



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN PARA APLICACIONES EN
CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO: GRAFITO, GRAFENO Y
NANOTUBOS DE CARBÓN**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico Salvador Gutiérrez Portocarrero

TUTOR: Dr. Pedro Roquero Tejeda 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	FQ, UNAM
Vocal	Dr. Omar Solorza Feria	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez	FQ, UNAM
Vocal	Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar	FQ, UNAM
Secretario	Dra. Anna Kózina	IQ, UNAM

Esta tesis fue desarrollada en:

Laboratorio 102 de Ingeniería en Electroquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria
Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Pedro Roquero Tejeda
Asesor de Tesis

Q. Salvador Gutiérrez Portocarrero
Sustentante

Índice general

Abreviaturas	1
Agradecimientos	2
Resumen	3
Introducción	4
Objetivos	5
1. Antecedentes generales	6
1.1. Métodos de síntesis de grafeno y sus propiedades	10
1.1.1. Métodos “top-down”	10
1.1.1.1. Exfoliación mecánica del grafito	10
1.1.1.2. Exfoliación del grafito por disolventes	11
1.1.1.3. Apertura de nanotubos de carbón: nanocintas de grafeno (GNR, por sus siglas en inglés)	11
1.1.1.4. Exfoliación electroquímica del grafito	12
1.1.1.5. Oxidación química del grafito, exfoliación y reducción	12
1.1.2. Métodos “bottom-up”	15
1.1.2.1. Síntesis química.	15
1.1.2.2. Depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés)	16
1.2. Técnicas de caracterización	16
1.2.1. Difracción de rayos X	16
1.2.1.1. Análisis experimental de la difracción de rayos X	19
1.2.1.2. Interpretación de la difracción de rayos X en polvos	22
1.2.1.3. Difracción de rayos X del grafito	23
1.2.2. Espectroscopía de infrarrojo y Raman	25
1.2.2.1. Espectros de infrarrojo para óxido de grafito y reducido	27

1.2.2.2.	Espectros Raman para óxido de grafito y reducido	28
1.2.3.	Análisis por termogravimetría	32
1.2.3.1.	Análisis por termogravimetría para óxido de grafito y reducido	35
1.2.3.1.1.	Estabilidad térmica de las hojas de óxido de grafeno*	36
1.2.4.	Microscopía electrónica	37
1.2.4.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	37
1.2.4.1.1.	Microscopía TEM para compuestos grafenoides	39
1.2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	40
1.2.4.2.1.	Microscopía SEM para compuestos grafenoides	41
1.3.	Técnicas de caracterización electroquímica	42
1.3.1.	Voltamperometría cíclica (VC)	43
1.3.2.	Cronoamperometría	46
1.3.3.	Analitos de referencia	48
2.	Desarrollo experimental	49
2.1.	Síntesis de GO por el método de Hummers	49
2.2.	Reducción del GO_2	53
2.2.1.	Enantiómero L del ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	53
2.2.2.	Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	53
2.2.3.	Borohidruro de sodio (NaBH_4)	53
2.2.4.	Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	53
2.3.	Caracterización por espectroscopia infrarrojo	54
2.4.	Caracterización por rayos X	54
2.5.	Caracterización espectroscopia Raman	54
2.6.	Caracterización por termogravimetría	55
2.7.	Caracterización por microscopía SEM	55
2.8.	Caracterización por microscopía TEM	55
2.9.	Caracterización electroquímica	55
2.9.1.	Medio de reacción	55
2.9.2.	Especies electroactivas	56
2.9.3.	Electrodos	56
2.9.3.1.	Electrodo de referencia, ER	56
2.9.3.2.	Electrodo auxiliar, EA	56
2.9.3.3.	Electrodo de trabajo, ET	57
2.9.4.	Programa de perturbación voltamperometría cíclica (VC)	57
2.9.5.	Programa de perturbación cronoamperometría	57
3.	Resultados	61
3.1.	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	63
3.1.1.	Óxidos de grafito (GTO)	63

3.1.2.	Óxido de grafeno (GO₂) reducido	64
3.2.	Difracción de rayos X en polvos	66
3.2.1.	Materiales de referencia	66
3.2.1.1.	Grafito sintético (GT)	66
3.2.1.2.	Carbón vulcan XC-72	68
3.2.1.3.	Nanotubos de carbón (CNT)	69
3.2.1.4.	Graphenea (RGG)	70
3.2.2.	Óxidos de grafito (GTO)	71
3.2.3.	Óxidos de grafeno (GO₂) reducido	74
3.3.	Espectroscopia Raman	77
3.3.1.	Materiales de referencia	77
3.3.1.1.	GT	77
3.3.1.2.	CNT	78
3.3.1.3.	RGG	79
3.3.2.	Óxidos de grafito (GTO)	80
3.3.3.	Óxidos de grafeno (GO₂) reducido	82
3.4.	Análisis por termogravimetría	84
3.4.1.	Materiales de referencia	84
3.4.2.	Óxidos de grafito (GTO)	85
3.4.3.	Óxidos de grafeno (GO₂) reducido	88
3.5.	Microscopía electrónica SEM y TEM	90
3.6.	Caracterización electroquímica	95
3.6.0.1.	Electrodo de carbón vítreo	95
3.6.0.1.1.	ECV - Fe	95
3.6.0.1.2.	ECV - Ru	99
3.6.1.	Materiales de referencia en tinta	104
3.6.2.	Óxidos de grafito (GTO)	106
3.6.3.	Óxidos de grafeno (GO₂) reducido	108
3.6.3.1.	Comparación de los materiales RGA12 vs. RGG	110
4.	Conclusiones	113
5.	Referencias	116
6.	Anexo I - Microscopía electrónica SEM y TEM	123
6.1.	Grafito sintético (GT)	123
6.2.	Carbón Vulcan XC-72	124
6.3.	Nanotubos de carbón (CNT)	125
6.4.	Grafeno reducido de Graphenea (RGG)	126
6.5.	GTO12	127

6.6. GTO15	128
6.7. GTO16	129
6.8. GTO18	130
6.9. RGA12	131
6.10. RGC15	132
6.11. RGE16	133
6.12. RGB18	134
7. Anexo II - Voltamperogramas	135
7.1. Grafito sintético (GT)	135
7.1.1. GT - Fe	136
7.1.2. GT - Ru	136
7.2. Carbón vulcan XC-72	137
7.2.1. GTV - Fe	137
7.2.2. GTV - Ru	138
7.3. Nanotubos de carbón (CNT)	138
7.3.1. CNT - Fe	139
7.3.2. CNT - Ru	139
7.4. Graphenea (RGG)	140
7.4.1. RGG - Fe	140
7.4.2. RGG - Ru	141
7.5. GTO12	141
7.5.1. GTO12 - Fe	142
7.5.2. GTO12 - Ru	142
7.6. GTO15	143
7.6.1. GTO15 - Fe	143
7.6.2. GTO15 - Ru	144
7.7. GTO16	144
7.7.1. GTO16 - Fe	145
7.7.2. GTO16 - Ru	145
7.8. GTO18	146
7.8.1. GTO18 - Fe	146
7.8.2. GTO18 - Ru	147
7.9. RGA12	147
7.9.1. RGA12 - Fe	148
7.9.2. RGA12 - Ru	148
7.10. RGC15	149
7.10.1. RGC15 - Fe	149
7.10.2. RGC15 - Ru	150
7.11. RGE16	150

7.11.1. RGE16 - Fe	151
7.11.2. RGE16 - Ru	151
7.12. RGB18	152
7.12.1. RGB18 - Fe	152
7.12.2. RGB18 - Ru	153

Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
Fe(II)	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
Ru(III)	$Ru(NH_3)_6Cl_3$
ECS	Electrodo de calomel saturado
RX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
IR	Espectroscopía infrarrojo
TGA	Termogravimetría
GNR	Nanocintas de carbón
POxGT	Grafito preoxidado
GO	Óxido de grafeno
GTO	Óxido de grafito
GO_1	Óxido de grafeno tipo I
GTO^*	Óxido de grafito reducido por secado térmico
GO_2	Óxido de grafeno tipo II
ECV	Electrodo de carbón vítreo
GT	Grafito sintético
GTV	Carbón vulcan XC-72
CNT	Nanotubos de carbón
RGG	Grafeno de Graphenea®.
GTO12	Óxido de grafito serie 12
GTO15	Óxido de grafito serie 15
GTO16	Óxido de grafito serie 16
GTO18	Óxido de grafito serie 18
RGA12	GTO12 reducido con ácido ascórbico
RGC15	GTO15 reducido con ácido cítrico
RGE16	GTO16 reducido con etilenglicol
RGB18	GTO18 reducido con borohidruro de sodio

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias Químicas, a mi asesor y a los miembros de mi jurado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada mediante el número de becario 308760 y CVU 590541 para realizar mis estudios de posgrado a nivel de Maestría en la Facultad de Química, UNAM.

A mi esposa, Yihan, por toda la paciencia, amor y apoyo durante el proceso de este trabajo. Gracias por ser parte de mi vida.

A mi mamá por todo el cariño y dedicación que invirtió en mi educación. Su esfuerzo ha dado frutos y se encuentra plasmado en cada meta que cumplo.

Resumen

En este trabajo se describe la síntesis de óxido de grafito [**GTO**] por el método modificado de Hummers & Offeman, la reducción, de manera separada, con cuatro reductores: borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ácido crítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), y la caracterización de los materiales resultantes. Para cada reacción se detallan las propiedades y características de las mezclas y disoluciones. Además, se discute el mecanismo de oxidación y reducción reportado en la literatura.

La caracterización espectroscópica, térmica y microscópica del **GTO** concuerda con lo expuesto en la literatura. En el presente trabajo se describen las propiedades, características, los grupos orgánicos insertados en la red del grafito y la reestructuración del grafito al momento de ser oxidado. Los grupos funcionales con oxígeno y los defectos en la red posiblemente sean zonas donde catalizadores metálicos se anclan de manera más sencilla en comparación con otros soportes utilizados en celdas de oxidación de alcoholes: vulcan y los nanotubos de carbón.

Los compuestos reducidos son modificados de distinta manera y son comparados con un compuesto comercial, un polvo de óxido de grafito reducido con hidrazina de Graphenea®. Este compuesto es el estándar al que se desea llegar pues las propiedades reportadas por el productor y en la literatura indican que este material puede servir como mejor soporte comparándolo con el carbón vulcan y los nanotubos carbón. De acuerdo con la literatura el ácido ascórbico es el reductor que más asemeja la eficiencia de la hidrazina para eliminar grupos orgánicos, además es amigable con el ambiente.

Los efectos sobre las superficies de los materiales y las propiedades estructurales cambian dependiendo del reductor que se utilice. Cada reductor elimina diferentes grupos orgánicos, siendo el ácido ascórbico el más efectivo para eliminar grupos funcionales. Sin embargo, se demostró con las técnicas utilizadas en este trabajo, que la estructura de las láminas de grafeno se ve modificada por la reducción con ácido ascórbico pues genera distorsiones sobre la red de grafito y posibles defectos sobre la red.

Introducción

La investigación de grafeno, un material de átomos de carbón de un sola lámina en dos dimensiones con estructura de panal de abeja, ha tomado un auge importante después de su descubrimiento en el 2004. Párametros experimentales han sido informados y reproducidos en la literatura a partir de la síntesis, caracterización e investigación de Geim y Novoselov. Ésto permite tener datos de referencia para poder explorar otros métodos de síntesis, que en la actualidad se dividen en dos grupos: “top-down” y “bottom-up”.

Los métodos “top-down” son aquellos que parten de estructuras de grafito complejas y extraen láminas de grafeno. Y los métodos “bottom-up” son lo contrario, ocupan estructuras o moléculas orgánicas sencillas para construir láminas de grafeno.

El método “top-down” más prometedor es la oxidación de grafito a través de la reacción de Hummers & Offeman que fue desarrollada en 1957. La ventaja de este método resulta en la producción a gran escala. Esta síntesis produce el precursor óxido de grafito, el cuál fue sintetizado por primera vez por el químico Benjamin C. Brodie en Oxford en 1859, que al ser exfoliado y reducido genera estructuras de carbono grafenoides (grafeno multiláminas). Una propiedad del óxido de grafito [GTO] es que los grupos funcionales contenidos entre las láminas de grafeno permiten al material formar suspensiones coloidales estables en disolventes polares, haciendo que la reducción simultanea con metales sea más sencilla y que permita síntesis acopladas con catalizadores en medios acuosos.

Uno de los objetivo de este trabajo es lograr de manera reproducible y óptima la síntesis de estos materiales y conocer las propiedades que adquiere la superficie en cada paso (oxidación, exfoliación y reducción) porque estos materiales pueden servir como soporte en celdas de combustible de metanol directo con catalizadores metálicos y polímeros conductores y las suspensiones coloidales estables que forman, los óxidos de grafito en disoluciones acuosas, son un punto importante cuando se planea el método de síntesis y depósito de metales en soportes de carbón. Los centros de carbono con oxígeno podrían servir para anclar metales sobre la superficie del soporte más efectivamente en comparación con los soportes de carbono utilizados comúnmente: vulcan y nanotubos de carbón. Además, la conducción de electrones en las redes de grafeno es mucho mejor en comparación con los soportes comunes, ésto ayudaría a producir un método más eficiente en la obtención de energía por la oxidación de alcoholes.

Objetivos

Objetivo general

- Generar nuevas estructuras grafenoides a partir de procesos de oxidación y reducción y una nueva estrategia de caracterización sistemática que permita comparar las características fisicoquímicas con los materiales existentes.

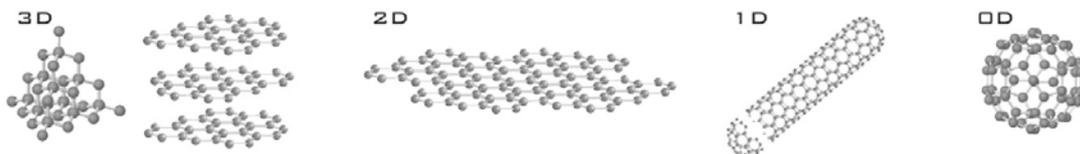
Objetivos particulares

1. Sintetizar óxido de grafito de manera reproducible por medio de la reacción de Hummers & Offeman modificada y reducir el óxido de grafito, de manera separada, con cuatro reductores: borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ácido crítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), analizar las propiedades físicas y electroquímicas que el material adquiere en cada paso de síntesis.
2. Disminuir el número de láminas en la red de grafito para generar una estructura grafenoide de multicapas.
3. Evaluar la eficiencia de los reductores, para eliminar grupos funcionales orgánicos anclados en las redes de grafeno, así como las estructuras que adquieren estos materiales.
4. Comparar las propiedades de los materiales sintetizados en el trabajo con soportes de carbón utilizados comúnmente en celdas de combustible: carbón Vulcan y nanotubos de carbón.

Antecedentes generales

El carbón tiene una química impresionante pues además de ser un elemento que está presente en todas las formas de vida también tiene la peculiaridad de tener varios alótropos, entre ellos: el diamante, el grafito, los nanotubos, los fulerenos y el grafeno. Este último es un material de carbón en dos dimensiones y es la forma alotrópica más reciente descubierta del carbón.

Figura 1.1: Estructuras cristalinas de los diferentes alótropos de carbono. (De izquierda a derecha) 3 dimensiones diamante y grafito, 2 dimensiones grafeno, 1 dimensión nanotubos y 0-D fullereno ^[1].



El grafeno es un material que ha sido estudiado con mucho detalle en la última década debido a sus propiedades, entre las cuales destacan: su dureza, flexibilidad, conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades hacen que el grafeno sea estudiado para muchas aplicaciones relacionadas con materiales de energía, sensores, transistores de efecto de campo (**FET**, por sus siglas en inglés) y aplicaciones biomédicas. Además de ser sin duda un excelente sustituto del silicio pues tiene un menor consumo de electricidad y razón superficie/volumen muy alta, lo que otorga un buen futuro en el mercado de los supercondensadores.^[2]

Por otra parte, se ha encontrado que el grafeno es mucho mejor conductor del calor que los nanotubos de carbono; ésto se debe a que los electrones que interaccionan en la conformación geométrica de panal de abeja, se mueven por las celdas hexagonales a una velocidad solo trescientas veces inferior a la velocidad de la luz, muy superior a la usual en un conductor ordinario. El paso de los electrones por el grafeno origina un efecto Hall cuántico que es im-

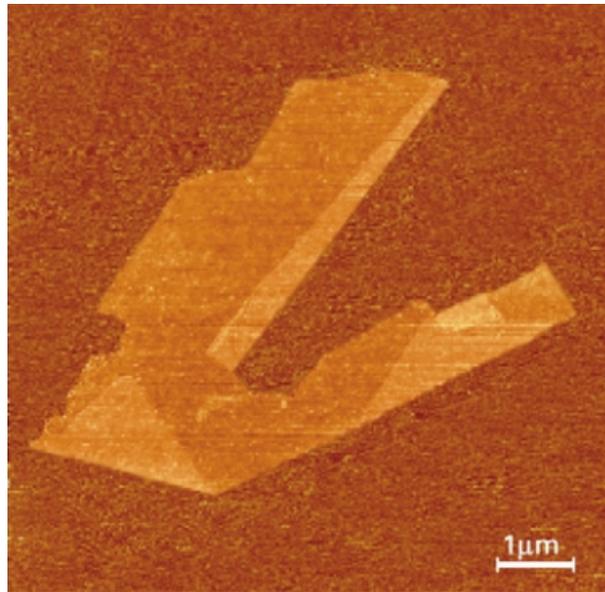
prescindible para su comportamiento como conductor. Pero mientras que otros conductores sólo presentan este efecto a temperaturas muy bajas, el grafeno lo mantiene bien incluso a temperatura ambiente, lo que le convierte en un excelente semiconductor, y su conductividad eléctrica no decae por debajo de un valor mínimo, incluso cuando no hay electrones libres en el grafeno, es por eso que su conductividad térmica es 50 % más alta, en comparación con los nanotubos de carbono y 10 veces mayor que el de los metales como cobre y aluminio [3].

Figura 1.2: Ventajas y aplicaciones del grafeno.



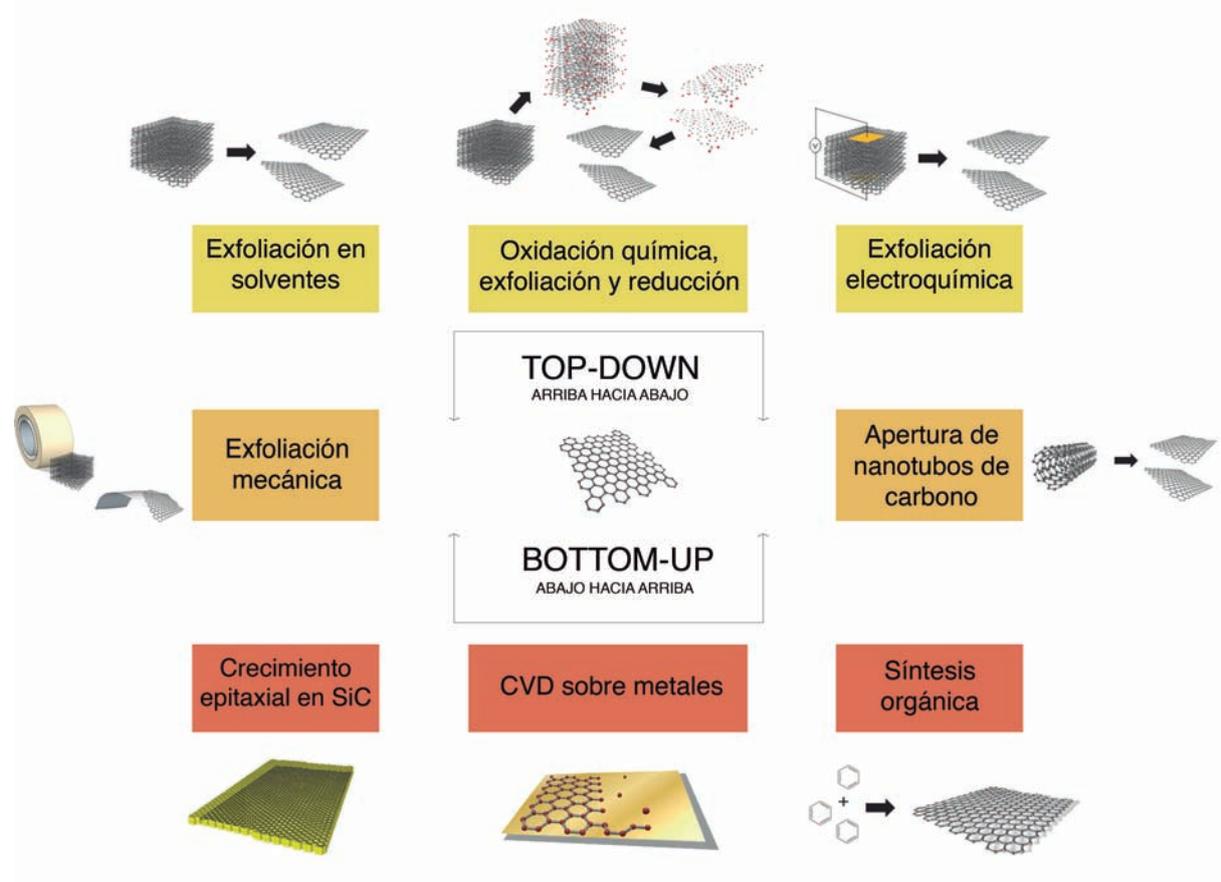
Un grupo de físicos de la Universidad de Manchester, en Reino Unido, bajo el mando de Andre Geim y Kostya Novoselov en el 2004 utilizando un método sencillo para obtener grafeno, revolucionaron el campo de la síntesis de cristales en dos dimensiones. El método comienza con un material de grafito de tres dimensiones del cual se extrae un lámina (monocapa de átomos) usando una técnica de exfoliación micromecánica o método de la cinta adhesiva [4,5]. Mediante el uso de este enfoque “top-down”, y comenzando con cristales grandes, tridimensionales, se evitan todos los problemas de estabilidad en cristales pequeños.

Figura 1.3: Cristal de grafeno obtenido por exfoliación micromecánica, imagen obtenida por la técnica de microscopía de fuerza atómica. Escala 1 μm . [5]



Sin embargo, aunque este método se adapta a todas las necesidades de la investigación, porque el grafeno obtenido tiene pocas alteraciones, se requieren otras técnicas que proporcionen grafeno de alta calidad en cantidad industrial y en nuestro caso para la síntesis del soporte para las celdas de combustible. Entre los métodos prometedores se encuentran: depósito electrostático de grafeno [6], descomposición térmica o química de materiales de grafito [7], métodos de síntesis térmica [8], exfoliación química [9,10], depósito químico de vapor [11], entre otros. Estos métodos se pueden entender mejor agrupándolos en dos categorías, como se muestra en la figura 1.4, “top-down” y “bottom-up”. Donde los métodos “top-down” son aquellos en los que se ocupan alotrópos de carbón y se simplifica la estructura a aquel de dos dimensiones (grafeno), mientras que los métodos “bottom-up” empiezan de átomos de carbón o moléculas más sencillas hasta formar grafeno.

Figura 1.4: Métodos actuales de preparación de grafeno. [12]



Las propiedades del material de carbón con una estructura en 2 dimensiones dependen en gran medida del método de síntesis empleado. El producto “ideal” de todas estas síntesis es el grafeno, definido por la **IUPAC** como “una lamina individual de la estructura grafito, describiendo su naturaleza, por analogía, con un hidrocarburo aromático policíclico de tamaño cuasi-infinito” [13]. Sin embargo, esta definición se ha adherido a la literatura indistintamente haciendo que la palabra **grafeno** sea utilizada con poco cuidado. Para aclarar podemos dar algunos ejemplos comunes de materiales que violan la definición de la **IUPAC**, cuya estructura está relacionada con el método de síntesis: Cuando el número de capas de grafeno es más de una, la definición **IUPAC** de “lámina individual” se viola, este material de “grafenoide” puede estar formado por una lámina individual, algunas (dos o nueve laminas) o múltiples capas (≥ 10 láminas, en algunos artículos este material es nombrado como grafito ultrafino pero esto también rompe con la definición **IUPAC** del grafito). Hay muchos materiales que se obtienen por síntesis de tipo “top-down” que caen en esta definición incorrecta de grafeno, materiales que deberían ser llamados por el número de capas de grafeno con las que están compuestos. En la literatura también podemos encontrar materiales, generalmente sintetizados por depósito químico de vapor (**CVD**, por sus siglas en inglés), que violan la definición **IUPAC** suponiendo que sus materiales tienen dimensión cuasi-infinita y pueden

ser nombrados como grafeno pero esto no sucede pues generalmente los fragmentos miden décimas de nanómetros y finalmente otro caso típico son aquellos materiales con láminas de grafeno dañadas, es decir, con defectos en la red como carbonos con hibridación sp^3 , átomos adheridos (diferentes al carbono) o huecos en la red, este tipo de estructuras deberían ser clasificadas como carbono amorfo. [25]

1.1. Métodos de síntesis de grafeno y sus propiedades

A partir del descubrimiento de Geim y Novoselov se han establecido varios métodos de síntesis de grafeno y especies “grafenoides”, como se ha explicado anteriormente, las técnicas desarrolladas hasta ahora generan materiales con distintas propiedades y el proceso de que cada técnica tiene diferente escalabilidad. En este apartado se retomará la clasificación “top-down” y “bottom-up”.

1.1.1. Métodos “top-down”

Estos métodos utilizan la propiedad del grafito de ser altamente anisotrópico. Con esta perspectiva podemos describir al grafito como hojas de grafeno apiladas, átomos de carbono enlazados con hibridación sp^2 con distancias interatómicas de 1.42 Å en un red de panal de abeja. Además a lo largo del eje cristalográfico vertical (eje c), las hojas de grafeno interactúan débilmente por fuerzas de van der Waals y a una distancia entre láminas de 3.35 Å. Y por eso es posible mediante algún método mecánico o químico exfoliar el grafito y obtener una lámina o láminas acopladas de grafeno.

1.1.1.1. Exfoliación mecánica del grafito

La separación micromecánica del grafito pirolítico altamente orientado (**HPOG**, por sus siglas en inglés) es aquella descubierta por Novoselov y Geim [4,5] y por la cual recibieron el premio Nobel en física en 2010. Esta técnica permite aislar una lámina de grafeno o algunas láminas acumuladas (dos a nueve), estas láminas pueden ser transferidas a cualquier superficie. Esta síntesis también es conocida como “el método de la cinta adhesiva” el cual es extremadamente sencillo y permite aislar grafeno con dimensiones por arriba de 1 mm, en términos específicamente de área superficial, y durante el proceso de exfoliación las hojas tienen pocas alteraciones o casi ninguna. A este grafeno se le ha llamado en la literatura como “pristine graphene” en español grafeno puro. Por este método el grafeno aislado se espera que tenga baja actividad electroquímica, probablemente comparable con el plano basal del grafito. Estudios recientes han demostrado esto, que la cinética de transferencia de electrones

para el grafeno puro para ciertas pruebas redox es comparable al plano basal del grafito, lo cual se atribuye a la presencia de corrugaciones en las laminas de grafito. [26]

Además, la baja densidad de defectos en el grafeno puro puede presentar un inconveniente significativo cuando se trata de propiedades de transferencia de electrones. Está documentado que la transferencia de electrones incluso se produce alrededor de 10^6 veces más rápido en defectos o en bordes aparentes de materiales de carbono en comparación con el plano basal o planos libres de defectos. [27]

1.1.1.2. Exfoliación del grafito por disolventes

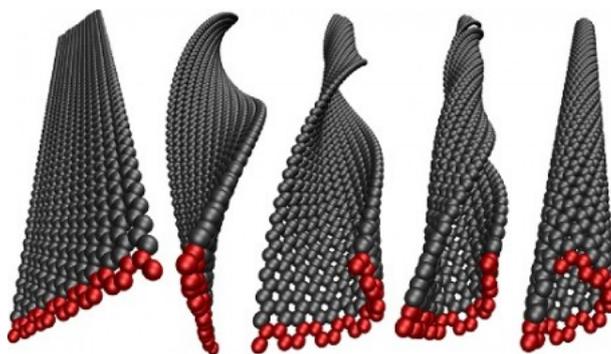
Este método es una de las opciones más sencillas para obtener estructuras de grafeno, además no es peligroso como lo es el caso de la oxidación química (el cuál se comentará más adelante), pero algunos de los disolventes que se ocupan no son amigables con el ambiente. La exfoliación se produce en un medio orgánico generalmente y se conduce por un tratamiento en ultrasonido. Coleman y colaboradores han obtenido láminas de grafeno de buena calidad en una concentración alrededor del 1% en N-metilpirrolidona. [28] Adamson y colaboradores reportan laminas de grafeno estabilizadas a través de una mezcla de benceno y hexafluorobenceno. [29] Mientras que Novoselov y colaboradores lograron aislar grafeno exfoliando en ultrasonido grafito disuelto en un solvente de N,N-dimetilformamida. [30]

1.1.1.3. Apertura de nanotubos de carbón: nanocintas de grafeno (GNR, por sus siglas en inglés)

Se le conoce en la literatura a este método como desenrollamiento/apertura de nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés), los CNTs son el material inicial. Este método genera las llamadas GNRs, material que difiere del grafeno en el acomodo espacial y en el tamaño, con un relación longitud/amplitud de por lo menos 10 y un ancho típico menor a $50nm$. La circunferencia de los nanotubos define el ancho de los nanotubos producidos. Las propiedades electrónicas de este material generalmente se ven comprometidas por los defectos ocasionados en la red después del proceso de desenrollamiento. [32]

Una de las aplicaciones más significantes de este material, es la habilidad de cambiar la brecha de bandas en relación con lo ancho del material.

Figura 1.5: Nanocintas de grafeno.



1.1.1.4. Exfoliación electroquímica del grafito

Este método involucra la aplicación de potenciales negativos (reducción) o positivos (oxidación), o la aplicación de las correspondientes corrientes en medios acuosos o orgánicos a materiales de grafito. Generalmente se utiliza el **HOPG** como electrodo de trabajo en presencia de un electrodo auxiliar (usualmente Pt) y un electrodo de referencia (ECS, Ag/AgCl, entre otros.). Este método tiene como base conocimientos previos de intercalación de iones y compuestos dentro del grafito, realizados desde 1980.

El potencial positivo que se aplica al electrodo de grafito lo oxida, lo que genera intercalación de los aniones de la disolución al interior de las capas de grafito. Ésto, seguido de un potencial negativo facilita el proceso de exfoliación. [33]

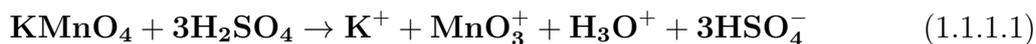
Este proceso se ha llevado a cabo con electrolitos como: ácido sulfúrico y poliestireno sulfonato (PSS), entre otros. En dodecil sulfato de sodio, SDS, se ha reportado intercalación del grafito al aplicar un potencial de 2 V para intercalar moléculas de SDS y posteriormente la aplicación de un potencial de -1 V para conducir al proceso de exfoliación. Hojuelas de grafeno con un tamaño promedio de 500 nm y un grosor de 1 nm (una o dos láminas) se obtienen por este método. [33]

1.1.1.5. Oxidación química del grafito, exfoliación y reducción

El método de oxidación química, exfoliación y reducción del grafito, **se utilizó y optimizó en este trabajo**. La primer etapa es la reacción de oxidación de grafito que se lleva a cabo por el método de Hummers & Offeman modificado. [3,10,36,37,38] Este método toma como base la oxidación de alquenos y compuestos aromáticos. Utilizando un agente oxidante fuerte como el permanganato de potasio (KMnO_4) en medio ácido concentrado (H_2SO_4) para oxidar el polvo de grafito sintético. Existen otros métodos de oxidación que utilizan agentes oxidantes como el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), [14] el método de Staudenmaier con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y clorato de

potasio (KClO_3), ^[15] entre otros.

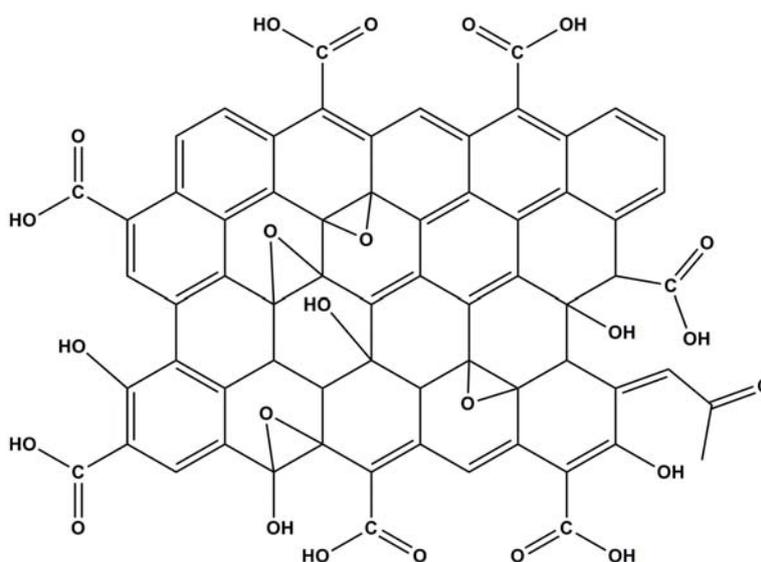
El método de Hummers usa una combinación de potasio de magnesio y ácido sulfúrico. Aunque el permanganato es usado comúnmente como agente oxidante, en esta mezcla, el agente oxidante es la especie heptaóxido de dimanganeso. La formación del heptaóxido de manganeso (Mn_2O_7) a partir del (KMnO_4) en presencia de un ácido fuerte se esquematiza con las ecuaciones 1.1.1.1 y 1.1.1.2. ^[39,42]



El heptaóxido es un aceite rojo y es mucho más reactivo que su precursor monometálico, éste es un compuesto que detona a 55 °C o cuando se pone en contacto con compuestos orgánicos. Trömel y Russ han demostrado la capacidad del Mn_2O_7 para oxidar selectivamente carbonos con enlaces dobles insaturados alifáticos sobre enlaces dobles aromáticos, ^[43] lo cual tiene importantes implicaciones en la estructura del grafito oxidado. Si el mecanismo de Trömel y Russ para la oxidación de estireno se aplica al grafito, la oxidación observada no sería la que se lleva a cabo con moléculas aromáticas sino más bien aquella en alquenos aislados. Sin embargo la naturaleza del grafito y los defectos en la red de grafito, hacen que la elucidación del mecanismo sea muy complicada.

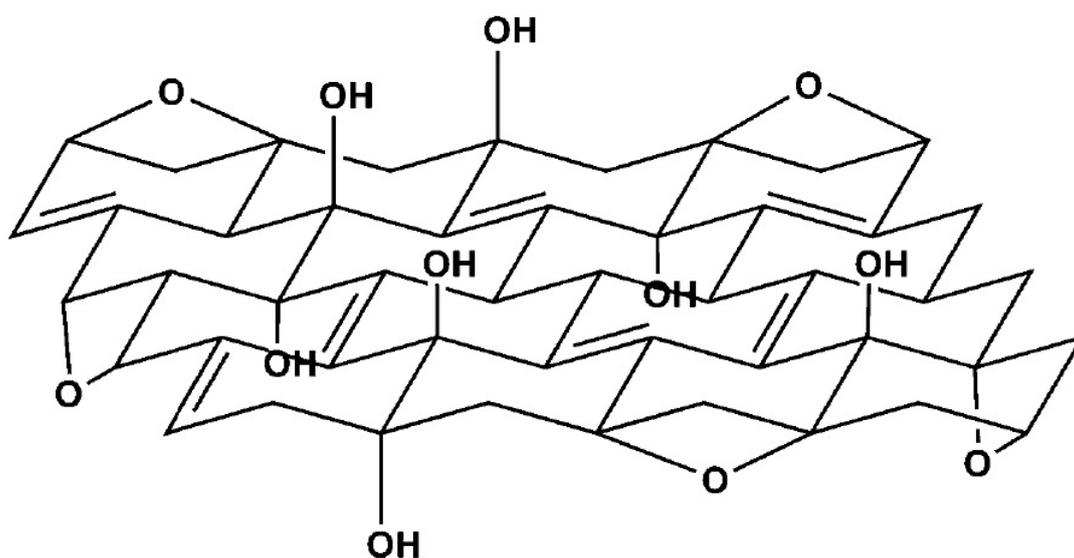
En la oxidación se insertan sobre y entre las láminas de grafito grupos funcionales, como se muestra en la figura 1.6, dando como resultado óxido de grafito (**GTO**, por sus siglas en inglés).

Figura 1.6: Óxido de grafito. ^[12]



Existen modelos que proponen otro tipo de acomodo geométrico, como el modelo de Ruess. Éste asume la red como unidades repetidas, como en todos los modelos, pero un cuarto de la celda los propone como ciclohexanos que contienen grupos epoxi en las posiciones 1,3 y con grupos hidroxilo en la posición 4, formando una estructura reticular regular. Esta estructura tiene fundamentos por Mermoux el cual observó estructuras similares en poli(carbono mono fluorado), $(\text{CF})_n$ una estructura que conlleva la formación de enlaces $\text{C} - \text{F}$ a través de una rehibridización de los planos sp^2 a planos sp^3 de estructuras de ciclohexano (Figura 1.7). [44,45,46,47]

Figura 1.7: Modelo del óxido de grafito de Ruess. [46,47]



En la segunda etapa el material oxidado tiene grupos funcionales insertados en las monocapas de grafito, en el centro de la malla grupos epoxi, hidroxilo, carbonilos y en los extremos grupos aldehído, ácido carboxílico y alcoholes. Terminando la oxidación del grafito en el método de Hummers & Offeman se diluye la disolución ácida (medio de reacción) lo que promueve la exfoliación física a través de la interacción de los grupos funcionales orgánicos hidrofílicos y el dipolo del agua, generando interacción por fuerzas intermoleculares entre el agua y el **GO** (interacciones tipo puente de hidrógeno) lo que impulsa la separación de paquetes de láminas o una lámina (monocapa). El **GO** obtenido se diluye a una concentración de 1 g/L, se centrifuga y se sónica para asistir la exfoliación física y pasar a la última etapa, la reducción.

En la tercera etapa y última, se lleva a cabo la reducción probando 4 reductores reportados en la literatura: borohidruro de sodio (NaBH_4), [16,17,18,23] ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), [3,16,19] L-ácido crítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [3,19,20] y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) [21,22,23,24]. Es importante destacar que la eficiencia de cada reductor se analizó en este trabajo mediante varias técnicas de caracterización.

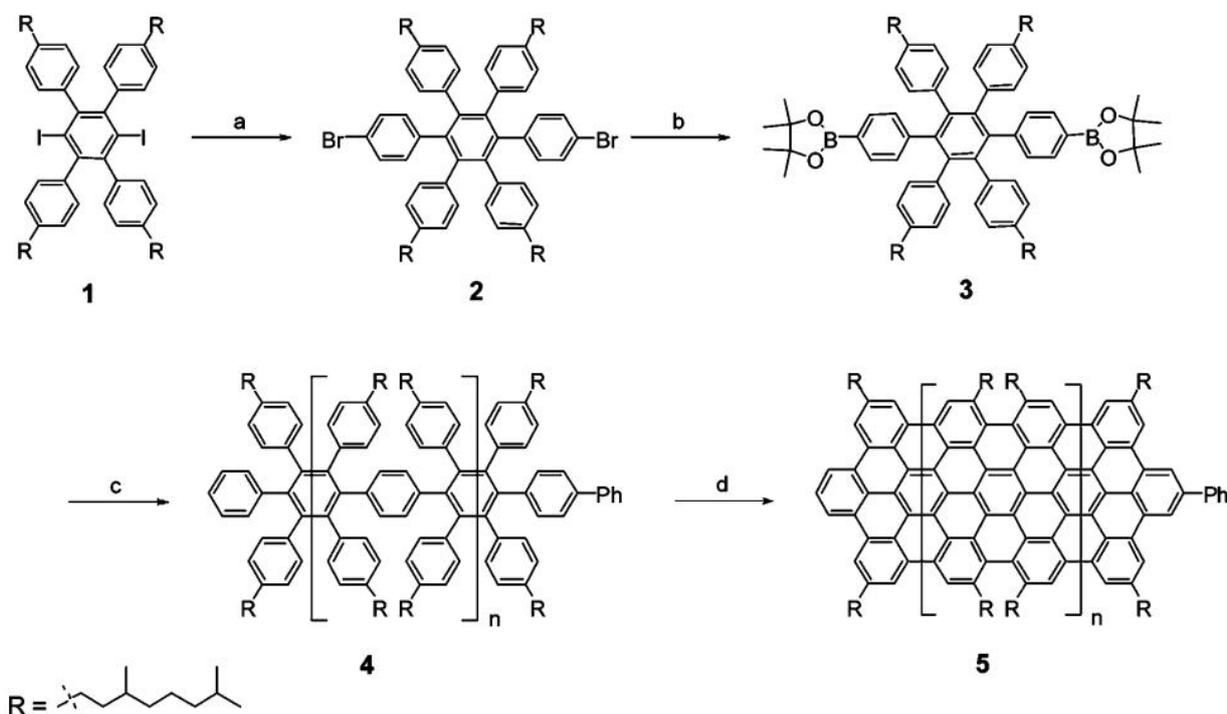
1.1.2. Métodos “bottom-up”

Estos métodos producen grafeno mediante moléculas orgánicas sencillas asistidos por procesos catalíticos. Condiciones específicas permiten que las moléculas sencillas se combinen en para formar una red de carbonos con hibridación sp^2 .

1.1.2.1. Síntesis química.

Mediante esta síntesis se pueden obtener hojas de grafeno con formas definidas y estructuras de los bordes controladas. Partiendo de la definición de grafeno como un hidrocarburo policíclico aromático de tamaño infinito, una manera de obtenerlo será mediante la combinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos sencillos. Pioneros en esta área son Müller y colaboradores que han demostrado productos síntesis, nanocintas de grafeno, de 30nm de largo. Sin embargo, la síntesis química tiene que lidiar con muchas etapas, siendo el obstáculo el tamaño del material sintetizado. [34]

Figura 1.8: Síntesis química reactivos y condiciones:(a)ácido 4-bromofenilborónico, $Pd(PPh_3)_4$, aliquat 336, K_2CO_3 , tolueno, 80 °C, 24 h, 93%,(b)(i)n-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; (ii) 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil [1,3,2] dioxaborano, rt, 2 h, 82%, (c) compuesto 1, $Pd(PPh_3)_4$, aliquat 336, K_2CO_3 , tolueno/ H_2O ,reflujo, 72 h, 75%, (d) $FeCl_3$, CH_2Cl_2/CH_3NO_2 , 25 °C, 48 h, 65%. [34]



1.1.2.2. Depósito químico de vapor (CVD, por sus siglas en inglés)

Grafeno de buena calidad se obtiene mediante este método haciéndolo muy prometedor para la fabricación industrial de este material. Los materiales grafenoides obtenidos a través esta técnica presentan gran área superficial y formados a partir de una lámina o muy pocas láminas.

Sin embargo, el grafeno obtenido por **CVD** presenta propiedades electrónicas y estructurales pobres, en comparación con los materiales obtenidos mediante exfoliación, los cuales se desempeñan correctamente como transistores, electrodos conductores. dispositivos electroquímicos y revestimientos inhibidores de la corrosión.

Este método es similar al utilizado para obtener nanotubos. Para obtener la estructura $2D$ del grafeno se hace crecer el material inicial en superficies catalíticas como rutenio, platino, iridio, níquel o cobre. Para estos métodos la alimentación de moléculas orgánicas sencillas generalmente es hecha con: metano, etano o propano.

Varios problemas ocurren al realizar la síntesis mediante este método como: contaminación con residuos metálicos altamente reactivos como el níquel y el cobre, provenientes de la superficie catalítica; generación de islas de grafito en el material, que dominarían como la contaminación por metales, la actividad electroquímica del material. [35]

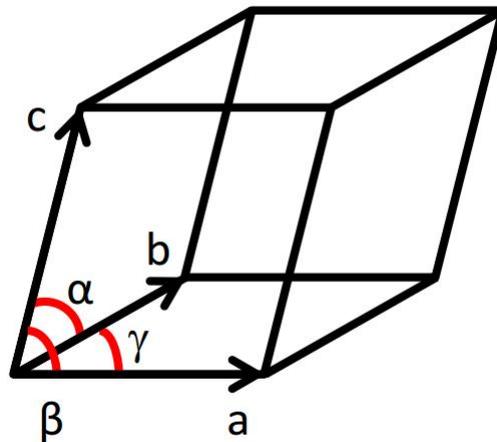
1.2. Técnicas de caracterización

1.2.1. Difracción de rayos X

Esta técnica está relacionada con el concepto de simetría, rasgo característico de formas geométricas, sistemas, ecuaciones y otros objetos materiales, o entidades abstractas, relacionada con su invariancia bajo ciertas transformaciones, movimientos o intercambios. El concepto de simetría en la estructura atómica de los materiales se relaciona con la celda unitaria.

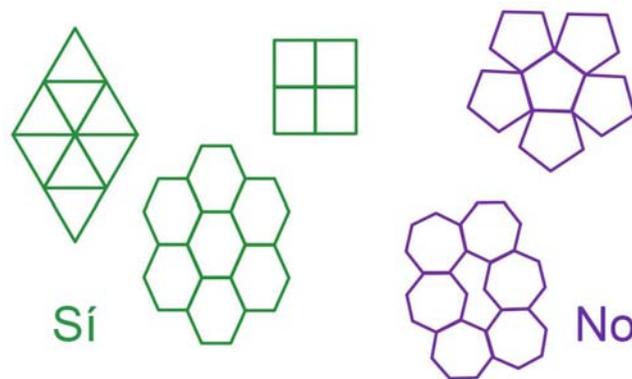
La celda unitaria debe cumplir la propiedad de apilamiento infinito a través de tres vectores unitarios ortogonales \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} y ángulos entre los bordes α , β y γ (figura 1.9), propiedades que describen matemáticamente a la celda unitaria.

Figura 1.9: Celda Unitaria



La forma directa de asignar las celdas a un grupo de simetría consiste en asignarlas primero a un grupo rotacional. Por lo tanto el requisito de apilamiento infinito debe cumplir que todas las simetrías rotacionales sean apilables infinitamente. No todas las celdas unitarias se pueden apilar infinitamente mediante operaciones de rotacionales (Figura 1.10).

Figura 1.10: Apilamiento infinito de distintas figuras geométricas. ^[48]



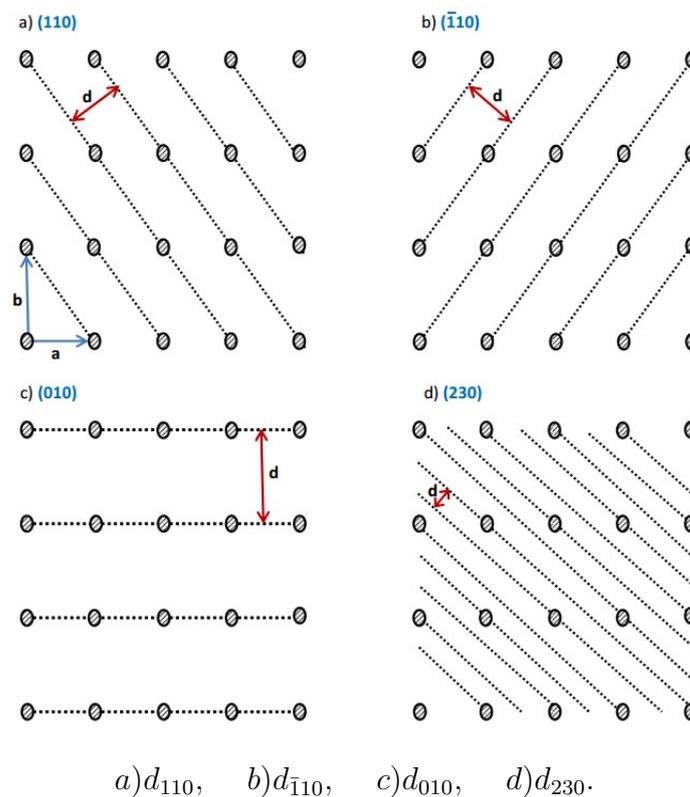
Sólo algunas rotaciones simétricas son permitidas en la red cristalina y para ejemplos específicos podemos enlistar 4 tipos de celdas unitarias (tabla 1.1).

Tabla 1.1: Celdas unitarias de alta simetría. [49]

Sistema	Distancias de celda	Ángulos de celda	d_{hkl}
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\left[\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)\right]^{1/2}$
Tetraédrico	$a = b, c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\left[\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right]^{1/2}$
Ortorrómico	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right]^{1/2}$
Hexagonal	$a = b, c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\left[\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}\right]^{1/2}$

Las distancias en la red cristalina pueden ser varias y se pueden describir con los índices de Miller (hkl), los cuales se utilizan para estudiar cada plano de la red y la simetría de la celda unitaria. Un plano de la red es aquel que intersecta átomos de la celda unitaria a través de la celda tridimensional y existen diversas maneras de construir planos de la celda (planos reticulares figura 1.11). La separación entre cada plano es llamado espacio d , descrito por los índices (hkl).

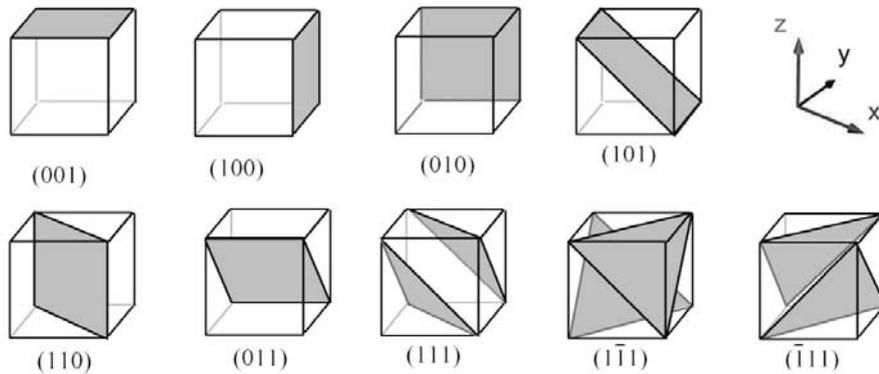
Figura 1.11: Planos reticulares. [48]



Se puede observar que cada plano intersecta la celda en a/h , b/k y c/l .

Los planos correspondientes a cada simetría se encuentran en la figura 1.12.

Figura 1.12: Planos reticulares. [50]



1.2.1.1. Análisis experimental de la difracción de rayos X

Cuando se hace incidir un haz de Rayos X monocromático sobre un cristal, se produce una dispersión de la radiación que distribuye la intensidad $I(\theta)$ de la forma:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\text{sen}^2[N_1\psi_1(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2[\psi_1(\theta, \lambda)]} \frac{\text{sen}^2[N_2\psi_2(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2[\psi_2(\theta, \lambda)]} \frac{\text{sen}^2[N_3\psi_3(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2[\psi_3(\theta, \lambda)]} \quad (1.2.1.1)$$

donde:

- Los subíndices refieren a las direcciones determinadas por los vectores base \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la red de Bravais correspondiente.
- θ es la mitad del ángulo de difracción, formado entre las direcciones de los haces incidente y el dispersado.
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente.
- N_1 , N_2 y N_3 representan la cantidad total de nodos en cada una de las direcciones de los vectores unitarios. [49]

Cada una de las funciones del tipo $f(\theta) = \text{sen}[N\psi(\theta)]/\text{sen}[\psi(\theta)]$ tiene valores significativos en los máximos principales, pues en los cristales reales los N_i son muy grandes. En cambio, los máximos secundarios, tienen magnitudes que constituyen una fracción muy pequeña en comparación con los máximos principales. [49]

La ubicación de los máximos de intensidad es descrita por la **ley de Bragg**:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (1.2.1.2)$$

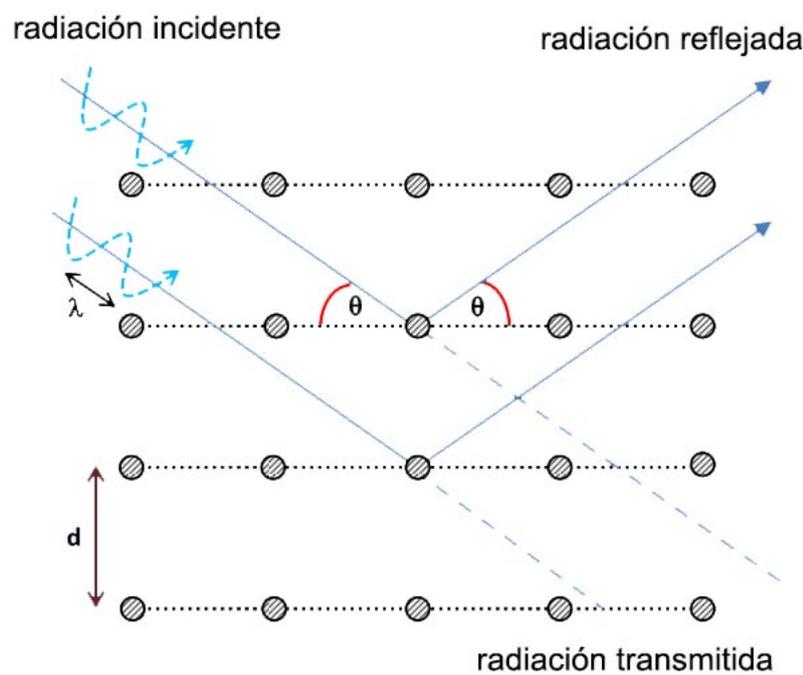
El coeficiente n es conocido como el orden de reflexión. El valor de n es tomado como 1 en todos los cálculos, porque magnitudes ($n \geq 1$) pueden ser representadas como ($n = 1$), tomando un conjunto de planos cristalográficos con índices de Miller múltiplos de n :

$$d_{hkl} = nd_{nh,nk,nl} \quad (1.2.1.3)$$

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \Rightarrow 2d_{nh,nk,nl}\text{sen}_{nh,nk,nl}(\theta) = \lambda \quad (1.2.1.4)$$

El análisis de difracción de rayos X se estudia comúnmente con un arreglo geométrico simple, esbozando la ley de Bragg (figura 1.13).

Figura 1.13: Ilustración geométrica de la ley de Bragg. ^[49]



Por último se asume que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con esta propiedad, podemos calcular la distancia d o distancia interplanar con la ecuación general (eq. 1.3.1.5). Ecuación general para sistemas cúbicos, tetraédricos y ortorrómbicos.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2.1.5)$$

Se deben considerar algunos detalles importantes de la **ley de Bragg** para entender con precisión bajo qué condiciones es estrictamente válida. En la derivación se asume un cristal perfecto y un rayo incidente compuesto de radiación monocromática perfectamente alineada,

condiciones ideales. Éstas no existen, así que se debe determinar el efecto de condiciones reales en el experimento de **RX**.

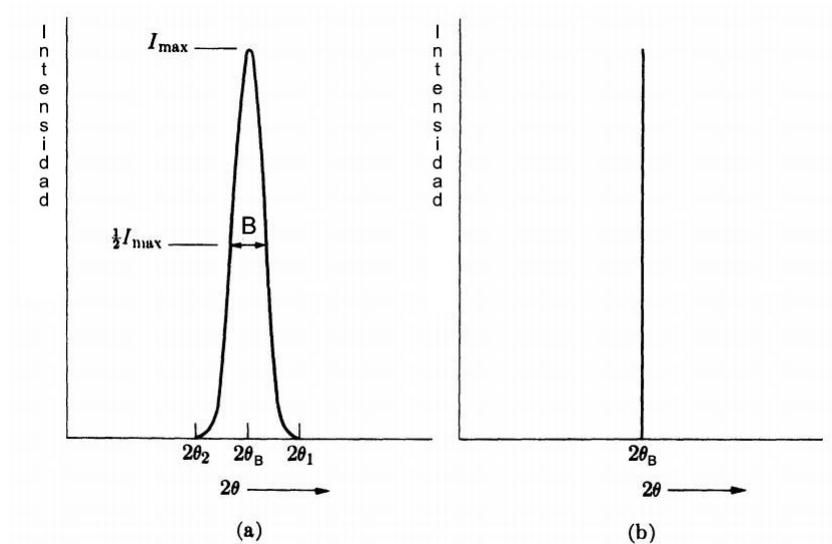
La manera en que la interferencia destructiva se produce en todas direcciones excepto en la dirección del rayo difractado es importante porque con esta propiedad se estima el tamaño de pequeños cristales. Sólo los cristales infinitos son realmente perfectos y aquellos de tamaño pequeño deben ser considerados como imperfecciones.

Supongamos, por ejemplo, que el cristal tiene un espesor t medido en dirección perpendicular a un conjunto particular de planos de reflexión. Consideraremos el ángulo de Bragg θ como una variable llamada θ_B , que será el ángulo que satisface las variables λ y d experimentales.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta_B) \quad (1.2.1.6)$$

El ancho de la curva de difracción (figura 1.14) aumenta a medida que el espesor del cristal disminuye. El ancho B es usualmente medido en radianes en la intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima. [51]

Figura 1.14: esquema del efecto del "tamaño de partícula" en las curvas de difracción. [51]



(a) Cristal imperfecto (pequeños cristales) (b) Cristal perfecto

Como medida aproximada de B , podemos tomar la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los que la intensidad es cero,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) \quad (1.2.1.7)$$

Las ecuaciones para estos dos ángulos son:

$$2t \operatorname{sen}(\theta_1) = (m + 1)\lambda, \quad (1.2.1.8)$$

$$2t \operatorname{sen}(\theta_2) = (m - 1)\lambda. \quad (1.2.1.9)$$

Restando obtenemos,

$$t [\operatorname{sen}(\theta_1) - \operatorname{sen}(\theta_2)] = \lambda \quad (1.2.1.10)$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (1.2.1.11)$$

Pero θ_1 y θ_2 son muy cercanos e iguales a θ_B , entonces,

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_B \quad (1.2.1.12)$$

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \quad (1.2.1.13)$$

Por lo tanto,

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos(\theta_B) = \lambda \quad (1.2.1.14)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1.2.1.15)$$

Con un tratamiento más exacto del problema se obtiene la ecuación (1.3.1.16).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1.2.1.16)$$

La ecuación 1.3.1.16 es conocida como **la ecuación de Scherrer**. Se utiliza para estimar el tamaño de cristalita a través del ancho medido de los picos en las curvas de difracción. El ancho se asocia con las características del material, para sólidos cristalinos amorfos el ancho de los picos aumenta, y por lo tanto el tamaño de cristalita. ^[51]

1.2.1.2. Interpretación de la difracción de rayos X en polvos

Dada la naturaleza del experimento que se realiza podemos obtener la siguiente información:

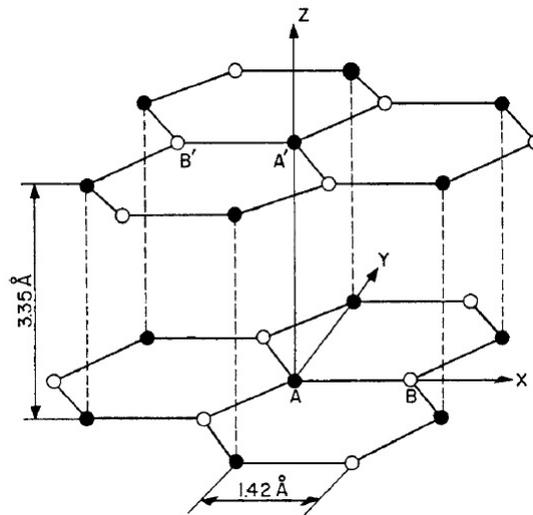
- La composición de la fase de un material, incluidos análisis cualitativos y cuantitativos.

- Los índices de Bragg, las intensidades observadas integradas, y parámetros precisos de la red.
- La distribución de la celda unitaria, estructura cristalina.
- Los detalles precisos de la estructura, incluyendo posiciones de equilibrio de la celda unitaria, parámetros poblacionales por el método de Rietveld y el desplazamiento atómico individual. [49]

1.2.1.3. Difracción de rayos X del grafito

El grafito tiene una estructura en capas, en la cual los átomos se acomodan en un patrón hexagonal dentro de la capa dando como resultado una secuencia AB (figura 1.15). Esto da como resultado una celda unitaria hexagonal con dimensiones $c = 6,71 \text{ \AA}$ y $a = 2,467 \text{ \AA}$. La estructura cristalina corresponde al grupo $P6_3/mmc$. [52]

Figura 1.15: Estructura cristalina del grafito. [53]



Los vectores traslacionales del grafito se muestran en la figura 1.16. Los vectores forman una estructura romboédrica.

Figura 1.16: Estructura en el plano de grafito y red recíproca. [53]

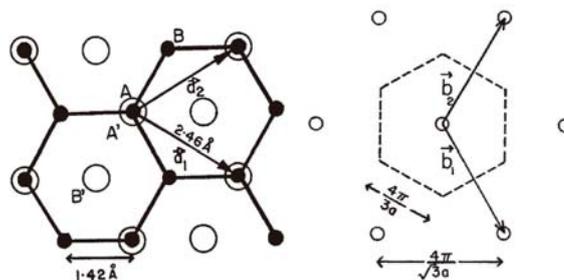


Tabla 1.2: Patrones calculados de grafito. [52]

Pico	hkl	espaciamiento $d(\text{Å})$	2θ	Intensidad Relativa
1	002	3.3553	26.543	100.0
2	100	2.1319	42.360	3.5
3	101	2.0318	44.555	16.7
4	102	1.7994	50.689	3.0
5	004	1.6777	54.661	5.4
6	103	1.5433	59.882	4.5
7	104	1.3184	71.498	0.7
8	110	1.2309	77.480	5.0
9	112	1.1556	83.605	7.3
10	105	1.1358	85.400	1.0

*Los valores 2θ están basados en Cu con longitud de onda K_α de 1.54052 Å.

Las coordenadas de los átomos que forman la base de la celda unitaria son:

$$\begin{aligned}
 \rho_A &= (0, 0, 0) & \rho_{A'} &= \left(0, 0, \frac{c}{2}\right) \\
 \rho_B &= \frac{a}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0\right) & \rho_{B'} &= \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{-a}{2}, \frac{c}{2}\right)
 \end{aligned} \tag{1.2.1.17}$$

El patrón de difracción del grafito reportado en “The international centre for Difraccion Data” se hizo a través de una estructura cristalina del grafito SP-1, material comercial con un espacio entre capas de 3,3553 Å, considerado como material cristalino. Materiales con espaciamento entre capas de 3,3756 Å no deben ser considerados estructuras cristalinas. [52] En la tabla 1.2 se registran las reflexiones típicos del grafito.

Las capas de carbón en el grafito son conocidas como grafeno y la manera en que se forma este material permite caracterizar el grafeno mediante RX. Generalmente el pico que se desplaza al hacer la reacción de Hummers & Offeman es el (002), pico que además evidencia la separación de las láminas mediante la ecuación de Bragg. Consecuencia de la anisotropía del grafito con esta reacción se puede intercalar las laminas de grafeno formando compuestos de intercalación para después separar el material, vía algún proceso exfoliante, y así formar el óxido de grafeno (**GO**), el cual gracias a la estructura cristalina que tiene en relación con el grafito podemos caracterizarla y comparar con el material precursor. [53,54,55,56,57,58]

1.2.2. Espectroscopía de infrarrojo y Raman

Cuando un compuesto químico es expuesto a un haz de radiación electromagnética, éste absorbe energía de ciertas longitudes de onda, pero deja pasar otras longitudes de onda. Si se irradia la muestra con energía de muchas longitudes de onda y se determina cuáles se absorben y cuáles se transmiten, se establecerá un espectro de absorción o transmisión del compuesto, según sea el caso. Los resultados aparecen en una gráfica que relaciona la longitud de onda con la cantidad de radiación transmitida o absorbida.

Las moléculas se forman a partir de átomos que tienen masa, éstas partículas se conectan mediante enlaces elásticos. Como resultado, presentan movimientos periódicos con grados de libertad vibracionales: todos los movimientos de los átomos en la molécula son superposición de los llamados modos normales de vibración, en donde los átomos vibran en fase y con la misma frecuencia normal. Las moléculas poliatómicas con n átomos poseen $3n - 6$ modos vibracionales, lo cual define el espectro de vibración. Estos espectros dependen de la masa, el arreglo geométrico y la fuerza del enlace químico de los átomos.

Los espectrometros de infrarrojo y Raman son las herramientas más importantes en la obtención de espectros vibracionales. Herramienta que depende de la naturaleza de la vibración, determinada por la simetría de la molécula, la cual puede presentar vibraciones permitidas o prohibidas.

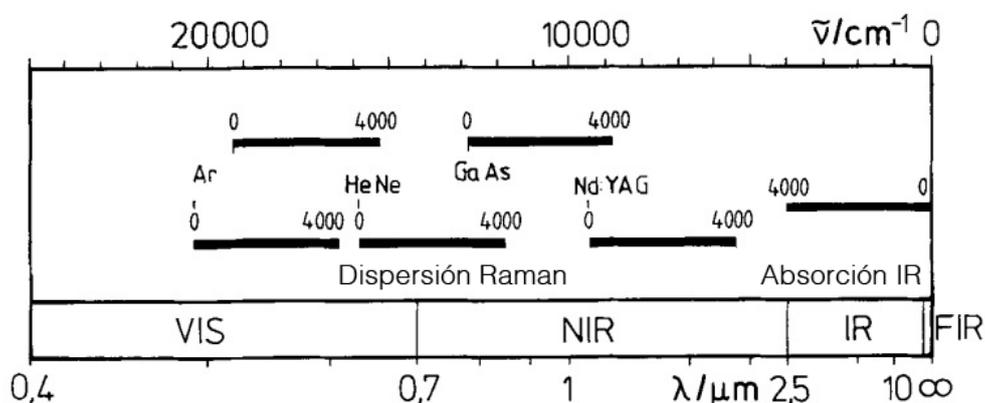
Las siguientes características son las más relevantes en la aplicación y obtención de datos mediante espectros vibracionales.

- Los espectros infrarrojo (IR) y Raman de dos moléculas son diferentes si: las moléculas tienen diferente constitución, distribuciones isotópicas, configuraciones, conformaciones o si se encuentran en ambientes diferentes. Esto incluye la actividad óptica de los enantiómeros en Raman o IR.
- Las sustancias pueden ser identificadas a través de su espectro IR o Raman, ya que éstos son la huella digital.
- El espectro muestra ciertas bandas, es decir, vibraciones características. Éstas son particulares a cada grupo de átomos y están definidas en ciertos rangos intervalos de frecuencia e intensidad en IR y Raman. Ésto puede ser utilizado para elucidar la estructura molecular del compuesto.
- En una mezcla las intensidades de las bandas de un espectro son proporcionales a la concentración de los componentes individuales. Así es posible determinar la concentración de una sustancia o hacer un análisis de un sistema multicomponente.

- El espectro de una sustancia en diferentes fases es similar, pero puede diferir con la actividad y la intensidad de las vibraciones, la frecuencia, el ancho medio y la estructura fina de las bandas.

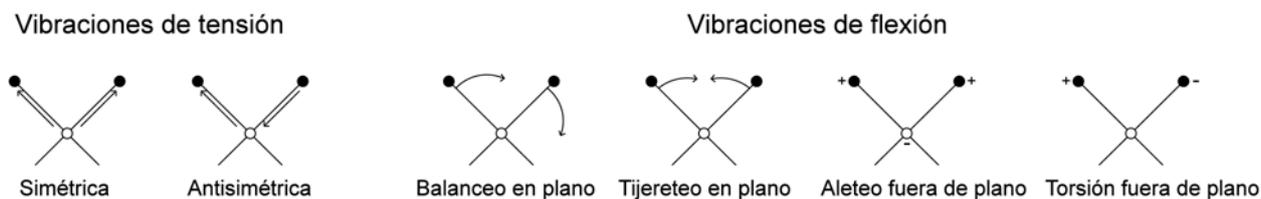
La energía que gana una molécula al absorber radiación se distribuye en ella de algún modo. Por ejemplo, podría aumentar su energía haciendo que los enlaces se estiren o doblen con más vigor. Las distintas frecuencias de la radiación afectan a las moléculas de diversas formas, pero cada una proporciona información sobre la estructura. Se pueden detectar vibraciones moleculares en el mediano infrarrojo (IR), IR cercano (NIR), y en el visible (Raman) del espectro electromagnético (figura 1.17).

Figura 1.17: Visible, infrarrojo cercano, medio y lejano del espectro electromagnético. [60]



Las estructura de las moléculas tiene una cierta cantidad de energía distribuida, lo que hace que los enlaces se estiren y contraigan y que los átomos oscilen. En la figura 1.18 se muestran tipos de vibraciones permitidas de estas oscilaciones.

Figura 1.18: Vibraciones permitidas en IR.



La cantidad de energía que contiene una molécula no es una variable continua, sino que está cuantizada; es decir, una molécula sólo puede estirar o flexionar en determinadas frecuencias que corresponden a niveles de energía específicos, bandas de vibración permitidas. Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética, absorbe energía cuando la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de la vibración. Cuando ésta absorbe radiación infrarroja, aumenta la amplitud de vibración molecular cuya frecuencia coincide

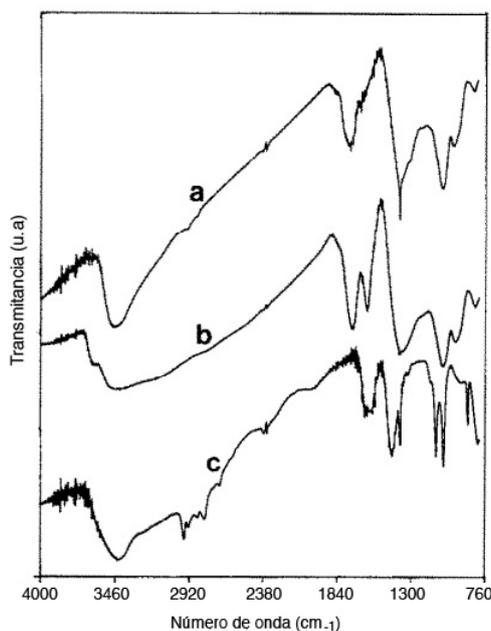
con la de la radiación. Casi todos los grupos funcionales tienen bandas características que no cambian de un compuesto a otro. [59,60]

La espectroscopía de infrarrojo sirve para identificar los grupos funcionales que se agregan a la red de grafito durante el proceso de oxidación y, posteriormente, identificar la eliminación de sendos grupos. Por contrario el Raman es una técnica espectroscópica que permite analizar la estructura de los grafenoides con bandas de vibración específicas.

1.2.2.1. Espectros de infrarrojo para óxido de grafito y reducido

El óxido de grafito presenta bandas de vibración características en: $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento $O - H$), 1720 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo y carboxilo $C = O$), 1620 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento $C = C$ de grupos no oxidados), 1400 cm^{-1} (vibraciones de flexión $O - H$ de grupos hidroxilo), $1300 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento $C - OH$), 1220 cm^{-1} (relajación del grupo epoxi $C - O - C$) y en 980 cm^{-1} (vibraciones atribuibles a los grupos, epoxi, éter y peróxido. [16,61]

Figura 1.19: Vibraciones del GTO. [61]



Espectros FTIR de (a)GTO fuertemente deshidratado, (b) GTO hidratado, y (c) GTO tratado con etóxido de sodio.

La figura 1.19 muestra espectros característicos de óxidos de grafito con distintos tratamientos, se espera que al reducir este material se encuentren que los grupos funcionales anclados al material de carbono sean removidos, y, por lo tanto los espectros de infrarrojo muestren una disminución o eliminación de estas bandas. En distintos textos se comparan con varias

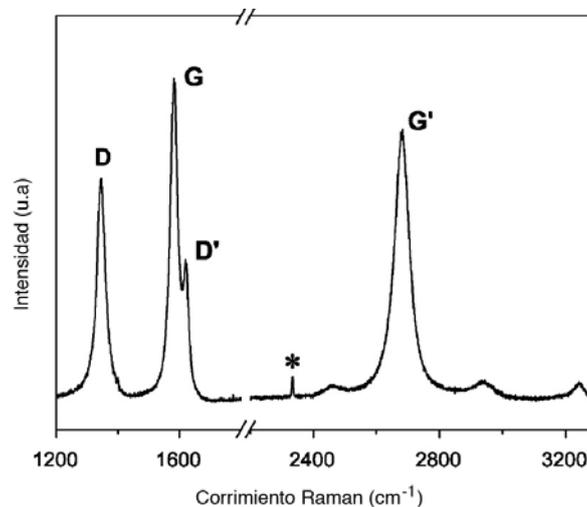
técnicas espectroscópicas los materiales finales del proceso de reducción, en ellos se hace evidente la desaparición o desplazamiento de las bandas pertenecientes a los grupos del material oxidado.

1.2.2.2. Espectros Raman para óxido de grafito y reducido

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para caracterizar materiales derivados del grafito. La presencia de carbonos conjugados y con dobles enlaces generan bandas de alta intensidad en Raman. Por medio de esta técnica de análisis se puede caracterizar alótropos del grafito, en particular obtener información de defectos en la red, el apilamiento de láminas y otras propiedades de la red.

En el grafito de dos dimensiones, las celdas unitarias se construyen por dos átomos de carbón, y con este acomodo se obtienen seis relaciones de dispersión de fonones, en donde tres son modos acústicos y los otros tres fonones son modos ópticos. La caracterización de estos materiales permite desarrollar y ajustar modelos teóricos que ayudan a comprender los espectros experimentales. En la literatura se encuentran varios informes sobre estudios teóricos que ayudan a la caracterización y comprensión de estos materiales. El trabajo de Dresselhaus y su grupo es una excelente guía para explicar y analizar los resultados que se obtienen de materiales de grafito en espectroscopia Raman, los puntos que se enuncian a continuación son los más relacionados con las estructuras que se obtienen de la oxidación por el método de Hummers y Offeman. [68,69,70]

Figura 1.20: Espectro Raman para una muestra de nanograpito. [68]



Espectro obtenido mediante un láser con energía de excitación (longitud de onda) de 2,41 e.V (514,5 nm), se muestran sólo las bandas principales D, G, D' y G'. El pico denotado con un * proviene del modo vibracional en Raman del gas N_2 ($\sim 2330 \text{ cm}^{-1}$). Existen otros picos en el espectro de este material de menos intensidad lo cuales no se muestran.

- **La banda G y el desorden inducido caracterizado por las bandas D y D'.** Las bandas con mayor intensidad en los espectros Raman de materiales de grafito son llamadas banda G en 1582 cm^{-1} , la banda D en 1350 cm^{-1} , la banda D' aproximadamente en 1620 cm^{-1} y la banda G' en 2700 cm^{-1} . Si el material de carbón presenta un banda G, se puede concluir que éste forma redes de grafito con hibridación (sp^2). En contraste, materiales de carbón con hibridación (sp) y (sp^3) forman mallas con picos característicos en 1333 cm^{-1} (diamante) y en el rango de $1850 - 2100\text{ cm}^{-1}$ (cadenas lineales de carbón). Las bandas D y D' son bandas que no están presentes en materiales de grafito altamente cristalinos porque son consecuencia de defectos.
- **La banda de segundo orden G'.** Todos los materiales derivados de la red de grafito presentan un banda muy intensa en el rango entre $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ y ésta corresponde al armónico de la banda D. Para materiales altamente cristalinos (sin ningún tipo de desorden) la simetría de esta banda permite un señal de segundo orden llamada G'. Esta banda tiene diferentes nombres dentro de la literatura también es conocida como 2D y D*. Los picos al rededor de 2950 cm^{-1} en la figura 1.20 son combinación de las bandas D + G inducidas por estructuras desordenadas.
- **Dependencia del tamaño cristalino con la banda D.** En 1970, Tuinstra y Koenig realizaron estudios sistemáticos de Raman y rayos X para estudiar diferentes muestras de grafito lo que les permitió concluir que existía una relación para el parámetro de tamaño cristalino L_a entre ambas técnicas.^[70,71] Este trabajo se utiliza como referencia para concluir el desorden en materiales de grafito mediante Raman utilizando el coeficiente I_D/I_G intensidades integradas de los picos D y G. Las expresiones empíricas para Raman y rayos X se esbozan en las ecuaciones 1.3.2.1 a 1.3.2.2.

Patrones obtenidos por rayos X. ^[65]

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta_{002}\cos(\theta_{002})} \quad (1.2.2.1)$$

$$L_a = \frac{1,94\lambda}{\beta_{100/101}\cos(\theta_{100/101})} \quad (1.2.2.2)$$

Estos parámetros son utilizados para caracterizar las estructuras de carbón mediante rayos X. Los valores de L_c , altura promedio del cristal, y L_a , ancho promedio del cristal. Ambos parámetros ayudan a estudiar el desorden del cristal, también conocido como tamaño de partícula. Y donde L_c es t_{002} , este último es un termino más completo y podemos utilizarlo para analizar la cristalinidad del sistema en varios planos de simetría.

Patrón obtenido por Raman. [68,71]

$$L_a = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.2.2.3)$$

La ecuación 1.3.2.3 multiplica el inverso del cociente de intensidades de los picos D y G por la energía del láser a la cuarta potencia. Se puede obtener una relación directa con la longitud de onda del láser en nm .

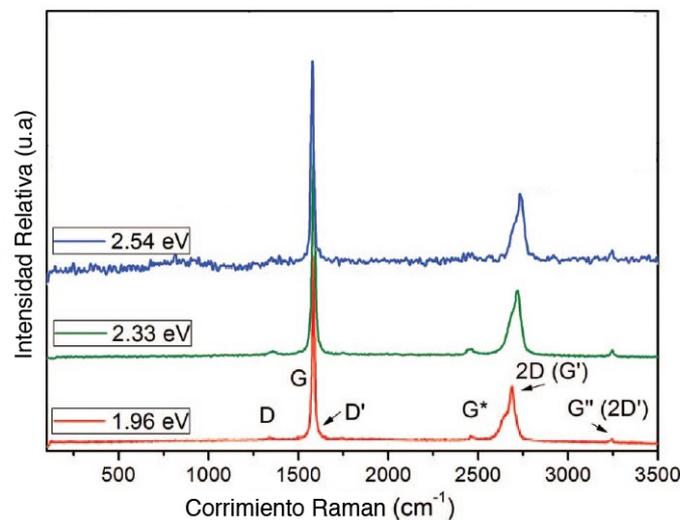
$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.2.2.4)$$

Las ecuaciones 1.3.2.3 y 1.3.2.4 sirven para cualquier láser con longitud de onda dentro del visible, materiales de nanografito y con $L_a \geq 10 nm$.

El parámetro L_a para materiales que no cumplan con estas propiedades no sirve para caracterizarlo más que de manera cuantitativa, además debe conocerse primero el parámetro por medio de rayos X. Aún así resulta muy útil el cociente I_D/I_G para evaluar el desorden del material.

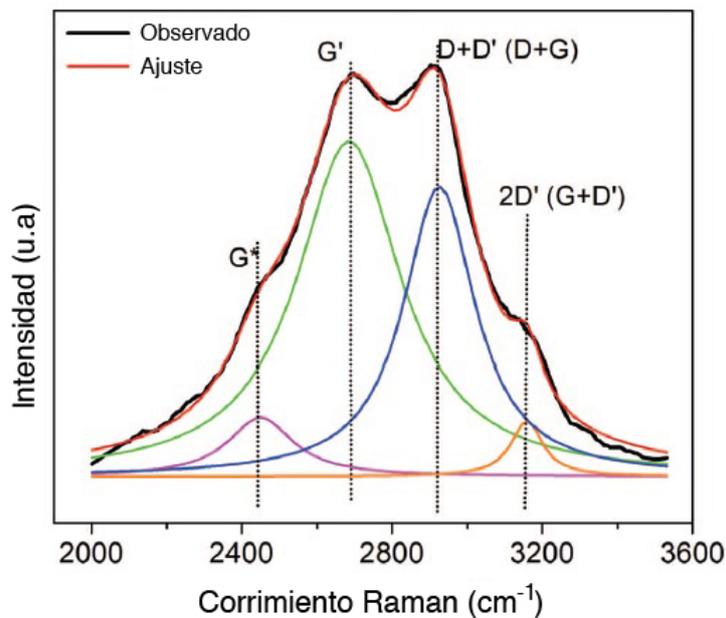
- La intensidad y el desplazamiento de los picos cuando se utilizan diferentes longitudes de onda (láseres) no es significativo y no modifica el espectro pero podría ayudar a identificar ciertas bandas, como se muestra en la figura 1.21.[69] Utilizar diferentes longitudes de onda para realizar la espectroscopía puede aumentar la intensidad del pico pero todos los picos aumentarían significativamente tal y como se demuestra en el artículo de Cançado, por esta razón se puede obtener una relación general para los láseres en el visible. [72]

Figura 1.21: Espectros Raman para grafito con distintas energías de láser incidente. [69]



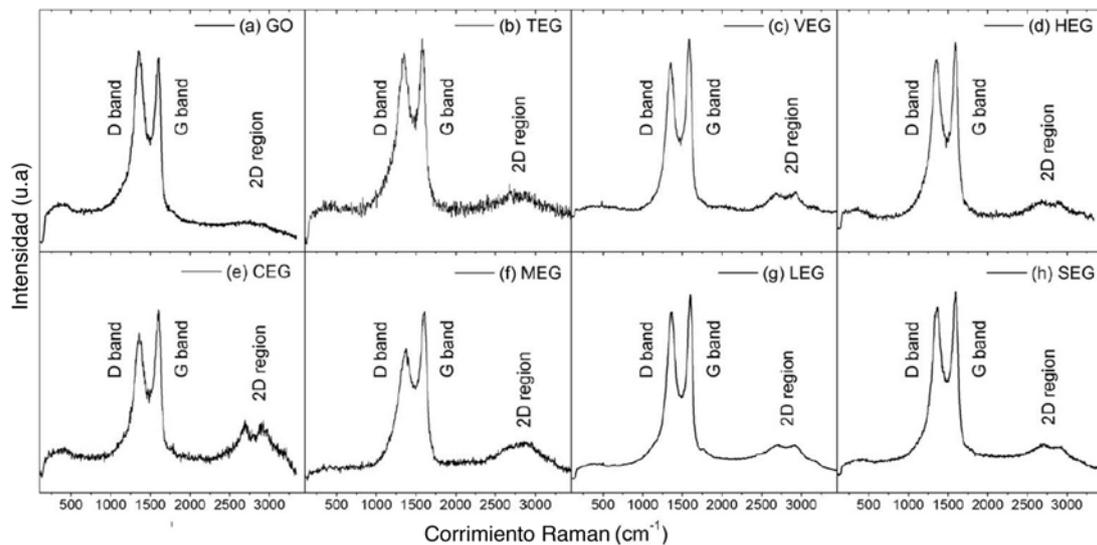
- Señales de segundo orden.** Algunos picos de menor intensidad llamados D' , $D + G$, $D + D'$, $G + D'$ y $2D'$ son observados en ciertos casos. La presencia o ausencia de estas bandas, su forma relativa y posiciones provee información particular de la muestra y por eso es fundamental para caracterizar el material. Teóricamente se han hecho diversos estudios para analizar que tipo de vibraciones se producen en el intervalo de 2400 a 3200 cm^{-1} . Como se muestra en la figura 1.22 en este intervalo se pueden ajustar cuatro picos lorentzianos, las posiciones de los picos teóricos son 2445 , 2690 , 2925 y 3160 cm^{-1} . Las señales se asignan de acuerdo a la nomenclatura establecida en literatura en la figura 1.22. La banda $D + D'$ o $D + G$ sólo se presenta en materiales con defectos, mientras que la banda $2D'$ o $G + D'$ no se activa por defectos y esta presente en todos los materiales de grafito pero en baja intensidad y lo que la hace difícil de identificar. [69]

Figura 1.22: Espectros Raman, teórico y ajustado, para grafito con energía de láser de 2.33 e.V. [69]



Los materiales obtenidos a través de la reacción de oxidación de grafito tienen espectros característicos y las bandas de los materiales de grafito se definen perfectamente. La figura 1.23 muestra espectros reportados para el óxido de grafito reducido por varios métodos y reductores.

Figura 1.23: Espectros Raman óxidos de grafito reducidos por diferentes métodos. [69]



(a)GO óxido de grafeno,(b–h) grafeno de varias capas obtenido por diferentes métodos.(b)TEG, (c)VEG (d)HEG, (e)CEG, (f)MEG, (g)LEG y (h)SEG.

Se trataron y exfoliaron materiales bajo diferentes condiciones, como materia prima se ocupó óxido de grafito, espectro (a). El tratamiento recibido para el espectro (b), TEG, se conoce como exfoliación térmica, se agrega el GTO en un contenedor de cuarzo pre-calentado a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de Ar durante 30 s. Para el espectro (c), VEG, se ocupó la técnica de exfoliación a vacío, se coloca la muestra de GTO en un horno de vacío a $\sim 10^{-3}\text{ mbar}$ y se calienta a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el espectro (d), HEG, se ocupó la técnica de exfoliación por hidrógeno, el material se calienta a $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de hidrógeno. En el espectro (e), CEG, el material se exfolió el material en una dispersión de agua al 1% en volumen y se reduce el material agregando hidrazina a reflujo de aproximadamente $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el espectro (f), MEG, el material se exfolió dispersando el GTO en etilenglicol y exponiendo la suspensión a microondas de 800 W durante 4 min en un horno. En el espectro (g), LEG, el material se exfolió exponiendo el material al láser de un espectrómetro de Raman de 532 nm. Finalmente, el material con tratamiento (h), SEG, se exfolió con ayuda del sol, concentrando los rayos solares con una lupa sobre el material de GTO.[69]

1.2.3. Análisis por termogravimetría

En el análisis termogravimétrico se registra continuamente el cambio de la masa de la muestra colocada en atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en qué aumenta su temperatura (por lo general, el programa se realiza de forma lineal). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva

de descomposición térmica. De manera general el sistema se compone de una microbalanza, horno, sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva, un sistema computarizado para el control del instrumento y las adquisición y el proceso de los datos. Las aplicaciones de esta técnica generalmente son la determinación de la degradación de polímeros, temperaturas de la descomposición, del contenido de humedad en materiales, de la resistencia a la oxidación y dinámica, de componentes volátiles y no volátiles dentro del compuesto, de la estabilidad térmica.^[73]

Ejemplo del mecanismo de descomposición para un sustancia química, oxalato de calcio monohidratado, para el cual se conocen la reacciones de degradación del compuesto. La figura 1.24 y la tabla 1.3 especifican los pasos de este proceso.

Figura 1.24: Termograma del oxalato de calcio monohidratado

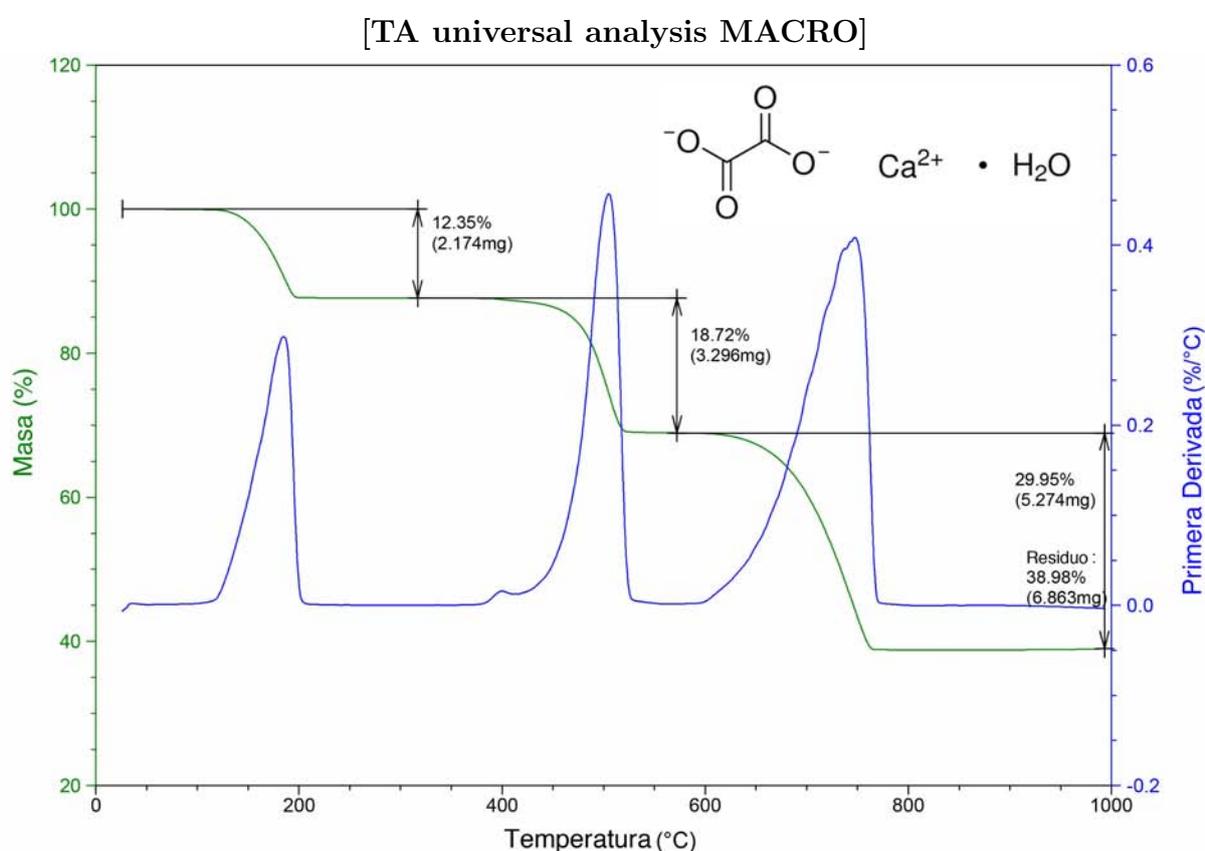


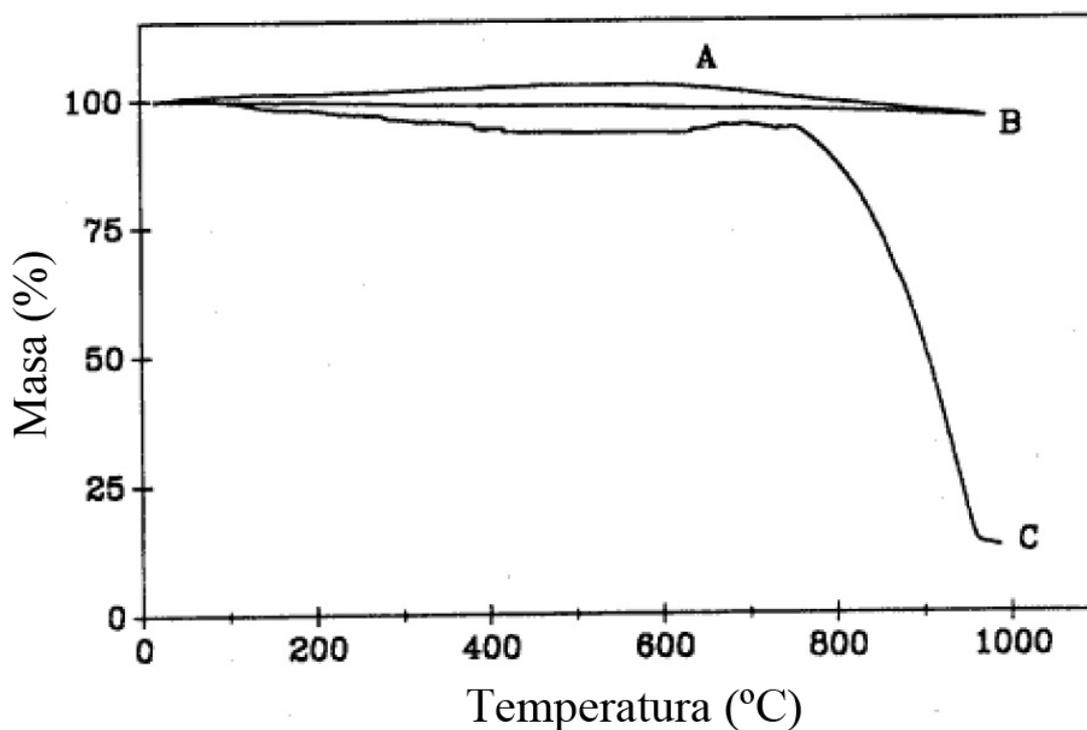
Tabla 1.3: Descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado

Paso	Reacción	Perdida de Masa Teórica	P. de Masa Medida
1	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.33 %	12.35 %
2	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$	19.17 %	18.72 %
3	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	30.12 %	29.95 %

En la tabla 1.3 se describen los pasos de descomposición del oxalato, los porcentajes de peso perdido varían muy poco a los de la predicción teórica. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales, en específico el paso dos, se explica por un paso redox en el cual el reactivo es reducido y oxidado simultáneamente, dismutación, formando dos productos CO en CO_2 y carbón. También podemos atribuir la desproporción entre la teoría y lo experimental en gran medida a la impureza del material.^[73]

La estabilidad térmica de los alótropos del grafito se han analizado en diferentes artículos para estudiar la composición y la estabilidad térmica de los mismos. Crumpton y su grupo desarrollaron una muestra experimental de tres alótropos del grafito en dos tipos de atmósferas N_2 y O_2 . En la figura 1.25 se muestra el termograma correspondiente a la descomposición térmica del fullereno, diamante y grafito en atmósfera de N_2 .

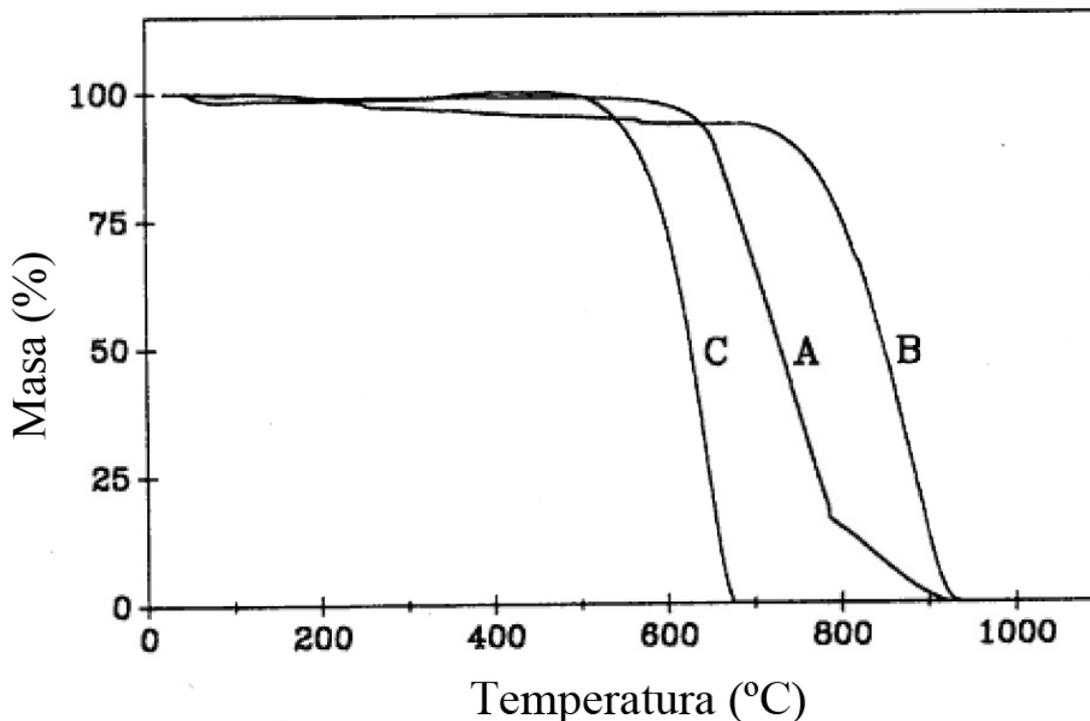
Figura 1.25: Termogramas en N_2 de (A) polvo de diamante, (B) polvo de grafito y (C) polvo de C_{60} .^[74]



En todos los casos el programa de temperatura fue de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El residuo de C_{60} fue 12% de la masa original.

El caso contrario en atmósfera de O_2 se muestra en la figura 1.26.

Figura 1.26: Termogramas en O_2 de (A) polvo de diamante, (B) polvo de grafito y (C) polvo de C_{60} .^[74]



En todos los casos el programa de temperatura fue de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El porcentaje de pérdida de peso para todas las muestras fue de 100%. El orden de estabilidad es:

(C_{60} < diamante < grafito).

Además de concluir el orden de estabilidad térmica de las estructuras, se puede concluir que el diamante y grafito son oxidados a monóxido o bióxido de carbono cuando se calienta la red de grafito en atmósfera de oxígeno. Las reacciones propuestas en esta descomposición son:



1.2.3.1. Análisis por termogravimetría para óxido de grafito y reducido

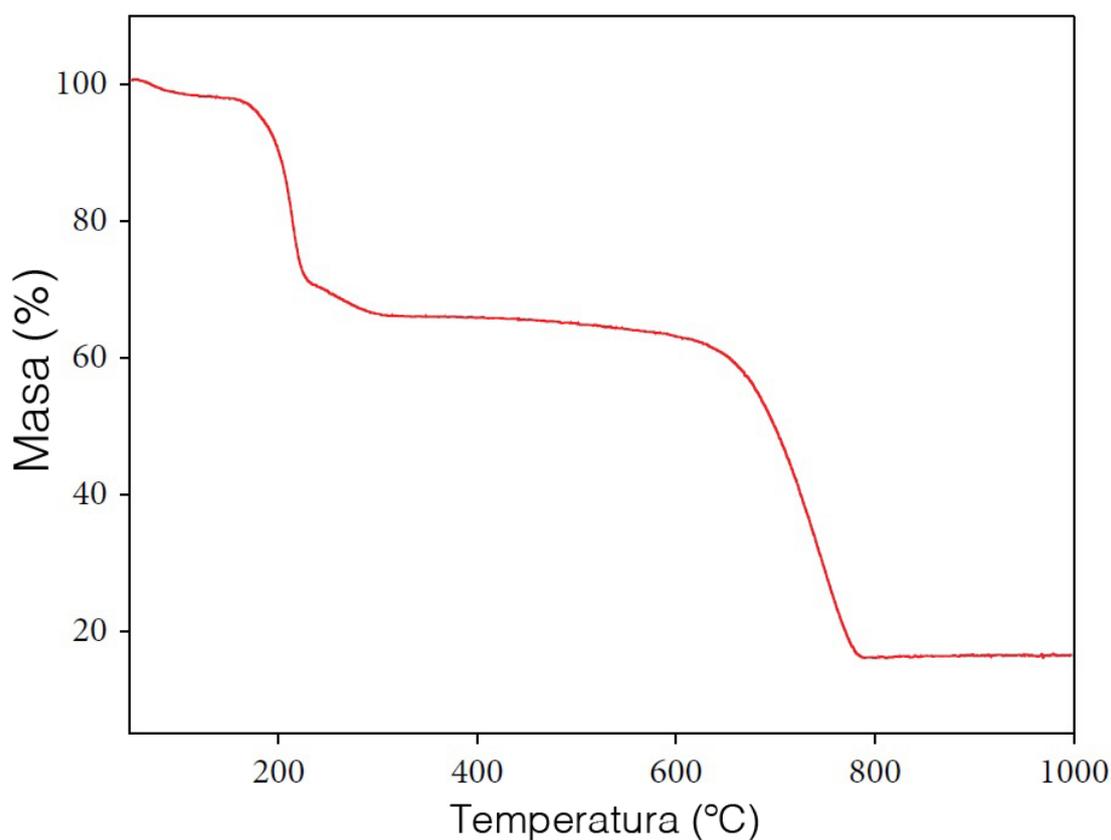
Uno de los retos cuando se estudia este clase de materiales es que las estructuras no son conocidas y por lo tanto cualquier predicción de la estructura realizada mediante análisis elemental del material no puede ser generalizada. Además la oxidación por el método de Hummers & Offeman no es selectiva y por lo tanto los mecanismos de descomposición

dependerán de cada material pero podría generalizarse ciertos patrones de estos materiales grafenoides que siguen el proceso de oxidación y reducción, teniendo en cuenta que se descomponen diversos grupos en cada cambio de pendiente del termograma.

1.2.3.1.1 Estabilidad térmica de las hojas de óxido de grafeno*

Generalmente en este tipo de materiales se realizan análisis por termogravimetría para probar la estabilidad térmica de los materiales. En la figura 1.27 se observan tres pasos de descomposición del óxido de grafito. Primero, aproximadamente el 2% de la masa es perdida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a moléculas de H_2O atrapadas en las laminas de GO (óxido de grafeno secado a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Segundo, el 32% de la masa se pierde en $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a grupos de oxígeno inestables anclados a la red de grafito. Por último, el 45% de la masa se pierde a $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ por combustión de la red de grafito, ésto ocurre por presencia de oxígeno.^[76]

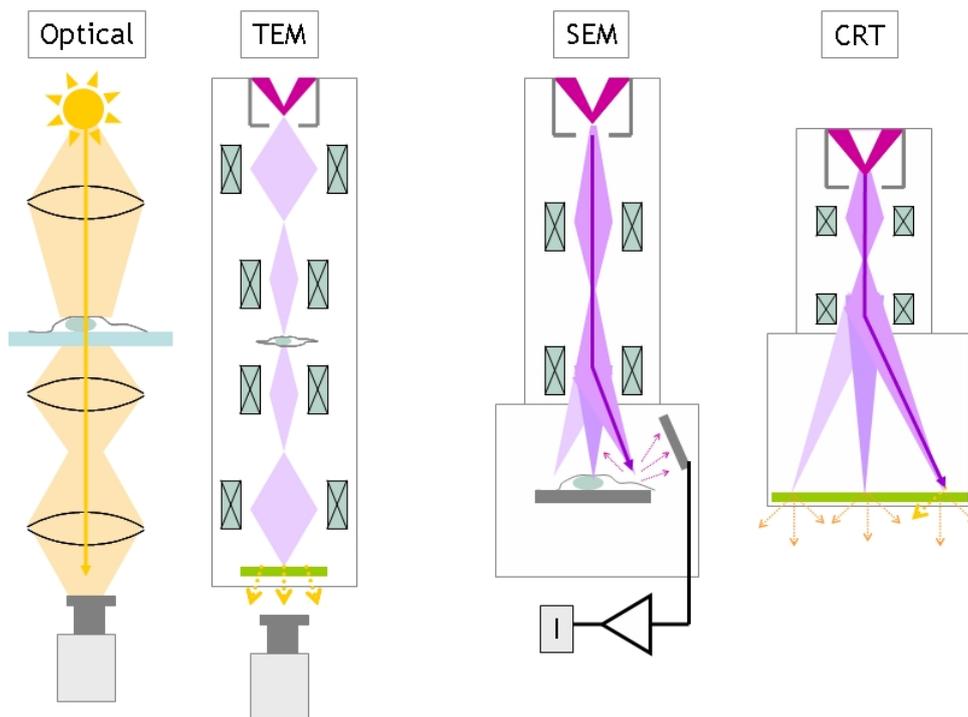
Figura 1.27: Análisis termogravimétrico del GO.^[76]



1.2.4. Microscopía electrónica

Estas técnicas ayudan a ampliar el intervalo de visión que el ser humano puede apreciar de los materiales y con ellas se puede estudiar la morfología de éstos. La mayoría de los microscopios cuenta también con sistemas para análisis elemental, estos sistemas analizan por zonas, las que se enfocan y así se pueden predecir estructuras locales. En la figura 1.28 se muestra un diagrama que compara la formación de imágenes a partir de los distintos microscopios.

Figura 1.28: Comparación de técnicas de obtención y aumento de imagen.^[77]



1.2.4.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones para visualizar el objeto lo que permite aumentar el intervalo de visión entre 10^3 y 10^6 . Ésto se consigue a través de un cañón de electrones (que produce el haz de electrones) el efecto de estos electrones en la muestra se analiza por varios lentes magnéticos apilados verticalmente formando una columna.

El sistema de iluminación comprende el cañón de electrones, junto con dos o más lentes condensadores que centran los electrones sobre la muestra. Su diseño y operación determinan el diámetro del haz de electrones en la muestra y el nivel de intensidad en la imagen final.

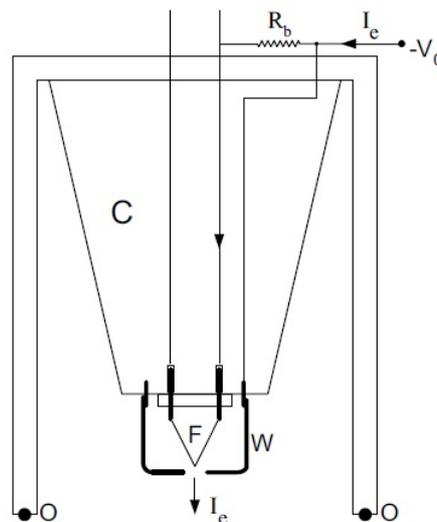
El sistema de imagen contiene al menos tres lentes que juntos producen la imagen ampliada o

patrón de difracción de la muestra en una pantalla fluorescente, sobre una película fotográfica, o en la pantalla de un monitor de un sistema de cámara electrónica. La operación del sistema de imágenes determina el aumento de la imagen TEM, mientras que el diseño de los lentes que forman la imagen determina la resolución espacial que se puede obtener con el microscopio.

El cañón produce un haz de electrones con energía cinética suficiente que permite atravesar las muestras en cualquier zona de la muestra, para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. El cañón consiste de una fuente de electrones, conocida como cátodo porque se encuentra en un potencial altamente negativo, y una cámara donde los electrones son acelerados.

En la figura 1.29 se muestra un cañón de electrones común. La fuente de electrones tiene forma de V y esta hecho de un filamento de alambre de tungsteno. Éste es calentado por corriente directa al rededor de 2700 K, a la cual el tungsteno emite electrones por emisión termoiónica.^[78]

Figura 1.29: Sistema de emisión termoiónica.^[78]

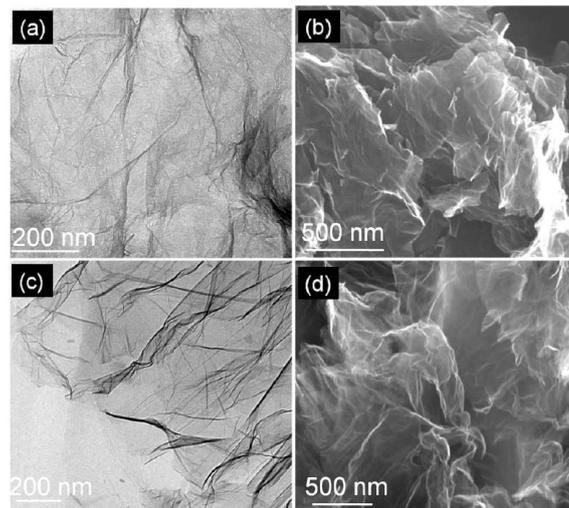


Filamento de tungsteno o cañón de electrones **F**, electrodo Wehnelt **W**, aislante de alto voltaje de cerámica **C**, corriente de electrones **I_e** y **R_b** resistor (éste se encuentra en el generador de alto voltaje). Las flechas indican la dirección del flujo de electrones que dan la corriente de emisión.

1.2.4.1.1 Microscopía TEM para compuestos grafenoides

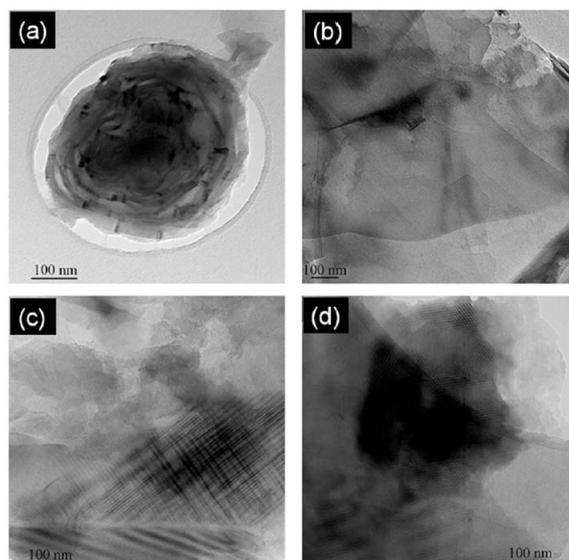
En la mayoría de los artículos reportados en la literatura del grafeno, materiales grafenoides u óxido de grafito las micrografías obtenidas por TEM son utilizadas para estudiar la morfología del material. En general se observan láminas delgadas cuasi-transparentes, como la figura 1.30 y 1.31 lo muestran.

Figura 1.30: Micrografías TEM de materiales grafenoides.^[69]



Micrografías TEM para (a) y (b) grafeno exfoliado térmicamente y (c) y (d) exfoliado por hidrógeno.

Figura 1.31: Micrografías TEM de materiales grafenoides.^[33]



Micrografías TEM de grafeno exfoliado electroquímicamente en dodecil sulfato de sodio a distintos potenciales (a)1.4, (b)1.6, (c)1.8 y (d)2.0 V.

1.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La fuente de electrones en microscopio de barrido electrónico puede ser un filamento de tungsteno, LaB_6 o un emisor Schottky. El voltaje de aceleración es mucho menor al del TEM, generalmente 30 kV, el cañón de electrones es más pequeño, requiere menos aislamiento y una menor cantidad de lentes magnéticos. Este análisis requiere que las muestras sean conductoras, si no lo son la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de metal, como el oro para conferirle carácter conductor.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra existen dos fundamentales: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la morfología de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si se barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un intervalo de aumentos que varía desde 10 hasta 200 000 con una distancia focal de 35 mm . El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra mientras que los electrones retrodispersados dependen del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

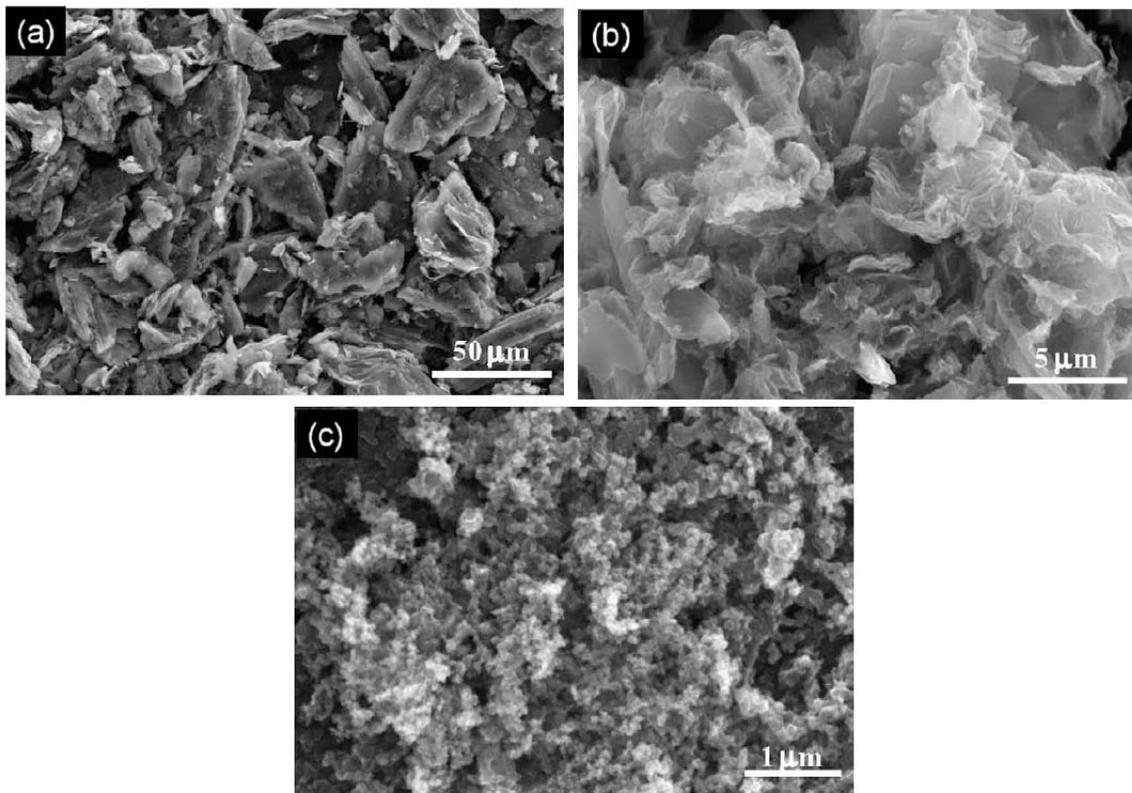
El espectro de radiación X emitido por un mineral en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la

emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento. Los análisis cualitativos de los constituyentes mayoritarios y minoritarios se obtienen a partir de pequeñas áreas (1 mm).^[78,79]

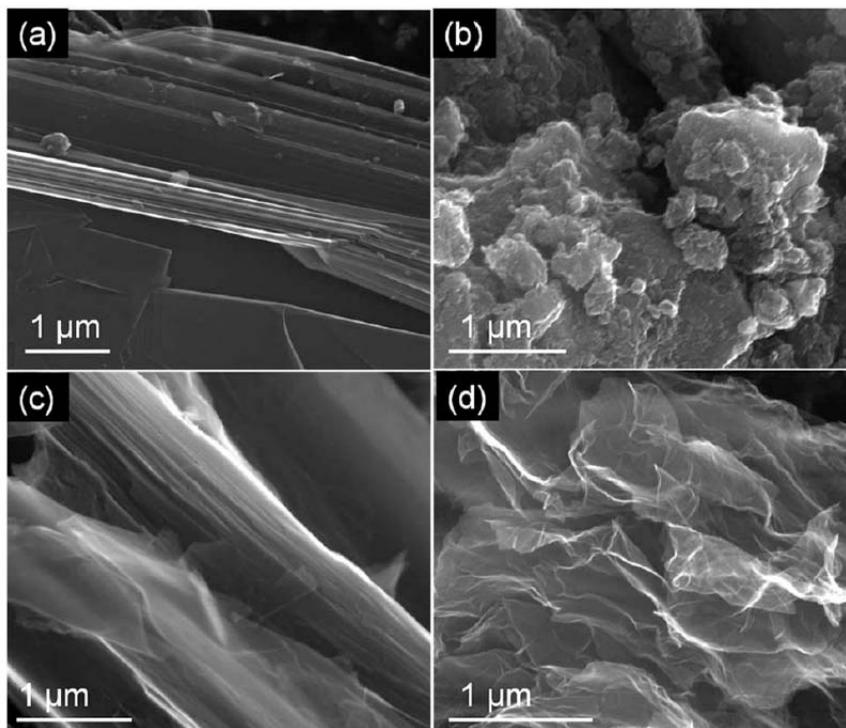
1.2.4.2.1 Microscopia SEM para compuestos grafenoides

La microscopía SEM del grafeno, grafenoides o óxido de grafito son poco utilizadas para estudiar la morfología del material el análisis es un poco complicado por el grado de resolución pero el análisis elemental de esta técnica ayuda a estudiar la composición del material, la figura 1.32 y 1.33 muestran imágenes de distintos alótropos de grafito. Aunque sea difícil analizar la morfología el cambio de estructura entre los distintos materiales es evidente.

Figura 1.32: Micrografías SEM de alótropos de grafito.^[23]



(a) Grafeno sintetizado por Hummers & Offeman y reducido con etilenglicol, (b) Grafito y (c) Vulcan XC-72R.

Figura 1.33: Micrografías SEM de alótropos de grafito.^[69]

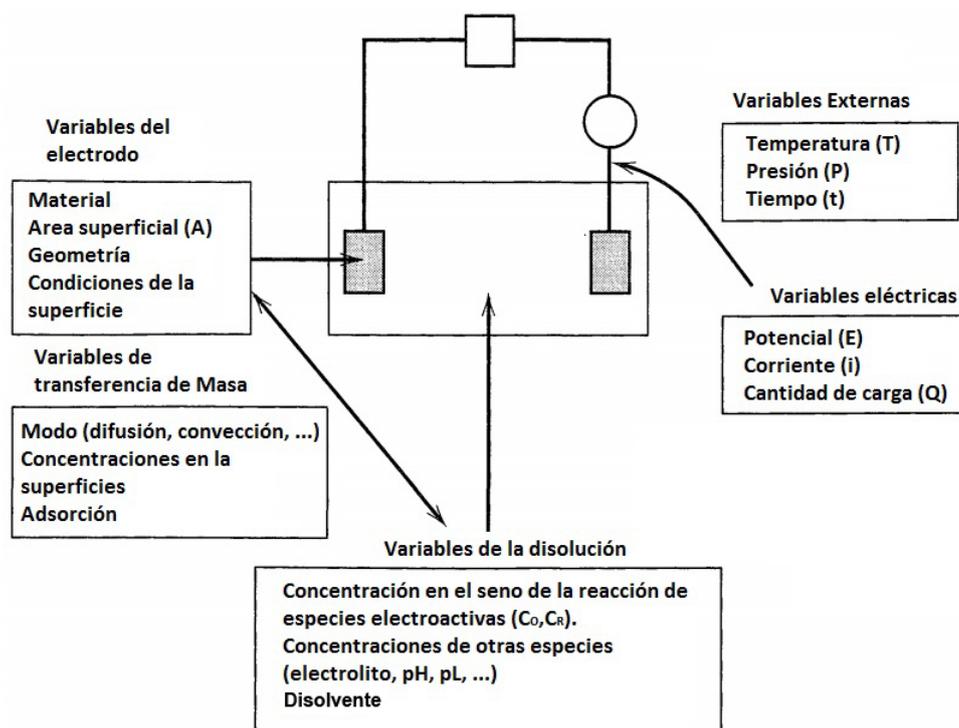
Micrografías TEM de (a) grafito, (b) nano-grafito, (c) multicapas de grafeno y (d) grafeno obtenido a través de GTO.

1.3. Técnicas de caracterización electroquímica

En este apartado se expone una breve introducción y análisis teórico sobre las técnicas de análisis que se usan en el presente trabajo.

En los sistemas electroquímicos hay diferentes variables de la celda que pueden ser controladas, tales como concentración, temperatura, corriente eléctrica, potencial eléctrico, entre otros. En general los programas de perturbación que se imponen en las disoluciones químicas para observar su comportamiento están relacionados con la imposición del potencial y corriente. Dependiendo de la perturbación será el tipo de respuesta que se obtenga. Estas variables se detallan en la figura 1.34. ^[80]

Figura 1.34: Variables en electroquímica. [80]



De la figura 1.34 se puede observar que al momento de analizar materiales las variables que se modifican son aquellas que dependen del electrodo de trabajo. Por lo tanto, la naturaleza del material, el área superficial y las condiciones de la superficie generaran las respuesta característica del material.

Para el caso de los materiales grafenoides se deposita en la superficie del electrodo de trabajo una película del material que se desee analizar, la cual generalmente tiene un geometría de disco plano.

En este trabajo se utilizaron dos técnicas de análisis: voltamperometría y cronoamperometría.

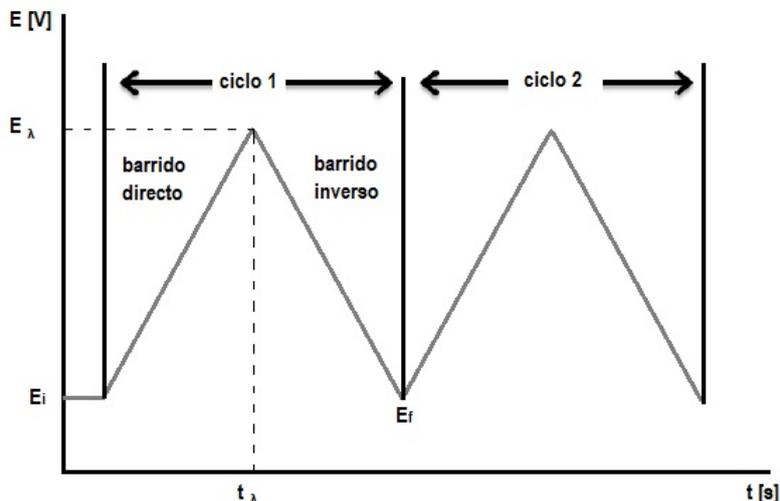
1.3.1. Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica es probablemente la técnica electroanalítica más usada y eficiente para el estudio mecanístico de las reacciones electródicas. La VC suele ser el primer experimento realizado en un estudio electroquímico, pues permite esbozar de manera rápida las propiedades del sistema.

La VC es una extensión de la volamperometría de barrido lineal, en la cual se realiza la inversión del barrido de potencial. Por lo tanto, se aplica al electrodo de trabajo una señal de excitación triangular como la que se muestra en la figura 1.35. El potencial se se barre linealmente desde un valor inicial E_i hasta alcanzar el valor del potencial de inversión E_λ ,

en el cual cambia la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . [81]

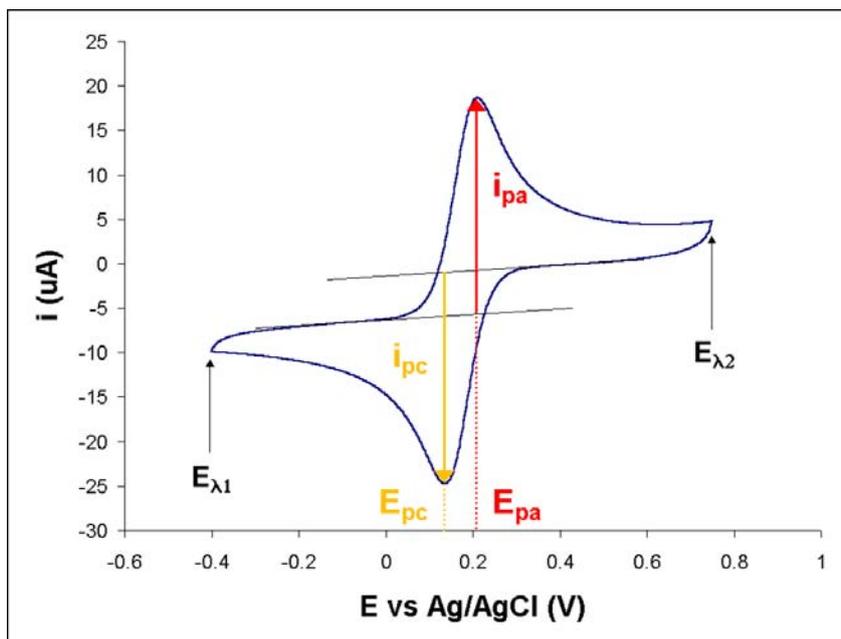
Figura 1.35: Programa de perturbación para la voltamperometría de barrido triangular simétrico. [81]



Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo (E_f), puede continuarse realizando ciclos sucesivos. Se pueden hacer muchos cambios al programa de perturbación tal como: hacer asimétricos los ciclos, variar la velocidad de barrido después de E_λ o antes, cambiar la ventana de barrido en cada uno de los ciclos, entre otros. En este trabajo se considera el caso de una onda triangular simétrica.

A la curva obtenida en los barridos de potencial se le llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente de respuesta al potencial asociado, en una curva de $E = f(i)$. En la figura 1.36 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el caso particular de una electrooxidación. [82]

Figura 1.36: Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio IUPAC. [82]



Los parámetros de esta técnica permiten caracterizar una especie electroquímica, dilucidar mecanismos de reacción asociados a la especie electroactiva, formación de pares RedOx, entre otras. Al variar la velocidad de barrido podemos obtener información cinética de las reacciones y conocer las especies intermedias del proceso. Estos parámetros son:

- E_c^p - Potencial de pico catódico
- E_a^p - Potencial de pico anódico
- i_c^p - Intensidad de corriente de pico catódico
- i_a^p - Intensidad de corriente de pico anódico

Con estos parámetros a diferentes velocidades de barrido podemos definir una curva que cumpla la ecuación de Randles-Sevcik. en esta ecuación se establece la proporcionalidad, para el primer ciclo de la voltamperometría el cual cumple el régimen de difusión puro, entre la corriente y la velocidad de barrido como: $i_p = f(v^{1/2})$. La ecuación 1.5.1.1 es la función de Randles-Sevcik.

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (1.3.1.1)$$

Donde:

- i_p - intensidad de corriente de pico [A]
- n - número de electrones transferidos

- A - área electroactiva del electrodo [cm^2]
- D - coeficiente de difusión de la especie electroactiva [cm^2s^{-1}]
- C - concentración de la especie electroactiva en el seno de la reacción [$molcm^{-3}$]
- v - velocidad de barrido [Vs^{-1}]

Los sistemas reversibles no tienen impedimento cinético para difundir a la disolución por gradiente de concentración, la curva $i_p = f(v^{1/2})$ es una línea recta cuya pendiente está compuesta por varios parámetros electroquímicos. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido mayor es la intensidad e corriente. También existen efectos importantes por el aporte de caída óhmica al aumentar la velocidad de barrido, este aporte debe ser eliminado para evitar conclusiones erróneas.

El potencial de media onda ($E_{1/2}$) se define como:

$$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{E_c^p - E_a^p}{2} \quad (1.3.1.2)$$

Finalmente, existen dos funciones (para la electrorreducción y electrooxidación) que permiten evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones, k^0 , a partir de las curvas $\ln(i_p) = f(E_p - E_0')$ según la aproximación de Butler-Volmer:

$$i = nFAk^0 \left[C_O(0, t)e^{-\alpha ng(E - E_0')} - C_R(0, t)e^{(1-\alpha)ng(E - E_0')} \right] \quad (1.3.1.3)$$

De la ecuación 1.5.1.3, $g = \frac{F}{RT}$ en unidades de [V^{-1}]. Una gráfica de $\ln(i_p) = f(E_p - E_0')$ determinada a diferentes velocidades de barrido, debe generar una línea recta con pendiente $-\alpha g$ y una ordenada al origen proporcional a k^0 .

1.3.2. Cronoamperometría

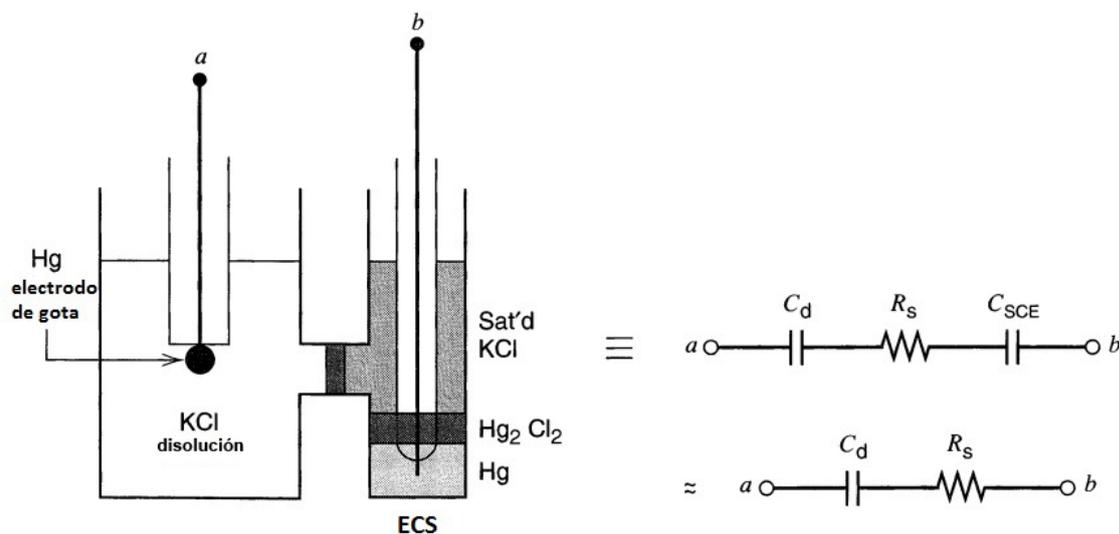
Ésta técnica se define por un programa de perturbación en el cual se impone una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos y se mide el cambio de corriente eléctrica en función del tiempo, $E_{imp} = f(t) = constante$ y se mide a ese potencial impuesto $i = f(t)$.

El resultado de imponer un potencial en la celda está relacionado con el problema del circuito RC (resistor-capacitor), donde:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (1.3.2.1)$$

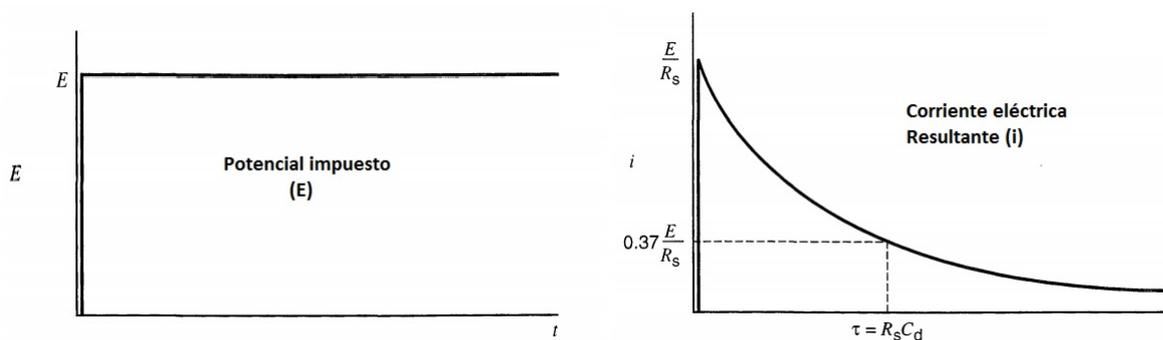
Donde la celda electroquímica se modela como se muestra en la figura 1.37. La celda, representada por $Hg/Hg_2Cl_2/K^+, Cl^-/ECS$, puede ser aproximada por un circuito con resistor, R_s representando la resistencia de la solución, un capacitor, C_d representando la doble capa en la interfase $Hg/Hg_2Cl_2/K^+, Cl^-$ y un capacitor referido al electrodo de referencia, C_{ECS} .

Figura 1.37: Representación de un celda electroquímica en términos de elementos de un circuito lineal. [80]



Por lo tanto para cualquier potencial impuesto, en un programa de perturbación cronamperométrico, existe un decaimiento exponencial de la corriente a un tiempo constante, $\tau = R_s C_d$, como se muestra en la figura 1.38.

Figura 1.38: Cambio de corriente ($i = f(t)$) como resultado del programa de imposición del potencial - CA. [80]



El caso de una celda con especies electroactivas - donde los efectos de imposición de potencial se hacen a un disolución sin agitación, difusión pura - se puede modelar este decaimiento de corriente eléctrica después del tiempo, τ , con la ecuación de Cottrell.

$$i = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.3.2.2)$$

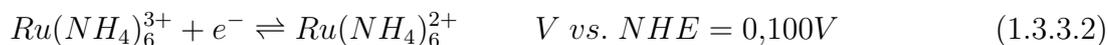
En la ecuación 1.4.2.2 i es función de el área electroactiva, la concentración del analito en el seno de la disolución, entre otros parámetros expuestos anteriormente, siendo ésta proporcional al inverso de la raíz cuadrada del tiempo.

1.3.3. Analitos de referencia

En este trabajo se eligieron dos sales de referencia para sistemas electroquímicos: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - Fe(II) y $Ru(NH_3)_6Cl_3$ - Ru(III). Estas sales son sistemas solubles en medio acuoso y estables en un amplio intervalo de pH. Los equilibrios principales para estas sales son: hierro,



y rutenio,



Hay varias razones del porque se proponen estos sistemas electroquímicos para el estudio de los materiales, las propiedades cinéticas y electroquímicas de estos sistemas han sido discutidas en varios artículos en los cuales se caracteriza superficies de carbono.^[83,84,85,86,87] Las moléculas presentan diferentes propiedades al momento de ser adsorbidas en la superficie y la naturaleza del ión principal en el electrodo de trabajo permite generar dos contrastes diferentes. Estas sales permiten trabajar en una ventana amplia, la reducción del Ru(III) y la oxidación del Fe(II) ayudan a observar diferentes etapas del material. Además de lo expuesto anteriormente los coeficientes de difusión para estas sales han sido ampliamente estudiados y están reportados en la literatura, tabla 1.4, con estos valores se puede evaluar el área electroactiva de cada material.

Tabla 1.4: Coeficientes de difusión. ^[80]

Sustancia	Medio	Temperatura	Coefficiente
$Fe(CN)_6^{4-}$	ac. 1.0 M KCl	25°C	$0,63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
$Ru(NH_4)_6^{3+}$	ac. 0.09 M fosfato	RT	$0,53 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Desarrollo experimental

El desarrollo experimental consta de 3 secciones; la síntesis del óxido y exfoliación de grafito, la reducción del óxido de grafito y los detalles experimentales de cada técnica de caracterización.

2.1. Síntesis de GO por el método de Hummers

La síntesis que se explica a continuación es conocida formalmente como el método de Hummers modificado. [3,10,36,37,38]

- Pre-oxidación

Nota. Este proceso es previo a realizar la oxidación de Hummers y sólo es necesario cuando la materia prima es grafito natural (grafito alta pureza malla 325).

1. Se hace una mezcla de 20 g de grafito + 50 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + 10 g de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) + 10 g de pentaóxido de fósforo (P_2O_5). Se crea una mezcla agitando hasta que se homogeneiza el grafito dando como resultado un coloración negro azulado, ocasionada por el compuesto llamado bisulfato de grafito (ecuación 2.1.0.1). [62]

2. La mezcla se continua agitando en baño térmico de **80 °C** durante 6 horas.

3. El polvo resultante se filtra, se lava y se seca. El grafito pre-tratado, debe mantenerse seco hasta ser utilizado, ya que es un compuesto altamente higroscópico.

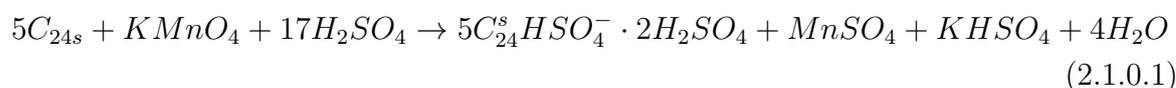
■ Método de Hummers modificado

1. Se mezcla 2 g de grafito sintético (< 20 μm CAS 7782-42-5) o 2 g de grafito pre-oxidado + 1 g de (NaNO_3) + 46 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). La mezcla se agita durante 30 minutos. Ésta obtiene un coloración negro azulado proveniente de bisulfato de magnesio, muy parecido al color de la mezcla del primer paso de pre-oxidación.

2. La mezcla obtenida en el paso (1) se lleva a una temperatura lo más cercano a 0°C en baño de hielo, para controlar la temperatura al agregar (K_2MnO_4), ya que éste forma el compuesto explosivo Mn_2O_7 , al mezclarlo con ácido sulfúrico a 55°C . Comúnmente se mantiene en un intervalo de temperatura de $4^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}$.

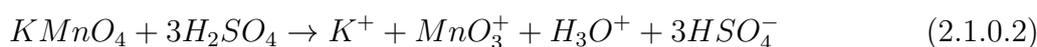
3. Al alcanzar la temperatura deseada se le agrega a la mezcla, lentamente, 6 g de cristales o polvo de permanganato de potasio (K_2MnO_4) (ambos materiales fueron probados en este trabajo obteniendo resultado similares). Es importante que al añadir el permanganato se haga lentamente, teniendo especial cuidado en agitar la mezcla perfectamente para evitar grumos o cristales no disueltos. Casi al finalizar este paso la mezcla tendrá una coloración verde, ocasionado por el compuesto Mn_2O_7 , aunque el permanganato participa en un paso previo para formar bisulfato de grafito y posteriormente el heptóxido de manganeso, al formarse, este compuesto terminará el proceso de oxidación.

Ecuación 2.1.0.1. Formación del bisulfato de grafito con permanganato. [62]



Donde “s” es el número de etapas de intercalación.

Ecuación 2.1.0.2. Formación del heptóxido de manganeso. [63]



4. La mezcla obtenida del paso (3) se saca del baño de hielo y se agita por dos horas a una temperatura de 35°C , esto promueve la eliminación del complejo oxidante (Mn_2O_7), compuesto volátil que se desprende de la mezcla como un gas rojizo. [39] Después de 30 a 40 minutos en agitación fuera del baño de hielo la mezcla tiene una coloración café.

5. A la mezcla del paso (4) se le agregan 104 mL de agua destilada a 80°C durante 15 minutos cuidando que la reacción no sea vigorosa. Este proceso desprende un gas rojizo y el agua a 80°C es usada para que la reacción no sufra un cambio brusco de temperatura durante ésta.

6. Se agregan 350 mL de agua destilada a temperatura ambiente, lentamente. En este proceso el material empieza a ser exfoliado. Con la ayuda de los grupos funcionales con oxígeno el material se asiste para generar puentes de hidrógeno que ayudan a separar las láminas de grafito. [47]

7. Al terminar de agregar el agua, se agregan 5 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para neutralizar los oxidantes remanentes de la reacción. La mezcla toma un coloración amarilla correspondiente al óxido de grafito.

Figura 2.1: Fotografías de cada etapa en el método de Hummers



Los pasos 5 y 6 no presentan un gran cambio respecto al paso 4

8. El polvo resultante se filtra y se lava. Se debe observar un material de consistencia pastosa color amarillo/café (la coloración que depende del procedimiento y la materia prima de carbono) y el cual después de varios lavados se esponja.

Figura 2.2: Material obtenido por el método modificado de Hummers-Offeman



9. El material de color amarillo se suspende en agua, inmediatamente después de lavar el material, y se exfolia, buscando tener una disolución de concentración de **GTO** 1 g/L, terminado el proceso de exfoliación se obtiene **GO₁** (óxido de grafeno tipo I). Las exfoliaciones se realizan en un baño de ultrasonido Cole-Parmer Modelo 8891-21 de 100 W.

Figura 2.3: Diagrama de flujo de la reacción de oxidación y exfoliación por el método de Hummers



Después de la exofoliación del GTO se puede reducir en el mismo medio de reacción agregando el reductor en la concentración correspondiente (2.3) pero para hacer análisis de RX decidimos secar el material GO_1 , lo cual se hace en una estufa Cole-Parmer Modelo 05015-50 de 800 W a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y se obtendrá GTO^* . Si el GTO^* es suspendido y después exfoliado se obtiene GO_2 . El proceso de secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ inicia un proceso de reducción del material y aunque no es significativo presenta cambios en las propiedades del material, particularmente, el color y la estabilidad del coloide.

Figura 2.4: Fotografías GO_1 y GO_2 de izquierda a derecha



Una de las propiedades interesantes de estos dos materiales es que el GO_2 se mantienen suspendido durante 72 horas mientras que el GO_1 se mantiene estable por mucho tiempo aunque con una cantidad de material precipitado en el fondo. El GO_1 se ha mantenido durante más de un año en suspensión (marzo del 2014 a junio del 2015, último reporte en tesis).

Terminado el ultrasonido se obtiene óxido de grafeno (GO). Esta es una mezcla de materiales con distinto número de capas por que la oxidación por el método de Hummers no es selectiva y los materiales obtenidos son de distintas formas y tamaños.

Se ha encontrado a través de la experiencia en el laboratorio que el GO_1 es más fácil de reducir porque presenta un coloide estable, no sufre modificación térmica al ser secado, hay

artículos que reportan la reducción térmica del óxido de grafito. En esta reducción térmica reportan A. Lurf *et. al.* que se pierden grupos $C - OH$ y grupos epóxido (1-2-éter). Esto podría ocasionar un reapilamiento de las láminas de grafeno. En disolución a pH básico los grupos hidroxilo asisten la dispersión en agua, ésta quizás sería la respuesta al porque el coloide de GO_1 es más estable que el del GO_2 . [40]

2.2. Reducción del GO_2

Los materiales precursores y con los cuales se hicieron las reducciones son del tipo GO_2 . Cada proceso de reducción tiene detalles particulares que serán explicados a continuación.

2.2.1. Enantiómero L del ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)

La reducción con ácido L-ascórbico se realizó en medio acuoso durante 3 horas en baño térmico a $85\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{pH} = 7$ aproximadamente. La relación en mol de **reductor**: GO_2 fue de 1:5 (esta relación se ha reportado en la literatura como la más eficiente para obtener óxido de grafito reducido de buena calidad). [3,16,19]

2.2.2. Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)

La reducción con ácido cítrico se realizó en medio acuoso durante 10 horas en baño térmico a $85\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{pH} = 7$ aproximadamente. La relación en mol de **reductor**: GO_2 fue de 1:5 (reportada en la literatura). El aumento en las horas de reducción se debe a que el ácido cítrico tarda más en romper la barrera de activación que genera al estado de transición que promueve la reducción. [3,19,20]

2.2.3. Borohidruro de sodio ($NaBH_4$)

La reducción con borohidruro de sodio se realizó en medio acuoso durante 4 horas en baño térmico a $50\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{pH} = 7$ aproximadamente. La relación en mol de **Reductor**: GO_2 fue de 1:6 (reportada en la literatura). [16,17,18,23]

2.2.4. Etilenglicol ($C_2H_6O_2$)

El etilenglicol además de actuar como el reductor sirve como el disolvente en el cual se lleva a cabo la reacción. La reducción se realizó en medio orgánico durante 10 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Se probaron diferentes temperaturas de reducción siendo la reportada en éste trabajo la que tiene mejores resultados en la reducción. [21,22,23,24]

2.3. Caracterización por espectroscopia infrarrojo

La caracterización por espectroscopia infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer (reflectancia totalmente atenuada ATR), con un intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ y de $600 - 50 \text{ cm}^{-1}$. Todas las muestras analizadas son sólidos suspendidos en agua, varias gotas del coloide se depositan en la punta de diamante del espectrómetro ATR, se evaporará cada una para concentrar el analito como sólido. Los espectros fueron obtenidos en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

2.4. Caracterización por rayos X

La caracterización de los materiales se hizo mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos. Los espectros fueron realizados con un difractómetro modelo D8 Advance DANVIVI, configuración Theta-Theta marca Bruker AXS con tubo de rayos X de Cu y filtro de Ni, detector Lynxeye. El intervalo de análisis fue de $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ a una velocidad de barrido de modo continuo de $20^\circ/\text{min}$. Las muestras tardan 40 minutos dentro del difractómetro pues se hacen varios ciclos. Los valores 2θ están basados en Cu con longitud de onda K_α de 1.54052 \AA . Los espectros fueron realizados en la Unidad de Servicios de apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

2.5. Caracterización espectroscopia Raman

La caracterización por Raman se hizo con un microscopio Rammics que integra dos equipos el espectrómetro portable EnSpectr Raman-luminescent M532 edición científica y un microscópico Olympus CX-41 con resolución espacial de $1 \mu\text{m}$. El láser es tipo modo simple con una longitud de onda de 532 nm . Las características ópticas del equipo son: longitud focal de 75 mm , rendija de entrada $20 \mu\text{m}$, rejilla difracción holográfica y número de ranuras por mm 1200. El intervalo espectral es de $278 - 5847 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de $5 - 8 \text{ cm}^{-1}$. Para tomar el espectro el analito se encuentra en estado sólido en forma de pastilla. Los espectros fueron realizados en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.

2.6. Caracterización por termogravimetría

La caracterización térmica de los materiales se realizó mediante análisis termogravimétrico con equipo de TA Instruments Q5000 SA el cuál tiene un horno infrarrojo , el cual ofrece velocidades de calentamiento lineales (0,1 a 500 °C/min). Las muestras se corrieron con una tasa de calentamiento 10 °C/min y 1 °C/min y en atmósfera de nitrógeno. La microbalanza tiene sensibilidad de $\leq 0,1 \mu g$.

2.7. Caracterización por microscopía SEM

La caracterización por SEM se realizó con un equipo JEOL JSM-5900-LV. Resolución 3,0 nm (SEI)HV y 5,0 nm (BEI)LV. Voltaje de aceleración 0,3 a 3 kV pasos de 100 V y 3 a 30 kV pasos de 1 kV con cañon termoiónico. Los análisis se realizan a vacío de 10 – 270 Pa. Las muestras son polvos. Las imágenes y mapeos se realizaron en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

2.8. Caracterización por microscopía TEM

La caracterización por TEM se realizó con un equipo JEOL JEM-2010. Resolución 0,23 nm a 0,14 nm. Voltaje de aceleración de 80–200 kV. Los análisis se realizan a vacío de 10–270 Pa, cañon termoiónico LaB6. Las muestras son polvos. Las imágenes se realizaron en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

2.9. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales se hizo a través de dos técnicas: voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se utilizó un potenciostato marca Radiometer Analytical-VoltaLab®. Modelo PST050 y como interfaz gráfica VoltaMaster 4.0®.

2.9.1. Medio de reacción

El medio de reacción que se usó para este trabajo fue: agua destilada y desionizada como disolvente, con una conductividad de 4,6 $\mu S/cm$ y como electrolito soporte KNO_3 con una concentración 0,1 M. Se burbujeó 10 minutos N_2 entre cada ensayo.

2.9.2. Especies electroactivas

Este trabajo se enfoca en dos analitos de referencia en medio acuoso: Fe y Ru, en sus formas $Fe(II)$ - y $Ru(III)$, respectivamente. Ambas especies provienen de la solvatación de las sales: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ y $Ru(NH_3)_6Cl_3$. La estructura se toma tal y como se reporta en la etiqueta del proveedor ALDRICH®. Las concentraciones de las sales fueron $C_{Fe} = 0,02 M$ y $C_{Ru} = 0,005 M$, éstas se escogieron de acuerdo a la respuesta del electrodo de referencia, es decir, se buscó una concentración nominal en la cual la medición no generará tanto ruido. La sal de rutenio es menos concentrada porque se encontró que se tarda en solvatar y para lograrlo a la concentración de $0,02 M$ en un tiempo corto se debe aumentar la temperatura al rededor de $30\text{ }^\circ C$ pero esta sal es inestable al aumentar la temperatura, por lo tanto se optó por disminuir su concentración de ésta.

2.9.3. Electroodos

2.9.3.1. Electrodo de referencia, ER

Se utilizó como electrodo de referencia, al par redox basado en la reacción entre mercurio y cloruro de mercurio (I) en KCl saturado. Este electrodo tiene el nombre de “electrodo de calomel saturado”. Cuando los electrodos calomelanos están saturados, el potencial redox del electrodo es $+0,2415 V$ frente al electrodo estándar de hidrógeno, pero es ligeramente mayor cuando la disolución no está saturada en cloruros.

El electrodo se basa en la reacción redox:



2.9.3.2. Electrodo auxiliar, EA

Se utilizó una barra de grafito como electrodo auxiliar. El área electroactiva de este electrodo debe ser mucho mayor que la del electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es un cilindro con medidas: 15 cm de alto y 5 mm de diámetro. El electrodo queda cubierto en un 10% por la solución, es decir, 1.5 cm de la altura del electrodo auxiliar. Se prevé esta consideración en cada análisis para asegurar que el área electroactiva del electrodo auxiliar se mucho mayor al electrodo de trabajo.

2.9.3.3. Electrodo de trabajo, ET

El electrodo de trabajo que se utilizó en este trabajo fue un disco plano con 3 mm de diámetro de carbón vítreo. Sobre esta superficie se hicieron los análisis preliminares de los analitos Fe(II) y Ru(III).

Los materiales que se modificaron en este trabajo se depositaron en forma de películas sobre el electrodo de trabajo, buscando que tuviera el mismo diámetro cada tinta.

Las películas se preparan con 20 μL de Nafion® de Aldrich®, 1 mL de alcohol isopentílico y de 0,02 g a 0,09 g del polvo de cada material. Este polvo es pulverizado en un mortero de ágata para tener tamaños de partícula lo más pequeño posible. Después de que se prepara la tinta se coloca en el baño de ultrasonido durante 15 minutos hasta obtener una suspensión homogénea.

Posteriormente, con una micropipeta marca Nichiryo®, modelo 5000DG, se depositó 10 μL sobre el electrodo de trabajo la tinta elaborada con cada material. De esta manera se logró conocer la cantidad de material que se agrega al electrodo de trabajo.

2.9.4. Programa de perturbación voltamperometría cíclica (VC)

El programa de perturbación para la voltamperometría cíclica se realizó según un primer muestreo para ambas disoluciones y cada material, considerando la transformación de especies electroquímicas según la ecuación de Nernst, es decir, aproximadamente con un $\Delta E = 0,3 \text{ V}$ entre el potencial de pico y el potencial de inversión.

Se registró de 10 mV/s a 200 mV/s en pasos de 10 en 10 mV/s , y de 200 mV/s a 1000 mV/s en pasos de 100 en 100 mV/s . Antes de correr el correspondiente voltamperograma se corrió un programa de cronoamperometría con el objetivo de limpiar electroquímicamente la superficie del electrodo de trabajo, el material con el que se trabajó. Ésto se hizo con fines de minimizar fenómenos de adsorción entre cada ensayo. El programa de perturbación para los voltamperogramas de Fe(II) y Ru(III) se muestran en la figura 2.5 y 2.6, respectivamente.

2.9.5. Programa de perturbación cronoamperometría

Después de correr la VC se fija la ventana de actividad de la especie electroquímica. La primera curva que se traza en el análisis de cronoamperometría es un potencial eléctrico donde se observe en los voltamperogramas el límite donde la reacción electroquímica es controlada por difusión, es decir, en el caso de las oxidaciones después potencial mayores a aquel en el pico anódico y para las reducciones potenciales menores a aquel en el pico catódico. En este potencial la reacción electroquímica está controlada por difusión y se puede analizar

Figura 2.5: Programa de perturbación para voltamperogramas de Fe(II)

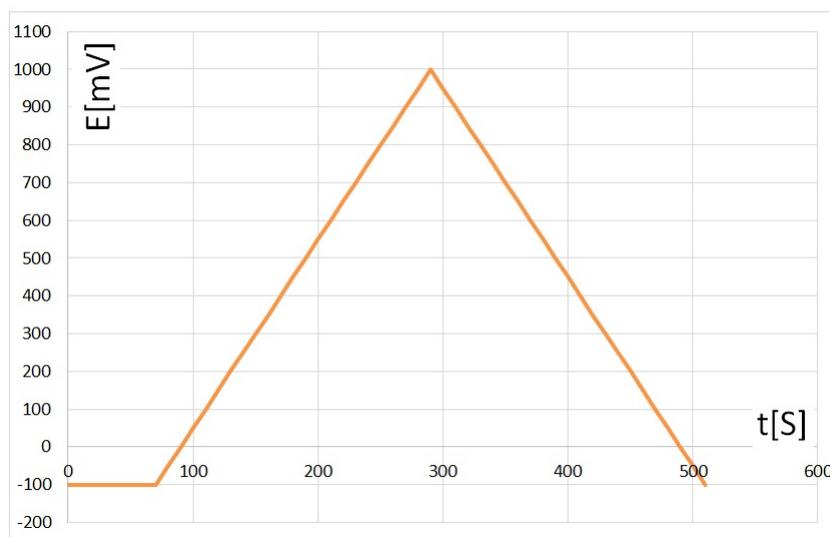
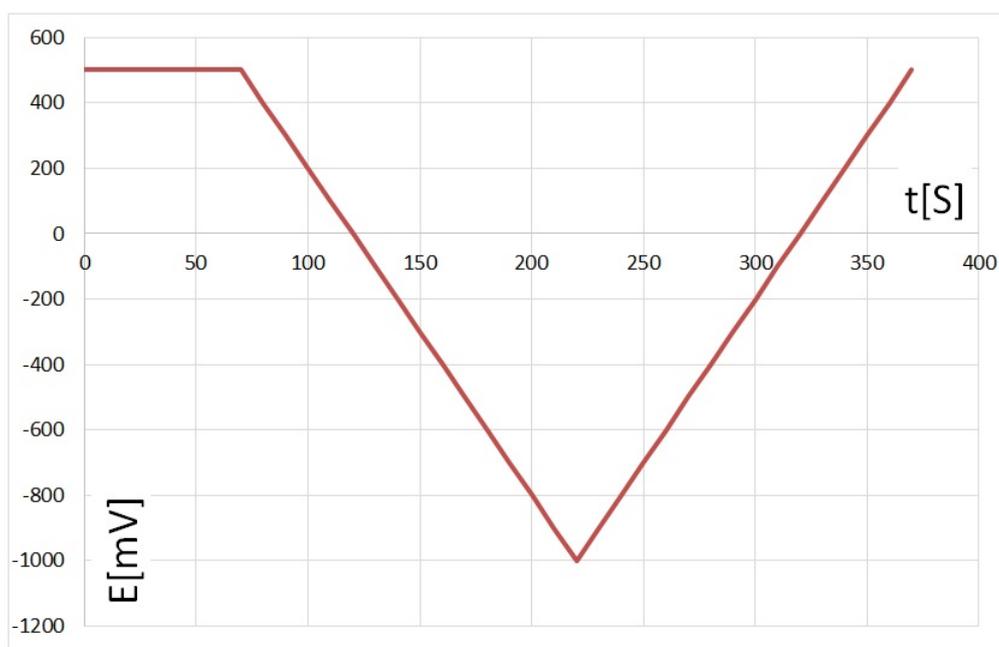
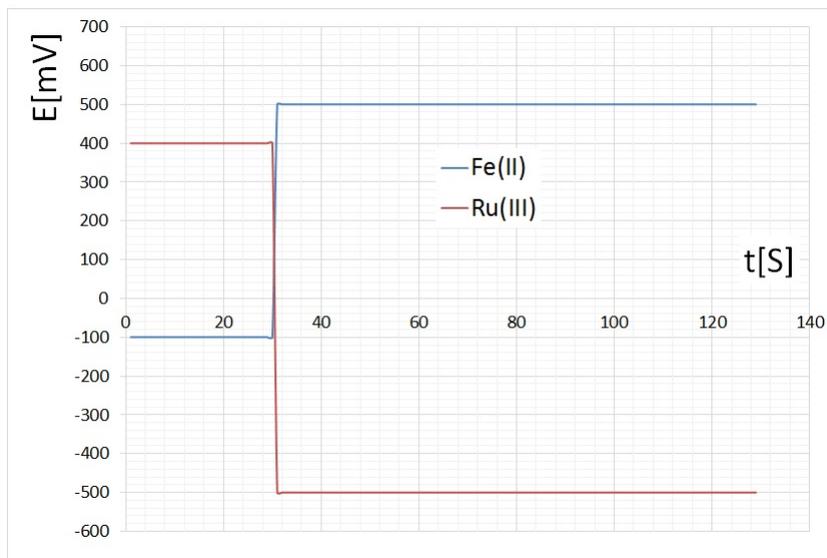


Figura 2.6: Programa de perturbación para voltamperogramas de Ru(III)



con la ecuación de Cottrell. Los programas de perturbación para la oxidación y reducción se presentan en la figura 2.7.

Figura 2.7: Programa de perturbación para generar la curva de Cottrell a través de imposición de potencial a régimen difusional puro



Posteriormente los puntos de la ventana electroactiva se corren en un programa de cronoamperometrías, figura 2.8 y 2.9, para generar el voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (VMC). Esta curva se hace agitando el electrodo de trabajo a 2400 rpm.

Figura 2.8: Programa de perturbación para generar el VMC Fe(II)

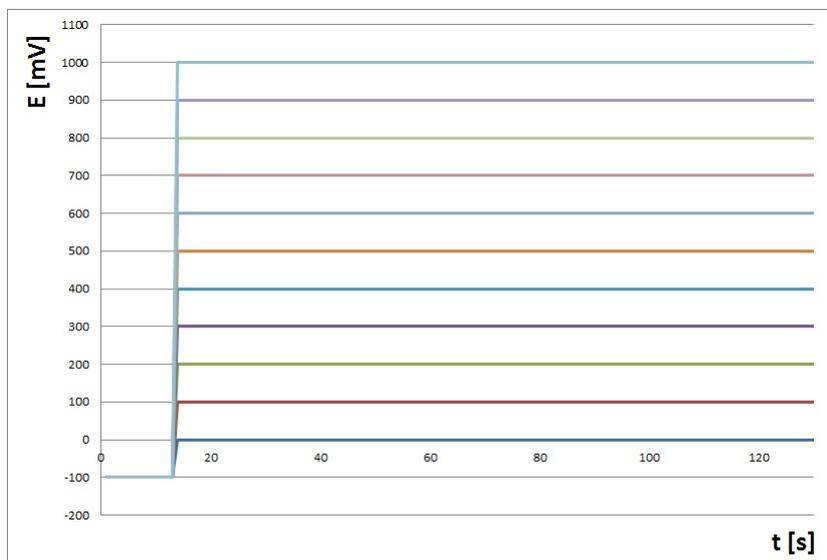
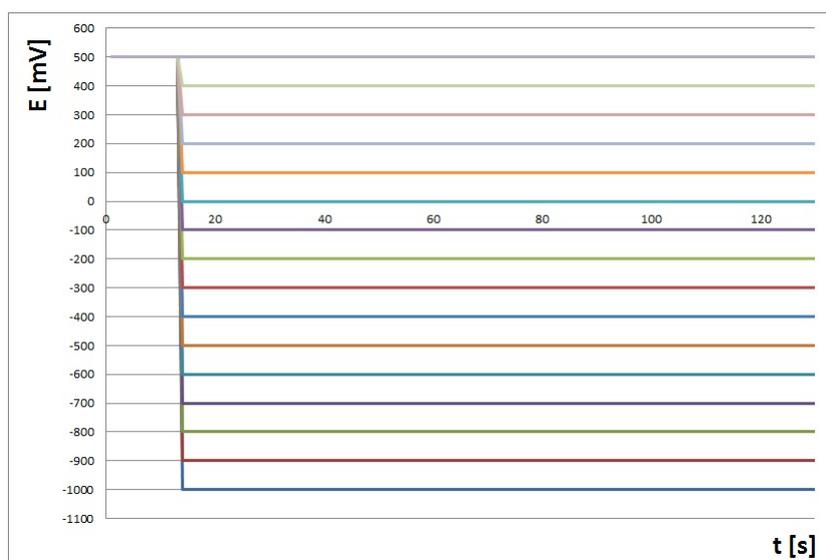


Figura 2.9: Programa de perturbación para generar el VMC Ru(III)



Además de ejecutar estos programas de perturbación se obtienen las respectivas ventanas electroactivas por voltamperometría cíclica de los materiales en los medios: KNO_3 , $KNO_3 + Fe(II)$ y $KNO_3 + Ru(III)$.

Resultados

En esta sección se discuten los resultados de caracterización de los materiales. Se emplearon varias técnicas de análisis espectroscópicos y físicos para estudiar las propiedades que brindaba cada proceso en la síntesis de los materiales grafenoides posteriormente se hicieron pruebas electroquímicas a todos los materiales.

Materiales de referencia

Los materiales de referencia a continuación descritos son cuatro:

1. Grafito sintético [**GT**], materia prima con la cual se sintetizaron los compuestos grafenoides, éste se oxidó, exfolió y redujo. Las etapas analizadas de este material son: la oxidación (óxidos de grafito) y la reducción (óxidos de grafeno reducido).
2. Carbón vulcan XC-72 [**GTV**], éste es un material con diversas propiedades que son aprovechadas en el campo de la electrónica, en particular se ha evaluado como soporte catalítico en celdas de combustible con buenos resultados, razón por la cual es tomado como referencia.
3. Nanotubos de carbón [**CNT**], material de carbón de una dimensión, el cual tiene excelentes propiedades como conductor y soporte catalítico, éste fue el segundo material de referencia por lo mencionado anteriormente, agregando que este material también se funcionaliza en diversos trabajos por el método de Hummers. Los nanotubos utilizados son de pared simple de 40-60 % en peso de ALDRICH®.
4. Grafeno de referencia [**RGG**], Graphenea® produce grafeno en distintas presentaciones con estándares de calidad altos y propiedades que se desean alcanzar en los materiales de este trabajo, utilizaremos éste como nuestro tercer material de referencia. El método de oxidación utilizado para tratar este material es Hummers y la reducción se hace con hidrazina.

La tabla 3.1 presenta los materiales que fueron caracterizados en este trabajo y la nomenclatura utilizada a lo largo del desarrollo experimental.

Se ocuparon cuatro materiales de referencia, tres de los cuales son polvos: nanotubos, carbón vulcan y el grafito sintéticos. El cuarto material es el electrodo de carbón vítreo, el cual es la referencia electroquímica y sólo se emplea hasta ese apartado.

Se realizaron varias oxidaciones por el método de Hummers & Offeman en total fueron 20 series de oxidaciones, los materiales oxidados con mejores propiedades se redujeron y se reportan en este trabajo las series: 12, 15, 16 y 18. Las reducciones se nombran con el número de serie del óxido y la primera letra del nombre del reductor.

Tabla 3.1: Nomenclatura.

Etiqueta	Material
ECV	Electrodo de carbón vítreo
GT	Grafito sintético
GTV	Carbón vulcan XC-72
CNT	Nanotubos de carbón
RGG	Grafeno de Graphenea®.
GTO12	Óxido de grafito serie 12
GTO15	Óxido de grafito serie 15
GTO16	Óxido de grafito serie 16
GTO18	Óxido de grafito serie 18
RGA12	GTO12 reducido con ácido ascórbico
RGC15	GTO15 reducido con ácido cítrico
RGC16	GTO16 reducido con etilenglicol
RGC18	GTO18 reducido con borohidruro de sodio

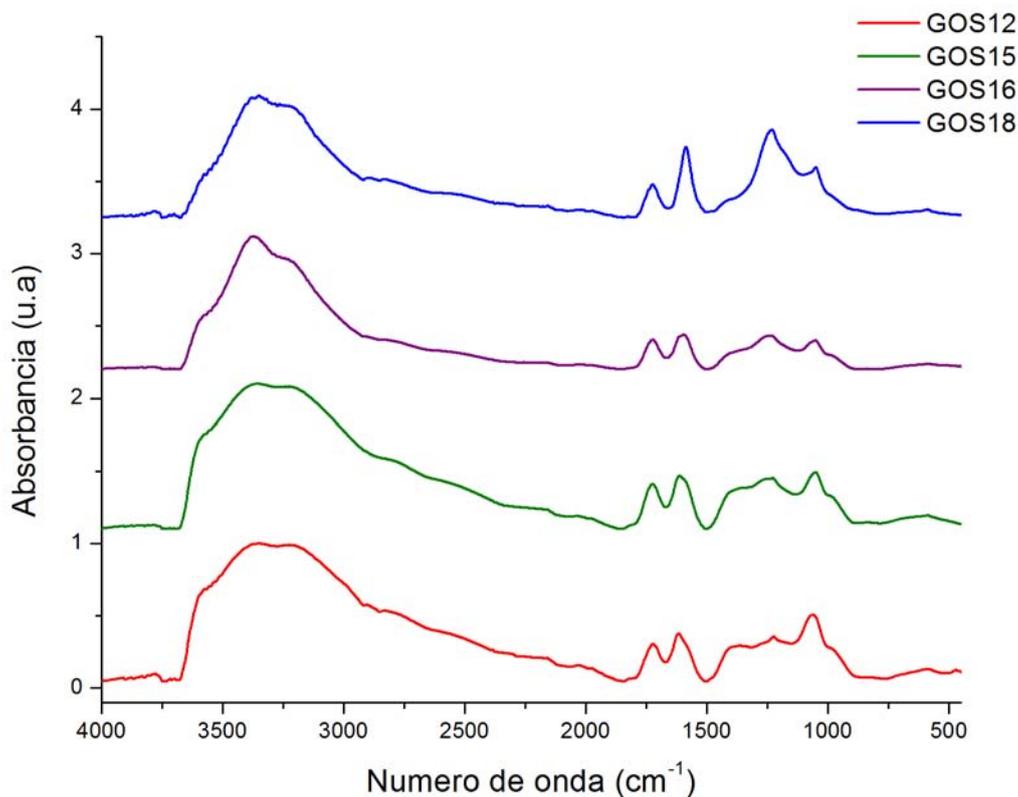
3.1. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo se utilizó para identificar si el proceso de oxidación fue exitoso y caracterizar los grupos funcionales orgánicos que se insertan dentro de las redes de grafeno para separar las láminas, grupos como: epoxi, hidroxilo, carboxilo y éter. Los materiales presentan grupos funcionales que responden con gran intensidad en el intervalo de radiación infrarroja debido a señales de vibración típicas en el intervalo $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones de grupos hidroxilo (ácido carboxilo y alcoholes) y en 1720 cm^{-1} debido a estiramiento de grupos carbonilo. Estos picos son las más importantes y destacan entre otros por que no hay traslape ocasionado por otras señales.

3.1.1. Óxidos de grafito (GTO)

Los óxidos de grafito son materiales que siguieron el proceso de oxidación y exfoliación del tratamiento referente al diagrama de flujo figura 2.3 en el desarrollo experimental, para formar GTO. Este proceso añade grupos funcionales orgánicos en la red de grafito, los cuales tienen vibraciones características en IR (figura 3.1).

Figura 3.1: Espectros IR - óxidos de grafito.



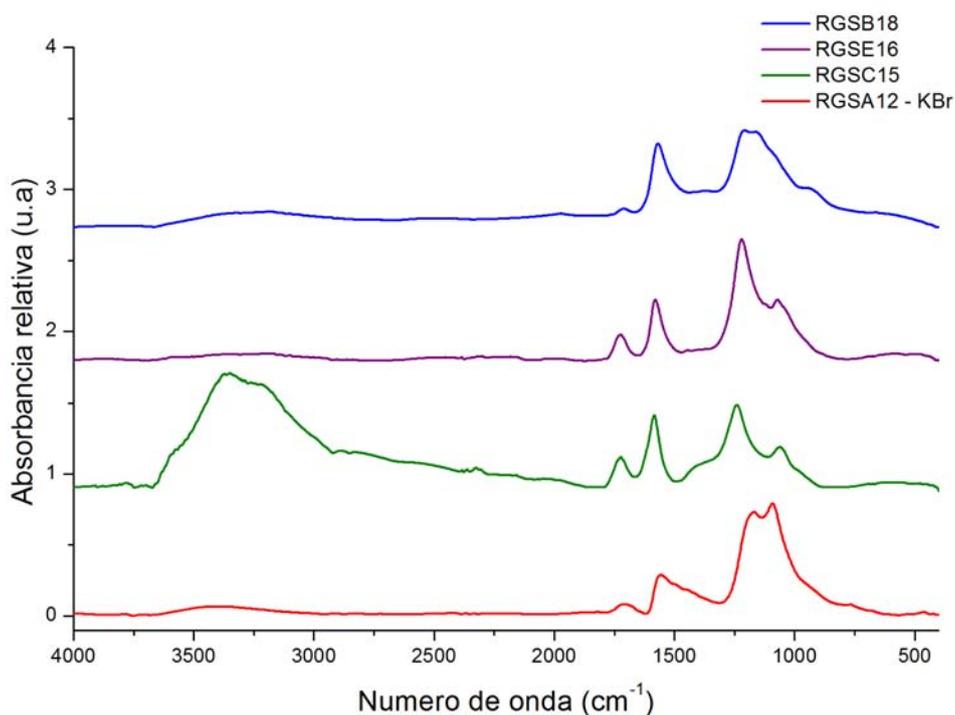
En la figura 3.1 se observan bandas de vibración características para los óxidos de grafito aproximadamente en: $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento $O - H$), 1720 cm^{-1} (estiramiento de grupos carbonilo y carboxilo $C = O$), 1620 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento $C = C$), 1400 cm^{-1} (vibraciones de flexión $O - H$ de grupos hidroxilo), $1300 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento $C - OH$), 1220 cm^{-1} (relajación del grupo epoxi $C - O - C$) y en 980 cm^{-1} (vibraciones atribuibles a los grupos, epoxi, éter y peróxido. [16,61]

Los picos más representativos para estos materiales son: el pico en intervalo $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ debido a grupos hidroxilo que en algunos de los óxidos se observan dos picos, el caso del 16 y 18, en esta zona las vibraciones correspondientes a compuestos orgánicos son: estiramientos de $C - H$ en alquenos aromáticos, aldehídos y estiramiento de $O - H$ para alcoholes y ácidos carboxílicos. Todos estos grupos están presentes en los materiales oxidados y la descomposición en este intervalo de uno a más picos debe ser consecuencia de una oxidación no selectiva, aunque sea reproducible puede ocurrir que los materiales presentes diferente proporción de grupos sobre la red.

3.1.2. Óxido de grafeno (GO_2) reducido

El proceso realizado a los óxidos de grafito, después de la oxidación, ayuda a separar las láminas de grafeno al exfoliarse con agua. Estos materiales exfoliados se reducen para formar óxidos de grafeno (GO_2) reducido. Los espectros de los cuatro óxidos reducidos por métodos y reductores diferentes se muestran en la figura 3.2, para esta serie el espectro infrarrojo del RGA12 (reducción con ácido ascórbico) se obtiene por pastilla de KBr.

En estos materiales se desea que las señales características en infrarrojo para grupos con oxígeno desaparezcan, por ejemplo: hidroxilo ($O - H$), carbonilo ($C = O$) y epoxi ($C - O - C$). Como se discutió previamente en los antecedentes para las aplicaciones en celdas de metanol directo se requiere que el material (soporte) sea conductor y no presente resistencia a la transferencia de electrones, los grupos funcionales con oxígeno generan resistencia al paso de electrones sobre la red sp^2 de las láminas de grafeno por que estos grupos generan cambios en la hibridación de sp^2 a sp^3 y la conducción en los enlaces tipo π se ve afectada por estos defectos. Es importante que el reductor elimine estos grupos y que no ocasione defectos significativos, el análisis por infrarrojo nos ayuda a analizar si los reductores son eficientes en eliminar los grupos funcionales con oxígeno.

Figura 3.2: Espectros IR - Óxidos de grafeno GO₂ reducido.

De la figura 3.2 se concluye que los reductores más eficientes son el ácido ascórbico y el borohidruro de sodio, ambos reducen los grupos funcionales hidroxilo $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ y carbonilo 1720 cm^{-1} . La reducción con etilenglicol no elimina los grupos carbonilo pero si hidroxilo y el material reducido con ácido cítrico presenta las señales correspondientes a todos los grupos oxidados: hidroxilo y carbonilo.

Los picos de los grupos epoxi no se distinguen porque se traslapan con los picos de las vibraciones correspondientes a los alquenos y grupos aromáticos en la red de grafito. ^[47]

En esta sección se logró concluir, para los materiales oxidados, que los grupos funcionales orgánicos se insertan en el grafito pues están presentes las bandas características de éstos en el espectro de los materiales oxidados. Además, se observa para los materiales reducidos la eficiencia en la eliminación de los grupos funcionales con oxígeno, caso específico de los grupos hidroxilo y carbonilo en el centro de la red de grafeno, en los espectros infrarrojo. Los reductores etilenglicol, ácido ascórbico y borohidruro de sodio son más eficientes que el ácido cítrico para remover hidroxilos, estas bandas disminuyen significativamente su intensidad en el espectro, además, el ácido ascórbico y el borohidruro eliminan grupos carbonilo.

3.2. Difracción de rayos X en polvos

Como se mencionó anteriormente en el desarrollo experimental los valores 2θ están basados en la radiación de la fuente de cobre, con longitud de onda K_α de 1.54052 Å, utilizado en todos los análisis.

Los difractogramas mostrados a continuación fueron tratados con Origin 8®. con una línea base polinomial de sexto grado, esto permite que se ajuste al mejor valor posible el máximo y el ancho de picos, ambos datos son ocupados para calcular parámetros de celda con los cuales analizamos y comparamos los distintos materiales.

3.2.1. Materiales de referencia

3.2.1.1. Grafito sintético (GT)

Figura 3.3: Difractograma de rayos X - GT.

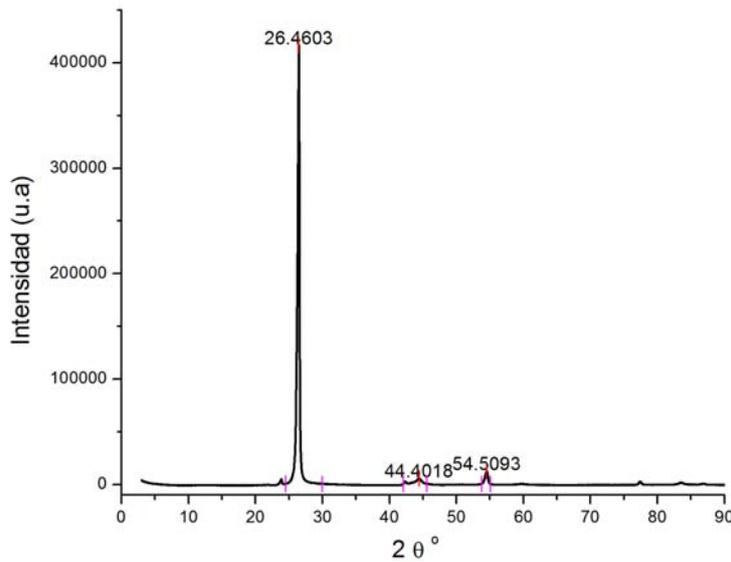


Tabla 3.2: Patrones calculados de grafito sintético.

Pico	hkl	espaciamento d [Å]	2θ	$t_{(h,k,l)}$ [nm]	N Scherrer
1	002	3.3656	26.4603	6.5799	19.5506
2	100	2.1232	42.5415	-	-
3	101	2.0385	44.4018	-	-
4	004	1.6819	54.5093	13.9449	-

El difractograma de la figura 3.3 muestra varias reflexiones características del grafito, las más representativas se registran en la tabla 3.2. Todos los picos en el difractograma tienen

un ancho definido lo cual representa desorden y redes sp^2 no cristalinas.^[52] El ancho de la reflexión en los difractogramas permite calcular el ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés), dato con el cual se analiza el tamaño de cristalita, característica que para los cristales infinitos (perfectos) la diferencia es tan pequeña que este valor tiende a cero y la ecuación de Scherrer tendería a infinito, lo que experimentalmente daría valores de tamaño de cristalita (t_{hkl}) muy grandes.

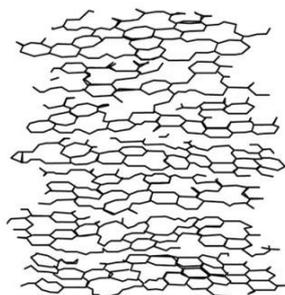
El valor de la reflexión (**002**) en $26,4603^\circ$ se contrasta con el valor de la literatura reportado en $26,5430^\circ$ ^[52], variando en las décimas. Esta reflexión se desplazará de distintas maneras durante el proceso de síntesis siendo el único parámetro de la red de grafito que se ve afectado por la oxidación de Hummers y las reducciones.

La ecuación de Scherrer usa el parámetro (t_{hkl}) para calcular (N). Con la información de (t_{hkl}) y (d_{hkl}), cristalinidad de la red y el espaciamiento entre láminas de grafeno respectivamente, se calcula cualitativamente el número aproximado de láminas, (N), con las que están formados los materiales que se oxidan, exfolian y reducen. El espaciamiento entre láminas para el grafito es 3.3656 \AA , se espera que este aumente al oxidarlo. El número de láminas promedio es de 20, se busca disminuir este valor.

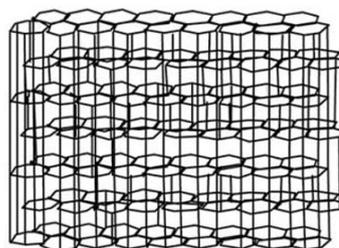
Es generalmente aceptado que el desarrollo de estructuras turboestráticas de carbón se logra a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas estructuras han sido perfectamente caracterizadas, evidenciando que estructuras de grafito con láminas de grafeno desordenadas y con defectos en la red muestran reflexiones en los difractogramas que generan valores de tamaño de cristalita mucho menores a su precursor de grafito, lo cual representa un ensanchamiento de la reflexión en el difractograma de la estructura desordenada. En la oxidación de Hummers se funcionaliza y abren las láminas de grafito agresivamente, ocasionando ruptura en algunas láminas y tamaños de cristalita diferentes (distribuidos). En la figura 3.4 se muestra el esquema de una estructura de grafito desordenada y con imperfecciones (estructura turboestrática).

Figura 3.4: Estructuras de grafito. ^[66]

Estructura turboestrática



Estructura de grafito



3.2.1.2. Carbón vulcan XC-72

Figura 3.5: Difractograma de rayos X - vulcan XC-72.

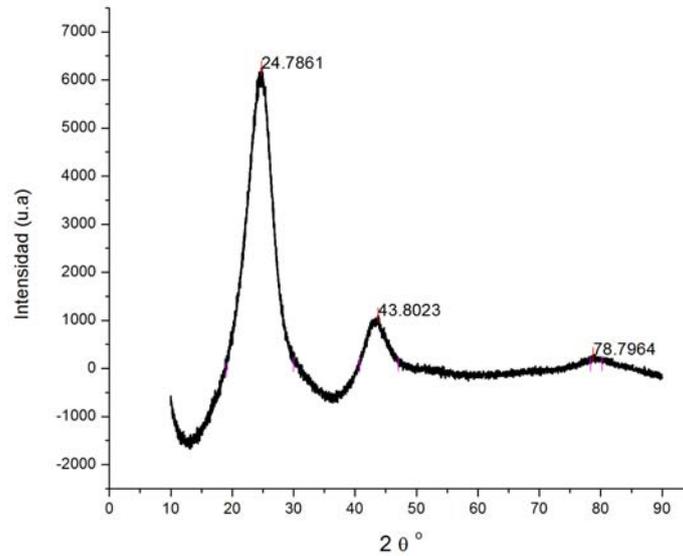


Tabla 3.3: Patrones calculados de carbón vulcan.

Pico	hkl	espaciamiento d [Å]	2θ	$t_{(h,k,l)}$ [nm]	N Scherrer
1	002	3.5890	24.7861	1.4876	4.1451
2	100	2.0650	43.8023	2.7251	-
3	110	1.2136	78.7964	10.8113	-

El carbón vulcan es un material mesoporoso, con diámetro de poro entre 2 y 50 nm . Esta propiedad hace que el material esté formado por partículas de diferentes tamaños y con láminas de grafito con muchos defectos, evidente en el difractograma del material pues la reflexión tiene un ancho definido, lo que ocasiona un tamaño de cristalita mucho menor al grafito sintético. Además el número de láminas es mucho menor, hecho que evidencia la ruptura de las estructuras sp^2 en la red de grafito. El espaciamento en el carbono vulcan es el reportado para la láminas de grafeno en la red de grafito. Se espera que los difractogramas, para la especies reducidas de la series de los óxidos de grafito, tengan similaridad al difractograma del carbono vulcan porque estas estructuras se esperan desordenadas y con defectos sobre la red.

3.2.1.3. Nanotubos de carbón (CNT)

Figura 3.6: Difractograma de rayos X - CNT.

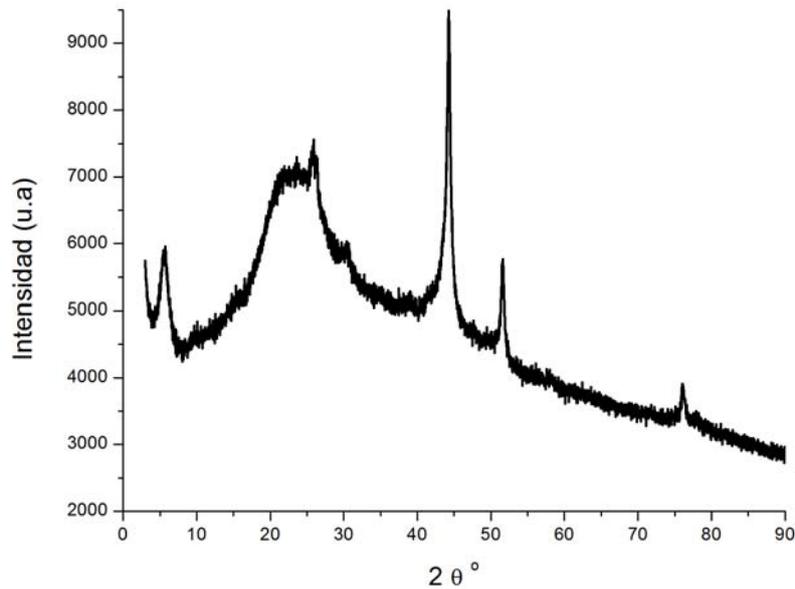


Tabla 3.4: Patrones del difractograma de rayos X para los nanotubos de carbón.

Pico	<i>hkl</i>	2θ
1	002	25.9436
2	100	44.2984
3	004	51.6776
4	110	76.1920

Los nanotubos son un alótropo de carbón difícil de obtener de manera uniforme, en grupos perfectamente alineados, consecuencia de la variación de radios de los nanotubos que no se puede controlar con los métodos síntesis conocidos en la actualidad, y el difractograma confirma esto. Las reflexiones características de las estructuras de carbono están presentes en el difractograma pero hay una gran dispersión alrededor de éstas. El difractograma en la figura 3.6 concuerda con la literatura pero la intensidad de las reflexiones de este material difieren (**100**) y (**004**). [67]

Los parámetros de red no pueden ser calculados con las ecuaciones de Bragg y Scherrer, éstas ocupan detalles que el difractograma de la figura 3.6 no presenta, debido a la dispersión y superposición de las reflexiones características de los nanotubos.

3.2.1.4. Graphenea (RGG)

Figura 3.7: Difractograma de rayos X - RGG.

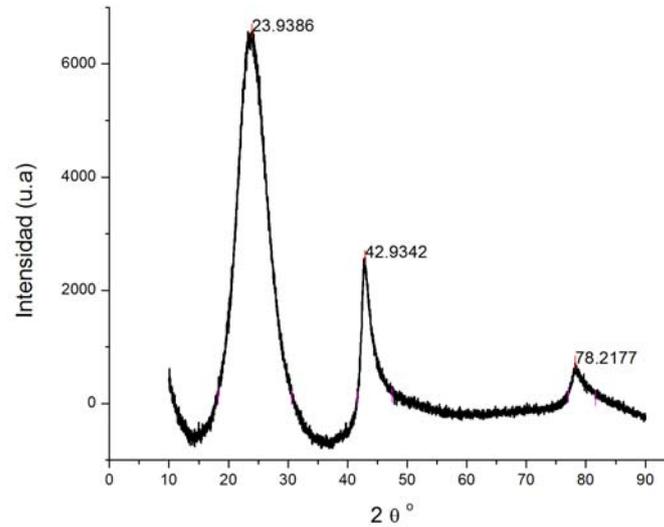


Tabla 3.5: Patrones calculados de los difractogramas de Graphenea.

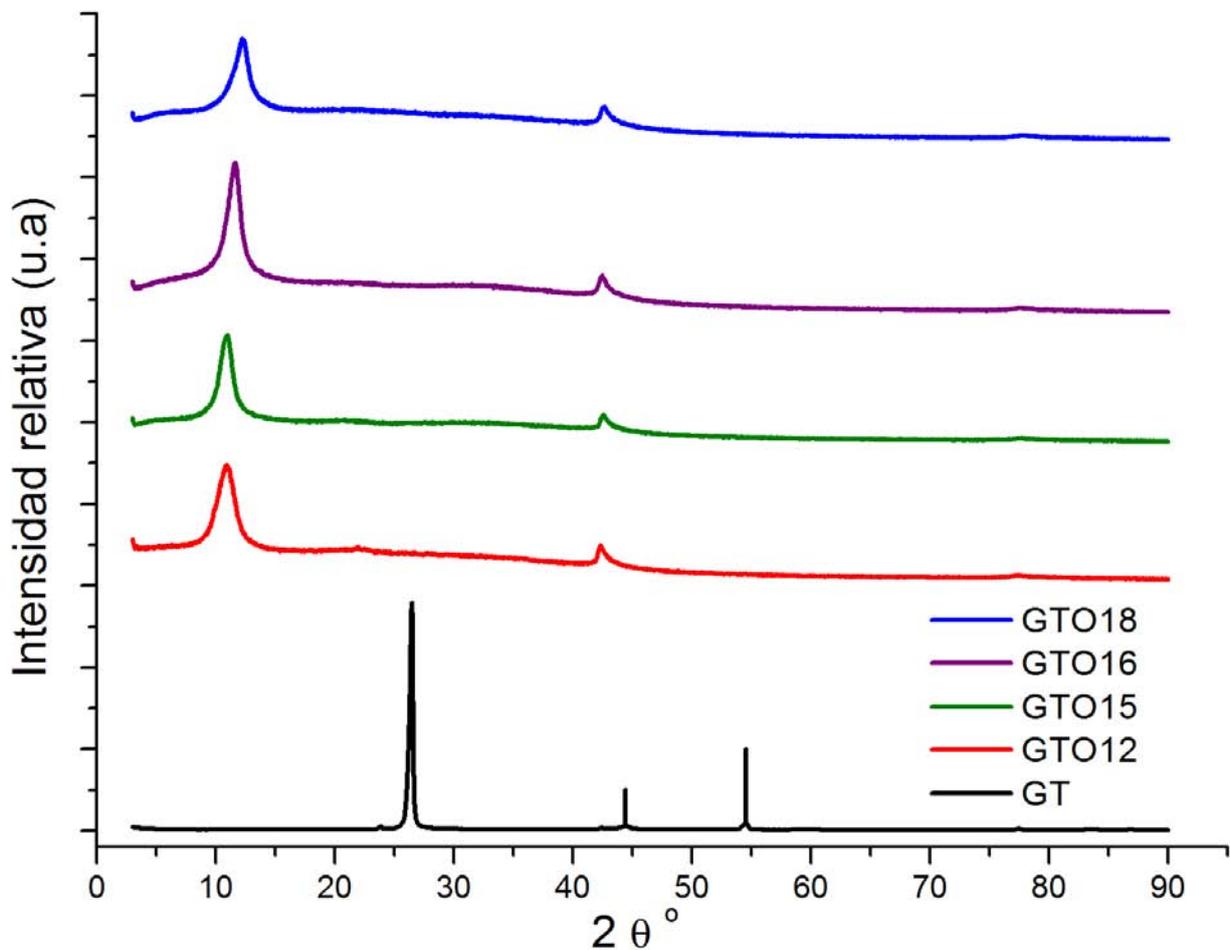
Pico	hkl	espaciamento d [Å]	2θ	$t_{(h,k,l)}$ [nm]	N Scherrer
1	002	3.7141	23.9386	1.3183	3.5495
2	100	2.1047	42.9342	2.9497	-
3	110	1.2211	78.2177	4.5026	-

La reflexión (**200**) se encuentra en valores cercanos a la correspondiente de grafito en la figura 3.3, ésto demuestra que las láminas tiene una estructura similar al grafito pero los planos están distribuidos de manera menos uniforme. El reapilamiento, espaciamento de 3.7141 Å, indica que los grupos funcionales de oxígeno que se usaron para expandir y exfoliar la red fueron eliminados en gran cantidad. El valor de (2θ) se desplaza a valores cercanos al grafito. El tamaño de cristalita de 1.3183 nm indica que la estructura de este material es desordenada (diferentes tamaños de red) y con posibles defectos en la red. Estos defectos han sido estudiados en la literatura y se concluye que los materiales producidos por este método los presentan cuando pasan de estructuras de grafito sp^2 a sp^3 , además de presentar diferentes grupos funcionales incrustados a lo largo de las láminas y que la reducción no elimina por completo. Aún así este método para obtener un material parecido al grafeno presenta menos defectos y es viable a nivel industrial. [8,9,12,47]

3.2.2. Óxidos de grafito (GTO)

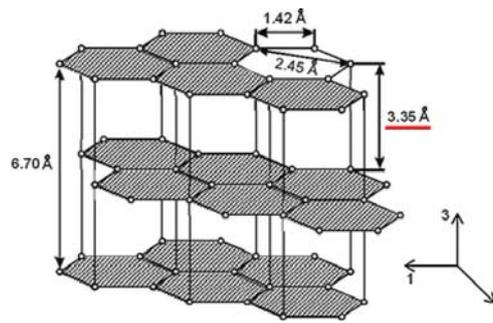
Los óxidos de grafito son materiales que siguieron el proceso de oxidación y exfoliación del tratamiento referente al diagrama de flujo figura 2.3 en el desarrollo experimental, para formar GTO. En éstos el pico (hkl) correspondiente a la reflexión (002) sufre un desplazamiento de 24° a 10° , aproximadamente, indicando que las capas del grafito se han espaciado debido al proceso de oxidación, en el cual se introducen grupos funcionales dentro del plano basal del grafito y esto ayuda a que se separen las láminas de grafito. [47]

Figura 3.8: Difractogramas de rayos X - óxidos de grafito.



Para los cuatro difractogramas en la figura 6.22 es evidente el desplazamiento de $2\theta = 26,4603^\circ$ a $2\theta = 10^\circ$ aproximadamente. La oxidación y exfoliación es exitosa porque se abre la red del grafito de 3.36 \AA a 8 \AA , consecuencia de la inserción de grupos funcionales que se caracterizaron en infrarrojo: hidroxilo, carbonilo y posibles grupos epoxi.

Figura 3.9: Red de grafito.



En la figura 3.9 se muestran los parámetros de la red de grafito. La distancia entre láminas con simetría **(002)** es: $d_{[002]} = 3,35 \text{ \AA}$, ésta aumenta en los difractogramas al ser oxidado el material, por eso se desplaza el ángulo 2θ hacia la izquierda tomando como referencia el valor del grafito, $26,46^\circ$, materia prima de las oxidaciones.

La tabla 3.6 muestra los valores calculados con base en los difractogramas de la serie de oxidación del grafito.

Tabla 3.6: Patrones calculados para los óxidos de grafito.

Material	Pico	hkl	espaciamento d [\AA]	2θ	$t_{(h,k,l)}$ [nm]	N Scherrer
GTO12	1	002	8.1284	10.8752	3.0044	3.6961
	2	100	2.1351	42.2934	7.7025	-
	3	110	1.2328	77.3289	6.4764	-
GTO15	1	002	8.0672	10.9579	2.7094	3.3585
	2	100	2.1232	42.5415	3.2602	-
	3	110	1.2290	77.6183	21.9187	-
GTO16	1	002	7.6095	11.6193	3.1279	4.1105
	2	100	2.1282	42.4381	11.9501	-
	3	110	1.2276	77.7216	8.6591	-
GTO18	1	002	7.2496	12.1981	2.5767	3.5542
	2	100	2.1182	42.6468	6.8760	-
	3	110	1.2271	77.7629	7.6541	-

Se puede observar en la tabla 3.6 que las síntesis realizadas por el método de Hummers varían dentro de un intervalo pequeño en ciertas propiedades, como es: el desplazamiento del ángulo 2θ , el espaciamento entre láminas y el tamaño de cristalita. Se puede agregar para confirmar la reproducibilidad del método de oxidación que la desviación estándar de la intensidad de la reflexión característica **(002)** en los cuatro materiales fue: 0.6206.

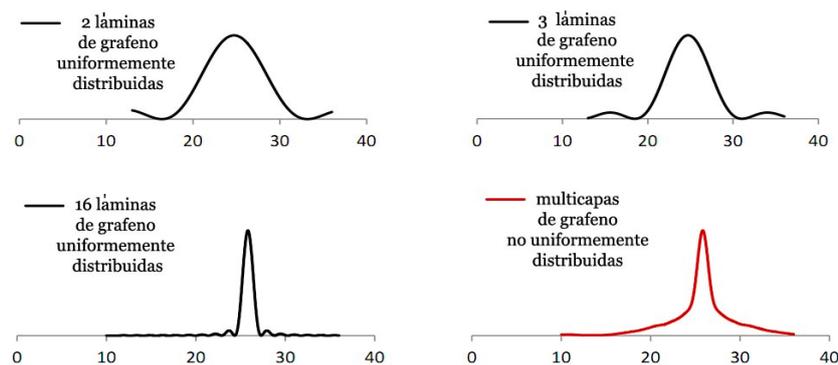
Los parámetros se desplazan a valores donde la transformación se hace evidente para estas cuatro series que la oxidación y exfoliación se logró de manera exitosa. Las oxidaciones son

poco selectivas, los agentes oxidantes entran en las láminas de grafeno oxidando impurezas y generando grupos funcionales con oxígeno, cambiando la hibridación de las estructuras de carbono de sp^2 a sp^3 y abriendo la red del grafito pero en promedio se puede hablar de que los materiales tienen la misma composición. El control de los pasos de la reacción y de temperatura ayudan a que esta reacción se lleve a cabo de manera controlada.

Además, en la tabla 3.6 los valores del espaciamiento $d_{(002)}$ varían entre 8 y 7 Å, lo que demuestra que todos los materiales fueron oxidados y exfoliados exitosamente. Este parámetro evidencia que las láminas de grafeno en el grafito se abren poco más del doble por presencia de grupos funcionales insertados en la red. Tomando como referencia la figura 3.9 se observa que el espaciamiento entre las láminas de grafeno es de 3,3 Å cuando se oxida el material se insertan sobre la red grupos funcionales orgánicos los cuales son una primera etapa para remover láminas de grafeno de la estructura de grafito, posteriormente, los grupos con átomos de oxígeno ayudan a la exfoliación en agua al extraer láminas de grafeno aprovechando que las interacciones por puentes de hidrógeno son más fuertes en comparación a las fuerzas de interacción débiles entre las láminas, las cuales empezaron a fragmentarse por la presencia de grupos orgánicos. La diferencia entre el espaciamiento de la serie 12 y 15 con la 16 y 18, es probablemente por la proporción de hidroxilos, la cual para la serie 16 y 18, es menor por lo tanto podría proponerse que los hidroxilos generan mayor espacio.

Los tamaños de cristalita indican que cada uno de los óxidos de grafito está conformado por estructuras de tamaños y apilamientos diferentes, estructuras turboestráticas y no cristalinas; material amorfo. Finalmente, el parámetro (N) varía una unidad, mostrando que las láminas de grafeno están apiladas en promedio en grupos de cuatro.

Figura 3.10: XRD teóricos. [55]



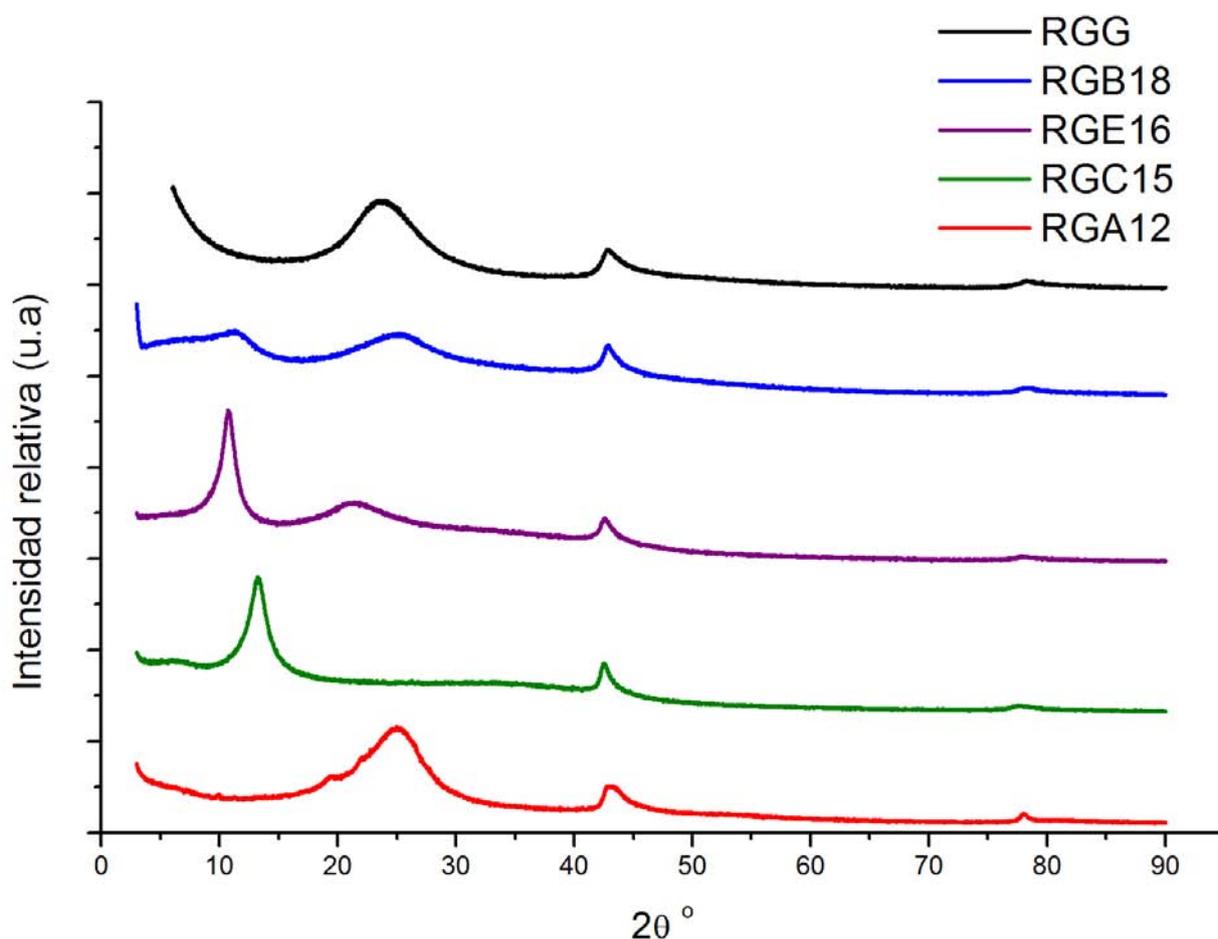
La figura 3.10 muestra el resultado de una simulación teórica, difractogramas teóricos para diferentes tipos de estructuras grafenoides de multicapas. Las simulaciones ayudaron a comprender los resultados experimentales de los materiales que se sintetizaron en este trabajo. Si comparamos lo obtenido experimentalmente con la simulación, en este trabajo se obtuvieron estructuras de grafeno multicapas (4 láminas en promedio) no uniformemente distribuidas.

3.2.3. Óxidos de grafeno (GO_2) reducido

Los óxidos de grafito después del proceso de secado son sonicados para dispersar el polvo produciendo óxido de grafeno de tipo II (GO_2). En esta sección se discutirán sendos materiales reducidos.

En la figura 3.11 se muestran los difractogramas correspondientes a todas las reducciones y el material de referencia de Graphenea®.

Figura 3.11: Difractogramas de rayos X - óxidos de grafeno reducido.



En la figura 3.11, se puede observar que los materiales varían mucho de acuerdo al reductor que fue utilizado, algunos presentan dos reflexiones en $2\theta \approx 10^\circ$ y $2\theta \approx 20^\circ$, ésto indica que los materiales no se lograron reducir eficientemente, hecho que correlaciona directamente con la evidencia obtenida en IR. Las dos reflexiones corresponden al plano (002), material reducido y no reducido. Como ejemplo de la efectividad de la reducción, que se discutió en el apartado de IR donde el ácido cítrico no eliminó grupos funcionales y se observan los picos de los grupos hidroxilo y carbonilo, el RGC15 presenta la misma reflexión que la materia prima oxidada indicando la poca eficiencia del ácido cítrico como reductor. Por lo

tanto, el desplazamiento de la reflexión del plano (002) ayuda como parámetro para saber si la oxidación se efectuó.

Los materiales para los cuales la reducción fue parcial o incompleta presentan dos reflexiones (002) para analizarlos llamaremos a la señal en $2\theta \approx 10^\circ$ (002)'. Los parámetros obtenidos por difracción para esta serie se reportan en la tabla 3.7. Los materiales utilizados como materia prima son referidos con el número de la serie y los reductores como se indica en la tabla 3.1. Después de la reducción estos materiales se lavaron y secaron para realizar los estudios de rayos X correspondientes.

Tabla 3.7: Patrones calculados del óxido de grafito reducidos.

Material	Pico	hkl	espaciamiento d [Å]	2θ	$t_{(h,k,l)}$ [nm]	N Scherrer
RGA12	1	002	3.5627	24.9721	1.2245	3.4366
	2	100	2.1095	42.8309	4.3917	-
	3	110	1.2241	77.9903	10.4106	-
RGC15	1	002	6.6856	13.2316	2.5042	3.7456
	2	100	2.1222	42.5621	5.4628	-
	3	110	1.2298	77.5562	5.8341	-
RGE16	0	002'	8.2534	10.7099	2.8073	3.4014
	1	002	4.0754	21.7889	2.0437	5.0147
	2	100	2.1212	42.5828	6.0215	-
	3	110	1.2254	77.8870	4.7974	-
RGB18	0	002'	7.8316	11.2886	1.8747	2.3937
	1	002	3.5112	25.3441	1.0245	2.9177
	2	100	2.1076	42.8722	2.4649	-
	3	110	1.2221	78.1350	8.5370	-

El material reducido con ácido ascórbico (RGA12) presenta una única reflexión, esto y los estudios previos de infrarrojo confirman su efectividad como reductor. Comparando el RGA12 con los otros materiales reducidos el ancho de esta reflexión es mayor, mayor distribución de láminas. El espaciamento entre láminas es de 3,5627 Å sufre un reapilamiento en comparación al material oxidado (GTO12), eliminación de los grupos funcionales orgánicos. El reapilamiento no cambia el número de láminas (N), éste permanece con el mismo valor en comparación al material oxidado. El tamaño de cristalita disminuye, lo cual indica que el material es menos cristalino: amorfo.

La reducción con ácido cítrico (RGC15) no presenta algún cambio significativo en los parámetros de la red. Estos se desplazan muy poco, la red se comprime un poco más de una unidad y la cristalinidad no varía mucho en comparación con el material oxidado, no hay reducción efectiva.

El material reducido con etilenglicol (RGE16) presenta dos reflexiones, $(200)'$ y (200) . La primera de ellas de mayor intensidad. Las dos reflexiones distinguen a dos estructuras completamente diferentes. La reflexión $(200)'$ evidencia aquel grupo de láminas que no presentan un gran cambio en su estructura y que posiblemente no fueron modificadas por el reductor, mientras que la segunda varía mucho de la materia prima. El tamaño de cristalita en ambas disminuye, éste es menos cristalino que el material oxidado. Para la reflexión (200) el número de láminas apiladas aumenta y se puede observar, por el ancho de la reflexión, que tiene una mayor distribución de láminas comparándolo con el pico $(200)'$.

La reducción con borohidruro de sodio (RGB18) lleva a la formación de dos reflexiones, $(200)'$ y (200) , como en el caso del material reducido con etilenglicol pero hay diferencia en la intensidad de éstos. La reflexión correspondiente al material reducido en $2\theta = 25,3441^\circ$ es más intensa en comparación con la otra reflexión $(200)'$ donde no hay cambio en el material. Comparándolo con la materia prima el espaciamiento de las láminas y el tamaño de cristalita disminuyen. Además disminuye el número de láminas promedio apiladas. La distribución de las láminas grafenoides es similar al presente en el etilenglicol.

Los difractogramas realizados en este apartado muestran los valores reportados en la literatura. El espaciamiento es un parámetro que se utiliza para concluir si la oxidación y la reducción se realizó exitosamente, se propone en el modelo estructural de estos materiales que el desplazamiento en el plano (200) indica que en el material se insertaron grupos funcionales rompiendo las interacciones por fuerzas de Van der Waals entre las láminas de grafeno, esto abre las láminas; y lo inverso ocurre en los materiales reducidos se comprime la red al desaparecer los grupos con oxígeno que ayudan a intercalar las láminas de grafeno.

Los materiales presentan una distribución no uniforme al llevarse a cabo el tratamiento químico, esto indica que los procesos de oxidación no son selectivos sin embargo los reductores tienen efectos particulares sobre la estructura al eliminar grupos orgánicos específicos. El material en el que se desplaza una única reflexión de plano (200) es aquel reducido con ácido ascórbico, una señal de reflexión indica que todo el material se redujo de la misma manera y lo obtenido con los espectros de IR indica que estas láminas perdieron grupos carbonilo e hidroxilo, con los otros reductores no ocurre de igual manera, por lo tanto el ácido ascórbico es el que mejor elimina estos grupos funcionales. El borohidruro cumple con este objetivo de eliminar la mayoría de los grupos funcionales. hidroxilo y carbonilo, pero en el difractograma se observa que probablemente algunas láminas no han sido reducidas completamente por la existencia de la reflexión $(200)'$ específica del óxido.

El tamaño de cristalita muestra que los materiales son amorfos y poco cristalinos, con posibles estructuras turboestráticas. El número cualitativo de láminas (N) indica que ningún material presenta en promedio una lámina de grafeno, éstas están apiladas en grupos, lo cual es congruente con los reportes en la literatura para este tipo de síntesis.

3.3. Espectroscopia Raman

Los espectros mostrados a continuación fueron tratados con Origin 8® mediante una ajuste a la línea base polinomial de octavo grado, el valor de los máximos es utilizado para para calcular parámetros del material con los cuales analizamos y comparamos los distintos materiales

En la sección de antecedentes se explica la relación que existe entre L_a y el cociente I_D/I_G , se requiere calcular L_a por RX para estar seguros de que se puede utilizar la ecuación de Cançado pero los difractogramas obtenidos no permiten calcular este parámetro. Los planos (100) y (101) no se alcanzan a distinguir pero podemos calcular L_a como un parámetro cualitativo para describir el desorden en la red y posibles fracturas en las láminas de grafeno. El cociente I_D/I_G es mayor a uno para aquellas estructuras desordenadas y con defectos.

3.3.1. Materiales de referencia

3.3.1.1. GT

Figura 3.12: Espectro Raman grafito (GT).

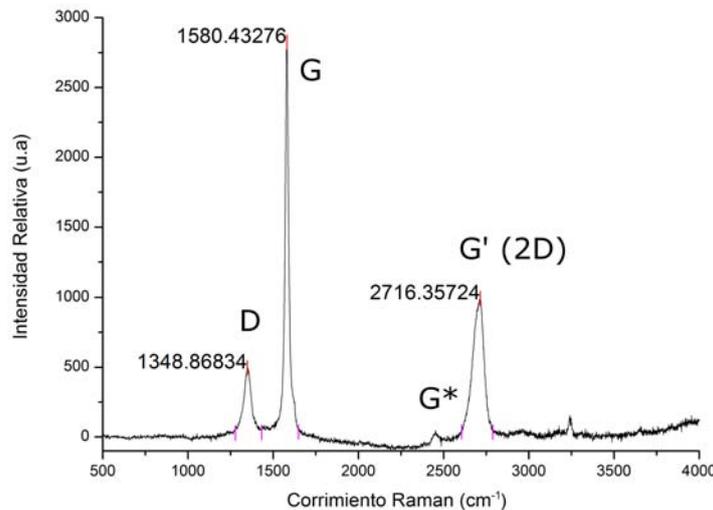


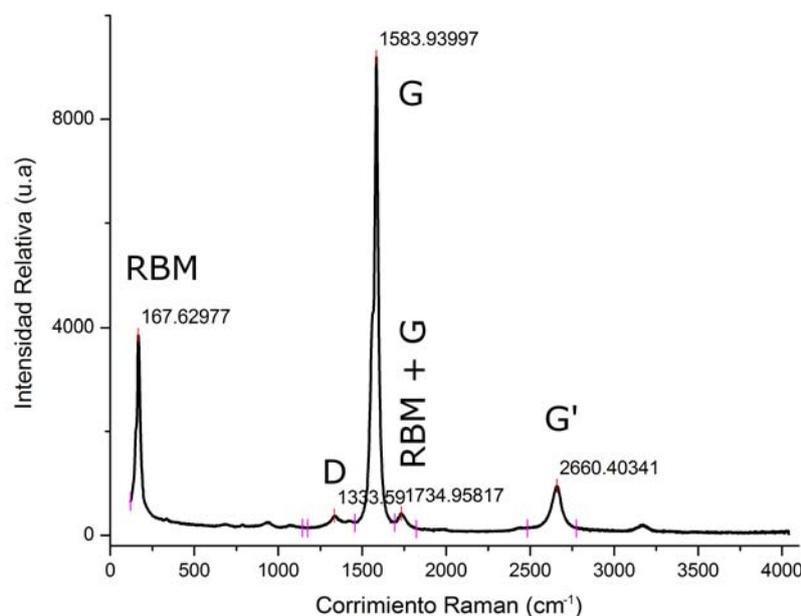
Tabla 3.8: Patrones calculados para el grafito por espectroscopía Raman.

Posicion del pico		Intensidad del pico		I_D/I_G	L_a [nm]
D	G	D	G		
1348.86	1580.43	495.42	2825.38	0.1753	109.64

El grafito, materia prima para los tratamientos, presenta picos de alta intensidad en: 1580 cm^{-1} , pico G que caracteriza materiales que forman redes de grafito con hibridación sp^2 , 1348 cm^{-1} pico D que caracteriza materiales con estructuras desordenadas y 2716 cm^{-1} pico G' que caracteriza materiales altamente simétricos. Todos los picos concuerdan con los valores de la literatura. Además L_a para este material es 109.64 lo cual corroborará la alta simetría de las redes de carbón. Aunque el grafito presenta el pico D, la intensidad de éste es mucho menor en comparación a los otros dos picos que indican orden en las redes de grafito del material, seguramente tiene algunos defectos y láminas fracturadas, pero éstas están presentes en menor cantidad.

3.3.1.2. CNT

Figura 3.13: Espectro Raman nanotubos - CNT.



Los parámetros de la celda no son calculados para los nanotubos de carbón pues no brindan información relevante para comparar con los materiales objetivo de este trabajo (óxido y reducciones). La señal en la región del espectro Raman en el intervalo de $140 - 250\text{ cm}^{-1}$ está asociado al modo de relajación radial de los átomos de carbón en los nanotubos, siendo esta la huella digital de este material. La señal en 1583 cm^{-1} se atribuye a la vibración E_{2g} correspondiente a materiales de grafito. Las señales del espectro en la figura 3.13 corroboran que el material con el que se trabajó son nanotubos de carbón de alta simetría.

3.3.1.3. RGG

Figura 3.14: Espectro Raman Graphenea - RGG.

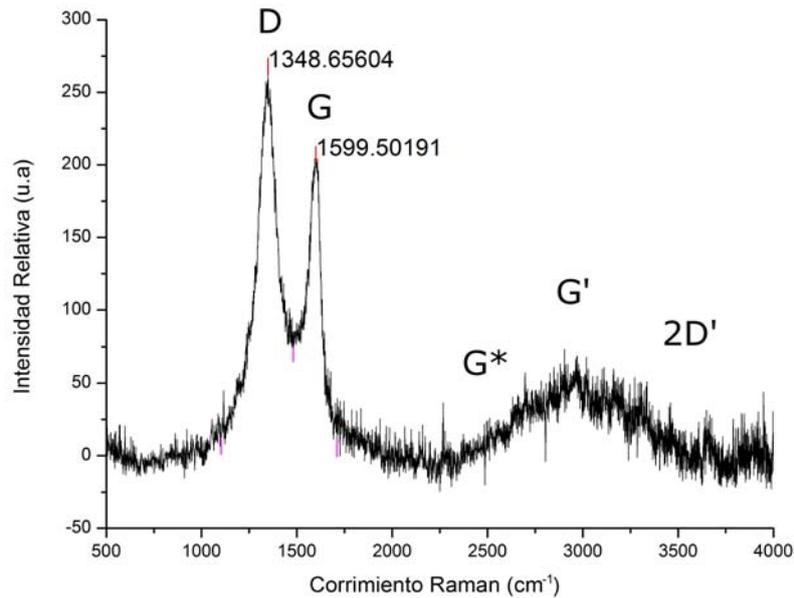


Tabla 3.9: Patrones calculados para el óxido de grafito reducido de Graphenea®.

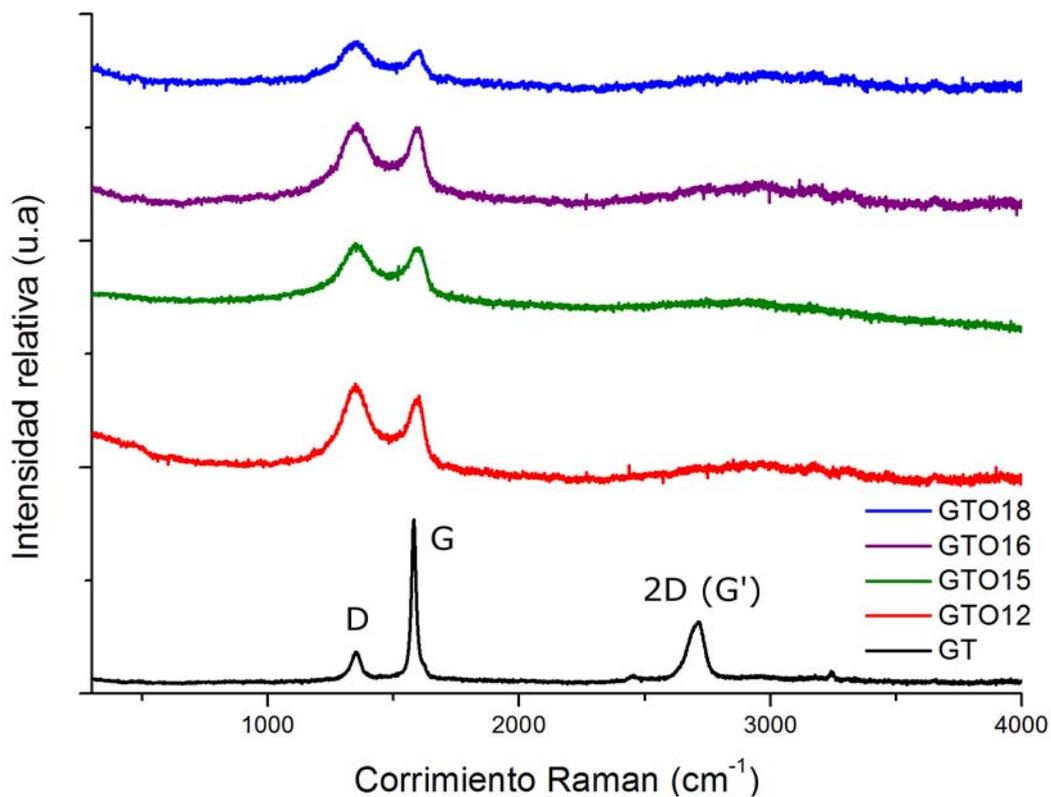
Posicion del pico		Intensidad del Pico		I_D/I_G	L_a [nm]
D	G	D	G		
1348.66	1599.50	267.79	206.99	1.2937	14.86

Los picos presentes en el material de Graphenea® son: 1599 cm^{-1} , pico G (redes de grafito con hibridación sp^2), 1348 cm^{-1} pico D (estructuras desordenadas) y hay una combinación de picos que no se detalla bien en el espectro debido al traslape entre ellos, éstos están en el intervalo de $2750 - 3250\text{ cm}^{-1}$ posibles picos G', D + G, D + D', debido a el ancho de los picos y a la baja intensidad no se puede analizar profundamente al respecto de la naturaleza de estas señales. En comparación a la materia prima el parámetro L_a y la resolución del espectro indica que este material está formado por láminas desordenadas sp^2 con posibles defectos en la red.

3.3.2. Óxidos de grafito (GTO)

Los óxidos de grafito son materiales que siguieron el proceso de oxidación y exfoliación del tratamiento referente al diagrama de flujo figura 2.3 en el desarrollo experimental, para formar GTO. Este proceso introduce grupos funcionales entre las láminas de grafeno, lo que modifica la hibridación de algunos centros de carbón dentro de la red, y se separa la distancia en el plano (**002**), evidencia en rayos X, asistido por los grupos funcionales en la red de grafito y la exfoliación en el agua. La estructuras de estos materiales se esperan desordenadas en comparación con la materia prima por los argumentos anteriores, por lo tanto la banda G debe disminuir mientras que la banda D aumentar. La figura 3.15 muestra los espectros Raman de la serie de óxidos comparándolos con la materia prima grafito (**GT**) y la diferencia entre la banda G y D es evidente, la banda G para todos los óxidos en 1600 cm^{-1} disminuye significativamente.

Figura 3.15: Espectros Raman óxidos de grafito.



Las estructuras son desordenadas y con posibles defectos en la red de grafito, centros de carbón sp^3 por interacción con grupos funcionales de oxígeno los cuales se pueden observar en los espectros de infrarrojo de estos materiales en la sección anterior, los datos indican la presencia de carbonilos, hidroxilos, epoxis y posibles carboxilatos. En promedio los dos picos para los materiales se observan con la misma intensidad y la posición, por lo tanto podemos concluir

con ésta y las técnicas anteriores que hay reproducibilidad en el método de oxidación.

En la tabla 3.11 se tabulan los valores calculados para los 4 óxidos de grafito y el grafito sintético para apoyar el análisis con la materia prima.

Tabla 3.10: Patrones calculados para los óxidos de grafito.

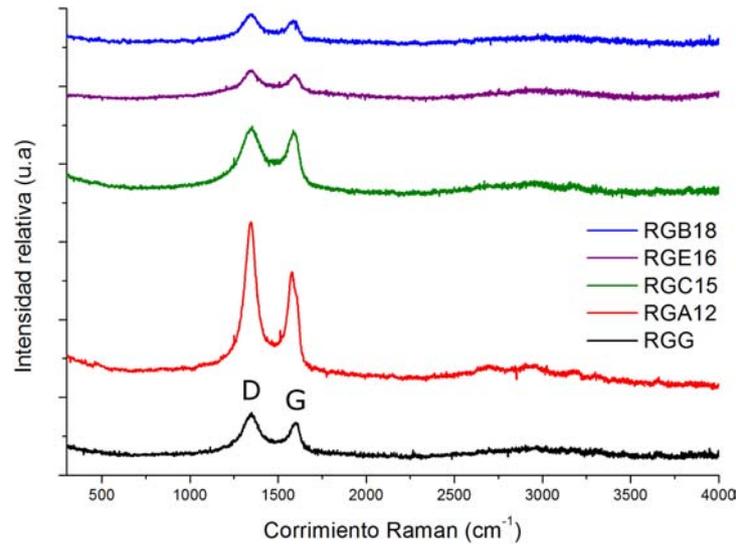
Material	Posición del pico		Intensidad del Pico		I_D/I_G	L_a [nm]
	D	G	D	G		
GT	1348.86	1580.43	495.42	2825.38	0.1753	109.64
GTO12	1348.97	1602.38	263.74	196.02	1.3455	14.28
GTO15	1346.96	1601.78	242.32	214.53	1.1295	17.02
GTO16	1352.67	1593.07	335.06	316.58	1.0583	18.16
GTO18	1358.09	1602.10	188.50	151.51	1.2442	15.45

Los picos G y D para estos espectros están bien definidos en los valores reportados en la literatura. Todas las estructuras muestran diferencia en la intensidad de éstos pero el pico de mayor intensidad es el D, las estructuras de los óxidos son desordenadas y con defectos. Para los cuatro materiales es evidente que hay picos que no se definen bien, en el intervalo $2750 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ posibles señales de vibración de los grupos G', D + G, D + D', debido al traslape entre ellos y a la baja intensidad no se puede concluir nada para este material en este intervalo pero podríamos suponer que debido a los resultados obtenidos de rayos X e infrarrojo los picos deben de ser consecuencia del desorden de estos materiales por la inserción de grupos funcionales entre las láminas de grafeno y no lo contrario, quizá sea el pico G', que es una señal de segundo orden del pico D el cual indica desorden y cambio de hibridación en la red de grafeno.

3.3.3. Óxidos de grafeno (GO_2) reducido

Los óxidos de grafito después del proceso de secado son sonicados para dispersar el polvo, nuevamente, produciendo óxido de grafeno de tipo II (GO_2). En esta sección se discutirán cada uno de estos materiales reducidos. En la figura 3.16 se muestran los espectros correspondientes a todas las reducciones y el espectro Raman de Graphenea®.

Figura 3.16: Espectros Raman óxidos de grafeno (GO_2) reducido.



Los espectros no cambian mucho respecto a los óxidos de grafito que se usan como materia prima para cada una de las reducciones, las bandas G y D se definen en los valores reportados en la literatura y la relación entre las intensidades de éstos permanece sin cambio: el pico D tiene mayor intensidad. El material que sobresale es el que se redujo con ácido ascórbico (RGA12) el espectro de éste se define mucho mejor y los picos D y G tienen mucho mayor intensidad en comparación a los otros. También en el espectro se definen los picos entre el intervalo de $2750 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ en donde se observa que esta banda está formada por tres picos.

Tabla 3.11: Patrones calculados para los óxidos de grafito.

Material	Posición del pico		Intensidad del Pico		I_D/I_G	L_a [nm]
	D	G	D	G		
RGG	1348.66	1599.50	267.79	206.99	1.2937	14.86
RGA12	1344.68	1578.99	975.06	659.19	1.4791	12.99
RGC15	1352.59	1585.28	403.89	381.13	1.0597	18.14
RGE16	1346.92	1591.47	179.53	142.07	1.2636	15.21
RGB18	1348.44	1585.15	176.77	148.81	1.1879	16.18

Las estructuras son desordenadas pues el pico D tiene mayor intensidad en comparación con el pico G. El cociente I_D/I_G para todas las estructuras es mayor a uno y en los espectros no aparece la banda G', de alta simetría. Aunque se observó con infrarrojo que para algunos de estos materiales los grupos funcionales que se insertaron en los materiales oxidados no se eliminan después de reducirse para aquellos que si lograron reducirse las estructuras siguen desordenadas y con defectos, esto indica que el desorden que proporciona la oxidación no cambia al reducirse. Los valores obtenidos se acercan a la referencia de Graphenea®, estos parámetros se desean alcanzar para probar los polvos como soportes. En la tabla 3.12 se comparan los valores de L_a entre el precursor oxidado y el material final reducido.

Tabla 3.12: Parámetro de celda L_a para todos los materiales tratados.

Material	L_a oxidado [nm]	L_a reducido [nm]
12	14.28	12.99
15	17.02	18.14
16	18.16	15.21
18	15.45	16.18

Para los cuatro materiales el cambio entre la materia oxidada y la reducida es muy sutil. Para dos de ellos 12 y 16 disminuye mientras que para 15 y 18 aumenta pero esto no es tan relevante en la red porque las estructuras son en promedio similares. La configuración de las estructuras no cambia y esto puede ser porque el anclaje de los grupos funcionales rompe estructuras y separa láminas de grafeno que forman al grafito. En este proceso muchos de los núcleos de carbón modifican su hibridación y la reducción sólo remueve grupos anclados sin restaurar la estructura original. Los reductores no dañan más al material pues el parámetro L_a permanece constante, esto demuestra que estos reductores son amigables con la estructura, sólo se debe evaluar la fuerza reductora y las propiedades electroquímicas que le otorga cada reductor a los materiales para concluir su eficiencia como reductor.

La oxidación genera desorden y cambios de hibridación sobre las láminas de grafito que no se recuperan al eliminar los grupos funcionales insertados sobre la red. El material más desordenado es aquel reducido con ácido ascórbico y el menos desordenado es el obtenido por la reducción con ácido cítrico con esto y lo obtenido previamente se puede concluir que al oxidar las estructuras sp^2 de las redes de grafeno pierden su alta simetría por la inserción de grupos funcionales pero aquellos reductores que cumplen al eliminar la mayor cantidad de estos grupos funcionales dañan aún más la red. Se debe buscar un método de reducción que no dañe la red y elimine la mayor cantidad de grupos sobre la red, quizá una mezcla de estos reductores logré este objetivo porque mientras menos se dañe la red mejor conducción tendrá el material.

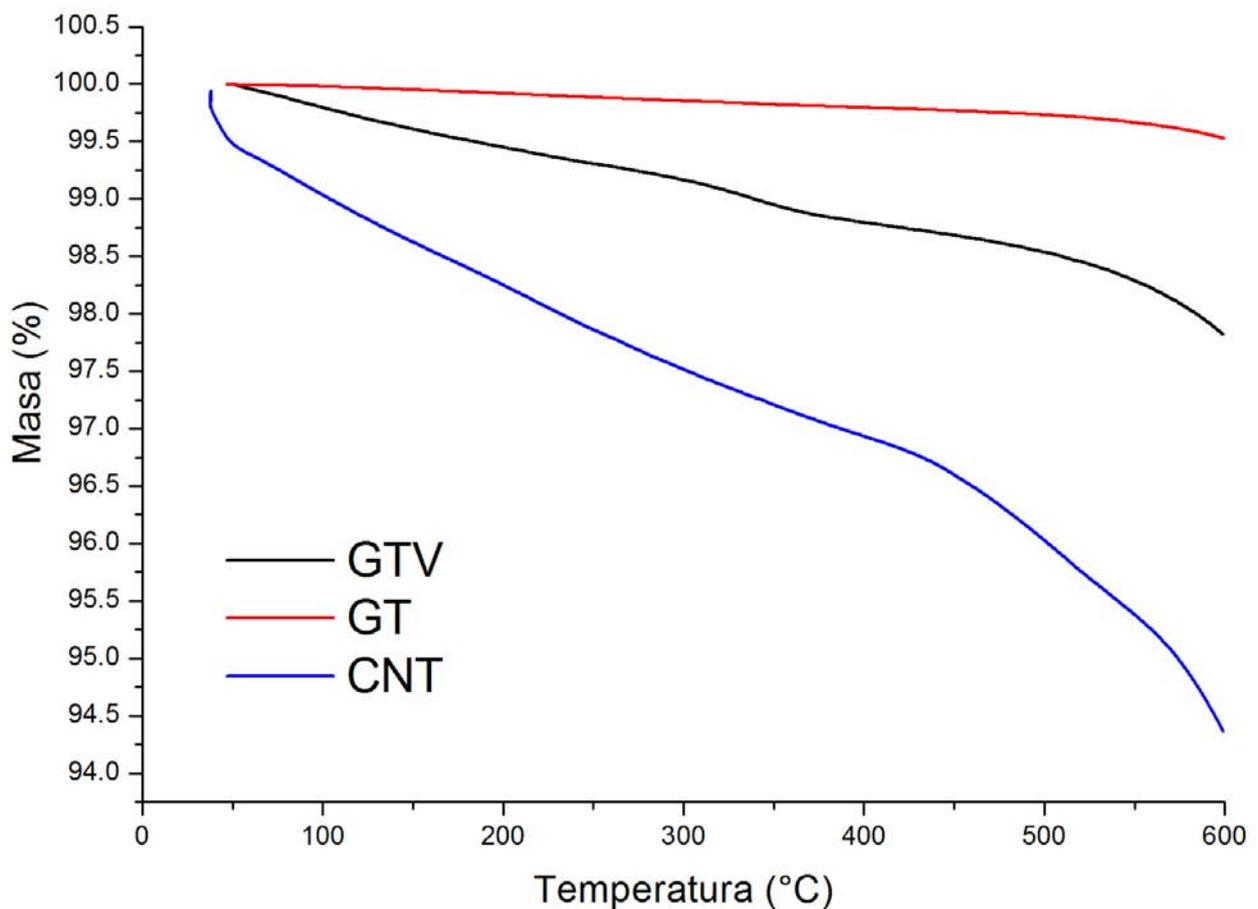
3.4. Análisis por termogravimetría

Los termogramas fueron obtenidos en atmósfera de nitrógeno y con programa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para el análisis de los porcentajes de pérdida de peso se realiza la primera derivada para cada curva y con eso se determina cada equilibrio de descomposición del material.

3.4.1. Materiales de referencia

Para los materiales de referencia no hay cambio significativo en la masa del material prácticamente todos permanecen constantes y las pérdidas son consecuencia de algunas moléculas de agua en el material. Al final de esta sección se presenta una tabla con el porcentaje de residuo para analizar los cambios de las tres materias primas (figura 3.17).

Figura 3.17: Materiales de referencia.



En la tabla 3.13 se presenta el porcentaje de residuo de los materiales.

Tabla 3.13: Residuo de los materiales de referencia

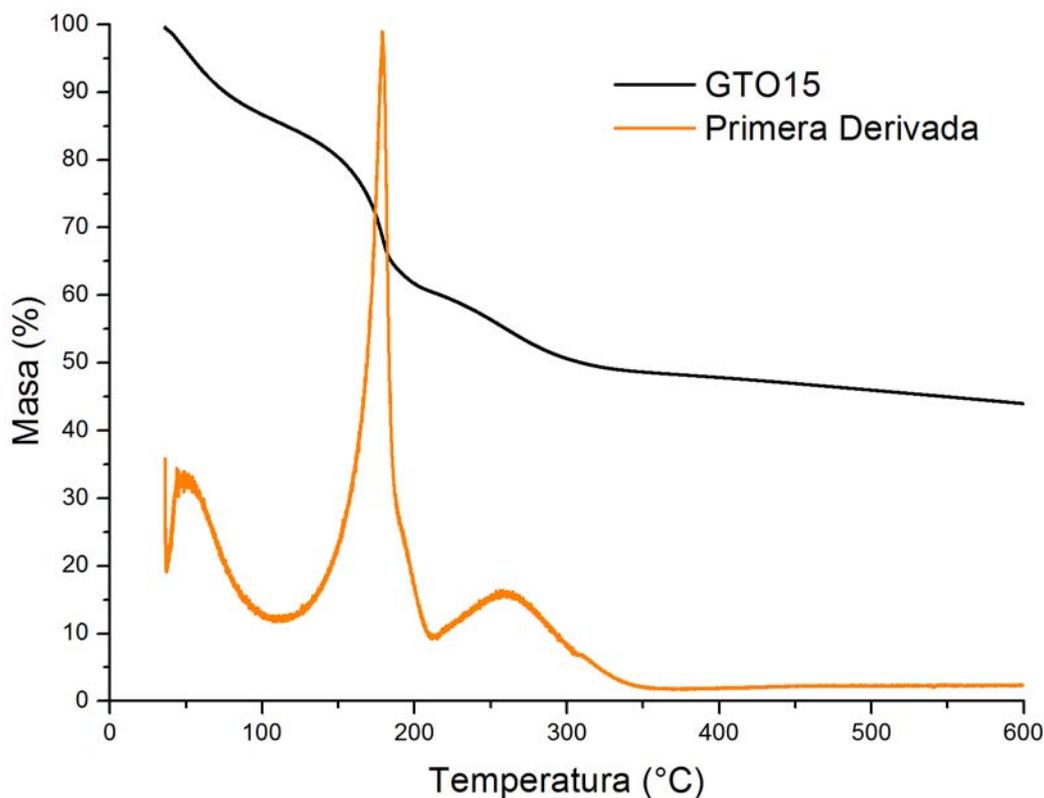
Material	Residuo [%]
Grafito	99.52
Carbón Vulcan	97.82
Nanotubos	94.36

El orden de estabilidad térmica para el grafito, nanotubos y el carbón vulcan se puede concluir con dos patrones: con el porcentaje de residuo y a través de la pendiente de cada termograma, para ambos casos el resultado es el mismo: *grafito* > *vulcan* > *nanotubos*.

3.4.2. Óxidos de grafito (GTO)

Los termogramas para los óxidos de grafito presentan un perfil similar, todos ellos presentan tres pasos que concuerdan con la literatura. En las figura 3.18 se calcula el valor de la primera derivada y se gráfica sobre el perfil de pérdida de masa en función de la temperatura. En éste se observan tres pasos de descomposición del óxido de grafito. [75,76]

Figura 3.18: Termograma del óxido de grafito 15.

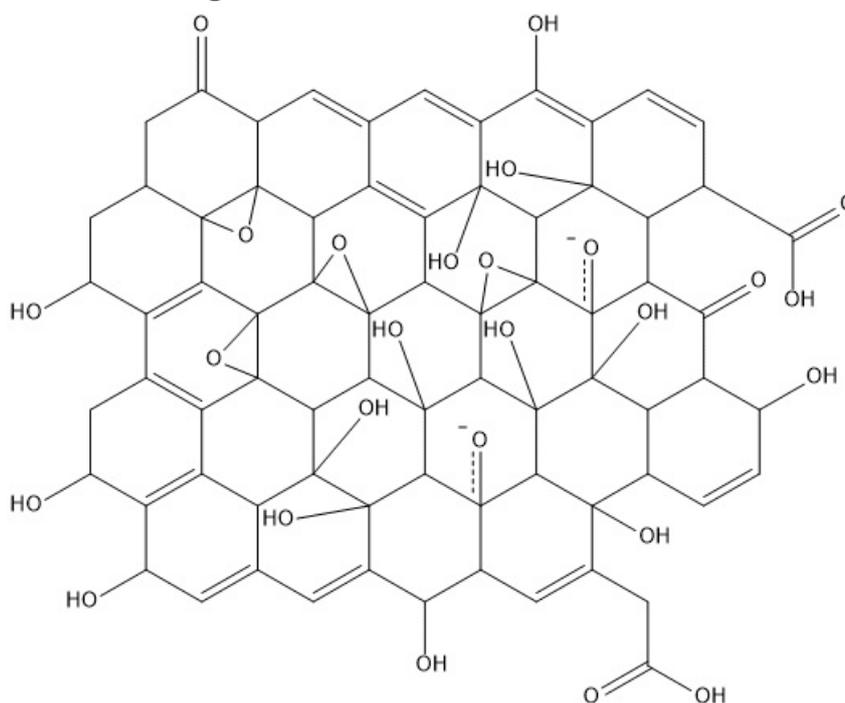


El primero paso ocurre aproximadamente antes de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a moléculas de H_2O atrapadas entre láminas de GTO (óxido de grafito). El segundo paso ocurre aproximadamente

antes 200 °C debido a posible hidroxilo y epoxis inestables anclados a la red de grafito que se desprenden, estos grupos tienen la mayor proporción en comparación al agua y los grupos funcionales del tercer paso. El último paso ocurre después de 250 °C para el cual se observa una tercera descomposición con un menor cambio en la masa del material a consecuencia de posibles carbonilos con mayor fuerza de interacción en comparación a los grupos del segundo paso. Para todos los materiales se obtuvo la primera derivada para seleccionar los pasos de descomposición, en general, los óxidos presentan tres máximos.

La estructura de los óxidos de grafito se discute en la literatura y se presentan posibles opciones de grupos funcionales que se anclan a la red de grafito al oxidarse, en la figura 3.19 se esboza un condensado de los grupos funcionales propuestos en las estructuras de Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm y Nakajima-Matsuo. Es importante resaltar que las estructuras propuestas presentan los grupos: epoxi, hidroxilo, carboxilo, carbonilo y carbonilos con oxígenos cargados. Estos grupos pueden formar puentes de hidrógeno lo que explica la estabilidad de las suspensiones de GTO en agua. El anclaje en algunos de estos grupos funcionales genera un cambio en la hibridación del carbono, con esto se puede proponer la estabilidad de los grupos funcionales. [46,47]

Figura 3.19: Estructura del GTO.

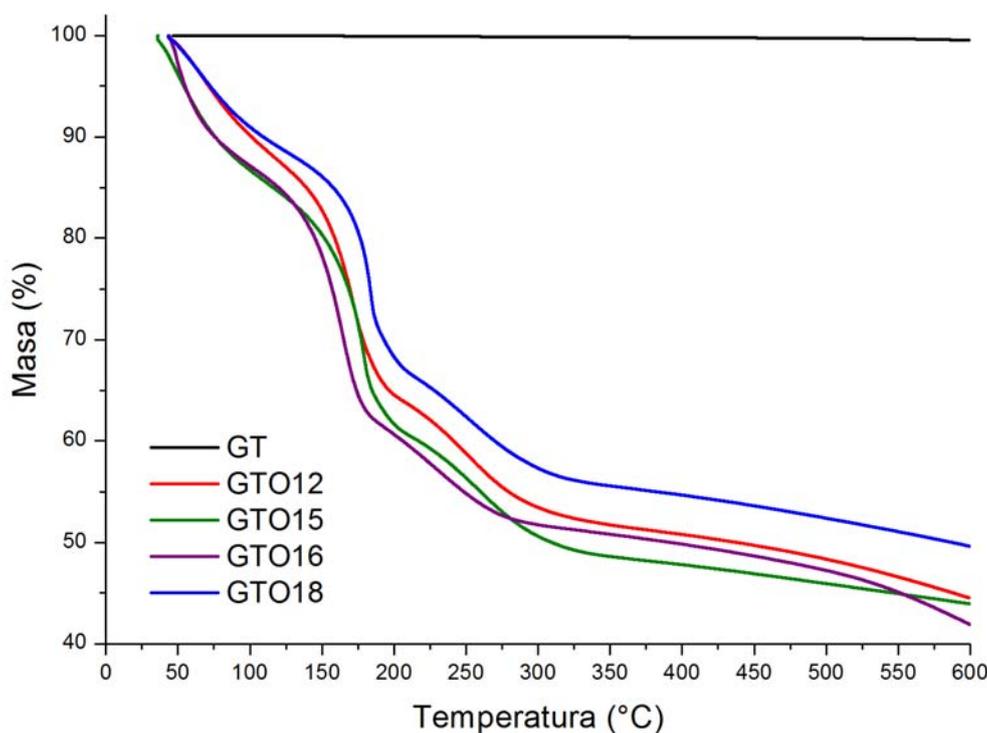


El primer paso tiene una relación directa con el agua por la interacción entre el oxígeno y el hidrógeno del agua para formar puentes de hidrógeno, en general los materiales oxidados tienen una mayor proporción de estos grupos oxidado y por lo tanto el porcentaje de humedad será mayor, el primer paso presentará mayor porcentaje en los óxidos en comparación al material reducido. En el segundo paso el grupo que se descomponga será alguno el que tenga

la menor energía de todos propuestos en las estructuras en listadas anteriormente, los grupos epoxi y algunos grupos hidroxilo al cambiar la hibridación del carbono de sp^2 a sp^3 y estar anclados a dos núcleos pudieran ser los relacionados con el segundo paso. Finalmente, los grupos carboxilo, que generalmente se encuentran en los bordes, y carbonilo, en el centro de la red, son difíciles de retirar por su estabilidad, por lo tanto el tercer grupo propuesto es el relacionado con estos grupos funcionales.

En la figura 3.21 se muestran los programas de pérdida de masa para los cuatro óxidos de grafito que se estudian en este trabajo. Los porcentajes de pérdida de peso y los termogramas de los GTO presentan patrones similares. Los pasos de descomposición son tres y los porcentajes de descomposición presentan variaciones poco relevantes, éstas son consecuencia del proceso de oxidación no selectivo con el cuál los materiales son tratados. Se puede concluir con todas las técnicas anteriores y ahora con la termogravimetría que la oxidación es reproducible, los materiales oxidados tienen en promedio los mismos grupos funcionales y en proporciones similares.

Figura 3.20: Termogramas de los óxidos de grafito.



En la tabla 3.15 se presenta el porcentaje de masa perdida y el residuo para los cuatro óxidos de grafito que se utilizan para hacer el análisis en este trabajo, en la cual se observa una variación poco significativa entre los pasos de cada material, esto indica reproducibilidad en el método de síntesis.

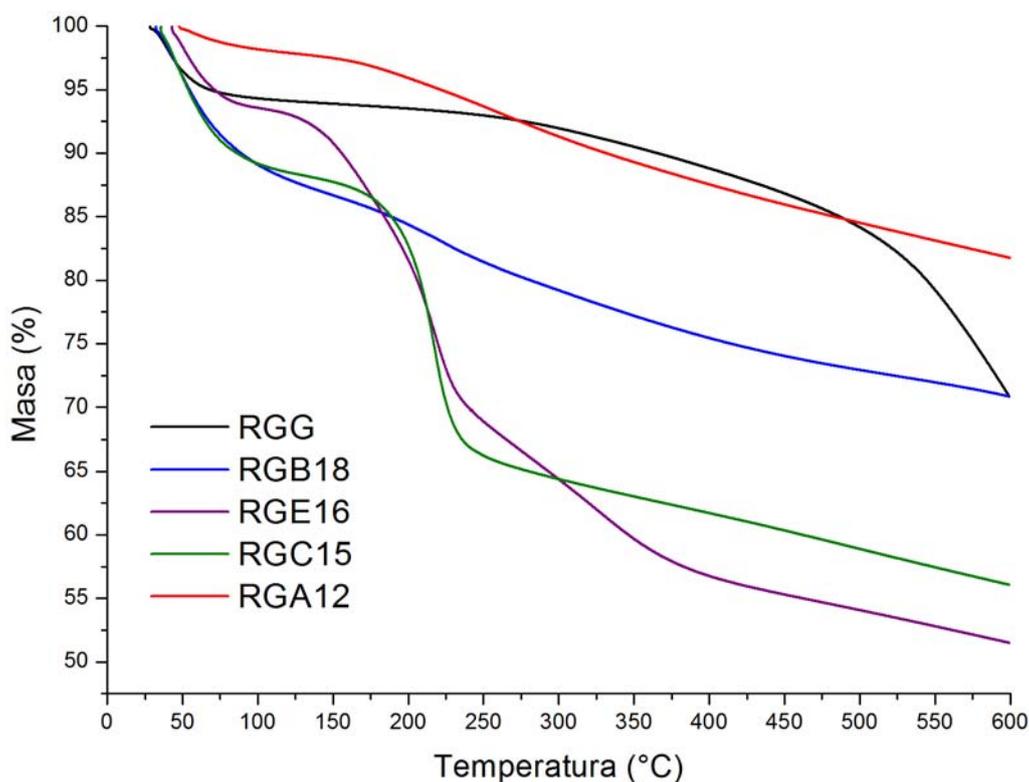
Tabla 3.14: Porcentajes de pérdida de peso y residuo para los termogramas de los GTOs.

Material	Primer paso	Segundo paso	Tercer paso	Residuo
GT	-	-	-	99.52 %
GTO12	17.26 %	23.99 %	7.03 %	44.53 %
GTO15	19.46 %	23.98 %	7.75 %	43.96 %
GTO16	21.74 %	23.44 %	4.02 %	41.81 %
GTO18	13.92 %	23.69 %	6.83 %	49.63 %

3.4.3. Óxidos de grafeno (GO_2) reducido

En la figura 3.21 se presentan los termogramas de todos los materiales reducidos y el óxido de grafeno reducido de Graphenea®.

Figura 3.21: Termogramas de los óxidos de grafito reducido.



Los termogramas de los óxidos de grafeno reducido no presentan patrones similares porque todos fueron tratados en distintas condiciones y con diferentes agentes reductores pero es muy importante analizarlos porque podría ayudar a evaluar la eficiencia de los reductores utilizados en este trabajo y predecir, con los análisis previos a los óxidos de grafito, los grupos funcionales que permanecen en la estructura de cada material.

Tabla 3.15: Porcentajes de pérdida de peso y residuo para los termogramas de los óxidos reducidos.

Material	Primer paso	Segundo paso	Tercer paso	Residuo
RGG	6.07 %	0.92 %	2.46 %	70.87 %
RGA12	2.53 %	3.79 %	4.39 %	81.73 %
RGC15	12.06 %	21.49 %	3.22 %	56.05 %
RGE16	9.18 %	21.89 %	9.24 %	51.47 %
RGB18	13.21 %	5.24 %	4.24 %	70.84 %

Óxido de grafeno reducido Graphenea®, aunque el material se trata como referencia, es importante remarcar que éste ha sido tratado químicamente: se óxido y se redujo. Por lo tanto, es congruente que el termograma sea diferente a las referencias y se parezca más a los materiales reducidos. En la figura 3.21 se observan dos pasos de descomposición. El porcentaje de residuo es mayor al 70 %, este material pierde mucho más materia que nuestros materiales de referencia (GT, GTV y CNT).

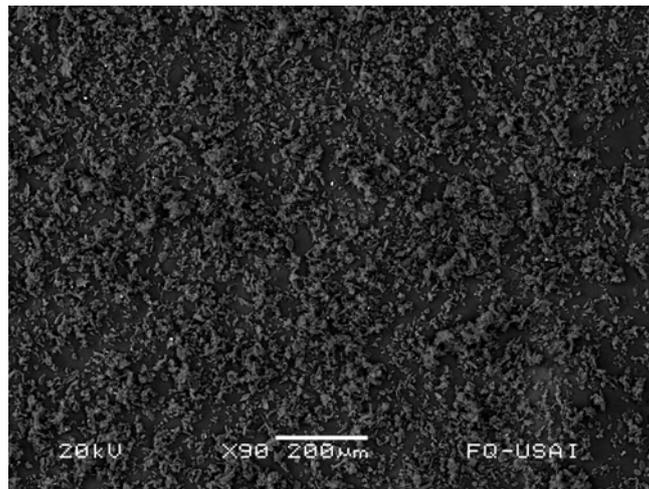
El RGC15 no presenta cambios significativos en comparación con la especie oxidada para la cual se describen tres pasos con pérdidas de masa de: 14.14 % , 25.34 % , 16.44 % y con residuo de material de 43.96 % para el material reducido el porcentaje de pérdida es 11.53 % , 23.85 % , 8.31 % y con residuo de material de 56.05 %. Los grupos anclados con más fuerza de interacción con la red son los que se reducen en mayor porcentaje para este reductor, indicado por el paso tres en donde varía de 16.44 % a 8.31 %, estos grupos se comienzan a reducir en 300 °C grados más arriba que el caso del GTO15. Para este material la reducción no es evidente para ninguno de los análisis espectrocópicos expuestos anteriormente, pero en esta prueba se puede evaluar que el 12.1 % de los grupos funcionales que estaban anclados en el material oxidado han sido removidos por este reductor. En comparación a los otros materiales este reductor no es tan eficiente, porque el residuo es menor al 60 % evidencia de que aún hay muchos grupos funcionales anclados en las redes de grafeno. La espectroscopia infrarrojo para este material indica la presencia de grupos funcionales de oxígeno, en específico hidroxilos, ya sea en forma de alcoholes o ácidos carboxílicos.

Esta técnica agrega evidencia a la reproducibilidad del método de oxidación pues los termogramas para los óxidos de grafito presentan poca variación entre sí y con los pasos se puede relacionar un proporción de grupos funcionales en la red de grafeno, esta proporción no varía mucho entre los materiales GTO. Además, en este apartado se confirma lo registrado con los espectros de infrarrojo pues los termogramas para los materiales reducidos presentan un menor porcentaje de residuo al terminar el análisis, esto indica que grupos funcionales orgánicos se pierden al reducir los óxidos de grafitos y la eficiencia del reductor está relacionada directamente con el porcentaje de residuo y con la pérdida de masa en los pasos identificados para los óxido de grafito.

3.5. Microscopía electrónica SEM y TEM

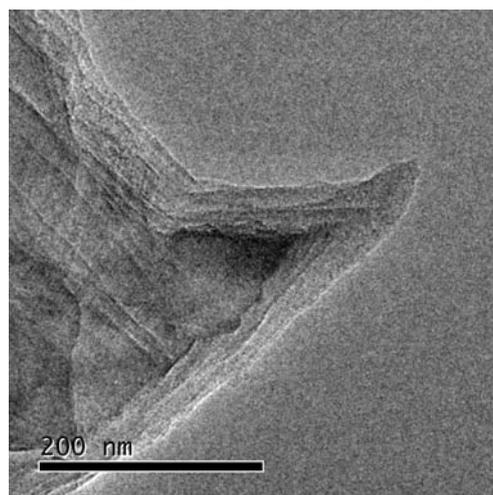
El grafito sintético utilizado como materia prima para la oxidaciones, figura 3.22, es un material de grano fino aproximadamente entre $10\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$ que se observa en la micrografía SEM. Éste forma agregados pequeños, el porcentaje atómico de este material en la tabla 3.16 indica una baja proporción entre carbón y oxígeno.

Figura 3.22: Micrografía por microscopía SEM del GT.



En la microscopía TEM (figura 3.23) se observa el agrupamiento de láminas de grafeno y zonas grafitizadas (zonas con mayor concentración de láminas y que se observan con un contraste más oscuro).

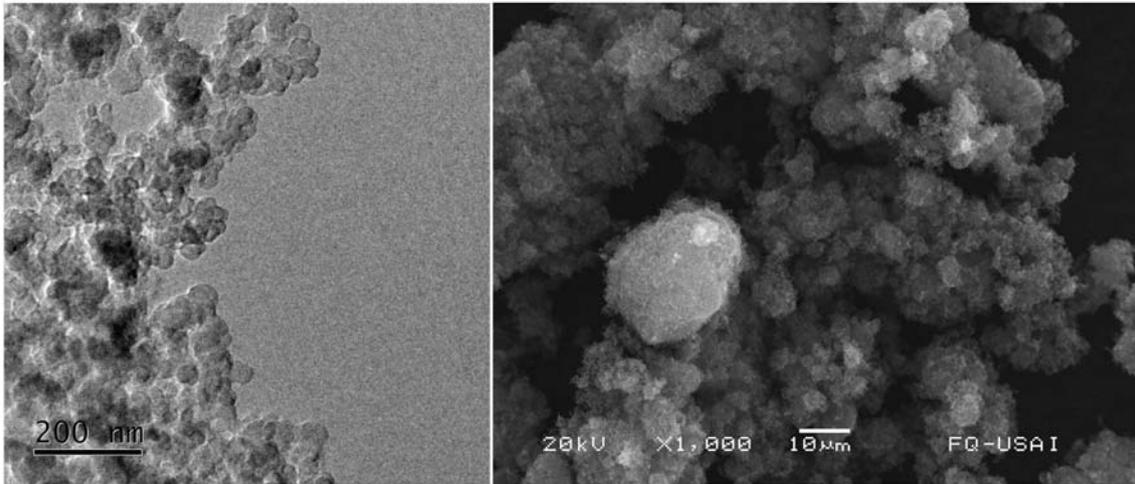
Figura 3.23: Micrografía por microscopía TEM del GT.



El carbón vulcan es un material de carbono mesoporoso, lo cuál se observa en las micrografías de SEM (lado derecho) y TEM (lado izquierdo) de la figura 3.24, como pequeños cúmulos de carbón. El porcentaje de oxígeno es mucho mayor en comparación a los otros materiales de

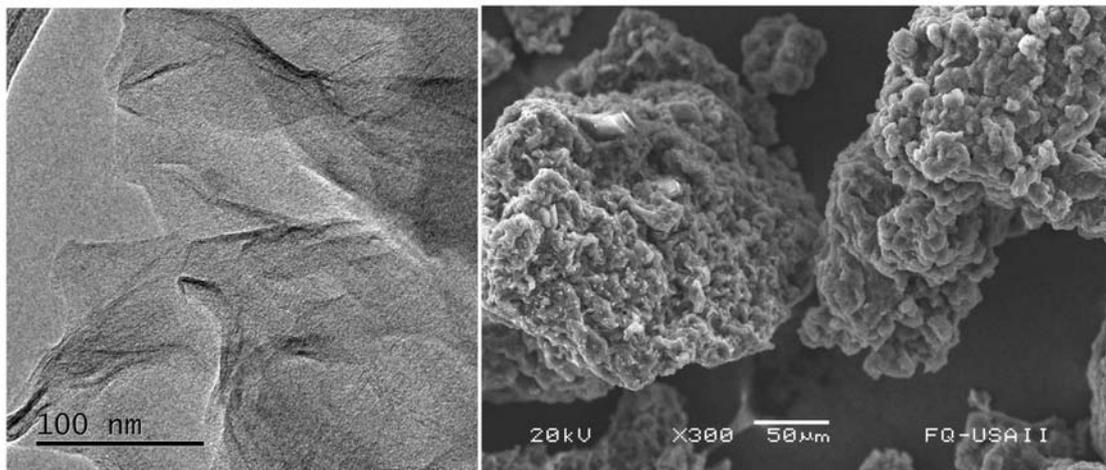
referencia. El carbono vulcan se apila en granos de tamaño aproximado de $20\ \mu\text{m}$ a $30\ \mu\text{m}$ y las partículas que forman estos granos son de tamaño menor $4\ \mu\text{m}$ a $8\ \mu\text{m}$.

Figura 3.24: Micrografía por microscopía SEM y TEM del GTV.



En la figura 3.25 se observa las micrografías obtenidas para el óxido de grafeno reducido de Graphenea, este material forma granos de un tamaño aproximado de $200\ \mu\text{m}$ pero éste se forma a partir de varias láminas. Además, la micrografía obtenida con el microscopio de transmisión se observa como lo reportado en la literatura, un lámina transparente que indica la presencia de pocas láminas en la redes de grafito, por lo tanto, es un material grafenoide de multicapas.

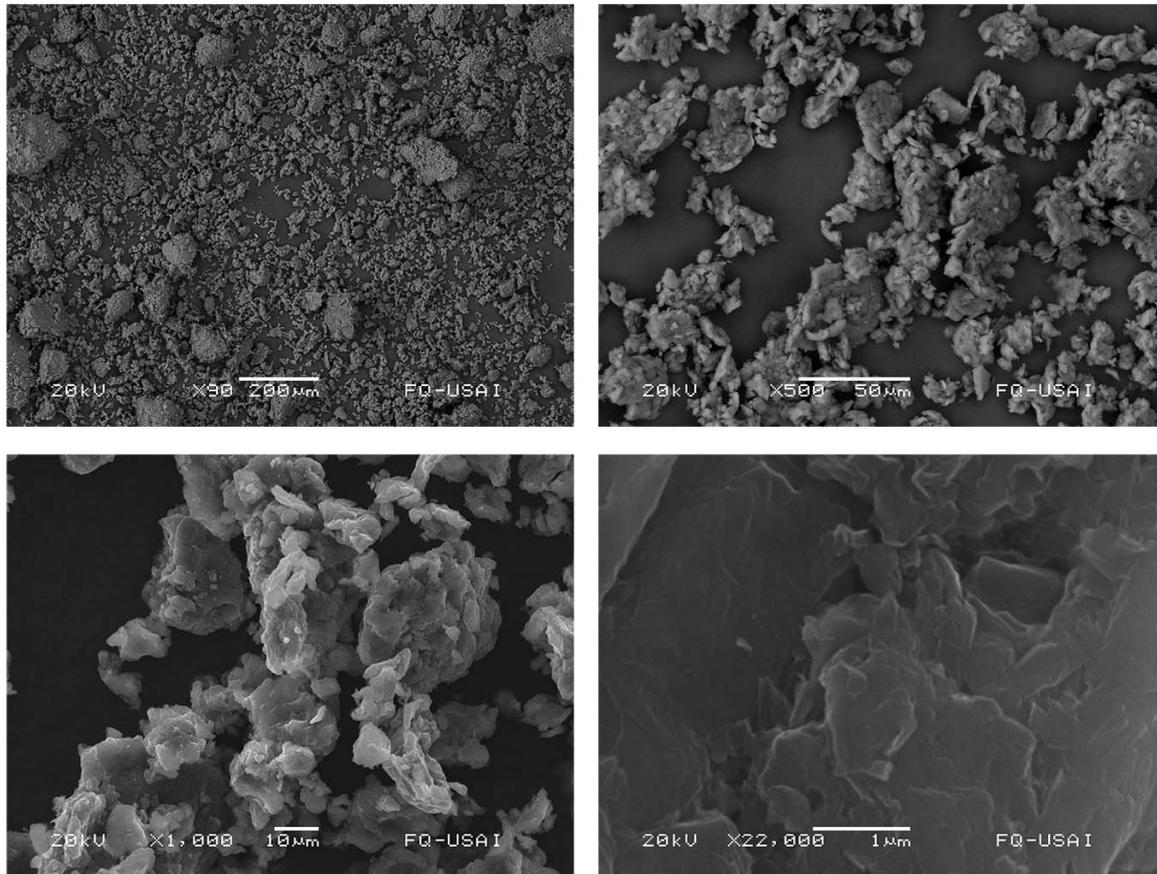
Figura 3.25: Micrografía por microscopía SEM y TEM del RGG.



En las micrografías se observa que la morfología de la materia prima en comparación con los óxidos y especies reducidas no cambia significativamente. Si comparamos las micrografías de SEM de los óxidos, materiales reducidos y la materia prima, prácticamente en todos se observa el mismo tipo de grano, con un ligero cambio, los materiales tratados son formados por cúmulos un poco más grandes en comparación al grafito sintético (GT) pero menores a

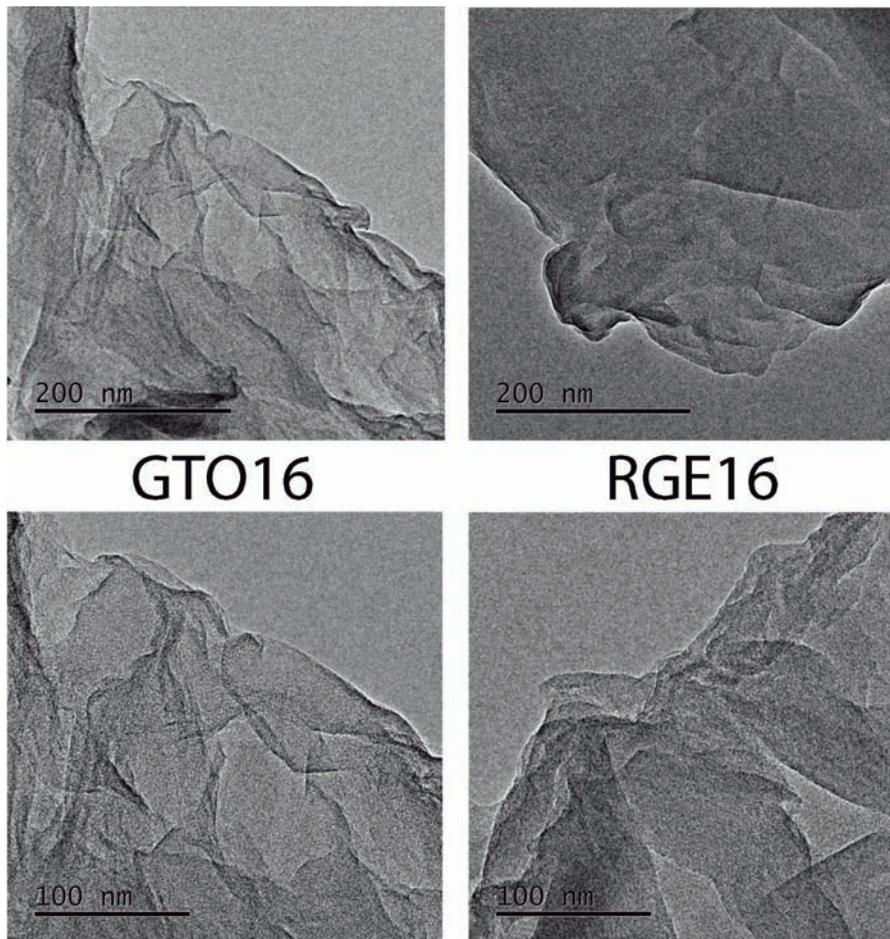
50 μm . Para estos cúmulos de óxidos de grafito se observa en la micrografía por SEM (figura 3.26) que se forman por láminas más pequeñas.

Figura 3.26: Micrografía SEM del GTO15.



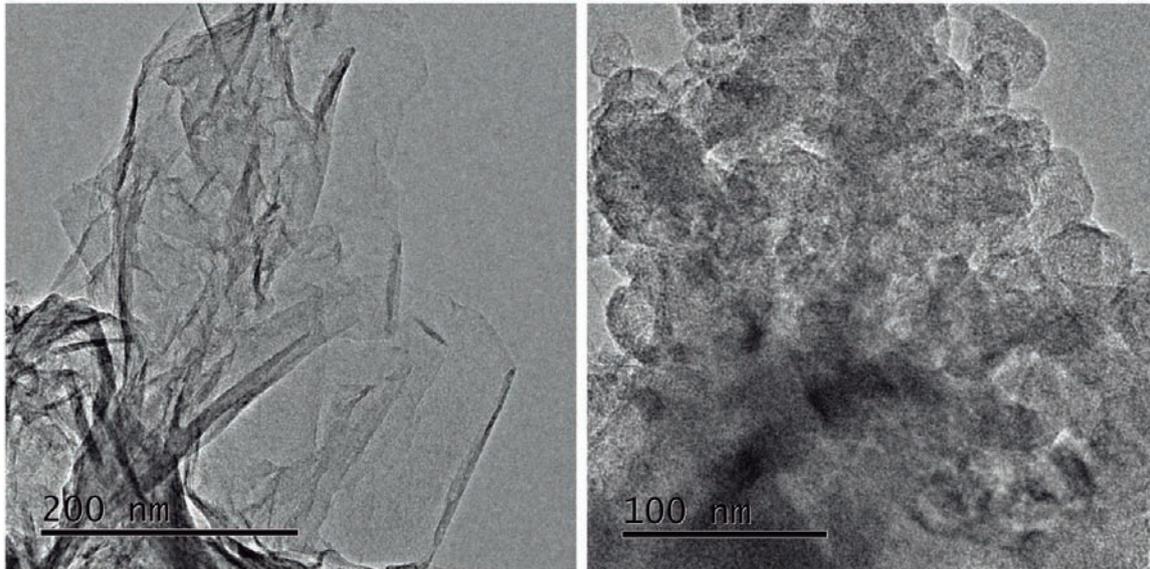
La microscopía por TEM muestra la transparencia relacionada al menor número de láminas para los óxidos y materiales reducidos, todas las series generan micrografías similares. Las micrografías se pueden consultar en el anexo I de este trabajo. La figura 3.27 muestra una referencia del material de la serie 16, el cual fue reducido en etilenglicol.

Figura 3.27: Micrografía TEM serie 16.
Izquierda óxido y derecha material reducido



En la figura 3.27 se puede observar una imagen característica por TEM de láminas de grafeno, la especie oxidada y la reducida no presentan diferencias significativas al observar la micrografía. La transparencia indica que hay pocas láminas de grafeno plegadas y con la técnica de rayos X se calcularon los parámetros de celda en los cuales el número promedio para todos los materiales tratados en este trabajo es de cuatro. En general, todos los materiales mostraron la misma morfología por microscopía de transmisión de electrones las imágenes se agregan en el anexo 1 de este trabajo.

La morfología de material reducido con ácido ascórbico es diferente a las de todos los materiales reducidos, en la figura 3.28, al hacer una ampliación a 100 nm se observa que la estructura de láminas está formada por grupos pequeños. Estas estructuras podrían ser nano cebollas o pequeñas láminas que se acomplan en el material.

Figura 3.28: Micrografía TEM para RGA12.

Los óxidos en comparación a sus correspondientes materiales reducidos muestran dos características. La primera es que porcentaje de carbono es menor y el del oxígeno aumenta su porcentaje 3.16. Los óxidos por definición son materiales con grupos funcionales orgánicos con oxígeno sobre las láminas de sp^2 del grafito.

El material RGA12 tiene el menor porcentaje de oxígeno y es comparable con el de Graphenea®. La segunda característica es que se observan mayor acumulación de láminas para los materiales reducidos en comparación con las especies reducidas.

En la tabla 3.16 se pueden observar los porcentajes atómicos promedio para todos los materiales. En ésta se concluye que el material RGA12 y RGG tienen una relación de en la proporción de grupos funcionales y carbonos en la red parecida. La gran diferencia entre ambos materiales se observa en las imágenes por microscopía TEM. Para el RGA12 la micrografía muestra láminas pequeñas fragmentadas, esto puede significar una gran diferencia al momento de depositar metales para usarlos como catalizadores de la reacción de metanol.

Tabla 3.16: Porcentajes atómicos locales promedio para todos los materiales.

Material	% C	% O	Material	% C	% O
GT	82.82 %	7.18 %	GTV	82.68 %	17.2 %
CNT	96.05 %	2.03 %	RGG	86.58 %	12.75 %
GTO12	68.03 %	29.31 %	GTO15	63.98 %	33.99 %
GTO16	66.05 %	32.45 %	GTO18	69.69 %	28.78 %
RGA12	84.75 %	14.47 %	RGC15	72.03 %	27.96 %
RGE16	71.19 %	28.77 %	RGB18	70.03 %	25.47 %

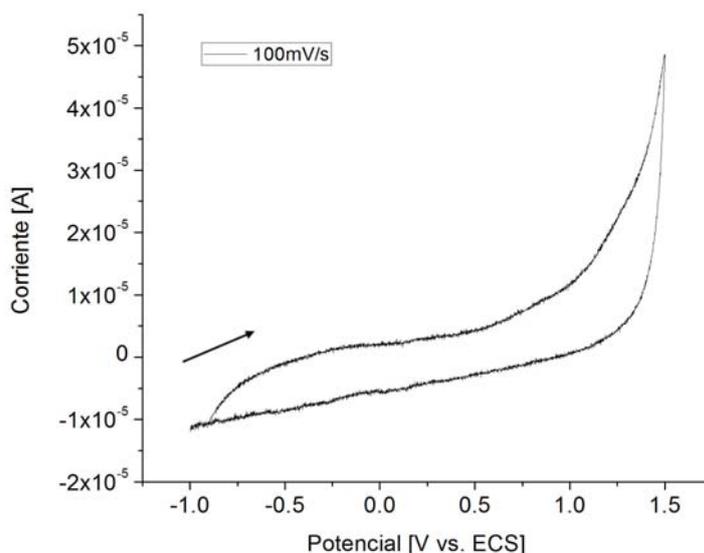
3.6. Caracterización electroquímica

Cada material se prueba con rutenio y hierro, como los complejos $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - Fe(II) y $Ru(NH_3)_6Cl_3$ - Ru(III), para los cuales se registran: parámetros cinéticos, termodinámicos, el área electroactiva y la carga relativa.

En este apartado se agrega el análisis hecho en el electrodo de trabajo sin ninguna película como material de referencia, con esto podemos estudiar el comportamiento electrocinético y comprobar los analitos cumplen con las propiedades necesarias para ser evaluados como referencias electroquímicas. Para todos los demás materiales, si es posible, se realiza el mismo análisis y se registra lo más relevante.

3.6.0.1. Electrodo de carbón vítreo

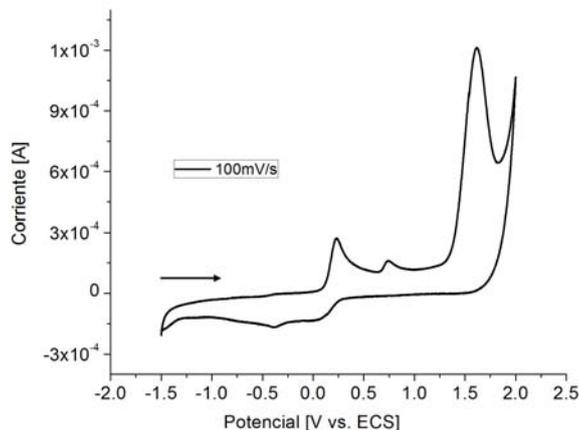
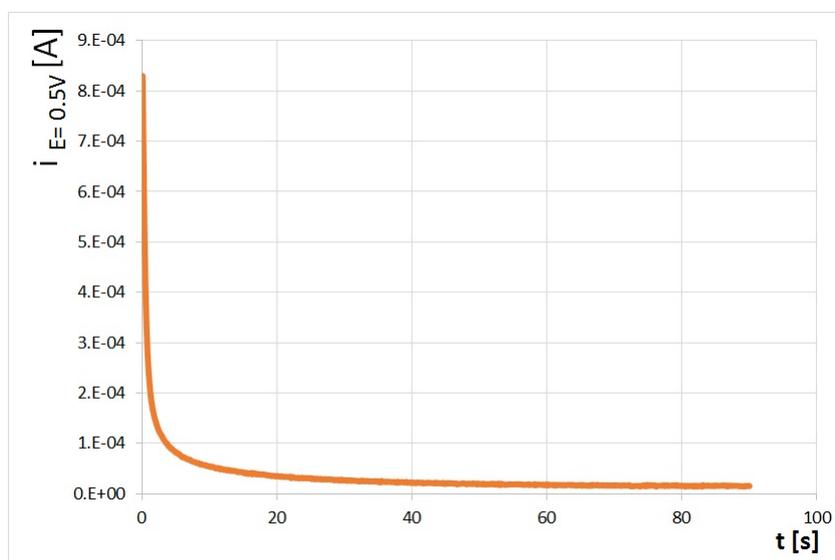
Figura 3.29: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - ECV.



3.6.0.1.1 ECV - Fe

En la figura 3.30 el pico que se observa a potencial de -0,5 V sólo sucede cuando se oxida el material en el potencial de 1,5 V. En cada análisis la ventana se abre a potenciales menores de 1,5 V. Este pico está relacionado con oxidaciones y reducciones que ocurren sobre la superficie del material.

Figura 3.30: Ventana electroactiva en presencia de Fe(II)- ECV.

Figura 3.31: Cronoamperograma de la solución $C_{\text{Fe}} = 0,0207 \text{ M}$ a potencial impuesto de 0,5 V - ECV.

Con la ecuación de Cottrell podemos calcular el coeficiente de difusión del Fe(II) a la concentración establecida para el análisis de todos los materiales. El área electroactiva del electrodo carbón vítreo se aproxima al área geométrica, utilizando como diámetro 3 mm en una configuración de disco plano. El coeficiente de difusión calculado es: $D_{\text{Red}} = 2,52464 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Este coeficiente se utiliza para calcular el área electroactiva de los materiales ajustando el correspondiente cronoamperograma a la ecuación de Cottrell. El valor del coeficiente de difusión varía en una magnitud con el reportado en la literatura, es una buena aproximación.

Figura 3.32: Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell - ECV.

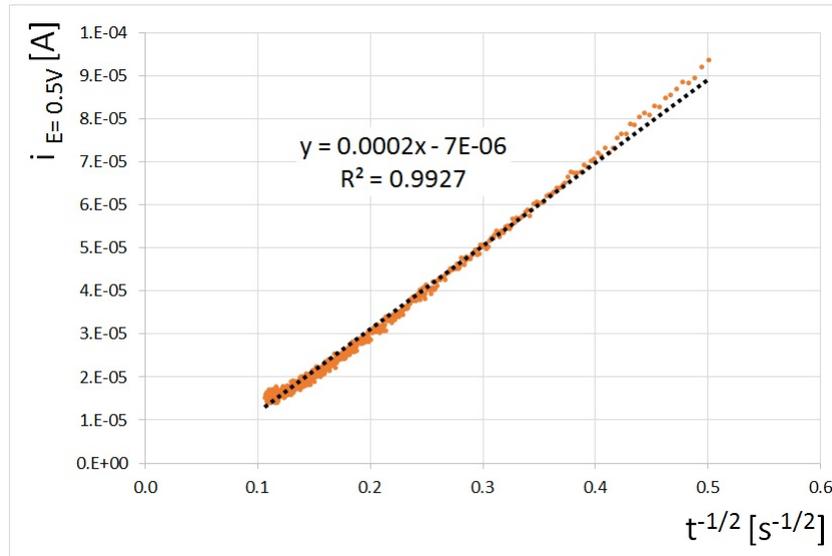
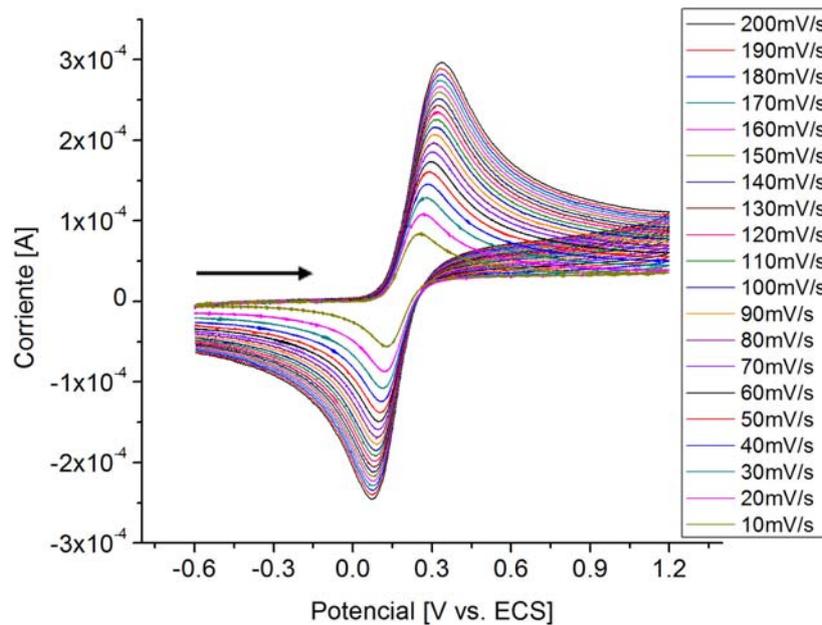


Figura 3.33: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - ECV.



Los voltamperogramas de la figura 3.33 describen un sistema rápido y reversible, con poca capacitancia y resistencia al medio. Con éstos se calculan diferentes parámetros. Para concluir el comportamiento del sistema se hace el análisis de las curvas de Randles-Sevcik y Butler-Volmer. La temperatura a la que se tomo estas curvas fue de $T = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.34: Ajuste ecuación de Randles-Sevcik - ECV.

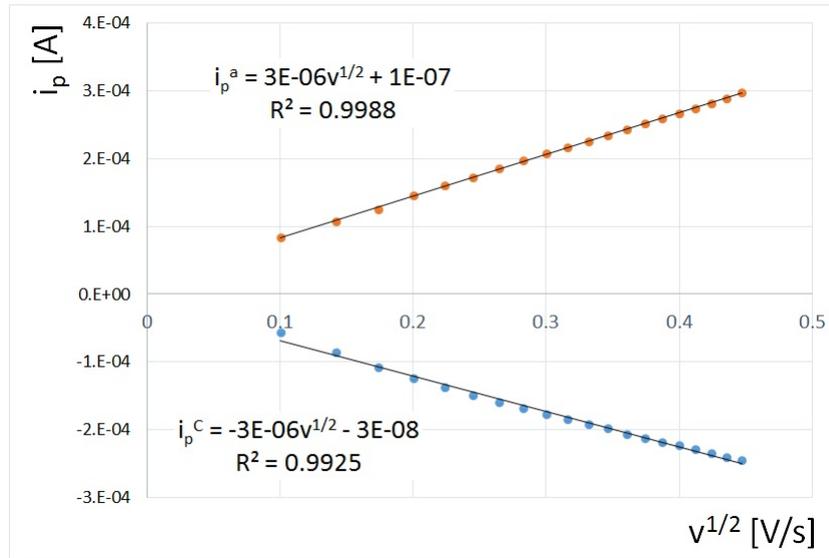


Figura 3.35: Ajuste ecuación de Butler-Volmer - ECV.

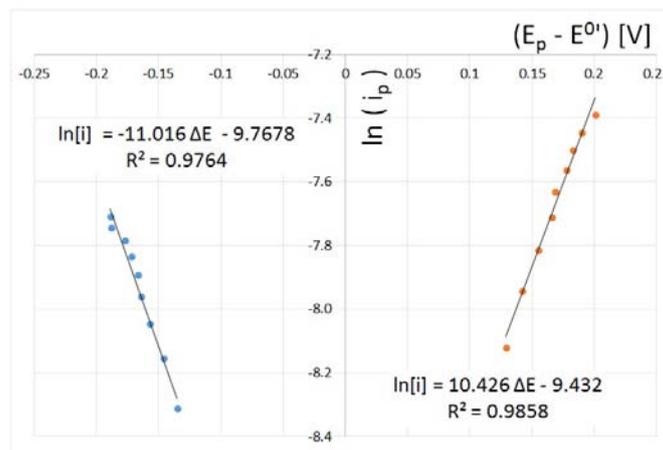
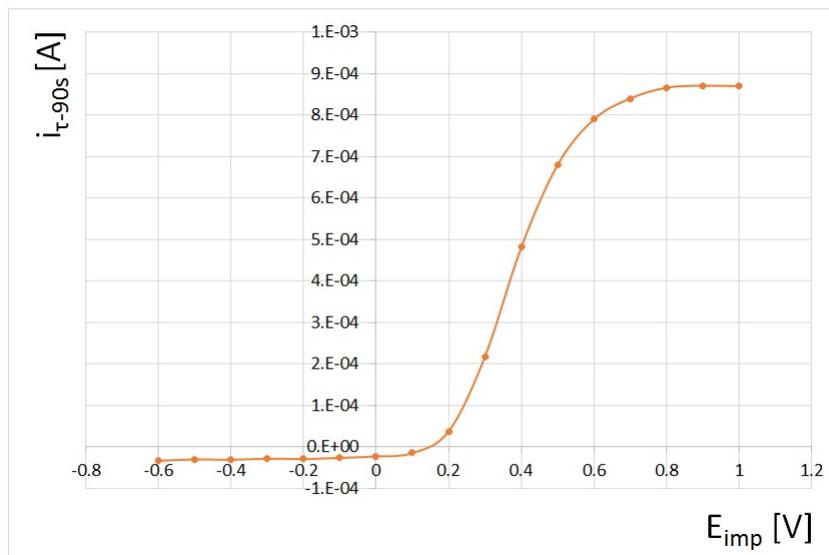


Tabla 3.17: Parámetros electroquímicos - ECV.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
E^0	(201 ± 4) mV	$Q_{1000mV/s}$	0,745 C/mol
i_c^p/i_a^p	$(0,84 \pm 0,04)$	$Q_{100mV/s}$	2,459 C/mol
k^0	0,00035 cm/s	$Q_{10mV/s}$	9,565 C/mol
D_{An}	$4,95 \times 10^{-6}$ cm/s	α_{An}	0,59
D_{Cat}	$3,57647 \times 10^{-6}$ cm/s	α_{Cat}	0,56

El α del sistema es cercano a 0,5, esto comprueba la reversibilidad del sistema. El potencial estándar del Fe(II)/Fe(III) referido al electrodo de Calomel saturado es 201 mV. Además, los coeficientes de difusión calculados con esta técnica tienen la misma magnitud que los reportados en la literatura.

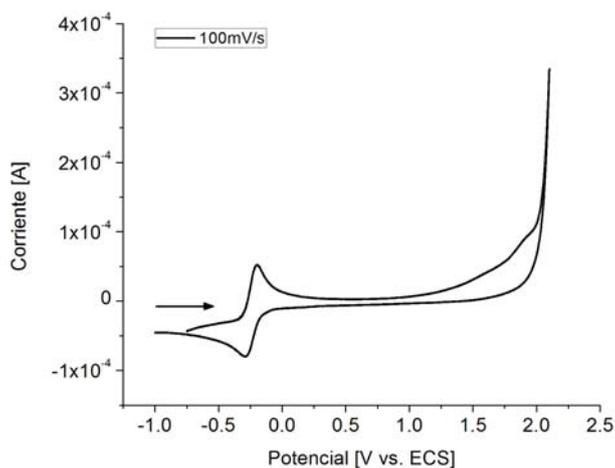
Figura 3.36: Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico - ECV.



Esta curva nos ayuda a concluir que sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo no hay adsorción de la especie electroactiva.

3.6.0.1.2 ECV - Ru

Figura 3.37: Ventana Electroactiva en presencia de Ru (III)- ECV.



Se abre la ventana de electroactividad del electrodo de trabajo para observar si la oxidación presente después de 1,5 V afecta la medición del analito de Rutenio. Aparentemente la señal no se ve afectada por la presencia de la especie que se forma a este potencial y que genera un pico en potenciales aproximados de -0,5 V.

Figura 3.38: Cronoamperograma de la solución $C_{\text{Ru}} = 0,0054 \text{ M}$ a potencial impuesto de $-0,5\text{V}$ - ECV.

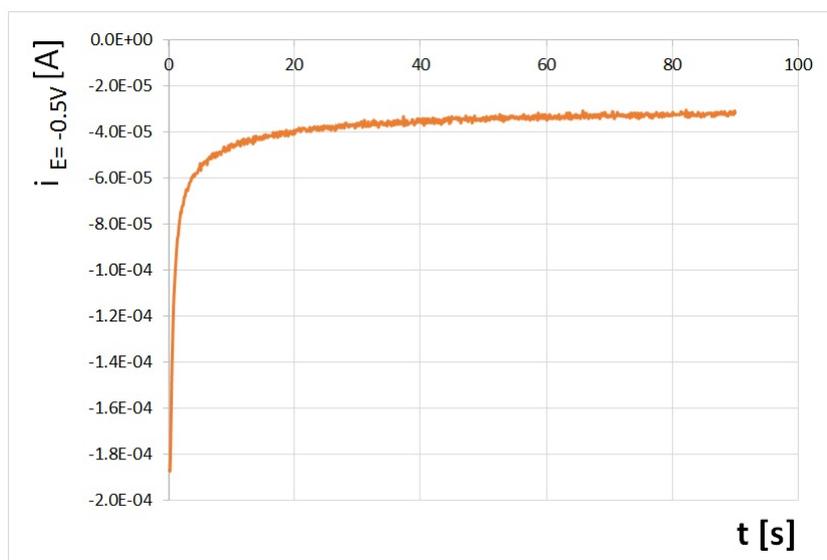
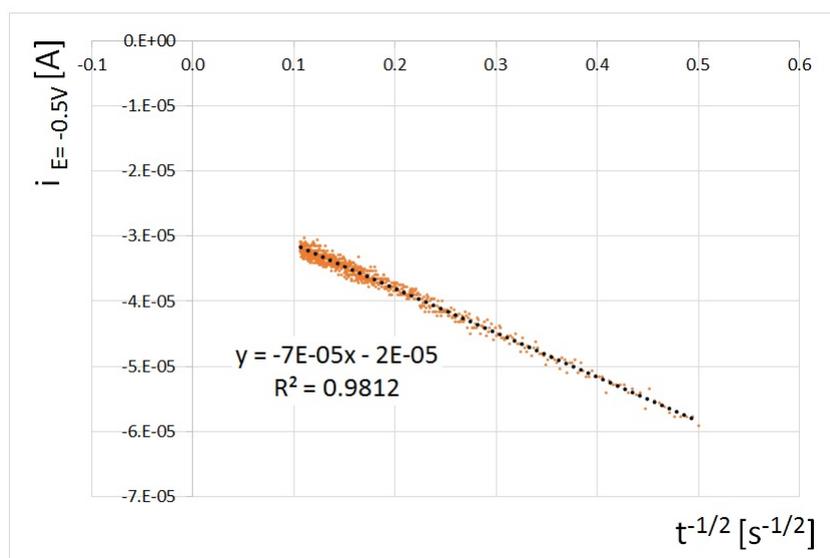
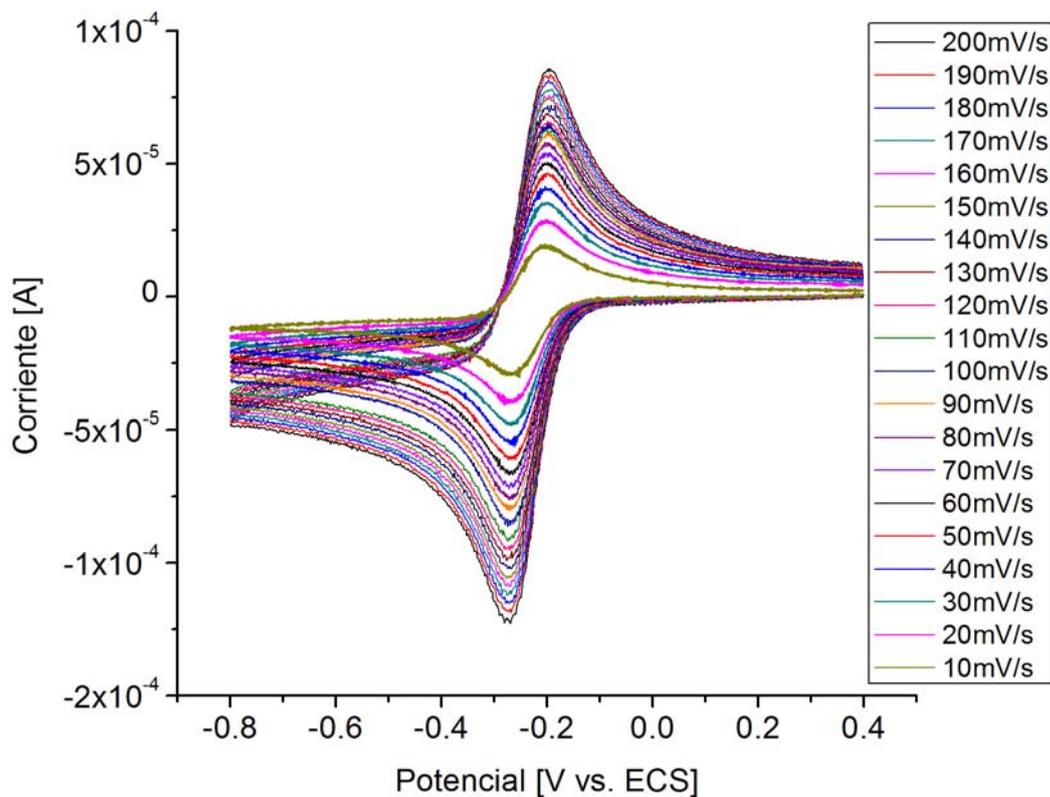


Figura 3.39: Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell - ECV.



Con la ecuación de Cottrell podemos calcular el coeficiente de difusión del Ru(III) a la concentración establecida para el análisis de todos los materiales. El coeficiente de difusión calculado es: $D_{\text{Ox}} = 2,38479 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Este coeficiente se utiliza para calcular el área electroactiva de los materiales ajustando el correspondiente cronoamperograma a la ecuación de Cottrell. La reacción RedOx que se lleva a cabo es la opuesta en comparación al Fe(II), en este caso el Ru(III) se reduce.

Figura 3.40: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - ECV.



Los voltamperogramas de la figura 3.40 describen un sistema rápido y reversible, con poca capacitancia y resistencia al medio. Con éstos se calculan diferentes parámetros. Para concluir el comportamiento del sistema se hace el análisis de las curvas de Randles-Sevcik y Butler-Volmer. La temperatura a la que se tomo estas curvas fue de $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 3.41: Ajuste ecuación de Randles-Sevcik - ECV.

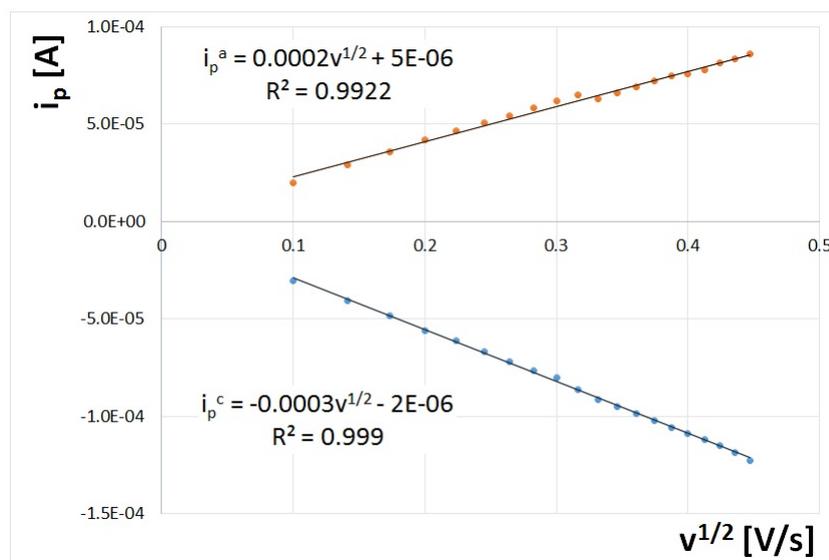


Figura 3.42: Ajuste ecuación de Butler-Volmer - ECV.

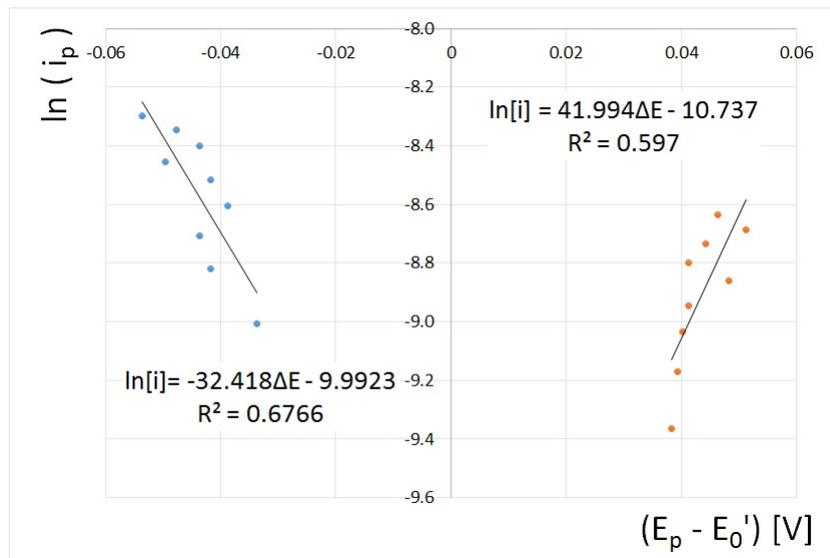
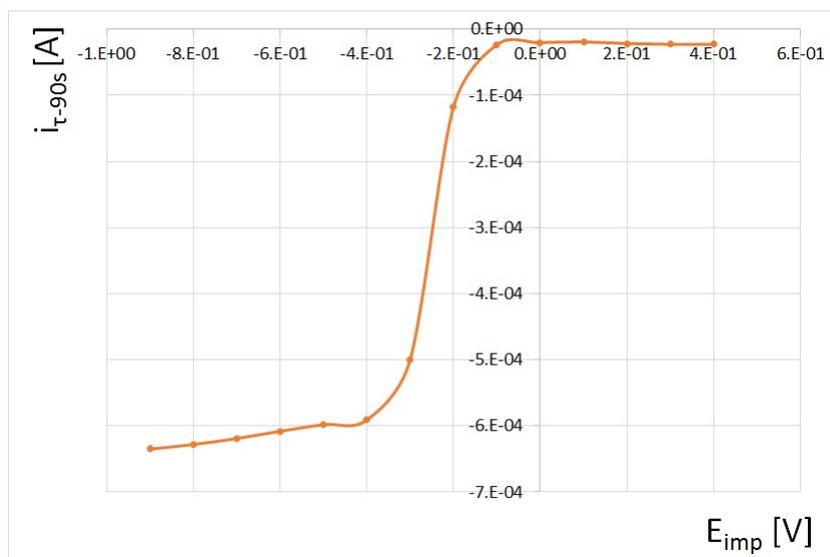


Tabla 3.18: Parámetros electroquímicos - ECV.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
E'^0	$(-234 \pm 3) \text{ mV}$	$Q_{1000\text{mV/s}}$	$-0,703 \text{ C/mol}$
i_c^p/i_a^p	$(0,72 \pm 0,03)$	$Q_{100\text{mV/s}}$	$-2,1930 \text{ C/mol}$
k^0	$0,00181 \text{ cm/s}$	$Q_{10\text{mV/s}}$	$-7,892 \text{ C/mol}$
D_{An}	$6,3322 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	α_{An}	$0,80$
D_{Cat}	$1,3472 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	α_{Cat}	$0,19$

El α para el proceso cátodico es 0,19, mientras que para el proceso anódico es 0,80, estos datos se observan en sistemas no simétricos donde los procesos de reducción y oxidación varían en cada velocidad de barrido. Además se puede observar en la figura 3.40 que el valor del coeficiente de correlación lineal es mucho menor a 0.99, no existe proporcionalidad entre las corrientes de pico y el delta de potenciales. El potencial estándar del Ru(III)/Ru(II) referido al electrodo de Calomel saturado es -234 mV .

Figura 3.43: Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico - ECV.

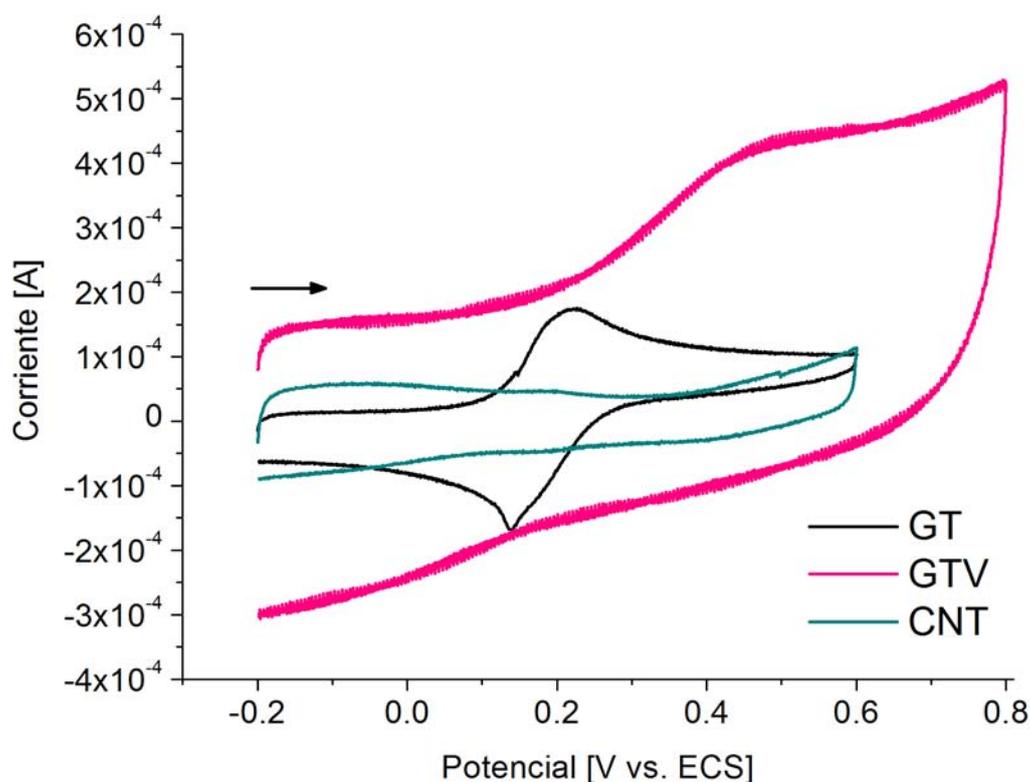
Esta curva nos ayuda a concluir que en el electrodo de carbón vítreo no hay adsorción de la especie electroactiva. Se observa aporte resistivo a corrientes catódicas o un posible proceso de reducción que ocurre sobre la superficie del electrodo.

Con estas curvas, parámetros electrocinéticos y ventanas podemos concluir que los complejos de rutenio y hierro pueden ser utilizados como sensores de la superficie de los materiales sintetizados en el presente trabajo.

3.6.1. Materiales de referencia en tinta

Las referencias para este trabajo: grafito (GT), nanotubos (CNT) y carbono vulcan (GTV) se depositan como tinta sobre el electrodo de carbón vítreo para comparar el espectro electroquímico que se obtiene por voltamperometría cíclica de estos materiales con dos analitos en solución hierro y rutenio. Las figuras 3.44 y 3.45 muestran las voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Los voltamperogramas más relevantes se presentan en este apartado, éstos fueron obtenidos de la serie de experimentos realizadas en este trabajo los cuales se agregan en el anexo II.

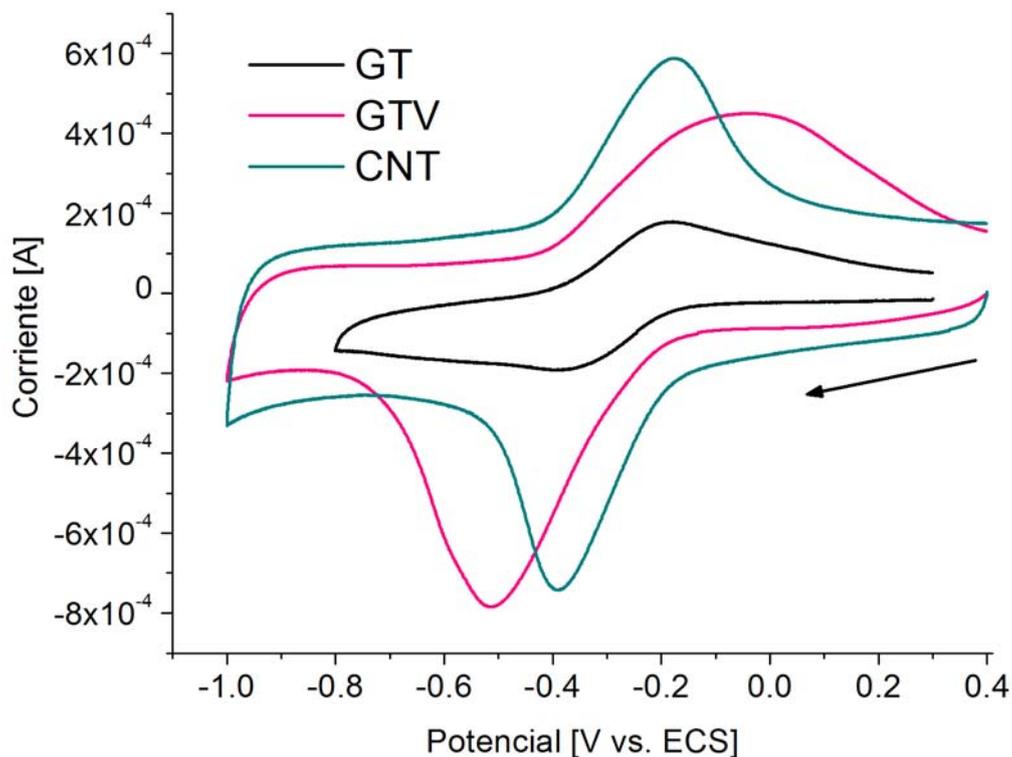
Figura 3.44: Voltamperogramas de $[\text{Fe(II)}] = 0.02 \text{ mol/L}$ para los materiales de referencia a 100 mV/s.



En los voltamperogramas de la disolución de hierro para los nanotubos de carbón y el carbono vulcan el pico correspondiente al proceso faradaico es difícil de apreciar por que presentan éstos una efecto capacitivo mucho más relevante en comparación al aporte de la corriente faradaica.

De las figuras 3.44 y 3.45 se observa que las tintas de los materiales de carbono, GTV y CNT, tienen un mayor densidad de corriente en comparación con el grafito sintético. En la disolución de Fe(II) el GTV tiene la mayor capacitancia, 5.66 F/mol , entre los materiales de referencia $C_{GT} = 1.59 \text{ F/mol}$ y $C_{CNT} = 0.9625 \text{ F/mol}$, mientras que para la disolución con Ru(III) el grafito tiene la menor capacitancia: $C_{GT} = 7.47 \text{ F/mol}$, $C_{GTV} = 18.47 \text{ F/mol}$ y $C_{CNT} = 19.76 \text{ F/mol}$.

Figura 3.45: Voltamperogramas de $[\text{Ru(III)}] = 0.005 \text{ mol/L}$ para los materiales de referencia a 100 mV/s .



El proceso sobre la superficie del grafito sintético en la disolución de hierro se observa algo parecida a la de rutenio, la diferencia se encuentra en el segundo proceso para el hierro, después de oxidarse a Fe(III) el pico catódico presenta un defecto que pareciera adsorción del analito a la superficie.

El proceso de oxidación en el carbono vulcan practicamente no se observa por la capacitancia del material que tiene un mayor aporte que el proceso redox, pero para el caso del rutenio la reducción ocurre sin problema con una señal parecida a un proceso de adsorción mientras que la oxidación parece que esta formada por dos picos.

Para los nanotubos de carbón el proceso del hierro casi no se observa los picos están escondidos en el voltamperograma pero el máximo se puede identificar en el anexo II de este trabajo se reportan todos los voltamperogramas realizados. Mientras para el proceso redox del rutenio los picos son similares a un proceso de adsorción acoplado a la reacción electroquímica.

3.6.2. Óxidos de grafito (GTO)

Figura 3.46: Voltamperogramas de $[\text{Fe(II)}] = 0.02 \text{ mol/L}$ para los óxidos de grafito a 100 mV/s .

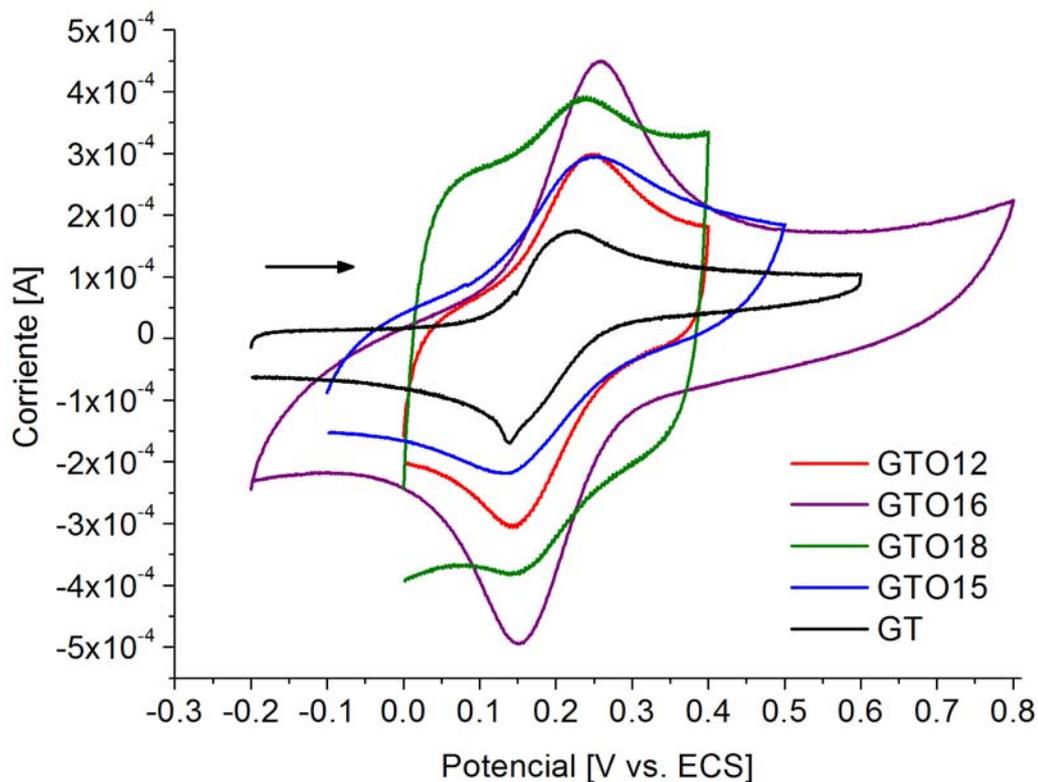


Tabla 3.19: Parámetros electroquímicos de los óxidos de grafito - Fe(II).

Material	Capacitancia [F/mol]	ΔE [mV]	$E^{o'}$ [mV]
GT	1.59	180 ± 4	83 ± 5
GTO12	3.34	196 ± 2	103 ± 5
GTO15	2.49	196 ± 2	139 ± 25
GTO16	7.15	223 ± 10	131 ± 56
GTO18	6.39	190 ± 5	94 ± 24

En los voltamperogramas de la figura 3.46 se observa que los óxidos de grafito tienen una mayor densidad de corriente, lo que se relaciona con la capacitancia calculada en la tabla 3.19. El proceso es mucho más rápido en la superficie del grafito en comparación a los óxidos porque el parámetro ΔE es más pequeño para la materia prima. El potencial de media onda varía entre los óxidos, lo que indica que la manera de depositar la tinta sobre la superficie del electrodo es poco reproducible.

Figura 3.47: Voltamperogramas de Ru(III) = 0.005F para los óxidos de grafito a a 100 mV/s.

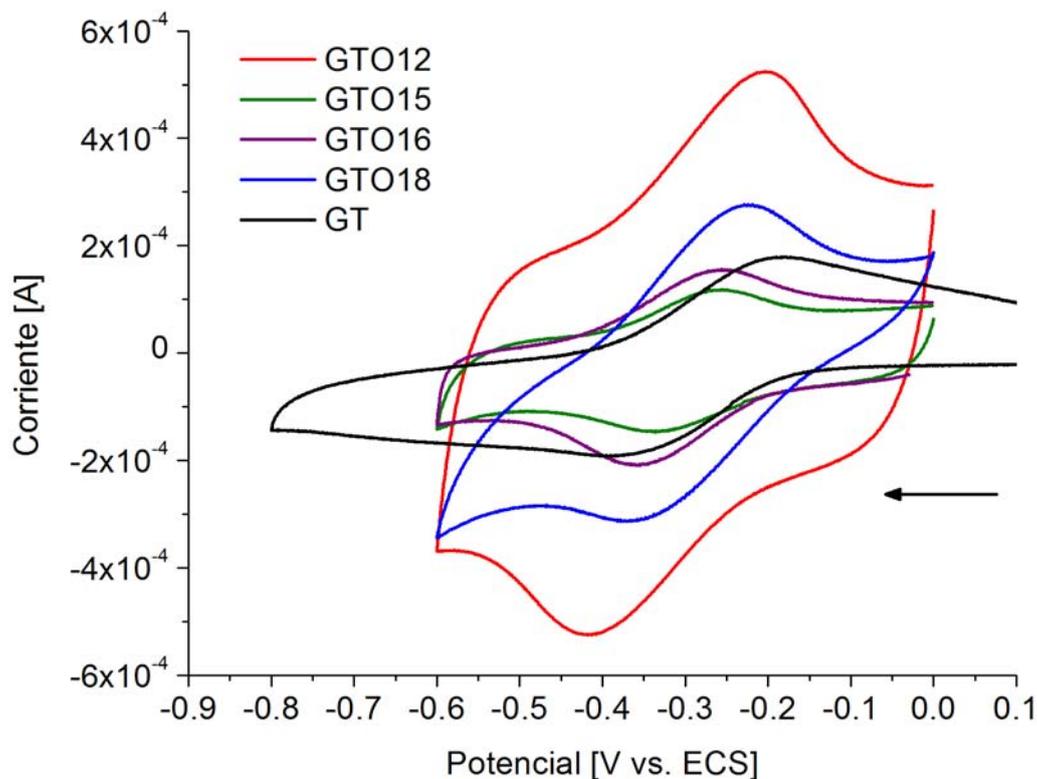


Tabla 3.20: Parámetros electroquímicos de los óxidos de grafito - Ru(III).

Material	Capacitancia [F/mol]	ΔE [mV]	E'^0 [mV]
GT	7.47	-286 ± 3	209 ± 36
GTO12	23.78	-311 ± 2	212 ± 36
GTO15	7.19	-303 ± 2	106 ± 26
GTO16	9.11	-297 ± 4	107 ± 15
GTO18	14.83	-305 ± 10	146 ± 21

Al comparar la serie de óxidos con el analito de rutenio encontramos que la densidad de corriente corriente es mayor que el grafito sintético solo para dos óxidos, 12 y 15, mientras que para los restantes no lo es. La preparación de la película, sobre la superficie del electrodo de trabajo, puede estar afectando en esta medición y hace que estos valores no sean congruentes entre sí.

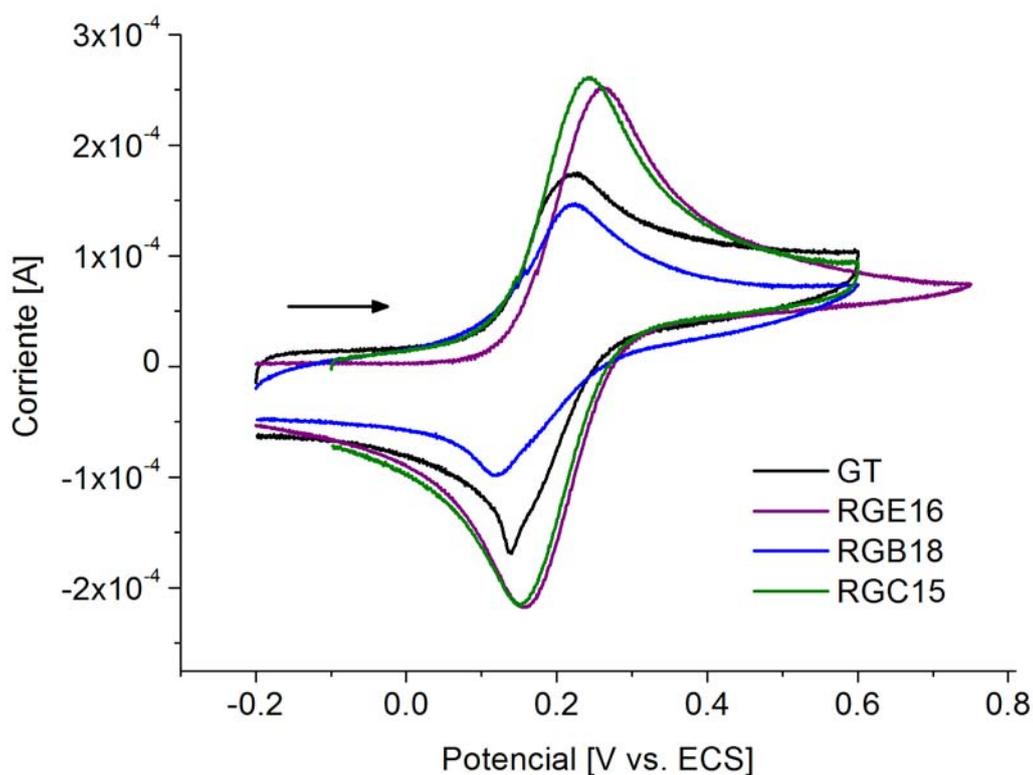
En comparación al proceso llevado a cabo con hierro el parámetro ΔE es mucho mayor, esto indica que la reacción electroquímica es más lenta. Los procesos llevado en la disolución con rutenio generan más capacitancia y eso se puede relacionar comparando las dos tablas 3.19 y

3.20, en donde los valores de capacitancia para el hierro son mayores. El hierro es un oxófilo y esto podría ser la razón del porque el proceso es más rápido en contraste con el rutenio.

En general, la superficie de los óxidos de grafito se carga mucho más que la materia prima, aunque también el grafito tiene un aporte capacitivo relevante. Ésto se puede explicar con los resultados de las técnicas anteriores: los grupos funcionales y los defectos en la red permiten que la superficie se cargue mucho más en comparación a la materia prima que es ordenada y sin grupos funcionales dentro de la red.

3.6.3. Óxidos de grafito (GO_2) reducido

Figura 3.48: Voltamperogramas de $[\text{Fe(II)}] = 0.02 \text{ mol/L}$ para los óxidos reducidos de grafito a 100 mV/s .



Los materiales reducidos de cada serie de óxidos presenta voltamperogramas mejor definidos, es decir, el aporte capacitivo es mucho menor y si comparamos la tabla 3.19 con la tabla 3.21, se puede observar que la capacitancia disminuye al reducir el material para todos los casos con excepción del RGA12 (reducción con ácido ascórbico).

En la figura 3.48 no se agrega el voltamperograma del material RGA12 porque la densidad de corriente es mucho mayor a los materiales RGC15, RGE16 y RGB18 y esto hace que no se observen claramente las señales para estos últimos. El RGA12 se compara con el material reducido de Graphenea®. porque ambos parecen ser muy buenos capacitores.

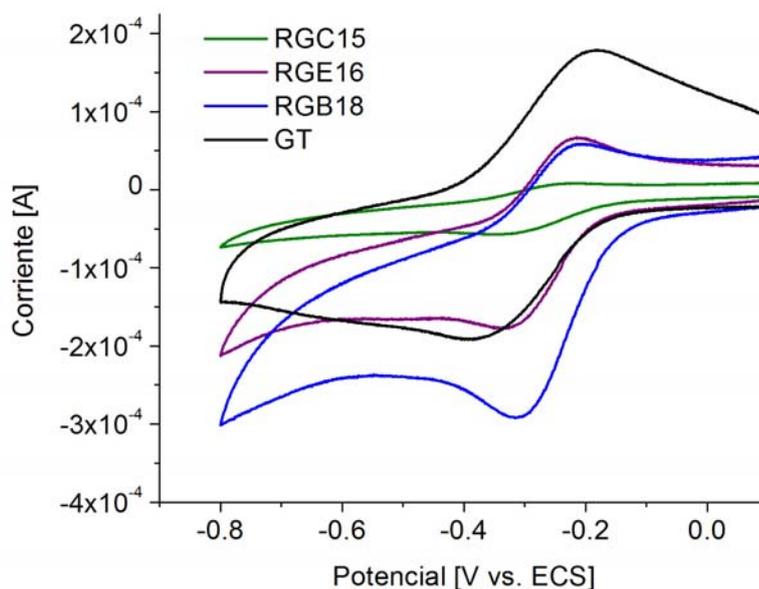
Tabla 3.21: Parámetros electroquímicos de los óxidos reducidos de grafito - Fe(II).

Material	Capacitancia [F/mol]	ΔE [mV]	E'^0 [mV]
GT	1.59	180 ± 4	83 ± 5
RGG	3.67	-	-
RGA12	19.06	-	-
RGC15	2.81	193 ± 3	119 ± 31
RGE16	1.44	208 ± 3	103 ± 17
RGB18	1.23	171 ± 2	99 ± 23

El parámetro ΔE disminuye para los materiales reducidos en comparación con los correspondientes óxidos, la eliminación de grupos funcionales hace que se más sencillo el intercambio de electrones sobre la superficie del material. Además, el parámetro L_a de la tabla 3.12 indica que para el caso del RGB18 y RGC15 aumenta la simetría de las redes, es decir, disminuyen los defectos, esto puede relacionarse con la disminución de la capacitancia.

Los picos se definen mucho mejor en el material reducido con etilenglicol en comparación a los otros materiales reducidos. El RGC15 se relaciona un poco más con el material reducido con etilenglicol pero presenta más capacitancia, casi el doble. En el RGB18 el pico catódico tiene una distorsión posiblemente por efectos de adsorción del analito.

Figura 3.49: Voltamperogramas de $[\text{Ru(III)}] = 0.005 \text{ mol/L}$ para los materiales de referencia a 100 mV/s .



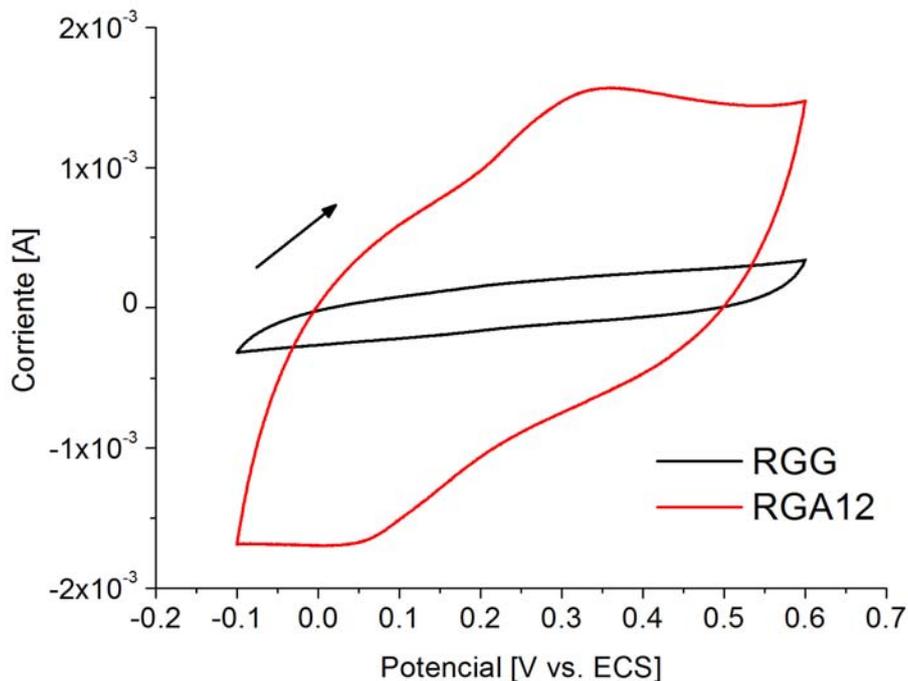
En los voltamperogramas de los materiales reducidos para la disolución de rutenio se observa resistencia y capacitancia. Las pruebas que se hicieron con rutenio presentan mayor capacitancia (tablas 3.22 y 3.20) que las hechas con hierro. Además la rapidez de la reacción electroquímica no presenta cambio al reducir el material y para el hierro se observó una ligera mejora.

Tabla 3.22: Parámetros electroquímicos de los óxidos reducidos de grafito - Ru(III).

Material	Capacitancia [F/mol]	ΔE [mV]	E'^0 [mV]
GT	7.47	-286 ± 3	209 ± 36
RGG	59.83	-	-
RGA12	76.77	-305 ± 10	402 ± 158
RGC15	2.12	-319 ± 12	155 ± 32
RGE16	7.49	-280 ± 9	197 ± 35
RGB18	15.28	-265 ± 3	129 ± 23

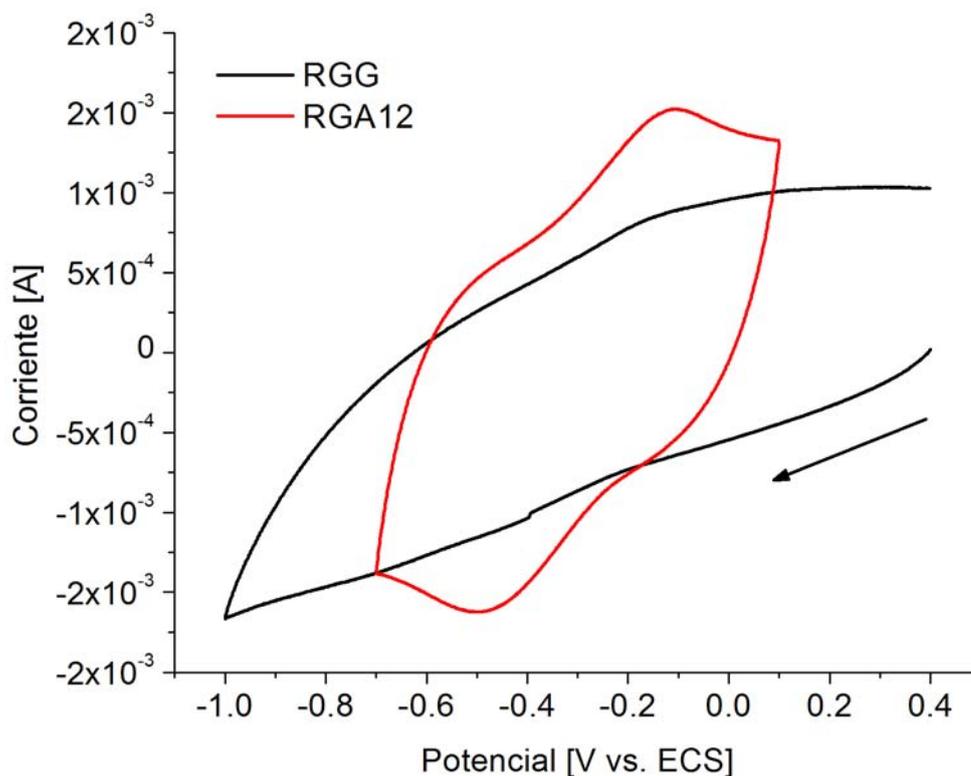
3.6.3.1. Comparación de los materiales RGA12 vs. RGG

Figura 3.50: Voltamperogramas de $[\text{Fe(II)}] = 0.02 \text{ mol/L}$ para los materiales de referencia a 100 mV/s .



Los voltamperogramas del material RGG y RGA12 para rutenio y hierro muestran que ambos materiales son capacitores. Estos materiales caracterizados por varias técnicas indican que los grupos oxígeno en la red fueron eliminados y hay una baja proporción de ellos, por lo tanto, la capacitancia debe estar relacionada al desorden de la red. Ambos materiales, comparándolos con las otras series caracterizadas, son los que tienen estructuras más desordenadas, $L_a^{RGG} = 14,86$ y $L_a^{RGA12} = 12,99$, calculado mediante datos obtenidos por espectroscopía Raman, .

Figura 3.51: Voltamperogramas de $[\text{Ru(III)}] = 0.005 \text{ mol/L}$ para los materiales de referencia a 100 mV/s .



Para la mayoría de las películas las especies electroactivas muestran voltamperogramas representativos, esto permite que se puedan obtener y comparar algunos parámetros electrocinéticos.

Para el **RGG**, que es el material de referencia para los materiales reducidos, la superficie se carga rápidamente lo cual se demuestra con la capacitancia calculada a 100 mV/s , esto no permite que los procesos relacionados a las especies electroactivas (rutenio y hierro) se observen. El proceso para depositar la tinta sobre el electrodo de trabajo es el mismo pero el método no es el óptimo porque hay mucha variación en materiales que a través de otras técnicas concluimos que son muy similares y presentan la misma respuesta.

Los materiales de referencia **GTV** y **CNT**, que son ampliamente usados como soportes para catalizadores y en el caso del **GT** que fue la materia prima, los procesos electroquímicos del rutenio y hierro son muy diferentes. Para todos la densidad de carga es mucho mayor para

el proceso de rutenio. En general, para estos materiales la reacción redox es mucho más rápida en comparación a la del rutenio, indicado por el ΔE . En estos materiales se observan fenómenos de adsorción y la corriente observada seguramente es la suma de la adsorción de los analitos en la superficie, aportes capacitivos y difusión entre las láminas o granos de los materiales.

En términos generales, los óxidos de grafitos características similares. Todos los **GTO** presentan sistemas en donde el material se carga, presenta capacitancia, por este motivo los picos de los procesos faradaicos no se definen perfectamente como lo harían para un proceso controlado por difusión pura. La naturaleza de este fenómeno se puede atribuir completamente al material ya que en otros materiales las especies electroactivas no se comportan así en la interfase. Una posible explicación a este fenómeno pueden ser los grupos funcionales que se agregan al material al llevarse a cabo la oxidación. Para el caso del hierro, el parámetro ΔE indica que los sistemas son más rápidos en comparación al **ECV** y para el rutenio el proceso se vuelve significativamente más lento.

GTO12 vs. RGA12 - La diferencia entre la serie 12, entre la reducción y el óxido, es significativa. Los voltamperogramas entre estos dos materiales son muy diferentes. Para el sistema de hierro, prácticamente, es imposible observar los picos faradaicos para el material reducido, el comportamiento de éste es muy similar al material de **Graphenea®**. El ΔE para el proceso de rutenio indica que el proceso es más lento en el material reducido en comparación al oxidado.

Parece para el RGA12 el reductor utilizado genera muchos defectos en la red que contribuyen a aumentar la capacitancia del material, porque por las técnicas de infrarrojo, difracción de rayos X y termogravimetría encontramos que el ácido ascórbico es el mejor reductor.

GTO15 vs. RGC15 - Ambos sistemas electroquímicos se definen en los voltamperogramas de los materiales. No hay ningún efecto capacitivo que no permita observar los picos de control difusional. Para el hierro y el rutenio, el proceso redox llevado a cabo en la superficie reducida con ácido cítrico es más rápido en comparación al **GTO15**, considerando el parámetro ΔE .

GTO16 vs. RGE16 - Los voltamperogramas son representativos de los equilibrios redox que ocurren en la interfase para la especie de hierro y rutenio. Además, el sistema de Hierro para el **RGE16** es el sistema que menos capacitancia muestra de todos los materiales y en el cual se observa perfectamente las etapas del proceso de oxidación y reducción del hierro. El sistema de Hierro es más rápido para el **RGE16** en comparación al **GTO16**, pero en el de rutenio pasa lo contrario. El material oxidado presenta mayor densidad de carga en comparación al reducido con etilenglicol pero ambos se alejan poco de la referencia, **ECV**.

GTO18 vs. RGB18 - Los voltamperogramas se definen bien para ambos materiales, aunque el **GTO18** presente mucha capacitancia. El proceso es igual de rápido para el hierro de acuerdo a ΔE . Para el rutenio es más rápido el sistema reducido con borohidruro.

Conclusiones

El extenso análisis reportado en este trabajo muestra un amplio panorama de los materiales de carbón que se utilizan comúnmente como soporte en celdas de combustible de metanol directo, a estos materiales se les depositan catalizadores metálicos como platino, molibdeno, rutenio, tungsteno, entre otros. El estudio permite identificar las propiedades de las superficies grafenoides que están tomando auge como soporte en celdas de combustible.

Se pueden concluir varias cosas de la caracterización realizada.

1. De los resultados obtenidos por difracción de rayos X, se concluye que en comparación al grafito sintético, que se distribuye en estructuras con espaciamiento promedio entre láminas de 3.36 Å y con un número de láminas promedio de 20, la oxidación produce un espaciamiento entre láminas de casi el doble, en promedio 8 Å, y número de láminas promedio de 4 para los cuatro óxidos, ésto indica que la oxidación es exitosa y reproducible. La reducción produce un reapilamiento promedio de 3.56 Å pero el número de láminas promedio es practicamente el mismo: 4. La propiedad del espaciamiento y el número de láminas en los óxidos puede ser aprovechada para anclar metales a través de un reducción simultanea sobre la superficie del material.
2. De la espectroscopía infrarrojo se observan las bandas de vibración características para los óxidos de grafito aproximadamente en: 3000 – 3500 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento $O - H$), 1720 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo y carboxilo $C = O$), 1620 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento $C = C$), 1400 cm^{-1} (vibraciones de flexión $O - H$ de grupos hidroxilo), 1300 – 1350 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento $C - OH$), 1220 cm^{-1} (relajación del grupo epoxi $C - O - C$) y en 980 cm^{-1} (vibraciones atribuibles a los grupos, epoxi, éter y peróxido). Los espectros obtenidos de los materiales reducidos con ácido ascórbico, etilenglicol y borohidruro de sodio indican la desaparición de varios grupos funcionales hidroxilo, mientras que para el ácido cítrico estos grupos permanecen intactos. Los grupos carbonilo solo son eliminados por los

- reductores ácido ascórbico y borohidruro de sodio siendo los reductores más efectivos.
3. La espectroscopía Raman, indica la presencia de bandas características asociadas a materiales grafenoides obtenidos por la técnica de oxidación y exfoliación química. Las láminas se apilan desordenadamente y tienen defectos en la redes de grafeno. La oxidación es el proceso que genera estos cambios pues al comparar los espectros del precursor oxidado con el material reducido no hay diferencia, esto indica que los reductores no dañan más el material y la estructura permanece constante después de la oxidación. El único material que sufre un cambio relevante en la estructura después de reducirlo es el RGA12, éste es más desordenado y con más fracturas en la red en comparación con su óxido precursor.
 4. La termogravimetría indica que los óxidos de grafito tienen un mayor porcentaje de grupos funcionales orgánicos externos a la red y que pueden ser removidos al aumentar la temperatura. En general, el 40 % de la masa de los óxidos permanece en el contenedor antes de 600 °C, esto indica que más del 50 % del peso de los óxidos son los grupos que se anclaron a las redes de grafeno. Existen en la literatura métodos de reducción térmica, al ser el grafito un material estable a altas temperaturas se lleva a cabo una reducción térmica, prácticamente un termograma, que remueve estos grupos funcionales. Las curvas obtenidas por TGA, señalan que el método de oxidación es reproducible. Analizando el residuo del material a través de TGA se concluye que la eficiencia de los reductores, en términos de eliminación de grupos funcionales, es: ácido ascórbico > borohidruro de sodio > etilenglicol > ácido cítrico.
 5. Con las técnicas de microscopía se observa que el tamaño de grano de los polvos oxidados y reducidos no cambia respecto a la materia prima. Segundo las estructuras observadas en TEM se asemejan, para óxidos y especies reducidas, al material de Graphenea®. Sin embargo, el material que presenta una morfología diferente es el RGA12, la micrografía en TEM muestra un conjunto de láminas pequeñas apiladas que no se observa en otros materiales, esto puede denotar una diferencia significativa en las propiedades del material comparándolo con el material de Graphenea®, y que en principio se quiere reproducir. Los porcentajes atómicos locales concuerdan con las otras técnicas: los materiales oxidados tienen mayor porcentaje de oxígeno en comparación a los materiales reducidos, y el mejor reductor es el ácido ascórbico.
 6. Finalmente, la caracterización electroquímica con los dos analitos, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - Fe(II) y $Ru(NH_3)_6Cl_3$ - Ru(III), muestra que la ventana de actividad de los materiales sintetizados en este trabajo es estable en un intervalo de -1 a 2 V. Además, el material se ve afectado únicamente en los extremos de este intervalo, en estos puntos ocurren reducciones y oxidaciones inherentes al material. Los óxidos de grafito, en gene-

ral, presentan mayor capacitancia en comparación a las especies reducidas (excepción RGA12). Las densidades de carga son mucho mayores para el intervalo donde ocurre la reducción de rutenio en comparación con la del hierro. Finalmente, prácticamente los dos analitos reproducen reacciones cuasi-reversibles (por análisis en los picos) para todas las superficies a excepción del GTV. Para el RGC15 y RGE16 en la disolución con rutenio los grupos funcionales con oxígeno sobre el material parece que limitan esta reacción, pues se observa una transición a un segundo pico. Es importante detallar que la elaboración de las tintas para caracterizar por métodos electroquímicos no es reproducible y deben utilizarse otros métodos en trabajos futuros.

Los procesos electroquímicos suceden en la superficie de estos materiales como en el ECV, los defectos presentes sobre la red de grafito no afectan la aplicación de estos como electrodo de trabajo y el método de síntesis de óxidos de grafito empleado en este trabajo puede ser utilizado para depositar sobre las superficie de carbón metales y polímeros conductores que ayuden a catalizar reacciones electroquímicas de relevancia en celdas de combustible. Además, el proceso de síntesis de óxido de grafito es reproducible y se puede generar una gran cantidad de material. Los grupo funcionales anclados al momento de oxidar el grafito se eliminaron en su mayoría durante el proceso de reducción y la sutileza de cada reductor se detalla en la sección de resultados, esto nos brinda cuatro materiales distintos los cuales pueden ser aplicados y caracterizados en reacciones de oxidación de alcoholes. Además se pueden proponer métodos de reducción utilizando combinaciones de estos reductores ahora que se conoce mucho más a fondo las propiedades que éstos brindan a la superficie de grafito.

Referencias

1. **Hill, J. W., and Petrucci, R. H.**, “General Chemistry”. 3rd edition, Prentice Hall, NJ. (2002)
2. **Mikhail I. Katsnelson**, “Graphene carbon in two dimensions”, *Materials Today*, V–10: 20–27. (2007).
3. **Cid H. E., Argüello L. A., Romano A., Flores C. Pérez M.**, “Síntesis y caracterización de grafeno”, UNAM., (2012).
4. **Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V, Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A.**, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. *Science*, V–306 (5696): 666–669. (2004).
5. **K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim**, “Two dimensional atomic crystals”. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, V–102: 10451–10453. (2005)
6. **A.N. Sidorov, M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian, J. Ouseph, R.W. Cohn, Sumanasekera**, “Electrostatic Deposition of Graphene”. *Nanotechnology* V–18 (135301). (2007).
7. **E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan and M. M. J. Treacy**, “Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes”. *Advanced Materials*, V–10: 1472–1475. (1998).
8. **C.S. Hanes, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, H.A. Douglas, R.K. Prud’homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay**, “Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide”. *J. Phys. Chem., B* V–110: 8535–8539. (2006).
9. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus**, “Intercalation compounds of graphite”. *Adv. Phys.*, V–51: 186. (2002).

10. **Hummers and Offeman**, “Preparation of graphitic oxide”. *J. Am. Chem. Soc.*, V–80: 1139 (1958).
11. **T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, G. Comsa**, “STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition”. *Science*, V–264: 261–270. (1992).
12. **A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera**, “Electrochemistry of Graphene and Related Materials”, *Chem. Rev.*, V–114: 7150–7188. (2014).
13. **E. Fitzer, K. H. Kochling, H. P. Boehm, H. Marsh**, “Recommended terminology for the description of carbon as a solid”, *Pure Appl. Chem.*, V–67: 473–506. (1995).
14. **S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik**, “A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation”. *Materials Science and Engineering B.*, V–167:133–136. (2010).
15. **L. Staudenmaier**, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 31, 1481–1487. (1898).
16. **M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón**, “Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions”. *J. Phys. Chem. C.*, V–114: 6426–6432. (2010).
17. **Yueming Li, Longhua Tang, Jinghong Li**, “Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites”. *Electrochemistry Communications*, V–11: 846–849. (2009).
18. **Yuchen Xin, Jian-guo Liu, Yong Zhou, Wenming Liu, Jian Gao, Yun Xie, Ying Yin, Zhigang Zou**, “Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell”. *Journal of Power Sources*, V–196: 1012–1018. (2011).
19. **Shengjie Xu & Peiyi Wu**, “Facile and green synthesis of a surfactant-free Au clusters/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction”. *J. Mater. Chem. A.*, V–2: 13682–13690. (2014).
20. **Suman Thakur, Gautam Das, Prasanta Kumar Raul and Niranjana Karak**, “Green One-Step Approach to Prepare Sulfur/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for Effective Mercury Ions Removal”. *J. Phys. Chem. C.*, V–117: 7636–7642. (2013).
21. **L. Dong, Raghavendar Reddy Sanganna Gari, Z. Li, M. M. Craig, S. Hou**, “Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation”, *Carbon*, V–48: 781–787. (2010).
22. **S.H. Hsieh, M.C. Hsu, W.L. Liu, W.J. Chen**, “Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell”, *Applied Surface Science*, V–277: 223–230. (2013).

23. **L. Dong, Raghavendar Reddy Sanganna Gari a, Z. Li b, M.M. Craig, S. Hou**, “Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation”, *Carbon*, V–48: 781–787. (2010).
24. **Yuzhen Zhang, Yong-e Gu, Shaoxiong Lin, Jinping Wei, Zaihua Wang, Chunming Wang, Yongling Du, Weichun Ye**, “One-step synthesis of PtPdAu ternary alloy nanoparticles on graphene with superior methanol electrooxidation activity”. *Electrochimica Acta*, V–56: 8746–8751. (2011).
25. **A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera**, “Electrochemistry of graphene and related materials”, *Chemical Reviews*, V–114: 7150–7188. (2014).
26. **A. Valota, I. Kinloch, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, A. Eckmann, E. W. Hill, Robert A. W. Dryfe**, “Electrochemical Behavior of Monolayer and Bilayer Graphene”, *ACS Nano.*, V–5: 8809–8815. (2011).
27. **C. E. Banks, J. Davies, G. Wildgoose, R. G. Compton**, “Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites”, *Chem. Commun.*, 829–841. (2005).
28. **28. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z. Y., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun’ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman J. N.**, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite”, *Nat. Nanotechnol.*, V–3: 563–568. (2008).
29. **A. J. Oyer, Y. Carrillo, C. C. Hire, H. C. Schniepp, Alexandru D. Asandei, A. V. Dobrynin, D. H. Adamson**, “Stabilization of Graphene Sheets by a Structured Benzene/Hexafluorobenzene Mixed Solvent”, *J. Am. Chem. Soc.*, V–134: 5018–5021. (2012).
30. **P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, Da Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, Kostya S. Novoselov**, “Graphene-Based Liquid Crystal Device”, *Nano Lett.*, V–8: 1704–1708. (2008).
31. **Long Chen, Yenny Hernandez, Xinliang Feng, Klaus Müllen**, “From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis”, *Angew. Chem.*, V–51: 7640–7654. (2012).
32. **L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai**, “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes”, *Nature*, V–458: 877–880. (2009).
33. **M. Alanyalioglu, J. J. Segura, J. Oro-Sole, N. Casan –Pastor**, “The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes”, *Carbon*, V–50: 142–152. (2012).

34. **X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader, K. Müllen**, “Two-Dimensional Graphene Nanoribbons”, *JACS*, V-130: 4216–4217. (2008)
35. **Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou**, “Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications”, *Accounts of Chemical Research*, V-46: 2329–2339. (2013).
36. **N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy**, “Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations”, *Chem. Mater.*, V-11: 771–778. (1999).
37. **Z. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H. Cheng**, “Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers”, *Carbon*, V-47: 493–499. (2009).
38. **L. M. Manocha, H. Gajera, V. Mankadia, S. Manocha**, “Oxidation-reduction of natural graphite- a step towards synthesis of graphene”, *PRAJÑĀ – Journal of Pure and Applied Sciences*, V-18: 92–97. (2010).
39. **A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich**, “The Crystal Structure of Mn_2O_7 ”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* V-26 No.2:139–140. (1987).
40. **A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski**, “Structure of Graphite Oxide Revisited”, *J. Phys. Chem. B* V-102: 4477–4482. (1998).
41. **Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, D. Li**, “Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges”, *Materials Today*, V-18 No. 2: 73–78. (2015).
42. **K. R. Koch and P. F. Krause**, “Oxidation by Mn_2O_7 : An Impressive Demonstration of the Powerful Oxidizing Property of Dimanganeseheptoxide”, *J. Chem. Ed.*, V-59: 973–974. (1982).
43. **M. Trömel, M. Russ**, “Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate”, *Angew. Chem.*, V-99: 1037–1038. (1987).
44. **M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau**, “FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide”, *Carbon*, V-29: 469–474. (1991).
45. **M. Dubois, J. Giraudet, K. Guerin, A. Hamwi, Z. Fawal, P. Pirotte, F. Masin**, “EPR and solid-state NMR studies of poly(dicarbon monofluoride) $(C_2F)_n$ ”, *J. Phys. Chem. B*, V-110: 11800–11808. (2006).
46. **G. Ruess**, *Monatsh. Chem.*, V-76: 381–417. (1946).
47. **D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski, R. Ruoff**, “The chemistry of graphene oxide”, *Chem. Soc. Rev.*, V-39: 228–240. (2010).
48. **Dr. Sharon Mitchell, Prof. Javier Pérez-Ramírez**, “Lecture of X-Ray Diffraction”

Advanced Catalysis Engineering, Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zürich, Switzerland.

49. **Vitalij K. Pecharsky Peter Y. Zavalij**, “Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials”, 1st Edition, Springer Science Business Media, Inc., pp: 6–59. (2003).
50. **Neil W. Ashcroft, N. David Mermin**, “Solid State Physics”, Holt-Sanunder, (1981).
51. **B. D. Cullity**, “Elements of X-ray diffraction”, Addison-Wesley. (1956).
52. **J. Howe, C. Rawn L. E. Jones, H. Ow**, “Improved crystallographic data for graphite”, Powder Diffraction, V–18(2): 150–154. (2003).
53. **D. D. L. Chung**, “Review graphite”, Journal of Materials Science, V–37:1475–1489. (2002).
54. **Jeffrey Rosenthal**, “Spreadsheet calculations for X-ray powder diffractions patterns”. Journal of Chemical Education, V–68(11): 285–286. (1991).
55. **B. Andonovic, M. Temkov, A. Ademi, A. Petrovski, A. Grozdanov, P. Pautnovic. A. Dimitrov**, “Laue functions model vs Scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data”, J. Chem. Tech. and metallurgy, V–49(6): 545–550. (2014).
56. **B. Girgis, Y. Temerk, M. Gadelrab, I. Abdullah**, “X-Ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions”, Carbon, V–8(2): 95–100. (2007).
57. **Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi, Seung Hun Huh**, “X-ray diffraction patterns of thermally-reduced graphenes”, J. of the Korean Physical Society, V–57(6): 1649–1652. (2010).
58. **D. Gray, A. McCaughan, B. Mookerji**, “Crystal structure of graphite, graphene and silicon”, Physics for Solid State Applications, V–6: 730–732. (2013).
59. **J. McMurry**, “Química Orgánica”, 6ta edición, Thomson, (2004).
60. **B. Schrader**, “Infrared and Raman spectroscopy, methods and applications”, 1st edition, VCH, (1995).
61. **M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau**, “FTIR and ^{13}C NMR Study of graphite oxide”, Carbon, V–29 (3): 469–474. (1991).
62. **F. A. Cotton**, “Progress in inorganic chemistry”, Interscience publisher, LTD. V–1: 140–150. (1959).
63. **N.E Sorokina, M. A. Khaskov, V. V. Avdeev, and I. V. Nikolskaya**, “Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO_4 ”, Russian Journal of General Chemistry, V–75 (2): 162–168. (2005).

64. **Z.Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo**, “X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon”, *Carbon*, V-45: 1686–1695. (2007).
65. **B. Girgis, Y. Temerk, M. Gadelrab, I. Abdullah**, “X-ray Diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions”, *Carbon science*, V-8(2): 95–100. (2007).
66. **K. Dasgupta, D. Sathiyamoorthy**, “Disordered carbon – its preparation, structure, and characterization”, *Materials Science and Technology*, V-19: 995–1002. (2003).
67. **A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei**, “X-Ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letter*, V-344: 13–17. (2001).
68. **M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S Dresselhaus, L. G. Cançando**, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman Spectroscopy”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, V-9: 1276–1291. (2007).
69. **A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu**, “A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene”, *AIP Advances*, V-2.(2012).
70. **K. Kudin, B. Ozbas, H. Schniepp, R. Prud’homme, I. Aksay, R. Car**, “Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets”, *Nano Letters*, V-8(1): 36–41. (2008).
71. **F. Tuinstra, J. L. Koenig**, “Raman Spectrum of Graphite”, *J. Phys. Chem.*, V-53: 1126–1130. (1970).
72. **L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta**, “General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, V-88: 163106. (2006).
73. **Michael E. Brown, Patrick K. Gallagher**, “Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”, *El Servier*. Vol. 5. (2008).
74. **D. M. Crumpton, R. A. Laitinen, J. Smieja, D. A. Cleary**, “Thermal Analysis of Carbon Allotropes”, *Journal of Chemical Chemistry*, V-73(6): 590–591. (1996).
75. **S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhass, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff**, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon*, V-45: 1558–1565. (2007).
76. **J. Song, X. Wang, C. Chang**, “Preparation and Characterization of Graphene Oxide”, *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterial Volume 2014*. Article ID 276143. 6 pages.

77. **Kristian Molhave**, Opensource Handbook of Nanoscience and Nanotechnology, Wikipedia. (2006).
78. **Ray F. Egerton**, “Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM”. Ed. Springer. (2005)
79. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.html> (Octubre 2015)
80. **Allen J. Bard, Larry R. Faulkner**, “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”, 2nd edition, John Willey, (2001)
81. **Dr. Alejandro Baeza, M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza**. “Principios de electroquímica analítica”, Colección de documentos de apoyo. (2011)
82. **M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza**. “Estudio electroanalítico de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en cinco líquidos iónicos”. Tesis de Maestría. (2011)
83. **F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M. Terranova, G. Palleschi**, “Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes”, Anal. Chem. V–75: 5413–5421. (2003)
84. **V. Moncada, A. Álvarez-Lueje**, “Development of a modified carbon electrode with ionic liquid and its application for electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of Levodopa”, J. Chil. Chem. Soc. V–59: 2516–2519. (2014)
85. **P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, P. Lamas-Ardisana, et. al.**, “Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes”, Electrochimica Acta V–53: 3635–3642. (2008)
86. **Aybüke A. İsbir-Turan, Zafer Üstündağ, et. al.**, “Electrochemical and spectroscopic characterization of a Benzo[c]cinnoline electrografted platinum surface”, Thin Solid Films V–517: 2871–2877. (2009)
87. **M. M. Barsan, E. M. Pinto, M. Florescu, C. Brett**, “Development and characterization of a new conducting carbon composite electrode”, Analytica Chimica Acta V–635: 71–78. (2009)
88. **Q. Shou, J. Cheng, Li Zhang, B. J. Nelson, X. Zhang**, “Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors”, Journal of Solid State Chemistry V–185: 191–197. (2012)

Anexo I - Microscopía electrónica SEM y TEM

6.1. Grafito sintético (GT)

Figura 6.1: Micrografías SEM - GT.

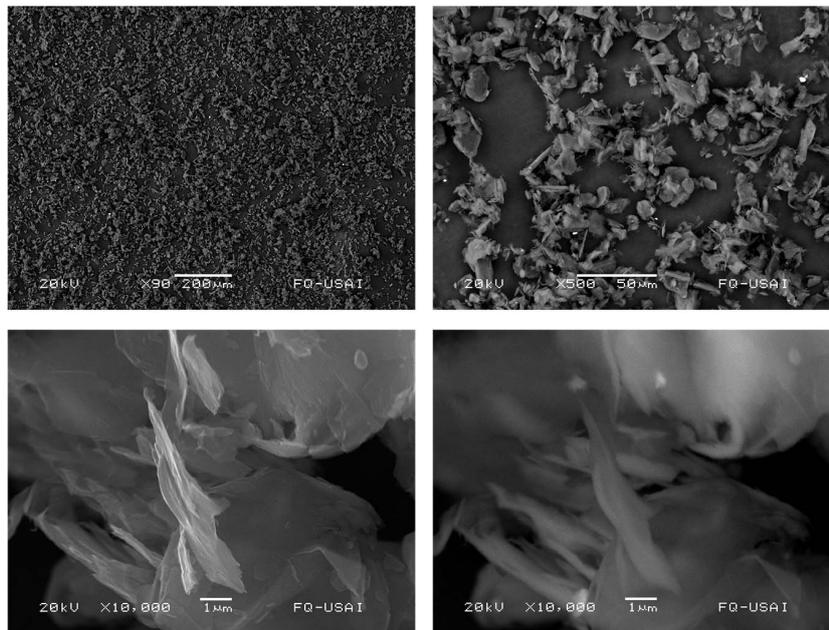
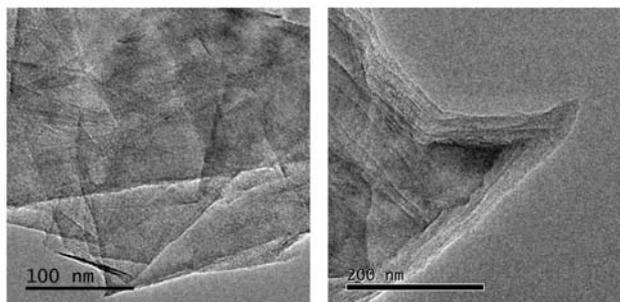


Figura 6.2: Micrografías TEM - GT.



6.2. Carbón Vulcan XC-72

Figura 6.3: Micrografías SEM - GTV.

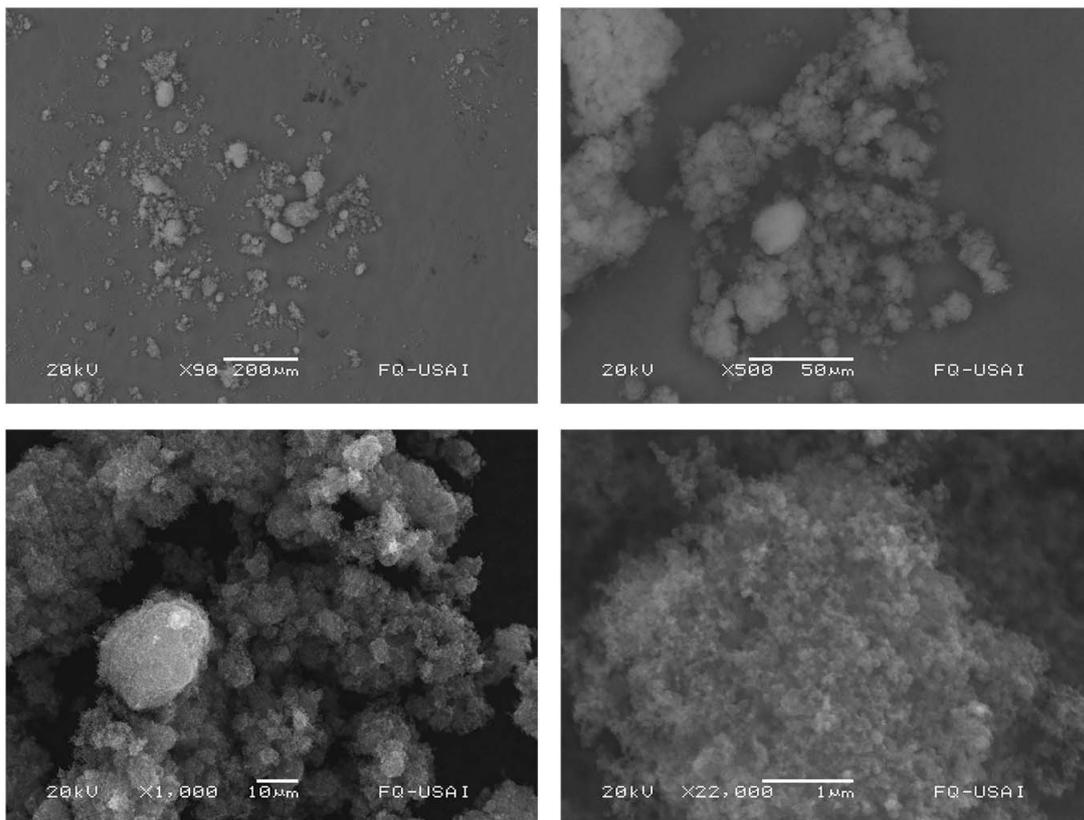
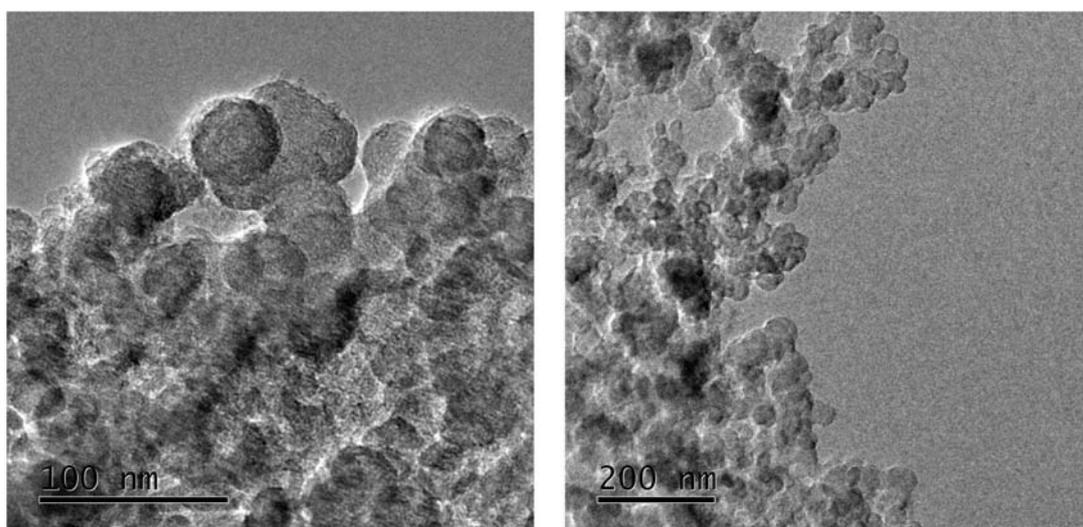


Figura 6.4: Micrografías TEM - GTV.



6.3. Nanotubos de carbón (CNT)

Figura 6.5: Micrografías SEM - CNT.

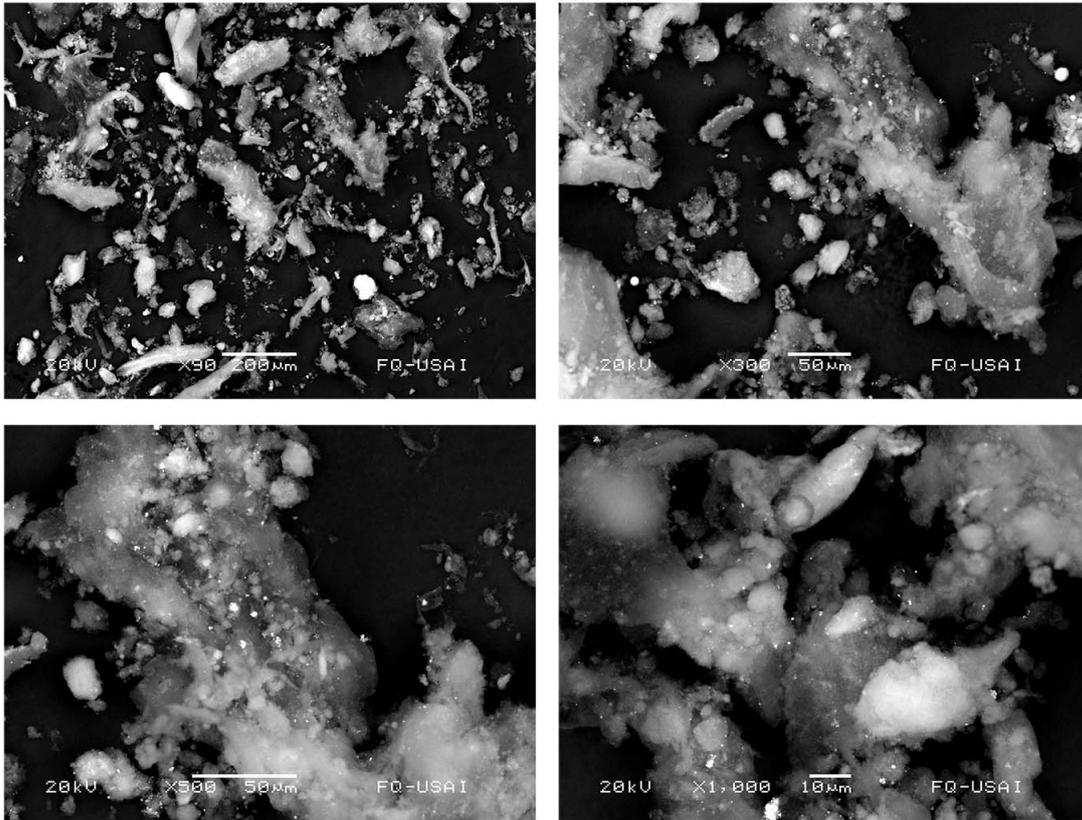
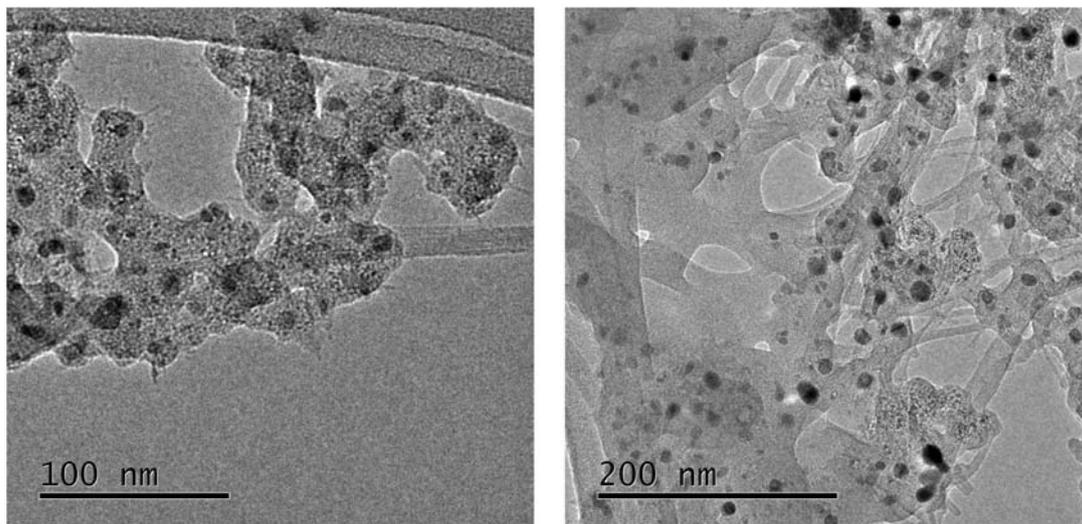


Figura 6.6: Micrografías TEM - CNT.



6.4. Grafeno reducido de Graphenea (RGG)

Figura 6.7: Micrografías SEM - RGG.

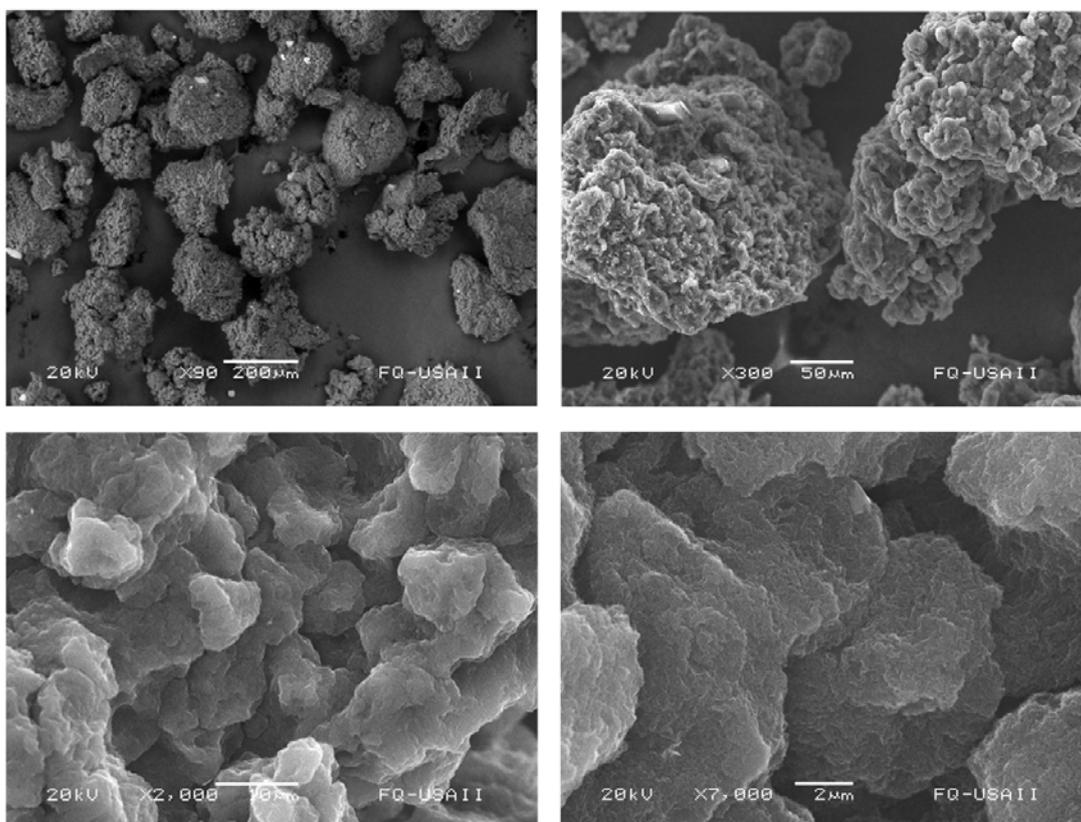
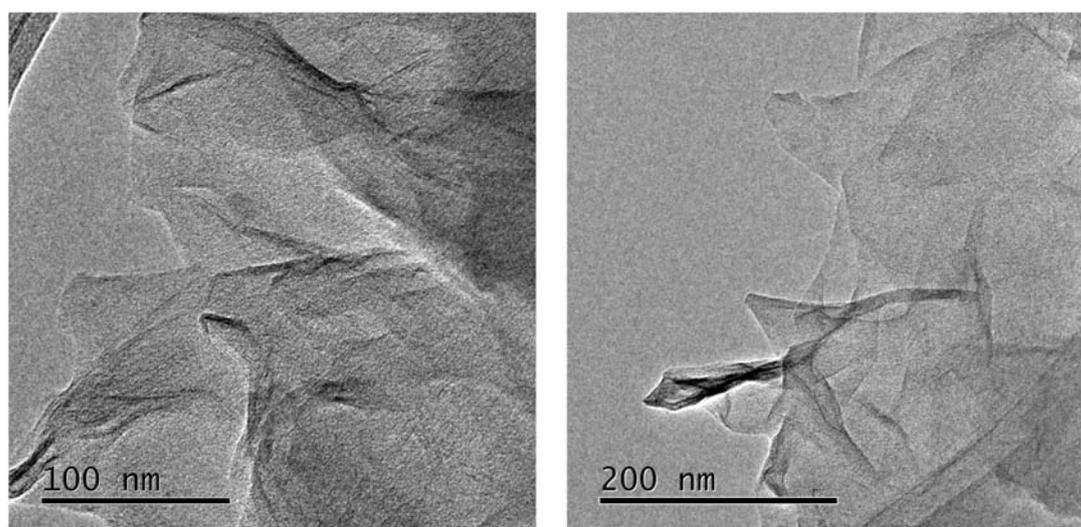


Figura 6.8: Micrografías TEM - RGG.



6.5. GTO12

Figura 6.9: Micrografías SEM - GTO12.

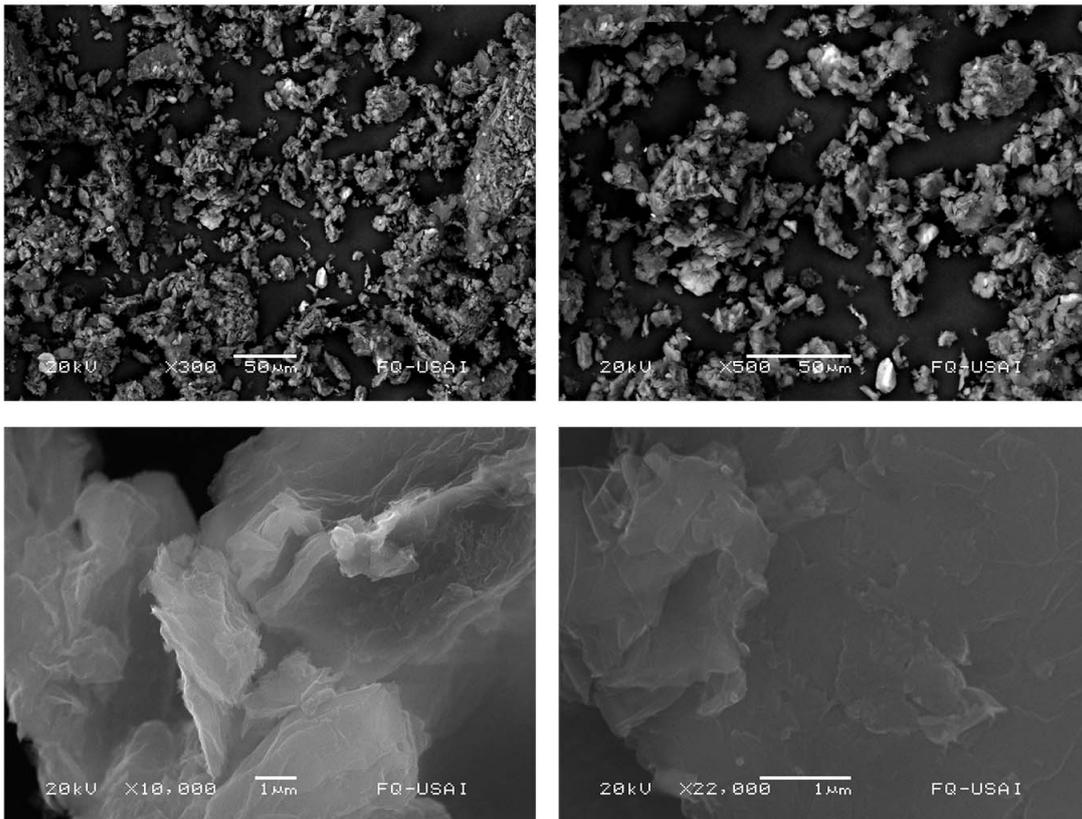
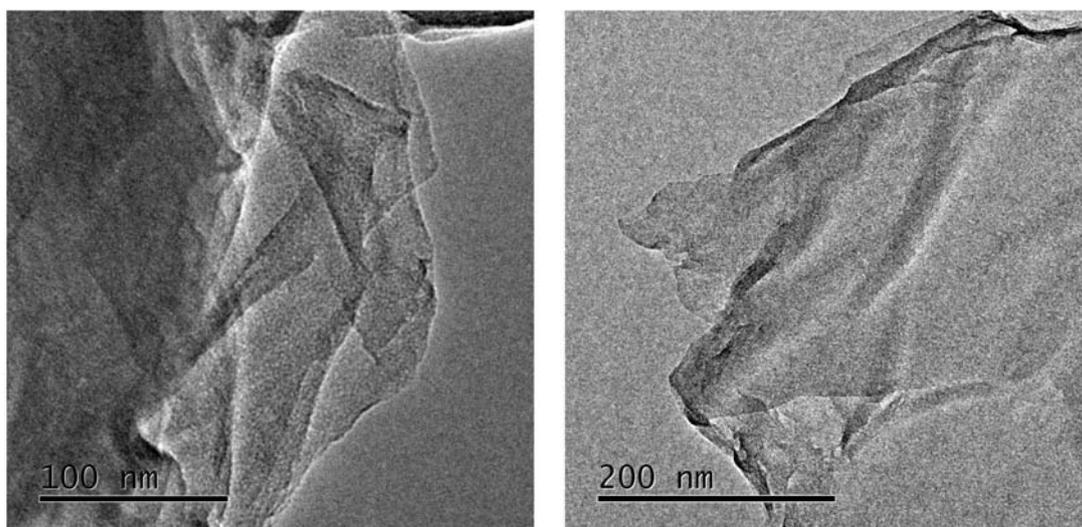


Figura 6.10: Micrografías TEM - GTO12



6.6. GTO15

Figura 6.11: Micrografías SEM - GTO15.

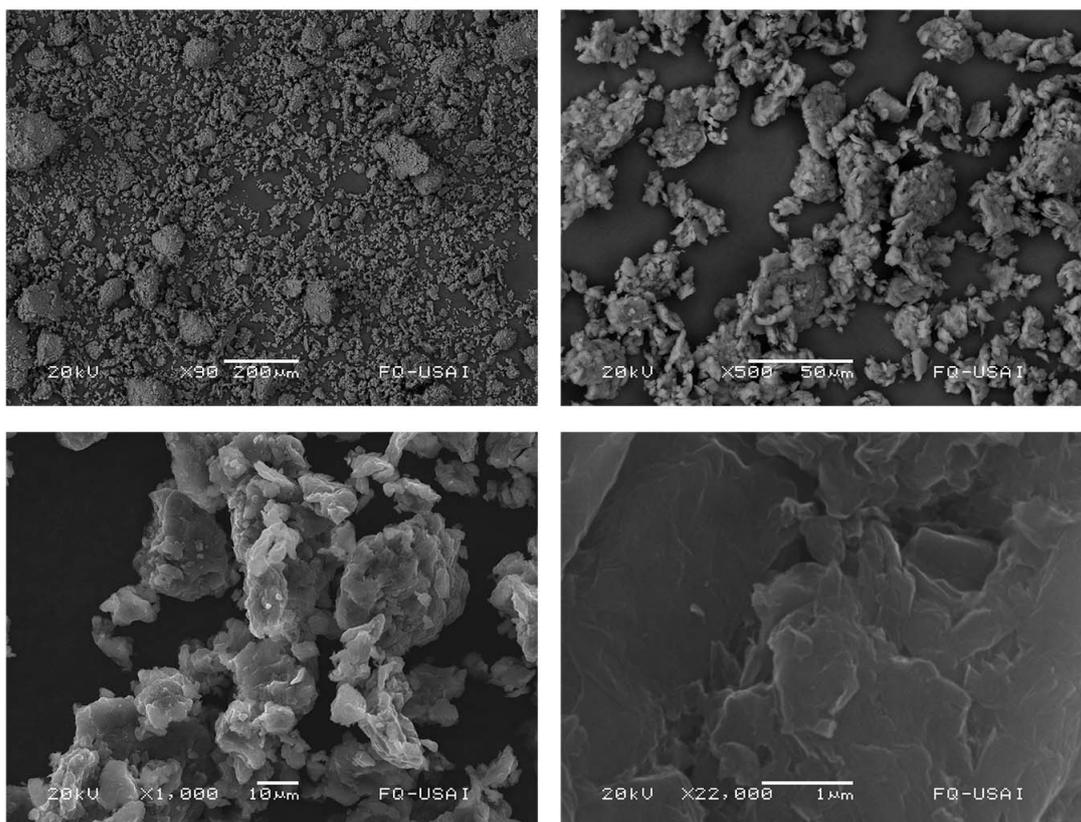
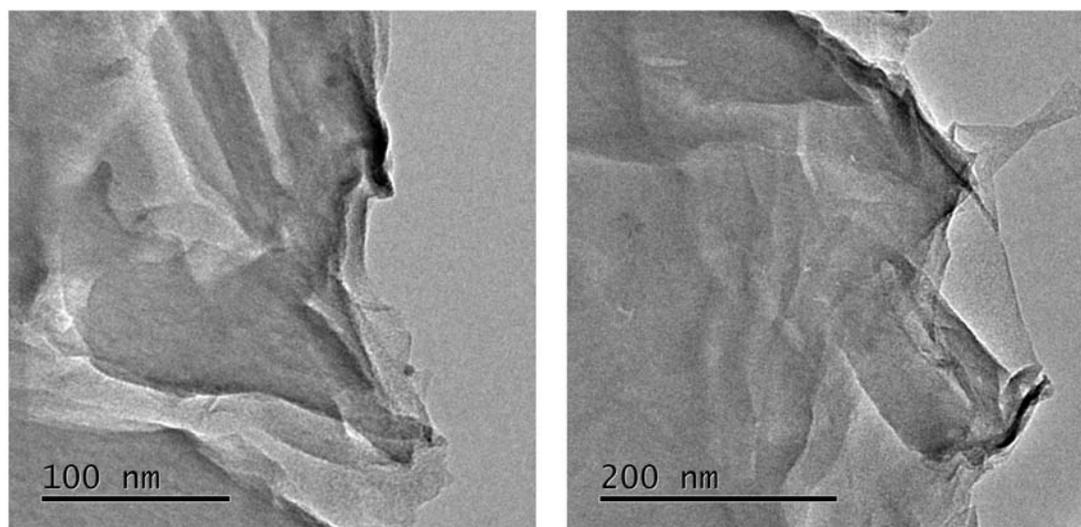


Figura 6.12: Micrografías TEM - GTO15.



6.7. GTO16

Figura 6.13: Micrografía SEM - GTO16.

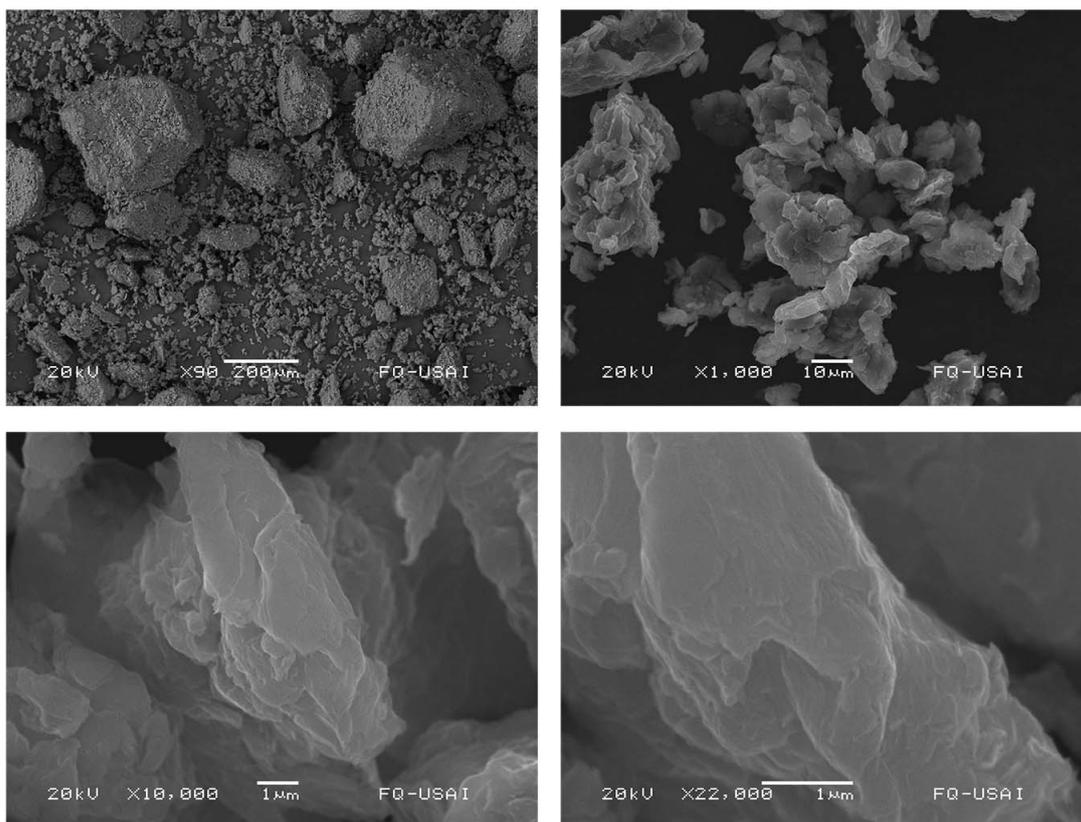
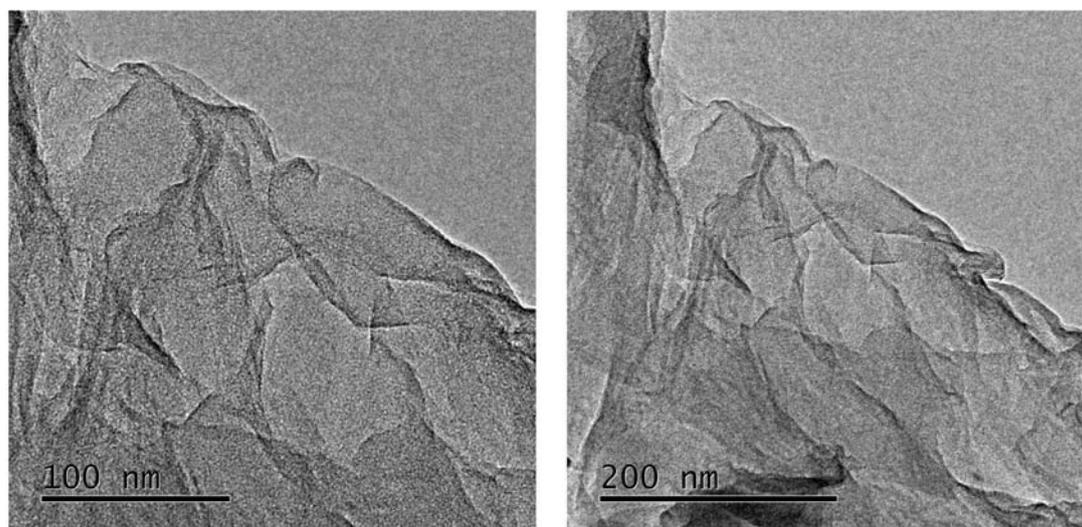


Figura 6.14: Micrografías TEM - GTO16.



6.8. GTO18

Figura 6.15: Micrografía SEM- GTO18.

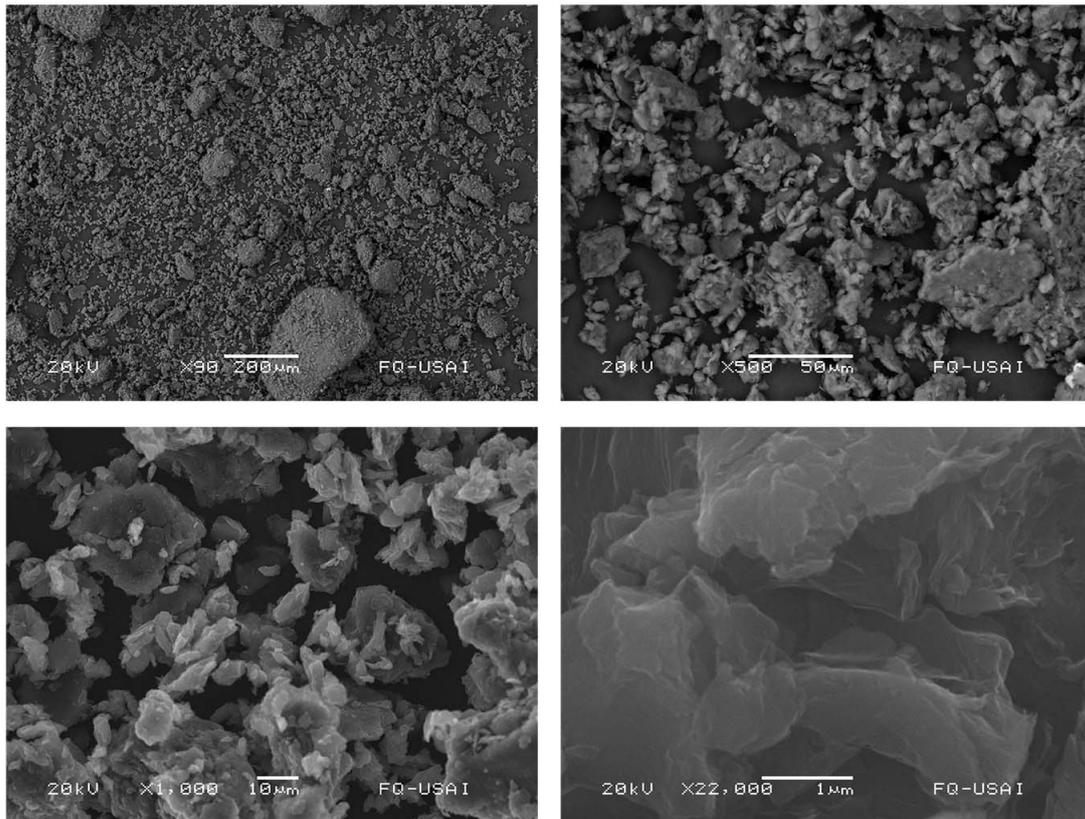
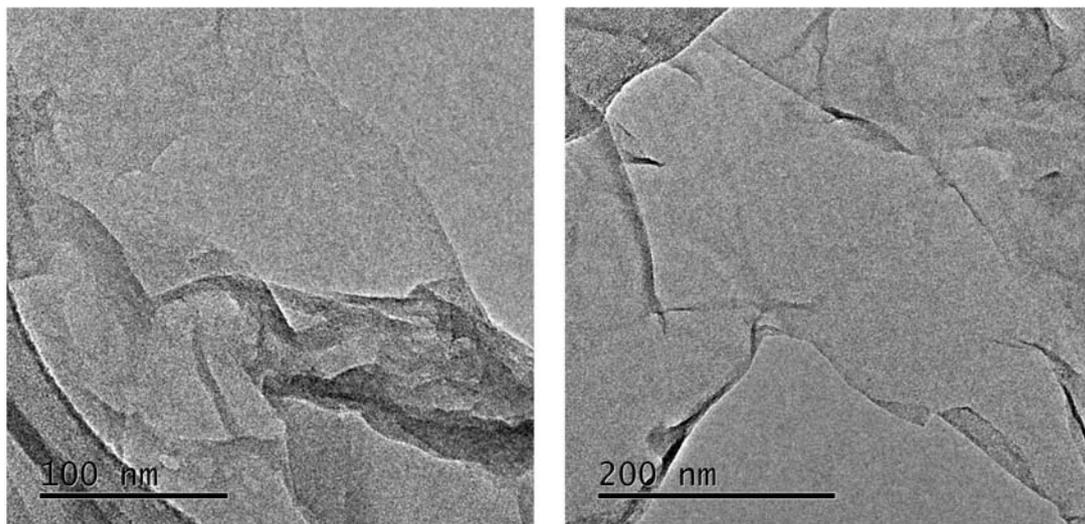


Figura 6.16: Micrografías TEM - GTO18.



6.9. RGA12

Figura 6.17: Micrografía SEM- RGA12.

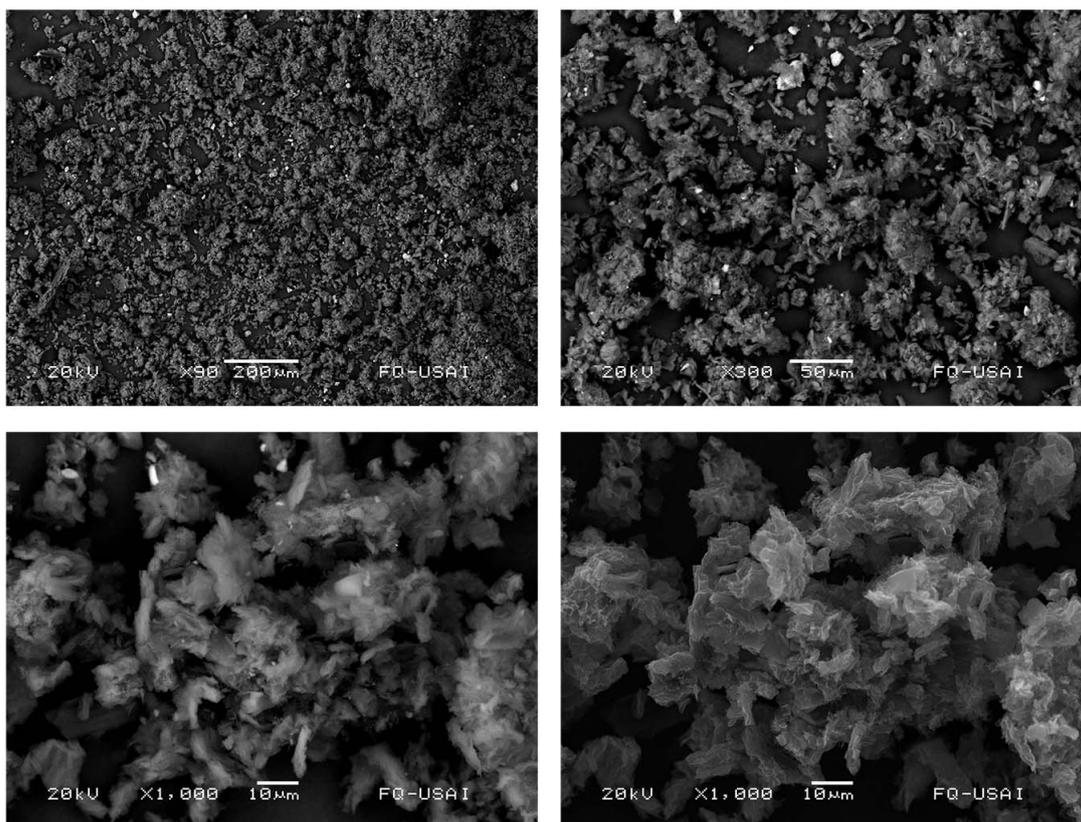
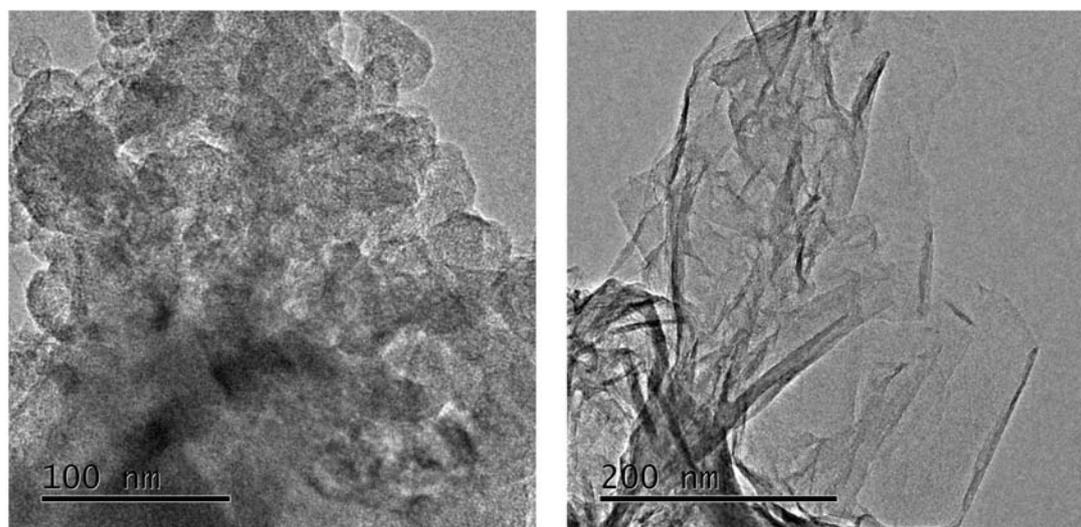


Figura 6.18: Micrografías TEM - RGA12.



6.10. RGC15

Figura 6.19: Micrografía SEM - RGC15.

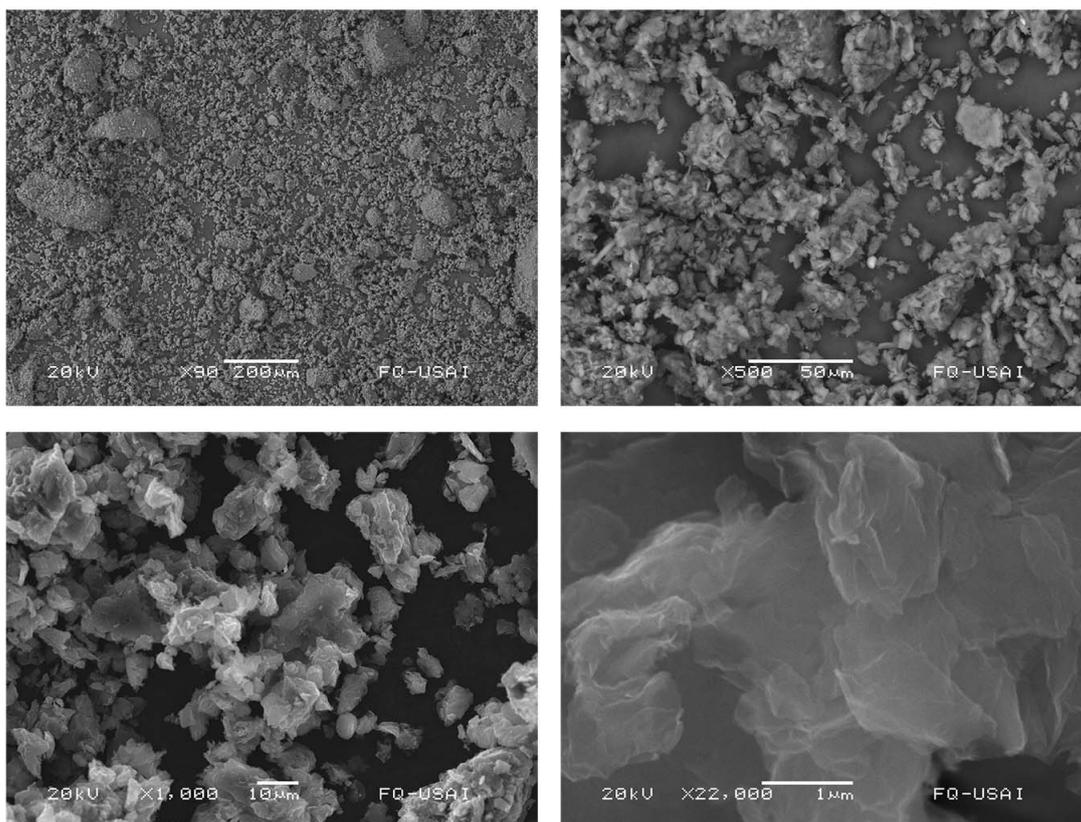
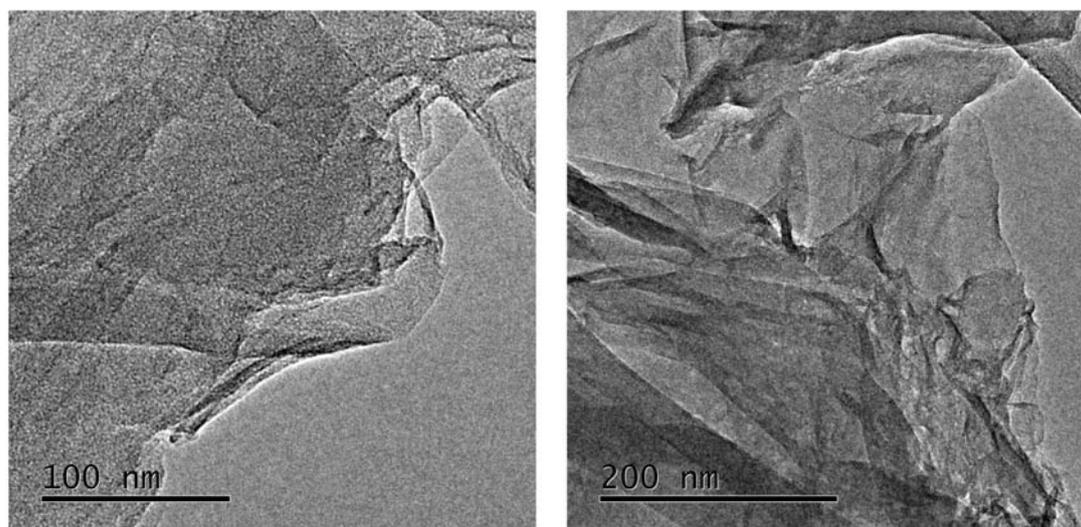


Figura 6.20: Micrografías TEM - RGC15.



6.11. RGE16

Figura 6.21: Micrografía SEM- RGE16.

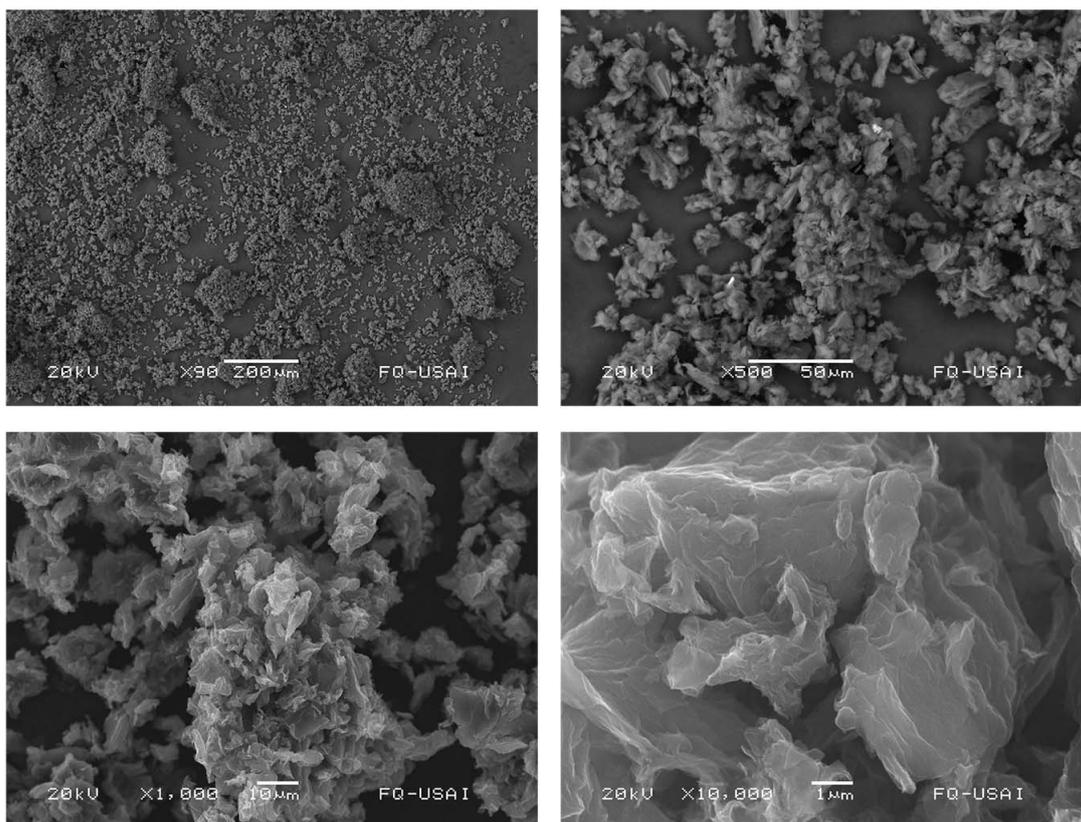
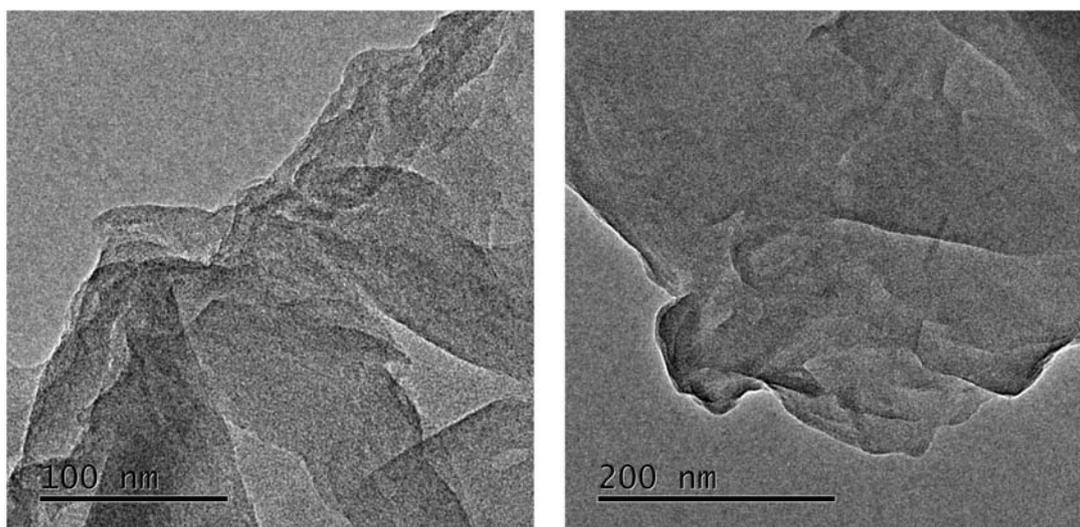


Figura 6.22: Micrografías TEM - RGE16.



6.12. RGB18

Figura 6.23: Micrografía SEM - RGB18.

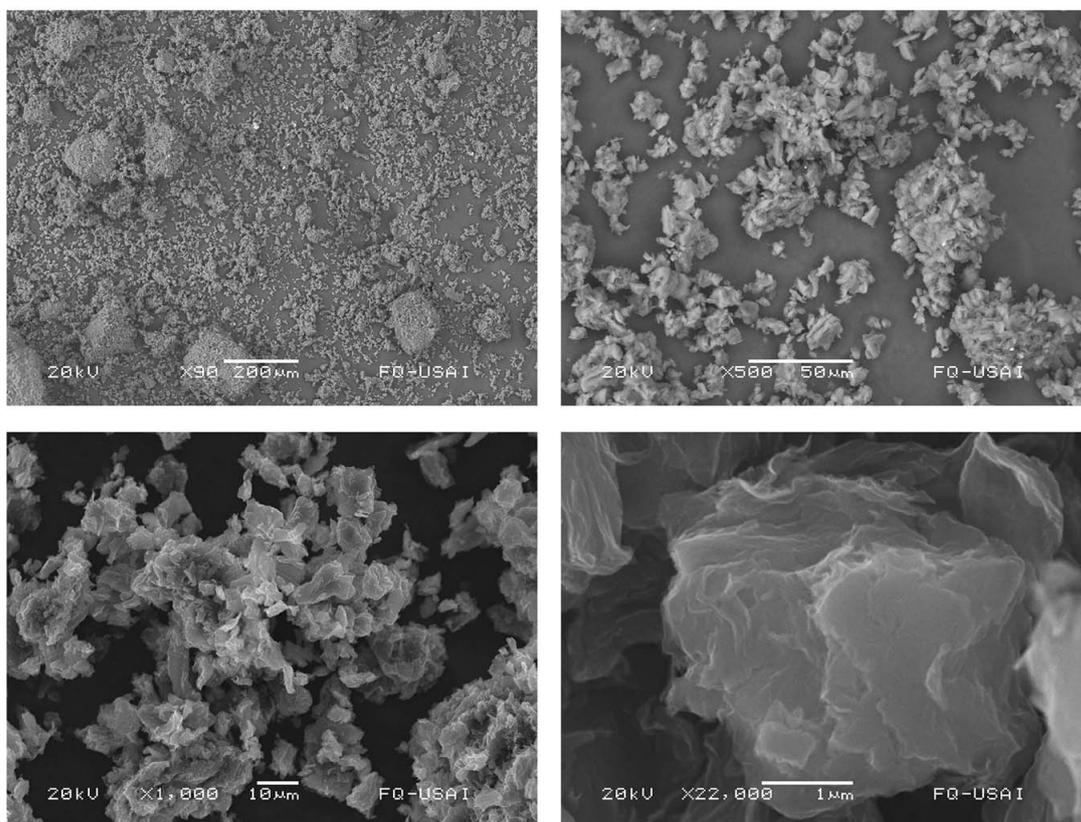
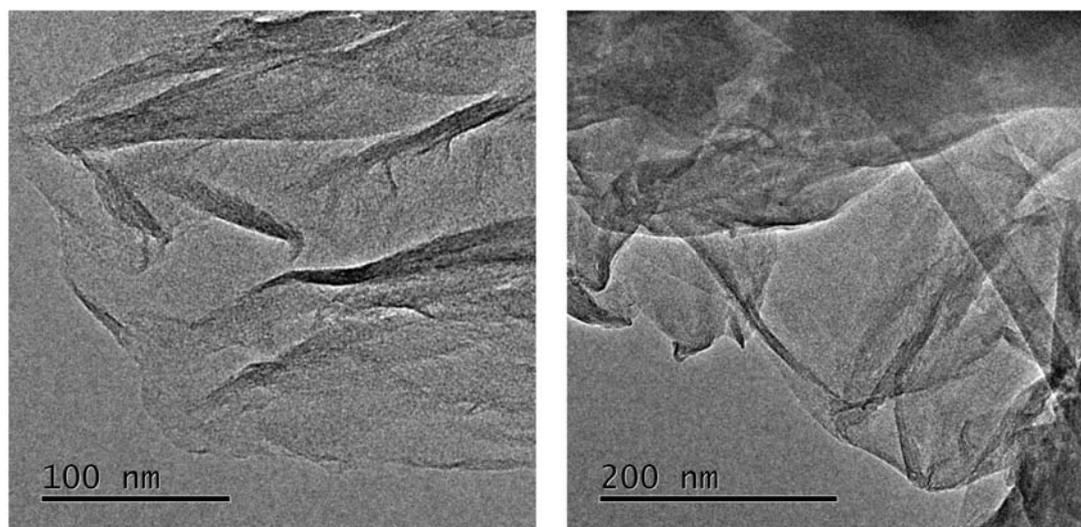


Figura 6.24: Micrografías TEM - RGB18.

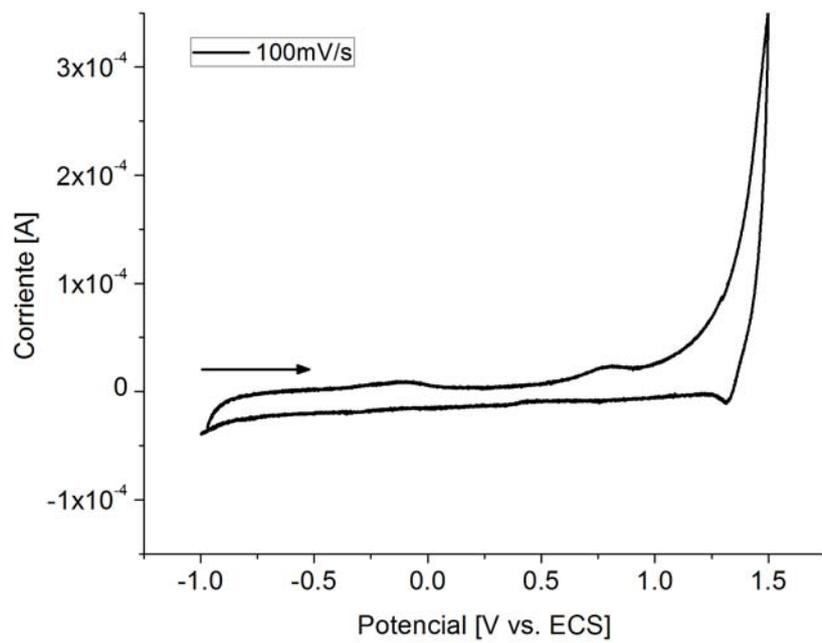


Anexo II - Voltamperogramas

7.1. Grafito sintético (GT)

La tinta se preparó con 0.0181 g de GT.

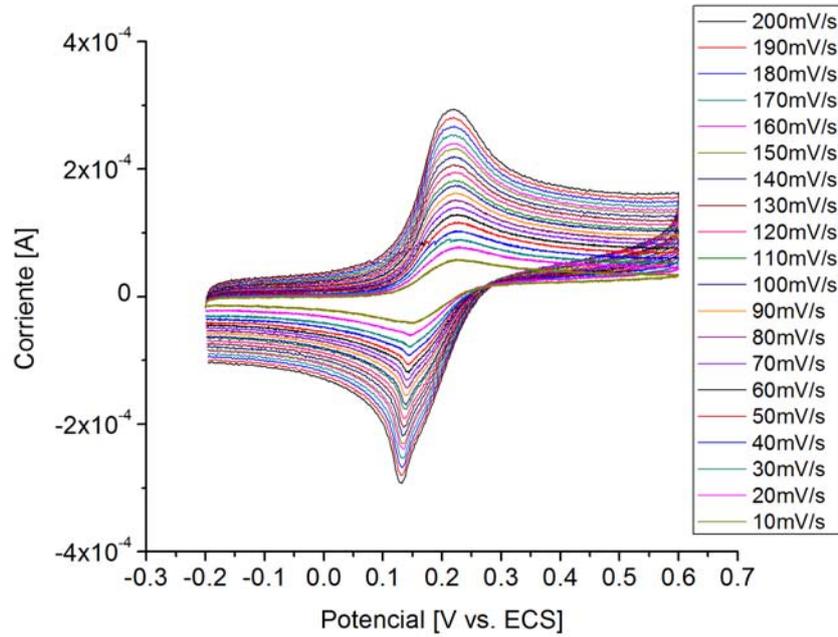
Figura 7.1: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GT.



7.1.1. GT - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,01989 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

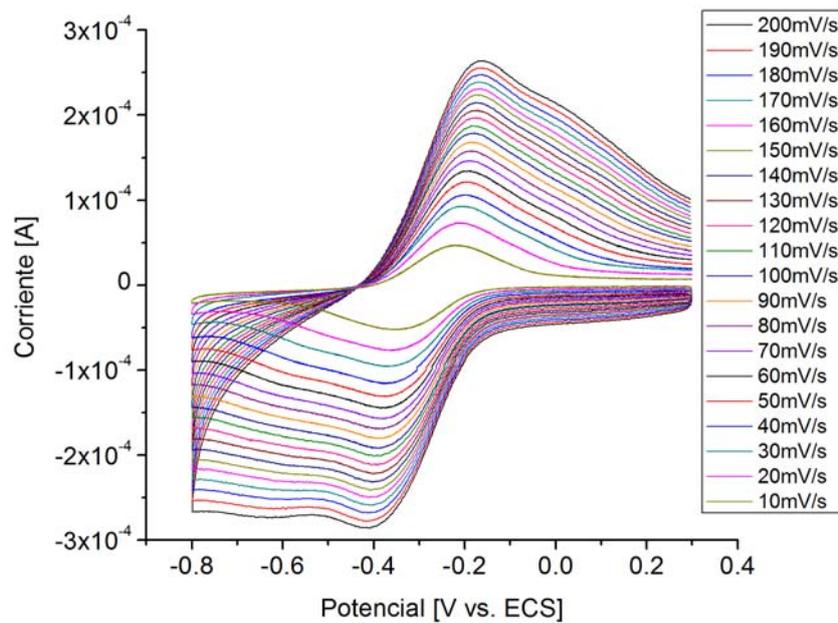
Figura 7.2: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GT.



7.1.2. GT - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0052 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

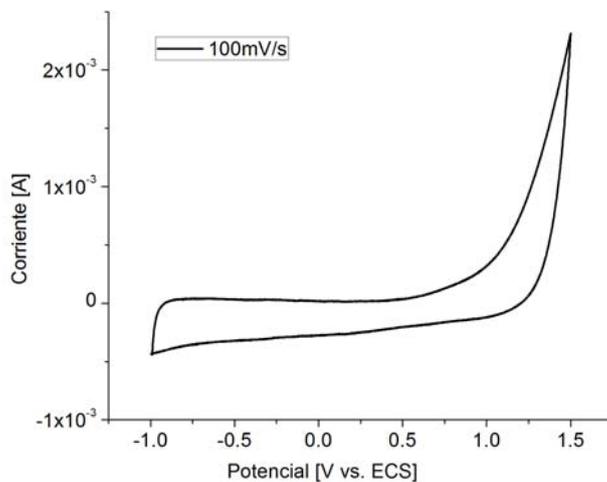
Figura 7.3: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GT.



7.2. Carbón vulcan XC-72

La tinta se preparó con 0.0143 g de GTV.

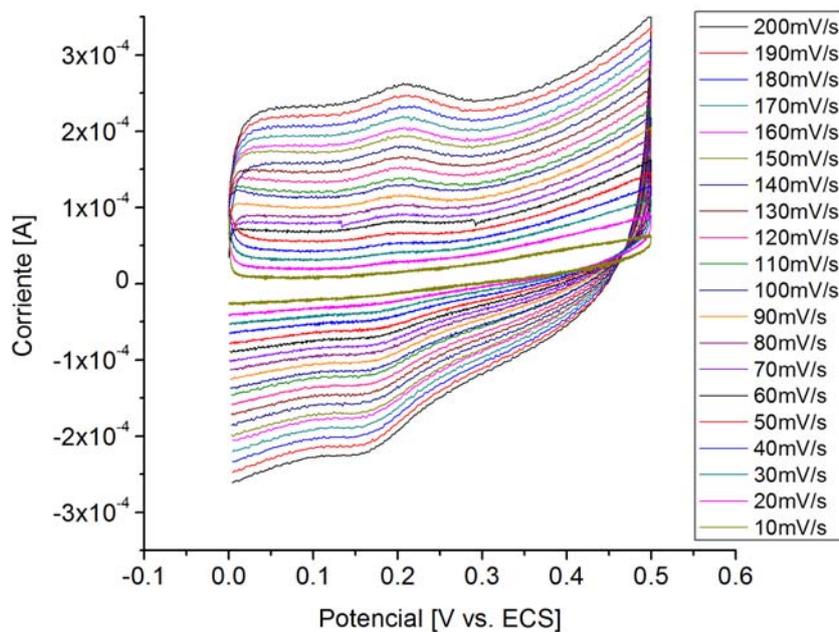
Figura 7.4: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GTV.



7.2.1. GTV - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0202 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

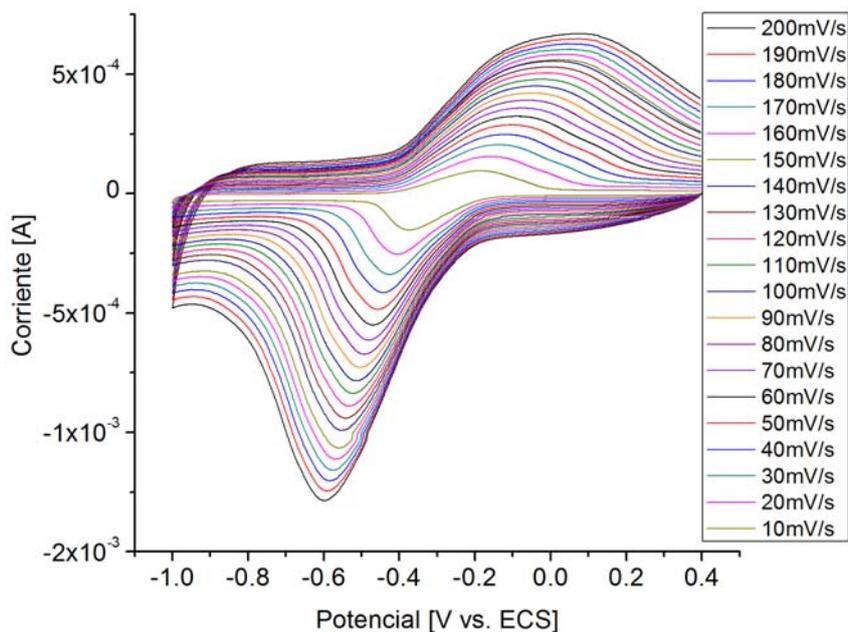
Figura 7.5: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GTV.



7.2.2. GTV - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0052 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

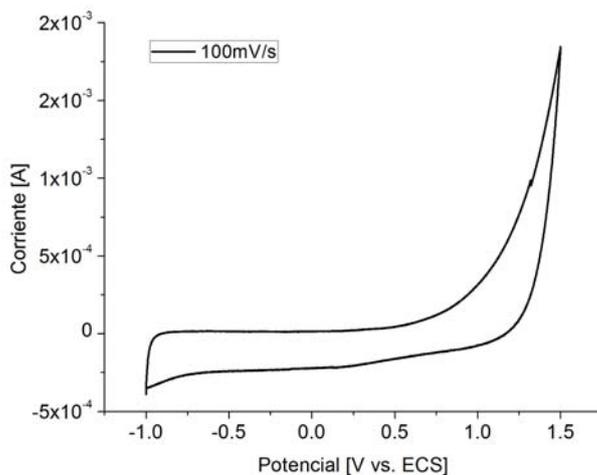
Figura 7.6: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GTV.



7.3. Nanotubos de carbón (CNT)

La tinta se preparó con 0.0070g de CNT.

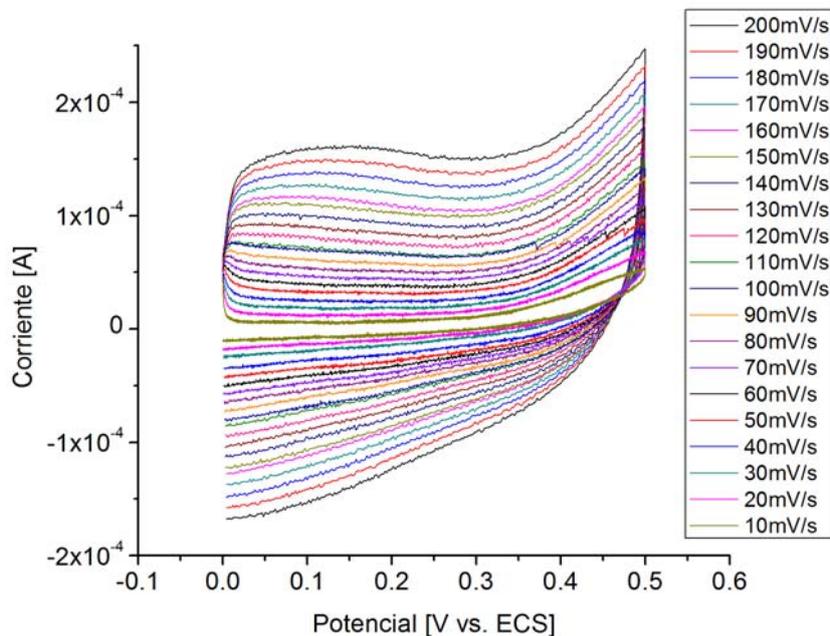
Figura 7.7: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - CNT.



7.3.1. CNT - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0201 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

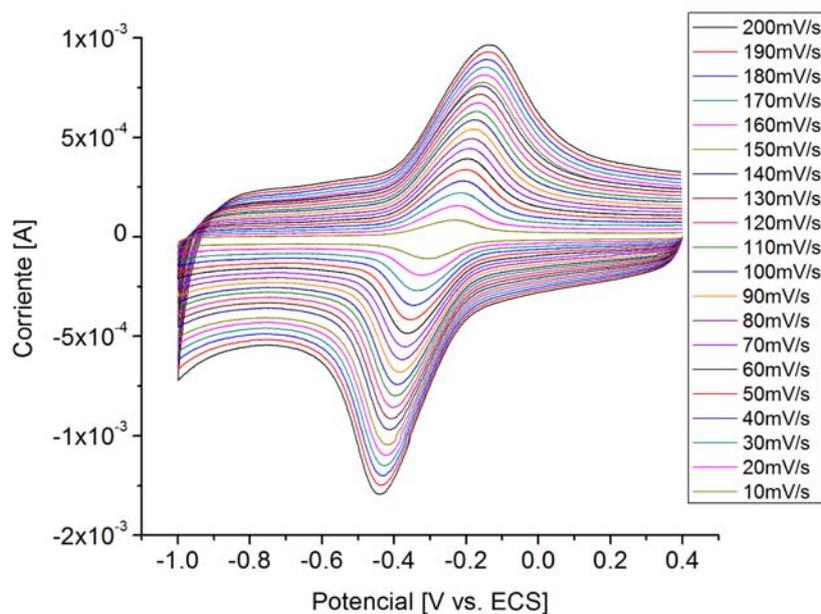
Figura 7.8: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - CNT.



7.3.2. CNT - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0052 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

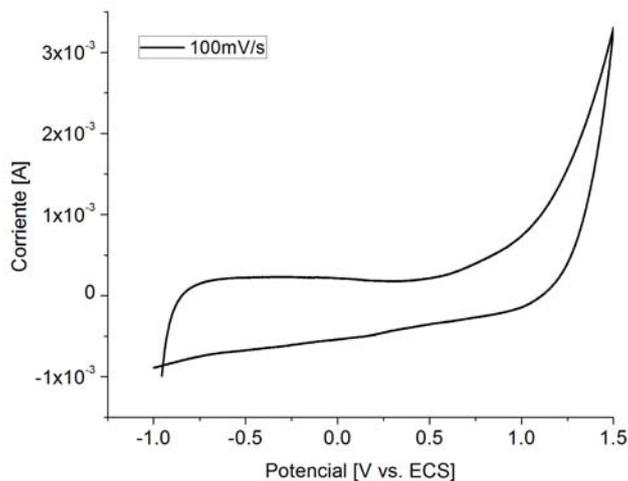
Figura 7.9: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - CNT.



7.4. Graphenea (RGG)

La tinta se preparó con 0.0270 g de RGG.

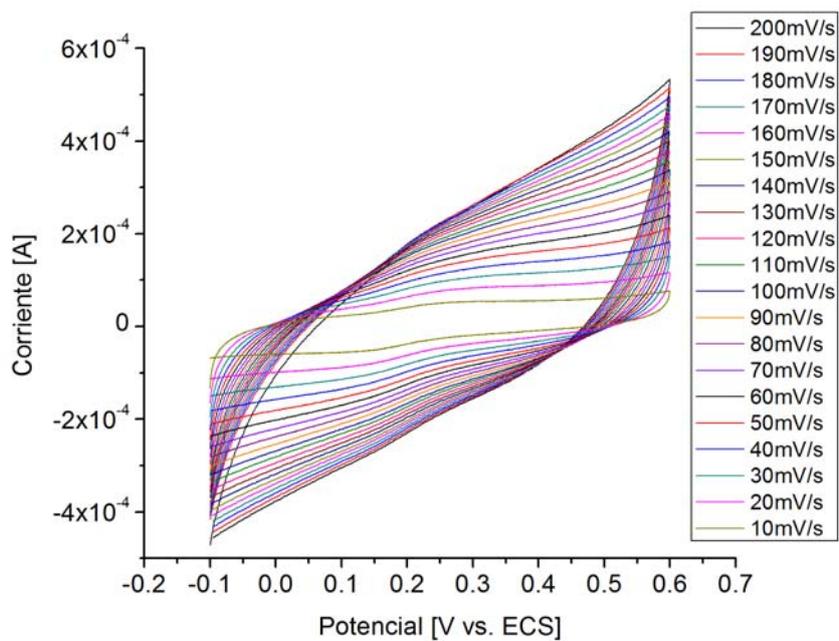
Figura 7.10: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - RGG.



7.4.1. RGG - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0199 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

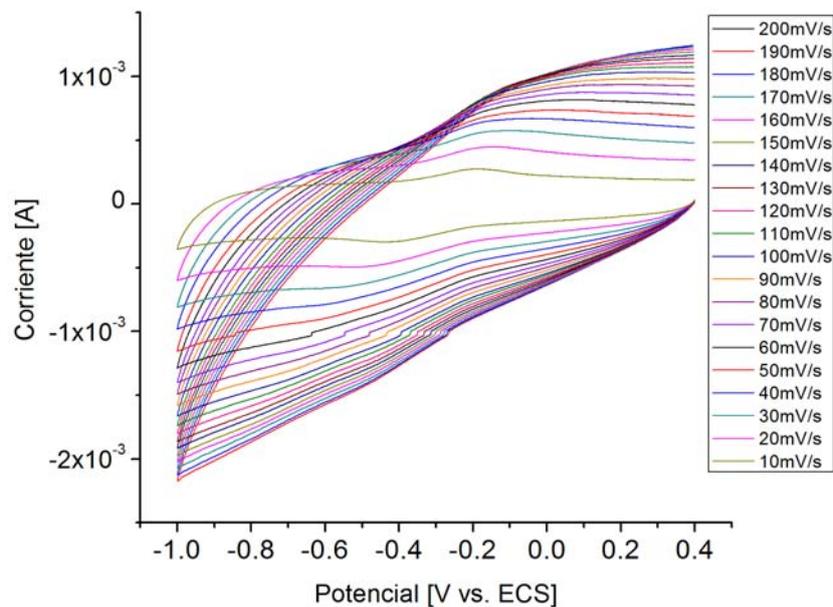
Figura 7.11: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - RGG.



7.4.2. RGG - Ru

La concentración del analito es $C_{Ru} = 0,0059$ M y la temperatura de análisis fue $T = 21$ °C.

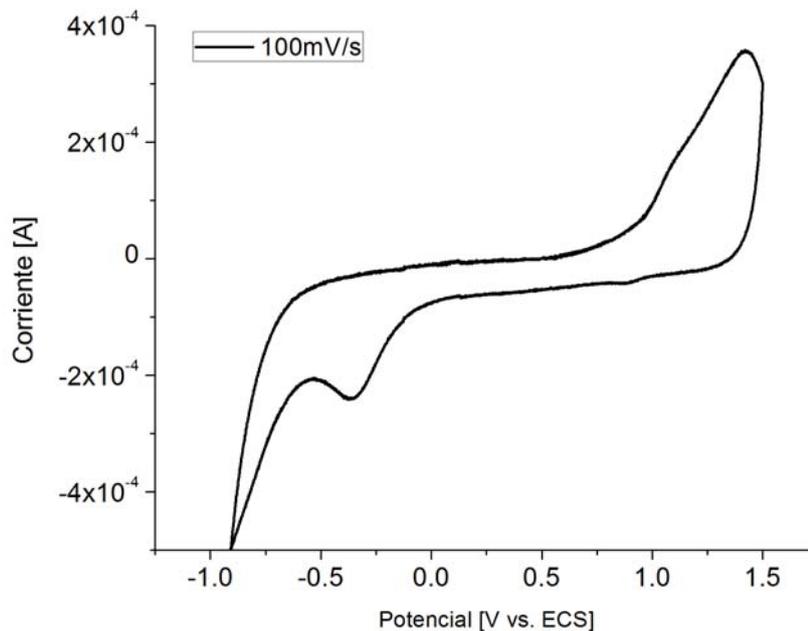
Figura 7.12: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - RGG.



7.5. GTO12

La tinta se preparó con 0.0389 g de GTO12.

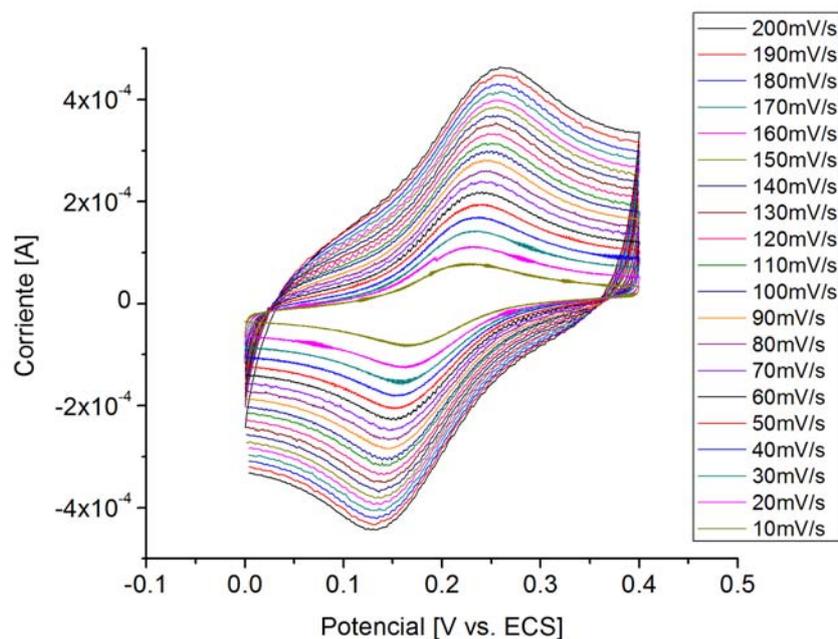
Figura 7.13: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GT012.



7.5.1. GTO12 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0195 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.

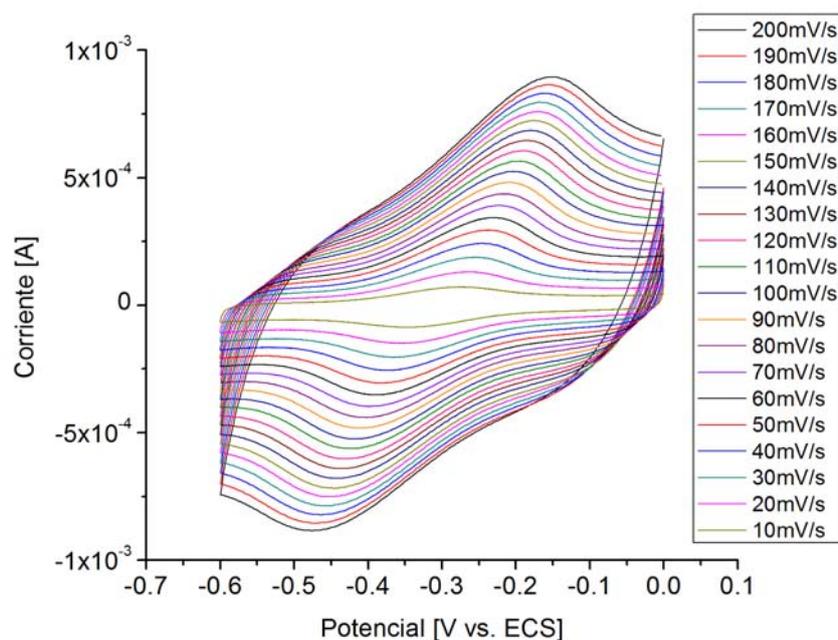
Figura 7.14: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GTO12.



7.5.2. GTO12 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0055 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

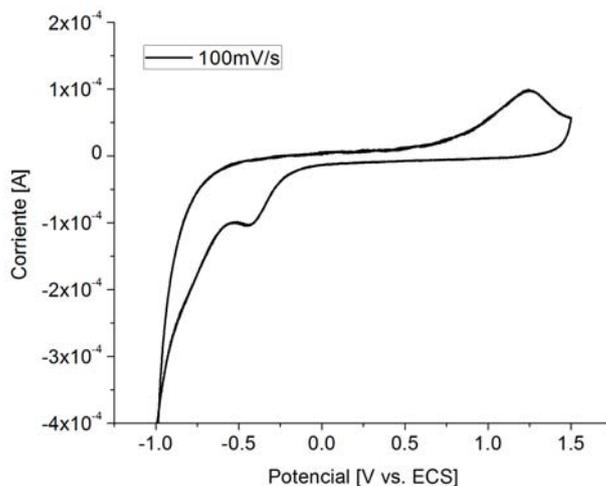
Figura 7.15: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GTO12.



7.6. GTO15

La tinta se preparó con 0.0474 g de GTO15.

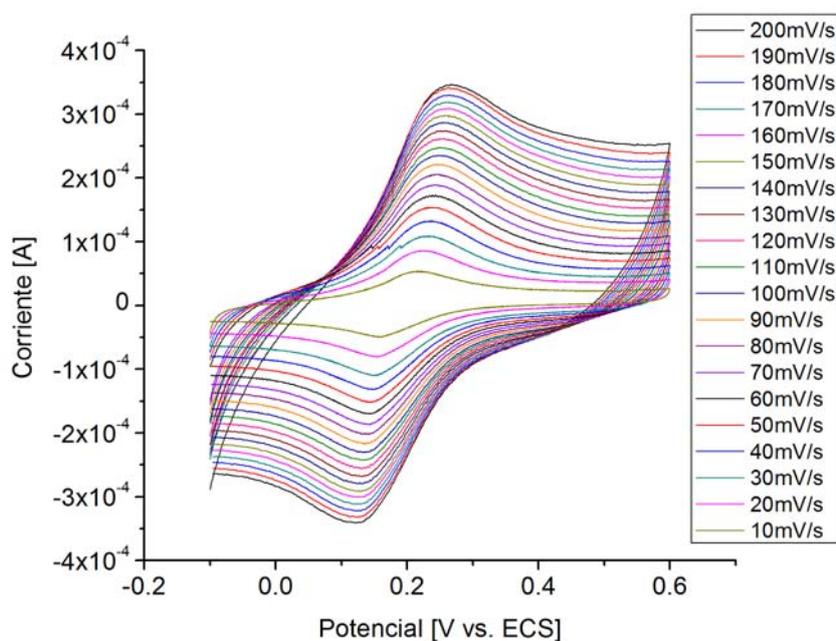
Figura 7.16: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GTO15



7.6.1. GTO15 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0194 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.

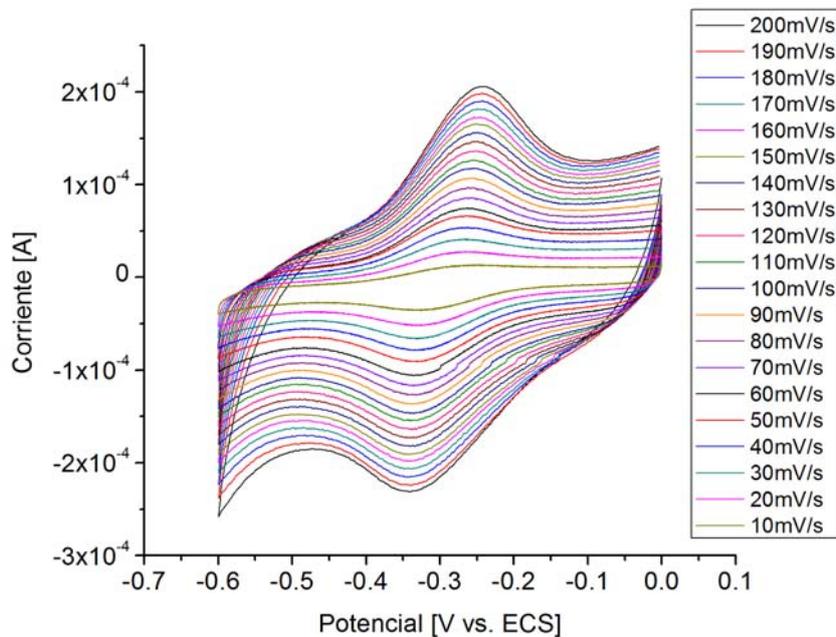
Figura 7.17: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GTO15.



7.6.2. GTO15 - Ru

La concentración del analito es $C_{Ru} = 0,0053$ M y la temperatura de análisis fue $T = 20$ °C.

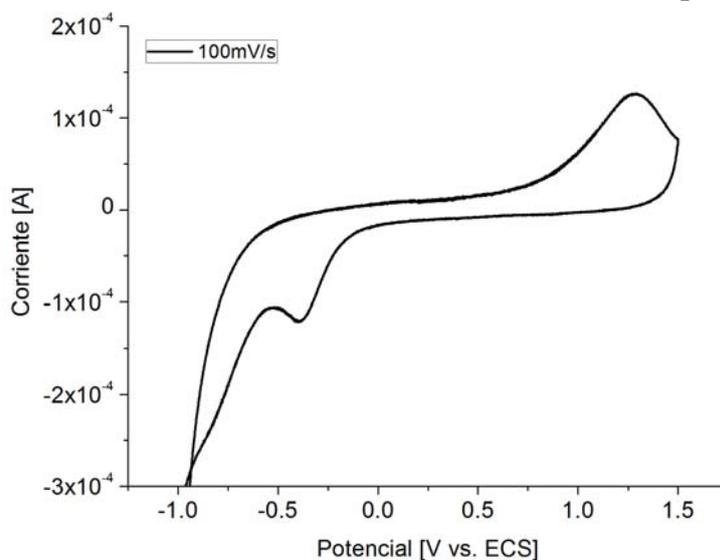
Figura 7.18: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GTO15.



7.7. GTO16

La tinta se preparó con 0.0577 g de GTO16.

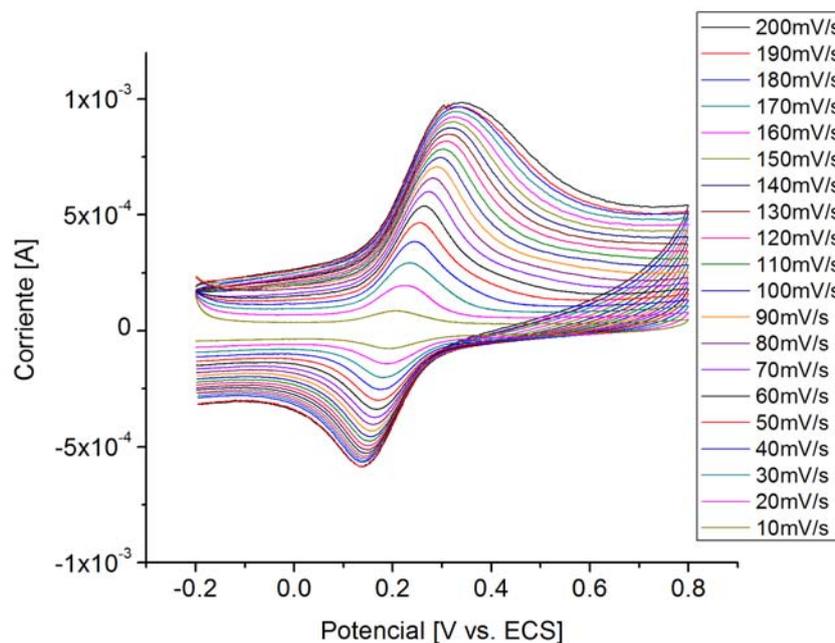
Figura 7.19: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GT015.



7.7.1. GTO16 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0199 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.

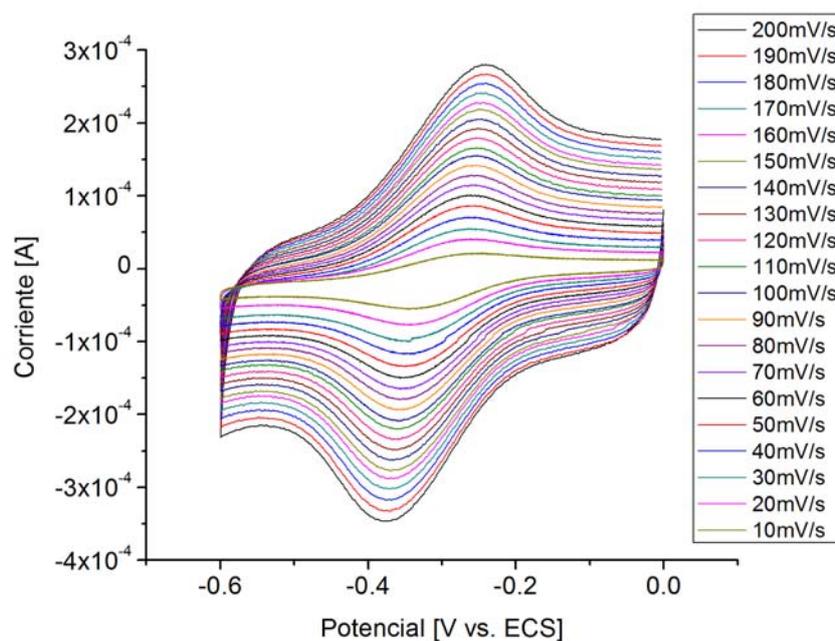
Figura 7.20: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GTO16.



7.7.2. GTO16 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0052 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

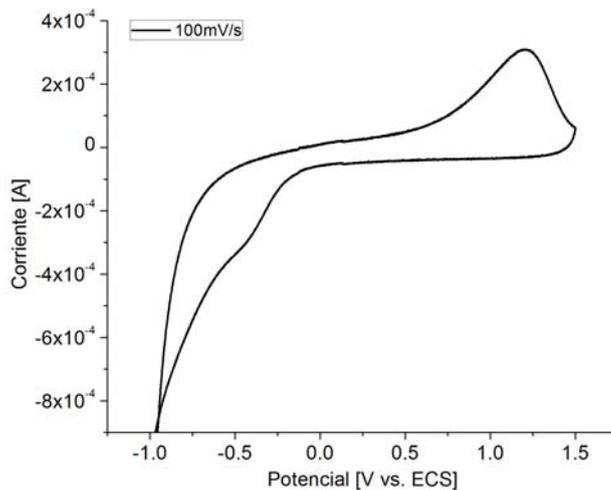
Figura 7.21: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GTO16.



7.8. GTO18

La tinta se preparó con 0.0611 g de GTO18.

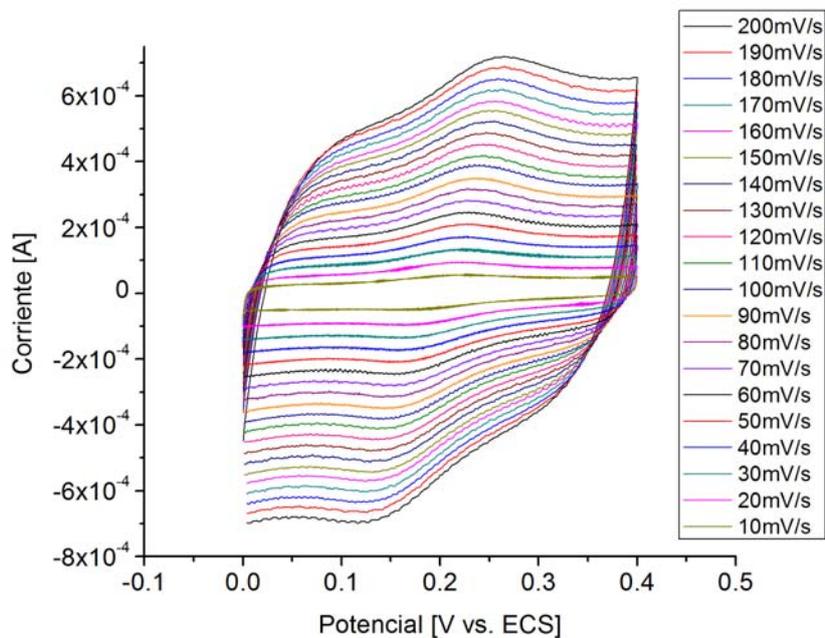
Figura 7.22: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - GT018.



7.8.1. GTO18 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0194 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.

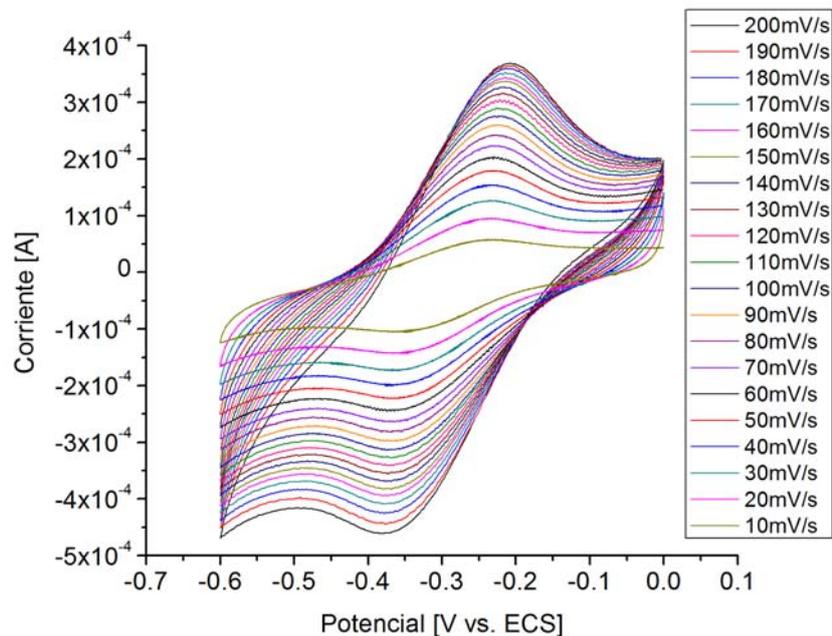
Figura 7.23: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - GTO18.



7.8.2. GTO18 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0052 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

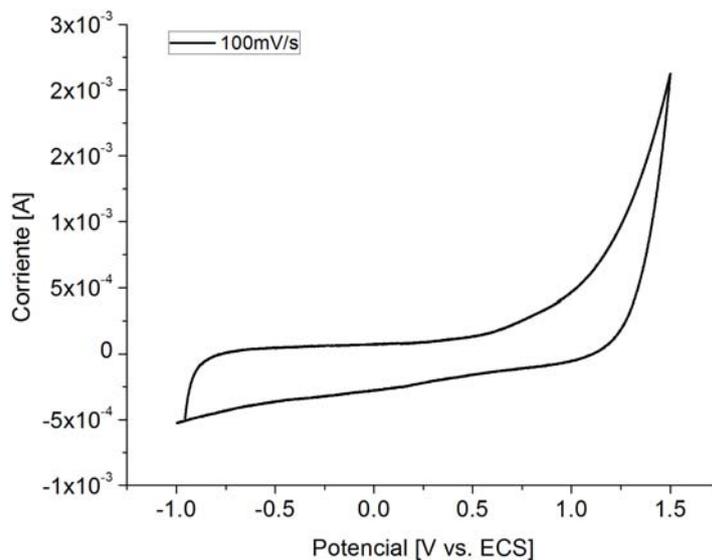
Figura 7.24: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - GTO18.



7.9. RGA12

La tinta se preparó con 0.0297 g de RGA12.

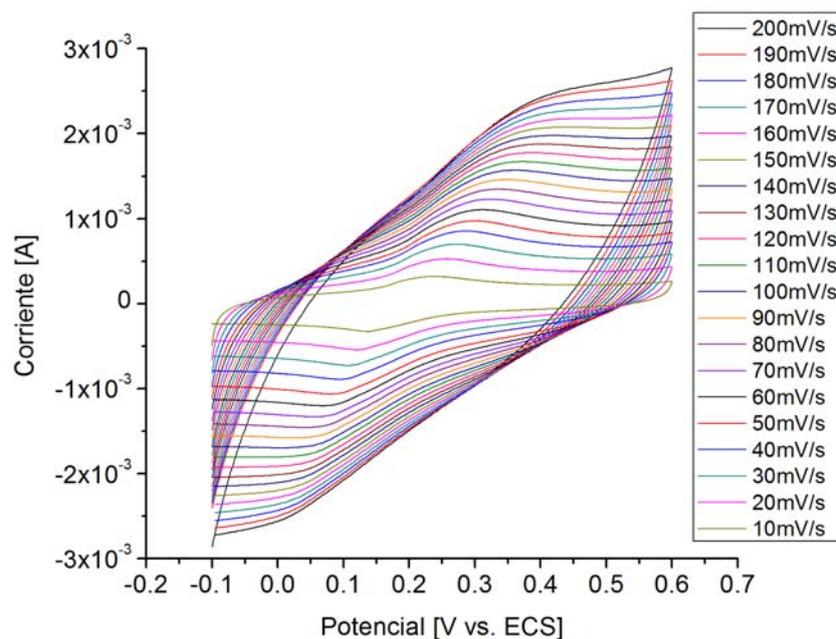
Figura 7.25: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - RGA12.



7.9.1. RGA12 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0224 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.

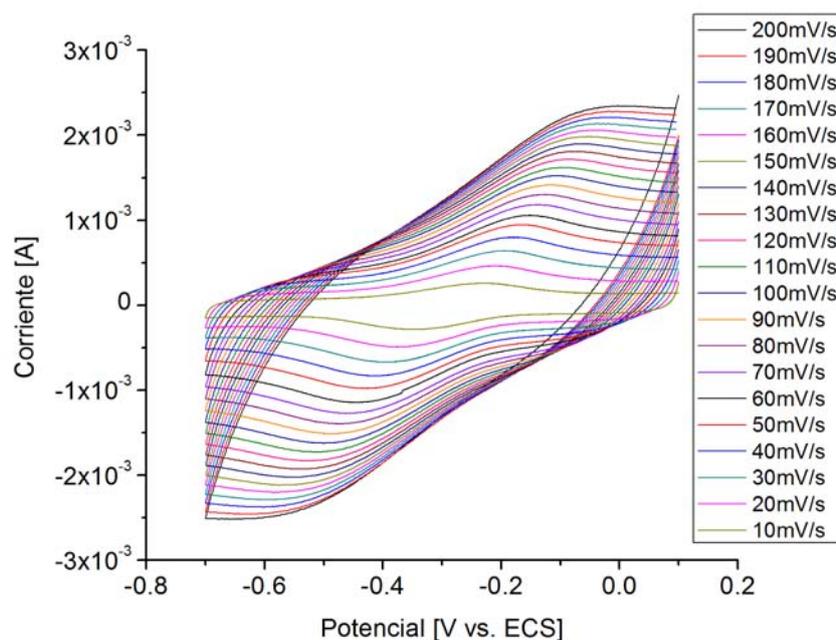
Figura 7.26: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - RGA12.



7.9.2. RGA12 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0053 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

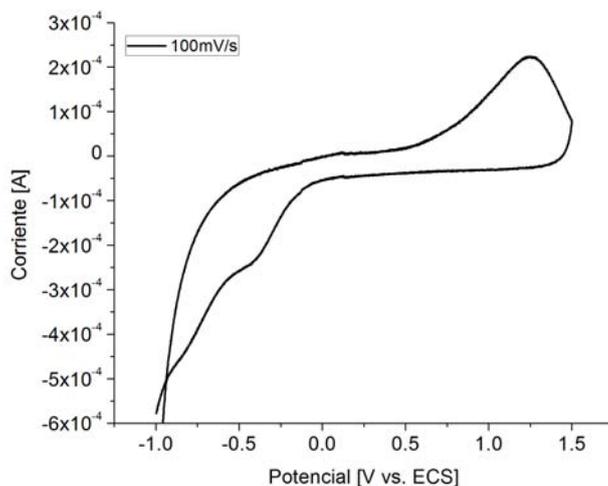
Figura 7.27: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - RGA12.



7.10. RGC15

La tinta se preparó con 0.0495 g de RGC15.

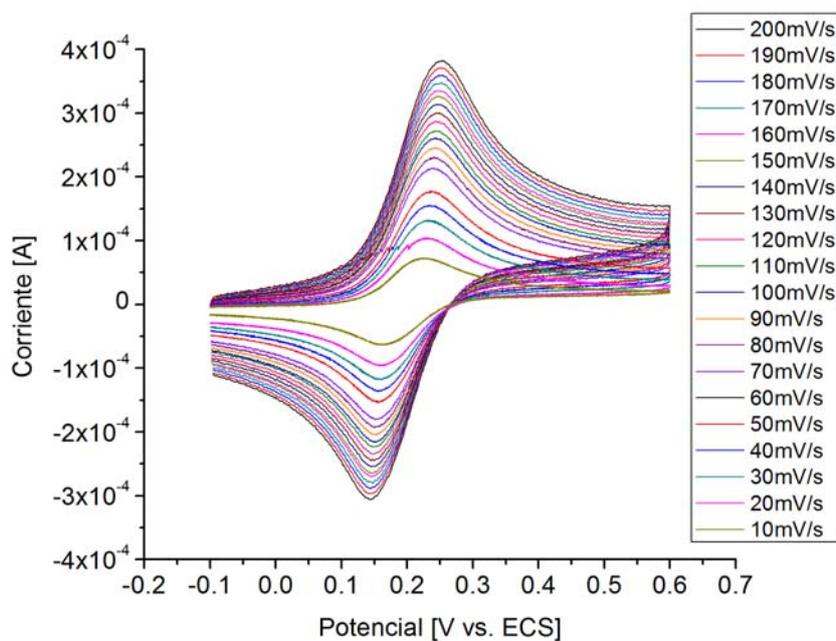
Figura 7.28: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - RGC15.



7.10.1. RGC15 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,0198 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

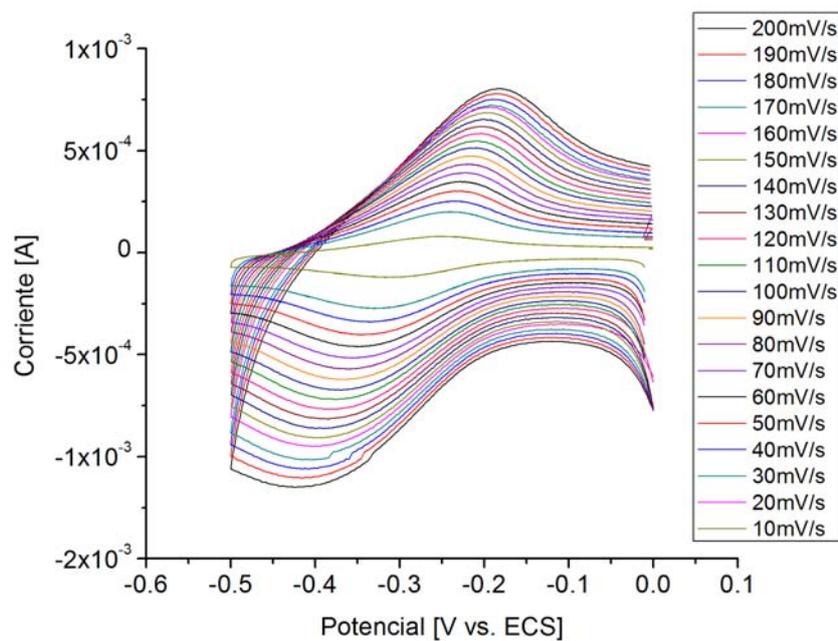
Figura 7.29: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - RGC15.



7.10.2. RGC15 - Ru

La concentración del analito es $C_{Ru} = 0,0053$ M y la temperatura de análisis fue $T = 21$ °C.

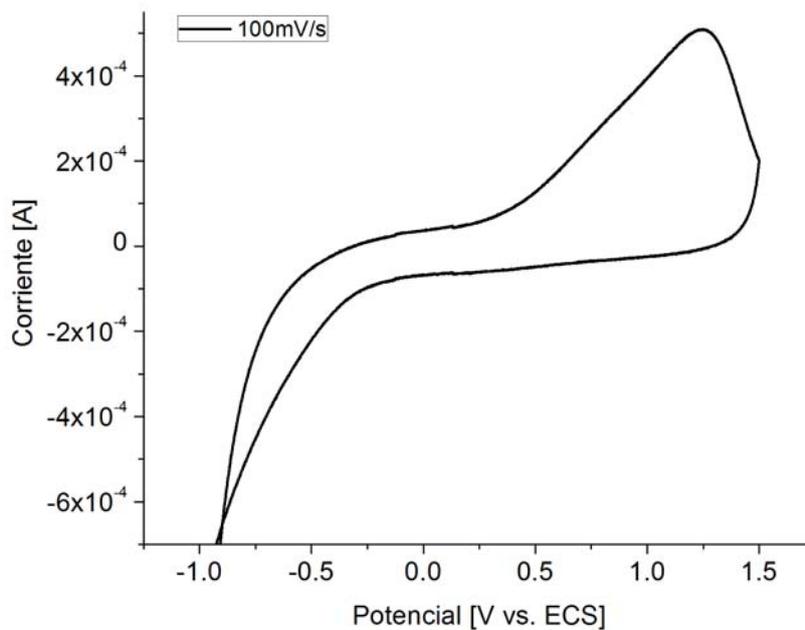
Figura 7.30: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - RGC15.



7.11. RGE16

La tinta se preparó con 0.0432 g de RGE16.

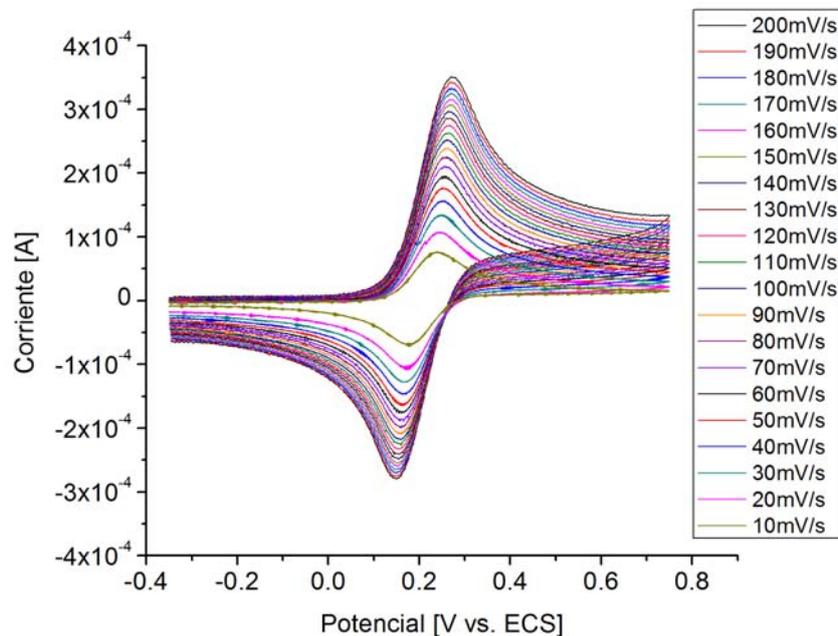
Figura 7.31: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - RGE16.



7.11.1. RGE16 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,019 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

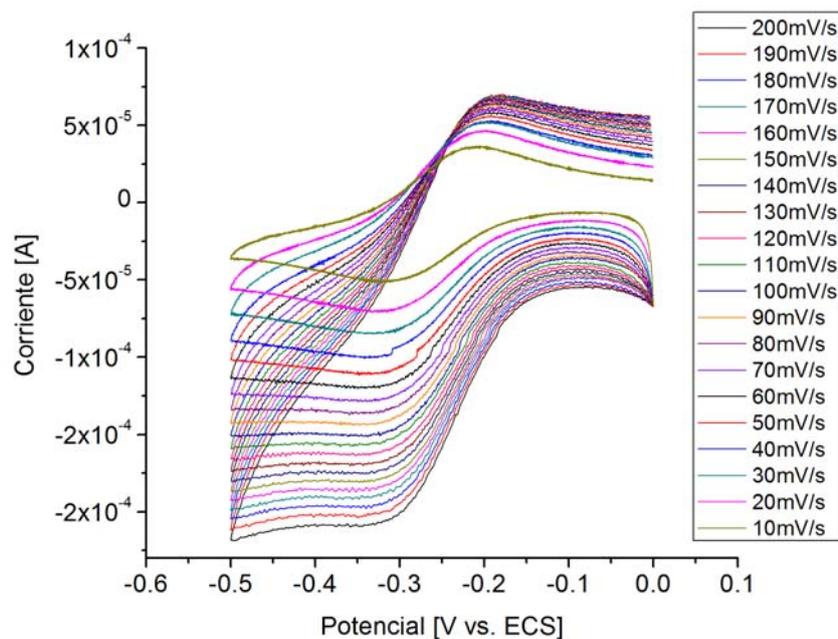
Figura 7.32: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - RGE16.



7.11.2. RGE16 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0053 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

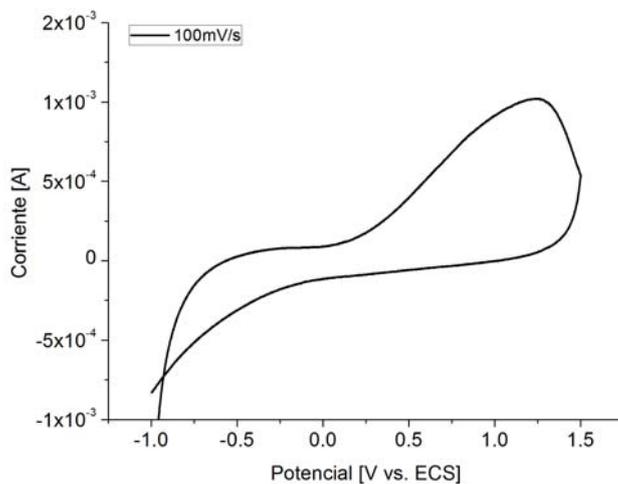
Figura 7.33: Voltamperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - RGE16.



7.12. RGB18

La tinta se preparó con 0.0833 g de RGB18.

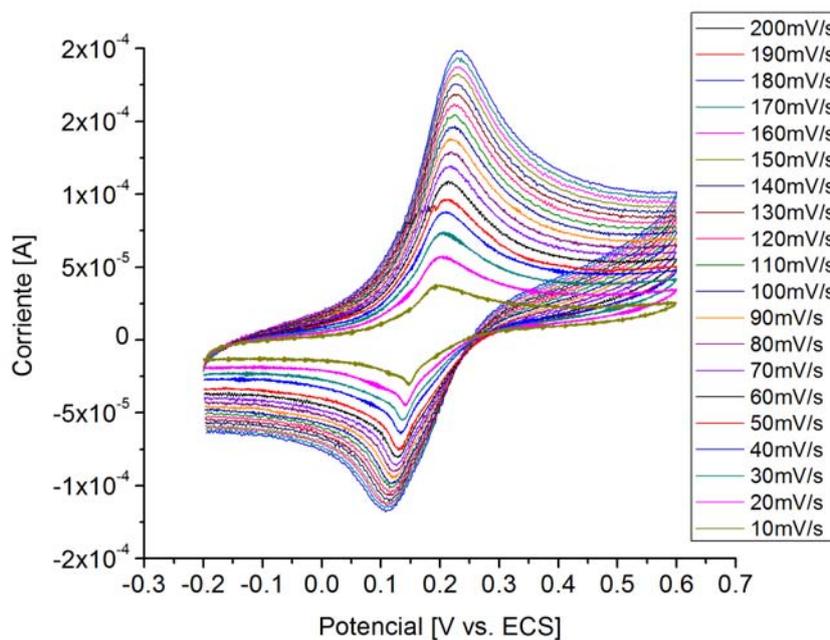
Figura 7.34: Ventana electroactiva en el electrolito soporte - RGB18.



7.12.1. RGB18 - Fe

La concentración del analito es $C_{\text{Fe}} = 0,019 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 7.35: Voltamperometría cíclica Fe(II) D10 mV/s - RGB18.



7.12.2. RGB18 - Ru

La concentración del analito es $C_{\text{Ru}} = 0,0055 \text{ M}$ y la temperatura de análisis fue $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 7.36: Voltameperometría cíclica Ru(III) D10 mV/s - RGB18.

