

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



**Síntesis de Grafeno usando agentes naturales aplicadas a
celdas solares sensibilizadas en colorante**

Carolina Andrea Manquian Villalobos

Profesor Guía

Pratap Singh, Dinesh

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.**

Santiago - Chile

2017

© Carolina Andrea Manquian Villalobos, 2017

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

Síntesis de Grafeno usando agentes naturales aplicadas a celdas solares sensibilizadas en colorante

Carolina Andrea Manquian Villalobos

Este trabajo de titulación fue elaborado bajo la tutela y guía del profesor titular Dr. Dinesh Pratap Singh y ha sido aprobado por la siguiente comisión calificadora.

Dr. Daniel Serafini _____

Dr. Felipe Herrera _____

Dr. Raúl Cordero _____

Dr. Daniel Serafini

Jefe de Carrera

Resumen

Se realizó la síntesis de óxido de grafeno y se redujo usando como agente reductor extracto de ajo calentado y extracto de ajo en etanol a temperatura ambiente. El material obtenido se caracterizó por medio de microscopía de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica (AFM) y análisis termogravimétrico (TGA). Se obtuvo que la reducción del óxido de grafeno con extracto de ajo calentado, poseía menos defectos de lo que se obtiene en la reducción del óxido de grafeno con extracto de ajo en etanol, principalmente por las componentes que posee el ajo calentado y el ajo en etanol. Se utilizó el material sintetizado como contra electrodo, en la construcción de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), obteniendo una eficiencia del 0.27% y 0.03% para la muestra reducida con extracto de ajo calentado y para la muestra reducida con extracto de ajo en etanol respectivamente.

Palabras claves: Óxido de grafeno, reducción de óxido de grafeno, método químico, extracto de ajo, DSSC.

“No importa lo lento que vayas mientras no pares.” - Confucio.

Agradecimientos

Agradezco a mi director de tesis, Singh Dinesh, por guiarme y acompañarme en la investigación de los temas contenidos en esta tesis, pero, principalmente, por su apoyo, paciencia y buena predisposición constante en estos años de trabajo compartido, no solo conmigo, sino con todo el grupo de trabajo.

Agradezco a mi familia, por el apoyo incondicional, por la paciencia, por toda su ayuda y comprensión, sobre todo por su fé ciega puesta en mi. A Esteban por tu apoyo incondicional, por tu compañía y ánimo a seguir adelante. Este trabajo es dedicado a ustedes que creyeron en mi y en mis capacidades.

A Loreto Troncoso, gracias por toda la ayuda brindada, por ser una guía en el laboratorio, por tu amabilidad y por sobre todo tu disposición de enseñar.

Agradezco al equipo de Nanosíntesis, su ayuda, su apoyo y ánimo fue parte importante para finalizar esta tesis, gracias Ariel, Carlos y grupo MOF, Javier e Ignacio, por las charlas y risas compartidas en las mañanas.

Tabla de contenidos

Introducción	1
0.1 Propósito del Trabajo	1
0.2 Objetivos	3
0.2.1 Objetivo General	3
0.2.2 Objetivos Secundarios	3
1 Nanomateriales	4
1.1 Nanomateriales	4
1.2 El Carbono	9
2 Grafeno y síntesis	11
2.1 Grafeno	11
2.2 Síntesis de Grafeno	12
2.2.1 Enfoque Top Down	12
2.2.2 Enfoque Bottom up	13
2.3 Óxido de Grafeno	15
2.3.1 Síntesis del Óxido de Grafeno	15
2.3.2 Estructura	17
2.4 Reducción Óxido de Grafeno	18
2.4.1 Reducción Termal	18
2.4.2 Reducción Química	19

2.5	Síntesis Verde	20
2.5.1	Extracto de Ajo	21
3	Aplicación como DSSC	25
3.1	Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante	25
3.1.1	Eficiencia	30
4	Método Experimental	31
4.1	Materiales e instrumentos	31
4.1.1	Materiales utilizados en la Síntesis	31
4.1.2	Instrumentos Utilizados en la síntesis	32
4.1.3	Materiales utilizados en las Celdas	32
4.1.4	Instrumentos utilizados en las Celdas	33
4.2	Síntesis de óxido de grafeno	33
4.3	Reducción del óxido de grafeno	34
4.3.1	Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado	34
4.3.2	Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol	35
4.4	Preparación de DSSC	36
4.4.1	Fotoánodo	36
4.4.2	Contra Electrodo	37
4.4.3	DSSC	38
4.5	Instrumento de Medición	39
5	Resultados y Discusión	41
5.1	Imágenes Ópticas	46
5.2	Microscopía de barrido SEM	49
5.3	Difracción de Rayos X	51
5.4	Espectroscopía Raman y AFM	53
5.5	AFM	56

5.6	TGA	58
5.7	Eficiencia de DSSC	60
	Conclusión	65
	Referencias Bibliograficas	67
	Anexo	79
5.8	Anexo A	79
5.8.1	Síntesis de Nanoparticulas de Dióxido de Titanio	79
5.8.2	Colorante	80
5.9	Anexo B	80

Índice de tablas

2.1	Algunas de las propiedades del grafeno	11
2.2	Diferentes agentes reductores verdes para reducir GO	20
3.1	Generaciones de Celdas Solares	26
5.1	Resultados obtenidos de la medición de las DSSC	62
5.2	Comparación de resultados de DSSC	63

Índice de ilustraciones

1.1	Tipos de Nanomateriales	5
1.2	Relación Área Superficial y Volumen	6
1.3	Densidad de Estados de los Nanomateriales.	7
1.4	Ejemplos en la naturaleza	8
1.5	Formas alotrópicas del carbono	10
2.1	Síntesis del óxido de grafeno	15
2.2	Modelos de estructuras propuestas para el GO	17
2.3	Ajo	22
2.4	Compuestos presentes en diferentes preparaciones del ajo	24
3.1	DSSC	27
3.2	Curva I V	30
4.1	Óxido de grafeno	34
4.2	Extracto de ajo calentado a 45°C	35
4.3	Extracto de ajo en etanol	35
4.4	Preparación del fotoanodo	36
4.5	Preparación del Fotoánodo	37
4.6	Preparación del contra electrodo	37
4.7	Dispositivo DSSC	39

4.8	Diseño del montaje para medir una DSSC	39
5.1	rGO con Extractos Viejos	42
5.2	rGO con Extractos Nuevos	43
5.3	Diferentes experimentos obtenidos de la reducción del GO con extracto de Ajo calentado	44
5.4	Reducción del óxido de grafeno usando extracto de ajo calentado	46
5.5	Reducción del óxido de grafeno usando extracto de ajo en etanol	47
5.6	Muestra 1 liofilizada	48
5.7	Muestra 2 liofilizada	48
5.8	Imágenes SEM para la muestra 1	49
5.9	Imágenes SEM para la muestra 2	50
5.10	Difracción de Rayos x de la muestra 1 liofilizada	51
5.11	Difracción de Rayos x de la muestra 2 liofilizada	52
5.12	Espectroscopía Raman de la muestra 1 liofilizada	54
5.13	Espectroscopía Raman de la muestra 2 liofilizada	54
5.14	AFM de la muestra 1	57
5.15	AFM de la muestra 2	58
5.16	TGA de la muestra 1 y la muestra 2	59
5.17	Curva J-V para la muestra 1	61
5.18	Curva J-V para la muestra 2	61
5.19	Nanopartículas de TiO_2	80
5.20	Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 1	81
5.21	Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 2	82
5.22	Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 3	83

Introducción

0.1 Propósito del Trabajo

El grafeno es un nanomaterial 2D que ha llamado bastante la atención de la comunidad científica debido a las excepcionales propiedades eléctricas, ópticas y térmicas que posee. Existen diferentes formas de síntesis para obtener grafeno; una de las más usadas es mediante la reducción del óxido de grafeno. En primera instancia la síntesis de óxido de grafeno se realiza usando una fuerte concentración de ácido y un fuerte oxidante. El segundo paso es la reducción de éste usando un agente reductor. El uso de agentes reductores es un gran inconveniente, ya que para obtener un material con buenas propiedades, se requiere el uso de agentes reductores que son tóxicos y un tanto explosivos. Es por ello que la comunidad científica ha buscado nuevos agentes reductores que sean de bajo costo y principalmente amigable con el medio ambiente.

La síntesis verde es una gran alternativa al enfoque ecológico de la síntesis de materiales a nanoescala, el cual utiliza extractos de plantas, microbios, especias y bacterias, entre otros. Como agente reductor, los extractos de plantas son una alternativa atractiva a los agentes reductores tóxicos, ya que estos son de fácil disposición, comparativamente baratos y no dañan el medio ambiente.

El propósito de este trabajo de tesis es proponer un nuevo agente reductor para la reducción del óxido de grafeno. Para ello, se sintetizó óxido de grafeno mediante el método modificado de Hummer, para luego reducirlo químicamente usando extractos naturales, los cuales son de bajo costo y amigable con el medio ambiente. El material obtenido se caracterizó y se realizó la construcción de celdas solares del tipo sensibilizadas por colorantes utilizando el óxido de grafeno reducido sintetizado como contra electrodo.

0.2 Objetivos

0.2.1 Objetivo General

- Sintetizar grafeno mediante el método químico usando un reductor natural y construir celdas solares sensibilizadas en colorante (DSSC).

0.2.2 Objetivos Secundarios

- Sintetizar óxido de grafeno (GO) mediante el método Hummers modificado.
- Sintetizar óxido reducido de grafeno (rGO) por métodos de reducción química usando como reductor extracto natural anteriormente usado.
- Sintetizar óxido reducido de grafeno por métodos de reducción química usando un nuevo y diferente extracto natural como reductor.
- Optimizar los parámetros efectivos para la producción de Oxido reducido de grafeno.
- Caracterización de los materiales sintetizados mediante DRX, SEM, espectroscopia Raman, AFM y TGA.
- Construcción de Celdas Solares sensibilizadas por colorante.
- Medir desempeño de las celdas solares fabricadas.

Capítulo 1

Nanomateriales

1.1 Nanomateriales

La primera persona en que identificó y discutió la escala nanométrica fué Richard Feynman, que en 1959, en su charla *There is plenty of room at the bottom* (Feynman, 1992), predijo que “un día puede ser posible ensamblar estructuras átomo por átomo o escribir las palabras *Encyclopaedia Britannica* sobre la cabeza de un alfiler”. Sin embargo, fue Norio Taniguchi de la Universidad de Tokyo quien declaró la definición original de nanotecnología en 1974 (Taniguchi, 1974). Norio describió como “el proceso de separación, consolidación, y deformación de la materia por un átomo o una molécula”. Actualmente Nanotecnología puede definirse ampliamente como “la modificación, uso, conocimiento y el desarrollo de nanomateriales, nanoherramientas, nanomáquinas y nanosistemas para resolver problemas o realizar una acción específica”.

La palabra *nano* es un sufijo del Sistema Internacional de medida y significa una billonésima 10^{-9} , por lo que un nanomaterial es cuando al menos una de sus dimensiones están en la escala nanométrica, entre $1 - 100nm$ (IUPAC,

2014). Los nanomateriales se pueden caracterizar dependiendo del número de dimensiones que en escala nanométrica posea, así cuando el material no tiene ninguna dimensión confinada, se les conoce como materiales 3-Dimensional (Bulk), este tipo de material no posee ninguna dimensión del orden nano, pero se compone de varias secciones de nanomateriales por ejemplo el grafito. Si se confina una dimensión, es decir una dimensión está en escala nanométrica, se obtiene un nanomaterial 2-Dimensional (Quantum Well), como es el caso del grafeno, films delgados, etc. Si son dos dimensiones las confinadas, se obtiene un material de 1-Dimensional (Quantum Wire,) como lo son los nanohilos, nanovarillas, nanotubos, nanotubos de carbono, etc. Finalmente al confinar las tres dimensiones, es decir 3 dimensiones se encuentran en escala nanométrica, se posee un nanomaterial de 0-Dimensional, como lo son las nanopartículas, Quantum dot, Carbon Quantum dots, etc, figura 1.1.

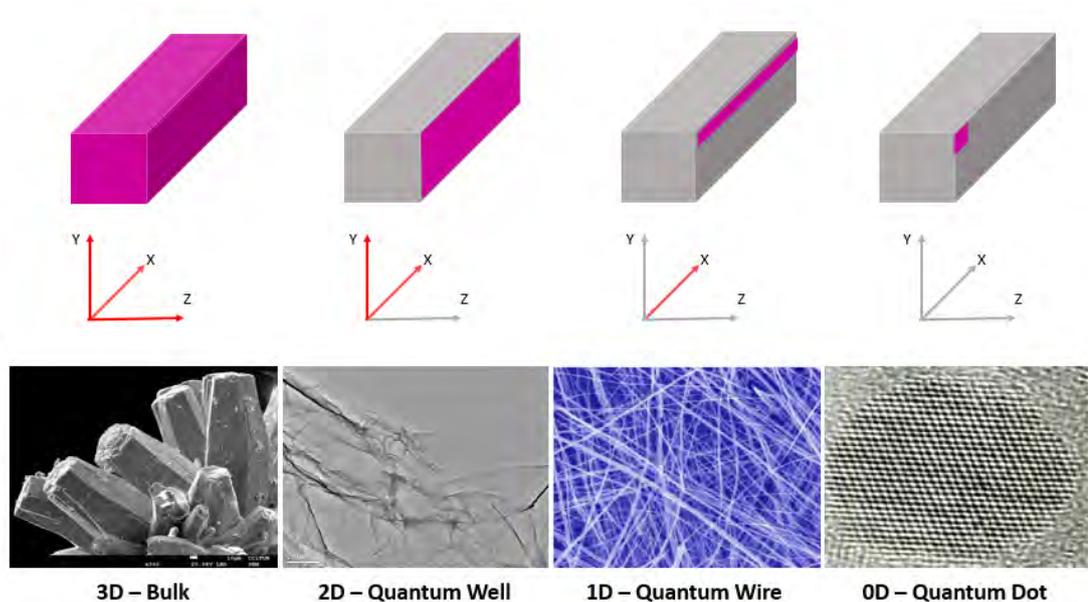


Figure 1.1: Ejemplos de tipos de nanomateriales.

Las propiedades de los materiales a escala nanométrica están fuerte-

mente correlacionado a el tamaño y forma de las partículas elementales o que lo componen. A escala nanométrica, los átomos y ensamblajes de estos átomos son dominados por efectos cuánticos. Así por ejemplo las propiedades de los materiales cambian a medida que su tamaño se aproxima a la nanoescala y se deben en medida a la gran superficie del material, que domina las contribuciones realizadas por el pequeño volumen del material. Como se muestra en la figura 1.2 para un mismo volumen, al disminuir el tamaño del material, el área superficial aumenta considerablemente.

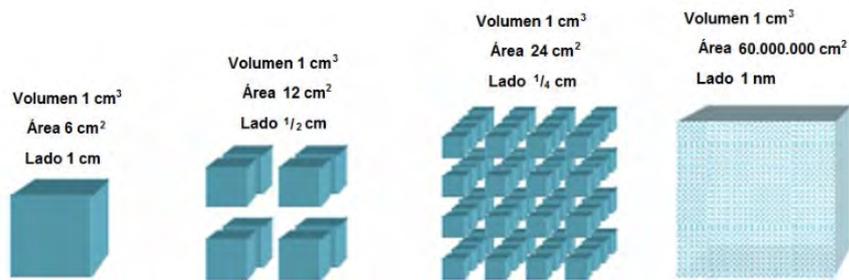


Figure 1.2: Relación Área Superficial y Volumen. Considere un cubo de un $1m$ de lado, cuyo volumen sería $1m^3$, y cuya área superficial de los seis lados sería $6m^2$. Si a este cubo se divide por la mitad horizontal y verticalmente, se generarían 8 cubos, cada uno con una dimension lateral de $0,5m$. En este caso los 8 cubos tendrán un área superficial de $12m^2$. Si se repite y se divide nuevamente se obtendrían 64 cubos que producirían una área superficial total de $24m^2$.

Debido a que los nanomateriales poseen mayor área superficial, el punto de fusión a escala nanométrica también se ve afectado, siendo menor para partículas de menor tamaño. A escala macrométrica el punto de fusión no depende del tamaño, de hecho, el cambio de tamaño del objeto tiene un efecto

muy pequeño sobre el porcentaje de átomos de la superficie.

Por otro lado, los nanomateriales al tener al menos una de sus dimensiones confinada, provoca que el movimiento de los electrones se encuentre obstaculizados al estar sometido a un confinamiento cuántico en esa dirección. En la figura 1.3 se muestra que la densidad de estado varía para cada tipo de nanomaterial. Como consecuencia, estos materiales manifiestan propiedades: ópticas, electrónicas y electromagnéticas, diferentes a partículas de mayor tamaño del mismo material. De esta manera, se produce confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, resonancia de plasmones superficiales en algunas partículas de metal y superparamagnetismo en materiales magnéticos.

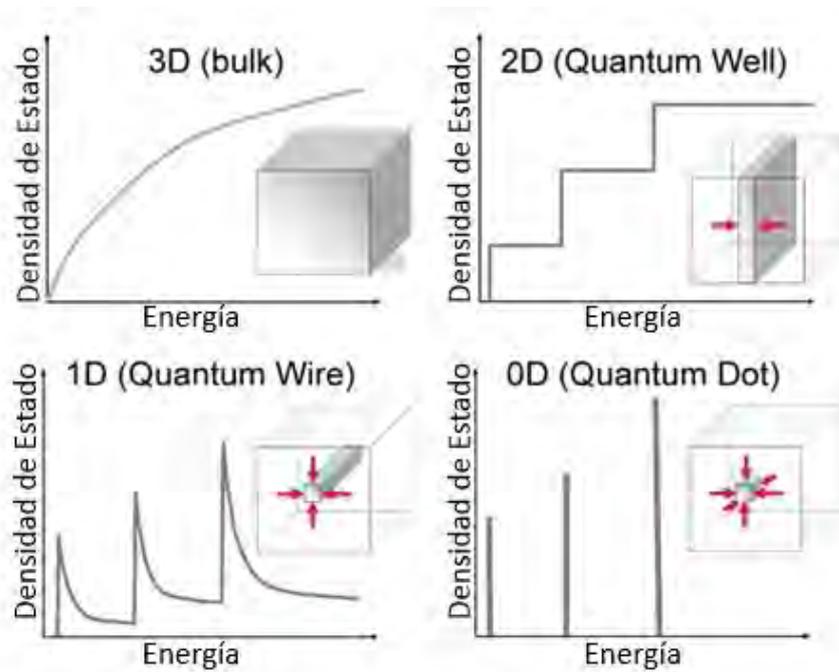


Figure 1.3: Densidad de Estados de los Nanomateriales.

Otras de las propiedades que se ven afectadas son las propiedades ópticas. Si bien el color del material es determinado por la longitud de onda de la luz

blanca que es absorbida por el material, esta puede depender del del tamaño y la naturaleza de la nanopartícula. Por ejemplo, La copa de Licurgo, la cual está hecha de vidrio con jaula de cobre, siglo IV, si la luz incide sobre ésta de frente se presenta en color verde figura 1.4 a), mientras que si la luz inside desde atrás, ésta presenta un color rojo figura 1.4 b), este cambio de luz se debe a las nanopartículas de oro, plata y cobre que se encuentra en el vidrio. Las alas mariposa Morpho Azul, el color de sus alas provienen de la dispersión de la luz que llega a la escamas de las alas que tienen tamaño nanométrico similar a la longitud de onda reflejada, figura 1.4 c). En el caso de las alas de el Ave Real es debido a que películas delgadas menor a $400nm$ producen colores iridiscentes cuando la luz blanca incide sobre estas, es decir los colores cambian cuando se mira el objeto de diferentes ángulos figura 1.4 d).

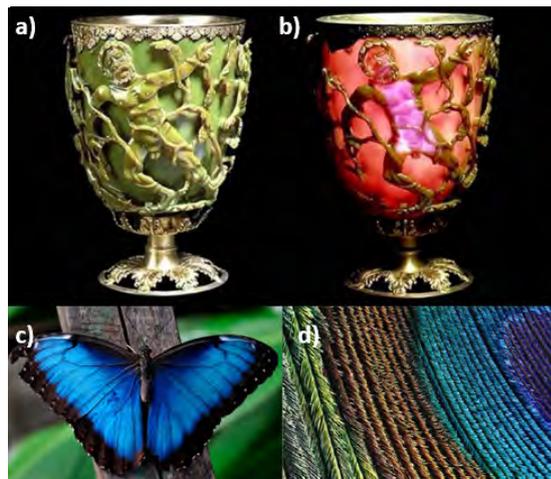


Figure 1.4: a) Copa Licurgo alumbrada de frente. b) Copa Licurgo alumbrada de atrás. c) Alas Mariposa Morpho Azul. d) Alas pavo real.

1.2 El Carbono

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza y constituye uno de los pilares básicos de la química orgánica. El carbono es uno de los materiales que se puede obtener en las 4 dimensiones de los nanomateriales, teniendo 5 diferentes formas alotrópicas siendo el **grafito** y el **diamante** los primeros en ser conocidos. En el grafito cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono en un plano compuesto de celdas hexagonales, y a la vez, estos planos están unidos por la fuerza de Van der Waals. El diamante por otra parte cada átomo se une a otros cuatro átomos de carbono, dando lugar a una estructura tridimensional rígida e isotrópica. En 1985, H. Kroto y compañía, descubrió los **fullerenos**, donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada como una esfera. En 1991, el japonés S. Iijima descubrió los **nanotubos de carbono**, estos se ordenan en una estructura de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas. En el año 2004, se pudo aislar una lámina de **grafeno** a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). El grafeno es considerado un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con estructura en forma de panal de abeja, figura 1.5.

La ventaja principal del grafeno por sobre los demás alotrópicos de carbono es su fácil preparación a grandes cantidades (por lo menos a escala de gramos). Por ejemplo, la preparación de fullerenos en pequeñas cantidades requiere el uso de electrodos de grafito que se someten a descargas con altos valores de corriente.

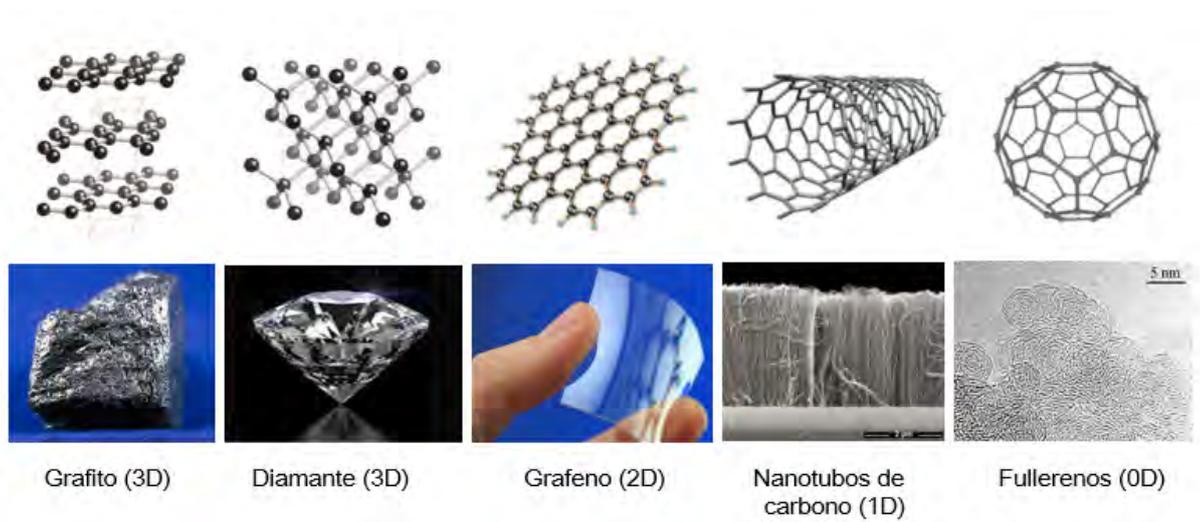


Figure 1.5: Formas alotrópicas del carbono.

El grafeno, ha tomado gran interés debido a su excepcionales propiedades eléctricas, ópticas y térmicas. Es un buen conductor eléctrico y de calor, posee una resistencia y dureza 200 veces superior al acero y posee una flexibilidad mecánica 10 veces superior al silicio.

Capítulo 2

Grafeno y síntesis

2.1 Grafeno

El término se propuso en 1986 para definir a cada una de las capas de grafito (Jecqudez and Mazieres, 1986) (Singh et al., 2011) y en el año 2004, los científicos K. Novoselov y A. Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno (Novoselov, 2004), siendo galardonados el año 2010 con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno. Algunas de las propiedades se mencionan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Algunas de las propiedades del grafeno.

Propiedades	Valor	Referencia
Módulo de Young	~ 1.100 GPa	(Lee et al., 2008)
Resistencia a la Fractura	125 GPa	(Lee et al., 2008)
Conductividad Térmica	~ 5.000 $Wm^{-1}K^{-1}$	(Balandin et al., 2008)
Movilidad eléctrica	200.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$	(Bolotin et al., 2008)
Area Superficial especifica	2.630 m^2g^{-1}	(Stoller et al., 2008)

El grafeno posee cero gap de banda en el punto de Dirac, donde la banda

de conducción (ocupada por los electrones libres) y la banda de Valencia (ocupada por los electrones valencia) ocupan el mismo punto. (Johnson et al., 2015). Esto hace que el material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor.

El grafeno no puede ser dispersado en agua, previniendo cualquier aplicación práctica que use revestimiento acuoso (Konios et al., 2014).

La estructura del grafeno puede depender de cuantas capas las componga, muchas de las ventajas de este material provienen de efectos cuánticos prominentes cuando está presente una sola capa atómica, y en menor grado cuando hay pocas capas. Una sola capa de grafeno es definida como una lámina de átomos de carbono, hexagonal de 2 dimensiones. Una bicapa o pocas capas de grafeno son de 2 y 3 hasta 10 láminas de grafeno (Geim and Novoselov, 2007).

2.2 Síntesis de Grafeno

Los métodos de síntesis se pueden clasificar mediante dos aproximaciones: de más grande a más pequeño (top down) y de más pequeño a más grande (bottom up).

2.2.1 Enfoque Top Down

Debido a que el grafito está compuesto por capas apiladas de láminas de grafeno unidos por la Fuerza de Van der Waals, este enfoque consiste en romper el apilado de estas capas para obtener una sola hoja de grafeno. El desafío es separar estas capas eficientemente de tal manera que las láminas no sean dañadas e impidiendo que éstas se aglomeren una vez exfoliadas. Ejemplos de métodos de síntesis top down son exfoliación electroquímica, exfoliación de compuestos de intercalación de grafito, micro exfoliación mecánica

y exfoliación del óxido de grafeno..

Micro exfoliación Mecánica de grafito

Descubierto y utilizado en 2004 por Novoselov y Greim (Geim and Novoselov, 2007) lograron obtener una hoja de grafeno sobre un sustrato, otorgándoles el premio nobel el 2010. El método consiste en la exfoliación reiterada del grafito usando cinta adhesiva para separar las capas de grafeno. Si bien se obtienen láminas de alta calidad, útiles para estudio fundamental (Park and Ruoff, 2009), como resultado del limitado procesamiento del grafito, el método resulta ser lento y requiere mucha mano de obra.

Exfoliación del Óxido de Grafeno

Históricamente el óxido de grafeno a sido sintetizado mediante la oxidación del grafito usando una fuerte concentración de ácido y un fuerte oxidante. El grafeno obtenido por este método, se obtiene usando un reductor de óxido de grafeno y el término usado es óxido reducido de grafeno (rGO, reduced Graphene Oxide) o grafeno funcionalizado debido a que no se ha logrado una reducción completa y contiene muchos defectos y grupos funcionales debido al proceso de oxidación. Este óxido reducido de grafeno se basa en la técnica de solución y por lo tanto es más adecuado para electrónica impresa y aplicaciones químicas. Éste método se utilizara para efectos de esta tesis y se abordará en el siguiente capítulo.

2.2.2 Enfoque Bottom up

Este enfoque consiste en la síntesis de grafeno mediante fuentes que contengan carbono. Se debe promover altos niveles de grafitización para producir un material de buena calidad, involucrando altas temperaturas. Ejemplos de

este enfoque son Deposición Química en fase vapor y crecimiento epitaxial.

Deposición química en fase vapor

Deposición química en fase vapor o CVD por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition. Este método implica el paso un gas que contenga carbono como metano, etano o propano, sobre un sustrato metálico, el cual se descompone a altas temperaturas y se convierte en grafeno sobre la superficie metálica catalítica. Este método ya era conocido en los años 70, donde los átomos de carbono eran depositados en un sustrato de níquel a alta temperatura y se precipitaba para formar grafeno de múltiples capas en la superficie durante el enfriamiento (Kairi et al., 2017), (Edwards and Coleman, 2013). Esta técnica proporciona grafeno a bajo costo que es apropiado para aplicaciones industriales.

Crecimiento epitaxial sobre Carburo de Silicio (SiC)

Este método consiste en calentar la superficie de SiC en vacío o en una atmósfera de argón, de tal modo que sólo los átomos de silicio dejan la superficie debido a la diferencia de las presiones de vapor de el silicio y el carbono. Los átomos de carbono que quedan forman grafeno epitaxial espontáneamente en la superficie. Este proceso se produce a altas temperaturas ($> 1000^{\circ}\text{C}$) y generalmente se realiza en condiciones de ultra alto vacío (Norimatsu and Kusunoki, 2014). Este fenómeno de grafitización sobre la superficie de SiC fue demostrado por Badami (Badami, 1965), quien estudio el grafito formado por la deposición del SiC calentado a 2180°C mediante difracción de rayos X. La principal dificultad de este método se debe principalmente al control de la morfología, de la difusivo en superficie, velocidad de deposición, temperatura, entre otros.

2.3 Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno.

2.3.1 Síntesis del Óxido de Grafeno

El GO se obtiene del grafito, se sintetiza mediante dos pasos: oxidación con agentes químicos en un medio ácido para obtener óxido de grafito, y la exfoliación del óxido de grafito, figura 2.1.



Figure 2.1: Proceso de síntesis del óxido de grafeno. El óxido de grafito tiene un ordenamiento en capas similar al del grafito. En el óxido de grafito, los átomos de carbono en el plano, están fuertemente decorados por grupos de oxígeno que no solo expanden la distancia entre capas sino que también lo hacen hidrofílico. Estas capas oxidadas al ser exfoliadas en agua bajo sonicación (Pei and Cheng, 2012) o agitación magnética hace que se separen, formando capas de óxido de grafeno que están apartadas unas de otras.

La oxidación del grafito utilizando agentes oxidantes ha sido estudiada desde

1859, cuando B.C. Brodie propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. En una de sus reacciones implicaba la adición de clorato potásico ($KClO_3$) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3). (B.C. Brodie, 1859). En 1898, Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) permitiendo obtener compuestos con una estequiometría diferente a la que había obtenido Brodie (Salze et al., 1898). En 1937, Hofmann sustituyó el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. En 1985, Hummers y Offeman, desarrollaron un método de oxidación alternativo que hoy en día es el más empleado para preparar óxido de grafeno. Este método hace reaccionar el grafito con una mezcla de permanganato potásico ($KMnO_4$), nitrato de sodio ($NaNO_3$) y H_2SO_4 concentrado (Hummers and Offeman, 1958). Los 4 métodos anteriormente mencionados tienen en común que emplean medios ácidos y agentes oxidantes fuertes. En la actualidad, los métodos de oxidación química del grafito presentan algunas variaciones con respecto a los originales, por ejemplo, el método de Hummer que es el más usado, al presentar variaciones se le suele nombrar como método de Hummer modificado. Durante la oxidación, las láminas de grafeno se funcionalizan con grupos hidroxil y epóxido sobre el plano basal (Dubin et al., 2010).

La exfoliación del óxido de grafito se puede realizar de tres formas para obtener GO: se puede tratar el óxido de grafito en un baño ultrasónico (Stankovich et al., 2007), usando un disolvente adecuado (Paredes et al., 2008) o mediante agitación mecánica durante un tiempo determinado (Jung et al., 2007). Estos métodos hacen que los grupos funcionales introducidos entre los planos, aumenten la distancia interlaminar, haciendo que disminuyan las fuerzas de Van der Waals entre capas. Es importante el tiempo de ultrasonido o de agitación mecánica empleado, debido a que la energía externa sobre las láminas de GO reduce su tamaño por la acumulación de tensiones (Botas et al., 2013) El óxido

de grafito, al igual que el grafeno es higroscópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua pueden intercalarse entre las laminas pudiendo aumentando la distancia entre ellas en función de la humedad de forma reversible (Park and Ruoff, 2009).

2.3.2 Estructura

La estructura del GO ha sido debatida por décadas de cómo están distribuidos de los grupos funcionales que contienen oxígeno. En la figura 2.2 se muestran los diferentes modelos propuestos para la estructura del óxido de grafito.

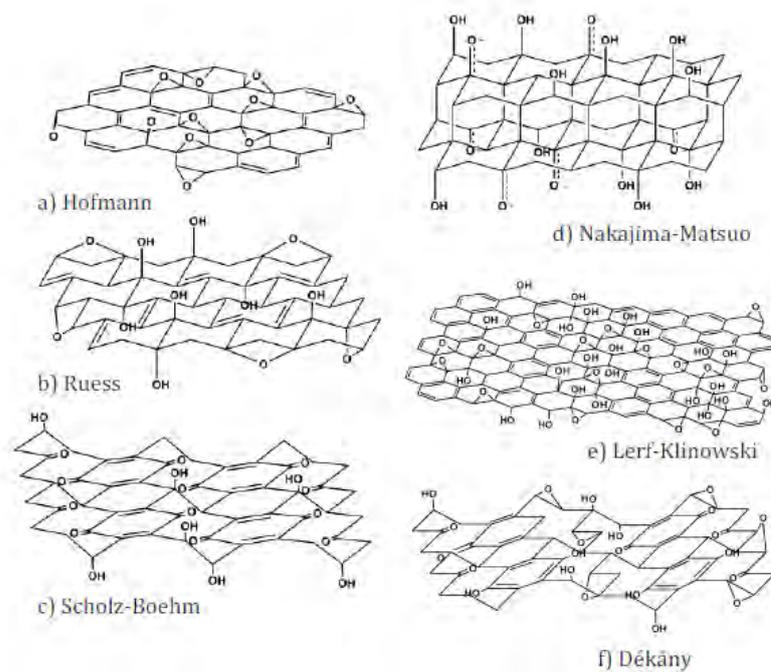


Figure 2.2: Modelos de estructuras propuestas para el GO (Gao, 2015b).

a) Hoffman-Holst, 1939. **b)** Ruess, 1946. **c)** Scholz-Boehm, 1969. **d)** Nakajima-Matsuo, 1994. **e)** Lerf-Klinowski, 1998. **f)** Dékány, 2006.

2.4 Reducción Óxido de Grafeno

Como se mencionó anteriormente, el término usado para el grafeno obtenido del GO, es el óxido reducido de grafeno (rGO). Este a diferencia del grafeno no está completamente reducido y posee muchos defectos, siendo en algunos casos, esenciales para algunas aplicaciones como en dispositivos electrónicos (Abdolhosseinzadeh et al., 2015). Las propiedades ópticas y eléctricas dependen de la distribución espacial de los grupos funcionales y los defectos estructurales (Singh et al., 2011). El rGO es un derivado del grafeno (Pei and Cheng, 2012), y se disuelve mejor en solventes polares que el grafeno, sin embargo ambos pueden ser coloidalmente estables en medios acuosos y orgánicos (Ayán-Varela et al., 2014).

A priori, la manera de distinguir el rGO de un GO es mediante la observación visual, ya que el GO tiende a ser de un color marrón-amarillo, mientras que el rGO tiende a ser negro. Otra distinción que tiene el rGO con respecto al GO es la precipitación del material, ya que el proceso de reducción tiene lugar a la eliminación de grupos funcionales, aumenta la hidrofobicidad del rGO. Estas consideraciones fueron utilizadas para la selección de la muestra para esta tesis.

Existen 2 principales enfoques para la reducción del óxido de grafeno:

2.4.1 Reducción Térmica

Se utiliza el tratamiento de calor ($> 1000^{\circ}\text{C}$) para remover los grupos funcionales en la superficie del óxido de grafeno, que puede estar sobre una superficie de un sustrato, en forma de polvo o como suspensión. El tratamiento térmico se puede realizar en atmósfera controlada como vacío, N_2 , He, Ar, H_2 , NH_3 , N_2H_4 , entre otros.

De manera alternativa, el rápido incremento de temperatura puede reducir y

exfoliar el óxido de grafito, haciendo que los grupos funcionales que contienen oxígeno unidos al plano de carbono se descompongan en gases, creando una gran presión entre las capas apiladas. La expansión térmica del óxido de grafito es una buena estrategia para producir grafeno, sin embargo este procedimiento se encuentra sólo para producir grafeno arrugado y de tamaño pequeño (Schniepp et al., 2006). Un efecto notable de la exfoliación térmica es el daño estructural a las láminas de grafeno causado por la liberación del dióxido de carbono (Prud et al., 2008).

Generalmente se utiliza un horno para el tratamiento térmico, sin embargo, se han explorado otras técnicas de reducción como calentamiento por microondas, fotoreducción por destello y calentamiento en suspensión o reducción solvotérmica (Roy-Mayhew and Aksay, 2014).

2.4.2 Reducción Química

Se emplea el uso de compuestos químicos para la reducción del óxido de grafeno, generalmente a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores con respecto al método anterior. La hidrazina y sus derivados son los compuestos químicos más utilizados para producir rGO de buena calidad, sin embargo, son muy tóxicos y altamente explosivos, por lo que se utilizan otros compuestos como los hidruros metálicos (hidruro sódico, borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y el hidruro de litio y aluminio) que han sido aceptados como reactivos reductores fuertes en química orgánica, sin embargo estos reaccionan de leve a muy fuertemente en agua, que es el principal solvente para la exfoliación y dispersión del GO (Pei and Cheng, 2012). El exceso de agentes reductores podría contaminar el resultado del material (Guo et al., 2009), es por ello que se han realizados estudios de una gran cantidad de compuestos que puedan reducir el GO (Gao, 2015a).

2.5 Síntesis Verde

La nanotecnología verde es una multidisciplina cuyo objetivo es la nanofabricación de manera responsable, eficiente y sostenible, con énfasis especial en el medio ambiente, la salud y seguridad (Kumar et al., 2015). Utiliza extractos de plantas, microbios, bacterias, fungi, enzimas y especias para la síntesis de nanopartículas. El enfoque ecológico se ocupa del desarrollo responsable y sostenible de la síntesis de materiales a nanoescala al reducir los riesgos para la salud humana y el medio ambiente mediante el diseño de productos y procesos.

Se ha estudiado la reducción de óxido de grafeno con agentes reductores naturales como se muestra en la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Diferentes agentes reductores verdes para reducir GO (Aunkor et al., 2016).

Agente Reductor de GO	Temperatura de Reducción	Tiempo de Reducción	Referencia
Polifenol de Te Verde	80 °C	8 h	(Liao et al., 2011)
Fitoextractos Acuicosos	TA ¹	5-8 h	(Thakur and Karak, 2012)
Extracto de Zanahoria	90 °C	1 h	(Vusa et al., 2014)
Raiz de Zanahoria	TA ¹	48 h	(Kuila et al., 2012)
Extracto de Canela	NA ²	45 min	(Suresh et al., 2015b)
Extracto de Clavo de Olor	100 °C	30 min	(Suresh et al., 2014)
Extracto de Curcuma	85 °C	2 h	(Hatamie et al., 2015)
Jugo de Uva	95 °C	1-3-6 h	(Upadhyay et al., 2015)
Extracto de Pulicaria	98 °C	24 h	(Khan et al., 2014)
Jugo de Granada	NA ²	12-18-24 h	(Tavakoli et al., 2015)
Extracto de rosas	95 °C	5 h	(Haghighi and Tabrizi, 2013)
Jugo de Espinaca	NA ²	30 min	(Suresh et al., 2015a)
Agua de Coco	100 °C	12-24-36 h	(B. Kartick, S. K. Srivastava, 2013)

1. T A: Temperatura Ambiente.

2. N A: No Amplica.

Se observa que las temperaturas de reducción no superan los 100 °C y que el tiempo de reducción puede variar de entre los 30 min a 40 horas.

James E. Hutchison dijo “A medida que la nanotecnología emerge de la fase de descubrimiento, los impactos negativos reales y/o percibidos necesitan ser abordados para que no se conviertan en barreras para el futuro desarrollo del campo” (Hutchison, 2008). En este sentido es crucial dar énfasis en el uso de la nanotecnología verde para reducir las implicaciones medio ambientales, a la salud y la seguridad en el uso de estas. Es por ello que para el desarrollo de esta tesis se propone la reducción del óxido de grafeno usando como agente extractos naturales.

2.5.1 Extracto de Ajo

El ajo, figura 2.3 a), además de su uso culinario, ha sido utilizado médicamente desde tiempos antiguos, formando parte de la medicina popular en muchas culturas; en India ha servido como loción antiséptica para lavado de heridas y úlceras, en África se usa para el tratamiento de disentería amebiana (Block, 1985). Durante el año 2000 el estudio del ajo, algunos de los estudios son: la normalización de los factores de riesgo cardiovascular, promover la normalización de los lípidos plasmáticos, frenar la peroxidación lipídica, estimular la actividad fibrinolítica, inhibir la agregación plaquetaria, atenuar los cambios morfo estructurales de la pared vascular relacionado con el envejecimiento o la lesión aterosclerótica de la misma, como reducir la tensión arterial, entre otras (Gómez and Sánchez-Muniz, 2000).

El nombre botánico es *Allium Sativum* (del celta *all* ardiente o caliente, mientras que *sativum* proviene del latín que significa cultivado). El ajo se compone principalmente de agua entre un 56 – 68% en peso, seguido de carbohidratos entre un 26 – 30%. Los componentes con propiedades nutracéuticas son los compuestos sulfurados entre 11 – 35mg/100g de ajo fresco. Otros componentes son la vitaminas (ácido ascórbico con 30mg/100g peso fresco y Vitamina E

1995). Un estudio realizado por (Cañizares et al., 2004) determinó que la alicina es mas estable en etanol que en acetona para cierto rango de temperatura, a temperaturas por debajo de los 10°C la alicina es más estable en acetona que en etanol, mientras que a temperaturas superiores a 16°C la alicina en acetona se descompone más rápidamente que en etanol.

La enzima Alinasa se inactiva mediante calor, siendo destruida en su totalidad a temperaturas mayores de 60°C (Krest et al., 2000) así el extracto de ajo tratado térmicamente contiene principalmente Aliina, figura 2.3 b). A temperaturas superiores a 100°C, se forman compuestos poli-sulfuros que contienen más de 5 átomos de azufre. Los efectos antioxidantes de aliina no son muy estable, de hecho estudios muestran una débil actividad antioxidante (Hirata and Matsushita, 1996).

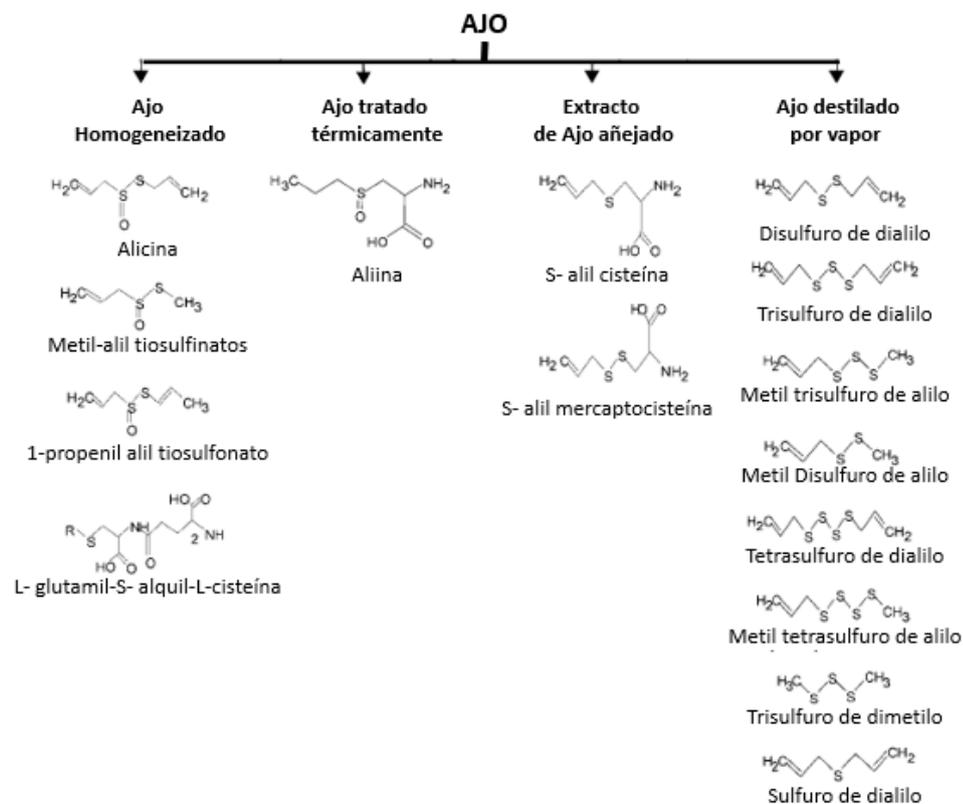


Figure 2.4: Compuestos presentes en diferentes preparaciones del ajo (Banerjee et al., 2003).

En el proceso de la síntesis verde, el ajo ya se ha utilizado para la síntesis verde de nanopartículas de plata (Rastogi and Arunachalam, 2011), (Ahamed et al., 2011), (Ikhsan et al., 2015), nanopartículas de Selenio (Anu et al., 2017) y nanopartículas de óxido de Zinc (Stan et al., 2016).

Capítulo 3

Aplicación como DSSC

Las aplicaciones del grafeno ha sido muy variada desde que se descubrió como: transistores de efecto de campo, dispositivos de memoria y fotovoltaicos (electrodos transparentes, aceptores de electrones, amortiguadores de luz) (Hogan et al., 2017), en plataforma de detección (Sensores FET, sensores electroquímicos, sensores de fluorescencia, matrices para espectroscopia de masa), dispositivos termoeléctricos, baterías (Guo et al., 2017), supercapacitores (Gao et al., 2017), producción y almacenamiento de hidrógeno entre muchos otros (Huang et al., 2011), (Bonaccorso et al., 2015), (Choi et al., 2010), (Tsang et al., 2017).

En esta tesis, se utilizará el material sintetizado como contra electrodo en celdas solares sensibilizadas por colorante.

3.1 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells) corresponde a la tercera generación de celdas solares, tabla 3.1 y presenta una alternativa atractiva de celdas fotovoltaicas de estado sólido debido a su alta eficiencia, bajo costo y fácil fabricación (Kavan et al., 2011).

El modelo fue propuesto y descubierto por Michael Grätzel en 1991 (O'Regan and Gratzel, 1991).

Tabla 3.1: Generaciones de Celdas Solares. Las DSSC también se conocen como Celdas Solar Graetzel.

Generación	Basados
Primera Generación	<ul style="list-style-type: none"> • Silicio cristalino (c-Si)
Segunda Generación	<ul style="list-style-type: none"> • Silicio Amorfo (a-Si) • Silicio policristalino (poly-Si) • telururo de cadmio • Aleaciones de cobre, indio, galio, diselenuro (CIGS)
Tercera Generación	<ul style="list-style-type: none"> • Celdas Solares de Nanocristales • Celdas fotoelectroquímicas (PEC) • Celdas Solares de Polímeros • Celdas Solares Sensibilizadas en Colorante (DSSC)
Cuarta Generación	<ul style="list-style-type: none"> • híbridos, cristales orgánicos dentro de una matriz polimérica

El modelo general es un dispositivo de unión líquida que tiene una estructura sandwich como se observa en figura 3.1 a). La celda está soportada mecánicamente por: un electrodo conductor transparentes (tales como polímeros conductores, ITO o FTO), al interior de la celda hay un material semiconductor (generalmente TiO_2) que está depositado sobre el electrodo. Unido al material semiconductor hay una monocapa de moléculas de colorante o sensibilizador y le sigue un electrolito con un mediador redox (generalmente I^-/I_3^-) unido al ánodo o contra electrodo.

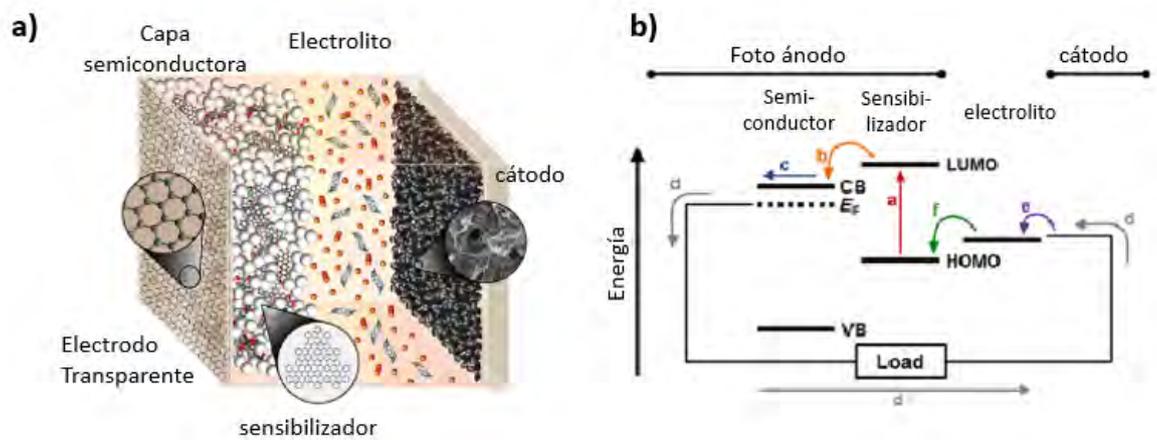
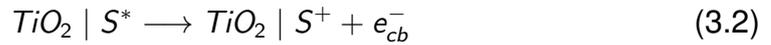


Figure 3.1: a) Esquema de una DSSC, b) Diagrama de Energía de una DSSC. Copyright 2013 Joseph Roy-Mayhew.

Como se observa en figura 3.1 b), el ciclo comienza cuando los fotones entran a la celda a través de los electrodos transparentes y pueden ser absorbidos en la superficie del TiO_2 . Los fotosensibilizadores se excitan desde el estado fundamental hasta el estado excitado (S^*) **a)**, ecuación (3.1). Los electrones excitados se inyectan en la banda de conducción del material semiconductor TiO_2 **b)** ecuación (3.2), resultando en la oxidación del fotosensibilizador (S^+). Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 se transportan entre las nanopartículas de TiO_2 con difusión hacia el contacto posterior **c)**. El electrón puede fluir hacia el cátodo a través de un circuito externo **d)**, donde es transferido al electrolito **e)**. El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones del mediador redox I^- que conduce a la regeneración del estado fundamental (S), ecuación (3.3), y el I^- se oxida al estado oxidado I_3^- , ecuación (3.4). Finalmente se completa el circuito cuando el mediador redox oxidado I_3^- se difunde hacia el contraelectrodo y luego se reduce a iones I^- , para regenerar

las moléculas del colorante **f**), ecuación (3.5).



En las últimas dos décadas se han realizados muchísimos trabajos para mejorar el desempeño de cada una de las partes de una DSSC, y desde el descubrimiento del grafeno (2014) se ha estudiado en cada parte del dispositivo. Incluso se ha demostrado que la incorporación de grafeno en los fotoánodos conduce a la mejora en la captura de la luz, el transporte de electrones más rápido y reduce la recombinación de carga, mejorando el rendimiento fotovoltaico (Satapathi et al., 2014). Sin embargo, para efectos de esta tesis, se estudiará el grafeno como un contra electrodo.

La tarea del contra electrodo es reducir las especies redox en celdas solares líquidas. El material utilizado debe tener la menor resistencia posible, alta actividad catalítica, una excelente conductividad, alta estabilidad a la corrosión del electrolito y bajo costo. El platino, y los materiales basados en el, son los que tienen mejor eficiencia, sin embargo, la dificultad se encuentra en alto costo que éste posee. Es por ello que se a potenciado el uso de materiales carbonoso debido a su bajo costo, resistencia a la corrosión y conducción eléctrica (Roy-Mayhew and Aksay, 2014). El carbono es el segundo material más estudiado

después del platino debido a su buena actividad electrocatalizadora y bajo costo, de hecho se ha estudiado diversos tipos de carbono como por ejemplo: esferas de carbono duro, carbono activado, carbono mesoporoso, nano carbonos y nanotubos de carbono, entre otros (Kavan et al., 2011).

El grafeno, debido a su excelente conductividad, ha reportado eficiencias que varían entre 0.71% – 2.94% dependiendo de la temperatura de calcinación (Zhang et al., 2010). Varios grupos han reportado al grafeno como contra electrodo y la principal diferencia entre ellos es la utilización de diferentes técnicas para la preparación de film de grafeno, la estructura del grafeno y la fabricación de la DSSC. La conductividad del grafeno es extremadamente alta pero puede poseer un número limitado de sitios activos para la electrocatalisis de I^-/I_3^- . Se demostró que la actividad electrocatalítica de las nanoláminas de grafeno suelen asociarse con sus defectos y con grupos espaciales que contienen oxígeno (Kavan et al., 2011), de hecho al aumentar la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno en las láminas de grafeno, mejora su actividad electrocatalítica para la reducción redox (Roy-Mayhew et al., 2010).

Sin embargo, se ha mostrado que el rGO funcionalizado con grupos -NHCO- exhiben una capacidad catalítica más alta que el rGO original. Pero para el caso del GO parcialmente reducido, exhibe una baja eficiencia de conversión que las celdas basadas en platino, principalmente porque el GO parcialmente reducido posee demasiados grupos que contienen oxígeno, lo que disminuye la conductividad del grafeno (Mattevi et al., 2009).

Si bien no se conoce hasta el momento qué grupos funcionales que contienen oxígeno son los principales responsables de la reducción redox, es claro que uno de los objetivos principales del uso del grafeno como contra electrodo es la optimización de este para la DSSC (Wang and Hu, 2012).

3.1.1 Eficiencia

Para medir el rendimiento de una celda solar se usa la curva de Corriente–Voltaje ($I - V$) o la curva de Densidad de corriente– Voltaje. En la figura 3.2 se observa la curva de Densidad de Corriente–Voltaje, donde algunas de sus componentes son: el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) que es la diferencia de potencial de la celda cuando no hay corriente ($I = 0, R \rightarrow \infty$), la corriente total de cortocircuito (J_{SC}) la que corresponde a la contribución total de corriente a todas las longitudes de onda de la luz incidente en la celda cuando no se aplica carga externa ($V = 0, R \rightarrow 0$), y el factor de relleno de un dispositivo o Factor Fill (FF) que es la relación de la potencia máxima (P_{MAX}) que se puede obtener de la celda solar por el producto de V_{OC} e J_{SC} .

Se define la eficiencia de conversión de potencia, η , como la relación de Potencia Máxima P_{MAX} por la Potencia Incidente en la celda solar (P_{In}), cuya relación se resumen en la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{In}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{In}} \quad (3.6)$$

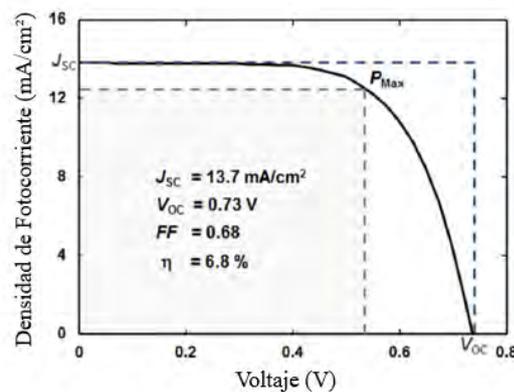


Figure 3.2: Curva I V (Roy-Mayhew and Aksay, 2014).

Capítulo 4

Método Experimental

4.1 Materiales e instrumentos

4.1.1 Materiales utilizados en la Síntesis

Para la síntesis de Óxido de Grafeno se utilizaron los siguientes reactivos:

- Ácido Sulfúrico H_2SO_4 (97.8wt%, J.T. Baker).
- Escamas de Grafito C (99wt%, Superior graphite, tamaño de escama de 300 micrones).
- Permanganato de Potasio $KMnO_4$ (99, 44wt%, ChemiX ®).
- Agua Oxigenada H_2O_2 (30wt% \pm 2%, Sigma).
- Agua destilada DIH_2O (Genérico).

Para la Reducción del óxido de grafeno los materiales utilizados fueron:

- Ajo comercial, FRUMERC ®. Envasado y comercializado por Comercial La Febre Ltda.
- Papel filtro N°4, Melita ®

4.1.2 Instrumentos Utilizados en la síntesis

Para la síntesis de Óxido de Grafeno y la Reducción del Óxido de Grafeno se utilizaron los siguientes materiales:

- Balanza digital RADWAG AS22/C/2; $r = 0.1$ [mg].
- Agitador Magnético IKA C-MAG H54.
- Agitador Magnético Daihan Labtech CO., LTD.
- Agitador Ultrasónico SB -3200 DTD.
- Campana de extracción de Aire.
- Liofilizador LABCONCO ®. Modelo FreeZone 2.5.

4.1.3 Materiales utilizados en las Celdas

- Vidrio de óxido de estaño indio, ITO coated Glass Slides, IT100-111-50 (100ohm. $1'' \times 3'' \times 1.1mm$).NANOCS.
- N719 Dye. Dyesol ltd.
- Nanopartículas de TiO_2 en un tratamiento hidrotérmico de $250^\circ C$.
- Etanol C_2H_6O (99.9wt%, Baker).
- Papel film, Parafilm ®4in.X125ft.
- Líquido de plata coloidal, TED PELLA, INC. Pelco®.
- Electrolito EL-HSE high stability electrolyte (I^-/I_3^-), Aldrich ($d : 1.034g/mL$)
- Oxipol transparente. Oxipol ®. Fabricado por Fenedur S. A..
- Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ ($d = 0.934g/mL$), Sigma – Aldrich.
- Ethyl Cellulos, ($d = 1.14g/mL$), Sigma – Aldrich.

4.1.4 Instrumentos utilizados en las Celdas

Para la fabricación de DSSC los materiales e instrumentos utilizados fueron:

- Skil, Modelo 8005. 220V ~ 50–60 Hz, 2000W.
- Dremel 3000. 220V – 50 Hz. Capacidad de boquillas: 0.8mm / 3.2mm
- Montaje para medición de celdas, Laboratorio de Nanosíntesis.
- Vacuum Spin Coater, VTC-100, MTI Corporation, MUNDOLAB. Función de dos tiempo: $T_1 : 25s, 500rpm$ y $T_2 : 40s, 2000rpm$.

4.2 Síntesis de óxido de grafeno

Para la síntesis de Óxido de Grafeno (GO) se basó en el método de Hummer modificado. En un vaso precipitado de 1L se dejó sobre un agitador magnético a baño frío, donde se agregó 300mL de H_2SO_4 y 6g de escamas de grafito, estos se dejaron agitando durante 10 minutos. Luego se agregó a la solución 18g de $KMnO_4$ volviéndose la muestra de un color negro-gris a un verde oscuro, y se dejó agitando durante 30 minutos para luego quitar el baño frío. Se dejó 80 minutos en el agitador magnético más 1 hora de sonicación (95%,40KHz). La solución se dejó agitando durante 39 horas y 25 minutos para luego agregar 1300mL de agua destilada dejando la solución agitando durante 15 minutos. Finalmente se sonificó durante 2 horas (95%,40KHz) y se agregó 120mL de H_2O_2 . La muestra se limpió con agua destilada reiteradas veces, figura 4.1.



Figure 4.1: Óxido de grafeno utilizado para la reducción con extracto de ajo.

4.3 Reducción del óxido de grafeno

La reducción del óxido de grafeno se realizó mediante dos formas: reduciendo el GO con extracto de ajo calentado (muestra 1) y reduciendo el GO con extracto de ajo en etanol (muestra 2).

4.3.1 Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

Se usó 100mL de GO y se agregó 50mL de extracto de ajo mezclado previamente con 50mL de agua destilada. Se dejó agitando durante una hora y se agregó agua hasta el borde del vaso precipitado de 400mL. Durante la limpieza se observaron “hongos” luego de unos días sobre la superficie de la muestra húmeda, por lo que se le quitó y se limpió 6 veces con agua destilada.

Extracto de Ajo: Se cortaron los gajos de ajo y se usó 116.3g de ajo en 1160mL aproximadamente de agua destilada. Se calentó dos veces: 2 horas alcanzando una temperatura de 45°C más dos horas alcanzando una temperatura de 45°C, figura 4.2, se filtró el extracto de ajo y se guardó a temperatura ambiente.

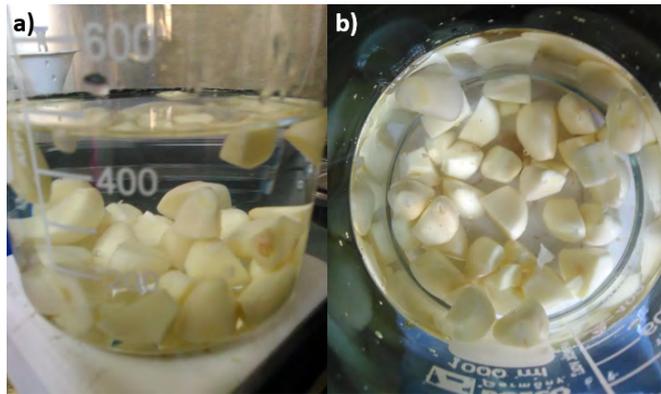


Figure 4.2: Extracto de Ajo calentado a 45 °C; **a)** En un inicio, **b)** 3 días después.

4.3.2 Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

En un vaso precipitado de 1 litro, se usó 50mL de GO y se agregó 50mL de extracto de ajo. Se agitó durante una hora dejando la campana encendida debido al olor que expulsa. Luego se agregó agua hasta el borde. Se limpió 6 veces.

Extracto de Ajo Se cortó los gajos de ajo y se usó 63.72g aproximadamente de ajo en 64mL de etanol, figura 4.3 b). Se tapó con papel film y se mantiene a temperatura ambiente hasta realizar la reducción el cual se filtra para obtener el extracto.

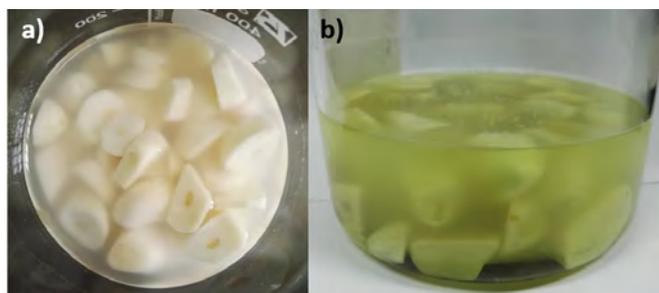


Figure 4.3: Extracto de Ajo en etanol; **a)** En un inicio, **b)** 5 días después.

4.4 Preparación de DSSC

Para la preparación de las celdas solares se cortaron dos vidrios de óxido de estaño indio (ITO) de aproximadamente $1.1\text{cm} \times 1.2\text{cm}$ para preparar el fotoánodo y el contra electrodo. Ambos vidrios se lavan 15min con acetona, 15min con etanol y 15min con agua destilada y se secan en papel filtro. Luego se irradia con UV durante 18min .

4.4.1 Fotoánodo

El fotoánodo se realizó como se muestra en el diagrama de la figura 4.4. El agujero de cinta adhesiva es de $0.99\text{cm} \times 0.90\text{cm}$ el que se deposita por la parte del ITO del electrodo. Se esparció una capa de NPs de TiO_2 y se depositó sobre una plancha caliente a 130°C (Anexo A). Luego se quitó la cinta adhesiva y se calcinó el electrodo con el Skill como se ilustra en la figura 4.4. Finalmente en un vaso precipitado se dejan los electrodos cubiertos por la pigmentación de N719 durante 12 – 14 horas.

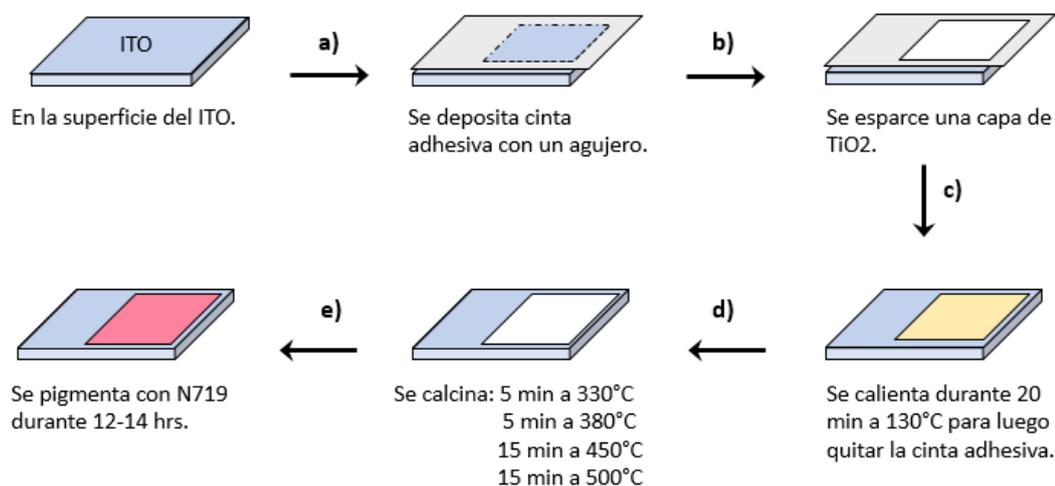


Figure 4.4: Preparación del fotoanodo.

La figura 4.5 muestra el fotoánodo después del paso c), d) y e) respectivamente.

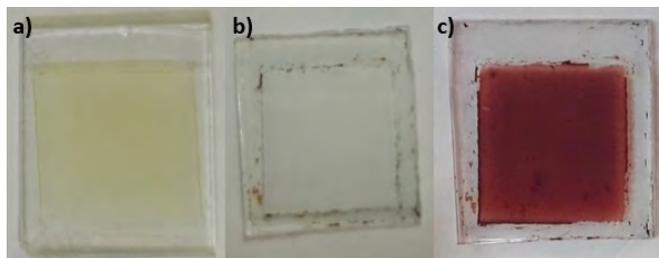


Figure 4.5: Preparación del fotoánodo. **a)** Paso después de c), **b)** Paso después de d), **c)** Paso después de e).

4.4.2 Contra Electrodo

En el otro vidrio ITO, antes de realizar la irradiación, se realizaron dos orificios de 1mm de espesor. Se depositó el material sintetizado mediante recubrimiento de giro en vacío y se calentó el material durante 10s a 330°C como se ilustra en la figura 4.6.

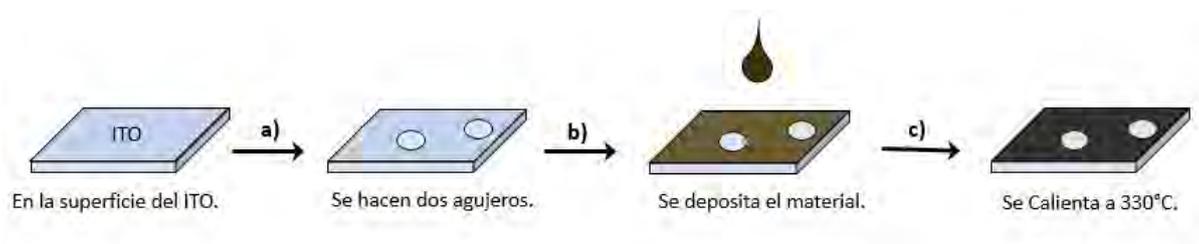


Figure 4.6: Preparación del contra electrodo.

La preparación del material de rGO como contra electrodo se preparó de acuerdo a la patente US20150072162 A1: Cada 0.1g de rGO se mezcló con 2mL de Etil Celulosa (1%w/v Etil Celulosa en etanol). De cada 0.1g de la solución anterior, rGO/EC, se agregó 2mL de una solución de Terpeneol (1:4 en

etanol). La solución se agitó constantemente y para una mejor disolución del material se ayudó con sonificación. Debido a que el rGO no se dispersa en cualquier medio, el uso de etil celulosa y terpineol fue de utilidad para obtener una pasta del material sintetizado y de fácil secado. Al aplicar una temperatura de 330 °C se asegura que el material estaba completamente reducido.

4.4.3 DSSC

Para la construcción de la celda solar se realizó lo siguiente: Se cortó una máscara de Papel Film con un agujero en medio de $0.99\text{cm} \times 0.90\text{cm}$ la que se depositó sobre el fotoánodo, cuidando de que el agujero coincida con el material anteriormente depositado. Éste se deja por unos minutos sobre una superficie caliente a 130 °C, para luego posicionar sobre este el contra electrodo, de tal manera que los dos agujeros, que se encuentran en el contra electrodo, coincidan con el agujero del fotoánodo. La unión se dejó nuevamente sobre una superficie caliente a 130 °C presionando para una mejor cohesión. El Papel Filtro sobrante se inserta dentro del dispositivo para lograr mejor cohesión. Luego se agregó oxipol por los lados, figura 4.7, para que el dispositivo no se despegue, y por la parte superior e inferior del dispositivo se agregó líquido de plata coloidal para hacer los contactos. Una vez seco, se agregó por los orificios del contra electrodo el electrolito (I^-/I_3^-) y se sellaron estos orificios con silicona líquida. La figura 4.7 muestra el dispositivo fabricado.

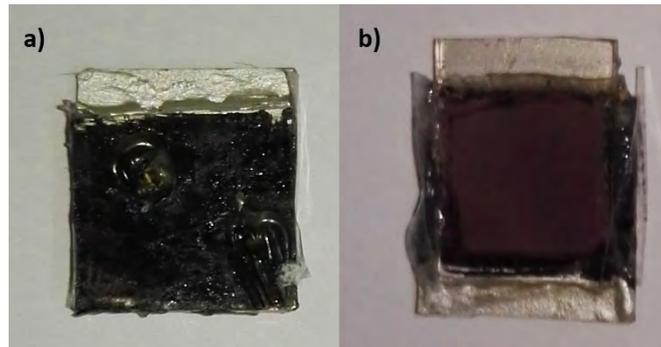


Figure 4.7: Dispositivo DSSC **a)** vista del contra electrodo y **b)** vista desde el fotoánodo.

4.5 Instrumento de Medición

El instrumento usado para medir la eficiencia de una DSSC es el que se muestra en la figura 4.8, el cual está montado en el Laboratorio de Nanosíntesis.

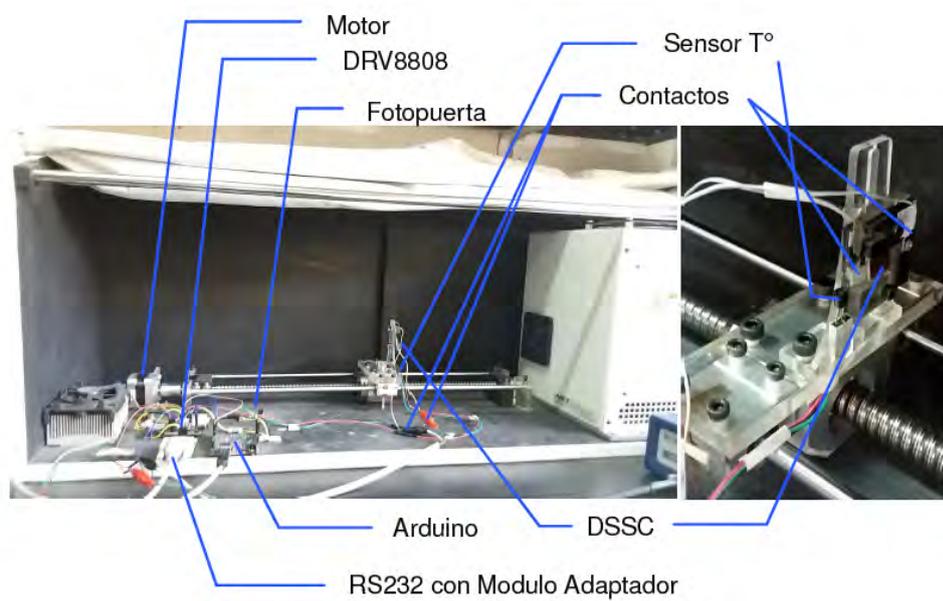


Figure 4.8: Diseño del montaje para medir una DSSC.

El sistema se compone de una motor móvil en el cual se posiciona la DSSC. El material que sostiene la DSSC está hecho de acrílico y tiene incorporado un Sensor de Temperatura y dos contactos, como se muestra en la figura 4.8. El diseño está protegido con una cortina “black out” el cual protege a la celda de la luz externa a la medición. La lampara usada como simulador solar puede irradiar $200mW/cm^2$, $150mW/cm^2$, $100mW/cm^2$ y $50mW/cm^2$, pero para efectos de esta tesis, la lampara utilizada como simulador solar se mantendrá fijo en $100mW/cm^2$, a una distancia de $22.6cm$ de la lampara y a un paso de 5943.

El sistema se maneja por el programa TSP, el cual entregará los datos de la curva $J - V$ con la que se obtendrá la eficiencia de la celda.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Como se mencionó en los objetivos secundarios de esta tesis, se sintetizó óxido de grafeno (GO) y se redujo mediante reducción química utilizando extracto ya reportados. La primera reducción se hizo con extracto de clavo de olor, figura 5.1, el cual fue calentado a 62°C en agua destilada. La figura 5.1 muestra los resultados de 3 reducciones del óxido de grafeno (figura 5.1 a)) con extracto de clavo de olor, a baja temperatura (1 °C), figura 5.1 b), a temperatura ambiente, figura 5.1 c), y a temperatura alta (90 °C), figura 5.1 d), respectivamente. A temperatura baja se aprecia un cambio en el color con respecto del óxido de grafeno, más marrón. A temperatura ambiente el color obtenido es más oscuro que la reducción a baja temperatura, sin embargo, la mayor diferencia se produce es en el solvente, el cual cambia producto al extracto de clavo de olor, que después de varios lavados con agua destilada, el color sigue siendo el mismo. A temperatura alta, se observa que la rGO es mas oscura, donde se ha reportado que a alta temperatura, el clavo de olor es un buen agente reductor (Suresh et al., 2014).

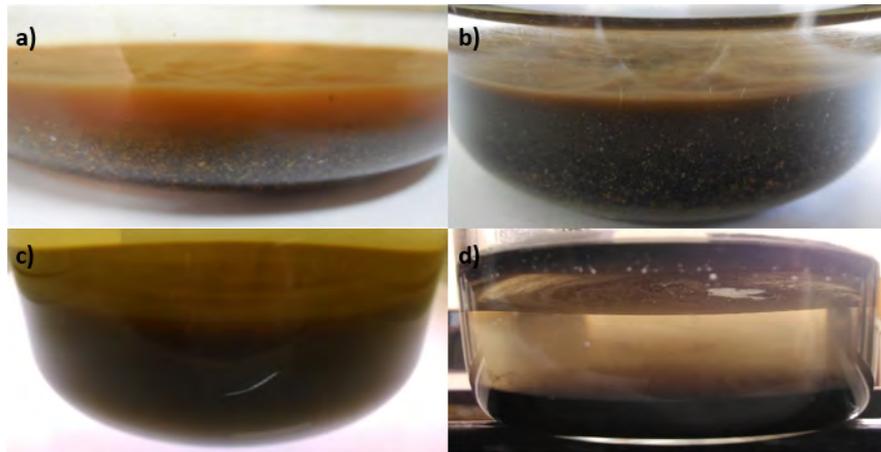


Figure 5.1: a) Óxido de grafeno, b) rGO reducido a 1 °C, c) rGO reducido a Temperatura Ambiente y d) rGO reducido a 90 °C.

Se obtuvo al realizar estas reducciones que a baja temperatura el rGO muestra que diferencia con respecto al GO es en el color, como se observa en figura 5.1 b), y que a temperaturas alrededor de los 100 °C el óxido de grafeno efectivamente se reduce (Suresh et al., 2014), pero no se sabe si es por efecto de temperatura o efectivamente es por el agente reductor. Es por ello que las siguientes reducciones se realizaron a temperatura ambiente, para comprobar el efecto reductor de los extractos.

Debido a que el clavo de olor ya había sido estudiado, se usaron otros extractos como agentes reductores no reportados siendo la menta, el orégano y el ajo.

La menta y el orégano fueron obtenidos en una florería, figura 5.2 a) y b) respectivamente, y ambos extractos se hicieron calentando hoja y tallos en agua destilada a 62 °C, figura 5.2 c) y d) respectivamente. Se observó un comienzo que el rGO con ambos extractos no se observaban cambios en el color con respecto al óxido de grafeno, figura 5.2 e) para la reducción con extracto de menta y figura 5.2 f) para la reducción con extracto de orégano, sin

embargo al pasar los días, el material se iba volviendo más oscuro debido a la reducción.

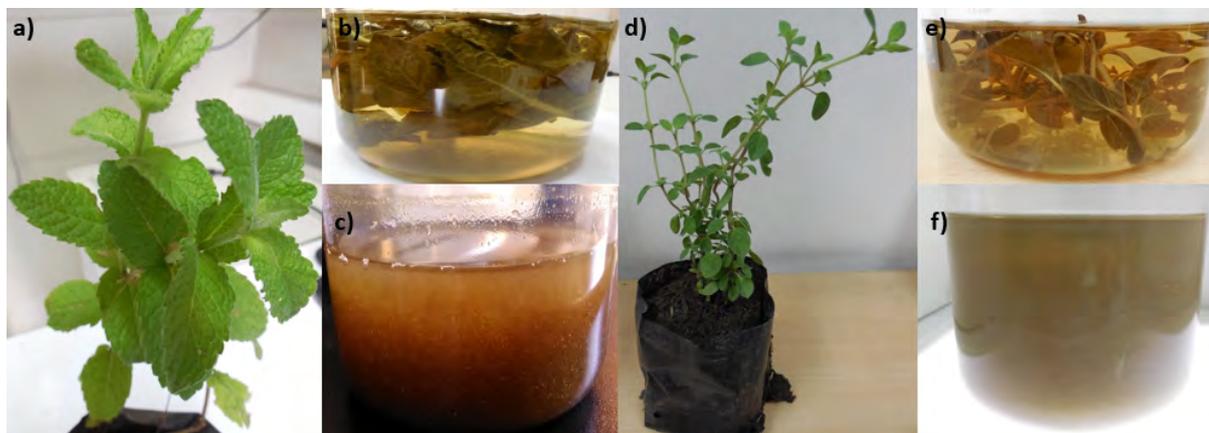


Figure 5.2: a) Menta, b) Extracto de menta, c) rGO reducido con extracto de menta, d) Orégano, e) Extracto de orégano, f) rGO reducido con extracto de orégano.

Con el extracto de ajo como agente reductor de GO, se mostró una diferencia visualmente con respecto a los demás extractos, el material particulado obtenido decantaba, el solvente donde estaba diluido terminó siendo transparente, donde no se observaban partículas en suspensión, y además el material no era miscible con el solvente. Bajo este resultado, esta tesis se enfoca en la síntesis y caracterización de rGO usando como agente reductor extracto de ajo.

Se realizaron varios experimentos donde el óxido de grafeno y la reducción de éste fueron variando en diferentes proporciones como por ejemplo: la cantidad de grafito usado para la síntesis del óxido de grafeno, la proporción de ajo y agua para el extracto de ajo, y la reducción del GO (proporción de GO y extracto), pero siempre trabajando la temperatura ambiente constante en la reducción. En la figura 5.3 se muestra algunos de los experimentos obtenidos

de la reducción de óxido de grafeno con extracto de ajo calentado, donde se fue variando la concentración y proporciones de GO y extracto (*ver apartado 5.9 para mayor detalle*). En primera instancia el extracto de ajo se calentó a una temperatura de 62°C, sin embargo, para evitar la formación de poli-sulfuros en el extracto, éste se calentó solo a 45°C para evitar que estos compuestos se introdujeran en las láminas de GO.

Cabe mencionar que para esta tesis ninguno de los resultados que se muestran a continuación fué el usado para la caracterización.

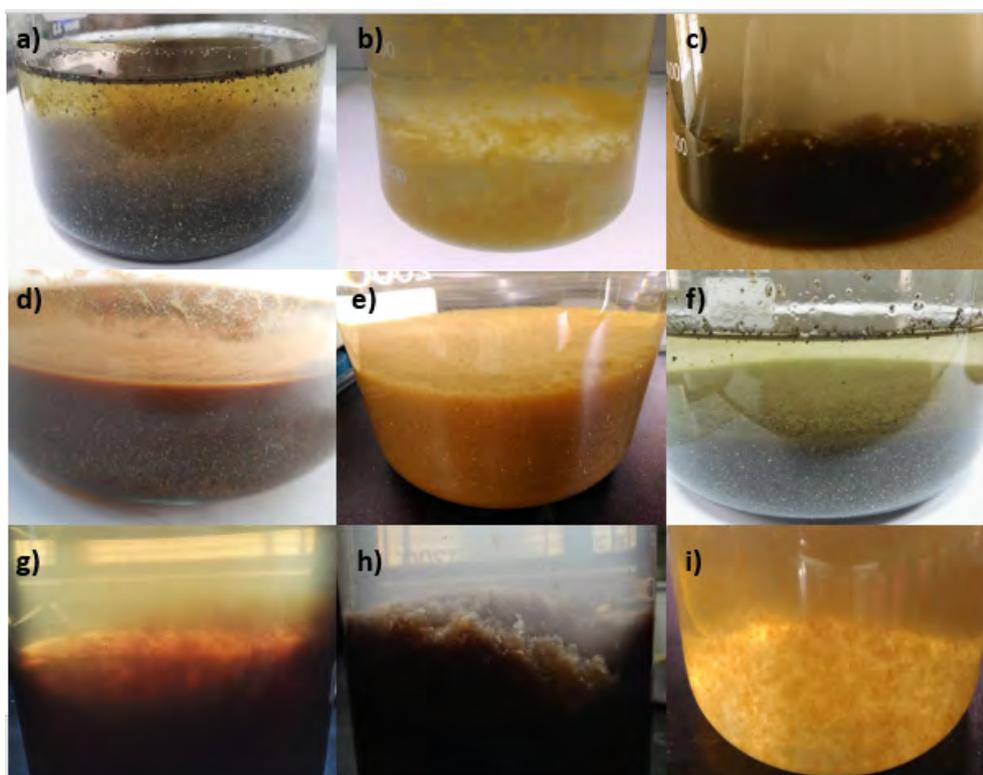


Figure 5.3: Diferentes experimentos obtenidos de la reducción del GO con extracto de Ajo calentado. (*ver apartado 5.9 para mayor detalle*).

Una consideración al usar el doble de las proporciones de escamas de

grafito para la síntesis del óxido de grafeno, éste no se oxidaba completamente. El material estaba compuesto de partículas grandes y pequeñas, siendo estas últimas las que se reducían, mientras que las partículas más grandes eran principalmente grafito oxidado el cual se confirmó con la DRX, indicando que el óxido de grafeno utilizado no se exfolió de manera completa sino parcialmente, como se observa en la figura 5.3 a), d), e) y f) y en la figura 5.1 a).

Otra consideración al momento de reducir, fue la concentración del extracto de ajo a usar para la rGO. Así, si se usaba una poca cantidad de extracto no se obtenía modificación visible al óxido de grafeno figura 5.3 a), b) y d). Por otro lado, al usar extracto de ajo, al pasar el tiempo, en la superficie de la muestra se formaban grumos blancos, los cuales se debía quitar y limpiar más veces, figura 5.3 c) e h).

De los experimentos realizados reduciendo óxido de grafeno utilizando extracto de ajo calentado, se escogió la muestra 1 figura 5.4 debido a que el óxido de grafeno sintetizado fue de solución más homogénea y no se observan partículas grandes de óxido de grafito.

Como se mencionó anteriormente, el mayor componente del ajo calentado es la Aliina, sin embargo se probó también la reducción del óxido de grafeno con extracto de ajo homogeneizado en etanol (muestra 2), figura 5.5, cuyo componente principal es la Alicina entre otros compuesto sulfúricos, figura 2.4 (Banerjee et al., 2003).

5.1 Imágenes Ópticas

Las siguientes imágenes muestran la reducción del óxido de grafeno usando como agente reductor extracto de ajo calentado (muestra 1) y la reducción del óxido de grafeno usando extracto de ajo en etanol sin calentar (muestra 2) de acuerdo a los parámetros y condiciones mencionadas en el apartado 4.3.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

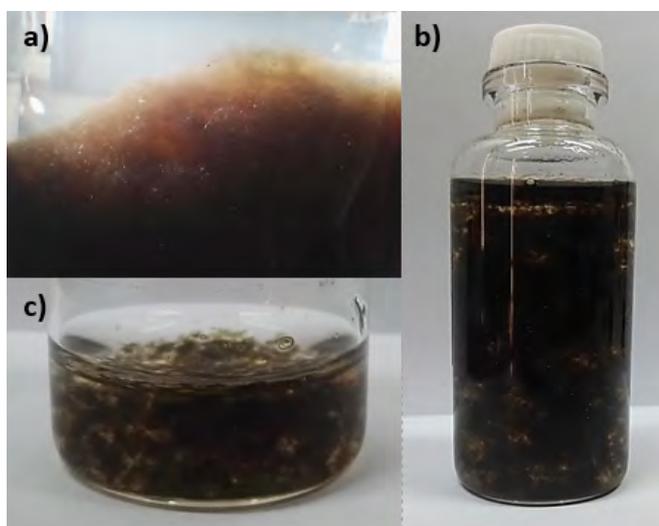


Figure 5.4: Reducción del óxido de grafeno usando extracto de ajo calentado en agua destilada. **a)** muestra limpiada con agua. **b)** y **c)** muestra después de centrifugar.

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

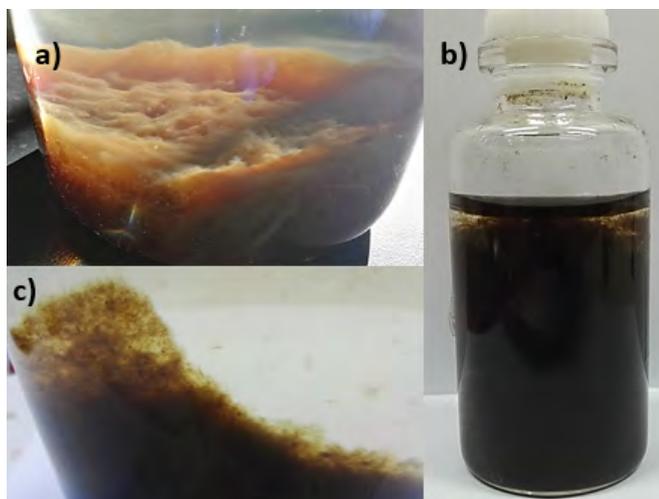


Figure 5.5: Reducción del óxido de grafeno usando extracto de ajo en etanol. **a)** y **c)** muestra limpiada con agua. **b)** muestra después de centrifugar.

La figura 5.4 y la figura 5.5 muestran las soluciones luego de un par de días, donde se limpiaron ambas muestras reiteradas veces con agua destilada. Se observa que las dos muestras no se disuelven en agua, siendo la muestra la Muestra 2 es más clara que la Muestra 1 principalmente por el extracto de ajo en etanol, figura 4.3 b).

Para secar las muestras, estas se centrifugaron en la centrifuga modelo PLC-5 a $10000rpm$ durante 20 minutos. Luego de ser centrifugadas, las muestras se congelaron a $-20^{\circ}C$ y se seco utilizando el liofilizador modelo FreeZone 2.5, LABCONCO, el cual alcanzó una temperatura de $-56^{\circ}C$ y una presión de $0.010mBar$. Las muestra 1 y muestra 2 secas se observa en la figura 5.6 y figura 5.7 respectivamente.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

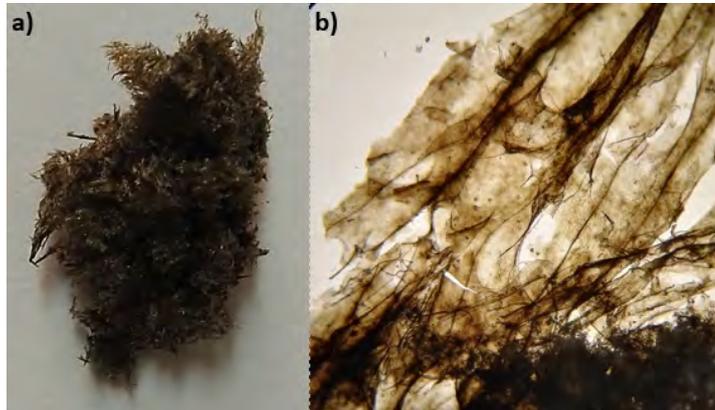


Figure 5.6: Muestra 1 liofilizada, **a)** Muestra seca. **b)** Imagen microscópica.

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

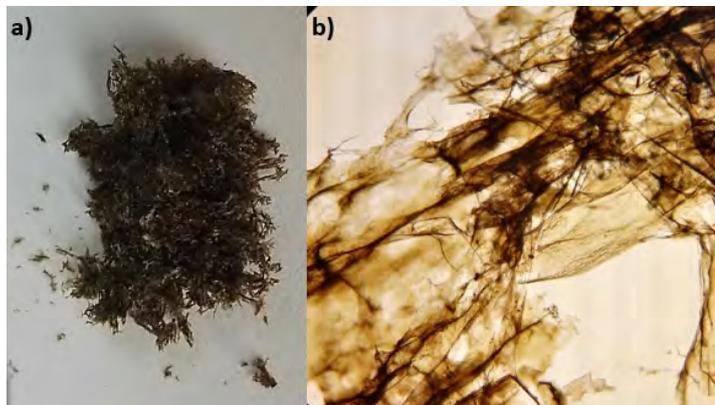


Figure 5.7: Muestra 2 liofilizada, **a)** Muestra seca. **b)** Imagen microscópica.

Se usó la liofilización para secar las muestras es que este método mantiene la estructura y forma del material. Como se observa en la figura 5.6 a) y

figura 5.7 a), ambas muestras poseen una estructura fina y dispersa, y se puede observar legiblemente láminas con pliegues, figura 5.6 b) y figura 5.7 b).

5.2 Microscopía de barrido SEM

Las imágenes del Microscopio de barrido (SEM) fueron realizadas en el SEM de la marca Zeiss, modelo EVO MA 10, dispuesta sobre una cinta de cobre.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

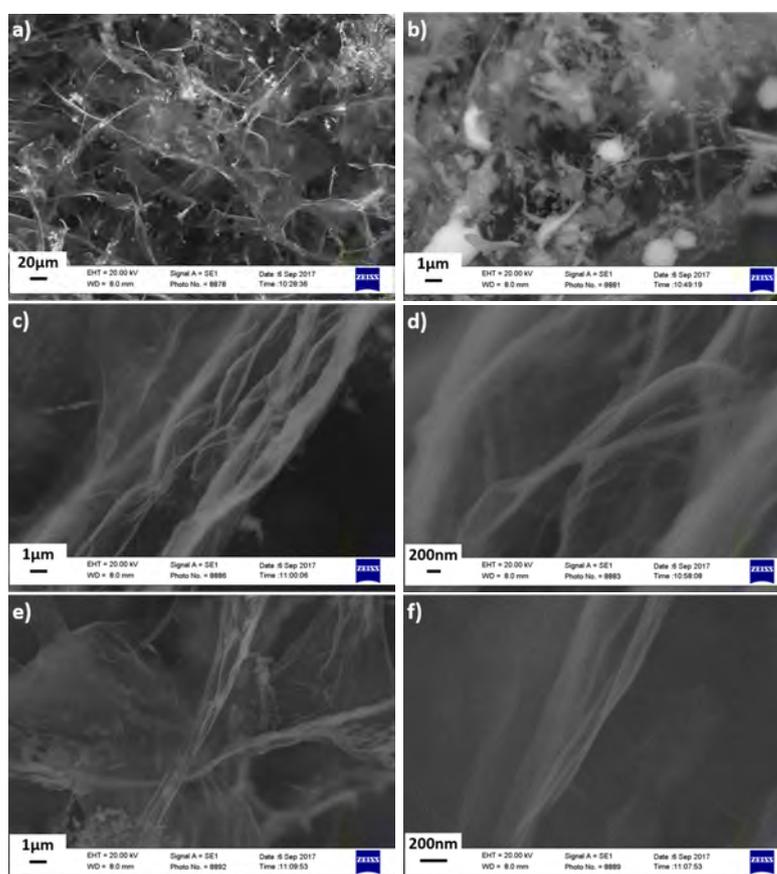


Figure 5.8: Imágenes SEM para la muestra 1 en un rango de $20\mu m$ (a), $1\mu m$ (b), (c) y (e)) y $200nm$ (d) y (f)).

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

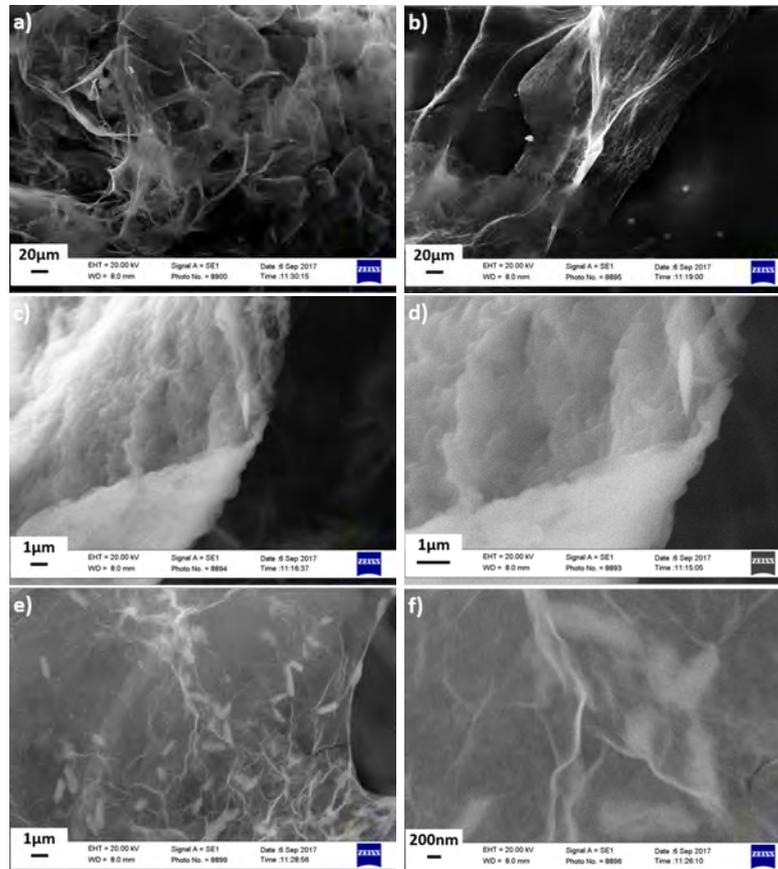


Figure 5.9: Imágenes SEM para la muestra 2 en un rango de $20\mu m$ (a) y b)), $1\mu m$ (c, d) y e)) y $200nm$ (f)).

Se observa de las imágenes de microscopia de barrido SEM que la muestra 1, tiende a ser mas rugosa, un tanto transparente y con pliegues suaves como se observa en la figura 5.8 c), d) y f), donde los pliegues tienen un espesor de $41nm$ a $101nm$ para la figura 5.8 c) y $24nm$ para la figura 5.8 f). Sin embargo, se observa en la figura 5.8 a) que la muestra posee partes con aglomeración de material, así en la figura 5.8 b) se muestran partículas de $1.5\mu m$. En la muestra 2, figura 5.9, se observa que si bien se aprecian partes de la muestra con

pliegues, como la figura figura 5.9 b), e) y f), obteniendo en esta última pliegues con un espesor de $58nm$, estos pliegues están decorados con partículas de $1\mu m$, y además en la figura 5.9 c) y d) se observa una capa densa y tonalidad blanca.

En primera instancia las imágenes SEM dan a entender que la muestra 1 tiene mejor apariencia que la muestra 2, debido a que esta última es menos regular y se observan diferentes texturas y defectos para diferentes secciones de la muestra.

5.3 Difracción de Rayos X

Para la Difracción de rayos X, se usó el difractómetro de rayos X Shimadzu XRD 6000, controlado por el software *XRD – 6000*, con radiación $K \alpha_1$ y $K \alpha_2$ de Cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Las condiciones de medida fueron 2θ , de 5° a 70° , con un paso de $0.5^\circ / \text{seg}$.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

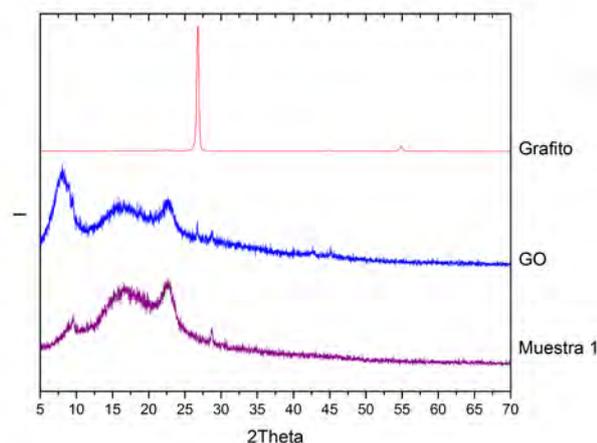


Figure 5.10: Difracción de Rayos x de la muestra 1 liofilizada.

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

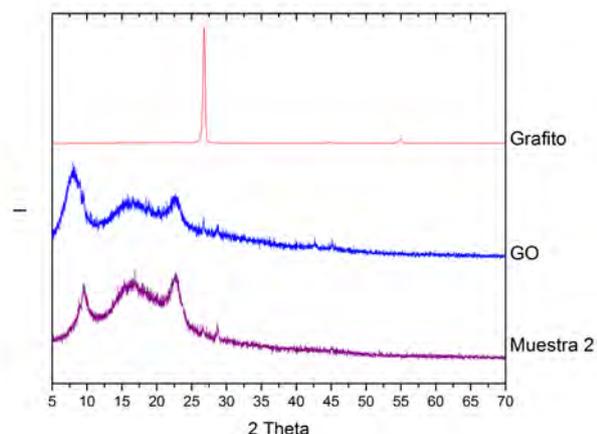


Figure 5.11: Difracción de Rayos x de la muestra 2 liofilizada.

En la figura 5.10 de la muestra 1, se observa el difractograma de las escamas de grafito, GO, y la rGO, muestra 1. El difractograma de las escamas de grafito muestra un pico principal a los 27° (2θ), cuya distancia de espaciado es de 3.30nm , además se observan dos picos secundarios, casi imperceptible, en los 45° y 55° . Al realizar la síntesis del GO, se observa que el pico principal de grafito desaparece formándose tres picos visibles; un pico principal a los 8° , cuya distancia de espaciado es de 11.05nm , y es característico del óxido de grafeno; el segundo pico se ubica entre los 15° y 20° , el cual indica la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, como grupos epoxil (Fang et al., 2009); y el tercer pico, ubicado a los 23° que es propio del rGO. En primera instancia el aumento de la distancia espacial, en 7.75nm , indica la intercalación de moléculas de agua entre las láminas de grafito, como también la intercalación de grupos funcionales que contienen oxígeno (Upadhyay et al., 2015), mientras que existencia de un pico a los 23° , indica la formación de unas

pocas capas de grafeno (Kuila et al., 2012), sin embargo, el pico más intenso es del óxido de grafeno a los 8°. Al reducir el óxido de grafeno, se observa el pico de los 8° del óxido de grafeno, se corrió hacia los 10°, disminuyendo considerablemente con respecto al GO, mientras que aumenta levemente el pico de los 23°, cuya distancia espacial es de 3.87nm , confirmando que el extracto de ajo calentado en agua destilada redujo parcialmente el GO.

Por otro lado, el difractograma para la muestra 2, figura 5.11, se observan los mismo picos que la muestra 1, con la diferencia de que en la disminución del pico del óxido de grafeno en la reducción de éste no es tan prominente como el de la muestra 1, confirmándose que el extracto de ajo en etanol redujo en menor proporción al óxido de grafeno como se observó en las imágenes SEM. Que haya un corrimiento del pico del óxido de grafeno, se debe principalmente a la disminución de humedad relativa o de las moléculas de agua entre las capas de grafeno (Blanton and Majumdar, 2012).

5.4 Espectroscopía Raman y AFM

El instrumento utilizado fué en un microscopio Confocal Raman-AFM modelo: alpha 300 marca WITEC.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

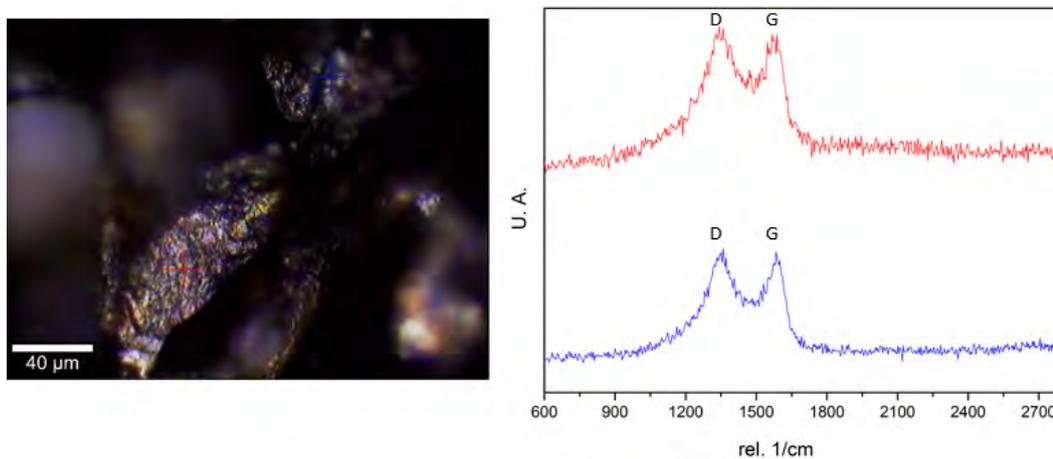


Figure 5.12: Espectroscopía Raman de la muestra 1 liofilizada.

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

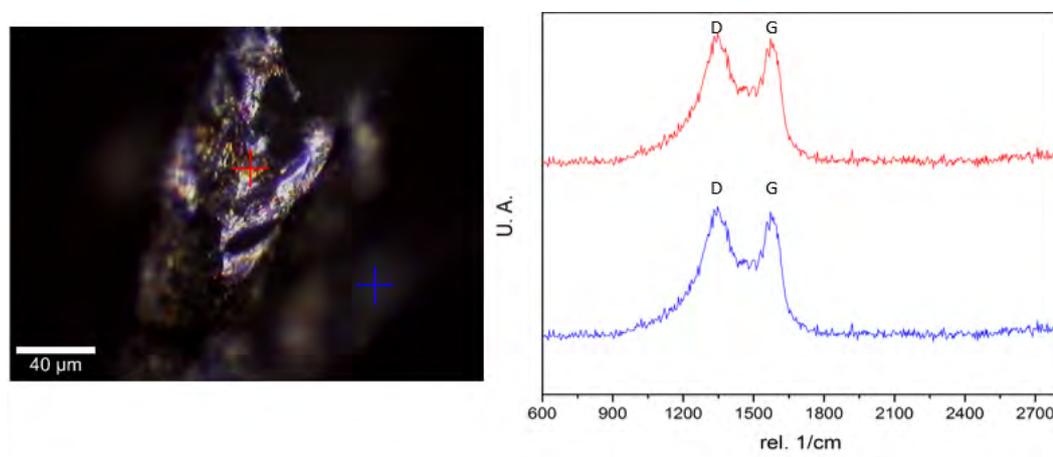


Figure 5.13: Espectroscopía Raman de la muestra 2 liofilizada.

La muestra 1, figura 5.12, y la muestra 2, figura 5.13, dan cuenta de la espectroscopía Raman de dos sectores diferentes para una misma muestra, se

observa que ambas posee dos picos principales correspondiendo a la banda D y banda G. La banda D representa un modo de respiración de los anillos de carbono, o modo de simetría A_{1g} y se conoce como banda de desorden o banda de defecto, este pico está asociado a los modos de expansión de la red de los 6 átomos de carbono y se observa en todo los materiales relacionados al grafito con desorden, aparece $\sim 1354\text{cm}^{-1}$ y es posible divisarlo cuando existen defectos en el grafeno. Mientras que la banda G es asociada al modo de doble degeneración E_{2g} del átomo de carbono sp^2 , surge debido a la vibración en plano del grafito, representa el grado relativo de grafitización y se ubica $\sim 1582\text{cm}^{-1}$ (Singh et al., 2011), (Haghighi and Tabrizi, 2013), (Zhang et al., 2010). Esta banda se encuentra tanto en una capa de grafeno como en multicapas de este mismo.

Una observación inmediata es la ausencia de la banda 2D ubicada $\sim 2685\text{cm}^{-1}$ la cual posee una clara dependencia con respecto al número de capas, es decir éste pico se observa mas intenso cuando hay menos capas y se va ensanchando cuando aumenta el número de estas, usándose como una confirmación para una muestra de grafeno sin defectos y de alta calidad.

En la muestra 1, figura 5.12, el pico de la banda D se encuentra en los 1342.7cm^{-1} y a los 1359.3cm^{-1} para el espectro rojo y azul respectivamente, mientras que el pico de la banda G se encuentra a los 1582.7cm^{-1} y a 1583.7cm^{-1} para espectro rojo y azul respectivamente, valores que son cercanos a los tabulados Mientras que para la muestra 2, figura 5.13, el pico de la banda D se ubica en los 1346.9cm^{-1} y a los 1359.3cm^{-1} para el espectro rojo y azul respectivamente, en tanto el pico de la banda G se encuentra a los 1571.6cm^{-1} y $1599,8\text{cm}^{-1}$, para el espectro rojo y azul respectivamente.

Por una parte, la banda D indica la perdida de simetría translacional en la red 2D o defectos en el material, por lo que la rGO sintetizado no es puro. La

ausencia de la banda 2D indica que las muestras no poseen mono láminas aisladas de grafeno, ni pocas capas de este, por lo que no es posible indicar el número de capas que poseen las muestras (así se observan en imágenes AFM la figura 5.14 y la figura 5.15).

La relación de intensidad de la banda D con respecto a la intensidad de la banda G, I_D/I_G , nos indica los niveles de desorden en el grafeno o el nivel de daño de este. En este caso de la muestra 1 la relación promedio de $I_D/I_G = 1.003$, mientras que para la muestra 2 la relación promedio es $I_D/I_G = 1.006$. Si bien la diferencia entre las muestras 1 y 2 son muy ínfima, nos indica que el óxido de grafeno reducido con extracto de ajo en etanol, posee un mayor grado de oxidación y por tanto un mayor número de defectos estructurales (Torres et al., 2015), los cuales se pueden deber a los grupos funcionales que contienen oxígeno como lo son los grupos epoxil e hidroxil. Finalmente que el pico de la banda G, para la muestra 2, esté desplazado hacia $\sim 1600\text{cm}^{-1}$, indica el cambio estructural de un material, defectos relacionados con la transformación de grafito a grafito nanocristalino (Ferrari and Basko, 2013).

5.5 AFM

Las mediciones de AFM fueron en modo contacto, con una punta dura $K = 20\text{N/m}$ y una frecuencia de resonancia de 329500Hz y se muestran a continuación: la figura 5.14 a) y figura 5.15 a) muestran el contraste topográfico de la muestra 1 y 2 respectivamente, las zonas altas poseen tonalidades más claras, mientras que la figura 5.14 b) y figura 5.15 b) muestra la amplitud de la misma zona y la figura 5.14 c) y figura 5.15 c) muestra la escala de ambas muestras.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

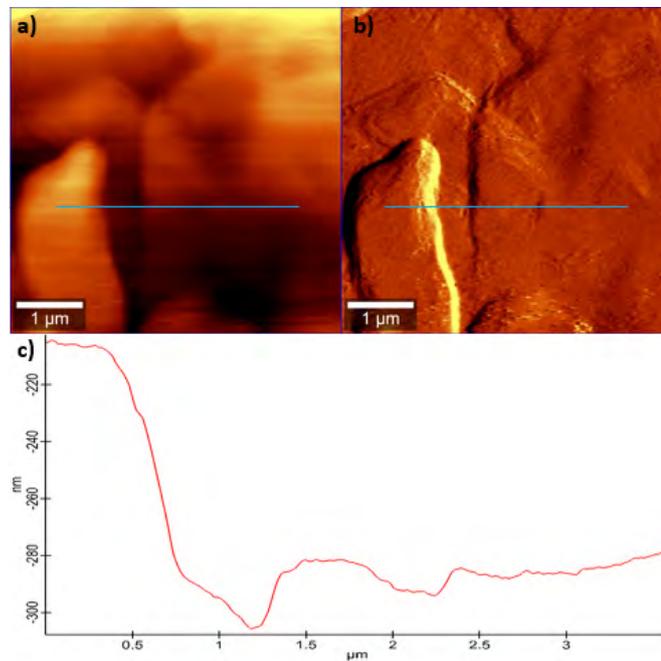


Figure 5.14: AFM de la muestra 1. **a)** Topología, **b)** Amplitud y **c)** Escala topologica.

Como se mencionó anteriormente, las muestras no están conformadas por capas de grafeno, se observa que la muestra 1 no posee una superficie regular de capas, existiendo una diferencia de aproximadamente 80nm entre las capas. Mientras que la muestra 2 se observa que la diferencia entre una capa y otra es de aproximadamente 600nm .

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

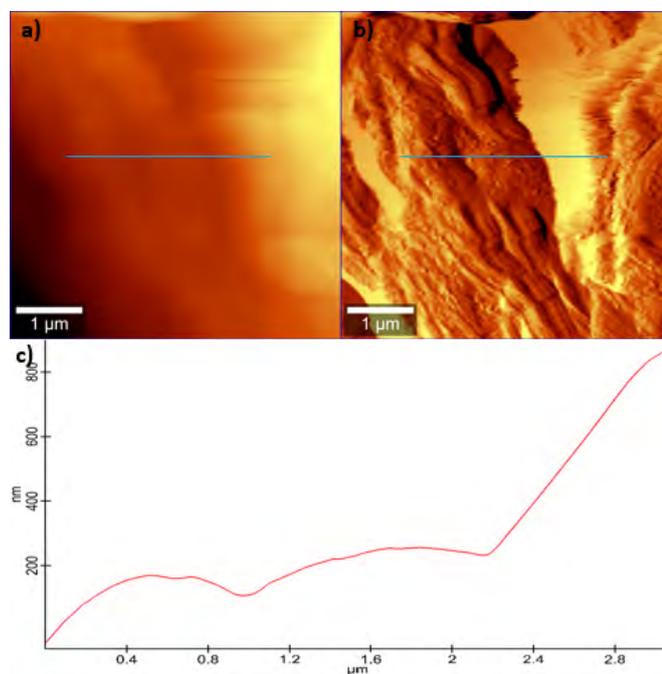


Figure 5.15: AFM de la muestra 2. **a)** Topología, **b)** Amplitud y **c)** Escala topológica.

5.6 TGA

El tratamiento térmico se realizó con el equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. La sensibilidad de la balanza es de $0.1\mu\text{g}$ y la precisión calorimétrica es de $\pm 2\%$. Las condiciones de medición fueron en aire, con una rampa 25°C a 600°C , a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

Muestra 2: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

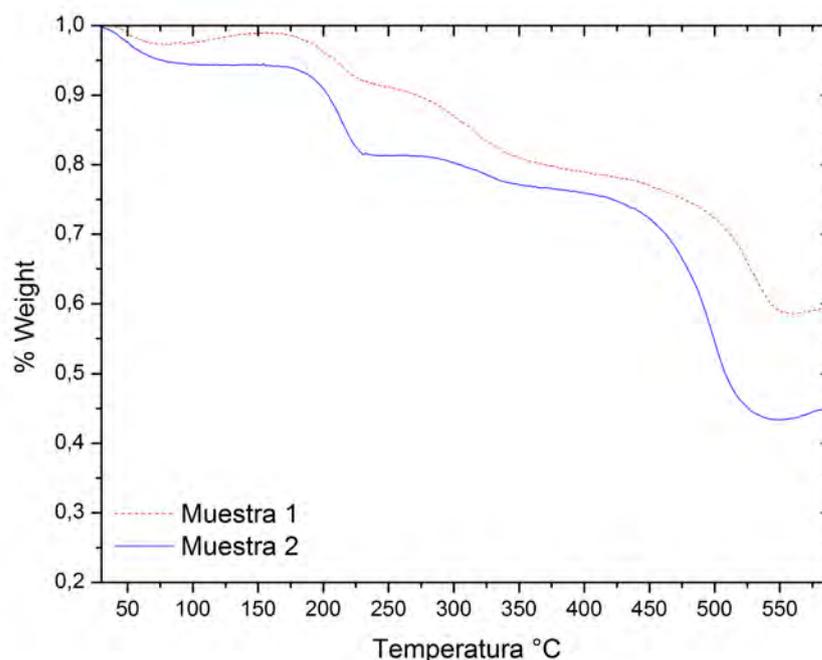


Figure 5.16: TGA de la muestra 1, rGO reducido con Extracto de ajo calentado y la muestra 2, rGO reducido con Extracto de ajo en etanol.

La figura 5.16 muestran cuatro decaimientos, seguidos de un aumento de masa, esto es propio de TGA de óxidos de grafenos no así de rGO.

El primer decaimiento aproximadamente a los 78 °C, donde hay una pérdida de masa de un 2.7% y 5% respectivamente. Esta primera pérdida de masa inicial antes de los 100 °C se debe principalmente a la pérdida de moléculas de agua absorbida, sin embargo, esta pérdida es pequeña debido a que ambas muestras fueron liofilizadas. Para la muestra 1, el segundo decaimiento se produce entre los 160 °C a 230 °C, donde alrededor de los 223 °C se tiene el

93% de la masa inicial. Esta pérdida se atribuye a la descomposición de los grupos funcionales que contienen oxígeno más lábiles, como CO , CO_2 y vapor de agua restante. Mientras que para la muestra 2 este segundo decaimiento se produce entre los $180\text{ }^\circ\text{C}$ y $240\text{ }^\circ\text{C}$, donde alrededor de los $231\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el 81.4% del material inicial. El tercer decaimiento de la muestra 1 se observa entre los $270\text{ }^\circ\text{C}$ y los $400\text{ }^\circ\text{C}$, donde a los $355\text{ }^\circ\text{C}$ la masa disminuye un 19.4% de la masa inicial. Mientras que la muestra 2, a los $343\text{ }^\circ\text{C}$ el material disminuye un 22.7% de la masa inicial. Este decaimiento se debe a la pirólisis del resto de los grupos funcionales residuales que contienen oxígeno, así como la combustión del carbono la que finaliza a los $556\text{ }^\circ\text{C}$ y $546\text{ }^\circ\text{C}$ para la muestra 1 y muestra 2 respectivamente.

Se considera que la rápida combustión del material se debe principalmente a que este era liviano y fino, por lo que poseía una mayor área superficial. Por otro lado, que el mínimo de la muestra 1 sea el 59% de la masa inicial y el mínimo de la muestra 2 sea el 43% de la masa inicial indica que la rGO de la muestra 1 posee una menor cantidad de grupos funcionales que la muestra 2. Esto concuerda con lo obtenido en la espectroscopia raman donde se vio que la muestra 2 posee más defectos que la muestra 1.

5.7 Eficiencia de DSSC

Los resultados obtenidos para la caracterización de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) de las muestras se observan a continuación.

Muestra 1: Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo calentado

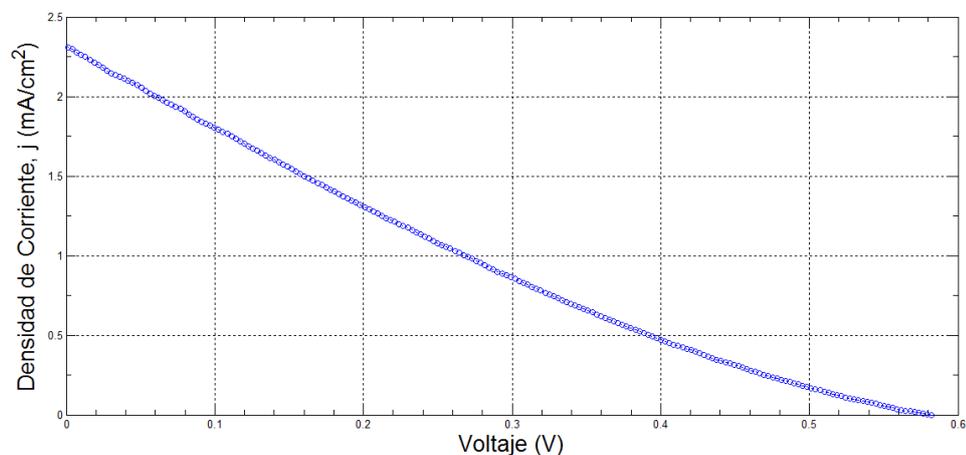


Figure 5.17: Curva J-V para la muestra 1.

Muestra 2: Muestra 1: Reducción de GO con Extracto de ajo en etanol

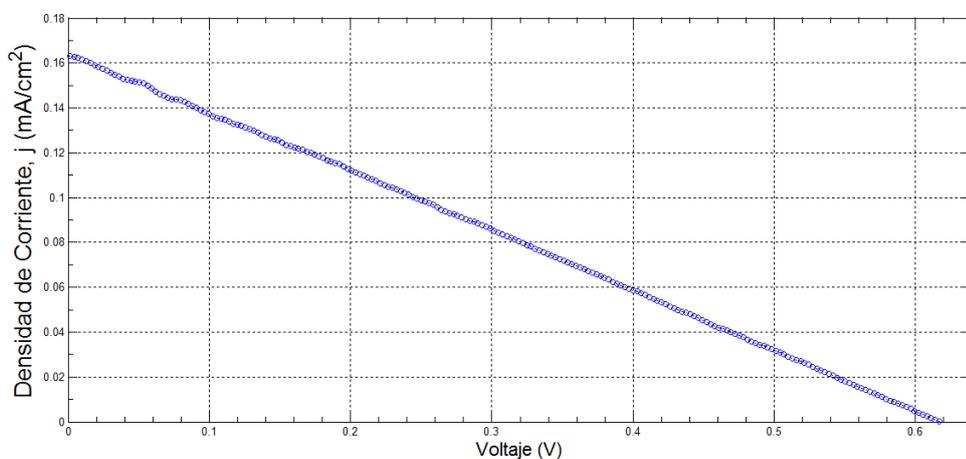


Figure 5.18: Curva J-V para la muestra 2.

En ambas muestras el comportamiento de la curva de densidad de corriente j vs voltaje no es el que se muestra en la figura 3.2, sino que más bien sigue

un comportamiento lineal. Esta respuesta se debe principalmente a efectos resistivos de la celda solar mediante la disipación de energía. Algunas implicaciones de esta son: una baja potencia máxima como se muestra en la tabla 5.1, una densidad de circuito cerrado baja (siendo menor en la muestra 2) y por tanto una menor eficiencia de la celda.

En la tabla 5.1 se muestran los datos obtenidos de ambas curvas.

Tabla 5.1: Resultados obtenidos de la medición de las DSSC.

Muestra	FF	$V_{OC}[V]$	$J_{SC} [\frac{mA}{cm^2}]$	$P_{MAX} [mW]$	$J_{MAX} [\frac{mA}{cm^2}]$	$V_{MAX} [V]$	η [%]
1	0.201	0.581	2.314	0.270	1.120	0.241	0.27
2	0.255	0.618	0.163	0.026	0.086	0.299	0.03

Donde:

- FF Factor de Fill.
- V_{OC} Voltaje de Circuito Abierto.
- J_{SC} Densidad de Corriente de Circuito Cerrado.
- P_{MAX} Potencia Máxima.
- J_{MAX} Densidad de Corriente Máxima.
- V_{MAX} Voltaje Máximo.
- η Eficiencia

De la tabla 5.1, se observa que la eficiencia obtenida por la muestra 1 es mucho mayor que la muestra 2, con un error relativo porcentual del 89% con respecto a la muestra 1. Si bien las reducciones del óxido de grafeno reducidos con extracto de ajo no dan resultados muy puros, que la eficiencia de la muestra 2 sea menor concuerda con respecto a lo caracterizado, donde ésta posee una mayor cantidad de defectos que la muestra 1.

Si se compara la eficiencia obtenida del material caracterizado con otras eficiencias reportadas considerando las mismas condiciones (usando nanopartículas de TiO_2 como fotoánodo y usando electrolito I^-/I_3^-), tabla 5.2.

Tabla 5.2: Comparación de resultados de DSSC para diferentes reducciones de GO.

Muestra	V_{oc} [V]	J_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	η [%]	Referencia
RGO con Extracto de Ajo	0.58	2.31	0.27	-
RGO con fotoluminiscencia	0.72	16.88	7.62	(Yeh et al., 2014)
RGO con hongo coliflor	0.79	19.04	8.07	(Wei et al., 2014)
Exfoliación térmica de grafeno	0.68	7.70	2.87	(Kaniyoor and Ramaprabhu, 2011)

De la tabla 5.2 se observa que otras técnicas de reducción son más eficientes que las reportadas en ésta tesis, debido principalmente a los defectos existentes al sintetizar las muestras, lo que concuerda con lo reportado (Mattevi et al., 2009). Es importante señalar la rGO presentan menor conductividad eléctrica que el grafeno, debido principalmente a los defectos presentes en láminas, sin embargos estos defectos aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo en pilas de combustible o en baterías (Garcia Martinez, 2013).

La eficiencia de una DSSC, depende de varios factores además la reducción del óxido de grafeno y el agente reductor utilizado, la deposición del material utilizado como contra electrodo, la construcción del dispositivo y por sobre todo la estructura del grafeno. Siendo una de las dificultades la construcción de la DSSC.

Finalmente, de las caracterizaciones realizadas y ya mencionadas, se obtuvo que la reducción del óxido de grafeno usando como agente reductor extracto de ajo presenta una baja reducción del GO a temperatura ambiente, si bien presenta una reacción visual inusual con respecto a los otros extractos utilizados (clavo de olor, orégano y menta), se obtienen mejores resultados reduciendo el óxido de grafeno con extracto de ajo calentado.

Al reducir el GO con extracto de ajo calentado se obtuvieron menos defectos que usando extracto de ajo en etanol, debido a que el principal componente del extracto de ajo calentado, es la Aliina, mientras que para el extracto de ajo en etanol posee diferentes componentes sulfúricos, entre ellos la Alicina figura 2.4.

Esta reducción verde logra reducir parcialmente el óxido de grafeno como se mostró en los difractogramas de DRX y en las imágenes SEM, donde si bien se observaban pliegues finos, estos iban acompañados de partículas o defectos, sobre todo para la muestra 2. Con el TGA se confirmó también que la muestra 1 está más reducida que la muestra 2, sin embargo la composición sigue siendo la del óxido de grafeno. Con la espectroscopia Raman y AFM se confirmó que no se aprecian monocapas de grafenos y ni unas pocas de estas, lo que se comprueba con la ausencia de la banda 2D del espectro Raman, obteniendo capas desordenadas y una superficie deformada.

Por las razones anteriormente mencionadas, el material mostró una baja eficiencia en la construcción de celdas solares, sobre todo para la muestra 2, en consecuencia el uso de extractos de ajo (calentado y en etanol) para la reducción del óxido de grafeno a temperatura ambiente no es apto de usarse como contra electrodo en la construcción de celdas solares sensibilizadas por colorante.

Conclusión

Se logró cumplir con todos los objetivos planteados de esta tesis. Se sintetizó de óxido de grafeno y su posterior reducción utilizando como agente reductor extractos ya reportados, como el clavo de olor, y extractos no reportados como orégano, menta y ajo, siendo este último en el cual se basó esta tesis, debido a que el óxido de grafeno decantaba y no se disolvió en agua, propiedad propia del grafeno.

Los resultados de la caracterización mostraron que el extracto de ajo calentado redujo de mejor manera que el extracto de ajo en etanol, el cual se vio en la DRX, imágenes SEM y TGA. Mientras que con la espectroscopia Raman y AFM se mostró que, además de no apreciar monocapas de grafeno o unas pocas de estas, ambas muestras poseían defectos, siendo la muestra reducida con extracto de ajo en etanol, la que poseía una mayor cantidad, esto debido a que los principales componentes del ajo en etanol es la Alicina con otros componentes que contienen grupos sulfúricos, mientras que el principal componente del extracto de ajo calentado es la Alicina.

Finalmente al momento de aplicar el material sintetizado como contra electrodo en la construcción de celdas solares sensibilizadas por colorante, se obtuvo que la eficiencia de estas celdas fueron de 0.27% y 0.03% para las muestras rGO reducidas con ajo calentado y ajo en etanol respectivamente, lo que concuerda con lo reportado, ya que al poseer mayor defectos, menor

conductividad posee el material.

Algunas consideraciones a futuro son:

- El uso de extracto de ajo ya sea en etanol o calentado no dió buenos resultados para la rGO a temperatura ambiente, se podría probar el uso de estos a temperatura de 100 °C, para comprobar y comparar los efectos de la reducción a alta temperatura.
- Si bien el uso de extracto de ajo en etanol como calentado no dieron buenos resultados, se podría probar la reducción del óxido de grafeno con el uso de extracto de ajo añejado que tiene mayor actividad antioxidante que los ya mencionados.
- Buscar otras alternativas de como incorporar el material de contra electrodo a la superficie del ITO y cómo maximizar la dispersión del rGO.
- Mejorar el diseño de la dssc, ya que como es de fácil fabricación, se puede pasar en alto algunos factores, como por ejemplo el uso del Oxipol como sellante de celda y así evitar la filtraciones de electrolito.

Referencias bibliográficas

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., and Seop Kim, H. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5(1):10160.
- Ahamed, M., Majeed Khan, M., Siddiqui, M., AlSalhi, M. S., and Alrokayan, S. A. (2011). Green synthesis, characterization and evaluation of biocompatibility of silver nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43(6):1266–1271.
- Anu, K., Singaravelu, G., Murugan, K., and Benelli, G. (2017). Green-Synthesis of Selenium Nanoparticles Using Garlic Cloves (*Allium sativum*): Biophysical Characterization and Cytotoxicity on Vero Cells. *Journal of Cluster Science*, 28(1):551–563.
- Aunkor, M. T. H., Mahbubul, I. M., Saidur, R., and Metselaar, H. S. C. (2016). The green reduction of graphene oxide. *RSC Adv.*, 6(33):27807–27828.
- Ayán-Varela, M., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Rozada, R., Martínez-Alonso, A., and Tascón, J. M. D. (2014). A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. *Carbon*, 75:390–400.
- B. Kartick, S. K. Srivastava, I. S. (2013). Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6):4320–4324.

- Badami, D. (1965). X-Ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide. *Carbon*, 3(1):53–57.
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., and Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902–907.
- Banerjee, S. K., Mukherjee, P. K., and Maulik, S. K. (2003). Garlic as an antioxidant: The good, the bad and the ugly. *Phytotherapy Research*, 17(2):97–106.
- B.C. Brodie (1859). On the Atomic Weight of Graphite Author (s): B . C . Brodie Source : Philosophical Transactions of the Royal Society of London , Vol . 149 (1859), pp . 249- Published by : Royal Society Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/108699> Accessed : 27-04-. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(1859):249–259.
- Blanton, T. N. and Majumdar, D. (2012). X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*, 27(02):104–107.
- Block, E. (1985). The chemistry of garlic and onions. *Scientific American*, 252(3):114–119.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A. C., Ruoff, R. S., and Pellegrini, V. (2015). Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 347(6217):1246501–1246501.

- Botas, C., Pérez-Mas, A. M., Álvarez, P., Santamaría, R., Granda, M., Blanco, C., and Menéndez, R. (2013). Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon*, 63:576–578.
- Cañizares, P., Gracia, I., Gómez, L. A., García, A., De Argila, C. M., Boixeda, D., and De Rafael, L. (2004). Thermal Degradation of Allicin in Garlic Extracts and Its Implication on the Inhibition of the in-Vitro Growth of *Helicobacter pylori*. *Biotechnology Progress*, 20(1):32–37.
- Cavallito, C. and Bailey, J. (1944). Allicin, the Antibacterial Principle of *Allium sativum*. I. Isolation, Physical Properties and Antibacterial Action. *J. Am. Chem. Soc.*, 66(11):1950–1951.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., and Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1):52–71.
- Collin, M. G. J. H. a., Trueman, a. T. L., and Cosstick, L. B. R. (2007). The Biochemical and Physiological Genesis of Alliin in Garlic. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 1(1):21–24.
- Dubin, S., Gilje, S., Wang, K., Tung, V. C., Cha, K., Hall, A. S., Farrar, J., Varshneya, R., Yang, Y., and Kaner, R. B. (2010). A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS Nano*, 4(7):3845–3852.
- Edwards, R. S. and Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1):38–51.
- Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., and Nutt, S. (2009). Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *Journal of Materials Chemistry*, 19(38):7098.

- Ferrari, A. C. and Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246.
- Feynman, R. P. (1992). There ' s Plenty of Room at the Bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1):60–66.
- Freeman, F. and Koderá, Y. (1995). Garlic Chemistry: Stability of S(2-Propenyl) 2-Propene-1-sulfinothioate (Allicin) in Blood, Solvents, and Simulated Physiological Fluids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 43(9):2332–2338.
- Gao, W. (2015a). *Graphene Oxide*. Springer International Publishing.
- Gao, W. (2015b). The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, pages 61–95.
- Gao, Y.-P., Zhai, Z.-B., Huang, K.-J., and Zhang, Y.-Y. (2017). Energy storage applications of biomass-derived carbon materials: batteries and supercapacitors. *New J. Chem.*, 41(20):11456–11470.
- García Martínez, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. *Instituto Nacional del Carbón*, page 61.
- Geim, A. and Novoselov, K. (2007). The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6:183–191.
- Gómez, L. J. G. and Sánchez-Muniz, F. J. (2000). Revisión: Efectos cardiovasculares del ajo (*Allium sativum*). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 50(3):219–229.

- Guo, H.-l., Wang, X.-f., Qian, Q.-y., Wang, F.-b., and Xia, X.-h. (2009). A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 3(9):2653–2659.
- Guo, X., Zheng, S., Zhang, G., Xiao, X., Li, X., Xu, Y., Xue, H., and Pang, H. (2017). Nanostructured graphene-based materials for flexible energy storage. *Energy Storage Materials*, 9:150–169.
- Haghighi, B. and Tabrizi, M. A. (2013). Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications. *RSC Advances*, 3(32):13365.
- Hatamie, S., Akhavan, O., Sadrnezhad, S. K., Ahadian, M. M., Shirolkar, M. M., and Wang, H. Q. (2015). *Curcumin-reduced graphene oxide sheets and their effects on human breast cancer cells*, volume 55. Elsevier B.V.
- Hirata, R. and Matsushita, S. (1996). Reducing Activity Level of Alliin. *Bio-science, Biotechnology, and Biochemistry*, 60(3):484–485.
- Hogan, B. T., Kovalska, E., Craciun, M. F., and Baldycheva, A. (2017). 2D material liquid crystals for optoelectronics and photonics. *J. Mater. Chem. C*, pages 1–3.
- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., and Zhang, H. (2011). Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, 7(14):1876–1902.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339–1339.
- Hutchison, J. E. (2008). Greener nanoscience: A proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. *ACS Nano*, 2(3):395–402.

- Ikhsan, N. I., Rameshkumar, P., Pandikumar, A., Mehmood Shahid, M., Huang, N. M., Vijay Kumar, S., and Lim, H. N. (2015). Facile synthesis of graphene oxide-silver nanocomposite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions. *Talanta*, 144:908–914.
- IUPAC (2014). Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the "Gold Book"). *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 2.3.3:1670.
- Jecquidez, J. and Mazieres, C. (1986). a Study of Some Alkali Metal-Furan-Graphite Compounds and of Their Charge Transfer Characteristics. *Carbon*, 24(6):747–756.
- Johnson, D. W., Dobson, B. P., and Coleman, K. S. (2015). A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 20(5-6):367–382.
- Jung, I., Pelton, M., Piner, R., Dikin, D. A., Stankovich, S., Watcharotone, S., Hausner, M., and Ruoff, R. S. (2007). Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets. *Nano letters*, 7(12):3569–3575.
- Kairi, M. I., Khavarian, M., Bakar, S. A., Vigolo, B., and Mohamed, A. R. (2017). Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors. *Journal of Materials Science*, 53(2):851–879.
- Kaniyoor, A. and Ramaprabhu, S. (2011). Thermally exfoliated graphene based counter electrode for low cost dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*, 109(12).
- Kavan, L., Yum, J. H., and Gratzel, M. (2011). Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. *ACS nano*, 5(1):165–172.

- Khan, M., Al-Marri, A. H., Khan, M., Mohri, N., Adil, S. F., Al-Warthan, A., Siddiqui, M. R. H., Alkathlan, H. Z., Berger, R., Tremel, W., and Tahir, M. N. (2014). Pulicaria glutinosa plant extract: a green and eco-friendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 4(46):24119.
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., and Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430:108–112.
- Krest, I., Glodek, J., and Keusgen, M. (2000). Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some allium species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8):3753–3760.
- Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A. K., Kim, N. H., and Lee, J. H. (2012). A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon*, 50(3):914–921.
- Kumar, S., Lather, V., and Pandita, D. (2015). Green synthesis of therapeutic nanoparticles: an expanding horizon. *Nanomedicine (London, England)*, 10(15):2451–71.
- Lawson, L. D. (1993). Bioactive Organosulfur Compounds of Garlic: role in reducing blood lipids. *In human medicinal agents from plants*, 1960(December 1992):306–330.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887):385–388.
- Liao, R., Tang, Z., Lei, Y., and Guo, B. (2011). Polyphenols reduced graphene

- oxide : mechanism and derivatization. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(September):20740–20746.
- Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Carfunkel, E., and Chhowalla, M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16):2577–2583.
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M. (2014). Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8):3501.
- Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669.
- O'Regan, B. and Gratzel, M. (1991). A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353(6346):737–740.
- Paredes, J. I., Martí, A., and Tasco, J. M. D. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *American Chemical Society*, 24(18):10560–10564.
- Park, S. and Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4):217–224.
- Pei, S. and Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9):3210–3228.
- Prud, R. K., Aksay, I. a., and Car, R. (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.*, 8(1):36–41.

- Rastogi, L. and Arunachalam, J. (2011). Sunlight based irradiation strategy for rapid green synthesis of highly stable silver nanoparticles using aqueous garlic (*Allium sativum*) extract and their antibacterial potential. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2):558–563.
- Roy-Mayhew, J. D. and Aksay, I. A. (2014). Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 114(12):6323–6348.
- Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C., and Aksay, I. A. (2010). Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 4(10):6203–6211.
- Salze, D., Doppel, D., Reaction, D., Staudenmaier, L., Substanz, D., and Zeit, I. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31:1481–1487.
- Satapathi, S., Gill, H. S., Das, S., Li, L., Samuelson, L., Green, M. J., and Kumar, J. (2014). Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by incorporating graphene sheets of various sizes. *Applied Surface Science*, 314:638–641.
- Schniepp, H. C., Li, J.-I., Mcallister, M. J., Sai, H., Herrera-alonso, M., Adamson, D. H., Prud, R. K., Car, R., Saville, D. a., and Aksay, I. a. (2006). Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 110(17):8535–8539.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., and Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56(8):1178–1271.

- Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Silipas, T.-D., and Vodnar, D. (2016). Antibacterial and antioxidant activities of ZnO nanoparticles synthesized using extracts of *Allium sativum*, *Rosmarinus officinalis* and *Ocimum basilicum*. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(3):228–236.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., and Wu, Y. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45:1558–1565.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., and Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10):3498–3502.
- Suresh, D., Nethravathi, P. C., Udayabhanu, A., Nagabhushana, H., and Sharma, S. C. (2015a). Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties. *Ceramics International*, 41(3):4810–4813.
- Suresh, D., Udayabhanu, Pavan Kumar, M. A., Nagabhushana, H., and Sharma, S. C. (2014). Clove extract mediated facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant activities. *Materials Letters*, 151:93–95.
- Suresh, D., Udayabhanu, Pavan Kumar, M. A., Nagabhushana, H., and Sharma, S. C. (2015b). Cinnamon supported facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant activities. *Materials Letters*, 151:93–95.
- Taniguchi, N. (1974). The Japan Society for Precision Engineering. *On the Basic Concept of 'Nano-Technology*. In: *Proceedings of the international conference on production engineering*, pages 18–23.

- Tavakoli, F., Salavati-Niasari, M., Badieli, A., and Mohandes, F. (2015). Green synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Materials Research Bulletin*, 63:51–57.
- Thakur, S. and Karak, N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14):5331–5339.
- Torres, D., Pinilla, J. L., Moliner, R., and Suelves, I. (2015). On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 81(1):405–417.
- Tsang, A. C., Kwok, H. Y., and Leung, D. Y. (2017). The use of graphene based materials for fuel cell, photovoltaics, and supercapacitor electrode materials. *Solid State Sciences*, 67:A1–A14.
- Upadhyay, R. K., Sooin, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A., and Roy, S. S. (2015). Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. *Materials Letters*, 160:355–358.
- Vusa, C. S. R., Berchmans, S., and Alwarappan, S. (2014). Facile and green synthesis of graphene. *RSC Advances*, 4(43):22470.
- Wang, H. and Hu, Y. H. (2012). Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(8):8182.
- Wei, W., Sun, K., and Hu, Y. H. (2014). Synthesis of 3D cauliflower-fungus-like graphene from CO₂ as a highly efficient counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2(40):16842–16846.
- Yeh, M.-H., Lin, L.-Y., Chang, L.-Y., Leu, Y.-A., Cheng, W.-Y., Lin, J.-J., and Ho, K.-C. (2014). Dye-Sensitized Solar Cells with Reduced Graphene Oxide

as the Counter Electrode Prepared by a Green Photothermal Reduction Process. *ChemPhysChem*, 15(6):1175–1181.

Zhang, D. W., Li, X. D., Chen, S., Li, H. B., Sun, Z., Yin, X. J., and Huang, S. M. (2010). Graphene nanosheet counter-electrodes for dye-sensitized solar cells. *INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Proceedings*, pages 610–611.

Anexo

5.8 Anexo A

5.8.1 Síntesis de Nanopartículas de Dióxido de Titanio

En el agitador magnético se agita en un vaso precipitado de 200mL 58.6g de TTIP y se agrega 12g de ácido acético (AA). La solución se tapa con parafilm para no perder solvente y se agita durante 1 hora.

En un vaso precipitado de 800mL se agregó 250mL de Agua destilada. Se agrega los 60.6g de la solución TTIP + AA lo más rápido posible, formándose un precipitado de color blanco (hidrólisis del TTIP), y se dejó durante 1 hora y media más agitando para disolver el precipitado y quede una solución blanca opaca

Luego se agrega 4mL de ácido nítrico concentrado y se deja agitando durante 20 minutos. La solución se deja en el secador durante 40 minutos a una temperatura de 80°C. Posterior al tratamiento de temperatura la solución se colocó transparente turbia, y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 75 minutos (peptización). Posterior al enfriamiento, se agita durante 30 minutos para luego vaciarlo en un autoclave de 470mL para realizar el tratamiento hidrotermal a 250°C. Luego del tratamiento se formó un precipitado blanco, la solución y el precipitado fue vaciado en un vaso precipitado de 1500mL y fue agitado durante 30 minutos para disolver todo. Mientras se agita, se agrega

3.5 mL de ácido nítrico y se agita durante 30 minutos más, para luego agregar 100 mL de etanol y dejarlo agitando durante 1 hora más.

Con papel aluminio se envuelve toda la superficie del vaso precipitado y se calienta a 40 °C (controlada con el termómetro) y agitando de forma lenta. EL volumen de la solución de 500 mL disminuye a un volumen de 190 mL lo que tomó entre 6 a 10 horas . Se llena con etanol para lavarlo y se repite el proceso. Finalmente es traspasado a un vaso precipitado de 200 mL y guardado hasta su uso.

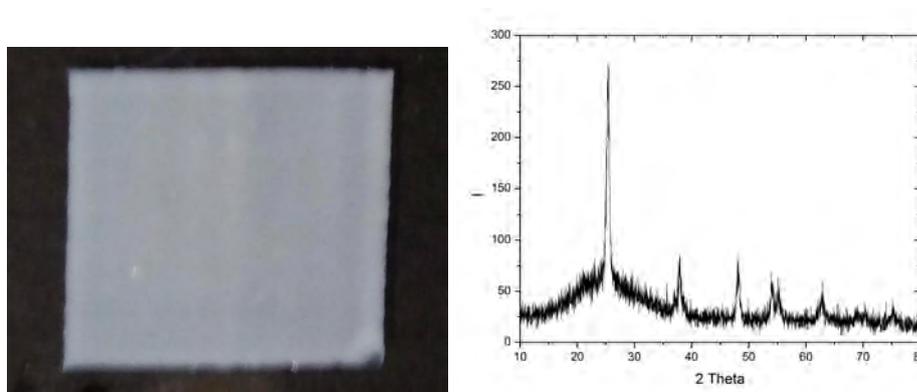


Figure 5.19: Nanopartículas de TiO_2 . a) Imagen óptica, b) Difractograma de TiO_2 .

5.8.2 Colorante

La solución del pigmento N719 se realizó a $M = 0.5 \text{ mM}$. Se disolvió en 100 mL de etanol 59.5 mg de N719. La solución se sonificó durante 1 hora y se agitó durante 20 minutos. Esta se mantuvo envuelto en papel aluminio hasta usarlo.

5.9 Anexo B

Reducción de GO	Óxido de Grafeno (GO)	Extracto de Ajo	Imagen
Se usó 100mL de GO y se agregó 3mL de extracto más 3mL de H_2O . La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.	En baño frío se dejó agitando 150mL de H_2SO_4 y 3g escamas de grafito. Después de 10 minutos se agregó 9g de $KMnO_4$ y se dejó agitado 30 minutos donde luego se quita el baño frío. Se dejó 25 minutos en el agitador magnético más 5 minutos en baño de ultrasonido (85%, 40KHz). Lo anterior se repite 12 veces para finalmente agregar 300mL de H_2O .	En 50mL de Agua destilada se agregó 5g de ajo cortado. Se calentó durante 2 horas a 125°C (Temperatura equipo)	 <p>Figura 6.3 d) CGOR030816ata</p>
Se usó 1800mL de GO y se agregó 400mL de extracto. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.	En baño frío se dejó agitando 300ml de H_2SO_4 y 6g escamas de grafito. Después de 10 minutos se agregó 18g de $KMnO_4$ y se dejó agitado 30 minutos donde se quita el baño frío. Se dejó 1 hora y 40 minutos en el agitador magnético, más 1 hora en baño de ultrasonido (85%, 40KHz) y se volvió a dejar en el agitador magnético durante	En 400mL de Agua destilada se agregó 80g de ajo cortado. Se calentó durante 1 hora y 15 min a 130°C y 1 hora a 180°C (ambas temperaturas a temperatura equipo)	 <p>Figura 6.3 c) CGOR280916ata</p>
Se usó 140mL de GO y se agregó 400mL de extracto. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.	15 horas y 25 minutos. Se agregó 1200mL de H_2O . Luego se dejó 2 horas en el agitador ultrasonido (90%, 40KHz) y se agregó 120mL de H_2O_2 .	En 400mL de Agua destilada se agregó 80g de ajo cortado. Se calentó durante aproximadamente 30 horas a 130°C (temperatura equipo)	 <p>Figura 6.3 b) CGOR290916ata</p>

Figure 5.20: Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 1.

<p>Se usó 500mL de GO y se agregó 100mL de extracto, más 100mL de etanol. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.</p>	<p>En baño frío se dejó agitando 150mL de H_2SO_4 y 3g escamas de grafito. Después de 10 minutos se agregó 9g de $KMnO_4$ y se dejó agitado 30 minutos donde luego se quita el baño frío. Se dejó 25 minutos en el agitador magnético más 5 minutos en baño de ultrasonido (85%, 40KHz). Lo anterior se repite 12 veces Se dejó 42 horas agitando y se agregó 1900mL de H_2O para dejar agitando 1 hora más.</p> <p>* Se dejó en ultrasonido durante 2 horas y se agregó 60mL de H_2O_2 y se dejó agitando durante 1 hora más.</p>	<p>En 300mL de Agua destilada se agregó 60g de ajo cortado. Se calentó durante 2 horas a 125°C (Temperatura equipo)</p>	 <p>Figura 6.3 a) CGOR211016ata</p>
<p>Se usó 980mL de GO y se agregó 233mL de extracto. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.</p>	<p>* Se dejó en ultrasonido durante 2 horas y se agregó 60mL de H_2O_2 y se dejó agitando durante 1 hora más.</p>		 <p>Figura 6.3 g) CGOR071116ata</p>
<p>Se usó 150mL de GO y se agregó 150mL de extracto más 10mL de H_2O. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos.</p>	<p>En baño frío se dejó agitando 300mL de H_2SO_4 y 6g escamas de grafito. Después de 10 minutos se agregó 18g de $KMnO_4$ y se dejó agitado 30 minutos donde luego se quita el baño frío. Se dejó 25 minutos en el agitador magnético más 5 minutos en baño de ultrasonido (85%, 40KHz). Lo anterior se repite 12 veces para finalmente agregar 1200mL de H_2O y dejar agitando durante 1 hora más.</p> <p>* Se dejó en ultrasonido durante 2 horas y se agregó 60mL de H_2O_2 y se dejó agitando durante 1 hora más.</p>	<p>En 600mL de Agua destilada se agregó 30g de ajo cortado. Se calentó durante 2 horas a 65°C (temperatura líquido).</p>	 <p>Figura 6.3 e) CGOR150317ata</p>
<p>Se usó 330mL de GO y se agregó 330mL de extracto más 10mL de H_2O. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos</p>	<p>* Se dejó en ultrasonido durante 2 horas y se agregó 60mL de H_2O_2 y se dejó agitando durante 1 hora más.</p>		 <p>Figura 6.3 f) CGOR160317ata</p>

Figure 5.21: Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 2.

<p>Se usó 50mL de GO y se agregó 25mL de extracto previamente mezclado con 25mL de H_2O. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos</p>	<p>En baño frío se dejó agitando 300mL de H_2SO_4 y 6g escamas de grafito. Después de 10 minutos se agregó 18g de $KMnO_4$ y se dejó agitado 30 minutos donde luego se quita el baño frío. Se dejó 80 minutos en el agitador magnético más 1 hora en baño de ultrasonido (95%,</p>	<p>En 1160mL de Agua destilada se agregó 116,3g de ajo cortado. Se calentó durante 2 horas a 45°C (temperatura líquido).</p>	 <p>Figura 6.3 h) CGOR050517ata_A</p>
<p>Se usó 50mL de GO y se agregó 50mL. La reducción se realizó a temperatura ambiente durante 30 minutos</p>	<p>40KHz). La muestra se dejó agitando en el agitador magnético durante 39 horas y 25 minutos para luego agregar 1300mL de H_2O y dejar agitando durante 15 minutos. Finalmente, se sonifica durante 2 horas (95%, 40KHz) y se agregó 120mL de H_2O_2.</p>	<p>En 1160mL de Agua destilada se agregó 116,3g de ajo cortado. Se calentó durante 4 horas a 45°C (temperatura líquido).</p>	 <p>Figura 6.3 i) CGOR050517ata_C</p>

Figure 5.22: Desarrollo experimentos utilizando como agente reductor ajo calentado 3.