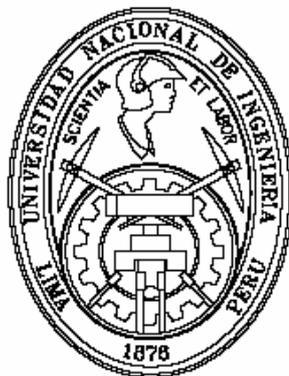


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y MORFOLÓGICO EN
EL GRAFENO QUÍMICAMENTE MODIFICADO”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

ANTONY YAMIR JOSEPH BAZAN AGUILAR

ASESORA:

DRA. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

**LIMA - PERÚ
2017**

*En memoria de Oscar Aguilar T.
y Asunción Bazan C., mis abuelos*

ÍNDICE

RESUMEN.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	vi
GLOSARIO	vii
PRÓLOGO.....	1
CAPÍTULO 1.....	2
1.1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.2. Antecedentes.....	5
1.2.1. Grafito: abundancia y características estructurales.....	5
1.2.2. Grafeno: características y propiedades.....	7
1.2.2.1. Reactividad Química en el grafeno.....	8
1.2.2.2. Propiedades Optoelectrónicas.....	8
1.2.3. Óxido de grafeno (OG).....	11
1.2.3.1. Química Estructural.....	12
1.2.3.2. Reactividad Química.....	15
1.2.3.3. Capacidad de Dispersión.....	17
1.2.3.4. Higroscopía.....	17
1.3. Justificación.....	19
1.4. Hipótesis.....	19
1.5. Objetivo general.....	20
1.5.1. Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 2.....	21
2.1. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	21
2.1.1. Exfoliación Química: Método de Hummers-Offeman.....	21
2.1.2. Técnicas Instrumentales de Análisis.....	24
2.1.2.1. Espectroscopía UV-Visible.....	24
2.1.2.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR).....	26
2.1.2.3. Espectroscopía Raman.....	27
2.1.2.4. Microscopía Óptica.....	30
2.1.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).....	31
CAPÍTULO 3.....	35

3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
3.1.1. Síntesis del grafeno químicamente modificado: Reactivos	35
3.1.2. Síntesis del óxido de Grafeno (OG).....	36
3.1.3. Proceso de restitución química para la obtención del GQM.....	37
3.1.4. Impregnación micromecánica de las escamas de OG y GQM.....	37
3.1.5. Estudio Espectroscópico de las escamas de OG y GQM.....	38
3.1.6. Estudio Morfológico de las escamas de OG y GQM.....	38
CAPÍTULO 4.....	39
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	39
4.1.1. Síntesis del Óxido de Grafeno y del Grafeno Químicamente Modificado	39
4.1.2. Estudio Espectroscópico	40
4.1.2.1. Análisis por Espectroscopía UV	40
4.1.2.2. Análisis FTIR-ATR.....	42
4.1.2.3. Análisis por Espectroscopía Raman.....	48
4.1.3. Estudio Morfológico por Microscopía óptica y de Fuerza Atómica.....	56
CAPÍTULO 5.....	60
5.1. CONCLUSIONES	60
REFERENCIAS.....	62

RESUMEN

En el presente tratado de investigación se reporta el estudio espectroscópico y morfológico del grafeno químicamente modificado (GQM) y la influencia de las etapas de síntesis sobre sus propiedades electrónicas y sus características estructurales. Para lo cual, se elaboraron diversos análisis instrumentales sobre el material de partida, el grafito, y los compuestos obtenidos, el óxido de grafeno (OG) y el GQM a través de las etapas de síntesis, las cuales son descritas como $\text{Gr} \rightarrow \text{OG}$ y $\text{OG} \rightarrow \text{GQM}$ para el proceso de oxidación y de reducción química, respectivamente. En este sentido, la espectroscopía UV nos indica que tras la etapa $\text{Gr} \rightarrow \text{OG}$ se presenta la inserción de grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) atribuibles a la banda de absorción en 300nm de longitud de onda la cual es mitigada en la etapa $\text{OG} \rightarrow \text{GQM}$, así mismo se registra una restitución del sistema conjugado π en el GQM a través del desplazamiento de la banda en 230 a 257 nm, la cual es relacionada como una reactivación de los grupos pseudo-aromáticos que conforman las redes de grafeno. Esto es corroborado por la espectroscopía infrarroja, a partir de la disminución en la intensidad de las bandas asociadas a los modos vibracionales generados por los grupos *carbonilo*, *carboxilo* y *éter* formados sobre los átomos de carbono de frontera, durante la etapa $\text{Gr} \rightarrow \text{OG}$; y que son eliminados parcialmente a través de un proceso de restitución en la hibridación de los átomos de carbono de fronteras en presencia del NaBH_4 durante la etapa $\text{OG} \rightarrow \text{GQM}$. Dado que la existencia de estos grupos químicos insertados en la red de carbono implica la formación de defectos estructurales, se pudo correlacionar su existencia con el cambio en el carácter conductor presentado inicialmente por el grafito mediante la espectroscopía Raman.

La cual nos indicó que la etapa Gr→OG, generó una disminución en las dimensiones de la red cristal desde 177,6 a 19,6 nm, durante el proceso de exfoliación química, acompañada de un incremento en la densidad de defectos superficiales desde 2,39 a $21,71 \times 10^{10}$ (defectos.cm²) y asociada con un incremento en la energía del band gap igual a 0,06 eV en el OG. Así mismo, se comprueba que la etapa OG→GQM no genera una restitución total del sistema conjugado π sobre las redes de OG, debido a que la densidad de defectos solo es mitigada hasta un valor de $12,30 \times 10^{10}$ (defectos.cm²) equivalente al 51,3 % de los defectos generados en la etapa Gr→OG, presenta además una disminución en el valor del band gap igual a 0,04 eV confiriéndole presumiblemente un carácter semiconductor al GQM obtenido. Esta restitución también pudo ser evidenciada como un incremento en las dimensiones de la red cristalina en el GQM presentando un valor igual a 72,13 nm. Este análisis morfológico derivado de la espectroscopía Raman pudo ser corroborado mediante la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Para lo cual las escamas de OG y GQM fueron impregnadas sobre soportes de Si/SiO₂-300 nm con la intención de realizar un mapeo óptico previo, presenciándose que la rugosidad en el OG fue muy superior a la registrada por el GQM. Lo cual nos indicó que la etapa de reducción química generó una restitución estructural sobre el GQM, otorgándole una mayor homogeneidad superficial asociada a la disminución en la densidad de defectos. Así mismo, el análisis porfilométrico de las escamas de GQM mostraron escamas con espesores en el rango de 20 a 30 nm, y que asociados a una distancia interlaminar igual a 0,8 nm, reportada por la literatura para el GQM, podemos afirmar la obtención de escamas de GQM compuestas por 25 a 40 monocapas de grafeno oxofuncionalizadas a partir de la exfoliación y reducción química del grafito.

INDICE DE FIGURAS

Fig.	Descripción	Pág.
1.1	Diagrama de síntesis para la obtención del OG y GQM.	4
1.2	Estructura multilaminar en el grafito.	6
1.3	Disposición de los orbitales π y π^* en una monocapa de grafeno.	8
1.4	El solapamiento lateral de los orbitales π permite el transporte de carga en la superficie de la capa de grafeno.	9
1.5	Estudio de contraste de Grafeno sobre Si/SiO ₂ de 300 nm	10
1.6	Estudio de contraste del Grafeno variando la longitud de onda incidente.	10
1.7	Modelo Estructural propuesto por Lerf-Klinowski.	11
1.8	Los tres primeros modelos estructurales para el OG, propuestos por Hoffman, Ruess y Scholz-Boehm.	13
1.9	Comprobación experimental del modelo estructural de Lerf-Klinowski para el OG.	14
1.10	Intercalación de moléculas de agua entre los planos del óxido de grafeno.	18
2.1	Comparación de las Rutas de síntesis de OG más usados en la actualidad.	23
2.2	Diagrama de un Espectrómetro UV-visible de haz simple y doble.	25
2.3	Esquema del fenómeno de absorción infrarrojo en un análisis FTIR-ATR.	26
2.4	Interacciones electro-fonónicas en la red del grafeno.	29
2.5	Influencia del número de láminas de grafeno sobre los modos de vibración presentes en el grafeno.	30
2.6	Esquema del método de reflexión aplicado al OG y GQM.	31
2.7	Esquema del proceso análisis por MFA sobre el OG y el GQM.	33
3.1	Esquema de la etapa de oxidación del Gr \rightarrow OG.	36
3.2	Esquema de la etapa de reducción química del OG \rightarrow GQM en presencia de NaHB ₄ y de exfoliación micro-mecánica para el análisis instrumental.	37
4.1	Espectro de absorción UV para el OGa, OG y GQM en suspensión acuosa.	41
4.2	Espectro FTIR en la región de huella dactilar, para el Gr, OG y GQM.	43
4.3	Espectro FTIR diferencial entre el Gr y el OG en la región de huella dactilar.	45
4.4	Espectro FTIR en la región (b) para el Gr, OG y GQM.	46
4.5	Espectro FTIR diferencial entre el Gr y el OG en la región (b)	47
4.6	Espectro Raman comparativo para el Gr, el OG y el GQM.	49
4.7	Gráfico de correlación entre I(D), POS(D) y la muestra analizada.	55
4.8	Gráfico de correlación entre I(G), POS(G) y la muestra analizada.	55
4.9	Micrografía óptica del OG soportados en Si/SiO ₂ -300nm.	57
4.10	Micrografía óptica del GQM soportados en Si/SiO ₂ -300nm.	57
4.11	Análisis topológico de las escamas de OG por MFA.	58
4.12	Análisis topológico de las escamas de GQM por MFA.	59

GLOSARIO

Abreviatura	Significado
Gr	Grafito
OGa	Óxido de Grafito ácido
OG	Óxido de Grafeno
GQM	Grafeno Químicamente Modificado
UV	Espectroscopía Ultravioleta
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
ATR	Reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance)
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica
T	Transmitancia
A	Absorbancia
λ	Longitud de onda
Gr→OG	Oxidación del grafito a óxido de grafeno
OG→GQM	Reducción del óxido de grafeno a grafeno químicamente modificado
I(D)	Intensidad de la banda D
I(G)	Intensidad de la banda G
POS(D)	Posición de la banda D
POS(G)	Posición de la banda G
L_a	Tamaño cristalino
n_D	Densidad de defectos
L_D	Distancia entre defectos
E_g	Energía de la banda prohibida (band gap)
a	parámetros de red cristalina
γ	contribución energética de la interacción ($pp\pi$)

PRÓLOGO

Con el objetivo de realizar un estudio de las propiedades electrónicas y estructurales en el grafito a través de su conversión a óxido de grafeno (OG) y grafeno químicamente modificado (GQM), se desarrolla el presente tratado de investigación a través de cinco capítulos. En el Cap. 1 se desarrolla un estado del arte del arte de las características y propiedades del grafito y de sus derivados de síntesis. Seguidamente, en el Cap. 2 se resumen los alcances de la técnica de síntesis a utilizar para la modificación química del grafito y se detallan las técnicas de análisis instrumental que se usaran en el presente estudio. De otro lado, el Cap. 3 explica brevemente las etapas que conforman el proceso de síntesis y de soporte; así mismo se hace mención a las condiciones de análisis usados en este tratado. Los datos adquiridos son evaluados y discutidos en el Cap. 4 y los alcances obtenidos a partir de estos son resumidos en el Cap. 5.

Por otra parte, es importante expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas e instituciones que apoyaron la evolución de la presente tesis. Resaltando en primera instancia el apoyo moral brindado por mis padres, Miriam Aguilar y Pablo J. Bazan, mis hermanos y familiares cercanos. Así como el apoyo académico, la paciencia y la confianza otorgados a mi persona por parte de mis asesoras la Dra. María Quintana C. y la Dra. Ana Champi F.; en el Grupo de Películas Delgadas de la FC-UNI y durante mi estadía de investigación en la UFABC-Sao Paulo, Brasil; la cual fue posible gracias al apoyo económico brindado por el Fondo para la Innovación, la Ciencia y la Tecnología (Proyecto FINCyT-138-IA-2013 INNOVATE Perú) y el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCyTEC, Proyecto Binacional Perú - Brasil).

CAPÍTULO 1

A partir de una breve introducción se pretende dar a conocer los alcances de las rutas químicas de síntesis para la obtención de grafeno, en las cuales se resalta la versatilidad de aplicación del óxido de grafeno (OG) y la importancia de su composición química sobre las propiedades fisicoquímicas que adquirirá su forma reducida denominada como grafeno químicamente modificado (GQM), este último punto es extensamente desarrollado en la subsección de antecedentes del presente capítulo, el cual concluye con la acotación de la justificación, la hipótesis y los objetivos que guiarán el presente estudio.

1.1. INTRODUCCIÓN

Grafeno, es aquella estructura pseudo-bidimensional formada por la unión de átomos de carbono con una hibridación sp^2 y con una similitud estructural a un “*panal de abejas*” que exhibe propiedades superiores a sus alótropos (CNTs, fullerenos, diamante, grafito, entre otros) tanto mecánicas, electrónicas, ópticas, de transporte, de área superficial, conductividad térmica y de transparencia. Es gracias a esta diversidad de propiedades que se han revelado un número importante de potenciales aplicaciones en el desarrollo de súper capacitores, celdas de

combustibles, biosensores, electrodos, soportes catalíticos y transistores. A partir de su descubrimiento por Novoselov y col (2004) [1].

La investigación en torno a este material se ha intensificado en busca de rutas de síntesis que permitan elevar su escala de producción teniendo entre las más citadas la exfoliación micro-mecánica, la síntesis por crecimiento epitaxial, la deposición de vapor químico (CVD) y la exfoliación química. En relación a esta última, históricamente la síntesis de grafeno se remonta al siglo XIX como la obtención de uno sus precursores denominado “*ácido grafítico*” y sintetizado por primera vez por Brodie en 1859, mediante la exposición de grafito de alta pureza a un proceso oxidativo leve a través de una solución de $\text{KClO}_4/\text{HNO}_{3(l)}$ la cual le permitió alterar la hidrofobicidad del grafito y obtener una dispersión coloidal hidrofílica [2]. Por otra parte, trabajos como el realizado por Staudenmaier (1898) permitió variantes en la ruta de síntesis principalmente sobre la composición de la solución oxidante la que estuvo conformada por $\text{KClO}_4/\text{HNO}_{3(l)}/\text{HSO}_{4(l)}$, en busca de mejorar el rendimiento de la reacción de oxidación y la concentración del *ácido grafítico* en suspensión acuoso [3]. Seguidamente, se reporta una mejora la ruta de síntesis de Staudenmaier conocida como síntesis de Staudenmaier-Hoffman-Hamdi (1930), en la cual se regula la concentración de uno de los ácidos presentes en la reacción $\text{KClO}_4/\text{HNO}_3(63\%)/\text{HSO}_{4(l)}$, debido a su lenta reactividad y a la toxicidad de los vapores generados.

En sucesión a esta línea temporal se desarrolló el método de Hummers–Offeman (1957), reportado actualmente como el más utilizado en la síntesis de derivados de grafeno, y propuesto como un proceso oxidativo fuerte a partir de una solución “libre de agua” compuesta por una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}/\text{NaNO}_{3(s)}/\text{KMnO}_{4(s)}$, la cual permite

la obtención de una suspensión coloidal muy estable de óxido de grafito ácido y que conforme a estudios posteriores la estabilidad y concentración del material disperso tras el proceso oxidativo, pueden ser considerablemente incrementados con la aplicación de ultrasonido [4-6]. Por otra parte, actualmente se siguen proponiendo nuevas rutas de síntesis a partir del uso de otros agentes oxidantes tales como el $K_2S_2O_8/P_2O_5$ (Kovtyukhova, 1999) o el H_3PO_4 (Tour, 2010) que permitan una mayor intercalación de los grupos químicos obtenidos por proceso oxidativo entre las monocapas de grafeno con la intención de aislarlas, así como una funcionalización controlada de estas monocapas con lo cual se regulen a voluntad las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas o eléctricas inherentes a la estructura prístina del grafeno en función de la aplicación a la cual se destine el compuesto obtenido [7-9].

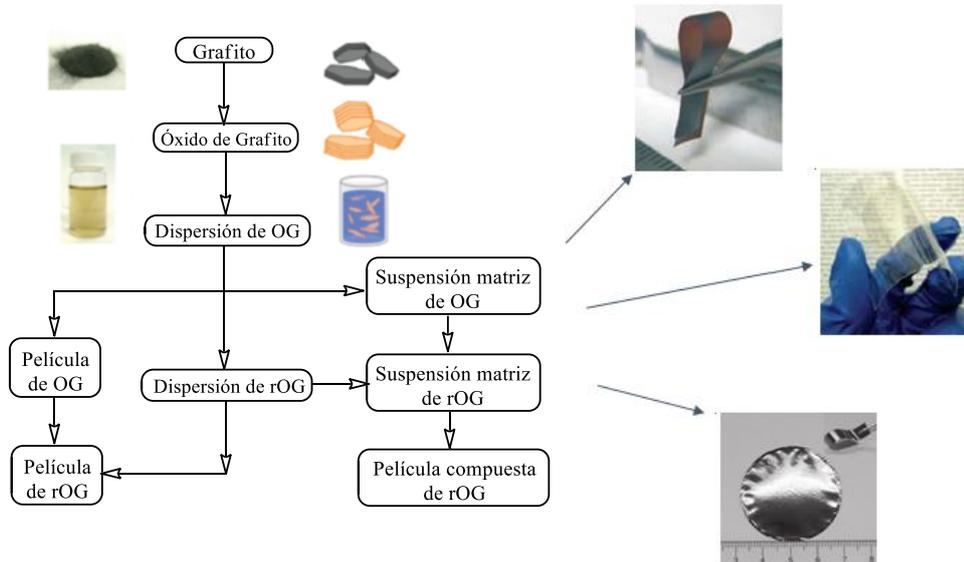


Figura N°1.1: Diagrama de síntesis para la obtención del OG y GQM - sus principales aplicaciones [11].

Si bien los estudios en relación a las rutas de oxidación del grafito han sido ampliamente reportados, contrariamente aquellas rutas que buscan la restitución estructural y electrónica de las monocapas de grafeno inicialmente modificadas y sus

mecanismos son ciertamente menos conocidos (Figura N° 1.1). Particularmente, se hace mención que el grado de restitución estructural y electrónico en el óxido de grafito será impuesto por el método de reducción elegido los cuales principalmente se diferencian en químicos y térmicos, reportándose para el primer caso como principales agentes de reducción a la hidracina [10], la metilhidracina [11] y el NaHB_4 [12], el ácido ascórbico [13] o la reducción electroquímica [14]. Y para el segundo, el uso de elevadas temperaturas de reducción sobre muestras de óxido de grafeno soportados o en polvos.

En este sentido aún queda mucho por explorar en relación a los mecanismos químicos y las rutas de síntesis oxido-reductivas adecuadas que permitan una funcionalización controlada de las monocapas de grafeno y cuya influencia se vea reflejada como una manipulación de sus propiedades electrónicas (band gap), ópticas (transmitancia), estructurales (distancias interplanares) y de reactividad química (oxofuncionalización).

1.2. Antecedentes

1.2.1. Grafito: abundancia y características estructurales

Denominado por Abraham Gottlob Werner (1789) como *grafito*, que se deriva del griego “*graphein*” que significa *escribir*, este material es extraído de yacimientos naturales siendo los más importantes aquellos situados en China, India y Brasil, que se presenta como el principal alótropo de carbono en función a su abundancia relativa en comparación al diamante, los fullerenos o los nanotubos de carbono. Este está formado por una red de átomos de carbono con una hibridación sp^2 enlazados entre sí a través de tres orbitales híbridos de modo

covalente en un mismo plano formando un ángulo de 120° y que perpendicular a este plano se encuentran los orbitales $p_{x, y, z}$ no hibridizados que conforman entre sí una interacción ($pp\pi$) por traslape paralelo y que a través de los cuales se permite la transición de electrones libres o deslocalizados que le proveen el carácter conductor en el grafito. Debido a esto el grafito presenta interacciones interplanares muy superiores en energía a las formadas entre dos redes de átomos de carbono las cuales normalmente son del tipo Van der Waals, electrostáticas o ($pp\pi$) (Figura N° 1.2). Este arreglo estructural laminar hace que el grafito sea un material marcadamente anisótropo y presentando dos variedades morfológicas una "cristalina" y otra "amorfa", la primera con cristales de dimensiones que sobrepasan los $200 \mu\text{m}$ de longitud formados por metamorfismo regional y la segunda con cristales de menores dimensiones y características criptocristalinas o microcristalinas [6-11].

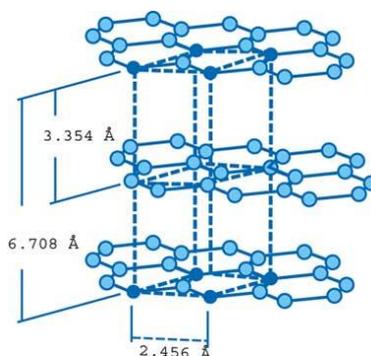


Figura N° 1.2: Estructura multilaminar en el grafito, en la que distinguen sus dimensiones de la celda unitaria que conforma [11].

Particularmente, en nuestro país el grafito presenta características morfológicas principalmente "amorfas" o criptocristalinas distribuidas en pequeños depósitos localizados en los departamentos de Piura, La Libertad, Ancash y Lima. Y cuyas reservas verificables situadas en las cuencas del Alto Chicama, Santa, Oyón y Jatunhuasi ascienden a 131 millones de Toneladas Métricas (TM). Actualmente las

tasas de explotación de grafito y antracita en el Perú son muy pequeñas ya sea porque el transporte es muy caro, la producción es heterogénea o el suministro inseguro. La mayor parte de las reservas de grafito y antracita extraídas son utilizadas sin tratamiento alguno como combustible en ladrilleras y sólo una pequeña fracción en industrias [15-16].

1.2.2. Grafeno: características y propiedades

Descrito como un *teselado hexagonal* formado por átomos de carbono con una hibridación sp^2 unidos covalentemente en una red o estructura planar pseudo-bidimensional con ángulos de enlace de aproximadamente 120° en una geometría trigonal planar, presenta tres orbitales en estado hibridizado en los cuales se alojan tres electrones de enlace que conforman el esqueleto pseudo-2D y uno no hibridizado del tipo « p_x, y, z » perpendicular al plano de los orbitales sp^2 en el que se aloja un electrón libre o deslocalizado. El solapamiento lateral de dichos orbitales no híbridos da lugar a formación de orbitales moleculares de tipo π , los cuales a su vez forman un gigantesco orbital molecular de densidad electrónica deslocalizada que constituye la región de interacción de tipo Van der Waals interlaminar en el grafeno y que permiten el apilamiento entre monocapas de grafeno generando sistemas “n” capas de grafeno (considerándose como tal para $n < 10$) (Figura N° 1.3).

Así mismo, el grafeno presenta una longitud de enlace C-C de aproximadamente 142 pm. Una distancia interatómica promedio entre un enlace C-C simple (154 pm) y uno doble C=C (134 pm). Por lo cual se considera al grafeno como una molécula aromática extremadamente extensa en las dos direcciones espaciales. Es decir, sería

el caso límite de una familia de moléculas planas de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

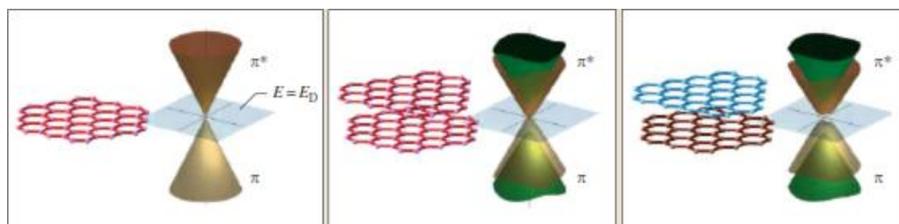


Figura N° 1.3: Disposición de los orbitales π y π^* en una monocapa de grafeno, una bicapa simétrica y una bicapa asimétrica [11].

1.2.2.1. Reactividad Química en el grafeno

La química del grafeno es descrita principalmente por las interacciones interplanares debido a la densidad electrónica que presenta esta región y por los átomos de carbono presentes en los bordes de red. Reportándose así que la transferencia electrónica en el grafeno de una sola capa es diez veces superior a la presentada por el grafeno de dos o más capas a través de un análisis de la intensidad de la banda D, relacionada con la presencia de defectos superficiales, antes y después de la reacción [17]. De otro lado, la interacción inducida por el substrato sobre el grafeno soportado genera un incremento de su reactividad a medida que decrece el número de monocapas, así como un aumento de las distancias interplanares en sistemas de dos o más capas, desde 3.5 a 5.0 Å [18]. Análogamente la reactividad en los bordes de red es dos veces superior en el grafeno de una capa en comparación con un su análogo de multicapas [19].

1.2.2.2. Propiedades Optoelectrónicas

Intrínsecamente el grafeno es un semiconductor con un band gap igual a cero, presentando una disposición de bandas en el cual la energía de relajación entre dos

estados electrónicos cerca de las esquinas en la estructura hexagonal de átomos de carbono o zona de Brillouin es prácticamente nula ya que tanto el electrón (e^-) como el hueco (h^+) se comportan como partículas relativísticas viajando a una velocidad de 10^6 m/s (Figura N° 1.4). Particularmente, el grafeno cuenta un porcentaje de absorbanza muy bajo en la región visible el cual es directamente proporcional al número de monocapas que lo conforman reportándose así que un sistema de mono y bicapa presentan valores iguales a 2.3 % y 4.6 % de absorbanza para un rango de análisis desde 450-750 nm y que esta relación de proporcionalidad puede ser extrapolada a sistemas de tres, cuatro y cinco capas de grafeno.

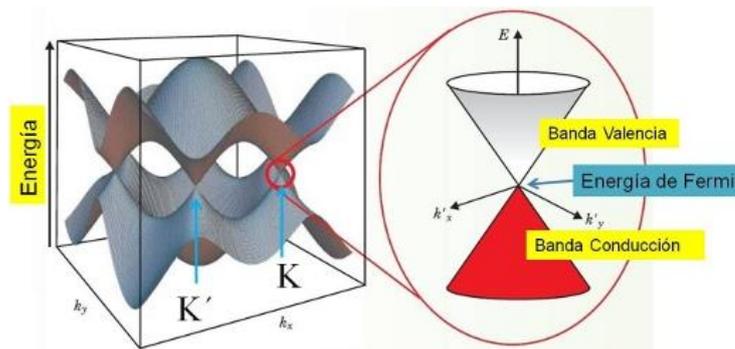


Figura N° 1.4: El solapamiento lateral de los orbitales π permiten el transporte de carga en la superficie de la capa de grafeno. Confiriéndole características conductoras o semiconductoras de acuerdo a la disposición interplanar [20].

Así mismo, dado que los cambios en la intensidad de luz son prácticamente despreciables, el contraste obtenido en la interacción grafeno-soporte es usado para su mapeo o localización (Figura N°1.5) [21-22]. En relación a este punto, una determinación exitosa de una monocapa de grafeno depende en gran medida del procedimiento de reconocimiento y del agente de contraste utilizado en su identificación óptica para valores de transmitancia altos, es decir cuando el número de capas es muy bajo ($n < 10$) ya que de otra manera sería prácticamente indetectable.

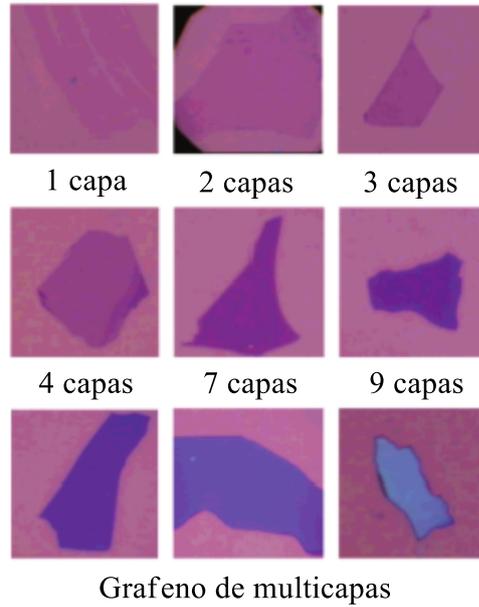


Figura N° 1.5: Estudio de contraste de Grafeno soportado sobre un substrato de Si/SiO₂ de 300 nm de espesor y analizado con la incidencia de luz blanca. Observándose una disminución de la transparencia en las escamas de Grafeno a medida que el número de capas o laminas que lo conforman aumenta [21].

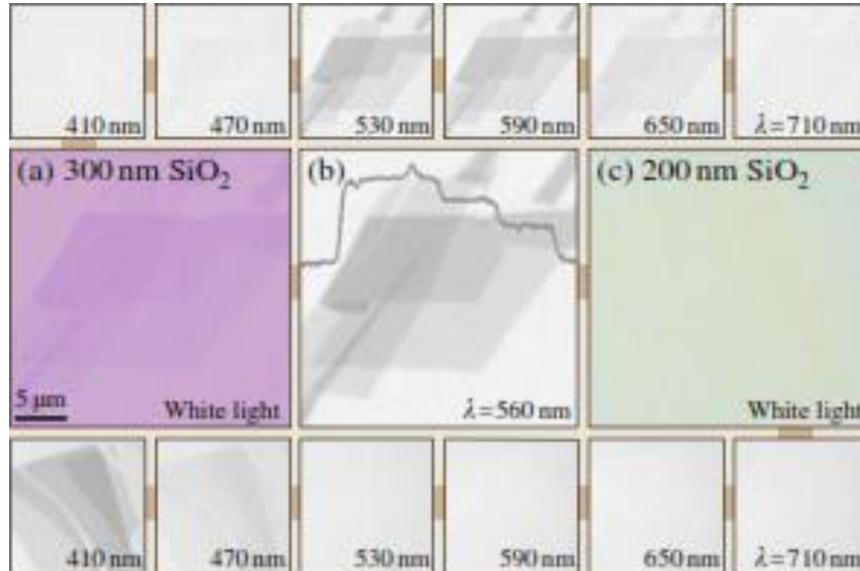


Figura N° 1.6: Estudio de contraste por Microscopía Óptica del Grafeno soportado en substratos de Si/SiO₂ variando la longitud de onda incidente, así como el espesor del SiO₂ en el substrato [23].

Por esta razón, diversos estudios presentan mucho interés a la interacción grafeno-soporte que les permita seleccionar el soporte adecuado para el mapeo o localización sistemas con un mínimo número de capas. Así mismo, el contraste que se origina por

la deposición del grafeno en el soporte no solo depende del espesor del agente de contraste (ej. SiO_2) sino también de la longitud de onda incidente en el análisis óptico. Un ejemplo claro es la disminución del contraste que presenta un sistema de monocapa soportado en un sustrato de Si/SiO_2 con un espesor de 300 nm de SiO_2 en función de la longitud de onda incidente y del espesor del agente de contraste (Figura N° 1.6) [23].

1.2.3. Óxido de grafeno (OG)

También conocido como *ácido grafítico*, el óxido de grafeno (OG) es un compuesto formado por C, O e H que es obtenido a partir de la oxidación de las capas de grafeno que conforman al grafito, presentando proporciones de C: O que varían entre 2.1 a 2.9. Así mismo, presenta defectos estructurales que le confieren novedosas propiedades en contraste con su contraparte, el grafeno, tales como una alta polaridad, gran área superficial, un carácter aislante y una típica coloración, que han permitido estudios en relación al desarrollo de colorantes, aislantes eléctricos y soporte catalítico [24].

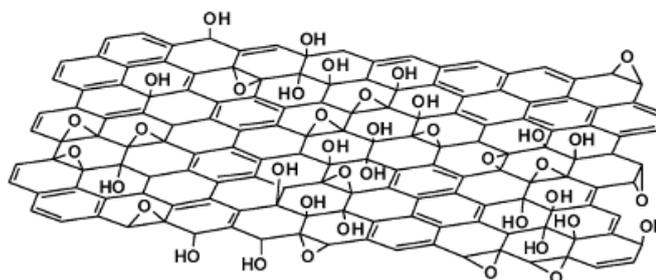


Figura N° 1.7: Modelo Estructural propuesto por Lerf-Klinowski [25].

En términos químicos, podemos definir al OG como un nuevo tipo de macromolécula no-estequiométrica químicamente lábil e higroscópica a temperatura ambiente. Y cuya composición química depende del protocolo de síntesis usado, así

como la magnitud de sus propiedades electrónicas y estructurales. Por lo cual, en los últimos años se ha buscado elucidar la composición y estructura química en el OG en torno a la ruta de síntesis, describiéndolo estructuralmente como una lámina corrugada con presencia de átomos de carbono superficialmente funcionalizados por grupos hidroxilos y epóxidos interlaminares así como una funcionalización parcial de los átomos de carbono de bordes por grupos carboxilos, cetonas, éster e inclusive lactonas (Figura N° 1.7) [25].

Si bien estas características estructurales que le proveen de un carácter aislante y una pobre cristalinidad, debido al drástico entorno oxidante de síntesis durante su formación por la inserción de defectos y vacancias dentro en la red; ciertas rutas de reducción han hecho grandes avances en los mecanismos de restitución estructural del OG a GQM, aunque claramente la recuperación total de las características estructurales de la red de carbono tras la oxidación sigue siendo un reto. A pesar de su baja cristalinidad, tanto el OG, como su producto de reducción o Grafeno Químicamente Modificado (GQM) y sus derivados, han demostrado tener diversas aplicaciones en campos como el almacenamiento de energía, sensores, en la purificación de agua, la electrónica, entre otros [26-27].

1.2.3.1. Química Estructural

Como una de las formas oxidadas del grafeno, el OG presenta características y propiedades químicas únicas por lo que categorizarlo como un gran hidrocarburo aromático policíclico es actualmente, errado. Estructuralmente el OG se define actualmente por modelos químicos controversiales y debatibles entre si [28]. El primer modelo estructural para el OG fue propuesto por Hoffman and Holst (1939)

en el que se resalta la funcionalización de los átomos de carbono superficiales por grupos funcionales epóxidos [29]. Consecuentemente, el modelo propuesto por Ruess (1946) introduce además la presencia de grupos hidroxilo y postula la idea de una estructura corrugada de OG [30]. La existencia de estos grupos hidroxilo es comprobada por Clauss y Boehm (1957) [31]. Y más tarde, Mermoux (1991) sugiere al igual que Ruess, una estructura corrugada estructuralmente análoga a los poli(monofluoruros de carbono) (Figura N° 1.8). Por lo que en 1998, Lerf & Klinowski y en el 2006, Dekany proponen y comprueban dos de los modelos estructurales más utilizados en la actualidad para el OG [25-27, 32].

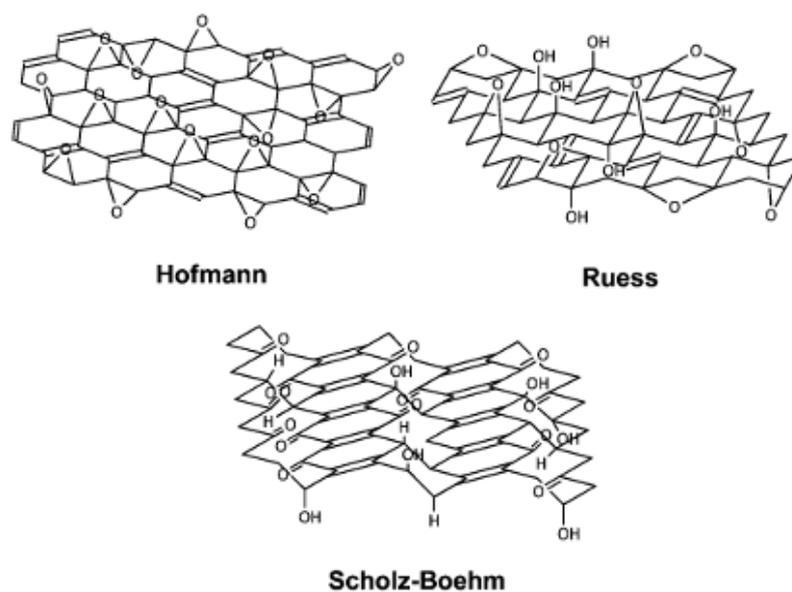


Figura N° 1.8: Los tres primeros modelos estructurales para el OG, propuestos por Hoffman, Ruess y Scholz-Boehm [33].

En primera instancia, el modelo de Lerf–Klinowski rechaza la idea de periodicidad en las capas de OG y lo define como un nanocompuestos amorfo y no-estequiométrico. Más aun, Lerf y col. logran detallar tanto las características estructurales y de funcionalización de los carbonos superficiales presentes en el OG a partir del uso de técnica de análisis como el RMN y FTIR, las cuales fueron

finalmente comprobadas a través de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un estudio realizado por Kris Erickson y col. [33-34]. Por otra parte, el modelo de Dekany propone un modelo que adopta la lógica de los modelos de Ruess y Scholz–Boehm, es decir mantiene el modelo estructural del OG con una topología corrugada con la presencia de grupos 1,3-eter superficiales como un aumento de las estructuras trans-ciclohexil que conforman los planos de OG (Figura N°1.9). Concluyéndose de esta manera que la determinación estructural exacta para el OG y el GQM no es única y resumiéndose como las principales causas de su versatilidad a su dependencia con la ruta de síntesis usada, el grado de oxidación propia de la síntesis, el grado de amorficidad del grafito como compuesto de partida y la naturaleza no-estequiométrica de la funcionalización.

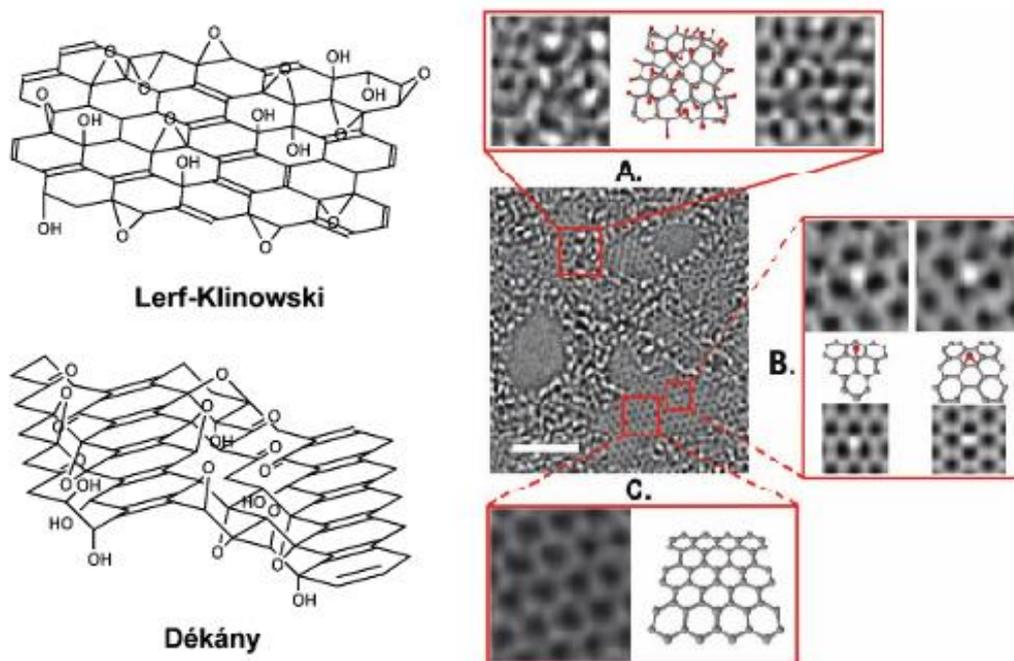


Figura N° 1.9: Se muestran los dos modelos estructurales del OG más aceptados actualmente, Lerf-Klinowski y Dekany (izq.). Comprobación de modelo de Lerf-Klinowski por microscopía HRTEM (der.) [33-34].

1.2.3.2. Reactividad Química

Independientemente del medio de dispersión, las suspensiones coloidales de OG son muy reactivas interactuando normalmente con agentes reductores que permiten su transición a GQM. Entre estos se reporta al H_2S como uno de los primeros agentes de reducción ingresado por Hoffman en 1934. Así mismo, se reportan intentos de reducción en presencia de reductores fuertes, ej. LiAlH_4 . Entre estos el NaBH_4 permite desarrollar una reacción de reducción controlada sobre OG para su conversión a GQM, al igual que la N_2H_4 , aunque esta última tiende a insertar grupos aminos en la estructura del OG lo cual puede alterar sus propiedades electrónicas [35-37].

La Tabla N°1.1, presenta los reductores más usados cuya función principal es la restauración del sistema conjugado “ π ” propia de la estructura del grafeno, la cual puede ser verificada a partir de los cambios observables en sus espectros UV-visible, FTIR y en sus propiedades conductoras. Específicamente, el desplazamiento hacia el rojo en el espectro de absorción del OG sugiere una extensión del sistema π conjugado de acuerdo a la regla de Huckel. Así mismo, el cambio desde un sistema semiconductor/aislante a uno altamente conductor, desde la transición de OG a GQM es otro de los criterios más usados que indican el grado de restauración en el sistema conjugado el cual se reporta como un aumento de la conductividad en función del agente reductor utilizado (Tabla N°1.2) [12, 38-39]. Además, esta restitución puede ser también verificable mediante la espectroscopía Raman como una disminución en la posición de la banda D y un incremento en la relación de áreas D/G en el OG frente a su forma reducida o a través del análisis del grado de funcionalización de la red de carbonos por heteroátomos tales como el O, N, S, B, H, dependiendo de la

ruta oxo-reductiva aplicada. Muchos de estos heteroátomos, propios de los agentes reductores, terminan influyendo en la conductividad eléctrica del GQM, un ejemplo claro es el grupo residual C-N que actúan como dopante tipo-n [40].

Tabla N° 1.1: Grupos funcionales en el OG frente a diversos agentes reductores, mostrándose el posible grupo de reducción que se forma [11].

Grupos	N ₂ H ₄	NaBH ₄	LiAlH ₄	KOH/NaOH	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
Epoxi (C-O-C)	C=C/C ₂ N ₂ H ₂	CH-COH	CH-COH	CH-COH	N.A.	COH-CH ₂ PO ₄
Hidroxilo (C-OH)	CNHNH ₂	N.A.	N.A.	N.A.	C=C	N.A.
Cetona (C=O)	CNHNH ₂	C-OH	CH-OH	COH-COH	N.A.	COH-CH ₂ PO ₄
Carboxilo (-COOH)	Inerte	N.A.	-CHOH	-COONa	N.A.	N.A.
Carbono sp²	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Ester (-O-C=O)	O-C=NNH ₂	N.A.	-O-CHOH	-COOH	N.A.	
Lactol (-O-C-OH)	O-C=NNH ₂	N.A.	-O-CHOH	N.A.	N.A.	N.A.

Tabla N° 1.2: Principales características y valores del OG y su forma reducida [11].

Propiedades	Conductividad (S/cm)	C/O (análisis elemental)	Raman (cm ⁻¹)	FTIR (cm ⁻¹)	UV (nm)	
OG	5,3x10 ⁻⁶ - 4x10 ⁻³	2,7-2,44	1594 (G) 1363 (D)	1060 (C-O) 1220 (fenólico) 1370 (OH bending) 1620 (H ₂ O bending) 1720 (C=O)	230	
GQM	N ₂ H ₄ .H ₂ O	2	10,3	1584 (G) 1352 (D)	N.A.	---
	N ₂ H ₄ pura	5,3x10 ² - 4x10 ⁵	N.A.	1600 (G) 1350 (D) 2700 (2D)	N.A.	N.A.
	Solo H ₂ O	1,0x10 ⁻⁶ - 0,8x10 ⁻³	6	N.A.	Reducción en C=C y C-O-C	N.A.
	NaBH ₄	4,5x10 ¹	2,6 - 8,66	D/G se incrementan	N.A.	260
	Reducción Térmica	0,0009 - 2,75	N.A.	D/G se incrementan	N.A.	N.A.
	Acid. Ascórbico	8 a 15	12,5	D/G se incrementan	1726, 1410, 1226.	264-268
	KOH/NaOH	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Reducción Electroquímica	35 a 85	23,9	1595 (D) 1360 (G)	C-O	N.A.	

1.2.3.3. Capacidad de Dispersión

El medio de reacción más común en la síntesis de OG es el agua y los métodos de dispersión en éste incluyen la sonicación y la agitación mecánica. En relación al primer método, se ha reportado la creación de defectos y la disminución de las dimensiones de las redes de OG desde varios micrómetros hasta decenas de nanómetros en contraste con la dispersión por agitación. Contrario a esto, el método de sonicado es más eficiente en el aislamiento de las monocapas de grafeno funcionalizadas que conforma el OG, reportándose que su dispersabilidad en agua alcanza magnitudes de entre 1 a 4 mg/mL [41].

El OG puede ser dispersado en otros solventes orgánicos tales como dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), etc. Ya que el OG está formado por una red central hidrofóbica y región externa hidrofílica, las cuales le confieren propiedades similares a las de un surfactante [42].

1.2.3.4. Higroscopía

Los grupos hidroxilo, epoxi, y carboxilos en la estructura del OG son muy hidrófilos y tienden a absorber moléculas de agua intercalándolas entre sus planos y formando cadenas por interacciones puentes de hidrógeno entre estas y los grupos oxigenados, inclusive cuando este ha sido expuesto a un intenso secado; influyendo drásticamente en las propiedades mecánicas y electrónicas del OG cuando la concentración de moléculas de agua interlaminar es elevada [43-44]. De otro lado, estudios teóricos reportan que la distancia interlaminar entre las escamas de OG pueden incrementarse desde un valor de 5,1 a 9,0 Å cuando el contenido de agua se incrementa de 0 a 26 %. Y que para concentraciones superiores al 15 % la distancia

interplanar se puede encontrar formada por cadenas agua-agua, que se conectan indirectamente a los grupos funcionales oxigenados (Figura N°1.10) [45-46].

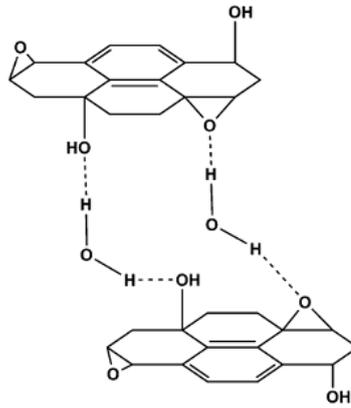


Figura N° 1.10: Interacción Puente de hidrogeno generado por la intercalación de las moléculas de agua entre los planos del óxido de grafeno, interacciones que ayudan a la estabilidad en suspensión acuosa [46].

1.3. Justificación

En relación a lo anterior, la presente tesis de investigación busca describir brevemente la influencia del proceso óxido-reductor de síntesis sobre las propiedades electrónicas y estructurales en el grafito durante su transición a óxido de grafeno (OG) y a grafeno químicamente modificado (GQM). Así mismo, se busca proveer de un documento que detalle en principio uno de los métodos de síntesis más usados en la actualidad para la obtención de nanomateriales derivados del grafeno y que sirva como base para la exploración de nuevas rutas en la obtención de otros nanocompuestos derivados. Adicionalmente, el presente trabajo busca dar a conocer una “*aplicación alternativa*” al actual uso del grafito en nuestro país; y que al igual que en otros países proliferen los trabajos de investigación en relación a su uso industrial con valor agregado, considerando la actual demanda que la industria electrónica, de energía, de remediación ambiental y de seguridad presentan en relación a este material y a sus derivados.

1.4. Hipótesis

Como se mencionó anteriormente las rutas de síntesis para la obtención a gran escala de grafeno siguen siendo una alternativa viable y económica en comparación a las técnicas de aislamiento físico. Aunque claramente aún no se cuenta con una comprensión clara de las etapas de reacción que conforman estas rutas y como estas direccionan las características estructurales y químicas en el grafeno obtenido. En este sentido, la presente tesis pretende evaluar las características espectroscópicas y morfológicas del grafito, el óxido de grafeno y el grafeno químicamente modificado con la intención de comprender la relación entre el grado de modificación química en el

grafito hasta convertirse en GQM y las etapas de síntesis. Claramente, este grado de modificación podría ser cuantificado a través de la densidad de defectos generados o correlacionado con la intensidad de dispersión Raman que pueden presentar estos defectos en presencia de una fuente de luz. Por otra parte, se pretenderá explicar cómo el carácter conductor en el grafito es modificado hasta convertirse en un semiconductor y desarrollar la relación de este efecto con el grado de oxofuncionalización que proveen las etapas de síntesis. La correlación de estos y otros parámetros determinados del análisis espectroscópico y morfológico de estos derivados del grafito nos permitirán tener un manejo más preciso de la técnica de síntesis de Hummers-Offeman, la cual en su forma no modificada ha mostrado grandes avances en la obtención del grafeno.

1.5. Objetivo general

Elaborar un estudio espectroscópico y morfológico del grafeno químicamente modificado (GQM) obtenido por reducción química de su precursor de síntesis, el óxido de grafeno (OG).

1.5.1. Objetivos específicos

- Elaborar un análisis del grado de oxofuncionalización en función de las etapas oxido-reductoras de síntesis sobre grafito en su conversión a OG y el GQM.
- Realizar un análisis de la influencia de las etapas oxido-reductoras de síntesis sobre las propiedades electrónicas en el grafito, el OG y el GQM.
- Realizar un análisis de la influencia de las etapas oxido-reductoras de síntesis sobre las propiedades morfológicas en el grafito, el OG y el GQM.

CAPÍTULO 2

En el presente apartado se describe la evolución del método de exfoliación química como ruta de síntesis en la obtención de grafeno. Resaltando claramente los alcances que ha permitido la ruta de Hummers-Offeman a partir del estudio de sus predecesores y las últimas técnicas de síntesis desarrolladas, tales como la de Tour (2010). Así mismo, se describe brevemente las principales técnicas instrumentales de análisis utilizadas en el desarrollo del presente estudio espectroscópico y morfológico del grafito y de sus derivados de síntesis, el óxido de grafeno y el grafeno químicamente modificado.

2.1. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1.1. Exfoliación Química: Método de Hummers-Offeman

En busca de elucidar la composición del grafito, Brodie (1859) elaboró el primer tratamiento de oxidación para el grafito mediante su oxidación en presencia de HNO_3 fumante y potenciada por la adición de KClO_3 a una temperatura de reacción de 100°C de manera repetida hasta la obtención de un producto de coloración amarillo claro e inerte frente a un nuevo ciclo de oxidación. Reportándose, que el producto final presentaba una composición a base de C, H y O con una fórmula molecular

igual a $C_{11}H_4O_5$, así mismo se observó que las dispersiones básicas o neutras de este producto eran estables, mas no sus dispersiones ácidas, por lo que Brodie lo denomina como *ácido grafitico* [2]. Para evitar que el proceso de oxidación sea repetitivo, se realizaron modificaciones de la ruta de síntesis original entre las cuales se resalta la ruta propuesta por Staudenmaier (1898). El cual introduce dos variaciones importantes que son la adición de H_2SO_4 para mejorar la acidez de la mezcla y la adición de múltiples alícuotas de $KClO_3$ durante el curso de reacción; estos cambios conllevaron a la formación de un producto con un grado de oxidación superior al obtenido por Brodie, así como de una simplificación en el tiempo de síntesis. Sin embargo, las adiciones sucesivas de $KClO_3$ generaba la formación de ClO_2 el cual es tóxico y explosivo limitando la aplicabilidad de la ruta de síntesis [5].

Después de 60 años de la introducción del método de síntesis de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman del Mellon Institution of Industrial Research desarrollaron una nueva ruta de síntesis para la obtención de OG [4]. En la cual, una mezcla libre de agua de H_2SO_4 concentrado, $NaNO_3$ y $KMnO_4$ reacciona con el polvo de grafito oxidándolo a una temperatura aproximadamente de 45 °C. De acuerdo a la descripción de Hummers y Offeman, el proceso de oxidación se realiza en 2 horas, logrando un producto de reacción con un grado de oxidación superior al obtenido con el método de Staudenmaier (Tabla N° 2.1).

Tabla N° 2.1: Comparación de la composición química en el OG obtenido por los métodos de Hummers y Staudenmaier [47].

Método	Carbono (wt%)	Oxígeno (wt%)	H ₂ O (wt%)	Cenizas (wt%)	C/O
Hummers	47,06	27,92	22,99	1,98	2,25
Staudenmaier	52,11	23,99	22,22	1,90	2,89

Aunque con una disposición estructural conformada por un núcleo de grafito y un caparazón de OG. Lo cual originó el desarrollo de diversos métodos de pre-expansión del grafito tales como el propuesto por Kovtyukhova y col. (1999) basado en la intercalación de óxidos de azufre (mezcla de $K_2S_2O_8$ y P_2O_5) entre las láminas de grafito y cuyo compuesto de intercalación es filtrado, lavado y secado antes de ser oxidado mediante la ruta de Hummers-Offeman [7]. De esta manera, el método modificado de Hummers-Offeman se convirtió en uno de los más utilizados en la producción de óxido de grafito, generando estructuras laminares de OG de áreas iguales a $1\mu m^2$, espesores en el rango de 1nm correspondiente a una o dos capas de grafito y composiciones de C:O:H en el rango de 44,18:52,89:2,92 [48].

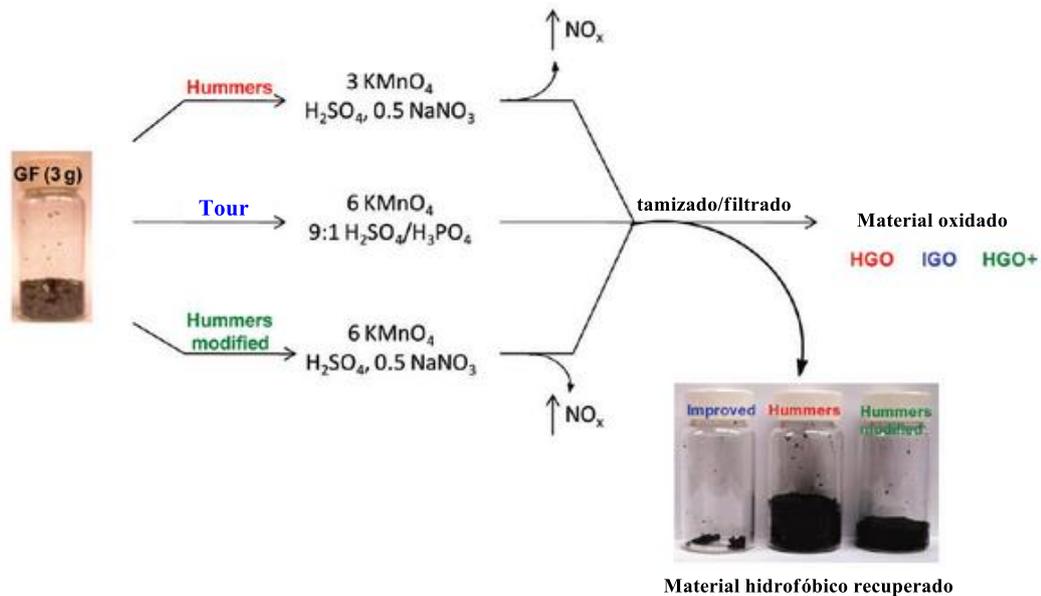


Figura N° 2.1: Comparación de las Rutas de Síntesis de OG más usados actualmente, y una comparación de la eficiencia del método en función de la cantidad de material no oxidado o grafito residual en la síntesis [8].

Por otra parte en el 2010 se introduce una nueva ruta de síntesis para la obtención de OG propuesta por Tour y col. de la Universidad de Rice en la cual se evita el uso de $NaNO_3$ y se incrementa la cantidad de $KMnO_4$, introduciéndose el uso de H_3PO_4

como agente oxidante complementario, el cual presenta como principales ventajas la cero emisión de vapores tóxicos tales como el NO_2 y ClO_2 lo cual lo hace más amigable al medio ambiente y además permite una oxidación de red sin ruptura de la misma mejorándose la eficiencia de reacción y disminuyéndose la densidad de defectos superficiales en el producto final (Figura N° 2.1) [8-9].

2.1.2. Técnicas Instrumentales de Análisis

2.1.2.1. Espectroscopía UV-Visible

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra el registro de la radiación absorbida por el analito como una medida complementaria al fenómeno de transmitancia y cuyo rango de aplicación normalmente está dado entre los 200 a 1200 nm de longitud de onda, lo cual hace posible el análisis de compuestos que absorban radiación desde el ultravioleta próximo al infrarrojo cercano. La absorción de una longitud de onda característica o en un rango restringido de longitudes de onda (banda de absorción) se explica como la promoción de un electrón desde su estado basal a un estado excitado y la consecuente reintegración a su estado fundamental con la liberándose el exceso de energía. Cuando un haz de radiación atraviesa el analito en estudio, la intensidad incidente del haz " P_0 " es atenuada hasta un valor " P " o de intensidad de luz transmitida. Es así que, a la fracción de radiación transmitida, es decir $T = P/P_0$ se le denomina, *transmitancia*.

Por lo general se hace uso de la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia, la cual se relaciona logarítmicamente con esta última mediante la relación, $A = -\log(P/P_0)$. Así mismo la absorbancia puede relacionarse linealmente con la concentración del analito en estudio mediante la relación de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot b \cdot C$

donde, “ ϵ ” es el coeficiente de absortividad molar; “ b ”, es el camino óptico y “ C ” es la concentración de la especie absorbente. Básicamente un espectrómetro UV-visible está formado por las siguientes partes: la fuente de luz que por lo general es una fuente continua, siendo la más conocida la lámpara de wolframio, para análisis en el rango visible (300-700 nm). También son usadas las lámparas de arco de deuterio para análisis en el rango UV próximo (200-300 nm).

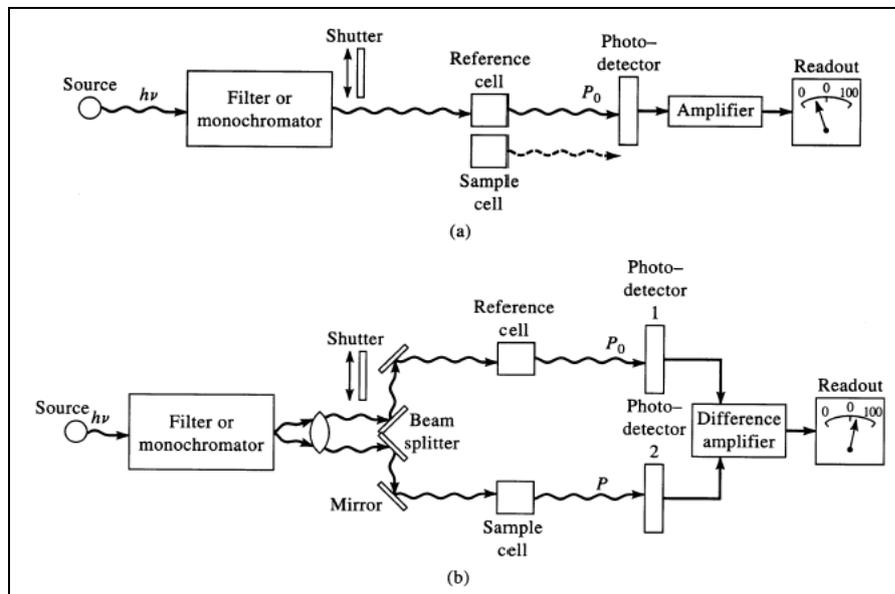


Figura N° 2.2: Diagrama de un Espectrómetro UV-visible de haz simple y doble [49].

Así mismo, forman parte del equipo un portamuestra, un monocromador que realiza la función de filtro de longitudes de onda transmitidas y un detector siendo el más usual entre su clase el fotodiodo, el recibe la luz transmitida y la convierte en una señal eléctrica que por lo general es de muy baja intensidad, por lo que en secuencia a este se encuentra un amplificador de la señal eléctrica de salida comúnmente dispuesto en una conformación de haz simple o doble haz (Figura N° 2.2).

2.1.2.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)

El método de Reflectancia total atenuada (ATR), o también conocido como Reflectancia Interna Múltiple, es una de las técnicas más poderosas y versátiles en la espectrometría de absorción infrarroja. Este método es popular no solo en FTIR, sino también en análisis IR dispersivos. Esto se debe a que no es necesario el pretratamiento de las muestras y sobretodo las mediciones se realizan sin la destrucción de la misma (Figura N° 2.3).

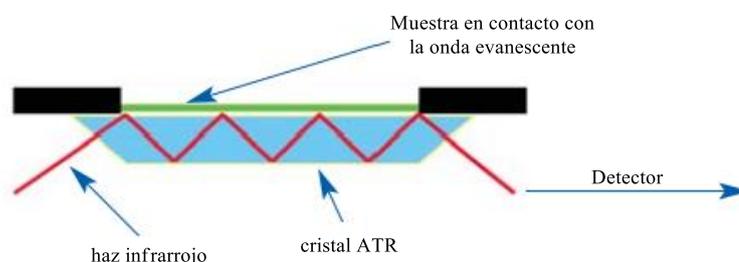


Figura N° 2.3: Esquema del fenómeno de absorción infrarroja en un análisis FTIR-ATR [50].

En principio, la muestra entra en contacto con un haz evanescente de luz que atraviesa un prisma altamente refractivo y que permite la incidencia del haz infrarrojo sobre la muestra en un ángulo de reflexión total (o ángulo crítico de reflexión). Es así que la luz se refleja totalmente en la interface entre el prisma y la muestra y cuya alteración genera el espectro de absorción correspondiente a la muestra. La profundidad de penetración (dp) del haz infrarrojo sobre la muestra está dado por la siguiente ecuación:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{0.5}}$$

Donde, λ es la longitud de onda; θ es el ángulo de incidencia y n_{21}^2 es la relación entre el Índice de refracción de la muestra entre el índice de refracción del prisma.

En un espectro IR medio, se puede distinguir dos regiones: (a) Entre 4000 y 1300 cm^{-1} o región de grupos, en la cual las bandas de absorción están asociadas a los grupos funcionales presentes en la estructura molecular y que suelen estar influenciadas por fenómenos estructurales provocando desplazamientos significativos en las frecuencias de la vibración. Estas vibraciones se derivan de grupos que contienen hidrógeno (C-H, O-H, y N-H) o grupos con dobles y triples enlaces aislados. (b) Por otra parte, la región del espectro entre los 1300 y 400 cm^{-1} , también denominada región de huella dactilar se asocia a modos vibracionales característicos en los enlaces que conforman la estructura del analito en estudio, con la excepción de la presencia de dos enantiómeros, no existen dos moléculas con las mismas frecuencias vibracionales en esta región [50-51].

2.1.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis donde la dispersión inelástica de una luz monocromática, que generalmente proviene de una fuente laser interacciona con la muestra. La luz dispersada por la muestra es luego recogida con un sistema de lentes y enviada a un espectrofotómetro para la obtención del espectro Raman. Por otro lado, la frecuencia de los fotones incidentes puede variar al interactuar con la muestra, ya que, tras el proceso de absorción de radiación por parte de la muestra, esta puede emitir fotones con longitudes de onda con la misma o con diferente longitud de onda. Generalmente cuando la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la luz incidente se habla de una dispersión del tipo Rayleigh o dispersión elástica. Por otro lado, cuando el proceso es inelástico y tiende a alterar la frecuencia de la radiación incidente se le conoce como dispersión Raman.

Una de las características de este último tipo de dispersión es que es muy débil (de aprox. 10^{-5} % la luz incidente), y como se mencionó esta dispersión puede tener una frecuencia menor, conocida como dispersión Stokes o por el contrario tener una frecuencia mayor, también denominada dispersión anti-Stokes. Es gracias a la capacidad de detectar estos desplazamientos o cambios entre la frecuencia incidente y la dispersada, que la espectroscopía Raman es muy usada en la determinación de modos vibracionales de muy baja energía, tales como los modos vibracionales, rotacionales entre otros [52].

Históricamente la espectroscopía Raman ha jugado un papel importante en la caracterización estructural de materiales grafiticos [53]. Ya que, debido a la dispersión electrónica presente en los orbitales π en el grafeno estas se hacen detectables por esta técnica permitiéndonos caracterizar los modos inelásticos de vibración generadas por las interacciones electro-fonónicas en las redes de carbono que conforman a este nanomaterial. Y al igual que los compuestos de carbono más comunes, el espectro Raman para el grafeno contiene ciertos modos resonantes característicos presentes principalmente en la región de 1000 a 2000 cm^{-1} [54].

En referencia al estudio de grafeno y de sus compuestos derivados tales como el OG y GQM por esta técnica espectroscópica, se presta mucha atención a ciertos modos de resonancia como la banda D en 1350 cm^{-1} , G en 1580 , G* en 2450 cm^{-1} y la banda 2D en 2700 cm^{-1} en el grafeno. Específicamente, la banda G se relacionan con el tipo modo vibracional por estiramiento (stretching) presente en todos los pares de átomos de carbono con hibridación sp^2 en el sistema de anillos o cadenas de carbono que conforman la estructura del grafeno. Así mismo, la banda D se relacionada con un tipo de modo vibracional por tensión denominado breathing o de

“respiración” en los anillos de carbono, aunque se le categoriza como un modo de vibración “*prohibido*” este puede ser activado en presencia de defectos superficiales tal como la ruptura de la simetría en la estructura del grafeno (Figura N° 2.4). Esta señal también puede verse alterada en función del número de monocapas de grafeno que conforman al material grafito en estudio por lo cual un estudio de estos modos de resonancia se considera una metodología no destructiva para la determinación estructural de diversos materiales carbonosos [55-56] (Figura N° 2.5).

Por otra parte, se hace mención de otros modos de vibración característicos en el grafeno como el relacionado a la banda 2D que parte como una doble resonancia de la banda D por la interacción de dos puntos K (átomos de carbono de esquina en un ciclo de carbono) no equivalentes en la zona de Brillouin, explicada como la interacción entre un defecto y fonón entre dos regiones de frontera en la zona de Brillouin. En relación a la banda G^* , se explica como un modo generado por la interacción de un fonón acústico y uno óptico, entre dos regiones límites.

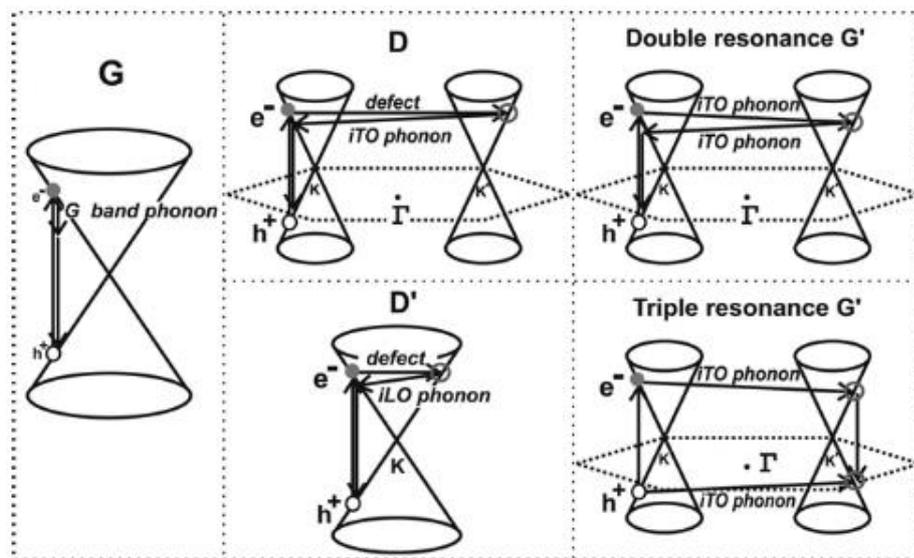


Figura N° 2.4: Interacciones electro-fonónicas que se presentan en la zona de Brillouin y que forman los modos característicos reportados por la espectroscopia Raman como las bandas G, D, D* y G^* [52].

El espectro Raman para OG básicamente se caracteriza por la presencia de una amplia banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) y una banda G ($\sim 1594\text{ cm}^{-1}$), así como de una amplia banda entre 2680 a 3050 cm^{-1} como una combinación de los diferentes modos vibracionales generados por los grupos funcionales que aumentan los defectos superficiales en la red de grafeno. Por otra parte la relación de intensidades entre $I(D)/I(G)$ es de aproximadamente $0,95$ lo que confirma la existencia de una gran cantidad de defectos en la red cristalina.

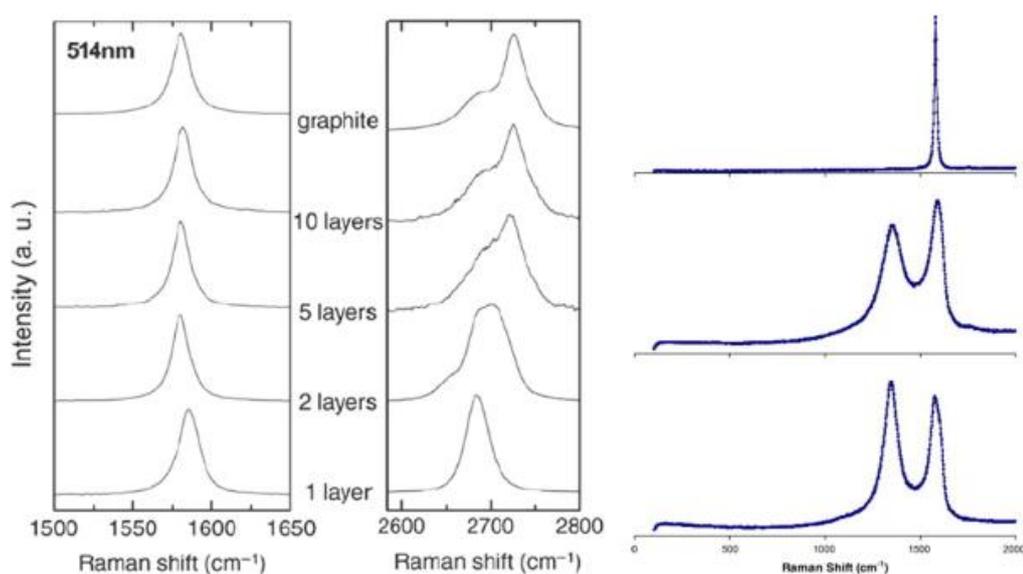


Figura N° 2.5: Se presenta la influencia del número de láminas de grafeno sobre los modos de vibración presentes en el grafeno, lo que se muestra como una alteración en sus bandas características, bandas G y 2D (izquierda). Una comparación de las bandas G y D entre los espectros del grafito, OG y grafeno reducido térmicamente (derecha) [55].

2.1.2.4. Microscopía Óptica

En la investigación de Grafeno, la microscopía óptica nos permite identificar y determinar las dimensiones de las muestras de Grafeno, de manera simple, rápida y confiable. La microscopía óptica ha demostrado ser una técnica muy eficiente en el estudio de nano materiales 2D, siendo demostrado por Novoselov (2004) y Ni (2007) [1, 21].

Los cuales han reportado que el método de reflexión tiene la suficiente sensibilidad para identificar y cuantificar el número de capas de grafeno que forma la estructura carbonosa de multicapas tal como el grafito altamente orientado (Figura N° 2.6).

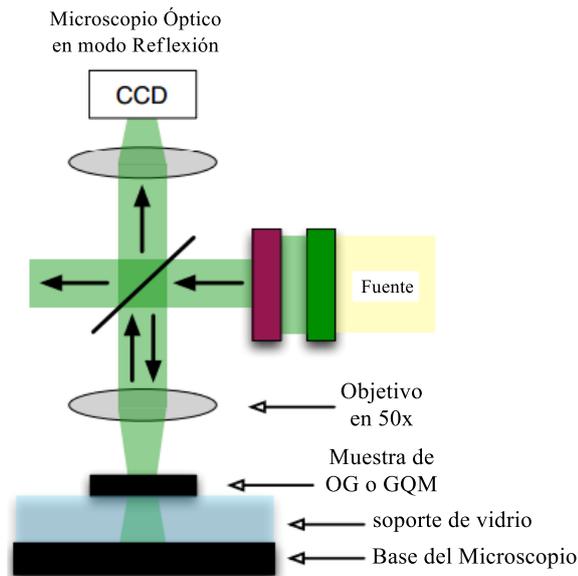


Figura N° 2.6: Esquema del análisis morfológico por Microscopía Óptica por el método de reflexión aplicado para las escamas de OG y GQM.

2.1.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Entre las técnicas de caracterización más usadas en el estudio morfológico y topológico para el grafeno y derivados, la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se ha presentado como una de las herramientas de análisis más útil en la determinación del número de monocapas que lo conforma así como en el grado del plegamiento que pueden presentar estas. De tal manera que esta técnica permite además distinguir entre la existencia de una escama de grafeno y una de su forma oxidada, OG; o de otros nanocompuestos derivados.

En relación a la técnica instrumental, esta técnica permite evaluar superficialmente nanomateriales, proceso que se realiza por la medición de las fuerzas presentes entre

una punta muy afilada (sonda) y la superficie de la muestra con una proximidad entre ambas de 0,2 a 10 nm. Generalmente esta sonda está sujeta a un cantiléver el cual está hecho a base de Si o Si₃N₄ y que en función a la reflexión de un haz laser, externo al cantiléver, se detecta a través de un fotodiodo la deflexión o pequeños movimientos del cantiléver al recorrer la superficie de la muestra. El registro de deflexión en el eje Z en función de las posiciones en los ejes X e Y en la superficie de la muestra permiten generar una imagen 3D de la misma.

Asi mismo, la magnitud de la fuerza presente entre el cantiléver y la muestra depende de la constante elástica del cantiléver y de la distancia entre la muestra y la sonda. Esta fuerza puede ser descrita por la ley de Hook, permitiendo al equipo reportar información con relación a las propiedades mecánicas del material en estudio. Es así que la primera interacción entre la muestra y la sonda para una distancia de separación corta ($d < 0,5\text{nm}$) está dada por las interacciones de Van der Waals. De otro lado, las interacciones que son relevantes a distancias de separación superiores son las de capilaridad, las electrostáticas y las de interacción magnética. Esta técnica presenta principalmente 3 modos de análisis conocidos como de contacto (*contact mode*), de contacto oscilante (*tapping mode*) y un modo de no contacto (*non-contact mode*).

En el primero la distancia sonda-muestra es menor a 0,5nm y la interacción de la sonda con la superficie de la muestra es de carácter repulsivo. Al mantener constante la deflexión del cantiléver se mantiene constante la fuerza de interacción entre la sonda y la muestra permitiendo obtener una imagen de la superficie de la muestra. Entre las ventajas de este modo de análisis esta su velocidad de barrido y su aplicabilidad sobre muestras rugosas. Por otra parte, en el modo oscilante el

cantiléver oscila con una frecuencia resonante y la distancia sonda-muestra se encuentra entre los 0,5 a 2nm. Esta frecuencia de oscilamiento es producida por un material piezoeléctrico que se encuentra posicionado sobre el soporte de la punta o sonda de análisis. Es así, que las imágenes son reportadas a una amplitud de oscilación constante por efecto de la interacción sonda-muestra (Figura N° 2.7).

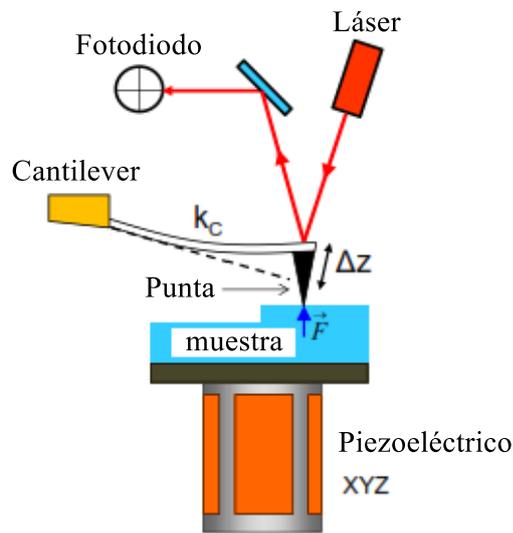


Figura N° 2.7: Esquema del proceso de sondeo superficial por Microscopía de Fuerza Atómica en modo de contacto oscilante, en donde la fuerza de interacción puede ser calculada como $F=k_c\Delta z$. Así mismo se muestran las partes del sistema de análisis comprendido por el cantiléver (en blanco), la sonda o punta (en negro), muestra (en celeste), el láser (en rojo), el detector (fotodiodo) y el componente piezoeléctrico (PZT, en naranja) [57].

De esta forma las imágenes presentan una mayor resolución que el modo de contacto con una alteración mínima de la muestra, pero con velocidades de barrido muy bajas. Otros de los modos de análisis que presenta esta técnica, es el modo de no contacto y como su nombre lo menciona no existe interacción entre la sonda y la superficie de la muestra de tal manera que el cantiléver oscila ligeramente con una amplitud de oscilación de unos cuantos nanómetros. Esta amplitud es compensada por la generada a base de las fuerzas de Van der Waals para distancias de 1-10 nm entre la sonda y la muestra manteniéndose así la amplitud y la frecuencia de

oscilación constante. Una de las principales ventajas de este método es la ausencia de degradación de las muestras y las puntas de sondeo. La aplicación de esta técnica en el estudio de grafeno, el OG, el GQM y otros derivados del grafeno ha ido en aumento en relación a las diversas formas de obtención de este o al dopamiento de estas nanoestructuras con otras de carácter metálico o semiconductor. Particularmente, en el estudio del OG la microscopía de fuerza atómica nos permite distinguir ciertas características como su grado de plegamiento en comparación al grafeno, así mismo se reporta que la distancia interplanar de las monocapas de OG se encuentra entre 0,7-0,8 nm. Además, la funcionalización superficial y de borde le confiere al OG una topología rugosa, de acuerdo a lo reportado por Shen y col. Por otra parte, muestras de GQM exfoliadas han reportado distancias interplanares de 0,2 a 0,4nm, con ciertas regiones que bordean los 1,5 nm dependiendo del grado de higroscopía que presenten las muestras de GQM [46, 57-58].

CAPÍTULO 3

Se describe la ejecución del método de Hummers-Offeman en la modificación química del grafito a través de dos etapas, una inicial de oxofuncionalización y aislamiento de las capas de grafeno por intercalación de grupos químicos y una segunda de restitución del sistema π sobre las capas de grafeno oxofuncionalizado aisladas en presencia de NaBH_4 . Así mismo, se reportan las condiciones de análisis instrumental aplicadas al estudio espectroscópico y morfológicos de las especies antes mencionadas.

3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.1. Síntesis del grafeno químicamente modificado: Reactivos

Todos los reactivos usados en el presente estudio fueron aplicados sin purificaciones o modificaciones adicionales y sus cantidades fueron recalculadas en función de 1,0 eq-g de polvo de grafito (99,5 %, Tecnofil S.A., Perú) [16, 59-60]. Siendo usados directamente en la etapa de oxidación: NaNO_3 (pp. ≥ 99 %, Sigma Aldrich), H_2SO_4 concentrado (pp. 98 %, MERCK), KMnO_4 (pp. 97 %, MERCK), H_2O_2 (30 % wt, MERCK) y etanol (96 %, MERCK) o preparados *in-situ* tales como las soluciones de HCl al 30 % y de NaOH (pH 12). De otro lado, la etapa de

reducción implicó la preparación de una solución de NaHB_4 (pp. $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) preparada *in-situ* y se usó como agente reductor para la obtención de escamas de GQM.

3.1.2. Síntesis del óxido de Grafeno (OG)

Aplicando la ruta de síntesis de Hummers-Offeman se ejecutó la oxidación de 1.0 g polvo de grafito (Gr) en presencia de 0,5 g de NaNO_3 por la adición de 23,0 mL de H_2SO_4 concentrado bajo agitación constante [4]. Seguidamente se adicionaron 3,0 g de KMnO_4 y 46,0 mL de H_2O Milli-Q (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) fijando la temperatura de reacción en un rango de 95 a 98 °C. Adicionalmente, se adicionan 1.0 mL de H_2O_2 obteniéndose una suspensión final de coloración marrón claro la cual es centrifugada a 5000 RPM durante 45 minutos y lavada por duplicado con H_2O destilada, HCl al 30 % y con etanol absoluto, para luego ser secada a temperatura ambiente.

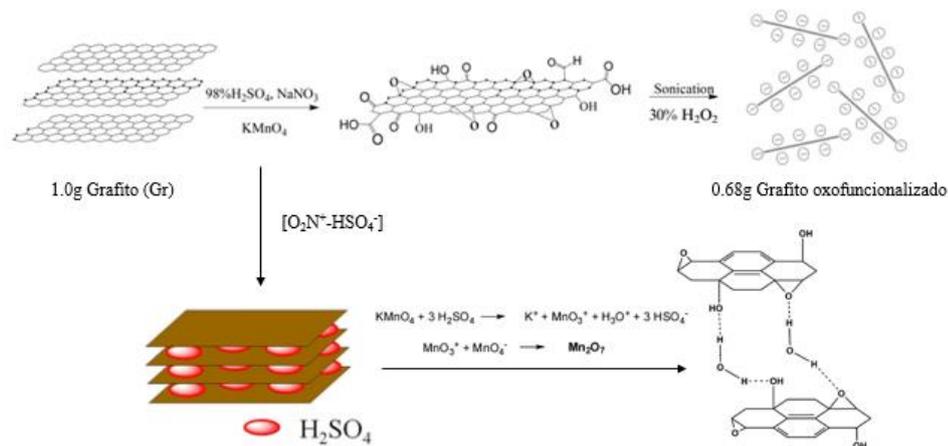


Figura N° 3.1: Esquema de la etapa de oxidación del Gr a OG.

De manera que 10 mg del material sólido, denominado *óxido de grafito ácido* (OGa), es redispersado en 30 mL de una solución de NaOH con un pH igual a 12 mediante un tratamiento por ultrasonido durante 60 minutos y centrifugado a 10000 RPM

durante 5 minutos eliminando el material no exfoliado y adquiriendo una suspensión coloidal de OG estable (Figura N° 3.1).

3.1.3. Proceso de restitución química para la obtención del GQM

En este punto se implementó un proceso híbrido de reducción químico-térmico compuesto por dos etapas: una primera de reducción química, en la cual 30 mL de la suspensión coloidal de OG (0.3 mg/mL) reaccionan con 20 mL de una solución de NaBH_4 al 150 mM preparada *in-situ*, en agitación constante y a una temperatura de 98-100 °C durante 24 horas. Obteniéndose, como material precipitado escamas de GQM las cuales fueron filtradas, secadas a temperatura ambiente y dispuesta para su análisis (Figura N° 3.2).

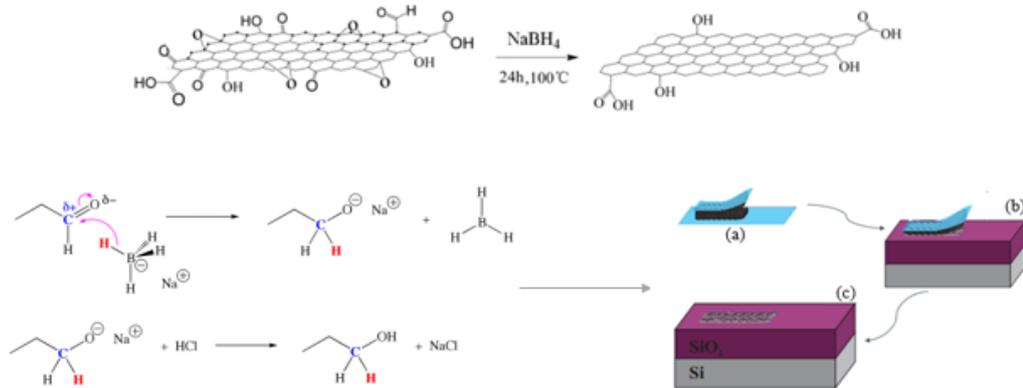


Figura N° 3.2: (Sup.) Esquema de la etapa de reducción química del OG → GQM en presencia de NaBH_4 . (Inf. Izq.) Mecanismo de reducción de NaBH_4 sobre los grupos carbonilo tipo aldehídicos y cetónicos ($\text{C}=\text{O}$). (Inf. Der.) (a) Exfoliación micro-mecánica del OG y el GQM. (b) Impregnación leve de los polvos de OG y GQM sobre el sustrato de Si/ SiO_2 -300nm. (c) Producto final tras el soporte.

3.1.4. Impregnación micromecánica de las escamas de OG y GQM

Los polvos de OG y GQM obtenidos en las etapas de oxidación y de restitución química, respectivamente; fueron impregnados sobre soportes de Si/ SiO_2 - 300 nm y exfoliados mecánicamente, principalmente para mejorar la reproducibilidad del

estudio espectroscópico y morfológico mediante las técnicas de Espectroscopía Raman, microscopia óptica y de fuerza atómica (Figura N° 3.2, Inf. Izq.).

3.1.5. Estudio Espectroscópico de las escamas de OG y GQM

Para una primera estimación del grado de oxofuncionalización sobre las escamas de grafito se utilizó la técnica de absorción UV-visible en modo transmitancia sobre las suspensiones acuosas de OG y GQM en un rango de análisis de 200 a 500 nm a través de un espectrofotómetro Modelo Lambda 25, Perkin Elmer. Los grupos químicos generados en la ruta síntesis fueron determinados por el análisis de los polvos de grafito, OG y GQM mediante un espectrofotómetro infrarrojo en modo de reflectancia total atenuado (FTIR-ATR, por sus siglas en inglés); en un rango de estudio de 4000 a 500 cm^{-1} , de marca Varian. El grado de modificación estructural y el carácter semiconductor del OG y GQM fueron estudiados mediante el uso de un Micro-espectrómetro Raman Dispersivo T64000, Horiba Jobin-Yvon, en el cual se analizó la dispersión Raman generada por la incidencia de un haz láser de longitud de onda igual a 534 nm ($P \leq 500$ mW) sobre las muestras sólidas de OG y GQM soportadas en sustratos de Si/SiO₂-300 nm.

3.1.6. Estudio Morfológico de las escamas de OG y GQM

Se realizó el mapeo y la estimación de las características morfológicas en las escamas de OG y GQM soportadas, utilizando un microscopio Carl Zeiss modelo Axio Scope A.1 en modo de reflexión. Este análisis fue extendido mediante el estudio porfilométrico realizado a través de un microscopio de Fuerza Atómica en modo oscilante (*tapping*), 5500 Agilent technologies.

CAPÍTULO 4

En el presente capítulo se detallan los resultados obtenidos a partir del análisis instrumental espectroscópico y morfológico realizado sobre el compuesto de partida, *el grafito (Gr)*, precursor de síntesis, *el óxido de grafeno (OG)*, y el producto final, *el grafeno químicamente modificado (GQM)* y se reportan las discusiones y estimaciones correspondientes a cada análisis realizado.

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.1. Síntesis del Óxido de Grafeno y del Grafeno Químicamente Modificado

En relación a la síntesis se reporta un rendimiento en la etapa de oxidación igual al 68% a partir de 1.0g polvo de grafito, es decir 0.68 g de grafito fueron oxofuncionalizados tras la aplicación del método Hummers-Offeman. De otro lado, la transición (OG→GQM) durante la etapa de reducción en presencia de una solución de NaBH₄ pudo ser fácilmente verificada por un cambio en la coloración de la suspensión OG desde marrón a gris oscuro y una disminución drástica de la polaridad en el producto de reducción con relación a la forma oxidada. De esta manera, se pudo intuir que la presencia de algunos grupos funcionales oxigenados que le proveían una alta polaridad al OG fueron eliminados, infiriéndose así que la

primera etapa de reducción propició una restitución parcial del sistema conjugado π en las capas de grafeno que conforman al GQM, este análisis claramente se extiende en el estudio espectroscópico realizados sobre las suspensiones y los polvos de OG y GQM mediante la espectroscopía UV-visible y FTIR. Seguidamente se realizó la impregnación micromecánica de las escamas de OG y GQM sobre soportes de Si/SiO₂-300 nm. Este procedimiento nos permitió ejecutar el mapeo por reflexión óptica, el análisis espectroscópico Raman y la determinación de las características morfológicas mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA); evaluándose la conversión del OG a GQM a través de parámetros como el grado de restitución π , la densidad de defectos, la distancia entre defectos, la magnitud del band gap, el tamaño de cristal y las características topológicas del GQM obtenido tras la etapa de reducción.

4.1.2. Estudio Espectroscópico

4.1.2.1. Análisis por Espectroscopía Ultravioleta

El análisis por espectroscopía UV nos muestra claramente el desplazamiento en la banda de 230 nm en OG relacionada con las transiciones electrónicas entre los orbitales π y π^* en los enlaces C=C restantes tras el proceso de oxidación. Así mismo se observa una banda de absorción con un pico máximo en 300 nm, que de acuerdo a lo reportado por Luo y col. se relaciona con las transiciones electrónicas entre los n y π^* presentes en los grupos C=O, que conforman la estructura del OG, de acuerdo al modelo estructural de Lerf (Figura N° 4.1).

En relación al primer pico de absorción, se observa claramente un desplazamiento batocrómico hasta una longitud de onda igual a 257 nm, y que en contraste con los

reportado en la Tabla 1.2, para el análisis UV antes y después del proceso de reducción confirma una restitución parcial del sistema conjugado π en la red de grafeno o se puede entender como la reactivación de los grupos cromóforos que presenta la estructura del GQM.

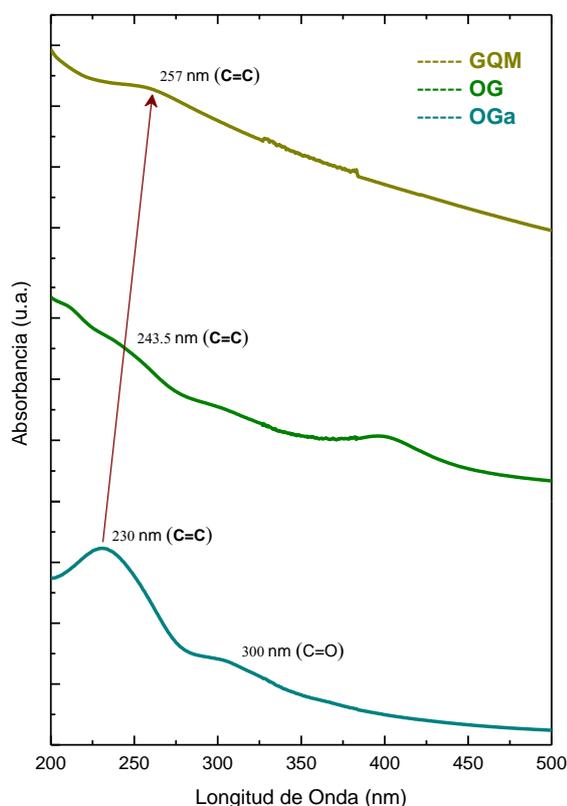


Figura N° 4.1: Espectro de absorción UV-visible del óxido de Grafeno ácido (OGa) en comparación al Óxido de Grafeno (OG) y la forma reducida el Grafeno Químicamente Modificado (GQM).

Por otro lado, el análisis del segundo pico de absorción presente en 300 nm, muestra un desplazamiento hipocrómico o una disminución en su intensidad de absorción, lo cual se relaciona con una disminución en la proporción de los grupos auxóchromos o grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del OG [11]. De acuerdo a Robert Vajtai, la eliminación de esta banda de absorción es también

característica de la recuperación del sistema conjugado π , pero se relaciona aún más con la reducción de los grupos $-\text{COOH}$ presentes en los bordes de las láminas del OG [61]. Por que conforme a lo señalado por Pei y col. esta alteración en la densidad de los grupos funcionales oxigenados tras la reducción por NaHB_4 es altamente efectiva sobre los grupos $\text{C}=\text{O}$ y menos efectiva sobre los grupos carboxilos (COOH) y epoxi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [62].

4.1.2.2. Análisis FTIR-ATR

Una forma de describir estructuralmente al OG y GQM, es a partir de la identificación de los grupos funcionales, principalmente de aquellos presentes en la región dactiloscópica en el espectro IR (de 600 a 1400 cm^{-1}). Dado que estos grupos químicos son característicos en comparación a los registrados a mayores números de onda. Entre los alcances reportados tras la identificación de los grupos funcionales presentes en el OG se encuentra la explicación del carácter aislante en el OG, por un cambio en el estado de hibridación sp^2 de los átomos de carbono presente en su estructura como $\text{C}=\text{C}$ a una hibridación sp^3 con la formación de grupos $\text{C}=\text{O}$, COOH , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ($-\text{O}-$) y $\text{C}-\text{OH}$ principalmente, encontrándose tanto en el plano o los bordes de las láminas de grafeno, lo cual reduce el porcentaje de enlace π , por solapamiento transversal de los orbitales p no hibridizados, y por ende reduce los estados electrónicos en el nivel de Fermi, lo que implica una restricción parcial en su conductividad [63].

Como se mencionó en capítulos anteriores, las características estructurales en el OG y el GQM difieren en gran medida al porcentaje de carbono en la muestra de grafito, como a la ruta de síntesis aplicada para su oxidación y su seguida reducción.

Por lo que es imperativo tener una descripción del grado de funcionalización del grafito utilizado para su transición a OG y estimar el grado de restitución del sistema conjugado π , después de su reducción química. Por lo tanto, para una mejor descripción del espectro IR en el OG y GQM, este se dividió en dos regiones: (a) Región de huella dactilar, desde los 600 a 1400 cm^{-1} y (b) Región de simples y dobles enlaces de 1400 a 2000 cm^{-1} y de 2500 a 3800 cm^{-1} (Figuras N°4.2 y N°4.3).

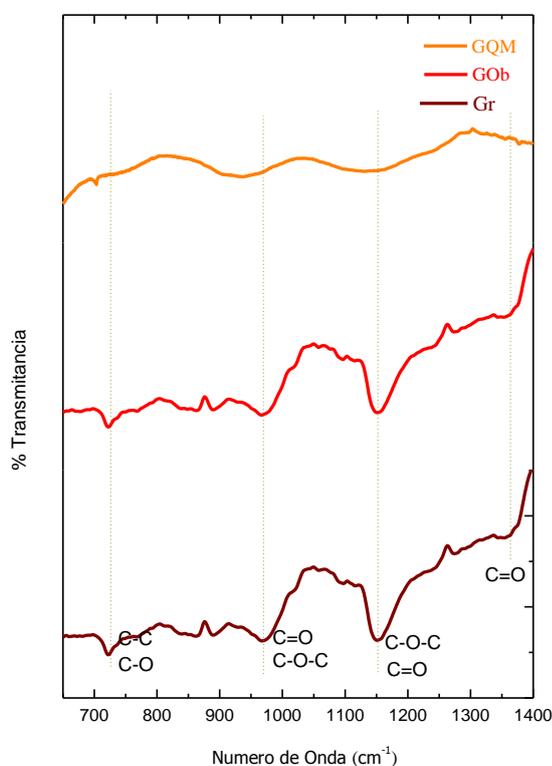


Figura N° 4.2: Espectro FTIR en la región de huella dactilar, para el grafito (Gr), el óxido de grafeno (OG) y grafeno químicamente modificado (GQM).

La región (a) del espectro FTIR presenta 4 bandas de mínima transmitancia (o máxima absorción) asociadas a modos vibracionales característicos en la estructura del Gr, OG y el GQM. Reportándose que la banda presente entre 700 a 800 cm^{-1} corresponde a un modo vibracional de tensión asimétrica de los grupos epóxido de

borde (-O-) en la estructura del OG, caso contrario para el Gr este modo vibracional correspondería a un modo vibracional de tensión de los enlaces C-C de borde o frontera en las láminas de Gr.

Por otra parte, la banda presente entre 900 a 1100 cm^{-1} es asociada a modos vibracionales de tensión presentes en los grupos C=O y C-O-C, -COOH y C-OH presentes en el OG y en menor grado en el Gr. Así mismo, las dos últimas bandas entre 1100 a 1250 cm^{-1} y 1300 a 1400 cm^{-1} son de igual manera relacionadas a modos vibracionales característicos en grupos éter (C-O-C), carbonilo (C=O) y epoxi (-O-) [64]. Con el fin de lograr un mayor entendimiento sobre qué dirección toma el proceso de funcionalización en la estructura del Gr al pasar a OG, se realizó un análisis diferencial de transmitancia. En este espectro diferencial, se muestra que el fenómeno de funcionalización en el Gr, se genera principalmente sobre los átomos de carbono presentes en los bordes de las láminas de Gr, con la formación de grupos oxigenados epoxi y que se aprecia como la intensificación de la banda presente entre 700-800 cm^{-1} . De igual manera, el espectro diferencial IR nos muestra un gran aumento en el porcentaje de transmitancia tras el proceso de oxidación del Gr, en la región entre 1050 a 1250 cm^{-1} región que se muestra como un solapamiento de diversas bandas, y que de acuerdo a Acik y col. esta banda se origina por la contribución de diversos grupos funcionales oxigenados en la estructura del OG, tales como -COOH, C=O, C-OH y C-O-C. Si bien Acik reporta la misma región en el espectro diferencial IR dividida en 3 subregiones con la presencia de una mayor cantidad de grupos oxigenados, cabe resaltar que el estudio se realizó sobre OG de 1 a 3 monocapas, los cuales presentan una mayor reactividad química en relación al OG con un mayor número de capas. Lográndose inferir, que el grado de

funcionalización es menor en comparación a lo reportado, ya que existen menos grupos oxigenados que alteren el porcentaje de transmitancia del Gr antes del proceso oxidación (Figura N° 4.3).

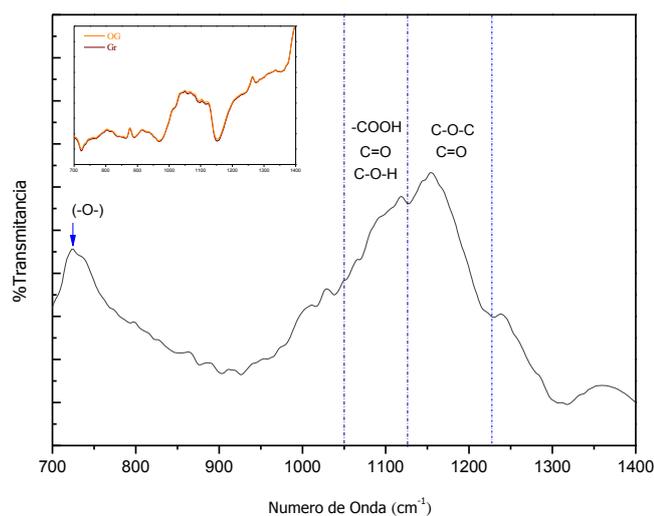


Figura N° 4.3: Espectro FTIR diferencial entre el Gr y el OG en la región de huella dactilar (a) del espectro IR. Sobre posición de los espectros originales del Gr y OG acotados en la región (a) (Imagen insertada).

Análogamente, se realizó el análisis de la región (b) en el espectro IR para el Gr y el OG. Para lo cual se identificó bandas de mínima transmitancia, las cuales fueron relacionadas a los modos vibracionales característicos de ciertos grupos funcionales tales como C=C en 1550-1650cm⁻¹, los grupos -COOH y C=O presentes entre 1650 cm⁻¹ a 1800 cm⁻¹, así como entre 2800 a 3000 cm⁻¹ y de los grupos C-OH y HO-H en 3200 a 3750 cm⁻¹.

Específicamente, Acik y col. reportan la presencia de grupos cetónicos y carboxílicos entre 1700 a 1900 cm⁻¹, así mismo hace mención de un modo vibracional de estiramiento o “stretching” presente en los grupos C=C presentes en los planos de la red de carbono entre 1550 a 1650 cm⁻¹. Así mismo se reporta la

existencia de una banda entre $3200-3750\text{ cm}^{-1}$ por la presencia de grupos hidroxilo OH, presente en los grupos $-\text{COOH}$ o en las moléculas de H_2O , que puedan estar intercaladas entre las monocapas de OG, lo cual indicaría cierto grado de higroscopía en el OG obtenido. Por otra parte, se elaboró el espectro diferencial para esta región (b), Observándose que los principales cambios en la transmitancia se deben a la funcionalización del Gr por grupos epoxi ($-\text{O}-$), éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), carboxilo (COOH), carbonilos cetónicos ($\text{C}=\text{O}$) e hidroxilos ($\text{C}-\text{OH}$ u H_2O) (Figuras N° 4.4 y 4.5).

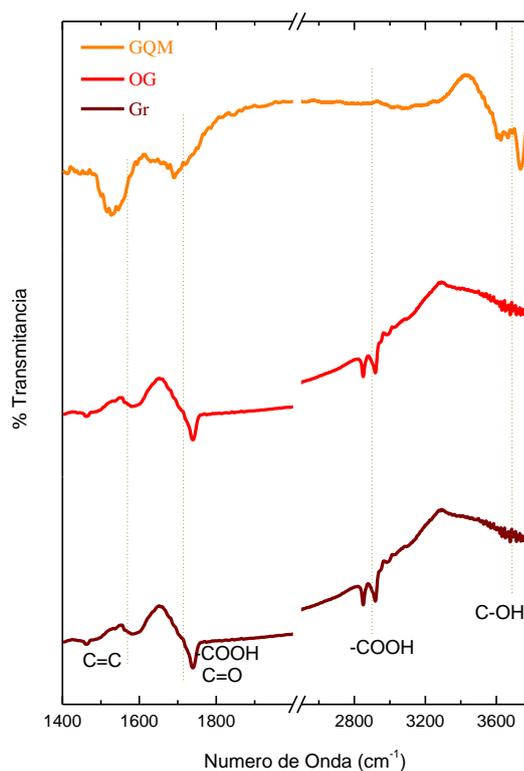


Figura N° 4.4: Espectro FTIR en la región (b), para el grafito (Gr), el óxido de grafeno (OG) y el grafeno químicamente modificado (GQM).

Cabe mencionar que los espectros para GQM, no requirieron de un análisis diferencial de transmitancia, ya que es fácilmente observable el cambio en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos epoxi en el rango de 700-

800 cm^{-1} , así como en las bandas correspondientes a los grupos carboxilo, carbonilo, éteres e hidroxilos tanto en la región de análisis (a) y (b).

Particularmente, es de mucho interés analizar las bandas correspondientes a los grupos epoxi y a grupos de doble enlace carbono ($\text{C}=\text{C}$), ya que el primero se interrelaciona mucho con la fracción de átomos de carbono pertenecientes a las mono capas de OG que han alterado su estado de hibridación desde sp^2 a sp^3 , por otra parte el incremento en la intensidad de la banda de los grupos $\text{C}=\text{C}$, nos indica la restitución del sistema conjugado o la restitución a un estado de hibridación sp^2 para los átomos de carbono presentes en los bordes de las láminas o mono capas de OG.

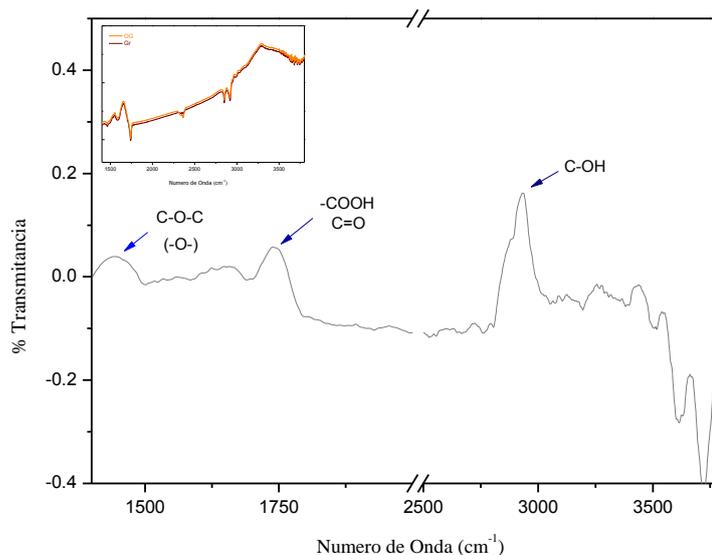


Figura N° 4.5: Espectro FTIR diferencial entre el Gr y el OG en la región (b) en el espectro IR. Sobre posición de los espectros originales del Gr y OG acotados en la región (b) (Imagen insertada).

A manera de resumen podemos afirmar que el proceso de oxidación del Gr se realiza principalmente sobre los átomos de carbono presente en los bordes, funcionalizándose como grupos carboxilo, éter, epoxi e hidroxilo y en menor medida sobre los átomos de carbono de la red interna, formando los grupos éter, hidroxilo y

epoxi principalmente. Por otra parte, se observa que la reducción de OG en presencia de NaBH_4 , es direccionada a la restitución de la hibridación sp^2 sobre los átomos de carbono de frontera que se encuentran en su forma oxidada como carboxilo, éter y en menor grado sobre los átomos de carbono de red que se presentan grupos epoxi en la estructura de GQM (Tabla N° 4.1).

Tabla N° 4.1: Reporte de los grupos químicos presentes el Gr, OG y GQM conforme al análisis FTIR-ATR.

Especie Química	Numero de onda (cm^{-1})	Modo Vibracional	Grupo Químico
Grafito (Gr)	700-800	Tensión Simétrica	C-C (frontera)
	900-1100		C=O, C-O-C, -COOH, C-OH
	1550-1650	Estiramiento	C=C (red)
Óxido de grafeno (OG)	700-800	Tensión asimétrica	(-O-) (frontera)
	900-1100	Tensión Simétrica	C=O, C-O-C
	1050-1200		-COOH
	1100-1200		C-O-C
	1300-1400		C=O
	2500-3000		-COOH
Grafeno Químicamente Modificado (GQM)	900-1000	Tensión Simétrica	(-O-)
	1100-1200		C=O
	1550-1650	Estiramiento	C=C (red)
	1650-1800	Tensión Simétrica	$\text{R}_1\text{-CO-R}_2$ (cetónico)
	3200-3750		C-OH, H-OH (intercalación)

4.1.2.3. Análisis por Espectroscopía Raman

Como se mencionó en el capítulo anterior, la capacidad de la espectroscopía Raman en el análisis de grafeno se centra en la habilidad de determinar los modos vibracionales característicos, ya sea por un fenómeno de tensión o flexión presente entre los átomos de carbono que conforman ciclos o cadenas dentro de la estructura del grafeno. Y que estos se presentan como bandas características en el espectro Raman del grafeno y que puede ser alterado por la presencia de defectos en la red de átomos de carbono lo cual puede activar modos vibracionales que inicialmente eran prohibidos, tales como el modo D o en el caso de la banda G^* , la cual se presenta por

la interacción no simétrica de dos puntos K en la zona de Brillouin. Gracias a esta característica, evaluaremos en el siguiente apartado el grado de formación de defectos generados por el proceso de oxidación del grafito, para la obtención del OG, así como el grado en el que el sistema sp^2 se regenera tras el proceso de reducción. La presencia del modo vibracional D en el espectro Raman del grafito está en principio prohibido y solo es activado por la existencia de defectos estructurales, por lo que la intensidad de su banda nos permite inferir el grado de defectos generados tras el proceso de oxidación, tal como se observa en la Figura N°4.6.

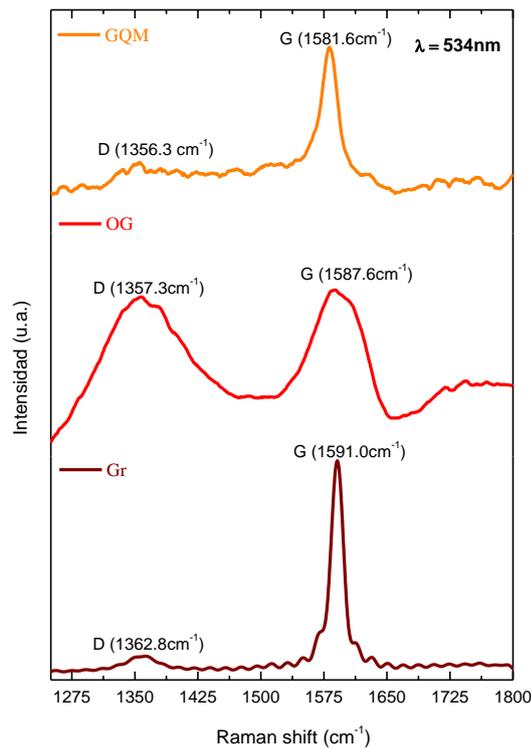


Figura N° 4.6: Micro-espectroscopia Raman para el Gr, el OG y el GQM tras la incidencia de un laser de 534 nm de longitud de onda a una potencia \approx 500 mW.

En donde el incremento drástico de esta banda de dispersión D se debe a la formación de defectos estructurales relacionados con la oxofuncionalización de

átomos de carbono en la capas de grafeno en suspensión; y que en relación a lo estipulado por el análisis FTIR-ATR, se da sobre los átomos de carbono de frontera, formando grupos *epoxi*, *carboxilo* y *éter* y red interna generando grupos *hidroxilos*. En este sentido se evalúa la formación de defectos generados en la transición Gr→OG por el proceso de oxidación, así como el grado en el que el sistema sp^2 se regenera en la transición OG→GQM despues del proceso de reducción químico-térmico. Dado que la presencia de un modo vibracional D en la estructura del grafito está prohibida y solo se presenta por la existencia de defectos, es posible inferir que el grado de desorden presente en las láminas de grafeno tras el proceso de oxidación y como se observa en la Figura N°4.6, el incremento drástico en la intensidad de este modo vibracional D por la funcionalización de los átomos de carbono puede ser correlacionado con la formación de grupos químicos de frontera tipo *epoxi*, *carboxilo* y *éter* o de red interna tal como el grupo *hidroxilo*. Por otra parte, observamos que existe una restitución de la intensidad de la banda D tras ese proceso de reducción del OG a GQM, con lo cual comprobamos la recuperación del sistema conjugado π . Una primera aproximación del grado de formación de defectos puede darse a través de la relación $I(D)/I(G)$, dado que la banda G está relacionada directamente con la densidad de átomos de carbono con hibridación sp^2 .

Por otro lado, la banda D se relaciona con la presencia de defectos en una red de átomos de carbono en el ángulo de enlace, en la longitud de enlace o en el tipo de hibridación que estos presentan. De esta manera reportamos que la primera transición presenta un incremento relativo de defectos del 87 %, así mismo observamos que el proceso de reducción químico-térmico reduce en un 42 % el número de defectos presentes, lo cuales pueden darse por una restitución del sistema conjugado π de

manera parcial. Dado que la banda G está muy relacionada con la presencia de átomos de C(sp²) podemos realizar un análisis del desplazamiento de su posición, POS(G). Es así que observamos una disminución en la POS(G) en la primera transición (Gr→OG) desde 1591 cm⁻¹ a 1587 cm⁻¹ y en la segunda transición (OG→GQM), de 1587 cm⁻¹ a 1581 cm⁻¹, lo que cual ha sido reportado como la transición de grafito nanocristalino a carbón amorfo con un cambio en el tipo de hibridación máximo del 20 % de sp² a sp³ [65]. Si bien esto refuerza la idea de la presencia de defectos por un cambio de hibridación, no es suficiente por esta razón debemos extender el análisis Raman al cálculo de gap óptico (E_g) el cual está relacionado inversamente con la densidad de átomos con una hibridación sp². Es decir que un aumento en la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción nos indicaría una disminución de la densidad de los átomos de C(sp²) del sistema conjugado [66] (Figura N°4.6).

De acuerdo al modelo de Robertson y O'Reilly en un clúster de grafito, el sistema π presenta una energía de banda prohibida mínima, la cual puede ser aproximada como [65-66]:

$$E_g = 2\gamma \left(\frac{a}{L_a} \right) \dots (1)$$

Donde E_g es el gap óptico, γ contante de la contribución energética presente en la interacción (ppπ), a es el parámetro de red y L_a es el tamaño del cristal [67]. Este último parámetro se encuentra relacionado de manera directa con el valor de I(D)/I(G) de acuerdo al modelo de Tuinstra y Koenig (TK) para el estudio de materiales a base de carbono se acuerdo a [68]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \dots (2)$$

Donde $C(\lambda)$ es un parámetro empírico asociado a la relación de intensidades Raman, $\frac{I(D)}{I(G)}$ y al tamaño de cristalita obtenido, L_a determinado por la ecuación de Scherrer a través del análisis por Difracción de rayos X (DRX) y cuyo valor calculado es igual a $C(515.5) = 4.4nm$. Sin embargo, este modelo presenta ciertas desventajas ya que solo es aplicable a sistemas en los cuales las dimensiones de las redes de los cristales que contribuyen a la dispersión Raman son pequeños y con una alta orientación. Por esta razón solo referenciamos este modelo por ser uno de los primeros estudios que correlacionan la distribución de defectos con la dispersión Raman y que es la base en cierta manera del presente estudio.

Por otra parte, Pimenta y col. mediante de un estudio similar al aportado por TK reportan la siguiente relación aplicable a un sistema de gráfico [68]:

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots (3)$$

Donde L_a es el tamaño del cristal y E_l es la energía de excitación laser usado en el análisis Raman (eV). Así mismo, esta relación puede ser expresada en función de la longitud de onda de láser utilizado en el análisis Raman, λ_l de acuerdo a la siguiente expresión:

$$L_a(nm) = 2.4 \times 10^{-10} \cdot \lambda_l^4 \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots (4)$$

Expresión mediante la cual se pudo determinar la variación en el tamaño del cristal (L_a), para las transiciones Gr \rightarrow OG y OG \rightarrow GQM. Así mismo, se cuantificó la distancia entre defectos (L_D) y la densidad de defectos (n_D) presentes en los productos de ambas transiciones, mediante las siguientes relaciones [69]:

$$L_D^2(nm^2) = 1.8 \times 10^{-9} \cdot \lambda_l^4 \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots (5)$$

$$n_D (\text{defectos.cm}^{-2}) = \frac{10^{14}}{(\pi \cdot L_D^2)} \dots (6)$$

Para este fin se consideró el valor de la longitud de onda de la radiación incidente en el análisis Raman igual a 534 nm (2,33 eV). Por otra parte, a partir del valor del parámetro de red “*a*” y de la contribución energética de la interacción (*ppπ*), “*γ*” iguales a 0,246 nm y 2,90 eV, respectivamente. Se logró determinar la variación en el valor del E_g para las especies obtenidas en cada transición. Con respecto a este último punto, se registró un incremento en el valor del gap de 0,01 eV a 0,07 eV para la transición de Gr→OG indicando una generación de defectos estructurales correlacionado con el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 en los átomos de carbono de la red de grafeno. Así mismo la segunda transición, OG→GQM presentó una reducción en el valor del gap óptico de 0,07 eV a 0,04 eV, la cual puede ser vinculada a un incremento en la densidad en el sistema sp^2 en el GQM tras su reducción con NaHB₄. Este último valor en el gap del GQM igual a 0,04 eV nos permite inferir que la capacidad de restitución π del NaHB₄ es inferior a otros agentes de reducción tales como la hidracina, principal agente de restitución π en la síntesis de OG; la cual ha demostrado un aumento en la densidad del número de C(sp^2) con un valor del gap óptico igual a 0,02 eV [70-71].

Es interesante observar que esta tendencia es confirmada por el cálculo de la distancia entre defectos (L_D) y de la densidad de defectos n_D , ya que un incremento en el gap viene acompañado de la formación de defectos lo cual se correlaciona con un aumento en la densidad de defectos de $2,39 \times 10^{10}$ a $21,71 \times 10^{10}$ (defectos.cm⁻²) en la primera transición, y que el proceso de reducción químico térmico genere una restauración parcial de sistema sp^2 lo cual se observaría como una disminución en la

densidad de defectos de $21,71 \times 10^{10}$ a $12,30 \times 10^{10}$ (defectos. cm^{-2}) en la segunda transición. Contrariamente, una alta densidad de defectos indicaría una proximidad entre estos o una disminución en el valor de L_D , esta tendencia también se presenta en la tabla N°4.1, en la cual la distancia entre defectos (L_D) disminuye de 36,50 a 12,1 nm en la primera transición y un aumento de este parámetro en la segunda transición de 12,11 a 34,51 nm (Tabla N° 4.1).

Tabla N° 4.2: Datos experimentales y calculados obtenidos en el análisis para el Gr, OG y GQM.

Muestra	Banda D		Banda G		Parámetros Calculados				
	POS(D) (cm^{-1})	I(D) (u.a.)	POS(G) (cm^{-1})	I(G) (u.a.)	I(D)/ I(G)	La (nm)	L_D (nm)	$n_D \times 10^{10}$ (defectos. cm^{-2})	Eg (eV)
Gr	1362,8	5,84	1591,0	53,97	0,11	177,62	36,50	2,39	0,01
OG	1357,3	13,01	1587,6	13,23	0,98	19,55	12,11	21,71	0,07
GQM	1356,3	0,97	1581,6	1,75	0,56	72,13	34,51	12,30	0,04

En relación a lo anterior las dimensiones del cristal deberían disminuir en cada una de las transiciones señaladas. Contrariamente se reporta una disminución de 177,6 nm a 19,6 nm en la transición Gr→GO y un incremento en el tamaño de cristal para la segunda transición de 19,6 nm a 72,1 nm, OG→GQM. En el primer caso se explica una disminución en el valor de L_a , como una consecuencia de los subprocesos de intercalación química por grupos SO^{2-}_4 y de rupturas de redes por ultrasonido que presenta la etapa de oxidación. Seguidamente la anomalía en la segunda transición, puede ser explicada como un proceso de desfuncionalización de los grupos oxigenados después del proceso de reducción químico, lo cual reduce la carga superficial que permite mantener separadas a las escamas de GQM, confiriéndole la capacidad de apilarse nuevamente. Otra forma de describir los cambios en el grafito tras su conversión química a GQM se reporta en los gráficos de

correlación de la Figura N°4.7 y N°4.8. Los cuales presentan un desplazamiento a número de ondas inferiores para las bandas D y G al pasar de su forma oxidada a su forma reducida.

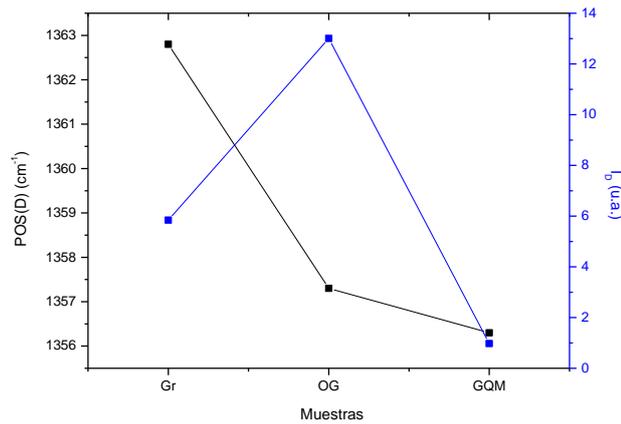


Figura N° 4.7: Gráfico de correlación entre la intensidad de la banda D, I(D), la frecuencia Raman de la banda D, POS(D) versus la muestra analizada.

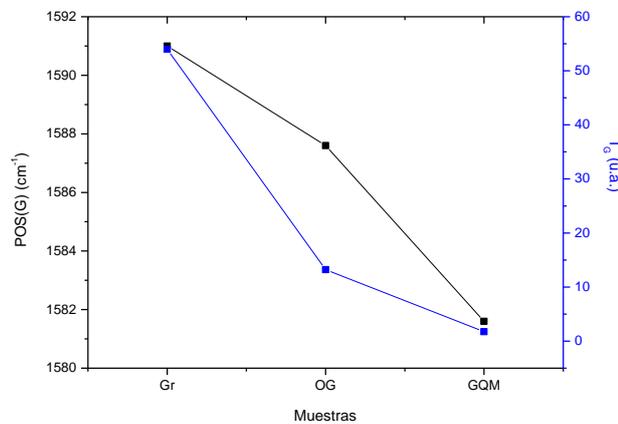


Figura N° 4.8: Gráfico de correlación entre la intensidad de la banda G, I(G), la frecuencia Raman de la banda G, POS(G) versus la muestra analizada.

Así mismo, la intensidad de estas bandas son alteradas durante el proceso oxidoreductor y cuya relación es atribuible a la variación en la proporción de defectos que presenta el grafito (Gr), con valores equivalentes a 1:10 de la intensidad de la banda G para el Gr, de 1:1 para su forma oxidada (GO) y de 1:2 para su forma reducida

(GQM). De esta manera podemos confirmar un incremento de la proporción de defectos superficiales en la transición $\text{Gr} \rightarrow \text{GQM}$ en un valor igual a 0,45 dado que el proceso de reducción se muestra como un proceso de restitución estructural parcial del sistema conjugado π disminuyendo la proporción de defectos generados por etapa de oxidación en una proporción igual a 0,42.

4.1.3. Estudio Morfológico por Microscopía óptica y de Fuerza Atómica

Como primer análisis morfológico se eligió a la microscopia óptica por su versatilidad y facilidad de uso. Como ya se indicó anteriormente, una de las características en el GQM y el OG es su transparencia frente a longitudes de onda pertenecientes al rango de luz visible por lo que a través del método de microscopia óptica por reflexión se analizó la transparencia o la variación de su contraste frente al soporte de análisis. Particularmente, el contraste óptico en las escamas de OG y GQM soportadas sobre Si/SiO₂-300 nm se da por la interacción entre las capas de grafeno oxofuncionalizadas y la película de SiO₂ y que conforme a lo señalado por Acik y col. esto puede este efecto óptico es atribuible a la interacción de los grupos hidroxilos (-OH) en la estructura del OG o el GQM sobre la red cristalina de la película de SiO₂ formando arreglos tipo puentes entre estos. Es así que en principio el análisis por microscopia óptica de las escamas de OG y GQM nos permite discriminar aquellas escamas que presentan espesores micrométricos y están compuestas por un número pequeños de capas de grafeno. Las escamas con estas características registran, por lo tanto, contraste mínimo con el sustrato de Si/SiO₂-300 nm, como puede apreciarse en la Figura N°4.9; en contraposición con aquellas escamas de grafito no exfoliadas y que no muestran transparencia alguna.

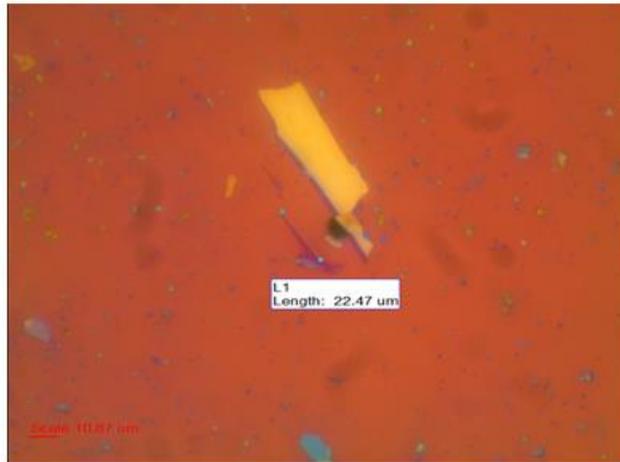


Figura N° 4.9: Micrografía Óptica de las escamas de OG soportados en un sustrato de Si/SiO₂ con un espesor de SiO₂ de 300 nm.



Figura N° 4.10: Micrografía de GQM soportados en un sustrato de Si/SiO₂ con un espesor de SiO₂ de 300 nm.

Asimismo, el mapeo óptico nos permitió reportar las dimensiones superficiales de las escama de OG obtenidas tras la exfoliación química del grafito. Estas escamas de OG presentan dimensiones iguales a 22.47 μm x 4.0 μm aproximadamente (Figura N°4.9). Por otra parte, las escamas de GQM registraron un contraste inferior y uniforme frente al observado en las escamas de OG lo cual indicaría un menor número de monocapas de grafeno en su composición y una transparencia superior por unidad de área (45 μm^2) (Figura N°4.10). Conforme a la Figura N° 1.5, un análisis de contraste nos permitir estimar el número de monocapas de grafeno que

pueden conformar las estructuras del OG o del GQM. Por otra parte, la precisión de este método depende de las características de síntesis, así como de la región que se elige para comparar en presencia solamente de un sustrato de Si/SiO₂ de 300 nm.

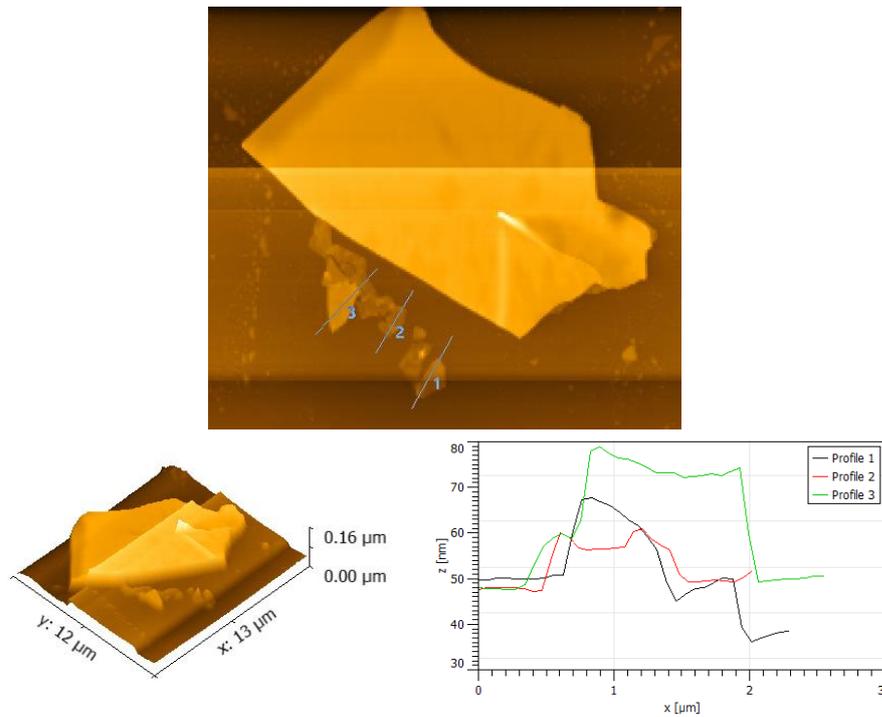


Figura N° 4.11: El análisis morfológico por AFM, presenta un conjunto de láminas de OG que se encuentran posicionadas muy cerca de una escama de grafito no exfoliada (arriba). Se presenta su vista en 3D, Observándose una altura límite para el grafito igual a 160 nm (abajo izquierda). Así mismo se muestra el análisis de perfil de las escamas de OG, observándose una topología poco irregular, principalmente para los perfiles 1 (negro) y 2 (rojo) (abajo derecha).

Otro de los factores que hacen imprecisa la estimación del número de monocapas de grafeno en la estructura del OG y el GQM mediante un análisis por contraste óptico es la interacción sustrato-muestra que conforme a lo reportado por Shen y col. esta puede generar una variación de las distancias interplanares en las monocapas de grafeno igual a 1.3 nm en el caso del OG y de 0.2 a 0.4 nm para el GQM. Por esta razón el presente análisis morfológico es extendido a la determinación del número de monocapas de grafeno que conforman al OG y al GQM mediante la microscopía de

fuerza atómica (AFM) en modo de contacto o tapping. A través de la cual se reporta una disminución en el espesor de las escamas de OG reducidas, así como una mejora en la topología de las mismas después del proceso de reducción químico-térmico. En relación a estos dos parámetros el análisis porfilométrico nos señala una caída en las dimensiones máximas desde 160 nm a 54 nm para el OG y GQM, respectivamente así como una apreciable mejora en la uniformidad superficial o una caída de la rugosidad que inicialmente presentaban las escamas de OG al ser reducidas a GQM. Además, estas últimas presentan espesores entre 20 a 30 nm indicándonos que estarían conformadas por 25 a 40 monocapas de grafeno oxofuncionalizados (Figuras N°4.11 y N°4.12).

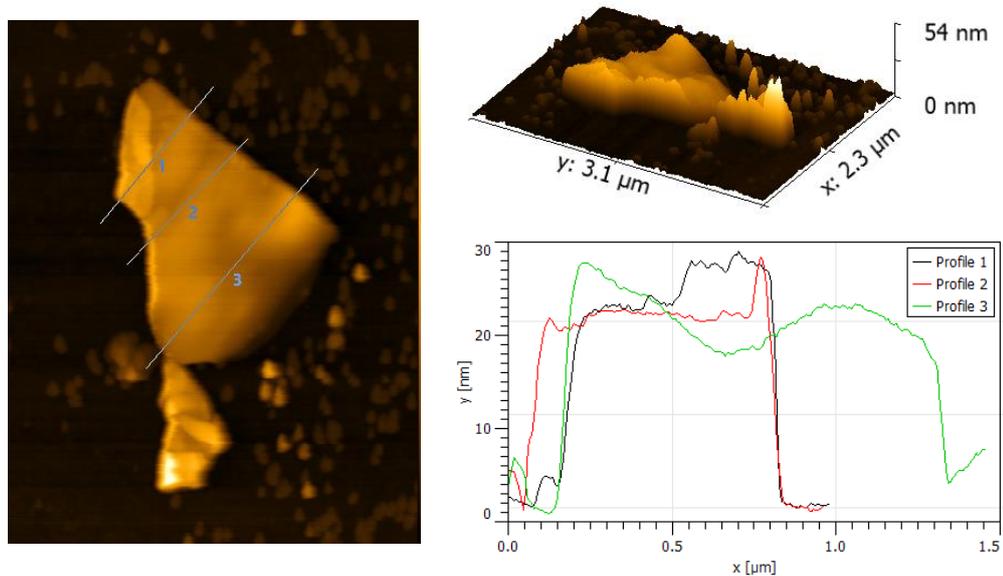


Figura N° 4.12: El análisis morfológico por AFM sobre Nanoescamas de GQM (izquierda). Se presenta su vista en 3D, observándose una altura límite para el grafito igual a 54 nm (arriba a la derecha). Así mismo se muestra el análisis porfilométrico del espesor de estas escamas de GQM, mostrándonos que después del proceso de reducción estas cuentan con escamas cuyo espesor están entre los 10-15 nm.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSIONES

A lo largo del presente tratado de investigación se desarrolló el estudio espectroscópico y morfológico del grafeno químicamente modificado intentando describir la influencia que rigen las etapas de síntesis sobre sus propiedades electrónicas y estructurales. En este sentido, podemos compilar los siguientes alcances logrados a lo largo de la discusión de los resultados obtenidos, como sigue:

- Se reporta un rendimiento de síntesis, en función a la masa de OG obtenido en la etapa $\text{Gr} \rightarrow \text{GO}$, igual a 68 %.
- Se logró describir el proceso de oxofuncionalización en el grafito a través de las etapas de síntesis $\text{Gr} \rightarrow \text{OG}$ y $\text{OG} \rightarrow \text{GQM}$ mediante el análisis espectroscópico ultravioleta e IR. Ambos nos indican que tras la primera etapa se genera la inserción de grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) los cuales presentan una banda de absorción en 300 nm de longitud de onda y que es mitigada en la etapa $\text{OG} \rightarrow \text{GQM}$, así mismo se registra una restitución del sistema conjugado π en el GQM a través del desplazamiento de la banda en 230 a 257 nm relacionada como una reactivación de los grupos pseudo-aromáticos que conforman las redes de grafeno.

- Así mismo, se identificó una caída en la intensidad de las bandas asociadas a los modos vibracionales generados por los grupos carbonilo, carboxilo y éter formados sobre los átomos de carbono de frontera, durante la etapa Gr→OG; los cuales deben ser eliminados parcialmente a largo del proceso de restitución en la hibridación de los átomos de carbono de fronteras en presencia del NaBH₄ durante la etapa OG→GQM.
- Adicionalmente, la espectroscopía Raman nos indica que la etapa Gr→OG, generó una disminución en las dimensiones de la red cristalina desde 177.6 a 19.6 nm, durante el proceso de exfoliación química, acompañada de un incremento en la densidad de defectos superficiales desde 2.39 a 21.71x10¹⁰ (defectos.cm⁻²) y asociada con un incremento en la energía del band gap igual a 0.06 eV en el OG. Así mismo, se comprobó que la etapa OG→GQM no genera una restitución total del sistema conjugado π sobre las redes de OG, debido a que la densidad de defectos solo es mitigada hasta un valor de 12.30x10¹⁰ (defectos.cm⁻²) equivalente al 51.3 % de los defectos generados en la etapa Gr→OG, presentado además una disminución en el valor del band gap igual a 0.04 eV confiriéndole presumiblemente un carácter semiconductor al GQM obtenido.
- Finalmente se concluyó a través del estudio morfológico, que la etapa de reducción química generó una restitución estructural sobre el GQM, otorgándole una mayor homogeneidad superficial asociada a la disminución en la densidad de defectos. Así mismo, el análisis porfilométrico de las escamas de GQM mostraron escamas con espesores en el rango de 20 a 30 nm, con lo cual se estimó que el número de capas que conforman al GQM se encuentra en el rango de 25 a 40 monocapas de grafeno oxofuncionalizado.

REFERENCIAS

- [1]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al. *Science* 306:666 (2004).
- [2]. B.C. Brodie: On the atomic weight of graphite, *Philos.Trans.R.Soc.Lond.*149, 249–259 (1859)
- [3]. L. Staudenmaier, *Chem. Ges.*, 31, 1481– 1487 (1898).
- [4]. William s. Hummers, Jr., and Richard E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80 (6), pp 1339–1339.
- [5]. Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, Vol. 45, Issue 7, June 2007, Pages 1558–1565.
- [6]. Sungjin Park and Rodney s. Ruoff. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nature Nanotechnology* 4, 217 - 224 (2009).
- [7]. N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy: Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from μm -sized graphite oxide sheets and polycations, *Chem. Mater.* 11(3), 771–778 (1999).
- [8]. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu and James M. Tour. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4 (8), 4806–4814 (2010).
- [9]. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour: Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4(8), 4806–4814 (2010)
- [10]. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Priscilla Kailian Ang and Jiaxiang Yang. The chemistry of grapheme. *J. Mater. Chem.* 20, 2277-2289 (2010).
- [11]. Robert Vajtai. *Springer Handbook of Nanomaterials*. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. CAPS (2013).
- [12]. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan: New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1(5), 403–408 (2009).
- [13]. M. J. Fernández-Merino y col. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (14), 6426–6432.
- [14]. Ming Zhou y col. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chemistry A European Journal*, 15 (25), 6116 - 6120 (2009).
- [15]. *Minería no Metálica: Descripción de Recursos Mineros*. Capítulo 5: Carbones. Ministerio de Energía y Minas (MINEM). Website: Industriales.Intranet2.

minem.gob.pe/web/archivos/dgm/publicaciones/public27/conten/minerianometalicaenperu_05.htm.

- [16]. Jorge Agramonte B. & Alejandra Diaz V. Inventario Preliminar del Carbon Mineral en el Perú. Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (1983) Págs. 30-40.
- [17]. R. Sharma, J.H. Baik, C.J. Perera, M.S. Strano: Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries, *Nano Lett.* 10, 398–405 (2010).
- [18]. F.M. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer, W.J. Stark: Selective chemical modification of graphene surfaces: Distinction between single- and bilayer graphene, *Small* 6, 1125–1130 (2010)
- [19]. L. Pietronero, S. Strässler, H.R. Zeller and M. J. Rice. Charge distribution in c direction in lamellar graphite acceptor intercalation compounds, *Phys. Rev. Lett.* 41,763 (1978).
- [20]. Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of grapheme. *Nature Nanotechnology* 8, (2013), 235–246.
- [21]. Z. H. Ni, Y. P. Feng, H. M. Wang, J. Kasim, and Z. X. Shen. Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *NANO LETTERS* Vol. 7, No. 9 2758-2763 (2007).
- [22]. C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mostrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Adv. Funct. Mater.* 19(16), 2577–2583 (2009).
- [23]. P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters* 91, 063124 (2007).
- [24]. Yuhai Hu y Xueliang Sun. Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Advances in Graphene Science*. INTECH, 7, (2013).
- [25]. A. Lerf, H.Y. He, M. Forster, J. Klinowski: Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102(23), 4477–4482 (1998).
- [26]. H.Y. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski: Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *J. Phys. Chem.* 100(51), 19954–19958 (1996).
- [27]. A. Lerf, H.Y. He, T. Riedl, M. Forster, and J. Klinowski: C13 and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, *Solid State Ionics* 101, 857–862 (1997).
- [28]. M. Treier, C.A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Mullen, D. Passerone, R. Fasel: Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards

- easily processable and chemically tailored nanographenes, *Nat. Chem.* 3(1), 61–67 (2011).
- [29]. U. Hofmann, R. Holst: The acidic nature and the methylation of graphitoxide, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 72, 754–771 (1939).
- [30]. M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau: FTIR and CNMR-study of graphite oxide, *Carbon* 29(3), 469–474 (1991).
- [31]. 15.46 H.P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, G.O. Fischer: Dünnscheibentechnik Kohlenstoff-Folien, *Z. Naturforsch.* 17b (3), 150 (1962).
- [32]. T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány: Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18(11), 2740–2749 (2006)
- [33]. Chun Kiang Chua and Martin Pumera. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43,291.
- [34]. Kris Erickson, Rolf Erni, Zonghoon Lee, Nasim Alem, Will Gannett, and Alex Zettl. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Adv. Mater.* 2010, 22, 4467–4472
- [35]. X.B.Fan, W.C.Peng, Y.Li, X.Y.Li, S.L.Wang, G.L. Zhang, F.B. Zhang: Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions. A green route to graphene preparation, *Adv. Mater.* 20(23), 4490–4493 (2008)
- [36]. J.L. Chen, X.P. Yan: A dehydration and stabilizer free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets, *J. Mater. Chem.* 20(21), 4328–4332 (2010)
- [37]. J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D.V. Kosynkin, W.F. Hwang, J.M. Tour: Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130(48), 16201–16206 (2008)
- [38]. I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, and H. Lee: Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nat. Commun.* 1,73(2010)
- [39]. M.C. Kim, G.S. Hwang, R.S. Ruoff: Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study, *J. Chem. Phys.* 131(6), 064704–064709 (2009)
- [40]. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace: Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 3(2), 101–105 (2008).
- [41]. S. J. Kang, C.Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N.Pimparkar, M.A.Alam, S.V.Rotkin, and J. A. Rogers: High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes, *Nat. Nanotechnol.* 2(4), 230–236 (2007)
- [42]. C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern: Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, *Nano Lett.* 7(11), 3499–3503 (2007)
- [43]. J. Kim, L.J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K.R. Shull, J. Huang: Graphene oxide sheets at interfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 132(23), 8180–8186 (2010)

- [44]. D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff: Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448(7152), 457–460 (2007)
- [45]. N.V. Medhekar, A. Ramasubramaniam, R.S. Ruoff, and V.B. Shenoy: Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper. Structure and mechanical properties, *ACS Nano* 4(4), 2300–2306 (2010).
- [46]. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228-240 (2010).
- [47]. Vasilios Georgakilas, Michal Otyepka, Athanasios B. Bourlinos, Vimlesh Chandra, Namdong Kim, K. Christian Kemp, Pavel Hobza, Radek Zboril, and Kwang S. Kim. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.*, 2012, 112 (11), pp 6156–6214.
- [48]. Chun Kiang Chua, Zdenek Sofer and Martin Pumera. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13453 – 13459.
- [49]. Skoog, Principios de análisis instrumental, 5ª edición, McGrawHill, España 2001. Págs. 436-437.
- [50]. PIKE Technologies. ATR – Theory and Applications (2011). Págs. 1-3.
- [51]. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). (2011) Págs. 1-5.
- [52]. Ferrari, A.C., Robertson, J. (Eds.), 2004, Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A*, vol. 362, pp. 2267–2565.
- [53]. Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus b, G., Dresselhaus, M.S., 2009. *Phys. Rep.* 473, 51–87.
- [54]. Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401.
- [55]. Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao and Yong P. Chen. Raman Spectroscopy of graphene and related materials. Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, IN, USA. Ed. NOVA Publishers (2014).
- [56]. Leandro Malard Moreira. Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais-Brasil 2009. Págs. 58-67.
- [57]. José Antonio Morán Meza. Tesis Doctoral. Universite Paris-SUD, laboratoire de CEA-Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (2013).
- [58]. Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M., 2009. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* 21, 3514–3520.
- [59]. Tecnofil S.A.: <http://www.tecnofil.com.pe/content/pagina.php?PID=49>

- [60]. E. Mauro Giraldo P. El carbón: alternativa a la crisis energética en el Perú. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG-UNMSM*. Vol. 11, n° 22, 17-24 (2008).
- [61]. Zhengtang Luo, Ye Lu, Luke A. Somers, and A. T. Charlie Johnson. High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. *J. AM. CHEM. SOC.* 131, 898–899 (2009).
- [62]. Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50. 3210– 3228 (2012).
- [63]. M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho and Y. J. Chabal. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mat.* Vol 9 (2010).
- [64]. Daniel Pisapia, Carlos Barrios, Manuel Martínez, Katya Reategui, Williams Meléndez, Santiago Marrero y Marcos Escobar. Oxidation of natural graphite in the laboratory and comparison with the synthetic graphite oxide, by means of thermal and spectroscopic techniques. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 32, N° 3, 249 - 255, 2009.
- [65]. J. Robertson and E.P. O'Reilly. Electronic and atomic Structure of amorphous carbon. *Physical Review B*. Vol. 35, NUMBER 6 (1987).
- [66]. J. Robertson (1986): Amorphous carbon, *Advances in Physics*, 35:4, 317-374 (2006).
- [67]. F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53, 1126 (1970).
- [68]. L. G. Cançado, M. A. Pimenta et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88, 163106 (2006).
- [69]. L. G. Cançado, A. C. Ferrari et al. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* 2011, 11, 3190–3196.
- [70]. Y. Shen, P. Zhou, Q. Q. Sun, L. Wan, J. Li, L. Y. Chen, D. W. Zhang, and X. B. Wang. Optical investigation of reduced graphene oxide by spectroscopic ellipsometry and the band-gap tuning. *Applied Physics Letters* 99, 141911 (2011).
- [71]. Yan Shen, Songbo Yang, Peng Zhou , Qingqing Sun, Pengfei Wang, Li Wan, Jing Li, Liangyao Chen, Xianbao Wang, Shijin Ding and David Wei Zhang. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. *CARBON* 62, 157-164 (2013).