RGO, pues este es hidrofóbico y no puede retener agua entre capas, como pudo

apreciarse en su síntesis cuando este fácilmente precipitó en agua (Figura 24, inciso (c)) [17,44], esto además indica que se da la interacción π - π entre hojuelas, producto de la recuperación de la densidad electrónica anteriormente mencionada, esta puede darse acuerdo al diagrama tomado de [45] (Figura 26), induciendo aglomeraciones aleatorias visibles a plena vista cuando el RGO es precipitado, asimismo apreciado y discutido en las secciones 4.1.2 y 4.1.3.

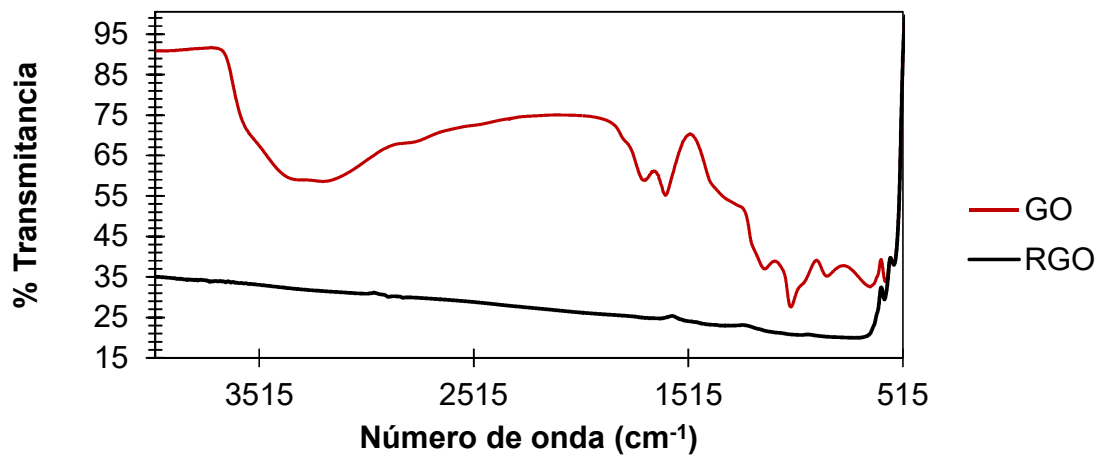


Figura 25. Comparativa espectros FT-IR GO y RGO.

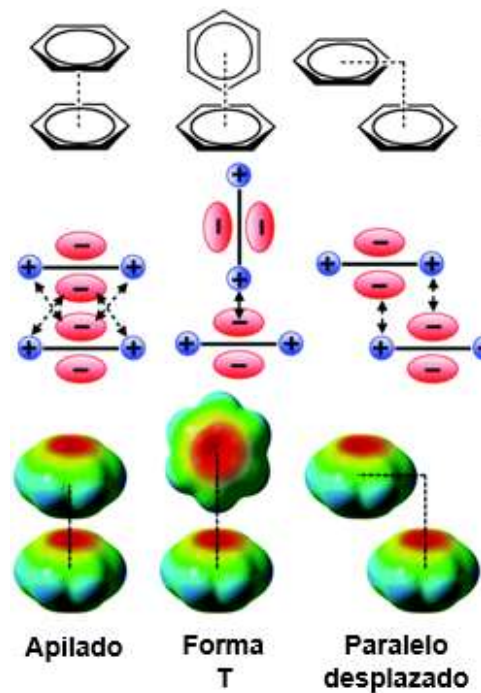


Figura 26. Tipos de interacción π - π que pueden darse en el RGO.

4.1.2. Espectroscopia Raman

Es conocido que en la espectroscopia Raman la banda G representa la estructura cristalina del grafito, que normalmente tiene la mayor intensidad en dicho material. La banda D representa el “desorden” o defectos superficiales o en el plano. Como puede apreciarse, las bandas de Raman son desplazadas comparando con las del grafito (Figura 27), estos valores se logran siempre que el material exhiba una alta área superficial, lo cual permite una mayor dispersión del haz de láser incidido, esta característica podrá apreciarse en las siguientes secciones donde se presentan los resultados DRX y FESEM, donde podrá apreciarse que, efectivamente, el RGO obtenido mediante reducción con hidrato de hidracina es un material aglomerado y desordenado, dicha aglomeración permite tener un material con el área superficial observada mediante la presente técnica. Los valores a los cuales se presentaron las bandas indicadas pueden encontrarse tabuladas (Tabla 3).

Se determinó que el radio de desorden/grafitización (I_D/I_G) disminuye para el RGO, en los antecedentes puede encontrarse que el valor obtenido confirma la calidad del material pues se reporta debe estar entre 1.12 y 1.42, al sobrepasar el límite inferior se sugiere se tiene un material similar al carbono amorfo y al superar el límite superior, se tiene un material igual o similar al grafito, características no deseadas para el RGO [46-47].

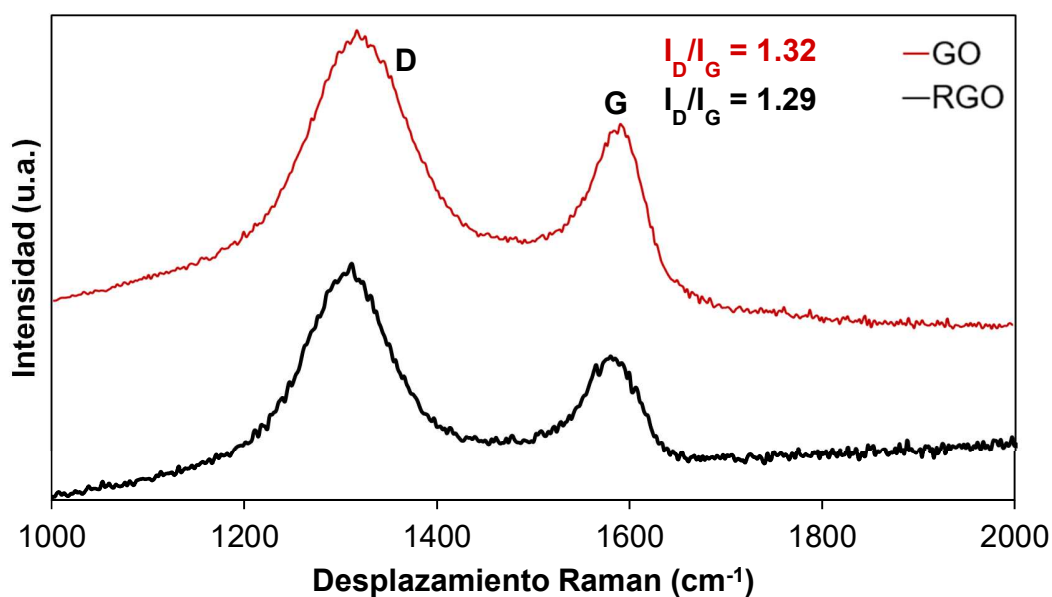


Figura 27. Espectros Raman de GO y RGO.

Tabla 3. Comparativa de bandas Raman distintivas para RGO y sus precursores.

Muestra	Banda	Desplazamiento Raman (cm^{-1})
G	G	1581
GO	D	1320
	G	~1600
RGO	D	1313
	G	~1600

4.1.3. Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX)

A modo de comparativa, se añadieron los difractogramas del GO utilizado y el producto reducido obtenido (Figura 28). Se observó un pico de difracción ancho y prominente a $2\theta = 10.4^\circ$ correspondiente al plano de difracción (001). El pico del grafito puro se encuentra a $2\theta = 26^\circ$, correspondiente a la estructura organizada en capas con una distancia entre estas de 3.36 \AA , por lo cual la desaparición de este pico demuestra la completa oxidación del grafito a GO, lo cual también se refleja en el incremento en la distancia entre capas a 8.67 \AA , mayor que en el grafito debido a la adición de grupos orgánicos entre capas, junto con agua adsorbida.

Para el RGO se observó un pico ancho a 24.36° , correspondiente al plano apreciado en el grafito (002), este valor de 2θ da una distancia entre capas de 3.63 \AA , que es menor que la observada en el GO y es más cercana a la del grafito (3.36 \AA), esto indica que se removieron los grupos orgánicos del GO y que el agua ya no se retuvo entre capas por parte de dichos grupos, como pudo apreciarse en el espectro FT-IR de ambas especies, confirmando la síntesis del RGO. Adicionalmente, se observa un hombro a $2\theta = 18.5^\circ$, posiblemente inducido por un carácter bimodal o multimodal del espacio entre capas del RGO [17]. Carácter probable por interacción electrónica en el material, la densidad electrónica genera un “pseudoplaneo” (recordar que a mayor densidad electrónica, más fácil es ver un plano). El cálculo de los valores de d pueden encontrarse en el apéndice A.

Un pico menos intenso, atribuido al plano de difracción (100) puede apreciarse a $2\theta = 43^\circ$ para el GO y el RGO, dicho plano es inherente a los defectos en la red cristalina formados por el proceso de oxidación [17,42].

El cálculo del número de capas para el RGO arrojó un resultado promedio de 6.4 capas, este es cercano al número de capas logradas mediante deposición química de vapor (5-8 capas) [48], con la diferencia de que el método de reducción aplicado involucra menos pasos y no se requiere de equipamiento

especializado. De esta manera se demuestra que el RGO fue obtenido y se aporta a la información dicho cálculo, pues los antecedentes previos que utilizaron dicho método de reducción no reportan este valor [9,17]. El cálculo puede encontrarse en el apéndice A.

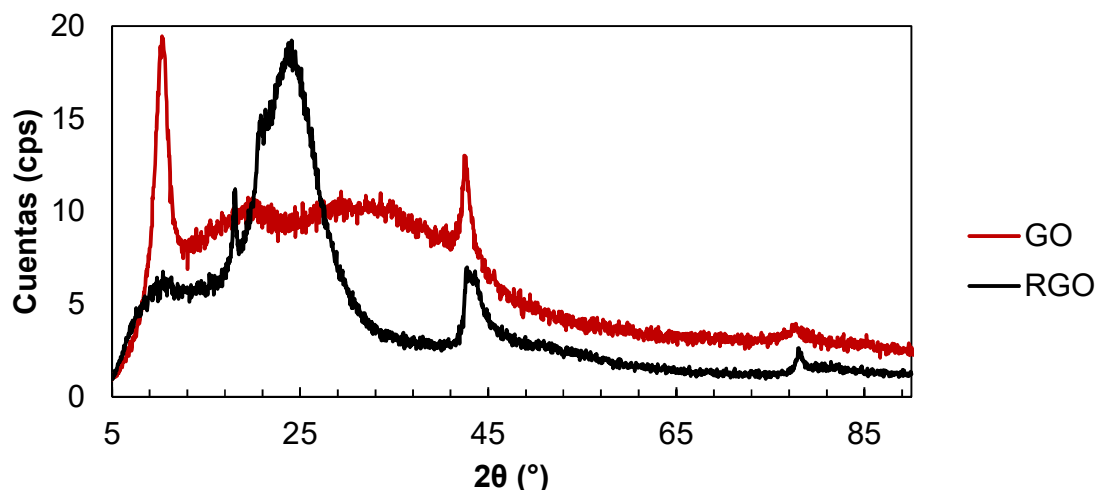


Figura 28. Diffractogramas de GO y RGO.

4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión Campo (FESEM)

Mediante las imágenes de FESEM pudo notarse que el polvo de RGO consistió en hojuelas delgadas, aglomeradas y arrugadas asociadas unas con otras formando un sólido desordenado (Figura 29, inciso (a) y (b)), junto con capas a los bordes, que fueron ligeramente deslaminadas durante la reducción por parte de la agitación magnética. Dobleces en las hojas más delgadas tuvieron grosores de 5-6 nm al límite de resolución del instrumento (Figura 29, inciso (c)), esto sugiere, pero no prueba, la tendencia a tener hojuelas individuales en el material, lo cual puede lograrse fácilmente efectuando una suspensión del material en agua o un solvente adecuado mediante un baño de ultrasonido [9]. Es normal que el RGO tienda a aglomerarse cuando se forma, al recuperar

nuevamente su densidad electrónica similar a las capas del grafito, tienden a darse las interacciones π - π entre hojuelas [17].

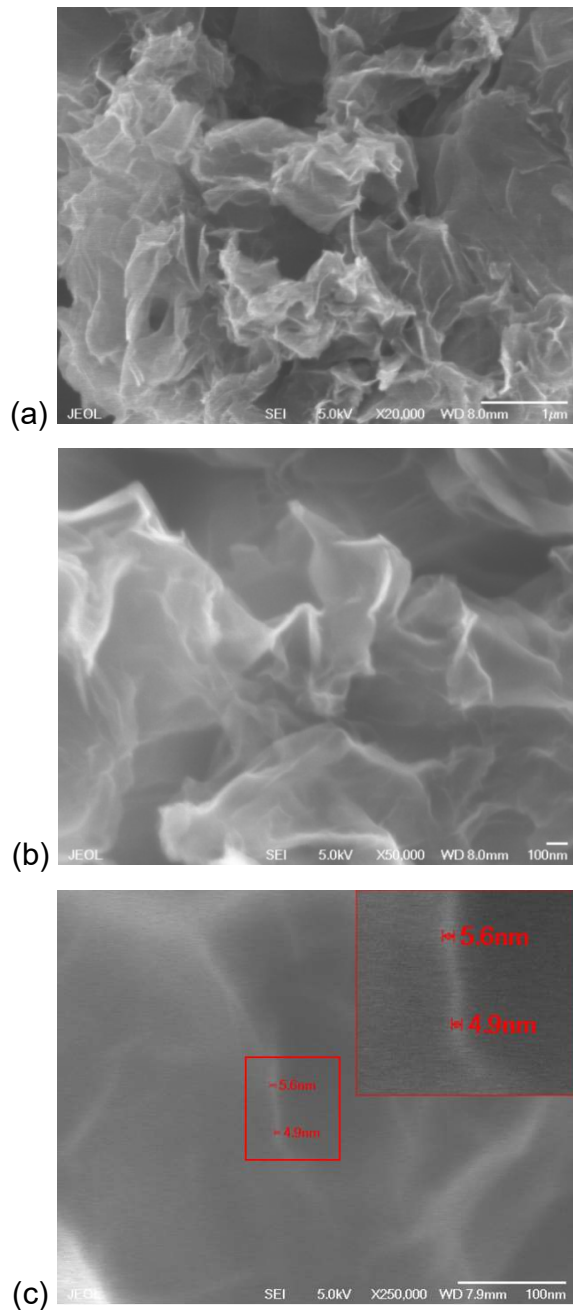


Figura 29. Imágenes de FESEM de hojuelas agregadas de RGO a: a) 20000X, b) 50000X y c) 250000X (se incluye ampliación de dos mediciones de grosor de hojuela).

4.2 Obtención de la Película Compuesta

4.2.1. Caracterización Electroquímica de la Película de RGO/PEDOT:PSS

Como puede apreciarse (Figura 30), la corriente del pico anódico, así como la del pico catódico de la película sin P3HT son aproximadamente similares, esto demostró comportamiento electroquímico reversible, deseado para efectuar electrodeposiciones de polímeros. Sin embargo, se observa que al tener respuestas de corriente bajas, puede determinarse que procesos resistivos ocurren en la película, lo cual no la hace apta para la electrosíntesis de películas de P3HT, por lo cual se procedió a aplicarlo mediante drop-casting, obteniendo el polímero mediante polimerización química.

Además, se observó que la diferencia entre los valores de potencial a los cuales se da el pico anódico y el catódico aumentan al incrementar la velocidad de barrido. Este fenómeno ha sido explicado como una probable formación relativamente lenta de bipolarones a altas velocidades de barrido, es decir, la existencia de cargas positivas dobles en sistemas conjugados [49].

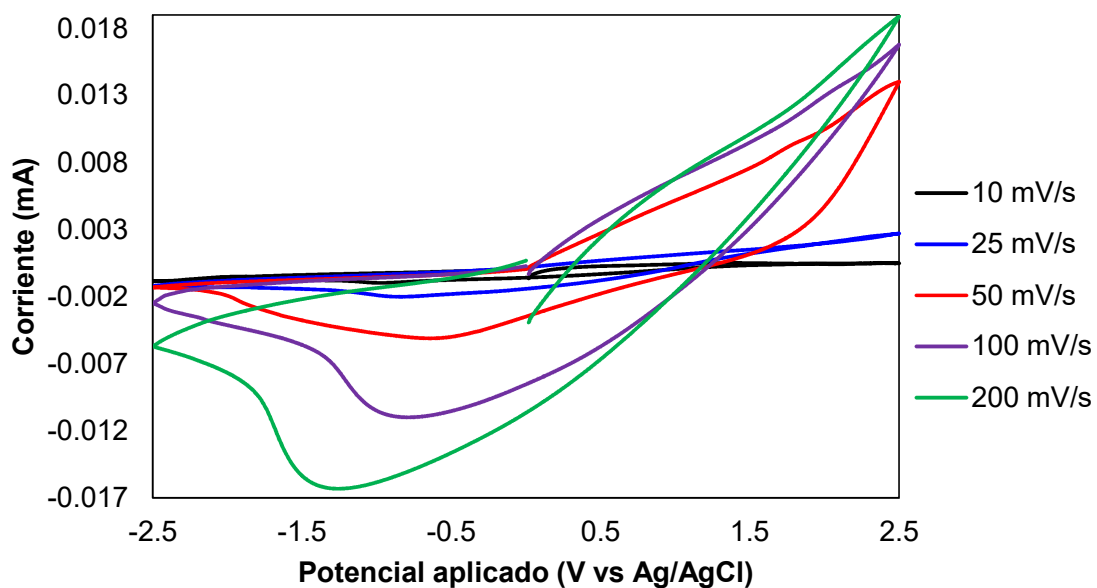


Figura 30. Voltamogramas cíclicos de la película RGO/PEDOT:PSS, utilizando PTBA 0.1 M.

4.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) del P3HT

Las bandas de absorción IR del polímero están en acuerdo con las reportadas en literatura [31], confirmando la síntesis del polímero. Las bandas relevantes observadas son la de estiramiento de CH_2 (2923 y 2854 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1736 cm^{-1}), $\text{C}-\text{C}$ (1456 cm^{-1}) y estiramiento de $\text{C}-\text{S}$ (822 cm^{-1}) (Figura 31).

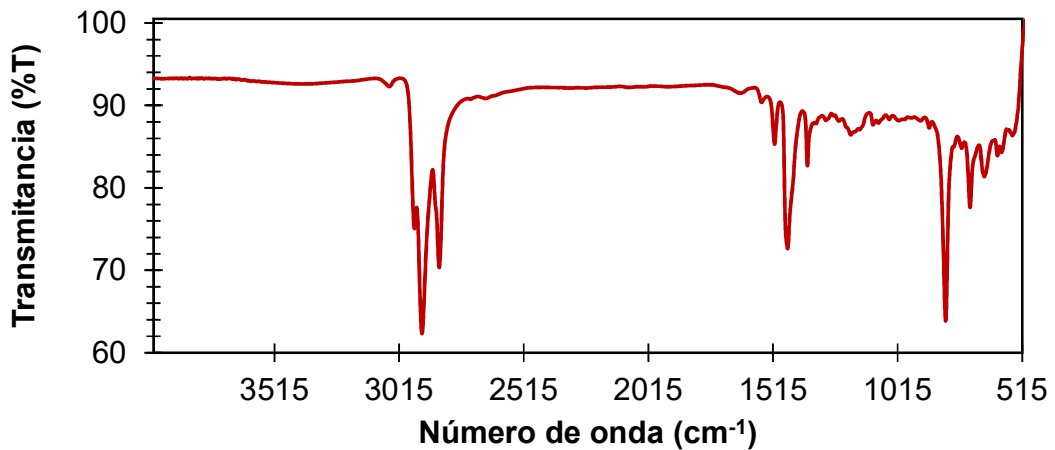


Figura 31. Espectro FT-IR del P3HT.

4.2.3 Difracción de Rayos-X en Polvos (DRX) del P3HT

En el difractograma (Figura 32), se observa primero el plano de difracción (100) a $2\theta = 5.65^\circ$, este corresponde al arreglo de las cadenas de grupos alquilo del polímero (cadenas azules, Figura 33), las cuales se encuentran intercaladas. El plano de difracción (200) se observó a $2\theta = 10.76^\circ$, este representa el apilamiento laminar del P3HT (láminas verdes, Figura 33), lo cual demuestra cristalinidad en el polímero, deseable cuando los estados de deslocalización están orientados en la dirección de transporte de carga [50]. El pico de difracción (020) es observado a $2\theta = 23^\circ$, esto demuestra el apilamiento π , el apilamiento horizontal de las cadenas de polímero demostrado en la ilustración antes citada, este apilamiento representa el transporte de carga más rápido en este polímero [51]. La banda ancha centrada a $2\theta = 20^\circ$ representan las cadenas desordenadas [52] dispersas a lo largo del material (Figura 33, cadenas rojas) [53].

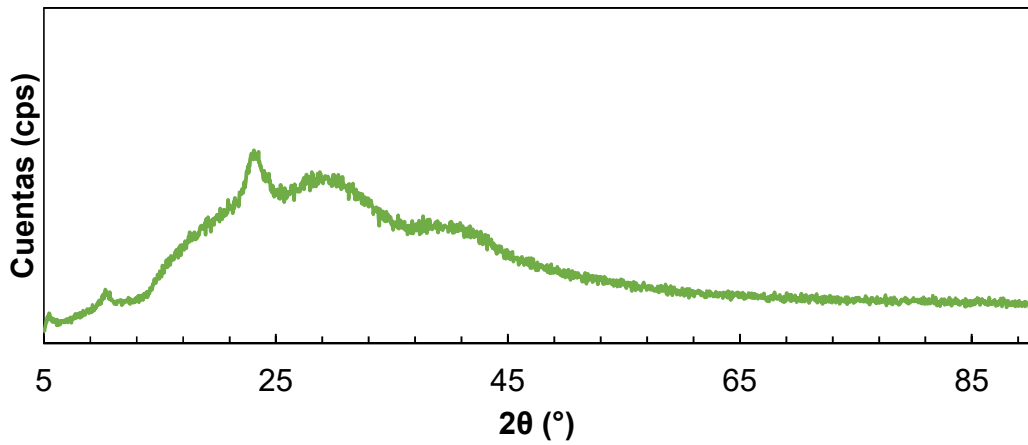


Figura 32. Difractograma del P3HT.

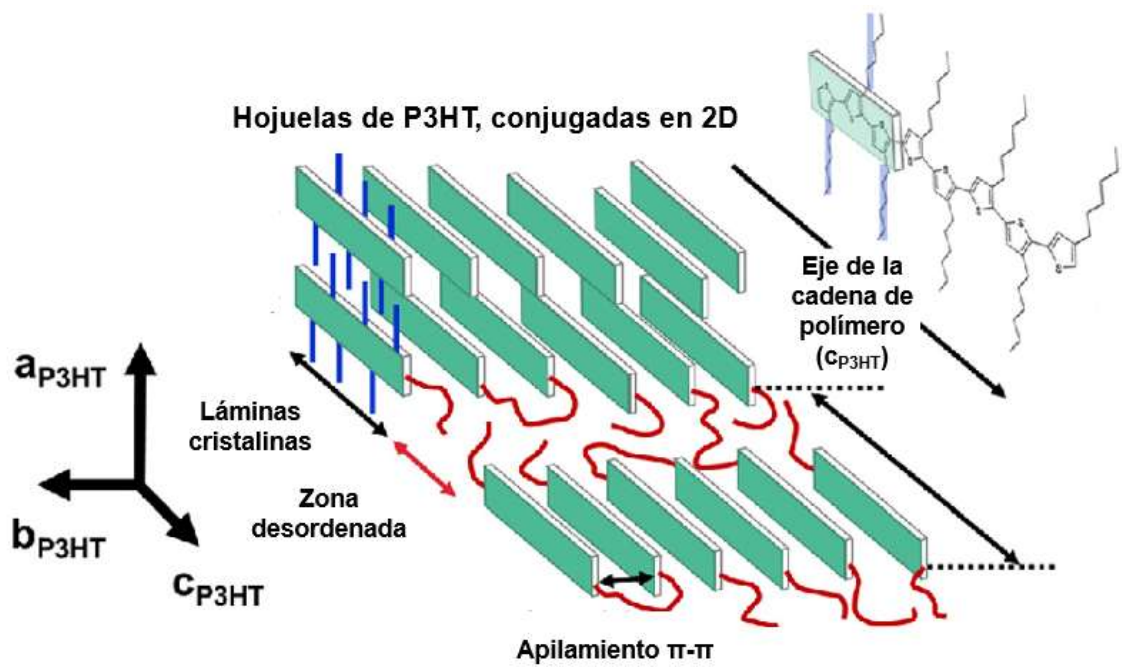
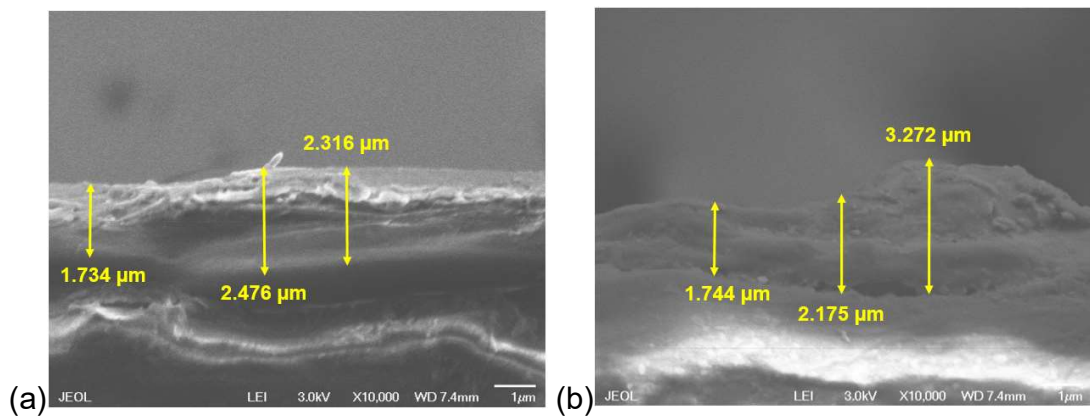


Figura 33. Representación del arreglo tridimensional del P3HT, figura tomada y traducida de Printz A. D. y Lipomi D. J. [53].

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión Campo (FESEM), Medición de Grosor de Película

Las películas fueron cortadas para permitir su inserción en la cámara del microscopio, esto separó la capa de los materiales conductores del sustrato de PET en algunas zonas (Figura 34), esto dio una superficie irregular, por lo tanto, solo algunas regiones de las películas tuvieron una superficie homogénea, estas regiones fueron utilizadas para determinar el mayor número posible de medidas, las cuales se promediaron para cada película. La película C1 (Figura 34, inciso (a)) tuvo un grosor promedio de $1.974 \mu\text{m}$, C3 = $2.397 \mu\text{m}$ (Figura 34, inciso (b)) y C5 = $3.311 \mu\text{m}$ (Figura 34, inciso (c)). El incremento en el grosor promedio se debe al incremento en concentración de las soluciones de P3HT utilizadas, el resto de las imágenes utilizadas para determinar el grosor de película pueden encontrarse en el apéndice B.



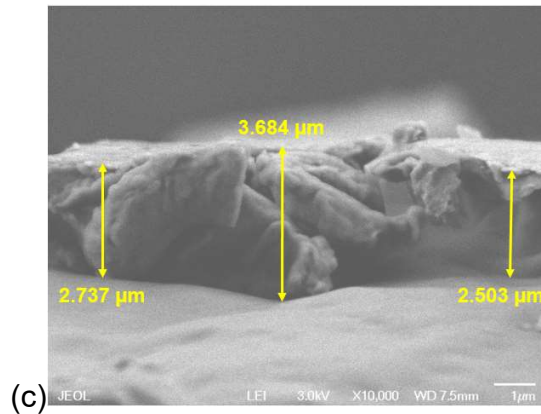


Figura 34. Medidas de grosor mediante FESEM en las películas: a) C1, b) C3 y c) C5.

4.3 Pruebas Electromecánicas de las Películas

Con el fin de comparar el desempeño de las tres películas obtenidas, se muestra el cambio en la resistencia eléctrica bajo ciclos de flexión repetidos (Figura 35). Estos valores son también normalizados mediante la ecuación 13:

$$\text{Resistencia normalizada } R(n) = (R(n) - R_{min}) / (R_{max} - R_{min}) \text{ (Ecuación 13)}$$

El incremento en el valor de resistencia tiende a ser similar para las tres películas, demostrando que el daño mecánico incrementa la resistencia. Una concentración intermedia del P3HT aplicado (C3) permite un grosor pertinente que “protege” la película de RGO, que es marcadamente quebradiza (Figura 36, inciso (a)). Un grosor mayor de película (C5) incrementa la trayectoria de los electrones, dando así una resistencia mayor, lo opuesto fue observado para la película C1, no obstante, el hecho de que esta sea más delgada conlleva a que el daño mecánico ocurra antes, a los 400 ciclos de flexión.

Después de 1000 ciclos de flexión, los resultados de resistencia son similares para las tres películas, que son de menor magnitud que las películas reportadas por Chang *et al.* [11] (que fluctúan entre 0.9-1.0) y Lima *et al.* [12] entre 1-1.5 (que además fluctúan sin una tendencia concreta). Esto permite ver

que las películas compuestas son flexibles y tienden a manifestar resistencia a fatiga debido a la flexión, sobrepasando además a las películas frágiles de ITO/PET [54-55]. La película C3 posee mejores propiedades eléctricas y estabilidad mecánica, aun así permanece el hecho de que todas las películas exhibieron daño con las flexiones, teniendo en cuenta el daño observado, es estimado que el grosor del sustrato focaliza la flexión en una zona reducida, llevando a la película al daño por cizallamiento (Figura 36, inciso (b)), añadiendo además que el grosor de la película es mayor que los reportes previos [11-12]. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, puede concluirse que es posible la reutilización de PET como sustrato, no obstante, un proceso de adelgazamiento adicional podría considerarse en próximos trabajos. En base a lo anterior, este trabajo demuestra potenciales oportunidades para la rápida y fácil obtención de dispositivos electrónicos flexibles, promoviendo la reutilización de desechos plásticos.

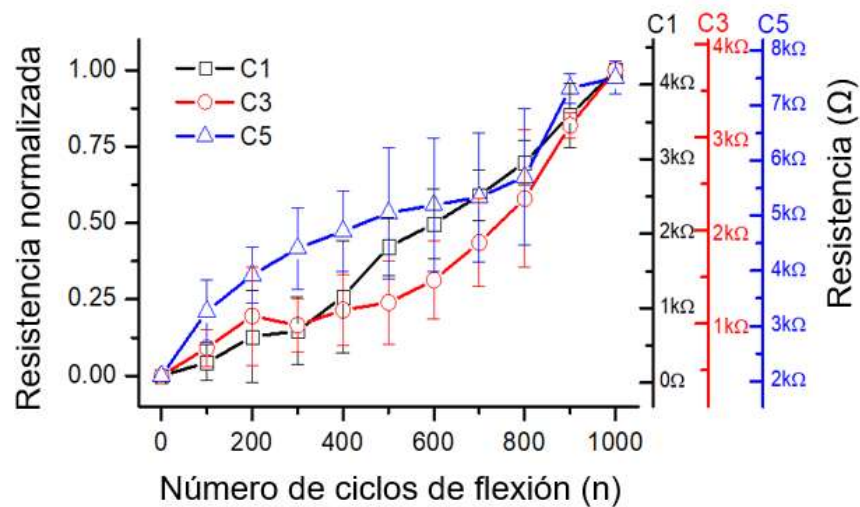


Figura 35. Comparativa de resistencia eléctrica de las diferentes películas en función del número de ciclos de doblado.

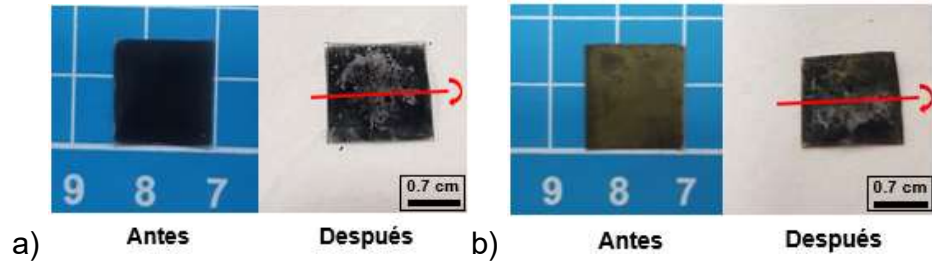


Figura 36. a) Película de RGO sin dañar y después de dos ciclos de flexión, b) Película C5 sin dañar y después de 1000 ciclos de flexión. Se indica el eje de flexión de las películas.

CAPÍTULO 5.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se preparó RGO mediante la reducción de GO en agua con hidrato de hidracina.

Se confirmó la obtención del RGO mediante la pérdida de grupos funcionales, que se reflejó en la pérdida del carácter hidrofílico y en la recuperación del espacio entre capas similar al grafito.

El RGO obtenido consistió en hojuelas delgadas, aglomeradas y arrugadas, formando un material desordenado a un número de capas que encaja en la mayoría de los métodos de obtención reportados.

Las caracterizaciones del RGO indicaron que la reducción de GO con hidrato de hidracina resultó en la formación de carbonos conjugados, producto de la recuperación de los orbitales π , los cuales interactúan entre sí creando la aglomeración del material y le imparten conductividad eléctrica.

La película de RGO/PEDOT:PPS exhibió comportamiento electroquímico reversible, no obstante, su baja respuesta de corriente permitió determinar que procesos resistivos acontecían en esta, por lo cual un proceso de electropolimerización para recubrimiento no es posible de efectuar sin comprometer la integridad del electrodo.

Se reportan por primera ocasión electrodos compuestos de RGO/P3HT, aplicando metodologías modificadas para la fácil aplicación de los materiales conductores en soluciones base agua y solventes orgánicos no halogenados,

requiriendo solamente tratamiento térmico ligero, permitiendo así el uso de un sustrato flexible.

El tratamiento térmico ligero de los materiales conductores es relevante para satisfacer la posible viabilidad comercial. La baja solubilidad del RGO fue resuelta mediante la adición de un surfactante biodegradable común.

Películas compuestas con 3 diferentes concentraciones de P3HT fueron fabricadas y caracterizadas mediante pruebas electromecánicas, la resistencia eléctrica de cada película compuesta incrementa en función del número de ciclos de flexión, una película más delgada (C1) permite a una menor resistencia eléctrica, no obstante, una mejor estabilidad mecánica puede lograrse para una concentración intermedia de P3HT añadido (C3). Mayor cantidad añadida de P3HT conlleva a una película más gruesa, incrementando la resistencia eléctrica y llevando a tener una película más quebradiza.

Las películas compuestas se adhieren a sustratos de PET reciclado, las resistencias iniciales varían desde pocas décimas de Ω a pocos $k\Omega$. Después de flexionar los electrodos compuestos, se da una degradación en la resistencia eléctrica, independientemente de la concentración de P3HT utilizada (valores normalizados). La evolución de los valores de resistencia puede estar relacionada al daño en la estructura del compósito o a la pérdida de adhesión al sustrato. El daño mecánico debido al grosor del sustrato puede ser evaluado en trabajo futuro.

Este trabajo de tesis abre las posibilidades para la fácil fabricación de circuitos electrónicos flexibles y dispositivos relacionados, demostrando la posibilidad de incorporar PET reciclado de una fuente común y cada vez más problemática como lo son las botellas de bebidas de un solo uso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Flexible electronics could transform the way we make and use electronic devices. <https://news.psu.edu/story/272086/2013/04/08/research/flexible-electronics-could-transform-way-we-make-and-use-electronic> (accesado el 16 de agosto del 2018).
- [2] Nuevos materiales para electrónica flexible. <http://www.conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/materiales/13916-nuevos-materiales-para-electronica-flexible> (accesado el 16 de agosto del 2018).
- [3] Sector electrónico en México http://mim.promexico.gob.mx/swb/mim/Perfil_del_sector_electronico/_lang/es (accesado el 16 de agosto del 2018).
- [4] Yang Z., Shi X., Yuan J., Pu H., Liu Y. Preparation of poly(3-hexylthiophene)/graphene nanocomposite via in situ reduction of modified graphite oxide sheets. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257, 138-142.
- [5] Chunder A., Liu J., Zhai L. Reduced Graphene Oxide/Poly-(3-hexylthiophene) Supramolecular Composites. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 380-384.
- [6] Chin Y. M., Lin Y. J. Effects of H₂O₂ treatment on the optoelectronic property of poly(3-hexylthiophene) doped with the reduced graphene oxide sheets/Si-nanowire arrays/n-type Si diodes. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 145, 232-236.
- [7] Du Y., Cai K. F., Shen, S. Z., Casey P. S. Preparation and characterization of graphene nanosheets/poly(3-hexylthiophene) thermoelectric composite materials. *Synth. Met.* **2012**, 162, 2102-2106.
- [8] Tiwari S., Singh A. K., Balasubramanian S. K., Takashima W., Prakash, R. Poly-3-Hexylthiophene (P3HT)/Graphene Nanocomposite Field-Effect-Transistor as Ammonia Detector. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, 16, 9634-9641.
- [9] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon.* **2007**, 20, 1558-1565.
- [10] Esmaeili A., Entezari M. H. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 432, 19-25.

- [11] Chang H., Wang G., Yang A. Tao X., Liu X., Shen Y., Zheng Z. A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution-Processible Graphene Composite Electrode. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2893–2902.
- [12] Lima F., Matos C., Gonçalves L., Salvatierra R., Cava C., Zarbin A., Roman L. Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application. *J Phys D Appl Phys.* **2016**, 49, 1-9.
- [13] Endrődi B., Samu G. F., Azam M. A., Janáky C., Visy C. Electrochemical synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)/single-walled carbon nanotube array hybrid materials. *J. Solid State Chem.* **2016**, 20, 3179-3187.
- [14] Zhong M., Zhang F., Yu Y., Zhang J., Shen W., Guo S. Flexible micro-supercapacitors assembled via chemically reduced graphene oxide films assisted by laser printer. *Nanotechnology.* **2018**, 29.
- [15] Wang X., Wan F., Zhang L., Zhao Z., Niu Z., Chen J. Large-Area Reduced Graphene Oxide Composite Films for Flexible Asymmetric Sandwich and Microsized Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1-9.
- [16] Li T., Pickel A., Yao Y., Chen Y., Zeng Y., Lacey S., Li Y., Wang Y., Dai J., Wang Y., Yang B., Fuhrer M., Marconnet A., Dames C., Drew D., Hu L. Thermoelectric properties and performance of flexible reduced graphene oxide films up to 3,000 K. *Nat. Energy.* **2018**, 3, 148-156.
- [17] Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R. S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon.* **2011**, 49, 3019-3023.
- [18] Paulchamy B., Arthi G., Lignesh B. D. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol.* **2015**, 6, 1-4.
- [19] Lee X. J., Hiew B. Y. Z., Lai K. C., Lee L. Y., Gan S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* **2019**, 98, 163-180.
- [20] Castro A., Sepúlveda S., De La Cruz W., Cruz R. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías.* **2011**, 14, 34-42.
- [21] Lee Y., Ahn J. H. Graphene based transparent conductive films. *Nano.* **2013**, 8, 1-16.
- [22] Wong, W.; Salleo, A. *Flexible Electronics Materials and Applications*, 1^a. Ed.; Springer: New York, 2009; pp 1-3.
- [23] Plastic in the ocean: the facts, effects and new EU rules <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181005STO15110>

[/plastic-in-the-ocean-the-facts-effects-and-new-eu-rules](#) (accesado el 10 de enero del 2019).

[24] Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Commun.* **2019**, 5, 1-11.

[25] Improving Plastics Management: Trends, policy responses, and the role of international co-operation and trade OECD environment policy paper no. 12 <https://www.oecd.org/environment/waste/policy-highlights-improving-plastics-management.pdf> (accesado el 10 de enero del 2019).

[26] Yesilata B., Isiker Y. Turgut P. Thermal insulation enhancement in concretes by adding waste PET and rubber pieces. *Constr Build Mater.* **2009**, 5, 1878-1882.

[27] Choudhary R., Kumar A., Murkute K. Properties of Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Modified Asphalt Mixes: Dependence on PET Size, PET Content, and Mixing Process. *Period Polytech-Civ.* **2018**, 62, 1-9.

[28] Rusen E., Mocanu A., Fiat D., Dumitrescu A. M., Stanescu P. O., Diacon A. Straightforward Manufacturing of Polyurethane Adhesives and Foams from Post-consumer Poly(ethylene terephthalate) (PET) Bottles. *Mater. Plast.* **2015**, 52, 209-213.

[29] Çit İ., Sınağ A., Yumak T., Uçar S., Mısırlıoğlu Z., Canel M. Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polym Bull.* **2010**, 64, 817-834.

[30] Di S., Valla J. A., Parnas R. S., Bollas G. M. Conversion of Polyethylene Terephthalate Based Waste Carpet to Benzene-Rich Oils through Thermal, Catalytic, and Catalytic Steam Pyrolysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 2852-2860.

[31] Pourjafari, D. Synthesis of zinc oxide nanorods via conductive polymeric template and its potential application in hybrid solar cells. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León, Julio de 2014.

[32] Merck Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 1.3 wt % <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=es®ion=MX> (accesado el 10 de enero del 2019).

[33] Tarmidzi F. M., Sasongko S. B. Highly Conductive PEDOT: PSS Flexible Film with Secondary Doping and Spray Pyrolysis Method. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2018**, 13, 10234-10239.

[34] Electropolymerization <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/electropolymerization> (accesado el 10 de enero del 2019).

[35] Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, 1a. Ed.; Elsevier: Massachusetts, 2011; pp 1-40.

- [36] Universidad Politécnica de Cartagena. https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf (accesado el 15 de septiembre del 2019).
- [37] Zhou W.; Wang Z. L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, 1a. Ed.; Springer Science+Business Media: New York, 2006; pp 1-39.
- [38] Atkins P. W.; Jones L. L. *Principios de Química*, 3ª. Ed.; Editorial Médica Panamericana: Buenos Aires, 2006; pp 196-197.
- [39] Gauglitz G.; Vo-Dinh T. *Handbook of Spectroscopy*, 1a. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 43-44.
- [40] Estrella J. Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Julio de 2016.
- [41] Andrijanto E., Shoelarta S., Subiyanto G., Rifki S. Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent. *AIP Conf Proc.* **2016**, 1725, 1-4.
- [42] Chen P, Li H., Song., Weng X., He D., Zhao Y. Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. *Results in Physics.* **2017**, 7, 2281-2288.
- [43] Ciszewski M., Mianowski A., Szatkowski P., Nawrat G., Adamek J. Reduced graphene oxide–bismuth oxide composite as electrode material for supercapacitors. *Ionics.* **2014**, 21, 557-563.
- [44] Miyoshi Y., Fukazawa Y., Amasaka Y., Reckmann R., Yokoi T., Ishida K., Kawahara K., Ago H., Maki H. High-speed and on-chip graphene blackbody emitters for optical communications by remote heat transfer. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1-9.
- [45] Matthews, R. P., Welton T., Hunt P. A. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 3238-3253.
- [46] Binder Free Hierarchical Mesoporous Carbon Foam for High Performance Lithium Ion Battery. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-01638-y> (accesado el 16 de abril del 2018).
- [47] Ghann W., Kang H., Uddin J., Chowdhury F., Khondaker S., Moniruzzaman M., Kabir M., Rahman M. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemEngineering.* **2019**, 3, 1-13.
-

- [48] Lin Z., Ye X., Han J., Chen Q., Fan P., Zhang H., Xie D., Zhu H., Zhong M. Precise Control of the Number of Layers of Graphene by Picosecond Laser Thinning. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 1-7.
- [49] Ozkan B., Soganci T., Turhan H., Ak M. Investigation of rGO and chitosan effects on optical and electrical properties of the conductive polymers for advanced applications. *Electrochim. Acta.* **2019**, 95, 1044-1051.
- [50] Zhou Z., Zhang H., Zhou Y., Qiao H., Gurung A., Naderi R., Elbohy H., Smirnova A. L., Lu H., Chen S., Qiao Q. Binder Free Hierarchical Mesoporous Carbon Foam for High Performance Lithium Ion Battery. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 1-9.
- [51] Matsumoto M., Saito Y., Chiyong P., Fukushima T., Aida T. Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine 'single-layer' graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 730-736.
- [52] Duraia E-S. M., Fahami A., Beall G. Modifications of Graphite and Multiwall Carbon Nanotubes in the Presence of Urea. *J. Electron. Mater.* **2017**, 47, 1176-1182.
- [53] Printz A. D., Lipomi D. J. Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics. *Appl. Phys. Rev.* **2016**, 3, 1-17.
- [54] Jeong H. J., Jeong H. D., Kim H. Y., Kim J. S., Jeong S. Y., Han J. T., Lee G. W. Flexible Field Emission from Thermally Welded Chemically Doped Graphene Thin Films. *Small.* **2012**, 8, 272-280.
- [55] Saran N., Parikh K., Suh D. S., Muñoz E., Kolla H., Manohar S. K. Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4462-4463.
-

APÉNDICES

APÉNDICE A. CÁLCULO DE D Y EL NÚMERO DE CAPAS DEL RGO SINTETIZADO Y UTILIZADO

El valor de distancia interplanar se calcula con la ecuación 3, se demuestran los valores calculados para el GO y el RGO sintetizados:

- **GO (001)**

$$d = (1.5418 \text{ \AA})/2\sin(10.4^\circ/2)$$

$$d = 8.67 \text{ \AA}$$

- **RGO (002)**

$$d = (1.5418 \text{ \AA})/2\sin(24.5110453^\circ/2)$$

$$d = 3.63 \text{ \AA}$$

El cálculo es efectuado determinando primero el tamaño de cristalito (Ecuación 14), este valor es posteriormente reemplazado en la ecuación 15 y dividido por el valor de distancia interplanar del plano de difracción principal del RGO calculado previamente para determinar el número de capas. Nótese que d en la ecuación 14 representa la anchura a media altura, esta fue determinada mediante software y convertida a radianes para reemplazarse en dicha ecuación.

$$\text{Tamaño de cristalito} = \frac{(0.94)(\lambda)}{d\cos\theta} \text{ (Ecuación 14)}$$

$$\text{Tamaño de cristalito} = \frac{(0.94)(1.5418\text{\AA})}{0.063481873 \cos\left(\frac{24.5110453}{2}\right)}$$

$$\text{Tamaño de cristalito} = \mathbf{23.36 \text{ \AA}}$$

$$\# \text{ capas} = \frac{\text{Tamaño de cristalito}}{d_{002}} \text{ (Ecuación 15)}$$

$$\# \text{ capas} = \frac{23.36 \text{ \AA}}{3.63 \text{ \AA}} = 6.4 \text{ capas}$$

APÉNDICE B. MEDICIONES DE GROSOR DE PELÍCULA MEDIANTE FESEM DE LAS PELÍCULAS C1, C3 Y C5.

Tabla 4. Medidas de grosor de las películas compuestas (se añaden ampliaciones como insertos).

Película	Medidas de grosor de película
C1	

Tabla 4. (Continúa)

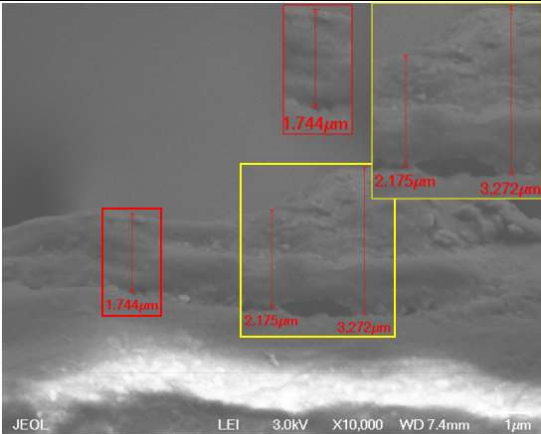
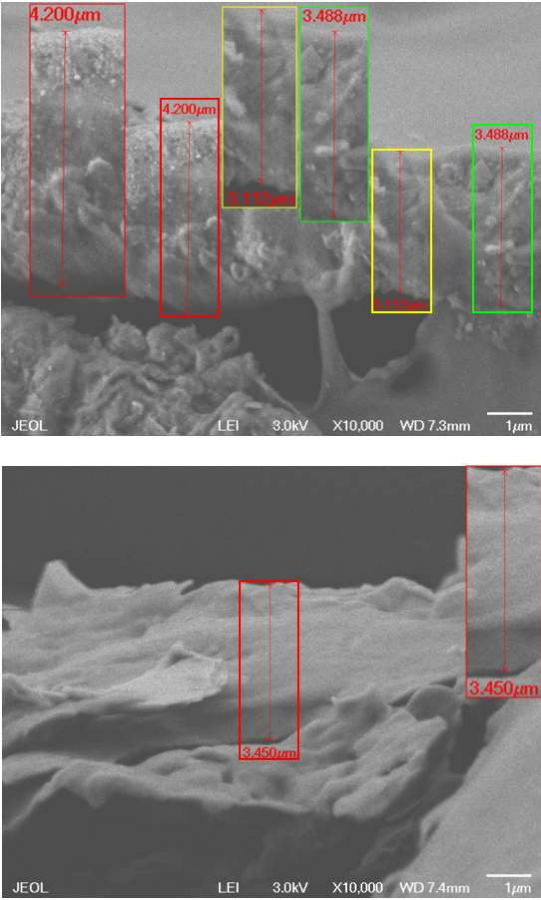
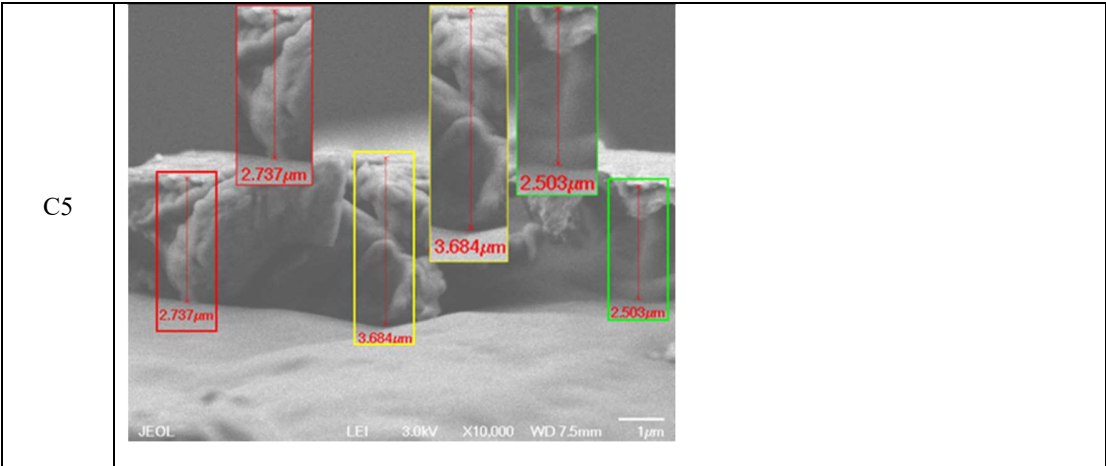
C3	 <p>JEOL LEI 3.0kV X10,000 WD 7.4mm 1μm</p>
C5	 <p>JEOL LEI 3.0kV X10,000 WD 7.3mm 1μm</p> <p>JEOL LEI 3.0kV X10,000 WD 7.4mm 1μm</p>

Tabla 4. (Continúa)



RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Brandon Alberto Cruz Escobar

Candidato para el Grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS DE UNA PELÍCULA DE CONDUCTORA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y POLI-3-HEXILTIOFENO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN ELECTRÓNICA FLEXIBLE.

Edad: 23

Campo de Estudio: Materiales Funcionales

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 7 de Agosto de 1996, hijo de Petra Escobar Flores y Jaime Alberto Cruz Q.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial.

Experiencia Profesional: Analista de Calidad en Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V.