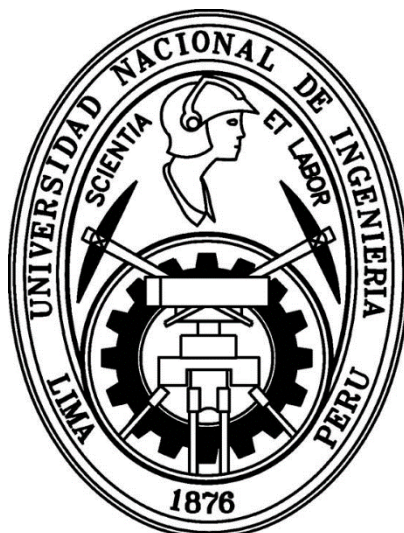


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIDAD DE POSGRADO



**“FABRICACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS EMISORAS DE LUZ
(LECs) UTILIZANDO SUSTRATOS CONDUCTORES DE ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO (rGO)/PET Y CAPAS EMISORAS DE LUZ
COMPUESTAS DE $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ”**

TESIS

**PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON
MENCION EN ENERGÍAS RENOVABLES Y EFICIENCIA ENERGÉTICA**

PRESENTADA POR:

HARRY ANDERSON RIVERA TITO

ASESORES:

Dra. MARÍA ESTHER QUINTANA CACEDA

Asesor

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

DR. GERARDO HERNÁNDEZ-SOSA

Co-Asesor

Karlsruher Institut für Technologie - Alemania

LIMA – PERÚ

2016

*A Dios, mis padres y hermanos:
Julia Felisa, Alejandro, Cristian y César.*

PREFACIO

Los materiales utilizados en la electrónica son los elementos claves para el desarrollo científico y de nuevas tecnologías en el nuevo milenio. El avance en el desarrollo de semiconductores, y materiales electroluminiscentes conformados por sistemas nano estructurados, han permitido que los medios de comunicación, transporte, salud, etc., mejoren para dar calidad de vida a las personas a nivel mundial. El presente boom en la tecnología de los Diodos Emisores de Luz (LEDs) es un excelente ejemplo de cuanto impacto la fotonica ha causado en el avance de nuestra sociedad. Durante las cuatro décadas pasadas, los progresos técnicos en el campo de los LEDs han sido asombrosos, su eficacia lumínica, tamaño y resistencia los hacen confiables y eficientes, en estos tiempos los grandes avances tecnológicos están continuamente siendo hechos y como resultado los LEDs juegan cada vez más un rol importante en una gran cantidad de dispositivos electrónicos lumínicos eficientes de color blanco.

Los LEDs fueron descubiertos accidentalmente en 1907 y el primer paper sobre LEDs fue publicado en el mismo año. Los LEDs llegaron a ser olvidados solamente para ser redescubiertos en el año de 1920 y nuevamente en el año de 1950. En 1960, tres grupos de investigadores, trabajadores de la Corporación General Electric, IBM Corporation, y Lincoln Laboratories - MIT, respectivamente, probaron la demostración del semiconductor laser; los primeros LEDs viables fueron producidos gracias a esta prueba. Los LEDs se han convertido en dispositivos por derecho propio y posiblemente son los más versátiles recursos luminosos disponibles para la humanidad.

En 1965 se reportó, por Elfrich y Schneider (Elfrich y Schneider, 1965), la primera electroluminiscencia (EL) en un material orgánico; este fenómeno no fue pensado para ser útil hasta 1987 cuando Tang y colaboradores demostraron el primer diodo orgánico electroluminiscente utilizando una estructura heterogénea orgánica, es decir un Diodo Orgánico Emisor de Luz (OLED) (Tang y VanSlyke, 1987). Este descubrimiento ha sido generalmente reconocido como un hito en el desarrollo de la optoelectrónica orgánica. En las últimas tres décadas, los Dispositivos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs) han logrado un enorme adelanto repentino en las investigaciones e industrias. En el presente, la tecnología OLED es usada en aplicaciones comerciales así como en pantallas para teléfonos móviles, en las radios de los carros y cámaras digitales, la alta emisión de luz de los OLEDs principalmente es aprovechada en dispositivos portátiles, estos logros nos muestran una gran cadena de dispositivos electrónicos flexibles basados en materiales orgánicos; todos estos desarrollos no solamente dependen del mejoramiento de los

procesos tecnológicos, también, en el fondo el entendimiento de la física y síntesis de los nuevos materiales químicos orgánicos, las propiedades físicas y químicas de los principales materiales constituyentes del OLED ampliamente determinan la característica final del dispositivo.

La electroluminiscencia también trajo consigo el estudio de nuevos materiales, aquellos que emitan luz al aplicarle una diferencia de potencial, las Celdas Electroquímicas Emisoras de Luz (LECs) fueron planteadas como los dispositivos lumínicos más simples de fabricar en comparación a un OLED, debido a que solamente están compuestos de una capa emisora de luz estructurada por un material metal orgánico más un polímero, el cual se polariza al aplicarle un voltaje con una densidad de corriente adecuada para que el proceso de recombinación de cargas dure más tiempo y la emisión de luz se mantenga por horas, los LECs son la nueva tecnología ecológica luminiscente y en el cual junto con el GN, que desde su aislamiento a mediados del año 2000 por Geim y Novolosev ha causado un gran impacto en el desarrollo tecnológico debido a su gran uso potencial con estructura cristalina 2D.

AGRADECIMIENTO

Agradecer a Dios *“Ahora, hijo mío, a más de esto, sé amonestado. No hay fin de hacer muchos libros; y el mucho estudio es fatiga de la carne. El fin de todo el discurso oído es este: Teme a Dios, y guarda sus mandamientos; porque esto es el todo del hombre (Eclesiastés 12:12-13)”*, por todas sus bendiciones, fortalecer mi corazón y tener todas las cosas bajo su voluntad, ya que, puso en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante este largo periodo; a mi madre Julia por darme su afecto, cariño, amor hoy y siempre, ser el motivo de mi desarrollo profesional día a día.

Un agradecimiento especial a la Dra. María Esther Quintana Caceda que sin sus conocimientos, enseñanzas y apoyo económico no hubiera podido llevar a cabo este trabajo, además me permitió el acceso a su grupo de investigación dedicado a la síntesis del óxido de grafeno (GO) a través del método de William Hummers para ser utilizado en la fabricación de sustratos conductores de rGO/PET en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (FC-UNI), al Dr. Gerardo Hernández-Sosa jefe del grupo de investigadores en el Lichttechnisches Institut – Karlsruher Institut für Technologie en Alemania, por darme la oportunidad de formar parte en su grupo de investigadores para así poder terminar mi investigación, al Dr. Carlos Romero jefe del grupo de investigadores jóvenes en la Facultad de Química Orgánica de la Universidad de Heidelberg - Alemania, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) que a través del Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) me otorgaron una beca para mis estudios de maestría en la UNI y una pasantía para poder viajar Alemania y concluir con éxito la investigación.



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

El presente trabajo de investigación se realizó con la colaboración del Lichttechnisches Institut (LIT) – Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Alemania, los equipos de caracterización utilizados en las instalaciones del KIT son mencionados a continuación: LIV Botes, Veeco DEKTATK 150 profilometer, Microscopio Olympus BX51TRF-6, Microscopio óptico SENSO FAR PLu neox 3D Optical Profiler, Espectroscopía Raman - microscopio inverso (Nikon Eclipse TE 2000-U), Microscopio SEM marca ZEISS modelo Auriga y un equipo de cuatro puntas marca Lucas Labs modelo S-302-4. Los conceptos e imágenes de cada equipo son mostrados entre las páginas 59 – 65.

En el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (FC-UNI) – Perú, se trabajó con los siguientes equipos de caracterización: Difractómetro de Rayos X modelo EXPERT – MPD y un FTIR 8300 – SHIMADZU, los cuales son mencionados entre las páginas 65- 66.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó el óxido de grafeno (GO) por el método de Hummers & Offeman, el cual fue utilizado para fabricar las películas delgadas mediante la técnica spin coating sobre sustratos de polietileno tereftalato (PET) reciclado, siendo luego reducidas químicamente utilizando vapor de ácido yodhídrico (HI); obteniendo así las películas delgadas conductoras de óxido de grafeno reducido PET/rGO. El catión extremadamente estable de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ se sintetizó mediante la adición de agentes reductores como el ácido hipofosfórico ($\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_4$), el cual permitió que el N-ligando (2,2'-bipiridina) se enlace al rutenio (Ru), y mediante un intercambio aniónico con las sales de tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4) se obtuvo el compuesto de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ en forma de precipitado. Estos cristales fueron mezclados con policaprolactona (PCL) y alcohol polivinilo (PVA), polímeros que sirvieron de soporte a los compuestos cristalinos para formar un polímero organo-metálico, estos materiales fueron utilizados para fabricar la capa electro-activa en el LEC. Se determinó la existencia del grafeno (GN) en las películas delgadas conductoras PET/rGO, lo cual llevó a que estas mostraran buenas propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas al ser utilizadas como electrodos (cátodo o ánodo) en el dispositivo lumínico “LECs”, haciendo que las recombinaciones de cargas (huecos y electrones), al aplicarle un voltaje de polarización con una determinada densidad de corriente, sea más lenta, y el tiempo de la emisión de luz en el dispositivo sea más duradero debido a los enlaces π -conjugados (π^*) del GN- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$. Los LECs de PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PCL / Ag, vidrio / ITO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA / Ag y vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA / Ag fueron fabricados a condiciones ambientales normales.

Palabras claves

Polímero organo-metálico, método de Hummers & Offeman, voltaje de polarización, agente reductor, grafeno y dispositivo lumínico.

INDICE

PREFACIO..	3
AGRADECIMIENTO	5
RESUMEN	7
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	11
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
HIPÓTESIS	14
OBJETIVOS	14
1. OBJETIVO GENERAL	14
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
JUSTIFICACIÓN	15
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO	18
1. Electrónica Orgánica.	18
2. Sistemas conjugados.....	18
3. El Fondo de las Luminarias de Estado Sólido.....	20
3.1. Lámparas incandescentes.	20
3.2. Lámparas fluorescentes.....	21
3.3. LED.....	21
3.4. OLEDs: el futuro de la luz.	21
4. Electroluminiscencia versus Fotoluminiscencia: Formación del Estado Triplete en los OLEDs.	23
5. Estructura de un OLED.	25
6. Complejos de Rutenio.	26
7. Celdas Electroquímicas Emisoras de Luz (LECs).....	30
8. Diferencia de un OLED con un LEC.	31
9. Generando Luz con electrolitos de estado sólido: El Polímero en la Celda	

Electroquímica Emisora de Luz.	32
10. Estructura del GO y rGO.	35
11. Conversión Química del Grafeno: escala química para disponer un proceso de fabricación.	37
12. Materia Prima: Grafito Natural vs. Grafito Sintético.	39
13. Intercalación química de las hojas de grafeno.	40
14. Oxidación del Grafito.	41
15. Exfoliación del Óxido de Grafito.	46
16. Reducción del Óxido de Grafeno.	47
17. Reducción Química.	47
18. Reducción Térmica.	49
CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODOS.	50
1. Materiales.	50
1.1. Síntesis del GO.	50
1.2. Sustratos - películas delgadas conductoras de PET/rGO.	53
1.3. Síntesis del compuesto organo-metálico de [Ru (bpy) ₃] (BF ₄) ₂ a partir del complejo metálico RuCl ₃ *3H ₂ O.	55
1.4. Preparación de los polímeros: polímero biodegradable policaprolactona (PCL) y alcohol polivinílico (PVA).	57
2. Método.	58
2.1. Fabricación de las Celdas electroquímicas Emisoras de Luz (LECs).	58
2.2. Spin coating.	59
3. Caracterización de los componentes del dispositivo.	59
3.1. Caracterización del LEC.	59
3.2. Caracterización del espesor de las capas del LEC.	60
3.3. Microscopia.	61
3.4. Equipo de cuatro puntas.	65
3.5. Difracción de Rayos X.	65

CAPITULO IV: RESULTADOS	68
CAPITULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	94
CAPITULO VI: CONCLUSIONES	96
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	97
ANEXO.....	105

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Uno de los tipos más simples de OLEDs, en su forma de fabricación más simple, consiste solo de una capa activa de luz, el cual contiene un compuesto metal orgánico y una sal [1]. Los dispositivos emisores de luz artificial son una de las fuerzas primarias impulsadoras de la sociedad moderna. El consumo de la energía eléctrica en el sector lumínico fue un promedio de 3500TW horas en el 2012 [2], correspondiendo a una producción equivalente de 1900Mt de Dióxido de Carbono (CO₂), así llegamos a incrementar la preocupación acerca del ahorro de energía y la reducción de los gases de efecto invernadero [3]. La iluminación representa el campo de juego ideal para retar a las tecnologías existentes [4], para buscar alternativas eficientes de iluminación, y por otra parte, hacer evolucionar a las tecnologías para innovar productos con avanzado diseño arquitectónico. Los OLEDs son dispositivos eficientes, delgados, pueden ser flexibles e incluso transparentes haciendo de ellos una alternativa seria para sus análogos inorgánicos [5-7].

Desde la invención de los diodos orgánicos y polímeros emisores de luz (pLEs) por Tang y Friend, el campo ha evolucionado en gran medida [8] [9] y los dispositivos reúnen el típico desempeño o funcionamiento de los tubos fluorescentes. Los semiconductores orgánicos ofrecen una serie de ventajas sobre sus contrapartes inorgánicas así como la posibilidad de fabricar un dispositivo muy liviano y delgado, su proceso sobre su flexibilidad, permite obtener sustratos de mayor área y la facilidad de afinación de sus propiedades eléctricas y ópticas [10][11]. El eficiente y estable estado de arte de los OLEDs están basados en una arquitectura de multicapas con componentes de pequeño peso molecular que hacen uso de capas inyectoras o reactivos metálicos para una eficiente inyección de electrones. La geometría de las multicapas es obtenida por la deposición de los polímeros conjugados o coordinados utilizando un equipo de spin coating en condiciones de atmosfera inerte [12-15], estos dispositivos requieren una encapsulación rigurosa para prevenir la degradación de las capas sensibles al aire los cuales son generadores de la inyección de electrones; como un resultado, los costos de producción de los OLEDs están retrasando considerablemente su entrada al mercado a gran escala para aplicaciones de iluminación.

A mediados del año de 1990 Pei y sus colaboradores descubrieron que las propiedades de los OLEDs pueden ser alterados drásticamente por la mezcla de altas concentraciones de iones móviles con un polímero conjugado y un electrolito sólido [16], ellos describieron

la inyección de cargas electrónicas de los electrodos metálicos como oxidación y reducción electroquímica del polímero conjugado, del cual fue derivado el nuevo nombre del dispositivo (Light-Emitting Electrochemical Cells o LECs), cerca al mismo tiempo Lee et al., demostró que un sándwich de un complejo iónico de un metal de transición (iTMC) entre dos electrodos también genera una electroluminiscencia eficiente. Aquí nos referimos a polímeros LECs (pLECs) cuando el material emisor de luz es un polímero, y para iTMC-LECs cuando es un complejo iónico de pequeño peso molecular, en contraste a los dispositivos basados en polímeros, donde la conductividad iónica y eléctrica es desacoplado, el complejo iónico en iTMC-LECs es responsable para ambos eventos siguiendo el principio para los dispositivos de un solo componente [17].

Los LECs son simples dispositivos de una sola capa que pueden ser fácilmente preparados a través de tecnologías de recubrimiento basadas en soluciones (estado líquido) tales como spin coating, impresión, slot-die o roll to roll; además su peculiar mecanismo de operación correlacionado con la presencia de iones móviles en la capa activa, por otra parte permite el uso de electrodos “*air-estable*” como metales (plata, aluminio, platino, etc.) reduciendo la necesidad de una encapsulación rigurosa del dispositivo [18-20], además el uso de una capa activa gruesa haciendo al dispositivo más tolerante a fallas, estas propiedades hacen muy atractivos a los LECs para su procesamiento industrial. El encendido de luz en estos dispositivos depende de los desplazamientos físicos de los iones en las capas emisoras de luz después de aplicarle un voltaje, esto lleva a su vez tiempos que van desde los milisegundos a horas dependiendo de la conductividad de la capa emisora de luz; por lo tanto, la aplicación de estos dispositivos tienden a ser confiables en el dominio de la iluminación en lugar de una pantalla de alta potencia.

Recientemente se han reportado investigaciones de dispositivos electrónicos flexibles y transparentes, utilizando electrodos de grafeno (GN) [21-26]. El interés actual en el campo de la investigación del GN es la producción en masa de grandes áreas de películas delgadas con una buena eficiencia, conductividad eléctrica, transparencia y especialmente flexibilidad [27], lo cual es requerido para fabricar pantallas táctiles e inteligentes, y cuyo proceso de obtención sea de bajo costo, estos pueden ser más eficientes que algunas películas conductoras de óxidos metálicos así como el óxido de estaño dopado con indio (ITO) [28]. Sin embargo el GN utilizado en estas aplicaciones es usualmente preparado por “Chemical Vapor Deposition” (CVD) [29], éste tiene la ventaja de producir grandes áreas de películas de GN, también requiere inevitablemente el uso de gases precursores (CH_4) y un sustrato rígido que puede resistir temperaturas por encima de los 1000°C así

como un proceso de reducción para remover el sustrato del metal o un método disponible para transferir la película de GN sobre otro sustrato adecuado, además el método de CVD es muy caro [30] [31]. Por otra parte los procesos en solución han sido ampliamente investigados para producir el GO y luego reducirlo a rGO [32] por diferentes métodos como el uso de la luz ultravioleta (UV) [33][34], el GO contiene inevitablemente grupos funcionales oxigenados y redes defectuosas que disminuyen sus propiedades eléctricas comparadas al GN natural, la compatibilidad de hacer el proceso en solución del GO es el más simple, excepcionalmente la ruta de producción es de bajo costo con la capacidad de ensamblar fácilmente el GN sobre sustratos flexibles diferentes como el PET [35-37], a partir de la solución del GO. El tamaño lateral de las nano hojas de GN derivados químicamente son a menudo muy pequeñas, a partir de cientos de nanómetros a algunos micrómetros haciendo así a este producto disponible para las aplicaciones electrónicas [38]. Se han reportado algunos sensores electroquímicos de GN y rutenio aminas [39][40] para comprender la transferencia de electrones en un tipo de carbón vidrioso y reconocer compuestos orgánicos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso de luminarias fluorescentes, los cuales contiene metales pesados como el Mercurio (Hg) en forma de vapor y un gas inerte como el Argón (Ar) o el Neón (componentes necesarios para producir el fenómeno de fluorescencia) están generando problemas de contaminación ambiental, el aumento de los gases que causan el efecto invernadero en la atmosfera, no deja escapar la radiación que se emite en longitudes de onda corta y larga proveniente de la irradiación de los elementos que compone la superficie terrestre, esto trae como consecuencia que la Tierra reaccione de diferentes maneras ocasionando sequias, tormentas e inundaciones y trayendo consigo enfermedades y pobreza en distintas partes del mundo.

Los dispositivos lumínicos cuya fuente se basa en el uso de semiconductores (LEDs) y compuestos orgánicos tales como OLEDs, pOLEDs y LECs elaborados a partir de complejos organo-metálicos y polímeros conjugados, han generado que sean propuestos como una alternativa de solución para sustituir a las lámparas fluorescentes, incluyendo focos incandescentes y ahorradores; causando así un ahorro de energía, ahorro económico, y disminución del impacto ambiental generado por las lámparas comunes y corrientes. En el Perú aún no se han fabricado dispositivos lumínicos como son los LECs, la técnica más utilizada para la fabricación de estos dispositivos es el recubrimiento por

rotación o por esparcimiento de micro gotas para así formar las películas delgadas electroluminiscentes, esta técnica es muy utilizada en el LIT-KIT-Alemania.

Una vez que se fabriquen los electrodos de rGO, será posible plantear su uso en los LECs, proponiéndolo como una alternativa lumínica ecológica debido al uso del complejo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$, llegando a funcionar con sistemas de energías renovables (fotovoltaicos y aerogeneradores) los cuales serán capaces de proveer la suficiente corriente eléctrica para el buen funcionamiento de estos dispositivos, mejorando el ahorro de energía eléctrica de sus sistemas de almacenamiento (baterías) y generando así un desarrollo sustentable.

En este sentido ¿Se puede sintetizar el GO, a partir de polvo de grafito, utilizando el método de Hummers para luego fabricar las películas conductoras de rGO sobre PET e ITO utilizando ácido yodhídrico (HI) y sirva como contra electrodo para el buen transporte de carga eléctrica al complejo organo-metálico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ en las celdas electroquímicas emisoras de luz (LECs) fabricadas mediante la técnica de spin coating y goteo?

HIPÓTESIS

Los electrodos fabricados con PET/rGO y vidrio/ITO/rGO tendrán en su estructura hojas de GN, los cuales harán que se dé un buen proceso de electroluminiscencia, conformado por una capa delgada del polímero organo metálico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ más PVA, emitiendo un color de luz en el rango de los 610nm de longitud de onda.

OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

- Fabricar las celdas electroquímicas emisoras de luz (LECs) PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ +PCL / Ag, vidrio / ITO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ +PVA / Ag y vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ +PVA / Ag, utilizando una película delgada conductora de rGO sobre PET e ITO.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el compuesto organo-metálico utilizando el complejo iónico de un metal de transición (iTMC) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agregándole los ligandos orgánicos de 2,2'-bipiridina, para obtener el catión estable de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ y mediante la mezcla de un anión de $(\text{BF}_4)^{-1}$ obtener los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$.

- Caracterizar mediante difracción de rayos X y espectroscopia FTIR los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ formados durante la reacción del complejo órgano metálico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ después de incorporar la sal de tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4).
- Sintetizar mediante el método de Hummers & Offeman el compuesto de GO y mediante el uso de HI producir las películas conductoras de rGO sobre un sustrato de PET y vidrio/ITO.
- Caracterizar las películas delgadas de rGO sobre PET mediante el uso de un perfilometro, espectroscopia Raman, microscopia: Scanning Electrón Microscope (SEM), óptica, SENSOFAR 3D y transmitancia de luz UV.
- Caracterizar los LECs de PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL}$ / Ag, vidrio / ITO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ / Ag y vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ / Ag mediante microscopia óptica de fotoluminiscencia y las gráficas de voltaje-densidad de corriente-luminancia, voltaje-corriente-luminancia, espectro electroluminiscente, tiempo vs. luminancia, tiempo vs. densidad de corriente, tiempo vs. lúmenes por Watt y tiempo vs. candela por amperios.

JUSTIFICACIÓN

La justificación del presente trabajo se basa en la fabricación de un dispositivo lumínico cuyos materiales empleados en su proceso causen el mínimo impacto de contaminación ambiental y el cual se pueda sintetizar y trabajar a condiciones ambientales estándar en el laboratorio de películas delgadas de la FC-UNI-Perú y en el Lichttechnisches Institut (LIT)–Karlsruher Institut für Technologie (KIT)-Alemania, de fácil funcionamiento, ecológico (el PET puede ser obtenido del reciclaje de las botellas plásticas y el polvo de carbón puede ser obtenido del tubo de escape de los autos) y útil para sistemas de alumbrado que trabajan con voltajes de corriente continua (por ejemplo una batería) y sirva para entender los principios físico-químico del funcionamiento de un LEC (la electroluminiscencia y las propiedades de los materiales 2D (grafeno)), para en un futuro empezar a fabricar en el laboratorio dispositivos luminiscentes de luz blanca utilizando materiales reciclados y compuestos orgánicos inocuos, abriendo así una nueva línea de investigación y retando a las nuevas tecnologías en eficiencia energética que no pueden ser desarrolladas en el Perú debido al costo de implementación para la fabricación de LEDs, OLEDs y LECs, aportando otros métodos de productividad a los ya conocidos en los semiconductores inorgánicos, ya que, la distinción entre semiconductores de band gap

directo e indirecto es de particular significancia para los dispositivos Fotovoltaicos y LEDs, porque los procesos que involucran la absorción de fotones y ocurrencia de fotones en ambos casos genera considerablemente propiedades diferentes entre estos dos tipos de semiconductores (Silicio e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$) Figura 1, muy aparte de su proceso complicado de fabricación, lo cual no ocurre en los OLEDs ni en los LECs; debido a la implicancia del uso de los metales de transición y compuestos orgánicos generadores de cationes y aniones produciendo niveles de energías como el HOMO y el LUMO debido a los enlaces conjugados (π^*). Los polímeros (Figura 2) son normalmente utilizados como soportes orgánicos enlazando al organo-metal.

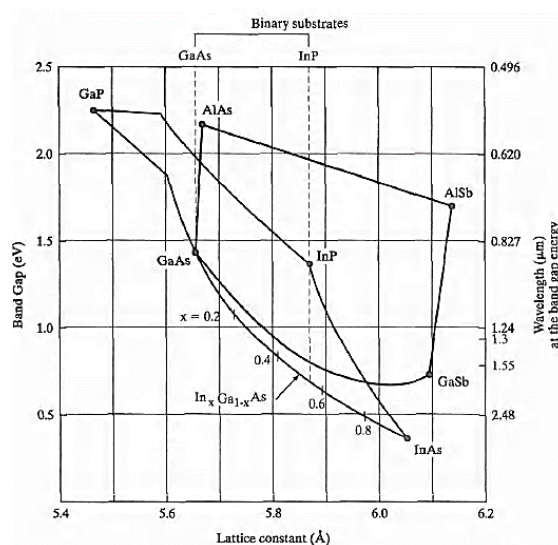


Figura 1. Relación entre el band gap y la constante de red (lattice constant) por aleaciones en los sistemas InGaAsP y AlGaAsSb. Las líneas rayadas verticalmente muestran la constante de red para los sustratos binarios disponibles comercialmente.

Fuente. Ben G. Streetman and Sanjay Kumar B. Solid State Electronic Devices. PHI Learning Privated Limited. 2006.

Estos polímeros son conocidos como “*polímeros conjugados métao supramoleculares*”, mostrando como ejemplo al PCL + $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ y PVA + $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, cuyos funcionamientos serán experimentados en la presente tesis junto al GN (Figura 3).

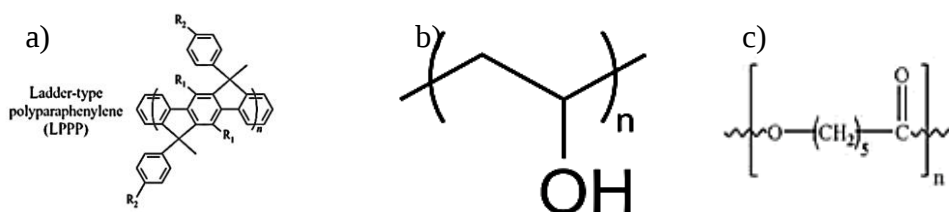


Figura 2. a) Estructura molecular de un polímero conjugado muy conocido y b) Polivinil Alcohol (PVA), es un polímero sintético que es soluble en agua. c) Polímero biodegradable Policaprolactona (PCL).

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

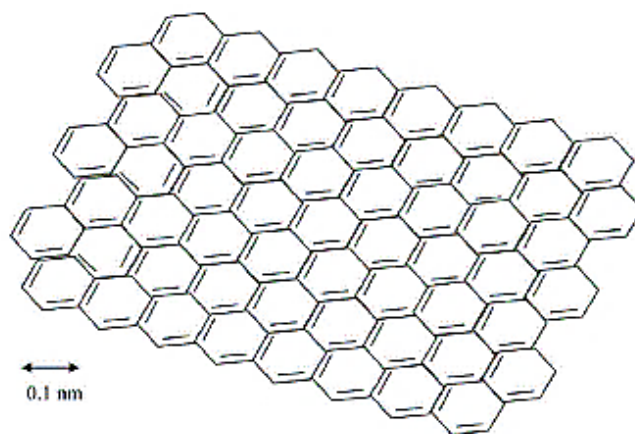


Figura 3. Estructura química del grafeno

Fuente. M.H. Chakrabartia, C.T.J. Low, N.P. Brandon, V. Yufit, M.A. Hashim, M.F. Irfan, J. Akhtar, E. Ruiz-Trejo, M.A. Hussain. Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications. *Electrochimica Acta* 107 (2013) 425– 440.

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

1. Electrónica Orgánica.

Los materiales orgánicos tienen el potencial para cambiar significativamente la forma de los dispositivos electrónicos, incluyendo la fabricación de las celdas solares y LEDs. En el siglo XX la revolución del plástico hace posible disminuir el costo de producción de los productos livianos así como las películas de plástico para envolver todo tipo de alimento o como aislantes térmicos en los domicilios. Los atributos básicos que maneja el plástico están incluidos en su maleabilidad en hojas de grandes áreas y la habilidad del material para ser doblado sin romperse. Las películas de plástico pueden ser utilizadas como una envoltura para un sustrato o puede ser fabricado directamente como una película sobre un rollo, esto puede estar formado de distintas capas con propiedades deseadas, así como resistencia a la humedad, fuerza mecánica, aislamiento térmico, y tolerante a un amplio rango de temperaturas.

El campo de la electrónica orgánica es mucho más reciente, se están desarrollando materiales orgánicos que tienen propiedades eléctricas bien definidas como conductores eléctricos, dispositivos semiconductores y dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares y LEDs; la sustitución de los frágiles semiconductores inorgánicos del grupo IIIA-IVA-VA de la tabla periódica por materiales orgánicos para los LEDs podrían abrir la puerta a la gran variedad de luminarias de bajo costo para productos de iluminación flexible o de gran superficie como pantallas flexibles, asimismo, la sustitución del silicio en las celdas solares inorgánicas, por materiales orgánicos podría permitir obtener láminas flexibles de grandes superficies a bajo coste.

Unas cuantas décadas de investigación y desarrollo han tomado lugar en los materiales electrónicos orgánicos y un gran número de productos que cuentan con estos está en producción comercial. Recientemente los semiconductores inorgánicos estaban dominando la industria electrónica, sin embargo los atributos inherentes de los materiales orgánicos solo continúan describiendo el manejo de su futuro crecimiento.

2. Sistemas conjugados.

Generalmente los materiales orgánicos pueden ser clasificados en materiales de pequeñas y largas moléculas orgánicas, los materiales de pequeñas moléculas, a menudo son conocidos como olí gomeros, contienen solamente unas cuantas unidades repetidas, o

meros, por molécula. Típicamente las moléculas poliméricas contienen cientos o miles de meros por molécula. Las moléculas orgánicas eléctricamente conductoras como materiales electrónicos fueron comprendidos en el año de 1970, y ahora constituyen una nueva familia de semiconductores orgánicos que tienen propiedades esenciales necesarios para fabricar dispositivos electrónicos; sin embargo los oligómeros/polímeros conductores, tienen propiedades eléctricas que son ordenados a diferentes magnitudes típicamente a partir de semiconductores inorgánicos y pueden ser procesados a temperaturas mucho menores. Pueden ser utilizados para fabricar celdas solares y dispositivos emisores de luz así como transistores y otros dispositivos electrónicos. Para entender las propiedades de estos materiales necesitamos revisar su estructura molecular y entender el origen de los niveles de energía para los electrones y huecos, así como el mecanismo para el transporte hueco - electrón, podríamos comparar estos a los materiales inorgánicos para aclarar las propiedades distintivas que puede ser considerada en orden para hacer uso de los polímeros conjugados en dispositivos semiconductores. Los polímeros convencionales son saturados, los electrones de valencia de los átomos de carbono en una cadena están utilizados, totalmente enlazados y cuatro átomos están enlazados a cada átomo de carbono. El ejemplo más simple de un polímero saturado es el polietileno, como se muestra en la Figura 4, en el polietileno un átomo de carbono tienen seis electrones, los cuales normalmente ocupan estados de energía $1s^2 2s^2 2p^2$.

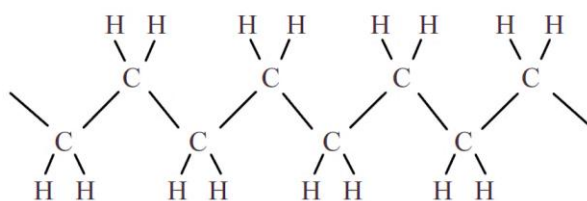


Figura 4. Estructura molecular del polietileno, cada carbono tiene cuatro átomos vecinos más cercanos y forma cuatro enlaces. El polietileno es un aislante y tiene un amplio energy gap en el rango de la energía ultravioleta. Cada átomo de carbono tiene casi una simetría de enlaces tetraédricos incluso aunque estén enlazados a cada átomo de carbono y hidrógeno.

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

Para el carbono incorporado en el polietileno los cuatro electrones en la capa $2s^2 2p^2$ alcanzan un estado de energía más bajo en una configuración híbrida sp^3 que combina el carácter espacial del orbital s y el orbital p resultando una estructura tetraédrica y los átomos de carbono enlazados de forma simétrica. El polímero conductor más simple es el poliacetileno, su estructura se muestra en la Figura 5, en este polímero hay tres vecinos

más cercanos conduciendo a diferentes tipos de hibridación, el cual es denotado por sp^2pz , en esta hibridación hay un solo electrón llamado π electrón y otros tres electrones. Estos otros tres electrones toman parte en el enlace con los tres átomos vecinos más cercanos, pero el π electrón no lo hace y está colgando a la izquierda en cada átomo de carbón. Los polímeros que tienen esta configuración son denominados polímeros conjugados.

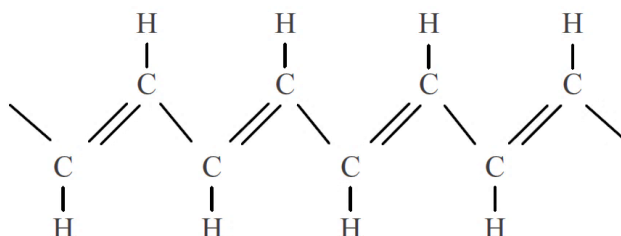


Figura 5. El poliacetileno es la molécula conjugada más simple.

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

3. El Fondo de las Luminarias de Estado Sólido.

Las tecnologías luminarias son sustitutos de la luz solar. La historia de las lámparas lumínicas puede ser vista como desarrollo del incremento tecnológico eficiente para crear luz visible en la región espectral adecuada. Las tecnologías tradicionales desarrolladas hasta ahora abarcan la incandescencia y fluorescencia. Estas tecnologías han realizado progresos significantes a través de los últimos 200 años, pero parece estar limitado a eficiencias en el rango de 1-25%. La tecnología desarrollada hoy en día llamada luminaria de estado sólido (SSL), tiene la potencia para reducir el uso constante de la energía lumínica por casi la mitad y contribuir significativamente a las soluciones del cambio climático mundial. Las nuevas investigaciones llevadas a cabo por investigadores a nivel mundial para estimular el desarrollo de la ciencia y tecnología fundamentando lo necesario para asegurar el funcionamiento y potencia de las SSL están dando asombrosos resultados. En conclusión, hay muchos retos en cada paso del camino para crear luz blanca eficiente a partir de materiales semiconductores con band-gaps que abarquen el espectro visible es un reto extremo y mayor aun utilizando materiales que se puedan compostar o biodegradar.

3.1. Lámparas incandescentes.

Las lámparas incandescentes son generalmente lámparas de filamento de tungsteno, los cuales contiene vacío. La fractura del filamento es el fin de su vida, esto no podría ser

conveniente para fusibles de sub circuitos propensos a fallar; un tipo de lámpara incandescente es el de tungsteno-alógeno, con filamentos de tungsteno solo como una lámpara regular incandescente; sin embargo el bulbo ésta lleno con gas halógeno. El propósito de las pantallas luminiscentes es producir una luz más intensa que las lámparas incandescentes estándar y son típicamente usadas para decoraciones, siendo dos veces más eficientes que las lámparas incandescentes comunes, durando de dos a cuatro veces más; las lámparas incandescentes tienen un corto tiempo de vida relativo (1000-2000h de uso). En realidad, solamente cerca del 15% de la energía llega hacer transformado en luz y el resto se gasta en forma de calor.

3.2. Lámparas fluorescentes.

Las lámparas fluorescentes han emergido como una potente alternativa a los bulbos incandescentes debido al bajo consumo de corriente y corto tiempo de vida. Los tubos fluorescentes tienen una baja presión de vapor de mercurio y emite un pequeño aumento de la radiación azul/verde, pero la mayoría es en el UV a 253.7nm y 185nm. La pared interna del vidrio tiene un recubrimiento delgado de fosforo, seleccionado para absorber la radiación UV y transmitirla en la región visible. Este proceso es aproximadamente 50% eficiente. Las lámparas fluorescentes son cerca de 3 a 5 veces más eficientes que las lámparas incandescentes y pueden durar cerca de 10 a 20 veces más. Las lámparas fluorescentes compactas (CFLs) usan gases y fosforo para crear luz blanca, están disponibles en configuraciones de rosca o con pines, en muchos tamaños y formas con tiempo de vida cerca de 7 a 10,000h de uso. CFL exhiben un óptimo desempeño en su funcionamiento a 20°C y su eficiencia decrece a altas y bajas temperaturas.

3.3. Diodo Emisor de Luz (LED).

Las lámparas LED emiten luz visible en un rango del ancho espectral; pueden también generar luz blanca, esto es posible combinando tres colores de LEDs (azul, verde y rojo) o una lámpara LED azul recubierto con fosforo. Las lámparas LEDs duran de 40,000 a 100,000h dependiendo del color, las lámparas LEDs se han abierto camino en numerosas aplicaciones lumínicas incluyendo señales de tráfico, señalizaciones de escape, luces de seguridad, y varias aplicaciones decorativas.

3.4. OLEDs: el futuro de la luz.

Los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) son vistos como fuertes candidatos debido a su gran área emisora de luz, el cual puede ser manejado a diferentes voltajes bajos, además no contienen mercurio, el cual es tóxico para el cuerpo humano y el ambiente. Así como un recurso lumínico para la iluminación o pantallas de fondo donde una luz blanca es usualmente requerida. Esto puede ser logrado por el uso plural de distintos materiales emisores de luz, así como azul, verde y rojo. En cuanto a la producción de luz en los OLEDs, se da de manera similar que en los LEDs, excepto que las cargas positivas y negativas son originadas en los compuestos orgánicos más que en los semiconductores cristalinos. Emiten luz a través de la longitud de onda del espectro visible, ultravioleta e infrarrojo, con muy alto brillo y tiene el potencial para solucionar la eficiencia energética. Los OLEDs pueden proveer lámparas de propiedades revolucionarias, el cual incluye su excelente transparencia, tonalidades de color y luminarias flexibles; también ofrecen mucho más libertad en el diseño de fabricación de las luminarias. La tecnología OLED ofrecen muchas ventajas sobre las luminarias convencionales; primero es mucho más delgado, los paneles OLEDs son de menos espesor alcanzando solo 1mm. En adición la flexibilidad de los OLEDs puede permitir luminarias cuadradas para operar eficientemente cuando los espacios para ser fabricados y diseñados son limitados. La eficiencia y larga vida de varias tecnologías lumínicas son mencionadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Eficiencia y tiempo de vida de varias tecnologías lumínicas

Tecnología	Tiempo de vida (h)	Eficiencia (lúmenes/W)
Lámparas incandescentes	750-1,500	12-18
Lámparas alógenas	2,000-4,000	16-29
Lámparas fluorescentes lineales	20,000	80-100
Lámparas fluorescentes compactas	6,000-10,000	60-70
OLEDs blancos	10,000	64

Fuente. N. Thejokalyani, S.J.Dhoble. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 448–467.

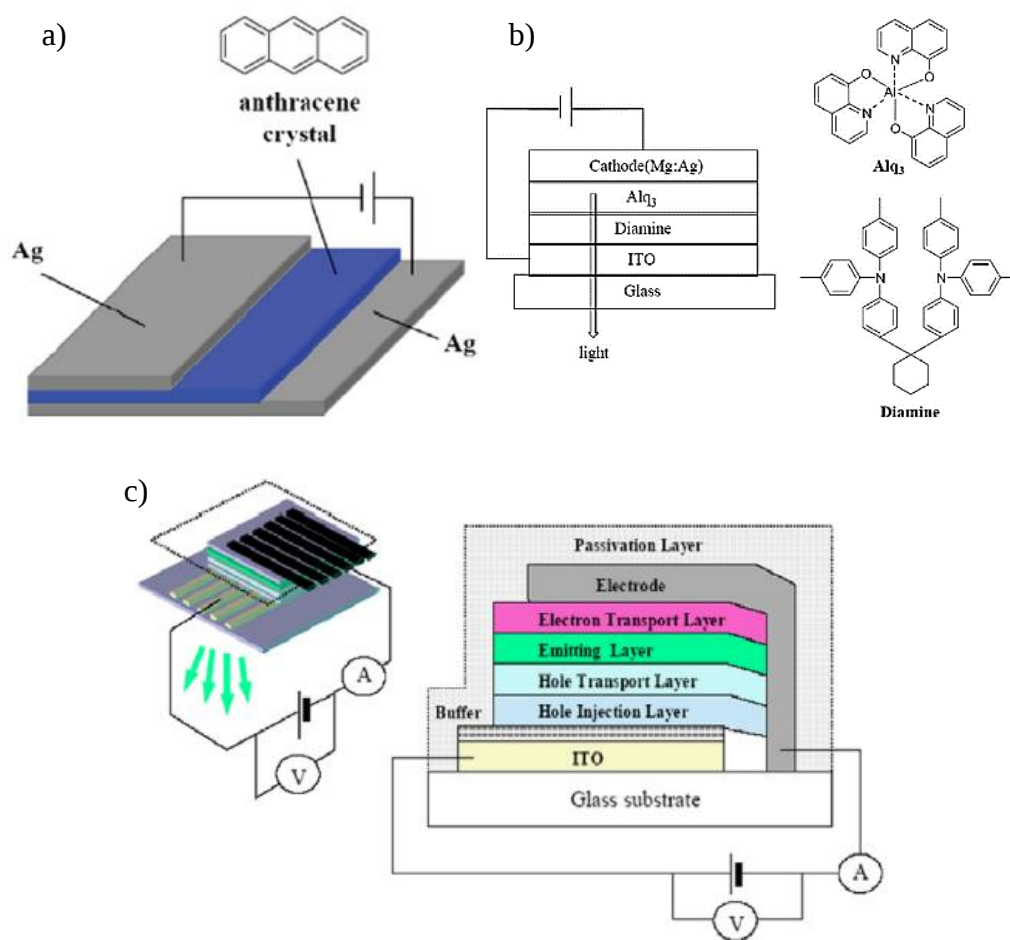


Figura 6. a) Estructura del primer OLED de una sola capa. b) Primer OLED configurado de doble capa. c) Estructura general de un dispositivo OLED de multi capas.

Fuente. N. Thejokalyani, S.J.Dhoble. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 448–467.

4. Electroluminiscencia versus Fotoluminiscencia: Formación del Estado Triplete en los OLEDs.

La emisión de luz en los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) surge de los estados excitados que son formados por la combinación de los electrones y protones (huecos), inyectados en un material conjugado por la aplicación de un potencial eléctrico. En su forma más simple, un OLED contiene un material orgánico intercalado entre dos electrodos. El material llega a ser parcialmente reducido en el cátodo y parcialmente oxidado en el ánodo, y la migración de los electrones y huecos resultantes hacia los electrodos se da bajo un campo eléctrico, transitoriamente las moléculas orgánicas se reducen y se oxidan (Hung y Chen, 2002). La combinación de dos especies cargadas opuestamente conduce a la generación de una molécula en un estado excitado y la segunda a un estado fundamental (el estado de energía más bajo posible), como se resume

en la Figura 7.

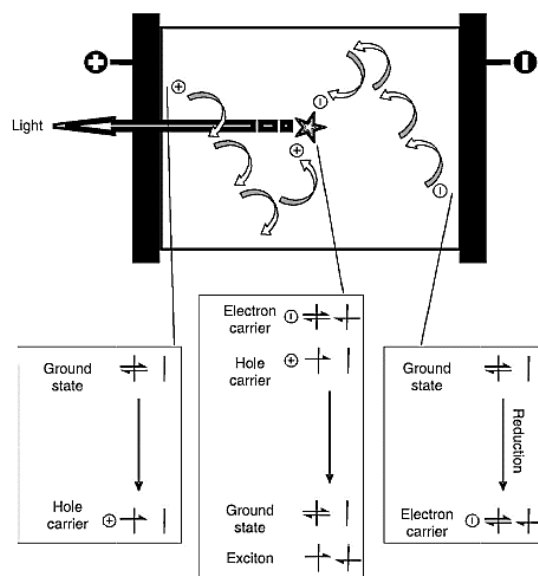


Figura 7. Representación esquemática de electroluminiscencia en materiales orgánicos. El excitón formado como resultado de la recombinación de carga está, en este caso, se muestra como un estado singlete, pero tenga en cuenta que también puede ser un estado de triplete.

Fuente: Alastair Buckley. Organic light- Emitting diodes (OLEDs) Materials, Devices and applications. Published by Woodhead Publishing Limited. 2013.

La emisión de luz generada eléctricamente desde el estado excitado de la molécula se llama Electroluminiscencia (EL), el cual se da mediante la combinación de cargas a través de la aplicación de un potencial, en cada molécula se da un estado singlete o triplete y en función a los espines de los electrones ubicados en el más alto nivel de energía (HOMO) pueden ser paralelos o anti paralelos. La mecánica cuántica muestra que, estáticamente, hay tres estados simétricos (Estados triplete) formado por cada estado anti simétrico (singlete) (Figura 8).

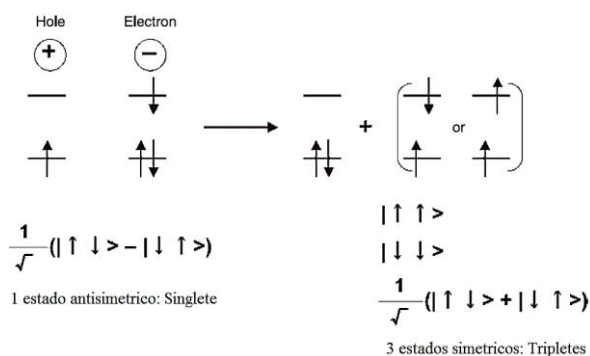


Figura 8. Los excitones producidos en los procesos mostrados en la figura 7 pueden ser singlete o triplete. Estáticamente, hay tres estados triplete formados para cada estado singlete.

Fuente: Alastair Buckley. Organic light- Emitting diodes (OLEDs) Materials, Devices and applications. Published by Woodhead Publishing Limited. 2013.

Mientras que en la fluorescencia o fotoluminiscencia (PL) se requiere de energía para acceder al estado excitado de las moléculas, aquí normalmente los estados singlete están poblados por la absorción de la luz, debido a la regla “*selección del spin*” $\Delta S=0$. El acceso a los estados tripletes en la PL normalmente ocurre solo por el cruce entre sistemas de los estados singlete, y este proceso puede ser muy ineficiente en las moléculas altamente fluorescentes, una molécula orgánica en la PL puede tener un rendimiento fluorescente cuántico (Φ_F) de 1 y la misma molécula en la EL tendría un rendimiento limitado a $\Phi=0.25$.

5. Estructura de un OLED.

La estructura básica de un OLED es un polímero y se muestra en la Figura 9. Un sustrato de vidrio se recubre con un conductor transparente, tal como óxido de indio y estaño (ITO) el ITO debe ser tan suave como sea posible porque la capa del polímero conjugado posterior es generalmente por debajo de 100 nm de espesor; una capa de polímero EL se deposita sobre la capa del ánodo y, finalmente, una capa del cátodo de baja función de trabajo completa el dispositivo. La capa del cátodo se compone del grupo IB o del grupo IIB de los metales o compuestos que se ionizan fácilmente. Las técnicas de deposición de procesamiento en solución son aplicables a la mayoría de los polímeros electrónicos (Figura 10), una solución que contiene el polímero deseado se puede formar como un líquido y se extiende sobre el sustrato, el disolvente puede ser entonces evaporado dejando una capa del polímero deseado.

Esta es una técnica de deposición de bajo coste y es una ventaja clave de los materiales orgánicos poliméricos en comparación con los métodos de deposición más caros requeridos para las pequeñas moléculas de los materiales como el arseniuro de galio (GaAs).

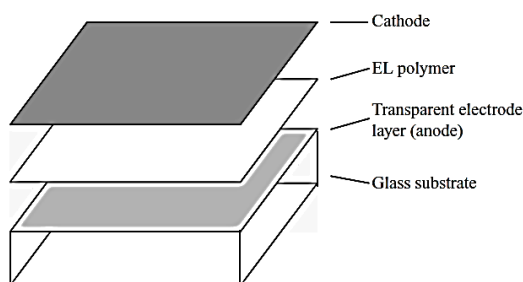


Figura 9. Estructura básica de un polímero OLED consiste de un sustrato de vidrio transparente (ITO) que trabaja como un ánodo, una capa de polímero EL y una capa de baja función de trabajo que funciona como cátodo.

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

La capa del polímero EL proporciona tres funciones principales:

- (a) Cerca del cátodo el polímero EL actúa como una capa de transporte de electrones.
- (b) Cerca del ánodo el polímero EL actúa como una capa de transporte de huecos.
- (c) El polímero EL prevé la recombinación de huecos y electrones (Figura 11).

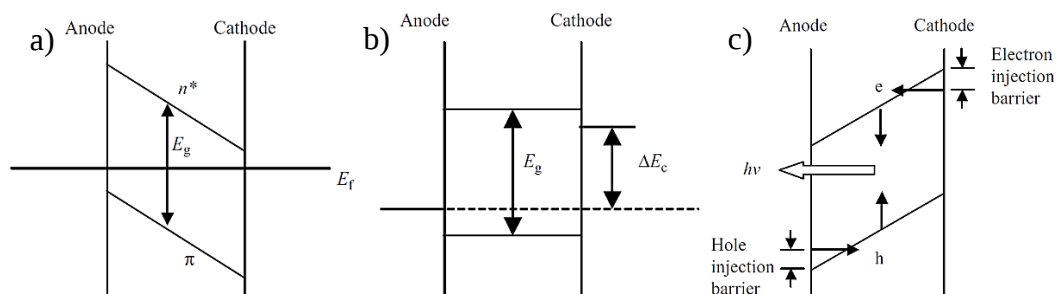


Figura 10. La banda π^* superior y la banda π más baja en un polímero EL. (a) La condición de equilibrio. (b) La condición de banda plana en la que se aplica un voltaje positivo al ánodo. (c) Dispositivo en polarización directa en la que se inyectan y forman excitones moleculares, que se aniquilan para generar fotones, agujeros y electrones. Se muestra la barrera de inyección de huecos resultante y la barrera de inyección de electrones.

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

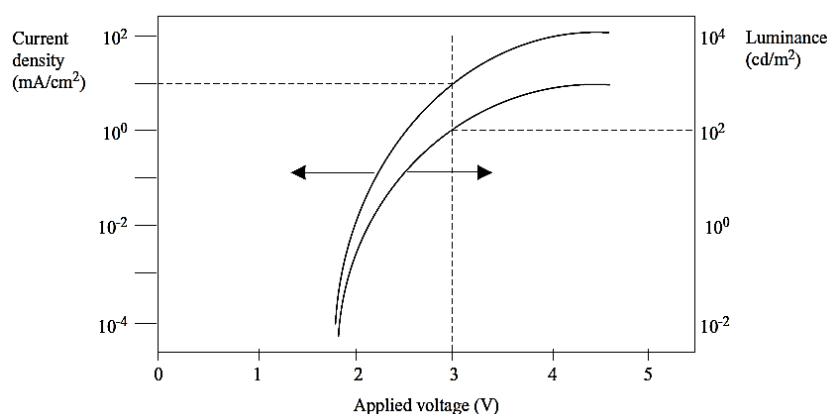


Figura 11. Las características típicas de luminancia-voltaje (L-V) y I-V de un OLED de polímero. Se observa una tensión umbral bien definido debido a la fuerte aparición de la inyección de portadores de los electrodos a través de las barreras potenciales en las interfaces polímero EL - electrodo. Observe la similitud entre las formas de las curvas de corriente y luminancia.

Fuente. Adrian Kitai. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction. John Wiley & Sons. 2011.

6. Complejos de Rutenio.

Es uno de los compuestos más estudiados, debido a sus características fisicoquímicas, cuando el RuO_4 es recolectado en ácido clorhídrico (HCl) y la solución se evapora, se obtiene un producto cristalino de color rojo oscuro. Este producto comercial, usualmente es llamado cloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), con el cual se da comienzo a la preparación de muchos compuestos derivados del rutenio. Las especies de $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, donde la valencia del rutenio es III (Ru^{III}), también pueden contener al rutenio con otro

estado de valencia (Ru^{IV}). Este material puede ser diluido en agua, etanol, acetona y solventes similares; reaccionando con compuestos orgánicos solubles, así como los fosfuros y alcanos.

Tienen un amplio rango excedente de complejo aminas y son de especial interés debido a la propensa formación de complejos nitrogenados (N_2). Los compuestos más comunes son el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2] \text{Cl}_2$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$. Estos fueron los primeros complejos preparados conteniendo N_2 , esto se produce por la acción de la hidracina en solución acuosa de cloruro de rutenio, involucrando a la examina como un potente agente reductor.



El proceso para la formación de complejos es una sustitución por el electrón-transferido para proceder por un mecanismo extra-estérico. El aquaion de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, inusualmente depende de la concentración del ion H^+ y de las diferentes reacciones de los iones en la solución, por ejemplo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, hay precedentes considerables para la protonación del metal en sistemas ricos en electrones. Algunas de las reacciones más importantes de las aminas de Ru^{II} y Ru^{III} se muestran en la Figura 12.

El grupo de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ tiene remarcable propiedades por sus enlaces π , los cuales se muestran, no solamente por la formación de N_2 , monóxido de carbono (CO) y complejos similares, sino también por el hecho de que, en los complejos nitrilos, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NCR}]^{2+}$ (R es la representación de un radical), el CN es sustancialmente más bajo que en el nitrilo libre alargando la frecuencia, mientras que, en los otros complejos de nitrilo, incluso en el $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{NCR}]^{3+}$, la frecuencia es mucho más constante.

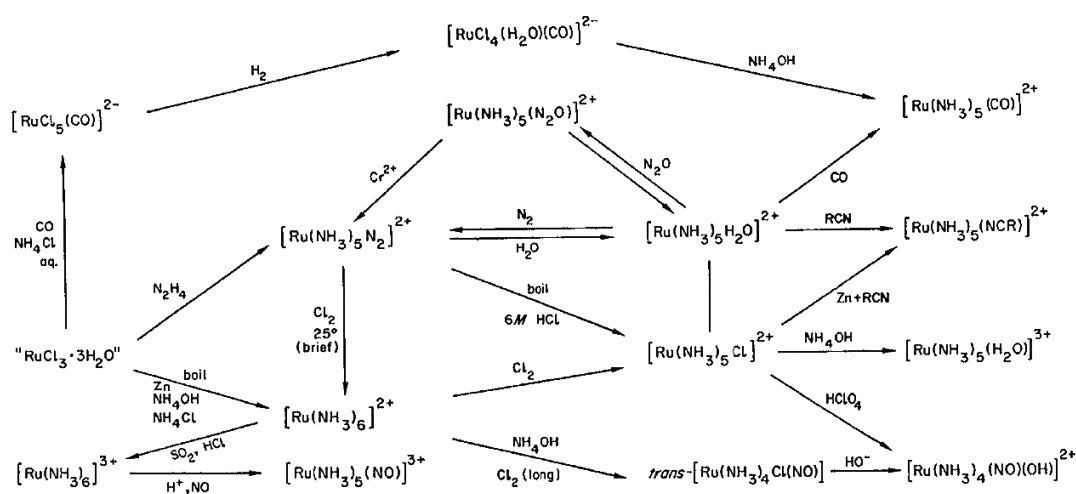
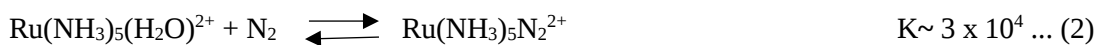
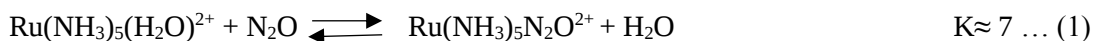


Figura 12. Algunas de las reacciones de las aminas de rutenio en solución acuosa.

Fuente. F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson, F.R.S. Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text. John Wiley & Sons. Third Edition. Ney York. United States of America. 1972.

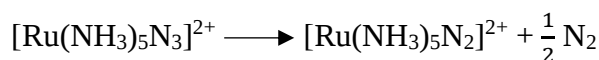
La aquopentamina reacciona con ambos N_2 y N_2O , de acuerdo a las ecuaciones (1) (2) y (3):



La última reacción, formando el puente ion, ejemplifica las propiedades donadoras del N_2 coordinado. El grupo $Ru-N-N-Ru$ es cercanamente lineal y la distancia $N-N$, es de $1.124 \text{ \AA}$, es solo ligeramente más largo que en el mismo N_2 ($1.0976 \text{ \AA}$). El enlace puede ser descrito por la teoría MO. El complejo de N_2O es rápidamente reducido por Cr^{+2} para formar el complejo N_2 , la reacción total llega a hacer (ecuación (4)):



Es evidente que la coordinación de N_2O disminuye la fuerza del enlace $N-O$, pero el preciso detalle de la reducción es incierto hasta ahora. Finalmente, las Ru^{II} - azida $[N=N=N]^-$ aminas son inestables:

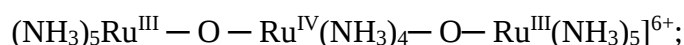


Pero, en presencia de ácidos, se forman los puentes dímeros $Ru=NH$ y un complejo nitreno puede estar involucrado.

Hay muchas otras aminas derivadas. Una serie, formada por la acción del $NaHSO_3$ sobre una amina de Ru^{II} , conteniendo SO_2 , HSO_3^- o SO_3^{2-} , por ejemplo, el $[Ru(NH_3)_4SO_2Cl]Cl$, es formado debido a que el grupo del $RuSO_2$ es plano y confinado a través del sulfuro probablemente por la interacción de los enlaces π .

La etilendiamina y otras aminas forman complejos similares con el Ru^{II} , pero algunos otros complejos amino son conocidos por contener al Os^{II} . Sin embargo, con aminas aromáticas, así como 2,2'-bipiridina forman cationes extremadamente estables, por ejemplo, $[Os(bpy)_3]^{2+}$. Son obtenidos por la reducción del $K_2[RuCl_5H_2O]$ o $(NH_4)_2OsBr_6$ en presencia del ligando. Los *levo*-isómeros son formados cuando el tartrato de sodio (+) es usado como reductor y esta síntesis inusual simétrica implica un intermediario con reductores coordinados con lo cual la estequiometría es directa. El ion $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ tiene un interesante color metal-platino y como otros complejos bipiridina es luminiscente y puede actuar como agente foto sensitivo.

Una característica del complejo de rutenio amina es el “*Rutenio Rojo*”, químicamente es la formación de un rojo altamente coloreado o especies de color marrón usualmente referidos a rojos de rutenio. El cloruro de rutenio comercial es tratado con amoníaco en aire por varios días, obteniendo una solución roja. Alternativamente, si los complejos de cloruro de Ru^{III} son reducidos por reflujo de etanol y el resultado de la solución es tratado con amoníaco y expuesto al aire a 90°C con adición de más amoníaco a intervalos, nuevamente se obtiene una solución roja. La cristalización de la solución nos da rutenio de color rojo. La estructura de las especies parece ser de un ion trinuclear lineal con puentes oxígenos entre los átomos del metal,



Puesto que el estado promedio de oxidación del Ru es $3\frac{1}{2}$, los átomos del metal pueden estar en diferentes estados de oxidación formal. El diamagnetismo puede ser atribuido para enlaces π ($\text{Ru} - \text{O} - \text{Ru}$) como en el ion $[\text{M}_2\text{OX}_{10}]^{4-}$ (M es un metal). El ion por encima puede ser oxidado en una solución ácida en aire, Fe^{3+} o Ce^{4+} para obtener un ion paramagnético de color marrón de la misma constitución, pero con carga +7. Es probable que haya complejos correspondientes de cloro trinuclear, así como el $[\text{Ru}_3\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$, que en solución acuosa es de color violeta.

Los complejos binucleares de nitrógeno de Ru son muy conocidos, estos pueden ser aniónicos o catiónicos dependiendo de los ligantes presentes. El complejo de rutenio $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ es obtenido por la reducción de $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ con HCl y SnCl_2 ; el amoníaco lo convierte en $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2]^{3+}$ y otras conversiones similares en el cual el grupo $\text{Ru} - \text{N} - \text{Ru}$ es retenido. Las estructuras y enlaces son análogos para los iones de $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ pero con un grupo lineal de $\text{Ru}^{\text{IV}} - \text{N} - \text{Ru}^{\text{IV}}$. Las soluciones acuosas de las sales son utilizadas para el depósito electrolítico del rutenio.

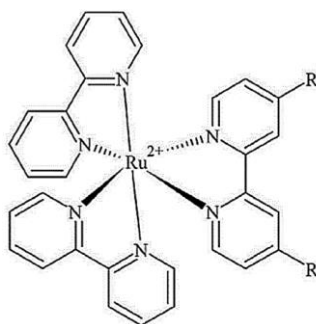
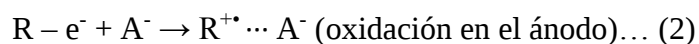


Figura 13. Esquema del complejo sintetizado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Fuente. Felipe A. Ángel, Bárbara Loe. Study of the effect of aliphatic and p conjugated systems on the photophysical properties of polypyridinic Ruthenium II complexes as potential semiconductor materials for iTMC type LEC *Inorganica Chimica Acta* 421 (2014) 255–2593

7. Celdas Electroquímicas Emisoras de Luz (LECs).

El primer dispositivo LEC se construyó a partir de una solución líquida y un electrolito inerte, esto tomó el nombre de solución electro generadora, el cual se coloca entre dos o tres electrodos ordenados para crear luz en el proceso comúnmente llamado quimioluminiscencia. La solución electro generadora, compromete uno o más compuestos orgánicos luminiscentes y electroquímicamente activos. En este proceso el mismo compuesto orgánico participa en las reacciones electroquímicas, separadas físicamente por dos electrodos produciéndose una interface en el material activo: el compuesto es oxidado en el ánodo (cargado positivamente) y reducido en el cátodo (cargado negativamente) para formar radicales catiónicos y aniónicos, respectivamente. Estos radicales se desplazan de un lado hacía el otro, siendo conducidos por la convección del medio acuoso que les rodea, concurriendo en un punto donde reaccionan químicamente para formar estados excitados electrónicamente, los cuales pueden decaer al estado fundamental produciendo la emisión de luz. Se ha esquematizado la secuencia de reacciones bajo ciertas condiciones, donde R llega a ser el compuesto orgánico, A⁻ y C⁺ el anión y catión respectivamente, en el electrolito inerte, y los puntos suspensivos (...) indican la formación de los complejos coordinados, es así:



El tipo de compuesto orgánico comúnmente más empleado en LECs líquidos es el conjugado así llamado “pequeñas moléculas”, donde unos cuantos ejemplos representativos son Ru(bpy)₃²⁺(X⁻)₂ (donde bpy es 2,2'-bipiridina y X⁻ típicamente es un anión molecular así como ClO₄⁻ o PF₆⁻) y rubreno (tetraceno 5, 6, 11, 12-tetrafenil) pero un pequeño número de dispositivos funcionales con polímeros conjugados como los disueltos en compuestos orgánicos también han sido reportados.

Los materiales orgánicos electroquímicamente activos, ambos en la forma de pequeñas moléculas conjugadas y polímeros, pueden ser depositados como una película delgada sólida mecánicamente estable sobre una superficie de un electrodo con un rango de diferentes técnicas, por ejemplo, en el caso de pequeñas moléculas, vía inmovilización en una matriz sólida o polimerización *in-situ*, o en caso de polímeros, vía Spin-Coating o

impresión. Si cada electrodo modificado recubierto con una película sólida orgánica es parte de un tercer electrodo apropiado ordenado, inmerso en una solución electrolítica inerte (en el cual la película es insoluble), convirtiéndose en un objetivo para establecer el potencial redox del compuesto orgánico en el estado sólido con la técnica de la voltametría cíclica (CV). Además, los primeros potenciales de oxidación y reducción grabados en una medición CV pueden ser utilizados para la estimación de los valores del HOMO y LUMO (figura 14), respectivamente, de los compuestos orgánicos. Es notable que una afluencia de iones dentro de la película sólida orgánica del electrolito líquido sea necesario durante el proceso redox para permitir una eficiente inyección de carga electrónica vía la formación de una doble capa y para la preservación de la electro neutralidad en la masa, y que este pasaje crítico de un flujo iónico a través de la película orgánica (en algunos casos μm -espesor) es facilitada por la característica porosa y naturaleza suave de los materiales orgánicos procesados en la solución.

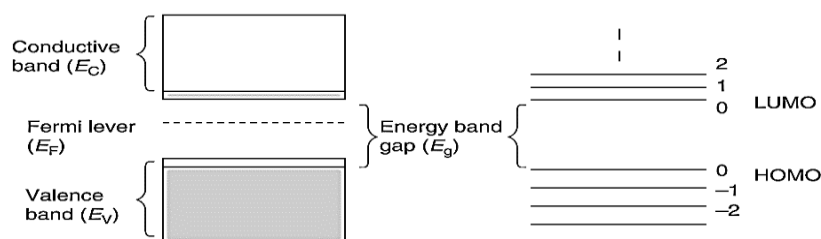


Figura 14. El diagrama de las bandas de energía de los semiconductores inorgánicos muestra la banda de valencia, banda de conducción, energía de bandgap y el nivel de fermi. El diagrama de nivel de energía de un semiconductor orgánico muestra los más altos orbitales moleculares ocupados (HOMO) y los más bajos orbitales moleculares desocupados (LUMO).

Fuente. Fuente: Alastair Buckley. Organic light- Emitting diodes (OLEDs) Materials, Devices and applications. Published by Woodhead Publishing Limited. 2013.

8. Diferencia de un OLED con un LEC.

Los OLEDs requieren múltiples capas, algunos de ellos procesados por evaporación bajo condiciones de alto vacío. Se necesitan electrodos metálicos con baja función de trabajo, que no se degraden al reaccionar con el oxígeno atmosférico y capas de inyección de electrones y protones para incrementar el flujo eficiente de portadores de cargas hacia la capa emisora de luz (figura 15a). El LEC se puede preparar a partir de una sola capa activa, el movimiento de los iones se da por la presencia de una diferencia de potencia, polarizando al dispositivo, esto permite la inyección eficiente de portadores de carga a través de los electrodos, los cuales no se degradan al interactuar con el ambiente externo

haciendo que estos dispositivos no estén sujetos a una encapsulación rigurosa.

La estructura de un LEC es muy simple. Una capa activa que consiste de un material emisor de luz y un electrolito se coloca entre dos contactos (electrodos). La configuración más común de un LEC se muestra en la figura 15b. Todos los dispositivos considerados en esta tesis fueron diseñados y construidos como células en sándwich. Existe una amplia gama de materiales como polímeros conjugados y complejos de metales iónicos de transición que pueden ser usados para construir un LEC.

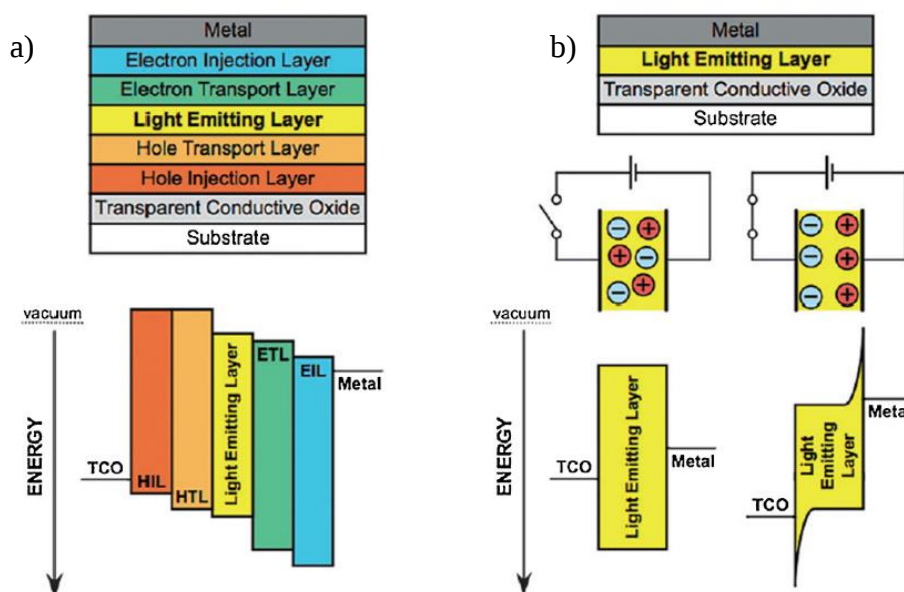


Figura 15. (a) Representación esquemática de la estructura de un OLED t. (b) Composición estructural de un LEC.

Fuente. Sebastian B. Meier, Daniel Tordera, Antonio Pertegas, Cristina Roldán-Carmona, Enrique Ortú and Henk J. Bolink. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*. Volume 17, Number 5. June 2014.

9. Generando Luz con electrolitos de estado sólido: El Polímero en la Celda Electroquímica Emisora de Luz.

Polímeros conjugados (CPs), es decir los polímeros con una alternancia de los enlaces simples-dobles de la cadena principal, son típicamente semiconductores con band gaps de 1-3eV en el estado prístino. Pueden, sin embargo, ser transformados en excelentes conductores electrónicos, con conductividades cercanas a la de, por ejemplo, cobre, a través de dopaje. La adición de dopantes aceptores de electrones, tales como bromo 2 (Br_2), produce un material de tipo p con una conductividad de huecos, mientras que dopantes donadores de electrones, tales como litio (Li), produce un material de tipo n con conductividad electrónica.

Un significativo número de CPs hoy en día son además altamente luminiscentes, y ha sido

demostrada una amplia emisión de colores en todo el espectro visible. Cuando una película delgada de un CP prístino luminiscente es intercalada entre un cátodo y un ánodo de materiales apropiados (es decir con los niveles de Fermi que coinciden con el borde de la banda de conducción y el borde de la banda de valencia del CP, respectivamente) se obtiene un diodo emisor de luz de polímero (PLED), el cual emite luz brillante cuando es estimulado eléctricamente. Actualmente, los PLEDs están empezando a introducirse en el mercado en aplicaciones de pantallas, sobre todo porque, en comparación con las pantallas convencionales de cristal líquido y LEDs inorgánicos, son relativamente fácil de producir, permiten una configuración flexible de dispositivos y exhiben altas eficiencias de energía. Una interesante alternativa para el PLED es la celda electroquímica emisora de luz de polímero (LEC). Por lo general se compone de una mezcla ternaria de un CP, un material ion – solvente (combinación de las moléculas del disolvente con moléculas o iones de soluto), y una sal, los cuales serán colocados entre dos electrodos. Cuando se aplica un voltaje por debajo del band gap del CP ($V < E_g/e$, donde e es la carga elemental), los iones disueltos son redistribuidos hacia las interfaces de los electrodos para detectar el campo eléctrico de la masa de la materia activa (ver Figura 16 (a)). Cuando comienza $V \geq E_g/e$, la inyección de carga es balanceada dentro del CP, con huecos que se inyectan en la banda de valencia a través del ánodo y electrones que son inyectados en la banda de conducción a través del cátodo (ver Figura 16 (b)). Los portadores de carga eléctrica, inyectados a la celda, son compensados por contraiones, los cuales se mueven a través del material ion - solvente soportados por el CP, teniendo lugar electroquímico de dopaje tipo p en el ánodo y tipo n en el cátodo. Después de un tiempo de encendido, se forma una unión p-i-n en el CP (i representa una región delgada aislante que separa las regiones dopadas) (ver Figura 16(c)). Posteriormente los electrones y huecos inyectados migran a través de alta conductividad de las regiones dopadas antes de recombinarse radiativamente en la región i (ver Figura 16(c)). Hay que tener en cuenta que el limitado dopaje electroquímico unipolar puede tener lugar para $V < E_g/e$, si las barreras para la inyección de huecos y electrones son asimétricas.

Dado que la operación del LEC, en contraste con el PLED, incluye el dopaje del CP, los requisitos sobre la selección del material para el electrodo y espesor del material activo son mucho menos estrictos. De hecho, los LECs funcionales con idénticos electrodos de oro (Au) o aluminio (Al), separados micrométricamente por una capa milimétrica de materiales activos han sido demostrados. En contraste, un PLED funcional requiere una baja función de trabajo, y por lo tanto reactiva, el cátodo (por ejemplo, calcio (Ca)) y un

ánodo con alta función de trabajo (por ejemplo, óxido de indio y estaño (ITO)) intercalando una película muy delgada de CP ($\sim 100\text{nm}$). Desafortunadamente, estas ventajas intrínsecas e importantes conceptos del LEC son actualmente compensados por dos problemas: (i) un tiempo lento en el encendido, (ii) una vida útil relativamente corta.

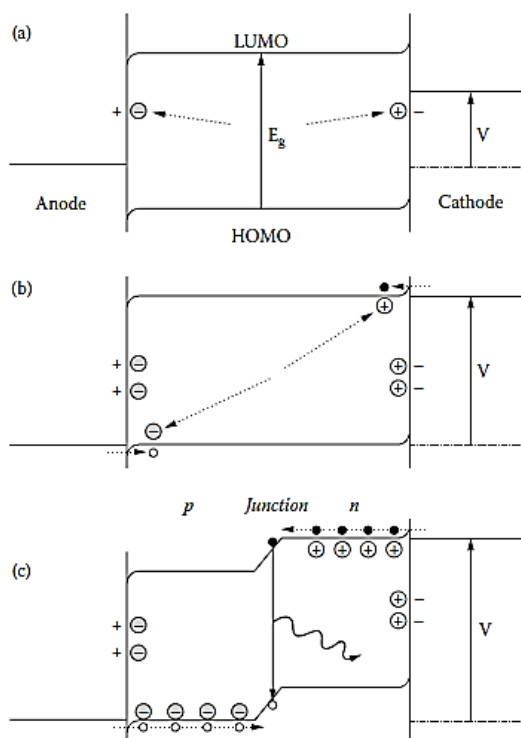


Figura 16. Esquema del nivel de energía del electrón para un polímero LEC que contiene un polímero semiconductor con un band gap, E_g , a un voltaje aplicado, V . los círculos grandes representan los iones, los círculos pequeños sin sombrear representan a los huecos y los círculos pequeños sombreados representan a los electrones. La respuesta iónica y electrónica para $V < E_g/e$ (a) y para $V \geq E_g/e$ (b) son representados, así como la operación del estado estacionario en $V \geq E_g/e$ (c), donde la línea ondulada representa la emisión de un fotón.

Fuente. Janelle Lege, Magnus Berggren, Sue Carter. Iontronics Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. Pag. 106. 2011.

El LEC se puede preparar a partir de una sola capa electro-activa. El movimiento de los iones en la dicha capa se da bajo la aplicación de un voltaje que polariza el dispositivo, inyectándose portadores de carga (huecos y electrones) desde los electrodos “air-estables” (figura 17a).

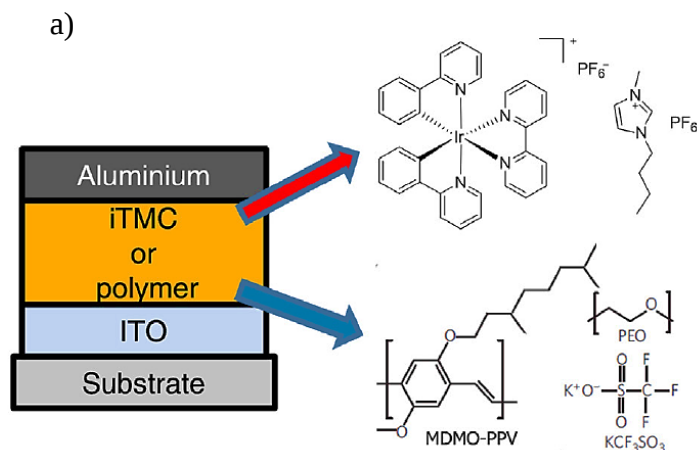


Figura 17. (a) Estructura de un LEC de iridio conteniendo aniones de $(PF_6)^-$ o este puede ser remplazado por un polímero conjugado.

Fuente. Sebastian B. Meier, Daniel Tordera, Antonio Pertegas, Cristina Roldán-Carmona, Enrique Ortí and Henk J. Bolink. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*. Volume 17, Number 5. June 2014.

La Eficiencia Cuántica Externa (EQE) (ecuación 6) está determinada por la fracción de electrones y huecos que se recombinan para formar excitones (b), la eficiencia de la generación de excitón a fotón (ϕ) y la eficiencia del aumento de fotones que pueden escapar del dispositivo está estimado por $1/(2n^2)$.

$$EQE = (b * \phi) / (2n^2) \dots (6)$$

Está compuesto por lo general de un complejo iónico de un metal de transición (iTMC). Incorporando átomos de metales pesados tales como Rutenio o Iridio que permitan un cruce entre sistemas altamente eficiente y un polímero (pLECs).

10. Estructura del GO y rGO.

Durante los últimos años la estructura del GO ha sido estudiando ampliamente. Aquí se describe algunos importantes detalles que son cruciales para comprender las propiedades optoelectrónicas únicas del GO. Hay una amplia variabilidad en el tipo de cobertura de los grupos funcionales conteniendo oxígeno en el GO, que surgen principalmente de las diferentes técnicas químicas utilizadas en el proceso de preparación. Los grupos funcionales hidroxilos y epóxidos son los que están principalmente adheridos al plano basal del GN. Una de las consecuencias de no obtener una cobertura uniforme es debido al contenido de grupos funcionales oxigenados en el plano basal del grafeno, que es en el orden de 2 - 3nm de espesor con una hibridación sp^2 , los grupos aislados dentro de la matriz forman una hibridación sp^3 donde un átomo de carbón se enlaza aun átomo de

oxígeno (C-O) estos pueden ser detectados por espectroscopia Raman, Microscopía de Efecto Túnel, Microscopía de Transmisión de alta resolución y con estudios de transporte electrónico. La reducción del GO lleva a la creación de nuevos grupos sp^2 a través de la remoción del oxígeno, el cual proporciona alternativas de percolación entre los dominios de 2-3nm incrementando estructuras con hibridación sp^2 . Es notable que los dominios sp^2 inicialmente presentes no aumentan de tamaño, por el contrario los grupos aislados sp^2 y eventualmente con espacios recién formados, debido al aumento del número de vías de conducción (C-O), hacen que los átomos de carbón con hibridación sp^2 sean limitados en la cadena estructural del GO reducido, haciendo que su conductancia sea limitada. Estos estados sp^2 pueden ser vistos electrónicamente como la creación de estados moleculares aislados. Cada grupo de moléculas aisladas con un determinado número de átomos tienen un amplio bandgap y proporcionan confinamiento de pares electrón-hueco creados por la absorción de fotones. A partir de estudios de microscopia de fuerza atómica, una hoja individual de GO tiene un espesor de $\sim 1\text{nm}$, el cual es significativamente más largo que la de un GN ideal, debido a la presencia de grupos funcionales conteniendo oxígeno, esto hace que la estructura del GN pueda incorporar moléculas de agua por encima y debajo de su plano basal. El espesor intrínseco de las hojas de GO (definido aquí como la distancia entre capas en un conjunto de multicapas) es de $\sim 0.6\text{nm}$, esto se determinó a partir de estudios de difracción sobre muestras deshidratadas. Por otra parte, las dimensiones laterales pueden variar de unos cuantos nanómetros a cientos de micrómetros, en la figura 18a se muestra el modelo estructural de Lerf - Klinowski, el cual es el más utilizado para representar a una hoja de GO.

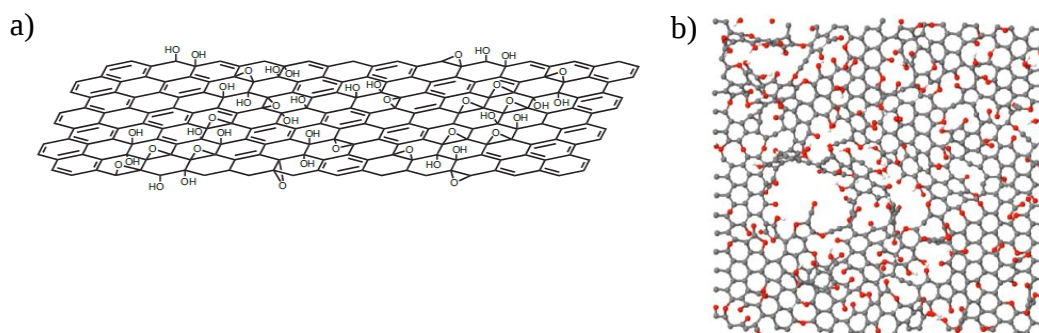


Figura 18. Estructura química y atómica del GO y rGO. a) Una estructura química actualizado propuesto por Gao y colegas. d) Modelo atómico que ilustra esquemáticamente desorden en el plano basal del rGO consistiendo en agujeros, defectos topológicos y los restos de los grupos oxigenados.

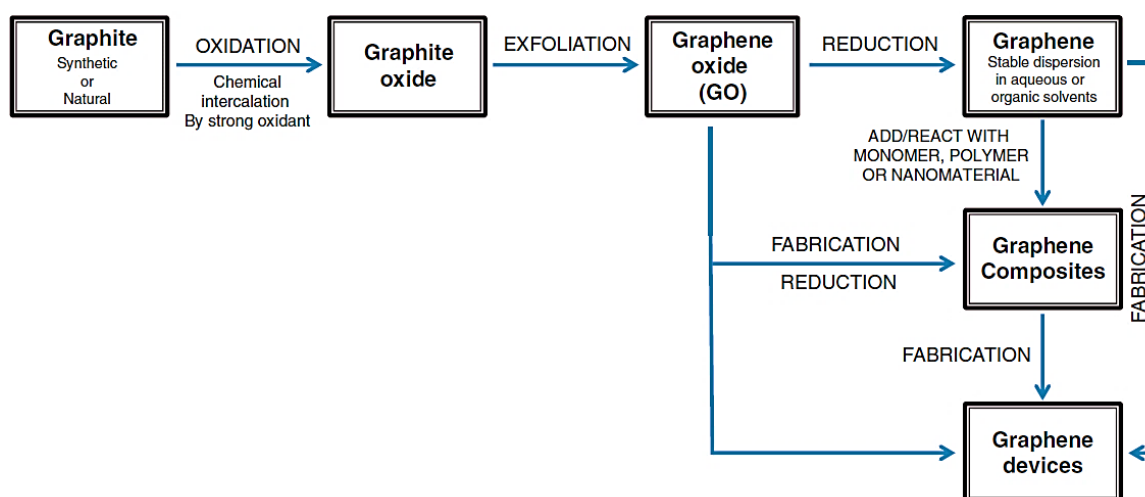
Fuente. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda and Manish Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. Nature Chemistry. Vol. 2. December. 2010.

11. Conversión Química del Grafeno: escala química para disponer un proceso de fabricación.

El grafeno, un nano carbón con excepcionales propiedades electrónicas, tiene el potencial para ser utilizado en numerosas aplicaciones y dispositivos. Sin embargo, esto solo se logrará si es escalable, se han desarrollado procesos de producción industrial a partir del grafeno con diferentes técnicas de fabricación, incorporándolos dentro de materiales estructurados y dispositivos electrónicos.

El grafeno puede ser fácilmente obtenido a partir de recursos naturales abundantes o sintéticos sin el consumo de grandes cantidades de energía. Tiene el potencial de abrir nuevas ramas dentro de la nanotecnología. Para realizar esto, el desarrollo de la química escalable es necesario que facilite el procesamiento y la fabricación en cada una de las vías de preparación y que las propiedades inherentes del grafeno se mantengan dentro de la estructura del material o dispositivo. Esto implicará trabajos químicos, en mayor parte, que permitan la integración del grafeno eficientemente con un polímero anfitrión, y que resulten en formulaciones con características reológicas (relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir) que permitan el uso de herramientas de fabricación, tales como hilatura de fibras o impresión. Las propiedades atractivas de esta hoja, el cual es igual al espesor de una cadena de átomos de carbonos aromáticos, han creado enormes intereses en la utilización del GN para ser aplicados en una amplia variedad de dispositivos tecnológicos. Desde la primera demostración exitosa por Geim y Novoselov para aislar una hoja de GN utilizando un Scotch, denominando a dicho proceso como “exfoliación mecánica del GN a partir del grafito altamente orientado”; este trabajo innovador los llevo a ganar el Premio Nobel en Física en el 2010. En la actualidad otros métodos físicos se pueden utilizar para obtener hojas de GN que pueden ser usados para fabricar dispositivos a escala laboratorio, los métodos que presentan las principales oportunidades para la producción de grafeno a gran escala son a través de la exfoliación química. Como antecedentes hay una amplia variedad de publicaciones durante los 5 últimos años, donde se muestran distintos métodos químicos que nos llevan a obtener hojas de GN. Las publicaciones en la producción del GN por el método potencial de la oxidación química y su posible aplicación comercial ha sido reportado por Park *et al.*, y Kaner y co-trabajadores. Los métodos a través del cual se realiza la exfoliación química del GN ha sido también reportados, sin embargo, los químicos han llegado a producir cantidades escalables de GN en una forma disponible

para su fabricación con o sin integración dentro de polímeros que servirían como anfitriones formando una nueva estructura polimérica funcionalizada. La propiedad necesaria del GN para una aplicación específica requiere un enfoque a la medida de procesamiento y fabricación. Por ejemplo, la técnica de depósito químico de vapor (CVD) ha sido predominante para producir películas delgadas altamente conductoras para la electrónica/optoelectrónica o bioelectrónica. El grafeno químicamente convertido (CCG) ha sido usado para fabricar electrodos para la conversión de energía (celdas solares) y almacenamiento (baterías/capacitores), catálisis industrial, aplicaciones químicas en biosensores así como composites de polímeros, mejorando sus propiedades mecánicas y eléctricas. La diferencia en los tipos de aplicaciones disponibles para cada preparación de grandes áreas de grafeno se refleja en el tamaño de la hoja de grafeno producido, con la exfoliación mecánica o térmica, típicamente resulta en una sola hoja larga o muchas capas de hojas que son desafiantes para manipular dentro de la fabricación del dispositivo, mientras que la exfoliación química produce pequeñas hojas dispersas en solución, los cuales pueden ser procesados fácilmente y utilizados para producir a gran escala. Los procesos químicos pueden también ser usados para producir largas hojas de óxido de grafito como dispersión estable. Como dispersión está más disponible para la fabricación y subsecuentemente para la reducción del grafeno.



[Figura 19. Pasos involucrados para la formación de los composites o dispositivos del grafeno.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Materials (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.

Dentro de cada uno de estos aprovechamientos, hay una amplia variedad de condiciones de preparación. Los parámetros claves que influyen en la producción del grafeno a partir del grafito y el procesamiento, así como las estrategias de fabricación que pueden

ser usadas para producir composites conteniendo grafeno, han sido resumidos en la tabla 2. La producción química del grafeno disperso se ha logrado a través de la oxidación del grafito natural o sintético para darnos óxido de grafito que puede ser exfoliado para generar solo capas de hojas de óxido de grafeno (GO) (Figura 19). La reducción de este GO disperso debe ser manipulada cuidadosamente bajo condiciones que permitan la reformación de las hojas aromáticas del grafeno sin agregación para una estructura de multicapas restructuradas. Este material disperso químicamente convertido o CCG puede ser utilizado para fabricar dispositivos directamente o por la vía de formación de composites.

12. Materia Prima: Grafito Natural vs. Grafito Sintético.

El grafito naturalmente producido es un mineral cuya morfología puede variar a partir de micro-cristalino a macro-cristalino dependiendo de las condiciones de formación y como se procesó el mineral. Se compone de carbono grafitico independientemente de su perfección cristalina. El recurso más común de grafito usado para las reacciones químicas, incluyendo su oxidación, son los “*flakes*” de grafito, el cual es un mineral producido naturalmente y purificado para remover la contaminación de su estructura heteroatómica. El contenido de grafito en el mineral de carbón a partir del cual este material es obtenido varía en un rango de 5 a 98% dependiendo del recurso. La pureza del carbón puede llegar a ser de hasta 99.5%, por medio de separación mecánica y flotación. En orden a la pureza del carbón alcanzado >99.9%, el cual es un requisito previo para las aplicaciones como en baterías, se requiere de un tratamiento químico a altas temperaturas.

En contraste, el grafito sintético normalmente son todos aquellos preparados por calentamiento del carbono no estructurado a temperaturas por encima de los 2500°C; por ejemplo, el grafito Bay Carbon grado SP-1 (Bay Carbon, Inc, Bay City, MI, USA) se obtiene mediante el tratamiento del grafito natural a altas temperaturas. Este tratamiento térmico inducido dentro de la estructura del grafito provee la más alta pureza requerida para algunas aplicaciones específicas. La característica del grafito sintético varía dependiendo del material crudo y del proceso térmico usado.

La selección del grafito y subsecuentemente procesado depende de las propiedades finales del grafeno requerido. Típicamente, las dispersiones acuosas y orgánicas procesables y estables de las plaquetas con tamaños de hoja de grafeno $\leq 1\mu\text{m}$ son obtenidas por procesamiento del grafito sintético o micro cristales de grafito natural de

alta pureza utilizando la oxidación química y exfoliación mecánica. En consecuencia, la dispersión de las hojas de GO de largas áreas (20-50 μ m) puede ser obtenido a partir del grafito natural macro cristalino.

13. Intercalación química de las hojas de grafeno.

Con el fin de obtener capas individuales de carbón, el grafito puede ser intercalado para hacer susceptible su exfoliación. Las capas de grafeno en el grafito natural/sintético son ordenadas paralelamente por encima de cada otra capa de grafeno con una separación de 3.35Å. A pesar de que la atracción entre capas no es lo suficientemente fuerte como para evitar el deslizamiento en la dirección del eje c, son suficientes para hacer que sea difícil exfoliarlos como una sola hoja de grafeno. Superar las interacciones van der Waals es crucial para la separación de las capas produciendo solo una capa de grafeno, esto se logra incrementando la separación entre hojas de grafeno adyacentes por intercalación. La estrategia más exitosa para exfoliar el grafito es vencer las interacciones van der Waals por intercalación química seguido por la exfoliación.

La intercalación del grafito puede ser logrado por la exposición de éste a los átomos apropiados o moléculas los cuales se enlazan a las capas del grafeno para formar un compuesto de grafito intercalado (GIC). El número de capas de grafeno entre dos capas intercaladas es llamado “la plataforma”, en el cual la propiedad más importante del GIC es su grado de ordenación. El primer reporte en la síntesis de GIC fue al inicio de los años de 1840 pero las primeras investigaciones sistemáticas no empezaron hasta después de la introducción de la difracción del método de rayos-X a inicios de 1930. Sin embargo, esto fue solo hace unas décadas pasadas que la investigación en GIC ha llegado a ser un campo de intensa actividad en academias e industrias. La síntesis y caracterización de GIC ha sido el tema de muchos artículos y revistas donde un gran número de agentes intercalantes (>100) son discutidos. Generalmente, los agentes intercalantes pueden ser clasificados en su interacción con el grafito, estos aceptan compuestos donantes tales como metales alcalinos o compuestos aceptores tales como el ácido sulfúrico y nítrico.

Con el potasio (KC₈) se ha logrado la intercalación del grafito, aumento la concentración del potasio en la reacción estequiometrica, el cual debe ser mayor a la masa del grafito en un medio con una agitación constante durante todas 12 h a 200 ° C. El producto es un polvo que tiene el color del oro brillante, este fue utilizado para producir nanopellets de grafito en el orden de 2-150nm de espesor. El otro método de intercalación más común,

es la agitación del grafito natural con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico concentrado (4:1, v/v) por 16h a temperatura ambiente para obtener bisulfato de grafito. Reaccionando con fuertes ácidos (H_2SO_4) y fuertes oxidantes (KMnO_4), conocido como el método modificado de Hummers, es otro método común utilizado para obtener primordialmente 1 plataforma GIC. En el bisulfato de grafito, la estructura de grafito permanece intacta principalmente debido a que las moléculas huéspedes solamente se encuentran entre las capas de carbono, mientras que la intercalación química con un oxidante fuerte afecta negativamente a las propiedades electrónicas del grafito como su estructura conjugada sp^2 se interrumpe. La intercalación también es posible utilizando condiciones más suaves a través de las co-intercalaciones con cloruro de hierro (FeCl_3) y nitro metano (CH_3NO_2). En este método, el cloruro de hierro, un oxidante leve, facilita la intercalación del nitro metano entre las capas de grafito sin dañar la integridad de las hojas de grafeno en contraste a las condiciones oxidativas fuertes en el cual los ácido y oxidantes fuertes son empleados para su intercalación.

14. Oxidación del Grafito.

La intercalación química del grafito utilizando potentes oxidantes para producir óxido de grafito es el método más común. Ha habido una amplia variedad de diferentes enfoques reportados para la oxidación del grafito incluyendo la oxidación química y electroquímica. Los dos métodos han sido típicamente usados para obtener CCG procesado, el más común empezando por la oxidación del grafito (Figura 20). El óxido de grafito, después de la purificación es exfoliado para dar GO como una dispersión estable y está sujeto a reducción para dar un CCG disperso. El uso de fuertes oxidantes químicos lleva a un alto grado de defectos en la estructura gráfitica resultando en un GO altamente oxidado. Subsecuentemente la reducción selectiva del GO resulta en la remoción de la mayoría de los defectos del plano basal con retención de las funcionalidades aniónicas periféricas que asegura la dispersión del CCG. Alternativamente, la oxidación selectiva cuidadosa del grafito utilizando condiciones de oxidación considerablemente más leves pueden resultar en la introducción de grupos funcionales aniónicos sólo lo suficiente sobre la estructura del grafeno para permitir la dispersión de la CCG.

La oxidación del grafito reportado por Brodie en 1859 y modificada por Staudenmaier *et al.*, en 1899 usando clorato de potasio (KClO_3), ácido nítrico (HNO_3 , >90%) ácido sulfúrico (H_2SO_4), fue lento y peligroso. Hummers *et al.*, desarrolló un método más

seguro que involucra la reacción química del grafito natural con una mezcla de nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4) y H_2SO_4 concentrado, para alcanzar los más altos niveles de oxidación requeridos. Con el fin de obtener un GO totalmente oxidado, Kovtyukhova *et al.*, estableció una oxidación del grafito en dos etapas, el tratamiento inicialmente del grafito con H_2SO_4 concentrado, persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y pentaóxido de fosforo (P_2O_5) seguido por la oxidación utilizando el método de Hummers. Estos tres métodos comprenden las rutas principales para la formación de GO. Ha surgido una gran variedad de enfoques para la oxidación del grafito. El producto obtenido varía de acuerdo a la naturaleza del oxidante, la fuente del grafito y las condiciones de reacción empleadas. Para completar los pasos para la oxidación, asociada también con la limpieza para remover los reactantes y productos en exceso requiere muchas horas y días. El grado de oxidación del GO es importante desde su obtención al usar excesivas cantidades de oxidantes o bajo condiciones violentas de oxidación, esto genera defectos llevando a distorsiones significantes de la red del grafeno exfoliado, la alta predominancia del óxido de grafito resulta en mono capas de GO y la eficiencia de la exfoliación es mejorada pero el tamaño lateral de las hojas es reducido (Tabla 3).

Tabla 2. Composición de diferentes fuentes de grafito, cantidades de oxidantes y su efecto en el grado de oxidación y tamaño de hoja.

Fuente de Grafito	Cantidad de oxidante (moles)/mol de grafito				Método de exfoliación	Tamaño lateral de la hoja (μm)	C/O (at. ratio)
	H ₂ SO ₄	KMnO ₄	NaNO ₃	K ₂ S ₂ O ₈ + P ₂ O ₅			
Dixon escama en polvo (fuente desconocida)	5.08	0.23	0.07	-	No está mencionado en el paper.	-	2.25
Carbon Bay SP-1 (Bay carbón, MI, USA)	5.08	0.23	0.07	-	Ultrasonificación	<1	2.7
Grafito natural GAK-2 (Zavalyevskiy Graphite, Kiev, Ukraine)	5.4	0.23	-	0.04	Ultrasonificación	0.9-9	1.3
Escamas de grafito (Sigma-Aldrich, St. Lois, MO, USA)	11	0.30	-	-	Agitación	>20	-
Escamas de grafito (Sigma-Aldrich, St. Lois, MO, USA)	26.4	0.46	0.8 mole H ₃ PO ₄		Agitación	-	-
Bay Carbon SP-1 (Bay, Carbon, MI, USA)	5.4	0.23	-	0.04	Ultrasonificación	<1	-
Natural graphite (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA)	24	0.76	-	-	Batido	Promedio= 32	1.3
Natural graphite (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA)	24	0.38	-	-	Batido	Promedio= 37	-
Graphite powder (guangfu Fine Chemical, Tianjin, China)	5.2	0.45	0.14	-	Agitación	<1	-
Graphite flake (Sigma-Aldrich, St Lois, Mo, USA)	29	0.30	-	-	Licuada	>100	-
Natural graphite, (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA)	3.86	1.7	-	-	Expansión térmica	<1	2.46
Graphite powder ^a , ~100 de malla, 99.9995% (Alfa-Aesar, Heysham, Lancashire, UK)							
1. GONS1	22	0.08	-	-	Ultrasonificación (1h)	0.5-0.6	3.68
2. GONS2	22	0.15	-	-	Ultrasonificación (1h)	0.5-0.7	3.06
3. GONS3	22	0.23	-	-	Ultrasonificación (1h)	≤0.2	2.31
Graphite ≥b (recurso desconocido)							
1. HGTOc	5.9	0.23	0.07	-	Ultrasonificación (0.5h)	Promedio= 1.456	2.23
2. MGTO1d	5.9	0.23	0.07	-	Ultrasonificación (0.5h)	Promedio= 1.447	2.28
3. MGTO3e	5.9	0.23	0.07	-	Ultrasonificación (0.5h)	Promedio= 1.520	2.25

^aOxido de grafito usando diferentes cantidades de oxidantes. ^bOxidado bajo diferentes temperaturas y condiciones de reacción. ^cLa adición de reactantes fue hecha a baja temperaturas y luego la temperatura de reacción fue incrementada hasta 35°C y mantenida por 24h. ^dLa adición de reactantes fue hecha a baja temperaturas y luego la temperatura de reacción fue incrementada hasta 60°C por 15 min. ^eLa adición de reactantes fue hecha a baja temperaturas y luego la temperatura de reacción fue incrementada hasta 45°C y mantenida por 1h.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Materials (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.

El exceso oxidado de GO, dispersable en medio acuoso, requiere condiciones de reacciones más rápidas para restaurar la estructura aromática basal del grafeno y por lo tanto mejorar su conductividad. Sin embargo, Tour *et al.*, han mostrado que reemplazando el nitrato de sodio por ácido fosfórico e incrementando la cantidad de KMnO_4 en una oxidación del grafito por el método de Hummers permite obtener más GO sin la producción de gases tóxicos o una gran reacción exotérmica. El resultado obtenido del CCG a partir de la reducción del GO utilizando hidracina es comparable en calidad y conductividad con el CCG a partir de un GO producido por el método típico de Hummers, haciendo esto un aprovechamiento atractivo para producir grafeno a gran escala. Una reducción en la cantidad de oxidantes y procesos de oxidación alternado así como lo desarrollado por Tour son la llave para el futuro incremento en la producción del CCG.

Tabla 3. Variando el grado de oxidación del grafito y diferentes enfoques de exfoliación que resulta en GO.

Grafito	C/O ratio	Método de exfoliación/ medio	Tiempo de exfoliación (min.)	Tamaño lateral (μm)/altura de perfil por AFM (nm)	Eficiencia de exfoliación (%)
Polvo de grafito, ~100 de malla, 99.9995% (Alfa-Aesar, Heysham, Lancashire, UK)	3.68 ^a	Ultrasonificación/H ₂ O	60	0.5–0.6/2.1–2.5	40
	3.06 ^a		60	0.5–0.7/1.0–1.2	90
	2.31 ^a		60	$\leq 0.2/0.9$ –1.2	100
Grafito (99.5%, ~30 μm) (de origen desconocido)	2.33 ^b	Ultrasonificación/H ₂ O	30	1.5/0.9–2.3	90.0
	2.28 ^b		30	~1.5/1.0	50.2
	2.25 ^b		30	~1.5/1.0	95.8
Grafito natural, z-5F (Ito Graphite Industries, Japan)	–	Método rápido de enfriamiento-descongelación/H ₂ O	Seis ciclos de congelación-descongelación-centrifugación	~3/1.0	80
Óxido de grafito expandible de grafito expandible (Qing Dao Graphite Company, China)	2.7	Ultrasonificación/DMF	60	~1–4/1.0	100
Bay Carbon SP-1 (Bay Carbon, MI, USA)	2.4	Ultrasonificación/H ₂ O	0.0	10/1.0	–
			10.0	1/1.0	–
			30.0	0.5/1.0	–
			90.0	0.25/1.0	–
			900.0	0.10/1.0	–
Grafito natural (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA)	1.3	Auto-exfoliación/ H ₂ O	Centrifugación ^c	$\geq 37/0.83$	Totalmente exfoliado
		Auto-exfoliación/DMF	Centrifugación ^c	$\geq 12/1.1$	Totalmente exfoliado
		Auto-exfoliación/CHP	Centrifugación ^c	$\geq 20/1.0$	Totalmente exfoliado
		Auto-exfoliación/THF	Centrifugación ^c	$\geq 10/0.92$	Totalmente exfoliado
		Auto-exfoliación/Acetona	Centrifugación ^c	$\geq 17/0.86$	Totalmente exfoliado
		Auto-exfoliación/EtOH	Centrifugación ^c	$\geq 15/0.83$	Totalmente exfoliado

Abreviaciones: AFM, atomic force microscope; CHP, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone; DMF, dimethylformamide, THF, tetrahydrofuran. ^aOxidación del grafito aumentando la cantidad de KMnO₄. ^bOxidación del grafito bajo condiciones variables de tiempo y temperatura. ^cDispersión acuosa del óxido de grafeno es repetidamente centrifugado y lavado con solventes seleccionados (6 veces por 10–30min a 11000r.p.m) para la auto exfoliación y dispersión estable.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Materials (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.

15. Exfoliación del Óxido de Grafito.

La exfoliación del óxido de grafito para dar una dispersión estable de GO seguido por la reducción del GO a grafeno, provee una ruta sencilla para el proceso a gran escala de materiales basados en grafeno. Los procesos extensos para la oxidación y la elección para el procedimiento de exfoliación usado son críticos para controlar la eficiencia de la exfoliación, el tamaño de las hojas laterales, así como el número de capas de GO (Tabla 4). Como el contenido del oxígeno incrementa al comienzo de la oxidación del grafito, la eficiencia de la exfoliación también aumenta. Por ejemplo, en sus estudios de electroforesis (técnica para la separación de moléculas según la movilidad de éstas en un campo eléctrico) de la zona capilar del GO, Müller *et al.*, utilizando óxido de grafito diluido en diferentes intervalos de ultrasonificación por encima de las 15h; observó imágenes en un microscopio de fuerza atómica del GO resultante, el tamaño lateral inicial fue reducido de 10µm a 100nm. La exfoliación del GO en un medio acuoso es mucho más dependiente del pH y la fuerza iónica del medio. Usualmente se prefiere un pH básico o neutro y baja fuerza iónica y esto ha sido logrado por repetidas lavadas del óxido de grafito. El primer método de exfoliación del GO es la ultrasonificación en medio acuoso con solventes orgánicos o binarios, sin embargo, también se ha logrado la exfoliación espontánea de las hojas extra largas de GO a partir de una dispersión estable en diferentes solventes.

Origino *et al.*, reportaron la oxidación del óxido de grafito en agua sin sonicar. Los autores usaron una nueva técnica de rápido enfriamiento de una solución acuosa conteniendo óxido de grafito y subsecuente la descongelación del sólido resultante. El GO sintetizado bajo estas condiciones de exfoliación (más suaves) tiene un tamaño lateral tres veces mayor que la del GO preparado utilizando sonicación (Tabla 3). Stankovich *et al.*, consideró la fuerte hidrofobicidad del GO que era la barrera para la formación de nano plaquetas de GO en disolventes orgánicos, y descubrió que la funcionalización isocianato lleva al GO a dispersión en un disolvente orgánico.

Jaliet *et al.*, demostraron la exfoliación de hojas ultra largas de GO en agua y un amplio rango de solventes orgánicos, venciendo las limitaciones prácticas impuestas sobre la obtención de hojas individuales de GO con largos tamaños para aplicaciones no acuosas. Esto implicó la utilización de varias etapas de lavado, seguido de centrifugación para cambiar la fase acuosa a partir de otros disolventes polares, confirmando la exfoliación de la mono capa de GO en cada medio.

Tabla 4. Ejemplos seleccionados de diversas formas y condiciones para reducir el OG, junto con las propiedades resultantes del compuesto CCG.

Agente reductor	Medio de dispersión	Concentración (mg.ml ⁻¹)	C/O ratio	Tamaño de la hoja (µm)/altura de perfil (nm)	Conductividad (S.cm ⁻¹)	Condiciones de reducción.
Hidracina	H ₂ O	0.5	10.3	~0.4-0.5/1	72	95°C
Hidracina	Binario (DMF/H ₂ O-9:1 v/v)	0.3	11.0	~0.5/0.7-0.8	17	1µl por 3mg de GO por 12h a 80°C.
Hidracina	NMP	0.71	9.58	-	220	24h a 30-50°C
	DMF	0.64				
	PC	0.66				
Hidracina	DMF Anhidro	0.6	16.6	~0.4/0.9	99.4	4h a 230°C
L-ácido ascorbico	H ₂ O, DMF y NMP	0.1	12.5	~0.5/1.0	99.6	2mM por 15 min
HI/AcOH	DMF	0.3	6.7	-	304	40h a 40°C
NH ₃ -borano	THF y H ₂ O	0.02-0.2	9.8-14.2	-	203	3-12h a 80°C
NaHSO ₃	H ₂ O/DMAc= 1:6	-	6.68	>1/0.79-0.87	65	95°C for 3h

Abreviaturas: CCG, grafeno obtenido químicamente; DMAc, N,N-dimethylacetamine; DMF, dimethylformamide; NMP, N-methyl-2-pyrrolidone; PC, propylene carbonate; THF, tetrahydrofuan.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Materials (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.

16. Reducción del Óxido de Grafeno.

El procedimiento utilizado para la reducción del GO ha sido ampliamente estudiado. La estrategia de reducción incluye procedimientos térmicos y químicos. La reducción térmica en el GO se da por la técnica de calentamiento convectivo, microondas o foto reducción y mediante la reducción química se tiene numerosos re-agentes químicos, foto catalizadores y métodos electroquímicos o solvothermal. Chua *et al.*, estudio una serie de agentes reductores y comparo las relaciones C/O y la conductividad alcanzada como una medida de la eficacia en los diferentes procedimientos empleados. Para la reducción del GO a gran escala, los procedimientos más utilizados incluyen procedimientos químicos y térmicos. Dentro de los métodos menos utilizados se incluye la reducción enzimática, electroquímica, fotocatalisis y métodos de plasma asistida.

17. Reducción Química.

Estos procesos son atractivos y se ha estudiado una amplia gama de agentes reductores en vista a los procesos que son inherentemente escalables para la reducción química del GO. Uno de los más comunes reductores químicos es la hidracina, para lo cual la capacidad de controlar el pH durante la reducción permite una preparación escalable exento de tensioactivos (agente activo de superficie) de dispersiones acuosas (Tabla 4). Pham *et al.*, estudiaron el efecto de la temperatura sobre el grado de reducción del GO por la hidracina. La reducción del GO a bajas temperaturas (<30-50°C) dio como resultado CCG altamente dispersables en disolventes orgánicos, el CCG obtenido a partir de la reducción del GO a 30°C es dispersable en N-methyl-2-pyrrolidone con concentraciones altas 0.71mg/ml. Un papel independiente hecho de CCG poseyó una conductividad eléctrica de más de 220S.cm⁻¹.

Entre las alternativas menos tóxicas a la hidracina está el ácido ascórbico y compuestos de azufre (NaHSO₃, SOCl₂, SO₂) (Tabla 4). Por ejemplo, una dispersión de GO de 0.05mg.ml⁻¹ fue reducido en una mezcla binaria de dimetilacetamida (DMAc)/H₂O usando bisulfito de sodio (NaHSO₃). Cuando se re-dispersaron en DMAc/H₂O el polvo de grafeno resultante dió una dispersión estable que fue usado para fabricar sustratos con una conductividad de 65S.cm⁻¹. Las conductividades más altas de CCG han sido reportadas después de la reducción química del GO usando ácido yodhídrico (HI) y una solución básica de OH y son tan altos como 304S.cm⁻¹ con una proporción alta de C/O por encima de 15. Esto puede ser alcanzado con ambas soluciones y películas de GO. Un método de reducción con NH₃-borano también ha sido utilizado resultando en dispersiones acuosas u orgánicas con una conductividad reportada de 203S.cm⁻¹ para fabricar sustratos conductores, algunos de estos procesos son limitadas debido a la baja concentración de la dispersión que puede ser procesada.

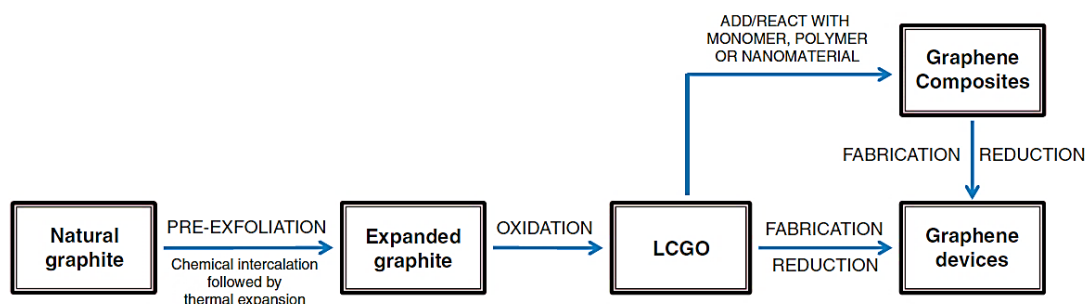


Figura 20. Pasos involucrados en la formación de compuestos o dispositivos de grafeno a través de la formación de óxido de grafeno cristalino líquido.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Materials (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.

18. Reducción Térmica.

El calor puede jugar un rol importante en los procedimientos de procesamiento y fabricación del rGO, el efecto de éste es el grado de reducción que debería ser considerado sobre las ojuelas de GO. Se ha demostrado que el rápido calentamiento del GO con temperaturas $\geq 2000^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ da como resultado la obtención de hojas exfoliadas de grafeno, en el cual se observó la descomposición de grupos funcionales que contienen oxígeno. Este doble efecto hace que la expansión térmica de óxido de grafito de una ruta prometedora para el procesamiento a granel. Shniepp *et al.*, observó que, por debajo de 500°C , la relación C/O para el producto obtenido no era más que 7, y con temperaturas que alcanzaron 750°C , la relación C/O fue mayor que 13. Li *et al.*, observó un efecto de recocido térmico de láminas preparadas a partir de dispersiones acuosas de CCG. La conductividad mejoró de ~ 40 a $\sim 350\text{S}.\text{cm}^{-1}$ después de un tratamiento a 500°C . El tratamiento con microondas proporciona un enfoque prometedor para la producción eficiente a gran escala de hojas de CCG. La principal ventaja de la irradiación de microondas sobre otros métodos de calentamiento convencionales es que el calentamiento de la mezcla de reacción es uniforme y rápida. Un aumento rápido de la temperatura debido a la diferencia en el disolvente/sustratos y de las constantes dieléctricas de los reactivos puede proporcionar una mejora significativa en la transferencia de energía directamente a los reactivos. Un compuesto de nano partículas de rGO/poli (amidoamina)-plata fue sintetizado por la reducción in-situ de nitrato de plata (AgNO_3) y GO bajo irradiación de microondas.

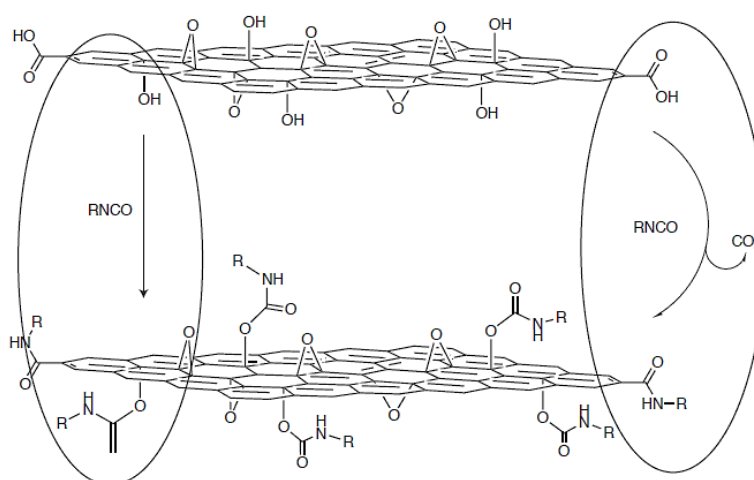


Figura 21. Exfoliación de las hojas de grafeno mediante la incorporación de grupos oxigenados.

Fuente. Sungjin Park and Rodney S. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. Published online: 29 march 2009 | doi: 10.1038/nnano.2009.58.

CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo introduce la síntesis y el uso de materiales fabricados bajo diferentes sistemas de oxidación y reducción. Se explicará en cada procedimiento su obtención y caracterización utilizando diferentes equipos de medición tanto como para los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, GO en solución, películas de rGO y los LECs (PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL}$ / Ag, vidrio / ITO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ / Ag, vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ / Ag). Los procesos de síntesis de los materiales y las caracterizaciones de los dispositivos fueron realizados en los laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ciencias – Perú, Universidad de Heidelberg– Facultad de Química – Alemania y en el Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Lichttechnisches Institut – Alemania.

1. Materiales

En esta sección se presentan los materiales utilizados para la fabricación de los electrodos del LEC y los diferentes compuestos químicos sintetizados, los cuales serán incorporados en la capa emisora de luz, para así poder tener una visión general de las propiedades de los componentes electroactivos.

1.1. Síntesis del GO.

El Óxido de Grafeno (GO) fue sintetizado haciendo un pre tratamiento térmico en vacío al Óxido de Grafito (OG) después de haber sido atacado con agentes químicos oxidantes como el ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%, Merck) y el ácido nítrico (HNO_3 , 65%, Merck) (Figura 22), este pre-tratamiento fue llevado a cabo para obtener “flakes” de grafito más expandidos e intercalados y mantener su gran tamaño lateral para la producción de las hojas de OG, luego se utilizó el método modificado de Hummers.

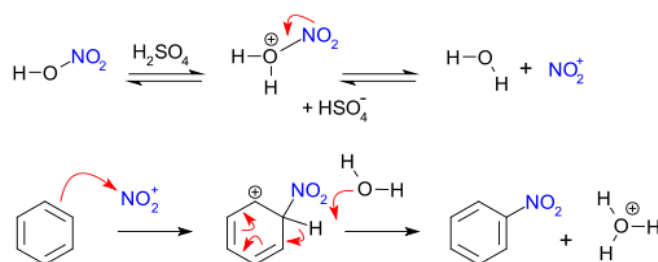


Figura 22. El ión de nitronio está formado por la acción del ácido sulfúrico sobre el ácido nítrico. El ácido nítrico actúa como una base de Lewis y acepta un protón del ácido sulfúrico, formando el H_2NO_3^+ intermedio, que se descompone para formar el ion nitronio.

El polvo de grafito fue comprado de la empresa Sigma Aldrich, con tamaño promedio de $25\mu\text{m}$ de diametro de grano, el pre-tratamiento consistió en llevar al polvo de grafito a un matraz de fondo redondo de 250ml equipado con un agitador magnético, y luego se agregó una cantidad de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%, Merck) y de ácido nítrico (HNO_3 , 65%, Merck), estos fueron mezclados y agitados por 24h bajo una campana extractora, para evitar inhalar los vapores producidos en la reacción química.

Una vez completada las 24h, se agregó agua des-ionizada (DI) o agua destilada (AD) y se deja agitar por 1/2h, la reacción es exotérmica. Utilizando un papel filtro de 125mm de diámetro (Cat. No 1004 125) (Imagen 1a), un matraz kitasato de 2500ml y un embudo Buchner de cuarzo se procede a filtrar la mezcla, ahí mismo se lava con DI repetidas veces, se extrae el papel filtro conteniendo el OG con mucho cuidado, se coloca sobre una luna de reloj y se lleva a un horno de vacío por 45' (-70cmHg y 80°C), esto es para secar la muestra y obtener una mejor cristalización del OG; se puede apreciar en la Imagen 1b que el OG obtenido muestra un brillo diferente al polvo de grafito.

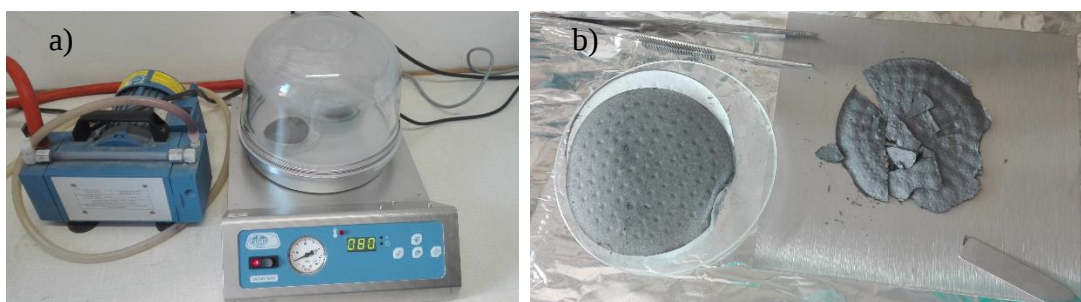


Imagen 1. a) Secado del OG filtrado. b) OG pre tratado, se puede apreciar un color diferente al polvo de grafito utilizado.

La masa total del OG pre tratado se trasladó a un recipiente adecuado para ser llevado a 600°C por un periodo de 2 – 3'.

El peso final del OG luego del tratamiento térmico se redujo, debido a que durante el calentamiento parte de la muestra se transformó en monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO_2), es importante controlar la temperatura y el tiempo de exposición del OG durante el tratamiento térmico.

La muestra total de OG fue sometida al método modificado de Hummers & Offeman para ser llevada a GO, esto consistió en mezclar OG pre tratado y ácido sulfúrico en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético bajo una campana extractora de aire, luego de 6' se agrega lentamente permanganato de potasio (KMnO_4 , grado analítico, Merck) con la finalidad de llevar a la mezcla a una extrema oxidación, hay que tener

mucho cuidado al agregar el KMnO_4 debido a que si se agrega de una manera brusca la temperatura se incrementara pudiendo causar daños físicos, ya que la reacción es exotérmica; la mezcla se dejó agitar por un tiempo de 24h, es importante el tiempo de agitación de la mezcla, a más tiempo de agitación mejor y mayor exfoliación de las hojas del GO (Imagen 2).

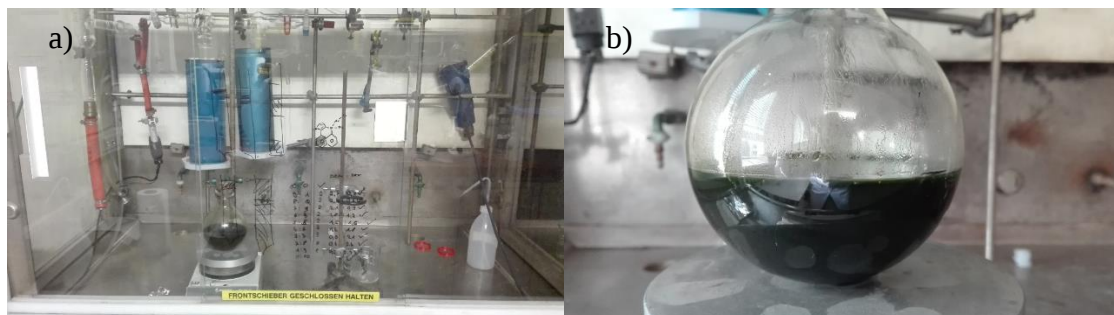


Imagen 2. a) Sistema para la oxidación del OG pre tratado. b) OG después de las 24h.

Se puede observar después del tiempo de agitación que hay en suspensión una solución de color gris verdoso. Se incorporó al sistema de agitación un refrigerante (hielo) para controlar la temperatura de reacción al agregar el DI (Imagen 3a), se procedió agregar lentamente DI (reacción exotérmica), y se dejó agitar por 30' más, luego se le agrega lentamente peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 35%, Merck) a la mezcla para detener la reacción de oxidación y reducir el exceso de KMnO_4 , la mezcla fue agitada por otros 30' más (Imagen 3b) y el color de la solución cambia amarillo.



Imagen 3. a) Sistema de enfriamiento para controlar la temperatura al agregar DI. b) Color del GO después de agregar el peróxido de hidrogeno.

La solución final de GO en suspensión se llevó a unos viales de 50ml para ser centrifugados a 4000rpm por 30', se retira el líquido de cada vial en un vaso y se lava el precipitado con una solución (9:1 DI:HCl por volumen) de ácido clorhídrico (HCl , 37%, Merck) por 25' cada lavada a 4000rpm, esto en cada vial, repitiéndose 7 veces. Los líquidos restantes de cada lavada son guardados ya que tienen GO en suspensión a

diferentes grados de pH (Imagen 4).

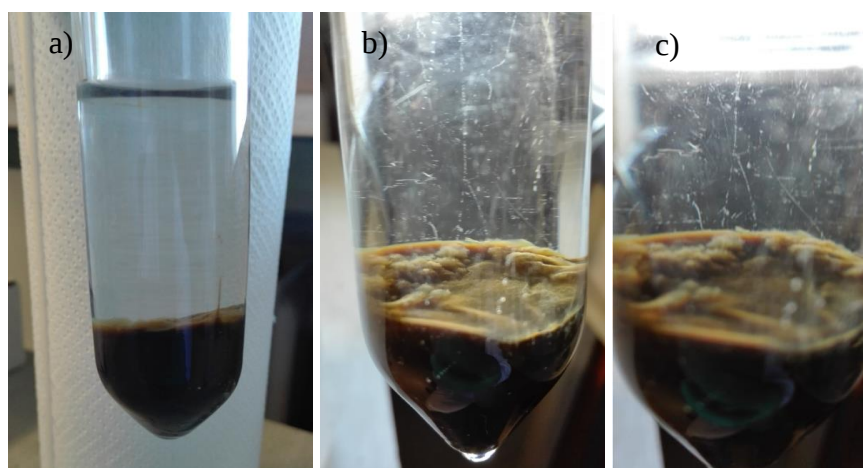


Imagen 4. a) GO después del proceso de centrifugado. En las imágenes b) y c) se puede apreciar que hay material exfoliado sobre la superficie del precipitado.

Después de la 7^{ma} lavada con DI:HCl, se procede a lavar sólo con DI, hasta que el pH llegue a 6.7 -7, también hay que tener en cuenta que mientras se va lavando el volumen del precipitado aumenta (Imagen 4b).

Luego del proceso de lavado se puede filtrar el GO precipitado de cada vial y llevarlo a un horno de vacío, se recomienda que el GO húmedo en el filtro de papel se retire a una luna de reloj u otro recipiente de vidrio, para evitar que se adhiera y se complique su aislamiento debido a que el GO seco se endurece sobre el papel. El proceso de secado se da en un horno desecador a 50°C por 3h.

1.2. Sustratos - películas delgadas conductoras de PET/rGO.

Fueron utilizados como sustratos pequeños cuadrados de PET con una longitud lateral de aproximadamente 2.5cm x 2.5cm y un espesor de 0.17mm, estos fueron recubiertos con GO y el PET/GO fue puesto en un reactor donde se llevó a cabo la reducción del GO a rGO utilizando vapor de HI (Hidryodic acid, 55%, Sigma Aldrich). Los sustratos PET/rGO fueron modelados de acuerdo al diseño del vidrio ITO utilizado para la fabricación de LECs. Se preparó sustratos de PET para que sirvan de soporte a las películas de OG y luego puedan ser reducidos con vapor de HI dentro de un reactor de teflón.

Los sustratos de PET fueron limpiados con alcohol isopropílico, jabón y agua, luego fueron llevados a un baño ultrasonico por 10' en alcohol isopropílico; para secar los sustratos de PET se utilizó nitrógeno gaseoso y con la ayuda de un horno de plasma - con

O₂, marca Electronic Diener Plasma – Surface – Technology modelo LFG40, se procedió a eliminar todo tipo de residuo microbiano que podría alterar la fijación del OG sobre los substratos. Para el recubrimiento del PET con GO se utilizó un equipo spin coating (Spin-Coating POLOS MCD200-NPP) y se fabricaron películas a diferentes velocidades de recubrimiento para saber a qué velocidad se obtiene una mejor performance del electrodo PET/GO (Tabla 5).

Tabla 5. Películas de PET recubiertas con GO variando parámetros de velocidad angular.

Número de muestra	Volumen de GO (μl)	Velocidad angular (rad/s)	Tiempo (s)	Aceleración angular (rad/s ²)	
1	200	3000	30	1000	
2	200	2900	30	1000	
3	200	2600	30	1000	
4	200	2500	30	1000	
5	200	2000	30	1000	
6	200	1500	30	1000	
7	200	1000	30	1000	
8	200	500	30	1000	

Para la reducción de las películas de GO se construyó un reactor de teflón de 43.1184cm³, cuyo diseño involucró la buena reducción del GO mediante la acción del vapor del HI (Figura 23).

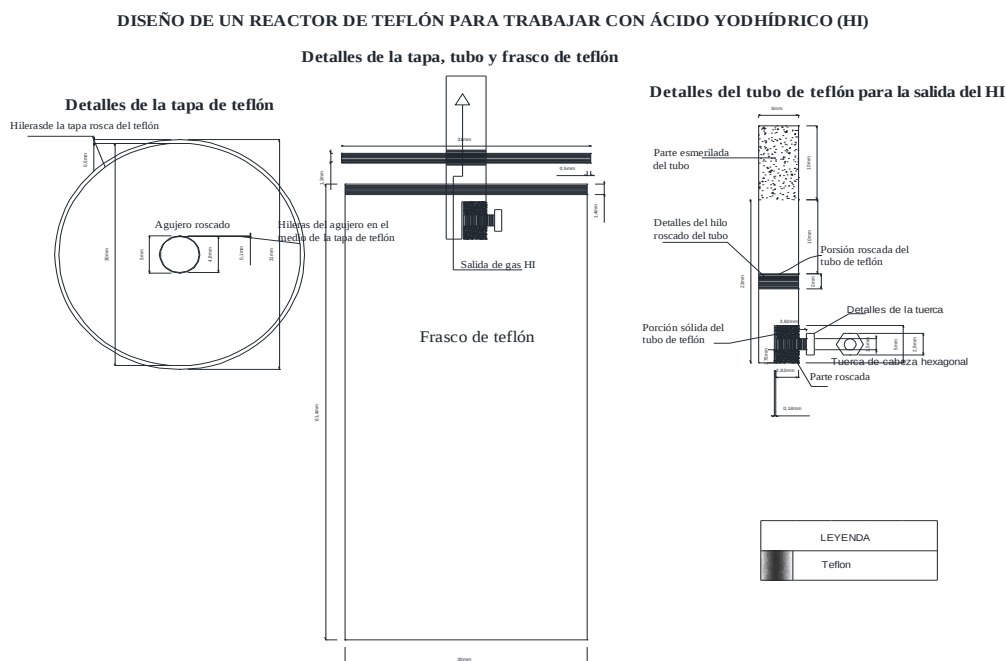


Figura 23. Diseño del reactor de teflón para la reducción de las películas de PET/rGO. (Anexo).

Las películas de PET/GO fueron colocadas dentro del reactor conteniendo 4ml de HI, el sistema estaba equipado con un termostato y un termómetro digital (marca Ika Labortechnik ETS - D4 fuzzy) para medir la temperatura interna y externa del reactor (Imagen 6).

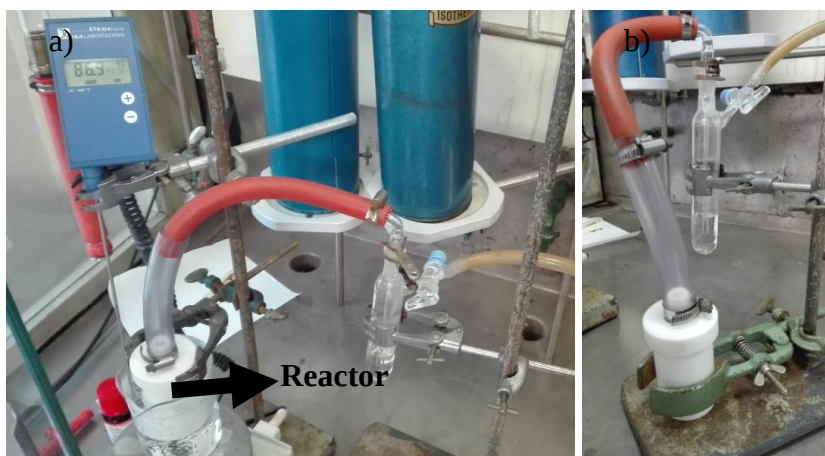


Imagen 6. a) Sistema para reducir las películas de PET/rGO. b) Reactor de teflón con filtro conteniendo una solución de NaOH (1M) para neutralizar los vapores ácidos.

Una vez extraídas las películas de PET/rGO son lavadas con DI, secadas con nitrógeno gaseoso y puestas en un glovebox, marca SIEMENS modelo MB200B MBRAUN, para luego ser caracterizadas. Es importante eliminar todo residuo de HI ya que puede alterar en la conductividad eléctrica. En la imagen 7 podemos apreciar el cambio de color de la superficie de la película luego de ser reducido el GO a rGO.

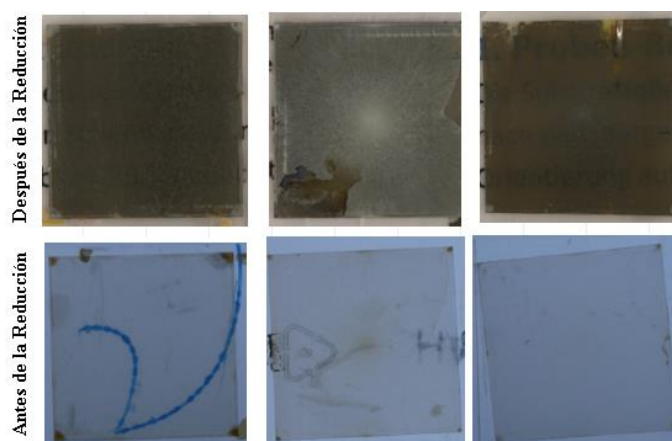


Imagen 7. Color de los substratos de PET/GO antes y después de la reducción del GO a rGO respectivamente.

1.3. Síntesis del compuesto organo-metálico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ a partir del complejo metálico de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El complejo metálico de cloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) es el más utilizado

para la síntesis del catión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$.

El complejo de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y la amina aromática 2,2'-bipiridina fueron adquiridos de la empresa Sigma Aldrich. Para la síntesis del ion organo-metálico $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se pesó en un mortero la sal trihidratada de cloruro de rutenio (III), esta sal es muy higroscópica, es por ello que se machacó por 5' y se llevó al horno a secar a 100°C por 2h, después del secado inmediatamente se pesó 3.84×10^{-4} moles del compuesto en un vaso equipado con una pastilla magnética y una luna de reloj, agregándole agua destilada, se llevó a una agitación constante de 300 a 400rpm bajo una campana extractora; a 1' de la agitación se le agrega 2,2'-bipiridina y NaH_2PO_2 a 6M, el cual es preparado a partir de ácido hipofosforoso al 50% (H_3PO_2 al 50%, Merck) más hidróxido de sodio (NaOH), la concentración final de la solución de NaH_2PO_2 será cerca de 6M. La mezcla total debe ser agitado manteniendo una temperatura no menor a 80°C , hasta que la mezcla alcance dicha temperatura la solución irá cambiando de color negro a verde oscuro (imagen 8a) y llegando a los 30' la solución va desprendiendo vapores de color rojo oscuro (imagen 8b), los cuales van condensándose bajo la luna de reloj, cuando alcanza los 33' la solución se aclara observándose la pastilla magnética y vapores rojos (imagen 8c), luego de 3' más se apaga el calentador y se le agrega NaBF_4 manteniendo la agitación constante por unos 44'' más para que los iones de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que están en solución precipiten en forma de cristales.

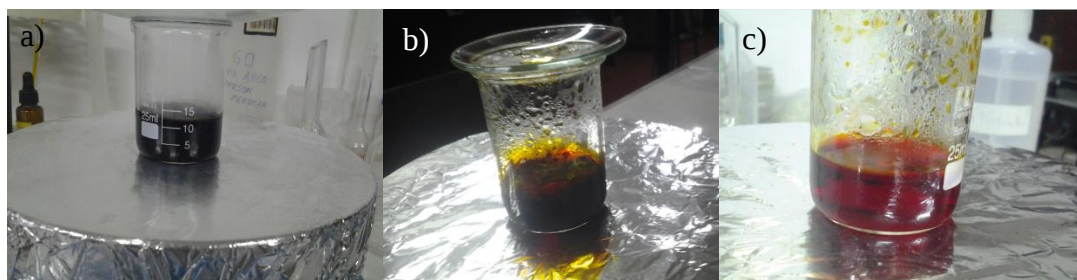


Imagen 8. La formación del compuesto organo-metálico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se diferencia por el color rojo. a) Color de la mezcla total a inicio de la síntesis de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. b) Color a los 30' y c) Color a los 36'.

Una vez agregado la sal de tetrafluoroborato de sodio se detiene la agitación y se deja enfriar a temperatura ambiente por 2h o se lleva al hielo por 15', si dejamos enfriar a temperatura ambiente a los 12' podremos apreciar la formación de cristales (imagen 9). En un vaso equipado con un papel filtro se separan los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ de la solución.

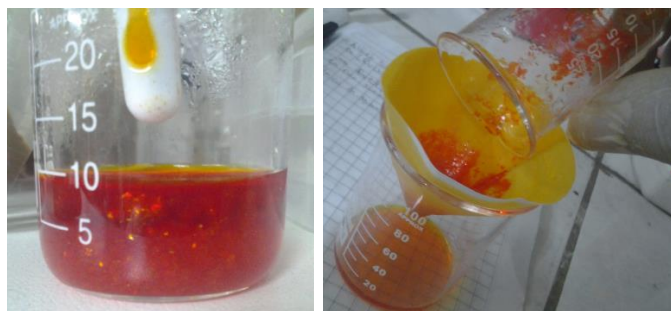


Imagen 9. Filtrado del compuesto de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$.

El papel filtro se traslada a una luna de reloj y se lleva al horno a 80°C por 1h, con una espátula se retiran los cristales secos a un vaso y se tritura para luego ser depositados en frascos de vidrio de 2.5ml (imagen 10).



Imagen 10. Compuesto cristalino de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$.

1.4. Preparación de los polímeros: polímero biodegradable policaprolactona (PCL) y alcohol polivinílico (PVA).

En un frasco de 5ml equipado con una pastilla magnética se pesó el polímero PCL (Polycaprolactone, average Mn 80000. Sigma Aldrich), este fue diluido en γ -butirolactona (ReagentPlus[®], $\geq 99\%$. Sigma Aldrich), la concentración obtenida, después de someter a una constante agitación hasta que el polímero se disuelva totalmente, fue de 10g/l.

En un frasco de 5ml equipado con una pastilla magnética se agregó agua destilada y PVA (PVA, MW 85,000-124,000. Sigma Aldrich) la mezcla se llevó lentamente a una temperatura de 100°C , evitando que la solución llegue al punto de ebullición, para que se disuelva el polímero y en constante agitación por un periodo de 30', obteniendo una concentración final de 10g/l.

Se realizaron previos ensayos para la preparación del polímero electroluminiscente de PVA en solución más el compuesto de rutenio, utilizando un beaker de 10ml al cual se le agregó $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ y solución de PVA. El compuesto organo metálico es soluble en la solución de PVA, se obtuvo una solución líquida homogénea de color rojo (Figura

24).

Este compuesto es el que se utilizará como capa emisora de luz en los LECs, su estructura química geométrica aún no está bien definido, en varios casos se da muchas suposiciones.

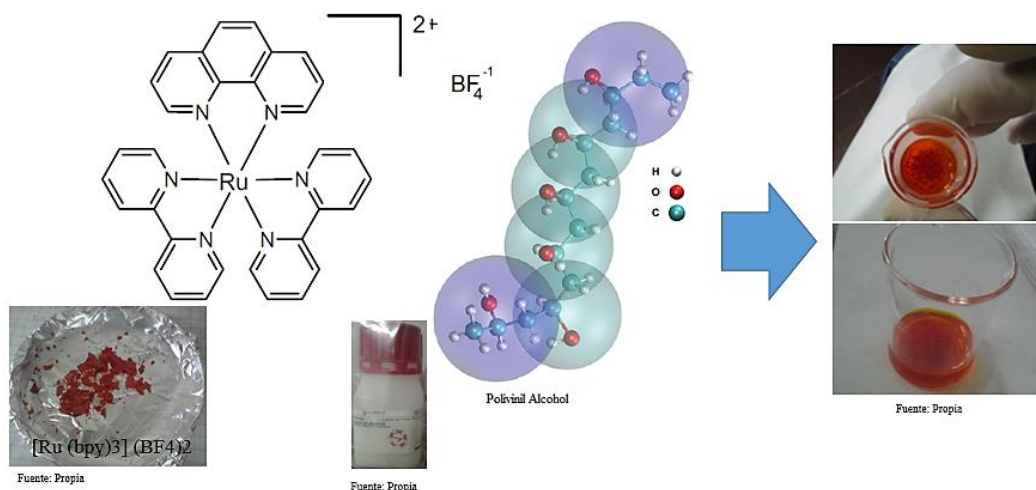


Figura 24. Esquema del complejo sintetizado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + Polivinil Alcohol.

Fuente. James L. Suter, Derek Groen, and Peter V. Coveney. Chemically Specific Multiscale Modeling of Clay–Polymer Nanocomposites Reveals Intercalation Dynamics, Tactoid Self-Assembly and Emergent Materials Properties. Adv. Mater. Pag. 1 – 19. 2014.

2. Método

2.1. Fabricación de las Celdas electroquímicas Emisoras de Luz (LECs).

El diseño de la celda electroquímica emisora de luz (LEC) a fabricarse tiene la configuración de una celda tipo sándwich, la cual está intercalada por PET/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PCL/Ag de acuerdo a la Figura 25a y para corroborar la emisión de luz por parte del material electro activo, se diseñó otra celda tipo sándwich intercalada por vidrio/ITO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA/Ag (Figura 25b), mezclando ambos electrodos (vidrio/ITO/rGO) para obtener un dispositivo final (Figura 25c).

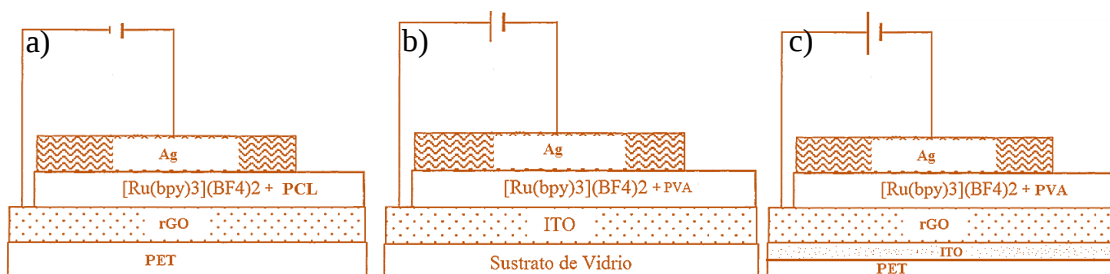


Figura 25. Esquema de las capas a formar en los LECs. a) PET/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA/Ag. b) vidrio/ITO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA/Ag. c) vidrio/ITO/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA/Ag.

El electrodo de Vidrio/ITO tiene un diseño de acuerdo a la figura 26, el cual es fabricado

en el clean room del innovation Lab (iL). Todos los equipos de caracterización para LECs en el KIT - LT están configurados para este diseño de electrodos por lo tanto las películas de PET/rGO deben de tener el mismo diseño de fabricación.

Para depositar los electrodos de plata (Ag) sobre la capa electroluminiscente se utilizó un equipo Aufdampfanlage Eddie II marca HHV (Edwards) - Thin Film Deposition System Auto 306.

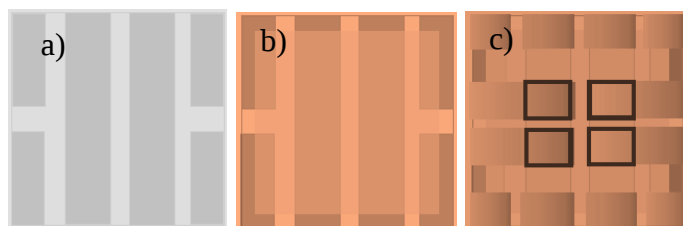


Figura 26. Pasos del proceso de fabricación de una LEC: a) el sustrato de vidrio con contactos de ITO pre-estructurados (color gris más oscuro). b) de color rojo, en la parte superior del ITO, es la capa activa el cual se deposita utilizando un equipo spin coating y solo los bordes que están recubriendo al ITO se eliminan con frotación, después esto entra en contacto directo con la plata. c) Se evaporan los principales contactos de plata (contra electrodos). Los píxeles resultantes están enmarcados en color negro. Esto se realizó en el KIT – Alemania.

2.2. Spin coating.

La técnica de spin coating es un método ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos, basada en la deposición de compuestos químicos en solución. Con este método se pueden fabricar películas delgadas sobre sustratos homogéneos haciéndolos girar a una determinada velocidad y aceleración angular, obteniendo espesores de recubrimientos en el orden de los nanómetros. En el presente trabajo se utilizó un spin coating modelo MCD200-NPP de Polos para depositar el GO sobre los sustratos de PET y las capas electro activas sobre los electrodos de PET/rGO y vidrio/ITO. El spin coating fue programado para trabajar con una determinada aceleración y velocidad de centrifugado.

3. Caracterización de los componentes del dispositivo.

3.1. Caracterización de los LEC.

Para las mediciones eléctricas y ópticas en el mapeo de rendimiento del LEC se usó un sistema LIV Botes. Los sustratos se ponen en un soporte con una cubierta de foto diodo como se ve en la figura 27. Los pasadores metálicos en el soporte entran en contacto con los electrodos de plata y se aplica una tensión de hasta ± 20 V y una corriente designada

por la fuente de la unidad de medida del equipo (SMU). El SMU es controlado por un software desde una PC en el cual, el proceso de medición se puede cambiar. La luz emitida por el dispositivo da lugar a una fotocorriente en la portada del fotodiodo el cual es transmitido al SMU y luego a la PC donde se guardan los datos de medición. Es importante cubrir toda la cubierta debido a que la luz del exterior puede ingresar dentro del sistema de medición y puede alterar los resultados.

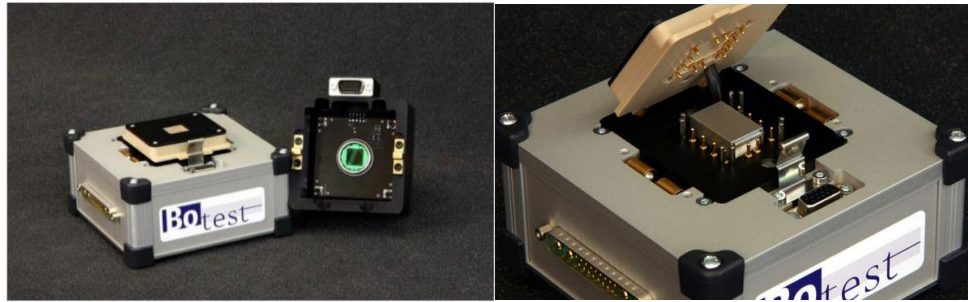


Figura 27. Sistema de medición LIV Botes para caracterizar LECs y OLEDs. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

3.2. Caracterización del espesor de las capas del LEC.

Con el fin de producir dispositivos comparables, el espesor de la capa activa debe ser constante para ello la viscosidad del compuesto influye. Cada capa de la estructura del LEC se examinó con:

- Perfilómetro: Un Veeco DEKTATK 150 profilometer.

Es un instrumento de medición utilizado para medir un perfil de superficie, con el fin de cuantificar su rugosidad, la resolución vertical es por lo general en el nivel de los nanómetros (nm), teniendo una resolución lateral pobre. Está compuesta por una aguja de diamante, la cual se mueve verticalmente sobre la muestra trasladándose lateralmente a través de la superficie sin entrar en contacto con éste, hasta tomar una distancia específica y luego automáticamente se aplica una fuerza de contacto sobre el área que se desea perfilar, midiendo las pequeñas variaciones de la superficie en el desplazamiento vertical de la aguja como una función de la posición. La posición de la altura de la aguja genera una señal analógica que se convierte en una señal digital logrando ser almacenada y analizada. Un perfilómetro típicamente puede medir pequeñas características verticales que varían en altura desde 10nm a 1mm. El radio de la aguja de diamante varía desde 20nm a 25µm, y la resolución horizontal de muestreo es controlada por la frecuencia,

velocidad y la señal de datos de exploración. La fuerza de seguimiento de la aguja puede variar desde menos de 1 a 50mg.

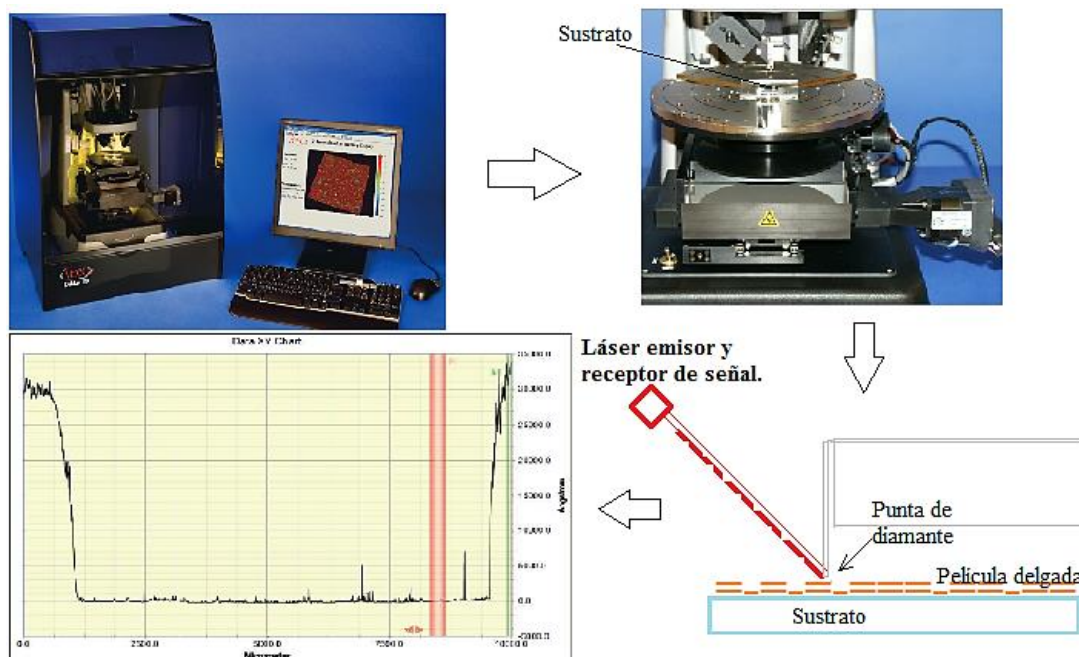


Figura 28. Sistema de medición del perfilómetro Veeco DEKTATK 150 profilometer. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

Fuente. Sardar Masud Rana, Atanu Roy Chowdhury, Rashed Al Amin, Samioul Hasan Talukder, Md. Rakibul Hasan, Mahmudul Hasan. Deposition of Copper and Aluminium Thin Films on Glass and Silicon Wafer Substrates in Particle Controlled BAEC Clean Room. International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT) (2014) 2278-0181.

3.3. Microscopia.

Para ver la estructura morfológica de cada dispositivo fabricado, desde los electrodos de PET/rGO hasta las capas emisoras de luz se utilizó:

- Microscopio Olympus BX51TRF-6 Trinocular Brightfield / Fluorescence w/ 6 Position FL Cube Turret, éste proporciona aumentos entre 5X y 100X, tiene una cámara integrada, PC-controlada y está iluminada por una lámpara OLYMPUS TH4-200lamp.

Este microscopio (figura 29a) hace uso de la fluorescencia permitiendo alcanzar altos niveles de sensibilidad y resolución microscópica, mostrándonos una apreciación diferente de las propiedades de los materiales que no se pueden detectar a simple vista. La fluorescencia es la propiedad que tienen ciertos elementos o compuestos para emitir luz visible cuando sobre ellos incide una radiación intensa; en otras palabras, absorben

una luz de una longitud de onda determinada (por ejemplo luz ultravioleta o luz monocromática azul) y luego emiten otra luz de una mayor longitud de onda (de un determinado color, verde, rojo, amarillo) (figura 29b). Es un fenómeno de luminiscencia de vida corta, es emitida simultáneamente por la excitación de una fuente de luz.

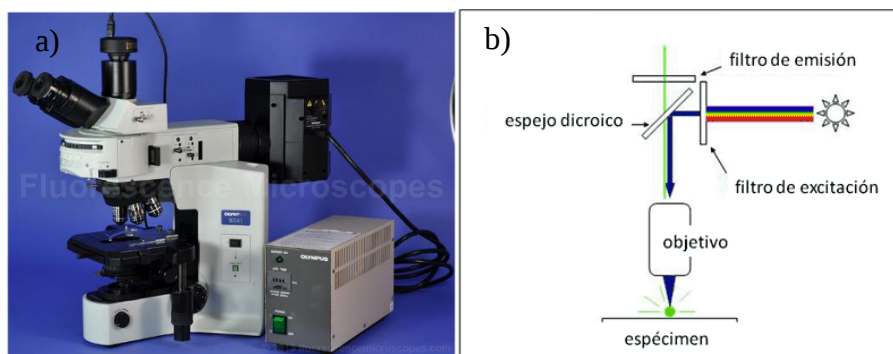


Figura 29. a) Microscopio Olympus BX51TRF-6. b) Esquema básico de la iluminación en el microscopio de fluorescencia. La luz blanca emitida por la fuente de luz es filtrada dejando pasar por ejemplo, solo la luz azul. El espejo dicroico refleja la luz de cierta longitud de onda (en este caso azul) pero deja pasar otras. Filtra la luz azul que excita al rutenio bipyridina (fluoresceína) pero por el contrario, también deja pasar la luz verde emitida. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

Fuente: http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo6_5.htm.

- Microscopio óptico SENSOFAR PLu neox 3D Optical Profiler.

La microscopía de interferencia hace a menudo el uso de las fuentes de luz blanca, incorporando en su sistema LEDs de color blanco. La baja coherencia de estas fuentes de luz significa que las franjas de interferencia son visibles, solo sobre una distancia muy corta, del orden de micras, lo que requiere un estilo diferente de interferómetro que alcanza una longitud de trayectoria casi igual para los haces de referencia y de medición. El interferómetro está integrado al objetivo del microscopio (Figura 30), y es común para trabajar con un sistema que tiene varios de estos objetivos de interferencia, los cuales están incorporados en un plato giratorio que ofrece diversas ampliaciones y poderes de resolución óptica según sea necesario para la aplicación.

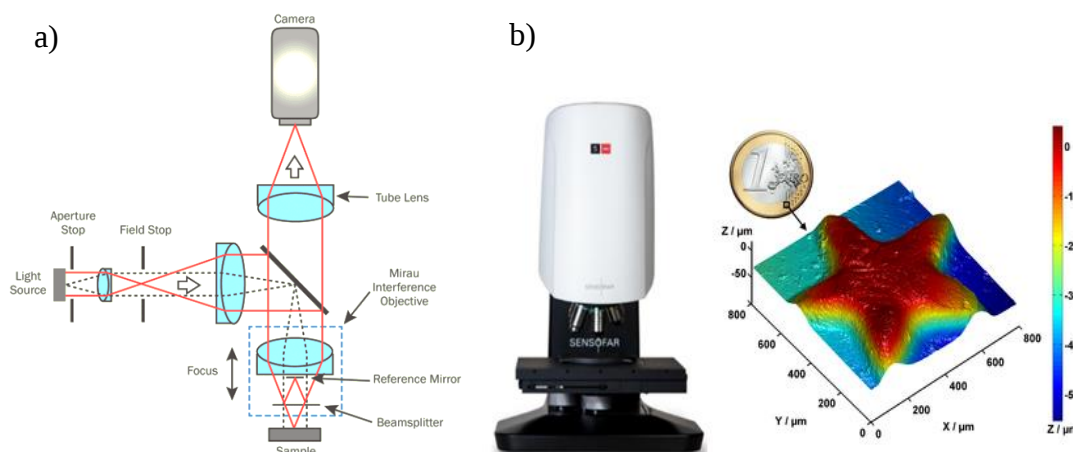


Figura 30. a) Principio de la microscopia de interferencia. b) Microscopio Olympus BX51TRF-6. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

Fuente: <http://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?AID=25128>.

- Espectroscopía Raman - microscopio inverso (Nikon Eclipse TE 2000-U), se utilizó el objetivo de 20X, la fuente de excitación fue un láser-HeNe@633nm con 5.3mW, detección con espectrómetro (monocromador: Horiba, Triax 320 y cámara CCD: Jobin Yvon Sinfónica LN2).

La Espectroscopia Raman proporciona información acerca de las vibraciones moleculares, que pueden ser utilizados para la identificación y cuantificación de la muestra. La técnica consiste en la incidencia de la luz de una fuente monocromática (es decir de un láser) sobre la muestra y la detección de la luz dispersada. La mayor parte de la luz dispersada es de la misma frecuencia de la fuente de excitación; esto se conoce como Rayleigh o dispersión elástica. Una cantidad muy pequeña de luz dispersada (cerca de $10^{-5}\%$ de la intensidad de luz incidente) se desplaza en la energía de la frecuencia del láser, debido a las interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía de vibración de las moléculas sobre la muestra, da como resultado la intensidad de la luz "desplazada" frente a los resultados de la frecuencia en el espectro Raman caracterizando las moléculas polarizadas en la muestra. En general, los espectros de Raman se representan con respecto a la frecuencia del láser de tal manera que la banda de Rayleigh se encuentra a 0cm^{-1} . En esta escala, las posiciones de las bandas se encuentran en las frecuencias que corresponden a los niveles de energía de vibraciones de los diferentes grupos funcionales.

Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad

determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

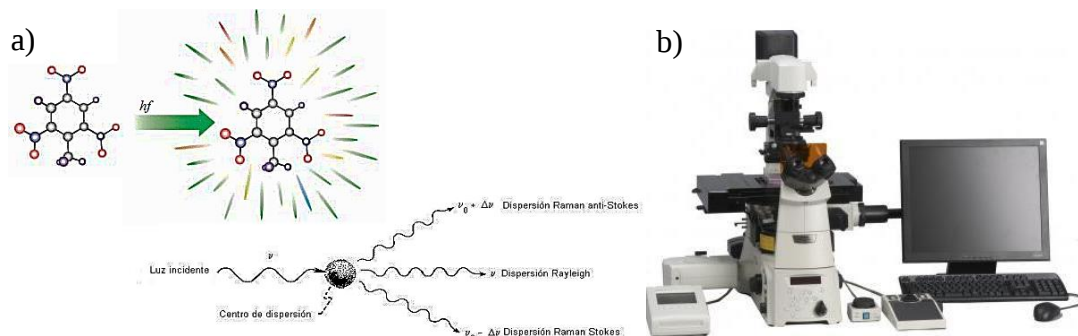


Figura 31. a) Principio de la espectroscopia Raman. b) Microscopio Nikon Eclipse TE 2000-U. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

Fuente. <http://www.inphotonics.com/raman.htm>.

- Microscopio SEM marca ZEISS modelo Auriga Cross Beam© system.

El SEM es un instrumento que produce una imagen en gran medida ampliada, mediante el uso de electrones en lugar de luz para formar una imagen; el haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por un cañón de electrones. Este sigue un camino vertical a través del microscopio, el cual se da en vacío. El rayo viaja a través de los campos y las lentes electromagnéticas, las cuales enfocan el haz hacia abajo, llegando a interactuar con la muestra. Una vez que el rayo golpea, los electrones y los rayos X son expulsados de la muestra, siendo captados por los detectores que recogen los rayos X, electrones retrodispersados y electrones secundarios, convirtiéndolos en una señal que se envía a una pantalla, obteniendo una imagen clara y de buena resolución.

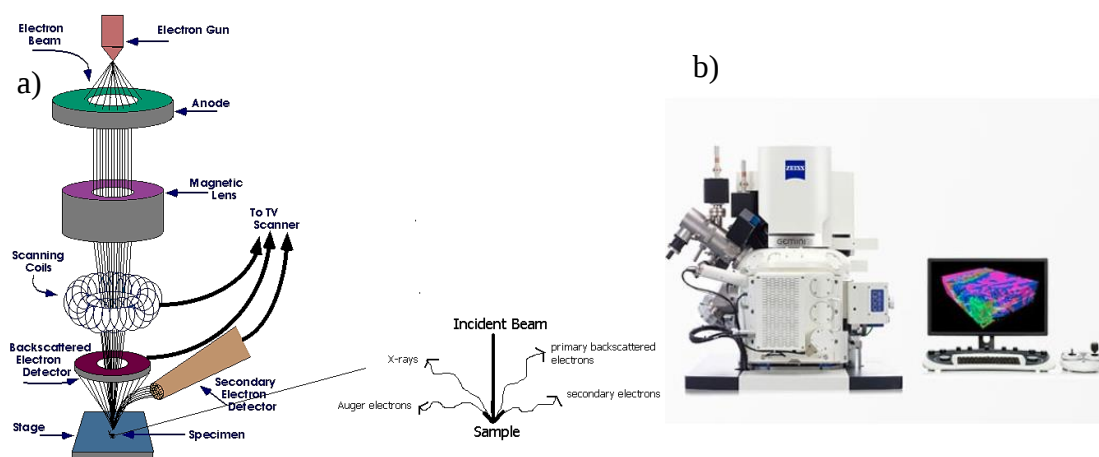


Figura 32. a) Mecanismo de la espectroscopia SEM. b) Microscopio SEM marca ZEISS modelo Auriga Cross Beam© System. Se encuentra disponible en el laboratorio del KIT – Alemania.

Fuente. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>.

3.4. Equipo de cuatro puntas.

Para medir la resistencia cuadrada ($\Omega/\square$) de los substratos de PET/rGO se utilizó un equipo de 4 puntas marca Lucas Labs modelo S-302-4 conectado a un multímetro digital marca KEITHLEY modelo 2400 (Figura 33).

Instrumento basado en cuatro puntas, utilizan una técnica establecida para medir la resistencia media de una capa delgada u hoja, haciendo pasar corriente a través de los dos puntos extremos y voltaje a través de los dos puntos del interior de la sonda. Si la separación entre los puntos de la sonda es constante, el espesor de la película conductora es menor a 40% de la separación, y los bordes de la película son más de 4 veces la distancia de separación desde el punto de medición, la resistencia media de la película o la resistencia de la lámina viene dada por: $R_s = 4.53 \times (V/I)$; el espesor de la película (cm) y su resistencia (ohmios x cm) están relacionados con R_s por: $R_s = \text{resistencia/espesor}$. Por lo tanto se puede calcular la resistividad del espesor de una película, o se puede calcular el espesor de la resistividad.

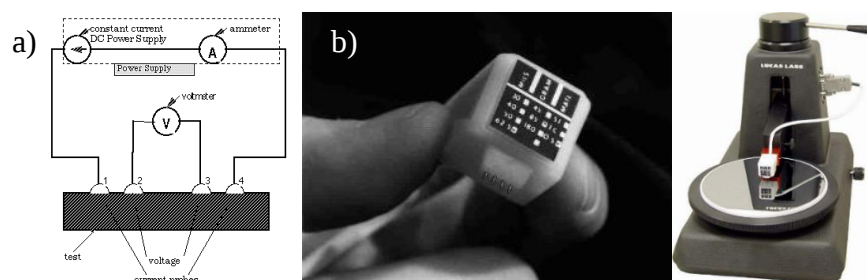


Figura 33. a) Mecanismo para medir la resistencia cuadrada (R_s). b) Equipo de cuatro puntas. KIT - Alemania.

Fuente: <http://four-point-probes.com>

3.5. Difracción de Rayos X.

Los parámetros cristalográficos del compuesto de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ se registraron utilizando un difractor metro max-2400 Rigaku D con una fuente de radiación Cu-Ka que opera a 40 kV y 100 mA.

Esta técnica es usada para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal, en el cual los átomos cristianizados causan una difracción de los rayos X incidentes, especificando sus direcciones. Los planos atómicos de un cristal causan una dispersión de los rayos X para interferir uno con el otro así estos salen del cristal. El fenómeno es llamado difracción de rayos X. Los rayos dispersos producen manchas que pueden ser grabadas.

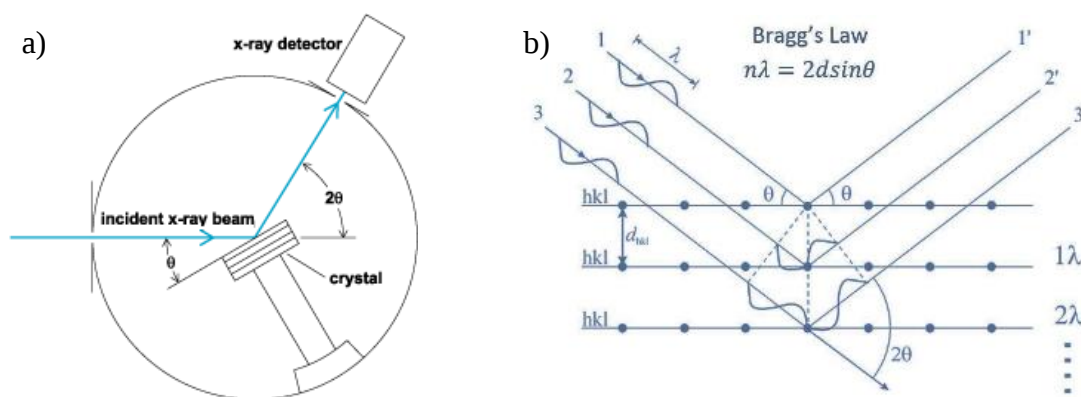


Figura 34. a) Mecanismo para determinar la estructura cristalográfica mediante rayos X. b) Mediante la Ley de Bragg se puede obtener las características cristalográficas de la muestra caracterizada. UNI – Perú y KIT – Alemania.

Fuente. <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction1>

3.6. Transformada de Fourier Espectrofotómetro Infrarrojo: FTIR 8300 – SHIMADZU.

La espectroscopia infrarroja es una técnica importante para la química orgánica. Es una forma fácil para identificar la presencia de ciertos grupos funcionales en una molécula, también, uno puede utilizar la colección de bandas únicas de absorción para confirmar la identidad de un compuesto puro o detectar la presencia de impurezas específicas.

Se tiene una fuente de luz, una muestra y un detector; se incide toda la energía de la fuente de luz sobre la muestra a través de un interferómetro, en cada ciclo toda la fuente de radiación incide sobre la muestra, el interferómetro es la pieza más fundamental de los equipos con monocromador. La luz pasa a través de un divisor de haz, el cual envía la luz en dos direcciones en ángulos rectos, un haz va hacia un espejo estacionario luego regresa al divisor de haz el otro va hacia un espejo móvil.

El movimiento del espejo hace que la longitud de la trayectoria del haz varíe comparado con el haz de luz que incide sobre el espejo estacionario. Cuando los dos haz de luz se juntan otra vez en el divisor de haz, ellos se recombinan, pero las longitudes de diferentes trayectorias generan interferencia constructiva y destructiva (un interferograma). El haz de luz recombinado pasa a través de la muestra, esta absorbe todas las diferentes longitudes de onda características de su espectro y resta longitudes específicas de onda del interferograma; el detector reporta la variación de energía en función del tiempo por todas las longitudes de onda simultáneamente.

Para el funcionamiento del equipo una fuente de luz que proporciona un rayo láser esta superpuesto sobre la muestra para que proporcione una referencia. La energía en función del tiempo es una extraña manera de grabar un espectro, hasta reconocer la relación entre

el tiempo y la frecuencia (son recíprocos). Una función matemática denominada transformada de Fourier nos permite convertir una intensidad – vs. – tiempo en un espectro de intensidad – vs. – frecuencia.

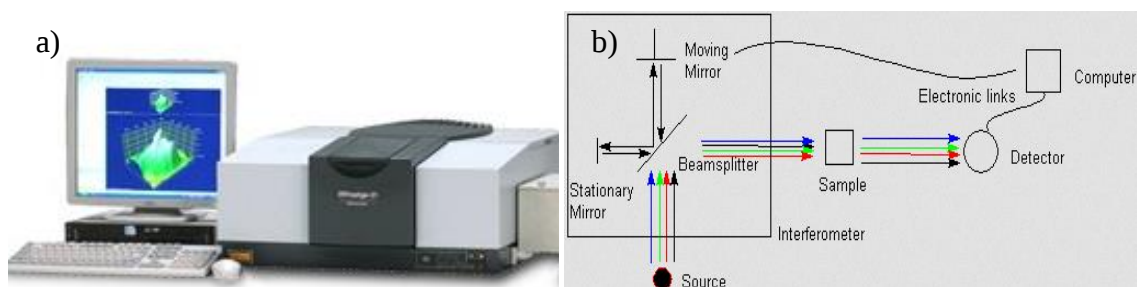


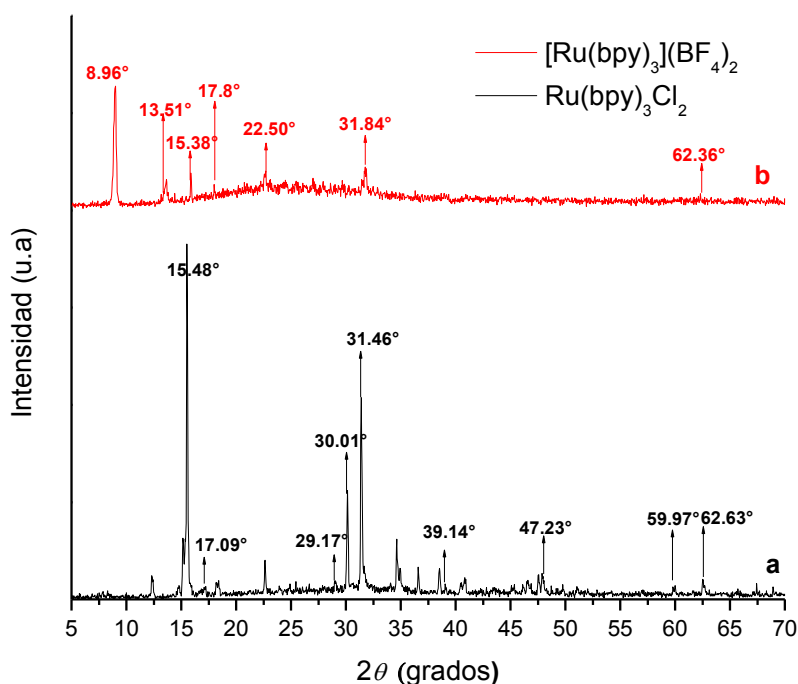
Figura 35. a) Equipo FTIR. b) Explicación gráfica del funcionamiento del FTI. Lima – Perú y KIT – Alemania.

Fuente: <http://chemistry.oregonstate.edu>.

CAPITULO IV: RESULTADOS

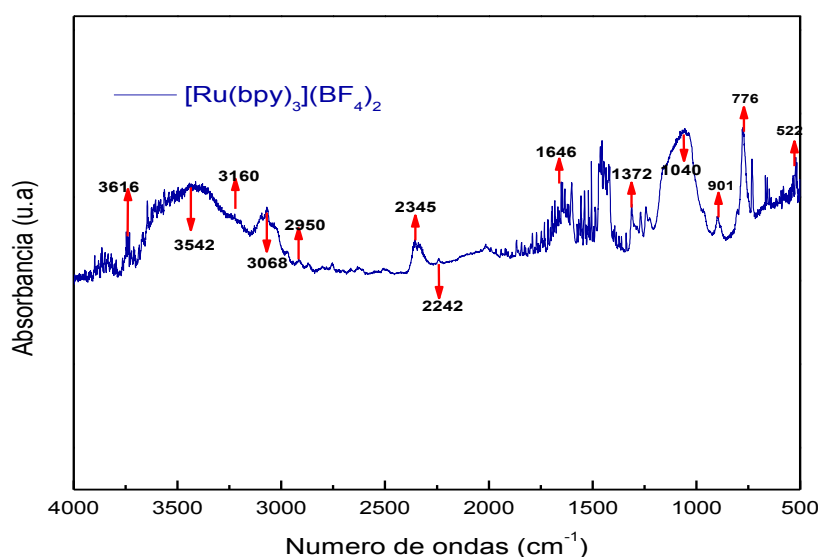
En la presente sección se mostrarán los resultados conforme a los objetivos planteados, desde la síntesis de los materiales hasta los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones del dispositivo lumínico fabricado, cada variación en la concentración de los materiales empleados afecta la composición química y física de la capa emisora luz. Primero se comprobará que los materiales sintetizados en los laboratorios son los que esperábamos conforme a lo planteado al inicio de la investigación, de estos va a depender que los dispositivos emitan luz llegando a comprobar con la hipótesis.

4.1. Para la determinación de la estructura cristalográfica del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ se sintetizó el compuesto organo-metálico, utilizando el complejo iónico conteniendo un metal de transición (iTMC) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agregándole los ligandos orgánicos de 2,2'-bipiridina, para obtener el catión estable de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ y mediante la adición de un potente reductor más la sal de tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4) se logró obtener un compuesto cristalino de color rojo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$; para comprobar que en su estructura cristalográfica se encuentra el catión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) comprobándose el patrón característico a la difracción del catión (Gráfica 1b) en el compuesto cristalino de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, éste muestra un pico de difracción 2θ a partir del valor de 8.96° el cual corresponde a la molécula del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}(\text{BF}_4)^{-1}$ [41].



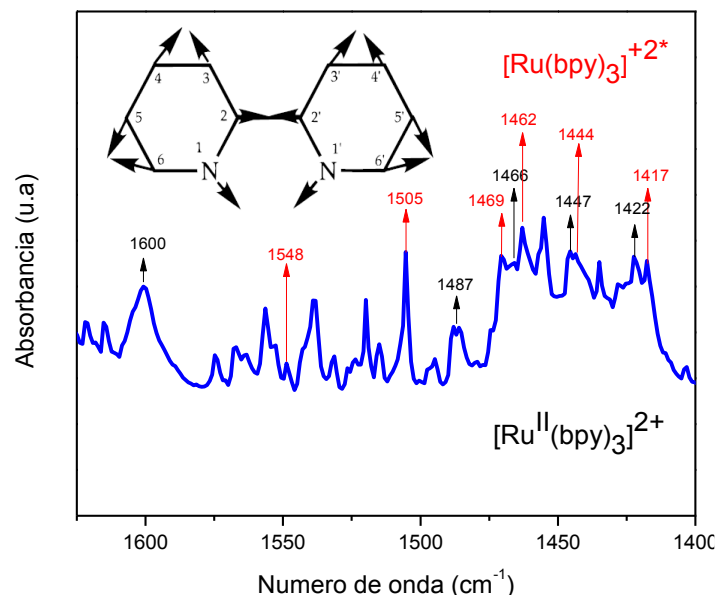
Gráfica 1. Difracción de Rayos X a los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (a) y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ (b). Realizado en la UNI – Perú.

Los parámetros cristalográficos fueron analizados utilizando el software MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, las muestras presentan patrones característicos al $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Gráfica 1a) [42], debido a los diversos planos del complejo cristalino los valores de los picos de difracción 2θ en la gráfica 1a son 15.48° ; 17.09° ; 29.17° ; 30.01° ; 31.46° ; 39.14° ; 62.63° ; 59.97° y 62.63° y en la gráfica 1b para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ son de 8.96° ; 13.51° ; 15.38° ; 17.8° ; 22.50° ; 31.84° hasta 62.36° [44]. De acuerdo a la ley de difracción de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, para el pico máximo en la gráfica 1a, $\theta = 7.76^\circ$ por lo tanto $d = 5.71 \text{ \AA}$ y para la gráfica 1b de pico máximo 8.95° obteniendo el valor de $\theta = 4.47^\circ$ y $d = 9.89 \text{ \AA}$, el cual indica que la distancia del plano cristalino incrementa debido a la incorporación de los aniones de $(\text{BF}_4)^{-1}$, y para el pico mínimo de $\sim 62.36^\circ$ (gráfica 1b) $\theta = 31.18^\circ$ teniendo un valor numérico para $d = 1.48 \text{ \AA}$ en el plano cristalográfico el cual es aproximado a la distancia entre los enlaces N–N [44]. El tamaño del grano de los cristales pueden ser determinados por la Ecuación de Scherrer $\tau = [(\kappa \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos(\Theta))]$ para ello se consideran los siguientes valores, extrapolados del difractograma, representados por la gráfica 1a, $\kappa = 0.9$, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, $\beta = 0.108^\circ$ y $\Theta = 7.76^\circ$; y de la gráfica 1b, $\kappa = 0.9$, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, $\beta = 0.295^\circ$ y $\Theta = 4.47^\circ$ para obtener estos valores, las gráficas 1a y 1b tuvieron que ser analizadas usando el programa OriginPro8; estos valores se reemplazaron en la ecuación de Scherrer obteniendo un tamaño de grano para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ de 73.63 nm y para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ de 26.93 nm . El espectro de vibración característico a los enlaces orgánicos en el catión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ dentro de los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ se determinó mediante el análisis de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) (Gráfica 2).



Gráfica 2. Espectro FTIR a los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$. Realizado en la UNI – Perú.

Esto arrojó valores característicos relacionados al complejo en la banda infrarroja a 522; 776; 901; 1040; 1372; 1636; 2242; 2345; 2950; 3068; 3160; 3542 y 3616 cm^{-1} debido a las vibraciones de los anillos orgánicos “bipiridina” enlazados al átomo de rutenio [45].



Gráfica 3. Espectrometría FTIR de los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ mostrando los valores característicos del catión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y de su estado excitado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$. Realizado en la UNI – Perú.

El estado fundamental para la banda bipiridina (gráfica 3) es a una $\nu = 1604\text{cm}^{-1}$ para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se prevé que cambia a una energía más baja en el estado excitado ya que su composición está dominada por $\nu(\text{C}_2-\text{C}_3)$. El enlace C_2-C_3 es un importante contribuyente para los orbitales más bajos π^* , y el modo de extensión local sufre una disminución sustancial de fuerzas constantes en el estado excitado. La banda del estado fundamental de una $\nu = 1487\text{cm}^{-1}$ se desplaza a una mayor energía debido a una mayor unión entre el $\text{C}_2-\text{C}_2'$ y a un aumento en la fuerza constante en el estado excitado $\nu(\text{C}_2-\text{C}_2')$. La banda a 1466cm^{-1} se desplaza a un nivel de energía más bajo debido a la prolongación del C_4-C_5 y a la disminución de la fuerza del estado excitado en $\nu(\text{C}_4-\text{C}_5)$. La banda a 1477cm^{-1} se desplaza al nivel de energía más alto debido a la gran contribución de $\nu(\text{C}_2-\text{C}_2')$ y a una mayor unión entre $\text{C}_2-\text{C}_2'$.

El espectro de absorción del estado excitado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ se muestran a una ν de 1548; 1505; 1469; 1462; 1444 y 1417cm^{-1} . Las pequeñas diferencias de los compuestos formados dentro del cristal de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ se ve reflejado por la presencia de estas dos principales moléculas organo-metálicas ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) los cuales son los encargados de formar la estructura sólida debido a la adición de los aniones $(\text{BF}_4)^{-1}$ la

diferencia es en la banda de energía mostrado por $\nu(\text{bpy})$ y se debe a diferencias en la polarización e interacciones entre los ligandos y el metal, el cual existe como Ru^{II} o Ru^{III} en el estado fundamental, pero siendo parcialmente oxidado en el estado excitado.[46]

Los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ al ser diluidos en agua o solventes orgánicos como acetona, γ -butirrolactona, acetonitrilo, etc., y al ser puestos bajo la luz UV emiten fluorescencia bajo la luz UV, el cual es una característica física muy común en los compuestos químicos utilizados para la fabricación de OLEDs y LECs. [47][48]

El catión Tris-(2,2'-bipiridina) Rutenio (III), o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, es representativo de una clase de moléculas que juega un rol principal en el desarrollo de la foto física inorgánica en adición por proporcionar el fundamento por las dos décadas pasadas de investigación en fotosensibilización basados en metales de transición, separación de cargas y química foto inducida para transferencia de electrones. Al seleccionar este compuesto como un prototipo para nuestro estudio hace que el dispositivo presente una dinámica más rápida para emitir luz a comparación de otros que son elaborados con complejos metálicos como el iridio. La fuerte característica de absorción de luz UV por estas moléculas (Imagen 11a y 11b) pueden describir su característico comportamiento como un metal ligante para transferir cargas (MLCT) (Imagen 11c) en el cual un electrón localizado en el metal (Ru) basado en orbitales- d es transferido al orbital π^* de uno de los ligantes bpy.

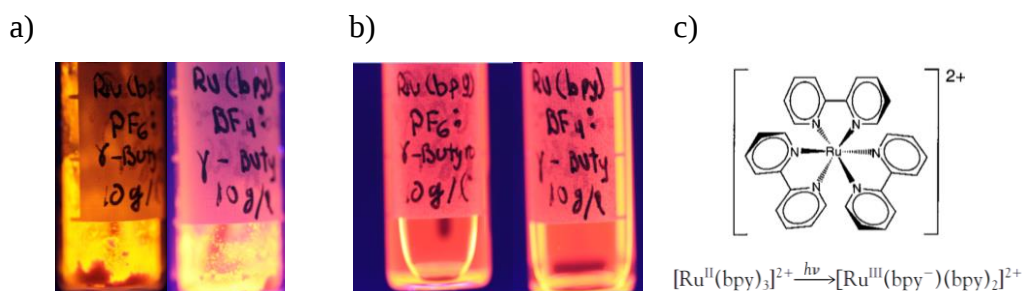


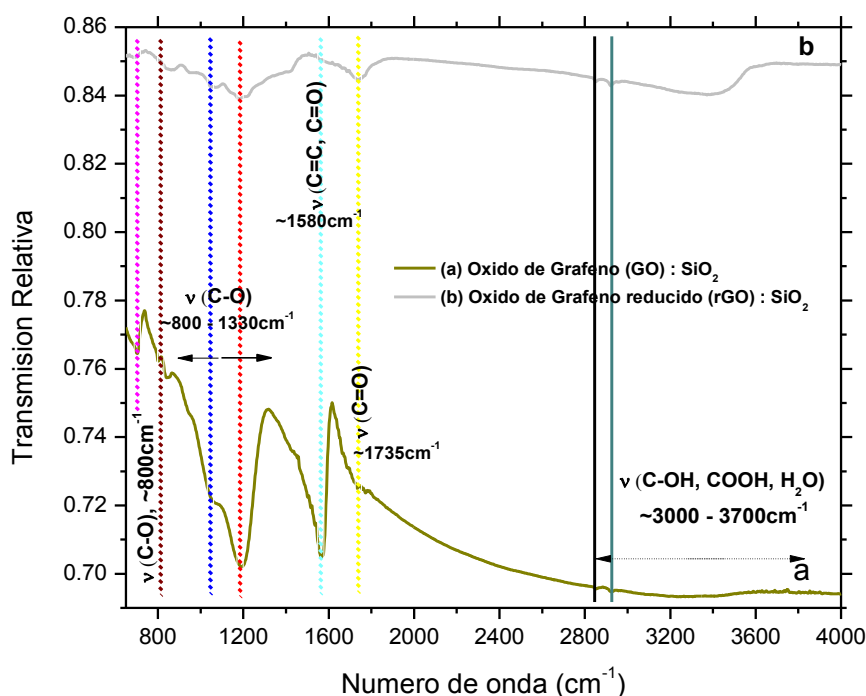
Imagen 11. a) Fotoluminiscencia de los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$. b) Fotoluminiscencia de los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ diluidos en γ -Butirrolactona. c) Molécula del complejo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y su cambio de valencia del Ru a través de la incidencia de un fotón. Realizado en la UNI – Perú.

El estado excitado del compuesto que está formado inicialmente (un estado MLCT) está bien conocido para encajar en ambos procesos químicos (oxidación y reducción).

Esta capacidad, acoplado con su relativo largo tiempo de vida en una solución fluida ($\tau' \approx 1\mu\text{s}$) [49], su sección transversal de alta absorción del estado fundamental, y la estabilidad fotoquímica de esta molécula hace que sea el material adecuado para ser

utilizado en el dispositivo. [50]

4.2. Pequeñas alícuotas de GO, diluidos en agua, fueron utilizadas para el recubrimiento de sustratos de óxido de silicio (SiO_2/Si , 150 – 180nm) mediante la técnica de spin coating, con el objetivo de caracterizar las películas delgadas de GO por espectroscopia de transmisión infrarroja (Gráfica 4).



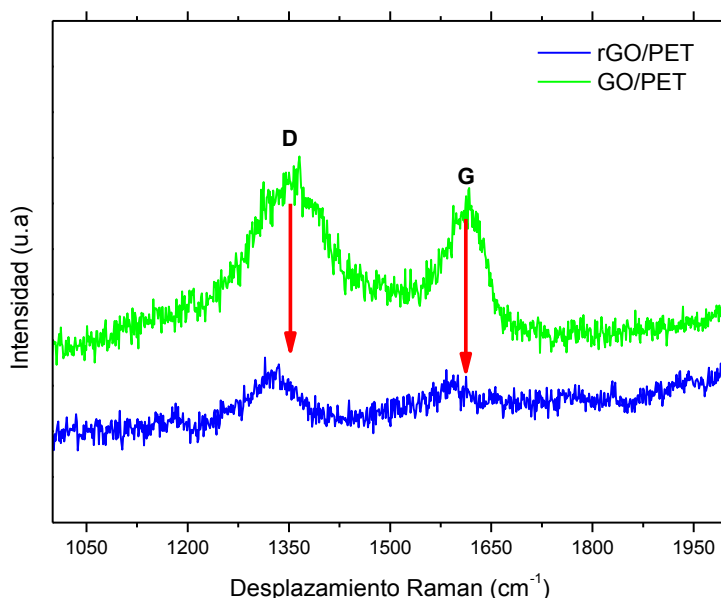
Gráfica 4. Espectro de transmisión infrarroja de GO: SiO_2 (a) y rGO: SiO_2 (b), en el cual se pueden apreciar los cambios en los grupos funcionales después de ser sometidos a la reducción en una atmosfera de vapor de HI. Realizado en el KIT – Alemania.

En la gráfica 4 se muestra el espectro de transmisión infrarroja del GO: SiO_2 antes (a) y después (b) de ser reducido, (a) se encuentran los picos característicos de los grupos funcionales ligados al GO sintetizado por el método de Hummers mostrando a una determinada frecuencia las vibraciones de los enlaces orgánicos que los caracterizan: $\nu \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (C-O), de $\nu \sim 800$ a 1330 cm^{-1} enlaces (C-O), $\nu \sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ (C=C, C=O), $\nu \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) y de $\nu \sim 3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (C-OH, COOH y H_2O).

Luego de someter los sustratos de GO: SiO_2 a vapor de HI por un tiempo de 10-14', estos grupos funcionales son reducidos (espectro b), mostrando picos con menor vibración en los enlaces orgánicos: $\nu \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (C-O), de $\nu \sim 800$ a 1330 cm^{-1} enlaces (C-O), $\nu \sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ (C=C)/C=O, $\nu \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ (COOH)/C=O, $\nu \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) y de $\nu \sim 3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ (C-OH, COOH y H_2O); según la gráfica 4b el rGO aún presenta grupos carboxilos, hidroxilos y carbonilos posiblemente como defectos en el plano basal del

grafeno debido al contenido de agua en su estructura [51] [52] [53].

Se prepararon electrodos de PET/GO y PET/rGO para ser caracterizados mediante microscopia Raman (Gráfica 5) encontrando las bandas características del GO y rGO [54] [55] [56].



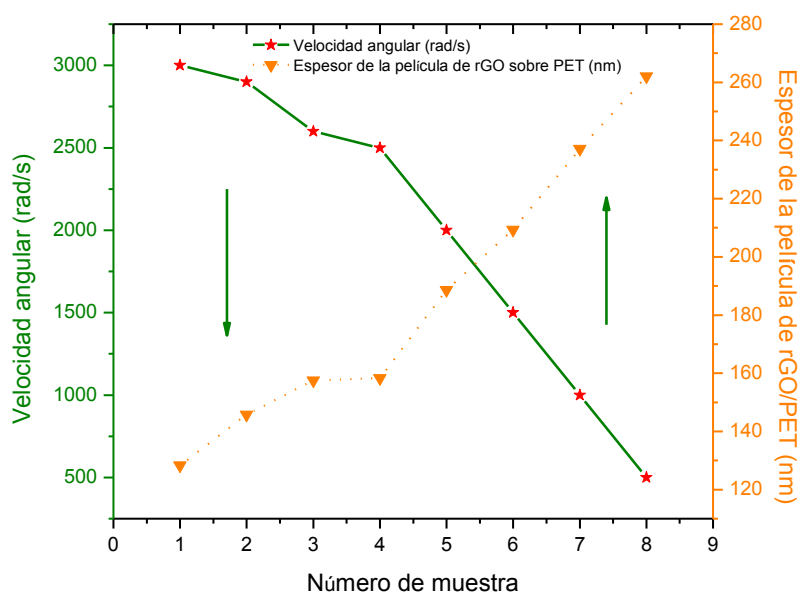
Gráfica 5. Espectro Raman del PET/GO (color verde) y PET/rGO (color azul) antes y después de la reducción con HI respectivamente. Realizado en el KIT – Alemania.

La espectroscopia Raman realizada a los electrodos de PET/GO y PET/rGO respectivamente, muestra dos principales bandas en el espectro Raman. Para el GO, una banda a $\sim 1365.71 \text{ cm}^{-1}$, el cual es denominado la banda D, está presente en el grafito desorientado y resulta a partir de los enlaces de oxígeno y defectos físicos, para el rGO esta banda disminuye de intensidad a $\sim 1334.96 \text{ cm}^{-1}$ mostrando una disminución en los defectos físicos del grafeno sobre la película delgada. El otro pico principal en el GO está localizado en el espectro Raman a 1617.20 cm^{-1} el cual corresponde a la banda G caracterizado por una estructura ordenada proviniendo a partir de los enlaces sp^2 , en el espectro Raman del rGO esta banda se aprecia a 1599.25 cm^{-1} con una menor intensidad. Los cambios en el espectro Raman (GO a rGO) indican que la cristalinidad del grafeno ha mejorado con la formación de bicapas de grafeno durante la reducción con el HI, la intensidad de las proporciones D/G puede ser utilizado para determinar el aumento de defectos presentes en la muestra, también esto se puede determinar por la relación de la intensidad de los ratios (I_D/I_G), el rGO exhibe un $I_D/I_G = 1.041$ mostrando una significativa disminución comparado al GO con $I_D/I_G = 1.048$; esto indica la presencia de defectos (átomos de carbono con hibridación sp^3) dentro de los grupos de carbono con hibridación

sp^2 los cuales pueden favorecer a la grafitización química. [57][58][59]

Entonces a diferencia del grafeno, el GO es una lámina de átomos de carbono funcionalizados con grupos que contienen oxígeno en cualquier lado de los bordes o ambos lados de la hoja. Un gran porcentaje (50-60%) de átomos de carbono del GO desarrollan enlaces covalentes con el oxígeno para formar grupos hidroxilo y epoxi y de ese modo formar una estructura sp^3 -hibridado. El resto de cada uno de los carbonos forma grupos carboxilos o carbonilos con oxígeno o se unen con el carbono vecino a través de la hibridación sp^2 . Estos grupos carboxilo y carbonilo están unidos principalmente a los bordes de la hoja de grafeno. Por lo tanto, GO es una matriz 2D de la mezcla de los dos átomos de carbono sp^3 - y sp^2 -hibridado en disparidad al grafeno prístino sp^2 -hibridado. Por lo tanto, el grafeno como hojas puede ser obtenido a partir del GO, incrementando la conjugación mediante la eliminación de grupos funcionales que contienen oxígeno, a través de la reducción.

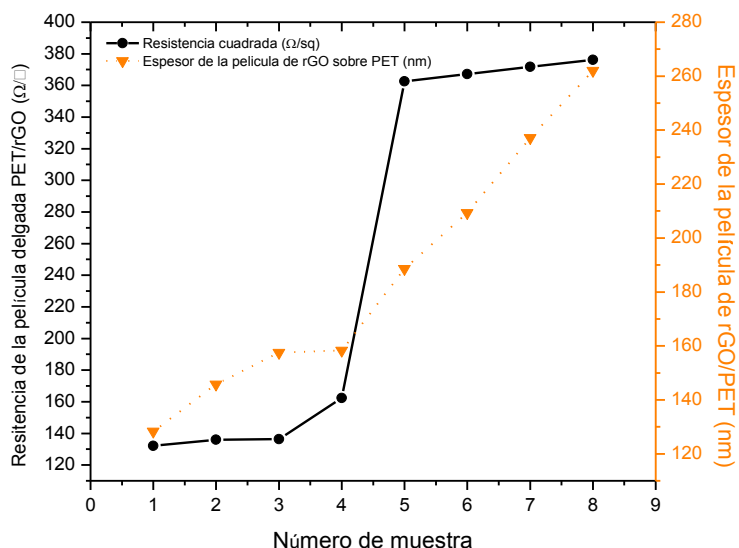
Teniendo las caracterizaciones de espectroscopia de transmisión infrarroja y Raman se procedió a fabricar los electrodos de PET/rGO, para ser utilizados en los dispositivos electroluminiscentes. En la gráfica 6 se muestran los espesores de las películas de rGO depositados sobre PET, estos varían de acuerdo a la velocidad angular de rotación (spin coating) con la que fueron depositadas sobre los sustratos de PET (Tabla 6).



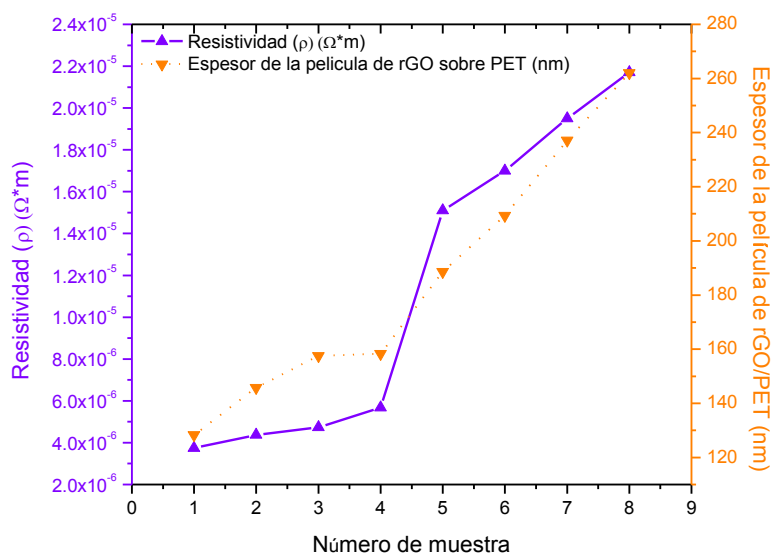
Gráfica 6. Espesor de las películas de rGO sobre sustratos de PET variando la velocidad angular en el spin coating. Realizado en el KIT – Alemania.

Se seleccionó el electrodo que tiene la mejor característica eléctrica, para ello se prepararon 8 electrodos para evaluar sus características eléctricas y topográficas, en la

gráfica 7 se muestra la variación de la resistencia cuadrada respecto al espesor de cada película de rGO sobre PET, obteniendo una resistencia cuadrada mínima de $132.18 \Omega/\square$ con un espesor de $\sim 128.36 \text{ nm}$ esto va correlacionado con la resistividad (ρ) del rGO (Gráfica 8), teniendo una resistividad mínima de $3.74 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})$ del material conductor (rGO).



Gráfica 7. Variación de la resistencia cuadrada con respecto al espesor de la película de rGO sobre PET. Realizado en el KIT – Alemania.



Gráfica 8. Variación de la resistividad (ρ) con respecto al espesor de la película de rGO sobre PET. Realizado en el KIT – Alemania.

Al analizar la topografía de las películas que presentan una menor resistencia cuadrada y resistividad se encontró áreas muy susceptibles hacer quebradas debido a su espesor y a su remoción por parte del solvente del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$.

Las películas de PET/rGO muestran una topografía discontinua debido a la presencia de cristales de color gris formados durante la reducción del GO, estos son similares al grafito altamente orientado, haciendo que la superficie de la película delgada de rGO alcance un espesor de hasta $\sim 154\text{nm}$ después de la reducción (Imagen 12a)

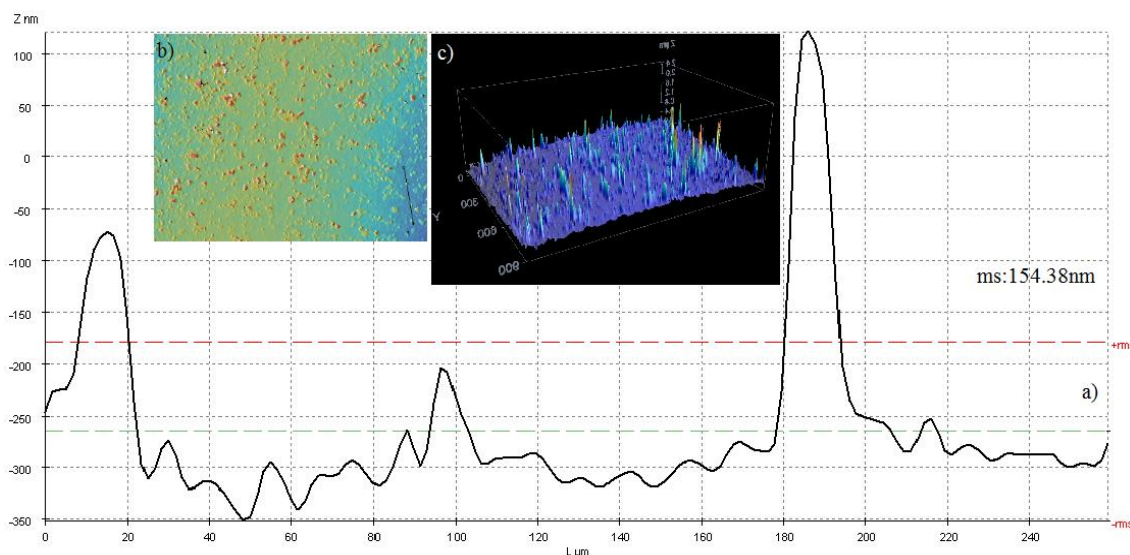


Imagen 12. Caracterización de las películas de PET/rGO utilizando microscopia de sensofar. a) Análisis superficial de la película de PET/rGO b) Topografía de la película de rGO sobre PET después de ser reducido con vapor de HI. c) Superficie de la película de PET/rGO en 3D. Realizado en el KIT – Alemania.

En la imagen 12b se puede ver la superficie de la película a un aumento de 10X y en la imagen 12c se tiene la imagen en 3D de la superficie, alcanzando picos de hasta $0.90\mu\text{m}$, a pesar de que el recubrimiento de cada substrato de PET con el GO fue homogéneo (Imagen 13a y b), la presencia de aglomeraciones de GO se observa sobre toda la película de PET.

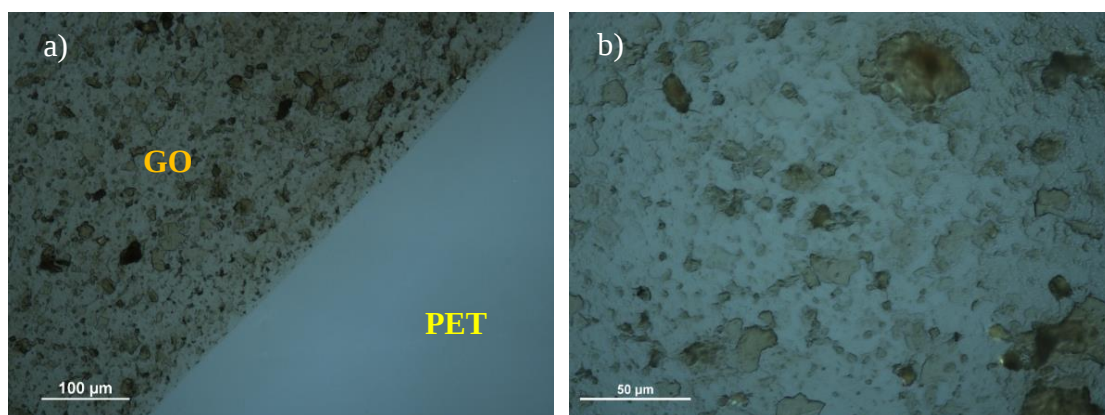


Imagen 13. a) Diferencia entre la superficie de PET sin recubrir y recubierta por GO, espesor de GO de 158.281nm , objetivo 20X. b) Película de GO de espesor de 158.281nm utilizando un objetivo de 50X. Realizado en el KIT – Alemania.

La presencia de partículas de GO depositada sobre la superficie del PET oscilan aproximadamente entre los ~ 25 y $\sim 50 \mu\text{m}$ de diametro esto hace que la resistencia de la película de rGO aumente, la presencia de estas imperfecciones se debe al GO no exfoliado [60]. En la imagen 14a y 14b se puede apreciar la misma superficie de una de las películas de GO después de ser sometidas a vapor de HI [61], dándose la formación de estos cristales grises los cuales hacen que las propiedades ópticas de las películas de PET/rGO cambien.

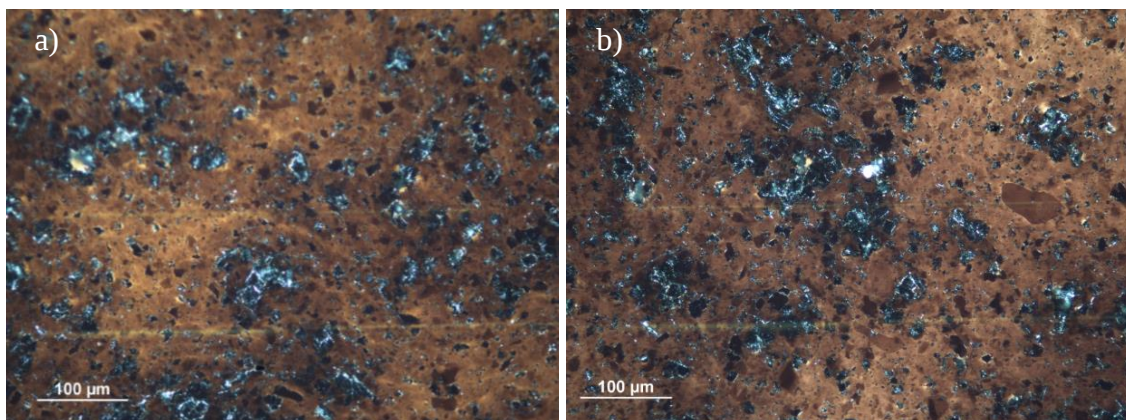


Imagen 14. a) Diferencia entre la superficie de PET recubierta con rGO, espesor de rGO de 158.281nm, objetivo 100X. b) vista de la superficie de la película de rGO de espesor de 158.281nm utilizando un objetivo de 20X, presencia de cristales grises. Realizado en el KIT – Alemania.

La imagen 15a y b son iguales a las imágenes anteriores, solo se cambió a un mayor aumento (50X) y el color de la superficie cambia a gris debido a la difracción de la luz del microscopio.

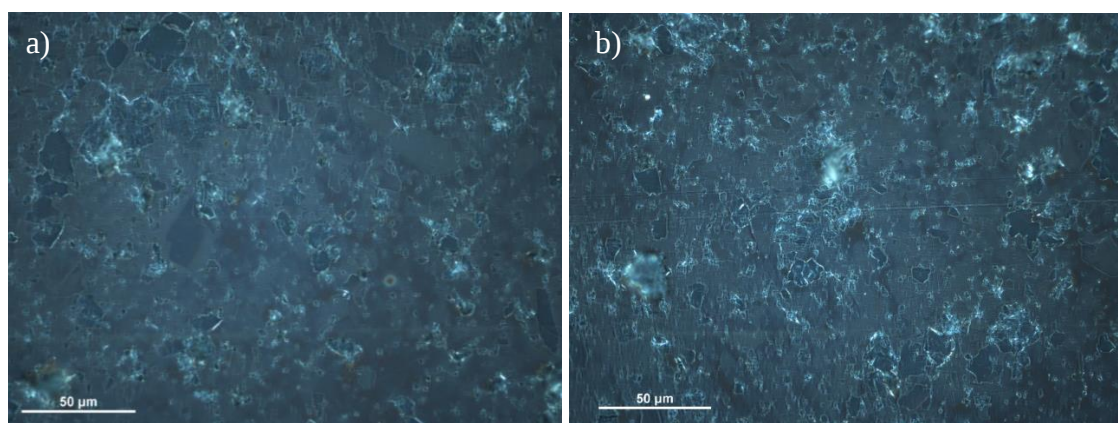


Imagen 15. a) y b) vista de la superficie de la película de rGO de espesor de 158.281nm utilizando un objetivo de 50X, se puede ver que el color es distinto a la imagen 13a y b a pesar de que se trata de la misma área caracterizada. Realizado en el KIT – Alemania.

Esto es una muestra de que las propiedades ópticas de las películas de PET/rGO al ser

utilizados como electrodos harán variar la eficacia lumínica en el LEC.

Después de fabricar y caracterizar las películas de PET/rGO, mostradas en la Tabla 5 y Tabla 6 respectivamente. Se fabricaron 6 electrodos de PET/rGO con características similares al número de muestra 4 (Tabla 6), debido a que en diferentes experimentos presentó mejores desempeños.

En la imagen 16, gráfica (a) la película presenta un espesor de 228.02nm como promedio debido a los picos formados durante la reducción del GO (Imagen 16b y c).

Tabla 6. Parámetros de espesor y resistencia cuadrada de las películas de PET/rGO después de ser reducidas.

Número de muestra	Volumen de GO (μl)	Velocidad angular (rad/s)	Tiempo (s)	Aceleración (rad/s ²)	Espesor de la película de rGO (nm)	Espesor de la película de rGO (m)	Resistencia (Ω)	Resistencia (Ω/□)	Resistividad (ρ) (Ω.m)
1	200	3000	30	1000	128.364	1.28364E-07	29.1628	132.1774747	3.74E-06
2	200	2900	30	1000	145.766	1.45766E-07	30.0051	135.9951152	4.37E-06
3	200	2600	30	1000	157.542	1.57542E-07	30.0731	136.3033184	4.74E-06
4	200	2500	30	1000	158.281	1.58281E-07	35.8161	162.3328916	5.67E-06
5	200	2000	30	1000	188.629	1.88629E-07	80.0186	362.6763026	1.51E-05
6	200	1500	30	1000	209.301	2.09301E-07	81.0016	367.1316518	1.70E-05
7	200	1000	30	1000	237.185	2.37185E-07	82.0157	371.7279587	1.95E-05
8	200	500	30	1000	262.037	2.62037E-07	82.9957	376.1697107	2.17E-05

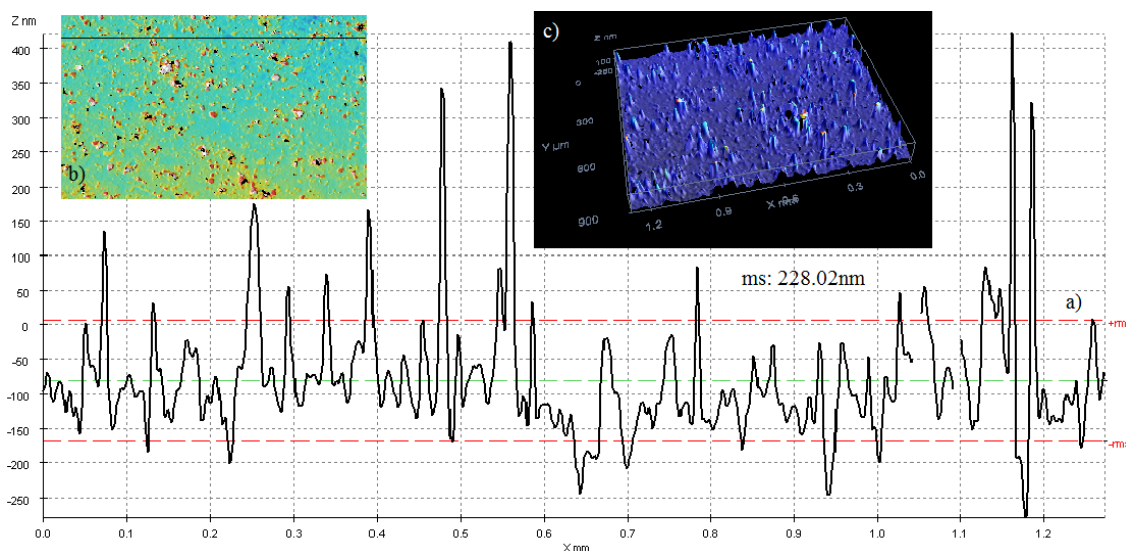
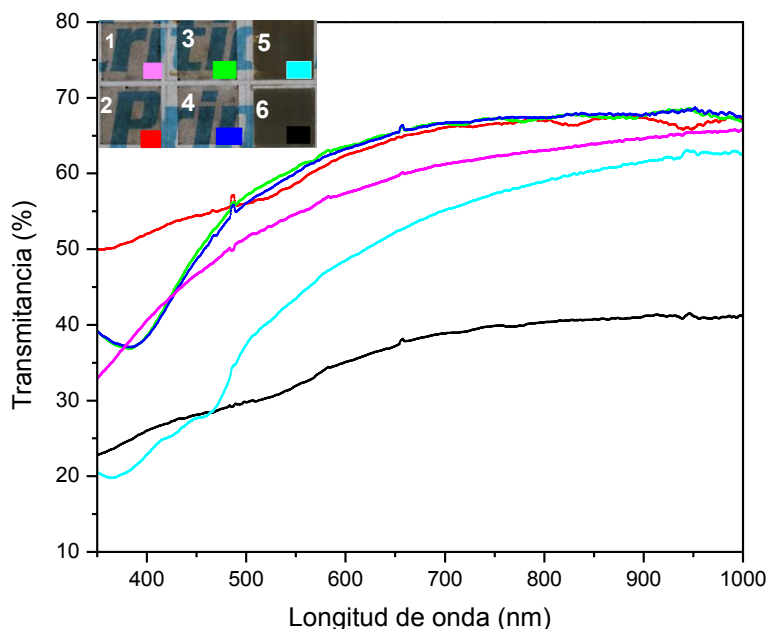


Imagen 16. Caracterización de las películas de PET/rGO utilizando microscopia de sensofar. a) Análisis superficial de la película de PET/rGO con picos de hasta ~400nm b) Topografía de la película de rGO sobre PET después de ser reducido con vapor de HI. c) Superficie de la película de PET/rGO en 3D. Realizado en el KIT – Alemania.

Las películas de grafeno que son preparadas utilizando el método de CVD y el mecanismo

peeling off, pueden llegar a tener una transmitancia del 93% y 97% [62] respectivamente, pero en esta investigación utilizando el método de Hummers & Offeman, se ha llegado a obtener películas de rGO con una transmitancia de $\approx 70\%$ (Gráfica 9), las cuales fueron fabricadas bajo las mismas condiciones [63].



Gráfica 9. Espectro de transmisión UV – visible de las películas de PET recubiertas con rGO. Realizado en el KIT – Alemania.

Para determinar el número de capas de grafeno, las muestras de rGO fueron caracterizadas utilizando microscopia SEM (Imagen 17) y con las gráficas de transmitancia (Gráfica 9) podremos determinar un número aproximado de capas de grafeno.

Las imágenes ópticas muestran que las películas de grafeno no son uniformes después de ser reducidos y la transmitancia de las películas disminuye al incrementarse el número de capas de grafeno.

La película de rGO presenta “*flakes*” de grafeno dispersos en toda la superficie del PET (a) esto va correlacionado al número de capas, haciendo un acercamiento al área que deseamos analizar (b y c) se puede observar la intercalación de las capas de grafeno, también se puede decir que los cristales grises vistos en la imagen 14 son capas intercaladas de grafeno que presentan arrugas. La transmitancia de la mono-capa de grafeno es de 97.22%, el cual es corroborado por los valores teóricos [64], con el incremento de una capa tras otra, la transmitancia decrece correspondientemente hasta 88.60% y el grafeno original con 5 capas tiene una menor transmitancia, para una transmitancia de $\sim 70\%$ de la película de rGO presentan “*flakes*” de grafeno con número

de capas >5, se encontraron “*flakes*” con dimensiones de 9.9 μm de longitud y un ancho de 5.9 μm (d).

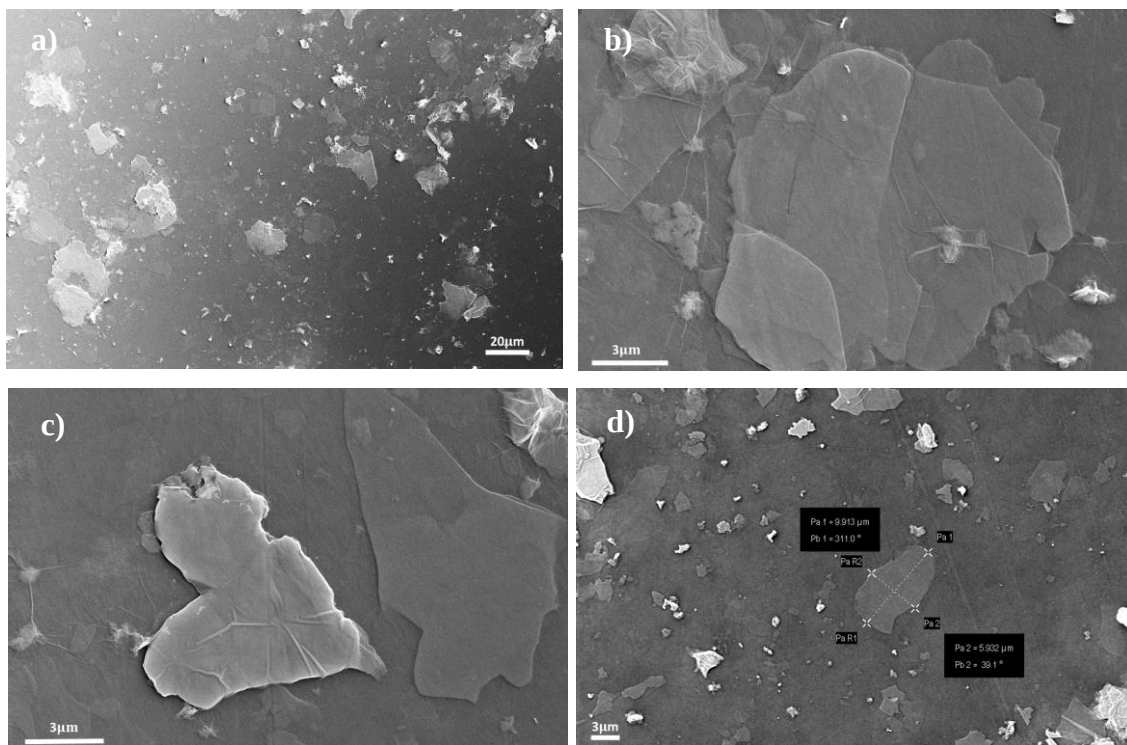
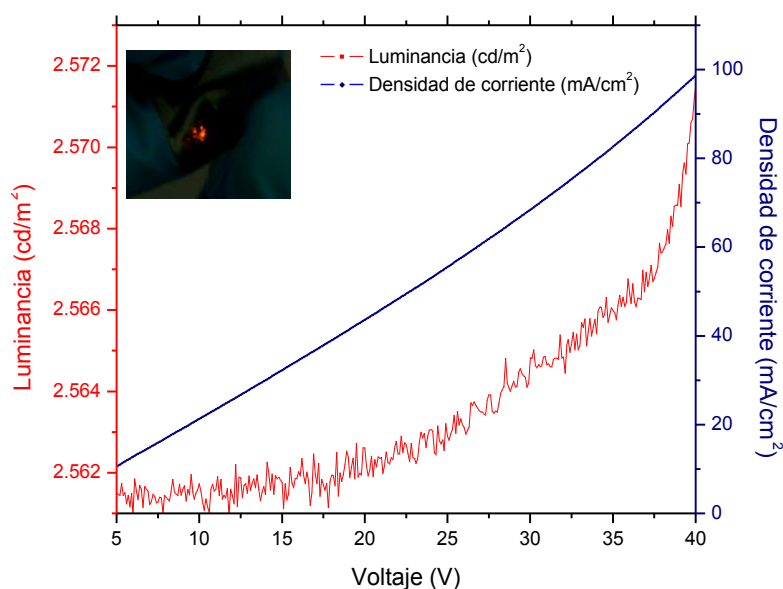


Imagen 17. Imagen SEM de las muestras de PET/rGO después de ser reducido el GO con vapor de HI. Realizado en el KIT – Alemania.

Considerando las propiedades optoelectrónicas de los materiales de carbón que contienen regiones unidas tanto sp^2 y sp^3 se rigen por los estados π en los dominios sp^2 . Los niveles de energía π y π^* localizadas en los dominios sp^2 residen entre los estados σ y σ^* de la matriz sp^3 , esto ha sido reportado en estudios acerca de la emisión de fotoluminiscencia del grafeno [65] [66] [67] [68], el carbono desordenado contienen ambas regiones sp^2 y sp^3 , y la fotoluminiscencia a partir de este material se presenta debido a la recombinación radiativa de pares electrón-hueco localizados en dominios sp^2 .

4.3. Se fabricaron LECs con los electrodos de PET/rGO (cátodo), estos tuvieron una configuración de ensamblado PET/rGO/[Ru(bpy) $_3$](BF $_4$) $_2$ + PCL/Ag. Las capas electroluminiscentes de [Ru (bpy) $_3$](BF $_4$) $_2$ + PCL fueron depositadas sobre los contra-electrodos de PET/rGO utilizando un equipo de spin coating, con una velocidad angular de 2000 rad/s por un tiempo de 20s. Los cristales de [Ru(bpy) $_3$](BF $_4$) $_2$ fueron diluidos en γ -buritolactona al igual que el polímero policaprolactona (PCL) con una concentración de 10g/l para cada solución, la proporción de combinación para formar el polímero electroquímico emisor de luz ([Ru(bpy) $_3$](BF $_4$) $_2$: PCL) fue de 2.5:2, los cuales fueron

mezclados utilizando un agitador a una velocidad rotacional de $\sim 300\text{rpm}$ por un tiempo de 24h, luego fueron depositados sobre los electrodos de PET/rGO mediante la técnica de drop casting logrando recubrir el electrodo con un volumen de $125\mu\text{l}$ de la solución final de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL}$ y el cual tuvo un espesor de $\sim 195.9\text{nm}$, este fue llevado a una plancha caliente por $25'$ a 85°C para evaporar el solvente. El agua también es utilizado como un solvente para el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ pero fue remplazado por otro debido a que éste puede interactuar con las capas de GO que no llegaron a ser reducidos y pueden llevar a que la estructura del rGO no funcione adecuadamente debido al incremento de los enlaces oxidrilos. El electrodo de Ag fue evaporado térmicamente usando un vacío de $\sim 3.15 \times 10^{-6}\text{mb}$, logrando obtener películas delgadas de Ag con un espesor de 90nm .



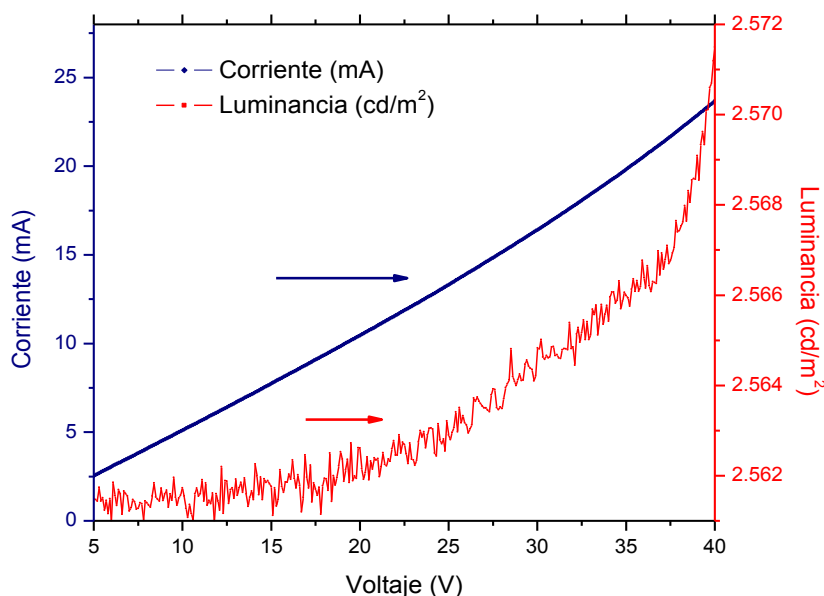
Gráfica 10. Curva de Luminancia y Densidad de corriente con respecto al Voltaje aplicado al LEC de PET/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL}/\text{Ag}$. Realizado en el KIT – Alemania.

En la gráfica 10 se puede apreciar la máxima luminancia que alcanza el dispositivo correspondiente al valor de 2.57cd/m^2 a una densidad de corriente de 98.8mA/cm^2 el cual se da aplicando un voltaje de polarización máximo de 40V .

Teniendo en cuenta la figura 16, al aplicar un voltaje de polarización al LEC las cargas migran hacia los electrodos teniendo las cargas positivas (cationes) en el cátodo, adquiriendo característica electroquímica de dopaje tipo p y las cargas negativas (aniones) migran hacia el ánodo, adquiriendo característica electroquímica tipo n. Por otra parte, la migración de cargas se da a un voltaje de 18.1V el cual indica que la inyección de cargas es balanceada dentro del polímero, con protones que se inyectan a través del ánodo y electrones que son inyectados en la banda de conducción a través del cátodo, esto sucede

cuando el band gap ($E_g \leq V$), el complejo orgánico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ presenta un bandgap de $\sim 2.30 - 3.95\text{eV}$ y un potencial electroquímico de oxidación de $+0.80\text{V}$ y de reducción -1.70V [69] [70] [71] [72] [72] [74] [75], comprobando que el E_g del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ es menor que el voltaje de encendido.

La corriente aplicada (gráfica 11) para que el dispositivo muestre un incremento en la luminancia es de 9.42mA a un voltaje de 18.1V , la tendencia del incremento de la corriente y densidad de corriente, mostrado en ambas gráficas, muestra que el grafeno reducido tiene una alta barrera de potencial debido a la presencia de los grupos funcionales mostrados en la gráfica 4, esto hace que la barrera para la inyección de electrones aumente y por lo tanto el voltaje también se incremente, haciendo que la luminancia incremente a 40V y alcance a una densidad de corriente de $98.8\text{mA}/\text{cm}^2$.



Gráfica 11. Curva de Corriente y Luminancia con respecto al Voltaje aplicado al LEC de PET/rGO/[Ru(bpy)3](BF4)2 + PCL/Ag. Realizado en el KIT – Alemania.

El análisis de la superficie de este dispositivo bajo el microscopio óptico muestra una superficie irregular debido a la presencia de los cristales de rGO con diámetros de partículas hasta $\sim 60\text{nm}$, los cuales están aglomerados sobre la superficie del PET (imagen 18a), para tener un mayor certeza de que la superficie del electrodo está cubierto con una capa delgada del polímero electroluminiscente se utilizó microscopia de fluorescencia (imagen 18b), este electrodo muestra la fotoluminiscencia del polímero sobre el rGO.

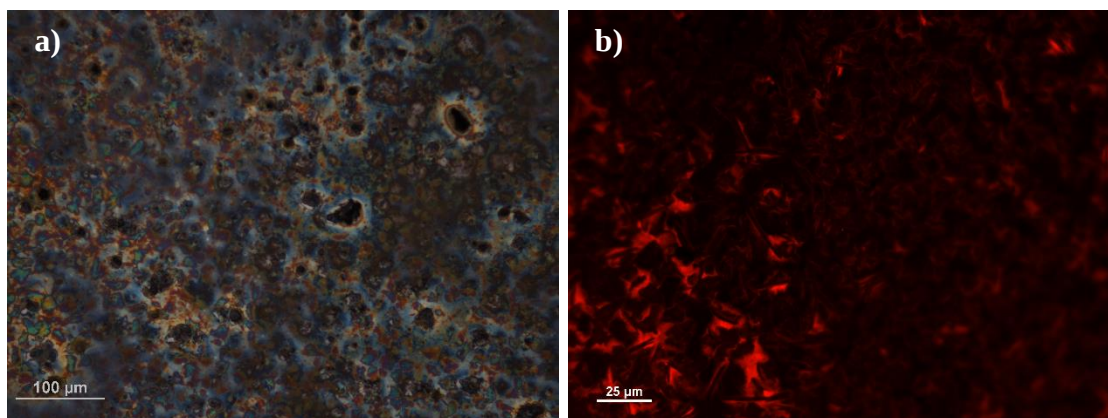


Imagen 18. a) Microscopia óptica a 20X del electrodo de PET/rGO recubierto con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2+\text{PCL}$. b) Microscopia de fluorescencia a 50X del electrodo de PET/rGO recubierto con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2+\text{PCL}$. Realizado en el KIT – Alemania.

La morfología de la superficie del polímero electroluminiscente depositado también se ve afectado por la temperatura a la cual fue evaporado el solvente, mucho tiempo de secado de la película de PET/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2+\text{PCL}$ hace que el polímero rompa enlaces produciendo la formación de superficies aisladas (escamas) [76], esto se puede apreciar mediante microscopia SEM (imagen 19) en el cual se puede ver la formación de áreas aisladas (a) y separadas por una distancia $>1\mu\text{m}$ (b).

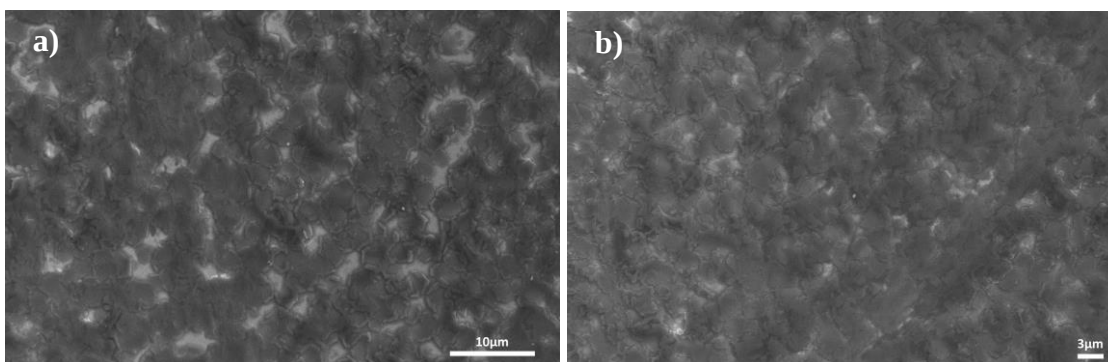
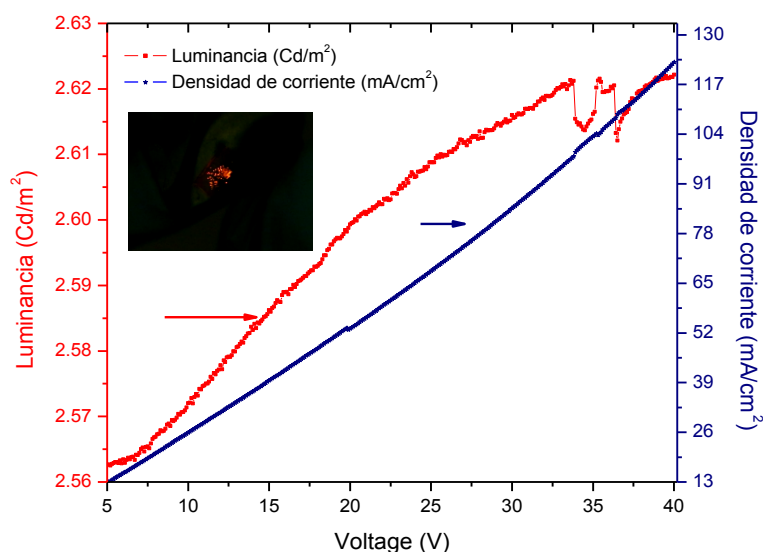


Imagen 19. a) Microscopia SEM de la película de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2+\text{PCL}$ sobre el electrodo de PET/rGO. b) Separación de las escamas de la película delgada de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2+\text{PCL}$ debido a la temperatura de secado. Realizado en el KIT – Alemania.

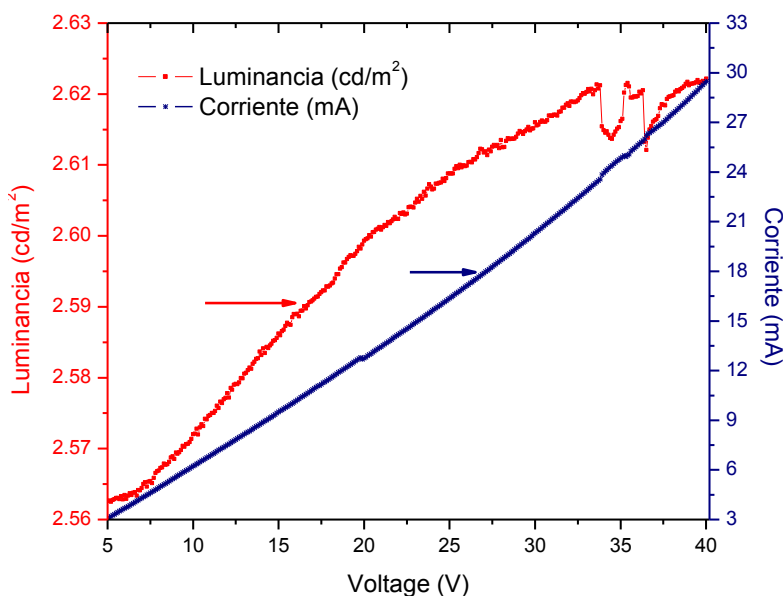
Se hizo variar el espesor de la película del polímero depositando un volumen de $62.5\mu\text{l}$ llevando a un tiempo de secado por 10' a 85°C , con este cambio el dispositivo mostró un comportamiento diferente comparado con la gráfica 10 y 11. El voltaje de encendido (gráfica 12) se da a los 6.9V y a una densidad de corriente mayor a los $10\text{mA}/\text{cm}^2$; el comportamiento iónico de la capa activa probablemente sea debido a la disminución del espesor de la película delgada del polímero a 102.3nm, cuando el voltaje llega a 33V hay un ligero decrecimiento en la luminancia debido a la recombinación de cargas logrando

una ligera compensación de estas a una corriente de 26.32mA con un voltaje de 36.60V (gráfica 13).



Gráfica 12. Curva de Luminancia y Densidad de corriente con respecto al Voltaje aplicado al LEC de PET/rGO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PCL/Ag. Realizado en el KIT – Alemania.

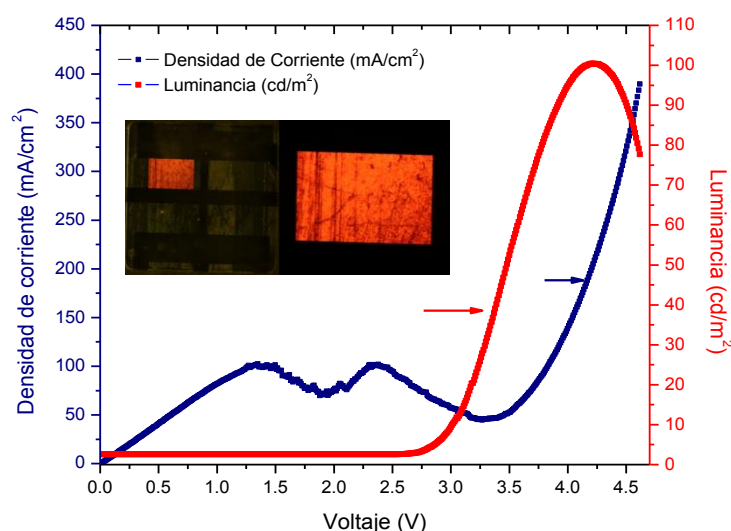
Dentro del rango de voltaje de 5 – 6.9V los iones son distribuidos hacia las interfaces de los electrodos para detectar el campo eléctrico de la masa del material activo, esto se da a un voltaje <5V para el cual la densidad de corriente es $\approx 20 \text{ mA/cm}^2$.



Gráfica 13. Curva de Corriente y Luminancia con respecto al Voltaje aplicado al LEC de PET/rGO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PCL/Ag. Realizado en el KIT – Alemania.

Para saber cuánta luminancia pueden alcanzar los LECs fabricados solo con el polímero electroluminiscente se ensamblaron LECs cuya configuración fue

vidrio/ITO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA/Ag, aquí se reemplazó el polímero PCL por PVA el cual se diluyó en agua a una concentración de 10g/l y los cristales de [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ también fueron diluidos en agua a una concentración de 10g/l, después fueron mezclados en un agitador por 24h. El parámetro que se varió en el procedimiento de fabricación fue el espesor de la película de [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA depositada sobre el vidrio/ITO, el cual fue de 58nm y de 125.8nm manteniendo la temperatura de secado de las película delgadas a 95°C por 25'. El cátodo de Ag fue depositado mediante evaporación térmica a un vacío de $\sim 3.15 \times 10^{-6}$ mb logrando obtener una película delgada de Ag de 90nm. Con esta performance de LECs se obtuvo una luminancia de 100.35 a 172.78 cd/m². En la gráfica 14 se muestra la curva característica para el LEC con espesor de la capa electro activa de 58nm, el dispositivo muestra una emisión de luz a partir de un voltaje de polarización de 2.6V y una corriente de 2.72mA, el comportamiento del movimiento de los iones (gráfica 15) antes del voltaje de encendido se puede apreciar en la gráfica de corriente y densidad de corriente mostrando un reordenamiento de cargas a una densidad de corriente de 100.11 - 99 mA/cm² y a un voltaje de 1.49V – 2.38V respectivamente.

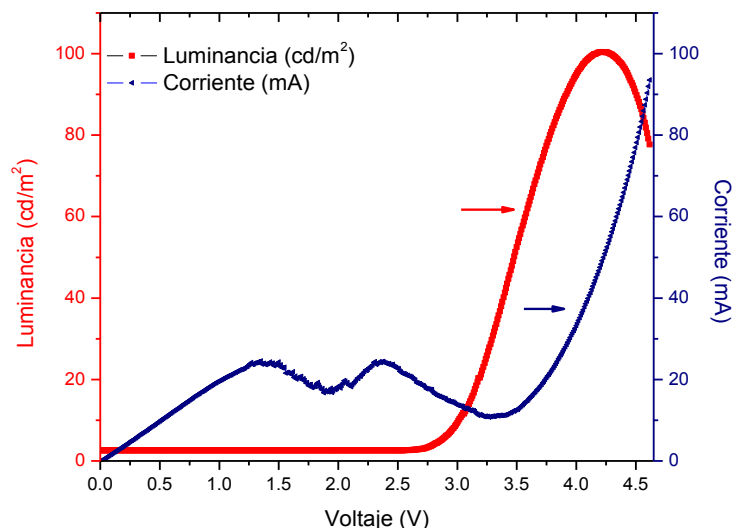


Gráfica 14. Curva de Densidad de corriente vs Luminancia (cd/m²) con respecto al Voltaje (V) del LEC de [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA. Realizado en el KIT – Alemania.

Como el área específica o grosor de la película delgada es menor por lo tanto la polarización de los iones requiere de un bajo potencial. La luminancia incrementa en relación directa al incremento de electrones inyectados a partir de 3.35mA, llegando a recombinarse con los portadores de carga positiva ([Ru(bpy)₃]⁺) a 45.4mA logrando una máxima luminancia de 100.35cd/m² a un voltaje de 4.25V, luego de los 45.4mA el dispositivo empieza a recalentarse debido a la acumulación de los electrones, ya que la

recombinación de cargas positivas y negativas llegó a su final.

Esto también está definido por la formación de cristales con diámetro menor a $1\mu\text{m}$ los cuales fueron observados antes de poner el dispositivo a trabajar utilizando microscopia de fluorescencia (imagen 20), estos tienen forma amorfa (a) con tamaños menores a los $10\mu\text{m}$ (b).



Gráfica 15. Curva de Luminancia (cd/m^2) vs. Corriente (mA) con respecto al Voltaje (V) del LEC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$. Realizado en el KIT – Alemania.

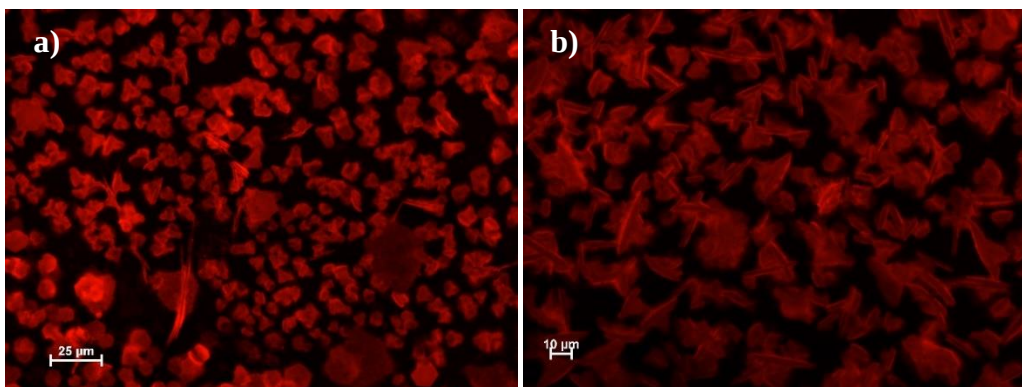
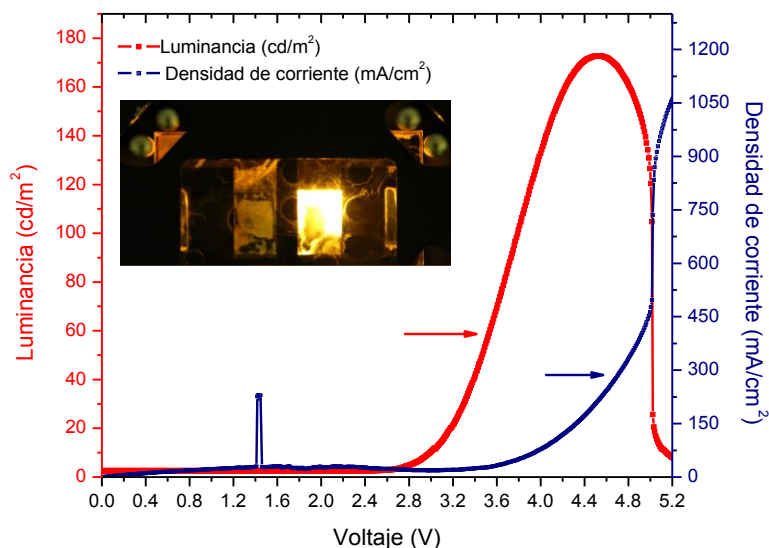


Imagen 20. a) Microscopia de fluorescencia de la película delgada de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ sobre el electrodo de vidrio/ITO a 50X. b) Microscopia de fluorescencia con un objetivo de 100X aplicado sobre la película delgada de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA}$ sobre el electrodo de vidrio/ITO. Realizado en el KIT – Alemania.

El LEC cuyo espesor de película delgada del polímero electroluminiscente fue de 125.8nm , muestra un pico a una densidad de corriente de 220.26mA/cm^2 (gráfica 16) algunos iones portadores de cargas se ven afectados por el campo eléctrico debido a que el material presenta reacciones de oxidación y reducción explicados en párrafos anteriores el voltaje al que se aprecia este pico es $+1.47\text{V}$ y el potencial de reducción del catión de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ es de $+0.80\text{V}$, el voltaje y corriente (gráfica 17) de encendido para este

dispositivo fue de 2.66V y 5.31mA, alcanzando una máxima luminancia de 172.78cd/m² a una de corriente de 119.16mA y a un voltaje de 5.01V .

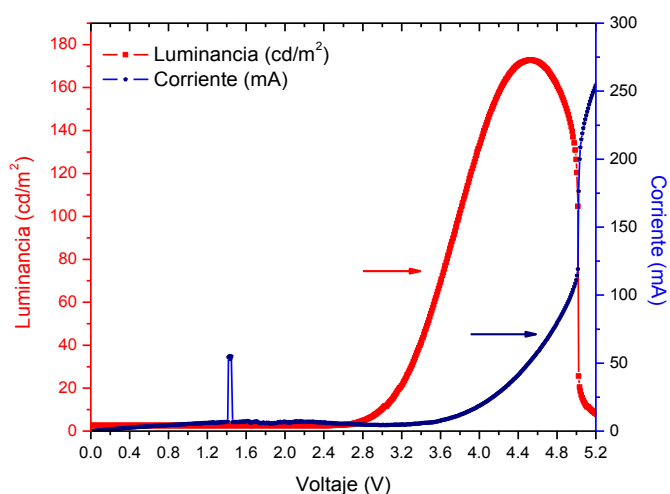
Cuando el dispositivo llega a este máximo pico de luminancia, la recombinación de cargas concluye y la luminancia decrece incrementándose la temperatura en el dispositivo debido a la acumulación de cargas negativas.



Grafica 16. Curva de Densidad de corriente vs Luminancia (cd/m²) con respecto al Voltaje (V) del LEC de [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA con un espesor de 125.8nm. Realizado en el KIT – Alemania.

Cuando el espesor de la película es muy alto la movilidad de los iones disminuye debido a que hay una mayor área superficial por lo tanto el potencial electroquímico es mayor incrementando el consumo de la corriente.

El potencial de polarización es bajo, pero el consumo de la corriente (gráfica 17) es mayor al LEC de espesor de 58nm.



Grafica 17. Curva de Luminancia (cd/m²) vs. Corriente (mA) con respecto al Voltaje (V) del LEC de [Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA con un espesor de 125.8nm. Realizado en el KIT – Alemania.

Habiendo trabajado con electrodos de PET/rGO como cátodo y vidrio/ITO como ánodo, obteniendo buenos resultados con los electrodos de vidrio/ITO debido a que este muestra una película uniforme de ITO que está en contacto directo con el polímero electroluminiscente, se procedió a fabricar LECs cuya estructura del electrodo llevará una capa delgada de rGO reemplazando el PET por un sustrato de vidrio/ITO, para ello se depositó una película delgada de GO utilizando la técnica de spin coating, los parámetros utilizados para esta técnica son similares a los electrodos de PET/rGO mostrados en la tabla 6 – número de muestra 4, luego del recubrimiento los electrodos fueron llevados a vapor de HI para obtener el rGO sobre el ITO (imagen 21), estos electrodos fueron analizados utilizando microscopia óptica, en la imagen 21a se aprecia un recubrimiento uniforme del sustrato de ITO con GO, los flakes de GO muestran diferentes números de capas intercaladas con tamaños de hasta 10µm (b) sobre la superficie conductora del ITO.

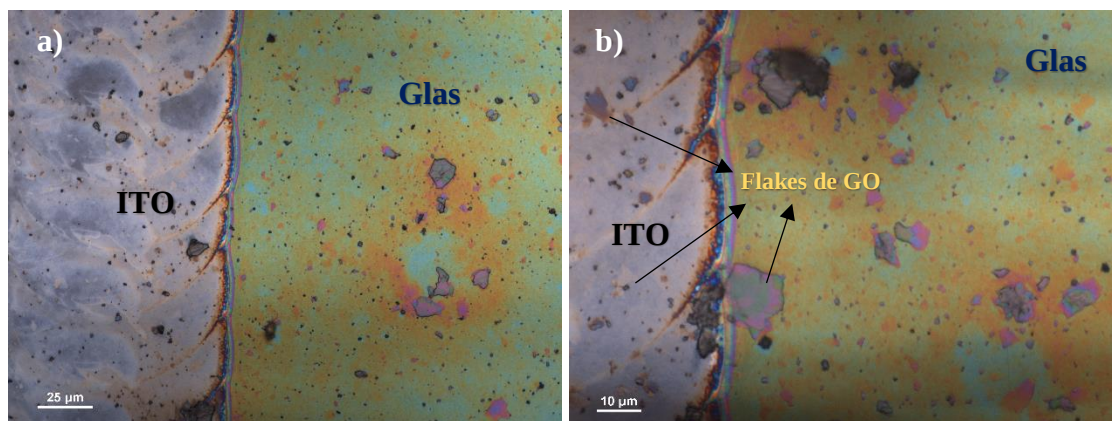


Imagen 21. a) Microscopia óptica de las películas de GO sobre el electrodo de vidrio/ITO utilizando un aumento 50X. b) Microscopia óptica de las películas de GO sobre el electrodo de vidrio/ITO utilizando un aumento 100X. Realizado en el KIT – Alemania.

Luego de someter el electrodo de vidrio/ITO/GO a vapor de HI se obtiene una película delgada de rGO con un espesor de 161.3nm, eliminando los restos de HI con agua desionizada, después de secar los electrodos (vidrio/ITO/rGO) en una plancha caliente por 25' a 95°C, se obtiene una película de rGO (imagen 22) recubriendo todo el área del ITO (imagen 22a).

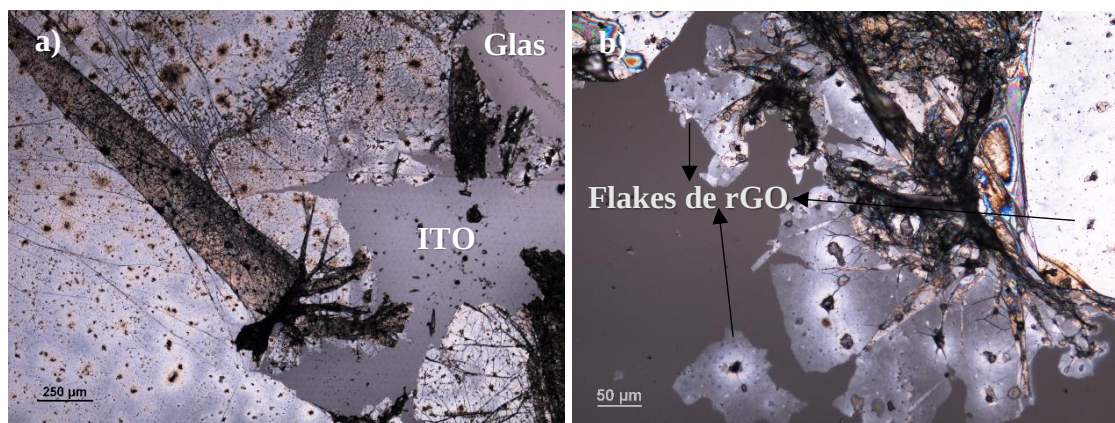


Imagen 22. a) Microscopía óptica de las películas de rGO sobre el electrodo de vidrio/ITO utilizando un aumento 5X. b) Microscopía óptica de las películas de rGO sobre el electrodo de vidrio/ITO utilizando un aumento 20X. Realizado en el KIT – Alemania.

En la imagen 22a y 22b se aprecia arrugas producto del desprendimiento o aglomeración de la película de rGO después del lavado y secado, esto hace que las características ópticas del electrodo cambie, como las películas de rGO presentan una transmitancia de 60-70% para una longitud de onda de 600nm (gráfica 9), el cual es el color aproximado de la emisión de luz del polímero electroluminiscente.

Se recubrió los electrodos de vidrio/ITO/rGO con el polímero electroluminiscente, el polímero utilizado fue el PVA y se diluyó en agua al igual que los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ estos procedimientos fueron explicados párrafos atrás. Para el depósito de la película delgada del polímero electroluminiscente se utilizó la técnica de drop casting utilizando un volumen de 150μl de la solución electroluminiscente, luego se utilizó una plancha caliente para evaporar el solvente (agua) a 100°C por 8'. El espesor de la capa delgada del polímero depositado sobre el electrodo de vidrio/ITO/rGO fue de 215nm.

Aún se encuentran presentes los cristales de rGO producidos durante la reducción con HI, esto se puede apreciar en la imagen 23a el cual presenta puntos oscuros, sobre los cuales está depositado la película delgada emisora de luz, la distribución de la película delgada muestra una superficie no muy homogénea debido a la presencia de áreas azules las cuales son características del vidrio/ITO/rGO (imagen 23b), estas áreas pueden alcanzar una dimensión de $\approx 20\mu\text{m}$, estas pueden causar corto circuito al interactuar con el electrodo de plata, ya que, al no encontrar el material electroactivo esté (electrodo de Ag) entrará en contacto con el rGO, produciendo que el dispositivo incremente de temperatura en algunas áreas.

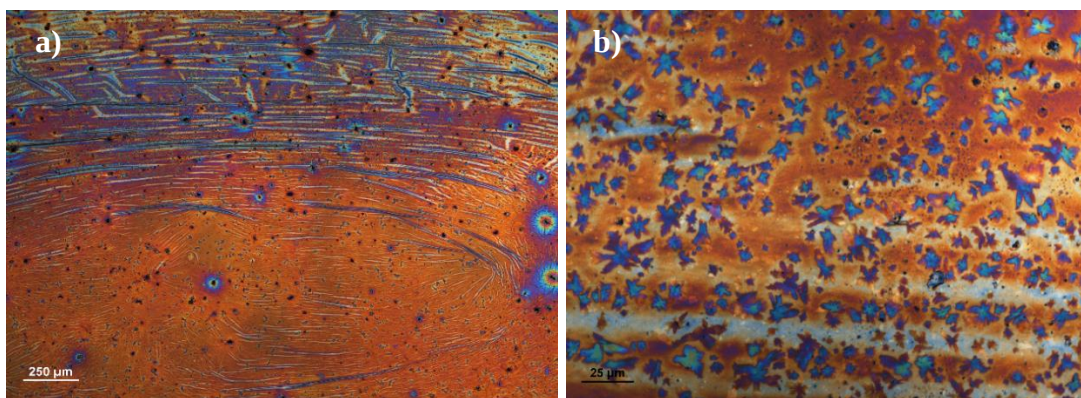
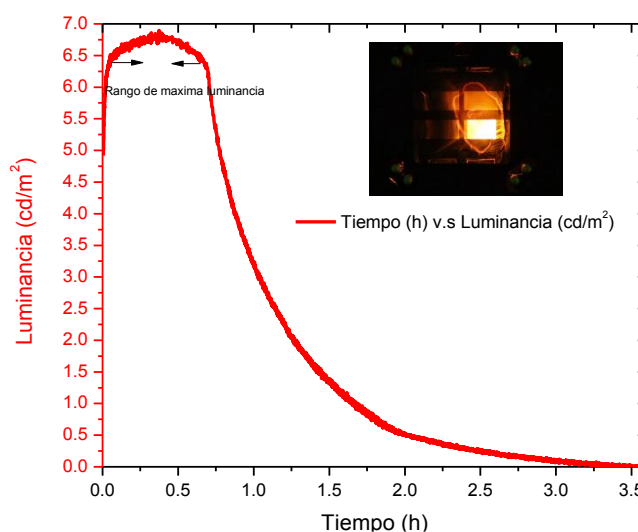


Imagen 23. A) Microscopia óptica de las películas delgadas del polímero electroluminiscente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ sobre el electrodo vidrio/ITO/rGO utilizando un aumento 5X. b) Microscopia óptica de las películas del polímero electroluminiscente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ sobre el electrodo vidrio/ITO/rGO utilizando un aumento 20X. Realizado en el KIT – Alemania.

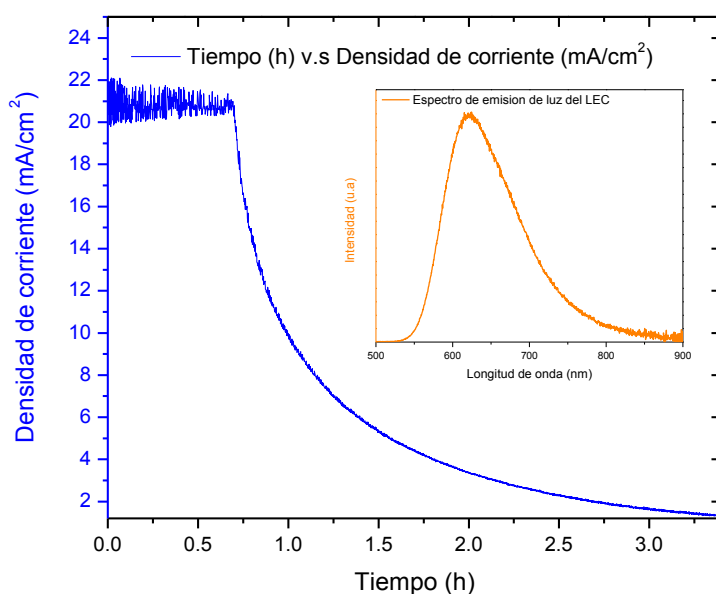
Se evaluó el LEC cuya configuración de ensamblado fue de vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA / Ag, el electrodo de plata fue evaporado térmicamente utilizando un vacío de 4.5×10^{-6} mb logrando depositar una película delga de Ag con un espesor de $\approx 90\text{nm}$.

La caracterización de esta celda electroquímica está enfocado al tiempo de vida y a la máxima luminancia que alcanza este dispositivo, el voltaje y la corriente de encendido del dispositivo fue extrapolado de los datos matemáticos con los cuales se determinó el “life time” del dispositivo, el análisis de la data muestra la emisión de una máxima luminancia de 6.89cd/m^2 a un voltaje de 13.48V y a una corriente de 10.19mA (gráfica 18), el tiempo que de máxima luminancia se da de 0.066h hasta 0.68h alcanzando el máximo pico a las 0.35h después de encender el dispositivo.



Gráfica 18. Tiempo de vida promedio del LEC de vidrio/ITO/rGO/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ + PVA/Ag v.s Luminancia (cd/m^2). Realizado en el KIT – Alemania.

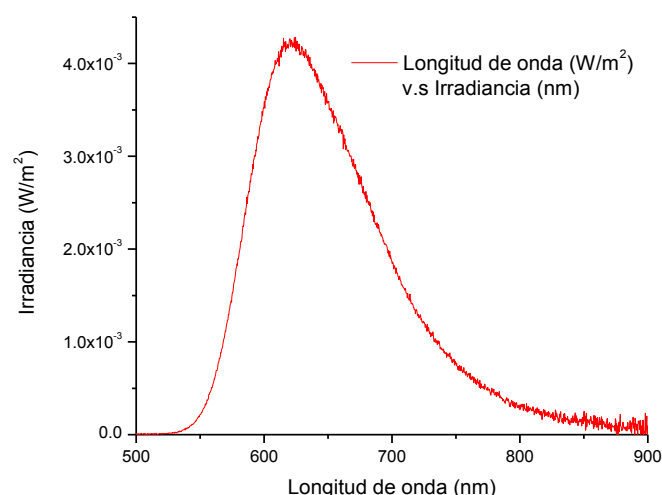
Luego de un tiempo de 0.68h de encendido la luminancia decrece debido a la recombinación de cargas, los flakes de grafeno controlan la movilidad de los iones portadores de carga positiva debido a sus enlaces π^* haciendo que la recombinación de cargas se mantenga constante por un tiempo máximo de 0.68h (gráfica 19). La luminancia se mantiene casi constante mientras la densidad de corriente alcanza un promedio de 20.18mA/cm^2 , presentando una disminución de portadores de carga en el material electroactivo.



Grafica 19. Tiempo de vida (h) promedio del LEC vidrio/ITO/rGO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA/Ag v.s Densidad de corriente (mA/cm²). Realizado en el KIT – Alemania.

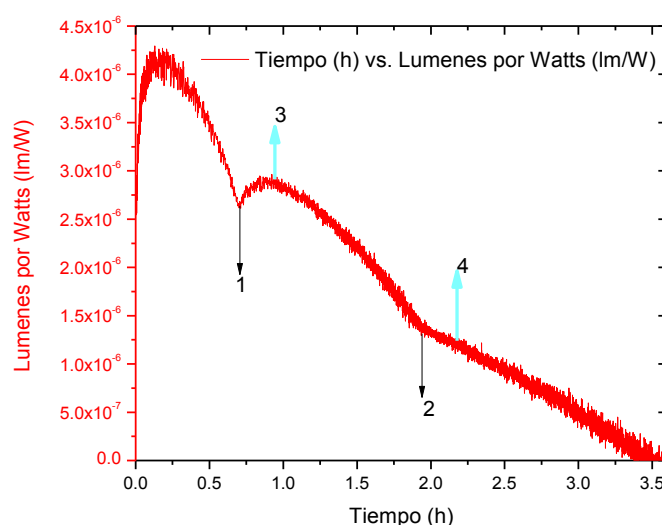
Las celdas electroquímicas en las cuales se utiliza rGO presentan una capa adicional, capa transportadora de protones, debido a su resistividad $1.00 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ a 20°C , se han encontrado reportes en el cual las celdas electroquímicas fabricadas utilizando electrodos de grafeno presentan una luminancia de 1200cd/m^2 a una densidad de corriente de $\approx 1000\text{A/m}^2$, teniendo como electrodo anódico una película de rGO con una resistencia cuadrada de $\approx 5\text{k}\Omega/\square$, el voltaje de encendido de este dispositivo es de $\approx 5\text{V}$, este voltaje es bajo pero la densidad de corriente aplicada al dispositivo es alta $\approx 20\text{A/m}^2$ para obtener una luminancia de $\approx 30\text{cd/m}^2$. [77] [78]

La emisión de luz en el dispositivo es de color rojo ($\approx 621.18\text{nm}$) a una irradiancia máxima de $4.23 \times 10^{-3}\text{W/m}^2$ (gráfica 20) a un ángulo de 0° .



Grafica 20. Espectro de Irradiancia del LEC de vidrio/ITO/rGO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA/Ag. Realizado en el KIT – Alemania.

El flujo luminoso emitido por la celda electroquímica, el cual expresa la potencia percibida de la luz, es de $4.27 \times 10^{-6} \text{ lm/W}$, luego decrece hasta un tiempo de 0.71h, mostrando un incremento ligero de la irradiancia a $2.89 \times 10^{-6} \text{ lm/W}$ en un tiempo de 0.86h (gráfica 21).

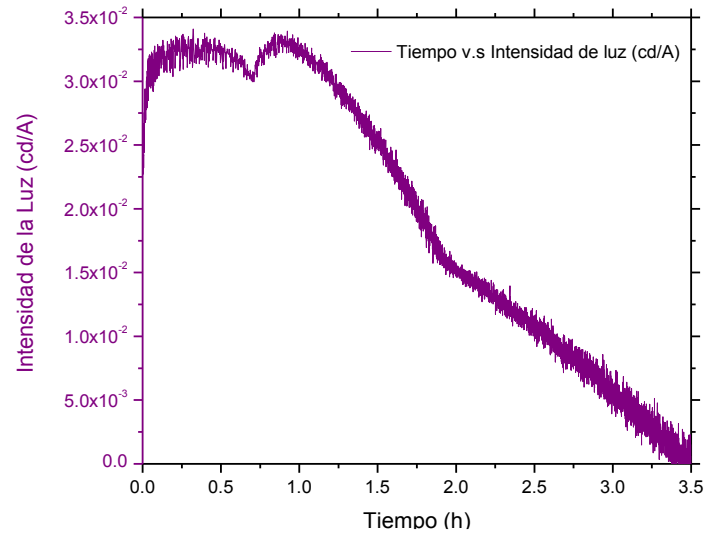


Grafica 21. Espectro del Flujo Lumínico del LEC v.s el Tiempo de encendido del de vidrio/ITO/rGO/[Ru(bpy)₃](BF₄)₂ + PVA/Ag. Realizado en el KIT – Alemania.

Pese haber un decrecimiento en la densidad de corriente mostrado en la gráfica 19 el flujo luminoso tiene otro comportamiento esto se puede ver en el pico de decaimiento 1 donde la densidad de corriente es de 20.76 mA/cm^2 y en el pico 2 a una densidad de corriente de 1.93 mA/cm^2 (gráfica 21), pero luego se aprecia ligeros incrementos en los puntos 3 (14.6 mA/cm^2) y 4 (2.75 mA/cm^2), en estos dos últimos puntos se aprecia que la carga protónica incrementa para contrarrestar el aumento aniónico, conforme la luminancia va

decreciendo.

La intensidad de la luz medida en cd/A alcanzada a una máxima luminancia es de 3.35×10^{-2} cd/A (gráfica 22), decreciendo a 0.69h para luego volver a incrementar en un tiempo de 0.9h.



Grafica 22. Espectro del Tiempo (h) v.s la Intensidad de Luz (cd/A). Realizado en el KIT – Alemania.

Estos resultados expresan la eficiencia cuántica y la eficiencia de conversión de la potencia, los cuales son de 3.35×10^{-2} cd/A y 4.27×10^{-6} lm/W respectivamente, donde el voltaje (V) es mayor al band gap (E_g) de las capas conformadas por el LEC.

CAPITULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se puede extrapolar de los resultados que los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, el polímero y los electrodos cumplen un papel muy importante en el buen funcionamiento de las celdas electroquímicas. Los cristales de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ obtenidos a partir de la síntesis del complejo de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 2,2'-bipiridina mostraron características similares a los materiales orgánicos reportados en otros artículos, esto se puede ver en la curva de difracción de rayos X, el tamaño de grano del cristal ayuda a que se obtenga una mayor área electroluminiscente, en esta investigación no se llegó a evaluar que tanto influye el tamaño de grano en la electroluminiscencia, la molécula orgánica enlazada al átomo de rutenio mostró valores característicos a los enlaces carbono – carbono y carbono – nitrógeno, este catión muestra un comportamiento susceptible a perder sus propiedades electrónicas estables debido a que se degrada, ello se pudo apreciar en los 3 meses de trabajo durante el ensamblaje de los LECs, es por eso que en otros materiales conteniendo este catión se recomienda trabajar en una atmosfera sin oxígeno, la absorción de la luz UV hace que se produzca una foto excitación haciendo que el material realice un proceso foto electroquímico, el cual también puede ser llevado a cabo al aplicarle un voltaje (excitación eléctrica), este material puede ser soportado por polímeros que se degradan, el solvente con el que se trabaja también influye en la preparación del polímero ya que este tiene que evaporarse una vez formada la película delgada sobre el electrodo, y en algunos casos el polímero se reseca y se rompe obteniendo áreas que dificultan la movilidad iónica e incrementan la probabilidad de un corto circuito en el dispositivo, esto también está relacionado a la concentración de la solución de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ obteniendo a veces mejores resultados a una concentración $\geq 20\text{g/l}$. El GO muestra una buena solubilidad en el agua, esto hace que el proceso de secado después de recubrir las películas de PET sea más laborioso, la reducción del GO con el vapor de HI muestra la obtención de un grafeno con menos grupos funcionales y menos defectos, pero debido al contenido de grupos funcionales residuales después de la reducción demostrados por la microscopia Raman y FTIR hacen que el dispositivo electroluminiscente no genere buena luminancia y demande de una densidad de corriente muy alta, haciendo que este electrodo tenga una alta función de trabajo, los cuales pueden ser reducidos si disminuimos la concentración en solución del GO a la que se trabajó y aumentando el tiempo de exfoliación ayudado por un baño ultrasónico. Los dispositivos LECs de $\text{PET/rGO}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL/Ag}$ hubieran mostrado una mejor luminancia si se

hubiera contando con un equipo que genere una densidad de corriente mayor, el no buen funcionamiento de este dispositivo también se dio debido a que no se contaba con un molde para fabricar los electrodos de PET/rGO, ya que la parte conductora debía de tener la misma configuración del electrodo mostrado en la figura 25a, al hacer estas modificaciones sobre la película de rGO esté sufría cambios morfológicos, los cuales se verían reflejados una vez puesto en el LIV Botest, en muchos casos se produjo corto circuito en los dispositivos debido a que la película electroluminiscente no cubría los cristales grises entrando en contacto directo con el electrodo de Ag o en algunos casos el solvente de los cristales afectaba directamente la película delgada de rGO esto ocasionaba que no haya un flujo de carga homogénea en la película, pero esto cambio cuando se remplazó de solvente a los cristales por γ -buritolactona, el rGO mostro una buena conductividad y resistividad, esto fue más allá de nuestras expectativas. El buen funcionamiento del polímero electroluminiscente se ve involucrado por la función de trabajo de los electrodos, esto se pudo apreciar en el dispositivo vidrio / ITO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA} / \text{Ag}$, en el cual se tuvo un mejor proceso electroluminiscente debido a la influencia del espesor de la película delgada observando que este es un parámetro principal en el aumento de la corriente, voltaje, luminancia y tiempo de vida, esto también se debe a la baja resistencia cuadrada del electrodo vidrio/ITO $\approx 8\text{-}12\Omega/\square$ siendo el adecuado para el buen funcionamiento de estos dispositivos electrónicos. Se probó la interacción de ambos materiales en la celda vidrio / ITO / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PVA} / \text{Ag}$, obteniendo mejores resultados que en el dispositivo PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL} / \text{Ag}$ esto debido a que la inyección de carga mejora gracias al material de indio estaño (ITO) haciendo que los flakes de grafeno dispersos en la superficie transporten las cargas positivas de una manera eficiente debido a sus enlaces conjugados haciendo que el tiempo de vida en el dispositivo se incremente, pero a la vez se ve afectado por los defectos presentes en la película de rGO, aumentando el band gap en el dispositivo y haciendo que las cargas necesiten un elevado potencial para producir el efecto de la electroluminiscencia, el band gap del GO es de $\approx 5.6\text{eV}$, esto se suma al band gap del polímero electroluminiscente haciendo más complicado el proceso y no obteniendo una adecuada distribución de cargas. La transmitancia del electrodo de vidrio/ITO/rGO fue otro factor importante, solo se llegó a medir la transmitancia de las películas de PET/rGO llegando a trabajar con el proceso que daba como resultado una transmitancia de $\approx 70\%$, esto influyó bastante en el paso de la luz.

CAPITULO VI: CONCLUSIONES

El dispositivo desarrollado en la presente tesis muestra un buen funcionamiento, lo cual demuestra que los materiales utilizados para el ensamblaje y funcionamiento de las celdas electroquímicas, cumplieron con las características deseadas, esto se ha demostrado mediante las diferentes caracterizaciones llevadas a cabo en cada material, antes y después de su síntesis. Esto permitió dar respuestas a los objetivos planteados al inicio, obteniendo:

- Un producto cristalino de rutenio bipyridina tetrafluoroborato (sal orgánica), el cual contiene los iones de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ y $(\text{BF}_4)^{-1}$, responsables de la electroluminiscencia en el LEC.

- Un producto de GO el cual muestra la reestructuración de los enlaces simples de carbono – carbono en los flakes de grafeno una vez reducido, obteniéndose el rGO con vapor de HI. El PET es un sustrato que funciona como un buen soporte para los flakes de rGO, el cual se puede funcionalizar para mejorar las características ópticas y conductivas del PET.

- Los LECs de PET / rGO / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2 + \text{PCL} / \text{Ag}$ mostraron una luminancia baja esto se vio influenciado por las características físicas y químicas del electrodo de PET/rGO, la concentración del GO en solución debió ser menor a 20g/l para de esta manera mejorar las características optoelectrónicas del electrodo. Esta baja función de trabajo del electrodo se deduce a partir de su reemplazo por el electrodo de Glas/ITO el cual demostró que la película delgada del polímero electroluminiscente tiene un funcionamiento estándar, aumentando la luminancia del primer dispositivo al agregarle una película delgada de rGO sobre el electrodo de Glas/ITO, mostrando un buen tiempo de emisión de luz debido a las propiedades electrónicas del GN.

Los LECs producidos muestran un gran potencial de aprovechamiento desde la producción de luz hasta los materiales que los componen, estos pueden ser aprovechados por el mercado nacional, abriendo puertas a la industrialización en la fabricación de películas delgadas conductoras a partir del GN y PET, los cuales pueden ser reciclados disminuyendo los impactos ambientales causados por estos; demostrando que algunos materiales utilizados en el funcionamiento de este dispositivo electrónico electroluminiscente pueden ser COMPOSTABLES.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. N. Thejokalyani, S.J.Dhoble. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 448–467.
2. Sebastian B. Meier, Daniel Tordera, Antonio Pertegas, Cristina Roldán-Carmona, Enrique Ortú and Henk J. Bolink. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*. Volume 17, Number 5. June 2014, 217-223.
3. S. VijayaVenkataRaman, S. Iniyan, Ranko Goic. A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 878– 897.
4. Fu-Kwun Wang, Yi-Chen Lu. Useful lifetime analysis for high-power white LEDs. *Microelectronics Reliability* (2014) 1–9.
5. Adrian Kitai. *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes the role of the PN junction*. John Wiley & Sons. United Kingdom.2011.
6. Pen-Cheng Wang, Li-Hung Liu, Desalegn Alemu Mengistie, Kuan-Hsun Li, Bor-Jiunn Wend, Tzong-Shi Liu, Chih-Wei Chu. Transparent electrodes based on conducting polymers for display applications. *Displays* 34 (2013) 301–314.
7. Ben G. Streetman and Sanjay Kumar B. *Solid State Electronic Devices*. PHI Learning Privated Limited. EE.UU. 2006.
8. Qibing Pei, Yang Yang. Solid-state polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals* 80 (1996) 131-136.
9. Ludvig Edman. Bringing light to solid-state electrolytes: The polymer light-emitting electrochemical cell. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3878–3885.
10. Woodhead Publishing, *Organic light- emitting diodes (OLEDs) Materials, devices and applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Number 36. 2013. Pag. 192-226.
11. Adam Pron, Patrice Rannou. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress Polymer Sciencice* 27 (2002) 135-190.
12. J. P. Yang, Y. D. Jin, P. L. Heremans, R. Hoefnagels, P. Dieltiens, F. Blockhuys, H.J. Geise, M. Van der Auweraer, G. Borghs. White light emission from a single layer

- organic light emitting diode fabricated by spincoating. *Chemical Physics Letters* 325 (2000) 251–256.
13. V. Jousseume, T. Maindron, Y. Wang, J. P. Dodelet, J. Lu, A. R. Hlil, A. S. Hay, M.D' Iorio. Blue double layer devices obtained by spin-coating. *Thin Solid Films* 416 (2002) 201–207.
 14. Yu-Sheng Tsai, Shun-Hsi Wang, Shen-Yaur Chen, Shin-Yuan Su, Fuh-Shyang Juang. Efficiency improvement of flexible fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes by inserting a spin-coating buffer layer. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5338–5342.
 15. Nigel A. H. Male, Oleg V. Salata, Victor Christou. Enhanced electroluminescent efficiency from spin-coated europium (III) organic light-emitting device. *Synthetic Metals* 126 (2002) 7-10.
 16. Joon-Ho Shin, Wesley A. Henderson, Stefano Passerini. Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 1016–1020.
 17. Janelle Lege, Magnus Berggren, Sue Carter. *Iontronics Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices*. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. 2011. Pag. 101-115.
 18. Andreas Sandström, Henrik F. Dam, Frederik C. Krebs & Ludvig Edman. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. *Nature Communications*. 3:1002 doi: 10.1038/2002 (2012).
 19. D.-H. Lee, J.S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, S.M. Cho. Screen-printed white OLED based on polystyrene as a host polymer. *Current Applied Physics* 9 (2009) 161–164.
 20. Eiji Otsuki, Hisaya Sato, Akira Kawakami, Hideo Taka, Hiroshi Kita, Hiroaki Usui. Vapor deposition polymerization of vinyl compounds and fabrication of OLED having double emissive layers. *Thin Solid Films* 518 (2009) 703–706.
 21. Liancheng Wang, Wei Liu, Yiyun Zhang, Zi-Hui Zhang, Swee Tiam Tan, Xiaoyan Yi, Guohong Wang, Xiaowei Sun, Hongwei Zhu, Hilmi Volkan Demir. Graphene-based transparent conductive electrodes for GaN-based light emitting diodes: Challenges and countermeasures. *Nano Energy* (2015) 12, 419–436.
 22. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *CARBON* 54 (2013) 1–21.

23. Peng Li, Qinghe Wang, Xiaohong Wang, Hongbo Lu, Guobing Zhang, Xianghua Wang, Longzhen Qiu. Investigation of the semiconductor/electrode interface in organic thin-film transistor using graphene electrodes. *Synthetic Metals* 202 (2015) 103–109.
24. Jing Ning, Dong Wang, Chunfu Zhang, Zhizhe Wang, Shi Tang, Dazheng Chen, Yonggui Shi, Jincheng Zhang, Yue Hao. Electrical and optical properties of layer-stacked graphene transparent electrodes using self-supporting transfer method. *Synthetic Metals* 203 (2015) 215–220.
25. Munkhshur Myekhlai, Sinil Lee, Taejin Lee, Hanshik Chung, Hyomin Jeong. A facile and eco-friendly synthesis of graphene–silver hybrid materials for transparent conductive films. *Ceramics International* 41 (2015) 983–989.
26. Qingbin Zheng, Zhigang Li, Junhe Yang, Jang-Kyo Kim. Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science* 64 (2014) 200–247.
27. Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson and Craig E. Banks. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*. Volume 17. Number 9 (2014) 426–432.
28. Giridhar U Kulkarni, S Kiruthika, Ritu Gupta and KDM Rao. Towards low cost materials and methods for transparent electrodes. *Current Opinion in Chemical Engineering* 8 (2015) 60–68.
29. Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *CARBON* 70 (2014) 1–21.
30. Max Seifert, Simon Drieschner, Benno M. Blaschk, Lucas H. Hess, Jose A. Garrido. Induction heating-assisted repeated growth and electrochemical transfer of graphene on millimeter-thick metal substrates. *Diamond & Related Materials* 47 (2014) 46–52.
31. Tony J. Gnanaprakasa, Yuanxi Gu, Steven K. Eddy, Zhenxing Han, Warren J. Beck, Krishna Muralidharan, Srini Raghavan. The role of copper pretreatment on the morphology of graphene grown by chemical vapor deposition. *Microelectronic Engineering* 131 (2015) 1–7.
32. Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng. The reduction of graphene oxide. *CARBON* 50 (2012) 3210–3228.
33. Sergio H. Domingues, Iskandar N. Kholmanov, TaeYoung Kim, JinYoung Kim, Cheng Tan, Harry Chou, Zeineb A. Alieva, Richard Piner, Aldo J.G. Zarbin, Rodney

- S. Ruoff. Reduction of graphene oxide films on Al foil for hybrid transparent conductive film applications. *CARBON* 63 (2013) 454–459.
34. Tianhao Ji, Yongyong Hua, Mei Sun, Nan Ma. The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation. *CARBON* 54 (2013) 412–418.
 35. Chunlin Zhao, Li Xing, Junhui Xiang, Lijie Cui, Jianbin Jiao, Huazheng Sai, Zhenyou Li, Fei Li. Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method. *Particuology* 17 (2014) 66–73.
 36. A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* (2015) 1-12.
 37. Jian Chen, Xinli Guo, Quan Tang, Chongyuan Zhuang, Jianshuang Liu, Shenqing Wu, Ben D. Beake. Nanomechanical properties of graphene on poly (-ethylene terephthalate) substrate. *CARBON* 55 (2013) 144–150.
 38. A. Nekahi, P.H. Marashi, D. Haghshenas. Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers. *Applied Surface Science* 295 (2014) 59–65.
 39. Yuanhong Xu, Mengmei Cao, Huihui Liu, Xidan Zong, Na Kong, Jizhen Zhang, Jingquan Liu. Electron transfer study on graphene modified glassy carbon substrate via electrochemical reduction and the application for tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) electrochemiluminescence sensor fabrication. *Talanta* 139 (2015) 6–12.
 40. Yuqi Yu, Ming Zhou, Wen Shen, Hongli Zhang, Qiao Cao, Hua Cui. Synthesis of electrochemiluminescent graphene oxide functionalized with a ruthenium (II) complex and its use in the detection of tripropylamine. *CARBON* 50 (2012) 2539–2545.
 41. Marcos Latorre-Sánchez, Cristina Lavorato, Marta Puche, Vicente Fornés, Raffaele Molinari, and Hermenegildo García. Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Generation by Using Dye – Sensitized Graphene Oxide as a Photo catalyst. *Chem. Pub. Soc. Europe* 18 (2012) 16774 – 16783.
 42. Pawan Kumar, Chetan Joshi, Nitin Labhsetwar, Rabah Boukherroub and Suman L. Jain. A novel Ru/TiO₂ hybrid nanocomposite catalyzed photoreduction of CO₂ to methanol under visible light. *Nanoscale*, 2015, 7, 15258-15267.

43. Tolulope O. Salami and Lori A. Vermeulen. Ultrasound-mediated release of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ from a layered titanate film—a model for controlled drug release from layered metal oxide films. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2781–2784.
44. F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson, F.R.S. *Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text*. John Wiley & Sons. Third Edition. New York. United States of America. 1972.
45. Ruifa Zong, Bin Wang, and Randolph P. Thummel. *trans*- $[\text{RuII}(\text{dpp})\text{Cl}_2]$: A Convenient Reagent for the Preparation of Heteroleptic $\text{Ru}(\text{dpp})$ Complexes, Where dpp Is 2,9-Di(pyrid-2'-yl)-1,10-phenanthroline. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 3179–3185.
46. Kristin M. Omberg, Jon R. Schoonover, Joseph A. Treadway, Robert M. Leasure, R. Brian Dyer, and Thomas J. Meyer. Mid-Infrared Spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 7013–7018.
47. Niels H. Damrauer, Giulio Cerullo, Alvin Yeh, Thomas R. Boussie, Charles V. Shank, James K. McCusker. Femtosecond Dynamics of Excited State Evolution in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$. *Science*, 7 (1997). 54–57.
48. Gerardo Hernandez-Sosa, Ralph Eckstein, Serpil Tekoglu, Tobias Becker, Florian Mathies, Uli Lemmer, Norman Mechau. The role of the polymer solid electrolyte molecular weight in light-emitting electrochemical cells. *Organic Electronics* 14 (2013) 2223–2227.
49. Claude Daul. A Density Functional Study of the MLCT States of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in D_3 Symmetry. *Inorg. Chem.* 33(1994) 3538–3543.
50. Muge Acik, Geunsik Lee, Cecilia Mattevi, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Manish Chhowalla, Kyeongjae Cho, and Yves Chabal. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 19761–19781.
51. Feng Xiang, Jing Zhong, Ningyu Gu, Rahul Mukherjee, Il-Kwon Oh, Nikhil Koratkar, Zhenyu Yang. Far-infrared reduced graphene oxide as high performance electrodes for supercapacitors. *C A R B O N* 7 5 (2 0 1 4) 2 0 1 –2 0 8.
52. Peng Cui, Junghyun Lee, Eunhee Hwang and Hyoyoung Lee. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12370–12372.
53. Hun Park, Sung Hyun Noh, Ji Hye Lee, Won Jun Lee, Jae Yun Jaung, Seung Geol Lee & Tae Hee Han. Large Scale Synthesis and Light Emitting Fibers of Tailor-Made Graphene Quantum Dots. *Sci. Rep.* 5, 14163; doi: 10.1038/srep14163 (2015).
54. Chun Kiang Chua and Martin Pumera. Chemical reduction of graphene oxide: a

- synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 291-312.
55. Chien-Liang Lee, Chih-Hao Chen, Chin-Wei Chen. Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board. *Chemical Engineering Journal* 230 (2013) 296–302.
 56. A. Capasso, A. E. Del Rio Castillo, H. Sun, A. Ansaldo, V. Pellegrini, F. Bonaccorso. Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally - friendly approach. *Solid State Communications* 10.1016 (2015) 1-11.
 57. Tapas Kuilla, Sambhu Bhadra, Dahu Yao, Nam Hoon Kim, Saswata Bose, Joong Hee Lee. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1350–1375.
 58. Shaw Yong Toh, Kee Shyuan Loh, Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli Wan Daud. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 422–434.
 59. Suman Kalyan Pal. Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives. *CARBON* 88 (2015) 86–112.
 60. Srinivas Gadipelli, Zheng Xiao Guo. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Progress in Materials Science* 69 (2015) 1–60.
 61. Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi & Byung Hee Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *NATURE*. Vol 457 (2009) 706-710.
 62. Zhe Lin, Xiaohui Ye, Jinpeng Han, Qiao Chen, Peixun Fan, Hongjun Zhang, Dan Xie, Hongwei Zhu & Minlin Zhong. Precise Control of the Number of Layers of Graphene by Picosecond Laser Thinning. *Scientific Reports* 5, 11662; doi: 10.1038/srep11662 (2015).
 63. Lifang Shi, Junhe Yang, Zhendong Huang, Jing Li, Zhihong Tang, Ying Li, Qingbin Zheng. Fabrication of transparent, flexible conducting graphene thin films via soft transfer printing method. *Applied Surface Science* 276 (2013) 437– 446.
 64. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari Julian Chen C. Physics of Solar Energy. John Wiley & Sons. 2011. Graphene photonics and optoelectronics. *NATURE PHOTONICS* Vol 4 (2010) 611-622.
 65. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki eda and Manish Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, Vol 2 (2010) 1015-1024.

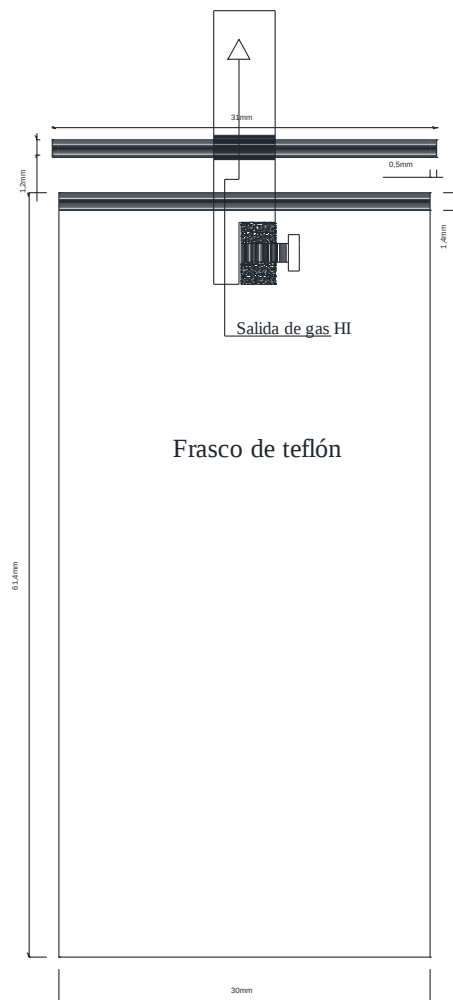
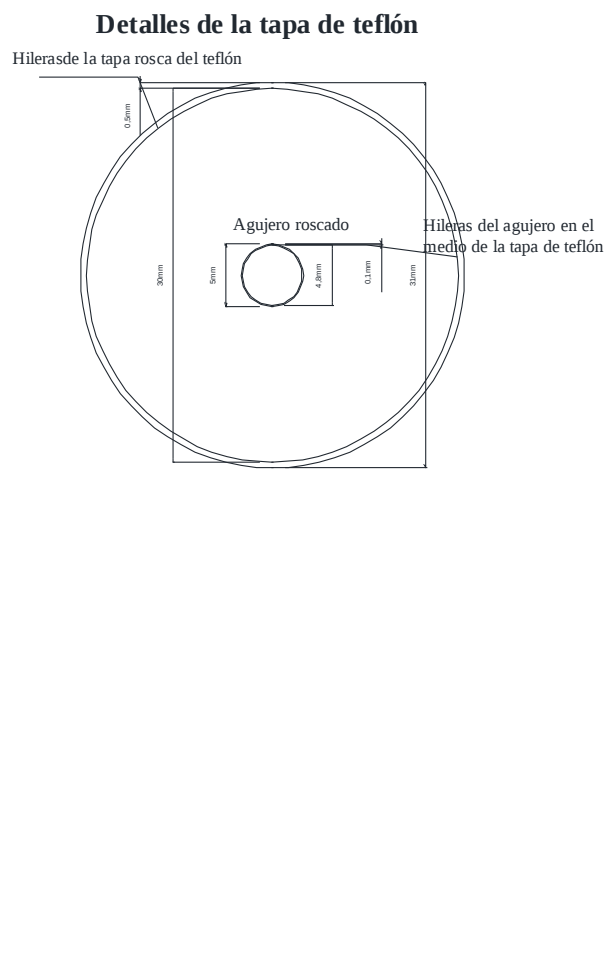
66. Hun Park, Sung Hyun Noh, Ji Hye Lee, Won Jun Lee, Jae Yun Jaung, Seung Geol Lee & Tae Hee Han. Large Scale Synthesis and Light Emitting Fibers of Tailor-Made Graphene Quantum Dots. *Sci. Rep.* 5, 14163; doi: 10.1038/srep14163 (2015).
67. Václav Štengl, Snejana Bakardjieva, Jiří Henych, Kamil Lang, Martin Kormunda. Blue and green luminescence of reduced graphene oxide quantum dots. *CARBON* 63 (2013) 537 – 546.
68. Xiaoxiao Wu, Fushan Li, Wei Wu, Tailiang Guo. Flexible white phosphorescent organic light emitting diodes based on multilayered graphene/PEDOT:PSS transparent conducting film. *Applied Surface Science* 295 (2014) 214– 218.
69. Yutao Chuai, Do Nam Lee, Changgua Zhen, Jung Hyo Min, Byeong Hyo Kim, Dechun Zou. Novel polypyridyl ruthenium(II) complexes for electroluminescence. *Synthetic Metals* 145 (2004) 259–264.
70. Simona Fantacci, Filippo De Angelis, and Annabella Selloni. Absorption Spectrum and Solvatochromism of the [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] Molecular Dye by Time Dependent Density Functional Theory. *J. AM. CHEM. SOC.* 10.1021/ja0207910 (2002) 1-7.
71. S.M. Chang, C.H. Fan, C.C. Lai, Y.C. Chao, S.C. Hu. Red electroluminescence from Ruthenium complexes. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3289 – 3296.
72. J.P. Yang, Y.D. Jin, P.L. Heremans, R. Hoefnagels, P. Dieltiens, F. Blockhuys, H.J. Geise, M. Van der Auweraer, G. Borghs. White light emission from a single layer organic light Emitting diode fabricated by spincoating. *Chemical Physics Letters* 325 (2000). 251–256.
73. Jean-Claude Leprêtre, Alain Deronzier, Olivier Stéphan. Light-emitting electrochemical cells based on ruthenium (II) using crown ether as solid electrolyte. *Synthetic Metals* 131. Pag. 175-183. 2002.
74. Ming Su, Wei Wei, Songqin Liu. Analytical applications of the electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) coupled to capillary/microchip electrophoresis: A review. *Analytica Chimica Acta* 704 (2011) 16– 32.
75. Mei-Tsu Chiang, Chen-Wen Whang. Tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(III)-based electrochemiluminescence detector with indium/ tin oxide working electrode for capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 934 (2001) 59–66.
76. Ludvig Edman. Bringing light to solid-state electrolytes: The polymer light-emitting electrochemical cell. *Electrochimica Acta* 50. Pag 3878–3885. 2005.

77. Piotr Matyba, Hisato Yamaguchi, Goki Eda, Manish Chhowalla, Ludvig Edman, and Nathaniel D. Robinson. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. *ACSNANO* Vol 4. No 2. 637-642 (2010).
78. Piotr Matyba, Hisato Yamaguchi, Manish Chhowalla, Nathaniel D. Robinson, and Ludvig Edman. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. *ACSNANO* Vol 5. NO 1. 574-580 (2011).
79. Jan M. Englert, Christoph Dotzer, Guang Yang, Martin Schmid, Christian Papp, J. Michael Gottfried, Hans-Peter Steinrück, Erdmann Spiecker, Frank Hauke and Andreas Hirsch. Covalent bulk graphene of functionalization. *NATURE CHEMISTRY* Vol 3. 279-286 (2011).
80. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. *NPG Asia Materials* (2015) 7, e186; doi:10.1038/am.2015.47.
81. Junhong Zhou, Na Ai, Lei Wang, Hua Zheng, Chan Luo, Zhixiong Jiang, Shufu Yu, Yong Cao, Jian Wang. Roughening the white OLED substrate's surface through sandblasting to improve the external quantum efficiency. *Organic Electronics* 12 (2011) 648–653.
82. Nigel A.H. Male, Oleg V. Salata, Victor Christou. Enhanced electroluminescent efficiency from spin-coated europium (III) organic light-emitting device. *Synthetic Metals* 126 (2002) 7-10.
83. N. Thejokalyani, S.J.Dhoble. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light Emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 448–467.
84. Qibing Pei, Yang Yang. Solid-state polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals* 80. Pag. 131-136. 1996.
85. V. Jousseume, T. Maindron, Y.Wang, J. P. Dodelet, J. Lub, A .R. Hlil, A. S. Hay, M. D'Iorio. Blue double layer devices obtained by spin-coating. *Thin Solid Films* 416 (2002) 201–207.
86. Woohyun Kim, Seonil Kwona, Sung-Min Lee, Jin Yeong Kim, Yunchol Han, Eungtaek Kim, Kyung Cheol Choi, Sungmee Park, Byoung-Cheul Park. Soft fabric-based flexible organic light-emitting diodes. *Organic Electronics* 14 (2013) 3007–3013.

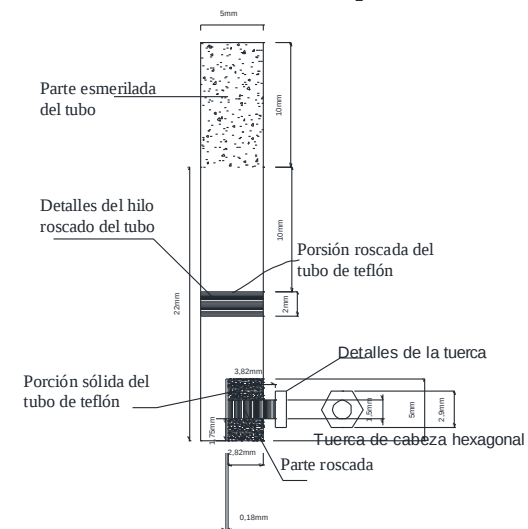
ANEXO

DISEÑO DE UN REACTOR DE TEFLÓN PARA TRABAJAR CON ÁCIDO YODHÍDRICO (HI)

Detalles de la tapa, tubo y frasco de teflón



Detalles del tubo de teflón para la salida del HI



LEYENDA	
	Teflon