



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Crecimiento y caracterización de electrodos de grafeno por exfoliación electroquímica

Jhojan Alexis Arévalo Ramírez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C, Colombia
2023

Crecimiento y caracterización de electrodos de grafeno por exfoliación electroquímica

Jhojan Alexis Arévalo Ramírez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. José Edgar Alfonso Orjuela

Codirector:

Ph.D. Jhon Jairo Olaya Flórez

Línea de Investigación:

Ciencia de Materiales

Grupo de Investigación:

Ciencia de Materiales y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C, Colombia

2023

DEDICATORIA

*A Dios, a la vida, a mi esposa, familiares,
profesores y personas que me rodearon
durante este tiempo para brindarme su apoyo.*

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jhojan Alexis Arévalo Ramírez', written over a horizontal line.

Jhojan Alexis Arévalo Ramírez
C.C. 1.032.420.525 de Bogotá
Fecha 31/01/2023

Agradecimientos

Inicialmente agradezco a Dios y a la vida por brindarme la oportunidad de obtener esta formación de la cual espero poder compartir y retribuir a la sociedad y al desarrollo del país.

A mi esposa por todo el apoyo, acompañamiento, compromiso y tiempo que me brinda día a día para cumplir cada meta propuesta, a nivel personal y profesional.

A mi director el Ph.D. José Edgar Alfonso Orjuela por todo el apoyo, tiempo, asesoría y el conocimiento compartido en el desarrollo del proyecto.

A mi codirector el Ph.D. Jhon Jairo Olaya Flórez y al Ph.D. Oscar Javier Suarez García por la orientación y colaboración experimental en el desarrollo del proyecto.

Al personal técnico y grupo de trabajo en la orientación, disposición de sus espacios y equipos de los siguientes laboratorios: Centro Internacional de Física (CIF), Laboratorio de Tratamientos Térmicos del departamento de ingeniería mecánica de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, Laboratorio de Servicios a Postgrados (LASAP) del departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, Laboratorio Microfluid Spectral del departamento de geociencias de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y al Laboratorio de Caracterización de Materiales del departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

Y finalmente a la compañía ACIMET S.A.S. por el apoyo, tiempo y espacio que me brindo para cursar el programa académico.

Resumen

Crecimiento y caracterización de electrodos de grafeno por exfoliación electroquímica

El desarrollo de las tecnologías tales como la información, las comunicaciones y los medios de transporte, han generado un impacto en la sociedad, lo cual conlleva al desarrollo de dispositivos que almacenen energía de una manera eficiente, pequeños y livianos, con bajos costos de producción y amigables con el medio ambiente. En este proyecto se propone la fabricación de electrodos a base de grafeno sintetizado mediante la técnica de Exfoliación Electroquímica, el cual será depositado sobre vidrio común, silicio y baquelita mediante la técnica de Spray y goteo, generando así los recubrimientos sobre estos sustratos. El estudio de propiedades químicas y su morfología se realizará mediante las técnicas de espectroscopia Raman, adicionalmente se evaluarán las propiedades electroquímicas de los electrodos generados con sustratos de baquelita y vidrio en una solución de KOH, así como las propiedades eléctricas en el electrodo con sustrato de silicio y las ópticas sobre los electrodos de sustratos de vidrio. Esto se realiza con el fin de dar continuidad a un proyecto futuro correspondiente a la generación de una batería basada en un sistema grafeno - electrolito - MnO para el estudio de carga y descarga eléctrica.

Palabras clave: Grafeno – Exfoliación – Electrodo

Abstract

Growth and characterization of graphene electrodes by electrochemical exfoliation.

The development of technologies such as information, communications and means of transportation, have generated an impact on society, which leads to the development of devices that store energy efficiently, small and light, with low production costs and environmentally friendly. This project proposes the fabrication of electrodes based on graphene synthesized by the Electrochemical Exfoliation technique, which will be deposited on common glass, silicon and bakelite using the Spray and Drip technique, thus generating coatings on these substrates. The study of chemical properties and their morphology will be performed by Raman spectroscopy techniques, additionally the electrochemical properties of the electrodes generated with Bakelite and glass substrates in a KOH solution will be evaluated, as well as the electrical properties on the electrode with silicon substrate and the optical properties on the electrodes with glass substrates. This is done in order to give continuity to a future project corresponding to the generation of a battery based on a graphene - electrolyte - MnO system for the study of electrical charge and electrical discharge.

Keywords: Graphene - Exfoliation – Electrode

Contenido

	Pág.
Resumen	9
Abstract	10
Contenido	11
Lista de figuras	13
Lista de tablas	16
Objetivos	17
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos	17
1. Grafeno	19
1.1 Reseña histórica	19
1.2 Estructuras y formas alotrópicas del carbono.....	21
1.3 Estructura del grafeno.....	24
1.3.1. Grafeno por capas.....	26
1.4 Propiedades del grafeno	27
1.4.1 Propiedades mecánicas	27
1.4.2 Propiedades térmicas.....	28
1.4.3 Propiedades eléctricas	29
1.4.4 Propiedades ópticas	30
1.5 Aplicaciones del grafeno	30
2. Métodos de síntesis	33
2.1 Métodos Bottom-up (de abajo hacia arriba)	33
2.1.1 Deposito químico en fase vapor (CVD).....	33
2.1.2 Crecimiento epitaxial	35
2.2 Método top - down (de arriba hacia abajo).....	36
2.2.1 Proceso mediante exfoliación mecánica de grafito	36
2.2.2 Síntesis a partir de óxido de grafito (GO).....	37
2.2.3 Síntesis por reducción de óxido de grafeno (rGO).....	37
2.2.4 Síntesis a partir de nanotubos de carbono	38

3. Técnicas de caracterización	39
3.1 Técnicas de caracterización química	39
3.1.1 Espectroscopia Raman	39
3.1.1.1 Equipo Raman.....	41
3.1.2 Espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDX).....	43
3.2 Caracterización estructural y morfológica.....	46
3.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	46
3.2.1.1 Cañón de electrones	46
3.2.1.2 Lentes electromagnéticas.....	47
3.2.1.3 Formación de la imagen	49
3.2.1.4 Patrón de difracción.....	49
3.2.2 Preparación de muestras.....	51
3.2.3 Equipo MET.....	52
3.3 Técnicas de caracterización ópticas.....	53
3.3.1 Absorbancia y transmitancia óptica	54
3.3.2 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible (UV-VIS)	55
3.3.2.1 Instrumentación	56
3.4 Caracterización eléctrica.....	57
3.5 Técnica de caracterización electroquímica.....	59
4. Metodología experimental	63
4.1 Síntesis mediante exfoliación electroquímica.....	63
4.2 Desarrollo experimental	68
4.3 Crecimiento de los recubrimientos de Mn₂O₃ con y sin grafeno como electrodos.....	70
5. Resultados experimentales	71
5.1 Deposito de grafeno sobre sustratos.....	71
5.2 Espectroscopia Raman	72
5.2.1. Defectos del grafeno exfoliado	73
5.2.2. Cantidad de capas según espectro Raman	74
5.3 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía.....	75
5.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	76
5.5 Transmitancia óptica.....	81
5.6 Mediciones de propiedades eléctricas	82
5.7 Mediciones Electroquímicas.....	83
5.7.1 Análisis de los recubrimientos de Mn ₂ O ₃	85
Conclusiones	88
Recomendaciones	89
Referencias	91

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1 - 1: línea del tiempo de los últimos descubrimientos de nuevas formas alotrópicas del carbono. [7].....	19
Figura 1 - 2: formas alotrópicas del carbono: (3D) diamante y grafito, (2D) grafeno, (1D) nanotubos y (0D) Fullerenos. [20].....	21
Figura 1 - 3: estructura 3D: (a) estructura cristalina FCC del diamante [24]; (b) Celdas unitarias de la estructura cristalina. [25].....	22
Figura 1 - 4: tipos de hibridación: (a) hibridación sp. (b) hibridación sp ² . (c) hibridación sp ³ . [27]	22
Figura 1 - 5: estructura laminar del grafito. [29].....	23
Figura 1 - 6: tipos de nanotubos: (a) nanotubos capa sencilla. (b) nanotubos de capa múltiple. [31].....	23
Figura 1 - 7: fullerenos C ₆₀ . [7].....	24
Figura 1 - 8: hibridación sp ² : (a) distribución de los electrones en un sistema de orbitales híbrido sp ² . (b) geometría del enlace híbrido sp ² de forma triangular con ángulos de 120° y forma plana. [36].....	25
Figura 1 - 9: regiones estructurales: (a) región del grafeno donde se muestra una celda unitaria, representada por la discontinuidad y los parámetros de la su red. (b) región de la red recíproca donde se muestra la zona Brillouin del grafeno. [20].....	26
Figura 1 - 10: sistemas de apilamiento: (a) sistema de apilamiento tipo ABAB. (b) sistema de apilamiento tipo ABCA.....	27
Figura 1 - 11: técnica de indentación sobre una capa de grafeno mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) para medir las propiedades mecánicas del grafeno. [40].	27
Figura 1 - 12: diagrama esfuerzo deformación del grafeno. [20].....	28
Figura 1 - 13: propiedades terminas: (a) propiedades térmicas de alotropos de carbono y derivados. (b) conductividad térmica de los alotropos de carbono a granel en función de temperatura. [43].....	28
Figura 1 - 14: representación de las bandas electrónicas en diferentes materiales: (a) metal donde las bandas electrónicas están superpuestas generando así que no halla gap energético. (b) grafeno donde sus bandas electrónicas son cónicas y donde el vértice del cono superior se une con el inferior del cono inferior justo en el nivel de Fermi. (c) semiconductores donde sus bandas electrónicas son separadas por un gap electrónico suficiente pequeño, de tal manera que los electrones puedan superar y pasar la banda de valencia. (d) aislantes donde sus bandas electrónicas son separadas por un gap energético muy grande de tal manera que los electrones no pueden pasar a la banda de conducción. [44].....	29
Figura 1 - 15: propiedades ópticas: (a) silicio parcialmente cubierto por en una monocapa y bicapa de grafeno. (b) imagen óptica de una hojuela de grafeno donde se identifican diferentes números de capas sobre silicio con un recubrimiento de SiO ₂ . [46].....	30

Figura 1 - 16: aplicaciones del grafeno: (a) transistores de grafeno. (b) lamina de grafeno donde se observa sus propiedades ópticas y mecánicas siendo este transparente y flexible. [47].	31
Figura 1 - 17: placa solar recubierta con grafeno. [20].	31
Figura 1 - 18: batería de grafeno con eficiencia de 600 WH/kg mayor a la ofrecida por la batería de litio. [50]	32
Figura 1 - 19: recubrimiento de grafeno sobre la superficie de impacto en una raqueta. [52]	32
Figura 2 - 1: procedimiento de síntesis mediante deposito químico en fase vapor (CVD). [56]	34
Figura 2 - 2: crecimiento y desmolde de grafeno: (a). crecimiento sobre sustrato de cobre. (b) desmolde y liberación de la lámina de grafeno. [56]	34
Figura 2 - 3: crecimiento epixial de láminas de grafenos. [58]	35
Figura 2 - 4: método de exfoliación mecánica para la obtención de grafeno. [59]	36
Figura 2 - 5: oxido de grafeno: (a) estructura formativa del óxido de grafeno. (b) lamina de óxido de grafeno. [60]	37
Figura 2 - 6: modelamiento de una lámina de óxido de grafeno reducido. [62]	38
Figura 2 - 7: formación de láminas de grafeno mediante nanotubos de carbono. [64]	38
Figura 3 - 1: iteración de la luz con la materia según espectroscopia Raman.	39
Figura 3 - 2: diagrama energético donde se muestran las dispersiones de Rayleigh y Raman.	40
Figura 3 - 3: intensidades relativas de la dispersión de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.	41
Figura 3 - 4: equipo Raman Renishaw UNAL y esquema. [68]	42
Figura 3 - 5: esquema fundamental del funcionamiento de EDX.	43
Figura 3 - 6: fenómeno de iteración (a) emisión de los rayos X. (b) niveles y subniveles de energía de un átomo. (c) concentración de detección de átomos sobre la muestra.	44
Figura 3 - 7: conversión de detección de rayos X en conteo de señales por voltajes.	45
Figura 3 - 8: tipos de cañón de electrones: (a) fuente termoiónica. (b) emisión de campo. [72]	47
Figura 3 - 9: lentes magnéticas: (a) lentes condensadoras (b) lentes objetivo (c) lentes proyección.	48
Figura 3 - 10: formación de imagen desde el lente objetivo a pantalla de proyección. [72]	49
Figura 3 - 11: patrón de difracción mediante campo claro. [73]	50
Figura 3 - 12: patrón de difracción mediante campo oscuro. [73]	50
Figura 3 - 13: estructuras determinadas mediante MET [73]: (a) monocristal. (b) policristalina. (c) amorfa.	51
Figura 3 - 14: aspectos físicos iteración luz – materia. [76]	53
Figura 3 - 15: espectro electromagnético. [77]	55
Figura 3 - 16: espectro electromagnético UV. [78]	55
Figura 3 - 17: estados electrónicos, vibracionales y rotacionales de una molécula. [67]	56
Figura 3 - 18: Espectrofotómetro UV-vis UNAL y esquema. [79]	57
Figura 3 - 19: esquema del método por dos puntas o de extremos. [80]	58
Figura 3 - 20: sistema de cuatro puntas: (a) esquema de montaje [80] (b) equipo de cuatro puntas unal.	59
Figura 3 - 21: diagrama de una celda electrolítica.	59
Figura 3 - 22: diagrama de Pourbaix del cobre (Cu).	60

Figura 4 - 1: celda electrolítica para exfoliación de grafeno.....	63
Figura 4 - 2: proceso de intercalación y expansión para la separación de láminas de grafeno. [81]	65
Figura 4 - 3: proceso de filtrado al vacío.	66
Figura 4 - 4: técnica de sonicación con un baño ultrasónico Branson 2400.....	67
Figura 4 - 5: centrifugado mediante equipo Único.....	67
Figura 4 - 6: depósito de grafeno sobre sustratos.	70
Figura 5 - 1: área de depósito sobre diferentes sustratos 50x: (a) grafeno sobre vidrio (b) grafeno sobre silicio.	71
Figura 5 - 2: espectro Raman de grafeno obtenido mediante la técnica de exfoliación electrolítica depositado sobre silicio.	72
Figura 5 - 3: espectros de grafeno sometidos al bombardeo de iones de Ar ⁺ de 500 eV de energía a la misma cantidad de dosis con diferentes tiempos de exposición (1) espectro antes de bombardear (2) 10 segundo de exposición (3) 15 segundos y (4) 15 segundos de exposición. [83]	74
Figura 5 - 4: análisis del número de capas: (a) diagrama de geometrías del pico 2D para determinar el número de capas. [84] (b) geometría del pico 2D a 2.701 cm ⁻¹ obtenido del material exfoliado del espectro Raman.	75
Figura 5 - 5: espectro EDS muestra de grafeno exfoliado.	76
Figura 5 - 6: imágenes de campo claro a diferentes aumentos.	77
Figura 5 - 7: proceso para determinar la distancia interplanar del grafeno exfoliado.....	78
Figura 5 - 8: patrón de difracción obtenido mediante la técnica de MET a la muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente.	80
Figura 5 - 9: transmitancia óptica: (a) espectro de transmitancia de grafeno obtenido mediante la exfoliación electrolítica depositado sobre un sustrato de vidrio. (b) espectro de transmitancia de diferentes vidrios estudiados. [85]	81
Figura 5 - 10: respuesta eléctrica obtenida a la medición de resistencia mediante una sonda de cuatro puntas.	82
Figura 5 - 11: análisis del estado químico del Mn ₇ SiO _x y el Cu mediante el diagrama de Pourbaix (a) diagrama del Mn. (b) diagrama de Cu.	83
Figura 5 - 12: estudio electrolítico de los electrodos de grafeno: (a) parámetros de la celda electrolítica. (b) diagrama de trabajo de la celda electrolítica para el sistema.....	84
Figura 5 - 13: Patrón de DRX de recubrimientos de Mn ₂ O ₃ depositados sobre sustrato de vidrio.	85
Figura 5 - 14: Grafica de carga y descarga electroquímica: (a) voltaje en reposo y densidad de corriente (J) en función del tiempo para el sistema de electrodos de vidrio/Mn ₂ O ₃ . (b) voltaje en reposo y densidad de corriente (J) en función del tiempo para el sistema de electrodos de vidrio/grafeno/Mn ₂ O ₃	86

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 4 - 1: secuencias de trabajo para exfoliación de grafeno.....	68
Tabla 4 - 2: parámetros de trabajo en la exfoliación electrolítica de grafeno.	69
Tabla 4 - 3: concentraciones manejadas de PVP con agua destilada.	69
Tabla 5 - 1: composición química de la muestra de grafeno exfoliado mediante EDS.....	76
Tabla 5 - 2: valores de los índices hk para una muestra de grafeno.	80

Objetivos

Objetivo general

Producir películas de grafeno por el método de exfoliación electroquímica y evaluar su comportamiento electroquímico, óptico y eléctrico.

Objetivos específicos

1. Producir grafeno por el método de exfoliación electroquímica.
2. Depositar películas de grafeno sobre sustratos de vidrio común, baquelita y silicio usando la técnica de spray.
3. Evaluar la composición química de las películas de grafeno mediante espectroscopía Raman.
4. Estudiar el comportamiento electroquímico del grafeno depositado sobre vidrio común, baquelita y silicio.
5. Estudiar el comportamiento eléctrico y óptico del grafeno depositado sobre los sustratos de vidrio común, baque

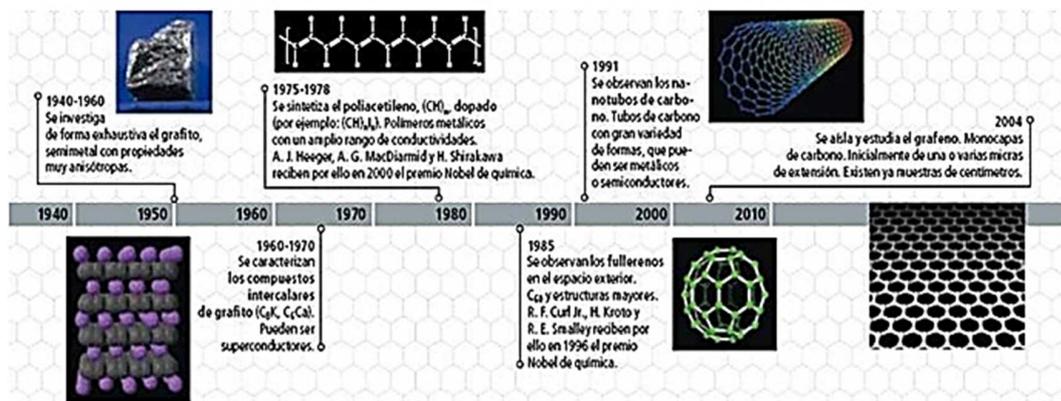
1. Grafeno

1.1 Reseña histórica

El carbono es un material alotrópico cuyas formas más conocidas son el diamante, que es un material compuesto por una red cristalina cuyos átomos se distribuyen de manera tetraédrica, y el grafito, un material compuesto por capas hexagonales y bidimensionales sobrepuestas una sobre otra y unidas mediante fuerzas Van der Waals [1] [2]. El nombre “grafito” proviene de la palabra griega “graphein” (escribir) [3]. Por sus peculiares características, este material ha sido investigado y utilizado a lo largo de la historia en diferentes áreas de la ciencia como la química, la física y la ingeniería [4] [5] [6].

Durante los últimos años, el carbono ha llamado la atención de los investigadores de materiales, ya que se han ido descubriendo nuevas formas o alotropos del carbono con propiedades físicas y químicas que superan las de muchos materiales comúnmente usados en diferentes industrias (Figura 1 - 1).

Figura 1 - 1: línea del tiempo de los últimos descubrimientos de nuevas formas alotrópicas del carbono. [7]



En 1986 se dio la recomendación de estandarizar el concepto de grafeno por primera vez descrito como una única capa bidimensional de carbono [8], en el año 1970, la existencia del fullenero 60 fue propuesta en un artículo publicado en japonés que no llamó la atención de la comunidad científica de la época [9]. Años más tarde, en 1985, el fullenero finalmente fue reconocido como un alótropo del carbono tras llevarse a cabo un estudio de las posibles reacciones que pueden tener lugar en una estrella gigante roja con atmósfera rica en carbono [9]. En efecto, durante el análisis de este tipo de estrella se registró la existencia de moléculas de carbono compuestas por un número par de átomos que oscilaba entre los 38 y 120. En el momento se determinó, además, que la molécula de carbono compuesta por 60 átomos estaba organizada de manera geodésica y que contenía una red de anillos de arreglo pentagonal o hexagonal que le permitía cerrarse en forma de esfera.

Los físicos RR. Peierls [10] y L. D. Landau [11], por su parte, cuestionaron la posibilidad de la existencia de materiales estrictamente bidimensionales con el argumento de que un plano atómico sería termodinámicamente inestable. Además, los físicos señalaron que las fluctuaciones térmicas que tendrían lugar en las redes cristalinas a esta escala producirían desplazamientos de los átomos de la red [12]. Este argumento se extendió posteriormente para rechazar la idea de sistemas bidimensionales en general [13]. En ese entonces, un gran número de observaciones experimentales servían de soporte a la teoría de Peierls y Landau. Por lo tanto, los materiales como el grafeno fueron considerados simplemente como materiales teóricos útiles solamente para llevar a cabo estudios académicos [14].

Sin embargó, en 1991, un nuevo alótropo del carbono fue descubierto durante el proceso de fabricación de fullerenos mediante un sistema de evaporación de arco eléctrico [15]. Los nanotubos de carbono, como se conocen hoy en día, forman un arreglo cilíndrico con extremos que pueden ser abiertos o cerrados. Estos últimos tienen una semiesfera en cada uno de sus extremos que corresponde a la mitad de un fullenero. Los nanotubos también pueden considerarse como el resultado del enrollamiento de un plano atómico de grafeno [16]. En 1997, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) formalizó estas recomendaciones al incorporarlas en su Compendium of Chemical Technology [17].

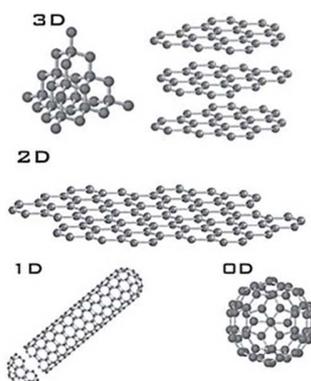
Finalmente, en 2004, los físicos Geim y Novoselov usaron la técnica de exfoliación micromecánica de grafito para separar capas de grafeno [18]. Este método resultó todo un éxito dado que las energías de enlace que existen entre los planos atómicos que se forman el interior del grafito son muy débiles. Por este descubrimiento Geim y Novoselov recibieron el premio Nobel de física en 2010 [19].

1.2 Estructuras y formas alotrópicas del carbono

El carbono (C) es un elemento químico de la tabla periódica situado en el II periodo - grupo 14 (IV A) y pertenece a la familia de los elementos químicos no metales. Su número atómico es 6, su masa atómica es 12.01 y configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Es un elemento fundamental en la naturaleza, ya que tiene la propiedad de enlazarse tanto con otros átomos de carbono como con otros elementos químicos, lo que le permite formar una gran variedad de compuestos. Dado que el carbono es un elemento alotrópico, sus átomos pueden distribuirse y enlazarse entre sí de varias formas en un compuesto generando, distintos materiales con propiedades físicas, químicas y mecánicas que pueden ser producidos de acuerdo a la distribución de los átomos de carbono sin cambiar su composición química en absoluto [20].

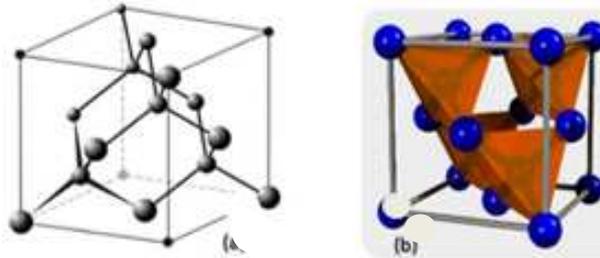
Las estructuras alotrópicas del carbono se clasifican de acuerdo con su dimensión o forma, como se muestra en la figura 1 - 2 [21]. Estas estructuras pueden ser tridimensionales, como el diamante y el grafito, bidimensionales, como el grafeno, unidimensionales, como los nanotubos, o no tener dimensiones, como los fullerenos [22].

Figura 1 - 2: formas alotrópicas del carbono: (3D) diamante y grafito, (2D) grafeno, (1D) nanotubos y (0D) Fullerenos. [20]



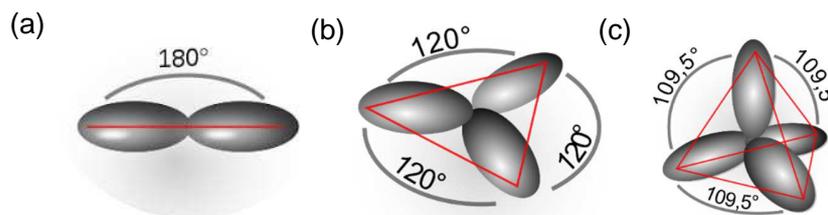
Por ejemplo, el diamante es un alótropo tridimensional del carbono y está formado por una estructura cubica centrada en las caras (FCC) (Figura 1 - 3a). Los átomos de carbono de un diamante ocupan cuatro de los ocho sitios intersticiales tetraédricos (Figura 1 - 3b) y tienen enlaces de tipo covalente entre sus átomos [23].

Figura 1 - 3: estructura 3D: (a) estructura cristalina FCC del diamante [24]; (b) Celdas unitarias de la estructura cristalina. [25]



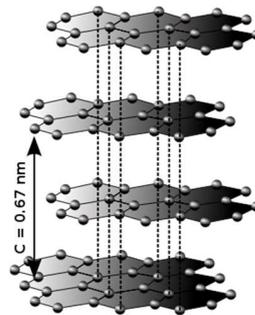
El átomo de carbono está conformado por seis electrones y, según su distribución electrónica, estos pueden estar organizados en dos niveles de energía: $2s^2$ y $2p^2$. Además, en los orbitales de segundo nivel de energía ($2s^2$ y $2p^2$) puede ocurrir una hibridación (Figura 1 - 4), donde los cuatro electrones pueden posicionarse en orbitales híbridos. Entre los distintos tipos de orbitales híbridos se encuentran los sp^3 , en los que tiene lugar la unión de un orbital s con tres orbitales p (p_x , p_y y p_z). Uno de estos orbitales está ubicado perpendicularmente respecto a los otros dos, de modo que habrá un electrón en cada orbital híbrido. De esta manera, cada uno de los orbitales sp^3 del carbono puede enlazarse con otros cuatro átomos de carbono mediante un enlace covalente sencillo [26]. Al organizarse en esa estructura cristalina, los átomos de carbono tienen ciertas limitaciones para moverse en la red, lo que a su vez hace que este alótropo del carbono tenga una dureza alta (10 puntos en la escala de Mohs) y que la ruptura de los enlaces covalentes de sus moléculas superen sus energías de enlace las cuales oscilan entre 345 kJ/mol para C-C, 611 kJ/mol para C=C y 891 kJ/mol para C≡C respectivamente.

Figura 1 - 4: tipos de hibridación: (a) hibridación sp . (b) hibridación sp^2 . (c) hibridación sp^3 . [27]



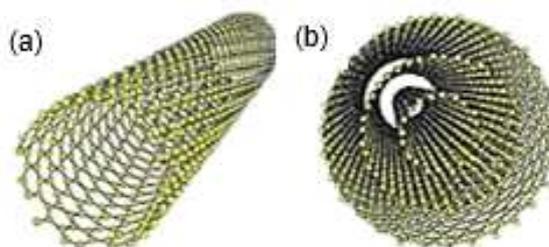
El grafito es una forma alotrópica tridimensional del carbono conformada por capas bidimensionales de grafeno superpuestas una sobre otra a una distancia de $3,5 \text{ \AA}$ (Figura 1 - 5). Estas laminas están compuestas por seis átomos organizados en un hexágono. Además, estos átomos de carbono están unidos mediante enlaces covalentes sp^2 con otros tres átomos de carbono, de modo que el cuarto electrón forma un enlace p deslocalizado [28]. Aunque los átomos que conforman las láminas están unidos mediante enlaces fuertes, los enlaces que unen a los planos entre sí son débiles, ya que solo están unidos mediante fuerzas de van der Waals. Por esta configuración, se considera al grafito un material anisotrópico, ya que se requiere de una gran tensión para romper el enlace dentro del plano, pero poca tensión para permitir un deslizamiento entre los planos [18].

Figura 1 - 5: estructura laminar del grafito. [29]



Los nanotubos de carbono son otro alótropo y se forman debido al enrollamiento de una lámina de grafeno [30]. Estos nanotubos se suelen clasificar de dos maneras: 1) nanotubos de pared sencilla (SWNT, por sus siglas en inglés) [31], estructuras en las que una única lámina de grafeno se enrolla (Figura 1 - 6a) y 2) nanotubos de pared múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés), son estructuras en las que varias láminas de grafeno se enrollan para formar una serie de tubos concéntricos cuyo espesor aumenta según aumenta la cantidad de capas (Figura 1 – 6b).

Figura 1 - 6. tipos de nanotubos: (a) nanotubos capa sencilla. (b) nanotubos de capa múltiple. [31]

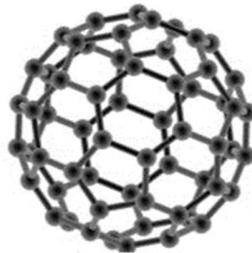


Los fullerenos son un alótropo del carbono también denominados buckyesferas debido a su forma de balón y fueron descubiertos al irradiar un trozo de grafito con un láser. Además, los fullerenos tienen una masa molecular de 60 átomos de carbono, por lo que recibió el nombre de C₆₀. Los investigadores que descubrieron este alótropo recibieron el premio Nobel de Química en 1996 [32]. A pesar de estar compuestos por un átomo de carbono enlazado a otros tres — un estado de hibridación sp² similar al del grafito y el grafeno, la estructura de los fullerenos no es plana. Esto se debe a que los tres enlaces de cada carbono se desvían y, como consecuencia de esto, existe una tensión que se contrarresta con la elevada simetría que se distribuye por igual sobre toda la estructura. Esta geometría es posible gracias a la relación de doce anillos pentagonales y un número variable de anillos hexagonales [33]. En todos los fullerenos se cumplen estas relaciones:

- Pentágonos (p) = 12
- No. de carbonos (c) = 2h+20
- Número de hexágonos (h) = c/2-10

El fullereno más pequeño se conoce como C₂₀ y está conformado por doce pentágonos sin ningún anillo hexagonal. El C₆₀ está conformado por veinte hexágonos y doce pentágonos, por lo que se asimila a un balón de fútbol tradicional. (Figura 1 - 7).

Figura 1 - 7: fullerenos C₆₀. [7]



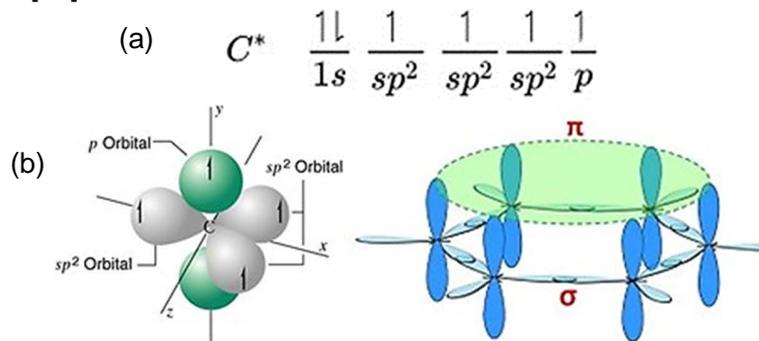
1.3 Estructura del grafeno

El grafeno es un alótropo bidimensional del carbono en el que los átomos están distribuidos de forma similar a un panal de abejas [20]. El átomo de carbono cuenta con seis electrones distribuidos en dos orbitales. Su distribución electrónica se expresa como 1s² 2s² 2p², donde los electrones correspondientes a los orbitales 1s, 2s, 2p poseen una energía de ligadura de -290,75 eV, -7,55 eV y -8,98 eV, respectivamente. Esto indica que los electrones posicionados en el orbital 1s experimentan una fuerte atracción por el núcleo

del átomo, lo cual causa que en los enlaces covalentes entre los átomos de carbono u otros compuestos se involucren únicamente los electrones ubicados en los orbitales 2s y 2p [34].

En el grafeno, los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 . Esto significa que la combinación de un orbital s y p (p_x y p_y) forma un tercer enlace ya que la simetría de los orbitales de los enlaces π (enlace π) es la misma que la de los orbitales p, formando así un triángulo equilátero con un ángulo de enlace de 120° . Por esta razón, los átomos de carbono se disponen en un plano (Figura 1 - 8). Además, el traslape de los orbitales híbridos sp^2 forma enlaces de tipo sigma C – C que conforman una estructura hexagonal. De esta manera, los electrones p “sobrantes” de cada átomo de carbono se solapan lateralmente originando un gigante orbital molecular π deslocalizado [35].

Figura 1 - 8: hibridación sp^2 : (a) distribución de los electrones en un sistema de orbitales híbrido sp^2 . (b) geometría del enlace híbrido sp^2 de forma triangular con ángulos de 120° y forma plana. [36]



La red cristalina del grafeno es hexagonal y pertenece al grupo de simetría D_{6h} , que es formado por $\{C_3, \sigma_v, \sigma_z\}$, siendo C_3 las rotaciones de 120° alrededor del eje z, σ_v la reflexión en el plano xy, y σ_z la reflexión en el plano xz [36]. En la figura 9a se muestra la celda unitaria del grafeno representada por la línea de puntos. Esta celda contiene dos átomos de carbono, los cuales forman la base de la red triangular del cristal. La red cristalina queda definida por los vectores unitarios \vec{a}_1, \vec{b}_2 de la configuración hexagonal en el espacio real, que en las coordenadas cartesianas x - y de la figura 1 - 9a se pueden expresar como [37]:

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1,42 \text{ \AA} \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$, siendo la constante de configuración del grafeno.

Donde $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$, siendo esta la separación atómica entre los átomos de carbono – carbono en el grafeno.

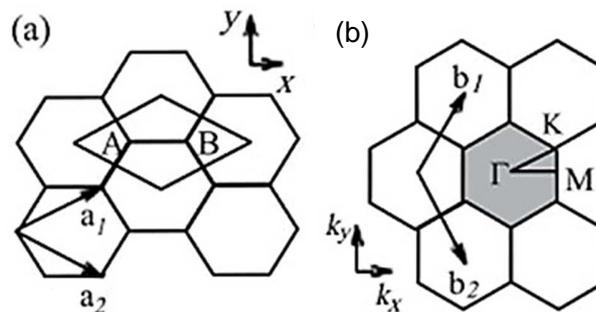
Usando la condición $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi\delta_{ij}$, los vectores de la red recíproca $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2$ [37]:

$$\vec{b}_1 = b\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \quad \vec{b}_2 = b\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

$$\text{Dónde } b = \frac{4\pi}{3a_0} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$$

La red recíproca del grafeno, sus vectores primitivos y la primera zona de Brillouin, con sus puntos de alta simetría Γ , K y M, se observan en la figura 1 – 9 (b) [38].

Figura 1 - 9: regiones estructurales: (a) región del grafeno donde se muestra una celda unitaria, representada por la discontinuidad y los parámetros de la su red. (b) región de la red recíproca donde se muestra la zona Brillouin del grafeno. [20]



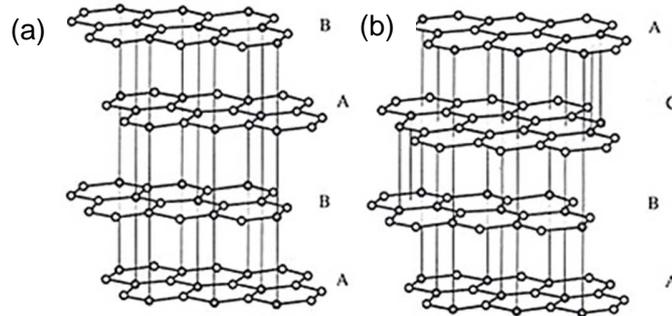
La base de la red recíproca del grafeno está formada por dos átomos de carbono representados como átomos tipo A (grises) y tipo B (negros). Todos los átomos de tipo A y tipo B forman una subred triangular.

1.3.1. Grafeno por capas

Las capas de grafeno se pueden apilar hasta un máximo de diez capas. El grafeno con un apilamiento mayor a diez capas es considerado como un material intermedio entre grafito y grafeno, pues su estructura de bandas tiene similitudes con la de estos dos materiales. Esto implica una interacción débil entre las capas y la consecuente dispersión de bandas fuera del plano basal en el grafito. Esta interacción débil es la causa de la mezcla de bandas que se produce en el grafeno de pocas capas [39].

Según la posición de las láminas o capas en el apilamiento existen dos formas alotrópicas en el grafito: el grafito hexagonal que cuenta con una secuencia de apilamiento de las láminas ABAB y el grafito romboédrico con secuencia de apilamiento ABCA (Figura 1 - 10).

Figura 1 - 10: sistemas de apilamiento: (a) sistema de apilamiento tipo ABAB. (b) sistema de apilamiento tipo ABCA.



1.4 Propiedades del grafeno

El grafeno ha demostrado excelentes propiedades en comparación con otros materiales conocidos, estudiados y utilizados en la industria hasta el momento. Esto ha causado particular interés en el estudio de sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas, así como en los métodos, técnicas y equipos para su obtención.

1.4.1 Propiedades mecánicas

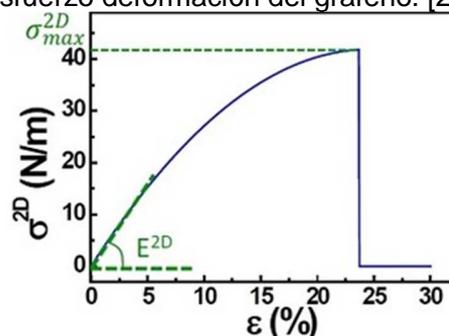
El grafeno es el material con la mayor resistencia mecánica que se haya conocido hasta la fecha, por lo que es utilizado en situaciones en las que se requieran alta resistencia mecánica y muy poco peso. Estas propiedades mecánicas se pueden medir sobre una monocapa de grafeno, la cual debe ser apoyada en sus cuatro puntas y mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM), generar una carga por medio del indentador el cual presiona perpendicularmente la lámina de grafeno para así doblarla y obtener su límite de rotura (Figura 1 - 11).

Figura 1 - 11: técnica de indentación sobre una capa de grafeno mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) para medir las propiedades mecánicas del grafeno. [40].



Mediante esta técnica se estudió el comportamiento de tensión - deformación elástica no lineal de una lámina de grafeno determinando una rigidez elástica de segundo y tercer orden de 340 newtons por metro (N/m) y -690 N respectivamente. La resistencia a la rotura es de 42 N/m según la curva esfuerzo deformación (Figura 1 - 12) representando la resistencia intrínseca de una hoja sin defectos. Estas cantidades corresponden a un módulo de Young de $E=1,0$ TPa, rigidez elástica de tercer orden de $D = -2,0$ TPa y resistencia intrínseca de $\sigma_{int}= 130$ GPa para grafito a granel [41].

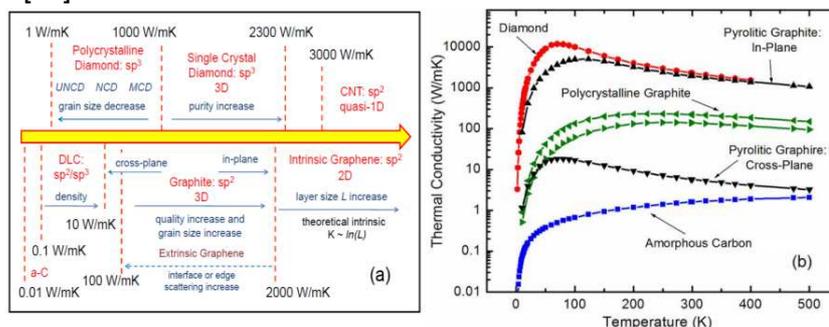
Figura 1 - 12: diagrama esfuerzo deformación del grafeno. [20]



1.4.2 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas asociadas al grafeno indican que su conductividad térmica a temperatura ambiente es de 5000 W/mK y al compararse con el cobre el cual posee una conductividad térmica de 400 W/mK se puede determinar la mejora y calidad de este material para funciones específicas y fabricaciones de dispositivos térmicos (Figura 1 - 13) [42]. Este potencial en sus propiedades térmicas sugiere una gran variedad de usos y aplicaciones tales como la disipación de calor en dispositivos electrónicos, fabricación de disipadores térmicos y la combinación con otros materiales o compuestos que aumenten la conductividad térmica.

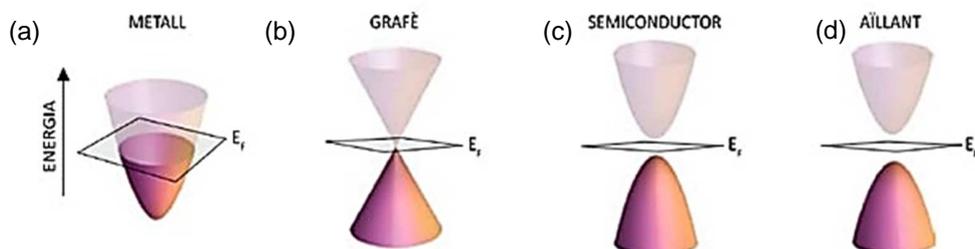
Figura 1 - 13: propiedades terminas: (a) propiedades térmicas de alótopos de carbono y derivados. (b) conductividad térmica de los alótopos de carbono a granel en función de temperatura. [43]



1.4.3 Propiedades eléctricas

Debido a su disposición espacial y a la distribución de sus electrones en un sistema de orbitales híbridos sp^2 , los electrones se desplazan sobre la superficie del grafeno a una velocidad de 10^6 m/s comportándose como partículas sin masa conocidas como fermiones de Dirac, donde las bandas de conducción y de valencia no son paraboloides sino conos unidos por un único punto conocidos como conos de Dirac, donde su relación de dispersión $E(k^{\rightarrow})$ es lineal. Además, el nivel de Fermi se encuentra situado justo en este punto de unión conocido como punto de Dirac. Esta singularidad cónica que presentan las bandas de energía del grafeno se interpretan como la dispersión de los estados electrónicos con energías cercanas al nivel de Fermi siendo lineal y puede representar una dependencia de la energía E en función del momento \vec{p} del electrón, dada por la relación $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$ (por analogía con los fotones, donde $E(p) = \pm c|\vec{p}|$), donde v es la velocidad de Fermi, c la velocidad de la luz y $|\vec{p}|$ es el módulo del momento en bidimensional, $|\vec{p}| = \sqrt{px^2 + py^2}$. Por esta razón el grafeno presenta propiedades de un material semimetálico ya que cuenta con un GAP de cero como el de los metales, pero con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores así que también se le puede considerar como un semiconductor de banda prohibida (GAP) nula (Figura 1 - 14).

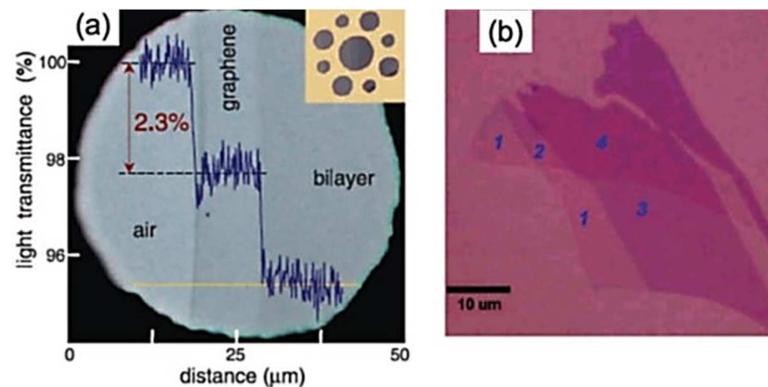
Figura 1 - 14: representación de las bandas electrónicas en diferentes materiales: (a) metal donde las bandas electrónicas están superpuestas generando así que no halla gap energético. (b) grafeno donde sus bandas electrónicas son cónicas y donde el vértice del cono superior se une con el inferior del cono inferior justo en el nivel de Fermi. (c) semiconductores donde sus bandas electrónicas son separadas por un gap electrónico suficiente pequeño, de tal manera que los electrones puedan superar y pasar la banda de valencia. (d) aislantes donde sus bandas electrónicas son separadas por un gap energético muy grande de tal manera que los electrones no pueden pasar a la banda de conducción. [44]



1.4.4 Propiedades ópticas

La opacidad del grafeno en monocapa es del 2,3% demostrando así que es un material con transparencia óptica que dificulta su observación. Sin embargo, una manera de observar esta propiedad, es superponerlo sobre silicio con una capa de dióxido de silicio de ≈ 300 nm el cual hace que el grafeno se haga visible (Figura 1 - 15). Además, esta técnica ayuda a identificar el número de capas mediante las variaciones de color determinado por el espesor sobre la superficie de silicio [45].

Figura 1 - 15: propiedades ópticas: (a) silicio parcialmente cubierto por en una monocapa y bicapa de grafeno. (b) imagen óptica de una hojuela de grafeno donde se identifican diferentes números de capas sobre silicio con un recubrimiento de SiO₂. [46]

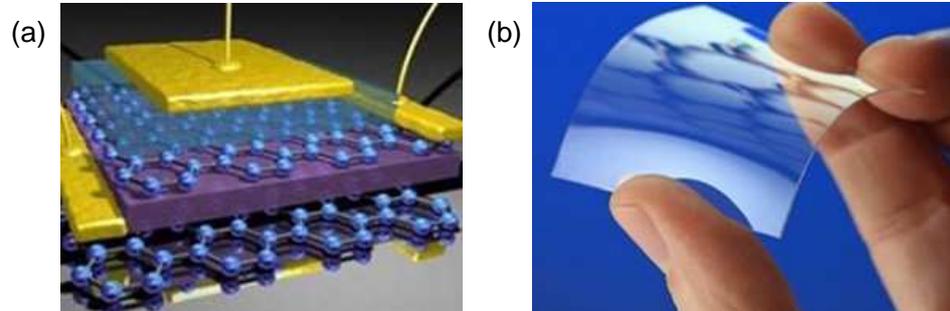


Las propiedades de conductividad eléctrica y transparencia óptica del grafeno han ayudado con el desarrollo y producción de pantallas táctiles, OLEDs, electrodos transparentes y celdas solares fotovoltaicas.

1.5 Aplicaciones del grafeno

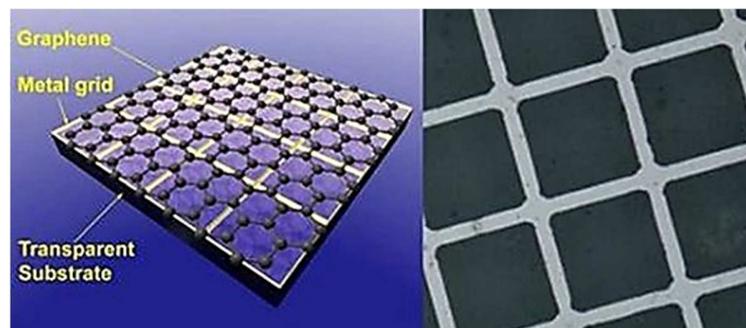
En la electrónica e informática el grafeno ha sido utilizado en la fabricación de microchips y transistores, además algunas industrias han generado grafeno en tinta con el fin de imprimir circuitos ya que tiene grandes propiedades en la conducción de la electricidad. De igual manera ha fomentado el desarrollo en dispositivos flexibles los cuales puedan enrollarse y plagarse según sean las necesidades [47]. De igual manera al absorber únicamente el 2,3% de la intensidad de la luz que llega sobre su superficie, hace que se considere un material prácticamente transparente (Figura 1 - 16).

Figura 1 - 16: aplicaciones del grafeno: (a) transistores de grafeno. (b) lamina de grafeno donde se observa sus propiedades ópticas y mecánicas siendo este transparente y flexible. [47].



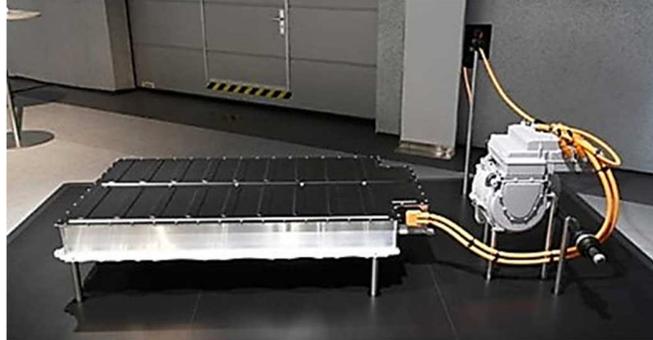
El sector energético investiga sobre la creación de baterías de larga duración y que puedan recargarse en poco tiempo, igual en las celdas solares donde se busca sean más eficientes [48], permitiendo un consumo energético más ecológico (Figura 1 - 17).

Figura 1 - 17: placa solar recubierta con grafeno. [20]



En la parte de blindaje y automovilismo ha generado un gran aporte ya que a sus propiedades mecánicas tales como resistencia, dureza, capacidad de moldarse y ligero peso, ha sido utilizado en la fabricación de chalecos antibalas, casco y diversos accesorios de protección personal para actividades de alto riesgo. Así mismo ha sido de gran interés en diferentes partes de los vehículos como lo es en el chasis lo cual ayudaría a reducir las muertes por impacto, en la pintura automotriz las cuales soportan condiciones climáticas adversas ampliando y protegiendo la vida útil de la carrocería y en los carros híbridos en la generación de baterías de larga duración y cargas rápidas aumentando su autonomía [49] (Figura 1 - 18).

Figura 1 - 18: batería de grafeno con eficiencia de 600 WH/kg mayor a la ofrecida por la batería de litio. [50]



En el área deportiva ha sido utilizado y esto se refleja en algunos accesorios como lo son las tablas de surf, esquíes, casco de ciclista y raquetas de tenis y pádel [51], en esta última el grafeno les brinda mayor resistencia tanto a las caras como a la pala brindando mayor durabilidad en los accesorios (Figura 1 - 19).

Figura 1 - 19: recubrimiento de grafeno sobre la superficie de impacto en una raqueta. [52]



2. Métodos de síntesis

2.1 Métodos Bottom-up (de abajo hacia arriba)

Son métodos mediante los cuales se utilizan materiales a escala atómica o nanométrica como átomos o molécula para formar así partículas más grandes, películas delgadas o materiales nanoestructurados [53]. Mediante estos métodos se busca la obtención de grafeno partiendo de átomos de carbono los cuales se generan por la descomposición de precursores moleculares u orgánicos que se encuentra a altas temperaturas. Las técnicas utilizadas en este método para la síntesis de grafeno son el depósito químico en fase vapor (CVD) y el crecimiento epitaxial sobre sustratos de carburo de silicio [54].

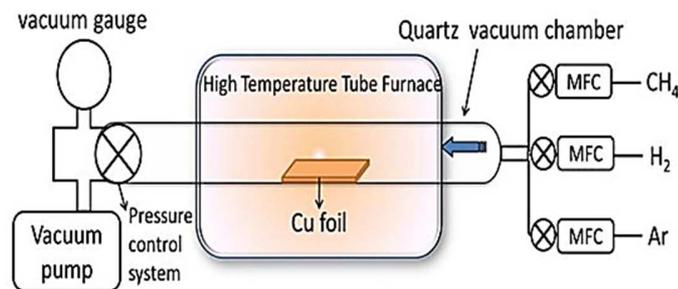
2.1.1 Deposito químico en fase vapor (CVD)

Esta técnica se basa en el depósito de una película de materiales solidos sobre la superficie de un sustrato en un medio de fase vapor de una reacción químicamente controlada, donde los percusores se descomponen o combinan a alta temperatura, se transportan en un ambiente controlado y se depositan sobre un sustrato para dan lugar a un recubrimiento o material [55]. La síntesis del grafeno sobre cobre mediante esta técnica se debe a la alta solubilidad que hay entre el carbono y el cobre ya que el carbono se precipite en la superficie del cobre formando capas de carbono con una hibridación sp^2 . A continuación, se indica el procedimiento para la obtención de láminas de grafeno mediante esta técnica: [56]

1. Se utiliza una lámina de cobre.
2. Se introduce el sustrato de cobre en el horno en cual se lleva a una temperatura de 1000 - 1100°C, generándose un recocido sobre el sustrato. Esto genera que el óxido se elimine de la superficie de cobre. Además, permite la aparición de los primeros granos de cobre, mientras más grandes estos granos, más grandes van a ser las capas de grafeno que se van a conformar (Figura 2 - 1).

- Se adiciona un flujo de metano e hidrogeno durante 30 minutos. Esto genera que el metano a los 1000°C y el cobre como catalizador separen el carbón y el hidrogeno del metano. El carbón se depositó dentro de los defectos del cobre lo cual hace que el carbono se precipite sobre la superficie y comience a formar una estructura hexagonal.
- Esta reacción hace que se generen islas y a medida que se introduce metano estas islas van creciendo y se van uniendo hasta cubrir la superficie del cobre y formar una monocapa de grafeno.

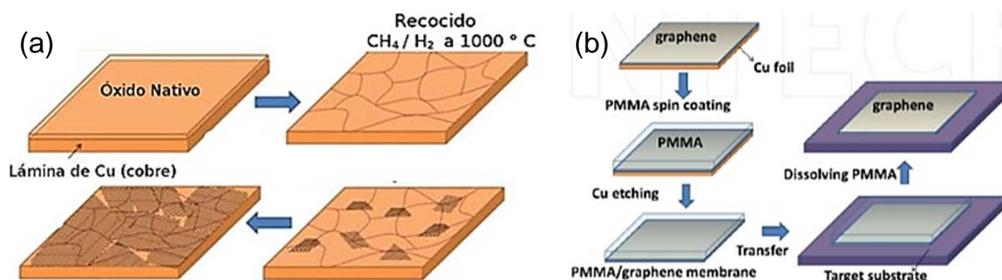
Figura 2 - 1: procedimiento de síntesis mediante deposito químico en fase vapor (CVD). [56]



Se procede a realizar el desmolde según el siguiente procedimiento: (Figura 2 - 2):

- La capa de grafeno crecida en el cobre, es cubierta con una lámina polimérica PMMA (polimetilmetacrilato) siendo apoyo para la transferencia.
- La lamina de cobre es sometida a un proceso de “etching o grabado” utilizando una solución de cloruro férrico para disolver el Cu.
- Se traslada la capa de grafeno unida al PMMA a una sustancia aislante.
- La membrana polimérica es disuelta utilizando acetona o cloroformo, obteniendo así la lámina de grafeno sobre el material aislante.

Figura 2 - 2: crecimiento y desmolde de grafeno: (a). crecimiento sobre sustrato de cobre. (b) desmolde y liberación de la lámina de grafeno. [56]



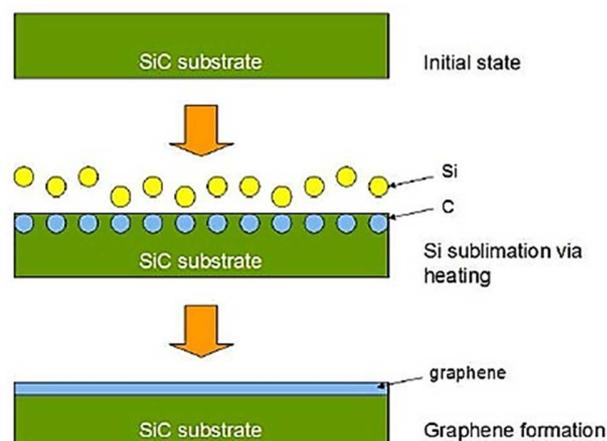
2.1.2 Crecimiento epitaxial

Es el crecimiento ordenado de una capa cristalina uniforme y de poco espesor sobre otro sustrato cristalino semiconductor y para la cual se deben de cumplir dos condiciones [57]. La primera es que debe haber un sitio de nucleación donde los átomos a depositar pierdan energía y formen parte de la estructura cristalina del sólido y la segunda que el sustrato tenga una temperatura tal que, una vez alcanzada la superficie por los átomos que contribuirán al crecimiento, estos puedan moverse fácilmente hasta situarse en un lugar de la red cristalina. Existen dos tipos de epitaxia:

Los crecimientos homoepitaxiales donde el sustrato y el recubrimiento son del mismo material y la epitaxia se produce mediante capas como por ejemplo calcita sobre calcita. Los crecimientos heteroepitaxiales son aquellos donde el sustrato y el recubrimiento están compuestos por diferentes materiales como lo son calcita sobre dolomita o la celestina sobre barita.

Una manera de hacer crecer monocapas aisladas de grafeno sobre un cristal monocristalino es mediante un carburo de silicio (SiC) usado como sustrato (Figura 2 - 3). Este método consiste en calentar obleas de carburo de silicio a temperaturas superiores de los 1100 °C en una atmosfera controlada de argón y un sistema de vacío. En las condiciones mencionadas se consigue que los átomos de silicio se sublimen pasando de sólido a gas, consiguiendo el crecimiento epitaxial sobre su superficie donde los átomos de carbono se reordenan formando grafeno.

Figura 2 - 3: crecimiento epixial de láminas de grafenos. [58]



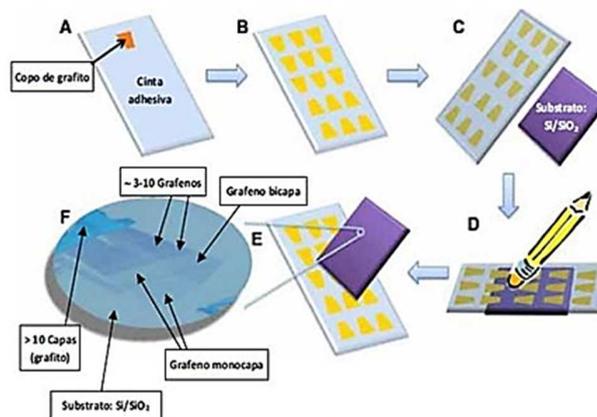
2.2 Método top - down (de arriba hacia abajo)

Son métodos mediante los cuales se utilizan materiales de mayor escala a los utilizados en el método anterior, de tal manera que pueden ser observables al microscopio y sean reducidos mediante técnicas especializadas hasta obtener materiales de escala nanométrica. Para la obtención de grafeno mediante este método se requiere de la utilización de materiales que estén compuesto por grafeno, los cuales mediante un proceso físico o químico se logren obtener capas nanométricas de este material. Algunas técnicas como la exfoliación mecánica, oxidación de grafito, reducción de óxido de grafito y síntesis a partir de nanotubos de carbono son utilizadas para sintetizar dicho material.

2.2.1 Proceso mediante exfoliación mecánica de grafito

La exfoliación micromecánica (método de “scotch-tape”) fue la primera técnica con la cual se logró separar el grafito en diferentes capas conocidas como grafeno, además, de ser un método sencillo y del que no se necesita material o equipo especializado [19]. Esta técnica consiste en la separación de un sólido en laminas, hojuelas o escamas que consiste en adherir una cantidad de grafito a una superficie de cinta, proceso en el cual se realiza presión sobre la superficie de estos dos materiales en diferentes direcciones seguido de la separación. La extracción de hojuelas o láminas de grafeno se obtiene al realizar este proceso varias veces entre la cinta adhesiva y la superficie (Figura 2 - 4). Con esta técnica se produce grafeno de una sola capa a muy bajo costo, pero una cantidad pequeña de superficie que se genera, limitando así su aplicación.

Figura 2 - 4: método de exfoliación mecánica para la obtención de grafeno. [59]

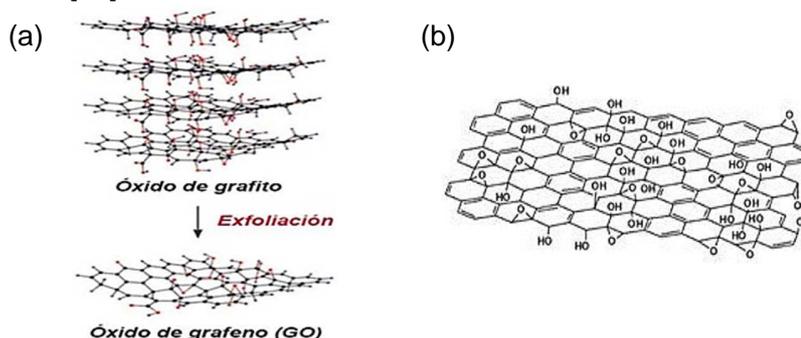


2.2.2 Síntesis a partir de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno se obtuvo por primera vez en 1859 por el químico B. C. Brodie, método que fue perfeccionado por W. S. Hummers y R. E. Offeman. El óxido de grafeno se obtiene de un material que posee una estructura laminar semejante al grafito, donde su estructura está conformada por óxido de carbono asociado a grupos de oxígeno lo cual permite que tengan un carácter hidrofílico. Esta característica hidrofílica genera que las interacciones de las láminas mediante las fuerzas van der Waals se debiliten debido a que las moléculas de agua se introducen entre las láminas generando una pérdida de energía y por tal razón el aumento en la distancia entre planos. Esta separación permite que el óxido de grafeno se exfolie fácilmente en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica. De esta manera se obtienen dispersiones coloidales de láminas monocapa de óxido de grafeno conocidas como GO [60] (Figura 2 - 5).

Hasta este momento el GO y el óxido de grafeno son materiales aislantes debido a la ruptura en las redes de sus enlaces sp^2 , lo que es una limitante para su aplicabilidad, pero es de gran utilidad en la área electroquímica donde se utiliza como electrocatalizador gracias a su fácil dispersión en agua o solventes orgánicos.

Figura 2 - 5: óxido de grafeno: (a) estructura formativa del óxido de grafeno. (b) lamina de óxido de grafeno. [60]



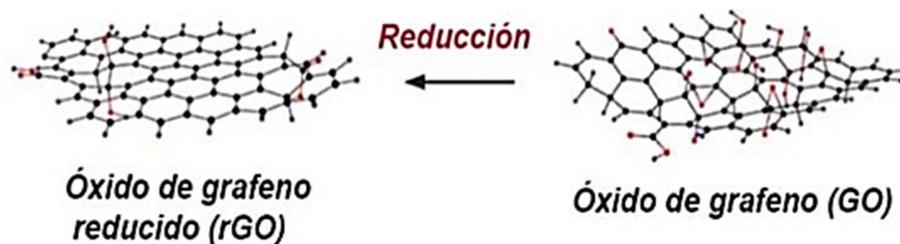
2.2.3 Síntesis por reducción de óxido de grafeno (rGO)

A este proceso se le han otorgado diferentes nombres y depende del sistema en que se ejecuta la reducción tales como el óxido de grafeno reducido (rGO), óxido de grafeno reducido químicamente (CReOG), y grafeno. La principal diferencia entre el óxido de

grafeno y el óxido de grafeno reducido (Figura 2 - 6), es la disminución en el número de átomos de oxígenos respecto al de átomos de carbono en la estructura, a diferencia del grafeno que está constituido únicamente por carbonos. Los principales métodos de reducción de óxido de grafeno son por medio de la reducción térmica la cual se realiza mediante calentamiento, microondas y foto reducción, así como la reducción química mediante agentes químicos y fotocatalisis

La reducción térmica se produce por el cambio brusco de temperatura donde los grupos funcionales insertados en los planos de carbono se descomponen en gases y generan grandes presiones entre los planos produciendo los mecanismos de exfoliación [61].

Figura 2 - 6: modelamiento de una lámina de óxido de grafeno reducido. [62]



2.2.4 Síntesis a partir de nanotubos de carbono

La producción de láminas de grafeno partiendo de nanotubos de carbono se basa en la generación de tiras de grafeno por medio de una abertura controlada a los nanotubos de carbono conformados por una pared simple. Además, los nanotubos de carbono con pared múltiple se pueden separar mediante la suspensión de estos en ácido sulfúrico y un tratamiento oxidante [63] (Figura 2 - 7).

Figura 2 - 7: formación de láminas de grafeno mediante nanotubos de carbono. [64]



3. Técnicas de caracterización

3.1 Técnicas de caracterización química

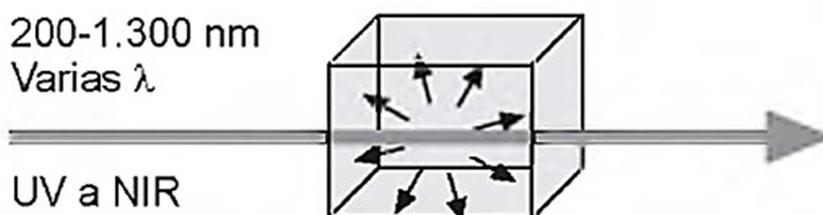
La caracterización química de materiales es un procedimiento mediante el cual se estudian las propiedades de composición e identificación de elementos químicos, así como los porcentajes de composición de un compuesto, material, recubrimiento o sustancia.

3.1.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que hace parte a la categoría de la espectroscopia vibracional, lo cual significa que analiza la composición química de las muestras a través de los movimientos moleculares o vibracionales producidos por la dispersión de la luz cuando interactúa con la materia. El efecto Raman se dio a conocer en 1923 por C.V. Raman y K.S. Krishnan. Trabajo por el cual se le otorgó el premio nobel en 1930 [65].

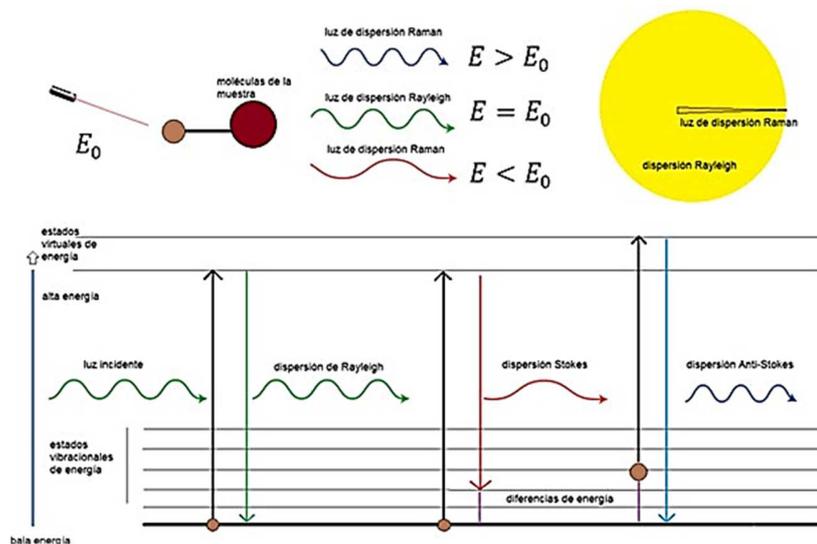
El origen del espectro Raman se fundamenta en irradiar con un haz laser con longitud de onda ultravioleta, visible o infrarroja el material de estudio para analizar la variación de la frecuencia en la luz dispersada que se genera en la molécula excitada del material irradiado, de tal modo que se midan las frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado (Figura 3 - 1).

Figura 3 - 1: Interacción de la luz con la materia según espectroscopia Raman.



La interacción entre la radiación incidente por medio de un fotón con una molécula del material da lugar al estudio de la excitación que genera dicha interacción. Esta molécula excitada se puede relajar de dos maneras, la primera es volviendo al estado energético inicial de tal manera que libere una energía igual a la absorbida, lo cual constituye a la dispersión elástica o dispersión de Rayleigh, sin embargo, esta molécula difícilmente llegue a su estado inicial ya que ha perdido parte de su energía. La segunda es con un estado energético diferente a la inicial, el cual se produce por un intercambio de energía considerado como una dispersión inelástica o efecto Raman. Esta molécula que ha sido incidida con una energía, generalmente termina con una energía mayor a la inicial, ya que al absorber dicha energía aumenta su longitud de onda y disminuye la frecuencia por lo cual es denominada como dispersión inelástica Raman Stokes. Caso contrario es si la molécula termina con un nivel energético menor o con más energía de la absorbida generando que se disminuya la longitud de onda y aumente la frecuencia de radiación, tal fenómeno se conoce como dispersión inelástica Raman anti – Stokes. (Figura 3 - 2).

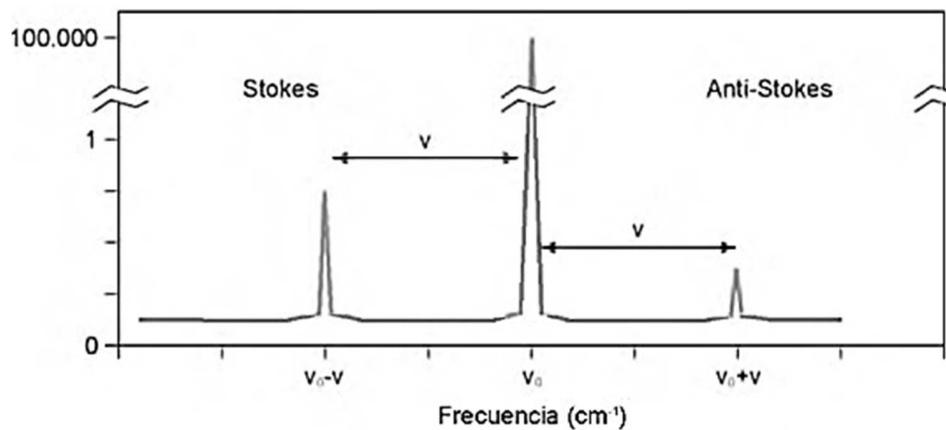
Figura 3 - 2: diagrama energético donde se muestran las dispersiones de Rayleigh y Raman.



Las transiciones entre los niveles energéticos corresponden a las transiciones de los estados vibracionales los cuales dependen de la temperatura en la que se encuentran las moléculas ayudando a definir el grado de excitación. El espectro Raman de una muestra es definido en un diagrama como intensidad vs frecuencia (Figura 3 - 3), donde se observa

que la relación de intensidad entre la banda Stokes y anti-Stokes corresponde a la temperatura de la muestra. Además, la separación que tienen la banda Stokes y anti-Stokes referente a la dispersión de Rayleigh es igual ya que corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en otro. Por lo tanto, el espectro Raman de cualquier muestra que presente más de una banda Stokes, tiene un reflejo equivalente en la zona anti-Stokes, lo cual conlleva a que los estudios Raman se realicen en la zona Stokes por la diferencia de intensidades que se presentan en estas dos bandas.

Figura 3 - 3: intensidades relativas de la dispersión de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.



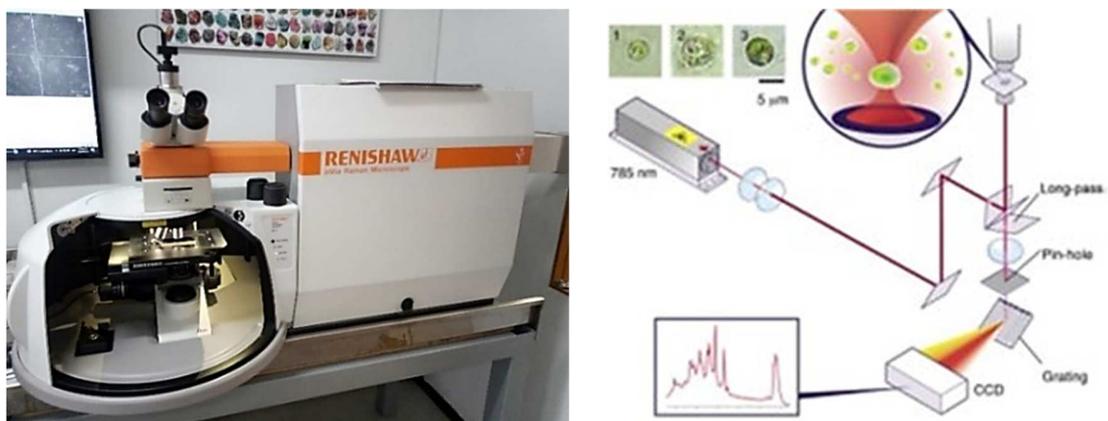
La técnica de Raman detecta muy bien las moléculas de carbono y puede determinar cualitativamente el número de capas de grafeno y su calidad en cuanto a defectos que presentan la estructura de las diferentes muestras [66].

3.1.1.1 Equipo Raman

Los equipos de Raman están conformados por una serie de elementos en donde un haz de láser incide sobre la muestra, presentándose una radiación elástica e inelástica la cual, mediante espejos, monocromadores, elementos de orientación y enfoque es mejorada la señal que llega al detector tras dispersarse en la muestra. En este procedimiento se elimina la dispersión elástica de tal manera que únicamente la señal inelástica que llegue al espectrómetro siendo esta dispersada y registrada en el detector [67] (Figura 3 - 4). Las etapas y accesorios requeridos en este proceso y que hacen parte del equipo se describen detalladamente a continuación:

- Fuente de excitación: las fuentes que se encuentran en estos equipos son de Ar+, Kr+ o He-Ne y de Nd utilizadas en espectroscopia FT-Raman. La potencia utilizada para estas fuentes es de 1 a 5 W de potencia.
- Iluminación de la muestra y recepción de la señal dispersada: la configuración de trabajo de 90° y 180° corresponde a la posición relativa del haz que excita la muestra y del camino que toma el haz hacia el detector, donde la configuración de 90° se orienta de modo que el haz dispersado alcance el detector y la configuración a 180° consiste en aproximar o alejar la muestra de tal manera que se enfoque de forma nítida.
- Eliminación de la dispersión elástica: cuando la radiación dispersada ingresa en el espectrómetro es necesario separar la dispersión elástica de la inelástica ya que la elástica es muchas más intensa que la inelástica y los detectores están listos para registrar la señal inelástica. Existen varias opciones que ayudan a eliminar la dispersión elástica como lo son los monocromadores sencillos, doble o de sistemas triple, los cuales dispersan la radiación en sus diferentes componentes y así proporciona la posibilidad de eliminar la radiación Rayleigh.
- Detectores: La señal Raman o inelástica es muy débil generando que el registro de la señal sea difícil de obtener, para lo cual se utilizan diferentes accesorios como los fotomultiplicadores, detectores multicanal, detectores tipo CCD (charge-coupled device o detección de acoplamiento de carga) y los detectores para FT-Raman.

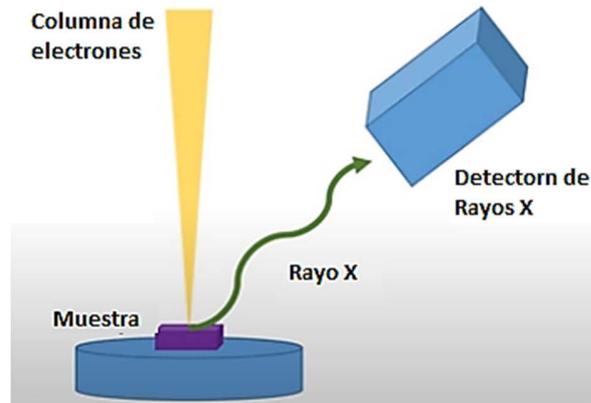
Figura 3 - 4: equipo Raman Renishaw UNAL y esquema. [68]



3.1.2 Espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDX)

La espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDX) es una técnica analítica que permite la conocer la composición química elemental de un material o recubrimiento (Figura 3 – 5).

Figura 3 - 5: esquema fundamental del funcionamiento de EDX.



Esta técnica de caracterización consiste en excitar una muestra por medio de un haz de electrones con energías de 15 a 20 keV emitidos por una fuente. El haz de electrones emitidos ingresa en el material y colisiona con alguno de los electrones de los orbitales más cercanos al núcleo del átomo y mediante interacción Coulombiana expulsa del átomo electrones, lo que produce que el átomo quede energéticamente inestable. La estabilidad energética del átomo se produce mediante la generación de rayos X, que se generan cuando un electrón que ubicado en un nivel de energía más alto ocupa la vacancia dejada por electrón expulsado (Figura 3 – 6a).

La cantidad de energía liberada depende del elemento y los niveles de energía con los cuales interactúa el haz, ya que si el electrón expulsado pertenece al orbital K obtendremos un Rayo X tipo K, pero si el electrón expulsado es del orbital L entonces se generara un Rayo X de tipo L. Lo mismo ocurre con los orbitales M y N como se determina en la ecuación 3.1 (Figura 3 – 6b). No obstante, como las diferencias energéticas entre los suborbitales suelen ser tan pequeñas para esta técnica no se tienen en cuenta excepto para elementos pesados en los que el aumento del número de orbitales comienza a complicar el estudio [69].

$$E_{Rx} = hv = E_K - E_L \quad (\text{Ec. 3.1})$$

E_{Rx} = energía de rayos X

h = constante de Planck

v = frecuencia

E_K = energía del electrón orbital k

E_L = energía del electrón orbital L

Al igual que la profundidad de penetración del electrón en la materia, la densidad del material y el voltaje de aceleración de la columna de electrones, nos brinda una cantidad de información de tal manera que podamos identificar con más claridad los elementos del cual está compuesto el recubrimiento o material y así poder determinar acorde a la ecuación 3.2 (Figura 3 – 6c).

$$r(\text{um}) = \frac{2,76 \times 10^{-2} A E_0^{1,67}}{\rho Z^{0,89}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$r(\text{um})$ = profundidad de iteración del electrón con la materia

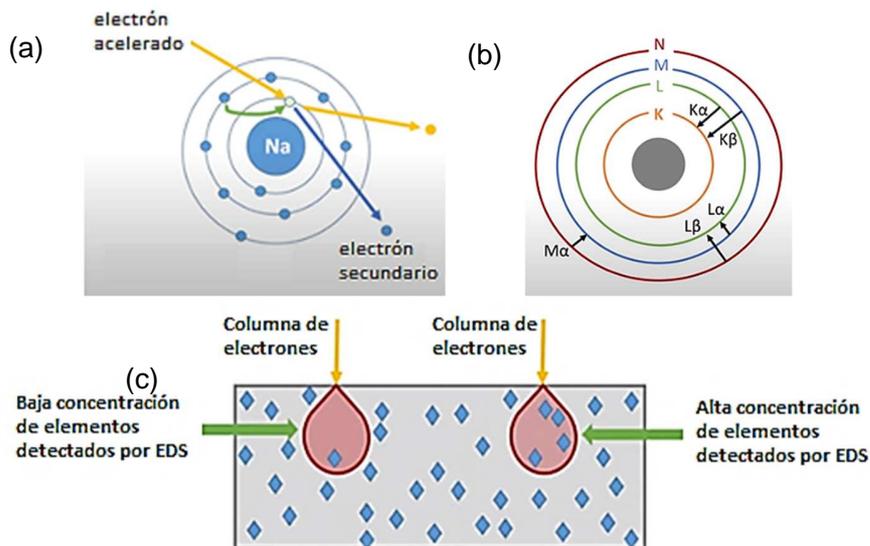
ρ = densidad del material (g/cm^3)

Z = número atómico

A = masa atómica

E_0 = voltaje de aceleración (15 KeV – 20 KeV)

Figura 3 - 6: fenómeno de iteración (a) emisión de los rayos X. (b) niveles y subniveles de energía de un átomo. (c) concentración de detección de átomos sobre la muestra.



La radiación producida por el paso de electrones de un orbital a otro presenta una característica fundamental para esta técnica donde dicha energía está directamente relacionada con el número atómico del elemento emisor ya que esta diferencia de energía entre los orbitales aumenta según lo hace el número atómico de cada elemento lo cual se debe al aumento del número de protones en el núcleo del átomo y se puede describir mediante la ecuación de La ley de Moseley . [70]

$$\nu = A (Z - b)^2 \quad (\text{Ec 3.3})$$

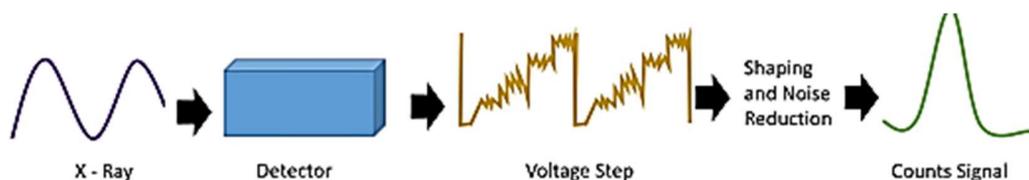
- ν es la frecuencia de la línea de emisión de rayos X observada.
- A y b son constantes que depende de cada tipo de orbital se K , L , M en notación de rayo X.

Donde $A = \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$ (frecuencia de Rydberg) y $b = 1$ para K_α

Donde $A = \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ (frecuencia de Rydberg) y $b = 7.4$ para L_α

Cuando el detector capta los rayos X característicos emitidos por la muestra, se generan impulsos en el detector los cuales son transformados en voltajes de corriente proporcionales, sin embargo, estas señales de voltaje son muy ruidosas, por lo tanto se requiere que sean sometidas a una reducción de ruido de tal manera que la medida en conteos recibidos es la cantidad de rayos X con de un determinado nivel de energía que una vez son detectados se transforman en señal generando así un conjunto únicos de picos cada uno correspondiente a un elemento y un orbital del átomo, generando así el espectro de emisión electromagnética de (Figura 3 - 7).

Figura 3 - 7: conversión de detección de rayos X en conteo de señales por voltajes.



3.2 Caracterización estructural y morfológica

Estas técnicas de caracterización se utilizan con el fin de realizar estudios físico-químicos a las superficies de los materiales sólidos y recubrimientos. Los análisis de las superficies mediante estas técnicas se usan frecuentemente para determinar la morfología, espesores de recubrimientos, identificar planos atómicos, obtener información sobre la estructura atómica, identificar defectos en el interior de los materiales a escala atómica y composición química en casos específicos.

3.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión (Figura 3 - 11), es un equipo que proporciona el estudio de la morfología, estructura cristalina y un análisis de las superficies mediante la aceleración de electrones en un ambiente controlado de vacío a diferentes potenciales eléctricos y longitudes de ondas significativamente más cortas que la longitud de onda de la luz, permitiendo magnificaciones de hasta 10 millones de aumentos [71].

La fundamentación física de este proceso está basada en que los electrones emitidos desde una fuente son direccionados hacia la muestra con una energía que les permite atravesarla. La interacción de electrones con la materia se puede describir como una interacción de onda asociada al electrón y la materia. Por lo tanto, el resultado de esta interacción se puede ver reflejada en una pantalla fluorescente donde se genere una imagen. Las partes del microscopio electrónico de transmisión que permiten la captura de la imagen se describen a continuación.

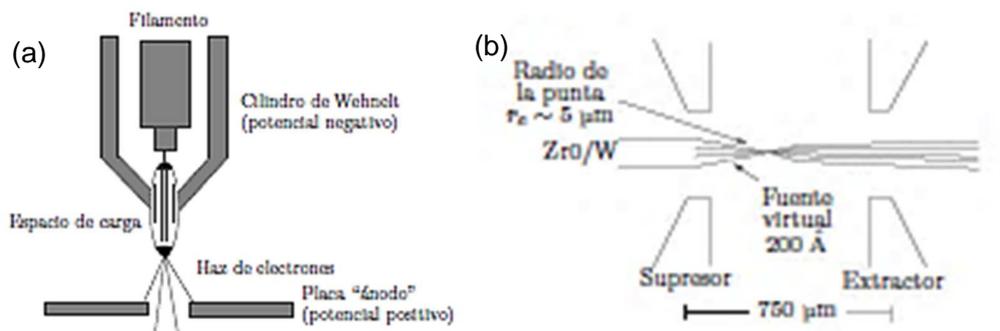
3.2.1.1 Cañón de electrones

Estos equipos pueden generar electrones mediante una fuente termoiónica la cual comprende un cátodo compuesto por un filamento de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB6) y al aplicarle un potencial eléctrico genera el direccionamiento de los electrones por el potencial positivo o cátodo hacia la columna de Wherelt y el eje óptico (Figura 3 – 8a).

En un cañón de emisión por campo, el cátodo generalmente es un alambre de un monocristal de tungsteno dentro de una punta aguda con un radio de 1 μ m, donde se concentra fuertemente un alto campo eléctrico el cual requiere de una reducción en la

barrera de potencial de tungsteno lo cual se conoce como efecto Schottky. Este efecto permite tunear a los electrones a través de la barrera potencial desprendiendo electrones del cátodo (Figura 3 – 8b).

Figura 3 - 8: tipos de cañón de electrones: (a) fuente termoiónica. (b) emisión de campo. [72]



3.2.1.2 Lentes electromagnéticas

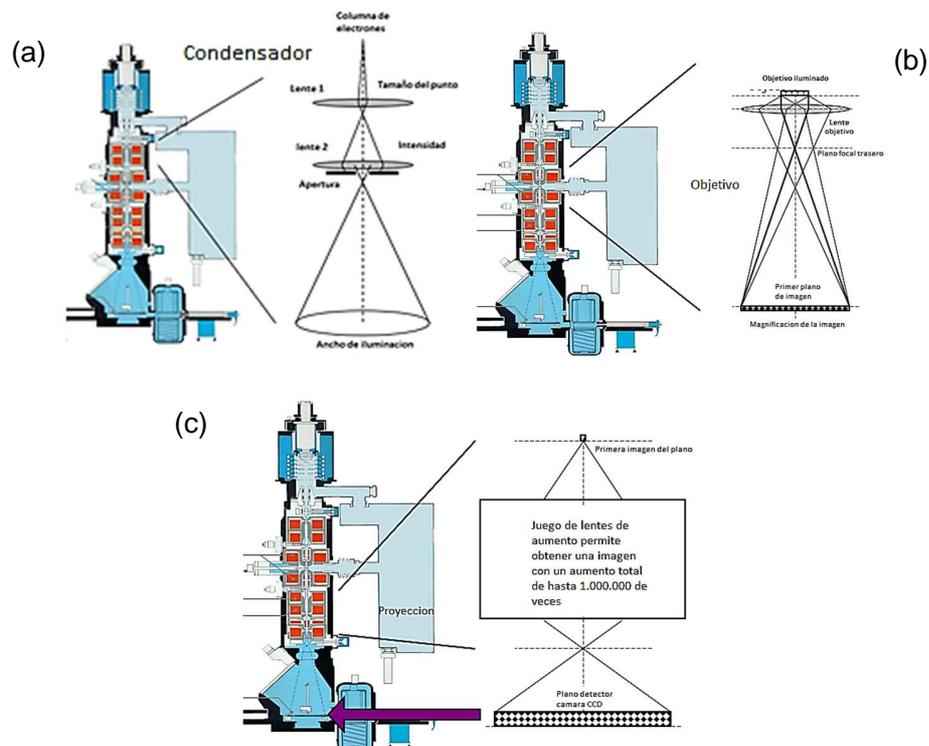
Las lentes electromagnéticas están basadas en el movimiento de los electrones mediante campos magnéticos, los cuales mediante la fuerza ejercida a un electrón en un campo magnético (B), su carga (q) y la velocidad de movimiento (v) son proporcionales a este campo magnético al cual son sometidos. Por tanto, la dirección de la fuerza (F) es perpendicular a la velocidad y se expresa mediante la ecuación $F = q(v \times B)$ y como la fuerza es perpendicular a la velocidad, su trabajo sobre el electrón es cero generando así que no varíe la energía cinética del electrón. Cuando el electrón se mueve a una región donde se encuentra una fuerza eléctrica, la fuerza total es la suma de la fuerza eléctrica y la fuerza magnética donde $F = q(E + v \times B)$ y es conocida como la fuerza de Lorentz [72].

Estas dos fuerzas la magnética y la eléctrica se emplean en el MET con el fin de que los electrones sean acelerados en un campo magnético entre el cátodo y el ánodo generando que los electrones ganen energía cinética y dependan únicamente del voltaje de aceleración. El desplazamiento de los electrones por las lentes es realizado por la fuerza magnética generada por las bobinas de las lentes permitiendo que únicamente se desvíen o enfoquen sin perder la energía cinética. Sin embargo, giran en espiral alrededor del eje óptico debido a la fuerza magnética que actúa sobre ellos para lo cual, en un gradiente amplio de campo magnético, reduce la longitud focal y así los defectos de las lentes

En el microscopio electrónico se utilizan diferentes lentes en su desarrollo, las cuales cumplen un papel específico en la formación de la imagen así:

- Lentes condensadores: son capaces de dar una amplia gama de intensidad ajustando el cañón electrónico donde el primer condensador reduce la imagen de la fuente mientras que el segundo condensador obtiene la adecuada intensidad de iluminación (Figura 3 – 9a).
- Lente objetivo: El lente objetivo es el más importante en el microscopio electrónico ya que controla la calidad de la imagen producida (Figura 3 – 9b).
- Lente intermedio: La lente intermedia puede aumentar o disminuir la imagen. Esto se puede conseguir aumentando o disminuyendo la potencia de la corriente en la lente.
- Proyección: Su función es la de proyectar la imagen real a una amplia gama de aumentos variando entre 100X hasta 300.000X usando lentes intermedias y de proyección (Figura 3 – 9C).

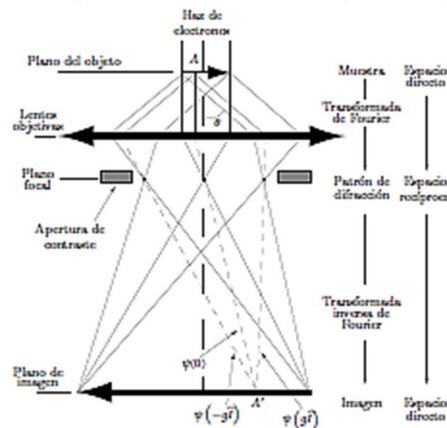
Figura 3 - 9: lentes magnéticas: (a) lentes condensadoras (b) lentes objetivo (c) lentes proyección.



3.2.1.3 Formación de la imagen

La formación de la imagen en el MET es un fenómeno de transferencias donde un haz de electrones incide el cristal de la muestra posicionado en la lente objetiva formándose una nueva imagen la cual es difractada, invertida y magnificada en la salida del cristal representado mediante una transformada de Fourier de la onda. La trayectoria de los electrones del plano foca al plano de imagen se puede describir como una imagen inversa de Fourier (Figura 3 – 10).

Figura 3 - 10: formación de imagen desde el lente objetivo a pantalla de proyección. [72]



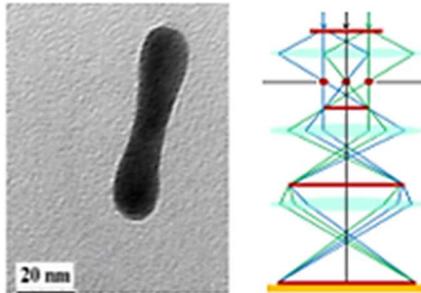
3.2.1.4 Patrón de difracción

El patrón de difracción del cristal de un material nos indica la variación de la intensidad dispersada como una función al ángulo de dispersión de una distancia infinita desde el cristal. Por tanto, los rayos paralelos que inciden sobre la lente objetiva podrían encontrarse en un punto específico al plano posterior de este foco y dicha información es considerado un patrón de difracción. La relación que hay entre el cristal, la radiación incidente y el patrón de difracción esta dado por la ley de Bragg según la ecuación $n\lambda = 2d\text{sen}\Theta$ [72].

En MET se generan tres tipos de patrones de difracción los cuales se determinan acorde a su estructura cristalina siendo patrones de anillos a muestras policristalinas y estructuras amorfas, patrones de puntos y patrones de líneas de Kikuchi en estructuras monocristalinas que son tomadas en áreas específicas de la muestra. Este tiene patrón se puede trabajar de dos maneras campo claro y campo oscuro:

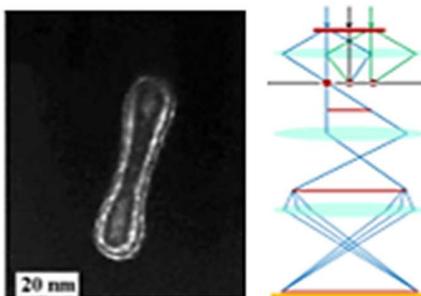
- Campo claro: en este patrón únicamente se deja pasar el haz transmitido y unos pocos haces difractados pasando por el eje óptico utilizado para observar imagen o morfología de la superficie de un material o recubrimiento.(Figura 3 - 11)

Figura 3 - 11: patrón de difracción mediante campo claro. [73]



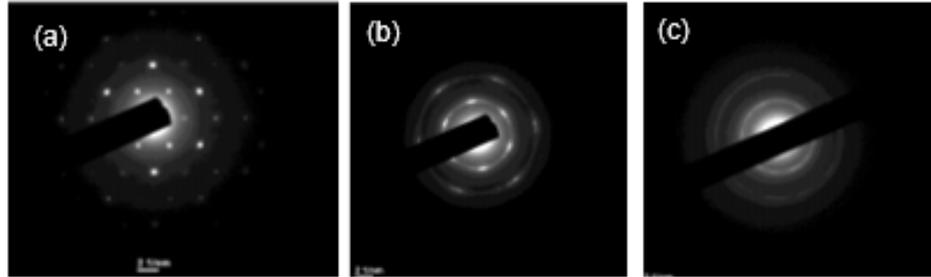
- Campo oscuro: inicialmente se desliza hacia uno de los diferentes costados el patron, permitiendo el paso unicamente del haz dispersado para obtener imágenes de defectos cristalinos, la dirección cristalográfica y estimar el grado de cristalinidad de una muestra dada. Para este paso de los electrones dispersados se recomienda generar un angulo en la muestra o especimen para que asi el haz proyectado pase por el eje optico, ayudando a mejorar la resolución en la imagen (Figura 3 - 12).

Figura 3 - 12: patrón de difracción mediante campo oscuro. [73]



- Los patrones difractados proporcionan información de la estructura cristalina de la muestra y la distancia del haz central a cada uno de los puntos y es inversamente proporcional al espacio cristalino (Figura 3 - 13).

Figura 3 - 13: estructuras determinadas mediante MET [73]: (a) monocristal. (b) policristalina. (c) amorfa.



3.2.2 Preparación de muestras

Debido a que el electrón es una partícula cargada que interacciona fuertemente, las muestras de MET deben ser extremadamente delgadas para ser transparentes a los electrones. La mayoría de materiales, recipientes o dispositivos, tienen dimensiones mayores y frecuentemente se requiere llevar a cabo un procedimiento de preparación de muestras para hacerlas delgadas [73]:

- El pulido iónico consiste en el bombardeo de iones de Ar los cuales son acelerados y generados en un cañón, donde se modifica la superficie de la muestra mediante el impacto de iones a un ángulo de incidencia bajo y controlado, permitiendo así el retiro de material de manera gradual además de pulir y limpiar la superficie de la muestra.
- La ultramicrotomía habitualmente es utilizada en materiales blandos y es un procedimiento que consiste en cortar rodajas de la muestra mediante una cuchilla de diamante realizando cortes de polímeros y muestras biológicas con un grosor aproximado de 50 nm. En el caso de muestras biológicas se realiza un tratamiento previo en el que las muestras son fijadas, deshidratadas y embebidas en resina epóxica antes de ser cortadas [74].
- Cuando se utilizan materiales como polvos finos o materiales frágiles como es nuestro caso donde se raspa un área del recubrimiento del grafeno exfoliado depositado sobre silicio obteniendo una porción de polvo el cual se ingresó en un vial y se le adiciono etanol grado analítico. A continuación, se realizó la dispersión de la muestra en el solvente sumergiendo dicha solución en un baño de ultrasonido para luego tomar una alícuota de la muestra y depositarla sobre una rejilla a de cobre Lacey Carbon 200 mesh. Una vez seca la muestra se analizó en el microscopio electrónico de transmisión a un voltaje de 200 kV.

3.2.3 Equipo MET

El microscopio electrónico de transmisión está constituido por diferentes elementos los cuales tienen una función específica en el desarrollo de su funcionalidad así [71]:

- Cañón electrónico: comprende un ánodo y un cátodo, el mismo que está compuesto de un filamento y de un electrodo los cuales pueden ser de tungsteno (W), hexaboruro de lantano (LaB6) o un emisor de efecto de campo.
- Sistema de vacío: para un correcto funcionamiento del microscopio sus componentes deben funcionar en un sistema de baja presión o de vacío, esto debido a que las moléculas del aire son capaces de interactuar con los electrones, produciendo radiación, por lo tanto, el microscopio debe operar en presiones que van desde los 10^{-8} hasta los 10^{-4} pascales.
- Aperturas: es un diafragma entre 10 - 300 μm donde se selecciona diferentes haces de electrones para formar las imágenes, modificando así el contraste o formar el patrón de difracción.
- Lentes condensadores: son capaces de dar una amplia gama de intensidad ajustando el cañón electrónico donde el primer condensador reduce la imagen de la fuente mientras que el segundo condensador obtiene la adecuada intensidad de iluminación.
- Porta muestras: está situada en frente del objetivo y se introduce la muestra en la columna del microscopio a través de una abertura la cual se desplaza de manera lateral.
- Lente objetivo, intermedio y de proyección: el lente objetivo es de gran importancia ya que controla la calidad de la imagen producida. La lente intermedia puede aumentar o disminuir la imagen y se puede conseguir aumentando o disminuyendo la potencia de la corriente en la lente y el lente de proyección corresponde al ocular del microscopio óptico cuya función es la de proyectar la imagen real a una amplia gama de aumentos la cual varía entre 100x hasta 300.000X usando lentes intermedias y de proyección.
- Cámara de observación y pantalla fluorescente: situadas en el fondo de la columna donde es enfocada la imagen sobre un punto marcado y el enfoque fino se consigue con binoculares de 6X y 20X. El diámetro del punto de enfoque es de 100nm, por tanto, la imagen debe ser mayor que este diámetro. La cámara de observación está protegida por un vidrio grueso de plomo para evitar la emisión de rayos X.

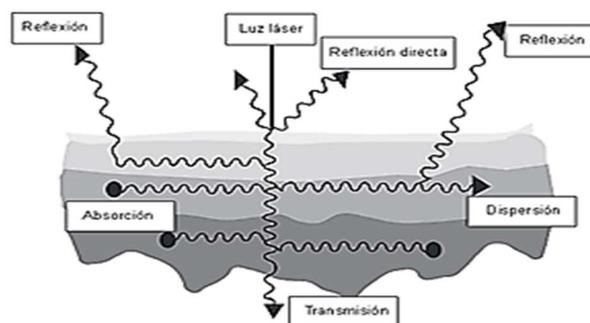
3.3 Técnicas de caracterización ópticas

Las propiedades ópticas se estudian mediante la iteración entre la materia y la radiación electromagnética. Estas propiedades determinan diferentes fenómenos físicos como el color, la transparencia u opacidad de un material. La estructura cristalina que tienen los materiales genera que la luz se absorba y refleje de diferentes maneras ocasionando efectos en la iteración radiación – materia [75] (Figura 3 - 14).

La radiación electromagnética y particularmente la luz visible, la cual hace parte del espectro, al interactuar con el medio genera tres procesos físicos:

- Absorción: El haz incidente es absorbido totalmente por la materia.
- Reflexión: una fracción de la energía incidente sobre la materia es reflejada de tal manera que da vuelta al medio inicial de propagación.
- Transmisión: La energía restante atraviesa a la materia y es transmitida hacia otro medio.

Figura 3 - 14: aspectos físicos iteración luz – materia. [76]



Estos fenómenos de interacción entre la radiación – materia genera que ópticamente los materiales se puedan clasificar en:

- Transparentes: Materiales donde la luz atraviesa completamente el material, de tal manera que se pueda observar con claridad otros objetos a través de ellos.
- Translúcidos: Materiales que absorben una parte de la luz incidente y transmiten otra, generando que cualquier objeto visto a través de ellos presente una forma o geometría difusa.
- Opacos: La luz es completamente absorbida por el medio, generando así que los que rodean al objeto iluminado no puedan ser observados.

Estas propiedades han desarrollado diversas técnicas de caracterización como el fin de estudiar, medir y desarrollar propiedades en diferentes materiales ayudando con el desarrollo y aprovechamiento en diferentes áreas de la industria.

3.3.1 Absorbancia y transmitancia óptica

La absorción de luz por la materia ocurre cuando los átomos o moléculas toman energía de los fotones, ya que la luz transmitida se reduce mientras pasa a través de una muestra. Al interactuar la luz se atenúa exponencialmente al pasar a través de materiales transparentes o soluciones. El término de absorbancia está referido a la absorción que tiene el material según una longitud de onda específica.

La medición de la absorbancia está expresada en función de la relación logarítmica entre la radiación que incide en el material y la radiación transmitida a través éste. La absorbancia está determinada de manera adimensional ya que se definen a partir de un coeficiente de la misma magnitud.

$$Absorbancia_{\lambda} = -\text{Log}_{10}\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde $Absorbancia_{\lambda}$ es la absorción en una longitud de onda específica de luz, I_1 es la intensidad de radiación de luz que pasa a través del material o luz transmitida y I_0 es la intensidad de la luz incidente.

Algunas muestras presentan dispersión de luz y ocurre cuando alguna cantidad de luz que interactúa con la muestra es dispersada por las partículas del material y no son absorbidas y se conoce como atenuación. La ley de Beer-Lambert relaciona la transmisión de luz con la absorbancia tomando el logaritmo negativo en base 10 de la función de la transmisión observada por una muestra y resulta de una relación lineal a la intensidad de los diferentes tipos de absorciones y la distancia la que viaja la luz, por lo tanto, el cálculo de la transmitancia se obtiene de la absorbancia.

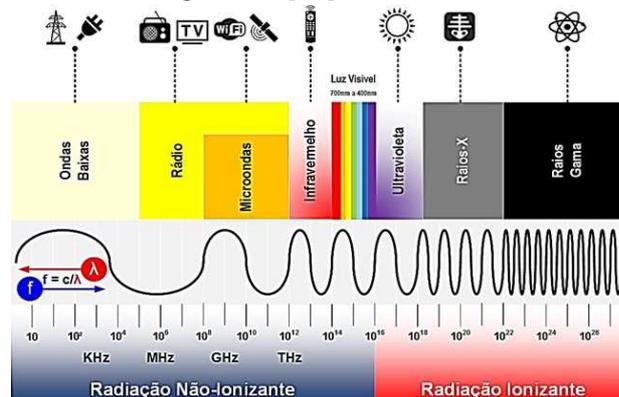
$$Absorbancia = \text{Log}\left(\frac{1}{\text{transmitancia}/100}\right)$$

$$\%T = [(luz transmitida) / (luz incidente)] \times 100 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

3.3.2 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible (UV-VIS)

El espectro electromagnético es el conjunto de longitudes de onda de la radiación electromagnética, el cual está dividido por regiones y se clasifican de acuerdo a la longitud de onda y la energía, tales como rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radio (Figura 3 - 15).

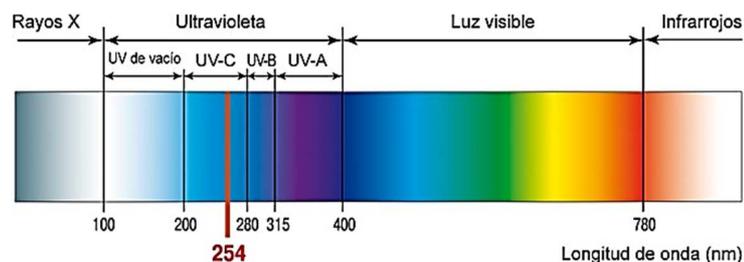
Figura 3 - 15: espectro electromagnético. [77]



La relación entre energía y frecuencia, detalla que la energía de los fotones aumenta con la frecuencia y disminuye con la longitud de onda, por tanto, los efectos de las radiaciones sobre la materia se explican en función de la energía de sus fotones (Figura 3 - 16) [67]. La región que determina el espectro electromagnético UV tiene una longitud de onda en el rango de 100 a 780 nm, está dividida en 4 grupos y clasificaciones así:

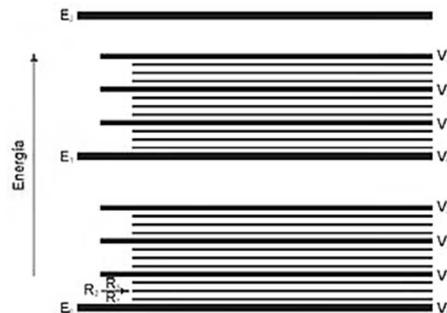
- La región del UV- VIS con longitud de onda que oscila entre 400 a 780 nm.
- La región del UV-A con longitud de onda que oscila entre 315 a 400 nm.
- La región del UV-B con longitud de onda que oscila entre 280 a 315 nm.
- La región del UV-A con longitud de onda que oscila entre 200 a 280 nm.
- La región del UV-A con longitud de onda que oscila entre 100 a 200 nm.

Figura 3 - 16: espectro electromagnético UV. [78]



Las altas energías del espectro UV-VIS producen transiciones electrónicas, las cuales generan cambios vibracionales y rotacionales junto con la cantidad de subniveles implicados con energías tan próximas, el espectro de absorción UV-VIS da como resultado una banda ancha. (Figura 3 - 17)

Figura 3 - 17: estados electrónicos, vibracionales y rotacionales de una molécula. [67]



Una banda de absorción tiene dos características principales [67]:

- La posición máxima de absorción, designado por λ_{max} , corresponde a la longitud de onda responsable de la transición.
- La intensidad de la absorción depende de la diferencia de energía entre los dos estados y de la probabilidad de la transición.

3.3.2.1 Instrumentación

Los componentes de un espectrofotómetro UV visible (Figura 3 - 18), están determinados por el recorrido que genera el haz de luz visible desde la fuente hasta el detector así [68]:

- Fuente: debe generar un haz de luz con una potencia suficiente para ser detectado y medible a lo largo de toda la región del espectro electromagnético y su potencia de salida debe ser estable durante un intervalo de tiempo superior al que duren las mediciones. Entre las fuentes más comunes se encuentran lámparas de filamento de tungsteno, lámparas de tungsteno – halógeno, lámparas de deuterio - hidrogeno y lámparas de arco de xenón.
- Rendijas de entrada y salida: Permite el paso de la radiación hacia un espejo colimador el cual direcciona los rayos de manera paralelos, enfocándolos en un prisma y dividiéndolo en haces monocromáticos, proseguidos de incidir en una lente que los enfoca sobre la rendija de salida.

- Porta muestras: para el análisis de muestras líquidas, se utilizan porta muestras que están contruidos con materiales que no absorban la radiación de la zona de estudio como vidrio o plástico en el rango visible, en el rango UV cuarzo o sílice fundida y para el UV de vacío se utiliza fluoruro de magnesio o cuarzo.
- Detector: Convierte la energía radiante a una señal eléctrica, esta señal es proporcional al poder radiante de la onda electromagnética. Existen varios tipos de detector entre los cuales se encuentran células fotovoltaicas o de capa – barrera, fototubos de vacío, fotomultiplicadores y detectores de diodo de silicio.

Figura 3 - 18. Espectrofotómetro UV-vis UNAL y esquema. [79]



3.4 Caracterización eléctrica

Las Propiedades eléctricas en los materiales son aquellas que determinan el comportamiento de un material con la corriente eléctrica. Las principales propiedades que determinan un material eléctricamente son la conductividad y la resistividad eléctricas. En función de sus propiedades eléctricas, los materiales se clasifican en:

- Aislantes: Son aquellos materiales que no permiten el paso de la corriente a través de ellos.
- Conductores: Son los materiales que permiten el paso de la corriente a través de ellos.
- Semiconductores: Son materiales que permiten el paso de la corriente a través de ellos sólo cuando se suministra energía a los electrones de la banda de valencia para que pasen a la banda de conducción.

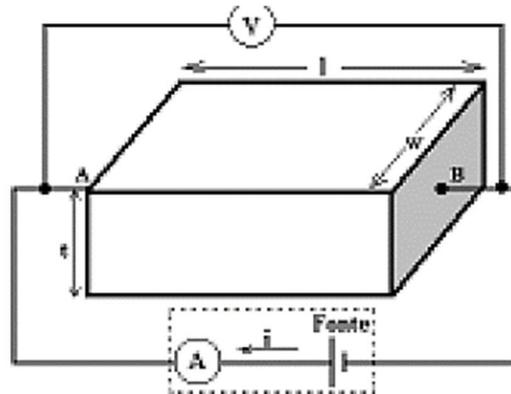
Para medir la resistencia eléctrica entre dos puntos de un material en cualquier dirección, se debe aplicar un diferencial de potencial (V) o tensión eléctrica y medir la corriente eléctrica (i) que fluye entre estos dos puntos. Esta resistencia se evalúa mediante la expresión de Ohm.

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

En esta expresión V es la diferencia de potencial e i es la corriente eléctrica. Para la medición de la resistencia eléctrica se utilizan los siguientes métodos:

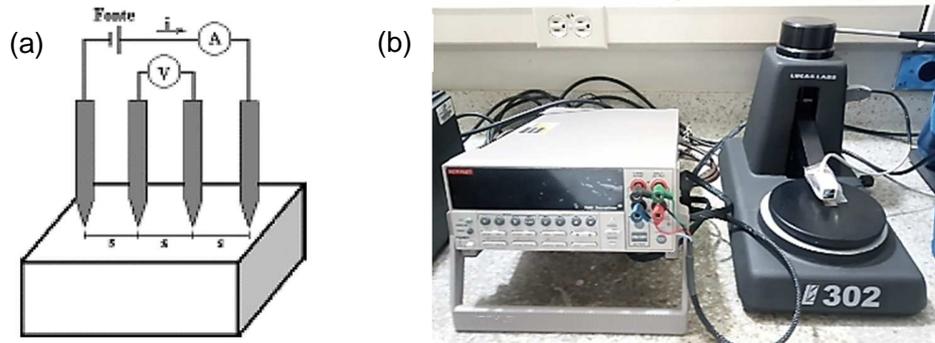
Método de dos extremos: conociendo las dimensiones exactas del material se puede determinar una medición directa de la resistividad eléctrica mediante la medición de la diferencia de potencial y la corriente eléctrica que fluye a través de la muestra bajo la acción de un campo eléctrico de corriente continua aplicado [81]. (Figura 3 – 19).

Figura 3 - 19: esquema del método por dos puntas o de extremos. [80]



Método de cuatro puntas: para la medición de la resistividad eléctrica por este método, se debe conectar el equipo de medición a una sonda de cuatro puntas de tal manera que las puntas extremas se conectan a una fuente de tensión continua que a su vez se conecta en serie con un multímetro para medir la corriente (i) y las puntas internas se conectan un voltímetro que controla la tensión (V) entre ellas (Figura 3 – 20).

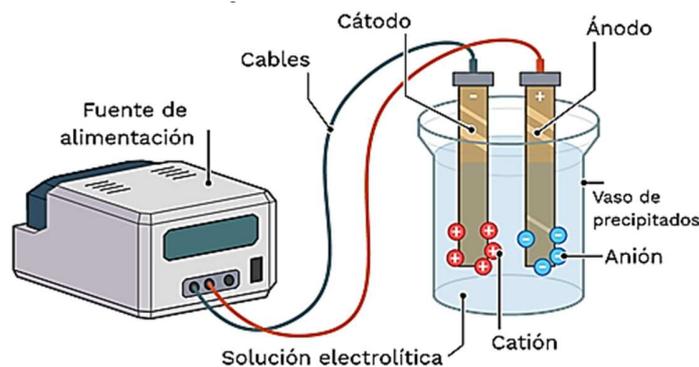
Figura 3 - 20: sistema de cuatro puntas: (a) esquema de montaje [80] (b) equipo de cuatro puntas unal.



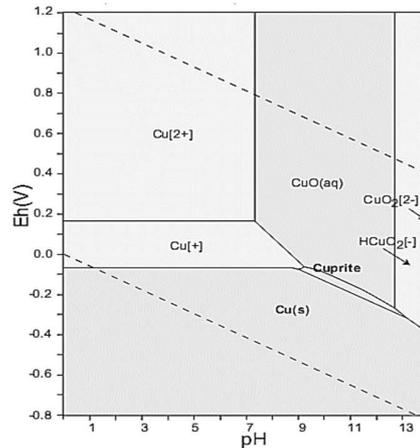
3.5 Técnica de caracterización electroquímica

La electrolisis es una técnica de caracterización electroquímica en la que se producen las reacciones químicas generadas al aplicar una diferencia de potencial a un electrolito, lo que produce la liberación de electrones de los aniones en el ánodo, proceso conocido como oxidación, y la recepción de cationes en el cátodo, proceso conocido como reducción. Esta reacción química permite acumular energía eléctrica. En la figura 3 - 21 se muestra esquemáticamente una celda electrolítica.

Figura 3 - 21: diagrama de una celda electrolítica.



Para analizar el comportamiento catiónico y anódico de los electrodos que forman la celda electrolítica se utilizan los diagramas de Pourbaix o diagramas de potencial – pH. Adicionalmente, se establecen las fases termodinámicamente estables para cada metal en un electrolito en función del pH y el potencial de reposo medido en voltios, sus productos de corrosión y los iones asociados en una solución acuosa (Figura 3 – 22).

Figura 3 - 22: diagrama de Pourbaix del cobre (Cu).

Los diagramas de Pourbaix están conformados por líneas verticales, horizontales, con pendientes (líneas punteadas y continuas) las cuales representan el tránsito o cambio de fase del material mediante reacciones químicas o electroquímicas, las cuales dependen del equilibrio del potencial o pH en las que se producen. Por ejemplo, el cambio de fase de un material sobre las líneas horizontales determina las reacciones que dependen exclusivamente del potencial, ya que el tránsito del metal de su forma elemental a una forma iónica o viceversa, se genera a un determinado potencial sin verse afectado por el estado de acides en la que se encuentre el electrolito. Estos tránsitos en las líneas horizontales se pueden determinar mediante la ecuación de Nernst a una temperatura ambiente de 25°C:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde:

E = potencial corregido del electrodo.

E° = potencial en condiciones estándar los cuales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción.

R = constante de los gases (J/Kmol)

T = temperatura absoluta (K)

n = la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.

F = constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol)

Q = coeficiente de reacción correspondiente

Las líneas que separan los estados de forma vertical establecen que la reacción química depende del pH, independientemente del valor del potencial, y dependerá de si el medio en el que se encuentre el electrodo de trabajo es alcalino o ácido. Las reacciones en las líneas verticales se pueden determinar mediante la ecuación de la constante de equilibrio químico:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde:

K = constante de equilibrio

$[C]^c[D]^d$ = concentración o presión de los productos

$[A]^a[B]^b$ = concentración o presión de los reactivos

Además, las líneas que tienen pendiente en el diagrama de Pourbaix se determinan por los valores de potencial y pH e indican el cambio de estado en que se encuentran los materiales, en un estado inerte a un estado corrosivo. Finalmente, estos diagramas también presentan líneas punteadas que representan los límites de oxidación o reducción del electrolito y determinar que las reacciones producidas en la parte superior de la línea punteada se oxiden, las reacciones generadas en la parte inferior de la línea punteada se reduzcan y en la zona intermedia entre la línea superior e inferior punteada se encuentre en equilibrio electroquímico. (Figura 3 - 22).

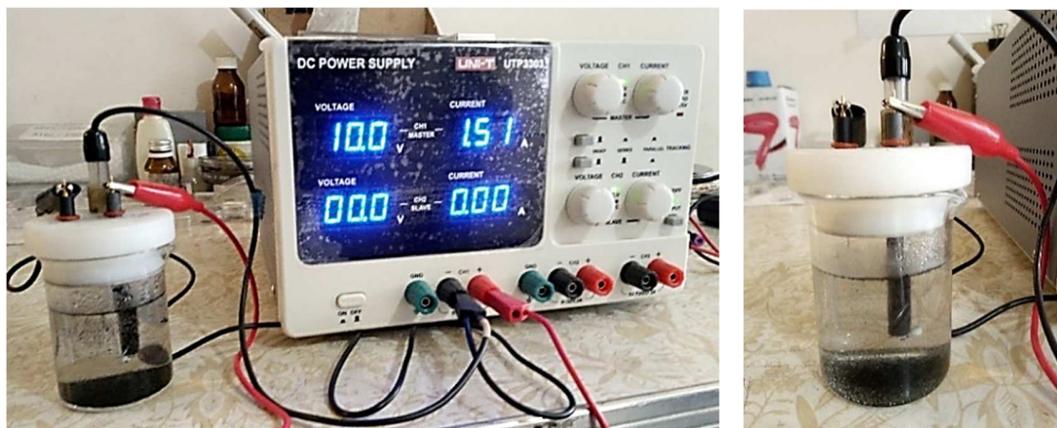
4. Metodología experimental

4.1 Síntesis mediante exfoliación electroquímica

La exfoliación electroquímica de grafito es una técnica eficaz para producir grafeno con un bajo número de capas apiladas y pocos defectos en comparación con otros procesos.

El sistema o celda electrolítica para generar la exfoliación está conformado por un electrodo de trabajo de grafito (C), un contra electrodo de platino (Pt), un electrodo de referencia de calomel, ácido sulfúrico a 0,1 M como electrolito y una fuente de alimentación de corriente continua de 0 – 32 V como se muestra en la figura 4 - 1.

Figura 4 - 1: celda electrolítica para exfoliación de grafeno.



La preparación del electrolito parte de una mezcla homogénea de dos sustancias (ácido sulfúrico y agua destilada) donde el componente que se encuentra en mayor proporción se conoce como disolvente (agua destilada) y el otro componente (ácido sulfúrico) se denomina soluto. Para la preparación de 500 ml de ácido sulfúrico a 0,1 M se requiere conocer los valores de concentración y densidad del ácido sulfúrico seguido del siguiente calculo:

1. Calcular cuánto H_2SO_4 hay en la solución comercial:

1 L de solución comercial pesa 1,84 kg

$$\% \text{ mm} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución o mezcla}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$0,97 = \frac{\text{masa del soluto}}{1,84 \text{ kg}}$$

Masa del soluto = (0,97) (1,84 kg)

Masa del soluto = 1,7848 kg = 1784,8 g

2. Calcular la masa molecular:

molécula= (número de moléculas) (peso atómico de la molécula)

$$H_2 = (2) (1,0079 \text{ Da}) = 2,0158 \text{ Da}$$

$$S_1 = (1) (32,065 \text{ Da}) = 32,065 \text{ Da}$$

$$O_4 = (4) (15,999 \text{ Da}) = 63,996 \text{ Da}$$

$$H_2 = (2) (1,0079 \text{ Da}) = 2,0158 \text{ Da}$$

Masa molar = 98,0768 Da = 98,0768 g/mol

3. Calcular la cantidad de solución comercial a moles:

$$\frac{1784,8 \text{ g}}{98,0768 \text{ g/mol}} = \frac{1 \text{ mol}}{18,19 \text{ mol}}$$

4. Calcular molaridad:

$$\text{Molaridad} = \frac{\# \text{ moles del soluto}}{\# \text{ litros de solución de la mezcla}} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$\text{Molaridad} = \frac{18,19}{1 \text{ L}} = 18,19 \text{ M}$$

5. Utilizamos la fórmula de las concentraciones para calcular los volúmenes:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$(18,19 \text{ M}) (V_1) = (0,1 \text{ M}) (500 \text{ ml})$$

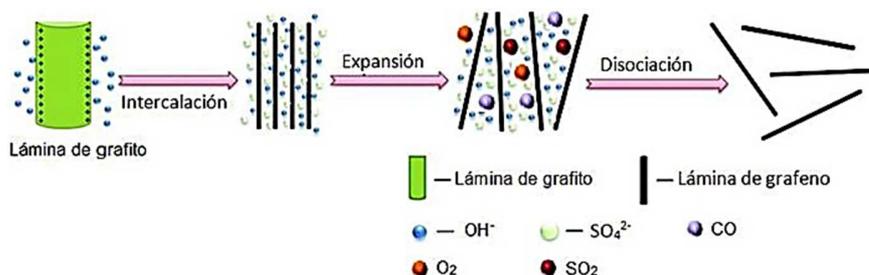
$$V_1 = \frac{(0,1 \text{ M}) (500 \text{ ml})}{18,19 \text{ M}}$$

$$V_1 = 2,74 \text{ ml}$$

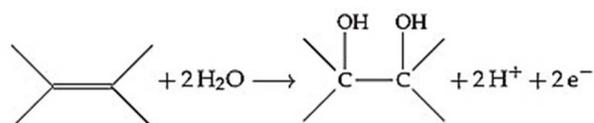
Para la preparación de esta disolución se vierte 50 ml de agua destilada en un balón aforado de 100 ml y de manera lenta, continua y mediante agitación manual se vierte 2,74 ml del ácido sulfúrico. Una vez realizada esta mezcla, se vierte esta disolución en un balón aforado completando con agua destilada hasta los 500 ml.

El electrodo de grafito (C), el contraelectrodo de platino (Pt) y el electrodo de referencia de calomel se sumergen en el electrolito separados a distancias entre 1, 2 y 3 cm y se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo y el contra electrodo generando el proceso de electrolisis (Figura 4 - 2). El potencial que se utiliza en la celda electrolítica es de carácter anódico ya que el electrodo se carga positivamente (+) y el contra electrodo se carga negativamente (-).

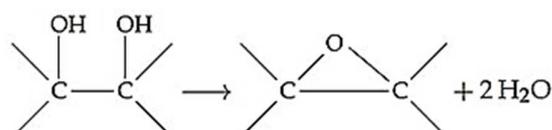
Figura 4 - 2: proceso de intercalación y expansión para la separación de láminas de grafeno. [81]



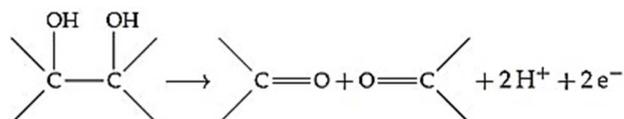
En el proceso de electrolisis la diferencia de potencial en los electrodos hace que se produzcan iones provenientes del agua y el ácido sulfúrico, siendo estos atraídos por el ánodo o grafito. Los iones con tamaños de 0,25 nm ingresan entre las capas de grafito y se anclan en los bordes del grafito generando oxidación en los bordes. Debido a una mayor reactividad química de estos átomos de carbono en relación con los átomos de carbono de estructura sp^2 unidos en el plano basal, los mismos forman planos OH vecinales



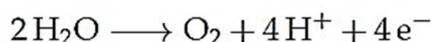
De manera continua los OH actúan entre si formando anillos de epóxidos (COC)



O alternativamente se pueden asociar de tal manera que formen grupos de carbonilo (C=O), mediante una oxidación adicional



Es así como se produce una despolarización y el aumento de distancia entre las capas de grafito en los bordes, iniciando la separación de la red y la intercalación por iones de sulfato los cuales tienen un tamaño aproximado de 0,4660 nm y posiblemente moléculas de agua. Los aniones que ingresan más profundamente en la separación de las láminas, producen que las distancias entre laminas sea mayor a 0,5 nm generando el rompimiento de los enlaces y por consiguiente la separación de las láminas. Se debe considerar que debido al desprendimiento de gas durante el proceso electroquímico también se pueden generar compuestos como CO₂ y O₂ los cuales son conocidos como compuestos co-intercalantes y pueden ejercer grandes fuerzas entre las láminas de grafito de tal manera que pueden realizar la separación de estas capas.



Posterior al proceso de exfoliación, se realiza un filtrado al vacío mediante el uso de un filtro de membrana (Figura 4 - 3) con el fin de limpiar el material y eliminar los iones absorbidos e impurezas generadas en el proceso.

Figura 4 - 3: proceso de filtrado al vacío.



En un caso ideal las láminas se separan por el método de intercalación y expansión, pero en la práctica algunas cantidades de este material exfoliado se desprende en bloques, por tanto, se requiere de un proceso de sonicación de alta frecuencia a 40 KHz y una temperatura entre 45°C - 50°C (Figura 4 - 4). En la solución, las partículas vibran debido a

que experimentan ciclos continuos de alta y baja presión mientras las ondas de sonido pasan por ellas, produciendo burbujas microscópicas que colapsan en la solución y sobre el material en un proceso llamado cavitación. Este fenómeno ayuda a generar la separación de láminas que por la intercalación de moléculas y el crecimiento de estas no fue posible separar en el proceso de electrolisis.

Figura 4 - 4: técnica de sonicación con un baño ultrasónico Branson 2400.



En la separación de los bloques del material exfoliado a láminas mediante el proceso de sonicación, hay un rango de apilamiento de monocapas de grafeno, multicapas de grafeno (hasta máximo 10 láminas apiladas) y grafito expandido (mayor a 10 láminas de apilamientos) y al ser el grafeno el material de interés, es necesario realizar un proceso de centrifugado a velocidades de 4.000 – 4.500 rpm controladas y durante un tiempo determinado de hasta 3 horas de tal manera que aprovechando la fuerza centrífuga y a la densidad del material exfoliado, estos se separen de tal manera que las láminas más pesadas se posicionan en el fondo y las más livianas sobre la superficie y así pueda predominar el grafeno de menores capas en la parte superior de la solución (Figura 4 - 5).

Figura 4 - 5: centrifugado mediante equipo Único.



4.2 Desarrollo experimental

En el proceso desarrollado para la exfoliación del grafeno se utilizó una celda electrolítica, la cual se trabajó a diferentes condiciones experimentales hasta obtener la reproducibilidad en el proceso de exfoliación. Los parámetros involucrados en el proceso fueron: la distancia de los electros dentro de la celda, el tiempo de exfoliación y el valor de voltaje aplicado entre los electrodos (tabla 4 – 1).

Tabla 4 - 1: secuencias de trabajo para exfoliación de grafeno.

Experimentación	Voltaje de entrada	Tiempo de exfoliación	Distancia entre electrodos
1	5 V	30 min	2 cm
2	5V	30 min	3 cm
3	8 V	60 min	2 cm
4	8V	60 min	3 cm
5	10 V	30 min	2 cm
6	10 V	30 min	3 cm
7	10 V	60 min	2 cm

En estudios realizados en otros trabajos, se estableció que la concentración ideal del ácido sulfúrico es de 0,1 M debido a que en concentraciones menores la cantidad de material exfoliado es muy pequeña debido a que los iones generados en la electrolisis no son lo suficiente para intercalasen en las capas de grafito, caso diferente cuando la concentración es mayor ya que el volumen de materia exfoliado aumenta, pero al tener un bajo contenido de agua, no se generaron los suficientes iones causando que la intercalación en los planos y la expansión de estas moléculas generaran un proceso muy lento.

El voltaje de trabajo definido fue de 10V ya que voltajes menores no producen la cantidad de iones requeridos para el proceso de intercalación además de ser un proceso muy lento e ineficiente. Caso contrario cuando los voltajes eran mayores a 10 V donde se realizaban exfoliaciones muy rápidas pero el proceso de intercalación y expansión no se terminaban, generando bloques de grafito y laminas demasiado gruesas. Además, se pudo determinar que los tiempos de exfoliación independientemente del voltaje a utilizar generaban una variación en la masa del material exfoliado. Por tanto, se definió que las condiciones ideales expuesta en la tabla 4 – 2 para la exfoliación de grafeno mediante la técnica electrolítica son:

Tabla 4 - 2: parámetros de trabajo en la exfoliación electrolítica de grafeno.

Electrolito	Distancia entre electrodos	Voltaje de trabajo	Tiempo de trabajo	Cantidad de material exfoliado
H ₂ SO ₄ 0,1 M	2 cm	10V	60 min	0,95 g

Para depositar el grafeno exfoliado sobre la superficie de los diferentes sustratos (vidrio, baquelita y silicio) se utilizó un polímero denominado PVP de fácil disolución en agua de tal manera que ayudara a generar adherencia entre el grafeno y la superficie de estos sustratos. Para esto se realizaron diferentes concentraciones (Tabla 4 - 3) ya que se evidencio que el polímero encapsulaba las láminas de grafeno y no permitía estudiar las respuestas eléctricas. Para esto se realizaron diferentes concentraciones del polímero en la disolución con el agua y el grafeno, buscando obtener la concentración micelar crítica que generara una adherencia entre el grafeno y la superficie del sustrato y se pudiera obtener una respuesta eléctrica.

Tabla 4 - 3: concentraciones manejadas de PVP con agua destilada.

Experimentación	PVP (g)	Agua destilada (ml)
1	0,2	10
2	0,1	10
3	0,1	500
4	0,07	500
5	0,05	500

La concentración que mostro los mejores resultados a la hora de ser analizada mediante espectroscopia Raman fue la de 0,07 g de PVP en 500 ml de agua destilada, de este volumen se tomaban 20 ml, los cuales se mezclaban con los 0,95 g de material exfoliado.

El grafeno exfoliado fue depositado sobre sustratos de vidrio común, baquelita y silicio sobre un área superficial de 2.25 cm^2 . Este depósito se realizó mediante las técnicas de spray para la cual se utilizó un aerógrafo controlando el arco de salida y la presión de aire ejercida sobre el sustrato, además de la utilización de una placa de calentamiento de tal manera que se realizara un control en la temperatura de los sustratos cercana a los $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y así evaporaran los solventes de la preparación de tal manera que quedara únicamente el grafeno sobre la superficie de los sustratos (Figura 4 – 6)

Figura 4 - 6: depósito de grafeno sobre sustratos.



4.3 Crecimiento de los recubrimientos de Mn_2O_3 con y sin grafeno como electrodos.

Los recubrimientos de Mn_2O_3 se depositaron sobre sustratos de vidrio y vidrio/grafeno con un área superficial de trabajo de 1 cm^2 mediante la técnica de spin coating a partir de una solución de 0,2 M de nitrato de manganeso hexahidratado $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante 20 s y posteriormente se secaron a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. Esta rutina se repitió 5 veces y finalmente los recubrimientos resultantes se calentaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

Los recubrimientos se analizaron cristalográficamente mediante patrones de difracción de rayos X (DRX) registrados en un difractómetro Philips X'Pert Pro utilizando radiación $Cu-K\alpha$ ($\lambda=0,1542\text{ nm}$) en configuración Bragg-Brentano.

La caracterización electroquímica potenciostática se realizó en el equipo Gamry 600 sobre Vidrio/ Mn_2O_3 y vidrio/grafeno- Mn_2O_3 (como electrodos de trabajo) y Cu pulido (como contraelectrodo), sumergidos en el electrolito KOH (0,1 N) a una distancia de 0,015 m entre ellos.

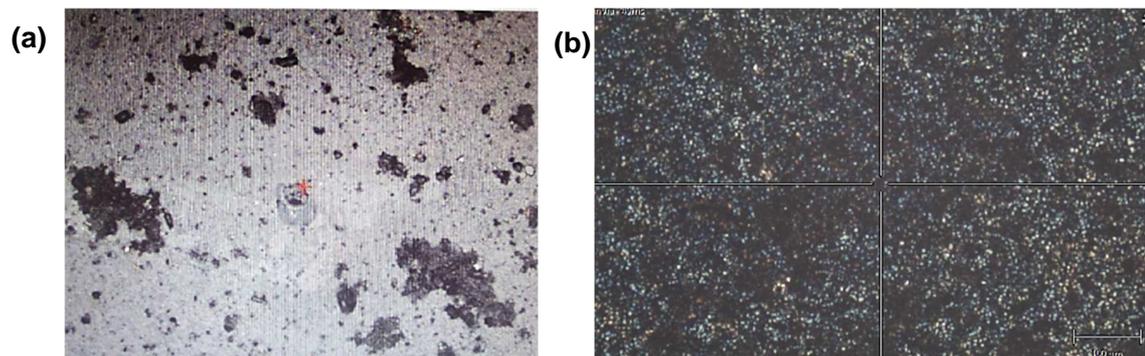
El potencial de reposo del contraelectrodo de cobre se midió en el electrolito como 0,22 V frente al electrodo de calomel estándar (SCE). Esto corresponde a 20 mV con referencia a un electrodo de hidrógeno normal (NHE), seguido se conectaron los dos electrodos y se registró el potencial de circuito abierto de los revestimientos con respecto al electrodo de cobre, que se mantuvo constante durante 800 s. Por último, se efectuó una caída a 5mV en el potencial del electrodo de trabajo durante 600 s y se midió la corriente.

5. Resultados experimentales

5.1 Deposito de grafeno sobre sustratos.

Los depósitos obtenidos se pueden evidenciar en las imágenes tomadas con el microscopio del equipo Raman. En general, se evidencia que la distribución del grafeno sobre la superficie del silicio es uniforme, probablemente esto se debe a que en el grafeno sus átomos se encuentran separados una distancia de $1,42 \text{ \AA}$ y su parámetro de red es de $2,46 \text{ \AA}$, con dos átomos de carbono por celda unidad lo cual puede ajustarse atómicamente con la estructura del silicio que tiene la misma estructura cristalográfica hexagonal con una distancia entre planos de $5,32 \text{ \AA}$. En contraste los recubrimientos depositados sobre vidrio y la baquelita (sustratos amorfos) crecen en islas en las cavidades y defectos de los sustratos (Figura 5 -1).

Figura 5 - 1: área de depósito sobre diferentes sustratos 50x: (a) grafeno sobre vidrio (b) grafeno sobre silicio.

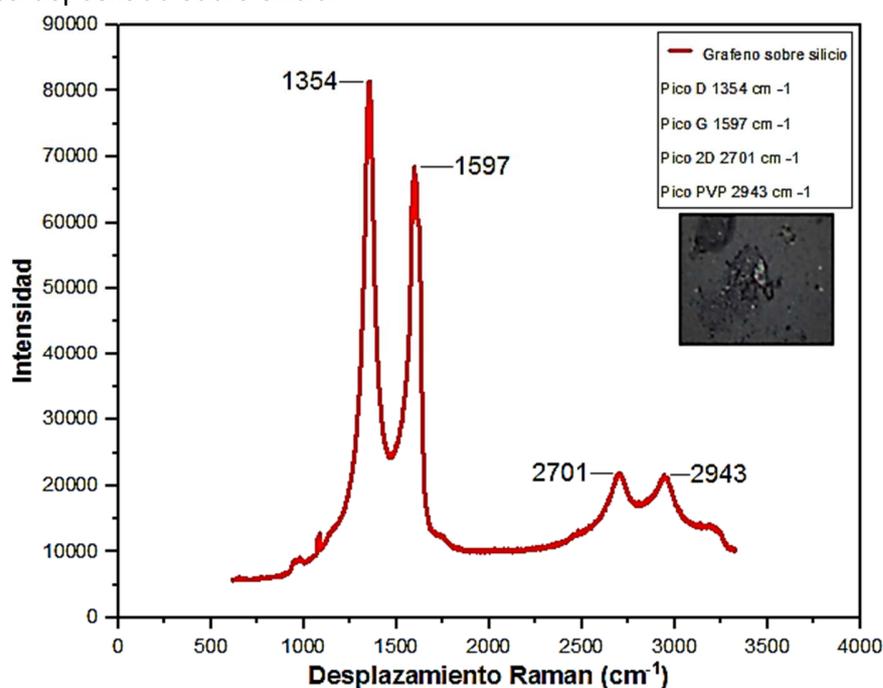


5.2 Espectroscopia Raman

El espectro presentado en la figura 5 - 2 corresponde al mejor resultado de 10 muestras realizadas donde se utilizaron las variables de trabajo descritas en la tabla 4 – 1 experimentación 7 para la exfoliación electrolítica, las concentraciones para la preparación de la disolución según la tabla 4 – 3 experimentación 4 y el depositado sobre la superficie del sustrato de silicio mediante spray. Además, se consideraron los siguientes parámetros de trabajo en el equipo Raman para la toma del espectro:

- Equipo :RENISHAW (laboratorio de Microfluid Spectral Unal).
- Nombre de la medición: medición de escaneo único.
- Láser: 532 nm (potencia 10%).
- Rejilla: 2400 l/mm (vis).
- Detector: Renishaw Centrus 0281Q1.
- Objetivo: x50.
- Tipo de escaneo: Escaneo continuo.
- Tiempo de exposición: 10s.
- Acumulaciones: 2.
- Modo de enfoque: Regular.
- Rango espectral: 1002,71 a 3503,48 (centro -1111).
- Desplazamiento: Raman/cm-1 (longitud de onda en cm-1 = 10.000.000/nm).

Figura 5 - 2: espectro Raman de grafeno obtenido mediante la técnica de exfoliación electrolítica depositado sobre silicio.



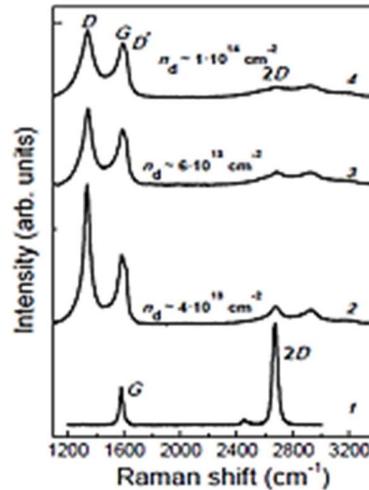
De este resultado podemos determinar que los picos obtenidos se generan de acuerdo a los siguientes aspectos físicos según su frecuencia e intensidad en sus picos:

- El pico D ubicado a una energía de 1354 cm^{-1} es característico en el espectro del grafeno cuando en su estructura se presentan defectos que se manifiestan por la reducción del tamaño de los dominios sp^2 en el plano y la formación de defectos en la hoja gráfitica debido al proceso de oxidación [82] [83].
- El pico G ubicado a una energía de 1597 cm^{-1} se origina en un proceso de dispersión Raman Stokes de primer orden, correspondiente a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría E_{2g} . Este pico está asociado con la caracterización del grafito y grafeno.
- El pico 2D ubicado en 2701 cm^{-1} está asociado con una doble resonancia de dos fonones ópticos transversales contenidos en el plano de una dispersión Raman Stokes-Stokes y su forma es muy sensible al número de capas que conforman el grafeno.
- El pico PVP ubicado a 2943 cm^{-1} corresponde al polímero utilizado como acoplante entre las láminas de grafeno exfoliadas y el sustrato de Si, el cual se comparó con un espectro Raman realizado al polímero puro. Este pico disminuye su intensidad de manera significativa respecto al de referencia debido a su disolución en agua la cual se acerca a su concentración micelar crítica.

5.2.1. Defectos del grafeno exfoliado

Según como se evidencia en el espectro del grafeno exfoliado (figura 4 – 3), se establece la presencia del pico D con una energía de 1354 cm^{-1} indicando que el material exfoliado presenta defectos en su estructura. La identificación de estos defectos se realizó mediante la comparación entre los espectros obtenidos con los presentados en la literatura [84], donde realizaron un estudio para cuantificaran los defectos inducidos en un área determinada, así como la variación en la intensidad en los picos característicos del espectro. La generación de estos defectos la realizaron mediante el bombardeo de la superficie del grafeno con iones de Ar^+ (Figura 5 - 3) .

Figura 5 - 3: espectros de grafeno sometidos al bombardeo de iones de Ar⁺ de 500 eV de energía a la misma cantidad de dosis con diferentes tiempos de exposición (1) espectro antes de bombardear (2) 10 segundo de exposición (3) 15 segundos y (4) 15 segundos de exposición. [83]



De igual manera la concentración de defectos (N_D) sobre un área bombardeada con iones de Ar⁺, como se muestra en la figura 5 - 3, fue evaluada mediante la relación de intensidades de los picos D y G (I_D / I_G) en función de la distancia media entre los defectos determinada como L_D , para lo cual se determinó que cada espectro según el tiempo bombardeado por iones de Ar⁺ posee una concentración de defectos.

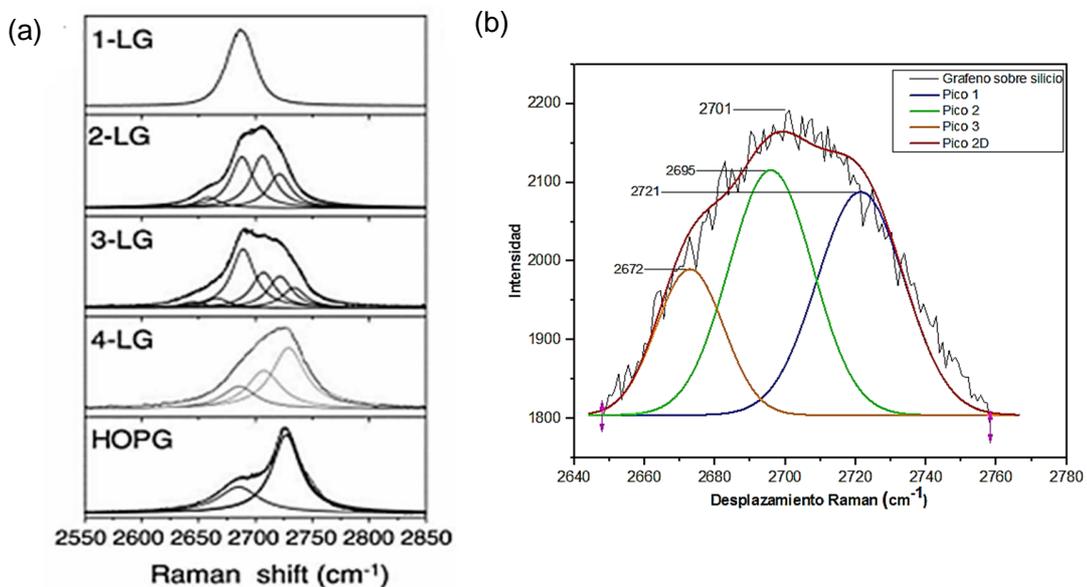
Según este análisis y comparación se determinó que el espectro resultante del grafeno mediante exfoliación electrolítica corresponde al espectro 2 de la figura 5 - 3 con una concentración de defectos de $N_D \sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

5.2.2. Cantidad de capas de grafeno determinadas a partir del espectro Raman

El grafeno conformado por diferente número de capas presenta una forma, posición e intensidad diferente en el pico 2D y a partir de este aspecto se puede identificar el número exacto de capas de la cual está compuesto (figura 5 – 4a). El grafeno monocapa se caracteriza por tener una forma Lorentziana definida con una alta intensidad en el espectro. Caso diferente al grafeno bicapa o de pocas capas donde el pico tiene una intensidad menor, es ancho y posee algunos hombros en su desarrollo los cuales se identifican mediante la deconvolución y generación de Lorentzianas según 2-LG, 3-LG y 4- o. Este

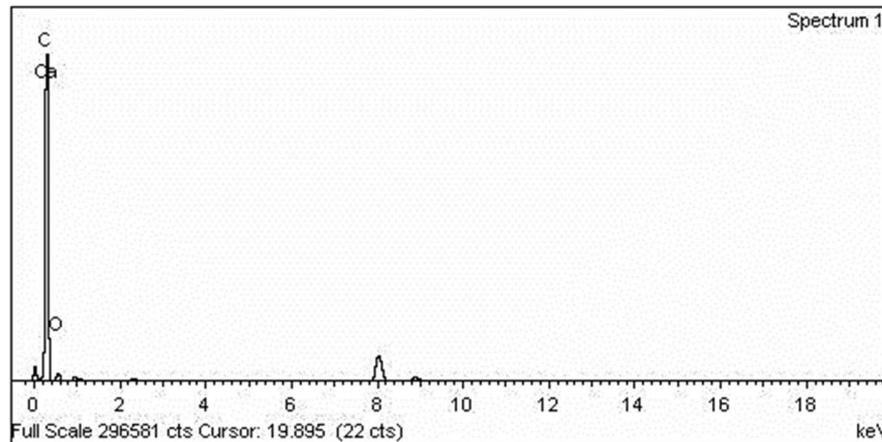
fenómeno puede explicarse por un mecanismo de doble resonancia donde la estructura electrónica del grafeno varía con el número de capas de tal manera que, al aumentar la cantidad de capas la frecuencia de la banda 2D disminuye y su intensidad es casi lineal. Por lo tanto, podemos analizar que el grafeno exfoliado (Figura 5 – 4b), presenta una similitud con el espectro de 2 capas de espesor o 2-LG donde se observa un pico ancho y definido con una baja intensidad y ubicado entre los 2700 y 2703 desplazamiento Raman cm^{-1} .

Figura 5 - 4: análisis del número de capas: (a) diagrama de geometrías del pico 2D para determinar el número de capas. [84] (b) geometría del pico 2D a 2.701 cm^{-1} obtenido del material exfoliado del espectro Raman.



5.3 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía

Se realizó la caracterización química y composicional para identificar los elementos químicos de los cuales está compuesto el recubrimiento depositado sobre el sustrato de silicio mediante la técnica de EDS con un detector de rayos X incluido en el equipo de MET. En el espectro (Figura 5 - 5), se puede evidenciar los 2 elementos principales característicos que conforman el recubrimiento y están determinados por la energía de los rayos x detectados para cada elemento. El primer elemento detectado a una energía de 0,227 keV corresponde al C y el rayo X emitido pertenece al orbital de energía K, el segundo elemento es detectado es el O encontrándose a una energía de 0,525 keV emitido desde el orbital de energía K.

Figura 5 - 5: espectro EDS muestra de grafeno exfoliado.

Como se evidencia en la tabla 5 – 1, el elemento químico con mayor porcentaje de peso es el carbono con 98.43% sobre el total de la muestra y un 1.3% y correspondiente al oxígeno. Con esto se puede evidenciar que con una alta probabilidad el recubrimiento generado y depositado sobre el silicio es de grafeno ya que el carbono es el elemento con mayor concentración.

Tabla 5 - 1: composición química de la muestra de grafeno exfoliado mediante EDS.

Elemento	Orbital	Área del pico	% Peso	% atómico
C	K	755258	98,43	98.94
O	K	13403	1,3	0.98
Ca	K	5293	0,26	0.08
Total			100 %	

5.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

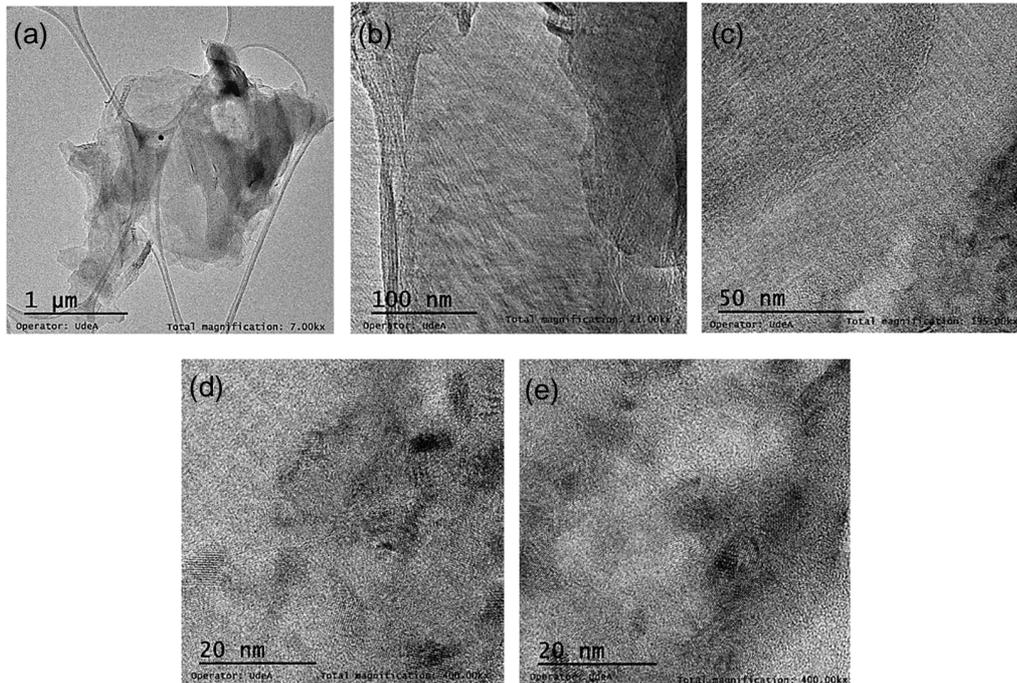
Para esta caracterización morfológica del recubrimiento generado y depositado sobre el sustrato de silicio, se realizó una serie de imágenes tomadas mediante un microscopio de transmisión electrónico referencia tecnai F20 Super Twin TMP de FEI a 200 kV y con magnificaciones que van desde 7,00 hasta 400,00 Kx como se pueden observar en las imágenes de la figura 5 - 6.

En estas imágenes se puede determinar que mediante la técnica de exfoliación electroquímica el grafeno obtenido presenta diferente número de capas, determinado por

las tonalidades de grises, indicando así que las zonas de grises más claras son posiblemente laminas de grafeno monocapa o bicapas y que a medida que estas tonalidades de grises se oscurecen aumenta el número de capas dado por el apilamiento entre ellas.

Esta estructura de grafeno obtenida con diferentes números de capas se debe a que los elementos que se pretendían intercalar y que rompieran los enlaces de Van Der Waal mediante la exfoliación electroquímica y por el proceso de sonicación, no las separar de forma homogénea del electrodo de grafito generando así una estructura multicapa. Al igual en las imágenes obtenidas se puede detallar los bordes o límites de las capas permitiendo determinar que hay un material o lamina sobrepuesto uno respecto al otro formando una estructura multicapa.

Figura 5 - 6: imágenes de campo claro a diferentes aumentos.

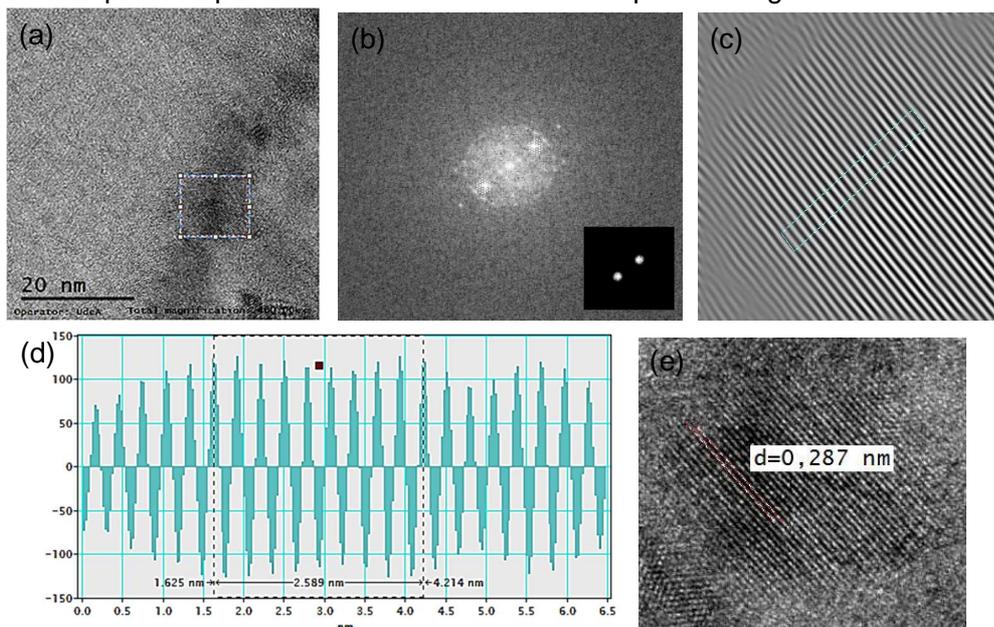


Para determinar las distancias interplanares de este material se generó un tratamiento de imágenes con el software Gatan Digital Micrograph el cual consistió en el siguiente proceso:

- Se selecciono un área sobre la zona de la imagen para determinar los planos atómicos (Figura 5 – 7a).

- Se realiza el cálculo de la transformada de Fourier de la imagen seleccionada de tal manera que se intensifiquen los planos (Figura 5 – 7b).
- Se aplica una máscara sobre la imagen obtenida a la transformada de Fourier para luego seleccionar dos puntos intensos de un plano recíproco.
- A la imagen obtenida luego de aplicar la máscara, se le realiza una transformada de Fourier inversa y así generar una imagen de intensificación de la línea que corresponde a los planos atómicos (Figura 5 – 7c).
- Para calcular dichas distancias se toma un área mediante una línea perpendicular a los planos dando como resultado un diagrama de picos determinados por la distancia vs intensidad (Figura 5 – 7d).
- Este diagrama se conforma de picos positivos y negativos los cuales representan la intensidad de los planos indicando así que las líneas blancas con intensidades positivas y las líneas negras son intensidades negativas (Figura 5 – 7d).
- Se realiza una medida sobre el diagrama tomando como base 10 planos o picos y a esta distancia resultante se le calcula un promedio el cual corresponde a la distancia interplanar del material (Figura 5 – 7d).
- Luego de realizar este análisis se determina que las distancias interplanares de los átomos que conforman dicha estructura en esta área seleccionada es de 0,287 nm como se indica en la figura 5 – 7e.

Figura 5 - 7: proceso para determinar la distancia interplanar del grafeno exfoliado.



Para verificar que las distancias interplanares corresponden al grafeno siendo este un material con estructura bidimensional, se realiza el cálculo mediante la ecuación de distancia interplanar para estructuras hexagonales así:

$$d = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} \right)} + \frac{l^2}{C^2} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde

a = parámetro de red del grafeno = 0,246 nm [38]

h, k, l = índices de Miller (al ser esta estructura bidimensional l=0)

C = constante de red

$$d = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} \right)} + \frac{l^2}{C^2}$$

Al definir que esta estructura es bidimensional determinada por una geometría hexagonal la ecuación de distancia interplanar se define como:

$$d = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} \right)}$$

Al calcular esta distancia interplanar utilizando los índices de Miller (1 0) se obtiene el siguiente resultado para cada plano:

$$d = \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{(0,246 \text{ nm})^2}{1^2 + (1 \times 0) + 0^2} \right)}$$

$$d = 0,213 \text{ nm (1 0)}$$

$$d = 0,123 \text{ nm (1 1)}$$

Con este resultado podemos concluir que la distancia interplanar obtenida mediante Gatan respecto a la calculada mediante la ecuación de distancia interplanar para estructuras bidimensionales hexagonales se pudo determinar que esta distancia corresponde a los planos (1 1).

Respecto al patrón de difracción de la figura 5 – 8, podemos determinar los planos mediante la siguiente ecuación de distancia interplanar:

$$d = \frac{\lambda L}{D} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde:

λ = longitud de onda del electrón asociado al voltaje de aceleración

$\lambda = 0,00251$ nm correspondientes a 200 kV

L = longitud de cámara

D = diámetro de los anillos del patrón de difracción.

$$d = \frac{(0,00251 \text{ nm})(1200 \text{ mm})}{15 \text{ mm}}$$

$d = 0,200$ nm para un diámetro de anillo de 15 mm

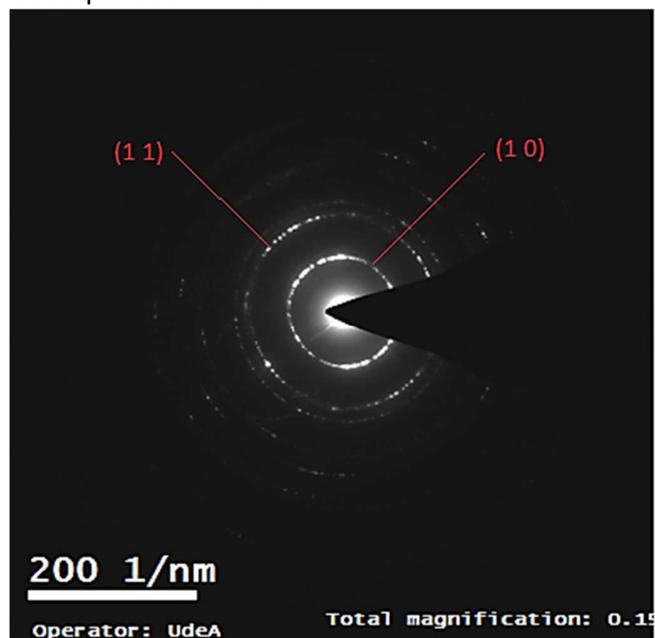
$d = 0.123$ nm para un diámetro de anillo de 28 mm

Con los siguientes valores realizamos la indexación y así poder validar los planos cristalinos acorde a los índices de Miller según la tabla 5 – 2.

Tabla 5 - 2: valores de los índices hk para una muestra de grafeno.

Anillo	hk	Diámetro anillos (mm)	Longitud de onda a 200kV (λ) (nm)	Distancia muestra – pantalla (L) (mm)	Distancia interplanar (nm)	Error
1	(1 0)	15	0,00251	1.200	0,200	0,013
2	(1 1)	28	0,00251	1.200	0,107	0,016

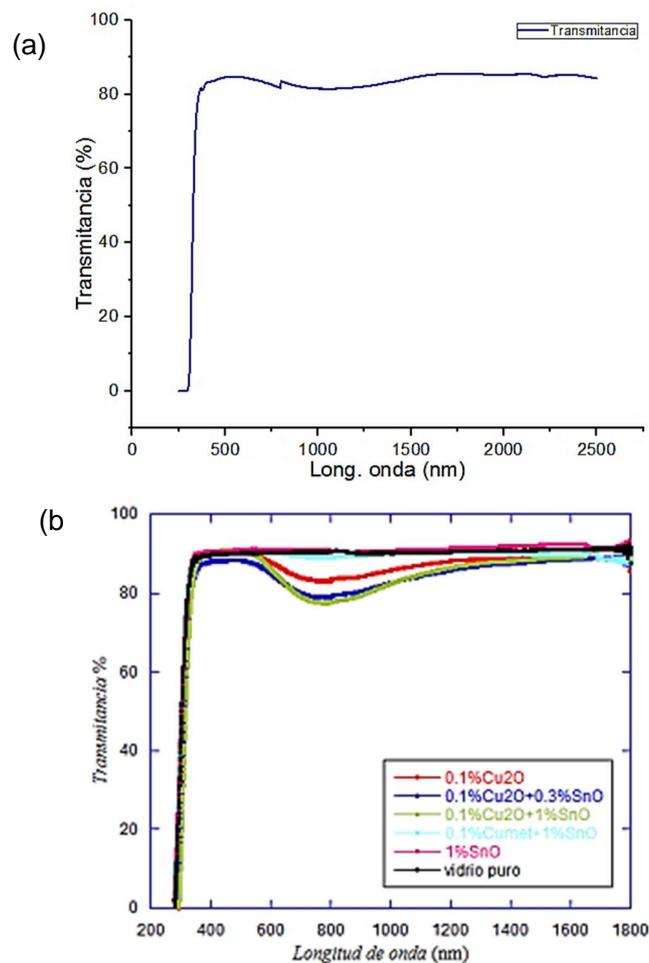
Figura 5 - 8: patrón de difracción obtenido mediante la técnica de MET a la muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente.



5.5 Transmitancia óptica

Mediante la técnica de UV vis, se midieron los espectros de transmitancia del grafeno exfoliado y depositado sobre vidrio. Los resultados permiten establecer que la radiación transmitida por la muestra de grafeno es del 83% a partir de los 286 nm. Además, los espectros de transmitancia permiten observar regiones de interferencia entre el vidrio y el recubrimiento de grafeno (Figura 5 - 9a). Además, verificando estudios realizados de transmitancia en diferentes vidrios, se puede determinar que los espectros obtenidos tienen similitud al del vidrio común como se evidencia en la figura 5 – 9b, donde se determina que el grafeno exfoliado y depositado sobre vidrio es un material transparente y que puede brindar importantes aplicaciones tales como ventanas ópticas.

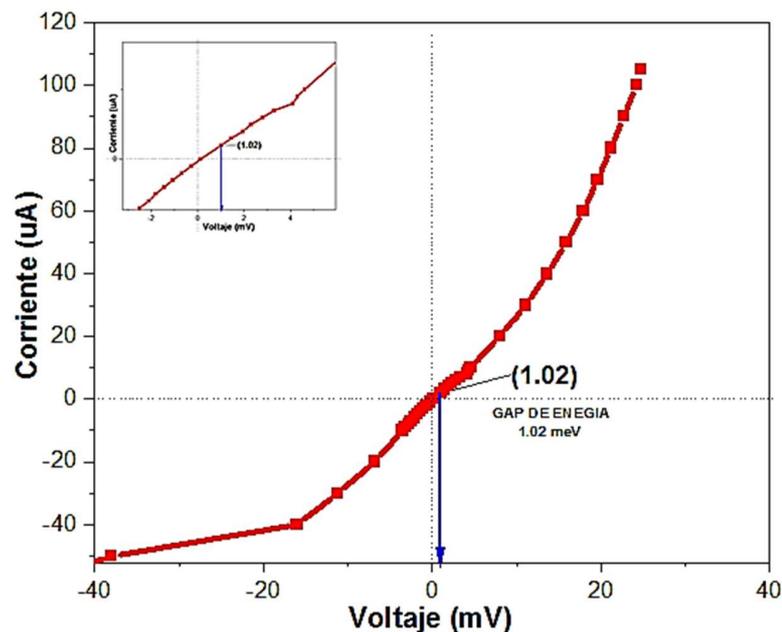
Figura 5 - 9: transmitancia óptica: (a) espectro de transmitancia de grafeno obtenido mediante la exfoliación electrolítica depositado sobre un sustrato de vidrio. (b) espectro de transmitancia de diferentes vidrios estudiados. [85]



5.6 Mediciones de propiedades eléctricas

Las mediciones eléctricas se realizaron por el método de cuatro puntas al cual se le aplico una diferencia de potencial a dos de sus puntas y en las siguientes se tomó la medición de corriente. En la gráfica de muestra el comportamiento i vs V del grafeno depositado sobre vidrio.

Figura 5 - 10: respuesta eléctrica obtenida a la medición de resistencia mediante una sonda de cuatro puntas.



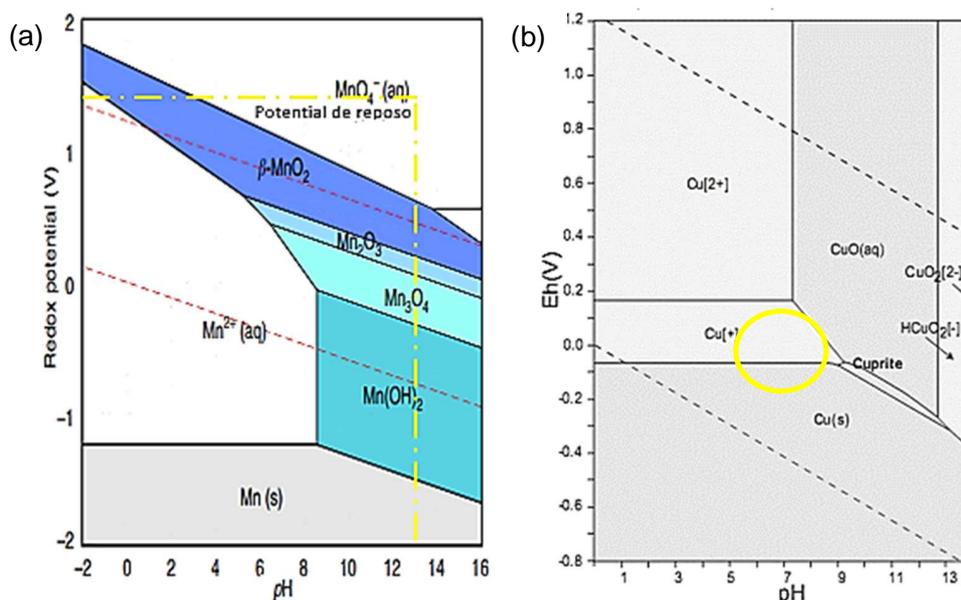
A partir de la figura 5 - 10 se puede establecer que el grafeno exfoliado tiene un comportamiento de semiconductor, ya que tiene una brecha energética de 1,02 meV. Este comportamiento se ha detectado en grafeno depositado sobre SiC con brechas de energía del orden de 0,5 eV y el comportamiento semiconductor se ha explicado a partir de la epitaxia que existe entre las estructuras cristalográficas del SiC y el grafeno. Básicamente, se determina que la banda de conducción del grafeno logra penetrar la banda del SiC logrando romper la simetría de las bandas π y π^* del grafeno, lo que produce la separación de los conos de Dirac, generando así una brecha de energía [86]. En este trabajo de investigación, no existe la epitaxia entre el sustrato (amorfo) y el recubrimiento (grafeno). Por lo tanto, la hipótesis que se plantea para explicar el comportamiento semiconductor es que existe tensiones entre las capas depositadas que pueden levantar la simetría entre las bandas de valencia y conducción del grafeno.

5.7 Mediciones Electroquímicas

La celda electrolítica utilizada para el estudio del grafeno como electrodo, se conformó por electrodos de Mn_2O_3 depositado sobre vidrio con y sin grafeno exfoliado, un electrodo de Cu e hidróxido de potasio KOH como electrolito, de tal manera que se evaluara el comportamiento electroquímico y así estudiar su comportamiento de carga y descarga eléctrica en un determinado tiempo. Además, mediante el diagrama de Pourbaix se determinó la fase termodinámicamente estable del Mn_7SiO_x y el Cu y así definir que electrodo trabajaría como cátodo y cual como ánodo.

Al compuesto Mn_7SiO_x se le evaluó el potencial de reposo mediante el uso de una celda electrolítica la cual estaba conformada por un electrodo de calomel como referencia, KOH como electrolito y Mn_7SiO_x como electrodo de trabajo y mediante un diferencial de potencia entre los electrodos en la celda se obtuvo como resultado un valor de 1,21 V como potencial de reposo. A partir de estos resultados se realizó la ubicación de los puntos en el diagrama de Pourbaix del Mn, ubicando en el eje X el valor de 13 correspondiente al pH del KOH y en el eje Y el potencial de reposo obtenido de 1,21 V, de tal forma que se pudo tener un acercamiento al estado químico del compuesto al momento de ser utilizado como electrodo en una celda electrolítica (Figura 5 – 11a).

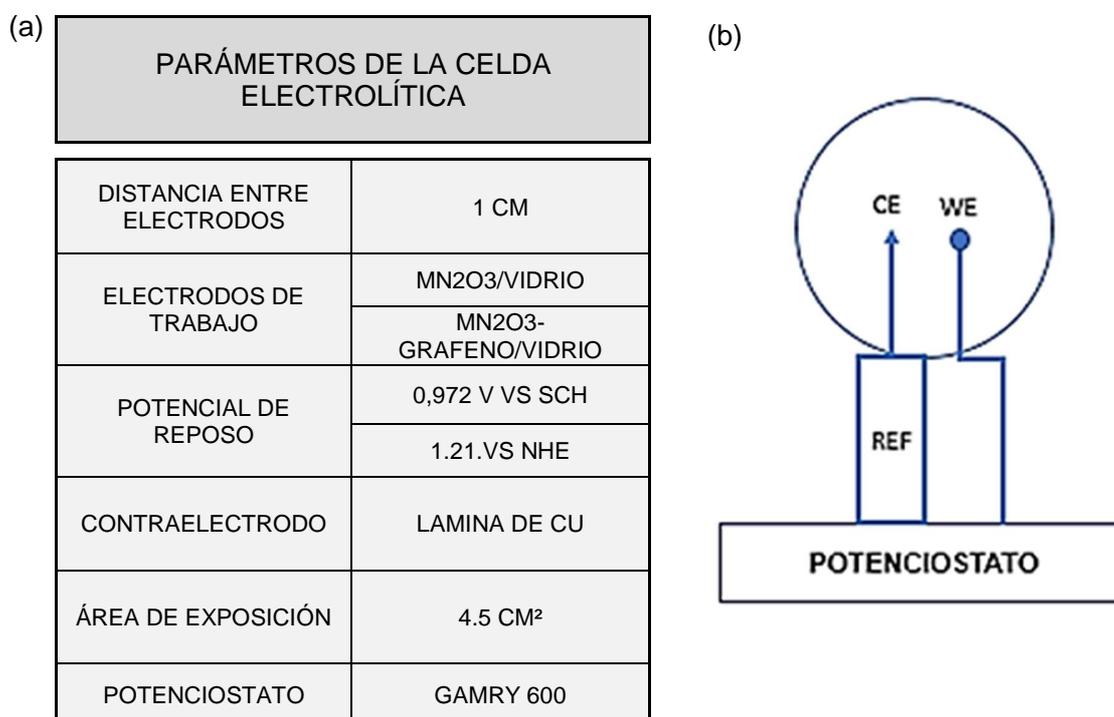
Figura 5 - 11: análisis del estado químico del Mn_7SiO_x y el Cu mediante el diagrama de Pourbaix .(a) diagrama del Mn. (b) diagrama de Cu.



Según el análisis realizado sobre el diagrama de Pourbaix de Mn, se determinó que el potencial en el par galvánico es menor a 1,21V, por lo que el Mn_7SiO_x posiblemente se encuentre por debajo del potencial redox de las especies con números de oxidación +2 y +3, indicando que este electrodo es el cátodo de la celda. Por otra parte, el cobre se comportara como ánodo ya que su potencial en la celda está por encima del potencial de reposo es decir se oxida al ponerlo en contacto con el electrodo de Mn_2O_3 (Figura 5 – 11b).

En la celda electrolítica para el primer ensayo se utilizó como cátodo el electrodo de Mn_2O_3 /vidrio, una lámina de cobre como ánodo, un electrodo de calomel como referencia e hidróxido de potasio (KOH) como electrolito, además los electrodos fueron separados 1 cm uno respecto al otro y el área expuesta fue de 4.5 cm^2 . Para el siguiente ensayo se utilizó como catado el electrodo de Mn_2O_3 -grafeno/vidrio y se conservaron las condiciones de trabajo utilizadas en el primer ensayo (Figura 5 – 12).

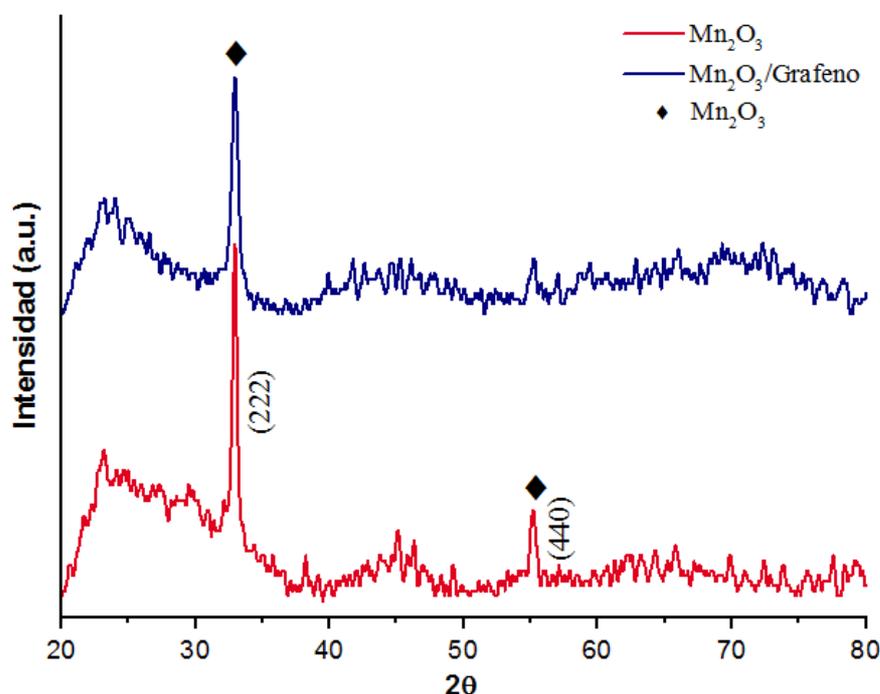
Figura 5 - 12: estudio electrolítico de los electrodos de grafeno: (a) parámetros de la celda electrolítica. (b) diagrama de trabajo de la celda electrolítica para el sistema.



5.7.1 Análisis de los recubrimientos de Mn₂O₃

El patrón de difracción de rayos X muestra un análisis de la estructura cristalográfica de los recubrimientos depositados sobre sustratos de vidrio y de grafeno mediante el método de spin coating (Figura 5 - 13). El patrón de difracción permitió establecer que las muestras presentan una fase amorfa y una fase cristalina por la presencia de los planos (222) y (440) situados a 32,5° y 55,0° respectivamente del Mn₂O₃ con simetría cúbica.

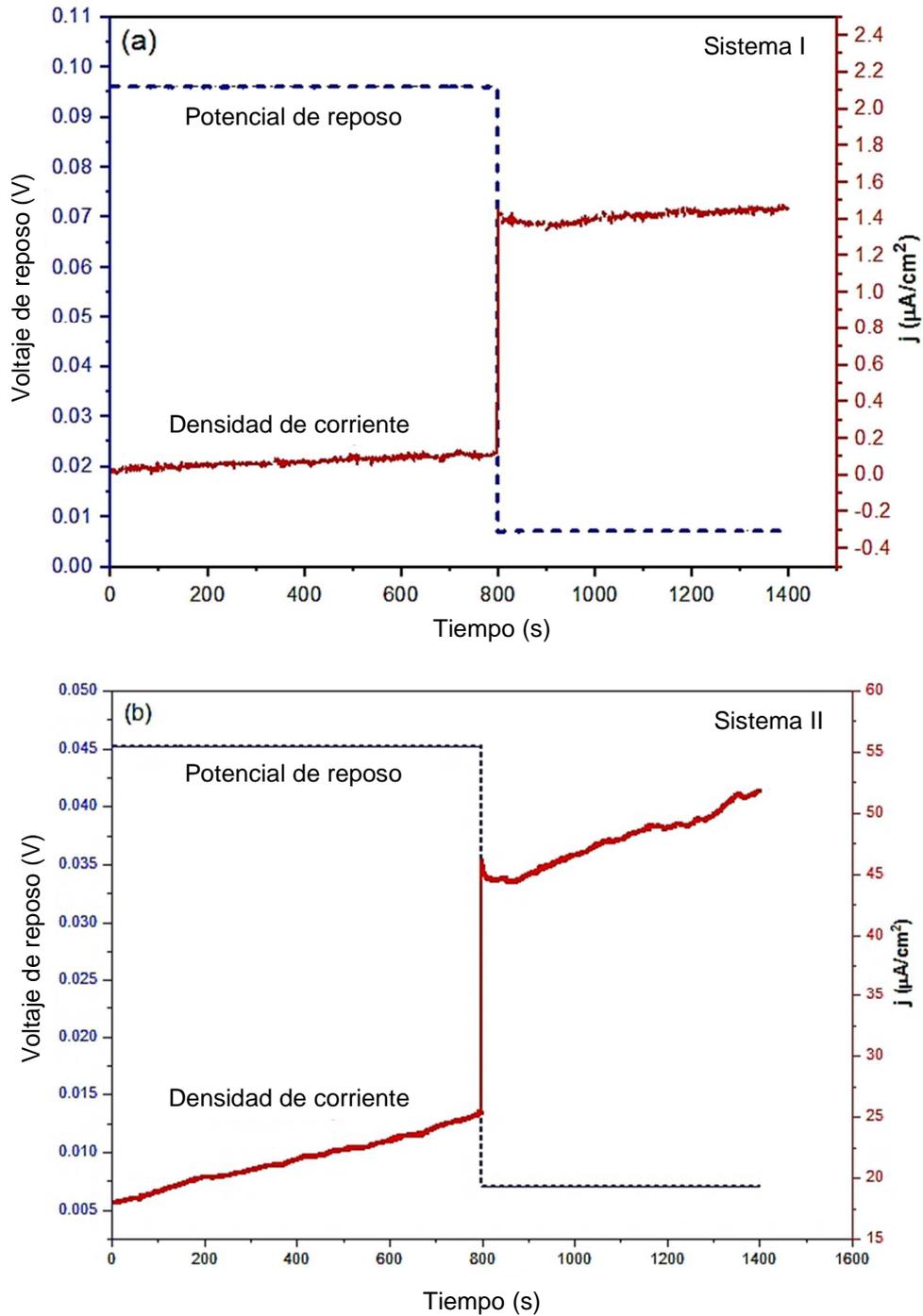
Figura 5 - 13: Patrón de DRX de recubrimientos de Mn₂O₃ depositados sobre sustrato de vidrio.



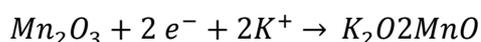
En la figura 5 -14 se presenta el comportamiento electroquímico de los electrodos de Mn₂O₃/vidrio - Cu (sistema I) y de Mn₂O₃-grafeno/vidrio - Cu (sistema II) sumergidos en electrolito KOH 0,1 M, dando como resultado una graficas que refleja la evolución del potencial eléctrico en función del tiempo. Los resultados indican que después de 60 min el potencial de reposo de los electrodos era de 95 mV (sistema I) y 45 mV (sistema II) indicando que el Cu es el ánodo y los recubrimientos son el cátodo de la pila. En medios alcalinos, la reacción química más probable en el ánodo es:



Figura 5 - 14: Grafica de carga y descarga electroquímica: (a) voltaje en reposo y densidad de corriente (J) en función del tiempo para el sistema de electrodos de vidrio/ Mn_2O_3 . (b) voltaje en reposo y densidad de corriente (J) en función del tiempo para el sistema de electrodos de vidrio/grafeno/ Mn_2O_3 .



La reacción en el cátodo corresponde a la reducción de Mn_2O_3 a MnO , que se produce gradualmente, produciendo una mezcla de los dos óxidos en la que el manganeso tiene números de oxidación +2 y +3 (Mn_3O_4). En esta estequiometría, cada mol de óxido de manganeso consume dos moles de electrones y las mediciones de los potenciales de electrodo en los dos sistemas concuerdan con el diagrama de Pourbaix para el manganeso (Figura 5 – 11a). El proceso de reducción del óxido de Mn con un elevado número de oxidación provoca un desequilibrio de carga en la molécula de óxido que se compensa mediante un mecanismo de intercalación de cationes en la estructura cristalina del óxido. El proceso de difusión se produce desde el electrolito hacia el recubrimiento de, es decir, el catión K^+ se aloja en la red cristalográfica de Mn_2O_3 [87] [88] [89]. Esta reacción de reducción y el proceso de difusión se representa como:



Es importante señalar que los electrodos de los sistemas I y II presentan un comportamiento electroquímicamente diferente, ya que el sistema I no emite corriente al alcanzar el potencial de reposo (95 mV) ésta sólo se genera cuando el sistema se descarga hasta alcanzar un potencial de 5mV. En este proceso, celda emite una densidad de corriente estable de $1,45 \mu A m^{-2}$.

En el sistema II, la densidad de corriente alcanza los $20 \mu A m^{-2}$ en 800 s, que es el tiempo en el que el sistema está a un potencial de reposo. Durante el proceso de descarga, la corriente aumenta hasta $50 \mu A m^{-2}$. Estos resultados indican que el proceso no es electroquímicamente estable, probablemente debido a que el sistema tiene un doble proceso de difusión (Mn_2O_3 y grafeno) que permite almacenar más cationes K^+ en el sistema, con velocidades de difusión y descarga representadas por:

$$v_{e^-} = v_{D K^+} = J_{descarga}$$

Otro factor que podría explicar el aumento de la densidad de corriente de descarga es el hecho de que el Mn_2O_3 es un material hidrofílico [90], que permite que se cargue como un condensador generando una variación en la velocidad de difusión del potasio; es decir, la reacción de reducción estaría controlada por la transferencia de masa al electrodo.

Conclusiones

- Se estableció un procedimiento para la síntesis de grafeno mediante la técnica de exfoliación electroquímica.
- Mediante la técnica de exfoliación se establece que el grafeno obtenido es de pocas capas debido a la forma e intensidad del pico 2D ubicado a 2.701 cm^{-1} según el espectro de Raman.
- La relación de las intensidades I_D/I_G en el espectro de Raman se determina que el grafeno exfoliado posee defectos en su red con una concentración de $N_D \sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.
- Las imágenes obtenidas por MET indicaron que el grafeno exfoliado está formado pocas capas.
- Se establece que los planos cristalinos del grafeno exfoliado son (1 0) y (1 1) con una distancia interplanar de 0,213 nm y 0,123 nm respectivamente además de ser policristalino.
- Mediante la técnica de EDS se establece que el carbono es el elemento predominante con un porcentaje de peso del 98,43 % sobre el valor total de la muestra.
- El porcentaje de luz transmitida equivale al 82% de luz incidente entre una longitud de onda de 286 nm a 2500 nm.
- El grafeno exfoliado se comporta como un material semiconductor debido al desarrollo de la curva en la gráfica V vs I y la brecha energética de 1.04 meV generada en los conos de Dirac.
- Finalmente, el análisis electroquímico permitió determinar que los electrodos de Mn_2O_3 -grafeno trabajando en electrolito acuoso de KOH y con un contraelectrodo de Cu exhiben un prometedor comportamiento dinámico de carga y descarga que permite pensar que este sistema de electrodos podría ser utilizado en el desarrollo de baterías.

Recomendaciones

- Determinar la concentración micelar crítica del polímero PVP para su disolución.
- Estudiar si el aumento en volumen de material depositado sobre una determinada área del sustrato genera cambios en las mediciones eléctricas.
- Evaluar el comportamiento de la fase y tasa de oxidación respecto al tiempo en el electrodo de Mn_2O_3 , al igual que establecer el diagrama de Pourbaix de este compuesto ya que a la fecha no se encuentra establecido en la literatura.

Referencias

- [1] K. (Kyoto), *Chem. Abstr*, vol. 74, pp. 854-863, 1971.
- [2] E. Osawa y Z. Yoshida, «Aromaticity,» de *Chemical monograph series 22*, Kyoto, Kagaku-dojin., 1971, pp. 174-178.
- [3] RK Kalyoncu y HA Taylor, «Kirk-Othmer,» de *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons, 2005, p. 771.
- [4] B. Kelly, «Physics of graphite,» *United Kingdom: Applied Science*, 1981.
- [5] M.S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, «Intercalation compounds of graphite,» *Advances in Physics* 30, p. 139, 1981.
- [6] D. Page, *The industrial graphite engineering handbook*, UCAR Carbon Company, 1991..
- [7] F. D. d. C. Rodriguez, Artist, *INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES*. [Art]. UNAM, 2012.
- [8] HP Boehm, R. Setton y E. Stumpp, «Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds,» *Carbon 24*, pp. 241-245, 1986.
- [9] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F & Smalley R E. C , «buckminsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [10] R. Peierls, «Quelques propiedad típicos des Corps sólidas,» *Annales del instituto Henri Poincaré* 5, pp. 177-222, 1935.
- [11] L. Landau, «Zur Theorie der phasenumwandlungen II,» *PhysikalischeZeitschrift der Sowjetunion* 11, pp. 26-35, 1937.
- [12] LD Landau y EM Lifshitz, «Statistical Physics, Parte I,» *Pergamon Press*, 1968.
- [13] N. Mermin, «Crystalline order in two dimensiones,» *Physical Review* 176, pp. 250-254, 1968.

- [14] E. Fradkin, «Critical behavior of disordered Degenerate semiconductores,» *Physical Review* 33, pp. 3257-3262, 1986.
- [15] S. Iijima, «Helical Microtubules of Graphitic Carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [16] M. O'Connell, «Carbon nanotubes: Properties and applications,» *Taylor & Francis Group*, pp. 17-18, 2006.
- [17] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (The "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [18] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva y AA Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbónfilmes,» *Science* 306, pp. 666-669, 2004.
- [19] E. P. N. d. F. 2010, «NobelPrize.org,» Premio Nobel Divulgación AB 2022, 29 agosto 2022. [En línea]. Available: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>>.
- [20] C. Rodríguez González i O. V. Kharissova, «Propiedades y aplicaciones del grafeno,» *Ingenierías*, 2008.
- [21] Novoselov, K. S., D. Jiang et al, «Two dimensional atomic crystals,» *PNAS (United Kingdom y Rusia)*, vol. 102, nº 30, pp. 10451-10453, 2005.
- [22] Katsnelson, Mikhail I, «Grapehene: carbon in two dimentions,» *Materials today*, vol. 10, nº 1-2, pp. 20-27, 2007.
- [23] P. H.O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, Noyes Publications, 1993.
- [24] W. C. contributors, «File:Diamonds glitter.svg,» Wikimedia Commons, 18 10 2020. [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Diamonds_gitter.svg&oldid=494048158. [Último acceso: 2022 8 31].
- [25] W. C. contributors, «Diamond structure.gif,» Wikimedia Commons, the free media repository, 10 10 2021. [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Diamond_structure.gif&oldid=597255923. [Último acceso: 31 8 2022].
- [26] G. R. Ganham, Química Inorgánica Descriptiva, México: Pearson Prentice Hall, 2000.
- [27] c. d. Wikipedia, « Hibridación del carbono,» Wikipedia, La enciclopedia libre., 9 5 2022. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Hibridaci%C3%B3n_del_carbono&oldid=143413435. [Último acceso: 4 9 2022].

- [28] A. MUSHEGHYAN AVETISYAN, «Síntesis y caracterización de nanoestructuras de grafeno multicapa,» *Universitat de Barcelona*, 2019.
- [29] C. d. W. Commons, «Archivo:Graphit gitter.png,» Wikimedia Commons, el repositorio gratuito de medios ,, 22 6 2022. [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Graphit_gitter.png&oldid=667340437. [Último acceso: 4 9 2022].
- [30] P. Levi, «The Periodic Table,» de *Schocken Books*, New York, Random House Inc, 1995, p. 224.
- [31] Iijima, S., Ichihashi, T. , «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature* 363, p. 603–605, 1993.
- [32] W. H. POWELL, F. COZZI, G. P. MOSS, C. THILGEN, R. J.-R. HWU, AND A. YERIN, «Nomenclature for the C60-Ih and C70-D5h (6) Fullerenes,» *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, vol. 74, n° 4, p. 629–69, 2002.
- [33] N. Martín, «Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos,» *Arbor*, vol. 187, p. 115–131, 2011.
- [34] G. Grosso i G. P. Parravicini, «Solid state physics,» ELSEVIER, 2000, p. 153.
- [35] L. Pauling, «The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantummechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules,» *Journal of the American Chemical Society*, pp. 1367-1400., 1931.
- [36] J. S. N. Ordoñez, Artist, *Obtencion de grafeno monodisperso mediante exfoliacion electrolitica y centrifugacion en cascada y su uso para fabricacion de peliculas delgadas*. [Art]. Escuela Politecnica Nacional, 2019.
- [37] L.E.F.F Torres, S. Roche, and J.C. Charlier., «Introduction to Grafene-Based Nanomaterials,» *Electronic structure to Quantum Transport*. Cambridge University Press, 2014.
- [38] F. J, «Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, pp. 278-285, 1999.
- [39] J. Intak, Artist, *Synthesis of funcionalized few layer Graphene via electrochemical expansion*. *Master´s thesis*. [Art]. Massachusetts Institute of Technology, 2015.
- [40] C. University, «Engineers Prove Graphene is the Strongest Material,» PHYS ORG, 2008.
- [41] Lee, C., et al., «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,» *Science*, pp. 385- 388, 2008.

- [42] A. Balandin, «Thermal properties of Graphene, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials,» *Nature Mater* 10, p. 569–581, 2011.
- [43] A. A. Balandin, Artist, *Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and*. [Art]. University of California, 2011.
- [44] D. G. Cortés, Artist, *Caracterització optoelectrònica del grafè sobre diferents substrats a altes freqüències*. [Art]. Universitat Politècnica Catalunya, 2014.
- [45] Z. Ni, H. Wang, J. Kasim, H. Fan, T. Yu, Y. Wu, Y. Feng y Z. Shen, «Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy,» *Nano Lett.*, 2007.
- [46] E. T. Martínez, Artist, *Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico*. [Art]. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN, 2017.
- [47] C. G. Granqvist, «Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review,» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, pp. 1529-1598, 2007.
- [48] Castañer, T. Makvart i L., «Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation,» *Elsevier Science*, pp. 5-27, 2005.
- [49] Kucinskis, G., Bajars, G., & Kleperis, J, «Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review,» *Journal of Power Sources*, 2013.
- [50] Forococheselectricos, «La batería del BMW i3, por dentro (Vídeo),» Forococheselectricos, 14 4 2015. [En línea]. Available: <https://forococheselectricos.com/2015/04/la-bateria-del-bmw-i3-por-dentro-video.html>. [Último acceso: 4 9 2022].
- [51] M. Amor García, Artist, *Grafeno: biografía de un material*. [Art]. Universidad Nacional de Educación a Distancia (España), 2017.
- [52] Tradesport, «Bullpadell presenta su nueva tecnología Fibrix,» Sports & Lifestyle community , 26 3 2012. [En línea]. Available: <https://www.tradesport.com/ANY/20120326/bullpadell-presenta-su-nueva-tecnologia-fibrix.aspx>. [Último acceso: 4 9 2022].
- [53] Shimomura, M., & Sawadaishi, T., «Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials,» *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 6, nº 1, pp. 11-16., 2001.
- [54] M. J. F. Merino, Artist, *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones*. [Art]. Universidad de Oviedo, 2013.
- [55] MUNOZ, R. ET AL., «Review of CVD synthesis of graphene,» *CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*, vol. 9, nº 10-11-12, pp. 297-322, 2013.

- [56] Alba Rodríguez Villalón, Artist, *GRAFENO: SÍNTESES*, [Art]. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE, 2016.
- [57] Park, J. U., Nam, S., Lee, M. S., & Lieber, C. M., «Synthesis of monolithic graphene–graphite integrated electronics,» *Nature materials*, vol. 11, nº 2, pp. 120-125, 2012.
- [58] V. M. F. Soler, Artist, *Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates*. [Art]. Universitat de Barcelona, 2014.
- [59] D. M. Q. C. CLAUDIA HERNÁNDEZ GERVACIO, Artist, *GRAFENO: ESTADO DEL ARTE*. [Art]. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C., 2015.
- [60] Géssica Seara Faria, Andreza Menezes Lima, Luiz Paulo Brandão, Alberto Pessoa da Costa, Stefania Nardecchia, Alexandre Antunes Ribeiro, Wagner Anacleto Pinheiro, «Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação,» *Matéria*, vol. 22, 2017.
- [61] Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., Dela Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R., «Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito.,» *Ingenierías*, vol. 14, nº 52, pp. 34-42, 2011.
- [62] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'Ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN., «high-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.,» *Nat Nanotechnol.*, vol. 3, nº 9, pp. 563-568, 2008.
- [63] G. L. LUQUE, M. I. ROJAS y E. P. M. LEIVA, Artists, *ESTUDIO DFT DE LA CINÉTICA DE APERTURA DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA DAR NANOCINTAS DE GRAFENO CON BORDES FUNCIONALIZADOS*. [Art]. Universidad Nacional de Córdoba.
- [64] J. E. D.Vieira Segundo, E. O. Vilar, «Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção,» *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 11, nº 2, pp. 54-57, 2016.
- [65] C. A. RAMAN, «Change of Wave-length in Light Scattering.,» *Nature* 121, p. 619, 1928.
- [66] M. S. Dresselhaus, D. G., R. Saito i A. Jorio., «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Physics Reports*, vol. 409, pp. 47-99, 2005.
- [67] Marisol Faraldos. Consuelo gobierna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas, 2011.
- [68] M. Lasalvia, Artist, *Applicazioni di tecniche fisiche in ambito*. [Art]. Università degli Studi di Foggia, 2020.

- [69] A.-R. y. D.C.Bell, Artist, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron*. [Art]. BIOS Scientific Publishers Limited, 2003.
- [70] A. M. Orellana, Artist, *MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE*. [Art]. Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga, 2010.
- [71] D. E. Ribadeneira, Artist, *Microscopia electronica: Fundamento, Teoria y Aplicaciones*. [Art]. Escuela Politecnica Nacional, 1998.
- [72] Alfonso Orjuela JE, Olaya Florez JJ, Piamba Tulcan OE, Caracterización química, morfológica y estructural de materiales, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2022.
- [73] Mendoza Ramirez, M., & Avalos Borja, M, «Nanoestructuras y su caracterización por medio de microscopía electrónica de transmisión; ciencia y arte.,» *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, vol. 13, nº 25, pp. 61-78, 2020.
- [74] S. M. Guerra, «Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros,» *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*, pp. 161-173, 1991.
- [75] Dariush Souri, Kobra Shomalian, «Band Gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60-x) V₂O₅-40TeO₂-xSb₂O₃ glasses,» *Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1597-1601, 2009.
- [76] H. P. I. G. R. L. M. L. M. D. S. V. D. O. N. Ó. Espinoza Tapia Julio César, «Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales,» *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, vol. 2, 2016.
- [77] A. F. Gomes, «Relação da Radiação com o Forno Micro-ondas,» GPET Física Unicentro, 7 10 2021. [En línea]. Available: https://www3.unicentro.br/petfisica/2021/10/07/relacao-da-radiacao-com-o-forno-micro-ondas/?utm_source=rss&utm_medium=rss&utm_campaign=relacao-da-radiacao-com-o-forno-micro-ondas. [Último acceso: 13 9 2022].
- [78] B. V. Martín, Artist, *Rediseño y evaluación de un equipo de radiación UV-C para alimentos de origen*. [Art]. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO, 2019.
- [79] YULEISI TATIANA CABALLERO HERNÁNDEZ, SANDRA ROCÍO PATIÑO VILLAMIZAR, ALEXANDER DÍAS CAMARGO, HÉCTOR LEANDRO OTÁLVARO MARÍN, MANUAL DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL – FUNDAMENTOS DE, barrancabermeja: Instituto Universitario de la Paz – UNIPAZ, 2018.
- [80] Emerson M. Giroto, Ivair A. Santos, «Mediciones de resistividad eléctrica de corriente continua en sólidos: como realizarlas correctamente,» *Chem. Nova*, vol. 25, nº 4, pp. 639 - 647, 2002.

- [81] C. H. S. Lusero, Artist, *Obtencion de grafeno mediante exfoliacion electroquimica de grafito para fabricar sensores de presion usando esponjas de poliuretano*. [Art]. Escuela politecnica Nacional, 2018.
- [82] W. Xu, N. Mao i J. Zhang, «Graphene: A Platform for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,» *Small*, vol. 9, pp. 1121-1410, 2013.
- [83] D. Yoon, H. Moon, Y. W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim i H. Cheong, «Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si,» *The American Physical Society*, 2009.
- [84] Weigao Xu , Nannan Mao , a nd Jin Zhang, «Graphene: A Platform for Surface-Enhanced Raman,» *Nano - Micro Small*, vol. 9, n° 8, p. 1206–1224, 2013.
- [85] A. V. G. Cano, Artist, *Optical properties in high-transmission glasses doped with copper: oxidation states and redox processes*. [Art]. Universidad de Cantabria, 2014.
- [86] M. S. Nevius, M. Conrad, F. Wang, A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, A. Tejada, and E. H. Conrad, «Semiconducting Graphene from Highly Ordered Substrate Interactions,» *CHORUS*, vol. 10, p. 115, 2015.
- [87] Tatiana Larionova, Tatiana Koltsova, Maria Kozlova, Vladimir Levitskii, Ilya Eliseyev, Alexander Smirnov, Valery Davydov, and Oleg Tolochko, «Complex XPS and Raman Study of Graphene on Copper and Si/SiO₂ Subjected to Ar Ion Treatment,» *Key Engineering Materials*, vol. 721, 2017.
- [88] P. Suktha, N. Phattharasupakun, P. Dittanet, and M. Sawangphruk, «P. Suktha, N. PhattharasuCharge storage mechanisms of electrospun Mn₃O₄ nanofibres for high-performance supercapacitors,» *RSC Adv*, vol. 7, n° 16, pp. 9958-9963, 2017.
- [89] K. Sawyer, T. Yamaguchi, «The Redox Chemistry of Manganese (III) and (IV) Complexes,» *Isr. J. Chem.*, vol. 25, n° 3, pp. 164-176, 1985.
- [90] P. M. Kharade, S. B. Kulkarni, and D. J. Salunkhe, «Nanoflakes like hydrophilic Mn₂O₃ thin film as a supercapacitor electrode,» *Chinese J. Phys.*, vol. 55, n° 4, pp. 1684-1689, 2017.