Laboratorio Nacional
de Materiales Grafénicos

Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG)

CIQA-CIO-CIDETEQ

(Consolidación) CONACyT 2017 (281164)

Dr. Salvador Fernández Tavizón

Responsable Técnico

CONACYT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Antecedentes:

El Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos se formó en el año 2014 con apoyo del CONACYT; a partir de entonces ha recibido fondos para consolidarlo a través de las convocatorias anuales del Consejo de los años 2015 al 2017 (**Apoyos Complementarios para el Establecimiento y Consolidación de Laboratorios Nacionales CONACYT**)**.** Los apoyos obtenidos durante esos años se han destinado a incrementar su infraestructura, ampliar y diversificar los desarrollos realizados y formar recursos humanos capaces de manejar productos y tecnologías basadas en el aprovechamiento de las características de materiales bidimensionales. En el presente año, la propuesta presentada por el Centro de Investigación en Química Aplicada, el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) contempló el siguiente,

Objetivos

General:

Reunir y operar la infraestructura de transformación necesaria para desarrollar y probar tecnologías de fabricación industrial de materiales de grafeno y algunos de sus derivados, generar procesos de manufactura de materias primas intermedias que los incorporen y de conversión de éstas en productos y dispositivos de uso final; igualmente integrar la infraestructura necesaria para analizar y evaluar los materiales obtenidos y los dispositivos desarrollados.

Particulares:

Innovar métodos de síntesis y funcionalización de materiales de grafeno incorporando métodos de aceleración de procesos (Mecánicos, Electroquímicos, Ultrasonido y Microndas) evaluando los procesos de escalamiento correspondientes.

Generar procesos de fabricación de materiales funcionales basados en grafeno y sus híbridos: materiales compuestos polímero-grafeno conductor de electricidad, calor o magnetismo; compositos con mejores propiedades mecánicas o de bloqueo de interferencia por radiación electromagnética.

Desarrollar procesos de fabricación de materiales y prototipos de dispositivos de posible despliegue comercial: celdas solares y de combustible; dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica (baterías, capacitores y supercapacitores); materiales de cambio de fase para control térmico.

Integrar líneas de prueba de sistemas de manufactura avanzada que utilicen derivados de grafeno.

Establecer sistemas de vinculación con usuarios e instituciones de investigación y desarrollo que complementen y amplíen la cadena de valor de los materiales desarrollados, facilitando la generación y transferencia de aplicaciones de positivo impacto socioeconómico.

Formar recursos humanos de alto nivel.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Informe Técnico

Responsable Técnico: Dr. Salvador Fernández Tavizón

Actividades:

Para satisfacer el cumplimiento de los objetivos particulares se realizaron las actividades brevemente descritas a continuación:

Desarrollar manufactura a escala piloto de suspensiones concentradas de grafeno y de polvo de nanoplaquetas de grafeno utilizando tratamientos mecánicos:

En el 2016 se comprometió la construcción de un área de escalamiento de procesos de manufactura mecánica de nanoplaquetas de grafeno en polvo y suspensiones de éstas; por restricciones presupuestales de ese año, el compromiso no fue cumplido en esa oportunidad. En el presente año se satisfizo, habilitando un espacio en el que se realiza el escalamiento de algunos de los procesos de manufactura de nanoplaquetas de grafeno prístino. Conjuntamente con una empresa de fabricación de equipos especiales se diseñó y construyó un equipo de escalamiento piloto para fabricar nanoplaquetas, utilizándolo para estudiar los parámetros de escalamiento de fabricación de algunos de los materiales y sus híbridos; se ha solicitado una patente internacional de propiedad de los resultados obtenidos.

Desarrollar proceso de preparación de nitruros de carbono grafíticos (gCNs):

Se investigó un método solvotermal de síntesis de nitruros de carbono grafíticos a partir de urea, evaluando el impacto de diferentes variables sobre el proceso. Se determinaron las mejores condiciones para lograrla; los rendimientos son muy superiores a los obtenidos por los métodos termolíticos tradicionalmente empleados en la síntesis de gC3N4. Se ha solicitado una patente de protección del proceso preparativo desarrollado.

Desarrollar proceso de manufactura de híbridos grafeno-polietileno por polimerización metalocénica:

Se estudió la polimerización in situ por coordinación de etileno, utilizando un catalizador clásico de metaloceno (Cp_2ZrCl_2); la polimerización se realizó empleando diferentes proporciones de catalizador y dos tipos de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por

exfoliación de grafito en hojuelas o en polvo, el segundo de < 20 µ y el primero de alrededor de 250 µ. Se determinó que a bajas concentraciones de catalizador (1,1 x 10-4 M) utilizando las partículas de grafito exfoliado de < 20 µ, se obtiene un HDPE de alto peso molecular; por comparación, el HDPE blanco mostró un MW = 152,118 g/mol, y el nanocompósito HDPE/Grafito exfoliado mostró un peso de MW = 130,274 g/mol. Tanto el HDPE, como el nanocompósito HDPE/Grafito exfoliado, mostraron temperaturas de cristalización características de HDPE (Tm = 130 – 132 °C), donde la incorporación de grafito por TGA se determinó en 3.88% en peso, la cual corresponde al resultado teórico obtenido con el peso total del polímero obtenido, en relación a la cantidad de partículas de grafito adicionadas que es del 4 % en peso. La evaluación de las propiedades mecánicas de estos materiales (blanco y nanocompósito de grafito) mostraron un aumento significativo en el módulo de flexión del HDPE/Grafito exfoliado, con respecto al HDPE blanco de un 20%. El aumento del módulo de flexión con la incorporación de nanopartículas de grafito exfoliado, sugiere la exfoliación o incorporación homogénea de las nanopartículas, mostrando propiedades mecánicas mejoradas.

Desarrollar proceso de obtención de GO de materiales pre-grafíticos:

Para la preparación de los materiales de grafeno de fuentes no convencionales se estudió el uso de tres coques distintos, coque metalúrgico, coque petroquímico y coque de alta temperatura proporcionado por la empresa Industrial Minera México Unidad Nueva Rosita, así como un asfalto. Se utilizó un método de Hummers modificado para la oxidación de los coques, la exfoliación por ultrasonidos para separar las láminas oxidadas de los coques y obtener el correspondiente GO para cada coque y la reducción térmica para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) para cada muestra de coque preparado. Para la conversión de asfalto a grafeno se estudió su termólisis a 400 °C sobre un sustrato de $CaCO_3$, se demostró la síntesis de láminas de grafeno empleando este procedimiento. Los resultados muestran que es posible obtener materiales de grafeno a partir de coques de carbón, petróleo y asfalto; los materiales preparados están siendo analizados electroquímicamente para su uso como supercondensadores electroquímicos. Este trabajo dio como resultado una tesis de licenciatura que está en proceso de escritura y la escritura de un artículo que se enviará para su publicación.

Desarrollar procesos de manufactura de híbridos grafeno-magnetita y dióxido de manganeso como materias primas para la manufactura de baterías:

Se investigaron diferentes procedimientos de síntesis de nanocompuestos de grafeno con magnetita y dióxido de manganeso, evaluando diferentes métodos de aceleramiento de procesos por ultrasonido, homogeneización, mezclado con alto esfuerzo de corte, el uso de diferentes materiales grafíticos y los tratamientos previos de éstos para facilitar su deslaminación y el depósito de los óxidos sobre los materiales exfoliados. Se ha iniciado la evaluación electroquímica de los materiales sintetizados como materias primas para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de carga.

Desarrollar proceso de fabricación de polímero conductor de anilina (PANI) catalizado por compuestos bidimensionales:

Se ensayaron diferentes métodos de depósito de hematina sobre grafeno, nitruros de carbono grafíticos e híbridos de ambos y el uso de los nanocompuestos como catalizadores de polimerización de anilina en medios muy ácidos. Los nanocompuestos de hematina-materiales 2D demostraron su eficacia en la estabilización de la hematina a pHs muy bajos y su efecto catalizador sobre la polimerización; algunos de los nanocompuestos PANI-hematina-materiales 2D mostraron ser supercapacitivos con potencial para usarse en la fabricación de dispositivos para el almacenamiento de carga. Se solicitó patente internacional sobre los procedimientos y materiales fabricados por este proceso.

Desarrollar métodos de síntesis y caracterización de materiales de carbono para dispositivos de almacenamiento de energía:

Se estudiaron métodos de síntesis de híbridos de nanoplaquetas de grafeno con nanopartículas de metales de transición evaluando diferentes métodos de aceleramiento de procesos por ultrasonido, homogeneización, mezclado con alto esfuerzo de corte y diferentes métodos de síntesis de nanopartículas por métodos húmedos de co-precipitación. Se desarrollaron procedimientos eficaces con cada una de las variantes estudiadas, se prepararon así híbridos de grafeno con cobre, plata y níquel; en el último caso se encontró un procedimiento no reportado para sintetizar NP de níquel e híbridos de éstas sobre nanoplaquetas de grafeno. Se están evaluando las propiedades electroquímicas de los productos; se ha solicitado patente sobre los procesos y materiales.

Generar proceso de fabricación de plastisol magnético:

Se evaluaron y simplificaron métodos de preparación de plastisoles de PVC; por extensión de los procedimientos se demostró la facilidad de preparación de plastisoles magnéticos empleando un proceso de molienda de alta energía de mezclas de plastisol-grafito-magnetita, grafeno exfoliado-magnetita, o grafeno dopado con magnetita. El método se presta a la preparación en un solo paso de plastisoles a partir de grafito o a su preparación usando métodos secuenciales de pre-exfoliación/dopado con magnetita y posterior mezclado con PVC.

Desarrollar proceso de manufactura de nanocompuestos elastómero-grafeno:

Se estudiaron métodos de síntesis “in situ” de diferentes nanocompuestos de elastómeros bio-basados/materiales Grafénicos investigando dos diferentes rutas de polimerización 1) por coordinación y 2) polimerización aniónica viviente. En el primer caso se utilizaron tres diferentes precursores grafénicos preparados por tres métodos distintos; llevando a cabo la polimerización por coordinación en solución catalizada por versatato de neodimio (Nd)/hidrurio de diisobutil aluminio (Al)/dicloro dimetil silano (Cl) bajo la siguiente relación molar 1:20:3, usando mirceno como monómero. Se sintetizaron un total de 12 diferentes nanocompuestos variando concentración de cada uno de los materiales grafénicos precursores en 0.1, 0.25, 0.5 y 0.75 % p/p. Los materiales se caracterizaron para obtener los pesos moleculares promedio y distribución de pesos moleculares, entre otros análisis.

En el segundo sistema se investigó la síntesis de polimirceno vía polimerización aniónica en presencia de diferentes porcentajes en peso de óxido de grafeno (0, 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 %), y se evaluó el efecto de la presencia de óxido de grafeno sobre la cinética de polimerización, así como también sobre las propiedades moleculares (Mw, Mn y Đ), las propiedades térmicas y la microestructura 1,4 – cis. Se inició el proceso de obtención de dos patentes nacionales; número de expediente MX/a/2017/013708 y MX/a/2017/014762.

Manufacturar fotocatalizador para remoción de contaminantes:

Se desarrolló un método preparativo de micro esferas huecas de óxido de zinc por síntesis solvotermal de micro esferas de carbón oxidado, su dopado por precipitación y depósito de óxido de zinc por medio húmedo y la remoción termolítica del sustrato de carbón. Las micro esferas se probaron con éxito como fotocatalizadores para la remoción de colorantes por irradiación con luz visible.

Preparar electrodos con materiales grafénicos para su aplicación en celdas de combustible:

Se trabajó en la búsqueda de metodologías de modificación covalente para la preparación de cátodos para la reacción de reducción de oxígeno, como una alternativa de menor costo o de remplazo a los electrodos basados en Platino. Para lograr este objetivo se sintetizó oxido de grafeno (GO) con distinta relación de grupos funcionales y distinto grado de exfoliación. El GO fue obtenido a través del método de Tour's utilizando grafito como material precursor. La modificación covalente del GO se llevó a cabo mediante reacción química con Amitrol como fuente de nitrógeno bajo condiciones hidrotermales. Los materiales se caracterizaron por distintas técnicas fisicoquímicas tales como XRD, TGA, FTIR y XPS. Mientras que el efecto de los grupos funcionales en el nivel de dopado y su impacto en las propiedades para la reacción de reducción de oxigeno (RRO) fue evaluado por técnicas electroquímicas como voltamperometria cíclica y voltamperometria lineal. Los resultados obtenidos muestran un alto nivel de dopaje (10-11%) y alta actividad catalítica para la RRO. Los resultados obtenidos son: Formación de la estudiante de doctorado Nora Mayté Sanchez. Además los resultados obtenidos se presentaron en el congreso internacional de la Sociedad Mexicana del hidrogeno a través del trabajo titulado N.M. Sánchez-Padilla, E. De-Casas, J.A. Mercado, S. Fernández, R. Benavides, D. Morales-Acosta. Reduced graphene oxide: effect of functional groups in the N-doping process and its ORR catalytic activity. XVII International Congress of Mexican Hydrogen Society, Guanajuato, Gto, September 19 – 22, 2017.

Generar Métodos de síntesis de materiales grafénicos dopados con nitrógeno (prototipos de dispositivos electroquímicos):

Se prepararon materiales grafénicos dopados con heteroátomos de nitrógeno mediante tratamiento térmico de óxido de grafeno (GO) con diversos agentes dopantes incluyendo melamina y urea. Por otro lado, se extendió el tratamiento térmico con tiourea para llevar a cabo el co-dopado de GO con nitrógeno y azufre en un solo paso. La reducción y dopado

de los materiales grafénicos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia RAMAN. Se analizaron las concentraciones de dopado y las especies formadas sobre las láminas de grafeno mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Finalmente, se elaboraron electrodos utilizando una mezcla del material activo (GO dopado), aglutinante (PVDF) y aditivo conductor (negro de humo). Las propiedades electroquímicas se estudiaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando un multi-potenciostato/galvanostato Bio-Logic Science Instruments. Se ensamblaron celdas tipo moneda con los electrodos fabricados utilizando litio como contra-electrodo y una mezcla de carbonatos y LiPF6 1M como electrolito. Además, se llevaron a cabo pruebas galvanostáticas de carga/descarga para analizar la capacidad y estabilidad de os materiales. Los resultados revelaron que la incorporación de heteroátomos en las estructuras de GO por medio de tratamiento térmico juega un papel muy importante para la mejora del desempeño electroquímico.

Materiales de cambio de fase para almacenamiento de energía térmica:

Se desarrollaron materiales compuestos utilizando cera de candelilla (extraída de la planta silvestre *Euphorbia antisyphilitica*) como matriz de cambio de fase biodegradable para el desarrollo de materiales de almacenamiento y conversión de energía solar-térmica. Se introdujeron nanoestructuras de grafito en cera de Candelilla para proporcionar conductividad térmica y estabilidad de forma a los PCMs (*phase change materials*). Los compuestos de cera/grafito conteniendo un 15% en peso de grafito mostraron estabilidad de forma hasta los 95 ° C. Las pruebas de conversión de energía solar-térmica revelaron que la cera de Candelilla permite una tasa de almacenamiento / liberación de calor más rápida que los PCMs preparados con parafina. La cera de Candelilla se presenta como una matriz renovable eficaz en la captación de fotones, capaz de convertir la radiación solar en energía térmica y almacenar dicha energía en el PCM. Los resultados de este trabajo proporcionan nuevos conocimientos sobre el desarrollo de PCM renovables.

Productos entregables:

CIQA:

1. **<u>Un proceso de escalamiento de manufactura de suspensiones de grafeno por medios mecánicos</u>**

Se investigó una metodología de exfoliación de grafitos en medio acuoso, en ausencia de tensoactivos, por tratamiento de mezclado de alto esfuerzo de corte; se analizó el comportamiento de varias grafitos comerciales de diferentes tamaños y el de grafitos expandidos, variando el volumen de los recipientes de tratamiento, las relaciones de peso/volumen de grafito/agua, las revoluciones por minuto del mezclado, el tiempo de mezclado, el efecto del perfil de tiempo de los tratamientos, entre otros parámetros. También se analizó el efecto de la adición de precursores de metales y óxidos de metales sobre el resultado de la exfoliación al generar in situ las nanopartículas metálicas. Las observaciones y resultados obtenidos se integraron en dos

solicitudes de patente, una de ellas internacional (MX/a/2017/013705; PCT/MX2017/000122 y MX/a/2017/013707).

2. **Ocho artículos científicos enviados o en revisión al finalizar el año 2017**

Con el apoyo de materiales e infraestructura del LNMG, en este año se han publicado ***diez artículos*** y ***uno más*** ha sido aceptado para publicación. Abajo se enumeran los artículos publicados y aceptado.

1.- Synthesis of reduced graphene oxide-poly(phenyleneethynylene) hybrids. A supramolecular and photophysical analyses; Gleb Turlakov, Eduardo Arias, Ivana Moggio, Rosa M. Jiménez-Barrera, Pablo González-Morones, Salvador Fernández, Oliverio Rodríguez, Carlos Ávila-Orta, Ronald F. Ziolo; Polymer 122 (2017) 174e183

2.- Aniline-Modified Polypropylene as a Compatibilizer in Polypropylene Carbon Nanotube Composites; Juan Guillermo Martínez-Colunga, Saúl Sánchez-Valdés, Luis Francisco Ramos-deValle, Odilia Pérez-Camacho, Eduardo Ramírez-Vargas, Roberto Benavides-Cantú, Carlos A. Ávila-Orta, Víctor J. Cruz-Delgado, José M. Mata-Padilla, Tomás Lozano-Ramírez & Adriana B. Espinoza-Martínez; (2017) Polymer-Plastics Technology and Engineering, DOI: 10.1080/03602559.2017.1381251

3.- Candelilla Wax as Natural Slow-Release Matrix for Fertilizers Encapsulated by Spray Chilling; Noé Navarro-Guajardo, Edgar Miguel García-Carrillo, Carlos Espinoza-González, Rubén Téllez-Zablah, Fátima Dávila-Hernández, Jorge Romero-García, Antonio Ledezma-Pérez, Jesús Alfonso Mercado-Silva, Claudia Anahí Pérez Torres and Nicolaza Pariona; *J. Renew. Mater. DOI: 10.7569/JRM.2017.634164*

4.- Development of rigid toughened photocurable epoxy foams ;Ricardo Acosta Ortiz, Aida Esmeralda García Valdez, Zirahuen Xokoyotzin Rodríguez Ramos, Omar Acosta Berlanga, Rafael Aguirre Flores, María Guadalupe Méndez Padilla, Jorge Félix Espinoza Muñoz; J Polym Res (2017) 24:110. DOI 10.1007/s10965-017-1273-9

5.- Effect of Compatibilizer on Polyethylene/Clay/Silver Nanocomposite Properties; Saúl Sánchez-Valdés* Maria C. Ibarra-Alonso, Eduardo Ramírez-Vargas, Luis F. Ramos-deValle, Adriana B. Espinoza-Martínez, Mario Valera-Zaragoza, Rosa I. Narro-Céspedes, and Edgar N. Cabrera-Álvarez; Macromol. Symp. 2017, 374, 1600115. DOI: 10.1002/masy.201600115

6.- Evaluation of Catalyst Leaching in Silica Supported Zirconocene Alumino Hydride Catalysts; Víctor E. Comparán-Padilla, Catalina M. Pérez-Berúmen, Gregorio Cadenas-Pliego, María T. Rodríiguez-Hernández, Scott Collins and Odilia Pérez-Camacho; Can. J. Chem. Eng. 9999:1–10, 2017. DOI 10.1002/cjce.22773

7.- Improving nanofiber dispersion and adhesion in polypropylene composites; Saúl Sánchez-Valdés, Isaura Yáñez-Flores, Rogelio R. Ramirez-Vargas, Manuel Muñoz-Ávila, and Adán Herrera-Guerrero; Society of Plastics Engineers. 10.2417/spepro.006947

8.- Influence of Carbon Nanofiber Functionalization and Compatibilizer on the Physical Properties of Carbon Nanofiber Reinforced Polypropylene Nanocomposites; J.M. Muñoz-Ávila, S. Sanchez-

Valdes, I. Yáñez-Flores, O.S. Rodriguez-Fernandez, M.G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, S. Flores-Gallardo, F. Avalos-Belmontes, T. Lozano-Ramíirez, A. Morales-Cepeda, P.G. Lafleur; POLYMER COMPOSITES—2017 DOI 10.1002/pc

9.- Study of the Effect of a Polymeric Compatibilizing Agent on the Flame Retardancy and Tensile Properties of High Density Polyethylene/Magnesium Hydroxide Compositions; Edgar N. Cabrera Álvarez, Luis F. Ramos-deValle, Saul Sánchez-Valdes, Eduardo Ramírez-Vargas, Adriana B. Espinoza-Martinez, Oliverio S. Rodríguez-Fernández, Flora I. Beltrán-Ramírez, Juan Méndez Nonell, and Jonam L. Sanchez-Cuevas; Macromol. Symp. 2017, 374, 1600116

10.- Synthesis of Graphene Nanosheets for the Energy Sector by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Sulfonated Ionic Liquids; E. Cuara-Diaz, D. Morales-Acosta, S. Fernández Tavizón, and R. Benavides; ECS Transactions, 77 (11) 519-524 (2017). 10.1149/07711.0519ecst

11.- Starch-graphene oxide bionanocomposites prepared through melt mixing ; Carlos A. Ávila-Orta, Florentino Soriano Corral, Heidi A. Fonseca-Florido, Flor I. Estrada Aguilar, Silvia G. Solís Rosales, José M. Mata Padilla, Pablo González Morones, Salvador Fernández Tavizón, Ernesto Hernández-Hernández; Journal of Applied Polymer Science <em@editorialmanager.com> Por publicarse: Reference: app.20172108R2, "Starch-graphene oxide bionanocomposites prepared through melt mixing"

3. Un artículo de divulgación

El compromiso fue cumplido y superado.

1.- V Seminario de materiales avanzados, Química Verde. "Síntesis y caracterización de sistemas bio-basados de almacenamiento de energía térmica", Lidia Delgado Interial, Carlos Espinoza González, Zully Matamoros Veloza, Salvador Fernández Tavizón, Roberto López Muñoz, Noé Navarro Guajardo y Miguel García Carrillo. 6 y 7 de Septiembre de 2017, Saltillo, Coahuila.

2.- V Seminario de materiales avanzados, Química Verde. "Cera de candelilla como una matriz natural para la liberación lenta de fertilizantes encapsulados por Spray Chilling", Noé Navarro Guajardo, Edgar Miguel García Carrillo, Carlos Espinoza González, Rubén Téllez Zablah, Fátima Dávila Hernández, Jorge Romero García, Antonio Ledezma Pérez, Claudia Anahí Pérez torres y Nicolaza Pariona. 6 y 7 de Septiembre de 2017, Saltillo, Coahuila.

3.- Participación en la "Reunión Anual de Laboratorios Nacionales CONACYT 2017" del 6-8 de Noviembre de 2017, Cuernavaca, Morelos.

4.- Participación en la "Reunión Anual de Centros Públicos CONACYT 2017" del 6-9 de Noviembre de 2017, Querétaro, Querétaro.

5.- Publicación de un artículo de divulgación en el periódico La Crónica de Saltillo el día 2 de Diciembre de 2017.

4. <u>Cuatro patentes de procesos de manufactura de materiales de grafeno y/o sus aplicaciones</u>

Se inició el procedimiento de protección de ***siete patentes***, superando el compromiso establecido:

1.- NANOCOMPUESTOS DE GRAFENO-METALES Y ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN Y MÉTODOS DE MANUFACTURA. Salvador Fernández Tavizón, Melissa Moreno García, Uriel Alejandro Sierra Gómez, Jesús Alfonso Mercado Silva, Edgar Cuara Díaz, Rafael Aguirre Flores, Oliverio Santiago Rodríguez Fernández. Número de solicitud patente: MX/a/2017/013705; PCT/MX2017/000122

RESUMEN

En esta invención se presentan métodos de preparación de materiales sólidos de nanoplaquetas de grafeno utilizando tratamientos de mezclado de alto esfuerzo de corte de suspensiones de grafito en diferentes disolventes. Adicionalmente se describen procedimientos de fabricación de compuestos de nanoplaquetas de grafeno dopados con nanopartículas de metales de transición o de óxidos de éstos utilizando como materia prima esos materiales; se describe también una metodología general para la elaboración de los nanocompuestos de grafeno con nanopartículas de metales de transición o sus óxidos en la que la preparación se realiza directamente a partir de grafito.

2.- COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y MÉTODOS DE MANUFACTURA. Salvador Fernández Tavizón, Melissa Moreno García, Uriel Alejandro Sierra Gómez, Jesús Alfonso Mercado Silva, Rafael Aguirre Flores, Oliverio Santiago Rodríguez, Edgar Cuara Díaz Fernández. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/013707

RESUMEN

Se describió un proceso de obtención de nanocompuestos de rGO-Cu por tratamientos de suspensiones de GO de bajo grado de oxidación con sales de cobre y su posterior reducción. El proceso parte de la manufactura de GO con bajo contenido de grupos funcionales oxidados empleando materiales de grafito deslaminados previamente por medio de tratamientos de mezclado de alto esfuerzo de corte en diferentes disolventes; el tratamiento previo posibilita controlar el grado de oxidación usando variantes simplificadas de los métodos convencionales de oxidación.

3.- PROCESO DE SÍNTESIS DE NITRUROS DE CARBONO GRAFÍTICOS OXIDADOS Y SU USO COMO SENSORES ELECTROQUÍMICOS. Salvador Fernández Tavizón, Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Jorge Romero García, José Román Torres Lubián, Uriel Alejandro Sierra Gómez, Edgar Cuara Díaz, Jesús Alfonso Mercado Silva, Carlos Alberto Gallardo Vega, Tamara Piña Krasnohira. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/014756

RESUMEN

En esta invención se describe un proceso de tratamiento de suspensiones de urea en disolventes orgánicos no polares bajo condiciones de tratamiento térmico en autoclave; el método puede realizarse dentro de un intervalo de temperatura de 200 °C hasta 300 °C utilizando diferentes intervalos de tiempo preferentemente de 2 a 24 horas. La metodología posibilita la preparación en

un solo paso de alto rendimiento de los nitruros oxidados; ésta ofrece ventajas sobre los métodos de termólisis tradicionales que logran rendimientos de alrededor del 10 % de material sin oxidar, producto que tiene que ser tratado posteriormente para introducir grupos funcionales conteniendo oxígeno. Se describe también la fabricación de prototipos de sensores electroquímicos empleando los productos obtenidos solvotermalmente y el uso de éstos para detectar cantidades micromolares de peróxido de hidrógeno, demostrando que los materiales sintetizados ofrecen alternativas de detección no enzimática de biomoléculas de importancia en procesos biológicos.

4.- MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS Y PROCESO DE MANUFACTURA. Salvador Fernández Tavizón, Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Jorge Romero García, José Román Torres Lubián, Uriel Alejandro Sierra Gómez, Edgar Cuara Díaz, Jesús Alfonso Mercado Silva, Carlos Alberto Gallardo Vega, Tamara Piña Krasnohira, Diana Morales Acosta. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/014763

RESUMEN

Se describe un proceso de tratamiento de suspensiones de urea y de mezclas de urea con diferentes materiales nanométricos en solventes orgánicos no polares bajo condiciones de tratamiento térmico en autoclave; el proceso se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 200 °C hasta 300 °C, empleando tiempos de 2 a 24 horas. La metodología posibilita la preparación en un solo paso de alto rendimiento de los compuestos de materiales nanométricos con nitruros de carbono grafíticos oxidados; ésta ofrece ventajas sobre los métodos de termólisis tradicionales que logran bajos rendimientos (< 10%) de material sin oxidar y evita la necesidad de realizar pasos subsecuentes para lograr su oxidación y dopado. Describimos también el uso de los compuestos como materia prima para la fabricación de prototipos de sensores electroquímicos para detectar cantidades micromolares de peróxido de hidrógeno.

5.- PROCESO DE SÍNTESIS BIOMIMÉTICA DE COMPOSITOS DE POLIANILINA Y SU USO EN LA FABRICACIÓN DE SUPERCAPACITORES. Salvador Fernández Tavizón, Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Jorge Romero García, José Román Torres Lubián, Uriel Alejandro Sierra Gómez, Edgar Cuara Díaz, Jesús Alfonso Mercado Silva, Oliverio Santiago Rodríguez Fernández, Diana Morales Acosta. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/014760; PCT/MX2017/000131

RESUMEN

Se describe un nuevo método de preparación de nanocompuestos de hematina con nitruros de carbono grafíticos con alto contenido de oxígeno y fósforo (gCNOP) y su uso como catalizadores en la síntesis biomimética de polianilinas a pHs muy bajos; se muestra la preparación de compuestos de PANI con los gCNOP-hematina y su uso en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica. También se describe un método de estabilización de suspensiones de hematina en medio acuoso ácido empleando co-solventes y su uso en la síntesis biomimética de PANI.

6.- PROCESO PARA LA OBTENCIÓN IN-SITU DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS COMPRENDIDOS POR UN ELASTÓMERO RENOVABLE Y GRAFENO. Ramón Enrique Díaz de León, Salvador Fernández Tavizón, Héctor Ricardo López González, José Alberto Rodríguez González, Jesús Alfonso Mercado

Silva, Florentino Soriano Corral, Ricardo Mendoza Carrizales, Oscar Antonio Berrones Guerrero, Enrique Javier Jiménez Regalado. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/013708

RESUMEN

La presente invención se refiere a un novedoso proceso para la obtención in-situ de nanocompuestos poliméricos comprendidos por un elastómero renovable y grafeno, mediante polimerización por coordinación en solución. La novedad de este proceso radica en la incorporación del grafeno en suspensión durante el proceso de polimerización del elastómero. La presencia de nanopartícula no interfiere en la reacción dando como resultado un nanocompuesto que permite aprovechar las excelentes propiedades del grafeno

7.- NANOCOMPUESTOS ABS-VERMICULITA RETARDANTES DE FLAMA Y SU PROCESO DE FABRICACIÓN. Héctor Ricardo López González, Ramón Enrique Díaz de León, Ricardo Mendoza Carrizales, Andrea Güemez Hernández, Salvador Fernández Tavizón. Número de solicitud de patente: MX/a/2017/014762

RESUMEN

El material nanocompuesto polímero – arcilla está formado por el copolímero Acrilonitrilo – Butadieno – Estireno (ABS) y arcilla del tipo vermiculita, tanto químicamente modificada con compuestos del tipo organosilano como sin modificar. El nanocompuesto polímero – arcilla se obtiene a través de un proceso de polimerización in situ denominado masa – masa. Las nanopartículas de arcilla vermiculita tanto modificadas químicamente con compuestos del tipo organosilano como sin modificación química, se dispersan en una mezcla de los monómeros de estireno y acrilonitrilo, en los cuales previamente se ha disuelto una cantidad definida de un elastómero del tipo polibutadieno y/o estireno; esta mezcla experimenta un proceso de polimerización en masa por el mecanismo de radicales libres. El copolímero de acrilonitrilo – butadieno – estireno puede tener un contenido de elastómero de entre el 5 % y el 12 % en peso. Preferiblemente la arcilla vermiculita tanto modificada químicamente, como sin modificar, se encuentra contenida en el compuesto entre el 1 % y el 5 % en peso. Un iniciador de radicales libres de baja temperatura tal como peróxido de dibenzoilo se utiliza para iniciar la primera etapa de la polimerización, en tanto que un agente de transferencia de cadena como ter – dodecanotiol se utiliza para controlar el peso molecular y un segundo iniciador de radicales libres de alta temperatura tal como ter – butilperoxibenzoato se utiliza para dar inicio a la segunda etapa de polimerización. Finalmente, el nanocompuesto ABS – arcilla obtenido, es secado a vacío (200 mm de Hg) a una temperatura de 70 °C por 18 horas. La nanoarcilla vermiculita, le imparte al nanocompuesto una mejor estabilidad térmica, una mayor resistencia a la flama y una mayor resistencia al impacto Izod.

5. Dos pláticas en congresos nacionales o internacionales

El compromiso se cumplió, excediendo la meta establecida; en total se hicieron **doce presentaciones orales**, a las que se suman 3 pláticas apoyadas en carteles de divulgación.

1. Synthesis of Graphene Nanosheets for the Energy Sector By Electrochemical Exfoliation of Graphite in Sulfonated Ionic Liquids by: E. Cuara-Diaz, D. Morales-Acosta, S. Fernández Tavizón, and R. Benavides (Centro de Investigación en Química Aplicada). 231st ECS Meeting held in New Orleans, LA on May 28th through June 1st, 2017.

2. Sulfonation of Graphene Oxide for Fuel Cells Electrode and Membrane Applications by: D. Morales-Acosta, R. Benavides (Centro de Investigación en Química Aplicada), E. Cuara-Diaz (Centro de Investigacion en Quimica Aplicada), J. A. Rodríguez-González, and S. Fernández Tavizón (Centro de Investigación en Química Aplicada). 231st ECS Meeting held in New Orleans, LA on May 28th through June 1st, 2017.

3.- Síntesis de Nitruros de carbon poliméricos aplicados al desarrollo de nuevos nanocompositos supercapacitivos; Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Salvador Fernández Tavizón, Jorge Romero García; IV Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde; 6, 7 y 8 de Septiembre 2017. Monterrey, N.L. México.

4.- Uso de líquidos iónicos a base de sulfatos como medio de reacción para la síntesis de óxido de grafeno; E. Cuara Díaz, D. Morales Acosta, S. Fernández Tavizón, R. Benavides; XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 10th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society; 5 al 8 de Junio, 2017, Guanajuato, Gto.

5.- Organic solar cells based on graphene derivatives and eutectic alloys free-vacuum deposited as cathodes; Daniel Romero-Borja, Oracio Barbosa-García, Enrique Pérez-Gutiérrez, Mario Rodríguez, Arxel de León, Salvador Fernández, Canek Fuentes-Hernández, José-Luis Maldonado.

7.- A comparative study of annealing-based nitrogen and nitrogen/sulfur doping of graphene for Li-ion battery electrode applications; M. Mendoza Tierrafría, R. Guerrero Santos, Salvador Fernández Tavizón, G. Ramos Sánchez, E. de Casas Ortiz, J. J. Ku Herrera, R. M. Jiménez Barrera; Energy Storage Discussions 2017, Puebla, México 20-21 November 2017.

8.- A comparative Study of Nitrogen and Nitrogen-Sulfur Doping Agents on Graphene Oxide by Annealing for Electrochemical Devices; M. Mendoza Tierrafría, R. Guerrero Santos, Salvador Fernández Tavizón, E. Arias, G. Ramos Sánchez, E. de Casas Ortiz, J. J. Ku Herrera, R. M. Jiménez Barrera; International Conference on Polymers and advanced Materials, POLYMAT 2017; Octubre 15-19, 2017; Huatulco, Oax.

9.- Síntesis Biomimética de Compósitos PANI/óxidos de Nitruro de Carbono Grafiticos y su Uso en Almacenamiento de Energía; M. Martínez Cartagena, S. Fernández Tavizón, J. Romero; Congreso de la AMEXCarb2017, San Luis Potosí, S.L.P. 14-17 noviembre 2017.

10.- Síntesis en un paso de nanocompuestos de Grafeno-Ag y Magnetita por exfoliación-dopado de grafito; *L. Rodríguez, M. Moreno, U. Sierra, S. Fernández;* Congreso de la AMEXCarb2017, San Luis Potosí, S.L.P. 14-17 noviembre 2017.

11.- High-Yield Biomimetic Synthesis Catalyzed by Hematine-g(C_3N_4)O; Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Salvador Fernandez Tavizón, José Román Torres Lubián, Jorge Romero; 4th US-MÉXICO BINATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN POLYMER SCIENCE macromex 2017 "BUILDING BRIDGES"; Los Cabos, Baja California Sur del 3 al 7 de diciembre del 2017

12.- Solvothermal synthesis method for the preparation of polymeric carbon nitride oxides; Manuel Eduardo Martínez Cartagena, Salvador Fernandez Tavizón, José Román Torres Lubián, Jorge Romero García; 4th US-MÉXICO BINATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN POLYMER SCIENCE macromex 2017 "BUILDING BRIDGES"; Los Cabos, Baja California Sur del 3 al 7 de diciembre del 2017

Carteles:

1.- Synthesis of graphene nanosheets for the energy sector by electrochemical exfoliation of graphite in sulfonated ionic liquids. E. Cuara Díaz, D. Morales Acosta, S. Fernández Tavizón y R. Benavides; 231st ECS Meeting in New Orleans, LA. Nueva Orleans del 28 de Mayo al 1 de Junio de 2017.

2.- Alternativas de bajo costo para la producción de materiales tipo grafeno a partir de asfalto; Uriel Sierra, Alfonso Mercado, Salvador Fernández; Amexcarb 2017; San Luis Potosí, S.L.P. del 14-17 de Noviembre de 2017.

3.- Síntesis de rGO-Cu por oxidación controlada de nanoplaquetas de grafeno; Melissa Moreno, Lucía Rodríguez, Uriel Sierra, Salvador Fernández; Amexcarb 2017; San Luis Potosí, S.L.P. del 14-17 de Noviembre de 2017.

6. Ocho estudiantes de licenciatura graduados

Considerando defensas de tesis a llevarse a cabo en el mes de diciembre, se han graduado o graduarán **12 estudiantes** a nivel de licenciatura.

1.- "Hematina soportada en materiales grafénicos nanoestructurados: catalizadores biomiméticos para la síntesis de polianilina". Alumno: Abril Viannet Ramírez Hernández. Asesor externo: Dr. Jorge Romero García. Asesor académico: Dra. Laura García Hernández. Universidad Tecnológica de Tulancingo. Mayo 2017.

2.- "Síntesis y caracterización de sistemas bio-basados de almacenamiento de energía térmica". Alumno: Lidia Gabriela Delgado Interial. Asesor interno: Dra. Zully Matamoros Veloza. Asesor externo: Dr. Carlos José Espinoza González. Tecnológico Nacional de México de Saltillo. 2017.

3.- "Exfoliación de grafito expandido en terpenos de naranja como solvente natural y su aplicación en la preparación de nanoemulsiones". Alumno: Rosalba Verónica López Vázquez. Asesor: Carlos José Espinoza González. Universidad Tecnológica de Coahuila. Agosto 2017.

4.- "Síntesis de nanohíbridos de nanopartículas de metales nobles con el polímero conjugado conductor PEDOT:PSS". Alumno: Luis Fernando Cortes Márquez. Asesor externo: Dra. Ivana Moggio. Co-asesor externo: Dr. Arxel de León Santillán. Asesor académico: Dr. Pedro Alberto Ramírez Ortega. Universidad Tecnológica de Tulancingo. Octubre 2017.

5.- "Síntesis, caracterización y amino-funcionalización de sílice mesopororsa COK-12 con potencial aplicación en membranas para separación de CO_2". Alumno: Cesar Bernardo Muñiz Amaya. Asesor

externo: Dra. Griselda Castruita de León. Asesor interno: Felipe Avalos Belmontes. Universidad Autónoma de Coahuila. Octubre 2017.

6.- "Síntesis de microesferas de óxido de zinc obtenidas a partir de dextrosa anhidra y su funcionalización con óxido de grafeno". Alumno: Marcos Rodríguez Hernández. Asesores: Dr. Arxel de León Santillán, Dr. Edgar Gerardo de Casas Ortiz, Dra. Lluvia Itzel López López. Universidad Autónoma de Coahuila. Septiembre 2017.

7.- "Síntesis y caracterización de nanocompuestos de polimirceno/estructuras de grafeno". Alumno: Oscar Berrones Guerrero. Asesor: Dr. Ramón Enrique Díaz de León. Universidad Autónoma del Noreste. Noviembre 2017.

8.- "Estudio experimental de la polimerización de ocimeno utilizando sistemas catalíticos basados en neodimio". Alumno: Juan José Sánchez Almaguer. Asesor interno: Dra. Anilu Rubio Rios. Asesor externo: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez. Co-asesor externo: Dr. Héctor Ricardo López González. Universidad Autónoma de Coahuila. Agosto 2017.

9.- "Efecto del tipo co-catalizador de aluminio y fuente de cloro sobre las características del polimerceno sintetizado por el método de coordinación utilizando catalizadores ziegler-natta ternarios a base de neodimio". Alumno: Paula Fernanda Rodríguez Giles. Asesor interno: Dra. Lorena Farras Cepeda. Asesor externo: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez. Universidad Autónoma de Coahuila. Septiembre 2017.

10.- "Desarrollo y caracterización de materiales grafénicos dopados con nitrógeno y azufre para aplicaciones en dispositivos electroquímicos de ión-litio". Alumno: Monserrat Mendoza Tierrafría. Asesor interno: Dra. María Cristina Cantun Uicab. Asesores externos: Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera, Dr. José de Jesús Kú Herrera. Universidad Politécnica de Juventino Rosas. Noviembre de 2017.

11.- "Síntesis in-situ de óxido de zinc sobre materiales grafénicos y su caracterización fisicoquímica". Alumno: Uriel Solís Hernández. Asesor interno: Dr. Luis Raya Gilgamech. Asesores externos: Dr. José de Jesús kú Herrera, Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera. Universidad Politécnica de Pachuca. Noviembre 2017.

12.- "Sistemas biomiméticos de fertilizantes nanoencapsulados mediante la tecnología de spray chilling: caracterización morfológica y determinación de perfiles de liberación". Alumno: Noé Benjamín Navarro Guajardo. Asesor: Dr. Carlos José Espinoza González. Instituto Tecnologíco Nacional de Saltillo. Noviembre 2017.

7. Tres tesis de Maestría finalizadas y cinco en proceso a final de año

5 tesis finalizadas:

1.- "Síntesis de hules de origen biológico polimerceno-b-policaprolactona vía polimerización aniónica y por coordinación; y su aplicación como modificadores de impacto en polímeros ABS". Alumno: Arnulfo Banda Villanueva. Asesores: Dr. Héctor Ricardo López González, Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez. Centro de Investigación en Química Aplicada. Octubre 2017.

2.- “Síntesis y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules de tipo polibutadienos y copolímeros de estireno/butadieno”. Alumno: José Luis Zapata González. Asesor: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez. Co-asesor: Dr. Florentino Soriano Corral. Centro de Investigación en Química Aplicada. Noviembre 2017.

3.- “Compositos polianilina-nitruro de carbono polimérico modificado orientados al almacenamiento de energía”. Alumno: Manuel Eduardo Martínez Cartagena. Asesores: Dr. Salvador Fernández Tavizón, Dr. Jorge Romero García. Centro de Investigación en Química Aplicada. Noviembre 2017.

4.- “Estudio del efecto de un líquido iónico sobre la incorporación y dispersión de grafeno/derivados de grafeno en recubrimientos asépticos a base de hidrogeles con nanopartículas de plata”. Alumno: Priscila Anaís Espinoza Ibarra. Centro de Investigación en Química Aplicada. Octubre 2017.

5.- “Ceras de polímeros naturales-surfactantes derivados de sacáridos: Matrices encapsulantes biomiméticas para la liberación lenta de fertilizantes”. Alumno: Edgar Miguel García Carrillo. Asesores: Dr. Carlos José Espinoza González, Dra. Nicolaza Pariona Mendoza. Centro de Investigación en Química Aplicada. Septiembre 2017.

Tesis en proceso.

Actualmente se encuentra 5 tesis en proceso, con título por definir.

1.- José Víctor Amador Noya. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

2.- Jorge Albite Ortega. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

3.- José David Zaluaga. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

4.- Yali Fernández Arteaga. Asesor: Ramón Enrique Díaz de León Gómez.

5.- Yureysis Nuñez Figueredo. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

8. Cuatro Tesis de Doctorado en proceso a fin de año

Actualmente se encuentran 5 tesis en proceso con apenas el 25% de avance, y una más en su primera etapa de definición, todas aún sin título final.

1.- Sonia Noemí Ramírez. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

2.- Fabiola López Barajas. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

3.- Alejandra Guadalupe Zapata Domínguez. Asesor: Saúl Sánchez Valdés.

4.- Nora Mayté Sánchez. Asesor: Diana Morales Acosta

5.- Manuel Eduardo Martínez Cartagena. Asesor: Dr. Salvador Fernández Tavizón.

Mencione los logros más relevantes alcanzados en el periodo que se informa:

Logros más relevantes alcanzados en el periodo que se informa:

Solicitud de siete patentes, dos de ellas internacionales.

Establecimiento de área de escalamiento de procesos mecánicos para la obtención de nanoplaquetas de grafeno prístino (capacidad de manufactura de 100 g/hora).

Proceso solvotermal escalable de alto rendimiento en un paso para fabricar nitruros de carbono grafíticos oxidados.

Protocolo de evaluación electroquímica de derivados de grafeno, nitruros de carbono grafíticos e híbridos de ambos; evaluación de materiales para biosensado y supercapacitivos para almacenamiento de carga.

Procedimiento catalítico de alto rendimiento para la polimerización biomimética de polímeros conductores.

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA, A.C.

CIO

Informe Técnico

Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG): CIQA-CIDETEQ-CIO (Consolidación)

CONACyT 2017 (281164)

Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM), CIO

Responsable Técnico: Dr. José Luis Maldonado Rivera, GPOM-CIO

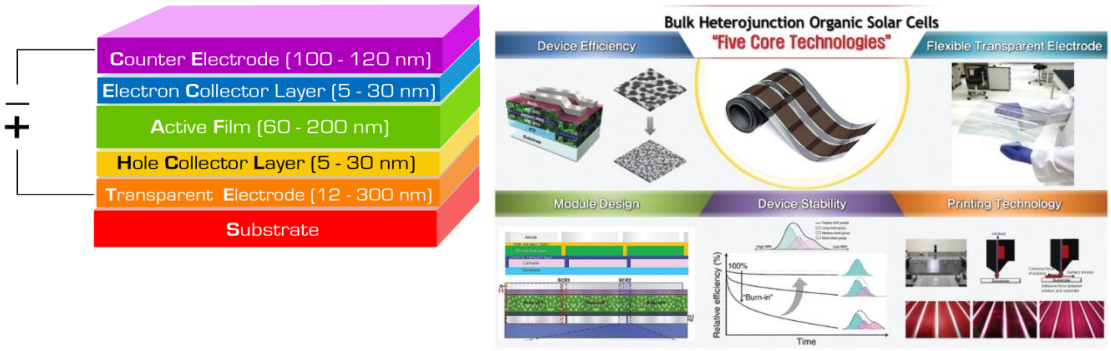
Título: Síntesis y uso de variantes grafénicas (grafeno funcionalizado, óxido de grafeno, grafeno reducido, etc.) en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs).

Objetivo: Desarrollo de variantes grafénicas para su uso en capa activa ternaria, en capa portadora de huecos y como electrodos alternos de celdas OPVs.

Introducción:

La necesidad de formas alternas de energía ha originado trabajos multidisciplinarios encaminados en la síntesis y caracterización de nuevos materiales para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos más eficientes. Se han utilizado tanto materiales orgánicos como inorgánicos e híbridos (i.e. celdas de perovskitas), los cuales son procesados a diferentes escalas generando un gran avance en los dispositivos actuales. De manera particular, es de resaltar que los compuestos orgánicos (polímeros y moléculas de bajo peso molecular) se han empleado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (celdas solares OPVs, ver figura 1a), los cuales aprovechan la luz solar para convertirla en energía eléctrica. Los materiales orgánicos han demostrado poseer las

características ópticas, eléctricas, mecánicas y electrónicas para funcionar como materiales dentro de las capas activas de estos dispositivos, así como en capas buffer, tanto colectoras de huecos como de electrones (Figura 1). Así, la modificación estructural o combinación de diversos materiales en la capa activa hace que la capacidad de conversión de luz solar a energía eléctrica cambie notoriamente.



a) **b)**

Figura 1. a) Esquema en una celda solar (OPV). b) Cinco claves para la comercialización de las OPVs y celdas híbridas.

Actualmente, existe un nicho de oportunidades para el desarrollo de materiales orgánicos que muestre una mayor eficiencia de conversión, mayor estabilidad y bajo costo en síntesis, principalmente del tipo polimérico, de bajo peso molecular y algunas moléculas híbridas. Con el uso de materiales orgánicos en mezclas binarias (Donador:Aceptor) dentro de la capa activa, internacionalmente se han realizado progresos significativos en este campo: consiguiendo valores de eficiencia de conversión (PCE) arriba del 13 %; para celdas híbridas (perovskitas) el desarrollo ha sido aún más impactante: 22 % de eficiencia en un periodo de sólo 7 años. Desde luego, los métodos de fabricación (ingenierías y arquitecturas) de las celdas solares orgánicas también juegan un papel central en el desarrollo de esta tecnología emergente.

Hoy en día, para el desarrollo de la tecnología emergente de OPVs (y celdas híbridas), se consideran cinco importantes factores: 1) Eficiencia, 2) Estabilidad, 3) Dispositivos semi-flexibles y semi-transparentes, 4) Diseño de módulos fotovoltaicos y 5) fáciles y rápidos métodos de fabricación de los dispositivos solares orgánicos a través de tecnología maduras como las de "impresión", ver figura 1b).

Por otra parte, las variantes de grafeno, sintetizados tanto en el CIO como en el CIQA, se pueden usar en diferentes capas de celdas solares orgánicas e híbridas (perovoskitas): a) en la capa activa, b) Como capas buffer tanto colectora de huecos (HTL) como de electrones (ETL), c) como electrodos (ver figura 2).

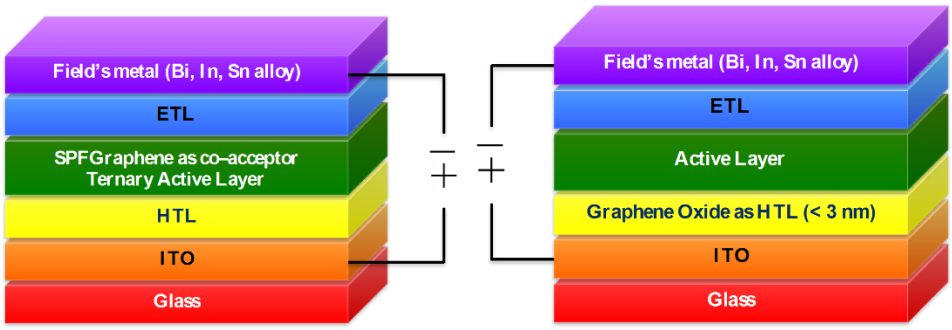
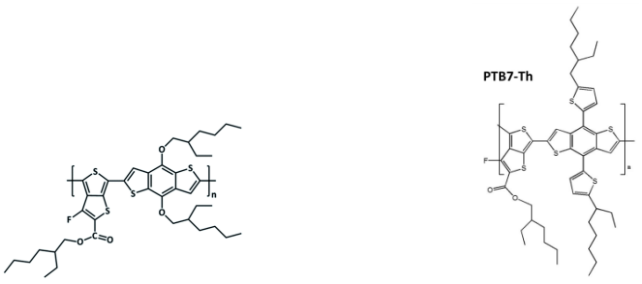


Figura 2. Estructura general de capas de una celda solar orgánica o híbrida. El Field´s metal (FM) es un cátodo alterno que se usa en el GPOM-CIO y es una mezcla eutéctica de Bi, In y Sn que funde sólo arriba de 62 °C por lo que se deposita fácilmente sin necesidad de condiciones de alto vacío como si lo es necesario para otros cátodos como Al, Ag, Ca, etc.

Desarrollo experimental:

Se han fabricado películas para la capa activa de las OPVs con espesores de alrededor de 100 nm a partir de soluciones de polímeros y fulerenos (particularmente empleando el PC71BM) (ver figura 3) en distintas relaciones en peso. Asimismo, se fabricaron los dispositivos fotovoltaicos del tipo BHJ (hetero-unión de volumen) basados en los polímeros comerciales altamente eficientes PTB7 y PTB7-Th; como capa colectora de huecos se usó el ampliamente utilizado PEDOT:PSS y como colectora de electrones el PFN (ver figura 3). Los electrodos fueron ITO (ánodo transparente) y el Field´s metal (mezcla eutéctica de Bi, In y Sn, que se deposita fácil y rápidamente como cátodo alterno al tradicional Al. También ya se ha empezado a usar la mezcla eutéctica de bismuto estaño (BS). La arquitectura usada fue: Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/capa activa/PFN/metal de Field o BS. Los métodos de depósito de las películas (a base de soluciones) fueron a través de spin cast y de doctor blade (o slot die).



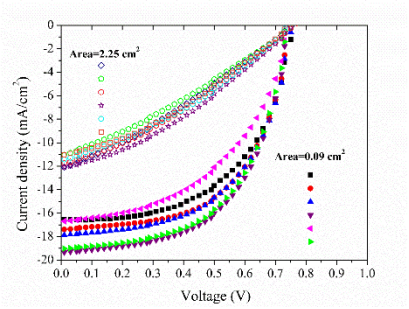
PTB7

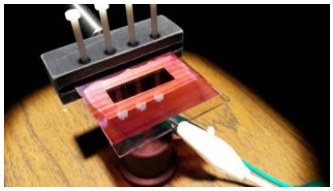
PFN **$PC_{71}BM$**

Figura 3. Estructuras químicas de los compuestos usados en celdas OPVs.

Resultados.

En esta etapa se lograron fabricar celdas OPVs con eficiencias de 8.2 % como se muestra en la gráfica siguiente de curvas características J-V.

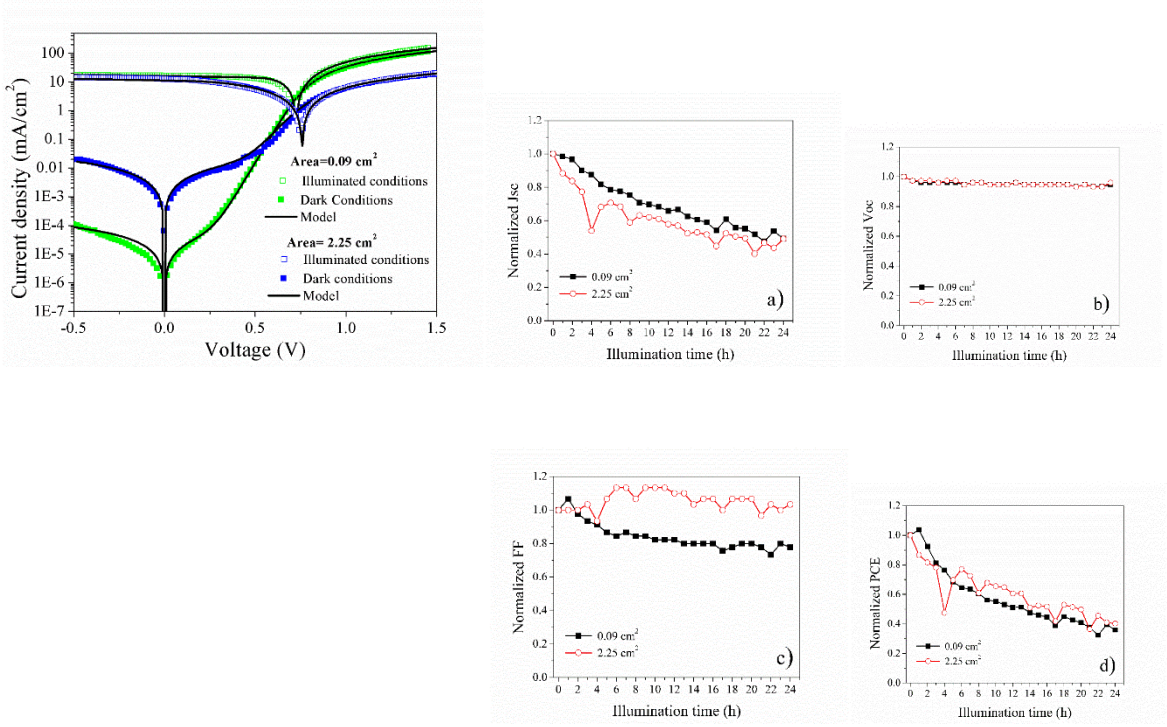




a) **b)**

Figura 4. a) *J-V* curvas para OPVs de área pequeña (0.09 cm^2) y para área grandes (2.25 cm^2). b) foto de celdas OPVs.

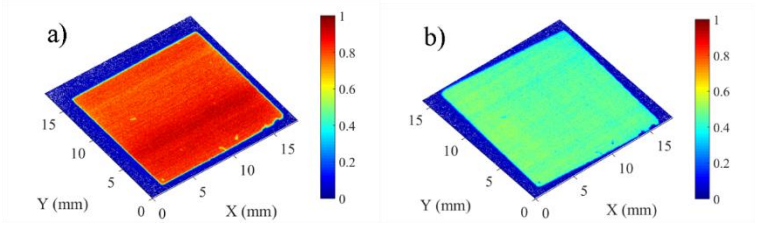
En la Figura 5a) se muestran las curvas J-V, tanto en la oscuridad como bajo iluminación, para las celdas OPVs de donde, empleando el modelo de diodo simple, se determinan los valores de resistencia en serie y en paralelo (Rs y Rp, respectivamente). En la Figura 5b) se observan los distintos parámetros PV como función del tiempo (estabilidad) donde el metal de Field (FM) está actuando tanto como electrodo superior (cátodo) como encapsulante.



a) **b)**

Figura 5. a) Curvas J-V, experimentales (símbolos) and ajustadas (líneas continuas) de celdas recien fabricadas a base de PTB7:PC71BM en la oscuridad (símbolos llenos) y bajo iluminación (símbolos abiertos) para las dos diferentes áreas mencionadas. b) Evolución de los diferentes parámetros PV normalizados: a) Jsc, b) Voc, c) FF y d) PCE = η de OPVs con áreas activas de 0.09 cm^2 (cuadros rellenos) and 2.25 cm^2 (círculos) bajo el protocolo ISOS-L1 (simulación con luz en el laboratorio). El FM está además sirviendo como encapsulante.

Mediante la técnica LBIC o LBIV (corriente o voltaje inducido por haz de luz), donde se hace un barrido de luz del área activa de la OPV, induciendo corriente-voltaje en la misma, se puede determinar también la calidad y homogeneidad del área activa de la celda fabricada. La Figura 6 muestra imágenes LBIC para las OPVs de área ya mencionada.



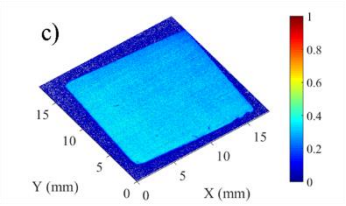


Figura 6. Mapas LBIV normalizados obtenidos de OPVs con área activa de 2.25 cm^2 y probadas bajo el protocolo ISOS-L1 (iluminación en el laboratorio) a a) 0 h, b)12 h y c) 24 h. La escala de colores indica el nivel de la señal del voltaje detectado. El nivel está normalizado con respecto a los valores máximos obtenidos en mapeos a 0 h.

Los efectos de foto-degradación han sido también examinados a través de la espectroscopia de impedancia. Para estas medidas, la determinación de parámetros eléctricos se realiza usando un circuito equivalente compuesto por una Resistencia en serie Rs y con un sistema bi-componente en paralelo R1-CPE (elemento de fase constante), donde CPE es un condensador no ideal. La Figura 7 muestra la evolución temporal del espectro de impedancia al voltaje bias de 0 V. Gráficamente, el valor de Rs puede ser estimado, gruesamente, por la intersección de la proyección del circulo formado con el eje Zre a altas frecuencias. La magnitud de Rs se asocia con la resistencia óhmica, i.e., contactos, cables y resistencia de la hoja.

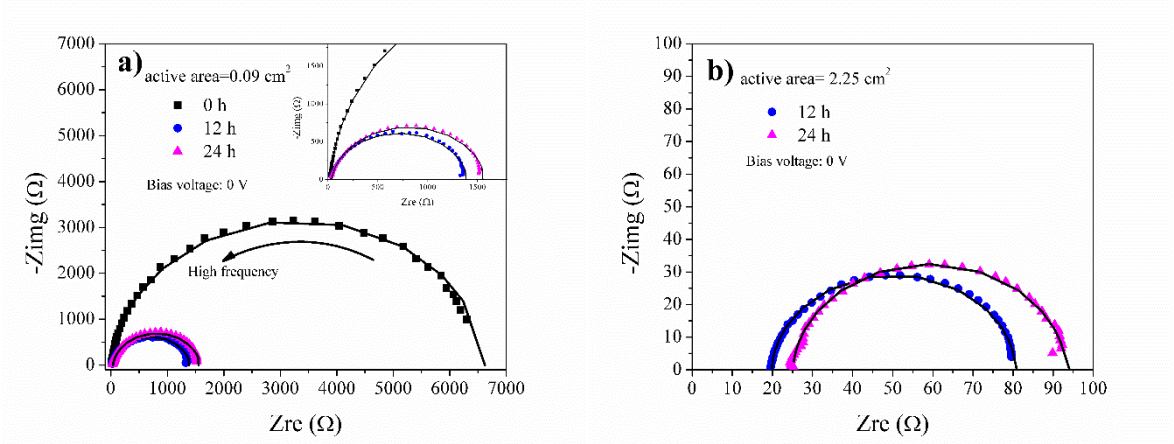
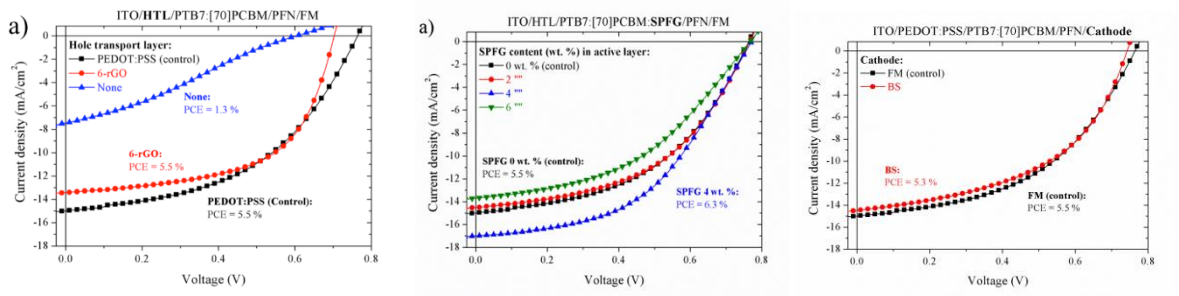


Figura 7. Espectros de impedancia medidos bajo condiciones de iluminación (prtocolo ISOS-L1) a 0 V bias para a) OPVs con área activa 0.09 cm^2 después de 0 h, 12 h and 24 h, b) dispositivos con área activa de 2.25 cm^2 después de 12 h y 24 h. Las líneas sólidas representan los parámetros simulados. El inset en a) muestra destalles de los espectros de impedancia en la región de altas frecuencias.

Por otra parte, seguimos trabajando con grafenos: una variante de grafeno (rGO, distintas capas) se está usando como capa buffer portadora de huecos en vez del tradicional PEDOT:PSS, las eficiencias logradas son muy similares (Figura 8a). Otra variante de grafeno: grafeno funcionalizado (SPFG) se está empelando como segundo electroaceptor en la capa activa de celdas ternarias OPV (el electrodonador, el fulereno y el SPFG). Existe un incremento de la eficiencia a la concentración de SPFG al 4%. Los resultados de eficiencias se muestran en la figura 8 b) donde se observan valores de entre 5.5 y 6.3 %, tanto con el metal de Field como con la nueva aleación BS (Figura 8 c).



a) **b)** **c)**

Figura 8: a) Variante de grafeno (rGO) como capa HTL en vez de PEDOT-PSS y su comparación. c) Eficiencia de celdas OPVs (entre 5.5 y 6.3 %) cuando se adiciona grafeno funcionalizado (SPFG) a la capa activa: a 4% de SPFG hay ligero incremento de la eficiencia. c) Se usaron dos diferentes cátodos: FM (metal de Field) BS (mezcla de bismuto y estaño).

Asimismo, con moléculas electro-donadoras sintetizadas en el GPOM-CIO se han obtenido resultados moderados de eficiencia de 2.6% (ver artículo publicado abajo).

Con las celdas comentadas anteriormente, se han hecho arreglos de ellas y fabricado mini-módulos como los observados en la figura 9, con ellos hemos estado encendiendo pequeñas luminarias, ventiladores y motores eléctricos así como smartphones.

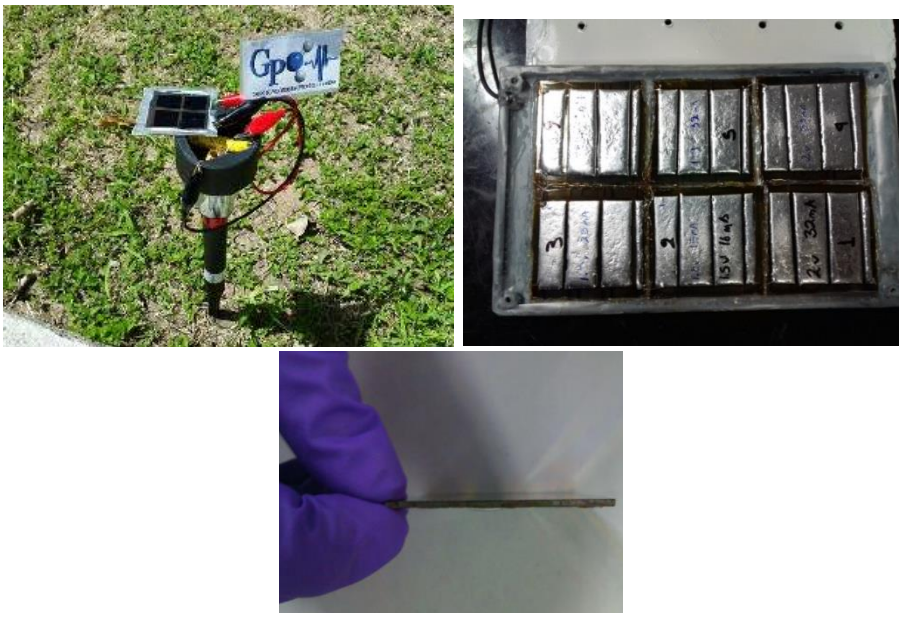


Figura 9. Paneles fotovoltaicos y soportes

Conclusiones:

En esta parte del proyecto se ha logrado 8.2 % de eficiencia en celdas OPVs. Estos resultados (y otros) están en proceso de arbitraje internacional. Los resultados de celdas OPVs a base de derivados de grafeno tanto para la capa buffer HTL como para la capa activa son muy alentadores. Son resultados con los que se graduarán/titularán estudiantes de doctorado, maestría y licenciatura. Se ha intentado tener contacto con la industria para implementar, a través de prototipos, el uso de estos desarrollos científicos/tecnológicos.

Impacto: Estas investigaciones en OPVs, eficiencias obtenidas y estudios de estabilidad químico-estructural son únicos en México, ningún otro grupo en México ha obtenido estas altas eficiencias que son muy competitivas a nivel internacional. Por lo mismo, son de un gran impacto científico-tecnológico con miras al desarrollo mexicano propio de esta emergente tecnología.

Innovación: Ningún otro grupo en México ha obtenido eficiencias en OPVs de 8.2%, es algo completamente innovador en nuestro país. También es muy innovador el escalar estas celdas (a través de la técnica doctor blade) en condiciones regulares atmosféricas usando el metal de Field como cátodo alterno económico, fácil y rápido de depositar y sin necesidades de condiciones de alto vacío que encarece mucho los costos de fabricación. Los resultados de estabilidad ya de algunos meses (en condiciones de oscuridad) de estos dispositivos son ya de gran valor tecnológico con miras en el desarrollo estable de prototipos para, por ejemplo, el encendido de smartphones, pequeños LEDs y pequeños motores eléctricos.

Entregables comprometidos:

1) **Artículo científico publicado:**

1.- Small molecules derived from thienol [3,4-c]pyrrole-4,6 dione (TPD) and their use in solution processed organic solar cells; Cesar Garcias-Morales, Daniel Romero-Borja, José Luis-Maldonado, Arián E. Roa, Mario Rodríguez, J. Pablo García-Merinos and Armando Araiza-Castolo; Molecules, 2017, 22, 1607.

2) Un estudiante de licenciatura graduado

1.- “Fabricación de Celdas solares orgánicas mediante la técnica de doctor blade, caracterización y análisis IPCE”. Alumno: Azalia Sarai Rivera Mata. Asesores: Dr. José Luis Maldonado Rivera, Dra. Rosalba Fuentes Ramírez. Universidad de Guanajuato, Noviembre 2017.

3) Un estudiante de maestría graduado

1.- “Derivados grafénicos para el ensamblado de celdas OPVs”. Alumno: Yaili Fernández Arteaga. Asesor: José Luis Maldonado Rivera. Centro de Investigaciones en Óptica. Diciembre 2017.

4) Difusión

1.- Noticio Junio 2017, “Celdas fotovoltaicas orgánicas”.

2. Participación en el "IX Symposium CINVESTAV-MERCK/SIGMA ALDRICH".

CIDETEQ

Informe Técnico

Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG): CIQA-CIDETEQ-CIO (Consolidación)

CONACyT 2017 (281164)

Responsable Técnico: Dr. José J. Pérez Bueno, CIDETEQ.

1) Entregable

1. Un prototipo de electrodo de material de ABS-grafeno con una configuración tipo honeycomb abierta tipo tubo por impresión 3D con una cobertura de recubrimiento aplicada por polimerización por plasma de SiO2 con la finalidad de protección y modificación de superficie.

2. Un prototipo de superficie de electrodo plástico con aplicación de pistas conductoras de graféno.

2) Resumen

Se prepararon dos prototipos de materiales, uno de ellos con estructuras de tipo honeycomb por impresión 3D con ABS y metalizado de plata por espray usando la técnica DCP. El otro usando este tipo de configuración a manera de electrodo colocando una capa de recubrimiento de SiO2 por un procedimiento combinado de proyección por jet de plasma a condiciones atmosféricas y un rociado proyectado a través del jet de plasma con una solución conteniendo graféno.

En el proyecto participaron alumnos de residencia profesional y estadías de licenciatura, así como alumnos de Maestría y Doctorado de los posgrados del CIDETEQ. Se reportes de residencia y estadías para obtención de grados de licenciatura.

3) Reporte Técnico

1. Un prototipo de electrodo de material de ABS-graféno con una configuración tipo honeycomb abierta tipo tubo por impresión 3D con una cobertura de recubrimiento aplicada por polimerización por plasma de SiO2 con la finalidad de protección y modificación de superficie.

3.1 Diseño de estructura para impresión 3D

El planteamiento inicial para la pieza requerida en impresión 3D fue solicitado como un cubo de 2.5 cm3, teniendo su base superior con estructura tipo honeycomb, en donde cada hexágono tuviera como diámetro 2 mm y el espacio entre hexágono y hexágono cumpliera con la medida de 1 mm. Dichas medidas específicas se determinaron para poder hacer las correspondientes pruebas de corrosión al material ya metalizado.

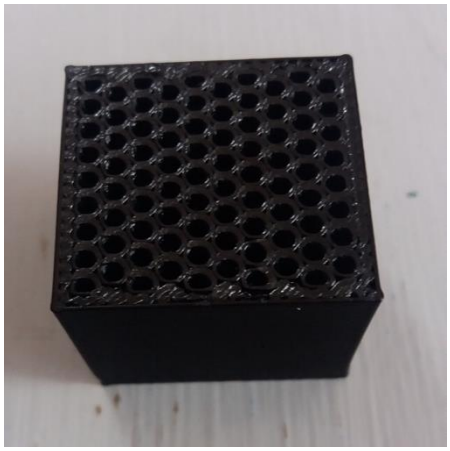


Figura 1. Cubo de AB-ESD7 con pared con base superior con estructura tipo honeycomb.

Como resultado se obtuvo un cubo de 2.5 X 2.5 X 2.5 cm, impreso en un centro de manufactura Modelo FORTUS450mc 3D de Stratasys, elaborado con el material ABS-ESD7 con un tiempo de impresión de 1 hora y 35 minutos.

Después de ver la funcionalidad de la pieza ya impresa se llegó a la conclusión de realizar las siguientes modificaciones:

Es necesario que exista un menor espacio entre hexágono y hexágono (1 sola pared).

En vez de que la pieza solo presente una pared hexagonal, se opta porque los orificios hexagonales se encuentren en la base superior e inferior de la pieza.

Reducir la altura de la pieza a la mitad (1.25 cm).

A continuación se muestra la pieza con las modificaciones requeridas, junto con un tratamiento de metalizado.

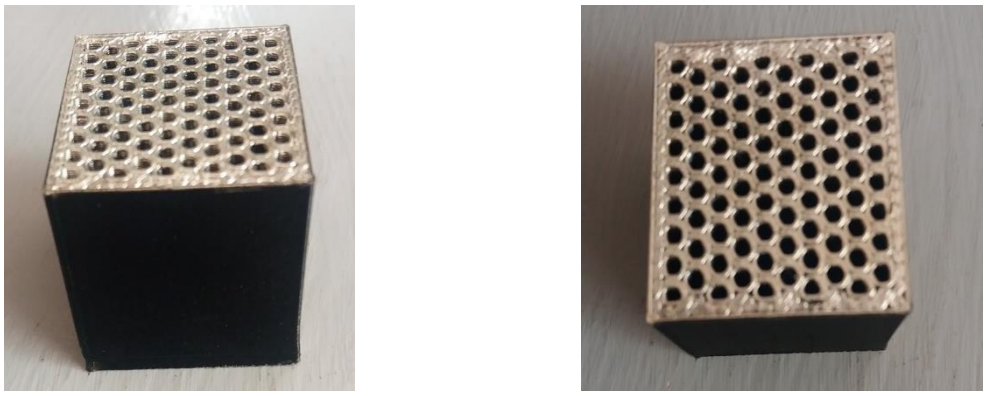


Figura 2. Pieza modificada con tratamiento de metalizado.

Se obtuvo un cubo de 2.5 cm de ancho X 2.5 cm de largo y 1.25 cm de alto, impreso en un centro de manufactura Modelo FORTUS450mc 3D de Stratasys, elaborado con el material ABS-ESD7 con un tiempo de impresión de 55 minutos.

Es importante recalcar que a la segunda pieza se le hizo el tratamiento de metalizado el mismo día de impresión, por eso presenta un color metálico y no negro como la primera pieza.

3.2 Tratamiento de metalizado a figura 3D

- El metalizado que se realiza en las instalaciones del CIDETEQ se hace mediante 3 soluciones:
- Oxidante
- Activante
- Reductor

Se aplicó a ambas piezas un total 16 capas que son las siguientes:

- Flama
- Se moja la superficie

- Capas de activante
- Capas de agua desionizada
- Metalizado (Oxidante + Reductor)
- Enjuague con agua desionizada
- Aire a presión

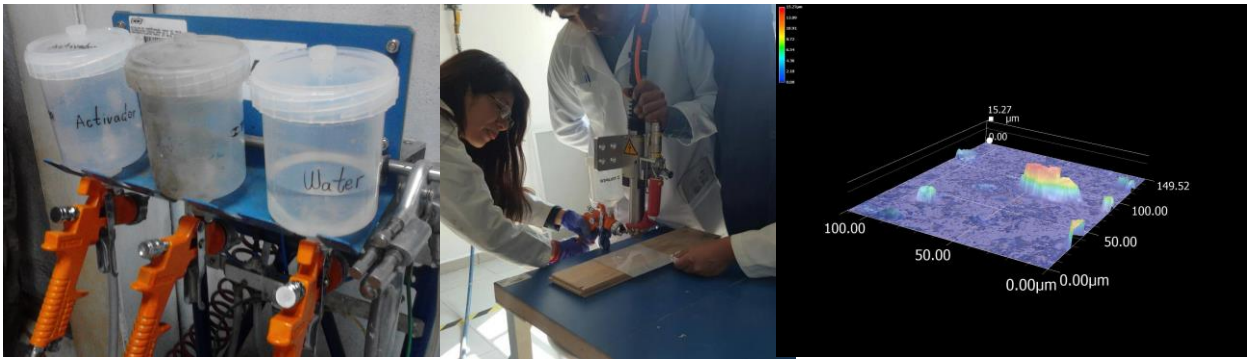


Figura 3. Proceso de metalizado, protección y análisis de superficie.

3.3 Pruebas de recubrimiento con plasma

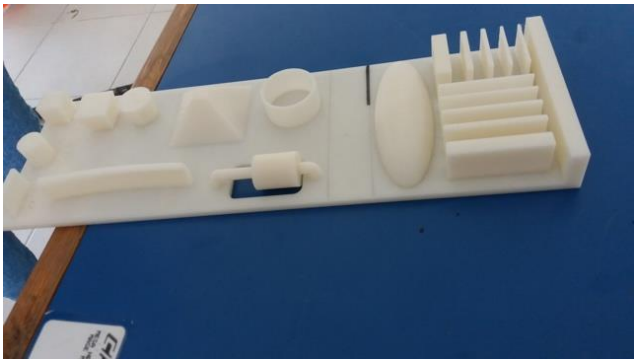
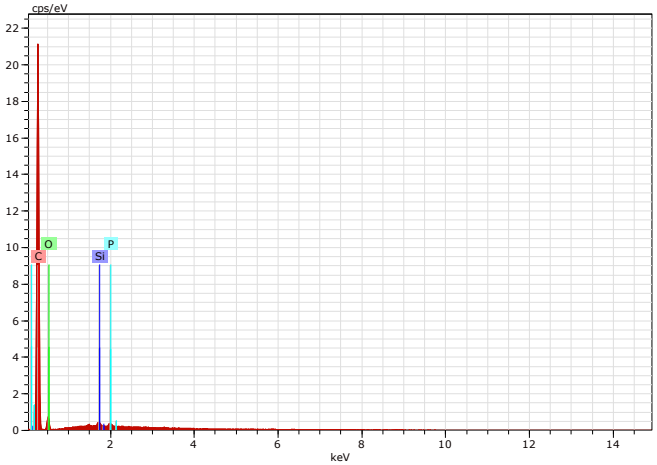


Figura 4. Piezas fabricadas por impresoras 3D y su tratamiento de superficies previa a recubrimiento de protección.

3.4 Preparación de soluciones superficies con graféno.

Figura 5. Material de graféno utilizado.

3.5 Caracterización SEM (Microscopio Electrónico de Barrido)



Spectrum: Acquisition 2313

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	87.61	87.61	90.66	10.10
O	8	K-series	11.57	11.57	8.99	2.06

Figura 6. Espectro del graféno utilizado.

La Figura 6 muestra el análisis químico por EDS acoplado a SEM de la muestra de graféno utilizado.

3.6 Caracterización por microscopio óptico

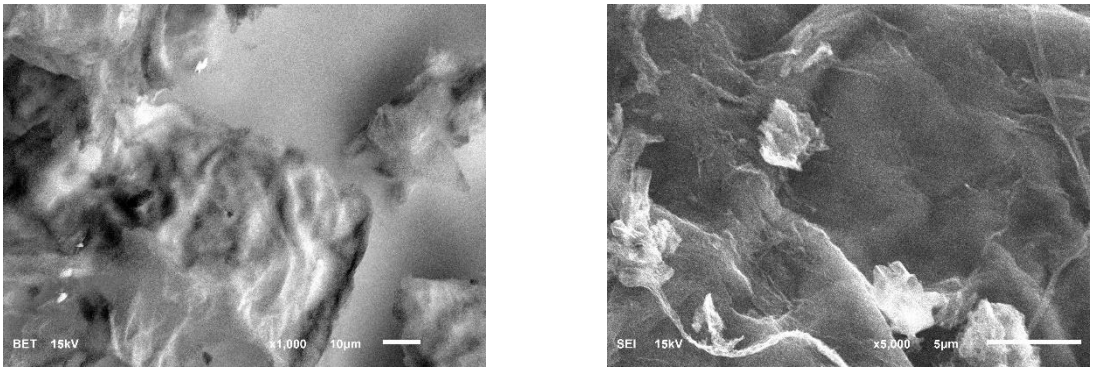


Figura 7. Grafeno a) 1000X b). 5000X**.**

Caracterización por microscopio óptico

metalizado sin recubrimiento | metalizado sin recubrimiento 500X | metalizado con recubrimiento de SiO2 a 500X

Figura 5. Imágenes de microscopia óptica digital de las superficies sin y con recubrimiento de SiO2 mezclada con graféno.

3.7 Conclusiones

Se prepararon dos prototipos de materiales, uno de ellos con estructuras de tipo honeycomb por impresión 3D con ABS y metalizado de plata por espray usando la técnica DCP. El otro usando este tipo de configuración a manera de electrodo colocando una capa de recubrimiento de SiO_2 por un procedimiento combinado de proyección por jet de plasma a condiciones atmosféricas y un rociado proyectado a través del jet de plasma con una solución conteniendo graféno.

3.8 Tesis

Como producto extra se logró el desarrollo de una tesis de licenciatura.

1.- Preparación de superficies con grafeno y recubrimientos por plasma; Alumno: Silva de La Portilla Persa Sachenka. Asesor: José de Jesús Pérez Bueno. Universidad Tecnológica de Querétaro. Mayo 2017.

Finalmente se expone las áreas de oportunidad y las estrategias a seguir para el LNMG.

Exponga las áreas de oportunidad de su Laboratorios Nacional y las estrategias que piensa implementar para atenderlas:

Estrategia Comercial:

Con el fin de dar viabilidad financiera al LNMG visualizamos que ésta se lograría a través de la venta de servicios tecnológicos o de las tecnologías del Laboratorio en proceso de patentamiento. Consideramos que los ingresos logrados por la venta de servicios analíticos no serían significativos, aunque serían importantes como un mecanismo de acercamiento a usuarios potenciales de los materiales.

Para lograr la venta de servicios tecnológicos o tecnologías, el LNMG participó en la convocatoria del CONACYT y la National Science Foundation de Nodos Binacionales de Manufactura Avanzada y Procesos. Empleando la metodología ofrecida por la NSF se analizó el mercado actual que podría ser captado por una empresa basada en el uso de la tecnología desarrollada por el Laboratorio. A lo largo de 7 semanas se realizaron entrevistas a distintas personas representantes de eslabones de la cadena de valor de materiales de grafeno en la que se integraría la empresa tecnológica. Con las técnicas y metodologías aprendidas se identificaron algunas de las necesidades y deseos de los clientes potenciales de esa empresa.

Como resultado del ejercicio, tenemos un modelo de negocios basado en las necesidades del cliente que ha permitido descartar hipótesis y juicios previos. Este modelo de negocios servirá de base para formar una empresa tecnológica que fabrique algunos de los materiales de grafeno desarrollados en el LNMG; sin embargo, hemos encontrado una legislación incompleta que no facilita este planteamiento. Considerando que las aplicaciones posibles dependen de un alto grado de especialización tecnológica, inexistente en el común de las empresas nacionales, los materiales que fabricaría esa empresa tendrían una baja demanda en el mercado mexicano.

Para vencer la segunda dificultad planteamos, en una primera etapa de la empresa o del propio Laboratorio, establecer un servicio de consultoría tecnológica que se aproxime a empresas que puedan usar con ventaja los materiales, abriendo una demanda para los mismos. Cuando la estrategia tenga éxito se propondrá la generación de la empresa tecnológica fabricante de los grafenos, con la ventaja que las especificaciones de desempeño y el volumen potencial de venta habrían sido determinadas por los usuarios de las consultorías tecnológicas.

Como primera acción de la estrategia, Implementaremos una campaña publicitaria en redes sociales y medios impresos ofertando servicios tecnológicos y de consultoría para familiarizar a las empresas con los beneficios que pueden obtener utilizando materiales grafénicos en sus procesos de transformación. Esto ayudará al acercamiento con el sector industrial y generará interés en el desarrollo de los materiales.

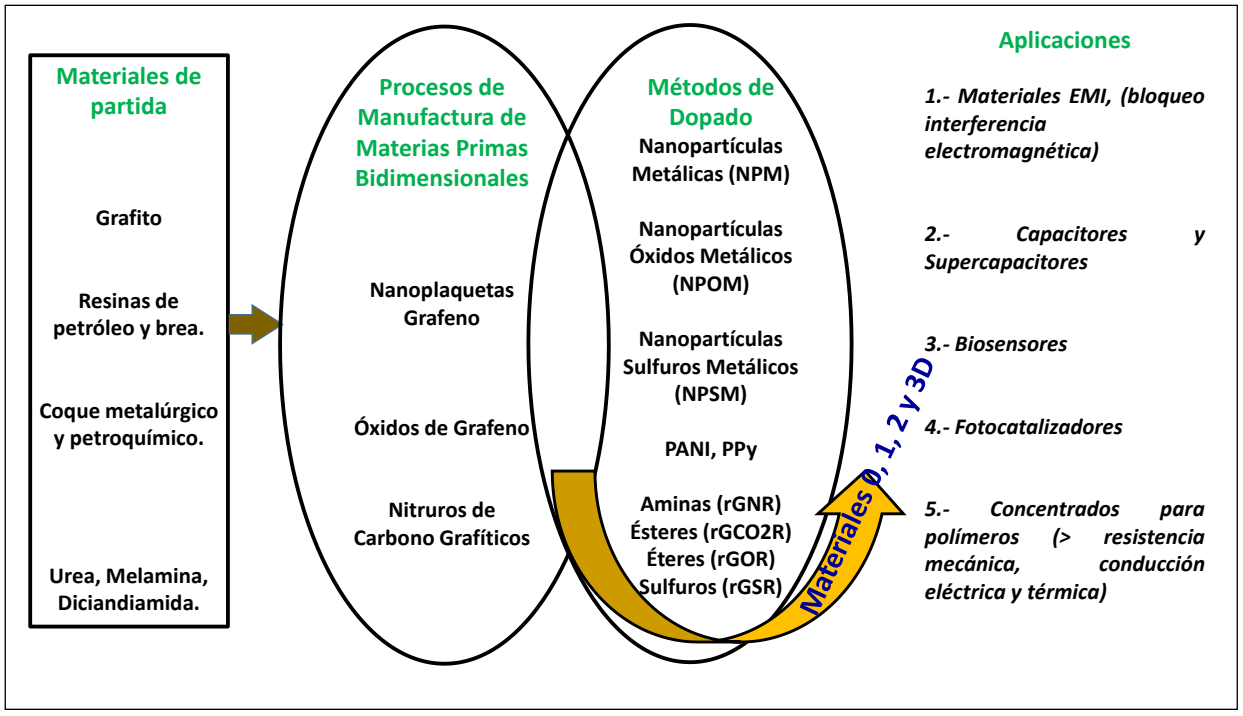
Logrado el interés y definidas las posibilidades del mercado se procederá a formar una empresa de base tecnológica basada en el arrendamiento y licenciamiento de equipos y la tecnología, o el establecimiento de una empresa con infraestructura propia que adquiriría la tecnología propiedad del Centro para comercializar los materiales que han sido desarrollados por el LNMG. Ambas

alternativas posibilitarían generar una sinergia tecnológica para el desarrollo y crecimiento de diferentes industrias y sectores productivos, principal mas no exclusivamente mexicanos.

Estrategia Tecnológica:

La estrategia tecnológica del laboratorio utilizará los procesos de manufactura desarrollados que nos ofrecen tres plataformas para fabricar diferentes nanocompuestos, principalmente por depósito de nanomateriales metálicos y poliméricos. Estas son las de Manufactura de: Nanoplaquetas de grafeno (NPG) a partir de grafito y otras fuentes no convencionales de carbón (chapopote, coques metalúrgicos y petroquímicos); Óxidos de grafeno (GO) con diferentes grados de oxidación a partir de grafito y coques, y; Nitruros de carbono grafíticos oxidados (gCNO).

Las plataformas, combinadas con los protocolos de funcionalización con los que contamos permitirán la fabricación de materias primas para manufacturar: 1.- Materiales EMI, (bloqueo interferencia electromagnética); 2.- Capacitores y Supercapacitores; 3.- Biosensores; 4.- Fotocatalizadores, y; 5.- Concentrados para polímeros (> resistencia mecánica, conducción eléctrica y térmica). Los métodos de funcionalización referidos son: 1) Depósito de nanopartículas metálicas de plata, cobre y níquel sobre láminas de grafeno; 2) Depósito de nanopartículas de óxidos metálicos de hierro (magnetita), cobre (cuprita y óxido cúprico), níquel (óxido de níquel) y zinc sobre láminas de grafeno: Mecánicamente (alta energía y planetario), por Ultrasonido (ex situ e in situ en un solo paso) y por Mezclado de alto esfuerzo de corte (ex situ e in situ en un solo paso); 3) Depósito de hematina sobre láminas de grafeno y gCNO; 4)Polimerización de anilina y depósito de PANI sobre grafeno, gCNO y gCNOP dopados con hematina; 5) Funcionalización de GO con aminas por tratamiento de ultrasonido, y; 6) Funcionalización de GO con alcoholes por tratamiento de microondas y ultrasonido. El siguiente esquema describe la estrategia tecnológica a implementar:



Como justificación al enfoque cabe considerar:

- El mercado de “jaulas de Faraday” es muy amplio; actualmente se le estima en 6,000 M US y se proyecta rebasará los 9,000 M US en el año 2022.
- El mercado de supercapacitores se estima en 700 millones de dólares en el 2017; crecerá sustantivamente para aplicaciones de alta densidad económica (dispositivos móviles y vehículos eléctricos (2,200 M US en 2022).
- El mercado de biosensores es de 16,000 M US en 2017, demandando biosensores desechables de muy bajo costo.
- El mercado de fotocatalizadores se estima en 1,500 M US, mayormente representado por recubrimientos de auto limpieza en el sector de la construcción.
- En el mercado de grafeno no parece contemplarse la venta de concentrados en diferentes matrices poliméricas, siendo por tanto un área de oportunidad. El mercado global de concentrados, acaparado por los de color, es de 5,100 M US; en éste no figuran los manufacturados con grafeno.

Evidencia gráfica de la nueva área del LNMG así como de equipos adquiridos durante el año 2017.

Nueva área de LNMG.

Equipos adquiridos durante el año 2017.

Microscopio para AA5000, complemento para AFM.

Industrial Ultrasonic Cleaner, equipo de ultrasonido.

Estufa de secado.

Reactor de alta presión.

Dispersor-homogeneizador.

Dispersor múltiple para exfoliación por alto esfuerzo de corte.

Potenciostato.

Dispersor ultrasónico.

Reactor fotocatalítico.

Ocular para microscopio.