



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**“Síntesis y caracterización de Óxido de Grafeno  
Exfoliado por microondas con posible aplicación  
en Supercapacitores”**

Tesis que presenta

**Erick Daniel Padilla Martínez**

Para obtener el grado de

**Maestro(a) en Nanociencias y Materiales**

**Codirectores de la Tesis:**

**Dr. Román López Sandoval**

**Dra. Marisol Reyes Reyes**

San Luis Potosí, S.L.P., julio de 2020



## **Constancia de aprobación de la tesis**

La tesis “**Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Exfoliado por Microondas con posible aplicación en Supercapacitores**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Erick Daniel Padilla Martínez** y aprobada el **día 15 de julio de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dr. Román López Sandoval**  
Codirector de la tesis

---

**Dra. Marisol Reyes Reyes**  
Codirector de la tesis

---

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Isidro Cruz Cruz**  
Miembro del Comité Tutorial

---

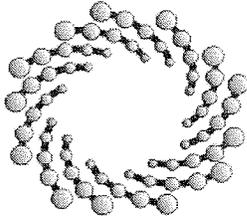
**Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras Orgánicas para dispositivos Electro-activos” de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 930223) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 063 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 15 días del mes de julio del año 2020, se reunió a las 15:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Marisol Reyes Reyes</b>	<b>Secretaria</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Isidro Cruz Cruz</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>ITESM</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Erick Daniel Padilla Martínez**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Exfoliado por Microondas y su aplicación en supercapacitores*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Román López Sandoval**  
**Dra. Marisol Reyes Reyes (UASLP)**

El Jurado, después de deliberar, determinó

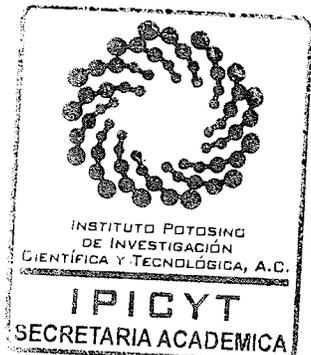
**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 16:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 15 días del mes de julio de 2020.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



## **Dedicatorias**

A mi esposa Mónica y a mi hija Luna por su constante apoyo.

A mis padres Miguel Angel y Rosa María, así como a mis hermanos Erandi, Nadia e Hiram por motivarme constantemente y enriquecer mi vida con buenos momentos.

## Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Román López Sandoval y a la Dra. Marisol Reyes Reyes por las asesorías y discusiones que permitieron adquirir nuevos conocimientos, así como por las facilidades brindadas para el uso de los laboratorios, tanto en el IPICYT como en el IICO.

A mi comité tutorial, el Dr. Armando Encinas Oropesa, Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez y Dr. Isidro Cruz Cruz, por sus comentarios y correcciones que ayudaron en el desarrollo de este trabajo escrito, así como para el desarrollo de las presentaciones electrónicas realizadas durante el segundo año de maestría.

Al IPICYT por el acceso a las instalaciones, así como por mi formación como estudiante.

A CONACYT por la beca otorgada con número de registro 930223.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivera por su ayuda con el análisis Raman y DRX. A la M. en C. Ana Iris Peña M. por su apoyo para la 70 caracterización SEM. Al Dr. Hector Gabriel Silva Pereyra por su ayuda con los análisis TEM. Al LINAN por facilitar el uso de sus equipos.

Al Q.B.P. Domingo Trujillo C. por el apoyo para el análisis FTIR y BET.

A los M. en C. Valentín Cabrera, Eduardo Tovar y al Ing. César Eduardo por su apoyo, orientación, discusiones y recomendaciones, durante el trabajo en el laboratorio.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	viii
Capítulo I: Introducción	1
1.1 Carbono	1
1.1.1 Estructuras de carbono	2
1.2 Grafeno	3
1.2.1 Estructura	5
1.2.2 Propiedades	7
1.2.2.1 Propiedades electrónicas	7
1.2.2.2 Propiedades ópticas	9
1.2.2.3 Propiedades mecánicas	9
1.2.2.4 Propiedades térmicas	10
1.3 Óxido de Grafeno	11
1.3.1 Estructura	11
1.4 Aplicaciones de GO y r-GO	13
1.4.1 Dispositivos electrónicos	13
1.4.2 Dispositivos de almacenamiento de energía	14
1.4.3 Biosensores	15
1.4.4 Aplicaciones biomédicas	15
1.4.5 Recubrimientos	16
1.4.6 Purificación de agua	17
1.4.7 Perspectivas actuales y futuras de GO y r-GO	17
1.5 Sobre el desarrollo de este proyecto de investigación	18
1.6 Referencias	18

Capítulo II: Métodos de Síntesis para obtención de GO y r-GO	23
2.1 Síntesis de GO	23
2.1.1 Método de Brodie	23
2.1.2 Método de Staudenmaier	24
2.1.3 Método Hummers y sus modificaciones	24
2.1.4 Método de Tour	26
2.1.5 Diferencias entre materiales obtenidos por las diferentes técnicas	27
2.2 Exfoliación de GO	29
2.3 Reducción de GO	30
2.3.1 Reducción mediante recocido térmico	30
2.3.2 Reducción química	31
2.3.3 Reducción solvotermal	32
2.4 Métodos de caracterización	32
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	32
2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	33
2.4.3 Difracción de Rayos X	33
2.4.4 Espectroscopia Raman	34
2.4.5 Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier	36
2.4.6 Análisis de área superficial por métodos BET	37
2.7 Referencias	37
Capítulo III: Síntesis y caracterización de GO, MEGO y a-MEGO	41
3.1 Materiales	41
3.1.1 Materiales utilizados para la síntesis de GO	41
3.1.2 Materiales utilizados para la síntesis de MEGO y r-GO	41
3.2 Metodología para síntesis de GO, MEGO y r-GO	42
3.3 Resultados y discusión	49
3.3.1 Resultados visibles	49
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	51
3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	54
3.3.3 Difracción de Rayos X	55

3.3.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier	57
3.3.5 Análisis de área superficial	59
3.3.7 Espectroscopia Raman	62
3.4 Referencias	65
4 Conclusiones	66

## Resumen

### **“Síntesis y caracterización de Óxido de Grafeno Exfoliado por microondas con posible aplicación en Supercapacitores”**

Palabras clave: reducción, tratamiento térmico, activación, microondas

El objetivo de este trabajo de tesis se centró en el análisis y obtención de óxido de grafeno reducido mediante la exfoliación por microondas y un posterior tratamiento térmico, así como la evaluación de óxido de grafeno activado químicamente y reducido mediante un recocido térmico. Durante el desarrollo experimental se encontró que la metodología utilizada es sencilla y reproducible, ya que los parámetros como la temperatura y tiempos de reacción son controlados fácilmente en proceso. Se realizó la síntesis de óxido de grafeno utilizando el método Hummers mejorado propuesto por un grupo de Tour, obteniendo un óxido de grafeno (GO) con una excelente oxidación. Se exfolió GO utilizando irradiación de microondas en un equipo de uso doméstico durante 1 minuto. Se activó químicamente utilizando KOH y se redujo mediante un recocido térmico a 800 °C. Se obtuvieron materiales de óxido de grafeno exfoliado por microondas con un número elevado de defectos en su estructura y con un área superficial superior a los 500 m<sup>2</sup>/g.

## **Abstract**

### **"Synthesis and characterization of Graphene Oxide Exfoliated by microwave with possible application in Supercapacitors"**

Key words: reduction, thermal treatment, activation, microwave.

The objective of this thesis was focused on the analysis and obtaining of reduced graphene oxide by microwave exfoliation and a subsequent heat treatment, as well as the evaluation of chemically activated and reduced graphene oxide through thermal annealing. During the experimental development, it was found that the methodology used is simple and reproducible, because the parameters, such as, temperature and reaction times are easily controlled in the process. The synthesis of graphite oxide was performed using the improved Hummers method proposed by a Tour group, obtaining a graphene oxide (GO) with excellent oxidation. GO was exfoliated using microwave irradiation in a household equipment for 1 minute. It was chemically activated using KOH and reduced by thermal annealing at 800 ° C. Microwave exfoliated graphene oxide materials with a high number of defects in its structure and with a surface area greater than 500 m<sup>2</sup> / g was obtained.

# Capítulo I: Introducción

## 1.1 Carbono

El carbono “C” es un elemento peculiar en la tabla periódica, característica atribuible a su configuración electrónica ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ), ya que tiene la capacidad de formar estructuras diferentes al enlazarse con otros átomos de carbono, dando lugar a la existencia de alótropos estables con dimensiones y morfologías variables. De este elemento se pueden obtener diferentes tipos de materiales con distintas propiedades que van desde fibras con notable resistencia estructural (fibras de carbono), así como el cristal más fuerte y duro (diamante), además de un material no cristalino (carbón vítreo), de un material que es un excelente adsorbente de diversas moléculas contaminantes (carbón activado), y de un material con alta capacidad calorífica (carbón mineral), por mencionar algunos.

Los materiales basados en átomos de carbono pueden clasificarse por la naturaleza química de los enlaces. Los átomos de carbono, al tener la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , pueden tener diferentes tipos de hibridación al enlazarse con otros átomos de carbono, lo que a su vez confiere a los átomos de carbono la cualidad de adoptar diferentes estructuras. Diamantes, cuyos enlaces C-C están basados en orbitales  $sp^3$ . Grafitos con enlaces basados en orbitales  $sp^2$ . Fullerenos con orbitales  $sp^2$ , nanotubos de carbono con orbitales  $sp^2$  y carbinos con orbitales  $sp$ . En el caso del grafito, los fullerenos y los nanotubos, el electrón  $\pi$  por átomo de carbono tiene una influencia muy marcada en sus propiedades eléctricas, físicas, químicas y ópticas de estos materiales.

*Tabla 1.1 Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras de carbono adaptado de J. Tascón [1].*

<b>Tipo de hibridación</b>	<b>Estereoquímica</b>	<b>Estructura</b>
<b><math>sp^3</math></b>	Tetraédrica	Diamante
<b><math>sp^2</math></b>	Trigonal plana	Grafito
<b><math>sp</math></b>	Lineal	Carbinos

### 1.1.1 Estructuras de carbono

Como resultado de su diferencia estructural, se pueden observar propiedades totalmente diferentes en los materiales de carbono. El grafito está formado a partir del apilamiento en el eje Z de hojas de grafeno unidas por medio de un enlace metálico de baja energía. El grafeno tiene sus átomos en los vértices de los hexágonos que forman el plano y tiene un color negro. El diamante es transparente a la luz visible y cuenta con la máxima dureza en la escala de Mohs. Los fullerenos, en general, tienen una estructura formada por hexágonos y pentágonos de átomos de carbono ensamblados entre sí y, en algunos casos, estos son similares a la forma clásica de un balón de fútbol. Para que la estructura sea cerrada, es necesario la presencia de pentágonos y/o heptágonos. El C<sub>20</sub> es el fullereno más pequeño formado únicamente por 12 pentágonos. Los nanotubos son estructuras tubulares formadas por hojas de grafeno enrolladas y semiesferas de fullerenos en sus extremos. Los carbinos están conformados por átomos de carbonos con hibridación sp unidos de manera lineal [2], [3].

El presente trabajo de tesis se encuentra referido hacia el estudio del grafeno y sus derivados, por lo que a continuación se aborda una breve introducción sobre el tema. El grafeno es una estructura de dos dimensiones (2D). Este está formado por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp<sup>2</sup> formando una red laminar de hexágonos. El grafeno se considera el bloque de construcción para algunos alótropos del carbono. Al envolver una hoja de grafeno se puede formar un fullereno (material 0D), donde los pentágonos entran como defectos y su presencia es necesaria para cerrar la estructura. Si la hoja de grafeno es enrollada se forman nanotubos de carbono de una sola capa (1D), mientras que al apilar las hojas de grafeno se forma grafito (material 3D) [4]. Véase figura 1.1.

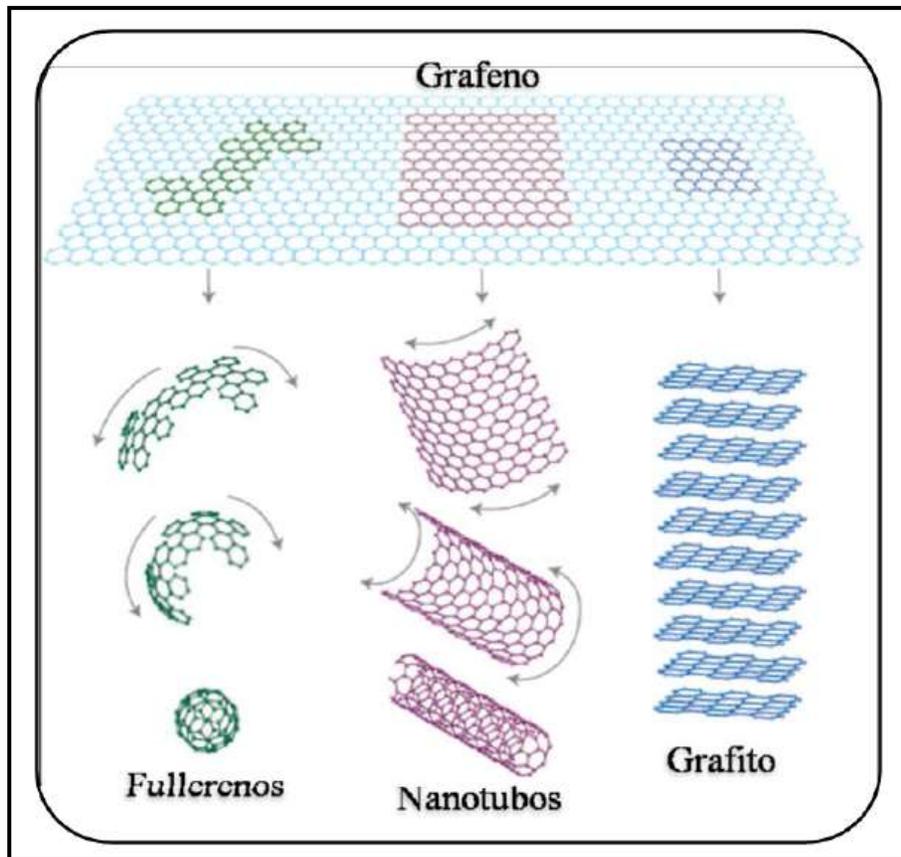
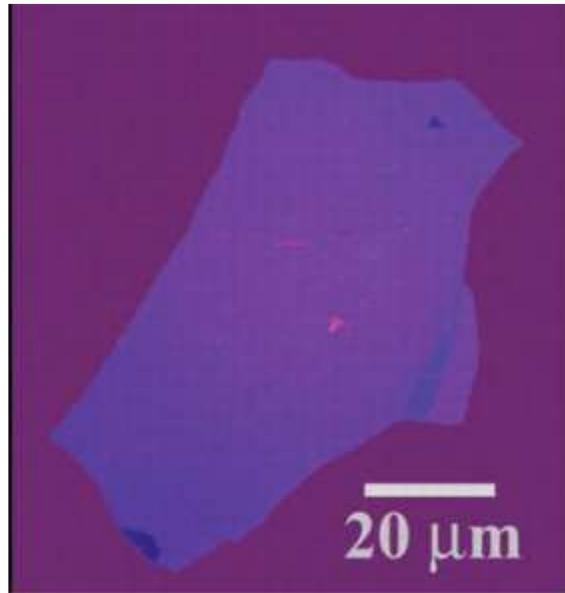


Figura 1.1 Representación de la lámina de grafeno y de los materiales derivados [5]

## 1.2 Grafeno

Pese a que el grafeno fue estudiado de manera teórica desde la década de los 40's por P. Wallace [6], no fue sino hasta el año 2004 que Novoselov K. et al. [7] lo obtuvieron de manera experimental mediante una exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG, véase Figura 2). Este grupo no solamente demostró que se podría aislar grafeno y que este material era estable, sino además demostraron que el material era un excelente conductor. Su trabajo les valió para ganar el premio Nobel de física 6 años después (2010).



*Figura 1.2 Hoja de grafeno obtenida por Novoselov K. et al. [7].*

No obstante, desde la década de 1840 se realizaron trabajos de investigación con materiales similares al grafeno. En 1840 Schafhaeutl reportó la exfoliación de láminas de carbono mediante la inserción de ácido o metal alcalino entre ellas. Además, se reportó la exfoliación de grafito al tenerlo en mezcla de ácido nítrico con ácido sulfúrico [8]. Posteriormente, Brodie en 1859 [9] y Steudenmair en 1898 [10] reportaron la exfoliación del grafito con ayuda de mezclas de ácidos. En 1958 Hummers et al. [11] sintetizaron óxido de grafeno (GO) utilizando oxidantes fuertes tales como nitrato de sodio y permanganato de potasio. No fue sino hasta 1962 cuando se le dio el nombre de “grafeno” a este tipo de material, el cual resulta de combinar las palabras grafito con el sufijo “eno” que significa semejante. Boehm et al. (quienes le dieron el nombre al grafeno) fueron los primeros en reportar óxido de grafeno reducido (r-GO), al obtener láminas de carbono con cantidades pequeñas de oxígeno en su estructura. Esto fue logrado mediante reducción química del GO en una dispersión con soluciones alcalinas diluidas con hidracina, sulfuro de hidrogeno o sales de hierro II. En el mismo año este grupo publicó también la reducción térmica de GO [12], [13].

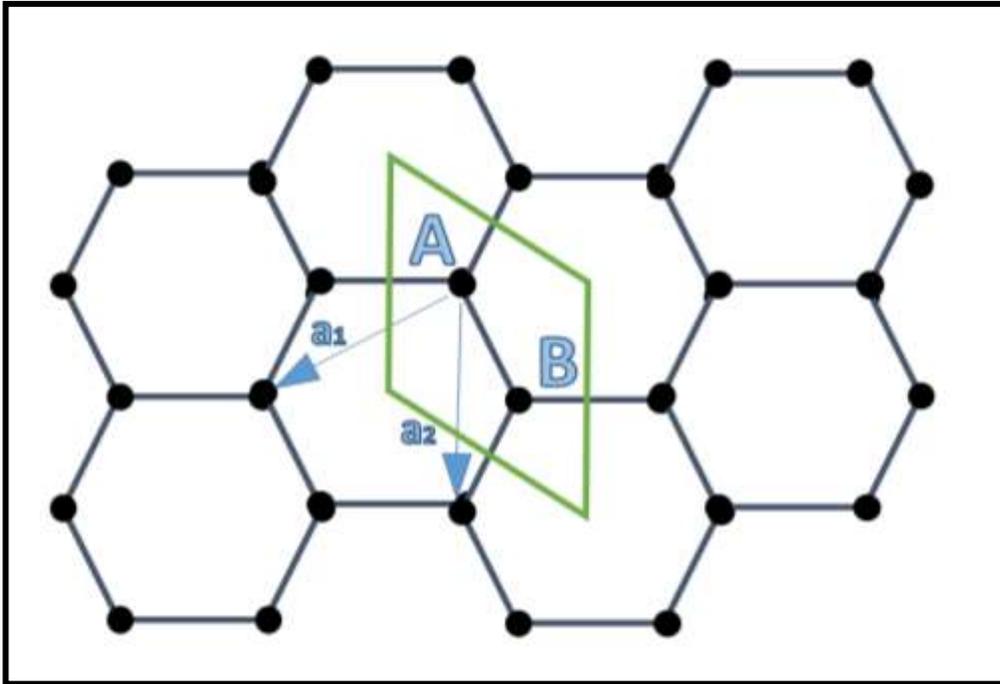
El grafeno, desde su descubrimiento, se convirtió en un fuerte objeto de estudio científico debido a las propiedades destacadas que exhibe [14]–[16]. Este material tiene una alta impermeabilidad [17], [18], es una de los materiales 2D más delgados obtenidos hasta ahora [18], es extremadamente fuerte [19], es un material con una elasticidad muy elevada [19], [20], es un conductor térmico excelente [21] así como un excelente conductor eléctrico [22].

### 1.2.1 Estructura del grafeno

El grafeno tiene una estructura hexagonal tipo panal de abeja tal como se muestra en la figura 1.3. Los puntos negros representan los átomos de carbono, las líneas representan los enlaces  $\sigma$  entre los átomos de carbono, los cuales son los enlaces covalentes más fuertes. La longitud de estos enlaces es de aproximadamente a  $\approx 1.42 \text{ \AA}$ . La red hexagonal puede ser descrita como una base de dos átomos indicados como A y B en la figura 1.3. Estos dos átomos contribuyen con un total de dos electrones ( $e^-$ )  $\pi$  por celda unitaria, los cuales son responsables de sus remarcables propiedades electrónicas [23].

Los vectores de red pueden describirse como:

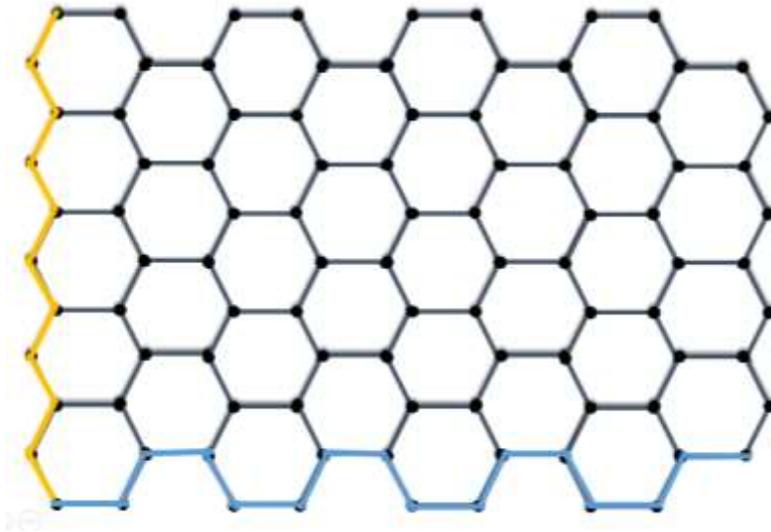
$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \qquad a_2 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$$



*Figura 1.3 Estructura hexagonal del grafeno representando los vectores de red y en verde la celda unitaria.*

La palabra grafeno es utilizada para referirse a un material que exhibe propiedades diferentes a las del grafito. Típicamente los trabajos con grafeno son acompañados de las palabras “monocapa”, “bicapa” ó “pocas capas”[24]. Estrictamente hablando no existe un número de capas definido para un grafeno de “pocas capas” pero generalmente es aceptado que sea menor a 10 capas, ya que, después de las 10 capas se le consideran laminas gruesas [25]. Sobre lo anterior, el grafeno monocapa se presenta en forma ondulada ( de manera similar a las arrugas que se presentan en una sábana al tender una cama) y sin apilamiento de hojas [26]–[28]. Por otro lado, el grafeno de pocas capas puede apilarse de diferentes maneras, de la forma ABAB (apilamiento de Bernal) ABCABC (apilamiento romboédrico) y AAA (un apilamiento menos común) [29], [30].

En la Figura 1.4 se describen los tipos de borde con los que cuenta el grafeno, zigzag y borde armchair, los cuales toman su nombre por al ordenamiento que toman en la hoja de grafeno.



*Figura 1.4 Tipos de bordes en el grafeno, zig-zag en amarillo, armchair en azul.*

## **1.2.2 Propiedades del grafeno**

### **1.2.2.1 Propiedades electrónicas**

Como se mencionó anteriormente, dentro de la red hexagonal del grafeno, cada átomo de carbono tiene una hibridación de enlaces  $sp^2$ , éstos están unidos mediante tres enlaces  $\sigma$  con sus vecinos colindantes, lo cual le confiere fuerza y estabilidad a la hoja de grafeno. Mientras tanto, queda un electrón desapareado en los orbitales  $p_z$ , los cuales son perpendiculares al plano de la hoja de grafeno. Estos orbitales  $p_z$ , son los que forman los enlaces  $\pi$  altamente deslocalizados sobre la totalidad de la hoja de grafeno [16], [31]. Los enlaces  $\sigma$  forman una banda de valencia con una energía muy alejada del nivel de Fermi, en consecuencia su contribución a las propiedades electrónicas del material son despreciables. Por otro lado, la deslocalización electrónica de los orbitales  $\pi$  permite una gran movilidad de los portadores de carga, lo que confiere las extraordinarias propiedades electrónicas del grafeno [32].

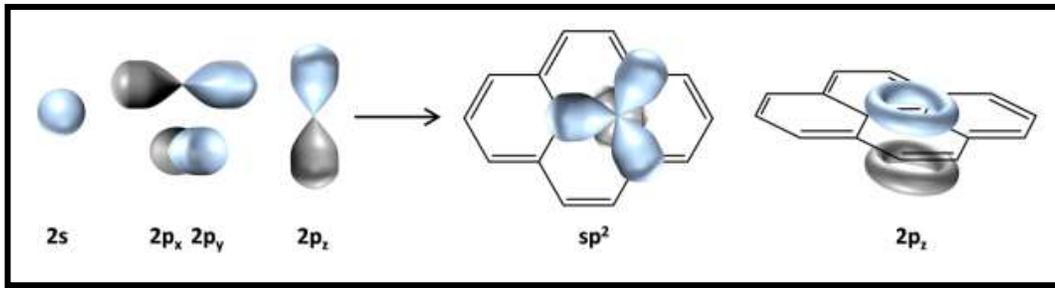


Figura 1.5 Hibridaciones en los orbitales y enlace del grafeno [33]

La estructura de bandas propia del grafeno es mostrada en la Figura 1.6. La banda de valencia se forma por la combinación de orbitales  $\pi$  enlazados y la banda de conducción se forma al combinarse los orbitales  $\pi^*$  no enlazados (bonding y antibonding, respectivamente). La banda de conducción y la banda de valencia se tocan en seis puntos conocidos como los puntos de Dirac [34].

Una de las maneras de representar la estructura de bandas de valencia y conducción es mediante dos conos simétricos, los cuales se tocan en los puntos de Dirac en energías menores a 1 eV. En consecuencia, el grafeno adquiere las características de un semiconductor o un semimetal con gap de banda de energía cero para hojas con tamaños que van del orden de micrómetros a cientos de nanómetros [35].

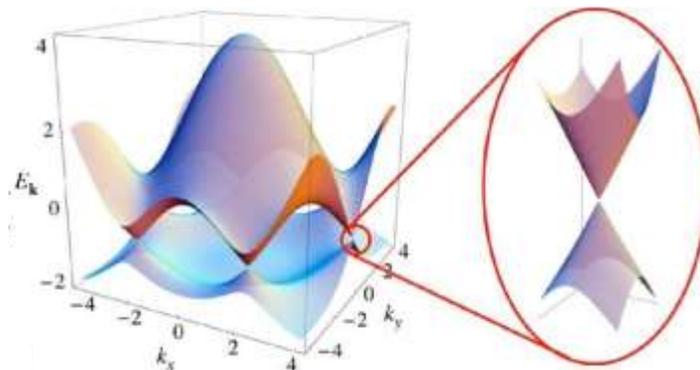


Figura 1.6 Estructura de conos simétricos con zoom a las bandas cercanas a uno de los puntos de Dirac [32]

### **1.2.2.2 Propiedades ópticas**

El grafeno monocapa tiene una transparencia óptica de alrededor de 97.7%, lo que lo hace un material difícil de observar a simple vista. No obstante, al ser colocado sobre una oblea de silicio conteniendo una superficie de óxido de silicio, es posible verlo. Por otro lado, el grafeno de más de una capa es posible detectarlo visualmente ya que conforme aumenta el número de capas se pueden apreciar cambios en la coloración [36].

Otra de las propiedades ópticas del grafeno es que tiene un máximo en el espectro de absorbancia en la región ultravioleta, aproximadamente a 270 nm, atribuible a las transiciones electrónicas entre los estados  $\pi$  y  $\pi^*$ . También se sabe que sus transiciones ópticas pueden ser reguladas sustancialmente mediante un voltaje, lo que permitirá desarrollar dispositivos ópticos a base de grafeno. Adicionalmente, el uso de voltajes es capaz de inducir un gap de banda en el material, lo que da pie al desarrollo de materiales fotolumincentes [37], [38][39].

Las características ópticas que presenta el grafeno, aunadas con sus extraordinarias cualidades electrónicas hacen de este material un buen candidato para ser utilizado en el desarrollo de electrodos transparentes, los cuales pueden ser utilizados en pantallas táctiles, pantallas de televisión, celdas solares y OLEDs [5].

### **1.2.2.3 Propiedades mecánicas**

Esta bien establecido en la literatura que las propiedades mecánicas de los materiales son controladas por su ordenamiento estructural. En el caso del grafeno por su red cristalina, sus defectos, sus límites de borde y sus dislocaciones [40], [41]. Las interacciones entre átomos dentro de una red cristalina sin defectos aunado con la geometría de la red son las responsables de las propiedades elásticas de un material sólido. Por otro lado, la resistencia mecánica de este

material a diferentes tipos de estrés es reflejo de las características de los defectos presentes.

Ningún sólido macroscópico típico está exento de defectos en su estructura y esto repercute directamente en sus propiedades mecánicas. En cambio, los sólidos nanoscópicos pueden sintetizarse sin estos defectos, por lo que los nanomateriales pueden tener una resistencia considerablemente superior, cercana al valor ideal del material en el bulto [42]. Tal es el caso de del grafeno, debido a que sus capas pueden fabricarse con estructuras carentes de defectos.

El módulo de Young es un parámetro utilizado para medir la elasticidad de un material, es decir, la capacidad que tiene un material para resistirse a ser deformado. En el caso del grafeno se han registrado valores de 1TPa lo que lo convirtió en uno de los materiales más fuertes de la historia y, por lo tanto, una propuesta prometedora para aplicaciones estructurales.

#### **1.2.2.4 Propiedades térmicas**

El grafeno es un material que presenta anisotropía en la conductividad térmica debido a su estructura y la naturaleza estructural. En el plano paralelo de la hoja de grafeno a temperatura ambiente, este presenta una alta conductividad térmica (una de las más altas conocidas hasta el momento), la cual oscila entre 2000 – 4000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , aunque algunos autores estiman que se encuentra en el rango de 3000 – 5000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , para el caso de muestras suspendidas libremente [43]–[45]. En comparación, la conductividad térmica presentada por el diamante es aproximadamente 2200  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente [46], [47]. La conductividad térmica que presenta el grafito pirolítico es de alrededor de 2000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente [48]. Por otro lado, en el eje perpendicular al plano de la hoja de grafeno, su conductividad térmica es limitada, debido a la interacción interplanar débil del tipo Van der Waals.

La resistencia térmica no varía de manera significativa entre muestra de grafeno de una o varias capas (de 1-10 capas) [49] por lo que se puede inferir que la limitante que puede tener este material es la resistencia generada con el sustrato en el que

se deposite el grafeno. La conductividad termica del grafeno sobre un sustrato típico de SiO<sub>2</sub> es aproximadamente 600 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, mientras que la del grafeno encapsulado en SiO<sub>2</sub> es de aproximadamente 160 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [50], [51].

Se espera que los dispositivos fabricados a partir de estos nanomateriales tengan considerable ventaja sobre otros materiales debido a la conductividad termica elevada que presenta el grafeno, con lo que se esperaría una excelente disipación del calor con un mínimo aumento en la temperatura de los dispositivos durante su funcionamiento. No obstante, eso no parece ser el caso, en condiciones ordinarias de funcionamiento de los dispositivos puede ocurrir una buena disipación, pero también un aumento en la temperatura de estos dispositivos basados en grafeno [52], [53].

### **1.3 Óxido de Grafeno**

El óxido de grafeno (GO), junto con el óxido de grafeno reducido (r-GO) y los compuestos de grafito intercalado (GICs), una de las estructuras semejantes al grafeno mencionadas anteriormente, son materiales de los cuales se tiene evidencia de su síntesis desde 1840, cuando Schafhaeutl reportó la exfoliación de grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico [8]. Después de algunos años, en 1859, Brodie realizó modificaciones a los métodos usados por Schafhaeutl mientras buscaba especificar el peso molecular del grafito usando ácidos y oxidantes fuertes [9], [54]. Con este tratamiento oxidante logró una intercalación de moléculas proveniente de los oxidantes entre las capas de grafito y, además, obtuvo una superficie oxidada, es decir el GO. El hecho de modificar las capas de grafeno provoca la disminución de la fuerza interplanar que las mantienen unidas lo que, a su vez, provoca que las capas oxidadas pueden ser exfoliadas con mayor facilidad.

#### **1.3.1 Estructura**

El óxido de grafeno no cuenta con una estructura bien definida, ya que su naturaleza es no estequiométrica. Es decir, la estructura es diferente entre una muestra y otra,



Referente a la producción a gran escala del grafeno, el GO parece ser un material ideal para su producción debido a que la oxidación del grafito disminuye la fuerza interplanar de las hojas de grafeno, facilitando su exfoliación, con lo cual se disminuyen los costos para la producción industrial de estos materiales. Aunque el GO es un material aislante, debido a que cambia su tipo de enlace químico de  $sp^2$  a una combinación de  $sp^2$  y  $sp^3$  por los grupos oxigenados anclados sobre la superficie, es posible reducir el óxido de grafeno utilizando diversos métodos tales como los químicos y los de recocido térmico.

## **1.4 Aplicaciones de GO y r-GO**

### **1.4.1 Dispositivos Electrónicos**

Diversos dispositivos electrónicos han sido fabricados utilizando GO como material de inicio en al menos uno de sus componentes. Uno de estos componentes es un transistor de efecto de campo basado en grafeno (FET) [65], [67]. Diversos grupos han utilizado FET a base de r-GO como sensores químicos y biosensores [45], [66], [67]. Los FET que utilizan r-GO funcionalizado como semiconductor ha sido utilizado como biosensor para detectar moléculas de ADN. En 2010 se estudió un sensor químico de glucosa utilizando GO funcionalizado con glucosa oxidasa después de que se depositó en un electrodo [68]. Uno de los campos en los que se puede esperar que el GO sea utilizado es en películas conductoras transparentes después de depositarlas sobre cualquier sustrato. Estos recubrimientos pueden ser utilizados en la electrónica flexible, en celdas solares, en dispositivos de cristal líquido, en sensores químicos y dispositivos con pantallas táctiles. Algunos grupos han utilizado GO y r-GO como electrodo transparente en sus aplicaciones para diodos emisores de luz (LEDs) y, además, ha sido utilizado como capa de transporte de carga en celdas solares poliméricas [69]–[72]

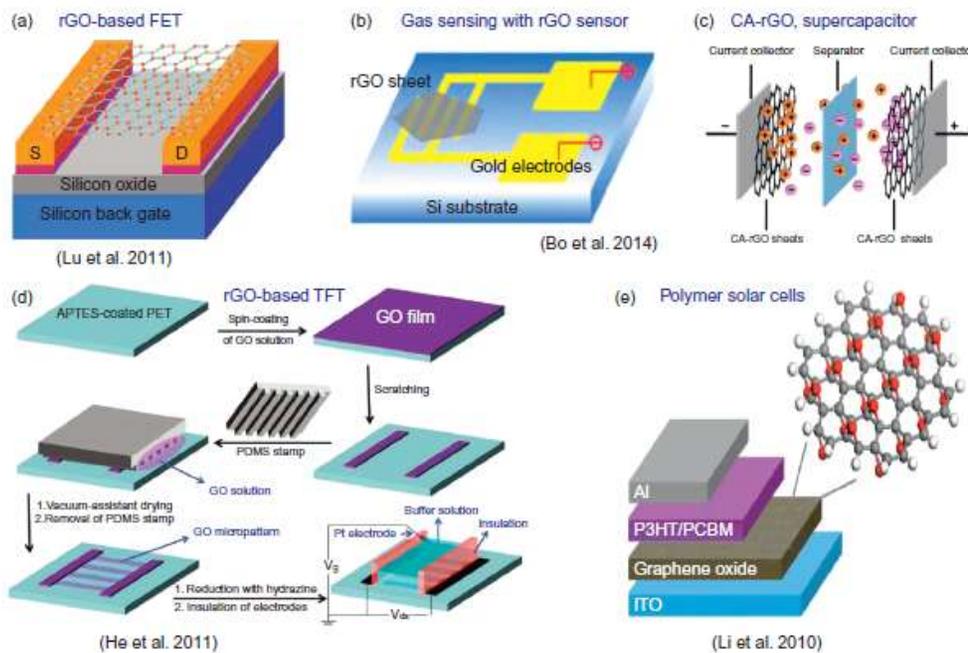


Figura 1.8 Aplicación de GO y r-GO en dispositivos electrónicos. a) FET basado en r-GO [66], b) Sensor de gas con r-GO [73], c) Supercapacitor basado en r-GO [73], d) TFT basado en r-GO [74] y e) Celda solar polimérica [75].

#### 1.4.2 Dispositivos para almacenamiento de energía

Tanto el GO como el r-GO tienen un área superficial muy elevada, lo que los hace buenos candidatos para su uso como electrodos, en baterías, capacitores de doble capa, celdas de combustible y celdas solares [76], [77]. El GO es un material que permite una producción en masa que puede superar fácilmente a la producción de otros materiales de grafeno, lo cual lo hace un candidato para ser utilizado en áreas relacionadas con la energía. Debido a su alta área superficial así como al ordenamiento aleatorio de sus hojas, el GO tiene una buena capacidad de almacenar hidrógeno con lo que a futuro podría convertirse en el material base para el almacenamiento de hidrógeno utilizado en celdas de combustible para vehículos híbridos. Además, los nanomateriales compuestos basados en GO y r-GO tienen la posibilidad de utilizarse en dispositivos con una elevada capacidad de almacenamiento de energía como lo son las baterías de iones de litio de alta capacidad. Se han realizado diversos trabajos referente al incremento del rendimiento de estos materiales en las baterías al adsorber nanopartículas,

aislantes eléctricamente, de óxido metálico sobre r-GO [78]–[82]. Zhou et al.[81] fabricaron un ánodo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  envuelto en r-GO y lo aplicaron en un dispositivo de batería de iones de litio, como resultado de su investigación encontraron el aumento en la estabilidad así como el almacenamiento de energía comparándolos con ánodos hechos solamente con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En otro grupo integrado por Zhu et al. [76], [77], [83], consiguieron r-GO con un área superficial bastante alta utilizando exfoliación asistida por microondas a partir de GO, utilizando este material en la fabricación de supercapacitores. Además, se han fabricado sensores de gas y supercapacitores con ácido cafeico (CA) y óxido de grafeno reducido, por sus siglas, conocidos como CA-rGO, encontrando buenos rendimientos tanto en almacenamiento de energía como en el potencial de detección de gas que presenta este material [73].

### **1.4.3 Biosensores**

Tanto el GO como el r-GO han sido utilizados en aplicaciones de biosensibilidad, la detección temprana de enfermedades, incluso en la detección temprana de cáncer gracias a la identificación de moléculas biológicamente relevantes. También el GO se ha utilizado exitosamente como biosensores fluorescentes para la detección de ADN y algunas proteínas, con la esperanza de una exitosa aplicación en diagnósticos para el VIH. El GO se ha utilizado como material de fluorescencia en biosensores que utilizan el efecto de transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (FRET por sus siglas en inglés). Wang et al. [84] utilizaron el efecto FRET en un aptámero de ATP marcado con fluorescencia para detectar concentraciones de ATP de hasta  $10\ \mu\text{M}$ . Se utilizó ADN de cadena sencilla (ssDNA) con marcadores de fluorescencia, encontrándose que se unía de manera no covalente al GO y con la posterior degradación del marcador fluorescente [85]. Además, el GO funcionalizado con ácido fólico ha sido usado para la detección de cáncer de cuello uterino y células de cáncer de mama humano [86].

#### **1.4.4 Aplicaciones biomédicas**

El GO es utilizado en el área biomédica, principalmente en sistemas de administración y liberación de fármacos. Probablemente el GO tenga cualidades superiores en comparación a muchos medicamentos para el tratamiento de cáncer, debido a que no ataca a las células sanas sino que sólo centra su acción en los tumores, además presenta una toxicidad muy baja [87]. El nano-GO funcionalizado (nGO) se ha utilizado en diversos estudios sobre administración dirigida de medicamentos contra el cáncer. El nGO funcionalizado con polietilenglicol (PEG) y con un derivado de camptotecina adsorbido en la superficie, el cual se utilizó para solubilizarlo en el suero del medicamento y fue llamado (nGO PEG SN38) [68]. En este mismo estudio se demostró que este nGO PEG SN38 es tres órdenes de magnitud más efectivo que el irinotecán. En un estudio realizado en ratones con melanoma, un tipo de cáncer de piel, se trató mediante una terapia de ablación fototérmica con láser cercano al infrarrojo, el nGO se funcionalizó con PEG y ácido hialurónico y se administró de manera transdérmica [88]. En otro estudio, se adsorbió magnetita cargada con un medicamento contra el cáncer, el clorhidrato de doxorubicina, para suministro dirigido a sitios específicos mediante imanes [89]. Finalmente, Shen et al. [90] estudiaron diversas aplicaciones biomédicas utilizando GO y r-GO, especialmente en administración controlada de medicamentos y terapias contra el cáncer.

#### **1.4.5 Recubrimientos**

Las películas GO multicapa son ópticamente transparentes e impermeables en condiciones secas. Expuestas al agua (o vapor de agua), permiten el paso de moléculas más pequeñas que un cierto tamaño. Las películas consisten en millones de escamas apiladas al azar, dejando capilares de tamaño nanométrico entre ellas. El cierre de estos nanocapilares mediante reducción química con ácido yodhídrico crea películas rGO de 100 nm de espesor que son completamente impermeables a gases, líquidos o productos químicos fuertes. La cristalería o las placas de cobre

cubiertas con tal "pintura" de grafeno se pueden usar como recipientes para ácidos corrosivos.

#### **1.4.6 Purificación de agua**

La permeabilidad de las estructuras de GO se debe a la separación entre capas individuales lo que genera una trayectoria de penetración de agua. La distancia promedio para el óxido de grafito obtenido por el método Hummers es de aproximadamente 6.5 Å, sin embargo, esta distancia aumenta en agua a 11.6 Å. La velocidad con la que el agua penetra las membranas es de 0.1 mg/min/cm<sup>2</sup> y la velocidad de difusión del agua es de 1 cm/h. Estos óxidos también podrían ser utilizados como en soluciones de membrana de intercambio catiónico KCl, HCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y BaCl<sub>2</sub>. Además, se ha reportado que las membranas son permeables ante iones alcaloides grandes ya que son capaces de penetrar entre más capas del GO [91]. Membranas de GO fueron estudiadas a profundidad durante la década de 1960 para su aplicación en la desalinización de agua. Sin embargo, nunca se utilizaron en aplicaciones prácticas[92]. Retenciones mayores a 90% fueron reportadas en soluciones de NaCl (sal común) utilizando membranas de GO en una configuración de osmosis inversa y pueden ser utilizadas para la filtración de agua de mar. Las láminas de GO son materiales extremadamente delgados, de solo un átomo de espesor, por lo que el agua se mueve a través los agujeros pequeños presentes en el material y dejan la sal detrás. Una película de GO es alrededor de 500 veces más delgada que muchos de los mejores filtros en el mercado y es alrededor de 1000 veces más fuerte que el acero y su permeabilidad es aproximadamente 100 veces mayor que las membranas más competitivas en el mercado. Este material permite que los iones de sales comunes pasen a través del filtro pero impiden que pasen algunos iones más grandes[92]

#### **1.4.7 Perspectivas actuales y futuras de GO y r-GO**

Las hojas de GO con una elevada cantidad de defecto en su red son difíciles de desoxigenar completamente y los defectos no se restauran fácilmente con

tratamientos posteriores. Por lo tanto, es necesaria una oxidación controlada de las capas de grafeno para así lograr un GO con alta reproducibilidad. Pese a la dificultad para conseguir una reducción total del GO, la reducción parcial es muy sencilla. Tanto la estructura como la química del GO y del r-GO sigue en discusión actualmente, lo que incita a continuar las investigaciones en estos materiales y esto a su vez desarrolla su uso en diversas aplicaciones mientras se busca desentrañar lo que hay detrás de la naturaleza del GO y del r-GO.

Los futuros trabajos sobre estos materiales deben enfocarse en cómo obtener un mejor control en la oxidación, así como en comprender a profundidad los mecanismos de reducción del GO. Controlar la funcionalización del grafeno nos permitirá cubrir requisitos específicos respecto a las aplicaciones que se desarrollen, así como para obtener un grafeno libre de defectos. Las investigaciones sobre el control de estos parámetros pueden promover la aplicación de grafeno en transistores, dispositivos fotoelectrónicos o algunos otros dispositivos electrónicos.

### **1.5 Desarrollo de investigación**

En el presente trabajo de tesis se realizó una reducción térmica de óxido de grafeno utilizando polvo de grafito como material de partida para su oxidación posterior, utilizando el método Hummers mejorado utilizado por Marcano et al. [93]. El GO obtenido es exfoliado mediante la irradiación con microondas, aumentando así el área superficial y generando una reducción parcial al material. Esta reducción se complementa con el recocido térmico siguiendo el trabajo reportado por Zhu Y. et al.[83].

El objetivo principal de este trabajo de tesis fue la síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido mediante reducción térmica de óxido de grafeno exfoliado por microondas. El estudio de sus características estructurales y morfológicas, así como la evaluación de sus propiedades eléctricas para su posible aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.

## 1.6 Referencias

- [1] J. M. D. Tascón, “Materiales de carbono: Estructuras y formas,” *Opt. Pura y Apl.*, vol. 40, no. 2, pp. 149–159, 2007.
- [2] H. O. Pierson, *HANDBOOK OF CARBON , GRAPHITE , DIAMOND AND FULLERENES*. 1 ed., Estados Unidos 1993.
- [3] V. K. Varadan, A. S. Pillai, D. Mukherji, M. Dwivedi, and L. Chen, *Carbon Nanomaterials*. USA, Taylor & Francis, 2010.
- [4] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, and H. Konno, *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. ELSEVIER, USA, 2013.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, 2007.
- [6] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [7] K. S. Novoselov et al., “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-. )*, 2004.
- [8] C. Schafhaeutl, “ LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron ,” London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.*, 1840.
- [9] B. C. Brodie, “XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite,” *Q. J. Chem. Soc.* London, 1860.
- [10] L. Staudenmaier, “Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1898.
- [11] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1958.
- [12] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann, “Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien,” *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, 1962.
- [13] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann, “Dünnsche Kohlenstoff-folien,” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, 1962.
- [14] K. S. Novoselov, “Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland,” *Rev. Mod. Phys.*, 2011.
- [15] V. Palermo, “Not a molecule, not a polymer, not a substrate... the many faces of graphene as a chemical platform,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 28, pp. 2848–2857, 2013.
- [16] Y. Zhu et al., “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [17] J. S. Bunch et al., “Impermeable atomic membranes from graphene sheets,” *Nano Lett.*, 2008.
- [18] V. Berry, “Impermeability of graphene and its applications,” *Carbon*. 2013.
- [19] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [20] A. Sakhae-Pour, “Elastic properties of single-layered graphene sheet,” *Solid State Commun.*, 2009.
- [21] A. A. Balandin et al., “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano Lett.*, 2008.
- [22] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, “Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, 2008.
- [23] H. S. Philip Wong and D. Akinwande, *Carbon nanotube and graphene device physics*. 2010.
- [24] B. Partoens and F. M. Peeters, “From graphene to graphite: Electronic structure around the K point,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006.

- [25] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: A review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2010.
- [26] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature*, 2007.
- [27] A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, "Intrinsic ripples in graphene," *Nat. Mater.*, 2007.
- [28] E. Stolyarova et al., "High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007.
- [29] K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz, "Electronic structure of few-layer graphene: Experimental demonstration of strong dependence on stacking sequence," *Phys. Rev. Lett.*, 2010.
- [30] S. Horiuchi et al., "Carbon nanofilm with a new structure and property," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*. 2003.
- [31] R. S. Edwards and K. S. Coleman, "Graphene synthesis: Relationship to applications," *Nanoscale*, 2013.
- [32] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, 2009.
- [33] H. Thomas, "The structure and reactivity of graphene oxide," p. 230, 2015.
- [34] X. Zhang, B. R. S. Rajaraman, H. Liu, and S. Ramakrishna, "Graphene's potential in materials science and engineering," *RSC Advances*. 2014.
- [35] J. Yao, Y. Sun, M. Yang, and Y. Duan, "Chemistry, physics and biology of graphene-based nanomaterials: New horizons for sensing, imaging and medicine," *J. Mater. Chem.*, 2012.
- [36] Z. H. Ni et al., "Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy," *Nano Lett.*, 2007.
- [37] T. Gokus et al., "Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment," *ACS Nano*, 2009.
- [38] Y. Li et al., "Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups," *J. Am. Chem. Soc.*, 2012.
- [39] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [40] J. P. Hirth, J. Lothe, and T. Mura, "Theory of Dislocations (2nd ed.)," *J. Appl. Mech.*, 1983.
- [41] C. C. Koch, "Structural nanocrystalline materials: An overview," *J. Mater. Sci.*, 2007.
- [42] T. Zhu and J. Li, "Ultra-strength materials," *Progress in Materials Science*. 2010.
- [43] S. Chen et al., "Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments," *ACS Nano*, 2011.
- [44] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nature Materials*. 2011.
- [45] S. Chen et al., "Thermal conductivity of isotopically modified graphene," *Nat. Mater.*, 2012.
- [46] T. R. Anthony et al., "Thermal diffusivity of isotopically enriched C12 diamond," *Phys. Rev. B*, 1990.
- [47] L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, "Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond," *Phys. Rev. Lett.*, 1993.
- [48] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications," *MRS Bull.*, 2012.
- [49] Y. K. Koh, M. H. Bae, D. G. Cahill, and E. Pop, "Heat conduction across monolayer and few-layer graphenes," *Nano Lett.*, 2010.
- [50] J. H. Seol et al., "Two-dimensional phonon transport in supported graphene," *Science (80-. )*, 2010.
- [51] W. Jang, Z. Chen, W. Bao, C. N. Lau, and C. Dames, "Thickness-dependent thermal conductivity of encased graphene and ultrathin graphite," *Nano Lett.*, 2010.

- [52] A. D. Liao et al., “Thermally limited current carrying ability of graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, 2011.
- [53] M. H. Bae, S. Islam, V. E. Dorgan, and E. Pop, “Scaling of high-field transport and localized heating in graphene transistors,” *ACS Nano*, 2011.
- [54] “XIII. On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859.
- [55] X. Shen, X. Lin, N. Yousefi, J. Jia, and J. K. Kim, “Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers,” *Carbon N. Y.*, 2014.
- [56] D. R. Dreyer, H. P. Jia, and C. W. Bielawski, “Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010.
- [57] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society Reviews*. 2010.
- [58] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of graphite oxide revisited,” *J. Phys. Chem. B*, 1998.
- [59] S. Park and R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes,” *Nat. Nanotechnol.*, 2009.
- [60] Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang, and J. G. Hou, “How graphene is cut upon oxidation?,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.
- [61] L. Ma, J. Wang, and F. Ding, “Strain-induced orientation-selective cutting of graphene into graphene nanoribbons on oxidation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2012.
- [62] D. R. Dreyer, A. D. Todd, and C. W. Bielawski, “Harnessing the chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society Reviews*. 2014.
- [63] S. Kim et al., “Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films,” *Nat. Mater.*, 2012.
- [64] C. K. Chua and M. Pumera, “Light and Atmosphere Affect the Quasi-equilibrium States of Graphite Oxide and Graphene Oxide Powders,” *Small*, 2015.
- [65] S. Wang, P. K. Ang, Z. Wang, A. L. L. Tang, J. T. L. Thong, and K. P. Loh, “High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics,” *Nano Lett.*, 2010.
- [66] G. Lu et al., “Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: A new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations,” *ACS Nano*, 2011.
- [67] Q. He, S. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Graphene-based electronic sensors,” *Chemical Science*. 2012.
- [68] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai, “Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors,” *Langmuir*, 2010.
- [69] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang, and G. J. Zhang, “Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor,” *ACS Nano*, 2014.
- [70] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, and N. D. Robinson, “Graphene and mobile ions: The key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices,” in *ACS Nano*, 2010.
- [71] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,” *ACS Nano*, 2008.
- [72] S. K. Saha, S. Bhaumik, T. Maji, T. K. Mandal, and A. J. Pal, “Solution-processed reduced graphene oxide in light-emitting diodes and photovoltaic devices with the same pair of active materials,” *RSC Adv.*, 2014.
- [73] Z. Bo et al., “Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications,” *Sci. Rep.*, 2014.
- [74] Q. He et al., “Transparent, flexible, all-reduced graphene oxide thin film transistors,” *ACS Nano*, 2011.

- [75] S. S. Li, K. H. Tu, C. C. Lin, C. W. Chen, and M. Chhowalla, "Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells," *ACS Nano*, 2010.
- [76] Y. Zhu et al., "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, 2010.
- [77] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors," *Carbon*, 2010.
- [78] H. Wang et al., "Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, 2010.
- [79] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, and K. Müllen, "Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: Towards high-performance anode materials for lithium storage," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010.
- [80] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, and H. H. Kung, "Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes," *Chem. Commun.*, 2010.
- [81] G. Zhou et al., "Graphene-wrapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries," *Chem. Mater.*, 2010.
- [82] M. Zhang et al., "Magnetite/graphene composites: Microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries," *J. Mater. Chem.*, 2010.
- [83] Y. Zhu et al., "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene," *Science (80-. )*, vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, 2011.
- [84] Y. Wang, Z. Li, D. Hu, C. T. Lin, J. Li, and Y. Lin, "Aptamer/graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2010.
- [85] C. H. Lu, H. H. Yang, C. L. Zhu, X. Chen, and G. N. Chen, "A graphene platform for sensing biomolecules," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2009.
- [86] Y. Song, Y. Chen, L. Feng, J. Ren, and X. Qu, "Selective and quantitative cancer cell detection using target-directed functionalized graphene and its synergetic peroxidase-like activity," *Chem. Commun.*, 2011.
- [87] X. Yang et al., "Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity," *J. Mater. Chem.*, 2011.
- [88] H. S. Jung et al., "Nanographene oxide-hyaluronic acid conjugate for photothermal ablation therapy of skin cancer," *ACS Nano*, 2014.
- [89] X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, and Y. Chen, "Superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers," *J. Mater. Chem.*, 2009.
- [90] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, and Z. Zhang, "Biomedical applications of graphene," *Theranostics*, 2012.
- [91] H.-P. Boehm, A. Clauss, and U. Hofmann, "Graphite oxide and its membrane properties," *J. Chim. Phys.*, 1961.
- [92] R. K. Joshi et al., "Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes," *Science (80-. )*, 2014.
- [93] D. C. Marcano et al., "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.

## Capítulo II: Métodos de Síntesis para obtención de GO y r-GO

### 2.1 Síntesis de GO

Una alternativa para la producción en grandes cantidades de grafeno puede realizarse a través del óxido de grafeno (GO), el cual se puede fabricar a granel y tiene un fácil procesamiento [1], [2]. La síntesis del óxido de grafeno inicia con la oxidación del grafito con oxidantes fuertes. Durante el proceso de oxidación se introducen grupos oxigenados en sobre las hojas de grafeno que conforman el grafito. Estos grupos oxigenados logran expandir las hojas de grafeno y, adicionalmente, le confieren al material un carácter hidrófilo, es decir, el GO es capaz de dispersarse en el agua. Esta propiedad permite que pueda ser exfoliado en agua utilizando ya sea agitación mecánica, ultrasonido de baja potencia (baño ultrasónico) o alguna combinación de ambos para poder obtener óxido de grafeno de una o pocas capas. En general, la exfoliación de óxido de grafeno mediante ultrasonido es una forma muy efectiva para su obtención. Si bien, el grafeno también puede ser obtenido por medio de ultrasonido de alta potencia usando puntas ultrasónicas directamente del grafito, esta técnica suele dañar las hojas de grafeno, generando hojas de grafeno con una gran variedad de tamaños.

El aumento en la distancia interplanar provocado por la incorporación de grupos oxigenados interrumpe la red de enlaces  $sp^2$  e incorpora  $sp^3$  sobre la hoja de grafeno, confiriéndole la característica de aislante eléctrico al GO. Sin embargo, mediante un tratamiento con calor, luz o un tratamiento químico, es posible remover de manera considerable el número de grupos oxigenados presentes en el GO y, con ello, es posible recuperar la mayoría de las propiedades extraordinarias atribuidas al grafeno.

#### 2.1.1 Método de Brodie

Durante 1859 B. Brodie reportó la síntesis de óxido de grafito mientras realizaba una investigación sobre la estructura del grafito [3]. La oxidación la consiguió mezclando grafito con  $KClO_3$  y  $HNO_3$  a  $60^\circ$  durante varios días (3-4 días), con lo que encontró que el producto sólido de esta reacción presentaba mayor masa que

la inicial. Este material fue lavado para eliminar las sales producidas durante la reacción, enseguida fue secado a 100 °C, para después ser colocado nuevamente en condiciones de oxidación. Después de realizar 3 veces el mismo procedimiento obtuvo un producto de un color amarillo claro, observó que esta coloración no cambio realizando tratamientos adicionales. Posteriormente, un análisis arrojó que ese producto está compuesto de carbono, hidrogeno y oxígeno. Este análisis dio como fórmula media  $C_{2.19}H_{0.80}O$ . Después, se le realizó un calentamiento al producto, 220 °C, modificando su composición a  $C_{5.51}H_{0.48}O$  desprendiendo ácido carbónico y monóxido de carbono como subproductos de la reacción. Al notar que este material era capaz de dispersarse en agua pura o en agua básica, pero no pasaba lo mismo en medios ácidos, el material fue nombrado “ácido graffítico”. Brodie hizo reaccionar el producto obtenido con cloruro de cobre y cloruro de estaño, produciendo sales de óxido de grafeno y realizó un análisis detallado de su composición, así como de la descomposición térmica del mismo.

### **2.1.2 Método de Staudenmaier**

En el año 1898 L. Staudenmaier se basó en el trabajo de Brodie, realizándole algunas mejoras tal como la incorporación de  $H_2SO_4$ , para aumentar la acidez en la mezcla, y agregó  $KClO_3$  o  $NaClO_3$  durante la reacción. Las modificaciones realizadas permitieron obtener un óxido de grafeno muy oxidado, con una composición igual a la que Brodie obtuvo al final de su proceso. La principal diferencia fue que el óxido de grafeno de Staudenmaier lo obtuvo utilizando sólo un ciclo de oxidación, con lo que mejoró notablemente el procedimiento de Brodie [4], [5]. No obstante, este método resulto ser más caro y peligroso, ya que la adición de  $KClO_3$  más de una semana y el subproducto  $ClO_2$  requiere ser drenado con gas inerte y el riesgo de una explosión es constante en este proceso.

### **2.1.3 Método de Hummers y sus modificaciones**

En 1958, 60 años más tarde, Hummers y Offeman desarrollaron una metodología alternativa para la oxidación del grafito [6]. En su método se añadió grafito a una

mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{KMnO}_4$ , con lo que consiguieron una oxidación similar a las de los métodos anteriores. La mezcla se estabilizó a  $45\text{ }^\circ\text{C}$  para conseguir la oxidación del grafito. Como resultado de esta reacción se obtuvo un gel gris con tonos pardos. Después de diluir en agua con peróxido de hidrógeno se recuperó un residuo color amarillo. Pese a que el permanganato de potasio es un oxidante muy utilizado, la especie activa oxidante en la reacción es el  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  [2]. Este compuesto tiene la capacidad de oxidar de manera selectiva los enlaces dobles alifáticos insaturados. El proceso de oxidación que reportaron finalizó en 2 h, con lo que se consiguió un producto final con una oxidación mayor que la obtenida por Staudenmaier, así como con una disminución de los riesgos durante el proceso.

Los riesgos de los métodos de Brodie y Staudenmaier son principalmente causados por la presencia del gas  $\text{ClO}_2$ . Este es un gas de elevada toxicidad y, durante su descomposición en contacto con el aire, suele producir explosiones. Los inconvenientes generados por los otros métodos son eliminados en el método Hummers, porque no genera  $\text{ClO}_2$  es, en consecuencia, menos peligroso. Además, esta metodología de síntesis de GO tiene tiempos de reacción relativamente más cortos. Actualmente, el método Hummers ha sido muy utilizado, su principal inconveniente es una potencial contaminación causada por el exceso de iones de permanganato. Sin embargo, esta contaminación puede ser eliminada por medio de un tratamiento con peróxido de hidrogeno, seguido de un lavado [7]. Adicionalmente, se ha encontrado que el núcleo de óxido de grafito obtenido por este método tiene una oxidación incompleta, por lo que diversas modificaciones en el método han sido propuestas y llevadas a cada de forma exitosa.

Una de las modificaciones que se han incorporado al método Hummers original fue propuesta en 1999 por Kovtyukhova [8]. Esta modificación consiste en incorporar un proceso de expansión o pre-expansión para promover un grado de exfoliación mayor. Un tratamiento previo del grafito con una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , por varias horas, fue utilizado a partir de ese momento. El grafito pre-tratado se diluyó, filtró, lavó y secó antes de incorporarse a la etapa de oxidación del método Hummers original. Tiempo después se demostró que, si las hojas de grafito tenían un tamaño más pequeño o si eran expandidas térmicamente,

la modificación propuesta por Kovtyukhova podía omitirse. Algunas otras modificaciones al método Hummers han sido el aumento en la cantidad de permanganato de potasio, entre algunas otras [9], [10]. La modificación realizada por Gilje et al. [10] fue adoptada como nueva receta para preparar óxido de grafeno. Esta receta permite obtener óxido de grafeno muy fino de alrededor de 1 nm de espesor, lo que corresponde a una capa y con tamaños de hojas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , consiguiendo relación química de C:O:H = 4 : 2.95 : 2.5 [8]. En contraste con los métodos anteriores, se mejoraron considerablemente el rendimiento del óxido de grafeno, así como el grado de oxidación y los tiempos de reacción. No obstante, los procesos de recuperación del material por el método Hummers modificado sigue siendo un tanto complicado y requiere tiempos prolongados de reacción

#### **2.1.4 Método de Tour**

En 2004, cuando el grafeno monocapa fue obtenido de manera experimental por primera vez, renació el interés por los materiales grafénicos. Esto provocó que el óxido de grafeno retomara gran importancia en investigación, así como la de otros nanomateriales de carbono, con lo que se generó un gran número de publicaciones referentes a su estructura, reducción y sus aplicaciones.

Como resultado de ello, en 2010 se incorporó una nueva metodología para la obtención de óxido de grafeno. Un grupo dirigido por el Dr. J. M. Tour en la Universidad de Rice en el cual Marcano et. al [11] mostraron una mejora considerable al método Hummers ya modificado, la mejora de este grupo consistió en omitir el nitrato de sodio y aumentar la cantidad de permanganato de potasio e introdujo ácido fosfórico a la reacción [11]. Reportaron obtener una mayor oxidación del GO durante la reacción de grafito con permanganato de potasio equivalente al 6% en peso en una mezcla 9:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Al omitir el uso de  $\text{NaNO}_3$  evitaron también la generación de gases tóxicos como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  o  $\text{ClO}_2$  con lo que disminuyeron el riesgo de salud durante la síntesis. A su vez esta ruta es más amigable con el ambiente. Además, el rendimiento final es considerablemente

mayor al método Hummers tradicional y sus anteriores modificaciones. En la figura 2.9 se muestra una comparación entre estos métodos.

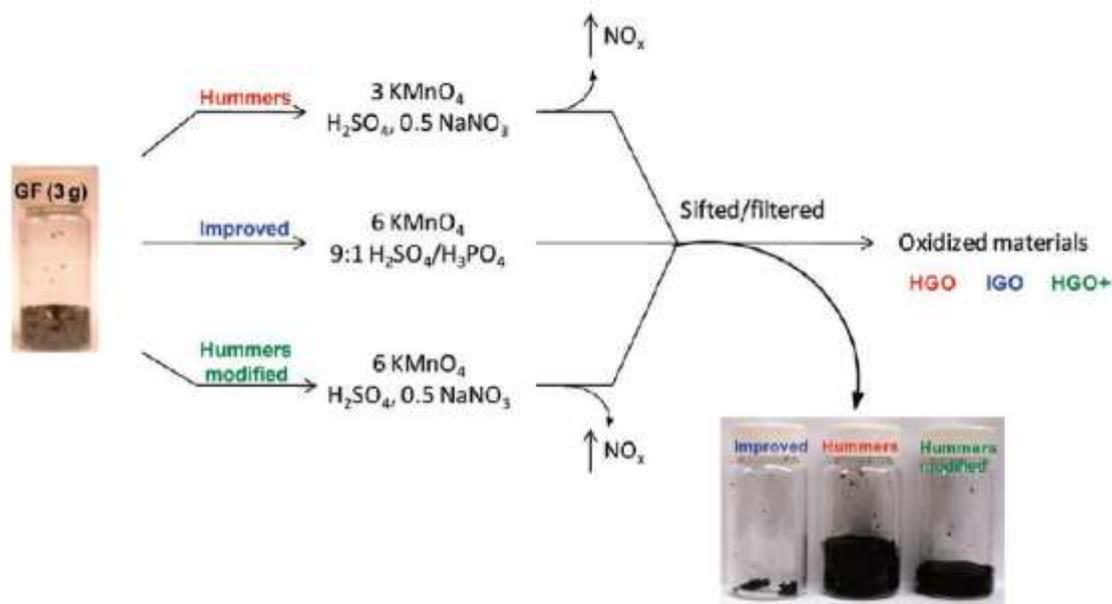


Figura 2.9 Comparación entre el método Hummers tradicional en rojo, el modificado en verde y el método de Tour en azul (Marcano et al. [11]). Comenzando con escamas de grafito y terminando con una imagen del material hidrofóbico con baja oxidación recuperado al finalizar el proceso.

### 2.1.5 Diferencias entre material obtenido por las diferentes técnicas.

El origen (tipo) del grafito con el que inicia cualquiera de los métodos es un factor importante en el óxido de grafeno que resulta de la síntesis [12], [13]. Chen et al. [12] reportaron diferencias en el material obtenido de 5 fuentes comerciales de grafito diferentes al utilizar el método modificado de Staudenmaier. El grafito que recibieron tiene grandes diferencias en el tamaño de grano, dispersabilidad, reactividad y por ende una diferente respuesta a la oxidación. Observaron que el óxido de grafito obtenido de grafito con mayor cristalinidad tiene el mejor transporte para electrones y huecos. Kim et al. [14] utilizó tres muestras diferentes de grafito utilizando el método Hummers y encontró diferencias en la distribución de tamaño de hoja. En las metodologías para síntesis de óxido de grafeno reportadas en este capítulo pueden separarse de manera general en dos grupos de reactivos para la oxidación

del grafito, de un lado está el clorato de potasio con ácido nítrico y por otro el permanganato de potasio con ácido sulfúrico.

Esta reportado que el ácido nítrico tiene la capacidad de reaccionar con superficies aromáticas como con nanotubos de carbón [15] y con fulerenos [16], lo que resulta de ello es la generación de grupos funcionales oxigenados como lactonas, carboxilos y cetonas además de que libera gases tóxicos como NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Al mismo tiempo el clorato de potasio debido a que es un oxidante fuerte genera in situ oxígeno diatómico el cual también es muy reactivo [17]. En la época que se introdujeron los métodos Brodie y Staudenmaier estos reactivos químicos eran los oxidantes conocidos más fuertes disponibles.

Respecto al ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), durante la reacción entre ellos, se genera heptóxido de dimanganeso (ver esquema 2.1) el cual es un oxidante fuerte que ayuda en la oxidación del grafito. Sin embargo, la forma metálica del óxido de manganeso (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) se ha reportado que puede ser explosiva cuando se calienta por encima de 55 °C o al reaccionas con compuestos orgánicos [17], [18].



*Esquema 2.1 formación de heptóxido de dimanganeso (MnO<sub>7</sub>)*

El otro ácido que se añadió en estos métodos es el ácido fosfórico, el cual se cree tiene la capacidad de aportar dominios sp<sup>2</sup> más intactos en la estructura del carbono [19].

Otro aspecto importante es la purificación del GO, el cual tiende a ser un proceso tedioso ya que requiere largos procesos de lavado, filtrado y centrifugación. La contaminación de sales de potasio presentes en el óxido de grafeno lo hace altamente inflamable. Además, la gelificación presente en el lavado con agua hace el proceso más largo. La sustitución con ácido clorhídrico se introdujo por Kim et al. [20].

Las cuatro metodologías para la síntesis de óxido de grafeno han demostrado evolución a través del tiempo, corrigiendo y mejorando diversos aspectos tales como la seguridad, el grado de oxidación y el rendimiento. Por lo tanto, en la

actualidad la producción de un lote de óxido de grafeno no representa un problema con lo que indudablemente aumentará la investigación del mismo para sus posibles aplicaciones.

## **2.2 Exfoliación de GO**

La exfoliación de GO permite obtener hojas de una o pocas capas, esto puede ser conseguido por medio de diferentes tratamientos térmicos y mecánicos [1]. Durante 1962 Boehm et. al. [21] realizaron la exfoliación térmica de óxido de grafeno para preparar películas de carbón de capa delgada. A partir de ahí, la exfoliación térmica poco a poco se transformó en un método muy utilizado para la exfoliación de óxido de grafeno para la obtención de grafeno [22], [23]. Durante el calentamiento, los grupos funcionales oxigenados presentes en el plano, se descomponen en gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ) y se desplazan de forma lateral (perpendicular al eje Z de las hojas de GO). La exfoliación del GO se produce cuando la tasa de descomposición de los grupos funcionales supera a la velocidad de difusión de los gases generados [24]. Cuando esto ocurre, la fuerza generada por la presión del gas en las capas adyacentes supera a la generada por las interacciones de Van del Waals, con lo que desplaza a las capas adyacentes. Se recomienda una temperatura mínima de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  para una buena exfoliación a presión atmosférica [24].

Otra forma comúnmente utilizada es la exfoliación mecánica utilizando un baño ultrasónico, dispersando el GO en agua o algún otro medio polar [25]–[28]. También es posible lograr la exfoliación mediante agitación mecánica [29], [30]. Además, es posible combinar la agitación mecánica con el baño ultrasónico obteniendo mejores resultados que si sólo se utilizará una técnica. La exfoliación en agua o cualquier medio orgánico polar utilizando baño ultrasónico es más rápida comparándola con la agitación mecánica, sin embargo el baño ultrasónico tiende a dañar las hojas de GO [28].

Un método utilizado en los últimos años para la exfoliación de GO es mediante el uso de microondas, se han reportado estudios en los que la irradiación con microondas del GO presenta una exfoliación significativa utilizando condiciones ambientales. Por lo tanto, el uso de un horno de microondas es un candidato ideal

como auxiliar en la exfoliación ya que puede calentar la muestra de manera uniforme y en muy poco tiempo, una reacción que toma generalmente decenas de segundos [31], [32].

## **2.3 Reducción de GO**

Una de las cualidades más atractivas del GO es que puede ser usado como intermediario para la producción en masa de materiales tipo grafeno, ya que puede ser reducido hasta eliminar la mayoría de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno con lo que es capaz de recuperar casi todas las características del grafeno. Este material recibe el nombre de óxido de grafeno reducido (r-GO). En esencia, la finalidad de cualquier proceso de reducción de óxido de grafeno es obtener materiales tipo grafeno con estructura y propiedades lo más parecidas posibles a las del grafeno obtenido mediante la exfoliación mecánica directa (método cinta scotch), con el que se obtienen capas de grafeno individuales.

Es por ello, que el método de reducción del óxido de grafeno es clave, ya que diferentes métodos de reducción dan como resultado diferentes propiedades en el material, lo que repercute en el rendimiento del mismo para la aplicación que se desee utilizar. Pese a que en la actualidad aun no puede conseguir un grafeno perfecto a partir de GO, cada una de las investigaciones realizadas sin duda alguna nos acercaran a ello. Hoy en día es posible eliminar los grupos oxigenados del GO mediante diferentes rutas [33]. La reducción del óxido de grafeno puede ser electroquímica [34], térmica [35], o química [36] mediante diferentes productos como hidracina [37], borohidruro de sodio [38] o con ácido hidro-yodico [39]. En cualquiera de los casos se produce r-GO.

### **2.3.1 Reducción mediante recocido térmico**

Consiste en someter al GO a un tratamiento térmico sin ningún agente reductor adicional. El calentamiento a alta temperatura afecta de manera significativa la eficiencia del proceso de reducción en las etapas iniciales [40],[41]. Cuando el

proceso de reducción a alta temperatura es llevado a cabo, hay una rápida generación de gases CO y/o CO<sub>2</sub>, los cuales se generan entre las capas intermedias del grafeno por la descomposición de los grupos funcionales presentes en las hojas de GO. Entonces, durante la reducción puede ocurrir de manera simultánea la exfoliación causada por el calentamiento instantáneo con lo que se generan altas presiones de hasta 130 MPa en capas intermedias, con lo cual basta para aislar las láminas de GO [24]. Generalmente, las hojas de r-GO obtenidas media un recocido térmico tiene conductividades eléctricas entre 1 y 2.3 x 10<sup>3</sup> S/m. Wu et al. reportaron un tratamiento de descarga por arco eléctrico para preparar hojas de r-GO, con el cual es posible exfoliar y reducir GO en tiempos cortos [40]. El análisis elemental del r-GO mostró una relación alta de C/O (entre 15 y 18) y una conductividad eléctrica de alrededor de 2 x 10<sup>5</sup> S/m. Un estudio del nivel de reducción de GO a diferentes temperaturas encontró una relación C/O menor a 7, mientras la temperatura estaba por debajo de 500 °C. En contraste, la relación aumentaba a 13 cuando la temperatura estaba a 750 °C [42]. En otro grupo de trabajo se reportó que la conductividad eléctrica de hojas de r-GO reducidas a 500 °C era de solamente 5 x 10<sup>3</sup> S/m. Sin embargo, estas conductividades podía aumentarse hasta 10 x 10<sup>3</sup> S/m a 700 °C y a 55 x 10<sup>3</sup> S/m a 1100 °C [43].

Otro factor importante que influye directamente en el proceso de reducción térmica es el control de la atmosfera. En general, la reducción térmica se hace en condiciones de vacío [29], o con un gas inerte [43] para eliminar el oxígeno generado en el calentamiento a alta temperatura [43]–[45].

### **2.3.2 Reducción química**

El uso de métodos químicos para la reducción de GO es otra buena opción. Generalmente estas reacciones son realizadas a temperatura ambiente, seguidas de un recocido a bajas temperaturas. La reducción por esta ruta es otra manera que permite la producción en masa de r-GO. La ruta actualmente más utilizada para la reducción química es mediante hidracina la cual fue reportada por primera vez por Stankovich et al. [26], [46]–[48]. Para realizar este tipo de reducción es necesario añadir el reactivo reductor a una dispersión de GO. Fernández et al. reportaron una

conductividad eléctrica elevada de r-GO obtenido mediante la reducción con hidracina, obteniendo relaciones C/O de 12.5 [47].

### **2.3.3 Reducción Solvotermal**

Este tipo de reducción es realizada dentro de un recipiente sellado, para que el disolvente utilizado pueda aumentar su temperatura por encima de su punto de ebullición al aumentar la presión en su interior [49]. Cuando se utiliza agua como disolvente, el agua alcanza un estado supercrítico y se comporta como un agente reductor y brinda una alternativa más amigable con el medio ambiente. Las propiedades en el r-GO pueden modificarse al jugar con parámetros como la presión o la temperatura a la que son sometidos. Zhou et al. [50] utilizaron una ruta solamente con agua como disolvente y sus resultados mostraron que el agua no elimina únicamente los grupos oxigenados presentes, sino que además restaura las estructuras aromáticas en la red del carbono. En la investigación se realizó una comparación de pH y mostraron que una solución básica (pH = 11) genera una solución con r-GO estable, mientras que una solución ácida (pH=3) genera hojas de r-GO que no pueden redispersarse.

## **2.4 Métodos de Caracterización**

La caracterización de los materiales tales como el grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido involucra una investigación sobre sus propiedades, estructura, defectos y número de capas basándose, principalmente, en mediciones de espectroscopias y microscopias [51]–[53]. En este apartado se analizarán brevemente diversas técnicas de caracterización frecuentemente en las investigaciones relacionadas con materiales derivados del grafeno. Esto incluye a la espectroscopía Raman, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

### **2.4.1 Microscopía Electrónica de barrido**

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscope, por sus siglas en inglés) es posible estudiar la morfología del grafeno o alguno de sus derivados. Además, por SEM es posible detectar impurezas, pliegues y discontinuidades en el material. Una limitante de esta técnica es la resolución de imágenes de capas de grafeno muy delgadas.

### **2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy, por sus siglas en inglés) se forman por la interacción electrónica entre el material analizado y un haz de electrones que atraviesa la muestra. Es una técnica utilizada ampliamente para estudiar tanto la calidad de la estructura como el número de capas presentes.

### **2.4.3 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) permite identificar la fase del material basándose en la información de la cristalinidad presente. En el caso del grafito un pico de difracción intenso y delgado aparece a  $2\theta = 26.6^\circ$  (véase figura 2.2), debido a su alta cristalinidad por el apilamiento de las hojas de grafeno. Sin embargo, después de oxidar el grafito, el pico disminuye en intensidad y se desplaza hacia la izquierda, apareciendo entre  $2\theta = 9^\circ$  a  $2\theta = 13^\circ$  como resultado de la incorporación de grupos oxigenados entre las hojas de grafeno. Cuando se tiene grafeno monocapa, no se presenta ningún pico de difracción, debido a que no hay apilamiento de capas.

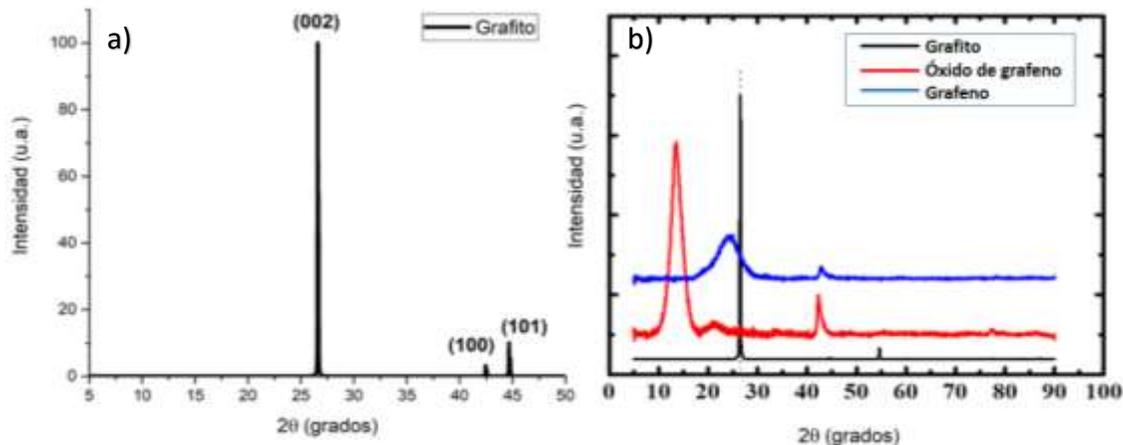


Figura 2.2 a) Patrón de difracción del grafito obtenida de la tarjeta 9000046 de la base de datos Crystallography Open Database [54], b) Patrón de difracción de grafito, óxido de grafeno y grafeno [55]

#### 2.4.4 Espectroscopía Raman

La calidad estructural del grafeno, así como el número de capas apiladas pueden investigarse mediante espectrometría Raman. Un láser monocromático interactúa con fonones (vibraciones atómicas o moleculares) provocando cambios en la energía debido a la dispersión [56], [57]. Los materiales de carbono nanoestructurados tienden a exhibir tres picos principales, los correspondientes a las bandas D, G y 2D. El pico correspondiente a la banda D se ubica en  $1350\text{ cm}^{-1}$  (o sus vecindades) corresponde a defectos en los átomos de carbono unidos con  $sp^2$  lo que resulta en una retrodispersión de fonón para conservar su impulso. La banda G se ubica a  $1580\text{ cm}^{-1}$  (o sus vecindades) y corresponde a los modos de vibración de la red con simetría  $E_{2g}$  [58], [59]. El pico que corresponde a la banda 2D se ubica a  $2700\text{ cm}^{-1}$  (o en sus vecindades) y se origina a partir de la dispersión Raman de segundo orden de la banda D, e involucra a dos fonones cerca del punto de Dirac [58], [60]. La relación entre las intensidades de las bandas  $I_D/I_G$ , así como  $I_{2D}/I_G$  puede ser utilizada para investigar los defectos presentes y el número de capas, respectivamente [60], [61]. La relación  $I_D/I_G$  aumenta en medida que el número de defectos presentes en el grafeno es mayor. Sin embargo, el aumento en esta relación aumenta hasta el punto en que la estructura de vuelve más amorfa

[62]. En este punto, la relación comienza a disminuir nuevamente. Para conocer el número de capas gráficas es necesario utilizar la relación  $I_{2D}/I_G$ , así como la posición y la forma del pico en 2D [61]. Conforme el número de capas de grafeno apiladas aumenta, la intensidad de la banda G se incrementa, así como la posición de la banda 2D se desplaza hacia frecuencias mas grande y su forma cambia [60], [61], [63]. Adicionalmente, la banda 2D se muestra más ancha y menos intensa. Dicho de otra forma, la relación  $I_{2D}/I_G$  disminuye cuando el número de capas aumenta. Características importantes se pueden observar a partir de la intensidad y la forma de la banda 2D del grafeno mono y multicapa. La banda 2D en el grafeno monocapa es notablemente más aguda e intensa (vea figura 2.3) que en el grafeno con un mayor número de capas.

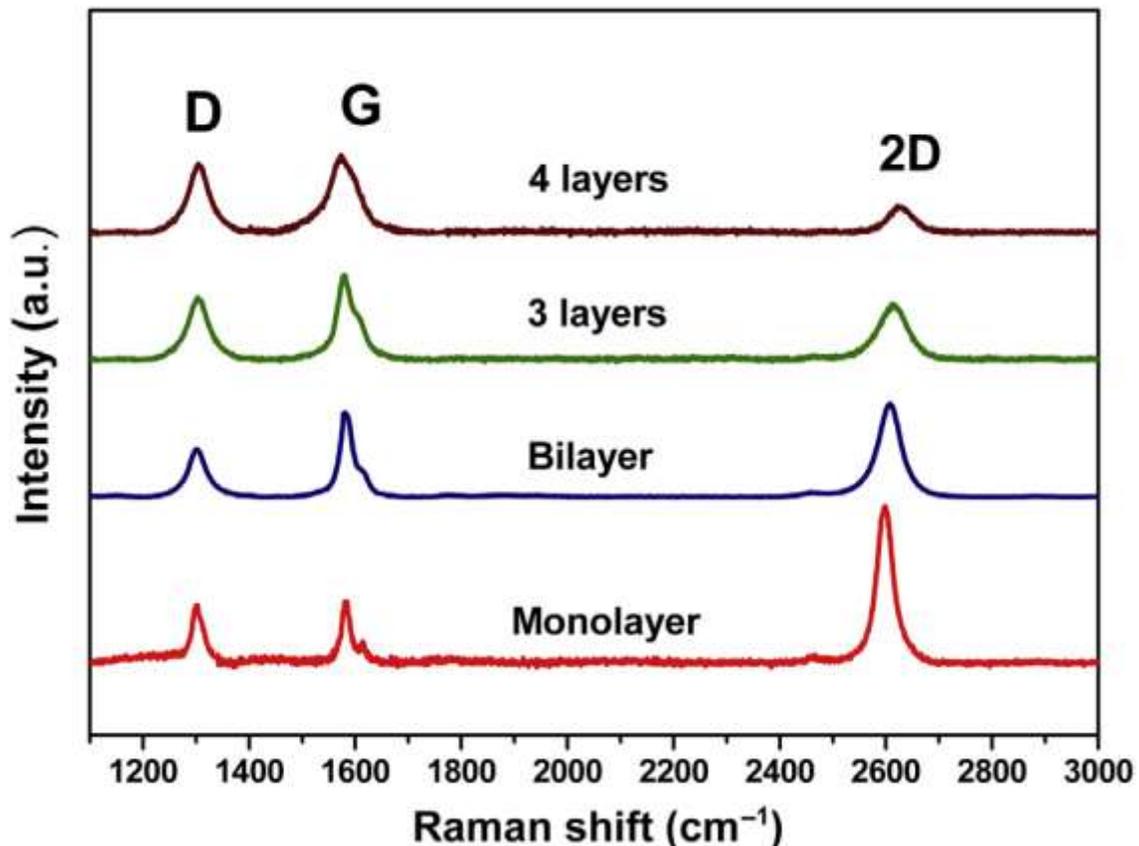


Figura 2.3 espectro Raman de grafeno monocapa, bicapa,, tres capas y cuatro capas sobre un electrodo de Ni depositados sobre sustrato de alúmina [51].

#### **2.4.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)**

El grafeno prístino no presenta bandas infrarrojas (IR). Sin embargo, el óxido de grafeno si presenta un conjunto de bandas IR, al ser caracterizadas usando FTIR. Los grupos funcionales oxigenados son activos en IR, por lo que pueden ser detectados por FTIR. Por lo tanto, usando caracterización FTIR permite determinar qué tan eficientemente se eliminaron los grupos oxigenados durante la reducción del GO. En esta técnica, los picos correspondientes a grupos funcionales de GO incluyen estiramiento O-H a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento C-H a  $2910\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento C=O en  $1687$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento C=C a  $1542$  y  $1568\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento C-O a  $1208\text{ cm}^{-1}$ , estiramiento C-OH a  $1113\text{ cm}^{-1}$ , un doblamiento C-O-H a  $1409\text{ cm}^{-1}$  y un estiramiento a  $2875\text{ cm}^{-1}$ .

#### **2.4.6 Análisis de área superficial por método BET**

Conocer el área superficial en materiales con posible aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía es un parámetro crítico. En esta medición influye tanto la presencia de poros en el material, así como el número de capas de grafeno existente en el material. La medición de área superficial por el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), obtenida por adsorción-desorción de gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), es capaz de medir el área superficial de manera eficiente y confiable. Cálculos teóricos muestran que el grafeno monocapa tiene un área superficial de  $2630\text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, debido al acomodo aleatorio causado por aglomeración y superposición de las hojas de grafeno, GO o r-GO, en mediciones prácticas, las áreas superficiales alcanzadas suelen ser más bajas que el valor teórico.

## 2.5 Referencias

- [1] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nat. Nanotechnol.*, vol 4, pp. 217-223, 2009.
- [2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*. 2010.
- [3] "XIII. On the atomic weight of graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859.
- [4] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1898.
- [5] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1899.
- [6] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, 1958.
- [7] J. A. Johnson, C. J. Benmore, S. Stankovich, and R. S. Ruoff, "A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide," *Carbon N. Y.*, 2009.
- [8] N. I. Kovtyukhova, "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations," *Chem. Mater.*, 1999.
- [9] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–229, 2013.
- [10] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, "A chemical route to graphene for device applications," *Nano Lett.*, 2007.
- [11] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010 "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [12] Z. L. Chen, F. Y. Kam, R. G. S. Goh, J. Song, G. K. Lim, and L. L. Chua, "Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity," *Chem. Mater.*, 2013.
- [13] C. Botas , P. Alvarez a , C. Blanco , R. Santamaria , M. Granda , P.Ares , F. Rodriguez-Reinoso , R. Menendez , "The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide," in *Carbon*, ELSEVIER, pp. 275-282, 2012.
- [14] Ji Eun Kim, Tae Hee Han, Sun Hwa Lee, Ju Young Kim, Chi Won Ahn, Je Moon Yun, and Sang Ouk Kim, "Graphene oxide liquid crystals," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011.
- [15] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, and T. Akasaka, "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid," *Carbon N. Y.*, 2005.
- [16] L. Becker, "Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2000.
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. a. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. 1999.
- [18] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, and B. Hettich, "The Crystal Structure of Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1987.
- [19] A. L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, and J. M. Tour, "Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes," *ACS Nano*, 2010.
- [20] F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, K. Sohn, and J. Huang, "Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite," *Adv. Funct. Mater.*, 2010.
- [21] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, and U. Hofmann, "Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien," *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, 1962.
- [22] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, 2012.
- [23] C. Botas et al., "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, 2013.
- [24] M. J. McAllister et al., "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chem. Mater.*, 2007.

- [25] S. Stankovich, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon N. Y.*, 2006.
- [26] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)," *J. Mater. Chem.*, 2006.
- [27] S. Stankovich et al., "Graphene-based composite materials," *Nature*, 2006.
- [28] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, 2008.
- [29] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS Nano*, 2008.
- [30] Y. Zhu et al., "Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Oxide Platelets," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 1227–33, 2010.
- [31] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors," *Carbon*. 2010.
- [32] X. Xie, Y. Zhou, and K. Huang, "Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide," *Front. Chem.*, vol. 7, no. JUN, pp. 1–11, 2019.
- [33] P. Lü, Y. Feng, X. Zhang, Y. Li, and W. Feng, "Recent progresses in application of functionalized graphene sheets," *Sci. China Technol. Sci.*, 2010.
- [34] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, and Y. Lin, "Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications," *J. Mater. Chem.*, 2010.
- [35] R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, and S. Lizzit, "Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, 2011.
- [36] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, and H. Lee, "One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures," *Chem. Commun.*, 2011.
- [37] X. Qi et al., "Amphiphilic graphene composites," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010.
- [38] H. J. Shin et al., "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance," *Adv. Funct. Mater.*, 2009.
- [39] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H. M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon N. Y.*, 2010.
- [40] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Adv. Mater.*, 2010.
- [41] D. Yang et al., "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy," *Carbon N. Y.*, 2009.
- [42] H. C. Schniepp et al., "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J. Phys. Chem. B*, 2006.
- [43] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Lett.*, 2008.
- [44] Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, and H. M. Cheng, "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers," *Carbon N. Y.*, 2009.
- [45] Z. S. Wu et al., "Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation," *ACS Nano*, 2009.
- [46] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, 2007.
- [47] M. J. Fernández-Merino et al., "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions," *J. Phys. Chem. C*, 2010.
- [48] Z. Yin et al., "Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells," *Small*, 2010.

- [49] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, "Hydrothermal dehydration for the 'green' reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties," *Chem. Mater.*, 2009.
- [50] J. P. Rourke et al., "The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011.
- [51] Y. Seekaew, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, and C. Wongchoosuk, "Highly sensitive and selective room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene," *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [52] L. Chen, H. Yu, J. Zhong, L. Song, J. Wu, and W. Su, "Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2017.
- [53] B. Brennan et al., "Structural, chemical and electrical characterisation of conductive graphene-polymer composite films," *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [54] J. S. . P. L. Kukulsh, "The problem of the graphite structure," *American Mineralogist*, 1950. [Online]. Available: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>.
- [55] R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno, and C. Simanjuntak, "New route to synthesise of graphene nano sheets," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 1, pp. 182–187, 2018.
- [56] *Practical Raman Spectroscopy*. 1989.
- [57] P. Vandenabeele, *Practical Raman Spectroscopy - An Introduction*. 2013.
- [58] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi, "Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory," *Carbon N. Y.*, 1995.
- [59] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: A review of graphene," *Chem. Rev.*, 2010.
- [60] Y. Y. Wang et al., "Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect," *J. Phys. Chem. C*, 2008.
- [61] A. C. Ferrari et al., "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [62] A. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000.
- [63] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Res.*, 2008.

## Capítulo III: Síntesis y caracterización de GO, MEGO y a-MEGO

En este capítulo proporcionamos la información referente a los detalles experimentales, los materiales utilizados, las metodologías empleadas, así como los detalles de la síntesis de GO, MEGO y r-GO. Además, los resultados de los análisis por diferentes técnicas de caracterización son descritos en este capítulo.

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Materiales utilizados para la síntesis de GO

- Hojuelas de grafito en polvo, pureza de 99 % y tamaño de partícula 7-10  $\mu\text{m}$ .
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 85% V/V, grado ACS.
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado 95-98% V/V, grado ACS.
- Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), grado ACS.
- Peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% V/V, grado ACS,.
- Agua desionizada.
- Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 37% V/V, grado ACS.
- Alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), grado ACS.

#### 3.1.2 Materiales utilizados para síntesis de MEGO y r-GO

- Óxido de grafeno sintetizado utilizando el método Hummers mejorado reportado por Marcano et al. [1] utilizando los materiales reportados en 3.1.1.
- Microondas SAMSUNG modelo MW630WA.
- NaOH con pureza de 99%, grado ACS.
- Horno tubular 21100 Thermolyne modelo F21135.
- Agua desionizada.

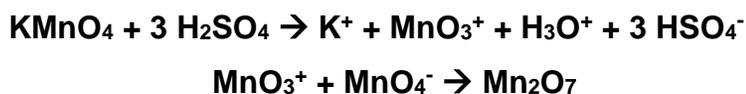
### 3.2 Metodologías para síntesis de GO, MEGO y r-GO

La síntesis del GO se llevó a cabo utilizando el método Hummers mejorado reportado por Marcano et al. [1]. El procedimiento consistió en hacer una mezcla 9:1 en volumen de la mezcla de los siguientes ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrados, obteniendo una solución incolora. Posteriormente, se añadieron las hojuelas de grafito así como el  $\text{KMnO}_4$  a la mezcla de ácido, la cual tornó en un tono verdoso. Nótese que el permanganato de potasio se usa como agente oxidante de las hojuelas de grafito. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante 12 h. Al finalizar este tiempo de agitación, la mezcla adquirió un tono morado cremoso. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió al verter en hielos hechos con agua desionizada y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para detener completamente la reacción, en este punto la mezcla tenía un tono amarillento. Al alcanzar la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se centrifugó y se decantó el sobrenadante, con el fin de obtener el material resultante. El sólido remanente se lavó con agua desionizada, HCl al 30% y etanol (dos veces), centrifugando y decantando entre cada lavado. El GO se recuperó y se secó a temperatura ambiente hasta eliminar rastros de humedad, con lo cual se obtuvieron hojuelas grandes de GO de un tono café amarillento. En promedio, este proceso permite recuperar poco más del triple en peso en comparación con la cantidad de hojuelas de grafito empleadas al inicio del procedimiento, lo cual indica que las estructuras gráficas han incorporado grupos oxigenados a las hojas de grafeno.

A diferencia del método Hummers convencional, la versión mejorada carece de la emisión de gases tóxicos ( $\text{NO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) durante su preparación, se tiene una mayor oxidación y mayor cantidad de óxido de grafeno (mayor rendimiento). Al mismo tiempo, este es un procedimiento más sencillo ya que la temperatura necesaria para la reacción es fácilmente controlada, por ello es una metodología con más beneficios al momento de preparar material a gran escala.

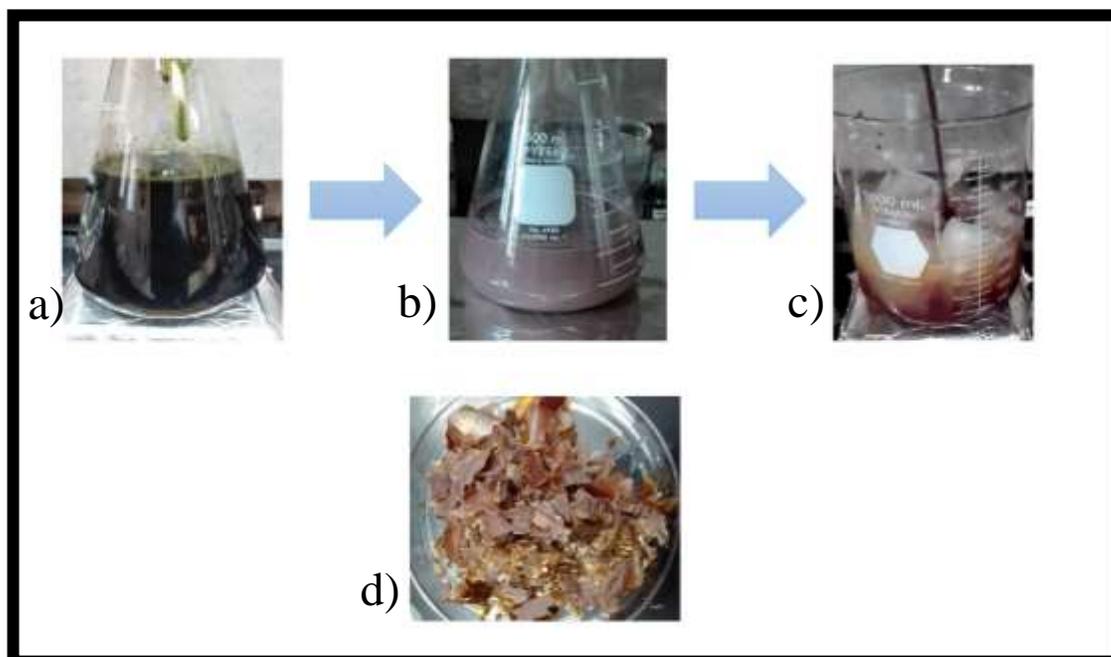
Durante la preparación de GO, las moléculas provenientes de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tienen un efecto de intercalación entre las hojuelas de grafito, aumentando de esta forma la separación entre las hojas de grafeno y favoreciendo la reacción dada entre las láminas de grafeno. Cuando la mezcla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KMnO}_4$

reacciona, la mezcla de reacción se torna color verde oscuro y genera heptóxido de dimagnesio ( $Mn_2O_7$ ) la cual es una especie oxidante altamente reactiva que favorece la oxidación en el grafito [2] .



*Esquema 3.2 Se muestra la formación del agente oxidante heptóxido de dimagnesio durante la reacción de  $H_2SO_4$  y  $KMnO_4$  .*

Cuando este proceso de oxidación de las hojuelas gráficas termina, la mezcla de reacción pasa a un color morado cremoso después de alcanzar la temperatura ambiente. La reacción termina con la adición de peróxido de hidrogeno en hielo a la solución, el cual complementa el proceso de oxidación debido a que este reacciona con las especies que no participan en la reacción, tal como el exceso de permanganato de potasio o del dióxido de magnesio, tomando la solución final un tono amarillento. Al finalizar los lavados y secar el material, este toma un color café amarillento.

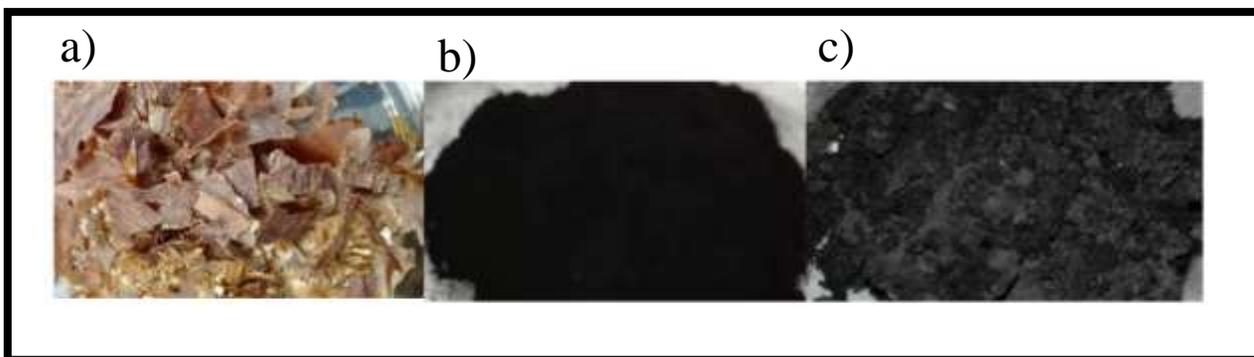


*Figura 3.1 diagrama del cambio visual de coloración en la síntesis de GO, a) color verde oscuro característico de la mezcla de  $H_2SO_4$  /  $H_3PO_4$  /  $KMnO_4$  / hojuelas de grafito en*

*agitación a 50 °C, b) tono morado cremoso de la mezcla después de 12 h de agitación, c) tono amarillento de la mezcla vertida en hielos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d) coloración café amarillenta característica del GO*

En el caso de MEGO, su activación química y posterior reducción se utilizó la metodología reportada por Zhu et al. [3]. Esta metodología consiste en irradiar GO con microondas durante 1 minuto, utilizando un microondas de uso doméstico. La activación química y posterior reducción de MEGO se realiza añadiendo MEGO en una solución de KOH, la cual se agita durante 4 h y se mantiene en remojo estático por 20 h. Posteriormente, el material se filtra, para eliminar el exceso de KOH, y seca a 65 °C por 24 h. La mezcla MEGO + KOH se calienta a 800 °C en un horno tubular con flujo de argón, para generar la reacción química y la consecuente activación química del MEGO. Después de enfriar el horno, el material resultante se lava con agua desionizada para remover el subproducto resultante responsable del incremento del área superficial. Estos lavados son realizados hasta alcanzar un pH neutro y, posteriormente se da un recocido en el mismo horno tubular a 800 °C, responsable de la grafitización. Al finalizar el proceso, se obtiene un polvo esponjoso de un color negro intenso.

La irradiación con microondas es una técnica que ha mostrado buenos resultados como auxiliar en la síntesis de diferentes materiales de carbono, entre ellos destaca la exfoliación de GO. Algunas de las ventajas principales que ofrece esta técnica son: (a) un calentamiento rápido de la muestra irradiada, (b) la elevada transferencia de energía en tiempos muy cortos en volúmenes relativamente grandes de manera uniforme, (c) un incremento de la velocidad de las reacciones en algunos ordenes de magnitud, comparados con otros métodos. Durante la irradiación del GO con microondas, se aprecia en cambio de coloración, volumen y textura de las hojuelas de GO. El GO es un sólido con estructuras de escamas grandes color café amarillento, mientras el MEGO es más un material esponjoso, semejante a polvo aglomerado, de un color que va del gris oscuro a un negro intenso. El cambio de coloración es atribuido a una reducción parcial del GO debido a un recocido térmico [4], [5], [6].



*Figura 3.10 Se muestra el cambio visual en la obtención de MEGO. a) GO con su color característico café amarillento, b) MEGO con su color característico negro, c) foto de MEGO con flash, se ve consistencia esponjosa.*

Por otro lado, la activación con KOH de materiales derivados del carbono ha sido utilizada para aumentar considerablemente su área superficial y sus propiedades capacitivas, debido a la incorporación de defectos (poros) en el material. La activación química del MEGO no es la excepción, la reacción del hidróxido de potasio con los materiales de carbono genera carbonato de potasio.



*Esquema 3.3 Muestra la reacción entre el KOH y el carbono presente en los materiales de carbono.*

Con los lavados de agua desionizada se elimina el carbonato de potasio, mientras que el potasio elemental se elimina con los recocidos térmicos, ya que su punto de ebullición se encuentra por debajo de los 800 °C.

**Se describe a detalle el experimento realizado:**

Se preparó una solución 9:1 v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (180 : 20 ml) a la que se le añadieron 1.5 g de hojuelas de grafito (equivalente a 1% en peso) y 9 g de KMnO<sub>4</sub> (equivalente a 6% en peso). La reacción fue estabilizada a 50 °C y se mantuvo en agitación constante por 12 h. Cumplido el tiempo de agitación, se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente, se vertió en 200 ml de hielo con 1.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% y se permitió enfriar hasta temperatura ambiente. La mezcla

de reacción se centrifugó a 9000 rpm por 10 min, se decantó el sobrenadante, seguido de un lavado con 100 ml de agua desionizada, un lavado con 100 ml de HCl (concentrado al 30 %) y dos lavados con 100 ml de etanol. Se centrifugó y se decantó el sobrenadante entre cada lavado. El material recuperado se dejó secar en condiciones ambientales durante 24 h, obteniendo 4.6 g de material. Este experimento se repitió varias veces conforme la necesidad de generar GO dentro del laboratorio para diversas investigaciones.

Para la exfoliación por microondas se utilizó un microondas doméstico SAMSUNG de 600 W operando a su máxima potencia. En el horno se irradiaron las hojuelas de GO durante un minuto, con lo que fue suficiente para lograr una exfoliación. Típicamente por cada 100 mg de GO irradiados por microondas, se recuperaron alrededor de 40 mg de MEGO, implicando la pérdida de material debido a un proceso de reducción térmica. Ha sido reportado en la literatura que parte de los grupos oxigenados anclados en las hojas de grafeno son removidos en forma de monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) durante el recocido térmico [7], en este caso inducido por un proceso de radiación de microondas.

En el caso de la activación química por KOH, se prepararon 4 viales con una solución de 10 ml KOH a 3M, 5M, 7M, y un vial control con agua desionizada, nombradas F3-A, F5-A F7-A, Fh-A, respectivamente. Se añadieron 200 mg de MEGO en cada vial y se les dio agitación constante a 400 rpm por 4 h. Posteriormente, se mantuvieron en remojo estático por 20 h a temperatura ambiente. Se filtró el material utilizando una membrana de nylon con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y un equipo de filtración por vacío. Se calentó en una caja Petri de vidrio a 65 °C por 24 h en condiciones ambientales. Se les dio un calentamiento en un horno tubular con flujo de argón a 800 °C por 1 h pasando de temperatura ambiente a 800 °C a una tasa de 5 °C por minuto, permaneciendo 30 minutos a 100 y 30 minutos a 280 °C. Este proceso de recocido térmico es empleado para inducir la reacción del KOH con los átomos de carbono del GO (ver esquema 2), el cual es responsable de la activación de la superficie y de la generación de porosidad sobre las hojuelas de MEGO. Al finalizar el proceso de activación química, el horno se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente. Se lavó el material con agua

desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Para alcanzar este valor de pH se requirieron 3 lavados con 100 ml de agua desionizada cada uno, removiendo en cada lavado el líquido remanente con un equipo de filtración en vacío utilizando membrana de nylon de con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ . Estos procesos de lavado permiten remover el carbonato de potasio, así como el KOH remanente que pudiera existir. El material recuperado se secó a 65 °C por 20 h. Después del secado, el material fue recocido térmicamente en un horno tubular con flujo de argón a 800 °C por 2 h con un aumento gradual de la temperatura a una tasa de 5 °C por minuto, desde temperatura ambiente hasta los 800 °C. Este proceso de recocido térmico es realizado para incrementar la grafiticidad de la muestra así como para curar algunos defectos en ella tales como vacancias, desorden en las longitudes de enlace y otros, permitiendo la restauración  $\pi$  parcial de las hojas de grafeno. La restauración  $\pi$  en materiales grafiticos es un paso importante para incrementar la conductividad de las muestras y, en consecuencia, para su uso como electrodos. En nuestro trabajo, uno de los objetivos fue sintetizar electrodos para supercapacitores, así que dos parámetros claves tienen que ser tomados en cuenta: (a) el área superficial de los electrodos, es decir la porosidad, la cual está directamente relacionado con la capacitancia, (b) la conductividad de los electrodos, el cual está relacionado con la velocidad de carga y descarga de los supercapacitores.

Los pesos de cada material en las diferentes etapas se describen en la siguiente tabla.

*Tabla 3.2 Pesos de las muestras a diferentes concentraciones en las diferentes etapas del proceso.*

Etapa\Muestra	Sol. KOH 3 M	Sol. KOH 5 M	Sol. KOH 7 M	Agua desionizada
MEGO	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg
agitación 4 h + remojo estático 20 h	191.5 mg	182.3 mg	187.6 mg	188.6 mg
800 °C 1 h + lavado hasta pH= 7	111.4 mg	102.1 mg	109.7 mg	88.1 mg
800 °C 2 h	79.7 mg	54.6 mg	80.2 mg	67.5 mg

De manera análoga se tomaron 100 mg de MEGO y se le dio recocido térmico a 800 °C por 1 h utilizando una tasa de 5 °C por minuto, posteriormente se enfrió lentamente y se pesó el material. Se recuperaron 47.7 mg de material, lo cual indica la remoción de los grupos oxigenados de las hojas de MEGO debido al recocido térmico.

### **3.3 Resultados y discusión**

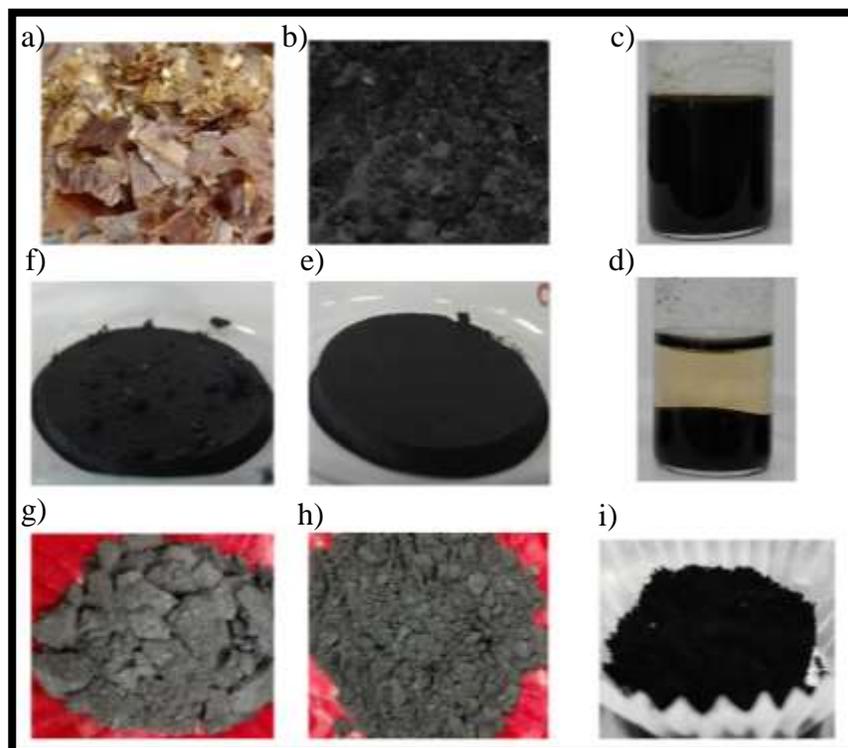
Uno podría suponer que, al existir un cambio estructural dentro del material, debido a los diversos procedimientos experimentales realizados, estos se puedan identificar como cambios visibles tales como cambios en el color, en el volumen y la textura. En este trabajo, estos cambios nos sirvieron como indicadores indirectos del funcionamiento de la metodología utilizada. Además de ello, se realizaron caracterizaciones por diferentes técnicas para identificar los cambios dentro de la estructura del material a lo largo del proceso.

### 3.3.1 Resultados visuales

En primera instancia, durante la síntesis de GO por el método Hummers mejorado se identificaron los colores característicos reportados para cada una de sus diferentes etapas, los cuales se muestran en la figura 3.1 de este capítulo. Al contar con un protocolo sencillo, altamente reproducible con variables muy fáciles de controlar, el método utilizado permite conocer indicadores de color a lo largo del proceso que ayudan a corroborar que la síntesis se realice de manera adecuada. Del mismo modo, los cambios visuales que ocurren durante el proceso de la exfoliación por microondas para obtener el MEGO se identifican en la figura 3.2 de este capítulo.

Por otro lado, durante el proceso de activación química, pasadas las 20 horas de remojo estático en una muestra típica con KOH y en la muestra control (MEGO en 10 ml de agua desionizada) se identificaron diferencias considerables. En el caso de la muestra control, las partículas de MEGO seguían dispersas pasadas las 20 horas, mientras que en la muestra en KOH estas se precipitaron. El hecho de que las partículas de MEGO en agua estén dispersas se atribuye a que el MEGO solo está parcialmente reducido, por lo tanto, los grupos oxigenados presentes en el MEGO interactúan con el agua al ser un material hidrófilo. Por otro lado, las partículas de MEGO en la solución acuosa de KOH se precipitan al no existir esta afinidad de las partículas de MEGO al medio alcalino. Al filtrar ambas mezclas, estas eran muy similares visualmente, ya que ambas tenían un color gris oscuro, cosa que cambió notoriamente al secar ambos materiales. En el material inmerso en KOH por 24 h y tratado a 800 °C por 1 h, se identificaban algunas partículas de color blanco, las cuales se atribuyen a la formación de carbonato de potasio. Este carbonato de potasio desaparece después de realizar los lavados hasta alcanzar pH neutro y realizar, de forma posterior, un recocido de la muestra a 800 °C por 2 h. Además, el material obtenido al finalizar este proceso tenía un color gris ligeramente más claro que el de las hojuelas de grafito. De manera contrastante, el MEGO al que solamente se le dio recocido térmico a 800 °C por 1 h se mostró mucho más esponjado que los otros materiales. Además de presentar un color

negro intenso, el cual es característico del óxido de grafeno reducido. Esto se muestra en la figura 3.3.

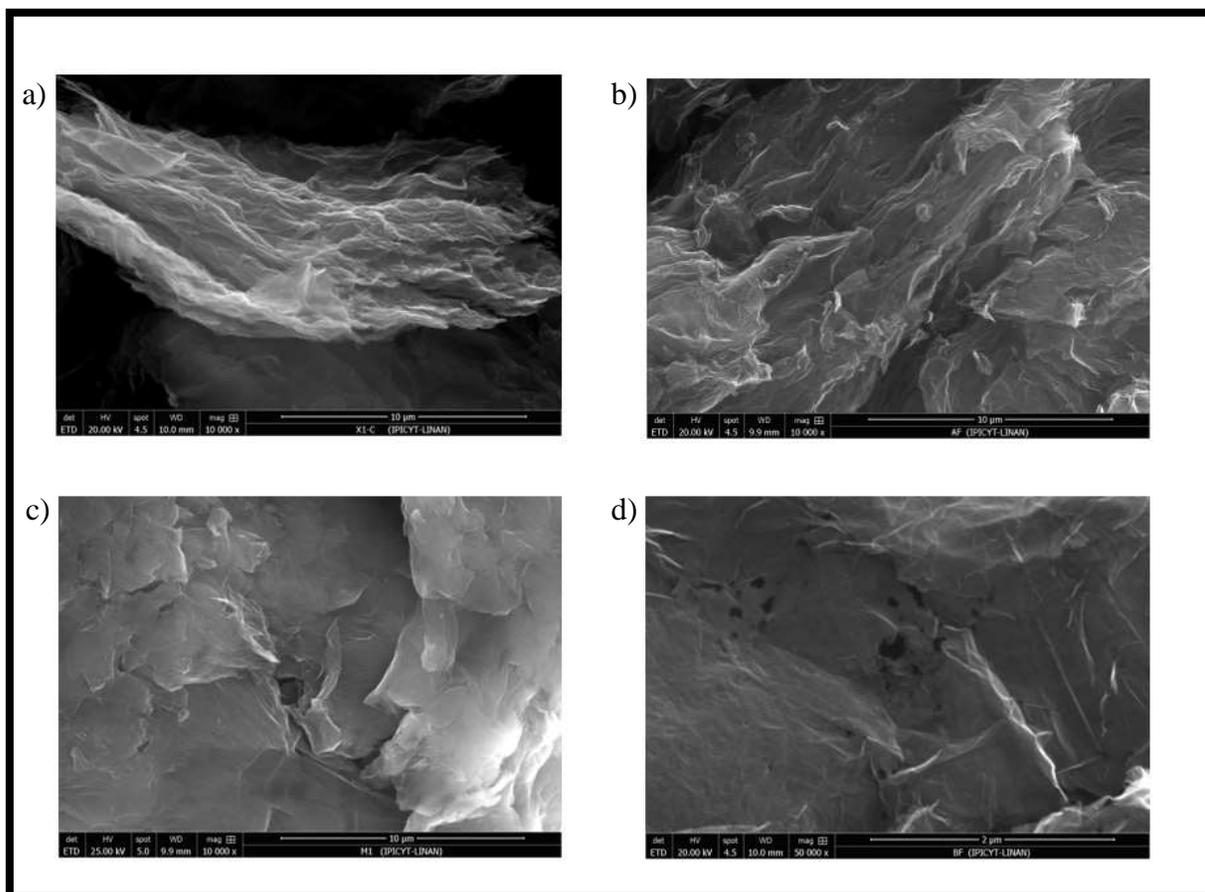


*Figura 3.11 Resultados visuales durante el experimento. a) GO sintetizado por el método Hummers mejorado, b) Óxido de grafeno exfoliado por microondas (MEGO), c) MEGO en agua desionizada después de 20 h de remojo estático, d) MEGO en solución de KOH después de 20 h de remojo estático, e) Mezcla de “c)” después de filtrar, f) Mezcla “d)” después de filtrar, g) mezcla con KOH después 1 h a 800 °C filtrar y secar a 65 °C por 24 h, h) r-GO recuperado después de 800 °C por 2 h, i) MEGO después de recocido 800 °C por 1 h.*

### 3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

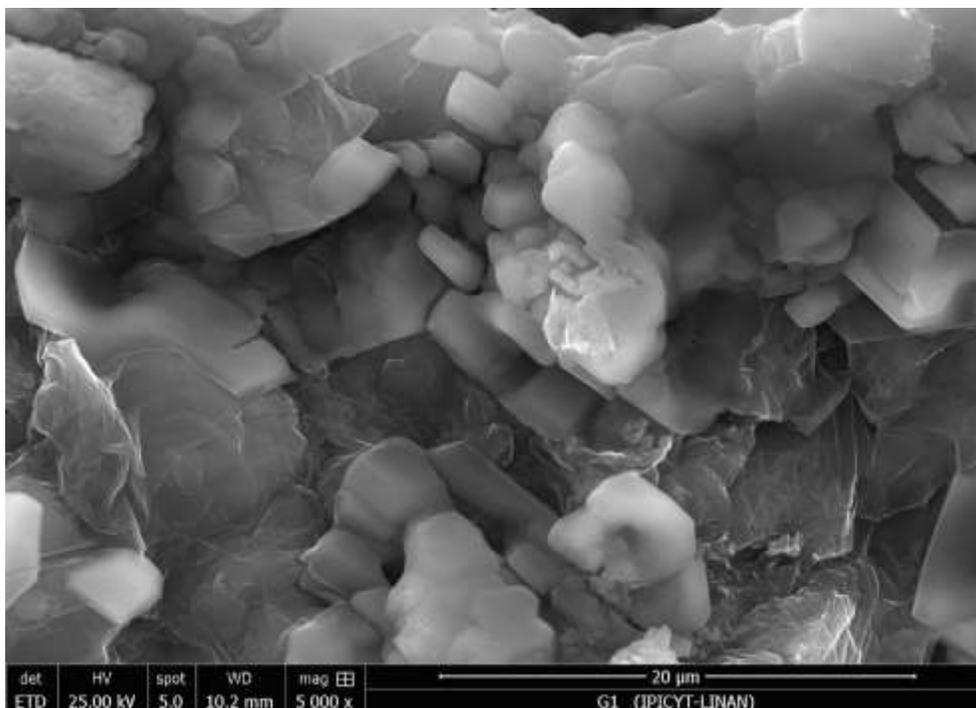
Durante el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las diferentes muestras (ver figura 3.4) , aquellas obtenidas al calentar MEGO a 800 °C por 1h parecen tener mayor exfoliación. En contraste, la muestra de MEGO sin ningún tratamiento posterior muestra un apilamiento relativamente compacto. Por otro lado, la muestran control (MEGO en agua desionizada), después de todo el proceso experimental, y la muestra tratada con KOH no son muy diferentes entre sí, con la única excepción de que la muestra tratada con KOH tiene algunos huecos en su

estructura. Sin embargo, estos huecos no corresponden con los que ha sido reportado por Zhu et al. en [4].



*Figura 3.12 Micrografías SEM tomadas con electrones secundarios. a) r-GO obtenido de MEGO + 800 °C 1 h, b) r-GO de la muestra control (tratada con agua destilada en todo el proceso), c) MEGO, d) r-GO de la muestra tratada con KOH.*

En el análisis de las muestras sintetizadas con KOH, después del primer calentamiento (800 °C 1 h) durante el cual se forma el  $K_2CO_3$ , se encontraron unas estructuras que no corresponden a ninguna forma a láminas de grafeno o alguno de sus derivados (Figura 3.5). Para corroborar la aparición de carbonato de potasio, fue necesario conocer la composición elemental obtenida por una caracterización EDS de estas estructuras (Tabla 3.2).



*Figura 3.13 Micrografía SEM usando electrones secundarios de estructuras encontradas muestra tratada con KOH después del tratamiento a 800 °C 1 h.*

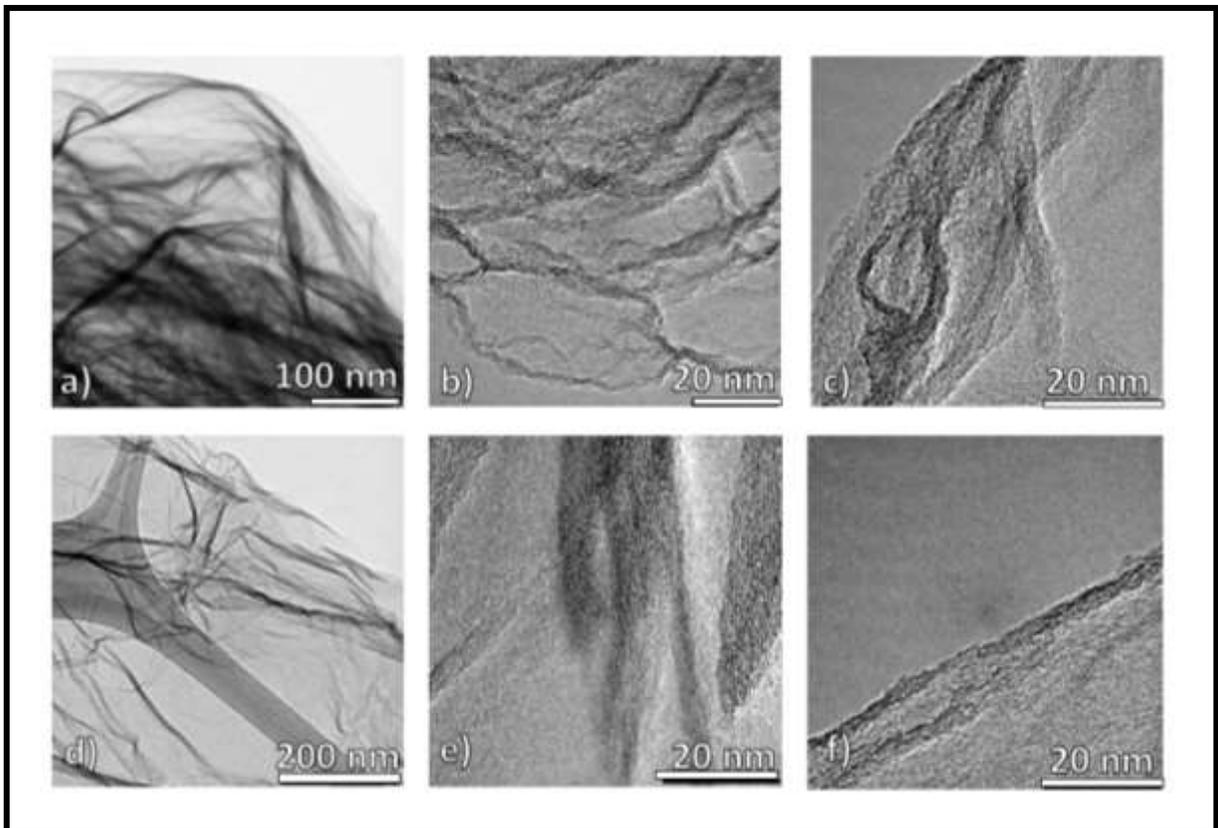
La composición elemental de las estructuras mostradas en la Figura 3.5 corresponde con los elementos presentes en el  $K_2CO_3$ , sin embargo, al ser una técnica superficial, no podemos estar completamente seguros de que todo corresponde al carbonato de potasio, pero si es posible suponer que esto es así.

*Tabla 3.3 Composición elemental obtenida por EDS de estructuras encontradas en la muestra tratada con KOH después del tratamiento a 800 °C 1 h.*

<b>Elemento</b>	<b>% peso</b>	<b>% atómico</b>	<b>% error</b>
C	24.65	36.23	6.35
O	45	49.66	10.21
K	29.04	13.11	1.26

### 3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Se analizaron por TEM muestras de MEGO y del r-GO. En la Figura 3.6 se ven las imágenes de las hojuelas de MEGO y r-GO con grosores diferentes. En ambos casos se percibe homogeneidad en las muestras, así como una pequeña diferencia entre el número de hojas de grafeno que conforman la estructura. Las muestras a), b) y c) presentan un número de capas mayor, a diferencia de las muestras d), e) y f) en las que se ven capas más delgadas, es decir son más transparentes al haz de electrones, lo cual es una evidencia de una mayor exfoliación en r-GO sintetizado con MEGO a 800 °C por 1 h. Más allá de estas pequeñas diferencias, por medio de la caracterización TEM fue muy difícil identificar el efecto de los procesos experimentales sobre las nanoestructuras sintetizadas. Por ejemplo, es muy difícil identificar las diferencias en la grafiticidad de ambas muestras y en la restauración  $\pi$  del MEGO recocido térmicamente.



*Figura 3.14 Micrografías TEM. a), b) y c) MEGO, d), e) y f) r-GO obtenido al final del proceso (MEGO + 800 °C por 1 h).*

### **3.3.4 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica que proporciona información estructural acerca del grado de orden (cristalinidad) o desorden dentro del material. Esta técnica permite identificar las diferencias estructurales entre el grafito, el GO, el MEGO y el r-GO (tanto el que se trató con KOH como el de MEGO con solo recocido térmico) identificando picos característicos de cada una de las muestras. Para los materiales grafiticos, el plano (002) corresponde al apilamiento de las láminas de grafeno en el material. Entre más delgado y alto es un pico, mayor es el ordenamiento de cada una de sus capas y mayor apilamiento de las mismas. En XRD, el plano (002) de los materiales grafiticos se identifica como un pico en  $2\theta \approx 26^\circ$ . El pico de difracción (001) en  $2\theta \approx 9.9^\circ$  es característico del GO, el cual es evidencia de la presencia de grupos funcionales oxigenados anclados a las láminas de grafeno. Ha sido bien establecido en la literatura que la distancia interplanar en el GO cambia según el grado de oxidación, es decir, entre más grupos oxigenados tenga el GO, este pico de recorrerá más hacia la izquierda del difractograma.

Los difractogramas obtenidos de los análisis de los materiales permiten identificar picos con diferentes características. En la figura 3.7 se evidencia en a) el pico característico del grafito a  $2\theta \approx 26^\circ$  el cual es muy intenso y delgado, debido al apilamiento de láminas de grafeno característico de este material, se contrasta con un pico a  $2\theta \approx 9.9^\circ$  correspondiente al GO, el cual es considerablemente menos intenso, pero aun delgado, esto es porque el ordenamiento de las láminas de GO no es de un largo alcance a diferencia del grafito. De estos difractogramas podemos observar que el proceso de oxidación química de las hojuelas de grafito se realizó de manera exitosa. Solamente se observa un pico en  $2\theta \approx 9.9^\circ$ , el cual corresponde al GO, y no se observa ningún pico en a  $2\theta \approx 26^\circ$  correspondiente al grafito que fue del material del que se partió. En b) nuevamente se contrasta la intensidad del GO con el MEGO, en el cual se ve una ligera panza alrededor de  $2\theta \approx 26^\circ$ , la diferencia

entre ambos picos confirma lo que se identificó visualmente después de irradiar el GO con microondas, el MEGO es más oscuro y por lo tanto más gráfítico. Además de tener una apariencia esponjosa debido a la exfoliación, estas características visuales son evidencias con un pico más bien aplanado (muy pequeño) y al mismo tiempo muy ancho, ya que, entre más pequeño y ancho es un pico en XRD, mayor desorden estructural existe en el material. Nótese que el pico en a  $2\theta \approx 9.9^\circ$  desapareció, indicando que en el proceso de exfoliación por microondas induce una reducción térmica de la muestra, es decir la remoción de los grupos oxigenados anclados sobre las hojas de grafeno. En c) y d) se comparan los difractogramas del MEGO con el r-GO obtenido de calentar MEGO a  $800^\circ\text{C}$  1 h y el r-GO obtenido de activar el MEGO con KOH. En el caso del r-GO obtenido del MEGO a  $800^\circ\text{C}$  podemos inferir una mayor exfoliación, debido a que el pico  $2\theta \approx 26^\circ$  es mucho más pequeño que en el caso del MEGO. Sin embargo, este pico es más estrecho indicando una mejor grafitización, es decir existe un menor desorden en el apilamiento de las hojas de grafeno, además se encuentra más cercano al pico de las hojuelas de grafito. Análogamente, podemos inferir que el MEGO tratado con KOH es a su vez menos exfoliado que el MEGO, lo cual también corresponde con que identificó de manera visual durante la síntesis, y es más estrecho y más cercano al pico de las hojuelas de grafito, indicando una mejor grafitización comparado con el MEGO. De todos estos resultados discutidos previamente, obtenemos que la caracterización XRD es adecuada para la identificación de los cambios estructurales de las nanoestructuras sintetizadas usando los diversos procedimientos experimentales.

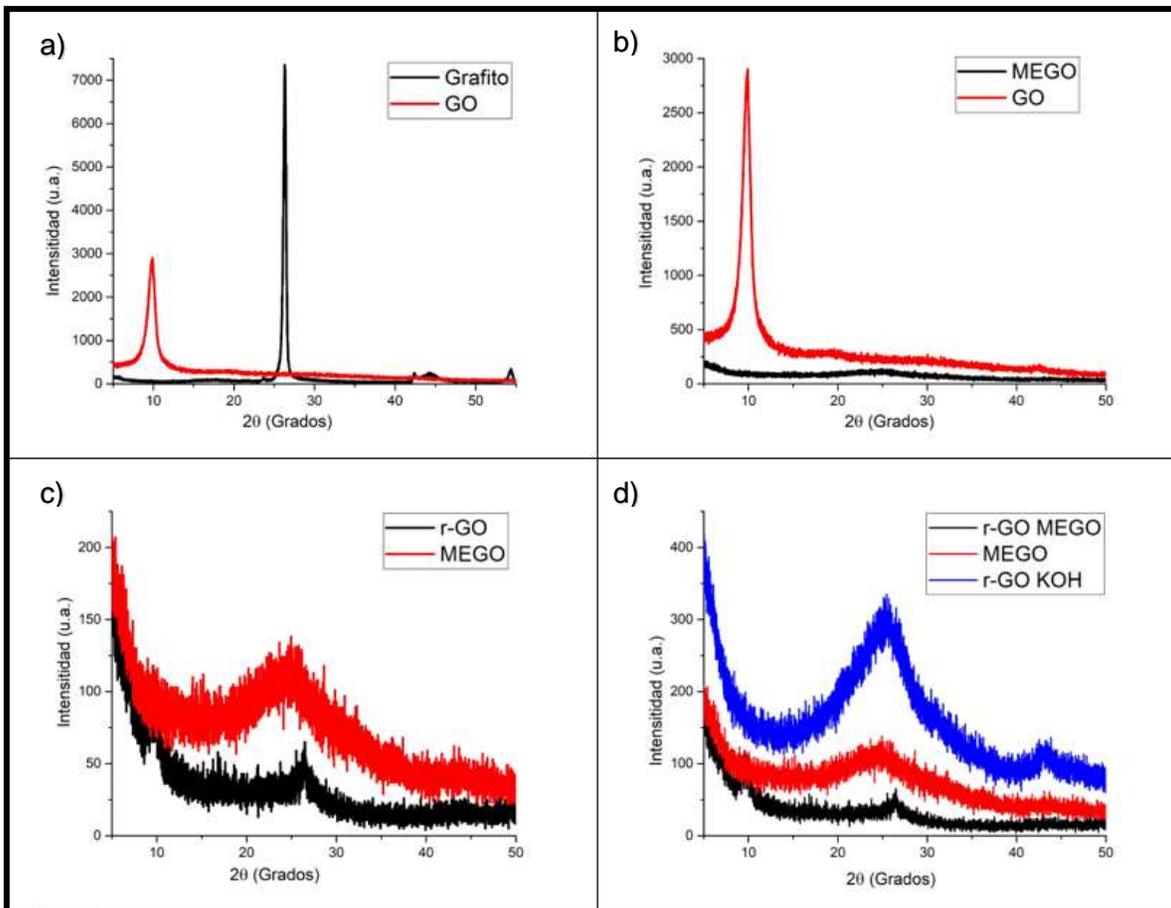


Figura 3.15 Patrones de difracción de a) Hojuelas de grafito y GO, b) GO y MEGO, c) MEGO y r-GO obtenido del MEGO a 800 °C 1 h, d) MEGO, r-GO obtenido de MEGO a 800 °C 1h, r-GO del MEGO tratado con KOH

### 3.3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier

La principal diferencia entre el GO y el r-GO es el número de grupos funcionales y defectos presentes en el plano de las láminas del material. La presencia o ausencia de estos grupos oxigenados en las láminas de grafeno, es decir la restauración  $\pi$ , determina si aumenta o baja drásticamente la conductividad eléctrica del material. Al reducir el GO se busca eliminar los grupos oxigenados presentes, así como los defectos en el plano basal del material, es decir, las vacancias. Esto permite mejorar las propiedades eléctricas de las hojas de grafeno

ya que la estructura de largo alcance aumenta y con ello permite a los portadores de carga desplazarse fácilmente. Para estudiar los grupos funcionales presente en el GO y su remoción debido a los diversos procesos de reducción, hemos usado la espectroscopia FTIR sobre los materiales sintetizados.

El análisis de las muestras con FTIR se realizó con el accesorio ATR el cual permite montar y desmontar fácilmente las muestras. Con el análisis FTIR se buscaba evidenciar una buena síntesis de GO, así como una buena reducción del material eliminando la mayor cantidad de grupos funcionales presentes. Algunas bandas correspondiendo a grupos funcionales oxigenados aparecen como dos bandas a cercanas a los  $1000\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden al grupo C-O presente en el plano de las láminas de GO. Otras dos bandas aparecen entre los  $1500$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a los grupos carbonilo (C=O). Por ultimo entre los  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda característica del grupo hidroxilo (O-H). De la espectroscopia FTIR observamos que estos grupos están ausentes en el grafito, lo cual quiere decir que grupos funcionales que contienen oxígeno se incorporan al material durante el proceso de oxidación química que da origen al GO. Una buena reducción del GO implica una remoción de la mayor cantidad de los grupos oxigenados. Los resultados de las muestras analizadas se muestran en la figura 3.8, en ella se puede identificar: a) el espectro FTIR de las hojuelas de grafito utilizadas para la síntesis de GO muestran la ausencia de grupos oxigenados, b) se evidencia la presencia de estos grupos oxigenados presentes en el GO. Del espectro FTIR observamos que la exfoliación de GO asistida por microondas tiene muy poco efecto reductor (c), ya que todas las bandas presentes en el GO también están presentes en el espectro del MEGO, la única diferencia entre ambos espectros FTIR es una ligera disminución en las intensidades de dichos grupos oxigenados. Sin embargo, después de la reducción del GO, el espectro (d), evidencia la ausencia de todos los grupos funcionales, la similitud entre los espectros del grafito (a) y del r-GO (d) es notable. De los resultados mostrados previamente, encontramos que la caracterización FTIR es una metodología adecuada para estudiar los procesos de oxidación y reducción química de las estructuras sintetizadas usando los diversos procedimientos experimentales.

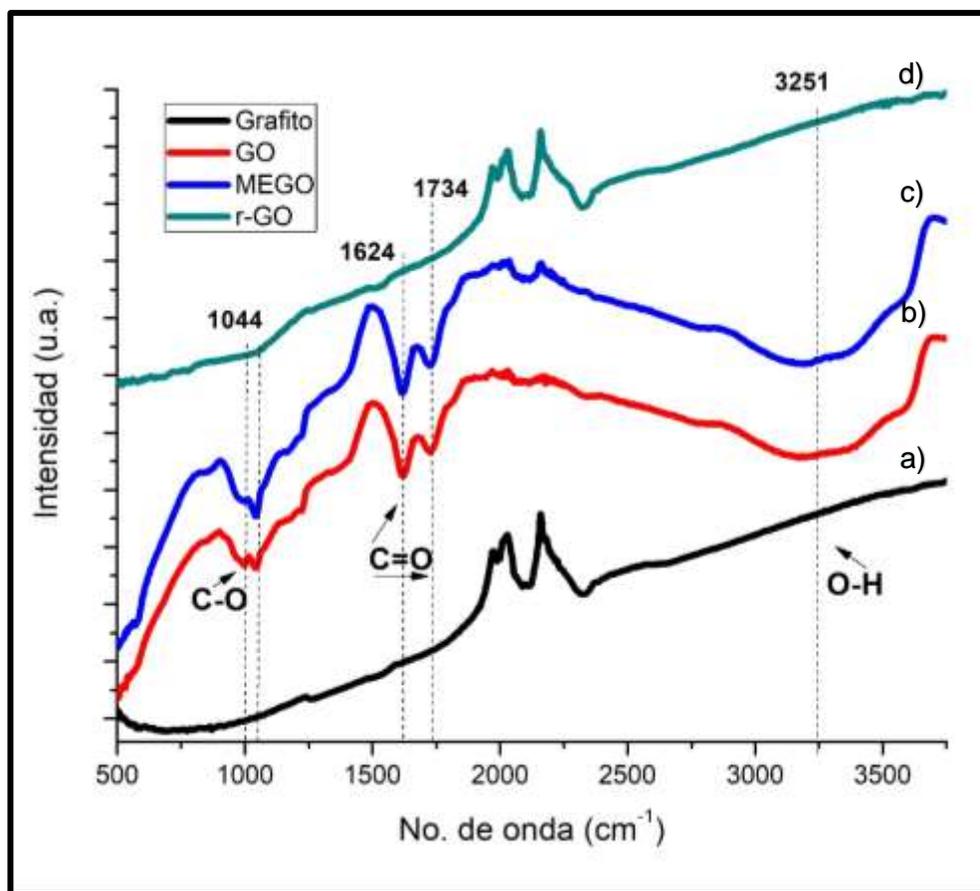


Figura 3.16 Espectros FTIR de las muestras a) Grafito en hojuelas, b) GO obtenido de la síntesis por el método Hummers mejorado, c) Óxido de grafeno exfoliado por microondas (MEGO) y d) r-GO obtenido al finalizar el proceso.

### 3.3.6 Análisis de área superficial

Como se discutió previamente, para el uso de nuevos materiales como electrodos en supercapacitores una condición necesaria es que muestren una alta área superficial. Los materiales porosos, los materiales nanoestructurados y los materiales 2D son, por naturaleza, grandes candidatos para su aplicación como electrodos en supercapacitores. Una de las técnicas que ha sido desarrollada para la medición de la superficie de los materiales es la técnica BET, la cual está basada en la teoría desarrollada por Brunauer–Emmett–Teller (BET, de aquí su nombre) para medir la adsorción de moléculas de gas sobre una superficie sólida. La teoría

BET ha sido usado para desarrollar equipos para medir el área superficial específica de los materiales. El análisis de área superficial por el método BET también permite conocer el volumen promedio y el ancho de los poros encontrados en el material. En nuestro trabajo de tesis, el análisis BET se realizó mediante la adsorción/desorción de  $N_2$ . Utilizando el modelo NLDFT (siglas del inglés Non-Local Density Functional Theory) de hendidura/cilíndrico utilizado por Zhu et. al [8], mediante el cual se determinaron el volumen promedio y el ancho de poro promedio de algunos de los materiales sintetizados en este trabajo.

La isoterma de adsorción y desorción mostrada en la figura 3.9 b) no se parece a los reportado en la literatura [9]. Sin embargo, el análisis mostró que se cuenta con poros que van desde 1 hasta 10 nm. El área superficial obtenida fue mayor para el r-GO sintetizado a partir de MEGO a 800 °C por 1 h, duplicando a la obtenida por el r-GO tratado con KOH, el área superficial elevada se atribuye a una buena exfoliación.

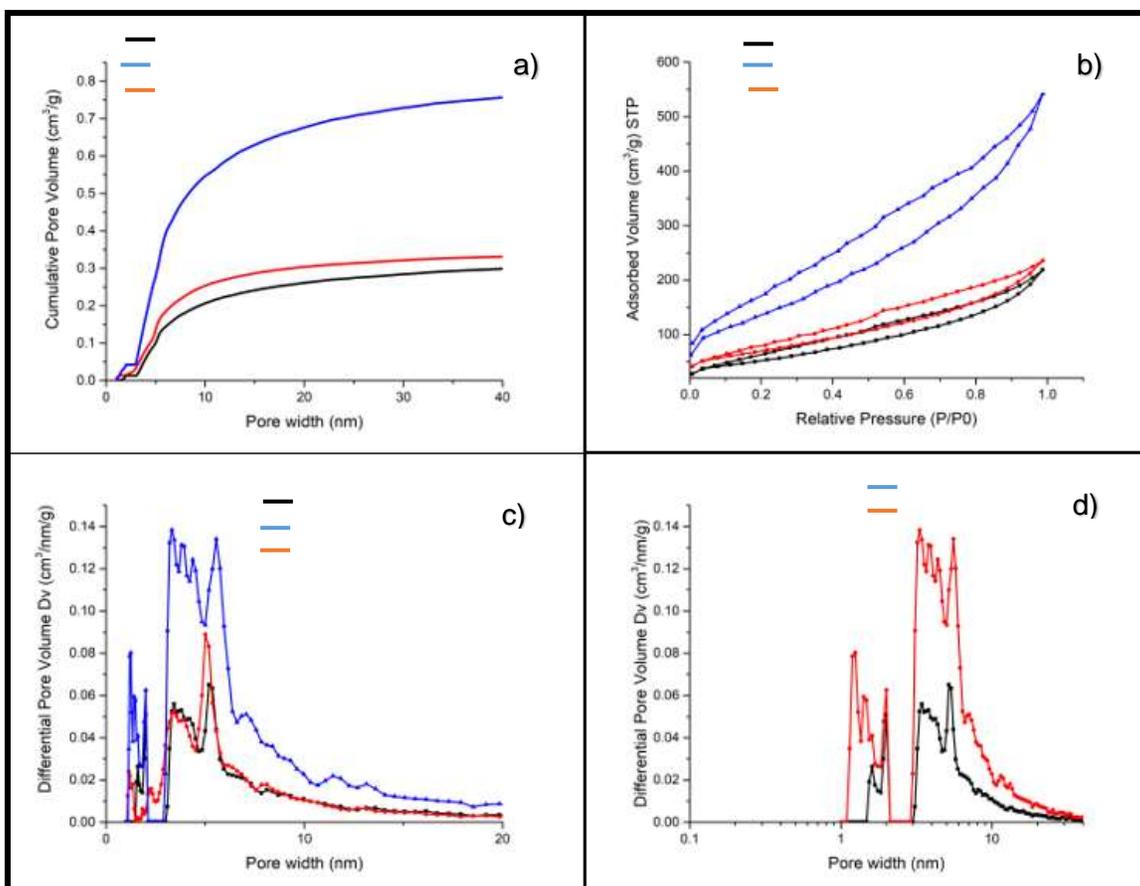


Figura 3.17 Graficas de análisis BET de a) Volumen de poro acumulado, b) Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, c) distribución de tamaño de poro entre MEGO y r-GO, d) Distribución de tamaño de poro entre MEGO y r-GO (MEGO + 800 °C 1h).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3 encontraron que efectivamente la muestra con mayor área superficial es el r-GO que solo se le dio recocido térmico a 800 °C por 1 h, recordando que este material presentó la mayor exfoliación visual, la cual además fue corroborada por XRD. Sin embargo, los resultados del análisis BET para el MEGO y el r-GO tratado con KOH contrastan con los obtenido visualmente y por difractogramas XRD, ya que las activadas químicamente presentan un área superficial similar a la del MEGO, como si todo el procedimiento de activación química fuera solamente un desperdicio de tiempo. Es muy probable que nuestro protocolo de activación tenga algunos procesos erróneos. Pero a pesar de todo, el área superficial obtenida para ambas estructuras son lo suficientemente

aceptables para su uso como electrodos en supercapacitores comparados con otros materiales reportados en la literatura.

*Tabla 3.4 Resultados obtenidos del análisis BET*

	<b>r-GO (MEGO + 800 °C 1 h)</b>	<b>MEGO</b>	<b>r-GO (MEGO + KOH)</b>
<b>Área superficial</b>	507.470 m <sup>2</sup> /g	191.437 m <sup>2</sup> /g	251.383 m <sup>2</sup> /g
<b>Volumen de poro</b>	0.759 cc/g	0.303 cc/g	0.334 cc/g
<b>Ancho de poro</b>	3.317 nm	5.187 nm	5.187 nm

### 3.3.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy utilizada para el análisis de materiales a base de carbono, ya que permite identificar el grado de orden o desorden de estos materiales. Los materiales gráficos presentan bandas muy características en el análisis Raman. Adicionalmente, el uso de las intensidades y los anchos de las bandas principales (D, G y 2D) permite determinar algunos parámetros físicos y químicos importantes de los materiales grafénicos. Ha sido bien establecido que la banda D aparece aproximadamente a 1350 cm<sup>-1</sup>. Esta banda está asociada con el grado de orden o desorden en el sistema, es decir defectos presentes tales como vacancias, defectos de borde, dopaje atómico. Entre mayor es la intensidad de la banda D, mayor es la cantidad de defectos presentes en el material. La banda G es un indicador de la grafiticidad del material y sirve para determinar el tamaño promedio  $L_a$  de las hojas de grafeno. Esta banda aparece aproximadamente a 1585 cm<sup>-1</sup>. La banda 2D es un armónico de la banda D y aparece alrededor de los 2700 cm<sup>-1</sup>; esta es usada principalmente para inferir el orden de largo alcance en materiales gráficos. Los cocientes  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  y  $I_{2D}/I_D$  son usados generalmente como indicadores de la calidad de los materiales gráficos. La relación entre las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) es utilizada para determinar el tamaño promedio  $L_a$  de la hoja de grafeno usando la siguiente ecuación

$$L_a (nm) \approx 4.4 (I_D/I_G)^{-1}$$

la cual fue propuesta por Knigh y White cuando un láser de 514.5 nm es utilizado. Cuando la caracterización Raman es realizada usando otra línea de láser, una relación similar es obtenida,  $L_a (nm) \propto (I_D/I_G)^{-1}$ , pero es necesario usar una constante de proporcionalidad adecuada para la determinación de  $L_a$ . Un valor  $I_D/I_G$  grande, mayor a 1, es indicación de un material con una gran cantidad de defectos en la hoja de grafeno [10], [11]. Por otro lado, el cociente  $I_{2D}/I_D$  es un buen indicador de la calidad gráfica del material vista como un todo. Esto puede ser entendido de la siguiente manera: la banda  $I_{2D}$  proviene de un proceso de dispersión involucrando dos fonones; para que este pico Raman llegue a ser activa, es necesario orden gráfico de largo alcance para la existencia del efecto de acoplamiento de estos fonones. Por la tanto, el cociente  $I_{2D}/I_D$  de intensidades es bastante sensitivo a la calidad cristalina total de la muestra, es decir, este además toma en cuenta el tamaño promedio ( $L_c$ ) de los nanocristales de grafito y el tipo de apilamiento (AA, AB o BB) de las hojas de grafeno.

En la figura 3.10 se puede observar en (a) el espectro Raman del grafito utilizado como material de inicio para la obtención del GO. En este espectro Raman podemos observar que la banda G muestra una intensidad muy elevada mientras que la intensidad de la banda D es muy pequeña. De aquí obtenemos que el tamaño promedio  $L_a (nm)$  de la hoja de grafeno es el mayor de todos ellos. Esto es un resultado esperado. En figura 3.10(b) se presenta el espectro Raman de la muestra GO. Del espectro observamos que la intensidad de la banda D es ligeramente menor a la de la banda G. En contraste con Figura 3.10(a), la relación de los picos es más parecida entre sí, lo cual implica que las muestras de GO tienen una gran cantidad de defectos sobre las hojas de grafeno. Esto es un resultado esperado debido a la inclusión de grupos oxigenados sobre las hojas de grafeno. En el caso de la muestra de MEGO, la exfoliada por microondas, Figura 3.10(c), la intensidad de la banda G es ligeramente mayor que la banda D, lo cual implica que el tamaño promedio  $L_a$  de las hojas de grafeno es ligeramente mayor que la del GO (ver Tabla 3.4). Para el caso de las muestras de MEGO a las que solamente se le dio un tratamiento térmico a 800 °C por 1 h, su espectro Raman muestra que las

intensidades de las bandas D y G son prácticamente similares. En consecuencia, el tamaño promedio de la hoja de grafeno es menor comparado a la del GO. Este es un resultado muy interesante donde podría esperarse que con el proceso de recocido térmico se obtenga una mejor restauración  $\pi$  parcial de las hojas de grafeno. Sin embargo, ha sido bien establecido en la literatura que, durante el proceso de reducción térmica, los grupos oxigenados son eliminados y estos, al interactuar con los átomos de carbono presentes en las hojas de grafeno, generar vacancias dentro del plano basal de las hojas, así como el acortamiento de sus bordes. Finalmente, en figura 3.10(e) se presenta el espectro Raman de la muestra de MEGO tratada con KOH. Esta muestra presenta el mayor número de defectos estructurales, al tener una intensidad mayor en la banda D que en la G, esto se atribuye a los defectos introducidos en el material mediante la activación química con KOH.

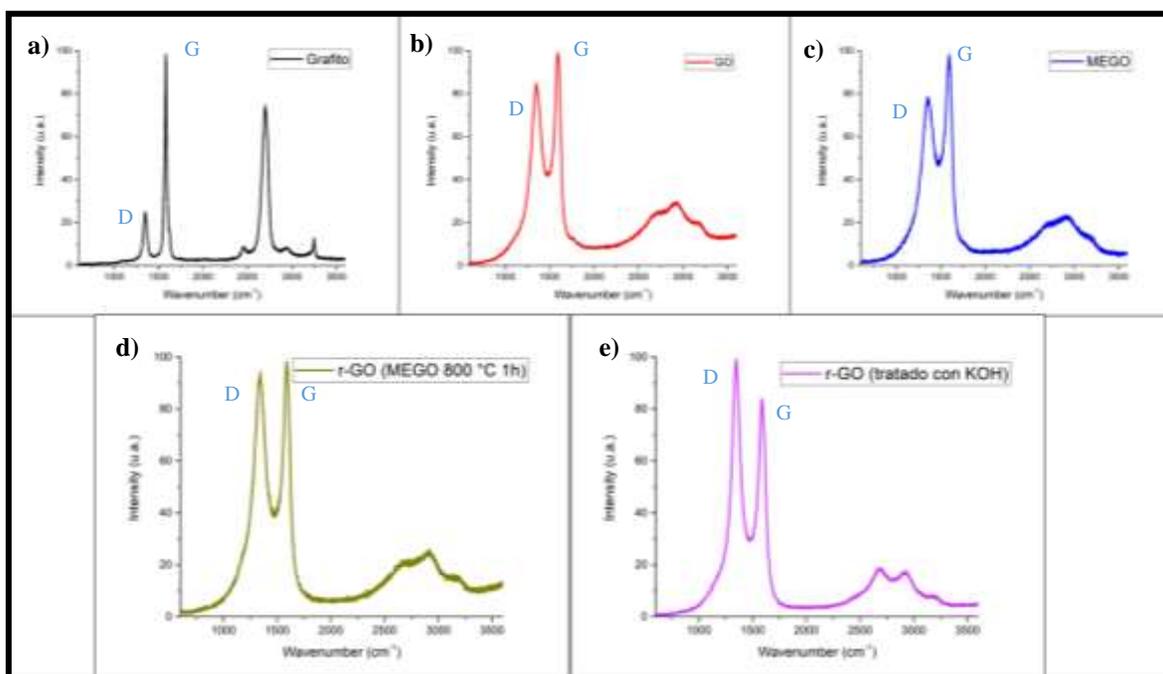


Figura 3.18 Espectros Raman de las muestras a) Hojuelas de grafito, b) GO obtenido por el método Hummers mejorado, c) MEGO, d) r-GO del MEGO que solamente fue calentado a 800 °C 1 h, e) r-GO del MEGO tratado con KOH.

En la tabla 3.5 se identifica cuantitativamente la relación  $I_D/I_G$  para cada muestra. En ella podemos corroborar que la relación  $I_D/I_G$  más baja la tiene las hojuelas de grafito, que como ya se había mencionado tiene un mayor orden estructural y menor número de defectos. En el caso del GO y el MEGO apreciamos que no hay diferencia significativa respecto al ordenamiento estructural. En contraste, el mayor número de defectos o desorden se presentan en las muestras de r-GO, las reducidas solamente térmicamente y las activas con KOH y posteriormente reducidas térmicamente, al tener las relaciones  $I_D/I_G$  más grandes.

*Tabla 3.5 Intensidades de las bandas D y G de cada muestra, así como la relación  $I_D/I_G$  resultante para cada caso.*

	GRAFITO	GO	MEGO	R-GO (MEGO)	R-GO (KOH)
$I_D$	25.38	84.6	78.12	94.11	99.09
$I_G$	98.58	99.3	98.04	98.33	84.15
$I_D/I_G$	0.26	0.85	0.80	0.96	1.18
$L_A$ (NM)	16.92	5.18	5.50	4.60	3.73

### 3.4 Referencias

- [1] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- [2] K. R. Koch and P. F. Krause, “Oxidation by Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide,” *Journal of Chemical Education*. 973-974, 1982.
- [3] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, Rodney S. Ruoff “Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene,” *Science* (80-. ), vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, 2011.
- [4] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, “Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 7, pp. 2118–2122, 2010.
- [5] Y. Wang, W. Sun, and H. Li, “Microwave-assisted synthesis of graphene nanocomposites: recent developments on lithium-ion batteries,” *Reports Electrochem.*, p. 1, 2015.
- [6] S Setiadji<sup>1\*</sup>, B W Nuryadin<sup>2</sup>, H Ramadhan<sup>1</sup>, C D D Sundari<sup>3</sup>, T Sudiarti<sup>1</sup>, A Supriadin<sup>1</sup> and A L Ivansyah, “Preparation of reduced Graphene Oxide (rGO) assisted by microwave irradiation and hydrothermal for reduction methods,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 434, no. 1, 2018.
- [7] X. Xie, Y. Zhou, and K. Huang, “Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. JUN, pp. 1–11, 2019.
- [8] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, Rodney S. Ruoff “Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene,” *Science* (80-. ), vol. 332, no. 6037, pp. 1537–1541, 2011
- [9] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [10] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, 2008.
- [11] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.

## 4 Conclusiones

A lo largo del tiempo usado en el desarrollo experimental de este trabajo se adquirió el conocimiento y la habilidad necesaria para identificar y corregir puntos de mejora lo que permitió obtener resultados satisfactorios durante la síntesis de los materiales trabajados. En nuestro trabajo de tesis, se describe una metodología para la síntesis de óxido de grafeno reducido con parámetros sencillos de reproducir, así como una investigación acerca de sus propiedades estructurales. El material obtenido tiene características comparables con lo reportado en la literatura.

La síntesis de GO mediante el método Hummers mejorado, resulta ser una metodología sencilla y permite dar un seguimiento visual de una buena síntesis, además de tener variables fácilmente controlables y fácilmente reproducibles.

La exfoliación por microondas es un método sencillo y de gran ayuda para obtener materiales con una elevada área superficial, ya que de manera visual y en cuestión de decenas de segundos se identifica cuando el GO es exfoliado. Además, esta exfoliación ayuda a aumentar el área de contacto del material al momento de introducirlo en una solución de KOH favoreciendo así el número de defectos presentes en el material. La activación química mediante el uso de KOH demostró tener la cualidad de introducir un número importante de defectos en la estructura del material evidenciado por los análisis BET y Raman. Los r-GO obtenidos en el presente trabajo de tesis fueron sintetizados utilizando procedimientos sencillos y fácilmente reproducibles en cualquier laboratorio que cuente con un horno tubular con flujo de gas, lo que permite hacer modificaciones futuras en la metodología para buscar mejorar las características del material.

El análisis BET demostró que se alcanzó mayor área superficial en el MEGO que solamente se le dio tratamiento térmico a 800 °C por 1h, así como se evidenció mediante XRD que es el material que presentó mayor exfoliación lo que lo hace un material interesante y con diversas posibles aplicaciones las cuales podrían ser desarrolladas en un trabajo de doctorado.

Pese a que por causas de fuerza mayor no fue posible realizar caracterizaciones electroquímicas de estos materiales, al menos hasta el momento, las propiedades que exhiben r-GO obtenido, según las distintas caracterizaciones

realizadas durante este trabajo, son comparables con las reportadas en la literatura, lo que lo hace un material con un uso potencial en el área de dispositivos de almacenamiento de energía. Los análisis electroquímicos de estos materiales para evaluar la viabilidad de su uso en supercapacitores, o en algún otro dispositivo, así como el proceso de la fabricación de electrodos, se dejan como trabajo futuro para su realización en el doctorado.