

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
Escuela de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología
Unidad Valle de las Palmas



**Estudio de Nanofibras de poli (ácido láctico-co-glicólico) /óxido de Grafeno para su uso en
Celdas Solares Orgánicas**

Tesis que para obtener el título de:

INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

Presenta:

Jesse Gerardo López Covarrubias

Director de tesis:

Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez

Tijuana, B. C. Miércoles 21 de Marzo, 2018.

Agradecimientos

Quisiera primeramente agradecer a la Universidad Autónoma de Baja California, por ser mi casa de estudios en mi formación profesional, por contribuir en esta etapa de logros, esfuerzo y dedicación, y de satisfacción personal porque ha valido la pena, por abrirme paso a conocer personas excepcionales. Por transmitirme el honor de ser un cimarrón y de portar su escudo a donde sea que valla.

Al programa de estudios Ing. Energías Renovables, sus catedráticos, en especial al Dr. Felipe Noh Pat, quien me abrió el panorama en la investigación científica.

A mi director de tesis; Dr. Luis J. Villarreal Gómez, por compartir sus conocimientos y permitirme trabajar en el desarrollo de esta tesis utilizando los laboratorios, insumos y equipo de electrohilado de Bioingeniería - ECITEC, por su tiempo, apoyo y dedicación que gracias a sus consejos y ayuda me fue posible culminar el presente trabajo.



A Corbion Purac® y al Instituto Mexicano del Grafeno por sus amables donaciones de los materiales y el Dr. Wilberth Herrera por el soporte técnico en el análisis térmico.

Al Fondo Sectorial de Investigación en Salud y Seguridad Social SS / IMSS / ISSSTE-CONACYT 2016 por apoyar este trabajo a través del proyecto 272310.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) – UNAM, Dra. Nina Bogdanchikova del Departamento Físicoquímica de nanomateriales por su apoyo en la canalización con investigadores y realización de caracterizaciones.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDETEQ) – CONACYT, Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán por haberme abierto sus laboratorios en mi formación profesional, y haberme brindado su apoyo y tiempo durante mi estancia.

Por último, y aún más importante, le quisiera agradecer a mi colega, mejor amiga, compañera y pareja, Ing. Laura Soto Muñoz, por apoyarme durante el transcurso y desarrollo de mi carrera universitaria, durante la realización de este trabajo, estando ahí a cada paso de este logro profesional.

"Quien se atreve a enseñar nunca debe dejar de aprender." - John Cotton Dana (1856–1929)

("Who dares to teach must never cease to learn.")

Índice

| | |
|---|-------------|
| Agradecimientos | ii |
| Lista de Figuras | vi |
| Lista de Tablas | viii |
| Lista de Abreviaturas | viii |
| Resumen | ix |
| Introducción | 10 |
| Energías Renovables..... | 10 |
| Energía Solar | 13 |
| Espectro de Radiación Solar..... | 13 |
| Estado del arte: Celdas solares orgánicas..... | 15 |
| Justificación | 17 |
| Objetivo | 18 |
| Hipótesis | 19 |
| Capítulo I. Fundamento teórico. | 20 |
| 1.1 Energía Solar Fotovoltaica..... | 20 |
| 1.2 Límite Shockley-Queisser | 30 |
| 1.3 Tipos de células solares | 31 |
| 1.4 Métodos de fabricación de células solares | 34 |
| 1.5 Naturaleza del grafeno..... | 37 |
| 1.6 Celdas solares orgánicas..... | 40 |
| 1.7 Técnica de electrohilado | 41 |
| 1.8 Nanofibras electrohiladas de óxido de grafeno | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo II. Metodología. | 47 |
| 2.1 Reactivos utilizados | 47 |
| 2.2 Preparación de solución polimérica (PLGA) | 47 |
| 2.3 Mezcla de solución polimérica con óxido de grafeno..... | 48 |
| 2.4 Electrohilado | 48 |
| 2.5 Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR) | 52 |
| 2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) | 52 |
| 2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 53 |
| 2.8 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 54 |
| Capítulo III. Resultados y Discusión. | 55 |
| 3.1 Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR) | 55 |
| 3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) | 56 |
| 3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 57 |
| 3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 58 |
| IV. Conclusiones | 60 |
| V. Referencias | 61 |
| Anexos | 65 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Espectros de radiación solar tanto en la parte superior de la atmósfera terrestre (AM0) como en el nivel del mar (AM1.5) (Adachi, 2015)..... | 14 |
| Figura 2. Estructura molecular de trans - poliacetileno..... | 16 |
| Figura 3. Estructura molecular de cis - poliacetileno..... | 16 |
| Figura 4. Modelo de celda solar | 21 |
| Figura 5. Curva de corriente-tensión representativa para células fotovoltaicas (Kalogirou, 2014) | 23 |
| Figura 6. Curva de potencia y tensión representativa para células fotovoltaicas (Kalogirou, 2014) | 24 |
| Figura 7. Influencia de la irradiación y la temperatura de célula sobre las características de las células fotovoltaicas. A) Efecto del aumento de la irradiación. (B) Efecto del aumento de la temperatura de célula (Kalogirou, 2014) | 28 |
| Figura 8. Conexión paralela y en serie de dos células solares idénticas. (A) Conexión paralela. (B) Conexión en serie (Kalogirou, 2014)..... | 29 |
| Figura 9. Eficiencia de las células solares con recombinación radiativa sólo en función de su brecha de energía para el espectro, no concentrado (línea continua) y para la concentración completa (línea discontinua) (Würfel & Würfel, 2016)..... | 30 |
| Figura 10. Variaciones de células solares (RENI, 2012)..... | 32 |
| Figura 11. Procesamiento Front-End de células solares de silicio monocristalino (Spire Solar, 2010) | 35 |
| Figura 12. Procesos Back-End de una típica línea de fabricación de células solares de silicio cristalino. El proceso de fabricación comienza con la preparación y termina con la simulación (Yaskawa, 2010) | 36 |
| Figura 13. Estructura de una lámina de grafeno | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 14. Tipos de uniones en OSCs representando donador (verde) y colector (blanco): unión plana, heterounión controlada y heterounión abultada..... | 40 |
| Figura 15. Diagrama esquemático del proceso de electrohilado | 42 |
| Figura 16. Variaciones en el cono de Taylor dentro del proceso de electrohilado (Weistron CO., 2014)..... | 44 |
| Figura 17. Estructura molecular de PLG (Poli (láctico-co-glicólico)), también abreviado como PLGA (Mathew Sebastian, Neethu Ninan, 2012) | 47 |
| Figura 18. Equipo de electrohilado: Se conecta a la fuente de poder la punta de la jeringa, el colector como continuidad del anodo (fabricado de aluminio que se recubre tras experimento de papel aluminio), de modo que al especificar la separación entre la jeringa y el colector; la disolución semiconductor cierra el circuito por medio del campo electromagnético generado debido al alto voltaje | 49 |
| Figura 19. Aspecto de iteraciones de concentración en nanofibras electrohiladas depositadas en el colector | 50 |
| Figura 20. La zona señalada en la imagen muestra recubrimiento, que se localiza en la zona límite del radio electrohilado, éste se produce si no se encuentra focalizado el jet al centro del colector | 51 |
| Figura 21. Comparación entre PLGA puro y PLGA combinado con óxido de grafeno en varias concentraciones | 55 |
| Figura 22. Datos de las muestras de las muestras TGA..... | 56 |
| Figura 23. Curvas de las muestras de PLGA y PLGA/GO en DSC | 57 |
| Figura 24. Imágenes SEM para a) PLGA Puro (1000x), b) PLGA/ Óxido de grafeno 0.1% (1000x), c) PLGA/ Óxido de grafeno 0.5% (1000x) and d) PLGA/ Óxido de grafeno 1% (1000x) | 59 |
| Figura 25. Equipo utilizado de electrohilado en el laboratorio de Bioingeniería en ECITEC..... | 65 |

Figura 26. Medidor de condiciones del ambiente dentro de la cámara donde ocurre el proceso de electrohilado 66

Figura 27. La siguiente tabla enumera las absorciones de espectroscopia infrarroja por regiones de frecuencia (OChemOnline, 2011)..... 67

Lista de Tablas

Tabla 1. Eficiencia del tipo de celda en relación al área (RENI, 2012)..... 33

Tabla 2. Se muestran las condiciones de diseño en el proceso de electrohilado realizado de PLGA/ óxido de grafeno 48

Lista de Abreviaturas

PLGA: Poli (ácido láctico-co-glicólico).

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

TGA: Análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés Thermogravimetric analysis).

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry).

SEM: Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope).

QDSC: Celda solar de punto cuántico (QDSC por sus siglas en inglés).

DSSC: Celda solar sensibilizada por colorante ó celda solar Graetzel (DSSC por sus siglas en inglés).

OPV: Fotovoltaica orgánica (OPV por sus siglas en inglés).

DER: (DER por sus siglas en inglés).

RE: Energía Renovable (RE por sus siglas en inglés).

UV: Ultravioleta (UV por sus siglas en inglés).

PV: Fotovoltaico (PV por sus siglas en inglés).

R&D: Investigación y Desarrollo (R&D por sus siglas en inglés).

OSC: Celda Solar Orgánica (OSC por sus siglas en inglés).

HFIP: Hexafluoroisopropanol (HFIP por sus siglas en inglés).

ATR: Reflejo Total Atenuado (ATR por sus siglas en inglés).

GO: Óxido de Grafeno (GO por sus siglas en inglés).

FDA: Administración de Medicamentos y Alimentos (FDA por sus siglas en inglés).

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, mediante la técnica de electrohilado se realizaron nanofibras utilizando poli (ácido láctico-co-glicólico) como solución polimérica; se utilizó HFIP como disolvente en la cual se hicieron variaciones de óxido de grafeno. La aplicación de las nanofibras de óxido de grafeno está siendo estudiada para la sustitución de la capa activa de las células fotovoltaicas que hoy en día se fabrica de silicio, su principal función es la captación de los fotones irradiados por el sol y posteriormente hacer un intercambio de electrones para con ello generar energía eléctrica.

Se realizaron estudios de evaluación con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con el propósito de observar la interacción del PLGA/ óxido de grafeno. Con el análisis termogravimétrico (TGA), los niveles de degradación en peso con respecto al tiempo dentro de un ambiente controlado. El estudio de Calorimetría diferencial de barrido (DSC), para observar el comportamiento sujeto a variaciones de temperatura. Microscopia electrónica de barrido (SEM), se utilizó para observar los andamios y sus características morfológicas.

INTRODUCCIÓN

Energías Renovables

El sector energético experimentó el mayor incremento anual de su capacidad, con un crecimiento significativo en todas las regiones. El viento y la energía solar fotovoltaica registraron un aumento récord por segundo año consecutivo, representando aproximadamente el 77% de las nuevas instalaciones, y la energía hidroeléctrica representó la mayor parte del resto. El mundo ahora agrega más capacidad de energía renovable anualmente de lo que agrega la capacidad (neta) de todos los combustibles fósiles combinados. A finales de 2015, la capacidad renovable en el lugar era suficiente para suministrar un estimado 23.7% de la electricidad global, con la energía hidroeléctrica proporcionando alrededor del 16.6%. En todo el mundo, la transformación técnica, económica y de mercado del sector eléctrico continuó acelerándose, y muchos países han comenzado a responder al reto de la integración de la red. Los avances tecnológicos, la expansión hacia nuevos mercados con mejores recursos y mejores condiciones de financiación continuaron reduciendo los costos en 2015 (REN21, 2016).

El mundo está en medio de una transición de energía. Los sectores de energía están experimentando -o pronto experimentarán- cambios profundos que incluyen tecnologías de baja emisión de carbono en la mezcla de generación; La descentralización de la capacidad de generación; un aumento de la interconexión regional y la integración del mercado; empoderamiento de los consumidores, gracias a una mejor información sobre las alternativas de precios y los perfiles de consumo; Y un aumento en la disponibilidad y utilización de una diversidad de recursos energéticos distribuidos (DER por sus siglas en inglés) (IRENA, 2017a).

Las crecientes preocupaciones medioambientales sobre el cambio climático y los costosos combustibles fósiles han estimulado el desarrollo del sector de las energías renovables como posiblemente la mejor manera de abordar los retos del cambio climático y cambiar a sistemas sostenibles de suministro de energía. Aunque un número creciente de países han implementado una amplia gama de instrumentos de política para fomentar las energías renovables, las empresas de energías renovables deben ser rentables para atraer la reasignación de capital privado a nuevas inversiones energéticas y así permitir el cumplimiento de objetivos políticos a largo plazo (Reboredo, Rivera-Castro, & Ugolini, 2017).

Debido al cambio climático global, los países desarrollados han seguido reduciendo su uso de combustibles fósiles y aumentando su uso de energía renovable (RE por sus siglas en inglés). Para 2012, como resultado del Protocolo de Kioto, la producción de energía renovable alcanzó un 22.1% estimado de la producción mundial de electricidad. El total de nuevas inversiones en energía renovable fue de al menos US \$ 249.4 mil millones en 2013. Desde 1990, la generación de energía renovable en todo el mundo ha crecido un promedio del 3.3% anual: 2.3% entre los países de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos y 4.5% entre otros países (Kim, Park, & Kim, 2017).

La electricidad de las fuentes de energía hidroeléctrica, geotérmica y algunas de la biomasa ha sido ampliamente competitiva con el poder de los combustibles fósiles durante algún tiempo; en circunstancias favorables (es decir, con buenos recursos y un marco regulador seguro), la energía eólica terrestre y la energía solar fotovoltaica también son competitivas en función de los costos con la nueva capacidad fósil, incluso sin tener en cuenta las externalidades. En 2015 y principios de 2016, las expectativas de nuevas mejoras de costos se hicieron evidentes por las ofertas ganadoras récord en subastas de energía en lugares que van desde América Latina, a Medio Oriente y Norte de África, a la India (REN21, 2016).

Los módulos solares fotovoltaicos han sido desplegados a un ritmo rápido y con una curva de aprendizaje abrupta. La capacidad instalada global aumentó de menos de 9 GW en 2007 a más de 290 GW en 2016. Impulsado por las mejoras tecnológicas y los avances en la fabricación, y con las sobrecapacidades en el mercado alcanzando su máximo en 2011, los precios de los módulos fotovoltaicos cayeron alrededor de un 80% entre 2009 y 2015. Debido a las economías de escala y las reducciones en los costos flexibles, el costo nivelado de electricidad (LCOE) para la energía solar fotovoltaica cayó un 58% entre 2010 y 2015. La disminución de los costos de instalación de los proyectos de energía solar fotovoltaica se reflejó en la caída de los precios de las subastas (IRENA, 2017b).

Globalmente, la producción de electricidad renovable en 2015 continuó dominada por generadores grandes (por ejemplo, de megawatt y más) que son propiedad de empresas de servicios públicos o grandes inversores. Al mismo tiempo, hay mercados donde la distribución, la generación a pequeña escala ha despegado, o está empezando a hacerlo. Bangladesh es el mayor mercado mundial de sistemas solares domésticos y otros países en desarrollo (por ejemplo, Kenia, Uganda y Tanzania en África, China, India y Nepal en Asia, Brasil y Guyana en América Latina) están experimentando una rápida expansión de las renovables a pequeña escala, Incluidas las mini-redes basadas en energías renovables, para suministrar electricidad a las personas que viven lejos de la red. Los países desarrollados y las regiones incluyendo Australia, Europa, Japón y América del Norte han visto un crecimiento significativo en el número de clientes de electricidad residenciales e industriales que producen su propia energía (REN21, 2016).

Energía Solar

Las reacciones termonucleares que ocurren en el Sol (fusión termonuclear de deuterio y tritio) son la fuente de energía solar. Debido a esas reacciones, la temperatura del núcleo del Sol está en el nivel de 10^7 K. La densidad del núcleo del Sol es aproximadamente 100 veces más alta que la del agua. El Sol consiste aproximadamente en un 80% de hidrógeno y un 20% de helio; Otros elementos constituyen sólo el 0.1%. Las reacciones de fusión termonuclear que se producen en el Sol han sido y siguen siendo objeto de múltiples estudios de investigación. Se cree que un proceso similar podría ser replicado de manera controlada en la Tierra, ayudando así a resolver nuestros problemas de demanda de energía. Durante el proceso de fusión, cuatro núcleos de hidrógeno (protones ${}^1_1\text{p}$) forman un solo núcleo de helio (partícula alfa ${}^4_2\alpha$). Una partícula alfa consiste en dos neutrones ${}^1_0\text{n}$ y dos protones con carga positiva ${}^1_1\text{p}$. Además, cada una de estas reacciones libera dos positrones e^+ y dos neutrinos ν_e así como energía. La reacción de fusión termonuclear en su totalidad se describe mediante la ecuación (Chwieduk, 2014):



Espectro de Radiación Solar

La radiación del sol sostiene la vida en la tierra y determina el clima. La Figura 1 muestra los espectros de radiación solar tanto en la parte superior de la atmósfera terrestre como en el nivel del mar. El flujo de energía dentro del sol da como resultado una temperatura superficial de ~ 5800 K, por lo que el espectro de la radiación del sol es similar al de un cuerpo negro de 5800 K con estructuras finas (a saber, las líneas de Fraunhofer) debido a la absorción en el gas solar periférico fresco. La irradiancia del sol que cae sobre la tierra cambia en un año aproximadamente en un 7% debido a la variación de la distancia sol-tierra. Las variaciones de la actividad solar también causan cambios de hasta 1% (Adachi, 2015).

A medida que la luz del sol pasa a través de la atmósfera, algunos son absorbidos por los gases atómicos y moleculares con líneas y bandas de absorción específicas (ver O₂ y H₂O en la Figura 1). He ahí la capa de ozono (O₃) en la parte inferior de la estratosfera de ~ 20 a 30 km sobre la superficie de la tierra. La capa de ozono absorbe ~ 98% de la radiación solar UV (200-320 nm), que de otro modo podría dañar las formas de vida expuestas en la tierra. La luz adicional es redistribuida por Rayleigh ($I_R \propto \lambda^{-4}$), que es responsable del color azul de la atmósfera (Adachi, 2015).

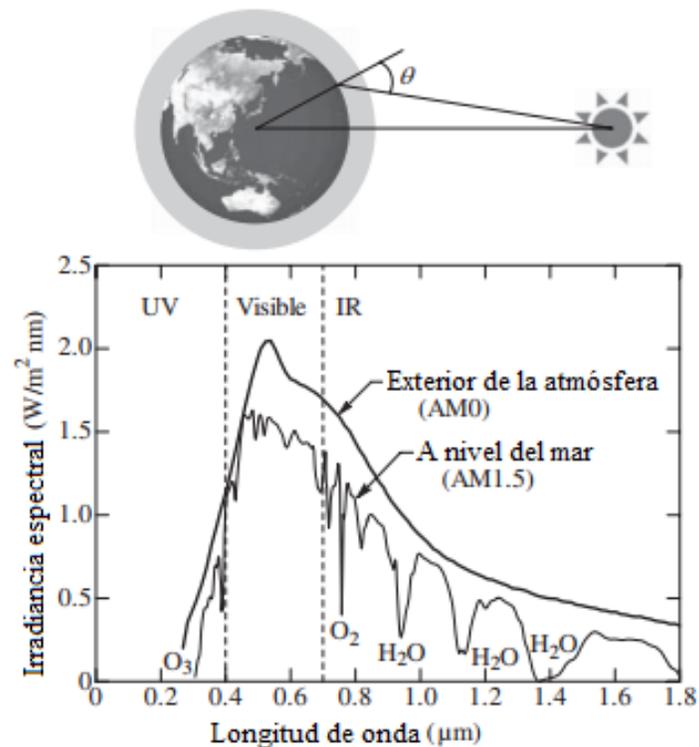


Figura 1 - Espectros de radiación solar tanto en la parte superior de la atmósfera terrestre (AM0) como en el nivel del mar (AM1.5) (Adachi, 2015).

La identificación de una irradiación espectral de referencia para aplicaciones terrestres es un tema mucho más difícil debido a los efectos mencionados de la atmósfera sobre la luz solar, que son una función de la longitud de la trayectoria a través de la atmósfera. Una manera de describir una trayectoria atmosférica se llama la longitud óptica relativa de la trayectoria, que se simplifica a "masa de aire (AM por sus siglas en inglés)." A una primera aproximación, el AM es el secante del ángulo cenital solar (véase la Figura 1). Así, AM1 indica que el sol está directamente sobre la cabeza, y AM1.414 es un ángulo cenital 45. La irradiancia solar extraterrestre a una distancia de una unidad astronómica del sol se utiliza comúnmente como irradiación espectral de referencia. Esta irradiación corresponde a AM0 porque en la parte superior de la atmósfera, la longitud de la trayectoria es cero. Los espectros AM0 y AM1.5 se muestran en la Figura 1 (Adachi, 2015).

Estado del arte: Celdas solares orgánicas

Las OSCs son células solares de película delgada de estado sólido basadas en semiconductores orgánicos. La idea de la primera realización de alta conductividad en semiconductores orgánicos conjugados recuerda la historia interesante que condujo a este descubrimiento accidental. Un estudiante graduado que trabaja bajo la supervisión del Profesor Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba, Japón, sintetizó una película plateada de transpoliacetileno al agregar accidentalmente mil veces más catalizador al recipiente de reacción que la cantidad requerida para producir poliacetileno. Poliacetileno es un polímero conjugado lineal muy simple que posee dos formas químicas, a saber, trans y cis (Véase en Figura 2 y Figura 3) (Kumar, 2017).

La película producida parecía una película plateada, pero se estiraba como una delgada lámina de plástico. Por la misma época, el profesor Alan G. MacDiarmid, químico, y el profesor Alan J. Heeger, físico de la Universidad de Pensilvania, estaba experimentando

con una película de aspecto metálico del polímero inorgánico sulfuro de nitruro (SN). Sorprendentemente, los dos hombres, Shirakawa y MacDiarmid se encontraron en un seminario y discutieron sus hallazgos. Este evento llevó a Shirakawa a ser invitado a la Universidad de Pensilvania, donde él y MacDiarmid modificaron poliacetileno por oxidación con vapor de yodo. Luego se le pidió a Heeger que buscara cambios en las propiedades ópticas durante el proceso de oxidación. Se realizaron mediciones de conductividad de trans-poliacetileno dopado con yodo y se descubrió el increíble aumento de un billón de veces la conductividad original (Kumar, 2017).

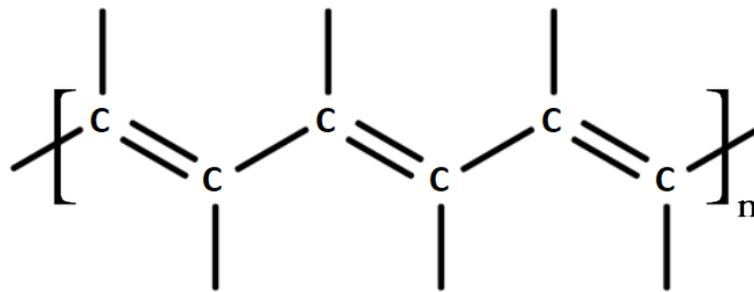


Figura 2 - Estructura molecular de trans - poliacetileno.

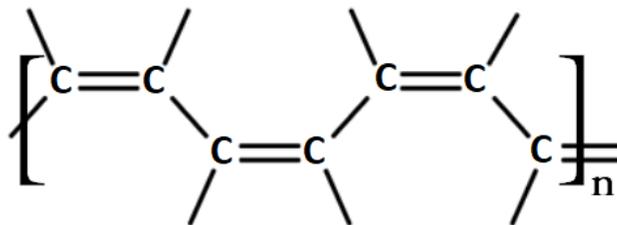


Figura 3 - Estructura molecular de cis - poliacetileno.

Este descubrimiento dio origen a una nueva clase de materiales llamados polímeros conductores. Esto marcó el comienzo de una era para una nueva clase de materiales conductores, que generalmente son económicos y fáciles de procesar. Para el descubrimiento de polímeros conductores, estos tres científicos recibieron el Premio Nobel de Química en 2000 (Kumar, 2017).

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, existe una demanda energética a satisfacer acompañada de la necesidad global del reemplazo de los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles por fuentes de energía renovable; menos contaminantes y competitivos en costos de producción, esto ha generado un gran número de inversiones para su investigación, desarrollo de prototipos e implementación de proyectos. Dichos retos han impulsado a la comunidad científica a desarrollar avances en materiales con mejores propiedades fisicoquímicas que los convencionales para su uso en métodos más eficientes de transformación de la energía. La energía solar fotovoltaica ha ganado impulso a nivel global debido a ser un recurso al alcance de todos con un mínimo de complejidad en su generación y su práctica instalación desde el nivel residencial hasta el industrial, esto ha generado un alto nivel de interés en la generación patentes y la ambición de alcanzar niveles cada vez mayores de eficiencia en conversión de la energía emitida por el sol.

El grafeno exhibe la conducción eléctrica y térmica excepcional junto con la transparencia óptica, la flexibilidad excelente, la alta resistencia y el peso ligero. Como resultado, el grafeno es visto como un material estratégico de próxima generación para electrónica, optoelectrónica, fuentes de alimentación de alta eficiencia y materiales compuestos ultra-fuertes. El entusiasmo por el grafeno se ha extendido desde el laboratorio a la industria. Las solicitudes de patente de grafeno han aumentado drásticamente en los últimos años, con un número total de casi 10 000 en todo el mundo. Se han logrado grandes avances en la producción en masa de grafeno en la última década (Liu, 2015).

La tercera generación de celdas solares se conduce en vías de investigación a celdas solares con puntos cuánticos (QDSCs), celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs), celdas multiunión de compuestos semiconductores III-V y celdas solares orgánicas (OSCs). Los estudios de caracterización con la utilización de la técnica de electrohilado en la creación de nanofibras de poli (ácido láctico-co-glicólico) / óxido de grafeno para su aplicación en celdas OPV posee gran importancia debido a sus características de resistencia, conductividad y balance térmico, además del gran potencial debido a muchas otras características fisicoquímicas del grafeno.

OBJETIVO

Investigar, crear y evaluar andamios formados por nanofibras de PLGA/ óxido de grafeno, encontrar las características intrínsecas de utilizar la técnica de electrohilado como medio de deposición de grafeno, evaluar la factibilidad de la aplicación de los andamios en celdas solares orgánicas creadas mediante la utilización de la técnica de electrohilado.

Objetivos particulares:

- Caracterizar las muestras en: interacción intermolecular, degradación acelerada de las nanofibras compuestas, comportamiento térmico.

HIPÓTESIS

En base a la presente investigación, se logrará demostrar el comportamiento estructural y alcances que posee la utilización del grafeno electrohilado con el propósito de discernir la posible aplicación en la fabricación de células solares orgánicas, utilizando como medio de dispersión un polímero de clase biocompatible. Las nanofibras de grafeno (PLGA/ Óxido de grafeno), demostrarán formar una malla fina, de superficie lisa con un grosor no mayor a la capa activa de silicio cristalino utilizada actualmente de 200~300 μ m promedio (Design World, 2010), que posea resistencia térmica, no sean deficientes estructuralmente las fibras y que los depósitos de óxido de grafeno puedan ser evaluados. Se espera que las nanofibras de óxido de grafeno en base a los resultados podrán competir en funcionalidad con otras celdas solares orgánicas.

CAPITULO I. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Energía Solar Fotovoltaica

Los módulos fotovoltaicos (PV por sus siglas en inglés Photovoltaics) son dispositivos de estado sólido que convierten la luz solar, la fuente de energía más abundante en el planeta, directamente en electricidad sin una máquina térmica o equipo giratorio. El equipo fotovoltaico no tiene partes móviles y, como resultado, requiere un mantenimiento mínimo y tiene una larga vida útil. Genera electricidad sin producir emisiones de invernadero o cualquier otro gas y su funcionamiento es virtualmente silencioso. Los sistemas fotovoltaicos pueden ser construidos en prácticamente cualquier tamaño, que van desde miliwatt a megawatt, y los sistemas son modulares, es decir, más paneles se pueden agregar fácilmente para aumentar la producción. Los sistemas fotovoltaicos son altamente fiables y requieren poco mantenimiento. También se pueden configurar como sistemas autónomos (Kalogirou, 2014).

Una célula fotovoltaica consiste en dos o más capas delgadas de material semiconductor, más comúnmente silicio. Cuando el silicio se expone a la luz, se generan cargas eléctricas; y esto puede ser llevado lejos por los contactos del metal como corriente continua. La salida eléctrica de una sola célula es pequeña, por lo que varias celdas están conectadas y encapsuladas (normalmente cubiertas de vidrio) para formar un módulo (también llamado panel). El panel fotovoltaico es el elemento principal de un sistema fotovoltaico, y cualquier número de paneles puede conectarse entre sí para obtener la salida eléctrica deseada. Esta estructura modular es una ventaja considerable del sistema fotovoltaico, donde se pueden añadir otros paneles a un sistema existente según sea necesario (Kalogirou, 2014).

Un generador fotovoltaico es principalmente un conjunto de células solares, conexiones, partes protectoras y soportes. Como ya se ha visto, las células solares están hechas de materiales semiconductores, generalmente de silicio, y son tratadas especialmente para formar un campo eléctrico con positivo en un lado (parte trasera) y negativo en el otro lado (frente al sol). Cuando la energía solar (los fotones) golpea la célula solar, los electrones son golpeados y sueltos de los átomos en el material semiconductor, creando pares de electrón-hueco. Si los conductores eléctricos están unidos a los lados positivo y negativo, formando un circuito eléctrico, los electrones son capturados en forma de corriente eléctrica, llamada fotocorriente, I_{ph} . Como se puede comprender a partir de esta descripción, durante la oscuridad la célula solar no es activa y funciona como un diodo, es decir, una unión $p-n$ que no produce corriente o voltaje. Si, sin embargo, está conectado a una fuente externa de gran tensión, genera una corriente, llamada diodo o corriente oscura, I_D . Este circuito puede utilizarse para una celda individual, un módulo que consta de un número de celdas, o una matriz compuesta por varios módulos (Kalogirou, 2014).

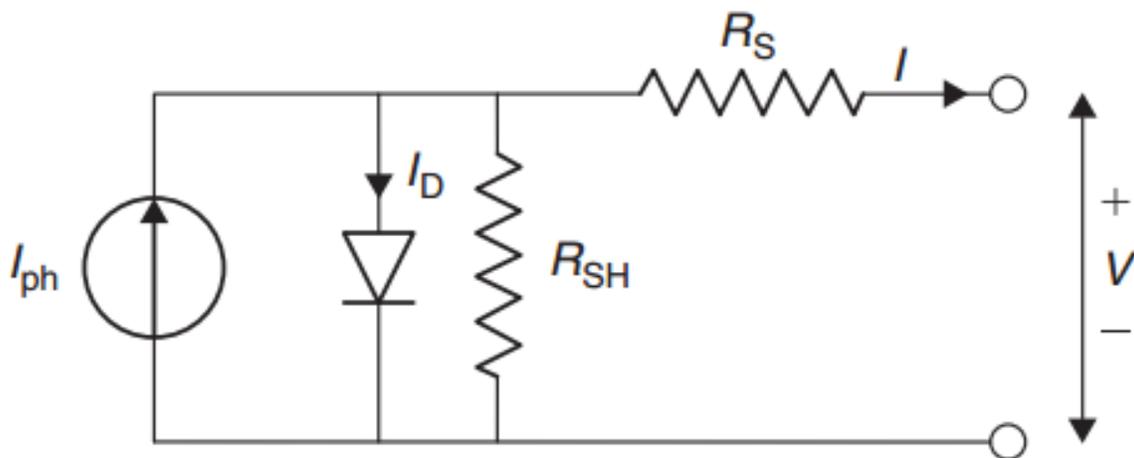


Figura 4 - Modelo de celda solar.

Como se muestra en la Figura 4, el modelo contiene una fuente de corriente, I_{ph} , un diodo y una resistencia en serie R_S , que representa la resistencia dentro de cada célula. El diodo tiene también una resistencia de derivación interna, como se muestra en la Figura.

La corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente, I_{ph} , y la corriente de diodo normal, I_D , dada por (Kalogirou, 2014):

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_o \left\{ \exp \left[\frac{e(V + IR_S)}{kT_C} \right] - 1 \right\} - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (1.1.1)$$

Debe tenerse en cuenta que la resistencia en derivación suele ser mucho mayor que una resistencia de carga, mientras que la resistencia en serie es mucho menor que una resistencia de carga, de modo que se disipa menos energía internamente dentro de la célula. Por lo tanto, al ignorar estas dos resistencias, la corriente neta es la diferencia entre la fotocorriente, I_{ph} , y la corriente de diodo normal, I_D , dada por (Kalogirou, 2014):

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_o \left[\exp \left(\frac{eV}{kT_C} \right) - 1 \right] \quad (1.1.2)$$

Donde,

K = constante de Boltzmann para gas, $=1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$;

T_C = temperatura absoluta de la celda (K);

e = carga electrónica $=1.602 \times 10^{-19} \text{ J/V}$;

V = voltaje impuesto a través de la celda (V); y

I_o = corriente de saturación oscura, que depende fuertemente de la temperatura

(A).

La Figura 5 muestra la curva característica I - V de una célula solar para una cierta irradiancia (G_i) a una temperatura de célula fija, T_C . La corriente de una célula fotovoltaica depende de la tensión externa aplicada y de la cantidad de luz solar en la célula. Cuando la célula está en cortocircuito, la corriente está en el máximo (corriente de cortocircuito, I_{sc}), y la tensión a través de la célula es 0. Cuando el circuito de la célula fotovoltaica está abierto, con los cables no haciendo un circuito, el voltaje está en su máximo (voltaje en

circuito abierto, V_{oc}), y la corriente es 0. En cualquier caso, en circuito abierto o cortocircuito, la potencia (corriente de voltaje) es 0. Entre un circuito abierto y un cortocircuito, la potencia de salida es mayor que 0. La curva de voltaje de corriente típica mostrada en la Figura 5 presenta el rango de combinaciones de corriente y voltaje. En esta representación se utiliza una convención de signos que toma como positiva la corriente generada por la célula cuando el sol brilla y se aplica un voltaje positivo en los terminales de la célula (Kalogirou, 2014).

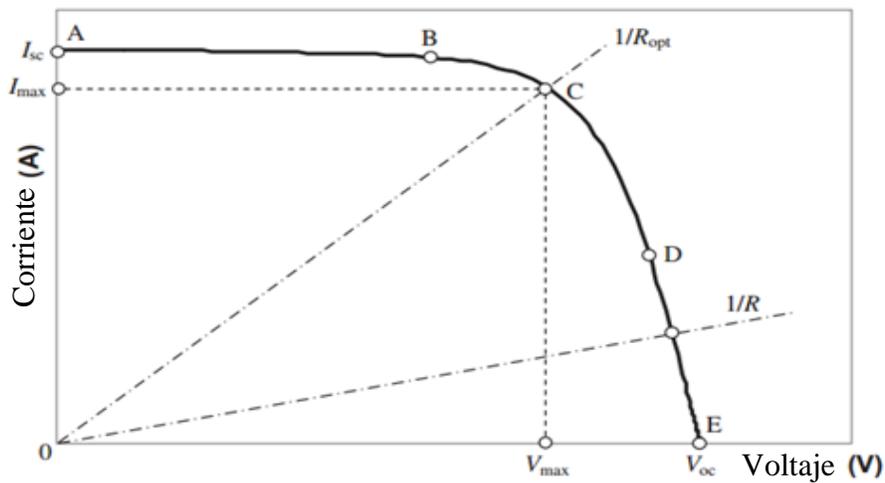


Figura 5 – Curva de corriente-tensión representativa para células fotovoltaicas (Kalogirou, 2014).

Si los terminales de la célula están conectados a una resistencia variable, R , el punto de funcionamiento se determina por la intersección de la característica $I-V$ de la célula solar con las características de la carga $I-V$. Como se muestra en la Figura 5 para una carga resistiva, la característica de carga es una línea recta con una pendiente $1/V = 1/R$. Si la resistencia de carga es pequeña, la célula opera en la región AB de la curva, donde la célula se comporta como una fuente de corriente constante, casi igual a la corriente de cortocircuito. Por otra parte, si la resistencia de carga es grande, la célula opera sobre la región DE de la curva, donde la célula se comporta más como una fuente de voltaje

constante, casi igual a la tensión en circuito abierto. La potencia se puede calcular por el producto de la corriente y del voltaje. Si se realiza este ejercicio y los resultados se trazan en un gráfico P - V , se puede obtener la Figura 6. La potencia máxima pasa desde un punto de potencia máxima (punto C en la Figura 5), momento en el que la resistencia de carga es óptima, R_{opt} y la potencia disipada en la carga resistiva es máxima y dada por (Kalogirou, 2014):

$$P_{max} = I_{max} V_{max} \quad (1.1.3)$$

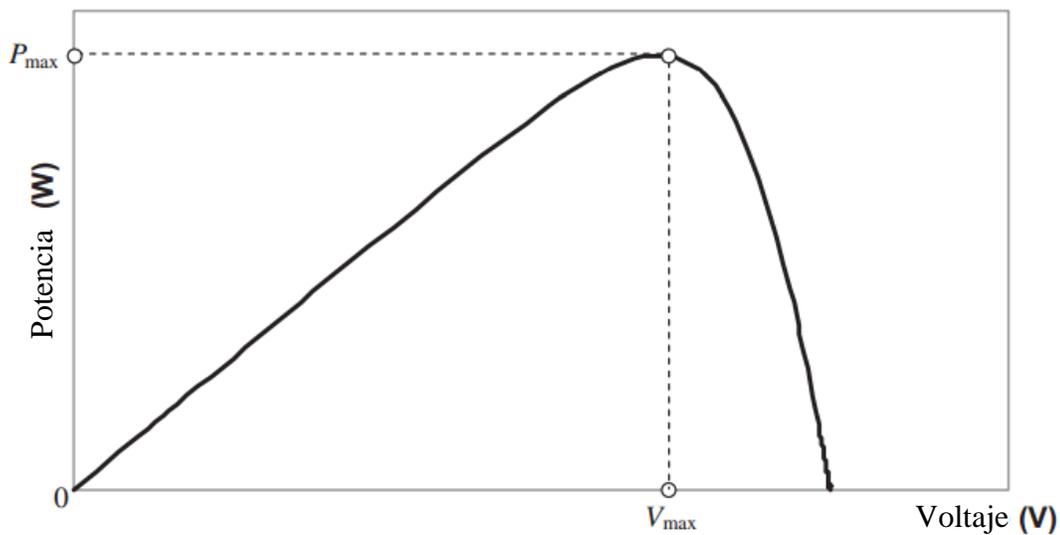


Figura 6 - Curva de potencia y tensión representativa para células fotovoltaicas (Kalogirou, 2014).

El punto C de la Figura 5 también se denomina punto de potencia máxima, que es el punto de funcionamiento P_{max} , I_{max} , V_{max} en el que se maximiza la potencia de salida. Dado P_{max} , se puede calcular un parámetro adicional, llamado factor de relleno, FF , tal que (Kalogirou, 2014):

$$P_{max} = I_{sc}V_{oc}FF \quad (1.1.4)$$

ó,

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (1.1.5)$$

El factor de relleno es una medida de la característica real I - V . Para las células buenas, su valor es mayor que 0.7. El factor de llenado disminuye a medida que aumenta la temperatura de la célula. Por lo tanto, iluminando y cargando una célula fotovoltaica de modo que la tensión sea igual a la V_{max} de la célula fotovoltaica, la potencia de salida se maximiza. La celda se puede cargar utilizando cargas resistivas, cargas electrónicas o baterías. Los parámetros típicos de una célula solar de un solo cristal son la densidad de corriente $I_{sc}= 32 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}= 0.58 \text{ V}$, $V_{max}= 0.47 \text{ V}$, $FF= 0.72$ y $P_{max}= 2273 \text{ mW}$ (Kalogirou, 2014).

Otros parámetros fundamentales que se pueden obtener de la Figura 5 son la corriente de cortocircuito y la tensión de circuito abierto. La corriente de cortocircuito, I_{sc} , es el valor más alto de la corriente generada por la célula y se obtiene en condiciones de cortocircuito, es decir, $V= 0$, y es igual a I_{ph} . El voltaje de circuito abierto corresponde a la caída de tensión a través del diodo cuando es atravesado por la fotocorriente, I_{ph} , que es igual a I_D , cuando la corriente generada es $I= 0$. Este es el voltaje de la célula durante la noche y puede ser obtenido de la ecuación (1.1.2) (Kalogirou, 2014):

$$\exp\left(\frac{eV}{kT_c}\right) - 1 = \frac{I_{sc}}{I_o} \quad (1.1.6)$$

Que se puede resolver para V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{kT_C}{e} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) = V_t \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \quad (1.1.7)$$

Donde V_t = tensión térmica (V) dada por:

$$V_t = \frac{kT_C}{e} \quad (1.1.8)$$

La potencia de salida, P , de una célula fotovoltaica viene dada por:

$$P = IV \quad (1.1.9)$$

La potencia de salida depende también de la resistencia de carga, R ; y considerando que $V = IR$, da:

$$P = I^2 R \quad (1.1.10)$$

Sustituyendo la ecuación (1.1.2) en la Ec. (1.1.9) da:

$$P = \left\{ I_{sc} - I_o \left[\exp \left(\frac{eV}{kT_C} \right) - 1 \right] \right\} V \quad (1.1.11)$$

La ecuación (1.1.11) se puede diferenciar con respecto a V . Mediante el establecimiento de la derivada igual a 0, se puede obtener la tensión externa, V_{max} , que da la máxima potencia de salida de la celda (Kalogirou, 2014):

$$\exp\left(\frac{eV_{max}}{kT_C}\right)\left(1 + \frac{eV_{max}}{kT_C}\right) = 1 + \frac{I_{sc}}{I_o} \quad (1.1.12)$$

Esta es una ecuación explícita de la tensión V_{max} , que maximiza la potencia en términos de la corriente de cortocircuito ($I_{sc} = I_{ph}$), la intensidad de saturación oscura (I_o) y la temperatura absoluta de la célula, T_C . Si se conocen los valores de estos tres parámetros, entonces se puede obtener V_{max} a partir de la Ec. (1.1.12) por ensayo y error. La corriente de carga, I_{max} , que maximiza la potencia de salida, se puede encontrar sustituyendo la Ec. (1.1.7) en la Ec. (1.1.2) (Kalogirou, 2014):

$$I_{max} = I_{sc} - I_o \left[\exp\left(\frac{eV_{max}}{kT_C}\right) - 1 \right] = I_{sc} - I_o \left[\frac{1 + \frac{I_{sc}}{I_o}}{1 + \frac{eV_{max}}{kT_C}} - 1 \right] \quad (1.1.13)$$

Lo que da:

$$I_{max} = \frac{eV_{max}}{kT_C + eV_{max}} (I_{sc} + I_o) \quad (1.1.14)$$

Usando la ecuación (1.1.3),

$$P_{max} = \frac{eV_{max}^2}{kT_C + eV_{max}} (I_{sc} + I_o) \quad (1.1.15)$$

La eficiencia es otra medida de las células fotovoltaicas que a veces se informa. La eficiencia se define como la máxima potencia eléctrica dividida por la potencia luminosa incidente. La eficiencia es comúnmente reportada para una celda fotovoltaica con temperatura de 25°C y una luz incidente con una irradiancia de 1000 W/m² con un espectro cercano al de la luz solar al mediodía solar. Una mejora en la eficiencia de las células está directamente relacionada con una reducción de costes en los sistemas

fotovoltaicos. Se han realizado una serie de esfuerzos de investigación y desarrollo (R&D por sus siglas en inglés) en cada paso del proceso fotovoltaico. A través de este progreso tecnológico, la eficiencia de una única célula solar de silicio cristalino alcanza el 14-15% y las células solares de silicio policristalino muestran un 12-13% de eficiencia en las líneas de producción en masa (Kalogirou, 2014).

Otro parámetro de interés es la máxima eficiencia, que es la relación entre la potencia máxima y la potencia luminosa incidente, dada por (Kalogirou, 2014):

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{AG_t} \quad (1.1.16)$$

Donde,

A= área de celda (m²).

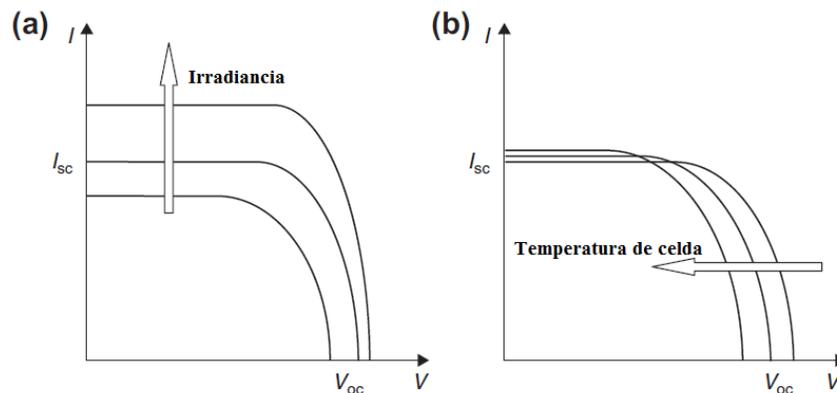


Figura 7 - Influencia de la irradiación y la temperatura de célula sobre las características de las células fotovoltaicas. A) Efecto del aumento de la irradiación. (B) Efecto del aumento de la temperatura de célula (Kalogirou, 2014).

La característica I - V de la célula solar, presentada en la Figura 5, es sólo para una cierta irradiancia, G_t y temperatura de la célula, T_C . Las influencias de estos dos parámetros sobre las características de las células se muestran en la Figura 7. Como se muestra en la Figura 7 (a), el voltaje de circuito abierto aumenta logarítmicamente aumentando la radiación solar, mientras que la corriente de cortocircuito aumenta linealmente. La influencia de la temperatura de la célula sobre las características de las células se muestra en la Figura 7 (b). El principal efecto del aumento de la temperatura de la celda es el voltaje de circuito abierto, que disminuye linealmente con la temperatura de la celda; Por lo tanto, la eficiencia de la célula cae. Como puede verse, la corriente de cortocircuito aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura de la célula (Kalogirou, 2014).

En la práctica, las células solares pueden conectarse en serie o en paralelo. La Figura 8 muestra cómo se modifica la curva I - V en el caso de que dos celdas idénticas estén conectadas en paralelo y en serie. Como puede observarse, cuando dos celdas idénticas están conectadas en paralelo, el voltaje permanece igual, pero la corriente se duplica; Cuando las celdas están conectadas en serie, la corriente sigue siendo la misma, pero el voltaje se duplica (Kalogirou, 2014).

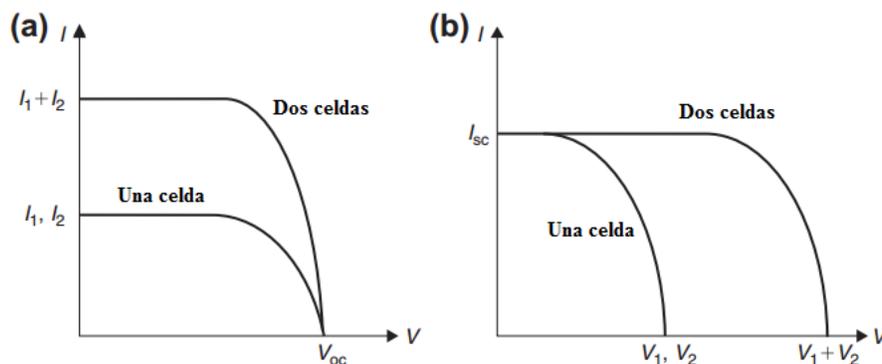


Figura 8 - Conexión paralela y en serie de dos células solares idénticas. (A) Conexión paralela. (B) Conexión en serie (Kalogirou, 2014).

1.2 Límite Shockley-Queisser

De mayor interés para las células solares reales es la iluminación de un semiconductor con todo el espectro solar. Fue encontrado por Shockley y Queisser en 1961. Se basa en el supuesto de que la energía química puede ser retirada del semiconductor sin pérdidas. Un transporte sin pérdidas de electrones y agujeros fuera del semiconductor implicaría que las fuerzas motrices que impulsan los electrones y agujeros son cero; de lo contrario la energía disipada por ellos en el transporte sería una pérdida (Würfel & Würfel, 2016).

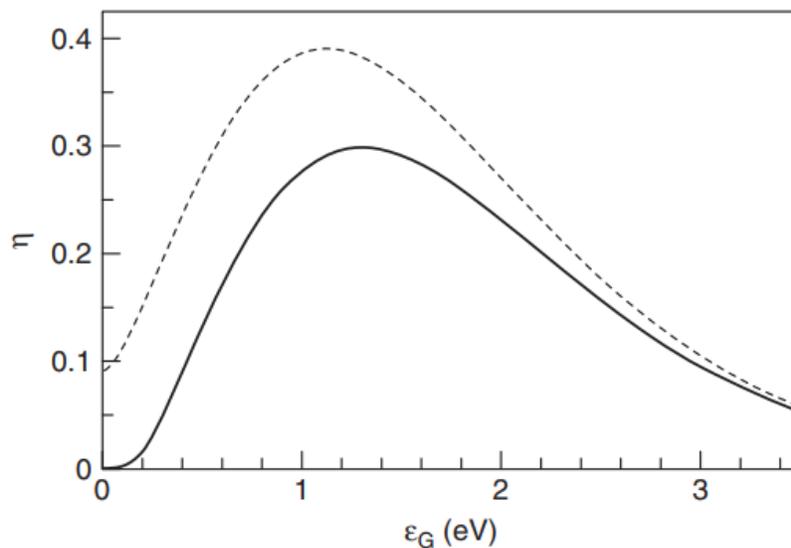


Figura 9 - Eficiencia de las células solares con recombinación radiativa sólo en función de su brecha de energía para el espectro, no concentrado (línea continua) y para la concentración completa (línea discontinua) (Würfel & Würfel, 2016).

1.3 Tipos de células solares

Varios dispositivos de células solares exhiben diferentes eficiencias de conversión y tienen costos variables. Los materiales semiconductores actualmente utilizados o considerados para las células solares fotovoltaicas incluyen silicio monocristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, GaAs, InP, CdS, CdTe, Cu-III- VI₂ compuestos de calcopirita (CuGaS₂, CuInSe₂, Cu(Ga,In)Se₂, etc.), y compuestos de Cu₂-II-IV-VI₄ (CZTS, CZTSe, etc.). Muchas células solares de alta eficiencia actualmente disponibles están hechas de semiconductores a granel que se cortan en obleas. Las capas de película delgada también se han investigado y han mostrado propiedades prometedoras en términos de eficiencia de células solares. Silicio sigue siendo el único semiconductor que se investiga, tanto en forma de masa como de película delgada, también en fases cristalina y amorfa (Adachi, 2015).

Existen diferentes tipos de células solares en el mercado solar fotovoltaico, éste se ha concentrado en la promoción de paneles solares con celdas de eficiencias cada vez superiores. En la Figura 10 podemos observar los tipos de celda conforme su evolución a razón del desarrollo tecnológico y comprensión del comportamiento en física de semiconductores, ha sido crucial el trabajo en un ámbito internacional para dicho desarrollo.

Actualmente a nivel residencial e industrial comúnmente se emplean paneles solares de que en su mayoría contienen silicio, los científicos especializados en la materia trabajan en los laboratorios para el desarrollo de la 4^{ta} generación y tienen dos desafíos a vencer: el término energético, la potencia máxima ó pico (kWp) respecto al área del módulo; y por segundo el costo de producción de dicho módulo.

La primera generación de celdas solares pertenece al uso de material cristalino (c-Si) y policristalino (Poly-c). La segunda generación fue material amorfo (a-Si); diseleniuro de

cobre, indio y galio (CIGS); cadmio y telurio (CdTe). La tercera generación fue de celdas multiunión basados en compuestos semiconductores III-V; puntos cuánticos (QDSCs); tintes sensibilizados por colorantes (DSSCs); celdas orgánicas (OSCs). La cuarta generación comprende el uso de celdas híbridas orgánicas-inorgánicas; perovskitas.

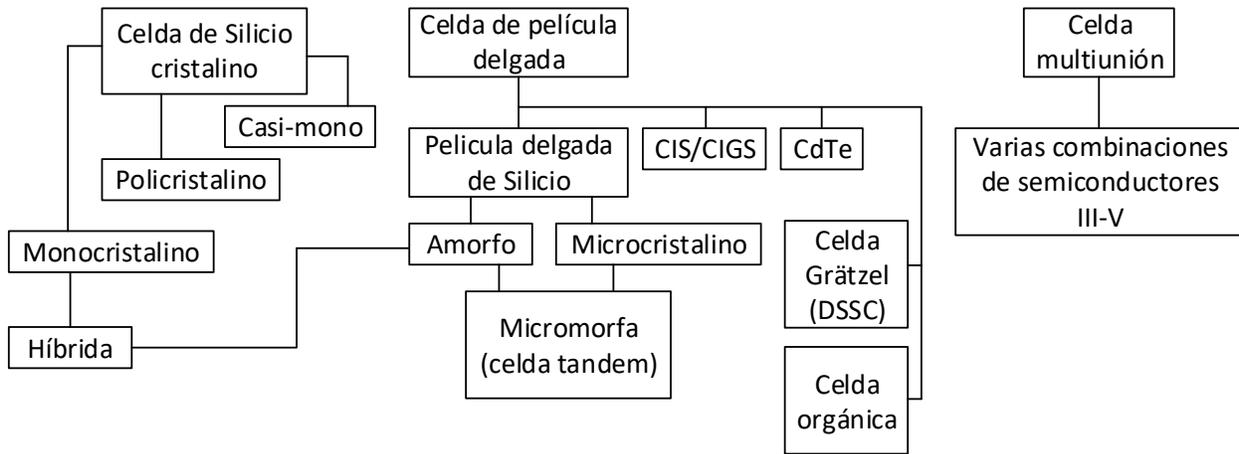


Figura 10 – Variaciones de células solares (RENI, 2012).

La tercera generación de células solares es un tipo alternativo del prometedor dispositivo, que tiene como objetivo la adquisición de dispositivos de alta eficiencia con bajo coste en comparación con las costosas células solares de primera generación y las células solares de segunda generación de baja eficiencia. Para obtener eficiencias más que el límite de Shockley y Queisser que establece el límite superior teórico del 30% para una célula solar estándar y superar los mecanismos de pérdida en esta generación, se han propuesto diferentes métodos (Acevedo, 2013):

- i. Utilización de materiales.
- ii. Modificación de la distribución de energía fotónica antes de la absorción en una célula solar.
- iii. Reducción de las pérdidas debidas a la termalización.

| Material de celda | Eficiencia del módulo | Área superficial necesaria para 1kWp |
|--|-----------------------|--------------------------------------|
| Silicio monocristalino | 13-19% | 5-8m ² |
| Silicio policristalino | 11-15% | 7-9m ² |
| Película delgada - (Cl/GS/Se) | 10-12% | 8-10m ² |
| Película delgada - (CdTe) | 9-11% | 9-11m ² |
| Micromorfa tandem - (a-Si/ μ c-Si) | 8-10% | 10-12m ² |
| Silicio amorfo - (a-Si) | 5-8% | 13-20m ² |

Tabla 1 – Eficiencia del tipo de celda en relación al área (RENI, 2012).

La investigación en celdas solares empleando puntos cuánticos (QDSC) en celdas multiunión, han generado un interés especial por parte de la comunidad científica debido a los alcances ya que trabaja con combinaciones de nanocristales semiconductores, y por ende tienen mayor eficiencia. Las celdas solares orgánicas, utilizan nuevas combinaciones de materiales que están siendo estudiados, actualmente se basan por lo general en una mezcla de heterounión de bulto (BHJ por sus siglas en inglés), la cual se obtiene al mezclar en un disolvente orgánico, un polímero semiconductor orgánico rico en electrones con un fullereno, que es fácilmente reducible (CCEEA, 2016). Pueden ser producidas a muy bajo costo comparado a la convencional de silicio, después de su vida útil pueden ser desechadas sin generar complicaciones al medio ambiente por su base en carbono. Recientemente se han realizado estudios de celdas solares orgánicas utilizando variaciones de perovskitas, con ello han incrementado los esfuerzos por la sustitución del silicio como semiconductor en las celdas solares. La posibilidad de utilizar grafeno en células solares como reemplazo al silicio puede ser una realidad, para ello es necesario realizar pruebas y estudios en métodos de dispersión de materiales como lo es el electrohilado.

El desarrollo de la utilización de grafeno en OPV se veía interrumpido por que no existían métodos eficientes para su obtención, el Premio Nobel de Física del 2010 para experimentos innovadores con respecto al material bidimensional grafeno, otorgado a los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov de la Universidad de Manchester, en el 2004 obtuvieron grafeno en el laboratorio mediante el uso de cinta adhesiva (cinta Scotch™) en un trozo de grafito en hojas cada vez más delgadas; una hoja de grafeno consiste en una única capa de átomos de carbono entrelazados en un patrón hexagonal, parecido al de un panal de abejas. Se han realizado investigaciones en su aplicación por las propiedades de dureza, flexibilidad, ser transparente, posee buena conductividad térmica y ser un excelente conductor eléctrico. Reportan los investigadores las predicciones acerca de las posibilidades del uso del grafeno para dar un gran avance en la electrónica, es posible desarrollar transistores 100 veces más rápidos que los chips de silicio actuales (Bourzac, 2010).

1.4 Métodos de fabricación de células solares

Dos tecnologías fotovoltaicas principales se utilizan para hacer los módulos de energía solar: silicio cristalino y de película fina. La tecnología de silicio cristalino en la actualidad representa aproximadamente el 80% del mercado. Esta tecnología utiliza obleas de silicio como materia prima principal. Las obleas se cortan a partir de lingotes fundidos en rebanadas muy finas con un grosor en el intervalo de 200 a 300 μm . En la fabricación de silicio cristalino, las obleas son procesadas, interconectadas y laminadas en un sustrato, que está hecho típicamente de vidrio. Los módulos solares de grado comercial que usan tecnología de silicio cristalino pueden convertir la luz solar en energía eléctrica utilizable con una eficiencia relativamente alta que oscila entre el 14 y el 19%. Aunque la eficiencia es buena, esta tecnología puede ser muy costosa debido al alto costo de las obleas de

silicio, que representan entre el 40 y el 50% del precio del módulo solar acabado. (Design World, 2010).

Línea de fabricación de células solares fotovoltaicas de silicio cristalino

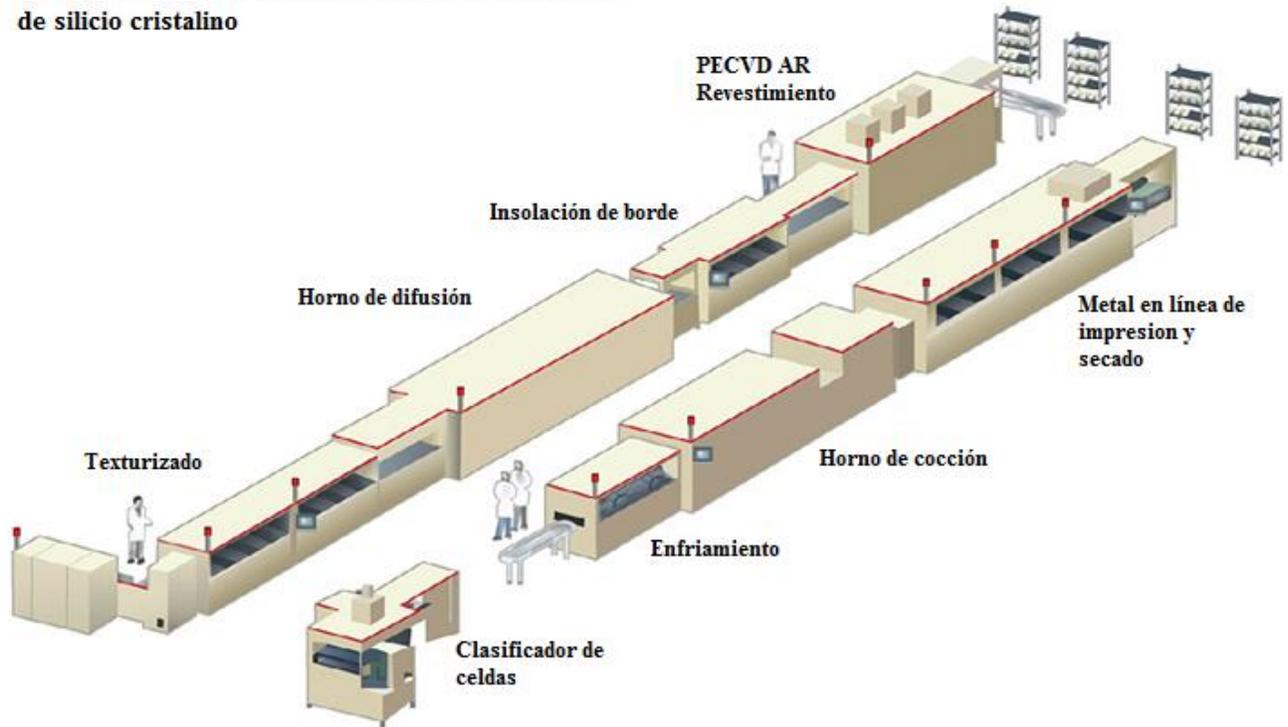


Figura 11 – Procesamiento Front-End de células solares de silicio monocristalino (Spire Solar, 2010).



Figura 12 – Procesos Back-End de una típica línea de fabricación de células solares de silicio cristalino. El proceso de fabricación comienza con la preparación y termina con la simulación (Yaskawa, 2010).

La sustitución de la capa activa de las células solares fotovoltaicas es una opción latente si se hace un análisis de reducción de costos en el proceso de manufactura de un panel solar, la oportunidad de utilización de grafeno podría mantener los costos bajos de producción. Encontrar un reemplazo menos costoso y más eficiente al silicio en la fabricación de paneles solares puede ser posible, la utilización de celdas basadas en película delgada ha impulsado el interés por desarrollar alternativas en semiconductores.

La tecnología de película delgada representa el otro 20% del mercado de módulos solares. Esta tecnología no emplea una oblea de silicio como capa semiconductor activa en la célula solar. En su lugar, el material fotovoltaico se deposita en una capa muy delgada; típicamente con un espesor de 1 μm o menos a un sustrato de vidrio o un sustrato flexible de metal o plástico. Después de la deposición, el sustrato se procesa y se separa en células individuales, que están conectadas en serie. Los módulos solares de película delgada sólo logran eficiencias de conversión en el rango de 8 a 10%, pero son mucho menos costosos de fabricar porque las obleas de silicio no son necesarias como materia prima. El objetivo con ambos tipos de tecnología es aumentar la eficiencia y reducir los costos (Design World, 2010).

1.5 Naturaleza del grafeno

El grafeno fue descrito y aislado primero en 1962 por Boehm e informó entonces en 1994 como una sola capa atómica de carbono, o una capa de grafito que está compuesta de muchas capas de grafeno con un espaciado interplanar de $\sim 0.335\text{nm}$. Desde entonces, se han estudiado varios métodos de producción de grafeno tales como el método de dibujo a través de la exfoliación (conocida también como técnica de cinta adhesiva) demostrada por Geim y Novoselov en 2004 y varios otros métodos tales como el crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio tras el calentamiento a altas temperaturas ($>1100\text{ }^\circ\text{C}$), el crecimiento epitaxial sobre sustratos metálicos tales como el cobre, el iridio, el rutenio y crecimiento de níquel a partir de fundiciones de metal y carbono, desde nanotubos de carbono, ó reducción de óxido de grafito con una exfoliación adicional de las láminas a través de la expansión (Acik & Chabal, 2011).

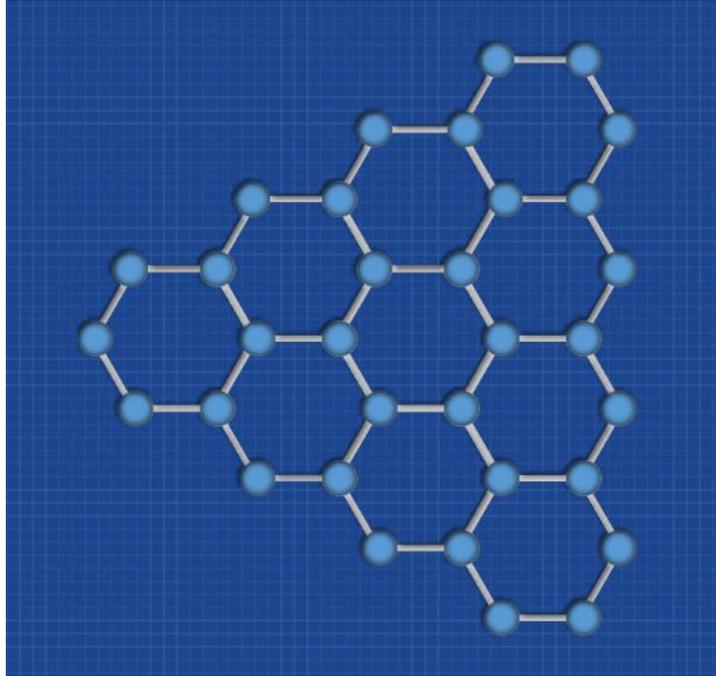


Figura 13 – Estructura de una lámina de grafeno.

El grafeno es una plataforma 2D ideal para demostrar la mecánica cuántica relativista incluyendo la temperatura ambiente, medio entero y los efectos cuánticos anormales Hall, así como el túnel de Klein. También es interesante para los químicos que investigan la "química 2D". Sin embargo, el gran sistema sp^2 -hibridizado π -conjugado del grafeno es inerte en muchas reacciones químicas, por lo que la química del grafeno sigue siendo un desafío fundamental. Cabe destacar que los científicos chinos se han convertido en un actor importante en el reino del grafeno, con más de 2200 patentes y 6000 trabajos de investigación publicados (Liu, 2015).

El comportamiento fuerza-desplazamiento se interpreta dentro de un marco de respuesta no lineal de esfuerzo-deformación, y produce rigideces elásticas de segundo y tercer orden de 340 newtons por metro ($N\ m^{-1}$) y $-690\ N\ m^{-1}$, respectivamente. La resistencia a la rotura es de $42\ N\ m^{-1}$ y representa la resistencia intrínseca de una lámina libre de defectos. Estas cantidades corresponden a un módulo de Young de $E= 1.0$ terapascales,

rigidez elástica de tercer orden de $D = -2.0$ terapascales y fuerza intrínseca de $\sigma_{int} = 130$ gigapascales para grafito en masa. Estos experimentos establecen que el grafeno es el material más fuerte jamás medido y demuestran que los materiales de nanoescala atómicamente perfectos pueden ser sometidos a pruebas mecánicas a deformaciones que van más allá del régimen lineal (Lee, Wei, Kysar, & Hone, 2008).

La estructura de bandas electrónicas del grafeno intrínseco puede describirse como un semiconductor con un espacio de banda de desaparición o un metal con superficie de Fermi que desaparece. El grafeno exhibe una movilidad de electrones notablemente alta a temperatura ambiente, reportada experimentalmente como $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con un límite teóricamente intrínseco de $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a una densidad portadora de 10^{12} cm^{-2} . La celda unitaria de grafeno está compuesta por dos átomos de carbono con bandas π - π^* indistinguibles a la energía de Fermi y niveles de energía degenerados con dispersión lineal en el punto K en la zona de Brillouin. El grafeno también tiene propiedades físicas únicas, tales como propiedades ópticas (absorbe $\sim 2.3\%$ de luz blanca), propiedades térmicas [conductividad térmica entre $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ a $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$] Así como las propiedades mecánicas (resistencia a la rotura 200 veces mayor que el acero con una resistencia a granel de 130 GPa). Otro material versátil para una gama de aplicaciones es el óxido de grafeno aislante que tiene un margen de transporte superior a 0.5 eV a temperatura ambiente. El óxido de grafeno se convierte en un semiconductor o semimetal a medida que se reduce de nuevo a grafeno, que se asemeja a grafeno, pero con algún oxígeno residual y defectos estructurales. El óxido de grafeno reducido se convierte en conductor que es comparable al de los polímeros conductores dopados y 33,000 veces mayor que el del silicio amorfo hidrogenado dopado (Acik & Chabal, 2011).

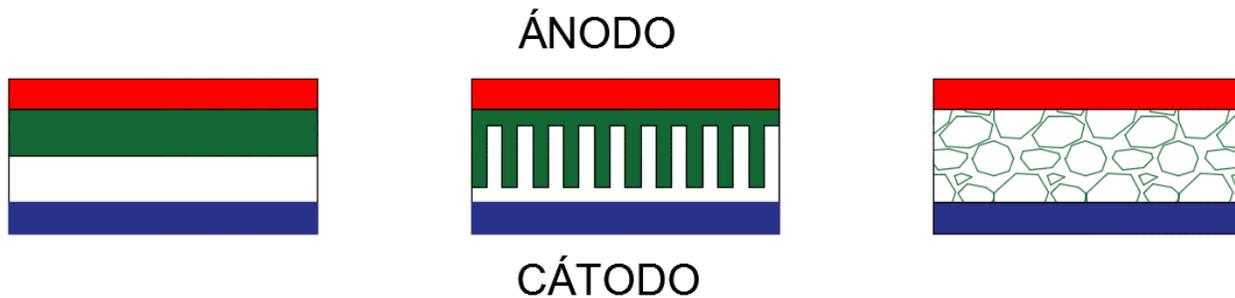


Figura 14 – Tipos de uniones en OSCs representando donador (verde) y colector (blanco): unión plana, heterounión controlada y heterounión abultada.

1.6 Celdas solares orgánicas

Los semiconductores orgánicos son una clase especial de hidrocarburos aromáticos en los que los átomos de carbono son hibridizados con sp^2 y tienen enlaces simples y dobles alternos. Debido a la alteración de los enlaces simples y dobles entre los átomos de C estos materiales también se conocen como semiconductores conjugados. En principio, estos materiales son aisladores en forma pura, pero se les llama semiconductores porque su conductividad eléctrica aumenta exponencialmente con la temperatura y otras propiedades como la brecha de banda son similares a las de los semiconductores inorgánicos. La alteración de enlaces simples y dobles es responsable de la conductividad en estos materiales. La superposición de los orbitales p_z en dos átomos de carbono sp^2 -hibridizados forman dos orbitales moleculares π denominados orbitales moleculares π y π^* . Los orbitales π , también conocidos como orbitales de unión, existen más bajos en energía, y los orbitales π^* , también conocidos como orbitales anti-unidos, existen más altos en energía. Los electrones en orbitales p_z ocupan el orbital π de menor energía. La diferencia de energía entre los orbitales π y π^* corresponde a la brecha de banda del semiconductor. Aunque estas células no serán tan eficientes como las basadas en c-Si, pero una menor eficiencia puede ser compensada por un menor costo.

Las OSCs que tienen una eficiencia del 8% al 10% con una vida útil de 5-10 años pueden competir con células solares c-Si (Kumar, 2017).

Otra propiedad única de los materiales orgánicos conjugados es su capacidad de afinación por ingeniería molecular (por ejemplo, cambiando la longitud y el grupo funcional de polímeros). En este sentido, la alteración de grupos funcionales de moléculas puede cambiar la brecha de banda, permitiendo la afinación electrónica y óptica. En consecuencia, los materiales orgánicos sintonizables son ventajosos no sólo en términos de sus propiedades eléctricas sino también en términos de su atractivo visual, debido al hecho de que pueden hacerse células solares de cualquier color. Por ejemplo, los vidrios fotovoltaicos pueden ser hechos de células solares orgánicas semitransparentes de cualquier color visualmente agradable, mientras que las células solares inorgánicas o híbridas son en su mayoría de color negro, marrón o gris. Para asegurar una absorción suficiente de la luz en la región visible, la capa activa debe estar alrededor de 100 nm (Ito, 2015).

1.7 Técnica de electrohilado

En la actualidad, hay dos configuraciones de electrohilado estándar, vertical y horizontal. Con la expansión de esta tecnología, varios grupos de investigación han desarrollado sistemas más sofisticados que pueden fabricar estructuras de nanofibras más complejas de una manera más controlada y eficiente (Bhardwaj & Kundu, 2010).

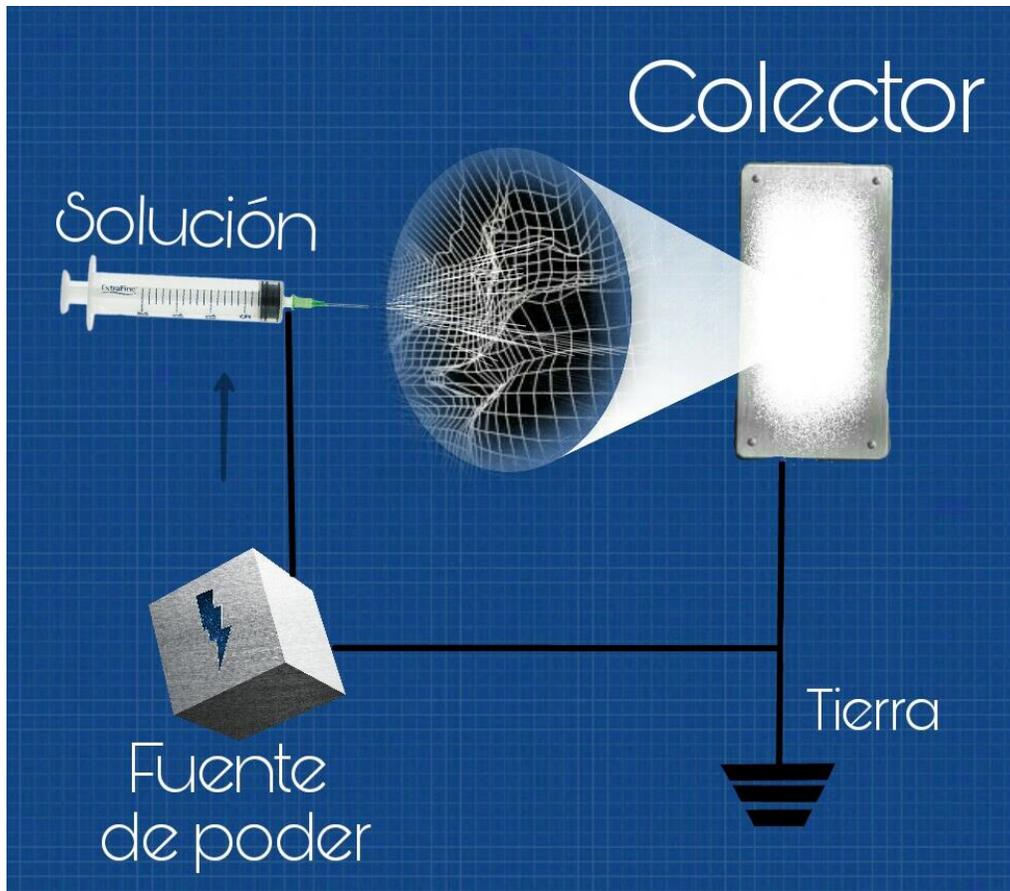


Figura 15 – Diagrama esquemático del proceso de electrohilado.

Las fibras de electrohilado pueden tener un diámetro inusualmente pequeño, que oscila de 5 micras a 0.05 micras. El diámetro pequeño proporciona una alta proporción de área superficial a volumen y una relación de longitud a diámetro elevada. Estas características son útiles en una variedad de aplicaciones, tales como membranas de separación, materiales para vendajes de heridas, vasos sanguíneos artificiales, en nanocompuestos, como una tela no tejida y muchas otras aplicaciones (Doshi & Reneker, 1993).

Básicamente, un sistema de electrohilado consta de tres componentes principales: una fuente de alimentación de alta tensión, un dispersor (por ejemplo, una punta de pipeta) y una placa colectora conectada a tierra (generalmente una pantalla metálica, placa o mandril giratorio) y utiliza una fuente de alta tensión para inyectar carga de una cierta polaridad en una solución polimérica o fundido, que se acelera luego hacia un colector de polaridad opuesta. La mayoría de los polímeros se disuelven en algunos disolventes antes del electrohilado, y cuando se disuelve completamente, forma la solución del polímero. En el proceso de electrohilado, una solución de polímero retenida por su tensión superficial en el extremo de un tubo capilar se somete a un campo eléctrico y se induce una carga eléctrica sobre la superficie del líquido debido a este campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico aplicado alcanza un valor crítico, las fuerzas eléctricas repulsivas superan las fuerzas de tensión superficial. Eventualmente, un chorro cargado de la solución (Jet) es expulsado desde la punta del cono Taylor y se produce un inestable y un rápido batido del chorro en el espacio entre la punta capilar y el colector que conduce a la evaporación del disolvente, dejando un polímero detrás. El chorro es sólo estable en la punta de la hilera y después comienza la inestabilidad. Por lo tanto, el proceso de electrohilado ofrece una técnica simplificada para la formación de fibras (Bhardwaj & Kundu, 2010).

Cuando el campo eléctrico alcanza un valor crítico en el que la fuerza eléctrica repulsiva supera la fuerza de tensión superficial, un chorro cargado de la solución es expulsado desde la punta del cono Taylor (Doshi & Reneker, 1993).

Considerando parámetros de la solución de polímero tales como peso molecular, viscosidad de la solución, efecto dieléctrico del disolvente; condiciones de procesamiento tales como voltaje, caudal, temperatura, efecto del colector, distancia entre la punta y el colector; y parámetros ambientales tales como temperatura, humedad y presión; se han realizado muchos experimentos para determinar los efectos de estos parámetros sobre la morfología de las fibras (Rodoplu & Mutlu, 2012).

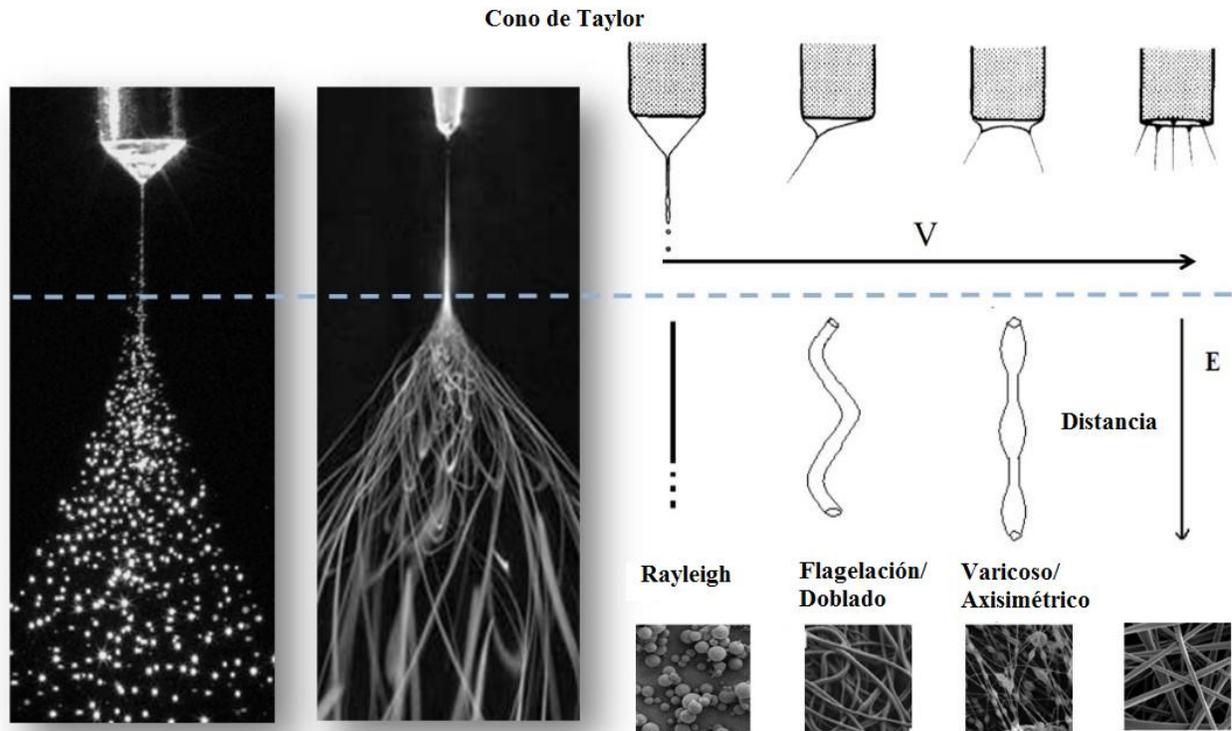


Figura 16 – Variaciones en el cono de Taylor dentro del proceso de electrohilado (Weistron CO., 2014).

1.8 Nanofibras electrohiladas de óxido de grafeno

Investigadores enfocaron su experimentación en la síntesis de nanofibras por electrohilado con grafeno utilizando los siguientes polímeros: poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli (óxido de etileno) (PEO), poli- ϵ -caprolactona (PCL), Poliacrilonitrilo (PAN), Polianalina (PANi), Politiofeno (PTh), Polipirrol (PPy), Poli (vinil alcohol) (PVA), Poli (vinil pirrolidona), PCBM [6,6]-fenil C61 Ácido Butírico Ester y Poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) entre otros. Como se ha mencionado, se requiere la utilización de un medio de deposición para electrohilar el óxido de grafeno, para esto se ha utilizado el polímero PLGA que además de poseer excelentes propiedades mecánicas, ha sido utilizado en la ingeniería de tejidos por sus buenas características de biodegradación, es amigable con

el ambiente, además es permitido por la FDA para su uso como medio de conducción de fármacos en organismos vivos y por ser considerado como un agente biocompatible. Se realizaron ensayos de electrohilado con una solución que contenía una mezcla de polímero y óxido de grafeno. El objetivo fue comprender mejor el papel de las partículas de óxido de grafeno durante el proceso de electrohilado y los efectos sobre su desempeño en las fibras resultantes. Las pruebas de electrohilado se llevaron a cabo en rangos de porcentaje en peso (wt%) menores al 1%, esto basado en estudios reportados y con el fin de que la uniformidad de la nanofibra comenzara a estar comprometida. Se observó que el área de deposición estaba fuertemente influenciada por la viscosidad de la solución, que a su vez depende de la cantidad de óxido de grafeno en la solución de polímero-grafeno. En nuestro caso particular, las fibras electrohiladas de la solución con 1.00 wt% de óxido de grafeno se depositaron sobre un área reducida del colector forzando su rotación del mismo, esto con el fin de preservar la calidad de la muestra de nanofibras depositadas en el colector (Ceretti, Ginestra, Ghazinejad, Fiorentino, & Madou, 2017).

Es de suma importancia considerar que los niveles de concentración de óxido de grafeno afectan directamente al diámetro de las nanofibras, mientras mayor sea el porcentaje de polímero en la solución, se obtendrán nanofibras de mayor diámetro. Idealmente se pudiese considerar el realizar iteraciones y con ello encontrar un rango que se adapte a las propiedades del óxido de grafeno adquirido.

Las consecuencias de una mala selección de concentración: se pudiesen formar aglomeraciones no deseadas en el área del cono de Taylor por arco eléctrico, evaporación apresurada del disolvente de la solución, mostrar un déficit en el diámetro estructural de las nanofibras y con ello en el proceso de electrohilado deficiente debido a su alta conductividad.

Aunque el grafeno tiene grandes beneficios en la modificación de la fibra polimérica, posee una extrema inestabilidad química y una fuerte fuerza de van der Waals entre las capas, lo que hace difícil ser soluble en disolventes orgánicos acuosos y comunes (Wei, Jiang, Liu, Wang, & Mu, 2016).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos utilizados

Poli (ácido láctico-co-glicólico) PURASORB PLG 8560 85/15 (Corbion Purac®), 1,1,1,3,3, -hexafluoro-2-propanol (HFIP) > 99% de Sigma Aldrich como disolvente, óxido de grafeno en polvo (GO) (Instituto Mexicano del Grafeno).

2.2 Preparación de solución polimérica (PLGA)

Se realizó una suspensión de PLGA al 16% w/v en la cual se utilizó HFIP como disolvente, la preparación se realizó a temperatura ambiente ($T \sim 23^{\circ}\text{C}$), con una humedad del 35% ~ 40%, bajo agitación constante hasta alcanzar una solución homogénea.

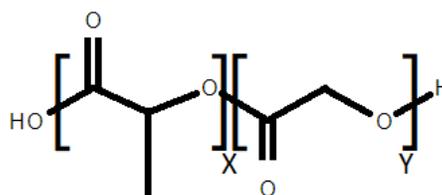
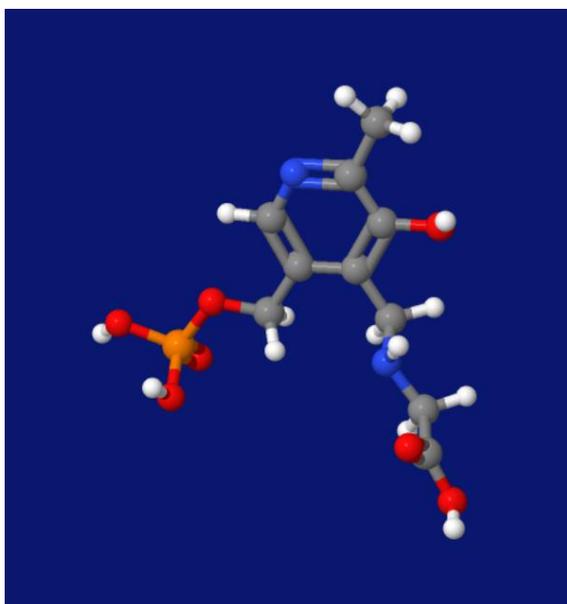


Figura 17 – Estructura molecular de PLG (Poli (láctico-co-glicólico)), también abreviado como PLGA (Mathew Sebastian, Neethu Ninan, 2012).

2.3 Mezcla de solución polimérica con óxido de grafeno

Se añadió gradualmente óxido de grafeno con iteraciones del 0.1 wt%, 0.5 wt% y 1.0 wt% respectivamente (Véase Tabla 2), la disolución de 3mL con una agitación constante de 5 horas para su óptima dispersión a temperatura ambiente; cabe mencionar que lo anterior es debido a los bajos parámetros de solubilidad del grafeno (Abrams, Gharghi, Niv, Gladden, & Zhang, 2012).

| Concentración de óxido de grafeno (%wt) | Concentración de óxido de grafeno (g) | Volumen de solución polimérica (mL) | Tiempo de exposición (Min) | Gasto (mL/h) | Distancia de colector (cm) |
|---|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| 0.1 | 0.003 | 3 | 180 | 1 | 10 |
| 0.5 | 0.015 | 3 | 180 | 1 | 10 |
| 1.0 | 0.030 | 3 | 180 | 1 | 10 |

Tabla 2 – Se muestran las condiciones de diseño en el proceso de electrohilado realizado de PLGA/ óxido de grafeno.

2.4 Electrohilado

El proceso de electrohilado se realizó bajo las condiciones de campo eléctrico de 20kV a un caudal de flujo de 1 mL/h bajo agitación introduciendo un agitador magnético dentro de la jeringa (22Gx40mm), con una separación entre la aguja y el colector de 10cm (Véase en la Figura 18), y bajo una temperatura ambiente en el rango de los 23 ~ 28°C, con una humedad relativa de 20 ~ 40%.

La duración de cada experimento según fuentes, informan que la correlación entre el nivel de concentración de óxido de grafeno y el tiempo de exposición, conforme aumenta el nivel de concentración de óxido de grafeno en la disolución; el comportamiento del jet es un decremento radial en el colector, por lo que se compromete la estructura de la muestra, se sugiere un ajuste en el tiempo de exposición y/o distancia del colector a la aguja (Ceretti et al., 2017). No se presentaron impedimentos tales como los reportados por otros autores, en el presente trabajo de investigación se electrohiló sin inconvenientes el PLGA con diferentes concentraciones, tal como se describe en la Tabla 2, como se muestra en la Figura 19 y Figura 20.

El disolvente residual se evaporó dejando las muestras en una campana de extracción durante 24 horas.

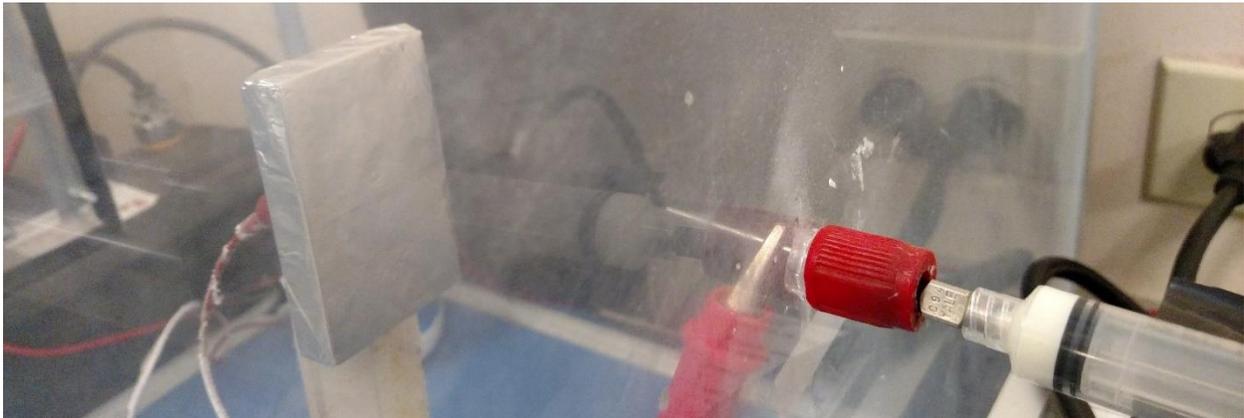


Figura 18 – Equipo de electrohilado: Se conecta a la fuente de poder la punta de la jeringa, el colector como continuidad del ánodo (fabricado de aluminio que se recubre tras experimento de papel aluminio), de modo que al especificar la separación entre la jeringa y el colector; la disolución semiconductor cierra el circuito por medio del campo electromagnético generado debido al alto voltaje.



Figura 19 – Aspecto de iteraciones de concentración en nanofibras electrohiladas depositadas en el colector.

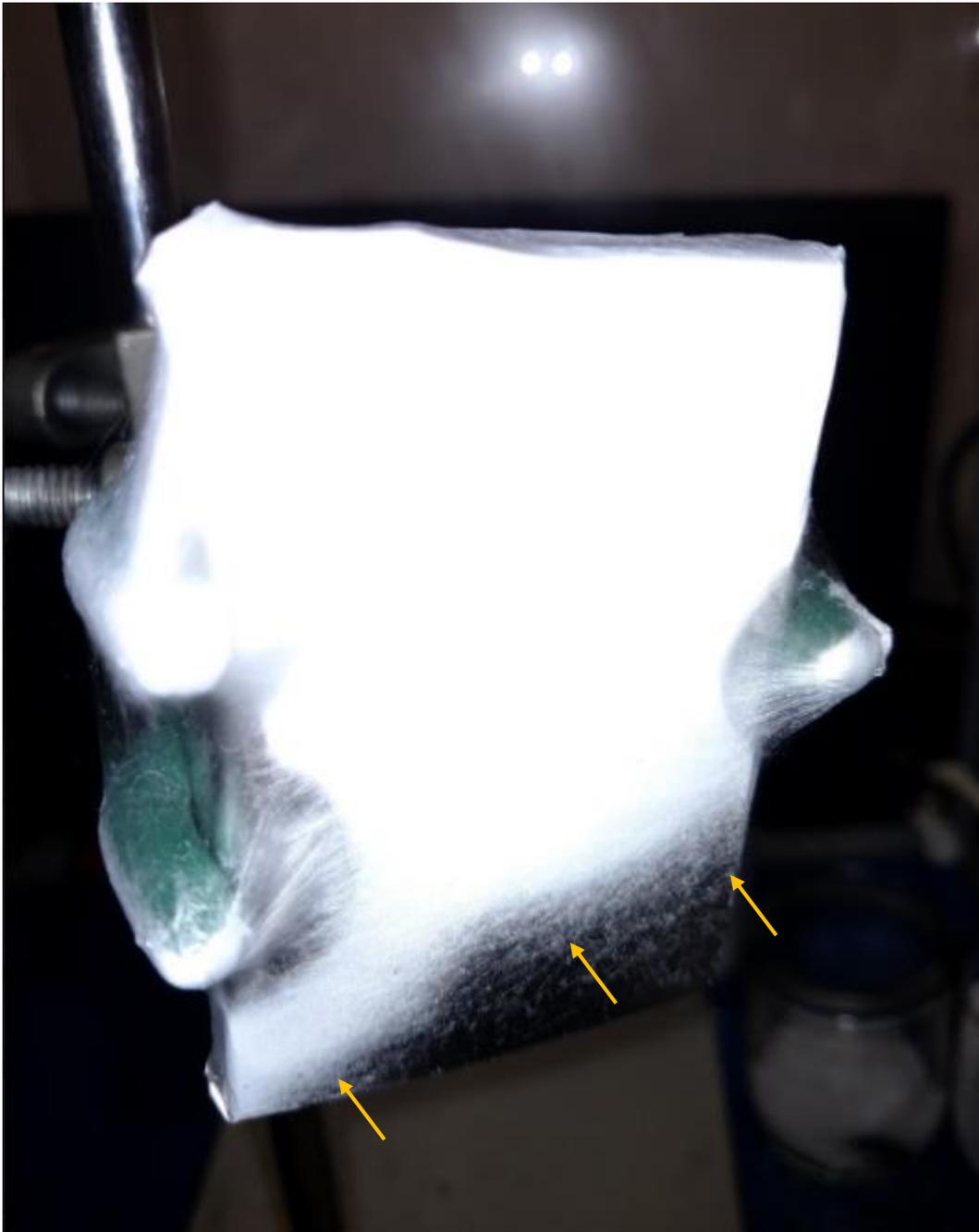


Figura 20 – La zona señalada en la imagen muestra recubrimiento, que se localiza en la zona límite del radio electrohilado, éste se produce si no se encuentra focalizado el jet al centro del colector.

2.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy), es una poderosa herramienta para identificar tipos de enlaces químicos en una molécula mediante la producción de un espectro de absorción infrarroja que es como una "huella dactilar" molecular. FTIR es más útil para identificar sustancias químicas que son orgánicas o inorgánicas. Se puede utilizar para cuantificar algunos componentes de una mezcla desconocida, así como para el análisis de sólidos, líquidos y gases (Rees, 2010).

Se empleó un dispositivo Thermo Scientific Nicolet 6700 equipado con un accesorio ZnSe ATR para realizar el análisis de espectroscopia infrarroja. Los espectros obtenidos estaban en el rango de número de onda de 4000-600 cm^{-1} . Las mediciones se ejecutaron sin preparación previa; este procedimiento se empleó para obtener una representación de los grupos funcionales presentes en las muestras.

2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés Thermogravimetric analysis) es una técnica experimental en la que el peso o estrictamente hablando la masa de una muestra se mide como una función de la temperatura de la muestra o como una función del tiempo en experimentos isotérmicos. Los resultados de una medición TGA se muestran generalmente como una curva TGA en la que la masa se traza en función de la temperatura o el tiempo. Otra presentación útil y complementaria es usar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o al tiempo. Esto muestra la velocidad a la cual la masa cambia y se conoce como la curva diferencial termogravimétrica o DTG. Los cambios masivos ocurren cuando la muestra pierde material de una de varias maneras diferentes o reacciona con la atmósfera circundante. Esto produce pasos en la curva TGA o picos en la curva DTG. Un número de efectos

diferentes puede causar que una muestra pierda, o incluso gane, masa y así producir pasos en la curva TGA (Dunn, 2002).

El análisis termogravimétrico se realizó para determinar la pérdida de peso de las muestras electrohiladas de PLGA/ óxido de grafeno a medida que aumenta la temperatura para observar el proceso de descomposición térmica.

El estudio se realizó utilizando un analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA-7 con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde una temperatura ambiente hasta 600°C en una atmósfera de nitrógeno. El termograma se analizó utilizando el software Perkin Elmer Pyris.

2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry), mide el flujo de calor que se produce en una muestra cuando se calienta, se enfría o se mantiene isotérmicamente a temperatura constante. Permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir las áreas de los picos (entalpía de transición y reacción), determinar las temperaturas que caracterizan el pico u otros efectos y determinar la capacidad de calor específica. Las transiciones físicas y las reacciones químicas se pueden determinar cuantitativamente (Höhne, Hemminger, & Flammersheim, 1996).

Se usó un calorímetro de exploración diferencial de diamante Perkin Elmer para evaluar las muestras; el estudio se realizó utilizando una bandeja de aluminio para DSC, con un rango de temperatura de 0°C a 75°C y una atmósfera de nitrógeno.

El termograma se analizó utilizando el software Perkin Elmer Pyris. El experimento fue programado con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.8 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En una microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope), la imagen se forma en un tubo de rayos catódicos sincronizado con una sonda de electrones cuando escanea la superficie de un objeto. Las señales resultantes son electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger y fotones de varias energías. La interpretación de las micrografías electrónicas de barrido es diferente de la de las imágenes formadas directamente al doblar la luz o los rayos de un objeto a una imagen (Rochow & Rochow, 1978).

Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron utilizando un microscopio de emisión de campo JEOL JSM 6360 LV para observar la morfología superficial y la homogeneidad de las microfibras de PLGA/ óxido de grafeno. Las muestras se colocaron en un soporte cilíndrico y se cubrieron con una película de oro con procedimiento de deposición de vapor químico asistida por plasma catódico, para ser observadas por el equipo de microscopía.

Las muestras se cubrieron con un revestimiento de metal fino usando deposición asistida con 1 kV durante 2 minutos. El tamaño medio de poro y la porosidad se evaluaron usando el software de análisis de imágenes Image J.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR para la muestra de PLGA (Figura 21) mostró los picos característicos correspondientes a PLGA (D. Esrafilzadeh, R. Jalili, E. M. Stewart, S. H. Aboutalebi, J. M. Razal, 2016). Los picos característicos para PLGA reportados en la literatura son las bandas de absorción a 2922 cm^{-1} (CH, CH₂ estiramiento), 1754 cm^{-1} (C = O estiramiento), 1271 cm^{-1} (CH₃, CH₂ deformación), $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (CH₂ e CH vibración de movimiento) 1173 cm^{-1} (estiramiento de CO), todos los cuales están presentes en los espectros FTIR obtenidos (D. Esrafilzadeh, R. Jalili, E. M. Stewart, S. H. Aboutalebi, J. M. Razal, 2016).

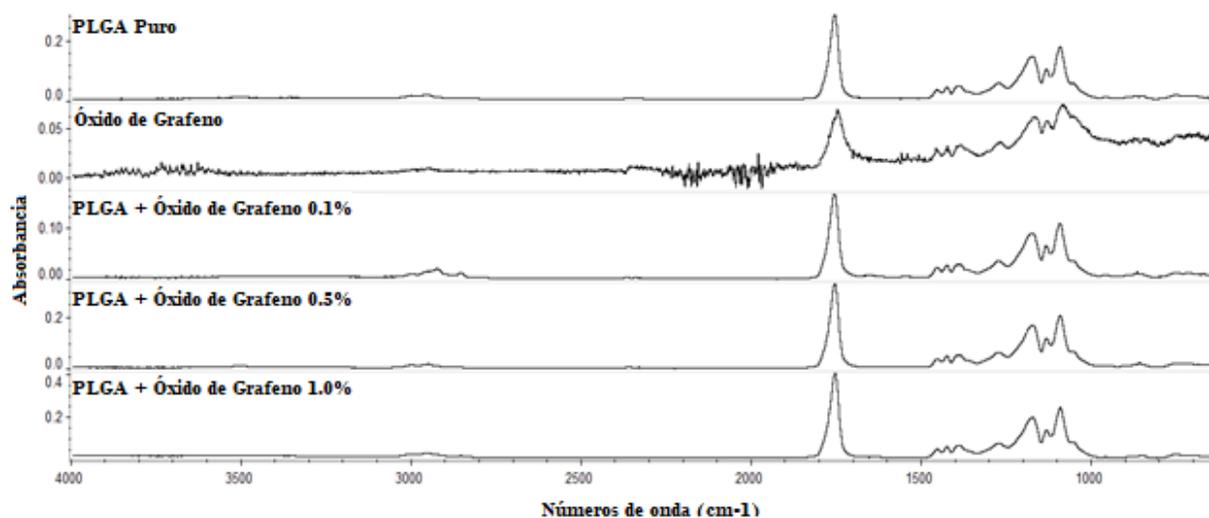


Figura 21 – Comparación entre PLGA puro y PLGA combinado con óxido de grafeno en varias concentraciones.

Según informes anteriores, los picos característicos para el óxido de grafeno deberían corresponder a las bandas 2850 cm^{-1} (CH), 1730 cm^{-1} (C = O), 1390 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} (CO) (C. D. Erbeta Carvalho, R. J. Alves, J. Magalhães Resende, 2012). Un hecho digno de mención es que la banda de 2850 cm^{-1} (CH) solo está presente en las muestras que contienen óxido de grafeno.

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

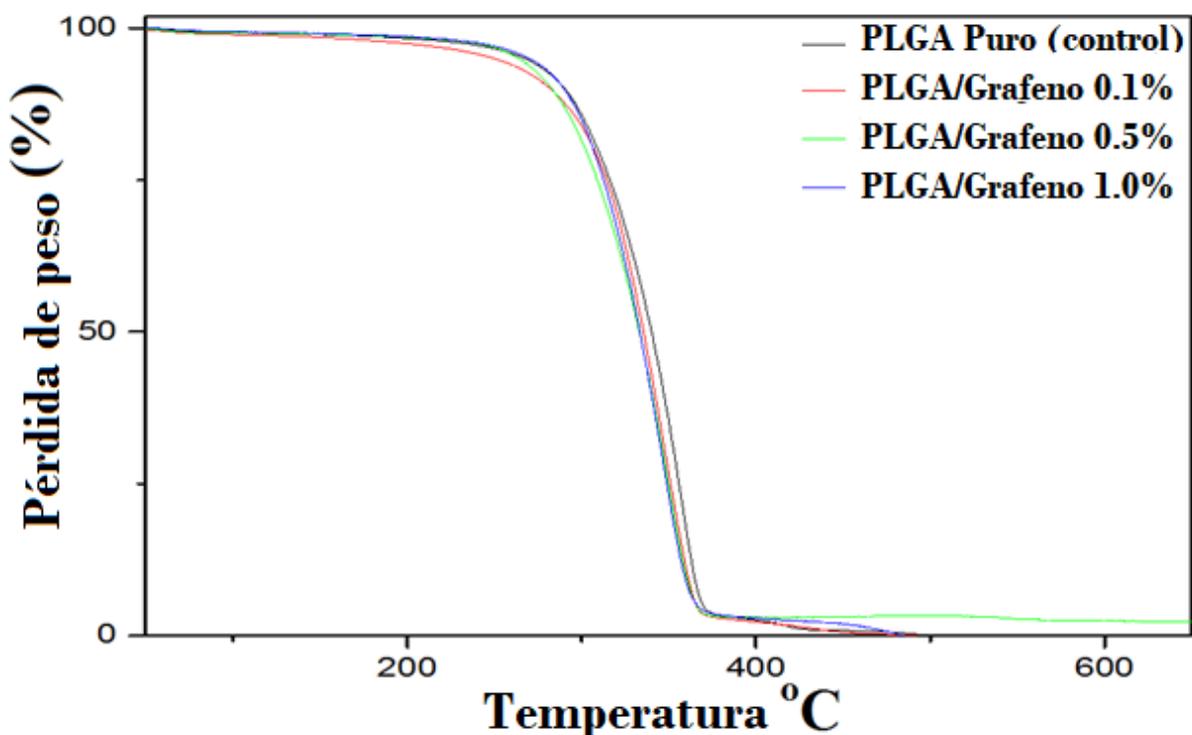


Figura 22 – Datos de las muestras de las muestras TGA.

Tanto las muestras de PLGA puro como PLGA/ óxido de grafeno exhibieron esencialmente las mismas características de estabilidad térmica, como se observa en la Figura 22. Las muestras presentaron una pequeña pérdida de peso hasta la temperatura de 100°C , que es un indicador de la evaporación del agua en el polímero; no hubo una pérdida de peso significativa hasta alrededor de 250°C para todas las muestras; por lo tanto, podemos concluir que PLGA tiene una estabilidad térmica de hasta 250°C

independientemente de la concentración de óxido de grafeno utilizada. Estos resultados corresponden a lo que se ha informado en otros estudios, donde se analizó la estabilidad térmica de microfibras electrohiladas PLGA / plata compuestas en atmósfera de N₂, de temperatura ambiente a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, y microfibras compuestas PLGA / Ag mostró estabilidad térmica hasta 240°C (K. A. Khalil, H. Fouad, 2013).

La mayor pérdida de peso ocurrió en el rango de 260-380°C con un cambio insignificante a una temperatura superior a 400°C. Esta pérdida de peso indica descomposición térmica o evaporación en el material.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

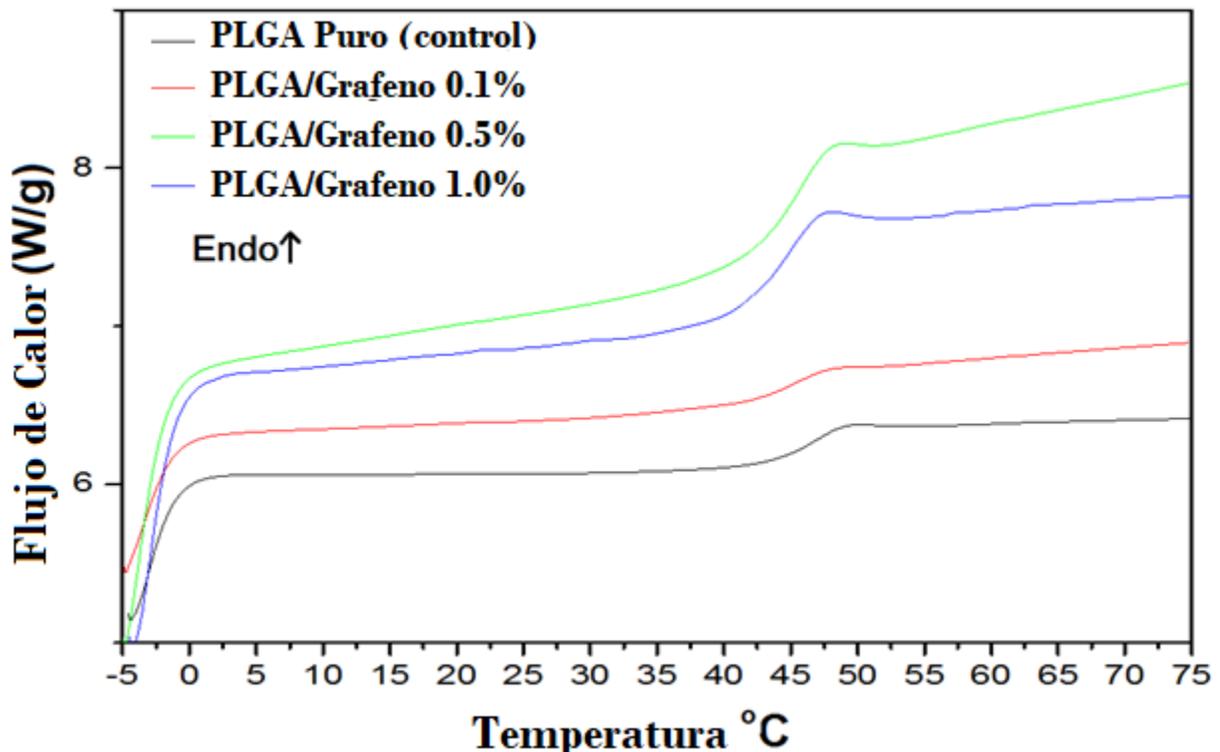


Figura 23 – Curvas de las muestras de PLGA y PLGA/GO en DSC.

Las curvas DSC trazadas en la Figura 23 muestran el flujo de calor (W/h) en función de la temperatura (°C). Se puede observar que el comportamiento térmico de todas las muestras es muy similar, con un evento endotérmico que corresponde a una transición vítrea a una temperatura (T_g) de alrededor de 45°C, que es comparable a la temperatura T_g reportada para PLGA con una relación monomérica similar a las muestras que estudiamos, y sin mayor diferencia entre las diferentes concentraciones de óxido de grafeno. El análisis se realizó hasta 75°C, según se informó, la fase de transición vítrea ocurre entre 31°C y 53°C, dependiendo de la proporción de monómeros del copolímero, y comienza a degradarse por encima de 200°C, sin una fase de transición de fusión debido a la naturaleza amorfa. del polímero, de acuerdo con la literatura que declara que los PLGA que contienen menos del 85% de glicólida son amorfos (C. D. Erbeta Carvalho, R. J. Alves, J. Magalhães Resende, 2012).

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas por el análisis SEM se pueden observar en la Figura 24. El diámetro promedio de fibra calculado para la muestra de PLGA fue de 850nm con una porosidad porcentual de 37.5%; la muestra de 0.1% de PLGA/ óxido de grafeno produjo fibras con un diámetro promedio de 970nm y una porosidad del 20.7%, el PLGA/ óxido de grafeno 0.5% produjo fibras con un diámetro promedio de 1350nm y una porosidad del 36.4%, mientras que el PLGA La muestra de óxido de grafeno al 1% mostró la presencia de fibras con un diámetro de 735nm y una porosidad del 29.2%. Se puede observar un aumento de la presencia de motas cargadas con el incremento de la concentración de óxido de grafeno; por lo tanto, podemos concluir que estas motas son conglomerados de óxido de grafeno (indicados con flechas) que resultan de una dispersión irregular.

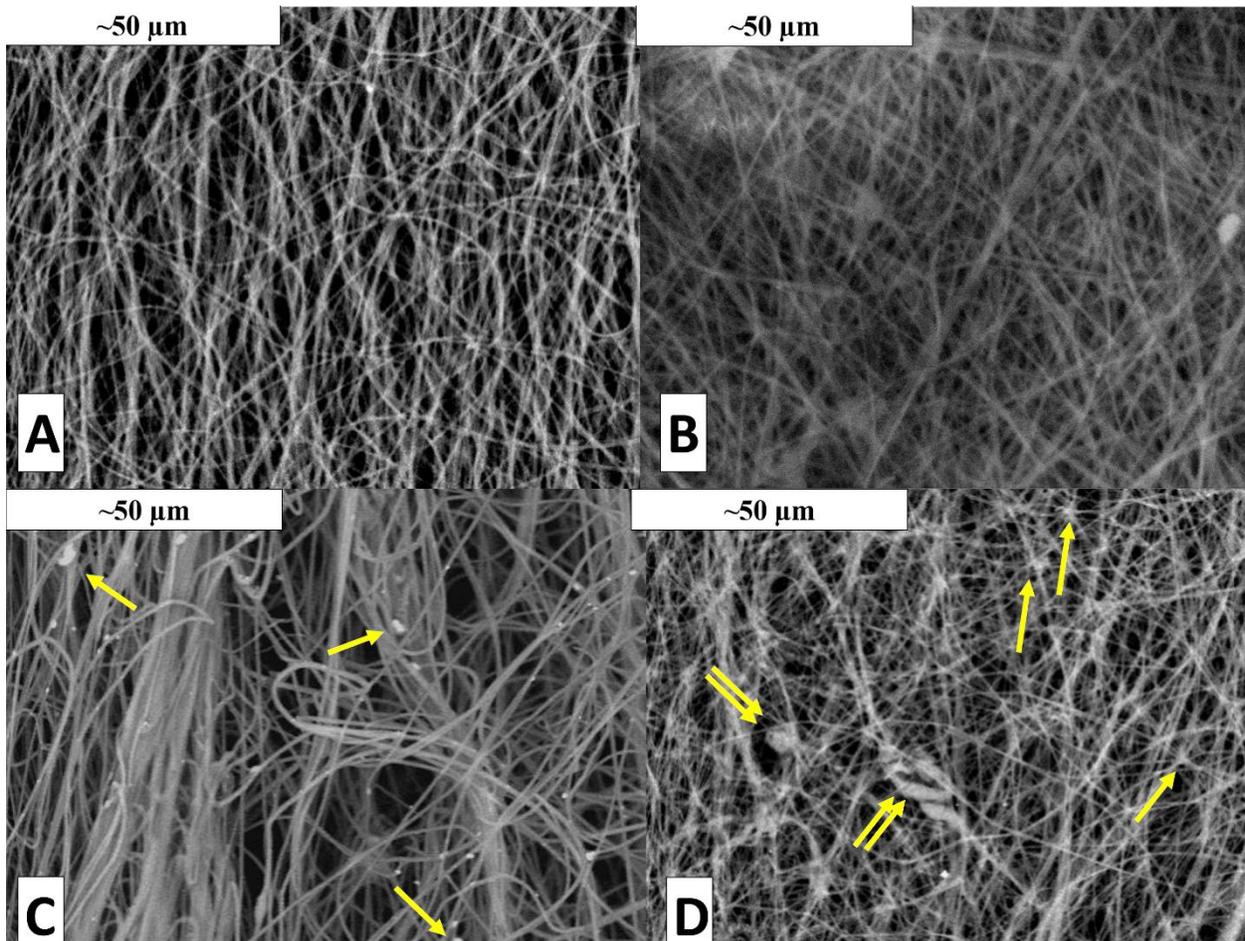


Figura 24 – Imágenes SEM para a) PLGA Puro (1000x), b) PLGA/ Óxido de grafeno 0.1% (1000x), c) PLGA/ Óxido de grafeno 0.5% (1000x) and d) PLGA/ Óxido de grafeno 1% (1000x).

Se obtuvieron microfibras de PLGA por electrohilado con solución de PLGA al 16% en peso y los diámetros de fibra promedio resultantes se variaron con el intervalo de 270-760nm, dependiendo de las propiedades de la solución.

IV. Conclusiones

El análisis termogravimétrico (TGA) demostró que el PLGA tiene estabilidad térmica de hasta 250°C independientemente de la concentración de óxido de grafeno utilizada, la mayor pérdida de peso se produjo en el rango de 260-380°C con un cambio insignificante a una temperatura superior a 400°C. Con ello se demuestra la estabilidad térmica excedida para su futura aplicación en OSC.

En el caso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), mostró que el comportamiento térmico de las cuatro muestras es muy similar, mostrando un evento endotérmico que corresponde a una transición de vidrio a una temperatura (T_g) de alrededor de 45°C, que es comparable a la T_g reportada para PLGA con una proporción de monómero-polímero similar a las muestras que estudiamos, y sin diferencias importantes entre las diferentes concentraciones de óxido de grafeno.

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), obtuvimos espectros que indicaban el pico característico para PLGA y óxido de grafeno.

Finalmente, el promedio de diámetros de fibra calculados entre todas las muestras fue de 976.25 nm con una porosidad de 30.95%. La porosidad puede ser aprovechada para mejorar la eficiencia de nuestras nanofibras, ya que actualmente las principales productoras de celdas solares utilizan cortadoras diamante para texturizar la superficie de las capas de silicio en figura triangular a una profundidad promedio aproximada de 200nm. Cabe resaltar, que es un diámetro de fibra muy por menor a los 300 μm de una capa activa de silicio monocristalino, 307 veces en equivalencia. En comparación a las celdas solares de película delgada, poseen un grosor promedio es de 1 μm ; lo cual se les puede considerar semejantes, puesto que son depositados los filmes en vidrios y las nanofibras de PLGA/ Óxido de grafeno pudiesen seguir el mismo patrón de deposición en sustrato.

V. Referencias

- Abrams, Z. R., Gharghi, M., Niv, A., Gladden, C., & Zhang, X. (2012). Theoretical efficiency of 3rd generation solar cells: Comparison between carrier multiplication and down-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 308–315.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.12.019>
- Acevedo, A. M. (2013). *Solar Cells Research and Application Perspectives* (1st Ed.). Rijeka: InTech DTP team.
- Acik, M., & Chabal, Y. J. (2011). Nature of Graphene Edges: A Review. *Japanese Journal of Applied Physics* 50.
- Adachi, S. (2015). *Earth Abundant Materials for Solar Cells*. (Wiley, Ed.) (1st ed.). West Sussex.
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Bourzac, K. (2010). El grafeno gana el Premio Nobel. Retrieved January 1, 2017, from <https://www.technologyreview.es/s/1475/el-grafeno-gana-el-premio-nobel>
- C. D. Erbetta Carvalho, R. J. Alves, J. Magalhães Resende, R. F. de S. F. R. and R. G. de S. (2012). Synthesis and Characterization of Poly (D, L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 208–225.
- CCEEA. (2016). Celdas fotovoltaicas orgánicas. Retrieved from <https://ccea.mx/energia-solar/celdas-fotovoltaicas-organicas/>
- Ceretti, E., Ginestra, P. S., Ghazinejad, M., Fiorentino, A., & Madou, M. (2017). Electrospinning and characterization of polymer–graphene powder scaffolds. *CIRP*

Annals - Manufacturing Technology, 4–7.

<https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.122>

D. Esrafilzadeh, R. Jalili, E. M. Stewart, S. H. Aboutalebi, J. M. Razal, S. E. M. and G. G. W. (2016). High-Performance Multifunctional Graphene-PLGA Fibers: Toward Biomimetic and Conducting 3D Scaffolds. *Advanced Functional Materials*, 26, 3105–3117.

Design World. (2010). Making Better Solar Cells. Retrieved from

http://www.designworldonline.com/Making-Better-Solar-Cells/#_

Doshi, J., & Reneker, D. H. (1993). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Conference Record of the 1993 IEEE Industry Applications Conference Twenty-Eighth IAS Annual Meeting*, 35, 151–160.

<https://doi.org/10.1109/IAS.1993.299067>

Dunn, J. G. (2002). Thermogravimetric Analysis, 108–119.

<https://doi.org/10.1002/0471266965.com029>

Höhne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H.-J. (1996). Differential Scanning Calorimetry, 53(9), 1–30. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03302-9>

IRENA. (2017a). *Adapting market design to high shares of variable renewable energy*. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency.

IRENA. (2017b). *Renewable Energy Auctions: Analysing 2016* (Vol. 44). Abu Dhabi.

Ito, S. (2015). *Printable solar cells*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1002/wene.112>

K. A. Khalil, H. Fouad, T. E. and F. N. A. (2013). Preparation and Characterization of Electrospun PLGA/silver Composite Nanofibers for Biomedical Applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 3483–3493.

- Kalogirou, S. (2014). *Solar Energy Engineering Processes and Systems. Solar Energy Engineering* (2nd Ed.). San Diego, CA: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374501-9.00014-5>
- Kim, K., Park, H., & Kim, H. (2017). Real options analysis for renewable energy investment decisions in developing countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75(November 2016), 918–926. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.073>
- Kumar, P. (2017). *Organic Solar Cells: device physics, processing, degradation and prevention*.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science Magazine*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Liu, Z. (2015). Graphene-From basic science to useful technology. *National Science Review*, 2(1), 16. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwv006>
- Mathew Sebastian, Neethu Ninan, A. K. H. (2012). *Nanomedicine and Drug Delivery. Advances in Nanoscience and Nanotechnology*. CRC Press.
- OChemOnline. (2011). Infrared Spectroscopy Absorption Table. Retrieved from http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table
- Reboredo, J. C., Rivera-Castro, M. A., & Ugolini, A. (2017). Wavelet-based test of co-movement and causality between oil and renewable energy stock prices. *Energy Economics*, 61, 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2016.10.015>
- Rees, O. J. (2010). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Developments, Techniques, and Applications*. Nova Science Publishers.
- REN21. (2016). *Renewables 2016 Global Status Report. Renewables 2016 Global Status Report*. Paris, France. <https://doi.org/ISBN 978-3-9818107-0-7>

- RENI. (2012). PV Power Plants 2012 Industry Guide. *Solarpraxis AG*, 108. Retrieved from http://www.pv-power-plants.com/fileadmin/user_upload/pdf/PVPP12_low.pdf
- Rochow, T. G., & Rochow, E. G. (1978). Scanning Electron Microscopy. In *An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Rays, or Ultrasound* (pp. 273–298). Springer.
- Rodoplu, D., & Mutlu, M. (2012). Effects of electrospinning setup and process parameters on nanofiber morphology intended for the modification of quartz crystal microbalance surfaces. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(2), 118–123.
- Spire Solar. (2010). Crystalline silicone PV cell manufacturing process. Retrieved from <http://www.spiresolar.com/>
- Wei, M., Jiang, M., Liu, X., Wang, M., & Mu, S. (2016). Graphene-doped electrospun nanofiber membrane electrodes and proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 327(August 2016), 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.083>
- Weistron CO., L. (2014). Electrospinning Technique. Retrieved from <http://www.weistron.com/tech-abc/electrospinning-tech/>
- Würfel, P., & Würfel, U. (2016). *Physics of Solar Cells* (3rd Editio). Boschstr: Wiley-VCH.
- Yaskawa. (2010). Crystalline silicon solar cell manufacturing Back-End. Retrieved from <https://www.yaskawa.com/>

Anexos

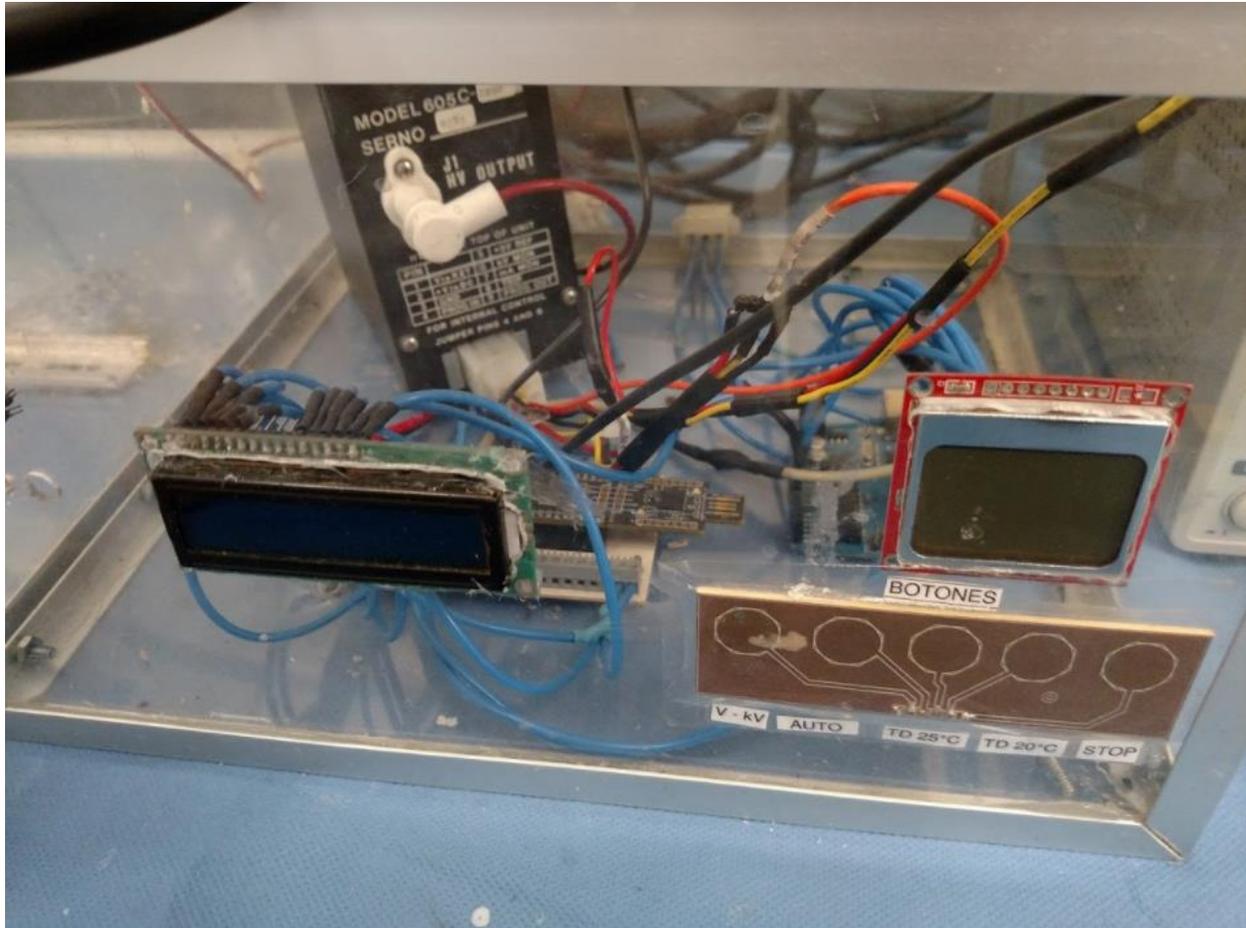


Figura 25 – Equipo utilizado de electrohilado en el laboratorio de Bioingeniería en ECITEC.



Figura 26 – Medidor de condiciones del ambiente dentro de la cámara donde ocurre el proceso de electrohilado.

The following table lists **infrared spectroscopy absorptions** by frequency regions.

| 4000-3000 cm^{-1} | | | | | | |
|----------------------------|--------|-------|-------|------------|-------------------------|--|
| 3700-3584 | medium | sharp | O-H | stretching | alcohol | free |
| 3550-3200 | strong | broad | O-H | stretching | alcohol | intermolecular bonded |
| 3500 3400 | medium | | N-H | stretching | primary amine | |
| 3400-3300 3330-3250 | medium | | N-H | stretching | aliphatic primary amine | |
| 3350-3310 | medium | | N-H | stretching | secondary amine | |
| 3300-2500 | strong | broad | O-H | stretching | carboxylic acid | usually centered on 3000 cm^{-1} |
| 3200-2700 | weak | broad | O-H | stretching | alcohol | intramolecular bonded |
| 3000-2800 | strong | broad | N-H | stretching | amine salt | |
| 3000-2500 cm^{-1} | | | | | | |
| 3333-3267 | strong | sharp | C-H | stretching | alkyne | |
| 3100-3000 | medium | | C-H | stretching | alkene | |
| 3000-2840 | medium | | C-H | stretching | alkane | |
| 2830-2695 | medium | | C-H | stretching | aldehyde | doublet |
| 2600-2550 | weak | | S-H | stretching | thiol | |
| 2400-2000 cm^{-1} | | | | | | |
| 2349 | strong | | O=C=O | stretching | carbon dioxide | |
| 2275-2250 | strong | broad | N=C=O | stretching | isocyanate | |
| 2260-2222 | weak | | C≡N | stretching | nitrile | |
| 2260-2190 | weak | | C≡C | stretching | alkyne | disubstituted |
| 2175-2140 | strong | | S-C≡N | stretching | thiocyanate | |
| 2160-2120 | strong | | N=N=N | stretching | azide | |
| 2150 | | | C=C=O | stretching | ketene | |
| 2145-2120 | strong | | N=C=N | stretching | carbodiimide | |
| 2140-2100 | weak | | C≡C | stretching | alkyne | monosubstituted |
| 2140-1990 | strong | | N=C=S | stretching | isothiocyanate | |

| | | | | |
|-----------|--------|-------|------------|------------|
| 2000-1900 | medium | C=C=C | stretching | allene |
| 2000 | | C=C=N | stretching | ketenimine |

2000-1650 cm⁻¹

| | | | | | |
|-----------|------|-----|---------|-------------------|----------|
| 2000-1650 | weak | C-H | bending | aromatic compound | overtone |
|-----------|------|-----|---------|-------------------|----------|

1870-1540 cm⁻¹

| | | | | | |
|-----------|--------|-----|------------|------------------------|------------------------------------|
| 1818 | strong | C=O | stretching | anhydride | |
| 1750 | | | | | |
| 1815-1785 | strong | C=O | stretching | acid halide | |
| 1800-1770 | strong | C=O | stretching | conjugated acid halide | |
| 1775 | strong | C=O | stretching | conjugated anhydride | |
| 1720 | | | | | |
| 1770-1780 | strong | C=O | stretching | vinyl / phenyl ester | |
| 1760 | strong | C=O | stretching | carboxylic acid | monomer |
| 1750-1735 | strong | C=O | stretching | esters | 6-membered lactone |
| 1750-1735 | strong | C=O | stretching | δ-lactone | γ: 1770 |
| 1745 | strong | C=O | stretching | cyclopentanone | |
| 1740-1720 | strong | C=O | stretching | aldehyde | |
| 1730-1715 | strong | C=O | stretching | α,β-unsaturated ester | or formates |
| 1725-1705 | strong | C=O | stretching | aliphatic ketone | or cyclohexanone or cyclopentenone |
| 1720-1706 | strong | C=O | stretching | carboxylic acid | dimer |
| 1710-1680 | strong | C=O | stretching | conjugated acid | dimer |
| 1710-1685 | strong | C=O | stretching | conjugated aldehyde | |
| 1690 | strong | C=O | stretching | primary amide | free (associated: 1650) |
| 1690-1640 | medium | C=N | stretching | imine / oxime | |
| 1685-1666 | strong | C=O | stretching | conjugated ketone | |
| 1680 | strong | C=O | stretching | secondary amide | free (associated: 1640) |
| 1680 | strong | C=O | stretching | tertiary amide | free (associated: 1630) |
| 1650 | strong | C=O | stretching | δ-lactam | γ: 1750-1700 β: 1760-1730 |

| 1670-1600 cm ⁻¹ | | | | | |
|----------------------------|--------|-----|------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1678-1668 | weak | C=C | stretching | alkene | disubstituted (trans) |
| 1675-1665 | weak | C=C | stretching | alkene | trisubstituted |
| 1675-1665 | weak | C=C | stretching | alkene | tetrasubstituted |
| 1662-1626 | medium | C=C | stretching | alkene | disubstituted (cis) |
| 1658-1648 | medium | C=C | stretching | alkene | vinylidene |
| 1650-1600 | medium | C=C | stretching | conjugated alkene | |
| 1650-1580 | medium | N-H | bending | amine | |
| 1650-1566 | medium | C=C | stretching | cyclic alkene | |
| 1648-1638 | strong | C=C | stretching | alkene | monosubstituted |
| 1620-1610 | strong | C=C | stretching | α,β -unsaturated ketone | |

| 1600-1300 cm ⁻¹ | | | | | |
|----------------------------|--------|-----|------------|----------------|-----------------|
| 1550-1500 | | | | | |
| 1372-1290 | strong | N-O | stretching | nitro compound | |
| 1465 | medium | C-H | bending | alkane | methylene group |
| 1450 | | | | | |
| 1375 | medium | C-H | bending | alkane | methyl group |
| 1390-1380 | medium | C-H | bending | aldehyde | |
| 1385-1380 | | | | | |
| 1370-1365 | medium | C-H | bending | alkane | gem dimethyl |

| 1400-1000 cm ⁻¹ | | | | | |
|----------------------------|--------|-----|------------|-------------------|--|
| 1440-1395 | medium | O-H | bending | carboxylic acid | |
| 1420-1330 | medium | O-H | bending | alcohol | |
| 1415-1380 | | | | | |
| 1200-1185 | strong | S=O | stretching | sulfate | |
| 1410-1380 | | | | | |
| 1204-1177 | strong | S=O | stretching | sulfonyl chloride | |
| 1400-1000 | strong | C-F | stretching | fluoro compound | |
| 1390-1310 | medium | O-H | bending | phenol | |
| 1372-1335 | | | | | |
| 1195-1168 | strong | S=O | stretching | sulfonate | |

| | | | | | | |
|------------------------|--------|-------|-------------|------------|-------------------|---------------------------------|
| 1370-1335 1170-1155 | strong | | S=O | stretching | sulfonamide | |
| 1350-1342 1165-1150 | strong | | S=O | stretching | sulfonic acid | anhydrous hydrate: 1230-1120 |
| 1350-1300 1160-1120 | strong | | S=O | stretching | sulfone | |
| 1342-1266 | strong | | C-N | stretching | aromatic amine | |
| 1310-1250 | strong | | C-O | stretching | aromatic ester | |
| 1275-1200 1075-1020 | strong | | C-O | stretching | alkyl aryl ether | |
| 1250-1020 | medium | | C-N | stretching | amine | |
| 1225-1200 1075-1020 | strong | | C-O | stretching | vinyl ether | |
| 1210-1163 | strong | | C-O | stretching | ester | |
| 1205-1124 | strong | | C-O | stretching | tertiary alcohol | |
| 1150-1085 | strong | | C-O | stretching | aliphatic ether | |
| 1124-1087 | strong | | C-O | stretching | secondary alcohol | |
| 1085-1050 | strong | | C-O | stretching | primary alcohol | |
| 1070-1030 | strong | | S=O | stretching | sulfoxide | |
| 1050-1040 | strong | broad | CO-O- CO | stretching | anhydride | |

1000-650 cm⁻¹

| | | | | | | |
|--------------------|--------|--|------|------------|---------------|-----------------------|
| 995-985 915-905 | strong | | C=C | bending | alkene | monosubstituted |
| 980-960 | strong | | C=C | bending | alkene | disubstituted (trans) |
| 895-885 | strong | | C=C | bending | alkene | vinylidene |
| 850-550 | strong | | C-Cl | stretching | halo compound | |
| 840-790 | medium | | C=C | bending | alkene | trisubstituted |
| 730-665 | strong | | C=C | bending | alkene | disubstituted (cis) |
| 690-515 | strong | | C-Br | stretching | halo compound | |
| 600-500 | strong | | C-I | stretching | halo compound | |

900-700 cm⁻¹

| | | | | | | |
|----------------------|--------|--|-----|---------|----------------------|--|
| 880 ± 20 810 ± 20 | strong | | C-H | bending | 1,2,4-trisubstituted | |
|----------------------|--------|--|-----|---------|----------------------|--|

| | | | | |
|------------------------|--------|-----|---------|--|
| 880 ± 20 | | | | |
| 780 ± 20 (700 ± 20) | strong | C-H | bending | 1,3-disubstituted |
| 810 ± 20 | strong | C-H | bending | 1,4-disubstituted or 1,2,3,4-tetrasubstituted |
| 780 ± 20 (700 ± 20) | strong | C-H | bending | 1,2,3-trisubstituted |
| 755 ± 20 | strong | C-H | bending | 1,2-disubstituted |
| 750 ± 20 700 ± 20 | strong | C-H | bending | monosubstituted benzene derivative |

Figura 27 – La siguiente tabla enumera las absorciones de espectroscopia infrarroja por regiones de frecuencia (OChemOnline, 2011).