

# Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonosos

## Trabajo de Fin de Grado



### Grado en Física

Memoria realizada por: Ignacio Fernández de la Puente Vásquez

Tutores: Dra. Elena Pastor Tejera y Dr. Manuel Eulalio Torres Betancort

Departamentos de Química Física

Departamentos de Física

La Laguna. Enero 2017





## Agradecimientos

*Quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis tutores de proyecto, Elena Pastor Tejera, por aceptar este reto y ayudarme en todo lo posible a que saliera adelante, y a Manuel Eulalio Torres Betancort, por su apoyo y colaboración constante durante todo el trabajo.*

*También doy gracias a Luis Miguel Rivera Gavidia, por una cálida integración a las prácticas de laboratorio, su ayuda y su paciencia conmigo.*

*A mi compañera de carrera y amiga Núria, a quien tengo en muy alta estima. Le agradezco profundamente todo lo que ha hecho por mí en innumerables momentos de dificultad. Sin ella quién sabe cuántos años más me hubiera llevado acabar la carrera.*

*A mi gran amigo Fran, que es como un hermano para mí. La persona que ha estado a mi lado tanto para los buenos momentos como para los malos. Quien ha sabido mejor que nadie cómo hacer que mire las cosas desde una perspectiva más positiva y recordarme que, en mayor medida de lo que algunos pensamos, lo imposible se vuelve posible con actitud, esfuerzo y perseverancia.*

*A mi tío Hernán, por prestarme su ayuda en este trabajo, a quien aprecio y admiro enormemente y que espero ver muy pronto.*

*Y por último, con distinguida mención, a mis padres. Quienes me lo han dado todo en esta vida. Doy gracias por la paciencia y la comprensión que han tenido con mi peculiar manera de ser y hacer las cosas. A ellos dedico con gratitud y cariño este trabajo como el culmen de una etapa que ahora se cierra.*

# Índice

<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>1.1. Materiales carbonosos y grafénicos</b> .....	1
<b>1.2. Síntesis de materiales por el método de Hummers modificado</b> .....	7
<b>1.3. Planteamiento y objetivos del trabajo</b> .....	9
<b>2. Experimental</b> .....	11
<b>2.1. Materiales carbonosos de partida, reactivos y disoluciones</b> .....	11
<b>2.2. Síntesis de materiales</b> .....	11
<b>2.3. Caracterización de los materiales</b> .....	15
2.3.1. <i>Espectroscopía Raman</i> .....	15
2.3.2. <i>Espectroscopía infrarroja mediante ATR</i> .....	16
2.3.3. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	16
2.3.4. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDX)</i> .....	17
<b>3. Fundamentos físicos, resultados y discusión</b> .....	19
<b>3.1. Espectroscopía Raman</b> .....	19
3.1.1. <i>Fundamentos</i> .....	19
3.1.2. <i>Resultados y discusión</i> .....	20
<b>3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante ATR</b> .....	24
3.2.1. <i>Fundamentos</i> .....	24
3.2.2. <i>Resultados y discusión</i> .....	26
<b>3.3. Difracción de rayos X (XRD)</b> .....	27
3.3.1 <i>Fundamentos</i> .....	27
3.3.2 <i>Resultados y discusión</i> .....	29
<b>3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDX)</b> .....	31
3.4.1 <i>Fundamentos</i> .....	31
3.4.2. <i>Resultados y discusión</i> .....	33
<b>4. Conclusiones</b> .....	39
<b>5. Anexo</b> .....	40
<b>6. Bibliografía</b> .....	41

## Resumen

*En el presente trabajo se sintetizó óxido de grafeno (GO) a través del método de Hummers modificado y se caracterizó junto a otros materiales carbonosos, los cuales fueron: grafito, carbón mesoporoso (CMK-3), negro de carbono en polvo (Vulcan XC-72R) y nanofibras de carbono de alta conductividad (CNF-HC); junto a otros materiales grafénicos: óxido de grafeno reducido con hidracina (H-rGO) y con tiourea (SN-rGO).*

*Las técnicas empleadas para la caracterización fisicoquímica fueron: espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja en la configuración de reflexión total atenuada (IR/ATR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).*

*La motivación de este estudio de propiedades fisicoquímicas se encuentra en la necesidad de conocerlas para poder explicar las actividades de los materiales cuando se utilizan en pilas de combustible y electrolizadores, en el marco del proyecto titulado “Desarrollo de catalizadores basados en grafenos funcionalizados y nanocomposites de grafenos para la conversión electroquímica de energía” que desarrolla el Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna, coordinado con el Instituto de Carboquímica del CSIC. Conociendo esta relación entre las propiedades fisicoquímicas y las actividades, se podría diseñar el catalizador más adecuado para cada una de las reacciones involucradas en los dispositivos de interés.*

*Los resultados obtenidos validan la eficacia del método Hummers modificado para la síntesis de los diferentes materiales grafénicos, tras observar que los cambios estructurales y en las características fisicoquímicas producidos en el GO, H-rGO y SN-rGO con respecto al grafito precursor, están en concordancia con las propiedades que se pretenden conseguir para el posterior diseño de electrocatalizadores.*

*Por otra parte, el análisis comparativo de los materiales grafénicos con el resto de materiales carbonosos estudiados permite establecer las diferencias entre todos ellos a nivel composicional y estructural, así como en sus propiedades fisicoquímicas. Estos resultados permitirán en el futuro, por una parte, explicar las ventajas de unos materiales frente a otros, y por otra, predecir su comportamiento en pilas de combustible y electrolizadores, ayudando a seleccionar los más adecuados para aplicaciones prácticas.*

## Abstract

*In this project graphene oxide (GO) was synthesized using the modified Hummer's method and characterized along with other carbon-based materials. Those materials were: graphite, mesoporous carbon CMK-3, carbon black powder (Vulcan XC-72R) and carbon nanofibers with high conductivity (CNF-HC); together with other graphene-derived materials obtained by reduction with hydrazine (H-rGO) and thiourea (SN-rGO).*

*The techniques applied for the physicochemical characterization of those materials were: Raman spectroscopy, infrared spectroscopy in attenuated total reflection configuration (IR/ATR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).*

*The motivation of this physicochemical study is the need of this data to be able to explain the activities of the materials when used in fuel cells and electrolyzers, in the frame of the project "Development of catalysts based on functionalized graphenes and nanocomposites for electrochemical energy conversion" developed by the Surface Science and Electrocatalysis Group of the University of La Laguna, coordinated with the Carbochemistry Institute of CSIC. Knowing this relationship between physicochemical properties and activities, the most suitable catalyst could be designed for each of the reactions involved in the devices of interest.*

*The results obtained validate the efficiency of the modified Hummer's method for the synthesis of various graphene-derived materials, after observing that the structural and the physicochemical characteristics changes produced in the GO, H-rGO and SN-rGO in comparison with the graphite precursor, are consistent with the desired properties for the subsequent design of electrocatalysts.*

*On the other hand, the comparative analysis of graphene-derived materials with the rest of the carbon-based materials studied permits to establish the differences between all of them at the compositional and structural level, as well as in their physicochemical properties. These results will allow, in the future, the prediction of their behavior in fuel cells and electrolyzers, helping to select the most suitable for practical applications.*

## **Glosario de abreviaturas**

**ATR:** Reflectancia total atenuada.

**CMK-3:** Carbón mesoporoso ordenado.

**CNF-HC:** Nanofibra de carbono de alta conductividad.

**EDX:** Energía dispersiva de rayos X.

**GFs:** Grupos funcionales.

**GO:** Óxido de grafeno.

**H-rGO:** Óxido de grafeno reducido con hidracina.

**IR:** Espectroscopía infrarroja.

**MGs:** Materiales grafénicos.

**PEMFC:** Pila de combustible de membrana polimérica

**rGO:** Óxido de grafeno reducido.

**SEGAI:** Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI)

**SEM:** Microscopía electrónica de barrido.

**SN-rGO:** Óxido de grafeno reducido con tiourea.

**TEM:** Microscopía electrónica de transmisión.

**XRD:** Difracción de rayos X.





# 1. Introducción

## Abstract

*In 2004 graphene was discovered and attracted the attention of several fields, such as Chemistry, Physics and Material Science: it was a bidimensional structure of carbon atoms with exceptional electronic, mechanical, optical and thermic properties. For example, this material is about 200 times stronger than steel and an excellent conductor of electricity and heat.*

*The production of a perfect hexagonal defect-free carbon structure is not an easy task. Moreover, intentionally controlled insertion of structural defects gives rise to a highly interesting variety of materials named graphene materials.*

*In this introduction the nature and properties of the graphene materials studied were described in addition to other carbon-based materials. It is also explained the process required to obtain graphene oxide and reduced graphene oxide through the modified Hummers's method which is one of the most widespread used chemical procedure to obtain graphene-derived materials.*

### 1.1. Materiales carbonosos y grafénicos

El **carbono** es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, de número atómico 6 y símbolo químico C. Por su configuración electrónica,  $1s^2 2s^2 2p^2$ , tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlace dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes. Estos pueden ser estructuralmente ordenados o desordenados, densos o porosos, conductores o aislantes [1]. En la Figura 1.1 se muestran varias formas alotrópicas (con la misma composición pero diferente estructura cristalina), algunas de las cuales se describirán a continuación, empezando por el grafito, el grafeno y sus derivados, y estableciendo claramente las diferencias entre ellos.

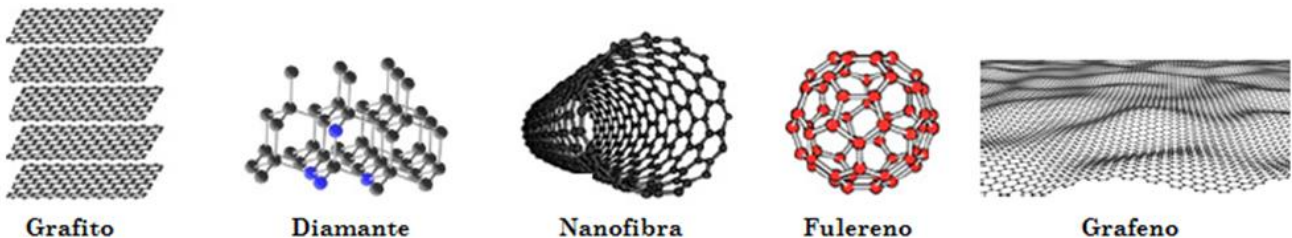


Figura 1.1 Formas alotrópicas del carbono.

El **grafito** natural es un mineral de color gris a negro, de brillo metaloide, inodoro y no tóxico. Es el estado alotrópico más estable del carbono. Sus átomos presentan hibridación  $sp^2$ , lo que significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de  $120^\circ$ , dando lugar a una estructura hexagonal y permitiendo que un orbital  $\pi$  perpendicular a ese plano quede libre (Figura 1.2).

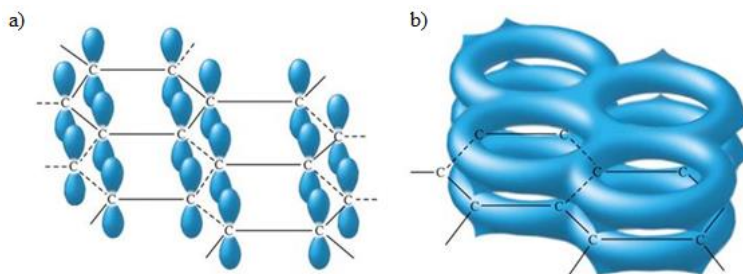


Figura 1.2 a) Hibridación  $sp^2$ . b) Orbital  $\pi$  deslocalizado.

El enlace covalente entre los átomos de cada capa es extremadamente fuerte. Sin embargo, las uniones entre las diferentes capas (planos basales) implican fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales  $\pi$ , las cuales son más débiles (Figura 1.3).

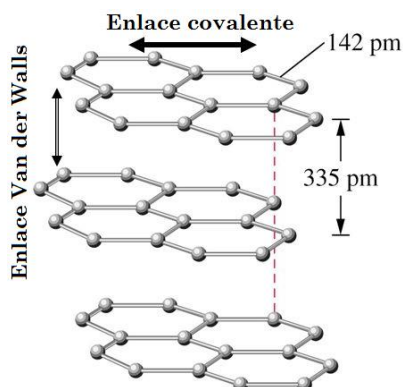


Figura 1.3 Fuerzas de Van der Waals entre planos del grafito.

El hecho de que esté estructurado en capas le confiere un alto grado de anisotropía, es decir, que algunas de sus propiedades varían considerablemente cuando se miden en la dirección de los planos basales o perpendicularmente a éstos. Así, puede ser considerado un buen conductor eléctrico en la dirección paralela a los planos basales, mientras que en la dirección perpendicular su conductividad decae de manera importante y se comporta como un aislante [1].

El **grafeno** es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor es el correspondiente a un solo átomo de carbono), donde cada átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces  $sp^2$  para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panal de abejas (Figura 1.4).

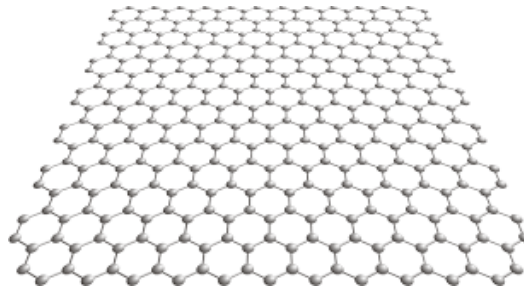


Figura 1.4 Representación del grafeno.

Desde su descubrimiento en 2004 por los científicos Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov (ganadores del Premio Nobel de Física de 2010), el interés por el grafeno ha crecido enormemente. Entre sus propiedades destacan [1]:

- Casi transparente y tan denso, que ni siquiera el helio puede atravesarlo.
- 200 veces más resistente que el acero y más duro que el diamante.
- Igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Excelente conductor térmico.
- Capaz de soportar la radiación ionizante.
- Baja disipación de energía eléctrica en forma de calor.
- Alta movilidad de portadores (movilidad electrónica), así como un bajo nivel de ruido.

La característica más interesante del grafeno para el presente estudio está relacionada con su conductividad eléctrica. Se comporta simultáneamente como un metal y como un semiconductor, en el que los electrones se mueven a gran velocidad. Además, presenta el llamado “efecto Hall cuántico”, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero. Los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir [1].

El término grafeno sería aplicable a la lámina perfecta, sin ningún defecto, pero al igual que no existe un único grafito, en realidad habría que hablar de grafenos en plural: materiales que estructuralmente se aproximan en mayor o menor medida al grafeno ideal (grafeno prístino), dependiendo de su grado de perfección o ausencia de defectos. Esta situación, lejos de ser un problema, representa una ventaja por la variedad de materiales tipo grafeno a que da lugar. Si bien no son adecuados para determinadas aplicaciones como electrónica, representa un valor añadido para otras como almacenamiento de energía, biomedicina o procesos industriales [1].

El **óxido de grafito** es un derivado fuertemente oxigenado del grafito y presenta una estructura laminar cuyos planos están decorados covalentemente con grupos funcionales (GFs) oxigenados (conjunto de átomos enlazados de una determinada forma con presencia de algún enlace carbono-oxígeno). Se prepara mediante tratamientos agresivos de oxidación del grafito en medio ácido y se usa habitualmente como precursor del óxido de grafeno. Su estructura química no se conoce con exactitud debido principalmente a su carácter parcialmente amorfo. Aun así, diversos investigadores han propuesto modelos estructurales para el óxido de grafito, siendo el de Lerf y

Klinowski el más aceptado [2]. Este es un modelo no estequiométrico (Figura 1.5), en el que los planos basales de grafeno están decorados aleatoriamente con grupos hidroxilo y epoxi, mientras que en los bordes de los planos se encuentran grupos carbonilo y carboxilo.

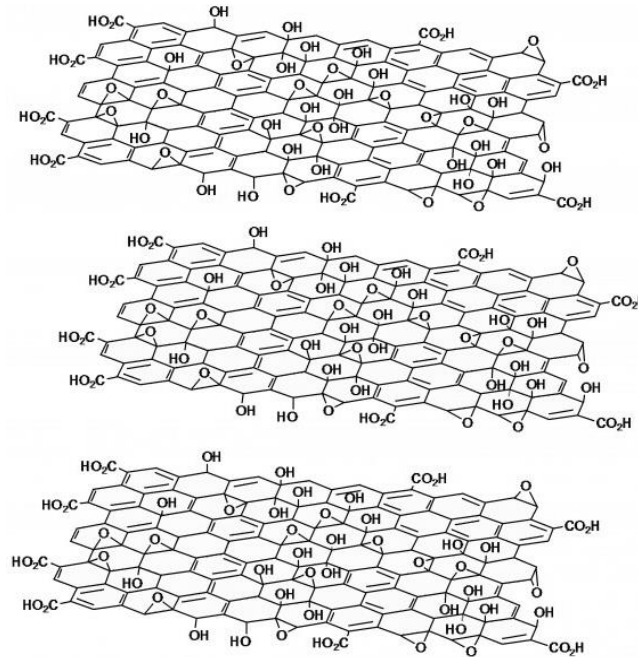


Figura 1.5 Representación del óxido de grafito.

El **óxido de grafeno** (GO) es, en esencia, un grafeno decorado con grupos oxigenados donde muchos de sus átomos de carbono han pasado de tener una hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$ . Se diferencia del óxido de grafito por tener un número de capas considerablemente reducido.

Estrictamente hablando, se consideran GOs únicamente materiales monocapa decorados con GFs. Pero en la realidad es muy difícil separar una sola lámina, por lo que en la bibliografía se emplea el término GO para referirse a materiales de pocas capas funcionalizadas. Alguna de sus propiedades son [1]:

- Se trata de un material aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos  $sp^3$ .
- Es anfifílico, que es una propiedad típica de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua, ya que parte de la estructura del GO repele el agua.
- Las películas de GO son antibacterianas, por lo que podría tener aplicaciones que van desde vendas hasta envases alimentarios.
- Se ha comprobado que las membranas hechas de GO pueden ser impermeables a muchos gases y líquidos.
- Es un material fácilmente funcionalizable, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a muchas aplicaciones, entre las que se encuentra la catálisis.

Su fórmula molecular, al igual que el óxido de grafito, no es exacta ya que depende del tipo de grafito de partida y de las condiciones utilizadas en el proceso de oxidación. Por tanto, se debe hablar de óxidos de grafeno en plural, ya que dos de ellos pueden contener diferencias estructurales importantes. Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi, carbonilo e hidroxilo, distribuidos al azar a través del plano basal de la lámina de GO, y carboxilos y carbonilos en sus bordes [3] (Figura 1.6).

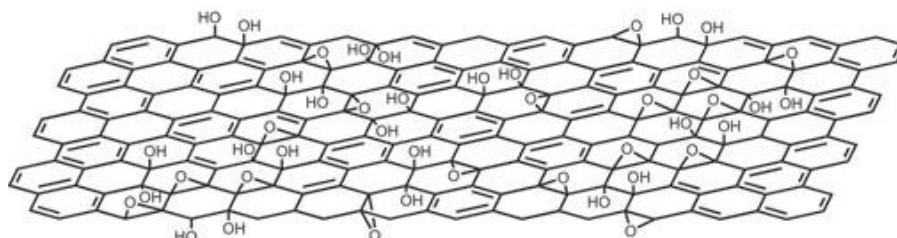


Figura 1.6 Estructura química de una sola hoja de GO según el modelo de Lerf-Klinowski.

Existen diversas metodologías para obtener GOs. En particular, para este trabajo, se utilizó el llamado Método de Hummers modificado, que se describirá en detalle en la sección experimental.

Otro material grafénico es el **óxido de grafeno reducido (rGO)**, que consiste en un GO con baja funcionalización. Esto se consigue mediante métodos de reducción que eliminan gran parte de los grupos funcionales intercalados en la red de átomos del material, utilizando para ello agentes reductores como la hidracina que restablecen la estructura  $sp^2$  típica del grafito, mejorando así su conductividad eléctrica y cambiando el carácter aislante del GO en conductor eléctrico.

Por último, la inserción de ciertos átomos en los materiales carbonosos origina cambios importantes en el comportamiento de dicho material. El **dopado del grafeno** o de los materiales grafénicos [2,4,5] con ciertos heteroátomos como el N, B, P y S, ocasiona cambios en la estructura electrónica de los planos grafíticos y en la geometría de la red, lo que produce una mejora para ciertas aplicaciones, como es el caso de la catálisis de determinadas reacciones. El dopado con S y N, la actividad se produce porque la electronegatividad de ambos heteroátomos es cercana a la del carbono, además de presentar una distancia S-C y N-C similar a la C-C ( $1,42\text{\AA}$ ), lo que facilita la generación de vacantes y sitios activos en la red del grafeno. Se encuentran descritos diversos procedimientos en la literatura para el dopado de grafeno [2,4,5], la elección de cuál emplear queda condicionada, en la mayoría de los casos, por las ventajas económicas y la mayor cantidad de producto final dopado que posea una distribución homogénea de sitios activos en la red grafénica.

En el presente trabajo se han determinado las propiedades fisicoquímicas de una serie de materiales grafénicos preparados en el Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna, en el marco del proyecto coordinado con el Instituto de Carboquímica del CSIC titulado “Desarrollo de catalizadores basados en grafenos funcionalizados y nanocomposites de grafenos para la conversión electroquímica de energía” (ENE2014-52158-C2). Estos materiales se han sintetizado con la intención de ser utilizados como catalizadores en pilas de combustible y electrolizadores. Sin embargo, en los últimos años se han empleado otros materiales carbonosos en estos dispositivos, principalmente como **soportes carbonosos** de catalizadores, con el fin de

conseguir una actividad elevada para una carga de metal noble baja, lo que abarataría su coste [6]. Los soportes carbonosos son la mejor opción para los electrocatalizadores debido a su alta superficie específica, fuerte resistencia a la corrosión y precios bajos. Por ello, también se han estudiado con fines comparativos, el carbón Vulcan, carbones mesoporosos ordenados CMK-3 y nanofibras de carbono.

El **negro de carbono Vulcan** es una forma particular del carbono elemental que presenta una microestructura intermedia entre grafito y un material amorfo, denominada estructura turbostrática. Este material se utiliza como soporte en los electrocatalizadores comerciales más importantes del momento (E-TEK y Johnson Matthey, por ejemplo) para pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) (Figura 1.7), debido a su elevada conductividad, resistencia a la corrosión, estructura porosa y área superficial [7]. Sin embargo, un área superficial suficientemente elevada y accesible, no es condición suficiente para conseguir un buen catalizador. Otros factores, como el tamaño y distribución de poro, y la química superficial también afectan a la preparación y a la actividad final del catalizador [8-10].

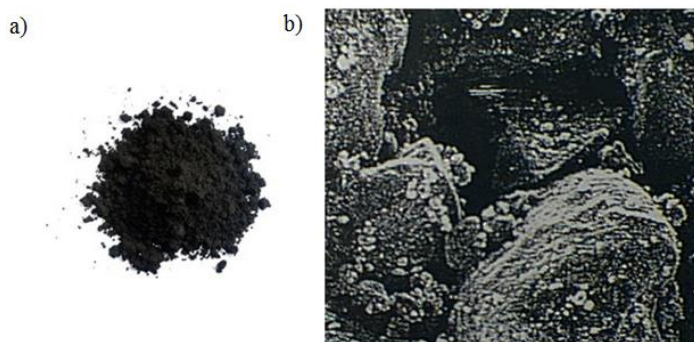


Figura 1.7 a) Aspecto de un catalizador de Pt sobre Vulcan XC-72R. b) Micrografía de un catalizador de Pt sobre carbón Vulcan XC-72R (carga metálica 20 % en peso).

El **carbón mesoporoso ordenado CMK-3** es un tipo de carbón mesoporoso que presenta una estructura cristalina ordenada obtenida mediante técnicas de *nanomoldeo* (Figura 1.8). Existe una gran variedad de materiales de carbono mesoporosos con diferentes propiedades estructurales (grado de ordenamiento, tamaño de poro, superficie específica, etc.) que están, a su vez, fuertemente influenciadas por el material inorgánico utilizado como nanomolde, además de las condiciones de preparación.

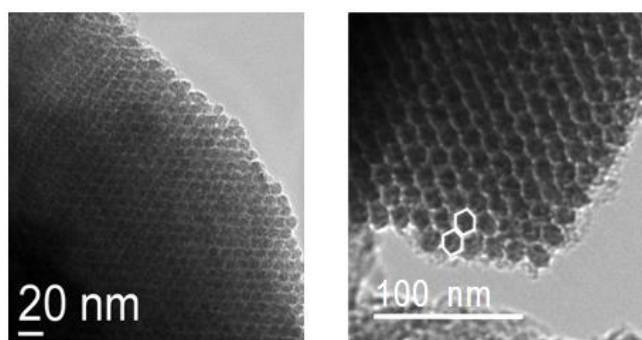


Figura 1.8 Imágenes de material CMK-3 por microscopio electrónico de transmisión (TEM).

En el caso del CMK-3 se obtiene utilizando sílice SBA-15 cuya producción a nivel industrial es sencilla y económica, y además, presenta una estructura mesoporosa ordenada interconectada por microporos [11], por lo que es posible obtener una réplica estable.

Por último, las **nanofibras de carbono** (CNFs) son estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro (nm). Pueden considerarse procedentes de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma (Figura 1.9). Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera en la que se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanofibras de distinto diámetro y geometría interna. Presentan propiedades únicas, ya que tienen un área superficial accesible y relativamente grande (100-200 m<sup>2</sup>/g), una estructura de grafito sin impurezas (como sulfuros) y son químicamente inertes.

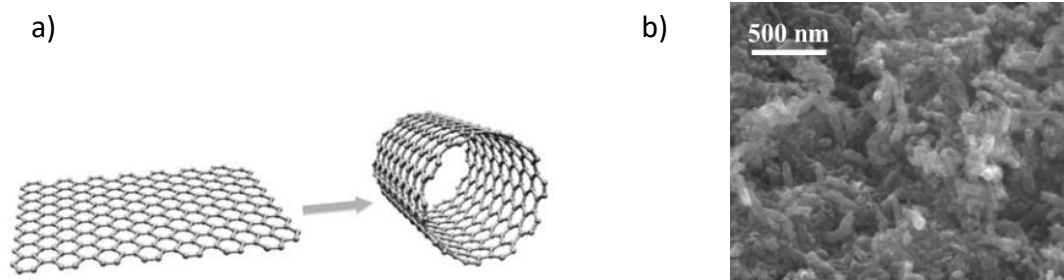


Figura 1.9 a) Representación de una nanofibra de carbono. b) Imágenes SEM de las nanofibras de carbono.

En la última década las CNFs se han estudiado como soporte de electrocatalizadores para sustituir a los negros de carbono (Vulcan XC-72R) en las pilas PEMFC [12-14], por sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Las nanofibras de carbono se consideran como un material conductor que puede ejercer perturbaciones electrónicas similares a las del grafito [15], propiedad muy importante en su aplicación en los electrodos de estas pilas. Además, presentan propiedades mecánicas interesantes [16-18], incluso mejores que los carbones activados o los negros de carbono.

## 1.2. Síntesis de materiales por el método de Hummers modificado

En la actualidad existen un gran número de metodologías diferentes para producir materiales de grafito. El uso de una u otra está en función de la aplicación a la que se vaya a destinar, que marcará la cantidad requerida, la calidad y el precio.

En este trabajo se utilizó un proceso químico denominado método de Hummer modificado, mediante el cual se sintetizó el GO (Figura 1.10) y posteriormente el rGO. A continuación se describen las diferentes etapas del proceso.

### Oxidación del grafito

La primera etapa de este método consiste en la funcionalización covalente del material grafitico con determinados GFs que toman posiciones limítrofes a los planos que componen el grafito, dando lugar a un derivado que se puede exfoliar y dispersar en medio líquido. Los GFs epoxi (-O-), carbonilo (-C=O) e hidroxilo (-OH) favorecen la exfoliación del GO, ya que no sólo inducen un aumento en su distancia interlaminar, sino que también confieren carácter hidrófilo y polar a las láminas.

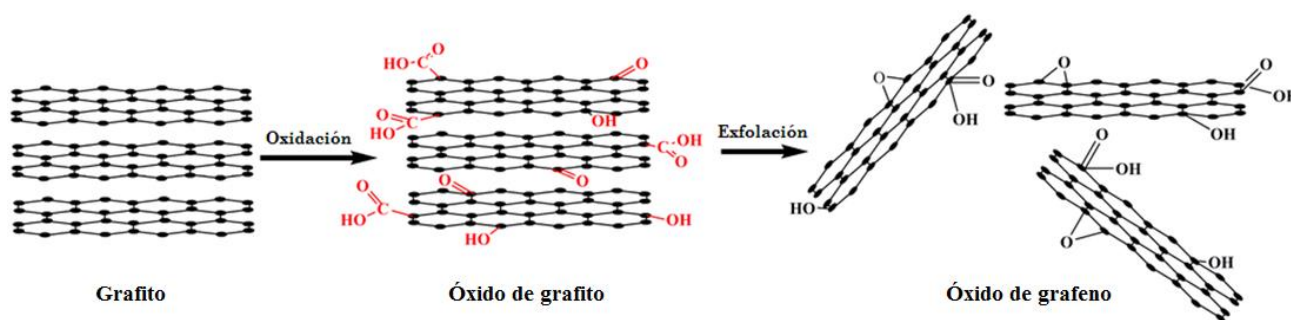


Figura 1.10 Proceso de obtención de GO.

### Exfoliación del óxido de grafito

La exfoliación del óxido de grafito se puede lograr mediante ultrasonidos o agitación prolongada, dando lugar a láminas “monocapa” de óxido de grafito (o de unas pocas capas), es decir, a láminas de GO en dispersión coloidal estable. Esto es posible debido, por un lado, a la afinidad química hacia determinados disolventes que presentan los grupos moleculares injertados sobre la estructura carbonosa, y por otro, al debilitamiento de las fuerzas cohesivas entre láminas de grafeno vecinas debido a la presencia de dichos grupos [18].

El óxido de grafito es higroscópico e hidrófilo, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas. Por este motivo, una de las formas más sencillas y efectivas de obtener GO es someter el óxido de grafito a agitación mecánica el tiempo suficiente para que se exfolie, pero debe controlarse el tiempo de exposición a esta energía externa ya que reduce el tamaño de las láminas de GO por acumulación de tensiones [19].

### Reducción del óxido de grafeno

Existen diversas metodologías para eliminar gran parte de los GFs contenidos en las láminas de GO y de esa manera restablecer la hibridación  $sp^2$  original del grafito. Esto resulta de gran interés ya que la pérdida de aromaticidad (por la introducción de GFs) es la causante del carácter aislante del GO. Restableciendo la hibridación  $sp^2$  mejoramos la conductividad eléctrica del material [2] y este nuevo material se denomina GO reducido (rGO).

En realidad resulta muy difícil eliminar todos los GFs de la estructura y obtener así grafeno prístino. Esto es debido a la severidad del tratamiento químico previo aplicado para la separación de láminas. Es por ello que, en general, los rGOs contendrán defectos estructurales en mayor o menor



medida que pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o GFs remanentes. Por ello, el material obtenido no presenta las mismas propiedades físicas que el grafeno (Figura 1.11).

El primer agente utilizado para reducir GO tanto en medio acuoso como orgánico fue la hidracina, permitiendo un grado de reducción bastante alto (relación atómica O/C ~ 0.1) [20, 21, 22]. Se conocen otros agentes reductores para la reducción de GO, como por ejemplo el borohidruro de sodio [23], la hidroquinona [24], la fenilendiamina [25] o la hidroxilamina [26], pero no todos son tan eficaces como la hidracina y tampoco son inocuos para la salud y el medio ambiente. Por este motivo se hace necesaria la búsqueda de agentes reductores eficaces y a la vez sostenibles. Algunos reductores alternativos son los aminoácidos y las vitaminas, obteniendo un rGO bastante reproducible y de buena calidad.

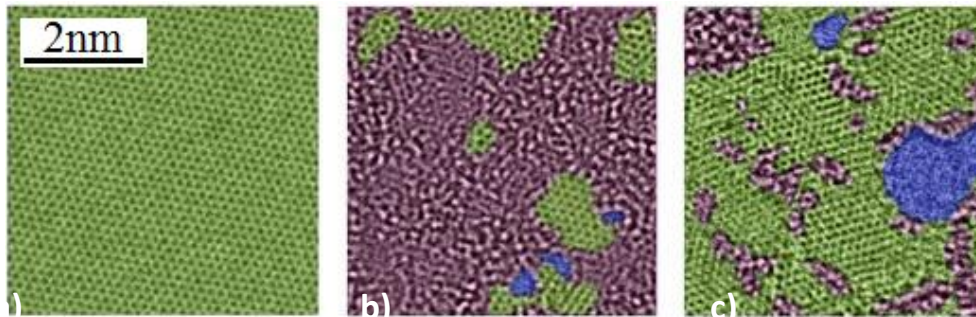


Figura 1.11 Imágenes por microscopía electrónica de transmisión de ultra alta resolución (UHR-TEM) de: a) grafeno; b) GO y c) rGO. Las áreas verdes, moradas y azules representan dominios  $sp^2$ , dominios desordenados  $sp^3$  y vacantes atómicas en las láminas, respectivamente [27].

### 1.3. Planteamiento y objetivos del trabajo

En la actualidad existe un gran interés por el grafeno y sus derivados debido al alcance de sus aplicaciones. Sin embargo, para aprovechar su enorme potencial se deben desarrollar metodologías que permitan su preparación y procesado en grandes cantidades, obteniendo estructuras macroscópicas útiles y de características controlables. Por ello, la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados juega un papel fundamental en la optimización de estas metodologías, para alcanzar la calidad y las cualidades requeridas según sean sus distintas motivaciones.

En virtud de lo expuesto, en este trabajo se plantea como objetivo general un acercamiento al trabajo de investigación de estos nanomateriales grafénicos.

Los objetivos específicos que se plantean son los siguientes:

- Estudio general y comprensión del grafeno y sus derivados, así como sus principales propiedades y aplicaciones.
- Adquisición de destrezas para el trabajo de un laboratorio de Química.
- Obtención de GO a partir de grafito por método modificado de Hummers.
- Familiarización a las técnicas de caracterización asistiendo como observador y ejerciendo de usuario en las instalaciones del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI).

- Comprensión del fundamento físico de las técnicas utilizadas para este trabajo.
- Interpretación y análisis de resultados obtenidos.

## 2. Experimental

---

### Abstract

*In this section the preparation of carbonaceous and graphene-derived materials used in the present work and the equipments utilized for their characterization were described. The GO was prepared during the development of this TFG. The synthesis of hydrazine-reduced (H-rGO) and thiourea-reduced (SN-rGO) graphenic materials was done at the Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatalisis (ULL). The mesoporous carbon (CMK-3) and the carbon nanofibers (CNF) were synthesized at the Instituto de Carboquímica (CSIC).*

---

### 2.1. Materiales carbonosos de partida, reactivos y disoluciones

A continuación se detallan los principales reactivos utilizados en el laboratorio:

- Permanganato de potasio. 99-100 %. Panreac.  $KMnO_4$ , M = 158.04 g/mol
- Peróxido de hidrógeno. 30 % P/V, 110 Vols. Foret.  $H_2O_2$ , M = 34.01g/mol
- Ácido sulfúrico. 95-97%. Merck, 1L = 1.84Kg, EMSURE,  $H_2SO_4$  M = 98.08g/mol.
- Grafito. Sigma Aldrich. M = 12.01g/mol, powder 220  $\mu m$  Synthetic.
- Agua ultrapura (calidad Milli Q - Millipore).

### 2.2. Síntesis de materiales

#### *Síntesis de óxido de grafeno (GO)*

La síntesis de GO se obtuvo por el método de Hummers modificado por ser uno de los métodos que proporciona mayor grado de oxidación.

Para una correcta praxis en el laboratorio, se limpió todo el instrumental antes de su uso. Los utensilios fueron: pinzas, matraz Erlenmeyer, probetas, placa de Petri y vasos de precipitado. Para ello primero se deja el material de vidrio 24 h en una disolución de permanganato de potasio, por sus propiedades oxidantes, y a continuación se eliminan los restos de permanganato con una disolución de peróxido de hidrógeno en medio ácido. Finalmente se enjuaga repetidas veces con agua miliQ y se deja hervir a 100 °C.

Para preparar el GO, en un matraz Erlenmeyer se introduce 1 g de grafito junto a 3,4 g de permanganato de potasio y 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, oxidando así al grafito. Esta mezcla se deja en agitación magnética continua durante 1 h en un baño de hielo (Figura 2.1 a). Transcurrido este tiempo, se aumenta la temperatura hasta 40 °C durante 1 h. Posteriormente, se

añaden 52,2 mL de agua miliQ y se eleva nuevamente la temperatura hasta 100 °C unos 15 min (Figura 2.1 b). Finalmente, se adicionan 140 mL de agua miliQ y 1,25 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% p/v.

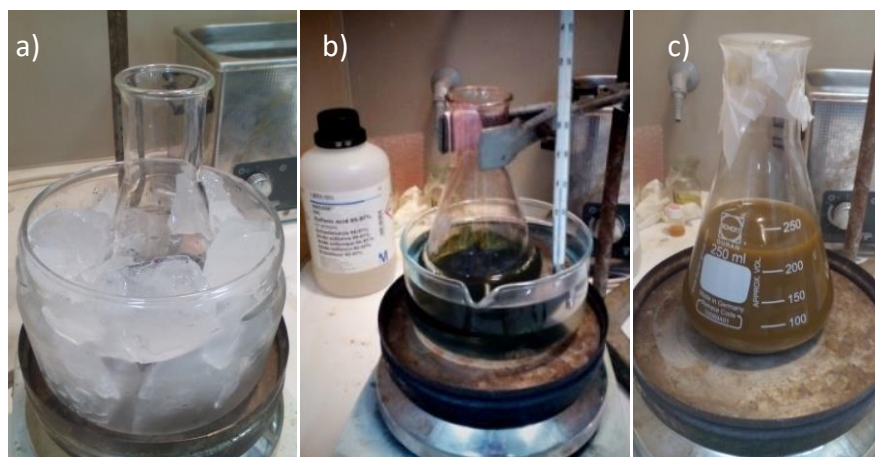


Figura 2.1 a) Primera fase del proceso de oxidación. b) Mezcla en agitación magnética en un baño a temperatura controlada. c) Fase de exfoliación.

La suspensión de GO se deja en agitación durante 24 h para la exfoliación del óxido de grafito formado (Figura 2.1 c), tras lo cual se centrifuga repetidamente hasta que el sobrenadante alcance un pH 7 después de continuos lavados. Una vez alcanzado dicho valor de acidez, se elimina el sobrenadante y se coloca el residuo sobre una placa de Petri (Figura 2.2 a), que reposará 24 h en un horno a 60 °C para su completo secado (Figura 2.2 b), obteniendo así una lámina de GO como producto final.

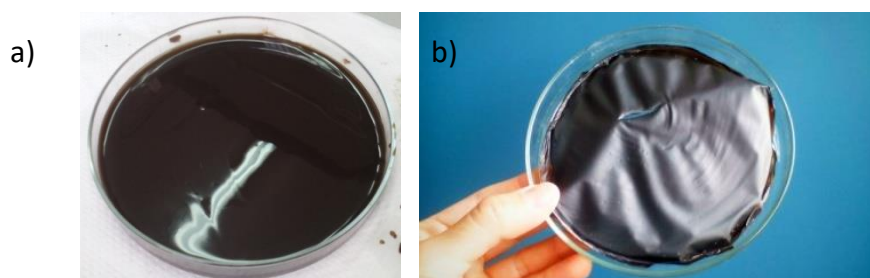


Figura 2.2 a) Material obtenido tras la centrifugación. b) Lámina de GO.

A continuación se describen los procesos de síntesis del resto de materiales utilizados para el estudio elaborados en el Grupo de Ciencias de Superficies y Electrocatalisis de la ULL y en el Instituto de Carboquímica del CSIC.

### *Síntesis de óxido de grafeno reducido con hidracina (H-rGO)*

A partir del GO se prepara una suspensión con agua miliQ y 3 mg de GO/mL de agua con ayuda de ultrasonidos. Sobre esta suspensión se agrega 1  $\mu$ L de hidracina por cada 3 mg de GO.

Posteriormente, la suspensión se coloca en un sistema de reflujo a una temperatura de 80 °C durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, la muestra se deja enfriar y se centrifuga. Finalmente la dispersión obtenida se coloca en una placa Petri y se seca en estufa durante 24 h a una temperatura controlada de 60 °C. El producto final es un rGO y debido a que se utilizó hidracina como agente reductor, se denominó H-rGO [28].

#### *Dopado del GO con azufre y nitrógeno (SN-rGO)*

Para esta síntesis se utilizó un autoclave de acero con un vaso de teflón interno (Figura 2.3 a), el cual permite la digestión de diferentes materiales a temperaturas hasta 200 °C. El autoclave debe lavarse previamente con agua ultra pura, durante 1 h a 150 °C dentro de una estufa, con el objetivo de retirar cualquier impureza o residuo presente. Inicialmente se dispersan la tiourea y el GO por separado en agua ultra pura en una proporción 2:1 con ayuda de ultrasonidos. Luego, la disolución de tiourea se agrega lentamente sobre la dispersión de GO en un baño de ultrasonidos. A continuación toda la dispersión se coloca dentro del vaso de teflón, y posteriormente, el autoclave se cierra y se coloca dentro de una estufa durante 10 h a 160 °C [28].

Pasado ese tiempo, el autoclave se abre en una campana extractora debido a la emisión de los gases que se formaron en la reacción hidrotérmal. El producto final es el que se muestra en la Figura 2.3 c. Luego el material se dispersa en agua con ayuda de ultrasonido y se lava mediante una serie de centrifugados.

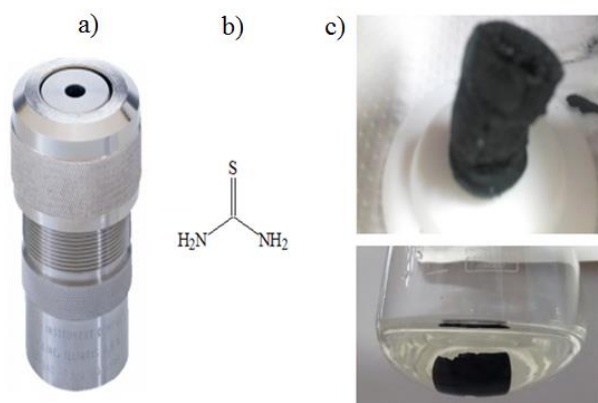


Figura 2.3 a) Autoclave de acero empleado para el dopado. b) Molécula de tiourea. c) Producto obtenido después de la digestión hidrotérmal y dopado simultáneo.

#### *Síntesis del carbón mesoporoso ordenado (CMK-3)*

Estos materiales se han preparado mediante técnicas de nanomoldeo (Figura 2.4). Se utilizó la sílice mesoporosa SBA-15 que fue preparada a partir del copolímero Pluronic P123, con fórmula EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, y el surfactante tetraetilortosilicato TEOS (Aldrich). Se adicionaron 10 g de copolímero a 300 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,7 M, manteniendo la agitación durante 2 h a 50 °C. A continuación se adicionaron lentamente 20 g de TEOS manteniendo constante tanto la temperatura como la agitación por 2 h. Se obtuvieron así unos geles que se guardaron a 108 °C durante 24 h en condiciones estáticas. Posteriormente se filtró el producto, se lavó con agua

destilada y se secó, en primer lugar, a temperatura ambiente durante 24 h y después a 108 °C durante otras 24 h. Luego se llevó a cabo el proceso de calcinación en atmósfera de N<sub>2</sub> a 500 °C.

Una vez preparada la sílice SBA-15, se procedió a la síntesis de los carbones mesoporosos CMK-3 por impregnación incipiente [29]. La impregnación se realizó con una mezcla de una resina de furano (Huttenes Albertus) y acetona (relación en masa resina: acetona igual a 5:1), en presencia de ácido nítrico que actúa como catalizador. Después la resina fue curada a 108 °C por 1 día y carbonizada a 700 °C durante 3 h, obteniendo un composite sílice-carbón. Entonces la muestras fueron lavadas con NaOH 3 M para remover la sílice SBA-15. Este lavado se llevó a cabo durante 24 h, para después lavar con abundante agua destilada. Finalmente, los carbones fueron secados a 108 °C por 24 h.

Los carbones así preparados presentan una conductividad baja para ciertas aplicaciones, como es el caso de las electroquímicas. Para intentar solucionar este problema, se procedió a realizar un proceso de grafitización, con el que se mejoraron notablemente sus propiedades conductoras, que consistió en un tratamiento térmico a 1500 °C durante 1 h usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

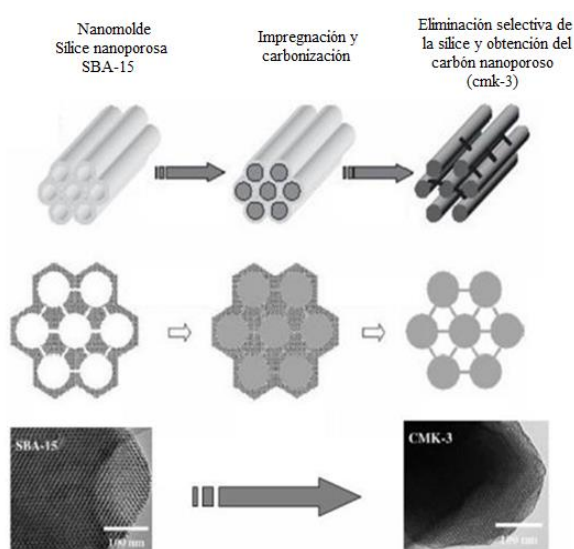


Figura 2.4 Producción de carbones mesoporosos CMK-3.

### Síntesis de las nanofibras de carbono de alta conductividad (CNF-HC)

Se prepararon mediante descomposición térmica catalítica de metano [30], utilizando como catalizador una mezcla de Ni:Cu:Al, con una composición en peso de 78:6:16 [31]. Este último material fue preparado a partir de la co-precipitación de los nitratos precursores de estos metales, para después ser activados en presencia de un flujo de hidrógeno (20 mL min<sup>-1</sup>) a 550 °C durante 3 h, reduciendo así los óxidos de níquel y de cobre formados. Estos óxidos se calcinaron a 450 °C, antes de realizar la descomposición térmica del metano sobre los mismos. Para esto se hizo pasar a través del catalizador una corriente del gas a 700 °C durante 10 h, tiempo en el cual el metano reacciona con el catalizador descomponiéndose en forma de H<sub>2</sub> y carbono, este último depositándose sobre el catalizador en forma de nanofibras de carbono.

Durante su crecimiento, las nanofibras se van entretrejiendo dando lugar a grandes grupos de mesoporos y macroporos, evitándose la creación de microporos que pueden provocar problemas de difusión de reactivos y productos al utilizarlas como soportes de electrocatalizadores [32]. Las propiedades de las nanofibras se pueden ajustar adaptando las condiciones de su síntesis, como la temperatura, la presión de reactivos y el tiempo de reacción, eligiendo el desarrollo del metal, el tamaño de partícula de éste, el soporte y la fuente de carbono [33,34]. En este caso la alta temperatura de 700 °C usada en el tratamiento de confiere una elevada conductividad, por lo que se denominan CNF-HC.

Por último se someten a un proceso de limpieza específico para eliminar metales. En este proceso se consigue eliminar el aluminio y el cobre pero no el níquel debido a que las nanofibras crecen a partir de él, quedando éste encapsulado. Sólo se elimina el exceso de éste último que no ha sido encapsulado en el desarrollo de las nanofibras.

### 2.3. Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales se realizó en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna, excepto la espectroscopía Raman, la cual se realizó en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Facultad de Física de la ULL. A continuación se describen brevemente estos equipos.

#### 2.3.1. Espectroscopía Raman

El equipo utilizado fue un espectrómetro Renishaw confocal Raman Microscope, modelo inVia (Figura 2.5). Todas las medidas se efectuaron con un láser de excitación con longitud de onda de 532 nm en un rango de medida de 100 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 2.5 Espectrómetro Raman empleado.

El microscopio acoplado permite visualizar y elegir zonas relativamente homogéneas para el análisis. Las muestras en polvo fueron colocadas en portamuestras de vidrio formando una capa fina y homogénea, excepto el GO del que se tomó una pequeña porción sin pulverizar.

Los datos obtenidos fueron tratados con el programa Origin 8 realizando un ajuste Lorentziano sobre las curvas para determinar la posición de las bandas D y G (ver Anexo 5.1).

Para materiales carbonosos y grafénicos permite identificar desórdenes estructurales a partir de la abundancia de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  en la muestra e interpretar cambios originados en sus estructuras gráficas al ser dopados o tratados físicamente [35].

### 2.3.2. Espectroscopía infrarroja mediante ATR

El equipo empleado fue un espectrómetro Bruker IFS 66/S (Figura 2.6) con el accesorio de ATR. Se realizaron 32 barridos en un intervalo desde 850 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 2.6 Espectrómetro Bruker IFS 66/S del SEGAI.

La muestra no necesita preparación previa pero debe asegurarse un contacto íntimo con el cristal de soporte de muestras del módulo ATR (Figura 2.7), para que el material quede compacto y libre de espacios con aire en su interior.

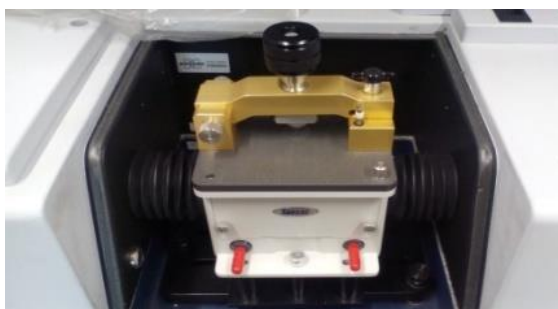


Figura 2.7 Accesorio de ATR.

Se utilizó esta técnica conjuntamente con la espectroscopía Raman para estudiar el orden estructural a través de la identificación de los GFs que puedan estar presentes en las estructuras.

### 2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Para las medidas de difracción de rayos X se empleó un difractómetro PANalytical X'PERT-Pro para muestras en polvo aplicando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) con un radio de 200mm y un



ángulo de  $6^\circ$ , el cual le permite registrar con alta precisión las posiciones e intensidades de los máximos de difracción de la muestra pulverizada (Figura 2.8).

El valor del voltaje aplicado para acelerar los electrones y producir la emisión de rayos X fue de 40 kV y una corriente de 20 mA. Los difractogramas se realizaron en el intervalo angular  $2\theta$  comprendido entre  $10^\circ$  y  $100^\circ$ .



Figura 2.8 Difractómetro de polvo del SEGAI.

La identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes se realiza comparando las reflexiones de los picos de intensidad medidos para la muestra, con las reflexiones correspondientes de los picos de intensidad de difracción reportados en la base de datos *Powder Diffraction File 2 (PDF-2)* del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* para materiales similares, utilizando el software *Crystallographica Search Match 16*.

#### 2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDX)

Para este análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM 6300 con un microanalizador acoplado de energía dispersiva de rayos X 6699 ATW de Oxford Instruments Microanalysis Group y un detector de silicio dopado con litio, ventana ATW y potencial de medida de 20 keV (Figura 2.9).



Figura 2.9 Equipo SEM con microanalizador EDX.

La preparación de muestras consistió en elaborar una pequeña cantidad de tinta de cada material mezclado con agua ultra pura. Después de aplicar 30 min de ultrasonidos, se colocó sobre un soporte de aluminio pulido hasta formar una capa de espesor homogéneo y se dejó secar.

Las imágenes SEM nos proporcionan información morfológica de las superficies de los compuestos con una gran resolución y los análisis EDX revelan sus espectros composicionales.

### 3. Fundamentos físicos, resultados y discusión

---

#### Abstract

*In this section the physical fundamentals of the techniques applied in the work are described, followed by the results and discussion related to the carbonaceous and graphenic materials studied. Raman spectroscopy provides information of the degree of structural disorder and crystal sizes. Additionally, infrared spectroscopy in the total attenuated reflection (ATR) configuration is applied to identify the functional groups located at the carbon surfaces. Moreover X-ray diffractograms (XRD) allow the identification of crystalline phases and the calculation of both interplanar distances and thickness, as well as the approximated number of layers. Finally, high resolution images obtained with the scanning electron microscope (SEM) are important to establish the morphology of the carbon structures at the nanometer scale. Microanalysis data are obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) to determine material composition.*

---

#### 3.1. Espectroscopía Raman

##### 3.1.1. Fundamentos

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz por parte de un material y que proporciona, en pocos segundos, información química y estructural del mismo.

Cuando un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  incide sobre un material, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente, y por tanto, con la misma frecuencia ( $\nu_1 = \nu_0$ ) que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh), y sólo una pequeña fracción de los mismos se dispersan inelásticamente (Figura 3.1). En esta dispersión inelástica o dispersión Raman, los fotones se dispersan a diferentes frecuencias respecto a los fotones incidentes. Así, se pueden dar dos situaciones:

- *dispersión Raman Stokes*, en las que el fotón incidente excita al sistema desde el estado electrónico fundamental a un estado electrónico virtual y luego se relaja a un estado vibracional de mayor energía que el inicial, con una frecuencia  $(\nu_0 - \nu_i)$ , donde  $\nu_i$  es la frecuencia de alguno de los modos vibracionales o rotacionales del material con el que interacciona el fotón. Esto implica una transferencia de energía de los fotones a la muestra.
- *dispersión Raman anti-Stokes*, en la que el sistema se encuentra en un estado vibracional excitado y se relaja a un estado de menor energía (estado fundamental), con un frecuencia  $(\nu_0 + \nu_i)$ .

Estos cambios de frecuencias son característicos de cada material e independientes de la frecuencia del haz de luz incidente.

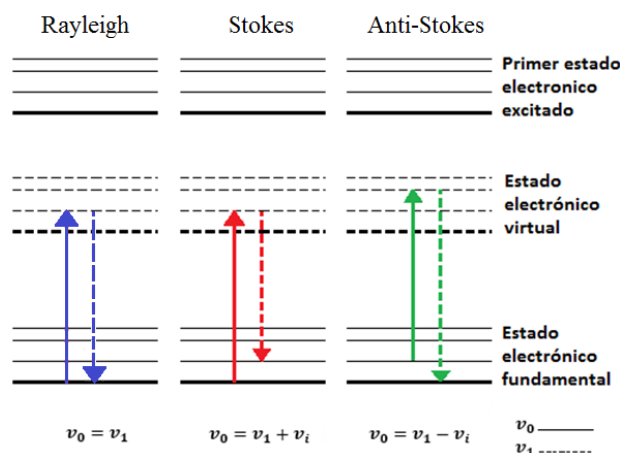


Figura 3.1 Esquemas de los estados electrónicos fundamental, excitado y virtual de un sistema genérico, sobre los que se indican las transiciones que dan lugar a las dispersiones Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.

La intensidad de la radiación Raman está directamente ligada con la magnitud del momento dipolar inducido sobre una molécula cuando ésta se encuentra bajo la influencia de un campo electromagnético externo. El momento dipolar inducido, a su vez, depende directamente de la polarizabilidad, parámetro que mide la deformación de la nube electrónica con respecto a las coordenadas vibracionales de la molécula.

En un espectro Raman se representa la intensidad de fotones dispersados por la muestra en unidades arbitrarias (u.a.) en función del cambio en la frecuencia que han experimentado (desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )).

### 3.1.2. Resultados y discusión

En la Figura 3.2 se muestran los espectros Raman de los materiales estudiados. En general, estos materiales presentan una serie de bandas características en el rango de 800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . El presente análisis se centra en las bandas G, D y 2D. Así a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  aparece la denominada banda G, relacionada con la presencia de estructuras gráficas, es decir, con la abundancia de dominios  $sp^2$  [28]; y a  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  aparece la banda D, la cual está asociada al grado de distorsión o desorden estructural del sistema. También está fuertemente influenciada por la presencia de impurezas. Esta banda está originada por la presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$  que rompen la simetría cristalina debido al tamaño de los cristales de grafito o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo  $sp^2$  y  $sp^3$  de los átomos de carbono, por lo que puede ser atribuida a efectos de resonancia [27].

Tal como se observa en dicha Figura 3.2, las intensidades y anchuras de ambas bandas son diferentes para cada material. Por ello, el cociente de las intensidades de estas señales ( $I_D/I_G$ ) es un indicador del grado de desorden estructural que presentan [29]. Así, un valor bajo de este cociente

está relacionado con la presencia de una estructura gráfrica dominante en la muestra, mientras que un valor alto, se asocia con la presencia de estructuras más desordenadas y menos gráficas.

Otra banda característica en estos materiales es la que aparece a  $\sim 2706\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda 2D, que corresponde al sobretono de la banda D [36]. La presencia de esta señal bien definida es otro indicador del grado de grafización del material. La pérdida de intensidad y el ensanchamiento de la misma están asociados con un aumento del desorden estructural [37].

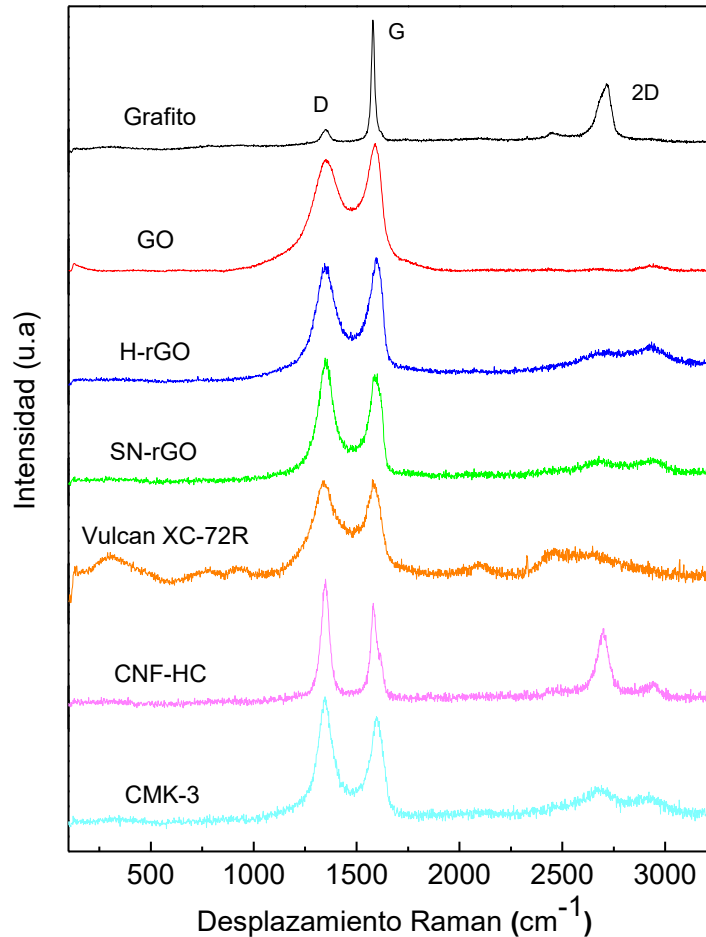


Figura 3.2. Espectros Raman obtenidos para las siete muestras de estudio.

En la Tabla 3.1 se recogen las intensidades y posiciones de cada una de estas bandas para los materiales estudiados. De acuerdo con estos resultados, los materiales más desordenados, a priori, son las nanofibras **CNF-HC** y el carbón mesoporoso **CMK-3**, con valores de **1,27** y **1,15** respectivamente.

El valor alto para el cociente de intensidades en el caso del **CMK-3** está justificado, ya que se trata de un carbón amorfo, y como tal, en principio no debería presentar un orden gráfrica. El tratamiento térmico a  $1000\text{ °C}$  aumenta su grado de grafización pero es aún más bajo que el resto de las muestras. Por el contrario, las nanofibras **CNF-HC** son materiales grafizados por su propio proceso de preparación (así se comprueba en su difractograma de rayos X, ver Figura 3.11), por lo que se esperaría un grado de desorden menor. Sin embargo, se debe tener en cuenta que éstas

crecieron a partir del catalizador de Ni utilizado, el cual queda encapsulado en el esqueleto de la propia nanofibra. Por tanto, son estos heteroátomos los que, a modo de impurezas de Ni, contribuyen a la aparición de la banda D. Sabemos que esto es así porque la nanofibra, junto con el grafito, son los únicos materiales que presentan una banda 2D bien definida, lo cual significa que se trata de materiales grafitizados.

Material	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$	D ( $cm^{-1}$ )	G ( $cm^{-1}$ )	$L_a$ (nm)
<b>Grafito</b>	1546	6838	<b>0,23</b>	1350	1580	<b>83,6</b>
<b>GO</b>	9452	10801	<b>0,88</b>	1356	1586	<b>21,8</b>
<b>H-rGO</b>	1145	1223	<b>0,94</b>	1352	1595	<b>20,5</b>
<b>SN-rGO</b>	628	584	<b>1,08</b>	1352	1590	<b>17,8</b>
<b>CMK-3</b>	452	394	<b>1,15</b>	1347	1598	<b>16,7</b>
<b>Vulcan XC-72R</b>	798	783	<b>1,02</b>	1344	1582	<b>18,9</b>
<b>CNF-HC</b>	483	379	<b>1,27</b>	1346	1585	<b>15,1</b>

Tabla 3.1 Datos obtenidos a partir de los espectros Raman.

La inserción de GFs a la red  $sp^2$  del grafito en la síntesis para producir **GO** produjo dominios desordenados  $sp^3$  los cuales justifican un cociente  $I_D/I_G = 0,88$ .

Aunque en el proceso de reducción con hidracina y tiourea se eliminan gran parte de estos GFs, también se pueden generar otro tipo de defectos estructurales. No es de extrañar que el valor del cociente de intensidades para el **H-rGO (0,94)** y el **SN-rGO (1,08)** sea mayor que el correspondiente al **GO (0,88)**, ya que la incorporación de heteroátomos de nitrógeno (ver análisis de EDX en la Tabla 3.4) en la estructura gráfrica de ambos materiales reducidos, contribuye a la aparición de esta banda. Además, el material dopado SN-rGO contiene diferentes grupos como el  $-SO_3H$  o el  $-NH_2$  que rompen la simetría de la red  $sp^2$  inicial [30]. En contraposición a este hecho, se observan indicios de la banda 2D en los espectros asociados a estos materiales reducidos, a diferencia del espectro cuasi plano del GO. Esto indica una mayor extensión de dominios  $sp^2$  en los óxidos de grafeno reducidos respecto a este último.

A esta relación de intensidades también contribuye la aparición de vacantes atómicas porque, aunque éstas no aumentan los dominios  $sp^3$  en el material, sí podrían contar como defectos estructurales por detraer extensión a los dominios  $sp^2$ . Para verificar esta hipótesis sería necesaria la caracterización mediante un microscopio electrónico de transmisión de ultra-alta resolución. En la Figura 1.11 de la introducción puede verse este tipo defecto. Sin embargo, no se dispone de este microscopio en el SEGAI para poder hacer el análisis.

Por otra parte, el **Vulcan XC-72R** presentó un cociente  $I_D/I_G = 1,02$ . Este valor es más alto que el obtenido en el grafito, GO y H-rGO, pero menor que el cociente calculado para el CMK-3, las nanofibras CNF-HC y el SN-rGO. Habría que tener en cuenta que este material presenta una microestructura que se encuentra entre el grafito y un material amorfo, denominada turbostrática. De acuerdo con esto, ocuparía un grado de desorden intermedio, que es lo que se observa.

Por último, el material con menor cociente  $I_D/I_G$ , como era de esperar, fue el **grafito** con un valor de **0,23**.

El cociente entre intensidades también se utiliza frecuentemente para determinar el tamaño del cristal en la dirección paralela a los planos basales ( $L_a$ ) de un material grafítico (Figura 3.3), a través de la ecuación Tuinstra y Koenig [31]:

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10})\lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (3.1)$$

donde  $\lambda_l$  es la longitud de onda de excitación del láser (532 nm).

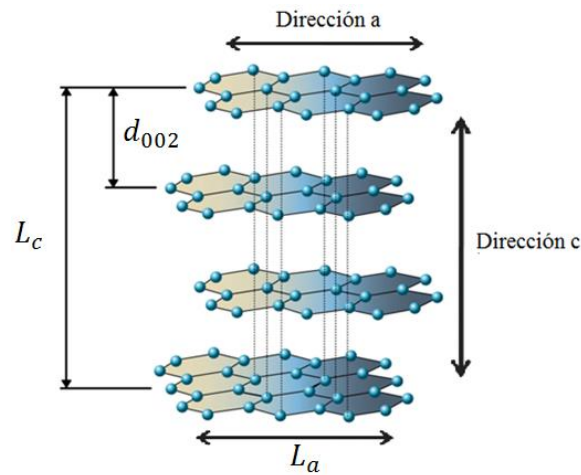


Figura 3.3. Tamaños del cristal en las direcciones a y c.

En la Figura 3.4 puede apreciarse la dependencia entre la relación de intensidades de los picos D y G con el tamaño de microcristalita interplanar  $L_a$  mostrados en la Tabla 3.1. De acuerdo con la ecuación 3.1, los valores de  $L_a$  obtenidos para los materiales grafénicos entran en el rango establecido en la bibliografía [38] y son comparables con los materiales carbonosos mas grafitizados, como el CMK-3 y el CNF-HC. En consecuencia, un valor alto de  $L_a$  refleja un mayor contenido de dominios  $sp^2$  en la red carbonosa.

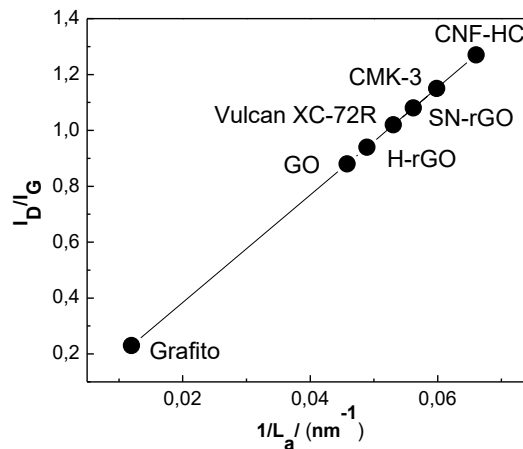


Figura 3.4. Dependencia del cociente de  $I_D/I_G$  con el inverso de  $L_a$ .

## 3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante ATR

### 3.2.1. Fundamentos

La espectroscopía IR por reflectancia total atenuada es una técnica vibracional aplicada comúnmente en la caracterización estructural de sustancias, ya que ofrece información cuantitativa y cualitativa acerca de GFs orgánicos e inorgánicos mediante sus señales características en el espectro de infrarrojo. Además, permite examinar muestras sólidas y líquidas sin previa preparación de forma rápida y sin pérdidas.

Cuando la materia es expuesta a la radiación electromagnética, ésta puede ser absorbida, transmitida, reflejada, dispersada, o bien puede producirse fotoluminiscencia. Cuando la luz incidente interactúa con la materia y es absorbida, surge lo que se conoce como espectroscopía de absorción, que puede ser ultravioleta (UV), visible (V) o infrarroja (IR), según la energía de la radiación incidente. Esta absorción produce vibraciones intramoleculares que poseen una frecuencia igual a la frecuencia de la radiación absorbida, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Estas vibraciones son de tipo tensión y flexión que, según la simetría de las moléculas poliatómicas, dan lugar a distintos tipos de movimientos (Figura 3.5).

Análogamente a la espectroscopía Raman, en la espectroscopía IR existen datos tabulados, los cuales ofrecen una relación directa entre los números de onda ( $cm^{-1}$ ) y el grupo funcional que vibra en ese rango del espectro.

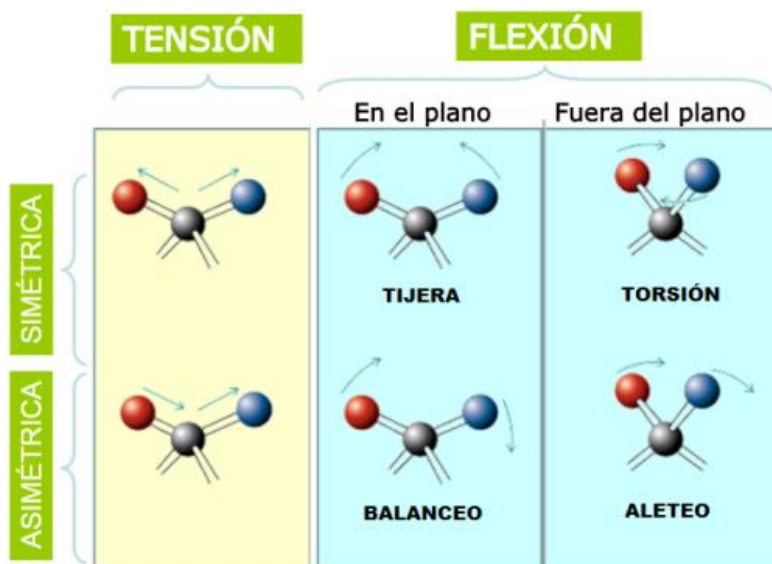


Figura 3.5. Tipos de vibraciones entre átomos que forman parte de un enlace químico polar.

Esta relación es debida a que la frecuencia exacta de una transición vibracional para un enlace determinado depende, entre otras cosas, de la fuerza del enlace (y por tanto, de su momento dipolar) y de la masa de los átomos en los extremos del enlace, según la ley de Hook (Figura 3.6)



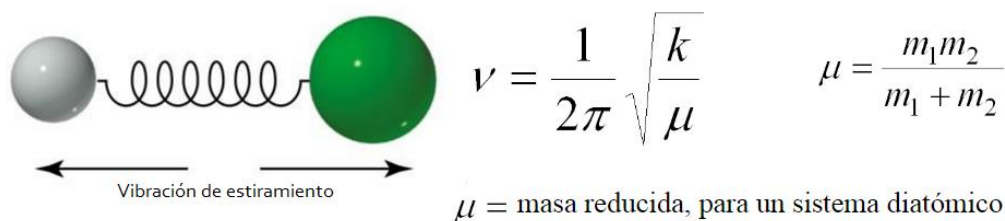


Figura 3.6. Ley de Hook aplicada a enlaces covalentes entre átomos.

Para que se produzca la absorción cuando tiene lugar la vibración, la molécula tiene que experimentar un cambio en su momento dipolar. Por tanto, y como muestra la Figura 3.7, se observarán bandas de absorción en diferentes zonas del rango IR dependiendo del tipo de enlace (simple, doble o triple) y del tipo de átomos.

En la denominada zona dactiloscópica o región de la “huella dactilar”, pequeñas diferencias en la estructura y composición de las moléculas dan lugar a vibraciones importantes en los máximos de absorción.

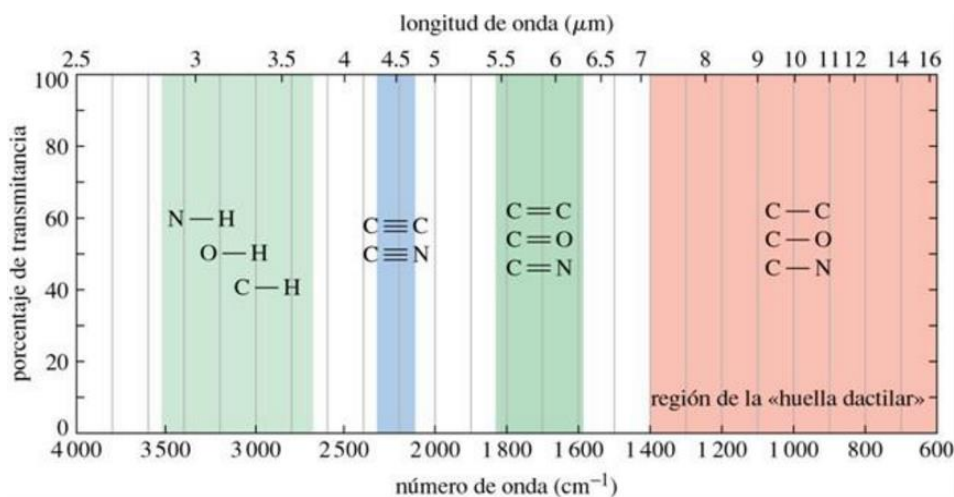


Figura 3.7. Frecuencias características de los GFs.

Una de los modos para la obtención de espectros de infrarrojo es el de ATR (reflexión total atenuada). En dicha técnica, la radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción, que está diseñado para permitir una reflexión interna total, creando una onda evanescente sobre la superficie del cristal que penetra en la muestra colocada en íntimo contacto con dicha superficie. Parte de la energía de esta onda es absorbida y otra parte reflejada, conteniendo la información química de la muestra, que es conducida hacia el detector en el espectrómetro de infrarrojo (Figura 3.8).

El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma, la cual se usa para generar el espectro de IR por transformada de Fourier típico. De este modo,

representando la intensidad frente al número de onda en  $cm^{-1}$ , tenemos las curvas de IR características.

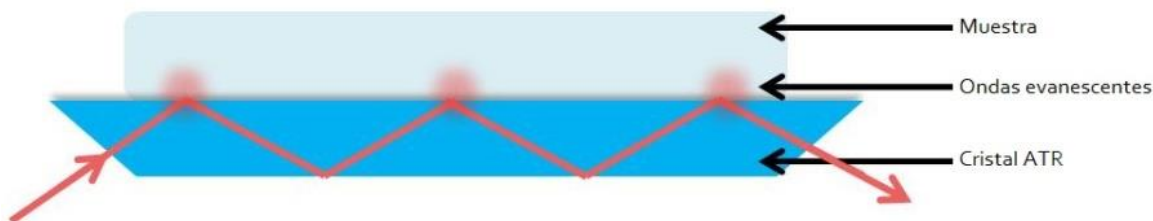


Figura 3.8. Camino óptico de la radiación dentro del cristal en contacto íntimo con la muestra.

### 3.2.2. Resultados y discusión

La Figura 3.9 recoge los espectros FTIR obtenidos por ATR de todos los materiales carbonosos estudiados en este trabajo. Los espectros de los materiales con baja funcionalización (**grafito**, **Vulcan XC-72R**, **nanofibras CNF-HC** y **CMK-3**) no desarrollan bandas, como era predecible. Sin embargo los materiales grafénicos (**GO**, **H-rGO** y **SN-rGO**) revelan señales de absorción a distintos números de onda asociadas a las vibraciones de los GFs. En la Tabla 3.2 se recoge las principales bandas de absorción encontradas.

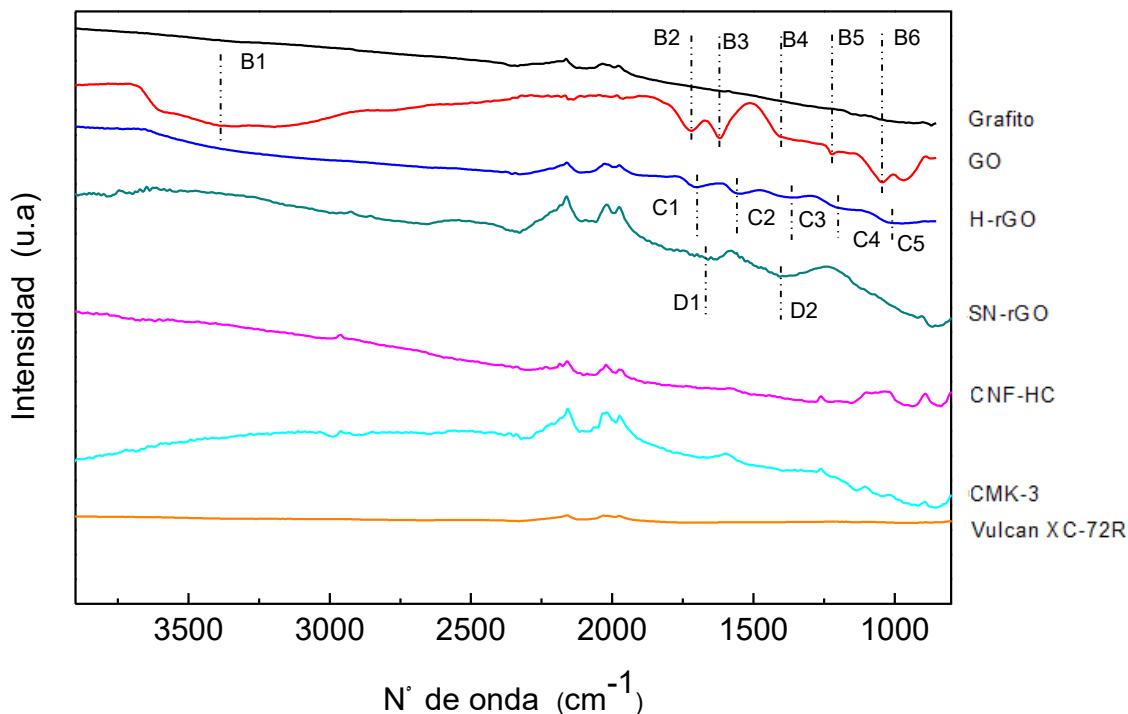


Figura 3.9. Espectros IR de los materiales carbonosos estudiados.

El espectro del **GO** presenta mayor grado de funcionalización que el resto de materiales. Así, la banda alrededor de  $1045\text{ cm}^{-1}$  (B6) se asocia a la vibración de enlaces C–O–C de grupos epoxi. Otras señales alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (B1) y  $1400\text{ cm}^{-1}$  (B4) se deben a la vibración de estiramiento y de flexión del enlace O–H, respectivamente. También se observa una contribución a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (B2) atribuida a los enlaces C=O de carbonilos, y otras bandas, referidas al estiramiento de enlaces C=C y C–OH, a  $1620\text{ cm}^{-1}$  (B3) y  $1218\text{ cm}^{-1}$  (B5), respectivamente.

Examinando el espectro del **H-rGO**, se verifica la pérdida efectiva de GFs tras la reducción con hidracina. La señal a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (B1) desaparece y el resto de bandas presentan menor intensidad y están desplazadas hasta números de onda menores, lo que implica menor energía de la vibración asociada. Por último, en el espectro del **SN-rGO** aparecen las señales de vibración de tensión del C=S a  $1676\text{ cm}^{-1}$  (D1) y del S=O a  $1400\text{ cm}^{-1}$  (D2), confirmando la presencia de grupos azufrados.

GO	$\text{cm}^{-1}$	H-rGO	$\text{cm}^{-1}$	SN-rGO	$\text{cm}^{-1}$
B1	3400	C1	1700	D1	1676
B2	1720	C2	1558	D2	1400
B3	1620	C3	1365		
B4	1400	C4	1195		
B5	1218	C5	1010		
B6	1045				

Tabla 3.2. Bandas localizadas en los espectros IR.

En el análisis de los espectros Raman, el cociente  $I_D/I_G$  relacionado con el desorden del material gráfenico, presentaba valores de 0,88 para el GO, 0,94 para el H-rGO y 1,08 para el SN-rGO. Un valor alto hacía referencia a una estructura más desordenada mientras que un valor bajo se atribuía a un predominio de superficies con enlaces  $sp^2$  con menos imperfecciones. Con la técnica infrarroja se confirma que el aumento del desorden en las muestras de H-rGO y SN-rGO no se basa en un mayor contenido de GFs sino a otro tipo de defectos.

### 3.3. Difracción de rayos X (XRD)

#### 3.3.1. Fundamentos

La técnica de difracción de rayos X (XRD) se emplea para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y medir propiedades estructurales tales como tensiones, tamaños de grano, orientación preferencial y defectos en la estructura, entre otros. En materiales carbonosos, permite también determinar el grado de grafitización.

En dicha técnica se hace incidir un haz de rayos X, con una longitud de onda comparable a las distancias interatómicas, sobre la muestra cristalina cuya estructura se pretende determinar. Como resultado de esta interacción, los rayos X se dispersan por los átomos produciendo interferencias que

pueden ser constructivas o destructivas. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersados están en fase (haz difractado) y producen interferencia constructiva de ondas (Figura 3.10), dando lugar a los diferentes picos de intensidad que se observan en los patrones de difracción del material cristalino.

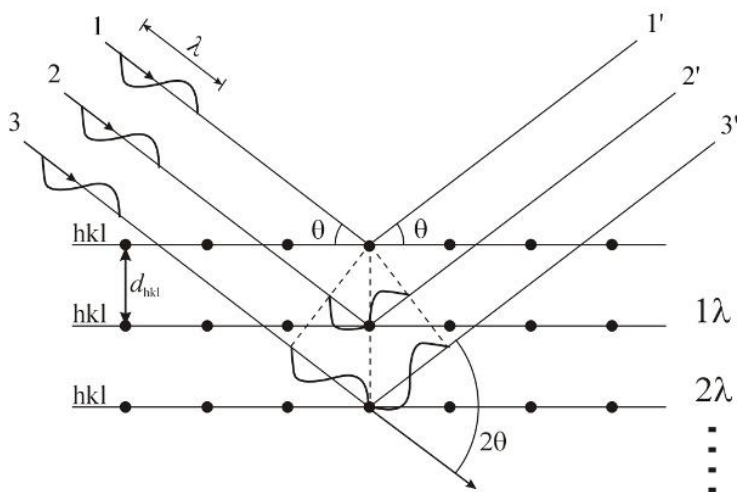


Figura 3.10. Esquema de la difracción de rayos X (haz incidente y difractado) por los planos de un cristal.

Se debe cumplir la ley de Bragg (Ecuación 3.2) para que se observe interferencia constructiva de rayos X:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (3.2)$$

La diferencia de caminos ópticos entre dos de esos rayos es de  $2d \text{sen}\theta$ , donde  $n$  es un número entero (orden de difracción),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión y  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina, también llamada distancia interplanar (Figura 3.3).

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se dice que el difractograma de rayos X es como una huella dactilar de dicha sustancias.

Entre los parámetros que se pueden extraer de los difractogramas destacan:

- La posición de los picos de difracción: aporta información del sistema cristalino al que pertenece el cristal y sus parámetros de red.
- La intensidad del pico: este parámetro está relacionado con la naturaleza de los átomos y las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina.
- El perfil de los picos de difracción: la anchura y la forma de los picos aporta información de la microestructura de la muestra.

En un difractograma de rayos X se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo de barrido ( $2\theta$ ) del haz de rayos X con la muestra.

La técnica XRD es una herramienta muy útil para confirmar el grado de oxidación (y la consiguiente pérdida de grafitización) del material carbonoso, ya que este proceso conlleva el desplazamiento de la señal del plano C(002) próxima a  $26,5^\circ$  en el difractograma del grafito, hasta un valor  $2\theta = 10^\circ$  en el rGO obtenido al aplicar el método de Hummers modificado. Del mismo modo, el resto de MGs presentan una posición para el C(002) entre ambos valores, tanto más cerca del pico del grafito cuando mayor sea la relación C/O [3]. También se usa frecuentemente para calcular la distancia interplanar de estos materiales grafénicos.

### 3.3.2. Resultados y discusión

En la Figura 3.11 se presentan los patrones de difracción en polvo de los materiales carbonosos estudiados. El difractograma del **grafito** desarrolla un pico muy estrecho a  $2\theta = 26,55^\circ$  correspondiente al plano C(002). Esta señal indica la presencia de una estructura hexagonal típica en materiales carbonosos. Conociendo la posición de este pico, es posible calcular la distancia que hay entre los planos basales ( $d_{hkl}$ ) de su estructura cristalina aplicando la ley de Bragg (Ecuación 3.2). De esta forma, se determina que la distancia C-C en el plano (002) es  $d_{002} = 0,34 \text{ nm}$ . Los valores de la posición del pico en el difractograma y la distancia interplanar se recogen en la Tabla 3.3.

Las nanofibras de carbono de alta conductividad (**CNF-HC**) muestran un difractograma muy similar, cuyo pico se encuentra a  $2\theta = 26,20^\circ$ . En este caso, la distancia entre sus planos basales es  $d_{002} = 0,35 \text{ nm}$ .

En la curva registrada para el **GO**, la señal del plano C(002) está desplazada a valores de ángulo más bajos ( $2\theta = 10,67^\circ$ ), lo que se traduce en un aumento de la distancia interplanar más del doble que la distancia del grafito ( $d_{002} = 0,83 \text{ nm}$ ). Este aumento de la separación de capas en la estructura del GO se puede atribuir a la introducción de GFs durante el proceso de síntesis.

El resto de materiales posee difractogramas con picos más anchos y menos definidos. Para el material dopado **SN-rGO**, la señal asociada al plano gráfico (002) es más ancha y la distancia interplanar calculada es  $d_{002} = 0,37 \text{ nm}$ , mucho menor que la del GO y próxima a la del grafito. Este resultado indica que en el proceso de dopado se remueven efectivamente los GFs intercalados entre la red grafénica.

El patrón de difracción del óxido de grafeno reducido con hidracina (**H-rGO**) muestra tres picos a  $2\theta = 15,29^\circ, 23,60^\circ$  y  $43,01^\circ$ , que corresponden al plano C(002) en las regiones que aún permanecen oxidadas y en las regiones reducidas, respectivamente, y al plano C(101). La distancia interplanar para las dos primeras es  $d_{002} = 0,58 \text{ nm}$  y  $d_{002} = 0,38 \text{ nm}$ , respectivamente. Este resultado sugiere que la reducción con hidracina ocurre de forma parcial, ya que se producen fases donde la separación entre las láminas grafénicas no es homogénea. Se utilizará el valor obtenido para la región reducida del H-rGO, que corresponde a la menor distancia, para el estudio comparativo con el resto de materiales ( $d_{002} = 0,38 \text{ nm}$ ).

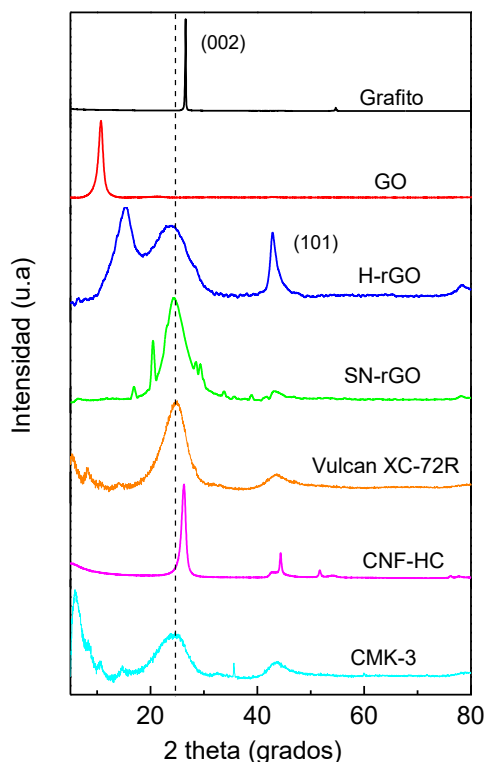


Figura 3.11. Difractogramas de rayos X de los siete materiales.

También se puede obtener un valor aproximado del tamaño del cristal en la dirección  $c$  ( $L_c$ ), perpendicular al plano basal  $a$  (ver Figura 3.3). Éste es el tamaño del dominio donde se difractan de manera coherente los rayos X. Para calcularlo, utilizamos la expresión de Scherrer (Ecuación 3.3) donde se relacionan, a través de la constante  $K$  que depende de la forma de los cristales, la longitud de onda empleada ( $\lambda$ ), el ángulo de difracción ( $\theta$ ) y la anchura a mitad de altura del pico ( $\beta$  ó  $FWHM$ ) para la reflexión ( $hkl$ ) [39]:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

En la Tabla 3.3, se presentan los valores de las posiciones de los picos de difracción ( $2\theta$ ),  $d_{002}$ ,  $FWHM$  y la longitud del cristal ( $L_c$ ) para cada material analizado.

El parámetro  $FWHM$  está relacionado con el tamaño del cristal y el número de láminas para este tipo de materiales, ya que cuanto menor sea su valor, más grande será el tamaño del cristal y mayor será el número de láminas apiladas en la estructura [39].

El **grafito**, con el valor más pequeño de  $FWHM$ , muestra un tamaño de cristal  $L_c = 66,35$  nm muy superior al resto de materiales. Este valor representa al espesor aproximado del cristal que, relacionándolo con las distancias interplanares citadas anteriormente, permite estimar el número de láminas o capas ( $L_c/d_{002}$ ) que posee dicho cristal (en realidad habría que sumar uno a este resultado para considerar también la lámina inferior, aunque en muchas ocasiones se compara directamente el cociente). Así, el número de capas estimadas del **grafito** es de 195, valor mucho mayor que para el

resto de materiales. Esto está de acuerdo con el ordenamiento tridimensional que presenta el grafito. Por otra parte, **H-rGO**, **SN-rGO**, **Vulcan XC-72R** y **CMK-3**, presentan valores similares de distancias interplanares (0,37-0,38 nm) y los tamaños de cristal más pequeños (1,41-1,84 nm), y por tanto, un número de capas parecido (3-5).

Materiales	Posición $2\theta$ (°)	FWHM (°)	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_c/d_{002}$ (~)
Grafito	26,55	0,14	0,34	66,35	195
GO	10,67	1,05	0,83	8,05	9,8
H-rGO	23,60	7,5	0,38	1,41	3,7
SN-rGO	24,64	4,96	0,37	1,84	5
CMK-3	23,96	8,14	0,38	1,12	3
Vulcan XC-72R	24,52	5,56	0,37	1,64	4,5
CNF-HC	26,2	0,89	0,35	10,41	29,8

Tabla 3.3. Datos obtenidos a partir de los difractogramas: posición de pico ( $2\theta$ ), altura a mitad de pico (FWHM), distancia interplanar ( $d_{002}$ ), tamaño del cristal ( $L_c$ ) y número de capas ( $L_c / d_{002}$ ).

La Figura 3.12 resume los cambios que sufren los diferentes parámetros estructurales por Raman y XRD (cociente  $I_D/I_G$  y distancia interplanar, respectivamente) para las diferentes muestras estudiadas.

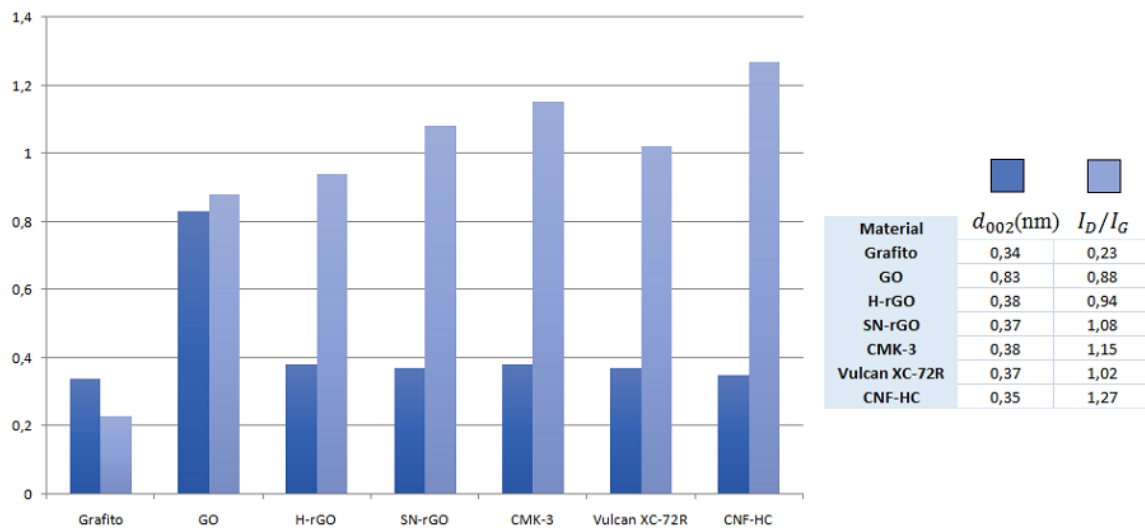


Figura 3.12. Distancias interplanares y cocientes  $I_D/I_G$  calculados para cada material.

### 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDX)

#### 3.4.1. Fundamentos

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información

morfológica, topográfica y composicional de las superficies de los materiales. Su versatilidad proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando un haz de electrones acelerados, con energía del orden KeV, interacciona con la muestra (Figura 3.13).

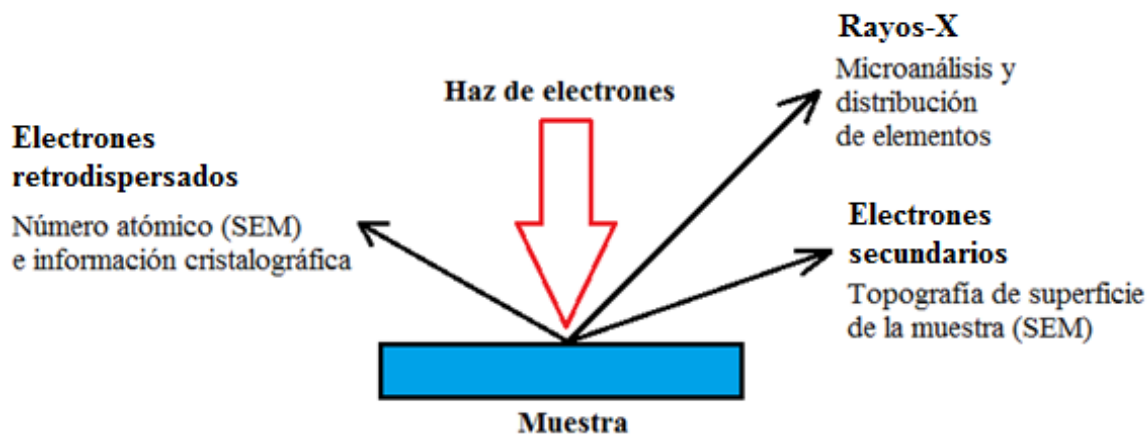


Figura 3.13. Esquema general del efecto de la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra.

Como consecuencia de esta interacción se producen una serie de radiaciones. Así, los electrones secundarios, con energías entre 3 y 5 eV, resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Por otra parte, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. También tiene lugar la emisión de rayos X.

La captación de la señal del haz de electrones secundarios aporta detalles que forman una imagen de apariencia tridimensional (topografía). La imagen obtenida de la detección de electrones retrodispersados puede revelar diferencias en la composición química por diferencias de contraste, puesto que la intensidad de emisión de éstos aumenta con el número atómico de los átomos de la muestra. Por otro lado, el análisis del espectro de rayos X emitidos, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, permite identificar la composición elemental del material en estudio.

La obtención de rayos X característicos como resultado de la interacción de los electrones con la materia permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos (Figura 3.14): analizar la composición de la muestra "in situ", es decir, a la vez que observamos su imagen real. Se trata de un análisis por EDX (energía dispersiva de rayos X) que permite semi-cuantificar y obtener la relación atómica y en peso de los elementos presentes en un material determinado.

Uno de los requisitos indispensables que debe cumplir la muestra es que sea conductora de la corriente eléctrica para evitar que se cargue electrostáticamente cuando sea irradiada. En nuestro caso no hubo problemas (salvo el GO) porque todos los materiales son de base carbonosa conductora.



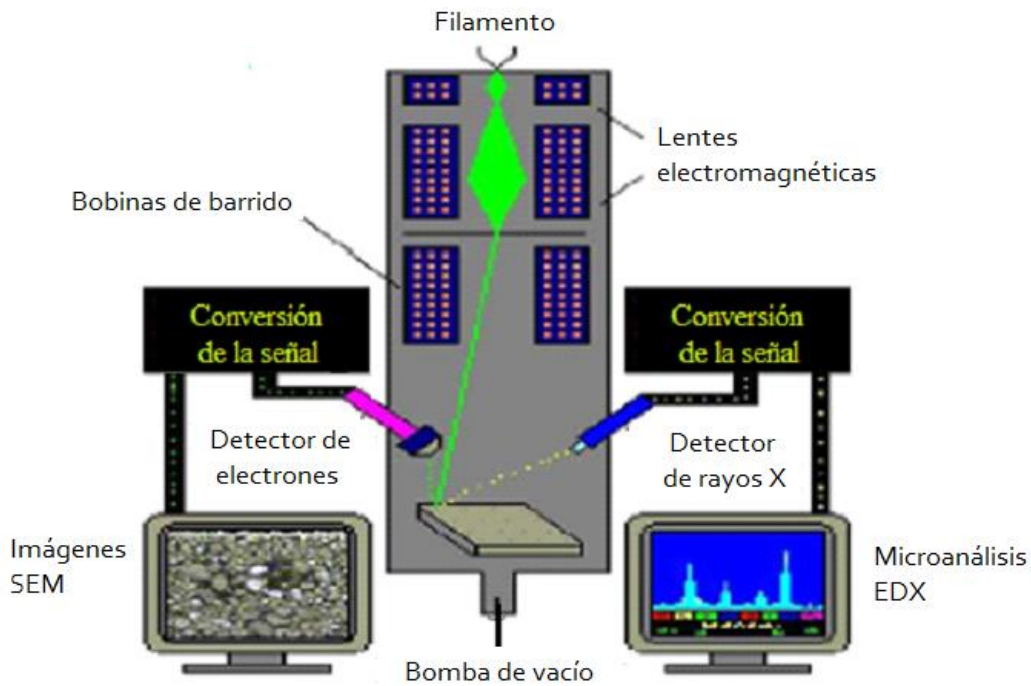


Figura 3.14. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

### 3.4.2. Resultados y discusión

En las siguientes figuras se muestran las imágenes SEM, con aumento X9000 para los materiales grafénicos y X300 para el resto de los materiales carbonosos, junto con sus respectivos espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX).

El **grafito** de partida presenta una estructura granular cuyos elementos se encuentran repartidos de forma homogénea (Figura 3.15). Por su parte, en el **CMK-3** también se observa una distribución homogénea pero con formas de grano más alargadas y porosas (Figura 3.16). En esta figura se muestra con mayor resolución la estructura ordenada réplica inversa de la sílice SBA-15 utilizada como plantilla.

Por otro lado, en la Figura 3.17, correspondiente a las nanofibras de carbono de alta conductividad (**CNF-HC**), se desarrollan granos de gran tamaño. También se pueden apreciar las fibras del material con un aumento mayor.

Lo mismo ocurre con el **Vulcan XC-72R** (Figura 3.18) que a 300 aumentos se percibe como una superficie bastante lisa, homogénea y con pocas grietas, pero aplicando mayor aumento se observa su estructura turbostrática.

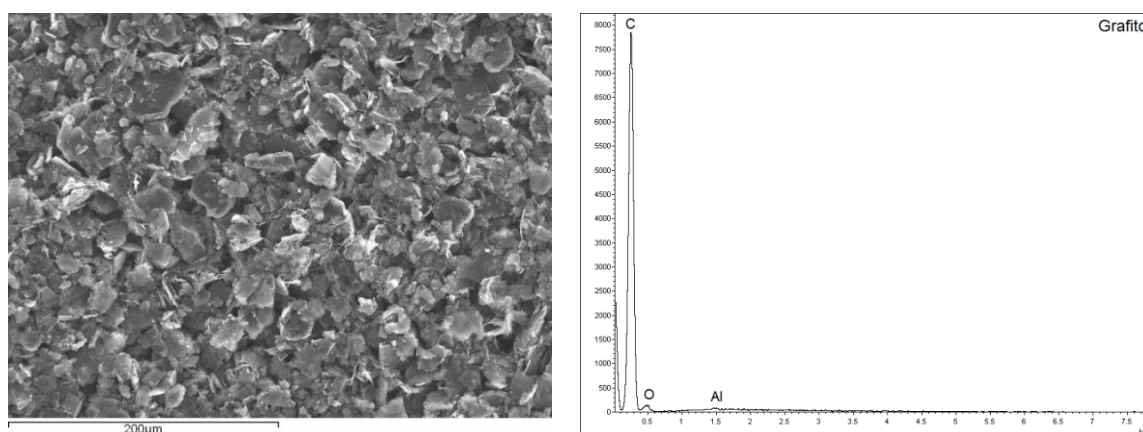


Figura 3.15. Imagen SEM del **grafito** con aumento X300 y su espectro EDX.

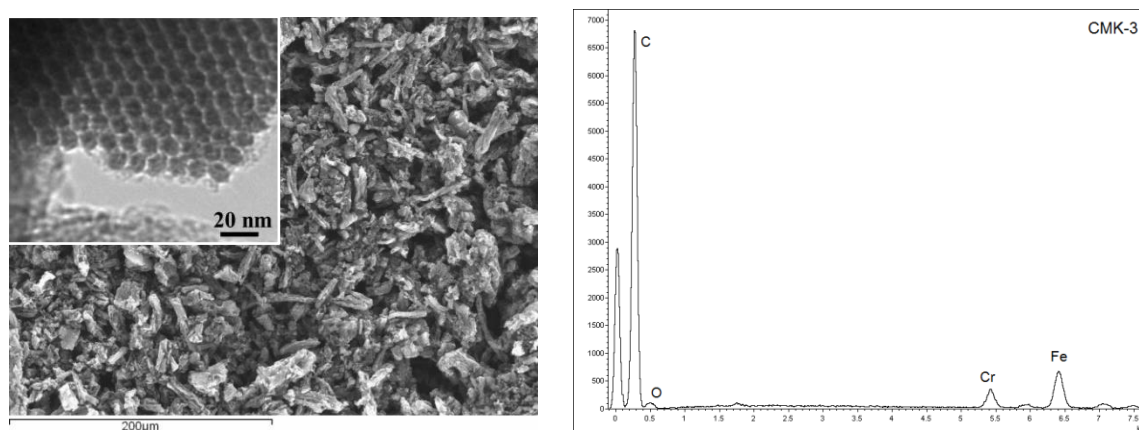


Figura 3.16. Imagen SEM de carbón mesoporoso **CMK-3** con aumento X300 y su espectro EDX. También se muestra una imagen con mayor resolución en la escala indicada.

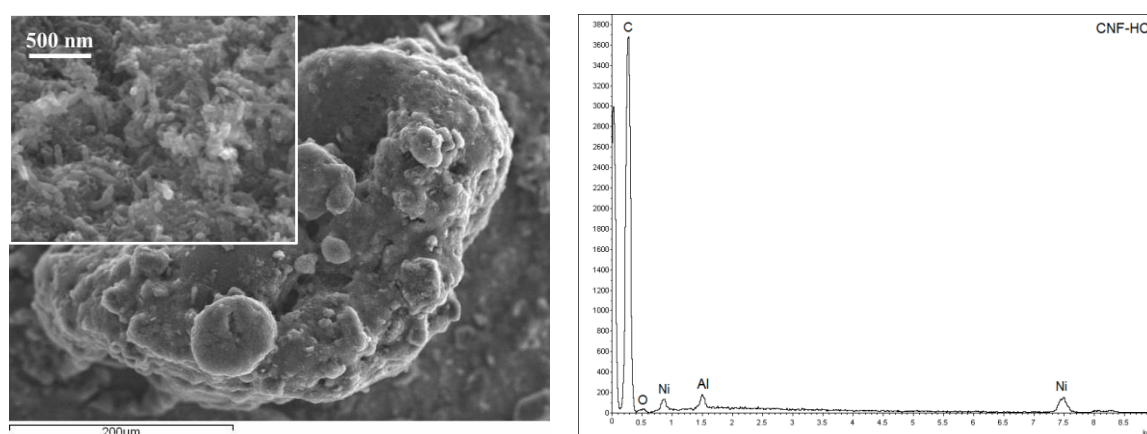


Figura 3.17. Imagen SEM de nanofibras **CNF-HC** con aumento X300 y su espectro EDX. También se muestra una imagen con mayor resolución en la escala indicada.

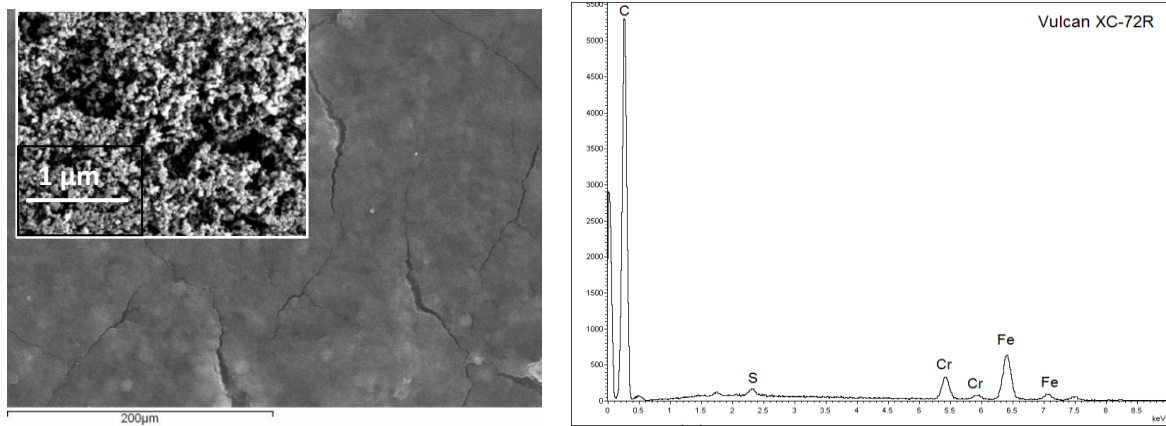


Figura 3.18. Imagen SEM de negro de carbón **Vulcan XC-72R** con aumento X300 y su espectro EDX. También se muestra una imagen con mayor resolución en la escala indicada.

Examinando los materiales grafénicos junto con el grafito a 9000 aumentos, se observan estructuras relativamente similares. Mientras en la imagen SEM de la Figura 3.19, correspondiente al **grafito**, se observa el apilamiento de láminas que conforman uno de los granos, en la Figura 3.20, correspondiente al **GO**, se muestra un perfil de láminas más definido y de apariencia dañada, que puede asociarse al tratamiento químico.

Los materiales grafénicos reducidos **H-rGO** y **SN-rGO** (Figuras 3.21 y 3.22, respectivamente) se distinguen del GO por la aparición de estructuras finas y arrugadas en forma de escamas separadas, en lugar de la aparente solidez de las láminas planas observadas en el GO.

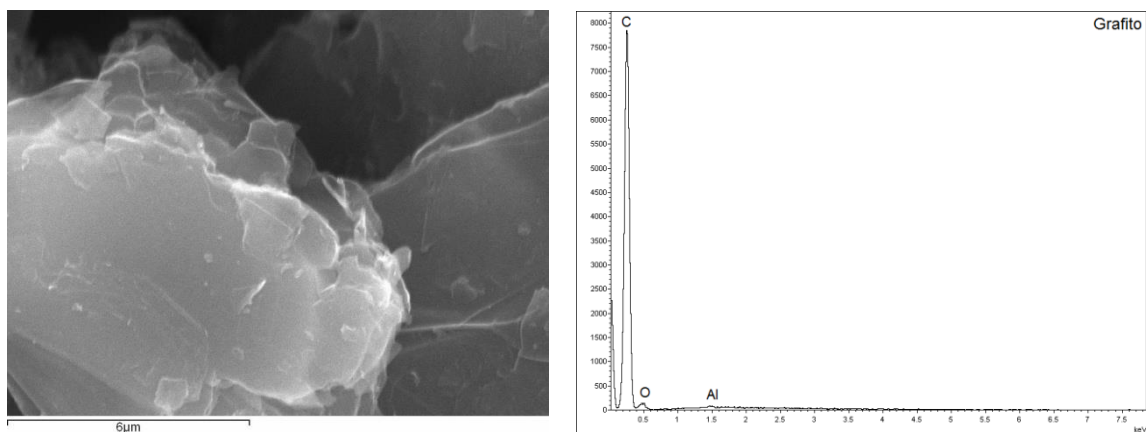


Figura 3.19. Imagen SEM del **grafito** con aumento X9000 y su espectro EDX.

La apariencia de láminas más definidas para el caso del GO en las imágenes SEM está en concordancia con los valores del número de capas del **grafito** (195) y del **GO** (9,8) obtenidos mediante difracción de rayos X. También está en consonancia el grosor de los cristales al comparar el tamaño del cristal en la dirección  $c$  ( $L_c$ ), calculado mediante difracción de rayos X, con la

percepción en **H-rGO** ( $L_c = 1,41 \text{ nm}$ ) y **SN-rGO** ( $L_c = 1,84 \text{ nm}$ ) de escamas más finas y separadas del conjunto en comparación con la imagen del **GO** ( $L_c = 8,05 \text{ nm}$ ).

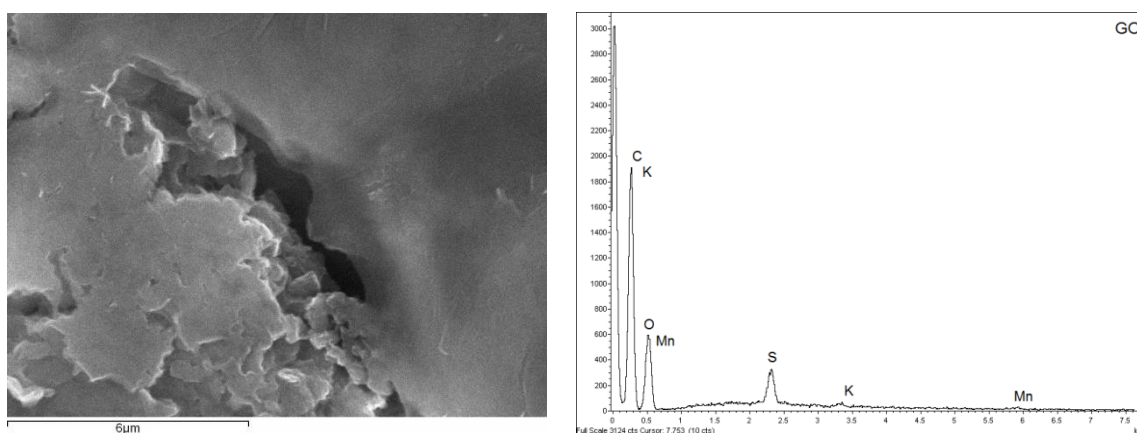


Figura 3.20. Imagen SEM de **GO** con un aumento X9000 y su espectro EDX.

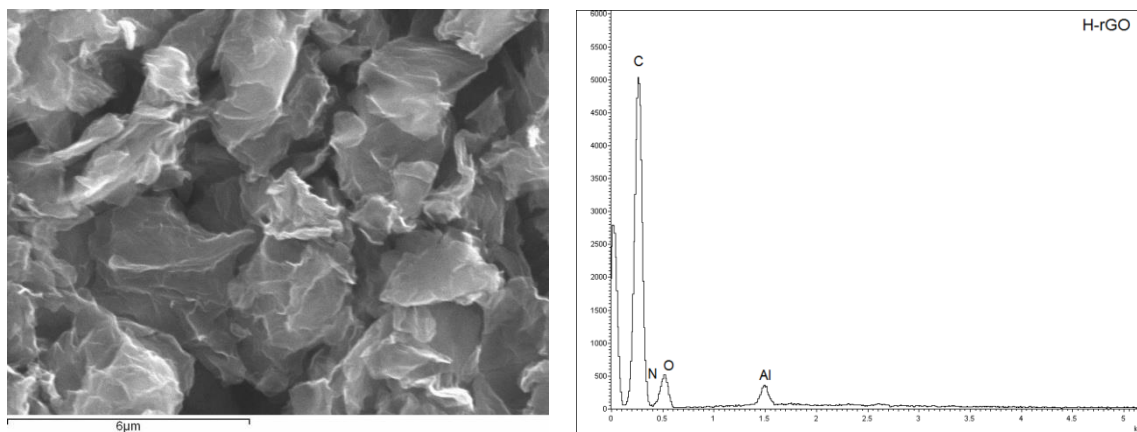


Figura 3.21. Imagen SEM de **H-rGO** con un aumento X9000 y su espectro EDX.

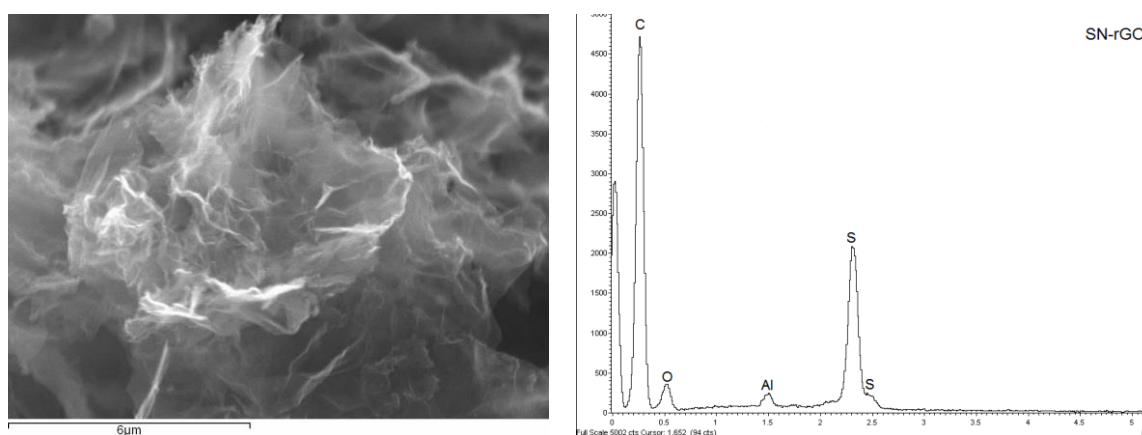


Figura 3.22. Imagen SEM de **SN-rGO** con un aumento X9000 y su espectro EDX.

A continuación se analizan los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX) correspondientes al microanálisis que se muestran en las figuras anteriores. En la Tabla 3.4 se indican los porcentajes en peso y (atómicos) de los elementos químicos más destacados para cada material. Hay que señalar que la presencia de Al en algunos espectros y de Fe y Cr en otros, no se debe al propio material carbonoso sino al portamuestras utilizado en las medidas.

Observando detenidamente los espectros se puede destacar:

- En el del **SN-rGO** se detecta claramente la presencia de S.
- En el caso de las nanofibras **CNF-HC** la presencia de níquel se justifica a partir del catalizador empleado en la síntesis, ya que éstas crecen a partir del metal que queda encapsulado. No se registra la presencia de Cu lo que indica que se elimina en el proceso de limpieza final del material, y probablemente, el Al también, ya que el pico que aparece en la Figura 3.17 se puede relacionar con el Al del portamuestras.
- En el espectro del **GO** se encontraron picos asociados al azufre, potasio y manganeso que se justifican por el tratamiento químico oxidativo que se le efectuó al grafito con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ).
- El **GO** presenta la intensidad de la señal de O más alta, disminuyendo aunque no desapareciendo en los metariales grafénicos reducidos. En el resto de materiales carbonosos el contenido de oxígeno es menor y la señal es pequeña.
- La señal del N en **SN-rGO** y **H-rGO** aparece superpuesta con la del C y el O. Sin embargo, si se indica la presencia de este elemento, el ajuste muestra el contenido que se recoge en la Tabla 3.4.

Muestra\Composición	Carbono	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	Relación C/O
<b>Grafito</b>	94,4 (95,7)	5,6 (4,3)			22,4
<b>GO</b>	58,9 (66,5)	38,2 (32,4)			2,1
<b>H-rGO</b>	71,6 (76,6)	23,3 (18,7)	5,1 (4,7)		4,1
<b>SN-rGO</b>	73,1 (80,3)	9,8 (8)	8,5 (8,1)	8,6 (3,6)	10,0
<b>CMK-3</b>	89,9 (93,9)	6,8 (5,4)			17,5
<b>Vulcan XC-72R</b>	82,1 (94,4)	1,7 (1,4)		0,4 (0,2)	66,0
<b>CNF-HC</b>	89,4 (96,7)	1,8 (1,5)			66,2

Tabla 3.4. Composiciones en porcentaje en peso y (atómico) para los materiales estudiados.

Haciendo un gráfico comparando las relaciones atómicas C/O de cada material se advierte de que los materiales de bajo coeficiente presentan una red grafénica con alto grado de oxidación. Como era de esperar, el GO presenta la relación C/O más baja (Figura 3.23).

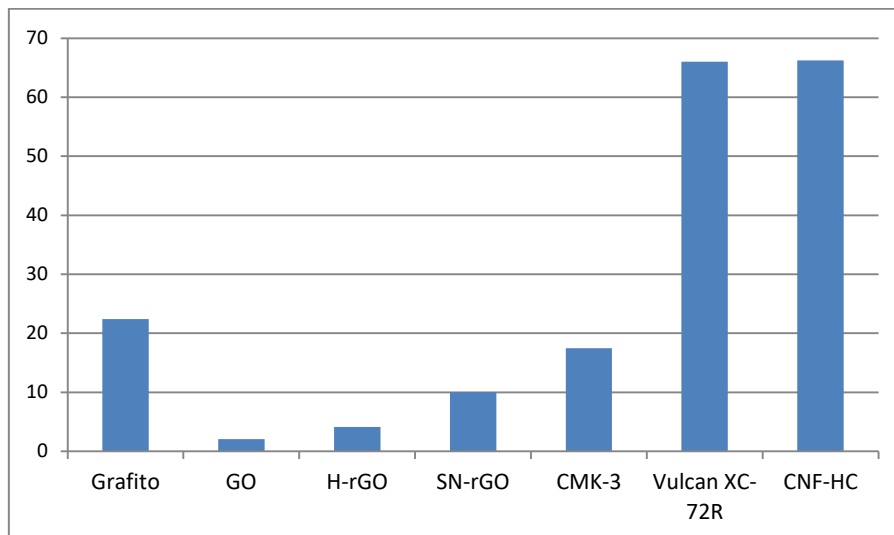


Figura 3.23. Relación atómica C/O para cada material.

## 4. Conclusiones

En base a todos los resultados obtenidos, se establecieron las siguientes conclusiones:

- El método de Hummers modificado es un método reproducible y efectivo para la oxidación del grafito obteniendo óxido de grafeno (GO).
- Los materiales grafíticos sintetizados por reducción química del GO con hidracina (H-rGO) y tiourea (SN-rGO) mostraron baja funcionalización y menor contenido en oxígeno que el GO, lo que evidencia la eficacia de ambos agentes reductores.
- Los valores del tamaño de las láminas ( $L_a$ ) obtenidos mediante espectroscopía Raman, son comparables para los materiales grafénicos y los materiales carbonosos más grafitizados (carbón mesoporoso CMK-3 y nanofibras de carbono CNF-HC).
- Mediante el análisis por difracción de rayos X se determinaron los valores del espesor  $L_c$ , siendo del mismo orden de magnitud para todos los materiales excepto para el grafito y las nanofibras de alta conductividad (CNF-HC), que mostraron el mayor número de capas.
- El negro de carbón Vulcan XC-72R presenta baja funcionalización, un reducido número de capas y desorden estructural intermedio.
- Los espectros de energía dispersiva de rayos X confirmaron la presencia S y N en los materiales grafénicos reducidos y permitieron comprobar que las nanofibras y el Vulcan XC-72R son los materiales con mayor relación C/O.

## 5. Anexo

### Ajuste 5.1

Se utilizó un ajuste por Lorentzianas como criterio para la selección de la posición y la intensidad de las bandas presentes en los espectros Raman de cada material.

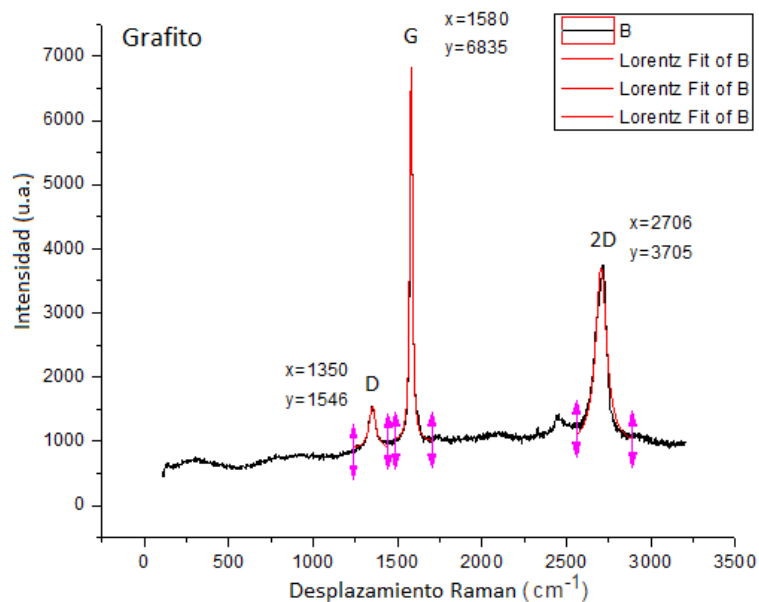


Figura 5.1. Ajuste por Lorentzianas para las bandas D, G y 2D del **grafito**.

### Ajuste 5.2

Se utilizó un ajuste por Lorentzianas como criterio para la selección de la posición de los picos mostrados, así como para la determinación de la anchura a mitad de altura en los difractogramas de XRD.

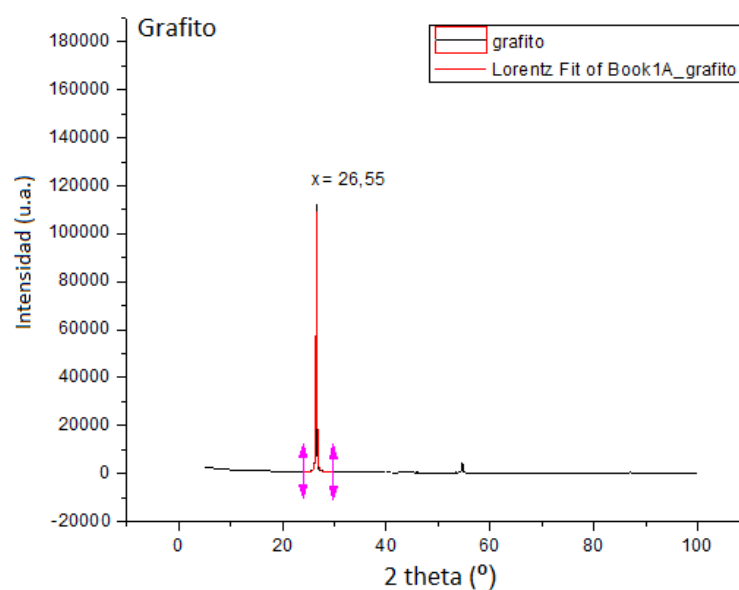


Figura 5.2. Ajuste por Lorentzianas para el difractograma del **grafito**.



## 6. Bibliografía

- [1] Menéndez R, Clara B. *El grafeno*. Ed. Los Libros De La Catarata. 2014
- [2] Dreyer DR, Park S, Bielawski WC, Ruoff R S. *Chemical Society Reviews* **39** (2010) 228–240.
- [3] García V. *Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo*. Tesis de Máster. Universidad de Oviedo (España). 2013.
- [4] Gao W. *Synthesis, Structure, and Characterizations. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Ed. Springer International. 2015.
- [5] Pei S, Cheng HM. *Carbon* **50** (2012), 3210- 3228.
- [6] Andrew L. *Journal of Power Sources* **156** (2006) 128-141.
- [7] Bezerra C, Zhang L, Liu H, Lee K, Marques A, Marques E, Wang H, Zhang J. *Journal of Power Sources* **173** (2007) 891-908.
- [8] Zhou J, He J, Ji Y, Dang W, Liu X, Zhao G, Zhang C, Zhao J, Fu Q, Hu H. *Electrochimica Acta* **52** (2007) 4691-4695.
- [9] Grolleau C, Coutanceau C, Pierre F, Léger J. *Electrochimica Acta* **53** (2008) 7157-7165.
- [10] Carmo M, dos Santos A, Poco J, Linardi M. *Journal of Power Sources* **173** (2007) 860-866.
- [11] Joo H, Ryoo R, Krunk M, Jaroniec M. *Journal of Physical Chemistry* **106** (2002) 4640-4646.
- [12] Gangeri M, Centi G, La Malfa A, Perathoner S, Vieira R, Pham-Huu C, Ledoux M. *Catalysis Today* **102-103** (2005) 50-57.
- [13] Hacker V, Wallnöfer E, Baumgartner W, Schaffer T, Besenhard J, Schröttner H, Schmied, M. *Electrochemistry Communications* **7** (2005) 377-382.
- [14] Yuan F, Yu H, Ryu H. *Electrochimica Acta* **50** (2004) 685 691.
- [15] Bessel C, Laubernds K, Rodriguez N, Baker R. *Journal of Physical Chemistry* **105** (2001) 1115-1118.
- [16] Tan E, Lim C. *Composites Science and Technology* **66** (2006) 1102-1111.
- [17] De Jong K, Geus J. *Catalysis Review – Science and Engineering* **42** (2000) 481-510.
- [18] Fernández M. *Grafenos preparados por métodos químicos: Características y aplicaciones*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (España). 2013.
- [19] Botas C, Pérez-Mas A, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez, R. *Carbon* **63** (2013) 576–578.

- [20] Stankovich S, Pine R, Chen X, Wu N, Nguyen S, Ruoff R. *Journal of Materials Chemistry* **16** (2006) 155-158.
- [21] Stankovich S, Dikin D, Piner R, Kohlhaas K, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S, Ruoff R. *Carbon* **45** (2007) 1558-1565.
- [22] Park S, An J, Jung I, Piner R, An S, Li X, Velamakanni A, Ruoff R. *Nano Letters* **9** (2009) 1593-1597.
- [23] Shin H, Kim K, Benayad A, Yoon S, Park H, Jung I, Jin M, Jeong H, Kim J, Choi J, Lee Y. *Advanced Functional Materials* **19** (2009) 1987-1992.
- [24] Wang G, Shen X, Wang B, Yao J, Park J. *Carbon* **47** (2009) 1359-1364.
- [25] Hu N, Wang Y, Chai J, Gao R, Yang Z, Kong E, Zhang Y. *Sensors and Actuators B: Chemical* **163** (2012) 107-114.
- [26] Zhou X, Wu H, Yang H, Zhang J. *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 11957-11961.
- [27] Dresselhaus MS, Jorio A., Hofmann M, Dresselhaus G. *Nanoletters* **10(3)** (2010) 751-758.
- [28] Domínguez P. *Síntesis y caracterización de materiales basados en grafeno para dispositivos electroquímicos*. Trabajo de Fin de Grado. Universidad de La Laguna (España). 2016.
- [29] Lázaro M, Calvillo L, Bordejé E, Moliner R, Juan R, Ruiz C. *Microporous Mesoporous Materials* **103** (2007) 158-165.
- [30] Suelves, I., Lázaro, M., Moliner, R., Corbella, B., Palacios, J. *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 1555-1567.
- [31] Suelves I, Lázaro M, Moliner R, Echegoyen Y. *Catalysis Today* **116** (2006) 271-280.
- [32] Ismagilov Z, Kerzhentsev M, Shikina N, Lisitsyn A, Okhlopkova L, Barnakov Ch, Sakashita, M, Iijima T, Tadokoro K. *Catalysis Today* **102** (2005) 58-66.
- [33] Rodríguez N, Chambers A, Baker R. *Langmuir* **11** (1995) 3862-3866.
- [34] Krishnankutty N, Park C, Rodríguez N, Baker R. *Catalysis Today* **37** (1997) 295-307.
- [35] Vandenabeele P. *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*, John Wiley & Sons. Ltd: United Kingdom. 2013.
- [36] Malarda L, Pimentaa M, Dresselhausb G, Dresselhaus M. *Physics Reports* **473** (2009) 51-87.
- [37] Lespade P, Marchand A, Couzi M, Cruege F. *Carbon* **22** (1984) 375-385.
- [38] Brownson D, Kampouris D, Banks C. *Chemical Society Reviews* **41** (2012) 6944–6976.
- [39] Vargas C. *Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos en baterías de Li-Ión*. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba (España). 2014.